

ОПТИМИЗАЦИЯ РАСХОДА УГЛЕАММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ РЕЭКСТРАКЦИИ УРАНА

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск
Центральная научно-исследовательская лаборатория государственного предприятия «ВостГОК»,
г. Желтые Воды

Изучено влияние продолжительности и температуры хранения карбонатных реэкстрагирующих растворов на показатели реэкстракции. Показана целесообразность проведения реэкстракции урана из органической фазы карбонатно-бикарбонатными растворами с целью снижения расхода реагента.

Введение

Жидкофазная экстракция является эффективной аффинажной операцией, которая позволяет достигать значительных коэффициентов очистки урана от сопутствующих элементов и получать готовую продукцию высокого качества [1].

Технологическая схема ГМЗ ГП «ВостГОК» предусматривает сернокислотное выщелачивание урана из руд, сорбционное извлечение его из пульпы выщелачивания анионообменными смолами, десорбцию со смолы растворами серной кислоты с получением товарных регенератов. Товарные регенераты поступают на аффинаж. Уран из них экстрагируют смесью ТБФ и Ди-2ЭГФК в керосине, реэкстракцию проводят раствором углеаммонийных солей (УАС) при этом осаждают кристаллы плохорастворимого аммонийуранилтрикарбоната $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]$ (АУТК) [2,3]. При прокаливании этого соединения получаемый товарный продукт — оксид урана соответствует требованиям по чистоте и содержанию основного вещества [4].

Основным расходуемым реагентом в экстракционном переделе является УАС ее удельный расход составляет 2,35–2,50 кг/кг урана.

В данной работе было изучено влияние срока и температуры хранения реэкстрагирующих растворов на показатели процесса реэкстракции и на выход кристаллов АУТК. Также исследована зависимость степени реэкстракции урана и выхода кристаллов АУТК от соотношения $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]:[\text{NH}_3]$ в реэкстрагенте.

Методика эксперимента

Эксперименты проводили с использованием цеховых растворов экстракционного передела ГМЗ ГП «ВостГОК».

Состав органической фазы: уран — 15–17 г/дм³, железо — 0,05 г/дм³, Ди-2ЭГФК — 0,19 М, ТБФ — 0,13 М.

В качестве разбавителя использовали керосин «ShellSol D60».

Состав реэкстрагирующего раствора: уран — 5 г/дм³, бикарбонат аммония — от 75 до 150 г/дм³.

Реэкстракцию проводили путём смешивания органической и водной фаз, при соотношении О:В=3:1. Температура ведения процесса — $50 \pm 5^\circ\text{C}$, время контактирования — 1 ч.

По остаточному содержанию урана в органической и водной фазах определяли степень реэкстракции и выход кристаллов АУТК. Полученные кристаллы АУТК отделяли от маточного раствора фильтрованием и промывали на вакуум-фильтре насыщенным по урану раствором УАС.

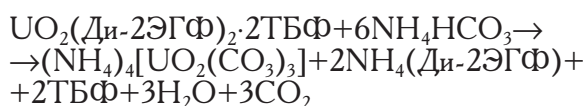
Для оценки влияния времени хранения растворов бикарбоната аммония на качество и выход кристаллов АУТК, пробы растворов выдерживали в течение 6 часов при 30°C , что соответствует технологическим параметрам узла приготовления, и температуре 20°C , которая поддерживается в производственных помещениях экстракционного передела. В течение этого времени измеряли объём проб и содержание гидрокарбоната аммония.

Для приготовления растворов карбоната аммония к раствору бикарбоната аммония добавляли раствор аммиака в мольном соотношении $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]:[\text{NH}_3]=3:(1-3)$.

Определение концентрации урана в растворах проводили ферро-(титано)-фосфатно-ванадатным методом [3].

Результаты исследований и их обсуждения

На реэкстракцию 1 М урана из смеси Ди-2ЭГФК с ТБФ расходуется 6 М гидрокарбоната аммония согласно уравнения:



Кроме того, часть УАС расходуется на нейтрализацию серной кислоты содержащейся в органической фазе, часть разлагается с образованием аммиака и углекислого газа.

На рис. 1 представлена зависимость содержания гидрокарбоната аммония в растворах от времени их хранения.

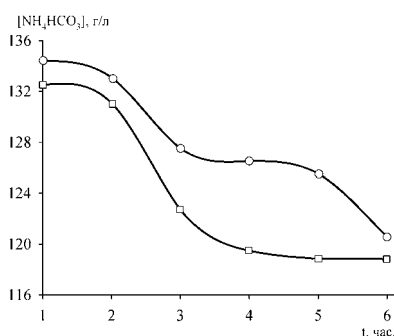


Рис. 1. Зависимость содержания бикарбоната аммония в реэкстрагирующих растворах от времени выдержки: □ – 20°C; ○ – 30°C

Содержание бикарбоната аммония в реэкстрагирующих растворах снижается в течении шести часов на 12% при 20°C и на 17% при 30°C исходные объемы растворов уменьшаются на 1,5% и 6% соответственно.

Данные по влиянию концентрации УАС на показатели реэкстракции представлены в таблице.

На рис. 2 представлена зависимость выхода кристаллов АУТК от содержания бикарбоната аммония в исследуемых реэкстрагирующих растворах.

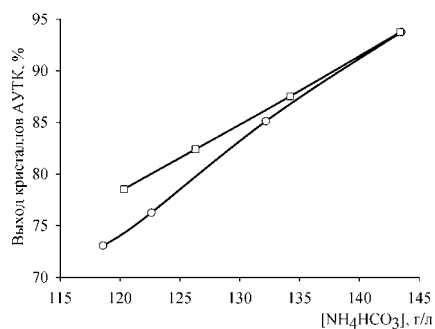


Рис. 2. Зависимость выхода кристаллов АУТК от содержания бикарбоната аммония в реэкстрагирующих растворах: □ – 20°C; ○ – 30°C

Максимальный выход кристаллов ~93%

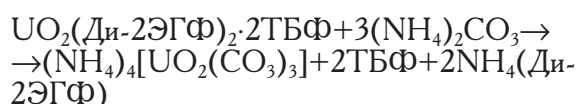
Зависимость показателей реэкстракции от времени выдержки раствора бикарбоната аммония

Условия приготовления растворов УАС	Содержание NH ₄ HCO ₃ , г/дм ³	Показатели реэкстракции		
		Уран в органической фазе, г/дм ³	Уран в водной фазе, г/дм ³	Степень реэкстракции, %
Свежеприготовленный раствор	143,8	0,08	4,5	99,5
6 ч выдержки при 20°C	120,4	0,95	8,4	94,1
6 ч выдержки при 30°C	118,5	1,2	10,1	91,8

наблюдается при проведении реэкстракции свежеприготовленным раствором с содержанием NH₄HCO₃ 140–160 г/дм³. Использование углеаммонийных солей с содержанием <140 г/дм³ не позволяет в полном объеме выделить кристаллы АУТК.

Снижение содержания бикарбоната аммония в реэкстрагирующих растворах не сказывается на содержании примесей в товарной закиси-окиси урана.

Снижение расхода УАС можно достичь в случае реэкстракции урана карбонатом аммония. Процесс описывается следующим уравнением:



Ведение процесса в указанном варианте позволяет сократить расход бикарбоната аммония за счет снижения растворимости АУТК и отсутствия потерь угольной кислоты [1,2].

В промышленном масштабе карбонат аммония не выпускается, поэтому потребность в данном продукте может быть удовлетворена путём его получения непосредственно на узле приготовления реэкстрагирующих растворов по реакции:



Зависимость степени реэкстракции урана из насыщенной органической фазы от концентрации бикарбоната аммония и количества введенного аммиака приведена на рис. 3.

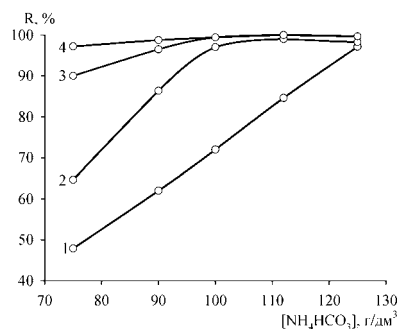


Рис. 3. Зависимость степень реэкстракции урана от концентрации бикарбоната аммония и соотношения [NH₄HCO₃]:[NH₃]: 1 – без добавки аммиака; 2 – 3:1; 3 – 3:2; 4 – 1:1

Как видно из полученных результатов добавления аммиака к раствору бикарбоната аммония любой концентрации значительно повышает степень реэкстракции. Для достижения высоких степеней реэкстракции необходимо использовать раствор бикарбоната аммония с концентрацией более 100 г/л и вводить аммиак в соотношении $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]:[\text{NH}_3]=3:2$ и более.

Результаты исследования зависимости выхода кристаллов АУТК от концентрации бикарбоната аммония и количества введенного аммиака приведены на рис. 4.

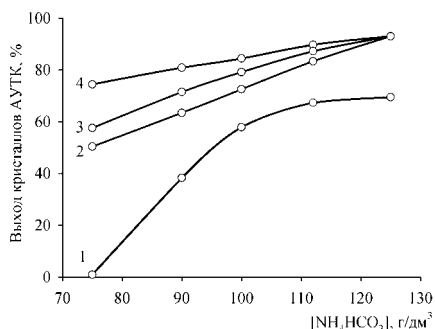


Рис. 4. Зависимость выхода кристаллов АУТК от концентрации бикарбоната аммония и соотношения $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]:[\text{NH}_3]$: 1 – без добавки аммиака; 2 – 3:1; 3 – 3:2; 4 – 1:1

Выводы

Хранения растворов УАС в исследуемом интервале температур снижает показатели процесса реэкстракции:

– при 18–20°C – концентрация урана в отработанной органической фазе составляет 0,95 г/дм³, в карбонатных растворах – 8,4 г/дм³. Степень реэкстракции и выход кристаллов соответственно 94,1% и 78,5%;

– при 30–35°C – концентрация урана в отработанной органической фазе составляет 1,23 г/дм³, в карбонатных растворах – 10,1 г/дм³, степень реэкстракции – 91,8%, выход кристаллов АУТК – 73,1%.

По технологическому регламенту ГМЗ реэкстрагирующие растворы готовят менее, чем за

1 ч до их использования. Во избежание снижения качества соли на ГМЗ УАС хранятся в упаковке производителя, которая нарушается перед непосредственным приготовлением реэкстрагирующих растворов. При этом содержание урана в органической фазе после реэкстракции не превышает 0,08–0,1 г/дм³, степень реэкстракции составляет 99,4–99,7%, выход кристаллов АУТК более 93%.

Показана реальная возможность снижения расхода УАС в процессе реэкстракции урана в технологии ГМЗ путём добавления к раствору бикарбоната аммония аммиачной воды непосредственно перед их использованием.

Установлено, что введение аммиака позволяет получить высокую степень реэкстракции (99,5–99,7%) при концентрации бикарбоната аммония 120 г/дм³. Выход кристаллов АУТК увеличивается до 93%. Остаточная ёмкость органической фазы по урану уменьшается в 3–5 раз.

Для всех исследуемых режимов реэкстракции закись-окись урана, полученная после прокалки кристаллов АУТК, соответствовала требованиям нормативных документов на данный вид продукции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тураев Н.С. Химия и технология урана. – М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005. – 407 с.
2. Chegrouche S., Kebir A. Study of ammonium uranyl carbonate re-extraction-crystallization process by ammonium carbonate // Hydrometallurgy. – 1992. – Vol.28. – P.135-147.
3. Yahi B., Kebir A. Influence of process re-extraction-crystallization parameters on the properties of ammonium uranyl-tri-carbonate crystals // Hydrometallurgy. – 1993. – Vol.34. – P.65-78.
4. ТУ 95.1870-89 Гексафторид, тетрафторид и окислы урана. Краснокаменск, 1990.
5. ТУ 95.1931-89. Уран. Ферро(титано)-фосфатно-ванадатные методы определения // Технические условия проведения анализов. Краснокаменск, 1990.

Поступила в редакцию 14.03.2012