

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 669.822

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2019.4-2/08>

Іванченко А.В.

Дніпровський державний технічний університет

Чорнобривець Д.О.

Дніпровський державний технічний університет

Дем'янченко О.Є.

Дніпровський державний технічний університет

Медвецький В.В.

Дніпровський державний технічний університет

Караван Н.А.

Дніпровський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЙ СОРБЦІЇ ТА ЕКСТРАКЦІЇ В ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗАКИСУ-ОКИСУ УРАНУ

Державне підприємство «Східний гірничо-збагачувальний комбінат» (місто Жовті Води) є єдиним урановидобувним підприємством в Україні. Обробка руди включає такі стадії: видобуток, подрібнювання, вилуговування, сорбцію, екстракцію. Роботу присвячено дослідженню стадій сорбції та екстракції у технології одержання закису-окису урану. У дослідженнях для сорбції урану використано сучасний іоніт європейського зразка Amberlite IRA-910 UCI, дію якого порівнювали зі стандартним марки АМП. Для вивчення стадії сорбції використовували сульфатну кислоту такого складу: масова частка моногідрату (H_2SO_4), % – 92,5-94,0; феруму, % – 0,006, оксидів азоту, % – 0,00005. Досліджено кінетику сорбції урану новим Amberlite IRA-910 UCI та цеховим АМП аніонітами, насиченими до 35,9 мг/г при $C_{рівн.} = 6$ г/дм³ і концентрації сульфатної кислоти 50 г/дм³. Встановлено, що час контакту сорбенту з розчином може бути обмежений 4 годинами. Для досліджуваних сорбентів ступінь досягнення рівноваги понад 80% не перевищує дві години. З підвищенням концентрації урану і зниженням кислотності місткість аніоніту зростає, досягаючи 147 мг/г за концентрації урану 15,9 г/дм³ і кислотності 50 г/дм³. Визначено закономірності середнього вмісту Fe(III) в насиченій органічній фазі від концентрації ди-2-етилгексилфосфатної кислоти та співвідношення «трибутилфосфат: ди-2-етилгексилфосфатна кислота». Аналіз впливу технологічних параметрів на величину концентрації феруму в насиченій органічній фазі показав, що визначальними є концентрація ди-2-етилгексилфосфатної кислоти та відношення «трибутилфосфат: ди-2-етилгексил-фосфатна кислота». Концентрація феруму в органічній фазі зростає з ростом концентрації ди-2-етилгексил-фосфатної кислоти та різко падає зі збільшенням відношення «трибутилфосфат: ди-2-етилгексил-фосфатна кислота» (у 15 разів у вивченому інтервалі значень).

Ключові слова: закис-окис урану, сорбція, екстракція, іоніти, трибутилфосфат, ди-2-етилгексилфосфатна кислота.

Постановка проблеми. ДП «Східний гірничо-збагачувальний комбінат» (м. Жовті Води) є єдиним урановидобувним підприємством в Україні. Могутня сировинна база України дозволяє забезпечувати атомні електростанції власною сировиною не менше ніж чим 100 років. Обробка руди на

сучасних урановидобувних підприємствах включає такі стадії: видобуток, подрібнювання, вилуговування, сорбцію, екстракцію [1, с. 78]. Іонний обмін – процес, під час якого відбувається стехіометричний обмін іонів одного знака між іонітом і розчином. Він знаходить усе ширше застосування

для вилучення урану з сульфатнокислих розчинів [2, с. 208].

Іоніти являють собою тверді високомолекулярні речовини, здатні поглинати з розчину електроліту позитивні або негативні іони в обмін на еквівалентну кількість інших іонів того ж знаку. На разі, сорбція урану з пульп проводиться АМП-аніоном, що являє собою аніонообмінну смолу на основі сополімеру стиролу і дивінілбензолу з бензілпіридиноними функціональними групами. Потребує досліджень стадія сорбції урану з руд із використанням сучасних аніонітів, зокрема, Amberlite IRA-910 UCl. Процеси рідинної екстракції, що володіють високою ефективністю та економічністю, знайшли широкого застосування в гідрометалургійних схемах перероблювання уранових руд. Сучасні підприємства випускають закис-окис з кінцевим очищенням урану від домішок за екстракційною технологією.

Екстракція дозволяє досягати значних коефіцієнтів очищення урану від супутніх елементів і отримувати закис-окис урану високої якості. В технології урану широке застосування знайшла екстракція розчину подвійної суміші екстрагентів ди-2-ектигексилфосфатної кислоти (Ди2) з добавкою нейтральних фосфорорганічних сполук, найбільш поширеним представником яких є трибутилфосфат (ТБФ).

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Пропонується спосіб підвищення ефективності вилуговування урану з руд, що полягає в отриманні тієї частки корисного компонента, яка вважається тією, що не вилучається і належить до експлуатаційних втрат – випадає в осад гідроксиду уранілу. Оцінюються подібні втрати в 10-20 % і більше. Заходи щодо їхнього зниження полягають в регулюванні процесу вилуговування завдяки зміні кислотності середовища та оптимального заповнення реакторів рудним матеріалом [3, с. 4].

Вивчено вплив домішок, які надходять з елюатами іонообмінного вилуговування урано-

вих руд на ефективність стадії екстракційного очищення. Перевищення в розчинах, що очищаються вмісту кремнієвої кислоти, зважених часток, сполук феруму та цирконію в процесі екстракції урану призводить до емульгування водно-органічних сумішей, захоплення екстрагентом домішок і зниження якості закису-окису урану [4, с. 137].

У роботі запропонований спосіб підготовки прес-порошку закису-окису урану з використанням сухих органічних пластифікаторів для подальшого пресування і відновлення в вуглецевому середовищі до діоксиду урану з заданим стехіометричним коефіцієнтом. У процесі дослідження відібрано низку сухих пластифікаторів, визначено їхні фізико-хімічні властивості та вплив на порошок закису-окису урану [5, с. 43].

Постановка завдання. В основі даної роботи є дослідження стадій сорбції та екстракції у технології одержання закису-окису урану в умовах ДП «Східний гірничо-збагачувальний комбінат» (м. Жовті Води).

Виклад основного матеріалу дослідження. З метою перевірки принципової можливості до насичення аніоніту ураном, що містяться в десорбаті, отриманому після сульфатнокислої регенерації розчином 17-18% сульфатної кислоти, в лабораторних умовах проведені експерименти з використанням урановмісних товарних регенератів, нового аніоніту Amberlite IRA-910 UCl і цехового аніоніту марки АМП.

Сульфатна кислота за якістю повинна відповідати вимогам, наведеними в табл. 1.

Досліджено кінетику сорбції урану новим Amberlite IRA-910 UCl та цеховим АМП аніонітами, насиченими до 35,9 мг/г при $C_{\text{ривн.}} = 6 \text{ г/дм}^3$ і концентрації кислоти 50 г/дм³ (рис. 1). Встановлено, що час контакту сорбенту з розчином може бути обмежений 4 годинами. Для досліджуваних сорбентів ступінь досягнення рівноваги понад 80% не перевищує 2 години.

Таблиця 1

Технічні вимоги до якості сульфатної кислоти

Найменування показників	Норма			
	Покращена		Технічна	
	Вищий сорт	1 сорт	1 сорт	2 сорт
Масова частка моногідрату (H ₂ SO ₄), %	92,5–94,0	92,5–94,0	92,5	92,5
Масова частка феруму, %, не більше	0,006	0,03	0,05	не норм.
Масова частка залишку після прожарювання, %, не більше	0,02	0,03	0,05	не норм.
Масова частка оксидів азоту, %, не більше	0,00005	0,00001	не норм.	не норм.

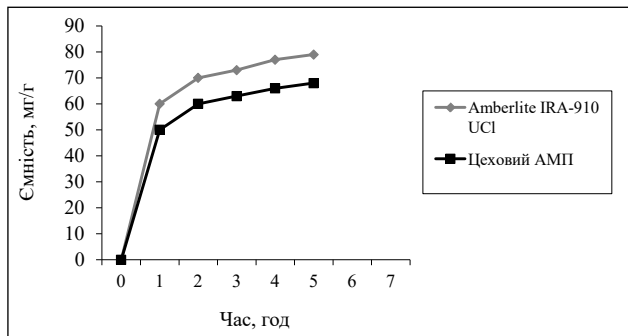


Рис. 1. Кінетика сорбції урану новим і цеховим аніонітами, насиченими до 35,9 мг/г, при $C_{\text{рівн.}} = 6 \text{ г/дм}^3$ і концентрації сульфатної кислоти 50 г/дм³

Дослідження можливостей насичення аніоніту проводили на основі порівняння регенованого і цехового аніонітів марок АМП та нового Amberlite IRA-910 UCI (рис. 2) при сорбції урану з розчинів з різною концентрацією.

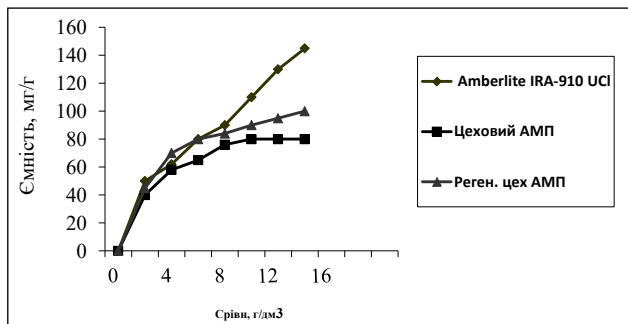


Рис. 2. Ізотерма сорбції урану з товарного регенерату за концентрації сульфатної кислоти 50 г/дм³

Отримані дані дозволяють припустити, що кількість функціональних груп, що припадають на одиницю маси цехових іонітів, є нижчими в порівнянні з новим іонітом. Ізотерми сорбції урану новим аніонітом Amberlite IRA -910 UCI з десорбатів з різною концентрацією сульфатної кислоти, представлені на рис. 3.

Результати експерименту свідчать про те, що з підвищенням концентрації урану і зниженням кислотності місткість аніоніту зростає, досягаючи 147 мг/г за концентрації урану 15,9 г/дм³ і

кислотності 50 г/дм³. Статична об'ємна місткість іонітів в стандартних сульфатнокислих розчинах наведена у табл. 2.

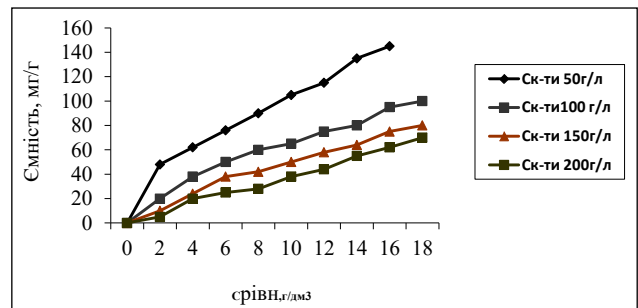


Рис. 3. Ізотерма сорбції урану новим аніонітом Amberlite IRA-910 UCI з товарного регенерату за різної концентрації сульфатної кислоти

В технології урану широке застосування знайшла екстракція розчину подвійної суміші екстрагентів ди-2-ектигексилфосфатної кислоти (Ди2) з добавкою нейтральних фосфорорганічних сполук, найбільш поширеним представником яких є трибутилфосфат (ТБФ). ТБФ є екстракційним агентом і може брати участь в утворенні сполук металів в органічній фазі.

Товарні розчини екстракційного переділу утворюються в результаті десорбції іоніту сульфатнокислим розчином з добавкою нітрат-іону. Основною розчиною домішкою в товарному регенераті, яка повинна бути відокремлена на операції екстракції є тривалентний ферум (0,5-2,5 г/дм³).

Для успішного проведення рідинної екстракції товарні розчини повинні відповідати певним вимогам. Основними домішками, які можуть порушити роботу екстрактора є тверді суспензії та кремнієва кислота. Вплив цих забруднювачів достатньо добре вивчено. Встановлено, що для забезпечення стійкої роботи екстракційного каскаду вміст твердої речовини в товарному регенераті не повинно перевищувати 20 мг/дм³. А вміст полімерних форм кремнієвої кислоти має бути менш як 50 мг/дм³.

Таблиця 2

Статична об'ємна місткість іонітів в стандартних сульфатнокислих розчинах ($C_{\text{урану}} = 1,04 \text{ г/дм}^3$, $C_{\text{сульф.кислоти}} = 50 \text{ г/дм}^3$, $\text{pH} = 1,5$, $\tau = 2 \text{ год}$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Аніоніт	Концентрація урану, г/дм ³		Поглинена концентрація, мг/г	Статична об'ємна місткість аніонітів мг/г
	Вихідна	Рівноважна		
Amberlite IRA-910 UCI	1,04	0,584	0,456	91,2
АМП цеховий	1,04	0,724	0,316	68,8

Основними чинниками складу водної фази, що впливають на показники екстракції є концентрації сульфатної кислоти та нітрат-іону. Якісний вплив цих чинників на екстракцію урану полягає у такому: підвищення концентрації NO_3^- і зменшення концентрації H_2SO_4 збільшують місткість органічної фази за цільовим компонентом.

Однак, вплив кислоти має складніший характер. Підвищення кислотності знижує ступінь екстракції багатьох домішок, наприклад Fe(III) , в значно більшому ступені, ніж урану. Оскільки основним завданням екстракційного переділу є отримання готової продукції заданого ступеня чистоти, цей факт має певне значення. Вплив нітрат-іона також необхідно оцінювати в комплексі.

Нами виконані дослідження впливу концентрації NO_3^- на місткість екстрагенту за металом і показники розділення NO_3^-/Fe в товарному розчині (табл. 3).

Таким чином, хоча місткість органічної фази за ураном зростає в вивченому інтервалі концентрації нітрат-іона, коефіцієнт розділення $\text{U}/\text{Fe(III)}$ досягає максимуму при $\text{NO}_3^- = 23,4 \text{ г/дм}^3$ і надалі знижується, що свідчить про поліпшення екстрагування Fe(III) в цих умовах. На рис. 4 та 5 представлена залежність середнього вмісту Fe(III) в насиченій органічній фазі від концентрації ди-2-етилгексилфосфатної кислоти та співвідношення «трибутилфосфат:ди-2-етилгексилфосфатна кислота».

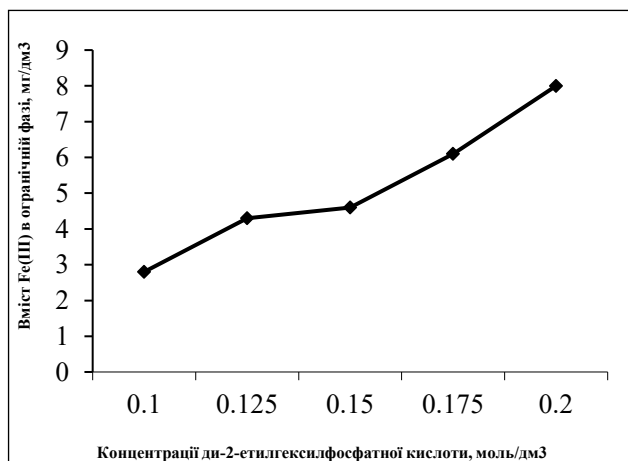


Рис. 4. Залежність середнього вмісту Fe(III) в насиченій органічній фазі від концентрації ди-2-етилгексилфосфатної кислоти

Аналіз впливу вивчених чинників на величину концентрації феруму в насиченій органічній фазі показав, що визначальними є концентрація ди-2-етилгексил-фосфосфатної кислоти і

Таблиця 3

Вплив концентрації нітрат-іона на ємність екстрагенту за металом і показники розділення NO_3^-/Fe в товарному розчині

NO_3^- , г/дм ³	Місткість органічної фази за ураном, г/дм ³	Коефіцієнт розділення $\text{U}/\text{Fe(III)}$
7,9	16,0	31
15,7	17,3	66
23,4	19,3	405
31,2	19,3	175
38,9	19,8	129
46,7	20,2	108

відношення «трибутилфосфат:ди-2-етилгексилфосфосфатна кислота», вплив інших параметрів (кислотність товарного розчину, концентрація нітрат-іона) є незначною. Концентрація феруму в органічній фазі зростає з ростом концентрації ди-2-етилгексил-фосфосфатної кислоти і різко падає зі збільшенням відношення «трибутилфосфат:ди-2-етилгексил-фосфосфатна кислота» (більш ніж в 15 разів у вивченому інтервалі значень).

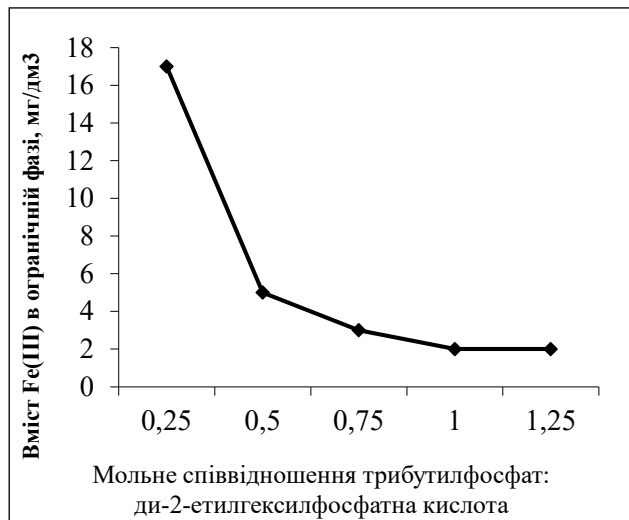


Рис. 5. Залежність середнього вмісту Fe(III) в насиченій органічній фазі від мольного співвідношення «трибутилфосфат:ди-2-етилгексилфосфатна кислота»

Висновки. Отже, експериментально досліджено стадію сорбції урану аніонітами марок АМП та Amberlite IRA-910 UCI. Встановлено, що час контакту сорбенту з розчином може бути обмежений 4 годинами. Для досліджуваних сорбентів ступінь досягнення рівноваги понад 80% не перевищує дві години. З підвищенням концентрації урану і зниженням кислотності місткість аніоніту

зростає, досягаючи 147 мг/г при концентрації урану 15,9 г/дм³ і кислотності 50 г/дм³. Визначальними технологічними параметрами на величину концентрації феруму в насиченій органічній фазі є концентрація ди-2-етилгексил-фосфатної кислоти та співвідношення «трибутилфосфат:ди-

2-етилгексил-фосфатна кислота». Концентрація феруму в органічній фазі зростає з ростом концентрації ди-2-етилгексил-фосфатної кислоти та падає у 15 разів зі збільшенням співвідношення «трибутилфосфат:ди-2-етилгексил-фосфатна кислота».

Список літератури:

1. Іванченко А.В., Чорнобривець Д.О., Дем'янченко О.Є., Медвецький В.В. Дослідження процесів сорбції та екстракції у виробництві закиси-окису урану. *Актуальні проблеми сучасної хімії*: зб. тез доповідей III Всеукр. науково-практ. конф., 24 трав. 2019 р., Миколаїв: НУ кораблебудування ім. Адм. Макарова, 2019. С. 78–81.
2. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана: учебное пособие для вузов. Москва: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005. 407 с.
3. Овсейчук В.А., Зозуля А.М. Снижение технологических потерь урана при подземном выщелачивании за счет растворения гидроксида уранила. *Вестник ЗабГУ*. 2019. Т. 25. № 4. С. 4–12.
4. Пасенко А.А., Кожура О.В., Чуйко Т.В., Письменный Б.В. Влияние примесей на эффективность экстракционной очистки урановых концентратов. *Вопросы химии и химической технологии*. 2013. № 5. С. 137–140.
5. Власевский Р.М., Зуев Ю.С. Подготовка пресс-порошков закиси-окиси урана и сухих органических пластификаторов для получения диоксида урана с заданным стехиометрическим коэффициентом. *Глобальная ядерная безопасность*. 2016. № 2 (19). С. 43–49.

Ivanchenko A.V., Chornobryvets D.O., Demianchenko O.E., Medvetskyi V.V., Karavan N.A. STUDY OF THE SORPTION AND EXTRACTION STAGES IN TECHNOLOGY OF URANIUM NITROUS OXIDE

The State Enterprise «Eastern ore dressing plant» (city of Yellow Waters) is the only uranium-mining enterprise in Ukraine. Processing ores at includes the following stages: extraction, crushing, leaching, sorption, extraction. The work is devoted to the study of the stages of sorption and extraction in the technology for producing uranium nitrous oxide. In the studies for uranium sorption, modern ion exchanger of the European standard Amberlite IRA-910 UCl was used, the effect of which was compared with the standard AMP brand. For the study of the sorption step, the sulfate acid of the following composition was used: mass fraction of monohydrate (H₂SO₄), % – 92,5–94,0; ferrum, % – 0,006; nitrogen oxides, % – 0,00005. The kinetics of sorption of uranium by the new Amberlite IRA-910 UCl and workshop AMP anionites, saturated up to 35,9 mg/g at equilibrium concentration 6 g/dm³ and sulfuric acid concentration 50 g/dm³. Found that contact of the sorbent with the solution may be limited to 4 hours. For the studied sorbents, the degree of reaching equilibrium of more than 80 % does not exceed 2 hours. With an increase in the concentration of uranium and a decrease in acidity, the capacity of the anion exchanger increases, reaching 147 mg/g with a concentration of uranium of 15,9 g/dm³ and an acidity of 50 g/dm³. The regularities of the average content Fe(III) in the saturated organic phase from the concentration di-2-ethylhexylphosphate acid and the ratio «tributyl phosphate: di-2-ethylhexylphosphate acid» were determined. Analysis of the effect of technological parameters on the concentration of iron in the saturated organic phase showed that the concentration of di-2-ethylhexyl-phosphoric acid is decisive and the ratio «tributyl phosphate: di-2-ethylhexyl-phosphoric acid». The concentration of iron in the organic phase increases with an increase in the concentration of di-2-ethylhexyl-phosphoric acid and decreases sharply with an increase in the ratio «tributyl phosphate: di-2-ethylhexyl-phosphoric acid» (15 times in the studied value range).

Key words: uranium nitrous oxide, sorption, extraction, ion exchangers, tributyl phosphate, di-2-ethylhexyl-phosphoric acid.