

Изучение эффективности сильноосновных ионообменных смол при извлечении урана из продуктивных растворов подземного скважинного выщелачивания

Нурсапина Н.А.*, Мейрман Ф.С.,
Аманова Г.Т., Матвеева И.В.

Казахский национальный университет
имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: nurgulya13@mail.ru

В процессе производства урана одной из важнейших стадий, влияющих на полноту извлечения урана из продуктивных растворов, является стадия сорбции. В рамках настоящей работы были исследованы сорбционные и десорбционные характеристики анионитов, применяемых для извлечения урана из сернокислых продуктивных растворов подземного скважинного выщелачивания, в динамических условиях. В лабораторных условиях проведена сорбция и десорбция урана из продуктивного раствора на анионообменных смолах марок АВ-17 и DOWEX 1X8 200. В ходе работы изучены сорбционные характеристики, а также установлены сорбционные емкости смол, которые составили 1,47 и 14,4 мг/мл, соответственно. Выявлен наиболее эффективный анионит – DOWEX 1X8 200, обладающий высокой сорбционной емкостью, а также хорошими десорбционными характеристиками, которые позволяют получать растворы в 23 раза более концентрированные по сравнению с продуктивными растворами.

Ключевые слова: урановая промышленность; выщелачивание; сорбция-десорбция урана; анионообменные смолы; титано-фосфатно-ванадатное титрование.

Жерасты құбырлық шаймалау өнімдік ерітінділерінен уранды бөліп алу барысында күшті негіздік ионалмастырғыш шайырлардың тиімділігін зерттеу

Нурсапина Н.А.*, Мейрман Ф.С.,
Аманова Г.Т., Матвеева И.В.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: nurgulya13@mail.ru

Өндіру барысындағы уранды өнімдік ерітінділерден бөліп алудың маңызды сатысы – сорбция болып табылады. Берілген жұмыста динамикалық жағдайда, жерасты шаймалау әдісі арқылы алынған күкіртқышқылды өнімдік ерітінділерден уранды бөліп алуда қолданылатын аниониттердің сорбциялық және десорбциялық сипаттамалары зерттелді.

Зертхана жағдайында АВ-17 және DOWEX 1x8 200 маркалы анионалмастырғыш шайырларда өнімдік ерітінділерден уранды сорбциялау және десорбциялау жүргізілді. Жұмыс барысында сорбциялық сипаттамалар зерттеліп, шайырлардың сорбциялық сыйымдылығы, сәйкесінше, 1,47 және 14,4 мг/мл тең екендігі анықталды. DOWEX 1x8 200 жоғары сорбциялық сыйымдылыққа, сондай-ақ, жоғары десорбциялық сипаттамаларға ие, өнімдік ерітінділермен салыстырғанда 23 есе концентрленген ерітінділер алуға мүмкіндік беретін ең тиімді анионит екендігі анықталды.

Түйін сөздер: уран өндірісі; шаймалау; уранның сорбциясы мен десорбциясы; анионалмастырғыш шайыр; титанды-фосфатты-ванадатты титрлеу.

Study of effectiveness of strongly basic anion exchange resins in the process of uranium extraction from the underground leaching productive solution

Nursapina N.A.*, Meirman F.S.,
Amanova G.T., Matveyeva I.V.

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: nurgulya13@mail.ru

The process of uranium sorption is one of the important stages in the production of uranium. This stage affects uranium extraction effectiveness from productive solutions. The sorption and desorption characteristic of anion exchange resins in dynamic condition were investigated in order to study the effectiveness of resins, which were used for extraction of uranium from sulfuric acid productive solution. The sorption and desorption of uranium from the productive solution on anion exchange resins АВ-17 and DOWEX 1X8 200 was carried out in laboratory conditions. The sorption characteristics were investigated. The determined sorption capacities of the resins were 1.47 and 14.4 mg/mL, respectively. The most efficient anion exchanger is DOWEX 1X8 200 that has a high sorption capacity as well as good desorption characteristics, which make it possible to obtain solutions having 23 times higher uranium concentrations than in productive solutions.

Keywords: uranium industry; leaching; sorption and desorption of uranium; anion exchange resins; titanium-phosphate-vanadate titration.



Изучение эффективности сильноосновных ионообменных смол при извлечении урана из продуктивных растворов подземного скважинного выщелачивания

Нурсапина Н.А.*, Мейрман Ф.С., Аманова Г.Т., Матвеева И.В.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

*E-mail: nurgulya13@mail.ru

1. Введение

В современном мире с каждым годом растёт потребность в электроэнергии. Сегодня многие страны рассматривают ядерную энергетику как приемлемую. Согласно ежегодному отчёту МАГАТЭ [1] на данный момент в мире эксплуатируются 447 ядерных энергетических реакторов и в 15 странах ведётся сооружение ещё 60 реакторов. По прогнозам общемировая установленная мощность атомных электростанций вырастет по сравнению с уровнем 2016 года на 42% в 2030 году, на 83% в 2040 году и на 123% в 2050 году. Увеличение АЭС в мире приводит к необходимости производства значительных количеств ядерного топлива. Несмотря на разработки альтернативных атомных материалов, до сих пор основным материалом является уран. В связи с этим увеличиваются объёмы производства урана. С целью снижения затрат на добычу и переработку урана методом подземного скважинного выщелачивания (ПСВ) проводятся ряд мероприятий. Одной из важнейших стадий переработки продуктивного раствора является сорбционное извлечение урана [2]. Полное извлечение урана из продуктивных растворов для получения товарного десорбата имеет огромное значение. В связи с этим выбор ионообменной смолы играет немаловажную роль для производства урана в целом. Подбор ионита [3], обладающего оптимальными ёмкостными и десорбционными характеристиками для обеспечения максимальной производительности данного технологического режима является актуальной задачей.

Известно, что уран может сорбироваться как катионообменными, так и анионообменными смолами. При этом стоит принять во внимание, что сильноокислотные

иониты не могут быть применены для извлечения урана из продуктивных растворов ПСВ, в связи с уменьшением ёмкости катионита. С увеличением концентрации сульфат-ионов в растворе, равновесие, присутствующее в нём, сдвигается в сторону образования сульфатных анионных комплексов, в результате активность катиона уранила снижается [4-6].

Ионообменные смолы на рынке представлены широким диапазоном различных марок. В ряде работ [7-8] при сорбции урана из продуктивных растворов использовались как анионообменные, так и катионообменные смолы. В отличие от катионитов, аниониты обладают рядом преимуществ. Во-первых, аниониты проявляют большую селективность по отношению к урану; во-вторых, большая часть примесей находится в катионной форме, в результате чего отсутствует сорбция конкурирующих ионов [9]. При сорбции урана из сернокислого модельного раствора на анионитах марок Lewatit® K6367, Purolite® A600, Purolite® A500, АМП и АМ-п, большей сорбционной ёмкостью обладает анионит АМП. Так же стоит отметить высокую кинетику сорбции для анионитов АМП и Lewatit® K6367 [10]. В работе [11] были изучены сорбционные характеристики анионита Amberlite® CG-400 в присутствии фосфат-ионов. Amberlite® CG-400 обладает максимальной сорбционной ёмкостью по сравнению с другими смолами. В данном исследовании в качестве анализируемых ионообменных смол, были выбраны аниониты марок АВ-17 и DOWEX 1X8 200, в следствии их относительной дешевизны по сравнению с другими смолами, а также предполагаемой высокой сорбционной ёмкости.

В ряде исследований [12-13] данные смолы применялись для удаления различных ионов. В процессе

очистки сточных вод были изучены сорбционные свойства сильно- и средне- основных смол, в том числе и АВ-17. В результате работы выявлено, что среди сильноосновных ионитов высокой сорбционной ёмкостью обладает анионит АВ-17. Кроме того, стоит отметить степень регенерации ионитов, которая составила для АВ-17 – 53,2%, что на порядок выше степени регенерации среди исследуемых смол. Данная характеристика является важным фактором при выборе смолы. В работе [12] были исследованы ионообменные характеристики сильноосновного анионита DOWEX 1X8 200 при сорбции из азотнокислого раствора палладия. В результате работы [13] было выявлено, что функциональная группа анионита влияет на обменную ёмкость, так для DOWEX 1X8 200 с четвертичной метиламмониевой группой сорбционная ёмкость была выше, чем для анионита с аминогруппой.

Целью данной работы было выявить ионит, обладающий высокой ёмкостью, а также десорбционной характеристикой.

2. Методы и материалы

2.1 Приготовление продуктивного раствора

Для получения продуктивного раствора было проведено лабораторное агитационное выщелачивание [14] урана из образца руды. Навеску руды массой 1300 г помещали в ёмкость с выщелачивающим раствором объёмом 2600 мл, в которой руда и раствор взаимодействовали в условиях постоянного перемешивания в течение 3 суток. В качестве выщелачивающего реагента выступала 2,5% серная кислота (х.ч., Россия). В результате выщелачивания был получен продуктивный раствор с pH=0,75 и концентрацией урана равной 173 мг/л.

2.2 Ионообменные смолы

Предварительная подготовка анионитов АВ-17, DOWEX 1X8 200 (таблица 1) состояла из нескольких стадий:

1. анионит заливали пятикратным количеством дистиллированной воды и выдерживали в течение суток;
2. для отмывки от мелкодисперсной фазы смолу хорошо перемешивали и сливали мелкодисперсную фракцию;
3. для удаления следов железа смолы заливали трёхкратным объёмом 3M HNO₃ и оставляли на час;
4. перед пропуском рабочего раствора АВ-17 промывали 100 мл 7M HNO₃, в случае с DOWEX 1X8 200 8M HNO₃.

Для исследования процесса сорбции и десорбции в динамических условиях анионит (АВ-17, DOWEX 1X8 200) заполняли в стеклянные колонки (0,5x3 см), через которые пропускали продуктивный раствор (500 и 350 мл для АВ-17 и DOWEX 1X8 200, соответственно) со скоростью 1 мл/мин до полного насыщения сорбента ураном; pH продуктивного раствора был доведён NH₄OH (конц., ч.д.а, ОАО НАК Азот, Россия) до 2, так как сульфатные анионные комплексы урана образуются преимущественно при данном значении [4]. Маточники сорбции отбирались через каждые 5 мл объёма для установления точки проскока. В качестве десорбирующего раствора (300 мл и 125 мл для АВ-17 и DOWEX 1X8 200, соответственно) использовался 1,8 М нитрат аммония (х.ч., Россия) [4].

2.3 Определение содержания урана

Для определения содержания урана в маточниках сорбции и элюатах десорбции был использован титано-фосфатно-ванадатный метод титрования.

Аликвоту пробы (2-10 мл в зависимости от ожидаемого содержания урана), помещали в коническую колбу на 100 мл, добавляли дистиллированную воду до общего объёма 10 мл, 1-2 капли мочевины (ч.д.а, Еврохим, Россия), перемешивали, после чего вносили 10 мл концентрированной фосфорной кислоты (х.ч., Китай) и добавляли несколько капель хлорида четырехвалентного титана (х.ч., Китай) до появления ясной фиолетовой окраски. Затем раствор охлаждали и добавляли раствор натрия азотистокислого (х.ч, Уралхим, Россия), избыток которого разрушали добавлением 5 мл мочевины. Добавляли индикатор – натриевую соль дифениламин-4-сульфокислоты. В результате титрования протекает следующая реакция:



Массовую концентрацию урана (X) в г/л, вычисляли по формуле:

$$X = \frac{T \cdot (V_2 - V_1) \cdot 1000}{A},$$

где: V₁ – объём раствора аммония метаванадиево-кислого, израсходованный на титрование холостой пробы с добавкой соли Мора, мл; V₂ – объём раствора аммония метаванадиево-кислого, израсходованный на титрование урана, мл; А – аликвота анализируемой пробы, мл; Т – титр раствора аммония метаванадиево-кислого по урану, г/мл.

Таблица 1 – Параметры ионообменных смол

Ионит	Страна (Производитель)	Функциональные группы	Структура	Размер гранул в воздушно-сухом состоянии, мм	Функциональные группы
АВ-17	Россия, ТОО «Токем»	-N(CH ₃) ₃ OH	гелевая	0,315-1,25	-N(CH ₃) ₃ OH
DOWEX 1X8 200	Англия, «Lancaster Synthesis»	Cl ⁻	гелевая	0,074-0,076	Cl ⁻

2.4 Динамическая обменная емкость

Определение обменной емкости сорбентов в динамических условиях наиболее полно отражает сорбционный процесс на практике и позволяет определить рабочую обменную емкость (РОЕ) до проскока, или которая так же часто обозначается как динамическая обменная емкость. Динамическую обменную емкость рассчитывают по следующей формуле [15]:

$$\text{ДОЕ} = C \cdot \frac{V_{\text{пр}}}{V_{\text{ионита}}},$$

где: $V_{\text{пр}}$ – объем пропущенного раствора, л; $V_{\text{ионита}}$ – объем ионита, мл; C – концентрация урана в продуктивном растворе, мг/л.

3. Результаты и обсуждение

На основании полученных данных после титрования маточников сорбции урана на анионите АВ-17 была построена зависимость, представленная на рисунке 1.

Концентрация урана постепенно возрастает до выравнивания концентраций во входящем и выходящем растворе. После полного насыщения смолы была проведена десорбция сорбировавшегося урана с ионита. Содержание урана в элюатах десорбции было определено титриметрически, была построена кривая десорбции (рисунк 2).

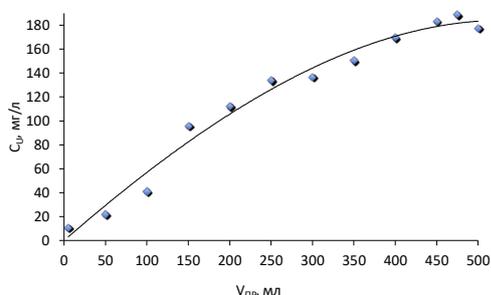


Рисунок 1 – Выходная кривая сорбции урана на анионите АВ-17 (погрешность измерения 0,25 мл)

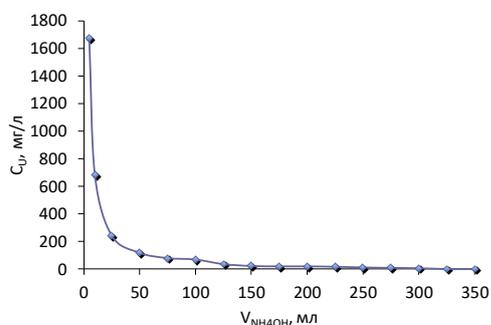


Рисунок 2 – Выходная кривая десорбции урана на анионите АВ-17 (погрешность измерения 0,25 мл)

Согласно полученной кривой видно, что 56% урана вымывается первыми 5 мл десорбирующего раствора при скорости пропускания 1 мл/мин, как было рекомендовано в методике [16]. В данном случае максимальное количество урана в элюате составило 1673 мг/л, что почти в 10 раз выше концентрации урана в исходном продуктивном растворе.

Максимальное количество концентрированного урана в небольшом объеме элюирующего раствора является большим преимуществом для уранового производства, что продемонстрировала данная смола. Количество затраченного десорбирующего раствора для анионита АВ-17 составило 350 мл. На основании полученных данных была рассчитана динамическая обменная емкость (ДОЕ), которая составила 1,47 мг/мл.

Соответствующие зависимости были построены для анионообменной смолы DOWEX 1x8 200 (рисунк 3).

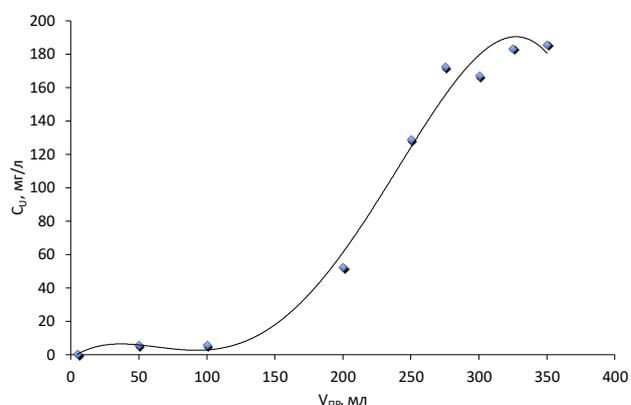


Рисунок 3 – Выходная кривая сорбции урана на анионите DOWEX 1x8 200 (погрешность измерения 0,25 мл)

Согласно кривой, представленной на рисунке 3, проскок урана наблюдается до 50 мл объема пропущенного раствора. Концентрация урана постепенно возрастает до выравнивания концентраций во входящем и выходящем растворе.

Из рисунка 4 видно, что 79% урана вымывается первыми 5 мл десорбирующего раствора. В данном случае максимальное количество урана в элюате составило 4060 мг/л, что почти в 23 раза выше концентрации урана в исходном продуктивном растворе. На основании полученных данных была рассчитана динамическая обменная емкость (ДОЕ), которая составила 14,4 мг/мл.

На основании значений ДОЕ видно, что большими преимуществами обладает анионит DOWEX 1x8 200. В ходе исследований он показал лучшие сорбционные и десорбционные характеристики, при этом десорбционные характеристики в 2,5 раза лучше, чем аналогичные для АВ-17. При этом максимальное количество урана концентрируется в первых пяти миллилитрах десорбирующего раствора, что также является преимуществом на

производстве. Проскок для смолы АВ-17 наступает при первых 5 мл, тогда как для DOWEX 1X8 200 – на 50 мл.

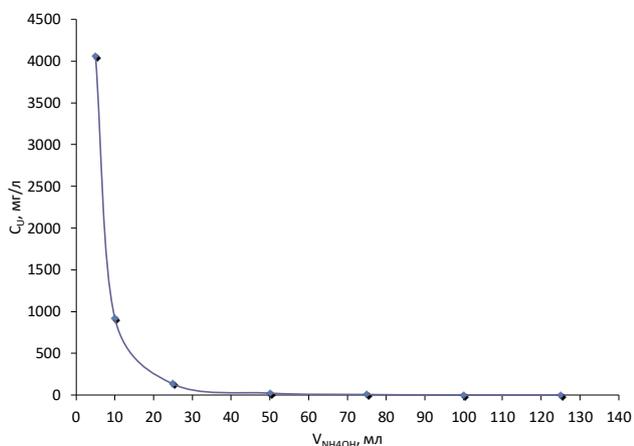


Рисунок 4 – Выходная кривая десорбции урана на анионите DOWEX 1x8 200 (погрешность измерения 0,25 мл)

4. Заключение

На основании исследованных сорбционных и десорбционных характеристик сильноосновных ионитов DOWEX 1X8 200 и АВ-17, установлено что анионит DOWEX 1X8 200 обладает более высокой динамической ёмкостью (14,4 мг/мл), чем АВ-17 (1,47 мг/мл). Конечное содержание урана в элюате десорбции для DOWEX 1X8 200 и АВ-17 составило 4060 и 1673 мг/л, соответственно, что в 23 и в 10 раз выше начального содержания урана в продуктивном растворе. Таким образом, результаты проведённых исследований показывают перспективность применения анионообменной смолы DOWEX 1X8 200 при сорбционном извлечении урана из продуктивных растворов ПСВ.

Благодарности

Работа была выполнена в рамках магистерской диссертации Нурсапиной Н.А. (КазНУ им. аль-Фараби) по теме "Применение сильно- и средне основнх ионитов для извлечения урана из продуктивных растворов".

Список литературы

- 1 IAEA Annual Report for 2016. GOV/INE/2017/12 – GC (61)/ INF/ 8.
- 2 Матвеев Ю.Н., Стрижко В.С. Технология металлургического производства цветных металлов (теория и практика): учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1986. – 368 с.
- 3 Толепбаева А.С., Сакиева З.Ж., Ахмедова Г.Р. Ионообменные материалы, применяемые на казахстанских урановых предприятиях // Вестник КазНУ. – 2012. – №4(92). – С.53-57.
- 4 Шокобаев Н.М., Даулетбаков Т.С., Жумабаева Д.С. Поиск альтернативных эффективных ионитов для извлечения урана из продуктивных растворов подземного скважинного выщелачивания // Горный журнал Казахстана. – 2014. – №18(112). – С.30-37.
- 5 Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана: учебное пособие для вузов / под ред. А.М. Чекмарева. – М.: ЦНИИА-ТОМИНФОРМ, 2005. – 407 с.
- 6 Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана: учебник для вузов. – М.: Атомиздат, 1978. – 336 с.
- 7 Sreenivas T., Rajan K.C. Studies on the separation of dissolved uranium from alkaline carbonate leach slurries by resin-in-pulp process // Separation and Purification Technology. – 2013. – Vol.112. – P.54-60.
- 8 Лызлова Е.В., Глухова А.В., Рамазанов Л.М. Изучение возможности извлечения урана из азотнокислых регенерационных растворов с применением новых катионитов // Вопросы радиационной безопасности. – 2012. – №2. – С.24-30.
- 9 Самойлов В.И., Садуакасова А.Т., Куленова Н.А. Анализ состояния технологии сорбционного извлечения урана в гидрометаллургических урановых производствах // Международный журнал экспериментального образования. – 2015. – №5. – С.80-87.
- 10 Kolomiest D., Troshkina I., Sheremet'ev M., Konopleva L. Sorption of uranium from sulfuric acid leaching solution by strongly basic anion exchangers // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2005. – Vol.78, Is.5. – P.722-726.
- 11 Fatemeh S., Zahra A., Mohamad S., Hamid S. Uranium (VI) sorption behavior onto Amberlite CG-400 anion exchange resin: Effects of pH, contact time, temperature and presence of phosphate // Annals of Nuclear Energy. – 2012. – Vol.48. – P.21-24.
- 12 Sung H., Kwang R., Chong H., Hongsuk Ch. Ion exchange characteristics of palladium from nitric acid solution by anion exchangers // Korean Journal of Chemical Engineering. – 1999. – Vol.16, Is.5. – P.571-575.
- 13 Matulionyte J., Vengris T., Ragauskas R., Padarauskas A. Removal of various components from fixing rinse water by anion-exchange resins // Desalination. – 2007. – Vol.208, Is.1-3. – P.81-88.
- 14 Садырбаева Г.А., Мырзабек К.А., Жатканбаев Е.Е., Дауренбеков С.Д. Выбор способа подземно-скважинного выщелачивания урана на месторождении Семизбай // Горный информационный аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2011. – №11. – С.216-222.
- 15 Комиссаренков А. А., Федорова О. В. Определение свойств сорбентов: учебно-методическое пособие для выполнения

курсовой работы. – СПб: СПбГТУРП, 2015. – 44 с.

16 Дорофеева Л.И. Определение основных характеристик ионообменного слоя: методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу «Ионообменные технологии». – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 14 с.

References

- 1 IAEA Annual Report for 2016. GOV/INE/2017/12 – GC (61)/ INF/ 8.
- 2 Matveyev YuN, Strizhko VS (1986) Technology of metallurgical production of non – ferrous metals (theories and practice) [Tehnologiya metallurgicheskogo proizvodstva cvetnyh metallov (teoriya i praktika)]. Metallurgiya, Moscow, Russia. (In Russian)
- 3 Tolepbayev AS, Sakiyev ZZh, Ahmedova GR (2012) Bulletin of KazNRTU [Vestnik KazNITU] 4:53-57. (In Russian)
- 4 Shokobayev NM, Dauletbakov TS, Zhumabayeva DS (2014) Mining Journal of Kazakhstan [Gornyi zhurnal Kazakhstana] 18:30-37. (In Russian)
- 5 Turayev NS, Zherin II (2005) Chemistry and technology of uranium [Himiya i tekhnologiya urana]. CNIATOMINFORM, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN: 5-7262-0526-5
- 6 Gromov BV (1978) Introduction to the chemical technology of uranium [Vvedenie v himicheskuyu tekhnologiyu urana]. Atomizdat, Moscow, Russia. (In Russian)
- 7 Sreenivas T, Rajan K (2013) Sep Purif Technol 112:54-60. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.050>
- 8 Lyzlova EV, Gluhova AV, Ramazanov LM (2012) Issues of Radiation Safety [Voprosy radiacionnoj bezopasnosti] 2:24-30. (In Russian)
- 9 Samoilov VI, Saduakasova AT, Kulenova NA (2015) International Journal of Experimental Education [Mezhdunarodnyj zhurnal ehksperimental'nogo obrazovaniya] 5:80-87. (In Russian)
- 10 Kolomiest D, Troshkina I, Sheremet'ev M, Konopleva L (2005) Russ J Appl Chem+ 5:722-726. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0379-8>
- 11 Fatemeh S, Zahra A, Mohamad S, Hamid S (2012) Ann Nucl Energy 48:21-24. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2012.05.010>
- 12 Sung H, Kwang R, Chong H, Hongsuk Ch (1999) Korean J Chem Eng 16(5):571-575. <https://doi.org/10.1007/BF02708133>
- 13 Matulionyte J, Vengris T, Ragauskas R, Padarauskas A (2007) Desalination 208:81-88. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.585>
- 14 Sadyrbayeva GA, Myrzabek KA, Zhatkanbayev EE, Daurenbekov SD (2011) Mining Information Analytical Bulletin (scientific and technical journal) [Gornyj informacionnyj analiticheskij byulleten' (nauchno-tekhnicheskij zhurnal)] 11:216-222. (In Russian)
- 15 Komissarenkov AA, Fedorova OV (2015) Determination of the properties of sorbents: educational methodological manual for coursework [Opredelenie svojstv sorbentov: uchebno-metodicheskoe posobie dlya vypolneniya kursovoi raboty]. Saint Petersburg, Russia. (In Russian)
- 16 Dorofeyeva LI (2008) Determination of the main characteristics of the ion-exchange layer: methodological instructions for performing laboratory work on the course “Ion-exchange technologies” [Opredelenie osnovnyh harakteristik ionoobmennogo sloya: metodicheskie ukazaniya k vypolneniyu laboratornoj raboty po kursu «Ionoobmennye tekhnologii»]. Publishing house of Tomsk polytechnical university, Russia. (In Russian). ISBN: 5-98298-288-1