

УДК 669. 822

*А.А. Пасенко, О.В. Кожура, Т.В. Чуйко, Б.В. Письменный*

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКИ УРАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

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

Изучено влияние примесей поступающих с элюатами ионообменного выщелачивания урановых руд на эффективность стадии экстракционной очистки в условиях действующего производства урановых концентратов ГМЗ ГП «ВостГОК» г. Желтые Воды. Превышение в очищаемых растворах содержания кремниевой кислоты, взвешенных частиц, соединений железа и циркония в процессе экстракции урана ведет к эмульгированию водно-органических смесей, захвату экстрагентом примесей и снижению качества готовой продукции – закиси-оксида урана.

### *Введение*

Технологическая схема производства урановых концентратов ГМЗ ГП «ВостГОК» г. Желтые Воды предусматривает ионообменное сернокислотное выщелачивание урановых руд, десорбцию урана с ионообменной смолы с получением раствора товарного регенерата, экстракционное извлечение урана, реэкстракцию раствором углеаммонийных солей с осаждением малорастворимого аммонийуранилтрикарбоната и его прокалку с получением готовой продукции. Экстракционная очистка характеризуется высокими коэффициентами извлечения урана и высокой селективностью по основным примесям.

В экстракционном переделе ГМЗ ГП «ВостГОК» г. Желтые Воды в качестве органической фазы используется раствор двойной смеси экстрагентов – ди-2-этигексилфосфорной кислоты (Ди-2-ЭГФК) и трибутилфосфата (ТБФ) в керосине.

В качестве водной фазы используется так называемый «товарный регенерат» – раствор сульфата уранила в смеси серной и азотной кислот, получаемые на стадии десорбции соединений урана с анионообменной смолы в сорбционном переделе гидрометаллургического завода.

Гидродинамика процесса жидкофазной экстракции включает стадии смешения и разделения двух жидкостей. В реальных экстракционных процессах разделение фаз нередко сопровождается возникновением устойчивых эмульсий, которые не нарушают процесс расслаивания, но приводят к уносу органической фазы с

рафинатом, тем самым повышают концентрацию урана в сточных водах и загрязняют их органическими веществами. Образование эмульсий питающего водного раствора с органической фазой снижает коэффициент очистки урана от примесей и показатели промывки-реэкстракции органической фазы.

Образованию эмульсий способствует проскок мелкодисперсных взвесей рудного сырья с сорбционного передела, присутствие полимерных форм кремниевой кислоты в товарном регенерате, а также повышенное содержание ионов способных в условиях экстракции образовывать различные формы малорастворимых продуктов. Под действием повышенной кислотности и радиолитической водной фазы, в процессе эксплуатации органической фазы происходит ее разрушение. Продукты разложения Ди-2-ЭГФК и ТБФ склонны к образованию труднорастворимых солей с цирконием, титаном, железом [1–3]. В результате вокруг капель водной и органической фаз образуется полимерный слой, который увеличивает их вязкость и способствует образованию эмульсии в процессе экстракции. Эмульсия состоит из смеси твердой и жидкой фаз, последняя представляет собой смесь органической фазы (4–6 г/дм<sup>3</sup> урана), маточника (0,3–1,0 г/дм<sup>3</sup> урана) и взвесей переменного состава.

В данной работе было изучено влияние наличия примесей железа, циркония и кремния на проведение процесса экстракции-реэкстракции урана.

### *Методика эксперимента*

Эксперименты проводили с использованием

ем цеховых растворов экстракционного передела ГМЗ ГП «ВостГОК».

Состав органической фазы: уран – 0,6 г/л, Ди-2-эГФК – 0,12 моль/л, ТБФ – 0,11 моль/л остальное – керосин «ShellSol D60».

Экстракцию проводили путём смешивания эквивалентных объёмов органической и водной фаз. Температура процесса –  $50 \pm 5^\circ\text{C}$ , время контактирования – 5 мин. Проводили 5 контактов, что соответствовало числу рабочих камер экстрактора, применяемого в существующей схеме. Время расслаивания фаз – 40 с.

Для реэкстракции насыщенной органической фазы и промывки, получаемых при этом кристаллов аммонийуранилтрикарбоната (АУТК) использовали цеховой оборотный водный раствор смеси углеаммонийных солей, содержащий 5–7 г/л урана. В лабораторных условиях оборотный раствор предварительно доукрепляли углеаммонийными солями до 180 г/л по гидрокарбонату аммония.

Готовую продукцию закись-окись урана  $\text{U}_3\text{O}_8$  получали путём прокаливания кристаллов АУТК при  $850^\circ\text{C}$ .

Определение концентрации урана в водной и органической фазах проводили ферро-(титано)-фосфатно-ванадатным методом [4]. Анализ закиси-окиси на содержание урана проводили пероксидным методом [5,6].

#### Результаты исследований и их обсуждения

Визуально было отмечено, что увеличение концентрации циркония не влияет на прозрачность водных растворов, с повышением числа контактов мутность органической фазы возрастает. При высоком содержании Zr в исходном растворе эмульгирование происходит, начиная с 1-го контакта.

Небольшие содержания циркония в растворах образуют конденсированные пленки, а с увеличением его концентрации они переходят в межфазные взвеси. В процессе экстракции цирконий (IV) легко гидролизует в слабокислых растворах с образованием коллоидов.

На рис. 1 представлена зависимость насыщения органической фазы от числа контактов с растворами, где содержание циркония изменяли от 10 до 100 мг/л.

Результаты экспериментов подтверждают, что цирконий является одним из компонентов, повышение концентрации которого в товарном регенерате больше 50 мг/л, влечёт за собой образование устойчивых эмульсий и является причиной повышения содержания кремния и железа в закиси-окиси урана. Их содержание растёт с увеличением содержания циркония в растворе выше 50 мг/л: железа – от 0,031 до 0,035%, кремния – от 0,0083 до 0,0092%.

Из чистых модельных растворов в лабораторных условиях соли железа (III) экстрагиру-

ется Ди-2-эГФК или смесью ТБФ+Ди-2-эГФК в керосине с небольшим коэффициентом распределения ( $<0,1$ ), образование межфазных взвесей при этом не происходит. В реальных экстракционных процессах железо (III) нередко накапливается в межфазных взвесах, а в ряде случаев служит их основой. После прокаливания межфазной взвеси, содержащей ди-2-этилгексилфосфат железа (III), образуется в качестве основной фазы метафосфат железа  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ .

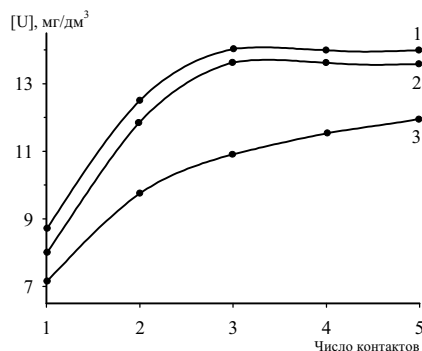


Рис. 1. Зависимость насыщения органической фазы ураном от числа контактов при различном содержании циркония в водной фазе: 1 – 10 мг/л; 2 – 50 мг/л; 3 – 100 мг/л

Железо (III) экстрагируется либо в форме хорошо растворимых комплексов с димером  $\text{Fe}(\text{A}\cdot\text{HA})_3$ , либо в форме труднорастворимого ди-2-этилгексилфосфата железа  $\text{FeA}_3$ , образованного мономером Ди-2-эГФК. На состав комплекса в органической фазе большое влияние оказывает присутствие полярных соединений, сдвигающих равновесие в сторону образования мономера. При наличии в экстрагенте кислых продуктов гидролиза ТБФ – моно- и дибутилфосфорных кислот, также происходит образование труднорастворимых солей железа (III), выпадающих на межфазной границе в виде взвесей.

Оценку влияния повышенного содержания железа (III) на качество экстракции урана проводили на используемом в предыдущих экспериментах цеховом товарном регенерате.

Визуально установлено, что исходные растворы прозрачны независимо от концентрации содержащегося в них железа.

На рис. 2 представлена зависимость насыщения органической фазы ураном в зависимости от числа контактов, при различной концентрации железа(III) в товарных регенератах.

В процессе экстракции, органическая фаза заметно мутнеет с повышением числа контактов, а на последних – появляется стойкая эмульсия на границе раздела фаз.

В табл. 1 представлены результаты анализа готовой продукции, выделенной из насыщенной органической фазы.

Из результатов табл. 1 следует, что с повышением в растворах содержания солей железа в закиси-окиси повышается не только содержание железа, но и содержание кремния.

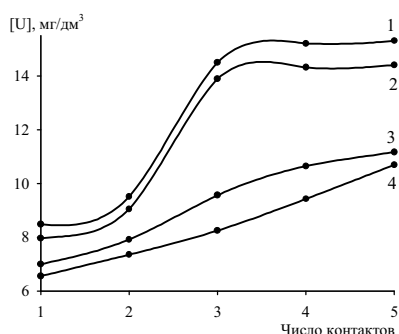


Рис. 2. Зависимость насыщения органической фазы ураном от числа контактов при различном содержании  $Fe^{3+}$  в товарном регенерате. 1 – 1,5 г/л; 2 – 3,1 г/л; 3 – 4,2 г/л; 4 – 5,1 г/л

Таблица 1  
Содержание основных примесей в закиси-окиси урана

Содержание $Fe(III)$ в товарном регенерате, мг/дм <sup>3</sup>	Содержание примесей, %	
	Fe	Si
1,5	0,023	0,0040
3,1	0,026	0,0050
4,2	0,031	0,0079
5,1	0,036	0,0081
Нормативные требования	0,030	0,0080

Наличие мелкодисперсных взвесей рудного сырья в десорбционных растворах может быть причиной образования эмульсий и снижения показателей экстракции-реэкстракции.

Состав твёрдой фазы поступающей со стадии десорбции зависит от природы используемого рудного сырья. Содержание основных составляющих в них колеблется в пределах, %:  $SiO_2$  – 15,5–35,5;  $TiO_2$  – 0,06–0,12;  $ZrO_2$  – 0,03–0,1;  $P_2O_5$  – 2,0–6,5;  $Fe_{общ.}$  – 0,4–0,8;  $CaO$  – 0,3–2,2;  $MgO$  – 0,5–2,0;  $Na_2O$  – 0,2–0,7;  $K_2O$  – 0,1–0,15, кроме того, в их состав входит часть связанного товарного регенерата.

В экспериментах использовали исходную цеховую водную фазу с содержанием твердых

взвесей 0,032 г/л, а также предварительно доукрепленную по твёрдым взвесям до 0,065; 0,152 и 0,210 мг/л.

В табл. 2 представлены результаты насыщения органической фазы ураном и изменения эмульгируемости в процессе экстракции с увеличением числа контактов.

Из представленных в табл. 2 результатов, следует, что из товарных регенератов с минимальным содержанием твёрдых взвесей органическая фаза насыщается ураном до максимальных значений 14,5 г/л. Помутнение фаз с увеличением числа контактов не отмечено. При содержании в растворах твёрдых взвесей 0,065 г/л насыщение органической фазы по урану также является максимальным, однако на последних 2-х контактах наблюдается её значительное помутнение. С дальнейшим увеличением содержания твердых взвесей в товарном регенерате наблюдается устойчивое эмульгирование, а также снижение насыщения органической фазы ураном. На границе раздела фаз наблюдается присутствие значительного количества взвесей.

Повышение эмульгирования привело к снижению качества закиси-окиси урана, полученной при реэкстракции из проб насыщенной органики. С увеличением содержания твёрдых взвесей в товарных регенератах до 0,152 г/л в готовой продукции повышается содержание кремния и железа до 0,0097% и 0,035% соответственно, что превышает нормативные требования.

Эксперименты по уточнению влияния кремния на насыщение ураном проводили на пробе цеховой органической фазы, в которой содержание кремния изменяли от 50 до 300 мг/л.

Установлено, что в процессе экстракции урана эмульгирование в объёме органической фазы наблюдается со второго контакта, при содержании кремния в товарном регенерате выше 100 мг/л, не влияющее на скорость расслаивания фаз.

На рис. 3 представлена графическая зависимость насыщения органической фазы ураном от числа контактов с товарным регенератом.

Повышение содержания кремния в водной фазе от 50 до 300 мг/л приводит к заметному

Таблица 2  
Насыщения органической фазы ураном и изменения эмульгируемости в процессе экстракции

№	Содержание твердых взвесей, г/л							
	0,032		0,065		0,152		0,210	
	$U_0$ , г/л	Эмульгирование	$U_0$ , г/л	Эмульгирование	$U_0$ , г/л	Эмульгирование	$U_0$ , г/л	Эмульгирование
1	9,4	Отсутствует	9,2	Отсутствует	7,6	Эмульсия	6,9	Эмульсия
2	11,2	Отсутствует	10,8	Отсутствует	9,8	Эмульсия	9,2	Эмульсия
3	14,5	Отсутствует	14,0	Мутный	11,3	Эмульсия	10,1	Эмульсия
4	14,5	Отсутствует	14,2	Мутный	11,9	Эмульсия	11,4	Эмульсия
5	14,5	Отсутствует	14,4	Мутный	12,5	Эмульсия	11,8	Эмульсия

снижению насыщения органической фазы по урану.

Состав готовой продукции, полученной после прокалики выделенных кристаллов АУТК, представлен в табл. 3.

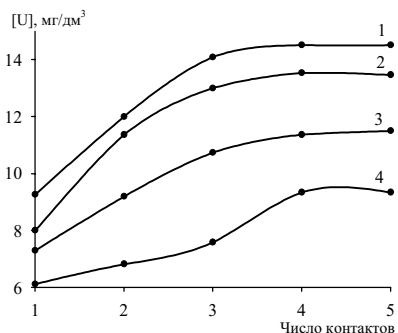


Рис. 3. Зависимость насыщения органической фазы ураном от числа контактов при различных концентрациях кремния в товарном регенерате: 1 – 50 г/л; 2 – 100 г/л; 3 – 200 г/л; 4 – 300 г/л

Таблица 3  
Содержание основных примесей в закиси-окиси урана при различных концентрациях кремния в товарном регенерате

Содержание Si в товарном регенерате, мг/л	Содержание примесей, %	
	Fe	Si
50	0,0023	0,0020
100	0,0032	0,0056
200	0,0025	0,0081
300	0,0033	0,0110
Нормативные требования	0,0300	0,0080

Из данных приведенных в табл. 3 видно, что закись-окись урана, полученная в процессе экстракции из товарного регенерата с 50 мг/л Si, по чистоте значительно превышает нормативные требования по содержанию кремния. Повышение концентрации кремния в водной фазе до 200 мг/л приводит к превышению уровня его содержания в продукте.

### Выводы

На основании результатов проведенных исследований можно сделать вывод, что одним из условий успешной работы экстракционного передела является необходимость тщательной отмывки насыщенной смолы от рудных частиц перед регенерацией, для обеспечения минимального содержания твердых взвесей в товарном регенерате.

Цирконий является основным компонентом, повышение концентрации которого в товарном регенерате больше 50 мг/л, влечёт за собой образование устойчивых эмульсий и снижения эффективности процесса экстракции-ре-экстракции. Увеличение содержания в растворах солей железа более 4 мг/л приводит к повышенному содержанию примесей в товарной закиси-окиси урана выше нормативных требований. Наличие в товарном регенерате твёрдых взвесей более 0,065 г/л приводит к образованию межфазных пленок и эмульгированию. Содержание кремния в товарном регенерате выше 100 мг/л, приводит к эмульгированию в объёме органической фазы со второго контакта и повышению содержания кремния в товарной продукции.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харрингтон Ч., Рюэл А. Технология производства урана. – М.: Атомиздат, 1961. – 475 с.
2. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. – М.: Руды и металлы, 2006. – 396 с.
3. Шевченко В.Б., Судариков Б.Н. Технология урана. – М.: Госатомиздат, 1961. – 330 с.
4. ТУ 95.1931-89. Уран. Ферро(титано)-фосфатно-ванадатные методы определения // Технические условия проведения анализов. Краснокаменск, 1990. – Инв. № 43/1184
5. Аналитическая химия урана. – М.: АН СССР, 1962. – 431 с.
6. Уран, методы его определения : научное издание / В.К. Марков и др.; ред. В.К. Марков. – М.: Атомиздат, 1964. – 504 с.

Поступила в редакцию 11.09.2013