Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» Физико-технологический институт Кафедра редких металлов и наноматериалов

На правах рукописи

ТИТОВА Светлана Михайловна

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ СКВАЖИННОГО ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Смирнов Алексей Леонидович

Екатеринбург – 2018

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР15
1.1 Мировой опыт выщелачивания урановых руд 15
1.2 Способы переработки сернокислых продуктивных растворов 19
1.3 Десорбция урана из фазы насыщенного ионита
1.4 Извлечение урана из хлоридсодержащих растворов 29
1.5 Нейтрализация товарных десорбатов и получение концентрата урана 32
Выводы к разделу 1 35
2 МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА
2.1 Сорбционная переработка сернокислых растворов с повышенным
содержанием хлорид-ионов
2.1.1 Рабочие растворы и оборудование
2.1.2 Сравнение характеристик ионитов
2.1.2.1 Определение массовой доли влаги ионитов
2.1.2.2 Определение удельного объёма и насыпной плотности воздушно-сухих
ионитов
2.1.2.3 Определение удельного объёма набухших ионитов и коэффициента
набухания
2.1.2.4 Определение гранулометрического состава ионитов
2.1.2.5 Определение механической прочности ионитов
2.2.2 Методики исследования сорбции урана 43
2.2.2.1 Определение СОЕ ионитов при сорбции урана из продуктивных
растворов
2.2.2.2 Методика исследования зависимости СОЕ от рабочей формы ионита
2.2.2.3 Изотерма сорбции урана и изучение влияния хлорид-ионов на СОЕ
ионитов
2.2.2.4 Определение влияния концентрации хлорид-ионов в продуктивном
растворе на сорбционные характеристики ионитов
2.2.2.5 Исследование кинетики сорбции урана

2.2.2.6 Сорбция урана в динамическом режиме 47
2.2.3 Методики исследования регенерации ионитов
2.2.3.1 Десорбция урана в статическом режиме
2.2.3.2 Десорбция урана в динамическом режиме
2.2.4 Методики исследования процесса денитрации ионитов
2.2.4.1 Методика исследования процесса денитрации в статическом режиме
2.2.4.2 Методика исследования денитрации в динамическом режиме 49
2.2.5 Методика определения концентрации нитрат-ионов в растворах 50
2.3 Исследование процессов получения концентратов урана 50
2.3.1 Осаждение концентрата урана комбинированным методом 51
2.3.2 Осаждение уранового концентрата аммиаком 52
2.3.2.1 Прямое осаждение урана
2.3.2.3 Осаждение методом одновременного сливания
2.3.3 Методики определения элементного состава и влажности концентратов
2.3.4 Определение гранулометрического состава осадков
2.3.5 Исследование концентратов методом ИК спектроскопии 54
2.3.6 Рентгенофазовый анализ концентратов урана 54
2.3.7 Определение насыпной плотности после утряски концентратов урана 55
2.3.8 Методика исследования удельной поверхности порошков 55
2.3.9 Исследование порошков с помощью оптического микроскопа 56
2.3.10 Определение скорости отстаивания осадка
3 СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ СПВ С
ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХЛОРИД-ИОНОВ
3.1 Сорбционное извлечение урана из продуктивных растворов в статическом
режиме
3.1.1 Определение СОЕ ионитов при сорбции урана из продуктивных
растворов
3.1.2 Влияние ионной формы ионита на значение статической обменной
емкости
3.1.3 Изотерма сорбции урана 64

3.1.4 Определение влияния концентрации хлорид-ионов в продуктивном
растворе на сорбционные характеристики ионитов
3.2 Кинетика сорбции урана из сернокислых растворов с повышенным
содержанием хлорид-ионов74
3.3 Сорбционное извлечение урана из продуктивных растворов с повышенным
содержанием хлорид-ионов в динамических условиях
3.4 Исследование процессов десорбции урана
3.4.1 Десорбция урана в статическом режиме
3.4.1.1 Десорбция урана в статическом режиме хлоридом натрия
3.4.1.2 Десорбция урана в статическом режиме растворами углеаммонийной
соли
3.4.1.3 Десорбция урана в статическом режиме растворами нитрата аммония с
добавлением серной кислоты
3.4.2 Десорбция урана в динамическом режиме
3.5 Исследование процесса денитрации ионитов
Выводы по разделу 394
4 ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ УРАНА МЕТОДОМ
КОМБИНИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ96
4.1 Исследование и разработка технологии осаждения урановых концентратов
комбинированным методом97
4.2 Исследование и разработка технологии осаждения урановых концентратов
комбинированным методом с использованием гидроксида натрия 103
Выводы по разделу 4 107
5 ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОСАЖДЕНИЯ
УРАНА ИЗ НИТРАТНО-СЕРНОКИСЛЫХ ДЕСОРБАТОВ АММИАКОМ 109
5.1 Исследование процесса осаждения урана аммиаком 109
5.2 Влияние рН осаждения на насыпную плотность урановых концентратов 120
5.3 Выбор флокулянта для осветления пульпы 129
Выводы к разделу 5133

6 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ
СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ ПРОДУКТИВНЫХ РАСВОРОВ И ОПЫТНО-
ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ 135
6.1 Технологическая схема сорбционного извлечения урана из сульфатно-
хлоридных растворов135
6.2 Опытно-промышленные испытания комбинированной технологии
осаждения урана139
6.3 Оценка экономической эффективности эксплуатации технологии
комбинированного осаждения урана140
6.4 Опытно-промышленные испытания технологии осаждения урана 142
Выводы по разделу 6 149
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 151
СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ154
Список литературы 155
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт внедрения технологии осаждения концентратов урана
комбинированным методом в производство176
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт внедрения технологии осаждения концентратов урана
аммиаком в производство177

введение

Актуальность темы исследования

Атомная энергетика стремительно развивалась на протяжении последних нескольких десятилетий и к 2013 году обеспечивала 11 % мировой потребности в электроэнергии [1].

В современном обществе сложилось противоречивое отношение к атомной энергетике. Эксплуатация АЭС всегда связана с рисками радиоактивного загрязнения окружающей среды вследствие возможных сбоев в работе ядерных реакторов. Также загрязнения радионуклидами может произойти и в процессе переработки облученного ядерного топлива. С другой стороны, эксплуатация ядерных установок полностью исключает выбросы углекислого газа в атмосферу, замедляя тем самым наступление глобального потепления [1, 2]. Необходимость атомной энергетики в использовании наукоемких технологий определяет и научно-технический прогресс стран.

Дальнейшее развитие данной отрасли определяется растущим потреблением энергии и в перспективе обусловит повышение спроса на урановое сырье. По данным аналитических компаний, потребности в уране, необходимом для функционирования ядерных реакторов, к 2030 году возрастут с 73 до 88 тыс. т. в год. Сокращение добычи на действующих рудниках приведет к дефициту урана на мировом рынке, для удовлетворения которого потребуется разработка новых месторождений [3].

В настоящее время основным методом добычи урана является скважинное подземное выщелачивание (СПВ). Добычу и производство концентрата природного урана методом СПВ на территории Российской Федерации осуществляют два предприятия: АО «Далур» (Зауральский урановорудный район) и АО «Хиагда» (Витимский урановорудный район).

Акционерное общество «Далур» с начала 2000-х годов ведет активную промышленную отработку месторождения Далматовское. Недавно введены в эксплуатацию блоки Хохловского месторождения. В настоящее время АО

«Далур» ведет работу по подготовке к освоению месторождения Добровольное, расположенного в Звериноголовском районе [4].

В зависимости от гидрогеологических условий залегания рудного тела и химического состава минералов, для каждого месторождения, подготавливаемому к добыче урана методом СПВ, требуется не только тщательная проработка реагентной схемы выщелачивания, но и обоснованный выбор технологии дальнейшей переработки продуктивных растворов. Состав водоносного горизонта месторождения Добровольное, по данным геологоразведки, отличается повышенной минерализацией. При реализации для добычи урана на данном месторождении сернокислотной схемы выщелачивания содержание хлорид-иона в продуктивных растворах составит 7 – 9 г/дм³. Известно, что присутствие значительного количества хлорид-ионов, в следствие их конкурентного влияния, подавляет сорбцию урана из продуктивных растворов и приводит к значительному снижению емкости ионитов [5]. Поэтому, разработка технологии извлечения урана из сернокислых продуктивных растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов, несомненно, является актуальной задачей.

Конечным продуктом урандобывающих заводов является концентрат природного урана, получаемый на стадии нейтрализации регенерата насыщенного сильноосновного анионита. Требования к химическому составу готовой продукции регламентированы Базовой спецификацией – стандартом, действующим на территории РФ. Одной из задач Российских предприятий является приведение качества уранового концентрата в соответствие международному стандарту ASTM C967-13 [6]. Именно поэтому разработка технологии осаждения уранового концентрата, обеспечивающей содержания примесных элементов в готовом продукте, ниже лимитов, установленных стандартом ASTM, также является актуальной задачей.

7

Степень разработанности темы исследования

На данный момент опубликовано значительное количество статей по теме извлечения урана из хлоридных растворов. Большая часть работ посвящена извлечению урана из данного вида сырья методом жидкостной экстракции. Однако переработка продуктивных растворов в промышленных масштабах экстракционным методом не эффективна. Также опубликованы резульисследований сорбции таты урана сернокислых растворов ИЗ сильноосновными и слабоосновными ионитами промышленных марок, для которых сорбция урана значительно снижается в присутствии хлорид-ионов. Поэтому важной задачей является поиск ионита с минимальной потерей емкости по урану при повышении содержания Cl⁻-ионов в ПР СПВ, либо ионита, емкость которого изначально настолько высока, что снижение ее величины, обусловленное влиянием хлорид-ионов, в итоге, позволит работать предприятию без потери производительности.

Готовой продукцией предприятий, добывающих уран методом СПВ, является химический концентрат - полиуранат аммония (ПУА). На предприятиях РФ реализуется технология осаждения уранового концентрата нейтрализации товарных десорбатов раствором углеаммонийной соли. Качество ГП ориентировано на внутренний Российский стандарт – Базовую спецификацию. Необходимость улучшения качества готовой продукции до требований международного стандарта ASTM C967-13 ставит задачу выбора реагентной схемы нейтрализации товарных десорбатов, обеспечивающей высокую чистоту химконцентрата. На предприятиях АО «НАК «Казатомпром» применяется технология осаждения пероксида урана, позволяющая получать готовый продукт, удовлетворяющий требованиям международного стандарта. Однако, внедрение данного способа осаждения поставит необходимость внесения существенных изменений в технологическую цепочку отечественных предприятий. Кроме того, при выборе схемы нейтрализации ТД необходимо руководствоваться и низкой ценой реагента-осадителя. В ряде работ сообщается о возможности использования аммиака для получения концентрата урана, соответствующего по примесному составу, стандарту ASTM. На сегодняшний день процесс осаждения урана аммиаком изучен довольно подробно. Однако, разработку технологии для ее успешной адаптации необходимо вести с учетом режимов работы действующего производства, а также исходя из параметров нарабатываемых товарных десорбатов.

Цель и задачи исследования

Цель исследования - разработка технологии сорбционного извлечения урана из сульфатно-хлоридных растворов скважинного подземного выщелачивания и получения концентрата урана, удовлетворяющего требованиям стандарта ASTM C967-13.

Достижению поставленной цели способствует решение следующих задач:

1. Определить значения сорбционных характеристик ряда ионитов по отношению к урану при извлечении из сернокислых растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов.

2. Исследовать процесс десорбции урана из фазы насыщенного ионита различными десорбирующими растворами. Определить значения степени десорбции урана. Выбрать состав десорбирующего раствора для эффективного ведения процесса.

3. Изучить процесс осаждения урана из десорбатов карбонатными растворами и аммиаком. Определить элементный состав концентратов урана, установить режимы процесса осаждения, позволяющие получать концентраты высокого качества.

4. Разработать технологию сорбционного извлечения урана из сульфатно-хлоридных растворов скважинного подземного выщелачивания и получения концентрата урана, удовлетворяющего требованиям стандарта ASTM C967-13.

5. Испытать разработанную технологию в условиях производства.

Научная новизна исследования:

1. Впервые определены значения сорбционных характеристик (СОЕ, ДОЕ, ПДОЕ) винилпиридинового ионита Axionit VPA-2 по отношению к урану при извлечении из сульфатно-хлоридных растворов, построены и описаны изотермы сорбции. Установлено влияние рабочей формы ионита, а также концентрации хлорид-ионов в растворе на величину емкости по урану. Сорбция урана винилпиридиновым ионитом Axionit VPA-2 лимитируется диффузией внутри зерна ионита.

2. Раскрыт механизм сорбции урана из сульфатно-хлоридных растворов винилпиридиновым ионитом Axionit VPA-2. Выявлено, что уран извлекается ионитом, находящимся в рабочей Cl⁻ - форме, по ионообменному механизму в виде аниона $[U_2O_5(SO_4)_2]^{2-}$, а также по реакции присоединения в виде катиона UO_2Cl^+ . Механизм сорбции урана ионитом, переведенным в рабочую SO_4^{2-} - форму, аналогичен.

3. Рассчитаны значения степеней десорбции урана из фазы насыщенного винилпиридинового ионита, и определено влияние состава десорбирующего раствора на эффективность десорбции урана. Выявлено, что максимальное значение степени десорбции урана обеспечивается при использовании в качестве десорбирующего раствора смеси нитрата аммония (85 г/дм³) и серной кислоты (25 г/дм³).

4. Определен элементный и фазовый состав урановых концентратов, полученных при нейтрализации нитратно-сернокислых десорбатов комбинированным методом: на первой стадии - аммиаком, на второй стадии - раствором углеаммонийной соли. Полученный осадок состоит из одной фазы $U_2(NH_3)O_6·3H_2O$ и по элементному составу удовлетворяет требованиям стандарта ASTM C 967-13.

5. Определено влияние режимов ведения процесса осаждения аммиаком на фазовый и элементный состав концентратов урана. Осаждение урана методом одновременного сливания растворов при pH 6,7 - 7,5 по элементному составу удовлетворяет требованиям стандарта ASTM C 967-13.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Разработана технология сорбционной переработки продуктивных растворов подземного выщелачивания урана с высоким содержанием хлоридионов для внедрения в производственный цикл при отработке месторождения Добровольное (АО «Далур»).

2. Двухстадийная технология нейтрализации нитратно-сернокислого десорбата аммиаком и растворами углеаммонийной соли позволяет получать химконцентрат с содержанием урана не менее 67 %, влажностью не более 1,65 %, удовлетворяющему по примесному составу требованиям международного стандарта ASTM C967-13, и высоким значением насыпной плотности. Технология внедрена в действующий производственный цикл АО «Далур».

 Метод нейтрализации нитратно-сернокислых десорбатов аммиаком позволяет получать концентрат с массовой долей урана не менее 71 %, с содержанием элементов, не превышающим лимитов стандарта ASTM C967-13. Технология внедрена на действующем производстве АО «Далур».

Методология и методы исследования

Для интенсификации процесса перемешивания при исследовании сорбционных процессов в статическом режиме использовали лабораторный шейкер IKA KS 3000 i control (IKA, Германия). Фильтрация растворов при изучении процессов сорбции и десорбции в динамическом режиме осуществляли при помощи перистальтического многоканального насоса IPC Ismatec (Германия) и автоматического коллектора фракций LAMBDA OMNICOLL (Швейцария). Содержание элементов в продуктивных и возвратных растворах, товарном десорбате, маточных растворах осаждения и концентратах урана определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2100 DV (Perkin Elmer, США) и методом масспектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборах ELAN 9000 и NexIon 350 X (Perkin Elmer, США). Рентгенофазовый анализ урановых концентратов проводили при помощи дифрактометра STOE STADI P (STOE, Germany). Для идентификации фаз использовали базу данных порошковой рентгеновской дифракции ICDD PDF-2 [7]. Массовую долю каждой фазы в образце концентрата определяли методом Ритвельда. Гранулометрический состав образцов суспензий и порошков высушенных концентратов определяли методом лазерной дифракции по ГОСТ Р 8.777 - 2011 на приборе ANALYSETTE 22 NanoTec plus (Fritch, Германия) [8]. Форму частиц концентратов исследовали при помощи инвертированного оптического микроскопа Olympus GX-51 (Япония) с использованием программного обеспечения SIAMS Photolab. Микроструктуру порошков концентратов изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM 6490 LV (Япония). Удельную поверхность порошков концентратов измеряли при помощи автоматического анализатора NOVA 1200e (Quantachrome, США) методом БЭТ. ИК-спектры образцов концентратов получали на спектрометре VERTEX 70 (Bruker, Германия). Термогравиметрический анализ проводили на приборе Mettler Toledo TGA/SDTA 851 е (Швейцария), обработку результатов вели при помощи программного обеспечения STAR^e SW 9.10.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования сорбции урана ионитами из сульфатно-хлоридных растворов и обоснование выбора ионита для разработки схемы извлечения урана из хлоридсодержащих сернокислых продуктивных растворов.

2. Обоснование выбора эффективной схемы десорбции урана из фазы насыщенных ионитов.

3. Результаты исследования процесса осаждения урана из нитратно-сернокислых десорбатов комбинированным методом: на первой стадии – аммиаком, на второй стадии растворами углеаммонийной соли.

4. Результаты исследований процесса нейтрализации нитратно-сернокислых десорбатов аммиаком для получения готового продукта, соответствующего требованиям ASTM C967-13. 5. Принципиальная технологическая схема сорбционного извлечения урана из сульфатно-хлоридных продуктивных растворов скважинного подземного выщелачивания и получения уранового концентрата, удовлетворяющего требованиям ASTM C 967-13.

6. Результаты опытно-промышленных испытаний (ОПИ) технологии получения концентрата урана при нейтрализации нитратно-сернокислого десорбата аммиаком и комбинированным способом.

Степень достоверности и апробация результатов

Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами опытно-промышленных испытаний, что указывает на высокую степень их достоверности. Аппаратурное оформление исследуемых процессов включало в себя новое современное оборудование, методики проведения экспериментов соответствуют требованиям ГОСТ. Результаты анализа элементного состава проб получали по аттестованным методикам аккредитованной аналитической лаборатории УрФУ, а также аккредитованной лаборатории АО «Далур».

Результаты работы представлены в форме устных и стендовых докладов на конференциях: VIII Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы урановой промышленности» (3-5 августа 2017 г., г. Астана, Республика Казахстан); XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова (25-27 апреля 2018 г., г. Екатеринбург) – награждена дипломом за лучший стендовый доклад; Пятой Международной молодежной конференции «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018», посвященной памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортова (14-18 мая 2018 г., г. Екатеринбург); Седьмой Международной конференции International Conference on Ion Exchange (ICIE) 2018 (10-13 сентября 2018 г., г. Джокьякарта, Индонезия).

Технологии осаждения урана комбинированным способом и нейтрализации товарного регенерата аммиаком испытаны в отделении осаждения и затарки ГП на УППР АО «Далур» и внедрены в производство.

Личный вклад автора

Сбор и систематизация теоретических сведений, проведение экспериментов, обработка аналитических данных и расчеты выполнены лично автором. Обсуждения результатов исследований, а также опытно-промышленные испытания на АО «Далур», осуществлялись под руководством профессора, д.т.н. А. Л. Смирнова.

Публикации

По результатам исследований, проведенных в рамках данной работы, опубликовано 10 научных работ: 3 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science; 1 патент РФ на изобретение; 6 работ в сборниках тезисов докладов конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация включает в себя список обозначений и сокращений, введение, литературный обзор, методики исследования, основную часть, состоящую из трех разделов, заключение, список литературы и три приложения. Диссертация представлена на 177 листах, включает 56 рисунков, 34 таблицы, 2 приложения.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Мировой опыт выщелачивания урановых руд

До недавнего времени разработка большей части урановых месторождений велась традиционным способом: в 2001 году подземный способ обеспечивал 45 % мировой добычи урана, открытым способом извлекалось из недр 27 % металла. Доля скважинного подземного выщелачивания в мировой практике, как метода отработки урановорудных месторождений, была относительно невелика и составляла лишь 19 % [9]. Несмотря на прогнозируемый незначительный рост объемов добычи урана методом СПВ, к 2010 году данный способ стал основным, и его доля в мировой практике к 2015 году возросла до 50% [3].

Метод скважинного подземного выщелачивания обладает рядом очевидных преимуществ по сравнению с традиционными методами разработки месторождений. Во-первых, метод СПВ благодаря отсутствию необходимости разработки поверхности и строительства хвостохранилищ, снижению объема горных выработок, минимизирует негативное влияние на окружающую среду [10-12]. Во-вторых, реализация данного метода исключает такие стадии, как транспортирование руды, дробление и обогащение, что значительно упрощает технологическую цепочку получения уранового концентрата. В-третьих, оборот производственных растворов позволяет экономить средства на закупку реагентов и снизить себестоимость продукции. В-четверых, возможность практически полной автоматизации процесса повышает производительность предприятия. На предприятиях, добывающих урана методом СПВ, значительно улучшены и условия труда [13].

Мировыми лидерами по добыче урана являются Республика Казахстан, Канада, Австралия, Российская Федерация, Нигер, Намибия [3, 14 - 19]. Причем скважинное подземное выщелачивание широко применяется на предприятиях Казахстана, России и Австралии. Также метод распространен в США, Китае, Индии [20-24]. Канада отдает предпочтения традиционному шахтному способу добычи урана, местами сочетая его с подземным выщелачиванием замаганизированной в выработке руды. Такие же методы при отработке урановых месторождений применяют и в странах Средней Азии – Узбекистане, Таджикистане, Киргизии [25-27]. Страны Африки разрабатывают урановые месторождения открытым способом.

Применение метода скважинного подземного выщелачивания возможно при соответствии месторождения ряду требований: обводненность и высокая проницаемость рудовмещающего пласта, отсутствие в составе пород реагентоемких минералов, высокая растворимость урана в выщелачивающих растворах [13]. Состав урановых руд, а также гидрогеологические условия залегания рудного тела определяют и выбор реагентной схемы для проведения СПВ. Традиционно применяется сернокислотный и карбонатные методы выщелачивания урана из руд.

Добыча урана методом скважинного подземного выщелачивания из бранниерита UTi₂O₆ при обычных условиях невозможна из-за нахождения урана в восстановленной труднорастворимой форме. Кроме того, выщелачивание сопровождается осаждением слоя диоксида титана, приводящему к пассивации урана. Максимальная степень извлечения урана из данного вида сырья составляет лишь 80 %, концентрацию серной кислоты в выщелачивающем растворе при этом необходимо повышать до 150 г/дм³, температуру процесса поддерживать на уровне 95 $^{\circ}$ C. Также для перевода урана в растворимую форму U (VI) необходимо введение окислителя, например, сульфата железа. Эффективное ведение процесса обеспечивается при содержании Fe (III) в выщелачивающем растворе 12 г/дм³ [28].

Сернокислотная схема выщелачивания применима для отработки месторождения типа песчаника бассейна Или (Китай), в котором уран связан с карбонатными минералами, такими как доломит и родохрозит, оксидами железа и марганца, а также органическими сульфидными веществами. При увеличении концентрации серной кислоты в выщелачивающем растворе от 10 до 30 г/дм³ степень извлечения урана в жидкую фазу увеличивается от 71,86 до 85,80 % [29].

Фосфатные руды, используемые для производства удобрений, на примере апатитов месторождения Уро (Судан), содержат небольшое количество урана. Вскрытие таких руд ведут 98 % серной кислотой и температуре 80 – 85°С. Нерастворимые органические соединения и гуминовые кислоты удаляют из продуктивного раствора посредством адсорбции на активированном угле. Добавление 30% раствора пероксида водорода до достижения значения ОВП равному 490 мВ способствует окислению U(IV) до U(VI). Дальнейшее извлечение урана из маточника выщелачивания осуществляется экстракцией раствором ТБФ в керосине [30].

Высоко эффективно выщелачивание серной кислотой уранинита. При этом в качестве окислителя возможно использование сульфата железа (III). Экспериментальные исследования процесса выщелачивания на месторождениях Южной Африки показывают, что применение $Fe_2(SO_4)_3$ позволяет увеличить степень извлечения урана в жидкую фазу до 93 % по сравнению с 80 %, которые обеспечивает применение в качестве окислителя диоксида марганца. При этом значения pH не должно превышать 2,0 для предотвращения осаждения гидроксида железа. По данным экспериментов добавление сульфата железа при выщелачивании настурана месторождения Набарлек (Австралия) позволяет снизить расход серной кислоты на 20 – 40 % [31].

Использование сернокислотной схемы выщелачивания нецелесообразно для отработки месторождений с высоким содержанием карбонатов по причине их повышенной кислотоемкости. Селективное извлечение урана из твердой фазы в данном случае возможно при использовании в качестве выщелачивающего агента смеси карбоната натрия, гидроксида натрия и пероксида водорода. Данный метод используется при выщелачивании урана из Египетских монацитов [32].

Согласно результатам лабораторных исследований процесса извлечения урана из песчаников месторождения Triassic Peribaltic (Польша), в которых

17

уран представлен в виде залежей настурана и коффинита, сорбирован иллитом и ассоциирован с кварцем, пиритом и карбонатами в результате процессов инфильтрации, выщелачивание целесообразнее вести при использовании щелочных выщелачивающих агентов. При ведении процесса 10% раствором серной кислоты или хлорной кислоты степень извлечения урана в жидкую фазу варьируется от 71 до 100 %. При этом в продуктивный раствор переходит значительная часть примесных элементов: Th, Cu, Co, La, V, Yb, Fe. Оптимальная температура процесса составляет 60 0 C. Выщелачивание смесью карбоната и бикарбоната натрия в присутствии перманганата калия в качестве окислителя обеспечивает степень извлечения урана из твердой фазы, равную 80 %. А при использовании в качестве выщелачивающего агента смесь карбоната натрия (18 %) и гидроксида натрия (8 %) с добавлением пероксида водорода уран практически на 100 % переходит в фазу раствора. При этом из примесей совместно с ураном извлекается лишь ванадий [33].

Карбонатная схема выщелачивания применяется и в Индии (рудник Tummalapalle). По данным анализа минералогического состава руды, содержание в ней карбонатов составляет 83,2 %. Поэтому выщелачивание урана ведут раствором карбоната натрия [34].

На месторождение Tahaggart (Алжир) выщелачивание урана ведется из фосфатных минералов - отенита и торбернита, в которых уран находится преимущественно в форме U (VI). Расход карбоната натрия при этом составляет 0,08 г/г руды [35].

Также карбонатная схема применима для выщелачивания уран-ванадиевых руд - карнотитов. По результатам исследований выщелачивания Австралийских карнотитовых руд, содержащих сульфидные минералы, гипс, а также большое количество кальцита, эффективным реагентом для извлечения урана является смесь карбоната и бикарбоната натрия [36].

На Далматовском месторождении, разрабатываемом АО «Далур», урановая минерализация представлена коффинитом и настураном, что обусловливает применение сернокислотной схемы СПВ. Однако, здесь применение разбавленных растворов серной кислоты затруднительно вследствие экранирования урановорудных залежей каолинитами и высокой степенью восстановленности руд. Поэтому концентрацию серной кислоты в ВР на стадии активного выщелачивания поддерживают на уровне 6 – 7 г/дм³. Для окисления железа (III) до железа (II) и перевода урана из труднорастворимой формы U(IV) в форму U(VI) используют нитрит натрия. По данным мониторинга работы добычного комплекса AO «Далур», эффективность сернокислотного выщелачивания, а значит, и содержание урана в продуктивных растворах зависит от содержания окислителя в ВР [37]. Концентрация NaNO₂ в выщелачивающем растворе 100 – 120 г/дм³ на стадии активного выщелачивания достаточна для поддержания окислитено-восстановительного потенциала на необходимом уровне не менее + 400 мВ. На выходе из откачных скважин продуктивные растворы содержат 20 – 25 мг/дм³ урана, 4 – 5 г/дм³ серной кислоты. При этом значение рН продуктивного раствора составляет 1,5 – 1,7 [38 - 39].

Урановая минерализация месторождения Добровольное также представлена настураном и коффинитом. Поэтому для разработки методом СПВ вновь вводимого в эксплуатацию месторождения будет также применяться сернокислотная схема выщелачивания.

1.2 Способы переработки сернокислых продуктивных растворов

В настоящее время разработано большое количество методов переработки продуктивных растворов.

Извлечение урана из сернокислых продуктивных растворов возможно экстракционным методом [40]. В работе [41] извлечение урана из ПР, содержащего 202 мг/дм³ UO₂²⁺, 60 мг/дм³ SO₄²⁻, осуществляется с использованием в качестве экстрагента три-н-октиламина (TOA), растворенного в ксилоле. Степень извлечения урана из водной фазы увеличивается с ростом содержания ТОА в органической фазе и достигает 97 % при использовании 10% раствора ТОА в ксилоле. Время контакта фаз при этом составляет 10 мин при соотношении органической и водной фаз O:B=1:1. Реэкстракцию проводят 5 % раствором карбоната натрия при фазовом соотношении O:B=2:1, времени контакта фаз 15 мин. При этом уран практически на 100 % извлекается из органической фазы.

В [42] сообщается, что возможно извлечение урана из сернокислых растворов фосфорсодержащими экстагентами, например, синергетной смесью 2этилгексил фосфоновой кислоты моно-2-етилгексилового эфира (торговое название PC 88A) и три-н-октил-фосфин оксида (ТОФО) в циклогексане. При экстракции урана из ПР, содержащих 0,0021 моль/дм³ урана и 1,04 моль/дм³ сульфат-ионов, смесью ди-2-этилгексил фосфорной кислоты и ТОФО, степень извлечения урана возрастает с увеличением содержания обоих экстрагентов в органической фазе, и заметно снижается при возрастании концентрации серной кислоты в исходном растворе, что указывает на катионообменный механизм экстракции урана.

На производстве переработка урансодержащих продуктивных растворов методом жидкостной экстракции нецелесообразна.

Опубликовано большое количество работ, посвященных биосорбции урана [43-44]. Бактерии Bacillus vallismortis и Bacillus mojavensis на матрице Amberlite-XAD-4 на 57,5 % извлекают уран из водной фазы при pH 2,0. При увеличении pH до 5,0 степень извлечения урана возрастает до 98,4 %. Элюирование урана ведут 0,1% раствором хлорида натрия, степень извлечения урана из фазы насыщенного сорбента составляет 95,3 % [43].

В качестве эффективного сорбента для урана возможно применение тетрафенилимидодифосфината. Максимальная степень извлечения урана в твердую фазу составляет 99,86 % и достигается при pH 4,5. Важное преимущество метода состоит в том, что наличие примесей Zn, Mn, Cu, Fe, Ni, Ba почти не влияет на сорбцию урана [45].

Перспективно использование хелатных смол в технологии урана для извлечения из сернокислых растворов. В работе [46] приведены результаты исследования сорбции урана хелатными сорбентами марки CheIR с различными функциональными группировками. Смолы с би-пиколиламиновыми функциональными групппировками позволяют на 90 % извлекать уран из растворов с концентрацией серной кислоты 0,1 моль/дм³ (pH 1,0) и дают возможность отделить урана от тория и РЗЭ. Аминофосфоновые смолы также эффективно сорбируют уран, однако вместе с ним извлекается значительная часть Th и РЗЭ. Сорбенты с иминодиацетатными функциональными группировками позволяют на 90% извлечь уран и торий из раствора с содержанием серной кислоты 0,005 г/дм³ (pH 2), сорбция РЗЭ при этом минимальна. Применение твердых экстрагентов, импрегнированных фосфорорганическими кислотами, также перспективно для извлечения урана из сернокислых растворов. Однако наряду с высокой емкостью по урану, ТВЭКС экстрагирует из раствора до 50 % тория [46].

Разработаны современные сорбционные материалы, позволяющие извлекать уран как из сернокислых, так и из карбонатных растворов, - анионообменные волокна. Например, полифункциональный анионообменник марки FIBAN A-6 содержит в качестве функциональных групп третичные амины и четвертичные аммониевые основания и дает возможность на 97,0 – 99,5 % извлекать уран из разбавленных сульфатных (pH 2,0) и карбонатных растворов (pH 8,0). Регенерация ионита осуществляется 1 М раствором хлорида натрия, степень отмывки урана при этом составляет 65-82 % [47].

Несмотря на широкое разнообразие ионообменных материалов, традиционным методом извлечения урана из растворов СПВ является анионный обмен. Концентрация серной кислоты в продуктивных растворах составляет 4 – 5 г/дм³, что соответствует значению pH 1,5 – 1,6. При этих условиях уран находится в растворе в форме комплексов UO₂SO₄, UO₂(SO₄)₂^{2–} и UO₂(SO₄)₃^{4–} (константы устойчивости равны 64.6, 316 и 5012 соответственно) [48].

Извлечение урана из сернокислых продуктивных растворов возможно слабоосновными анионообменными смолами [49-50]. Авторами работы [51] синтезирован ряд ионитов со следующими функциональными группировками: Ps-EDA - этилендиаминовая, Ps-DETA – диэтилентриаминовая, и Ps-PEHA -

21

пентаэтиленгексаминовая. При извлечении из сернокислых растворов при pH 2,0 емкость ионитов по урану составила 172,73; 197,30 и 256,21 мг/г соответственно, что сравнимо со значением емкости слабоосновного анионита промышленной марки Purolite S985 (269,50 мгU/г).

Слабоосновная хелатная смола марки Dowex M4195 с би-пиколиламиновыми функциональными группировками практически полностью извлекает уран из сернокислого раствора при pH 1,47. Также в значительной степени извлекаются в фазу ионита примеси: медь, никель, железо и торий. Алюминий при этом не сорбируется. Увеличение концентрации сульфат-ионов в исходном растворе подавляет сорбцию урана и тория. Однако, степень извлечения железа при этом возрастает [52].

Несмотря на высокую эффективность, слабоосновные аниониты в производственной практике для переработки растворов СПВ применяются редко – повсеместно используются сильноосновные аниониты.

Авторы [48] исследовали сорбцию урана из сернокислых ПР сильноосновным анионитом марки Dowex 1 с различной степенью сшивки (X4, X8 и X10). Извлечение вели из растворов выщелачивания с концентрацией серной кислоты 0,1 моль/дм³ и содержанием UO²⁺ - иона 20 мг/дм³. Наиболее эффективным в данных условиях является анионит Dowex 1X10 – по результатам эксперимента в динамическом режиме значение емкости для данного образца составила 20 мг U/кг сухого сорбента, тогда как для Dowex 1X4 и Dowex 1X8 значения емкостей не превышали 7 и 5 мг U/кг соответственно. Метод позволяет, наряду с ураном, на 99% извлекать из ПР лантаниды. Элюирование из фазы насыщенного анионита проводится раствором серной кислоты с концентрацией 1 моль/дм³. Для десорбции лантанидов используют раствор азотной кислоты 5 моль/дм³.

Несмотря на широкое разнообразие коммерческих марок сорбентов, ведутся многочисленные работы по синтезу новых анионообменников. Так авторы [53] синтезировали сильноосновный анионит, предназначенный для се-

22

лективного извлечения урана и тория из растворов, в котором функциональными группировками служат первичные амины. Эффективность применения сорбента доказана сравнением с коммерческим ионитом CYBER CRX 250 – сорбционные характеристики обоих образцов близки по значению.

Работа [54] посвящена синтезу сильноосновных анионитов хлорметилированием с последующим введением пиридина, триметиламина и диэтанол амина. По значениям сорбционных характеристик исследуемые иониты при извлечении урана из раствора состава (г/дм³): U 40–1000; Fe²⁺ 0,371; Fe³⁺ 0,136; SiO₂ 0,3; Cl⁻ – 2; NO₃⁻ - 0,6; SO₄²⁻ и pH = 1,87 – превосходят коммерческие анионнобменники. Например, при начальной концентрации урана в ПР 40 мг/дм³ содержание урана в синтезированных образцах составило 20,0 – 20,8 г/дм³, тогда как для ионитов марок Purolite PFA460, Purolite PFA600 емкость составляет 15,3 и 12,0 г U/дм³, а для Ambersep 920U всего лишь 9,2 г U/дм³. Регенерацию насыщенного ионита осуществляют смешанным раствором NH₄NO₃ (100 г/дм³) + H₂SO₄ (10 г/дм³). Остаточная емкость при этом не превышает 0,7 г/дм³.

Сильноосновные анионообменники широко используются для переработки сернокислых ПР СПВ в Китае [55-58]. Извлечение урана анионитом D1 ведут из растворов с pH 1,62 состава, мг/дм³: U – 22; Ca²⁺ - 465; Mg²⁺ - 413; Fe²⁺ - 480; Al³⁺ - 277; SO₄²⁻ - 8453; Cl⁻ - 488. Насыщение смолы достигается при пропускании 600 колоночных объемов продуктивного раствора, значение полной динамической обменной емкости составило 11-15 мгU/см³. Регенерация анионита осуществляется раствором хлорида натрия (90 г/дм³), подкисленным серной кислотой (5 г/дм³). Степень извлечения урана при пропускании 9 колоночных объемов элюирующего раствора составила 97% [59].

Авторы [60] использовали для извлечения урана из продуктивных растворов сернокислотного выщелачивания сильноосновный анионит марки Amberlite IRA 400 с четвертичными аммониевыми основаниями в качестве функциональных группировок. При концентрации урана в исходном растворе, равной 1 г/дм³, и pH 1,5 значение ПДОЕ составило 62,7 гU/дм³ ионита. При варьировании pH исходного раствора в диапазоне от 0,5 до 2,0 наблюдалось увеличение емкости сорбента. В качестве элюента возможно использование 1 М раствора серной кислоты (с целью дальнейшего экстракционного извлечения третичными аминами).

Известны работы по сорбции урана из сернокислых растворов среднеосновными анионитами [49]. Так емкость по урану ионита ЭДЭ-10П возрастает с увеличением pH исходного раствора (максимальная сорбируемость урана составила 575 мг/г, получена при pH 4,0) и снижается при повышении концентрации серной кислоты вследствие конкурентного влияния сульфат-ионов. Также при содержании серной кислоты в исходном растворе более 2 н возможно отделение урана от железа (III). Уран при этом переходит в фазу смолы, железо остается в фазе раствора [61].

Эффективно извлечение урана из сернокислых продуктивных растворов проходит на сильноосновных анионитах коммерческих марок Lewatit K 6367, Purolite A 600, Purolite A 500U, Ambersep 920U [62]. Также в настоящее время российскими учеными активно ведутся работы по синтезу образцов отечественных ионитов, способных конкурировать с импортными марками смол. Так разработан сильноосновный анионит Россион-25 с четвертичными аммониевыми основания в качестве функциональных группировок. При сорбции урана из модельного продуктивного раствора СПВ состава, г/дм³: U – 0,05; Fe – 1,3; Al – 2,0; Ca – 0,15; Mg – 0,07; Si – 0,05 и pH 1,75 - емкость синтезированного анионита составила 61,7 мгU/г (или 27,6 мгU/см³) и превосходит соответствующие значения для коммерческих смол Purolite A 500U (58,9 мгU/г), Ambersep 920U (58,5 мгU/г) [63].

Еще советскими учеными было доказано, что иониты, содержащие гетероциклические основания в качестве ионогенных группировок, обладают высокой емкостью по урану. Наибольшими значениями емкости при извлечении урана из сернокислых растворов в диапазоне pH 1,5 – 4,0 обладал образец ионита марки AB-18-8п с пиридиновыми функциональными группами [63]. В настоящее время на урандобывающих предприятиях Российской Федерации сорбционную переработку сернокислых ПР СПВ осуществляют с использованием сильноосновного ионита с бензил-пиридиниевыми ионогенные группами [64-67]. Концентрация урана в продуктивных растворах, поступающих на сорбционную переработку, составляет 18-25 мг/дм³, концентрация серной кислоты 4-5 г/дм³, pH 1,5-1,6. Значение ПДОЕ ионита при этом составляет 36 - 38 кг U/м³ смолы. Десорбцию урана осуществляют раствором нитрата аммония с добавлением серной кислоты. Концентрация урана в товарном десорбате составляет при этом 20-28 г/дм³.

1.3 Десорбция урана из фазы насыщенного ионита

Десорбция урана осуществляется за счет химической реакции обмена ионов реагента-вытеснителя и сульфатных комплексов уранила, связанными с функциональными группировками в фазе насыщенного ионита сорбента. Десорбция, как правило, проводится при фильтрации десорбирующего раствора в направлении, противоположном движению смолы, в результате чего увеличивается движущая сила процесса, снижается время контакта фаз, сокращается расход реагентов.

На практике применяется несколько схем десорбции урана, в которых в качестве вытеснителя чаще применяются нитрат, хлорид и карбонат-ионы, реже – сульфат-ионы [68-69].

Представителями ФГУП «ВНИИХТ» запатентована технология извлечения урана из сернокислых растворов и пульп. Сорбция урана осуществляется на слабоосновных анионитах промышленных марок Purolite A100, ВП-1п, AM-3, AM-7. Емкость ионитов по урану составляет, кг/дм³: Purolite A100 – 30; BП-1п – 30; AM-3 – 40; AM-7-45. Десорбция ведется 5% раствором карбоната натрия. Остаточная емкость смолы после десорбции составляет 0,008-0,034 кг U/дм³. Содержание урана в десорбате (pH 7,2) равно 20 г/дм³. В процессе десорбции ионит переходит в OH⁻-форму, поэтому, необходимо перевести смолу в рабочую SO_4^{2-} форму, обработав раствором серной кислоты, прежде, чем направить на следующий цикл сорбции. В качестве десорбента можно использовать и карбонат аммония [70].

Карбонатная схема десорбции урана ранее применялась на отечественных предприятиях. Десорбцию урана из фазы насыщенного ионита осуществляли раствором УАС (смесь карбоната и бикарбоната аммония) в две стадии с предварительным переводом смолы в карбонатную форму. На первой ступени десорбция ведется менее концентрированным раствором УАС. На второй стадии процесса концентрацию УАС в десорбирующем растворе увеличивают. В данном случае готовым продуктом является аммонийуранилтрикарбонат, кристаллы которого осаждаются из товарного регенерата по ходу его остывания [71].

Также в качестве десорбента возможно использование смешанных карбонатно-хлоридных растворов. Авторы [72] осуществляли десорбцию урана из фазы насыщенного сильноосновного ионита гелевой структуры Purolite PFA600 раствором хлорида натрия (2 моль/дм³) с добавлением карбоната натрия (0,15 моль/дм³). Полная динамическая обменная емкость ионита составила 41,6 кг U/дм³. Емкость ионита по завершению процесса десорбции снизилась до 0,5 кг U/дм³. Таким образом, при пропускании через слой ионита десорбирующего раствора в объеме, равном 5 объемам смолы, степень десорбции урана составила 99,2 %, что указывает на высокую эффективность карбонатно-хлоридной схемы десорбции.

В работе [73] уран десорбировали смешанным раствором хлорида натрия (100 г/дм³) и карбоната натрия (10 г/дм³). Исследования вели с использованием сильноосновных анионитов промышленных марок Purolite A600U/3472 и PM 611, для которых значение ПДОЕ по урану составило 30,36 мг/г и 25,64 мг/г соответственно. Использование хлоридно-карбонатного раствора позволяет на 99% извлечь уран из фазы насыщенного ионита при пропускании 7 колоночных объемов элюента. Обработка сорбционной колонки в

ходе десорбции ультразвуком способствует интенсификации процесса и сокращению количества пропущенного десорбирующего раствора до 3 колоночных объемов.

Авторами [74] описан процесс извлечения урана из минерализованных вод ионитами марок Purolite A-400 и Purolite A-560. По результатам экспериментов в статическом режиме, для десорбции урана возможно использование раствора хлорида натрия с концентрацией 1 моль/дм³ - проведение процесса в две ступени обеспечивает степень десорбции урана 70-86 %. При ведении процесса в динамическом режиме, 50 см³ раствора хлорида натрия пропускают через колонку, загруженную 3 см³ насыщенного ионита Purolite A-560. Степень десорбции урана составила при этом 75 %. Проведение повторной обработки ионита тем же количеством десорбирующего раствора позволяет увеличить степень извлечения урана до 93 %.

В работе [75] сорбцию вели сильноосновным ионитом макропористой структуры Amberlite IRA 93 из растворов с концентрацией урана 10 мг/дм³, содержанием сульфат-ионов 1,3 г/дм³, pH 2,6 и ОВП 678 мВ. Емкость ионита составила 14,7 г U/дм³, 35,8 г Fe/дм³ и 50,8 г SO₄²⁻/дм³. Десорбцию осуществляли раствором хлорида натрия с концентрацией 0,5 – 4,0 моль/ дм³, с добавлением 0,05 моль/дм³ серной кислоты. Увеличение концентрации хлорида натрия от 0,5 до 1,5 моль/дм³ способствует повышению эффективности извлечения урана их фазы ионита. Применение более концентрированных растворов NaCl снижает степень десорбции урана из-за образования анионных комплексов [UOClO₄]²⁻, которые сорбируются ионитом. При пропускании 7 колоночных объемов 1,5 моль/дм³ раствора хлорида натрия степень извлечения урана из фазы насыщенного ионита Amberlite IRA 93 составила 98 %.

Проведены исследования по извлечению урана из производственных растворов АО «НАК «Казатомпром» хелатным ионитом S 500 и среднеосновным анионитом ЭДЭ-10 П. При сорбции из раствора с концентрацией урана 47 мг/дм³, железа – 420 мг/дм³ и рН 2,2 значения емкости ионитов S 500 и ЭДЭ-

10П составили 74,6 и 80,7 мг U/г соответственно. По результатам эксперимента в статическом режиме, применение в качестве десорбента раствора хлорида натрия с концентрацией 0,8 моль/дм³ обеспечивает степень извлечения урана 92 % из фазы ионита S 500 и 96 % из фазы анионита ЭДЭ-10П. Увеличение концентрации NaCl в десорбирующем растворе приводит к повышению степени десорбции урана до 99 % для обоих смол. Однако, результаты испытаний в динамическом режиме указывают на недостаточную эффективность регенерации раствором хлорида натрия [76].

В настоящее время в технологии урана для десорбции в качестве вытеснителя предпочтение отдается нитрат-иону. При извлечении урана из раствора сернокислотного выщелачивания с pH 2,0, содержащего 250 мг U/дм³, емкость сильноосновного анионита Ambersep 920U составила 58 мг U/г. В качестве элюентов использовали растворы серной, соляной и азотной кислот, концентрации варьировали в диапазоне 0,1 - 2,0 моль/дм³. Повышение концентрации кислоты в десорбирующем растворе способствовало увеличению степени извлечения металла. Уран на 99 % вымывался из фазы насыщенного ионита растворами серной и соляной кислот с концентрацией 1 моль/дм³ и азотной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм³. За 25 циклов сорбции-десорбции степень извлечения урана из фазы насыщенного ионита Ambersep 920U при его регенерации 0,5 моль/дм³ раствором азотной кислоты степень извлечения урана снизилась с 99 до 90,2 %, что указывает на высокую эффективность элюирования нитрат-содержащим агентом [77].

На действующих урановых предприятиях в качестве нитратсодержащего десорбента используют раствор нитрата аммония [78]. Для десорбции урана из фазы насыщенного сильноосновного ионита эффективно применение смешанных растворов аммиачной селитры и минеральной кислоты, например, NH₄NO₃ (1 моль/дм³) + HNO₃ (0,1 моль/дм³) или NH₄NO₃ (100 г/дм³) + H₂SO₄ (10 г/дм³) [79-80]. Добавление минеральной кислоты снижает pH товарного десорбата и препятствует выпадению урана в осадок. Процесс десорбции урана из фазы гелевого ионита АМП смешанными нитратно-сульфатными растворами подробно рассмотрен в работе [81]. В качестве десорбентов используются растворы $100 \text{ г/дм}^3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 10 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ и $150 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Максимальная концентрация урана в нитратно-сернокислом десорбате равна $10,5 - 11 \text{ г/дм}^3$, процесс ведется при комнатной температуре. Предварительная промывка 3% раствором серной кислоты позволяет на 60% снизить содержание железа в фазе ионита. В итоге, концентрация железа в ТД не превышает 20 мг/дм³. Использование раствора серной кислоты также позволяет получать высококонцентрированный десорбат, но лишь при ведении процесса десорбции горячим (55 °C) раствором.

1.4 Извлечение урана из хлоридсодержащих растворов

Извлечение урана из смешанных хлоридно-сульфатных растворов возможно методом жидкостной экстракции. В работе [82] экстракция урана осуществлялась 0,1 моль/дм³ раствором Суапех 272 (ди-(2,4,4-триметилфенил)фосфиновая кислота) в керосине Shellsol 2046 в качестве разбавителя. Состав исходного раствора, г/дм³: U – 1; Fe (III) – 2; Cl⁻ - 20. Содержание серной кислоты составило 0,5 моль/дм³, pH раствора 1,75. Уран извлекается Суапех 272 по катионообменному механизму в виде ионов уранила. Степень извлечения урана за три ступени экстракции составила 99 %. Концентрация урана в экстрагенте составила 9 г/дм³, при этом содержание железа в органической фазе значительно ниже – 0,2 г/дм³. Реэкстракция урана осуществляется 4 моль/дм³ раствором серной кислоты в 5 ступеней.

Извлечение урана из сернокислых хлоридсодержащих растворов также возможно смесью 3,5 % Alamine 336 и 3,5 % Ди-2-ЭГФК и керосина Shellsol 2046. Исходный раствор содержит 0,75 г/дм³ U (VI), 20 и 80 г/дм³ Cl⁻ и 51 г/дм³ SO₄²⁻, pH 1,2. Использование индивидуального раствора 5 % Alamine 336 + 2 % изодеканол для извлечения урана не эффективно для всех исследуемых концентраций хлорид-ионов. Извлечения железа (III) смесью Alamine 336 и Ди-2-ЭГФК подавляется за счет присутствия большого количества сульфат-иона в исходном растворе, который способствует вымыванию железа из органической фазы в процессе экстракции. Реэкстракцию урана возможно проводить 5 – 8 моль/дм³ раствором серной кислоты, а также 1 моль/дм³ раствором карбоната натрия. Во избежание образования третьей фазы при карбонатной реэкстракции возможно модифицирование экстрагента путем введения незначительного количества три-бутил фосфата (ТБФ) или три-октил-фосфин оксида (ТОФО) [82].

При исследовании сорбции урана из солянокислых растворов с применением анионитов AB-17, ЭДЭ-10 П, AB-16 и AH-2Ф повышение концентрации соляной кислоты в растворе до 2 моль/дм³ приводит к увеличению сорбируемости урана. При концентрации соляной кислоты 8 моль/дм³ сорбируемость составила свыше 2 ммоль UO_2^{2+}/Γ смолы. Однако, значения динамической обменной емкости для всех исследуемых анионитов при содержании соляной кислоты в исходном растворе менее 8 н, близки к нулю, что не дает возможности эффективно извлекать уран из хлоридных растворов, а также отделять его от ряда примесей [83].

В качестве ионообменных материалов для извлечения урана из сульфатно-хлоридных растворов используют слабоосновные иониты, например, Dowex M4195 с би-(пиколил)аминовыми функциональными группировками. В диапазоне pH 0-2 исследуемый ионит практически не извлекает алюминий, что позволяет успешно отделять уран от примеси. С увеличением pH раствора степень извлечения урана из раствора возрастает и приближается к 100 % при pH 1,0. Введение хлорид-ионов до концентрации 2 моль/дм³ (pH 1,57) подавляет сорбцию урана, однако при дальнейшем увеличении содержания Cl⁻ ионов в растворе до 4 моль/дм³степень извлечения урана возрастает до 64 %. Такой эффект обусловлен, во-первых, конкурентным влиянием хлорид-ионов на сорбцию сульфатных анионов уранила, во-вторых, сменой форм состояния урана в растворах. При низкой концентрации вклад Cl⁻ -ионов заключается, кроме конкурентной сорбции, еще и в образовании положительно заряженных комплексов состава [UO₂(H₂O)₄Cl]⁺, которые извлекаться ионитом не будут. Дальнейшее увеличение концентрации хлорид-ионов приводит к образованию отрицательно заряженных комплексов $[UO_2(H_2O)Cl_4]^{2-}$, которые сорбируются ионитом наряду с сульфатными комплексами уранила. Повышение содержания хлорид-ионов в исходном растворе также способствует увеличению степени извлечения железа (III) от 40 до 95 %. Авторами работы [84] показана высокая эффективность применения анионита Dowex M4195 для извлечения урана из сернокислых сред с повышенным содержанием хлорид-ионов, однако, отмечено, что при этом исследуемый сорбент сильноосновные аниониты по сорбционным свойствам не превосходит.

Австралийскими учеными для извлечения урана из растворов с содержанием хлорид-ионов 5-12 г/дм³ используются слабоосновные иониты. Десорбцию урана ведут раствором хлорида натрия, десорбаты обрабатывают нанофильтрацией с целью возвращения реагента впроизводственный цикл. Готовый продукт получают в виде пероксида урана. Сорбционное извлечение урана из растворов с концентрацией хлорид-ионов свыше 15 г/дм³ осуществляется посредством хелатных ионитов. Десорбцию ведут растворами серной кислоты, десорбаты также обрабатываются нанофильтрацией. Непосредственно перед нейтрализацией товарного десорбата необходима дополнительная очистка водной фазы от железа [85].

В работе [90] извлечение урана из сернокислых хлоридсодержащих растворов вели слабоосновным ионитом Dowex Monosphere 77 макропористой структуры с третичными аммониевыми основаниями в качестве функциональных группировок. Исходные растворы содержали 0,004 моль/дм³ – UO_2^{2+} ; 0,24 моль/дм³ - SO_4^{2-} ; 1-6 моль/дм³ Cl⁻; pH раствора 1,6. Степень извлечения урана из растворов с концентрацией хлорид-ионов 0 – 0,5 моль/дм³ степень извлечения урана в фазу ионита составила более 95 %. При увеличении содержания Cl⁻ до 2 моль/дм³ степень извлечения урана снизилась до 30 %. Дальнейшее повышение концентрации хлорид-ионов сопровождается увеличением степени сорбции урана, значение которой при 5,8 М моль Cl⁻/дм³ составило 70 %. По данным исследования в широком диапазоне концентраций хлорид-ионов уран сорбируется смолой в виде анионов различного состава. При 0-0,5 моль/дм³ Cl⁻ - ионов уран извлекается из раствора в виде сульфатного комплекса состава $[UO_2(SO_4)_2H_2O]^{2-}$; в диапазоне концентрации хлорид-ионов 1-2 моль/дм³ уран присутствует в растворе в виде смешанных сульфатно-хлоридных анионов уранила $[UO_2Cl(SO_4)_2 \cdot H_2O]^{-}$. При дальнейшем увеличении концентрации Cl⁻ до 5,8 моль/дм³ уран сорбируется в виде хлоридных комплексов $[UO_2Cl_4]^{2-}$. В данном процессе большое значение отводится электростатическому фактору. Двухзарядные комплексы эффективнее вытесняют хлорид-ион из фазы смолы. Также, несмотря на то, что третичные амины имеют большее сродство к однозарядным ионам уранила, сорбируется, предпочтительно хлорид-ион по причине большей плотности заряда [86].

1.5 Нейтрализация товарных десорбатов и получение концентрата урана

На урандобывающих заводах Индии (Uranium Corporation of India Limited) для десорбции урана применяется хлоридная схема. Осаждение концентрата урана аммиаком из хлоридсодержащих десорбатов считается нецелесообразным. Поэтому нейтрализацию товарных десорбатов ведут с использованием MgO/Mg(OH)₂ в качестве реагента-осадителя, готовый продукт получают в виде диураната магния. Однако, данная технология стала невостребованной по причине большого количества примесей в концентрате, а также реализация метода требовала разработки отдельной технологии переработки отходов, накапливаемых в большом количестве. В качестве альтернативной технологии разработан метод получения готового продукта в виде пероксида урана. Ведение процесса осаждения в течении 4 часов при температуре 26 °C и pH 3,5 позволяет получать концентрат с содержанием урана 98-99 %, в пересчете на закись-окись. Избыток пероксида водорода составляет 28,6 % относительно стехиометрии. Степень осаждения урана составила при этом 99,5 %. Значение pH осаждения корректируется водным раствором аммиака, но даже без введения аммиака степень осаждения урана достигает 90 %. По результатам сравнительного анализа, содержание урана в пероксиде составило 81,5 %, в пересчете на U₃O₈, в то время как соответствующие значения для диураната магния и аммония равны 75 % и 89,6 %. По содержанию металла полученный продукт уступает диуранату аммония по причине наличия двух молекул кристаллизационной воды, которые не удаляются в процессе сушки. Поэтому, обжиг пероксида урана при 600 ⁰C позволяет увеличить массовую долю металла до 99,5 % по U₃O₈. Также метод осаждения пероксида урана позволяет снизить в концентрате содержание таких примесей, как железо, бор, гадолиний, диспрозий, хром, натрий, по сравнению с диуранатом магния. Тем не менее, массовая доля кальция в готовом продукте выше, чем в диуранате аммония. Концентрат эффективно очищается от этой примеси в процессе последующей операции экстракционного аффинажа с применением ТБФ [80, 87, 88]. Осаждение урана из товарных регенератов в виде пероксида также используется и на предприятиях АО «НАК «Казатомпром» [76].

Концентраты урана возможно получать и в виде диураната натрия при использовании NaOH в качестве реагента-осадителя [80, 89]. Уран количественно осаждается при рН 6,0. Для полного осаждения урана процесс необходимо при рН 7,0-8,0. Степень осаждения урана при этом составляет 99,3 %. Ряд примесей соосаждается в виде гидроксидов вместе с ураном: железо (III), торий, алюминий, медь, хром. Кальций, магний, натрий и калий при этом остаются в водной фазе [90]. Остаточное содержание урана в маточном растворе составляет не превышает 14-18 мг/дм³. По данным РФА, концентрат урана представлен несколькими фазами, и основной является 2UO₃NH₃·3H₂O (91-92%). остальных Содержание фаз невелико И составляет ДЛЯ (Na)₅(H₂O)₁₂[(UO₂)₈(SO₄)₄O₅(OH)₃] - 6-7 %, и для (UO₂)₄O(OH)₆ ·5H₂O - 2-3%. Полученные осадки плохо фильтруются. Фильтрационные свойства суспензии улучшаются лишь при увеличении температуры осаждения до 80-90°С. Готовый продукт, полученный в результате нейтрализации товарного регенерата гидроксидом натрия, не удовлетворяет требованиям международного стандарта ASTM C967-13 по содержанию бора, магния и серы. Кроме того, массовая доля урана в концентрате составляет всего 56-58 % [91]. Гидроксид натрия в настоящее время в технологии получения урановых концентратов практически не используется по причине высокой стоимости [90].

На предприятиях Российской Федерации внедрена и успешно эксплуатируется карбонатная схема нейтрализации нитратно-сернокислых десорбатов. Товарный регенерат нейтрализуют раствором карбоната/бикарбоната аммония (УАС) до pH 6,7-7,0 [92]. Степень осаждения урана составляет 99,95 %. Метод позволяет получать хорошо фильтруемые осадки. Фазовый состав концентрата также представлен несколькими фазами: $2UO_3NH_3 \cdot 3H_2O$ (96-97 %) и (NH₄)₄(H₂O)[(UO₂)₂(SO₄)O₂]₂. Содержание урана в готовом продукте составляет 69-72 %, по примесному составу химконцентрат удовлетворяет требованиям международного стандарта ASTM С967-13 [91].

В настоящее время процесс осаждения урана аммиаком изучен довольно подробно [90, 92-101]. Авторы работы [80] описывают метод трехступенчатого осаждения нитратно-сернокислого десорбата аммиаком. На первой стадии десорбат нейтрализуют до pH 3,2, после чего реакционную смесь перемешивают в течение 1 часа. Затем реагент-осадитель добавляют до достижения pH peakционной пульпы 5,2. Время выдержки суспензии при перемешивании на второй стадии нейтрализации также составляет 1 час. Конечное pH осаждения составляет 7,2. Полученный осадок полиураната аммония затем фильтруют, промывают и сушат при температуре 150⁰ С. Содержание урана в готовом продукте составляет 69,7 %. Сообщается, что полученный концентрат удовлетворяет требованиям международного стандарта ASTM С967-08. Действительно, содержание в готовом продукте железа, кальция, ванадия, магния, кремния, мышьяка, молибдена, натрия и серы не превышает установленных стандартом лимитов. Однако, содержание остальных нормируемых примесей в данной работе не приводится.

Детально изучен метод осаждения урана из нитратно-сульфатных десорбатов аммиаком в работе [91]. В качестве реагента-осадителя использовали 5 % водный раствор аммиака. Процесс наиболее эффективно проводить при рН свыше 7,0 – остаточная концентрация урана в водной фазе не превышает 3 мг/дм³. Степень осаждения составляет 99,99 %. По данным РФА, готовый пронескольких фаз: $2UO_3$ ·NH₃·3H₂O (93-94%): дукт состоит ИЗ (UO₂)₄O(OH)₆·5H₂O (5–6 %) и (NH₄)₄(H₂O)[(UO₂)₂(SO₄)O₂]₂ (0,4–0,5 %). Полученные осадки мелкодисперсны, плохо фильтруются. Увеличение температуры процесса осаждения способствует укрупнению частиц осадка и улучшению фильтрационных свойств. Полученные концентраты характеризуются низким содержанием урана – всего 58 – 60 % и завышенным содержанием бора и магния.

Выводы к разделу 1

1. Извлечение урана из сернокислых продуктивных растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов возможно экстракционными методами, что в условиях производства российских урандобывающих предприятий не будет эффективным вследствие большого объема технологических растворов.

2. Переработка сернокислых хлоридсодержащих ПР СПВ возможна методом ионного обмена с применением слабоосновных и сильноосновных ионитов. Однако, емкость ионитов по урану заметно снижается за счет конкурентного влияния СГ. Поэтому выбор ионита с минимальной потерей емкости для извлечения урана из данных продуктивных растворов является актуальной задачей.

3. Осаждение концентрата из товарных десорбатов возможно с применением широкого спектра реагентов-осадителей. Однако, из литературных источников следует, что концентрат природного урана, по примесному составу удовлетворяющий стандарту ASTM С 967-13, можно получить лишь при осаждении пероксидом водорода. Для щелочных реагентов-осадителей отмечается, что получение чистого концентрата возможно лишь при использовании для нейтрализации ТД растворов углеаммонийной соли, то есть действующей в настоящее время на предприятиях РФ технологии. Поэтому необходимо разработать альтернативную методику осаждения концентрата урана, удовлетворяющему требованиям ASTM C 967-13, которая позволила бы сэкономить дорогостоящий реагент-осадитель, при этом была легко интегрируема в эксплуатируемую на предприятиях технологическую цепочку.
2 МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА

2.1 Сорбционная переработка сернокислых растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов

2.1.1 Рабочие растворы и оборудование

Исследование сорбции урана вели с использованием технологических сернокислых продуктивных растворов (элементный состав приведен в таблице 2.1), а также модельных растворов, содержащих: 28 – 350 мг/дм³ U; 0 – 6 моль/дм³ Cl⁻; 4 - 5 г/дм³ H₂SO₄. Моделирование осуществляли, исходя из данных по составу водоносного горизонта месторождения Добровольное (Звериноголовский район, Курганская область). Растворы готовили путем растворения в серной кислоте навесок концентрата урана и разбавления до требуемой концентрации.

Таблица 2.1 – Концентрация элементов в технологических продуктивных растворах, мг/дм³

As	0,51	Fe	1438,0	Mg	391,7
B	17,1	Ι	<5	Мо	1,15
Ca	421,5	K	127,8	Na	1442
Р	<0,1	Th	1,36	V	19,06
S	5275	Ti	1,32	Zr	0,03
Si	89,1	U	27,57	F	1,05

Десорбцию урана из фазы насыщенного ионита вели растворами хлорида натрия (0,5 – 5,3 моль/дм³), углеаммонийной соли (50 – 180 моль/дм³) и нитрата аммония с добавлением серной кислоты (40 – 100 г/дм³ NH₄NO₃ + 10 – 50 г/дм³ H₂SO₄).

Денитрацию ионита осуществляли растворами серной кислоты с концентрацией 20 – 100 г/дм³. В работе использовались реагенты: натрий хлористый ХЧ (ГОСТ 4233-77), серная кислота ХЧ (ГОСТ 4204-77), аммоний азотнокислый ХЧ (ГОСТ 22867-77), углеаммонийная соль (ГОСТ 9325-79).

Перемешивание фаз при проведении эксперимента в статическом режиме вели при помощи лабораторного шейкера IKA KS 3000 i control, фильтрацию растворов через загруженную сорбентом колонку осуществляли перистальтическим насосом IPC Ismatec peristaltic pump, отбор проб фильтратов проводили с использованием автоматического коллектора фракций LAMBDA OMNICOLL, температурный режим поддерживали при помощи термостата Huber Compatible Control CC2.

2.1.2 Сравнение характеристик ионитов

На данном этапе исследований для разработки технологии сорбционного извлечения урана из сернокислых продуктивных растворов с повышенным содержанием Cl⁻- ионов были выбраны иониты 6 марок (таблица 2.2), четыре из которых обладают гелевой структурой, а два макропористой. Основные характеристики ионитов определены в соответствии с ниже описанными методиками и приведены в таблице 2.3.

N⁰	Марка ионита	Структура	Компания изготовитель
1	АМП	Гелевая	ГП «Смолы», Украина
2	Tulsion A-233U	Гелевая	Thermax Ltd, Индия
3	Purolite A660/4759	Гелевая	Purolite Ltd, Великобритания
4	Lewatit K 6367	Гелевая	Lanxess, Германия
5	Axionit VPA-2	макропористая	Axionit, Россия
6	A560 equivalent	макропористая	Axionit, Россия

Таблица 2.2 - Иониты для сорбционного извлечения урана из сернокислых продуктивных растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов

Подготовку смол к испытаниям проводили в соответствии с ГОСТ 10896-78 [102]. Все иониты были переведены в сернокислую форму за счет контакта с раствором серной кислоты (20 г/дм³) в течение 24 часов с последующей промывкой дистиллированной водой до достижения pH фильтрата, близкого к нейтральному.

2.1.2.1 Определение массовой доли влаги ионитов

При определении влажности набухших ионитов подготовку проб осуществляли в соответствии с ГОСТ 10898.4-84 [103]. Набухшие иониты фильтровали на воронке Бюхнера, покрытой влажной фильтровальной бумагой, в течение ($3\pm0,5$) мин с помощью вакуумного насоса. Затем навески подготовленных смол массой ($100\pm0,5$) г рассыпали в плоской чашке на листе фильтровальной бумаги слоем не более 0,5 см и сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. В ходе исследований фиксировали изменение массы ионитов со временем сушки. Массовую долю влаги набухших ионитов (W_{μ}) рассчитывали по формуле (1):

$$W_{_{H}} = \frac{m - m_{_{1}}}{m} \cdot 100\%, \qquad (1)$$

где *m* – масса ионита до высушивания, г;

*m*₁ – масса ионита после высушивания, г.

Определение массовой доли влаги воздушно-сухого ионита (W_{s-c}) проводили методом воздушно-тепловой сушки в соответствии с ГОСТ 10898.1-84 [104]. Предварительно экспериментальным путем было установлено, что при температуре сушки (100±2) ⁰С происходит деструкция ионита Purolite A660/4759. Поэтому в ходе исследований сушку ионитов осуществляли при температуре (80±2) ⁰С.

Суммарную долю влаги *W*₂ ионитов определяли по формуле (2):

$$W_{\Sigma} = W_{\mu} + W_{\theta-c}, \qquad (2)$$

где W_{H} – влажность ионита в набухшем состоянии, %;

 W_{s-c} – влажность ионита в воздушно-сухом состоянии, %.

Для определения удельного объёма ионита в воздушно-сухом состоянии навеску смолы массой 50 г помещали в мерный цилиндр и уплотняли до постоянного объёма постукиванием дна цилиндра о деревянную поверхность. После уплотнения измеряли объём, занимаемый ионитом. Удельный объём воздушно-сухого ионита рассчитывали по формуле (3):

$$V_{y\partial.e-c} = \frac{V_{e-c}}{m_{e-c}},\tag{3}$$

где V_{6-c} – объём, занимаемый ионитом в воздушно-сухом состоянии, см³; m_{6-c} – масса воздушно-сухого ионита, г.

Помимо удельного объема было определена насыпная плотность воздушно-сухого ионита. Расчёт проводили по следующей формуле (4):

$$P_{_{Hac}} = \frac{m_{_{e-c}}}{V_{_{e-c}}},\tag{4}$$

2.1.2.3 Определение удельного объёма набухших ионитов и коэффициента набухания

Определение объёма, занимаемого единицей массы сухого ионита после набухания, осуществляли в соответствии с ГОСТ 10898.4-84 [103]. Удельный объём набухших ионитов $V''_{yd,h}$ без учета массовой доли влаги в воздушносухом ионите рассчитывали по формуле (5):

$$V_{y\partial.H}^{"} = \frac{V_{H}}{m_{B-C}}$$
(5)

где V_{H} – объём, занимаемый ионитом в набухшем состоянии, см³;

*m*_{6-с} – масса воздушно-сухого ионита, г.

Коэффициент набухания ионитов рассчитывали по формуле (6):

$$K_{\mu} = \frac{V_{y\partial.\mu}^{"}}{V_{y\partial.s-c}} \tag{6}$$

2.1.2.4 Определение гранулометрического состава ионитов

Анализ вели в соответствии с ГОСТ Р 8.777 – 2011 [8]. Определение осуществляли на лазерном дифракционном анализаторе гранулометрического состава Fritsch Analysette 22 MicroTec plus с блоком диспергирования в жидкости – Wet Dispersion Unit.

Анализ проводили для ионитов в SO₄²⁻ - форме, набухших в течение 24 часов в среде дистиллированной воды. Перед началом измерений отбирали представительную пробу ионита. Измерение проводили в ячейке диспергирования во влажной среде – водопроводной воде. Время измерения трех параллелей – 5 минут. Диапазон измерения диаметра зерен ионита 15 мкм – 2000 мкм.

2.1.2.5 Определение механической прочности ионитов

Определение механической прочности анионитов производили методом мокрого помола. Применяли валковую мельницу с керамическим барабаном и размольными телами. Объем керамического барабана – 3,0 дм³; соотношение загружаемых фаз (по массе) – Ионит/Размольные тела/Жидкость = 1:5:2. Жидкая фаза – дистиллированная вода. Скорость вращения барабана – 100 об/мин. Время эксперимента (размола) – 12 часов. После эксперимента ионит извлекали из барабана и отделяли от размольных тел, тщательно промывали до просветления раствора. Гранулометрический состав ионитов после помола исследовали лазерно-дифракционным методом (п. 2.1.2.4) – таблица 2.3.

Оценку механической прочности ионитов осуществляли по изменению объемной доли фракции 0,8-2,0 мм. Для расчета механической прочности использовали формулу (7):

$$D_{M\Pi} = \frac{V_{nocne}}{V_{\partial o}} \cdot 100\%, \qquad (7)$$

где $V_{\partial o}$ – объёмная доля фракции 0,8-2,0 мм до помола, %;

 V_{nocne} – объёмная доля фракции 0,8-2,0 мм после помола, %.

Таблица 2.3 – Характеристики исследуемых ионитов

	Hop	мирован	ное знач	ение	Характеристики ионитов					
зателя	сорт 1	сорт 2	сорт 1	сорт 2	АМП	Tulsion A- 233U	Purolite A660/4759	Lewatit K 6367	VPA-2	A560 equivalent
Размер зерен рабо- чей фракции в набухшем состоя- нии, мм	-2,0	+ 0,8	-1,25	5+0,4	-2,0 + 0,8	-2,0 + 0,8	-2,0 + 0,8	-2,0 + 0,8	- 1,25+0,4	-2,0 + 0,8
Массовая доля рабо- чей фракции в набухшем состоя- нии, %	92	не м	енее 85	85	94,58	90,79	87,43	86,51	95,73	86,13
Массовая доля влаги, %	30-70			52,20	54,04	52,92	53,31	77,72	74,30	
Насыпная плотность воздушно-сухого ионита, г/см ³	не нормируется		0,709	0,690	0,753	0,704	0,500	0,571		
Удельный объём воздушно-сухого ионита, см ³ /г	не нормируется			1,410	1,449	1,328	1,420	2,000	1,750	
Удельный объём	не более		2 70	2 63	2.51	2.65	2.80	3 50		
cm^{3}/Γ	3,5	4,0	3,5	4,0	2,,, 0	2,00	2,01	2,00	2,00	2,20
Коэффициент набу- хания		не норм	ируется		1,92	1,81	1,89	1,86	1,40	2,00
Механическая проч- ность, %	90	не м 85	енее 85	85	99,36	99,48	99,55	99,54	-	-

2.2.2 Методики исследования сорбции урана

2.2.2.1 Определение СОЕ ионитов при сорбции урана из продуктивных растворов

Сорбцию урана вели из технологических сернокислых продуктивных растворов, содержащих U - 27,57 мг/дм³ и H₂SO₄ - 5 г/дм³. Навеску ионита в воздушно-сухом состоянии массой 50 мг приводили в контакт со 100 см³ ПР при постоянном перемешивании на лабораторном шейкере.

Процесс сорбции осуществляли в цилиндрической закрытой емкости объемом 250 см³ при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Время контакта фаз составляло 24 часа. По окончанию эксперимента ионит отделяли от маточного раствора, который затем анализировали на содержание урана методом ICP-AES. По результатам анализа рассчитывали значение статической обменной емкости ионитов по урану по формуле (8):

$$E_{COE} = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V_{p-pa}}{V_{\mu ac}},$$
 (8)

где C_1 – концентрация урана в исходном продуктивном растворе, мг/дм³;

 C_2 – равновесная концентрация урана в растворе после сорбции, мг/дм³;

 V_{p-pa} – объем разовой загрузки продуктивного раствора, дм³;

 $V_{\mu ac}$ – объем навески ионита в набухшем состоянии, см³.

Коэффициент распределения урана рассчитывали по формуле (9):

$$D = \frac{E_{\rm COE}}{C_2},\tag{9}$$

2.2.2.2 Методика исследования зависимости СОЕ от рабочей формы ионита

В работе использовали иониты как в сернокислой, так и в хлоридной форме. Масса навески ионита в воздушно-сухом состоянии составляла 50 мг. Разовый объём загрузки продуктивного раствора, содержащего 28,66 мг/дм³

U, 5 г/дм³ H₂SO₄ и 0,25 моль/дм³ Cl⁻, составлял 100 см³. Процесс сорбции осуществляли в цилиндрической закрытой емкости объемом 250 см³ при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Время контакта фаз составило 24 часа. По окончанию эксперимента фазы разделяли, маточники сорбции анализировали на содержание урана методом ICP-AES. Значение СОЕ рассчитывали по формуле (8).

2.2.2.3 Изотерма сорбции урана и изучение влияния хлорид-ионов на СОЕ ионитов

Для изучения равновесия ионного обмена в статических условиях использовали исходные растворы, содержащие 30-350 мг/дм³ U, 5 г/дм³ H₂SO₄, без добавления и с добавлением хлорид-ионов (0,25 моль/дм³). Масса навески ионитов в воздушно-сухом состоянии составила 50 мг. Разовый объём загрузки раствора - 100 см³. Процесс сорбции осуществляли в цилиндрической закрытой емкости объемом 250 см³ при комнатной температуре и постоянном перемешивании на лабораторном шейкере в течение 24 часов. По окончанию эксперимента фазы разделяли, маточники сорбции анализировали на содержание урана методом ICP-AES. Значение СОЕ рассчитывали по формуле (8).

Математическую обработку экспериментальных данных вели в соответствии с уравнениями изотермы Лэнгмюра (10) и Фрейндлиха (11):

$$\frac{C_2}{E_{\text{COE}}} = \frac{C_2}{a_m} + \frac{1}{K_L \cdot a_m},\tag{10}$$

где C_2 – равновесная концентрация урана в растворе после сорбции, мг/дм³;

 a_m – предельная сорбция, мг/г;

 K_L – константа Лэнгмюра, дм³/мг.

$$lgE_{COE} = lgK_f + \frac{1}{n}lgC_2,$$
(11)

Где K_f – константа Фрейндлиха, (мг^{1-(1/n)}·(дм³)^{1/n})/г;

n – фактор гетерогенности.

Безразмерный параметр R_L равновесия рассчитывали по формуле (12):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_1}$$
(12)

2.2.2.4 Определение влияния концентрации хлорид-ионов в продуктивном растворе на сорбционные характеристики ионитов

Эксперимент вели в соответствии с методикой п. 2.2.2.3 с тем лишь отличием, что концентрацию хлорид-ионов в продуктивном растворе варьировали в диапазоне 0 – 6 моль/дм³.

2.2.2.5 Исследование кинетики сорбции урана

Исследования вели методом ограниченного объема. Лимитирующую стадию сорбции урана исследуемыми ионитами определяли методом прерывания. Для этого 1 дм³ модельного продуктивного раствора, содержащего 40,62 мг/дм³ U, 5 г/дм³ H₂SO₄ и 0,25 моль/дм³ Cl⁻, приводили в контакт при постоянном перемешивании с 200 мг воздушно-сухого ионита в течение 1 часа. Затем фазы разделяли на 24 часа. По окончанию времени прерывания, ионит вновь приводили в контакт с раствором. В ходе эксперимента отбирали пробы маточного раствора, содержание урана в которых определяли методом ICP-AES. Степень обмена рассчитывали по формуле (13):

$$F = \frac{Q_t}{Q_{\infty}},\tag{13}$$

где Q_t – сорбируемость урана ко времени *t*, мг/г;

 Q_{∞} - сорбируемость урана ко времени достижения равновесия, мг/г.

В случае гелевой кинетики градиент концентрации урана внутри зерен ионита за время прерывания выровняется, и при возобновлении контакта фаз скорость сорбции, а следовательно, и степень обмена, станет больше, чем была до прерывания. Для пленочной кинетики градиент концентрации урана внутри зерна отсутствует, и после прерывания скорость сорбции останется неизменной [105]. По экспериментальным данным строили зависимость степени обмена от времени контакта фаз в координатах «F - t». Кинетические кривые обрабатывали по уравнению для внешнедиффузионной (14) и внутридиффузионной кинетики (15), приняв во внимание, что частицы сорбента имеют шарообразную форму:

$$\lg(1-F) = -\frac{3D_0}{\delta r\alpha}t\tag{14}$$

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp(-Btn^2), \tag{15}$$

где *F* – степень обмена;

 D_0 – коэффициент диффузии ионов в растворе, см²/с;

 α – коэффициент распределения, см³/г;

 $B=D\pi^2/r_0^2$ – безразмерный параметр;

 r_0 – радиус зерна ионита, мм;

 $D = \frac{B r^2}{\pi^2}$ – коэффициент диффузии ионов в зерне ионита, см²/с:

$$D = \frac{B r^2}{\pi^2} \tag{16}$$

Для рассчитанных значений степени обмена F находили соответствующие значения параметра Bt [106]. Затем строили зависимости параметра от времени сорбции «Bt - t». Линейный характер полученной зависимости указывает на то, что процесс сорбции урана лимитируется диффузией внутри зерна.

Чтобы оценить вклад стадии химического взаимодействия в кинетику сорбции, экспериментальные данные обрабатывали по уравнениям модели псевдо-первого, псевдо-второго порядка и модели Еловича, строили графики в линеаризованных координатах (16-18) и определяли значения констант моделей.

Модель псевдо-первого порядка:

$$\log(a_{eq} - a_t) = \log a_{eq} - \frac{k_1}{2,303}t$$
(17)

где a_{eq} – содержание урана в фазе ионита в равновесном состоянии, мг/г;

 a_t – содержание урана в фазе ионита в момент времени *t*, мг/г;

 k_1 – константа скорости псевдо-первого порядка, мин⁻¹.

Модель псевдо-второго порядка:

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{k_2 a_{eq}^2} + \frac{t}{a_{eq}} \tag{18}$$

где k_2 – константа скорости псевдо-первого порядка, г/(мг·мин). Модель Еловича:

$$a_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} lnt$$
(19)

где α-константа скорости адсорбции, г/мин;

β-константа скорости десорбции, г/мг.

2.2.2.6 Сорбция урана в динамическом режиме

Для определения выходной кривой сорбции в лабораторную вертикально установленную колонку загружали 5 см³ набухшего ионита в хлоридной форме. Продуктивные растворы, содержащие 29,13 мг/дм³ U, 5 г/дм³ H₂SO₄ и 0,25 моль/дм³ Cl⁻, подавали непрерывно в колонку сверху вниз при помощи перистальтического насоса. Удельная объемная нагрузка на колонку составила 5 объемов раствора через 1 объем смолы за 1 час. Пробы фильтрата на выходе из колонки собирали при помощи автоматического коллектора фракций и анализировали на содержание урана. Процесс вели до уравнивания концентраций урана на входе и выходе из колонки.

2.2.3 Методики исследования регенерации ионитов

2.2.3.1 Десорбция урана в статическом режиме

Процесс десорбции урана проводили в статическом режиме, приводя в контакт при постоянном перемешивании в течение 2 часов 2 см³ насыщенного ионита с растворами УАС (50 – 180 г/дм³), хлорида натрия (0,5 – 5,3 моль/дм³) и раствора нитрата аммония (40 – 100 г/дм³) с добавлением серной кислоты

(10 – 35 г/дм³). Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:10. По окончанию эксперимента иониты отделяли за счет фильтрации, растворы анализировали на содержание урана методом ICP-AES. По данным анализа рассчитывали степень извлечения урана, а также его остаточное содержание на смоле.

2.2.3.2 Десорбция урана в динамическом режиме

Пробу насыщенного ураном ионита объемом 5 см³ загружали в колонку. В качестве десорбентов выбраны растворы хлорида натрия (2 моль/дм³), углеаммонийной соли (100 г/дм³ на первой ступени десорбции и 150 г/дм³ на второй ступени десорбции) и раствор нитрата аммония (65 г/дм³ в пересчете на нитрат-ион) с добавлением серной кислоты (25 г/дм³). Подачу десорбирующего раствора осуществляли непрерывно при помощи перистальтического насоса в направлении сверху вниз с удельной объемной нагрузкой на колонку, равной 1,5 объема раствора через 1 объем смолы за 1 час. Эксперимент вели при комнатной температуре. Пробы десорбатов отбирали фракциями, анализировали на содержание урана методом ICP-AES.

При десорбции растворами УАС для обеспечения максимального извлечения урана со смолы процесс вели в две стадии при температуре 40-50°С. Повышенная температура и постепенное увеличение содержания УАС в растворе позволяет избежать осаждения аммоний уранилтрикарбоната (АУТК) в фазе ионита. Необходимую температуру в колонке поддерживали с помощью водяной рубашки. Воду нагревали в термостате Huber Compatible Control CC2, а затем прокачивали с помощью перистальтического насоса. Подачу десорбирующего раствора в колонку в данном случае осуществляли снизу вверх для предотвращения отрицательного влияния пузырьков углекислого газа на динамику процесса.

2.2.4 Методики исследования процесса денитрации ионитов

2.2.4.1 Методика исследования процесса денитрации в статическом режиме

После проведения десорбции урана ионит переводили в рабочую форму. Процесс денитрации проводили в статическом режиме, приводя в контакт 2 см³ ионита с растворами серной кислоты при постоянном перемешивании в течение 24 часов. Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:5. По окончании времени эксперимента фазы разделяли, отбирали пробы маточного раствора и определяли в них содержанием нитрат-иона титриметрическим методом (п. 2.2.5). Эффективность процесса оценивали по значениям степени денитрации, которую рассчитывали по формуле (19):

$$S = \frac{m_{\rm p}}{m_{\rm c}} \cdot 100\% \tag{19}$$

где m_p – масса нитрат-ионов в маточнике денитрации, мг;

m_c – масса нитрат-ионов в фазе ионита после десорбции урана, мг.

2.2.4.2 Методика исследования денитрации в динамическом режиме

Ионит после десорбции урана объемом 5 см³ загружали в колонку. Подачу денитрирующего раствора осуществляли непрерывно при помощи перистальтического насоса в направлении снизу-вверх с удельной объемной нагрузкой на колонку, равной 1,5 объема раствора через 1 объем смолы за 1 час. Эксперимент проводили при температуре 20-22 ^оС. Пробы фильтрата отбирали порциями 10-20 см³ при помощи автоматического коллектора фракций, концентрацию нитрат-ионов в определяли в соответствии с методикой п.2.2.5. 2.2.5 Методика определения концентрации нитрат-ионов в растворах

Пробу исследуемого ионита объемом 2 см³ приводили в контакт со 100 см³ десорбирующего раствора, содержащего 100 г/дм³ NaCl и 5 г/дм³ HCl, в течение 6 часов при постоянном перемешивании. По окончании перемешивания отбирали аликвоту десорбата объемом 10 см³, приливали 15 см³ Соли мора и 20 см³ H₂SO₄, кипятили в течение 3 минут, охлаждали. Затем добавляли 50 см³ дистиллированной воды и ставили колбу на лед. Титровали 0,2 н раствором бихромата калия в присутствии ферроина до перехода окраски розовой в сине-зеленую.

Данная методика предусматривает проведение холостого опыта - титрование бихроматом натрия 10 см³, раствора, содержащего 100 г/дм³ NaCl и 5 г/дм³ HCl, подготовленного аналогичным образом. Концентрацию нитратионов рассчитывали по формуле (20):

$$C = \frac{(V - V_1) \cdot T \cdot 1000}{V_0}$$
(20)

где V – объем бихромата калия, израсходованный на титрование в холостом опыте, см³;

V_I – объем бихромата калия, израсходованный на титрование
 элюата, см³;

T – титр 0,2 н раствора бихромата калия по нитрат-иону, г/см³;

 V_0 – объем аликвоты десорбата, см³.

2.3 Исследование процессов получения концентратов урана

Осаждение урана вели из нитратно-сернокислых десорбатов, содержащих 23,0-28,5 г/дм³ U, 25 г/дм³ H₂SO₄, 55 г/дм³ NO₃⁻, 43 г/дм³ SO₄²⁻. Элементный состав ТД приведен в таблице 2.4.

В работе использовались реагенты: углеаммонийная соль (ГОСТ 9325-79), аммиак водный (ГОСТ 3760-79).

B	<4,6	K	<2,30	Na	1293,87	Ti	3,98	Zr	6,37
Ca	837,5	Mg	450,8	Si	<2,7	As	2,09	Р	3,6
Fe	26,57	Мо	53,76	Th	22,32	V	<5	F	0,66

Таблица 2.4 – Концентрация элементов в товарном десорбате, мг/дм³

Дозирование реагентов осуществляли посредством перистальтических насосов IPC Ismatec peristaltic pump (Германия), для нагрева реакционной пульпы использовали магнитную мешалку с подогревом IKA RET Basic (Германия), перемешивание суспензии веди при помощи механической мешалки IKA Eurostar 40D S000 (Германия), контроль pH осаждения осуществляли при помощи иономера универсального «Мультитест» (Россия), фильтрацию осадки уранового концентрата вели при помощи вакуумного насоса KNF Lab N820.3FT.18 (Германия), сушку концентратов осуществляли в сушильном шкафу ULAB Drying Oven UT-4610 (Китай).

2.3.1 Осаждение концентрата урана комбинированным методом

Осаждение химконцентрата вели последовательно в две стадии. На первой ступени избыточную кислотность товарного регенерата нейтрализовали 25 % водным раствором аммиака до pH 2,5 – 4,5. Процесс вели при температуре 45 - 50 0 C и постоянном перемешивании механической мешалкой со частотой 400 об/мин. На второй стадии TP нейтрализовали до значения pH 6,7-6,8 раствором VAC с концентрацией 180 г/дм³ при непрерывной продувке пульпы потоком воздуха для удаления углекислого газа и предотвращения образования растворимых карбонатных комплексов урана. На каждой ступени реакционную пульпу выдерживали при необходимом pH и постоянном перемешивании механической мешалкой в течение 1 ч. По окончании эксперимента пробы суспензии отбирали для определения гранулометрического состава, затем фильтровали при помощи нутч-фильтра, промывали, сушили в сушильном шкафу при 120⁰C и направляли на количественный элементный анализ.

2.3.2 Осаждение уранового концентрата аммиаком

2.3.2.1 Прямое осаждение урана

В реактор помещали 1 дм³ товарного регенерата. Нейтрализацию вели, постепенно приливая 25% водный раствор аммиака из бюретки к объему десорбата в реакторе при постоянном перемешивании последовательно до достижения реакционной пульпы значений pH₁ 4,5; pH₂ 5,5; pH₃ 7,5. Время выдержки осадка на каждой ступени нейтрализации составило 1 ч. Скорость перемешивания суспензии – 200 об/мин, температура процесса 42-45 ^оC.

Полученную суспензию фильтровали при помощи нутч-фильтра, осадок тщательно промывали дистиллированной водой, высушивали в сушильном шкафу при 120 ⁰C, анализировали на содержание урана и серы.

2.3.2.3 Осаждение методом одновременного сливания

Для нейтрализации ТД использовали 25 % водный раствор аммиака. Дозирование реагента-осадителя и товарного регенерата в реактор осуществляли при постоянном значении pH реакционной пульпы 6,5 – 8,0, температуре 45 -50 °C и при перемешивании механической мешалкой с частотой 200 об/мин. Время подачи растворов в реактор составило 1 час. После завершения дозирования реагентов реакционную пульпу выдерживали в течение 1 часа, отбирали пробы суспензии для анализа гранулометрического состава. Осадок затем фильтровали, отмывали от маточника осаждения дистиллированной водой, сушили в сушильном шкафу при температуре 120 °C, затем направляли на количественный элементный анализ.

2.3.3 Методики определения элементного состава и влажности концентратов

Анализу подвергали концентраты урана, осажденные в лабораторных условиях, а также пробы ГП, полученные в ходе ОПИ. Пробы готового продукта в количестве 5-10 г отбирались из емкостей лаборатории ОТК. Все пробы сушили в сушильном шкафу в течение 2-х часов при температуре 120°С. Для проведения количественного элементного анализа навеску высушенного до постоянной массы концентрата в количестве 100 мг помещали в термостойкий стеклянный стакан объемом 50 см³, приливали 20 см³ дистиллированной воды и 1 см³ азотной кислоты (HNO₃ по ГОСТ 4461-77) и перемешивали стеклянной палочкой. Затем количественно переносили раствор в мерную стеклянную колбу объемом 50 см³. Объем раствора в колбе доводили дистиллированной водой до метки. Раствор анализировали методами ICP – AES на спектрометре Optima 2100 DV (Perkin Elmer, США).

Влажность химконцентратов определяли гравиметрическим методом. Для этого навеску порошка массой 2 г помещали в стеклянные бюксы и сушили в сушильном шкафу ULAB Drying Oven UT-4610 (Китай) до постоянной массы. Массовую долю влаги определяли по формуле (21):

$$\omega = \frac{(m_{\rm BA} - m_{\rm cyx})}{m_{\rm BA}} \cdot 100\%, \tag{21}$$

где *m*_{6л} – масса навески концентрата до сушки, г;

*m*_{сух} – масса навески концентрата после сушки, г.

2.3.4 Определение гранулометрического состава осадков

Анализ вели на лазерном дифракционном анализаторе гранулометрического состава Fritsch Analysette 22 MicroTec plus с блоком диспергирования в жидкости – Wet Dispersion Unit в соответствии с ГОСТ Р 8.777 – 2011 [8].

Суспензии, отобранные из реактора после окончания дозирования и выдержки, перед началом измерения тщательно перемешивали, добиваясь однородности осадка по всему объему емкости. Перед измерением отбирали представительную пробу суспензии посредством пластиковой одноразовой пипетки.

Для определения грансостава сухих химконцентратов, образцы перед измерением просушивали в сушильном шкафу при температуре 120 ^оС в течение 4 часов. Для измерения на приборе отбирали представительную пробу осадка. Измерение проводили в ячейке диспергирования во влажной среде –

водопроводной воде при помощи прямого ИК- и зеленого обратного лазера в диапазоне диаметра частиц 0,08 мкм – 2000 мкм. Время измерения трех параллелей – 5 минут.

2.3.5 Исследование концентратов методом ИК спектроскопии

Молекулы и вещества имеют собственные колебательные спектры, которые отличающийся от спектров других веществ индивидуальным набором полос определенной интенсивности и частоты. Колебания определенной группы атомов слабо связаны с колебаниями атомов остальной части молекулы. Тогда частота колебаний этой группы зависит только от их строения и слабо зависит от ее окружения. Следствием этого является наличие разных колебательных спектров у различных молекул, которые содержат данную группу атомов. Но в каждом из этих спектров будет присутствовать одна или несколько одинаковых частот.

Установление характеристических частот позволяет определять по спектру присутствие в молекуле различных групп и связей и тем самым установить строение молекулы.

Исследуемые осадки высушивали в сушильном шкафу при температуре 120 ⁰C в течение 4 часов, прессовали в виде таблетки с KBr в качестве фона. Навеску бромида калия массой 0,3 г истирали с исследуемым образцом (в массовом соотношении 100:1) в агатовой ступке до получения однородного порошка. Порошок затем прессовали при помощи вакуумного пресса Specac под нагрузкой 7 тонн. Время прессования составило 1 мин. Полученную таблетку помещали в камеру прибора. Съемку спектров поглощения вели в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹ на ИК-спектрометре Vertex 70 Brucker (Germany), спектры обрабатывали при помощи программного обеспечения Opus Version 6.5.

2.3.6 Рентгенофазовый анализ концентратов урана

Рентгенофазовый анализ образцов концентратов проводили при помощи дифрактометра STOE STADI Р ("STOE", Германия). Для идентификации фаз

использовали базу данных порошковой рентгеновской дифракции ICDD PDF-2 [7]. Массовую долю каждой фазы в образце концентрата определяли методом Ритвельда.

2.3.7 Определение насыпной плотности после утряски концентратов урана

Насыпную плотность порошка после утряски определяли в соответствии с ГОСТ 25279-93 [107]. Навеску порошка помещали в высушенный, предварительно взвешенный, мерный цилиндр объемом 25 см³, устанавливали на виброгрохот, проводили утряску порошка в течение 1 мин. Этого времени достаточно для того, чтобы объем порошка перестал изменяться в процессе утряски. По окончанию встряхивания отмечали конечный объем порошка, взвешивали цилиндр с пробой. Насыпную плотность после утряски вычисляли по формуле (22):

$$\rho_{\rm yrp} = \frac{(M-m)}{V} \tag{22}$$

где *М* – суммарная масса цилиндра и порошка после утряски, г;

m – масса цилиндра, г;

V-конечный объем порошка после утряски, г.

2.3.8 Методика исследования удельной поверхности порошков

Удельную поверхность порошков сухих концентратов урана определяли методом БЭТ на приборе Quantachrome NOVA 1200E. Навеску порошка концентрата массой 4 г помещали в откалиброванную ячейку. В качестве адсорбата использовали азот. Время дегазации составило 2 часа, температура дегазации – 100 ⁰C.

Метод разработан Брунауэром, Эмметом и Теллером и в настоящее время широко используется для определения удельной поверхности твердых материалов. Уравнение БЭТ выглядит следующим образом (23):

$$\frac{(P/P_0)}{W(\frac{P_0}{P}-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{(C-1)}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$
(23)

где P_0 – давление насыщенного пара;

P – давление газообразного азота в ячейке;

W - масса газа, адсорбированного при относительном давлении P/P_0 ;

W_m - масса адсорбата, необходимая для формирования монослоя;

С – постоянная БЭТ [108, 109].

Эксперимент сводится к построению линейного графика в координатах « $1/[W(P_0/P)-1] - P/P_0$ ». Угол наклона прямой позволяет найти массу монослоя адсорбата W_m , необходимую для расчета общей площади поверхности образца. Удельная поверхность порошка находится как отношение общей площади поверхности к массе навески образца [108-110].

2.3.9 Исследование порошков с помощью оптического микроскопа

Изучение формы частиц концентратов вели на оптическом микроскопе OLYMPUS и обработаны программой SIMAGIS Photolab. Пробы порошков, высушенных при 120⁰С, помещали на предметное стекло, диспергировали в этиловом спирте. После высыхания спирта, изучали образцы на микроскопе при различном увеличении.

2.3.10 Определение скорости отстаивания осадка

Пробы суспензии объемом 100 см³ перемешивали с 0,1% раствором флокулянта и помещали смесь в мерный цилиндр (объемом 100 см³) для определения скорости отстаивания осадка. Предварительно на мерный цилиндр наносили контрольные метки: первую на 20 мм ниже отметки 100 см³, вторую на отметке 100 мм ниже первой отметки. Внесенную в цилиндр суспензию тщательно перемешивали дисковой мешалкой, для чего совершали 4 возвратно-поступательных движения. По окончании перемешивания секундомером измеряли время перемещения границы раздела фаз от первой до второй метки на цилиндре.

Скорость осаждения (*W*) в миллиметрах на секунду рассчитывают по формуле (24):

$$W = 100/t$$
 (24)

где *t*- время осаждения суспензии, с.

3 СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ СПВ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХЛОРИД-ИОНОВ

3.1 Сорбционное извлечение урана из продуктивных растворов в статическом режиме

3.1.1 Определение СОЕ ионитов при сорбции урана из продуктивных растворов

Сорбционное извлечение урана из растворов и его концентрирование ведется методом ионного обмена. В сернокислых продуктивных растворах СПВ ионное состояние урана представлено рядом комплексных соединений: $UO_2^{2^+}$, UO_2SO_4 , $[UO_2(SO_4)_2]^{2^-}$, $[UO_2(SO_4)_3]^{4^-}$, содержание которых будет варьироваться в зависимости от концентрации серной кислоты. Величина pH исследуемых продуктивных растворов составляет 1,4-1,5. При таком значении pH уран находится в растворе, в основном, в виде анионных сульфатных комплексов. Поэтому, извлечение урана в данных условиях осуществляется методом анионного обмена по реакциям (1) и (2):

$$(RN)_2 SO_4 + [UO_2(SO_4)_2]^{2-} = (RN)_2 (UO_2(SO_4)_2) + (SO_4)^{2-}$$
(1)

$$2(RN)_2SO_4 + [UO_2(SO_4)_3]^{4-} = (RN)_4(UO_2(SO_4)_3) + 2(SO_4)^{2-}$$
(2)

Селективными по отношению к урану при извлечении из растворов СПВ являются сильноосновные иониты с четвертичными аммониевыми основаниями в качестве функциональных группировок, а также иониты, содержащие пиридиниевые группировки.

Цель данного этапа исследования заключалась в выборе ионита с максимальным значением емкости по урану при извлечении из сернокислых растворов СПВ. Эксперимент вели согласно методике п. 2.2.2.1. Начальная концентрация урана в технологических продуктивных растворах СПВ составила 27,5 мг/дм³. Статическую обменную емкость по урану рассчитывали по формуле (8). Полученные значения статической обменной емкости ионитов при сорбции урана из продуктивных растворов представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Статическая обменная емкость (СОЕ) ионитов по урану при сорбции из сернокислых продуктивных растворов СПВ

No	Марка ионита	Функциональная группи-	COE		
		ровка	кг/м ³	кг/т	
1	АМП	Бензилпиридиновая	13,10	35,38	
2	Tulsion A-233U	Четвертичные аммоние- вые основания	8,75	22,98	
3	Purolite A660/4759	Четвертичные аммоние- вые основания	17,36	43,55	
4	Lewatit K 6367	Четвертичные аммоние- вые основания	8,74	23,15	
5	Axionit VPA-2	Винипиридиновая	18,62	52,15	
6	A560 equivalent	Четвертичные аммоние- вые основания	14,79	51,77	

По данным экспериментов в статическом режиме, обменная емкость ионитов возрастает в следующем порядке:

Tulsion A-233U \rightarrow Lewatit K 6367 \rightarrow AMII \rightarrow Purolite A660/4759 \rightarrow

A560 equivalent \rightarrow Axionit VPA-2

Наименьшими значениями СОЕ обладают иониты с четвертичными аммониевыми основаниями в качестве функциональных группировок: Tulsion A-233U и Lewatit K6367, СОЕ по урану приблизительно составляет 9 кг/м³. Емкость бензилпиридинового ионита АМП составила не более 13 кг/м³. Наилучшими сорбционными свойствами обладает макропористый ионит с винилпиридиновыми функциональными группировками Axionit VPA-2, СОЕ по урану для него составляет 18,62 кг/м³.

На основании полученных результатов для дальнейших исследований были выбраны иониты четырех марок, продемонстрировавшие наилучшие сорбционные характеристики: иониты гелевой структуры – АМП и Purolite

A660/4759; иониты макропористой структуры – Axionit VPA-2 и A560 equivalent.

3.1.2 Влияние ионной формы ионита на значение статической обменной емкости

Сорбция урана осуществляется ионитами, переведенными предварительно в рабочую форму, которая определяется условиями проведения процесса, а именно, составом технологических растворов. Так, при извлечении урана из сернокислых ПР иониты переводят в SO_4^{2-} - форму. Однако для сорбции урана из смешанных сульфатно-хлоридных растворов возможно использование как ионитов в SO_4^{2-} - форме, так и в Cl⁻ - форме. Данное исследования направлено на определение влияния рабочей формы ионита на его емкость по урану при извлечении из смешанных сульфатно-хлоридных растворов.

Эксперимент вели в соответствии с методикой п. 2.2.2.2. Содержание урана в исходном сернокислом растворе составило 28,6 мг/дм³. Сорбцию вели из растворов как без избытка хлорид-ионов, так и с добавлением 0,25 моль/дм³ Сl⁻ ионов. Для сорбционного извлечения урана применяли иониты в SO₄²⁻ - форме и Cl⁻ - форме. Значение СОЕ рассчитывали по формуле (8). Результаты эксперимента представлены в таблице 3.2.

Согласно полученным данным, в статических условиях обменная емкость возрастает в следующем ряду ионитов:

 $AM\Pi \rightarrow Purolite A660/4759 \rightarrow A560$ equivalent $\rightarrow Axionit VPA-2$

Присутствие хлорид-ионов в продуктивном растворе ожидаемо привело к падению емкостных характеристик по урану всех без исключения ионитов из-за протекания конкурирующего процесса сорбции Cl⁻. Для ионитов AMП, Purolite A660/4759 и A560 equivalent значение COE по урану снизилось в 2,5-4 раза. Наилучшие сорбционные свойства показал макропористый винилпиридиновый ионит Axionit VPA-2, COE по урану для него снизилось только в 1,2-1,4 раза и составило 13-15 кг/м³. Дело в том, в сернокислых хлоридсодержащих продуктивных растворах уран представлен не только сульфатными, но еще и хлоридными комплексами уранила [111, 112]. На рисунке 3.1 представлена диаграмма распределения ионных форм урана в зависимости от концентрации хлорид-ионов в ПР.



Рисунок 3.1 – Диаграмма распределения ионных форм урана в сульфатно-хлоридных продуктивных растворах: 1- UO_2^{2+} ; 2 – UO_2SO_4 ; 3 – $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$; 4 - $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$; 5 - UO_2Cl^+ ; 6 - UO_2Cl_2 ; 7 - $[UO_2Cl_3]^{-1}$

Из диаграммы распределения ионных форм следует, что при повышении концентрации хлорид-ионов в ПР до 0,25 моль/дм³ увеличивается доля катионного комплекса UO_2Cl^+ , что и приводит к снижению емкости ионитов по урану.

С учетом состава продуктивных растворов в ходе дальнейших исследований предполагается рассмотреть в качестве десорбирующего реагента раствор хлорида натрия. В этом случае смола после десорбции будет находится в хлоридной форме. Из данных таблицы 3.2 следует, что емкость ионитов в хлоридной форме по урану при извлечении из сульфатно-хлоридных растворов выше емкости ионитов в сульфатной форме. Увеличение емкости ионитов в Cl⁻ - форме обусловлено дополнительной сорбцией катионных комплексов посредством их взаимодействия с хлорид-ионами, находящимися в фазе смолы (3):

$$(R_4N)Cl + [UO_2Cl]^+ = (R_4N) (UO_2Cl_2)$$
(3)

No	Марка ионита	Форма ионита	COE (IIP c Cl ⁻)		COE (ПР без Cl ⁻)	
512			кг/м ³	кг/т	кг/м ³	кг/т
1	АМП	SO4 ²⁻	3,20	8,64	13,10	35,38
		Cl-	3,16	8,54	-	-
2	2 Purolite A660/4759	SO4 ²⁻	5,45	13,66	17,36	43,55
_		Cl-	7,44	18,66	-	-
3	Axionit VPA-2	SO4 ²⁻	13,15	36,83	18,62	52,15
5		Cl-	15,17	42,47	-	-
4	A 560 equivalent	SO4 ²⁻	5,06	17,72	14,79	51,77
-		Cl-	6,73	23,55	-	-

Таблица 3.2 – Влияние хлорид-ионов и формы ионитов на статическую обменную емкость по урану при сорбции из продуктивных растворов

Механизм сорбции урана винилпиридиновым ионитом VPA-2 был исследован методом ИК-спектрометрии. Получены спектры поглощения образцов ионита VPA-2 в SO₄²⁻ - и Cl⁻ - рабочей форме до и после сорбции урана из сернокислых растворов с концентрацией хлорид-ионов 0,25 моль/дм³ (рисунок 3.2).

В спектрах всех четырех исследуемых образцов присутствуют пики поглощения, характерные для колебаний межатомных связей в матрице ионита и функциональной группировке. Так пик поглощения в области 3045 см⁻¹ обусловлен валентными колебаниями связи С-Н ароматического кольца. Слабый пик поглощения при 2940 см⁻¹ вызван валентными колебаниями связи С-Н алифатических углеводородов. Пики в области 1646 см⁻¹ и 1477 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями связей С=С и С=N бензольного кольца, соответственно. Пики с волновым числом 1384 см⁻¹ и 846 см⁻¹ соответствуют плоским и внеплоскостным деформационным колебаниям связи С-Н винила. Спектр поглощения образца ионита в SO_4^{2-} - рабочей форме до сорбции (рисунок 3.2характеризуется наличием пиков в области 619 и 1111 см⁻¹, вызванных ассиметричными трижды вырожденными колебаниями группировки [SO₄]²⁻. На спектре ионита в Cl⁻ - рабочей форме (рисунок 3.2 – 1) данные пики отсутствуют [113, 115].



Рисунок 3.2 – ИК-спектры ионита Axionit VPA-2 до сорбции в SO₄²⁻ - форме (1) и Cl⁻ - форме (2); и в SO₄²⁻ - форме (3) и Cl⁻ - форме (4) после сорбции урана из сернокислого раствора с концентрацией хлорид-ионов 0,25 моль/дм³

После сорбции урана из сульфатно-хлоридного раствора в спектре образца ионита VPA-2 в Cl⁻ - форме (рисунок 3.2 - 4) появляются пики с волновым числом 620, 1034 и 1111 см⁻¹, соответствующие ассиметричным трижды вырожденным колебаниям [SO₄]²⁻ - группы. Это указывает на то, что сорбция урана исследуемым ионитом осуществляется в виде сульфатного комплекса. Также этот факт подтверждается наличием пика 912 см⁻¹ антисимметричных валентных колебаний связи U-O сульфатного комплекса уранила. В работах [63, 116] сообщается, что присутствие пика поглощения в области 910 см⁻¹ указывает на то, что атом урана связан с пятью лигандами, кроме того, наличие полосы в области 645 см⁻¹ указывает на связывание атомов урана кислородным мостиком, что позволяет предположить, что сорбция урана ионитом VPA-2

осуществляется в виде комплексов $[U_2O_5(SO_4)_2]^{2-}$. Также спектр поглощения исследуемого образца характеризуется присутствием пика 957 см⁻¹, который соответствует колебаниям связи U-O молекулы уранилхлорида [117]. Согласно диаграмме состояний урана в смешанных сульфатно-хлоридных растворах, при концентрации хлорид-ионов 0,25 моль/дм³ отрицательно заряженные хлоридные комплексы уранила в растворе отсутствуют, а значит, извлечение урана в виде хлоридных соединений по механизму ионного обмена в данном случае не возможно. Следовательно, сорбция урана в виде хлоридных комплексов осуществляется по реакции присоединения (3) катиона UO₂Cl⁺ к хлорид-иону, связанному с функциональной группировкой, в результате чего в фазе ионита образуется соединение уранилхлорид [63, 113-123].

В спектре образца ионита VPA-2 в SO₄²⁻ - форме после сорбции урана (рисунок 3.2 - 3) присутствуют пики поглощения с волновым числом 620, 1034 и 1111 см⁻¹, которые обусловлены ассиметричными трижды вырожденными колебаниями группировки [SO₄]²⁻ [113-123]. Также в данном спектре присутствуют пики 645 см⁻¹ и 910 см⁻¹, что, указывает на сорбцию урана в виде сульфатных комплексов [U₂O₅(SO₄)₂]²⁻ [63, 116]. Но необходимо отметить, что в спектре присутствует еще и пик поглощения 957 см⁻¹ связи U-O молекулы уранилхлорида [117]. Однако сорбция хлоридных катионов уранила в данных условиях не возможна. Поэтому данное явление можно объяснить лишь тем, что при избытке хлорид-ионов ионит частично переходит из SO₄²⁻ - формы в Cl⁻ - форму. Это и дает возможно извлекать урана в виде катионов UO₂Cl⁺ по реакции присоединения (3).

Таким образом, извлечение урана винилпиридиновым ионитом Axionit VPA-2 в SO₄²⁻ - форме из сернокислых продуктивных растворов с концентрацией хлорид-ионов 0,25 моль/дм³ возможно посредством механизма ионного обмена в виде сульфатных анионов, которые за счет взаимодействий молекул сорбата друг с другом образуют в фазе ионита анион [U₂O₅(SO₄)₂]²⁻. Также извлечение урана в виде хлоридных катионных комплексов возможно по реакции присоединения при частичном переходе ионита из SO₄²⁻ - формы в Cl⁻ -

форму в условиях избытка хлорид-ионов в растворе. Сорбция урана ионитом в Cl^{-} - форме возможна как по реакции ионного обмена в виде комплексов $[U_2O_5(SO_4)_2]^{2-}$, так и по реакции присоединения в виде катионов UO_2Cl^+ .

3.1.3 Изотерма сорбции урана

Неотъемлемой частью разработки сорбционной технологии является изучение равновесия сорбции. Построение изотерм сорбции позволяет определить ряд важных характеристик ионитов, например, значение полной обменной емкости.

Изотермы сорбции металлов обычно описываются классическими моделями Лэнгмюра и Фрейндлиха. Для построения изотерм сорбции эксперимент возможно осуществлять в двух вариантах: методом переменных концентраций (заключается в приведении навесок ионита одинаковой массы с в контакт с растворами различных концентраций металла, причем объемы растворов остаются постоянными) и методом переменных объемов (варьируется только объем приводимых в контакт с ионитом растворов). В данной работе для построения изотерм сорбции применяли метод переменных концентраций.

Исследование вели в соответствии с методикой п. 2.2.2.3. Содержание урана в исходных растворах составило 30-350 мг/дм³. Изотермы сорбции приведены на рисунке 3.3.

Изотермы сорбции урана исследуемыми ионитами имеют выпуклый профиль с крутым подъемом в области низких концентраций, указывающий на значительное взаимодействие сорбируемых молекул урана с поверхностью ионитов. При увеличении концентрации металла изотермы достигают насыщения. Изотерма сорбции урана ионитом VPA-2 расположена выше остальных изотерм, что указывает на большее сродство к урану винилпиридиновых функциональных группировок по сравнению с четвертичными аммониевыми основаниями. Определены значения ПОЕ ионитов (таблица 3.3). Согласно полученным данным, емкость ионитов по урану возрастает в следующем ряду ионитов: АМП \rightarrow Purolite A660/4759 \rightarrow A560 equivalent \rightarrow Axionit VPA-2.



Рисунок 3.3 – Изотермы сорбции урана на ионитах из сернокислых продуктивных растворов

Таблица 3.3 – Значения ПОЕ ионитов при извлечении урана из сернокислых продуктивных растворов

Ионит	Axionit VPA-2	PuroliteA660	A560Eqiuvalent	АМП
ПОЕ, кг/м ³	60,27	48,21	32,07	38,34

Экспериментальные данные обработаны в соответствии с уравнениями изотерм Лэнгмюра и Фрейндлиха (таблица 3.4 и рисунки 3.4-3.5).

Изотермы сорбции урана образцами ионитов всех исследуемых марок удовлетворительно описываются моделью Лэнгмюра, на что указывают высокие значения коэффициента корреляции R² – более 0,99. Это означает, что сорбция урана из сернокислых продуктивных растворов осуществляется на поверхности ионитов в виде монослоя, все сорбционные центры энергетически эквиваленты. Взаимное влияние молекул урана, сорбированных на поверхности ионитов, исключается [124-126].

Парамотры молоти		Purolite	Axionit	A560			
Параметры модели	Alvin	A660/4759	VPA-2	Equivalent			
Ν	Иодель Фр	ейндлиха					
К _f , мг ^{1-(1/n)} ·(дм ³) ^{1/n})/г	17,86	34,20	55,08	39,44			
1/n	0,33	0,25	0,23	0,22			
\mathbb{R}^2	0,9477	0,8838	0,9166	0,9442			
Модель Лэнгмюра							
a _m , мг/г	114,94	126,58	172,41	129,87			
К _L , дм ³ /мг	0,035	0,11	0,18	0,097			
\mathbb{R}^2	0,9951	0,9972	0,9989	0,9990			

Таблица 3.4 – Обработка изотермы сорбции урана из сернокислых растворов с использованием моделей Фрейндлиха и Лэнгмюра



Рисунок 3.4 – Изотермы сорбции урана из сернокислых растворов в координатах уравнения Лэнгмюра



Рисунок 3.5 – Изотермы сорбции урана из сернокислых растворов в координатах уравнения Фрейндлиха

При сорбции из растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов наблюдается снижение емкостных характеристик всех ионитов независимо от содержания урана в водной фазе, что обусловлено конкурентным влиянием хлорид-ионов (рисунок 3.6). При этом для ионита АМП величина СОЕ остается постоянной в интервале концентраций урана в исходном растворе 30-200 мг/дм³ и составляет в среднем 14 кг/т (5,2 кг/м³). Емкости остальных ионитов увеличиваются с ростом содержания урана в продуктивном растворе, однако при высоких его концентрациях насыщение ионитов не достигнуто (рисунок 3.6).

Изотермы сорбции урана из сульфатно-хлоридных растворов ионитами VPA-2, A560 Equivalent и Purolite A660 удовлетворительно описываются моделью Фрейндлиха (рисунок 3.7 – 3.8, таблица 3.5) Это означает, что поверхность ионитов гетерогенна. Сорбция урана образованием мономолекулярного слоя на поверхности ионитов не ограничивается. Кроме того, модель Фрейндлиха подтверждает взаимное влияние молекул сорбата на поверхности ионитов. В частности, данное предположение для винилпиридинового ионита

VPA-2 было высказано на основе результатов исследования механизма сорбции методом ИК-спектрометрии.



Рисунок 3.6 – Изотермы сорбции урана на анионитах из продуктивных сернокислых растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов (0,25 моль/дм³)



Рисунок 3.7 – Изотермы сорбции урана из сернокислых растворов с повышенным содержанием Cl⁻-ионов (0,25 моль/дм³) в координатах уравнения Фрейндлиха



Рисунок 3.8 – Изотермы сорбции урана из сернокислых растворов с повышенным содержанием Cl[—]ионов (0,25 моль/дм³) в координатах уравнения Лэнгмюра

В работе [128] сообщается, что величина константы K_f уравнения изотермы Фрейндлиха позволяет сделать вывод о сродстве ионитов к металлу при сорбционном извлечении из растворов. Наибольшим значением константы K_f обладает ионит VPA-2, что указывает на большее сродство винилпиридиновых функциональных группировок к комплексам урана при сорбционном извлечении из смешанных сульфатно-хлоридных продуктивных растворов по сравнению с четвертичными аммониевыми основаниями.

В таблице 3.6 приведены уравнения, описывающие зависимость емкости ионита по урану от равновесной концентрации элемента в растворе от сорбции из сернокислых растворов без избытка и при добавлении 0,25 моль/дм³ хлорид-ионов.

Стоит отметить, что изотермы сорбции урана для ионитов Axionit VPA-2 и АМП из растворов соответственно с добавлением и без добавления хлоридионов имеют схожий характер (рисунок 3.9). Таким образом, применение Axionit VPA-2 для сорбции урана из продуктивных растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов позволит избежать потерь производительности по сравнению с действующей технологией.

Таблица 3.5 – Обработка изотермы сорбции урана ионитами из сернокислых растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов (0,25 моль/дм³) использованием моделей Фрейндлиха и Лэнгмюра

Пономотического		Purolite	Axionit	A560				
Параметры модели	AMII	A660/4759	VPA-2	Equivalent				
Ν	Иодель Фр	ейндлиха						
$K_{\rm f}, { m M} \Gamma^{1 \cdot (1/n)} \cdot ({ m Д} { m M}^3)^{1/n}) / \Gamma$	0,34	20,56	492,49	47,76				
1/n	0,63	0,49	0,40	0,47				
R ²	0,8554	0,9346	0,9977	0,9415				
	Модель Лэнгмюра							
a _m , мг/г	19,69	95,24	158,73	108,69				
К _L , дм ³ /мг	0,034	0,006	0,02	0,009				
\mathbb{R}^2	0,9205	0,8097	0,9816	0,7902				

Таблица 3.6 – Зависимость емкости ионитов E_{COE} от равновесной концентрации урана в растворе C_2

Ионит	Уравнение зависимости				
	0 моль/дм ³ Cl ⁻ - ионов	0,25 моль/дм ³ Cl ⁻ - ионов			
Axionit VPA-2	$E_{\rm COE} = \frac{31,03 \cdot C_2}{1+0,18C_2}$	$lgE_{\rm COE} = 2,69 + 0,4 \cdot lgC_2$			
Purolite A660	$E_{\rm COE} = \frac{13,92 \cdot C_2}{1+0,11C_2}$	$lgE_{\rm COE} = 1,31 + 0,49 \cdot lgC_2$			
A560 Equivalent	$E_{\rm COE} = \frac{4,02 \cdot C_2}{1+0,035C_2}$	$lgE_{\rm COE} = 1,67 + 0,47 \cdot lgC_2$			
АМП	$E_{COE} = \frac{12,59 \cdot C_2}{1 + 0,097C_2}$	$E_{COE} = \frac{0.67 \cdot C_2}{1 + 0.034C_2}$			



Рисунок 3.9 – Изотермы сорбции урана на анионитах из продуктивных сернокислых растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов (0,25 моль/дм³)

3.1.4 Определение влияния концентрации хлорид-ионов в продуктивном растворе на сорбционные характеристики ионитов

Величина концентрации хлорид-ионов в продуктивных растворах для построения изотерм сорбции урана была выбрана с учетом результатов анализа растворов водоносного горизонта месторождения «Добровольное». Результаты показали, что уже при концентрации Cl⁻ в растворах 0,25 моль/дм³ происходит резкое снижение величины СОЕ для всех рассмотренных ионитов. Поэтому для оценки влияния концентрации хлорид-ионов в продуктивном растворе на емкостные характеристики ионитов была проведена серия экспериментов в статических условиях. В работе использовали иониты Purolite A660/4759 и Axionit VPA-2 в хлоридной форме. Исследования осуществляли в соответствии с п. 2.2.2.4. Результаты исследований представлены в таблице 3.8 и на рисунке 3.10.

Согласно полученным данным, в интервале концентраций Cl⁻ в растворе 0-1 моль/дм³ происходит резкое снижение емкости ионитов по урану. При со-

держании хлорид-ионов более 2-3 моль/дм³ наблюдается заметный рост сорбируемости урана, что связано с изменением формы его нахождения в растворе [129].

Таблица 3.8 – Влияние концентрации хлорид-ионов в продуктивном растворе на емкость ионитов при сорбции урана

	№ Содержание СІ ⁻ в исходном растворе, моль/дм ³	Содержание урана в ионите					
N⁰		Purolite A	660/4759	Axionit VPA-2			
		кг/м ³	кг/т	кг/м ³	<u>кг/т</u>		
1	0	19,68	49,36	20,45	57,25		
2	0,25	7,05	17,67	12,95	36,27		
3	0,5	0,60	1,50	0,19	0,52		
4	1,0	0,01	0,03	0,13	0,37		
5	2,0	0,41	1,02	0,13	0,37		
6	4,0	1,66	4,16	0,79	2,22		
7	6,0	4,93	12,36	4,53	12,69		



Рисунок 3.10 – Влияние концентрации хлорид-ионов в продуктивном растворе на емкость ионитов при сорбции урана
Из диаграмм распределения ионных форм урана (рисунок 3.1) следует, что при концентрации Cl⁻ более 2-3 моль/дм³ появляется заметное количество анионных комплексных ионов урана. В результате чего происходит сорбция урана анионитами по реакции:

$$RCl + [UO_2Cl_3]^- \rightarrow RUO_2Cl_3^- + Cl^-$$
(4)

Кроме того, растет доля нейтрального комплекса UO₂Cl₂ в растворе, при наличие которого сорбция идет по реакции присоединения и образования более высококординационного комплексного иона:

$$RCl + UO_2Cl_2 \rightarrow RUO_2Cl_3 \tag{5}$$

На рисунке 3.11 приведены изотермы сорбции урана из растворов с содержанием хлорид-ионов 6 моль/дм³. Эксперимент вели в соответствии с методикой п. 2.2.2.3. Навеску смолы в воздушно-сухом состоянии массой 50 мг приводили в контакт со 100 см³продуктивного раствора, содержащего 21-335 мг/дм³ U, 5 г/дм³ H₂SO₄ и 6 моль/дм³ Cl⁻ в течение 24 часов при постоянном перемешивании.

Изотермы, представленные на рисунке 3.11, имеют выпуклый характер, что указывает на высокое сродство анионитов Purolite A660/4759 и Axionit VPA-2 к ионам урана.



Рисунок 3.11 – Изотермы сорбции урана на анионитах из продуктивных растворов с содержанием хлорид-ионов 6 моль/дм³

Согласно результатам исследований, применение макропористого ионита Axionit VPA-2 позволит осуществлять эффективную сорбционной переработку продуктивных растворов с содержанием хлорид-ионов не более 0,25 моль/дм³. При этом необходимо строго контролировать концентрацию Cl⁻ в растворе. Увеличению емкостных характеристик ионита способствует не только снижение содержания хлорид-ионов, но и рост концентрации урана в ПР. Полного связывание урана в нейтральные и анионные хлоридные комплексы не происходит (даже при 6 моль/дм³ Cl⁻), поэтому при сорбции урана ионитами из растворов с высоким содержанием хлорид-ионов в динамическом режиме всегда заметная часть урана будет оставаться в фильтрате.

3.2 Кинетика сорбции урана из сернокислых растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов

При разработке сорбционной технологии и проектировании оборудования необходимо руководствоваться не только результатами исследований сорбции в статическом и динамическом режиме, но и значениями кинетических характеристик процесса.

Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема, для чего навеску воздушно-сухих ионитов массой 200 мг приводили в контакт с 1 дм^3 продуктивного раствора, содержащего: 40 мг/дм³ U, 5 г/дм³ H₂SO₄ и 0,25 моль/дм³ Cl⁻. Эксперимент вели при постоянном перемешивании, пробы маточного раствора отбирали через определенные промежутки времени и анализировали на содержание урана методом ICP-AES. Процесс вели до прекращения уменьшения концентрации урана в растворе. Степень обмена рассчитывали по формуле (13). На рисунке 3.12 представлены кинетические кривые сорбции урана ионитами VPA-2 и Purolite A660.

Время достижения равновесия сорбционного процесса для ионита VPA-2 составило 450 минут, период полуобмена (время, необходимое для достижения степени извлечения F=0,5) равен 20 минутам. Для ионита Purolite A660 значения данных величин меньше – время установления равновесия составило 320 мин, период полуобмена равен 7 минутам. Это указывает на то, что сорбция уран извлекается из сульфатно-хлоридного продуктивного раствора ионитом Purolite A660 и более высокой скоростью, чем VPA-2.



Рисунок 3.12 – Кинетические кривые сорбции урана из сернокислых растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов (0,25 моль/дм³)

Известно, что сорбция является диффузионным процессом, протекающим в три стадии: диффузия противоионов, поглощаемых ионитом, из раствора к поверхности раздела фаз; диффузия обменивающихся ионов в объеме смолы в противоположных направлениях; диффузия иона, вытесняемого из смолы, от поверхности раздела фаз в объем раствора [105]. Совокупное рассмотрение всех стадий процесса трудноосуществимо, поэтому используют принцип лимитирующей стадии. О скорости сорбции судят по самой медленной стадии, как правило это внешняя или внутренняя диффузия. Процесс обмена ионами между фазой смолы и раствором протекает довольно быстро [105].

Метод прерывания позволяет надежно определить лимитирующую стадию сорбции. В ходе проведения эксперимента ионит отделяют от раствора и через определенный промежуток времени вновь приводят их в контакт. За время прерывания градиент концентраций в зерне выравнивается и, в случае гелевой кинетики, на графических зависимостях можно будет наблюдать кратковременное повышение скорости обмена [105, 130].

Исследование также вели методом ограниченного объема в соответствии с методикой п. 2.2.2.5. Состав исходного раствора: 40,62 мг/дм³ U, 5 г/дм³ H₂SO₄ и 0,25 моль/дм³ Cl⁻. Время прерывания составило 24 часа. Экспериментальные данные представлены на рисунке 3.13.



Рисунок 3.13 – Кинетические кривые сорбции урана из сернокислых растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов (0,25 моль/дм³) (время прерывания Δt составляет 24 ч)

В результате сравнения профилей графиков рисунка 3.12, а именно, наличия «скачка» кинетических кривых после прерывания, можно сделать вывод об увеличении скорости обмена после возобновления контакта фаз. Это указывает на то, что сорбция урана из сернокислых растворов с концентрацией хлорид-ионов 0,25 моль/дм³ на ионитах Axionit VPA-2 и Purolite A660/4759 осуществляется во внутридиффузионном режиме, то есть лимитирующей стадией процесса является диффузия внутри зерна (гелевая кинетика) [130]. Экспериментальные данные обрабатывали по уравнению (14) для внешнедиффузионной (пленочной) кинетики, строили зависимости в координатах $\ll ln(1-F) - t$ » (рисунок 3.14), которые, в случае пленочной кинетики должны быть прямолинейны. Для анионитов Purolite A660/4759 и Axionit VPA-2 графики прямолинейны на начальном участке, а затем, при дальнейшем увеличении времени контакта фаз искривляются. Это указывает на то, что сорбция урана лимитируется диффузией внутри зерна.

На следующем этапе исследования экспериментальные данные обрабатывали по уравнению (15) для внутридиффузионной (гелевой) кинетики. Для каждого значения степени обмена определили значение безразмерного параметра *Bt* по специальным таблицам [106] и построили зависимости в координатах *«Bt - t»* (рисунок 3.15), которые должны быть прямолинейными, если процесс контролируется диффузией внутри зерна.



Рисунок 3.14 – Графики зависимости –*ln*(*1-F*) от времени контакта фаз *t* при сорбции урана из сернокислых растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов (0,25 моль/дм³)

Из рисунка 3.15 видно, что графики зависимости *«Вt – t»* линейны для обоих ионитов. Это говорит о том, что лимитирующей стадией сорбции урана

исследуемыми ионитами при данных условиях является диффузия внутри зерна [130-132].

Значение параметра *В* находили как тангенс угла наклона прямых рисунка 3.14, а затем вычисляли коэффициент диффузии по формуле (16). Значение коэффициента диффузии урана для ионита Purolite A660/4759 составило 8,29·10⁻¹⁰ см²/с и для Axionit VPA-2 - 1,50·10⁻¹⁰ см²/с. Полученные значения коэффициентов диффузии соответствуют протеканию сорбции урана во внутридиффузионном режиме [132].



Рисунок 3.15 – Графики зависимости безразмерного параметра *Bt* от времени контакта фаз *t* при сорбции урана из сернокислых растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов (0,25 моль/дм³)

Для оценки вклада стадии химической реакции в скорость процесса, кинетические кривые сорбции были обработаны в соответствии с уравнениями моделей псевдо-первого порядка (17), псевдо-второго порядка (18) и Еловича (19). Модель псевдо-первого порядка позволяет учесть вклад взаимодействия типа сорбат-сорбент в скорость процесса. Уравнение модели псевдо-второго порядка дает возможность оценить влияние взаимодействия типа сорбат-сорбат на кинетику сорбции. Модель Еловича позволяет сделать вывод о влиянии процесса десорбции урана на скорость его извлечения из раствора. На рисунке 3.16 приведены графики соответствующих уравнений в линеаризованных координатах, посредством которых определены основные параметры моделей (таблица 3.11).



Рисунок 3.16 – Обработка кинетических кривых сорбции по уравнению модели: а) псевдо-первого порядка; б) псевдо-второго порядка; в) Еловича

При сорбции урана из смешанных сульфатно-хлоридных растворов винилпиридиновым ионитом VPA-2 взаимодействие типа «сорбат-сорбент» вносит вклад в кинетику процесса, на что указывает высокое значение коэффициента корреляции $R^2 = 0,991$ при описании результатов уравнением модели псевдо-первого порядка. Также экспериментальные данные с высокой точностью описываются моделью псевдо-второго порядка ($R^2 = 0,994$). Это позволяет сделать вывод о том, что при сорбционном извлечении урана ионитом VPA-2 в данном случае имеет место не только взаимодействие «сорбат-сорбент», но еще и взаимодействие сорбированных молекул друг с другом. Это также подтверждает ранее выдвинутое но основе результатов исследования методом ИК-спектроскопии предположение об образовании мостиковых связей между двумя группировками уранила, находящихся в фазе ионита. Наименьшее значение коэффициента корреляции получено при обработке кинетической кривой в соответствии с моделью Еловича. Рассчитанное значение константы десорбции β для ионита VPA-2 невелико, что позволяет сделать вывод о незначительном вкладе процесса десорбции в кинетику сорбции урана из сульфатно-хлоридных растворов. Длительность достижения равновесия, по-видимому, обусловлено высокой сорбционной емкостью винилпиридинового ионита VPA-2 [133-136].

Таблица 3.11 – Обработка кинетических кривых сорбции урана анионитами из сернокислых растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов (0,25 моль/дм³)

Марка ионита	Модель псевдо- Модель первого порядка рого поря		Модель псо рого порядка	евдо-вто-	Модель Еловича		
	К ₁ , мин ⁻¹	R ²	К ₂ ·10 ³ г/(мг·мин)	R ²	α, мг/(г·мин)	β, г/мг	\mathbb{R}^2
Axionit VPA-2	0,009	0,9910	0,43	0,994	15,02	0,05	0,9577
Purolite A660	0,006	0,9402	1,02	0,993	3295,11	0,22	0,8530

Сорбцию урана из исследуемых растворов ионитом Purolite A660/4759 наиболее точно описывает модель псевдо-второго порядка (R²=0,993), что также, как и в случае с VPA-2, указывает на наличие взаимодействия молекул сорбата друг с другом в фазе ионита [133-136].

3.3 Сорбционное извлечение урана из продуктивных растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов в динамических условиях

По результатам ранее проведенных испытаний ионитов в статическом режиме для исследований процесса сорбции урана из продуктивных растворов

в динамических условиях был выбраны иониты Purolite A660/4759 (гелевой структуры) и Axionit VPA-2 (макропористой структуры). Исследование процесса сорбции урана из продуктивных растворов на выбранных ионитах в динамических условиях проводили в соответствии с методикой п. 2.2.2.6. Состав продуктивного раствора: 29,13 мг/дм³ U, 5 г/дм³ H₂SO₄ и 0,25 моль/дм³ Cl⁻, удельная объемная нагрузка на колонку составила 5 колоночных объемов раствора за 1 час. Результаты эксперимента приведены на рисунках 3.17 и 3.18, а также в таблице 3.12.



Рисунок 3.17 – Выходные кривые сорбции урана из продуктивных сернокислых растворов с содержанием хлорид-ионов 0,25 моль/дм³



Рисунок 3.18 – Изменение содержания урана в анионитах при сорбции из продуктивных растворов

Согласно полученным данным, применение ионита Purolite A660/4759 для сорбционного извлечения урана из ПР с повышенным содержанием хлорид-ионов не эффективно: насыщение ионита ураном достигается за 130 часов, при этом значение ПДОЕ невелико и составляет 9,59 кг/м³ (24,07 кг/т).

Насыщение ионита Axionit VPA-2 осуществляется за 340 часов. Значение ПДОЕ составляет 35,47 кг/м³ (99,33 кг/т).

На рисунке 3.19 представлен начальный участок выходных кривых сорбции урана ионитами Purolite A660/4759 и Axionit VPA-2. Данная область несет важную информацию об объеме раствора, который необходимо пропустить через ионит, так, чтобы концентрация в маточных растворах удовлетворяла уровню сбросных концентраций по урану. Содержание урана в маточниках сорбции («хвостах») для дальнейшего эффективного ведения процесса ПВ должно находиться на уровне 1 мг/дм³. Величины ДОЕ ионитов при различных значениях проскока обобщены в таблице 3.12.



Рисунок 3.19 – Начальный участок выходных кривых сорбции урана из сернокислых продуктивных растворов с содержание хлорид-ионов 0,25 моль/дм³

Стоит отметить, что величина ПДОЕ используемого в настоящее время на АО «Далур» ионита, при сорбции урана из ПР (без избытка хлорид-ионов) составляет 38,81 кг/м³ [71]. Следовательно, применение ионита Axionit VPA-2 позволит извлекать уран из растворов с повышенным содержанием хлоридиона без снижения производительности сорбционной установки [71,137].

Таблица 3.10 – Емкостные характеристики анионитов при извлечении урана из растворов ПР с содержанием хлорид-ионов 0,25 моль/дм³

	ДОЕ по урал	ну при «про-	ПДОЕ по урану		
Monka Holiuta	скокех	», кг/м ³	(V _{p-pa} /V _{ионита} до пол-		
тарка ионита	(V _{p-pa} /V _{ионита} до «проскока»)		ного насыщения)		
	1 мг/дм ³	2 мг/дм ³	кг/м ³	кг/т	
Purolite A660/4759	4,47 (106)	5,18 (182)	9,59 (650)	24,07	
Axionit VPA-2	25,35 (871)	26,63 (996,2)	35,47 (1698)	99,33	

3.4 Исследование процессов десорбции урана

3.4.1 Десорбция урана в статическом режиме

Для определения направления исследований с целью выбора реагентной схемы десорбции урана из фазы насыщенных ионитов была проведена серия предварительных лабораторных экспериментов. В работе использовали три образцы ионитов марок Purolite A660/4759 и Axionit-VPA-2. В качестве десорбирующих агентов выбраны растворы хлорида натрия, углеаммонийной соли и нитрата аммония с добавлением серной кислоты [71-84]

3.4.1.1 Десорбция урана в статическом режиме хлоридом натрия

Процесс десорбции урана проводили в статическом режиме в соответствии с методикой п. 2.2.3.1. Диапазон концентраций хлорида натрия в десорбирующем растворе составил 0,5 – 5,3 моль/дм³. Зависимость степени извлечения урана из фазы насыщенных ионитов от содержания хлорида натрия в десорбирующем растворе носит экстремальный характер (рисунок 3.20). В интервале концентраций 0,5-2 моль/дм³ степень десорбции урана возрастает. Максимальное значение степени десорбции урана для ионита Axionit VPA-2 достигнуто при концентрации хлорида натрия 2 моль/дм³ и составляет 48,47 %. При этом остаточная емкость смолы по урану достаточно велика - 18,85 кг/м³ (52,79 кг/т). Применение десорбирующего раствора с концентрацией NaCl 2 моль/дм³ обеспечивает извлечение урана из фазы насыщенного анионита Purolite A660/4759 на 56,63 % при остаточной емкости смолы 6,08 кг/м³ (15,31 кг/т). Использование более концентрированных растворов приводит к снижению степени десорбции урана. Это обусловлено тем, что при увеличении содержания хлорид-ионов в растворе возрастает доля сорбируемых ионитами анионных и нейтральных форм хлоридных комплексов [137-139]. Результаты эксперимента десорбции согласуются с ранее полученными данными сорбции урана из хлоридсодержащих растворов.



Рисунок 3.20 – Степень десорбции урана растворами хлорида натрия

По результатам эксперимента, для дальнейшего проведения десорбции в динамическом режиме выбрана концентрация раствора хлорида натрия в десорбирующем растворе 2 моль/дм³.

3.4.1.2 Десорбция урана в статическом режиме растворами углеаммонийной соли

Процесс десорбции урана проводили в статическом режиме, согласно методике п. 2.2.3.1. Концентрация УАС в десорбирующем растворе составила 50 – 180 г/дм³.

Зависимость степени извлечения урана от концентрации углеаммонийной соли в десорбирующем растворе, так же, как и при реализации хлоридной схемы десорбции, носит экстремальный характер (рисунок 3.21).



Рисунок 3.21 – Десорбция урана растворами углеаммонийной соли

Максимальное значение степени десорбции урана из фазы насыщенного ионита Purolite A660/4759 достигнуто при концентрации УАС 140 г/дм³ и составляет 63,01 %. Для анионита Axionit VPA-2 максимальное значение степени десорбции урана (34,22 %) обеспечивается концентрацией УАС 160 г/дм³. При дальнейшем увеличении содержания углеаммонийной соли в десорбирующем растворе эффективность извлечения урана из ионитов снижается. Десорбция урана из фазы ионита осуществляется за счет образования анионных комплексов $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$ и $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. С ростом содержания карбонат-ионов и pH увеличивается устойчивость карбонатных анионов, кроме того равновесие смещается в сторону образования $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ (реакция (6) и (7)) [140]:

$$(R_4N)_4[UO_2(SO_4)_3] + 5(NH_4)_2CO_3 = 2(R_4N)_2CO_3 + (NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3] + 3(NH_4)_2SO_4$$
(6)
(R_4N)_4[UO_2(SO_4)_3] + 5NH_4HCO_3 = 2(R_4N)_2CO_3 + (NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3] + NH_4HSO_4 + 2H_2SO_4 (7)

Константа устойчивости этого аниона равна 2·10¹⁸, то есть на 15 порядков больше, чем константа устойчивости сульфатных анионных комплексов. Высокая прочность и большой заряд карбонатного комплексного аниона урана способствуют его сорбционному извлечению ионитом и обусловливает снижение степени десорбции металла.

3.4.1.3 Десорбция урана в статическом режиме растворами нитрата аммония с добавлением серной кислоты

Десорбцию в статическом режиме вели согласно методике п. 2.2.3.1 смешанными растворами нитрата аммония и серной кислоты. Концентрацию нитрата аммония варьировали в диапазоне 31 – 78 г/дм³ (от 40 до 100 г/дм³ в пересчете на нитрат-ион). Содержание серной кислоты в десорбирующем растворе составило 10 – 35 г/дм³.

При десорбции урана из фазы насыщенных ионитов Purolite A660/4759 и Axionit VPA-2 степень извлечения урана возрастает с ростом содержания нитрат-ионов и серной кислоты в растворе (рисунок 3.22). При этом для ионита Purolite A660/4759 влияние концентрации серной кислоты на степень извлечения урана усиливается при концентрации нитрата аммония в растворе более 60 г/дм³ (рисунок 3.22, а). Влияние серной кислоты при достижении концентрации 25 г/дм³ на степень десорбции урана нивелируется при регенерации ионитов обеих марок. Степень извлечения урана из фазы насыщенного анионита возрастает при увеличении концентрации NH₄NO₃ от 40 до 85 г/дм³. При

использовании десорбирующих растворов с более высокой концентрацией нитрата аммония дальнейшего роста степени десорбции урана не наблюдалось.



Рисунок 3.22 – Влияние состава десорбирующего раствора на степень десорбции урана из насыщенного ионита Purolite A660/4759 (а) и Axionit VPA-2 (б)

По результатам проведенного эксперимента определен состав раствора для реализации нитратно-сульфатной схемы десорбции урана: NH_4NO_3 (85 г/дм³) + H_2SO_4 (25 г/дм³). Степени извлечения урана из фазы насыщенных ионитов Purolite A660/4759 и Axionit VPA-2 при использовании раствора данного состава равны 72,8 и 73,3 % соответственно.

Согласно предварительным данным эксперимента в статическом режиме, наиболее эффективно процесс десорбции проходит с использованием раствора состава 25 г/дм³ $H_2SO_4 + 65$ г/дм³ NO_3^- - степени извлечения урана из фазы ионита максимальны и для обоих ионитов составляют свыше 71 %.

Менее эффективно применение в качестве десорбента растворов хлорида натрия и УАС. Максимальная степень десорбции урана из ионитов достигается при концентрации NaCl 2 моль/дм³, которая рекомендуется для последующих испытаний в динамическом режиме. Дальнейшее увеличение концентрации хлорида натрия снижает степень десорбции металла. Для ведения процесса десорбции растворами УАС наиболее эффективной является концентрация 140 г/дм³ для ионита Purolite A660/4759, а для Axionit VPA-2 – 160 г/дм³.

3.4.2 Десорбция урана в динамическом режиме

Эксперимент вели согласно методике п. 2.2.3.2. На первом этапе исследовали процесс десорбции урана раствором 2 моль/дм³ NaCl. Объем загрузки насыщенного ионита в колонку составил 5 см³. Подачу десорбирующего раствора осуществляли непрерывно при помощи перистальтического насоса в направлении сверху вниз с удельной объемной нагрузкой на колонку, равной 1,5 объема раствора через 1 объем смолы за 1 час. Эксперимент вели при комнатной температуре. Выходные кривые десорбции урана раствором хлорида натрия (2 моль/дм³) приведены на рисунке 3.23.



Рисунок 3.23 – Выходные кривые десорбции урана из фазы насыщенных ионитов раствором хлорида натрия с концентрацией 2 моль/дм³

Применение раствора хлорида натрия в качестве десорбента не позволяет полностью извлечь уран из фазы насыщенного ионита. Остаточное содержание урана в смоле велико. Для извлечения урана из ионитов данным реагентом потребовалось профильтровать 15 – 20 колоночных объемов десорбирующего раствора, при этом степень десорбции урана не высока и составила 63,4% для ионита Purolite A660/4759 (остаточная емкость 3,53 кг/м³) и 55,7 % для Axionit VPA-2 (остаточная емкость 15,71 кг/м³). Это указывает на необходимость увеличения потоков десорбирующего раствора, в случае применения хлоридной схемы десорбции в технологическом цикле.

На следующем этапе исследования десорбцию осуществляли растворами УАС. Выбор параметров десорбции был сделан на основе анализа промышленного опыта эксплуатации сорбционной технологии извлечения и концентрирования урана из растворов подземного выщелачивания на ионитах, включавшей стадию десорбции с использованием углеаммонийной соли. Для обеспечения максимального извлечения урана процесс десорбции проводили в две стадии при температуре 40-50 °С. Повышенная температура и постепенное увеличение содержания УАС в растворе позволяет избежать осаждения аммоний уранилтрикарбоната (АУТК) в фазе ионита. Несмотря на то, что с ростом температуры растворимость АУТК увеличивается, поднимать ее выше 60 °С не рекомендуется, так как это активизирует процесс разложения карбоната аммония. На первой стадии десорбции урана использовали раствор УАС с концентрацией 100 г/дм³ по сумме карбоната и бикарбоната аммония. На второй стадии десорбцию урана проводили раствором с концентрацией 150 г/дм³ по сумме карбоната и бикарбоната в мония.

Карбонатная десорбция урана сопровождается выделением углекислого газа, поэтому фильтрация десорбирующего раствора в направлении сверху вниз не возможна. В этом случае происходит вытеснение водной фазы из объема колонки и ее последующее осушение. Чтобы нивелировать отрицательное влияние углекислого газа на динамику процесса десорбции подачу растворов УАС в колонку осуществляли снизу вверх на обеих стадиях десорбции. Выходные кривые десорбции урана растворами углеаммонийной соли приведены на рисунке 3.24.

По результатам эксперимента, карбонатная десорбция не применима для извлечения урана из ионита Axionit VPA-2, так как значения степеней извлечения урана на обеих стадиях процесса ничтожно малы: пропускание 22 колоночных объемов раствора на 1 стадии процесса позволяет извлечь уран из

фазы насыщенного ионита лишь на 3,5 %. На 2 стадии процесса степень десорбции урана равна 3,2 % (рис.3.23, б). Остаточная емкость ионита после деорбции высока и составляет 34,83 кг/м³. Степень извлечения урана из фазы ионита Purolite A660/4759 значительно выше и после 1 стадии десорбции составила 49,8 %, а после 2 стадии – 21,3 %. Остаточная емкость ионита 2,37 кг/м³. Пологий характер профиля выходных кривых десорбции указывает на увеличение фазового соотношения Т:Ж для эффективного ведения процесса данным реагентом.



Рисунок 3.24 – Выходные кривые десорбции урана из фазы насыщенного ионита Purolite A660/4759 (*a*) и Axionit VPA-2 (б) растворами УАС (100 г/дм³ на 1 стадии; 150 г/дм³ на 2 стадии)

На рисунке 3.25 изображены выходные кривые десорбции урана смешанным раствором 25 г/дм³ H₂SO₄ + 65 г/дм³ NO₃⁻. Полученные данные иллюстрируют высокую эффективность применения сульфатно-нитратной схемы десорбции урана из фазы исследуемых ионитов: значения степени десорбции урана максимальны и составляют для Purolite A660 – 97,1 % и для Axionit VPA-2 – 76,6 %. При этом значительно снижается соотношение фаз Ж:Т, обеспечивающее максимальное извлечение урана из смолы. Параметры процесса десорбции различными десорбирующими растворами обобщены в таблице 3.13.



Рисунок 3.25 – Выходные кривые десорбции урана из фазы насыщенных ионитов раствором состава 25 г/дм³ $H_2SO_4 + 65$ г/дм³ NO_3^-

Таким образом, нитратно-сульфатная схема десорбции урана является наиболее эффективной и обеспечивает максимальные степени извлечения металла из фазы насыщенного ионита при минимальных соотношениях твердой и жидкой фаз [141-146].

Емкость насыщен- Ионит ного ионита по урану, кг/м ³		Остаточная ем- кость по урану, кг/м ³	Степень де- сорбции, %	
	NaCl, 2 моль	/дм ³		
Purolite A660	9,63	3,53	63,39	
Axionit VPA-2	35,47	15,71	55,71	
	25 г/дм ³ H ₂ SO ₄ + 65	Г/дм ³ NO ₃		
Purolite A660	8,2	0,24	97,05	
Axionit VPA-2	32,98	7,71	76,61	
	1 стадия: УАС, 1	00 г/дм ³		
Purolite A660	8,2	4,11	49,86	
Axionit VPA-2	37,35	36,04	3,51	
	2 стадия: УАС, 1	50 г/дм ³		
Purolite A660	4,11	2,37	21,30	
Axionit VPA-2	36,04	34,83	3,23	
УАС общее				
Purolite A660	8,2	2,37	71,16	
Axionit VPA-2	37,35	34,83	6,74	

Таблица 3.13 - Результаты десорбции урана в динамическом режиме

3.5 Исследование процесса денитрации ионитов

По завершению десорбции урана ионит, переведенный в рабочую форму, направляют на новый цикл сорбции. В процессе десорбции урана смешанным сульфатно-нитратным раствором протекают следующие реакции: $(R_4N)_2[(UO_2)(SO_4)_2] + 2 NH_4NO_3 = 2 (R_4N)(NO_3) + [(UO_2)(SO_4)_2]^{2-} + 2NH_4^{-}$ (7) $(R_4N)_2(SO_4) + 2 NH_4NO_3 = 2 (R_4N)(NO_3) + (NH_4)_2SO_4$ (8)

Таким образом, анионный сульфатный комплекс уранила вытесняется из фазы ионита, в результате чего он переходит в нитратную нерабочую форму.

Ранее было выявлено, что ионная форма ионита влияет на его емкостные характеристики при извлечении урана из ПР с содержанием хлорид-ионов 0,25 моль/дм³, а именно, при предварительном переводе ионита в Cl⁻ форму емкость по урану возрастает более чем на 15 % по сравнению с ионитом в SO₄²⁻ - форме. Однако, эксплуатация ионита в Cl⁻ форме целесообразна лишь в случае применения хлоридной схемы десорбции урана. Поскольку на предприятии реализуется система замкнутого растворооборота, то маточные растворы после перевода ионита в рабочую форму направляются на приготовления десорбции нитратно-сернокислыми растворами приведет к снижению эффективности извлечения урана из фазы насыщенного ионита. Следовательно, ионит перед проведением следующего цикла переработки ПР будет переводиться в рабочую SO₄²⁻ - форму растворами серной кислоты по реакциям (9) и (10): 2 (R₄N)(NO₃) + H₂SO₄ = (R₄N)₂(SO₄) + 2 HNO₃

$$(R_4N)(NO_3) + H_2SO_4 = (R_4N)(HSO_4) + HNO_3$$
(10)

Исследование в статическом режиме осуществляли в соответствии с методикой п. 2.2.4.1. Концентрацию серной кислоты в денитрирующем растворе варьировали в диапазоне 20 -100 г/дм³.

По результатам эксперимента, эффективность денитрации возрастает при увеличении содержания серной кислоты в денитрирующем растворе (таблица 3.14). Максимальные степени извлечения нитрат-ионов из фазы ионита достигнуты при концентрации кислоты 70 г/дм³ и составляют 96,98 % для Purolite A660/4759 и 88,89 % для Axionit VPA-2.

Для дальнейшего исследования в динамическом режиме выбрана концентрация серной кислоты 70 г/дм3. Эксперимент вели в соответствии с методикой п. 2.2.4.2. Выходные кривые денитрации ионитов приведены на рисунке 3.26. При фильтрации 22 колоночных объемов степень извлечения нитратионов из фазы ионитов Purolite A 660 и Axionit VPA-2 составила 99,0 % и 95,2 % соответственно.

Таблица 3.14 – Денитрация анионитов в статическом режиме растворами серной кислоты

Концентрация H ₂ SO ₄ ,	Степень денитрации, %		
г/дм ³	Purolite A660/4759	Axionit VPA-2	
20	34,38	5,56	
40	78,13	19,44	
50	84,38	27,78	
60	90,63	72,22	
70	96,88	88,89	
80	96,25	88,33	
100	96,22	88,97	



Рисунок 3.26 – Выходные кривые денитрации ионитов раствором серной кислоты 70 г/дм³

Таким образом, для перевода в рабочую SO₄^{2—}форму иониты необходимо обрабатывать раствором серной кислоты с концентрацией 70 г/дм³.

Выводы по разделу 3

1. Значения статической обменной емкости ионитов по урану при извлечении из сернокислых продуктивных растворов увеличивается в ряду: Tulsion A-233U \rightarrow Lewatit K 6367 \rightarrow AMП \rightarrow Purolite A660/4759 \rightarrow A560 equivalent \rightarrow Axionit VPA-2.

2. При сорбции из ПР с повышенным содержанием хлорид-ионов (0,25 моль/дм³) значения статической обменной емкости по урану снижаются для всех без исключения ионитов: для АМП, Purolite A660/4759 и A560 equivalent значение СОЕ по урану снизилось в 2,5-4 раза; для макропористого винилпиридинового ионита Axionit VPA-2 снижение СОЕ по урану минимально - лишь в 1,2-1,4 раза.

3. Применение ионитов в хлоридной рабочей форме обусловливает повышение сорбционной емкости свыше, чем на 15 % по сравнению с сульфатной формой.

4. Увеличение содержания хлорид-ионов в сернокислых продуктивных растворах до 2 моль/дм³ приводит к снижению емкости ионитов почти до нуля. При дальнейшем повышении концентрации Cl-ионов значение емкости анионитов возрастает, что связано с изменением форм состояния урана и увеличении доли отрицательно заряженных хлоридных комплексов уранила.

5. Наилучшими сорбционными характеристиками обладает винилпиридиновый анионит Axionit VPA-2 с макропористой структурой - значение ПДОЕ ионита при извлечении урана из сернокислых ПР с содержанием хлорид-ионов 0,25 моль/дм³ составило 35,47 кг/м³ (99,33 кг/т), что позволит эксплуатировать сорбционную установку без потери производительности: емкость эксплуатируемого на предприятии ионита АМП при переработке сернокислых продуктивных растворов без избытка хлорид-ионов составляет 38,81 кг/м³. Время насыщение ионита 340 часов.

6. Методом ИК-спектрометрии установлено, что уран извлекается винилпиридиновым ионитом Axionit VPA-2 в Cl⁻ - форме из сернокислого раствора с концентрацией хлорид-ионов 0,25 моль/дм³ по механизму ионного обмена в виде сульфатного анионного комплекса, причем за счет образования мостика уран-кислород-уран, в фазе ионита образуется комплекс состава $[U_2O_5(SO_4)_2]^{2-}$. Также уран извлекается в виде катионного комплекса UO₂Cl⁺ по реакции присоединения, образуя в фазе ионита UO₂Cl₂. Аналогичный механизм сорбции урана предполагается и для VPA-2 в SO₄²⁻ - форме, причем извлечение урана в виде катиона по реакции присоединения происходит за счет частичного перехода ионита из сульфатной в хлоридную форму.

Образование сульфатного комплекса состава [U₂O₅(SO₄)₂]²⁻ в фазе ионита находит подтверждение и по результатам исследования равновесия и кинетики сорбции:

- изотерма сорбции урана винилпиридиновым ионитом Axionit VPA-2 из смешанных сульфатно-хлоридных растворов удовлетворительно описывается уравнением модели Фрейндлиха, что предполагает взаимодействие молекул сорбата на поверхности ионита;

- кинетика сорбции урана из сернокислого раствора с 0,25 моль/дм³ хлорид-ионов удовлетворительно описывается моделью псевдо-второго порядка.

Кинетика сорбции урана ионитом VPA-2 из растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов лимитируется внутренней диффузией.

7. Десорбцию урана из фазы насыщенного ионита наиболее эффективно проводить смешанным раствором нитрата аммония (65 г/дм³ по нитрат-иону) с добавлением серной кислоты (25 г/дм³). Метод обеспечивает максимальные значения степени десорбции урана (76,61 % для ионита Axionit VPA-2) при минимальном количестве объемов элюента, пропущенного через колонку.

8. Денитрацию ионита необходимо осуществлять раствором серной кислоты с концентрацией 70 г/дм³. При этом степень извлечения нитрат-ионов из фазы ионита Axionit VPA-2 составляет 95,2 %.

4 ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ УРАНА МЕТОДОМ КОМБИ-НИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ

В настоящее время на АО «Далур» применяется схема получения химконцентрата при нейтрализации товарных десорбатов растворами углеаммонийной соли [147]. Данный метод позволяет получать концентрат высокого качества, кондиционный по примесному составу (таблица 4.1) [148].

Таблица 4.1 – Элементный состав концентрата урана, полученный методом осаждения раствором углеаммонийной соли

	Dec 0/	Базовая специ-	АЅТМ С967-13, вес. %	от веса урана не более
	Bec. %	фикация, вес. %	Лимит, не предполага-	Лимит, не предпола-
Элемент		от веса урана не	ющий начисления	гающий отклонение
	урана	более	пени	материала
As	0,022	-	0,05	0,10
В	0,005	0,10	0,005	0,10
Ca	0,026	1,00	0,05	1,00
Fe	0,005	-	0,15	1,00
т	0.265	-	0,05 (сумма галоге-	0,10 (сумма галоге-
1	0,203		нов)	нов)
K	0,011	0,20	0,20	3,00
Mg	0,047	0,50	0,02	0,50
Mo	0,198	0,30	0,10	0,30
Na	0,195	0,50	0,50	7,50
Р	0,159	-	0,10	0,70
S	0,405	4,00	1,00	4,00
Si	0,115	2,50 (по SiO ₂)	0,50	2,50
Th	0,026	2,50	0,10	2,50
Ti	0,005	-	0,01	0,05
U	67,66	65,00	65,00	65,00
V	0,005	0,06	0,06	0,30
Zr	0,174	-	0,01	0,10
H2O,%	1,98	2,00	2,00	5,00

Из таблицы 4.1 следует, что метод карбонатного осаждения позволяет получать концентрат, по примесному составу удовлетворяющий требованиям Базовой спецификации. Также химконцентраты соответствуют требованиям стандарта ASTM C967-13, за исключением превышения лимитов по цирконию. Целью работы, представленной в настоящем разделе, является разработка для предприятия технологии получения уранового концентрата, которая позволит снизить расход дорогостоящего реагента–осадителя (углеаммонийной соли), сохранить высокое качество готовой продукции и при этом легко интегрироваться в существующую технологическую цепочку.

4.1 Исследование и разработка технологии осаждения урановых концентратов комбинированным методом

Осаждение вели в две ступени, согласно методике, описанной в п. 2.2.1. На первой ступени нитратно-сернокислый десорбат (элементный состав приведен в таблице 2.4) нейтрализовали 25 % водным раствором аммиака. Нейтрализацию ТР на второй стадии осуществляли раствором УАС с концентрацией 180 г/дм³.

Известно, что при ведении осаждения урана аммиаком из сернокислых растворов в слабокислой области возможно образование двойных сульфатных солей уранила, например, $(NH_4)_2[(UO_2)_2SO_4(OH)_4]\cdot 4H_2O$, что, в конечном итоге, приводит к увеличению содержания серы в готовом продукте [149]. Повышенное содержание серы приводит к снижению эффективности последующего экстракционного аффинажа урана с применением ТБФ. Потому, на начальном этапе исследования, было определено влияние pH₁ первой ступени нейтрализации на значение массовой доли серы в химконцентрате (таблица 4.2).

Массовая доля урана в полученных концентратах не ниже 65 % независимо от величины pH₁ первой ступени нейтрализации товарного десорбата аммиаком, что удовлетворяет требованиям международного стандарта ASTM. Однако, с увеличением величины pH₁ первой ступени осаждения повышается содержание серы в готовом продукте. Повышение величины pH₁ первой ступени нейтрализации свыше 4,0 недопустимо, так как уже при pH₁ 4,5 массовая доля серы в концентрате возрастает до 7,1 % (от массы урана), и концентраты становятся некондиционными.

Величина рН ₁ 1 ступени нейтрализации 25% раствором аммиака	Величина рH ₂ 2 ступени нейтрали- зации раствором УАС	Содержание урана в кон- центрате, мас.%	Содержание серы в концентрате, % от массы урана
2,5	6,8	65,1	0,1
3,0	6,8	65,0	0,1
4,0	6,8	73,8	0,1
4,5	6,8	65,0	7,0

Таблица 4.2 – Влияние величины pH₁ на 1 ступени нейтрализации ТР аммиаком на содержание урана и серы в готовом продукте

Повышенное содержание серы в концентрате, полученном при нейтрализации аммиаком до pH₁ 4,5, вероятно, обусловлено образованием в данных условиях двойных сульфатных солей. Наличие сульфат-иона в структуре осадка, подтверждается методом ИК-спектрометрии.

На рисунке 4.3 (1) изображен ИК-спектр образца концентрата, полученного комбинированным методом осаждения с pH₁ 4,0. Интенсивный пик в области 911 см⁻¹ соответствует антисимметричным валентным колебаниям UO₂²⁺. Пик поглощения 1399 см⁻¹ и уширенная полоса в области 3129 см⁻¹ связаны с трижды вырожденными антисимметричными колебаниями группировки [NH₄]⁺. Полоса 1623 см⁻¹ соответствует деформационным ножничным колебаниям гидроксильной группировки [OH]⁻. Присутствие углекислого газа в камере прибора обусловливает слабый пик поглощения в области 2340 см⁻¹. Наложение полос спектра в области 3400-3600 см⁻¹ вызвано колебаниями [OH]⁻ -группировки воды [116-123].



Рисунок 4.3 – ИК-спектры концентратов урана, полученных комбинированным методом при нейтрализации ТД на первой ступени 25% водным раствором аммиака до pH₁ 4,0 (1) и 4,5 (2), и на второй ступени раствором УАС (180 г/дм³) до pH₂ 6,8

В ИК-спектре образца концентрата, полученного при нейтрализации аммиаком до pH₁ 4,5 пик поглощения 1407 см⁻¹ связан с трижды вырожденными антисимметричными колебаниями группы [NH₄]⁺, а максимум поглощения 1623 см⁻¹ – с деформационными ножничными колебаниями гидроксильной группировки [OH]⁻. Появление пиков поглощения 583 и 624 см⁻¹, а также дублета 1081–1166 см⁻¹ обусловлено трижды вырожденными антисимметричными колебаниями связей группы [SO₄]²⁻. Полоса 865 см⁻¹ связана с антисимметричными валентными колебаниями группировки [UO₂]²⁺, сдвиг максимума поглощения в более длинноволновую область обусловлен координированием иона уранила SO₄²⁻ - ионом.

Таким образом, определили величину pH_1 первой ступени нейтрализации товарного регенерата аммиаком 2,5 – 4,0. Однако, стоит отметить, что при ведении процесса при pH_1 2,5 увеличится расход углеаммонийной соли на второй ступени осаждения, поэтому эффективным диапазоном pH нейтрализации нитратно-сернокислых десорбатов аммиаком нужно считать 3,0 - 4,0.

Концентрат, полученный при осаждении комбинированным методом: нейтрализация товарного регенерата на первой стадии аммиаком до pH₁ 3,0-4,0 и на второй стадии раствором УАС (180 г/дм³) до pH₂ 6,8 при непрерывной продувке воздухом, представляет собой желтый хорошо фильтрующийся осадок, который, по данным рентгенофазового анализа, является полиуранатом аммония с химической формулой U₂(NH₃)O₆·3H₂O. Рентгенограмма образца концентрата приведена на рисунке 4.4.

Одним из требований, предъявляемых к урановым концентратам наряду с примесным составом, является насыпная плотность. Для предприятия предпочтительно получать концентраты с высокими значениями насыпной плотности с целью минимизации количества тары и сокращения материальных расходов на транспортировку готовой продукции. К основным факторам, влияющим на насыпную плотность порошков, можно отнести размер частиц и их форму.



Рисунок 4.4 – Рентгенограмма концентрата урана, полученного при нейтрализации ТД аммиаком на 1 стадии до pH₁ 4,0 и на 2 стадии раствором VAC (180 г/дм³) до pH₂ 6,8

По данным анализа гранулометрического состава, увеличение значения pH_1 первой ступени нейтрализации товарного десорбата аммиаком приводит к повышению среднего диаметра частиц как суспензий, так и сухих концентратов – готового продукта (таблица 4.3). На это указывает сдвиг дифференциальных кривых распределения частиц по размеру вправо (рисунок 4.5). Наличие двух максимумов в распределениях по размеру частиц концентратов, полученных при pH_1 3,5 и 4,0, указывает на содержание в образцах большого количества как неагрегированных в процессе сушки мелких частиц, так и крупных агрегатов. Наиболее однороден по грансоставу образец, полученный при pH_1 4,5.

Максимальное значение среднего диаметра частиц получено для концентратов, синтезированных при pH₁ 4,5. Также стоит отметить, что частицы образца данного порошка практически не склонны к агрегации при термообработке – размеры частиц суспензии и сухого концентрата имеют близкие значения. Несмотря на данное преимущество, образцы некондиционны вследствие высокого содержания серы и дальнейшего технологического интереса не представляют.



Рисунок 4.5 – Дифференциальные кривые распределения частиц суспензий (а) и сухих (б) концентратов урана, полученных при нейтрализации товарного десорбата на 1 ступени до pH 3,5 (1), 4,0 (2) и 4,5(3)

Таблица 4.3 – Средний диаметр частиц с	успензий и сухих концентратов урана,
полученных комбинированным методол	м осаждения

Величина рН ₁ 1 ступени нейтрализации 25% раствором аммиака	Величина рН ₂ 2 ступени нейтрализа- ции раствором УАС	Средний диаметр частиц суспензии, мкм	Средний диаметр ча- стиц сухих концен- тратов, мкм
3,5	6,8	2,7	6,1
4,0	6,8	8,3	18,9
4,5	6,8	24,8	26,1

Более склонны к агрегации частицы осадков, полученных при pH₁ 4,0 – средний диаметр частиц готового продукта после сушки составил 18,9 мкм. По результатам исследования при помощи оптического микроскопа, частицы

образца данного концентрата имеют форму, близкую к сферической (рисунок 4.6). Оба этих фактора обусловливают высокое значение насыпной плотности утряски готового продукта, которая составила 1700-1750 кг/м³ [150].



Рисунок 4.6 – Микроструктура частиц порошков сухих концентратов урана, полученных при нейтрализации ТД на 1 стадии 25% раствором аммиака до рН₁ 4,0 и на второй ступени раствором УАС (180 г/дм³) до рН₂ 6,8

Таким образом, метод комбинированного осаждения при нейтрализации нитратно-сернокислых десорбатов на первой ступени аммиаком до pH₁ 3,0-4,0 и на второй ступени растворами УАС до pH₂ 6,7 - 6,8 позволяет получить урановый концентрат с массовой долей урана не менее 65 % и содержанием серы не более 0,1 % от массы урана. Осадки при этом быстро отстаиваются и хорошо фильтруются. Высушенные концентраты обладают высокой насыпной плотностью 1700-1750 кг/м³.

4.2 Исследование и разработка технологии осаждения урановых концентратов комбинированным методом с использованием гидроксида натрия

Исследован альтернативный способ реализации метода комбинированного осаждения, заключающийся в использовании гидроксида натрия вместо аммиака на первой стадии нейтрализации товарного десорбата. На начальном этапе исследования определили влияние pH_1 первой ступени осаждения на содержание серы в концентрате. Нейтрализацию товарного десорбата вели до pH_1 3,0 – 4,5 раствором гидроксида натрия с концентрацией 200 г/дм³, затем до pH_2 6,7 – 6,8 раствором УАС (180 г/дм³) при непрерывной продувке реакционной смеси воздухом. В таблице 4.5 приведены значения массовой доли урана и серы в сухих концентратах.

Таблица 4.5 – Влияние величины pH₁ первой ступени нейтрализации TP гидроксидом натрия на содержание урана и серы в готовом продукте

Величина рН1 1 ступени нейтра- лизации NaOH	Величина pH ₂ 2 ступени нейтрали- зации раствором УАС	Содержание урана в кон- центрате мас.%	Содержание серы в концен- трате, % от массы урана	Содержание натрия в кон- центрате % от массы урана
3,0	6,8	80,5	0,1	0,2
3,5	6,8	77,5	0,1	0,1
4,0	6,8	78,3	0,3	0,2
4,5	6,8	77,4	2,2	0,1

Таким образом, нейтрализация TP до pH_1 свыше 4,0 приводит к получению некондиционного концентрата в следствие высокого содержания серы. Содержание натрия в образцах полученных концентратов не превышает 0,2 % от массы урана, что соответствует требованиям стандарта ASTM C967-13 (не более 0,5 %).

На рисунке 4.8 приведены ИК-спектры образцов концентрата урана. Для спектров всех исследуемых образцов, полученных по комбинированному методу осаждения, можно выделить следующие характерные пики. Интенсивный пик в области 919 см⁻¹ соответствует антисимметричным валентным колебаниям UO_2^{2+} . Наличие пика поглощения в области 1400 см⁻¹ и уширенной полосы в области 3150 см⁻¹ обусловлено трижды вырожденными антисимметричными колебания группировки [NH₄]⁺. Пик поглощения в области 1530 см⁻¹ вызван антисимметричными колебаниями нитратной группы NO₃⁻. Полоса с

волновым числом 1633 см⁻¹ соответствует деформационным ножничным колебаниям гидроксильной группировки [OH]⁻. Слабый пик поглощения в области 2363-2372 см⁻¹ обусловлен присутствием углекислого газа в камере прибора. Наложение полос спектра в области 3400-3600 см⁻¹ вызвано колебаниями [OH]⁻ -группировки воды [116-123].

Спектр концентрата, полученного по комбинированному методу осаждения: едким натром до pH_1 4,5, затем раствором УАС до pH 6,8, отличается наличием сильно выраженного дублета в области 1070 – 1150 см⁻¹, а также слабых пиков поглощения в области 583 и 624 см⁻¹, которые обусловлены антисимметричными трижды вырожденными колебаниями группировки [SO₄]²⁻ и указывают на присутствие сульфат-ионов в структуре осадка. Слабо выраженный дублет для образца, полученного при нейтрализации NaOH до pH_1 4,0, свидетельствует о присутствии сульфат-иона в осадке в малых количествах, что согласуется с результатами количественного элементного анализа [144].



Рисунок 4.8 – ИК-спектры концентратов урана, полученных комбинированным методом при нейтрализации ТД на первой ступени раствором NaOH (200 г/дм³) до pH₁ 3,0 (1); 3,5 (2); 4,0 (3) и 4,5 (4) и на второй ступени раствором УАС (180 г/дм³) до pH₂ 6,7-6,8

По данным анализа гранулометрического состава суспензии, получаемые в результате реализации исследуемой технологии, мелкодисперсны (таблица 4.6). Частицы осадков значительно агрегируют во время сушки и находятся в образцах готового продукта в виде крупных агломератов неправильной формы (рисунок 4.9). Эти факторы приводят к снижению насыпной плотности утряски, которая для исследуемых образцов составила лишь 1112 – 1293 кг/м³.

Величина рН ₁ 1 ступени нейтрализации 25% раствором аммиака	Величина pH ₂ 2 ступени нейтрализации раствором УАС	Средний диа- метр частиц суспензии, мкм	Средний диаметр частиц сухих кон- центратов, мкм	Насыпная плот- ность утряски, кг/м ³
3,0	6,8	1,5	10,8	1286
3,5	6,8	2,4	3,4	1112
4,0	6,8	2,1	8,2	1139
4,5	6,8	12,8	17,2	1293

Таблица 4.6 – Средний диаметр частиц суспензий и сухих концентратов урана

Наибольшим значением насыпной плотности после утряски обладают концентраты, полученные при pH₁ 4,5, которые являются некондиционными в связи с высоким содержанием серы.

Таким образом, метод комбинированного осаждения, заключающийся в нейтрализации нитратно-сернокислого десорбата на первой ступени раствором гидроксида натрия (200 г/дм^3) до pH₁ 3,0 – 4,0 и раствором УАС (180 г/дм^3) на второй стадии до pH₂ 6,7-6,8 (при непрерывной продувке воздухом) позволяет получать быстро отстаиваемые и хорошо фильтрующиеся концентраты с высоким содержанием урана (не менее 77 %). Доля серы при этом невелика и не превышает 0,3 % от массы урана. В процессе синтеза загрязнения концентратов натрием не происходит.





Рисунок 4.9 – Микроструктура образцов концентратов урана, полученных комбинированным методом при нейтрализации ТР на первой ступени раствором NaOH (200 г/дм³) до pH₁ 3,0 (а); 3,5 (б); 4,0 (в) и 4,5 (г) и на второй ступени раствором УАС (180 г/дм³) до pH₂ 6,7-6,8

Тем не менее, исследованная технология не вызывает интереса к практическому применению на предприятии в следствие дороговизны реагентаосадителя гидроксида натрия.

Выводы по разделу 4

1. Разработан комбинированный метод осаждения концентрата урана, который заключается в нейтрализации нитратно-сернокислого десорбата на первой стадии до pH₁ 3,0-4,0 аммиаком и на второй стадии до pH₂ 6,7-6,8 раствором углеаммонийной соли.

2. Предложенный метод комбинированного осаждения позволяет получать хорошо отстаиваемые и фильтруемые концентраты с высокой насыпной плотностью утряски – 1719 кг/м³, что обусловлено большим значением диаметра частиц концентрата и формой, приближенной к сферической. Концентраты представляют собой полиуранаты аммония с химической формулой $U_2(NH_3)O_6\cdot 3H_2O$.

3. Альтернативная технология комбинированного осаждения с использованием на первой стадии нейтрализации ТД до pH_1 3,0-4,0 вместо аммиака раствором гидроксида натрия позволяет получать концентраты, кондиционные по содержанию урана (не менее 77 %), серы (не более 0,31 % от массы урана) и натрия (не более 0,2 % от массы урана). Насыпная плотность таких концентратов ниже, чем у осадков полученных при нейтрализации ТД на 1 ступени аммиаком, и составляет 1112-1293 кг/м³. Исследованная технология не представляет интереса для предприятия по причине дороговизны реагента NaOH.
5 ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОСАЖДЕ-НИЯ УРАНА ИЗ НИТРАТНО-СЕРНОКИСЛЫХ ДЕСОРБАТОВ АММИ-АКОМ

5.1 Исследование процесса осаждения урана аммиаком

Несмотря на то, что технология комбинированного осаждения урана способна обеспечить получение кондиционного готового продукта, необходимо разработать технологию осаждения, полностью исключающую применение УАС, при этом позволяющую сохранять высокое качество готового продукта.

На первом этапе работы исследовали влияние величины pH осаждения на содержание серы в концентрате. Известно, что количественно уран осаждается при pH не ниже 6,0. Однако в данной области значений pH возможно осаждение урана в виде двойных солей, содержащих сульфат-ион, что приведет к увеличению содержания серы в ГП [149]. Поэтому нейтрализацию нитратносернокислых десорбатов вели в широком диапазоне pH. Процесс осуществляли методом прямого и обратного осаждения, а также методом одновременного сливания реагентов. В качестве реагента-осадителя применяли 25 % водный раствор аммиака.

Метод прямого осаждения заключался в добавлении 25 % водного раствора аммиака в объем товарного десорбата до заданного значения pH и выдержки реакционной пульпы на каждой ступени осаждения (в случае ступенчатой нейтрализации) в течение 1 часа при постоянном перемешивании. Концентраты, полученные при нейтрализации десорбата последовательно в несколько ступеней (№ опыта 1-8 в таблице 5.1) отличались низким содержанием урана (не более 65 %) и повышенным содержанием серы (от 4,5 до 7,75 % от массы урана). Данные образцы готового продукта, согласно требованиям, установленными стандартами, являются некондиционными. Это можно объяснить тем (и будет подтверждено далее методом РФА), что в процессе выдержки пульпы на стадии осаждения при pH 3,0-6,0 как раз и образуются двойные соли, в состав которых входит сульфат-ион. Ведение процесса при конечном pH 4,5 и 5,5 не обеспечивает высокой степени осаждения урана, а значит, и массовая доля металла в концентрате будет снижена. Стоит отметить, что осадки, полученные при постадийном прямом осаждении урана, быстро отстаиваются и хорошо фильтруются.

Таблица 5.1 – Влияние pH осаждения на содержание урана и серы в концентратах при осаждении 25 % водным раствором аммиака

	Режим	Содержание в					
No			Значен		концентрате, %		
опыта	Метод осаждения	1 ста- дия	2 ста- дия	3 4 стадия стадия		U	S (% от массы U)
1	Прямое осаждение	4,5	-		_	62,8	7,3
2	Прямое осаждение	4,0	5,5		_	62,7	7,7
3	Прямое осаждение	3,0	7,5		_	65,0	4,5
4	Прямое осаждение	4,0	7,5		_	62,5	7,3
5	Прямое осаждение	5,5	7,5		_	64,5	6,1
6	Прямое осаждение	4,5	5,5	7,5	-	63,6	7,1
7	Прямое осаждение	4,6	5,0	6,2 -		64,5	6,5
8	Прямое осаждение	3,0	3,5	4,5	7,5	64,4	6,9
9	Прямое осаждение	6,0		_	74,6	1,1	
10	Прямое осаждение	6,5		-	74,4	1,4	
11	Прямое осаждение	7,0		-		75,0	0,1
12	Прямое осаждение	7,5		-		76,1	0,1
13	Прямое осаждение	8,0		-		74,9	0,6
14	Обратное осаждение	8,0		-		75,6	0,3
15	Одновременное сливание	6,5		-		74,4	2,2
16	Одновременное сливание	6,7		-		74,9	0,2
17	Одновременное сливание	7,0		-		74,3	0,2
18	Одновременное сливание	7,5					0,5
19	Одновременное сливание	8,0		-	73,7	0,1	

Метод прямого одностадийного осаждения при высоких значениях рН 6,0-8,0 (опыт № 9-13 в таблице 5.1), который заключался в одноразовом вливании рассчитанного количества 25 % водного раствора аммиака в объем товарного десорбата, позволяет получить концентраты с массовой долей урана на менее 74% - при данных значениях рН достигается высокая степень осаждения металла. Кроме того, содержание серы в готовом продукте значительно снижается и не превышает 0,5 %. Исключение составляет рН 6,0 – доля серы от массы урана составила 1,1 %. Таким образом, метод одностадийного прямого осаждения при pH 6,5-8,0 позволяет получать готовую продукцию, по содержанию урана и серы удовлетворяющую требованиям Базовой спецификации и ASTM C967-13. Необходимо отметить, что осадки, полученные данным способом, медленно отстаиваются и плохо фильтруются – разовое введение рассчитанного количества реагента-осадителя создает сильное местное пересыщение, что приводит к образованию большого количества центров кристаллизации и, как следствие, высокой дисперсности суспензий и аморфной структуры твердой фазы.

Концентрат, полученный методом обратного осаждения при pH 8,0 (опыт № 14 в таблице 5.1), заключающемся в разовом добавлении заданного объема TP к рассчитанному количеству 25 % водного раствора аммиака, является кондиционным по содержанию урана (75,6 мас. %) и серы (0,3 % от массы урана). Однако седиментационные и фильтрационные свойства полученного осадка низки, как и в предыдущем случае.

Ведение процесса осаждения методом одновременного сливания при pH 7,0-8,0 позволяет получать концентраты с массовой долей урана не менее 69 % и содержанием серы 0,1-0,5 %. Однако, стоит отметить, что только образец, полученный при pH 7,0, обладал хорошей фильтруемостью и быстро отстаивался. При дальнейшем увеличении pH осаждения фильтрационные и седиментационные свойства осадков ухудшались. Пониженное содержание серы в концентратах обусловлено тем, что перед началом дозирования ТД и аммиака

111

в реактор помещали 200 см³ воды и корректировали величину pH до требуемой. Таким образом, осаждение начиналось сразу при высоком значении pH, исключая пребывания реакционной пульпы в слабокислой области и предотвращая осаждение двойных солей, содержащих в своей структуре сульфатион.

На рисунке 5.1 приведены ИК-спектры урановых концентратов, полученных при различных режимах осаждения. Для спектров концентратов, полученных методом одновременного сливания при рН 6,7-8,0 (рисунок 5.1, (1-4), а также методом обратного осаждения при рН 8,0 (рисунок 5.1, (6), характерны следующие пики: в области 901-911 см⁻¹ - антисимметричные валентные колебания группировки [UO₂]²⁺; пики поглощения в области 1400-1407 см⁻¹ и уширенная полоса в области 3150 см⁻¹ обусловлены трижды вырожденными антисимметричными колебаниями группировки [NH₄]+; пик поглощения с волновым числом 1616-1624 см⁻¹ вызван деформационными ножничными колебаниями гидроксильной группировки [OH]⁻. Положение пиков поглощения группы $[UO_2]^{2+}$ позволяется предположить, что уранил-ион в составе исследуемых осадков координирован тремя молекулами воды. Отсутствие пика поглощения, обусловленного симметричными валентными колебаниями, указывает на линейную геометрию группы $[UO_2]^{2+}$. Присутствие углекислого газа в камере прибора обусловливает слабый пик поглощения в области 2350 см⁻¹, колебания [OH]⁻ - группировки воды обусловливает наложение полос спектра в области 3400-3600 см⁻¹. Пики поглощения, вызванные колебаниями связей [SO₄]²⁻-группы, в спектрах данных образцов отсутствуют [116-123].

Спектр концентрата урана, полученного методом одновременного сливания при pH 6,5, отличается наличием слабовыраженного дублета в области $1070 - 1150 \text{ см}^{-1}$, обусловленного антисимметричными трижды вырожденными колебаниями группировки $[SO_4]^{2-}$, что подтверждает наличие сульфатиона в структуре осадка. Расщепление полосы 1158,39 см⁻¹ указывает на связь атома кислорода, кроме атома серы в группе $[SO_4]^{2-}$, еще и с атомом урана.



Рисунок 5.1 – ИК-спектры концентратов урана, полученных при нейтрализации ТР аммиаком методом одновременного сливания при pH 8,0 (1); 7,5 (2); 7,0 (3); 6,7 (4); 6,5 (5); методом обратного осаждения при pH 8,0 (6) и постадийной нейтрализации: pH₁ 3,0 - pH₂ 7,5 (7); pH₁ 4,5 - pH₂ 5,5 – pH₃ 7,5 (8); pH₁ 4,6 - pH₂ 5,0 – pH₃ 6,2 (9)

ИК-спектры концентратов, полученных посредством ступенчатой нейтрализации ТР аммиаком (рисунок 5.1, (7-9), характеризуются наличием сильно выраженного дублета 1078-1079 и 1160-1165 см⁻¹, а также слабыми пиками поглощения в области 584 и 624 см⁻¹, обусловленными антисимметричными трижды вырожденными колебаниями группы $[SO_4]^{2-}$. Сдвиг пика поглощения, вызванного колебаниями группы $[UO_2]^{2+}$, в область 888 см⁻¹ связан с координированием уранила сульфат-ионом [116-123].

Для установления фазового состава образцы сухих концентратов исследовали методом РФА. Рентгенограммы образцов приведены на рисунок 5.2-5.7. Данные рентгенофазового анализа подтверждают образование двойных солей сульфатов при ступенчатом осаждении растворами аммиака. Например, содержание кристаллической фазы (NH₄)₄((UO₂)₂(SO₄)O₂)₂(H₂O) в образце концентрата, полученного при постадийной нейтрализации товарного десорбата 25 % водным раствором аммиака до pH₁ 4,5- pH₂ 5,5 – pH₃ 7,5, составило 100% (рисунок 5.2)

По данным исследования, фазовый состав образцов концентратов, полученных методом одновременного сливания при pH 6,7; 7,0; 7,5, идентичен и представлен лишь одной фазой U₂(NH₃)O₆·3H₂O (рис. 5.4-5.6). Снижение pH осаждения до 6,5 обусловливает появление второй фазы в структуре осадка – двойной сульфатсодержащей соли (NH₄)₄((UO₂)₂(SO₄)O₂)₂(H₂O), содержание которой в образце составило 6,65 % (рисунок 5.3). Основной фазой является U₂(NH₃)O₆·3H₂O доля в образце составила 93,35 %. Таким образом, присутствие в фазовом составе образца уранового концентрата, синтезированного методом одновременного сливания при pH 6,5, двойной сульфатсодержащей соли, обусловливает высокое содержание серы в готовом продукте. При увеличении pH осаждения до 8,0 при осаждении урана методом одновременного сливания также получены двухфазные образцы готового продукта: основной является фаза триоксида урана UO₃, и ее содержание составило 88,5 %. Доля фазы U₂(NH₃)O₆·3H₂O составила лишь 11,5 % (рисунок 5.7).



Рисунок 5.2 – Рентгенограмма образца концентрата урана, полученного при постадийной нейтрализации ТД 25 % водным раствором аммиака до pH₁ 4,5- pH₂ 5,5 – pH₃ 7,5



Рисунок 5.3 – Рентгенограмма образца концентрата урана, полученного при нейтрализации ТД 25 % водным раствором аммиака методом одновременного сливания при рН 6,5



Рисунок 5.4 – Рентгенограмма образца концентрата урана, полученного при нейтрализации ТД 25 % водным раствором аммиака методом одновременного сливания при рН 6,7



Рисунок 5.5 – Рентгенограмма образца концентрата урана, полученного при нейтрализации ТД 25 % водным раствором аммиака методом одновременного сливания при рН 7,0



Рисунок 5.6 – Рентгенограмма образца концентрата урана, полученного при нейтрализации ТД 25 % водным раствором аммиака методом одновременного сливания при рН 7,5



Рисунок 5.7 – Рентгенограмма образца концентрата урана, полученного при нейтрализации ТД 25 % водным раствором аммиака методом одновременного сливания при pH 8,0

Таким образом, кондиционные концентраты по содержанию урана и серы возможно получить при ведении процесса осаждения при рН выше 6,5, как методом прямого осаждения при однократном вливании рассчитанного объема реагента-осадителя, так и методом одновременного сливания. Как уже отмечалось выше, концентраты, полученные посредством прямого осаждения, обладают неудовлетворительными фильтрационными и седиментационными свойствами: создание сильного пересыщения в реакторе приводит к образованию большого количества мелкодисперсных частиц (менее 5 мкм), значительно агрегирующих в процессе сушки концентратов (таблица 5.2, рисунок 5.8, а). В образце высушенного концентрата, полученного при рН 6,7 методом прямого осаждения, частицы представлены в виде крупных агрегатов неправильной формы со средним диаметром свыше 100 мкм. Частицы суспензий, полученных при тех же значениях рН осаждения, но методом одновременного сливания, крупнее (средний диаметр частиц для pH 6,7 составляет 10,3 мкм), в меньшей степени агрегируют при сушке. Образцы высушенных концентратов имеют форму, приближенную к сферической (рисунок 5.8, б).

	Метод прям	ого осаждения	Метод одновреме	нного сливания
рН оса- ждения	Средний диа- метр частиц суспензии, мкм	Средний диа- метр частиц су- хих концентра- тов, мкм	Средний диаметр ча- стиц суспензии, мкм	Средний диаметр частиц сухих кон- центратов, мкм
6,5	4,4	113,4	29,5	33,4
6,7	4,3	117,6	10,3	10,6
7,0	4,5	140,6	6,5	7,7
7,5	4,0	114,1	5,3	21,0
8,0	4,0	127,6	3,8	31,5

T (5 0	~ v			U			
	<u>ר י ר</u>	Спепции	пиаметн	иястин	суспецзии	U CUVUV	VOULIEUTNATO	۱D
гаолица	J.4	Средний	днамстр	пастиц	C Y CHICH SPIRI	Η ΟΥΛΗΛ	концептрато	JD
,		1 ' '	/ 1	,	2	2	' 1	

Из выше сказанного следует, что способ подачи товарного десорбата и peareнта-осадителя в peaктор влияет на размер и форму частиц концентрата. Peaлизация метода прямого осаждения на предприятии может привести к снижению эффективности работы пресс-фильтра, увеличению частоты остановок аппарата с целью технического обслуживания.



a)

б)



Рисунок 5.8 – Микроструктура частиц концентратов урана, полученных методом прямого осаждения при pH 6,7 (а) и 7,0 (в), а также методом одновременного сливания при pH 6,7 (б) и 7,0 (г)

Таким образом, для опытно-промышленных испытаний предлагается схема осаждения концентрата урана аммиаком методом одновременного сливания товарного регенерата и реагента-осадителя в реактор при pH осаждения 6,7 – 8,0 [150, 151].

5.2 Влияние pH осаждения на насыпную плотность урановых концентратов

На предыдущем этапе исследования было определено, что значение pH осаждения влияет на элементный состав готового продукта. Так как, кроме примесного состава, к урановым концентратам предъявляется требование высокой насыпной плотности, то необходимо исследовать влияние pH осаждения на данную характеристику концентрата.

Осаждение вели методом одновременного сливания (п. 2.2.2.3) в широком диапазоне pH 6,5 – 8,0. Перемешивание пульпы осуществляли механической мешалкой с частотой вращения 200 об/мин. Температура процесса 45-50 ^оС. По завершению дозирования растворов отбирали пробы пульпы из реактора, осадки фильтровали, отмывали от маточного раствора, сушили в сушильном шкафу при 120 ^оС. Гранулометрический состав образцов суспензий и сухих концентратов определяли методом лазерной дифракции (п. 2.2.4). Насыпную плотность утряски синтезированных концентратов определяли по методике п. 2.2.8.

Размер образующихся частиц осадка и их количество определяется степенью пересыщения реакционной смеси. Рост пересыщения способствует увеличению количества центров кристаллизации и, как следствие, получению тонкодисперсных осадков. В результате снижения пересыщения получаются крупнокристаллические осадки, так как процесс укрупнения ранее образованных частиц преобладает над процессом образования новых зародышей.

В исследуемой системе степень пересыщения определяется количеством ОН⁻ -групп, а значит, дисперсность осадков будет зависеть от величины pH процесса осаждения. По результатам анализа гранулометрического состава суспензий, осадки с максимальным размером частиц (средний диаметр частиц суспензии составляет 33,3 мкм) получены при значении pH осаждения, равном 6,5. Дальнейшее повышение pH процесса приводит к уменьшению размера частиц суспензии, на что указывает сдвиг интегральных кривых распределения частиц по размеру влево (рисунок 5.9), а также уменьшению среднего диаметра частиц пульпы (рисунок 5.10). Суспензии с минимальным значением среднего диаметра частиц (3,83 мкм) получены при pH 8,0.



Рисунок 5.9 - Интегральные кривые распределения частиц суспензии при осаждении 25 % водным раствором аммиака при: 1 – pH 6,5; 2 – pH 6,7; 3 – pH 7,0; 4 – pH 7,5; 5 - pH 8,0



Рисунок 5.10 - Влияние pH осаждения на средний диаметр частиц: 1 – суспензии; 2 – концентрата

Также стоит отметить, что при pH осаждения 7,5- 8,0 получены аморфные осадки: в результате высокой степени пересыщения рост частиц суспензии происходит за счет коагуляции, чему также способствует ведение процесса осаждения при повышенной температуре 50⁰C. Получение аморфных осадков не желательно для технологии вследствие ухудшения их фильтруемости и за-труднения промывки.

На рисунке 5.10 (2) приведен график зависимости среднего диаметра частиц сухого концентрата от pH осаждения. Экстремальный характер зависимости указывает на различную способность частиц полученных концентратов к агломерации в процессе сушке. Так ведение процесса осаждения при pH 6,5; 6,7 и 7,0 позволяет получать агрегативно устойчивые системы: частицы осадков практически не слипались в процессе сушки, значения среднего диаметра частиц сухих концентратов мало отличались от соответствующих величин для частиц суспензий и составили 29,5 мкм (pH 6,5), 10,3 мкм (pH 6,7) и 7,0 мкм (pH 7,0). Аморфные осадки, вследствие избыточной поверхностной энергии и развитой поверхности, более склонны к агрегированию, поэтому с ростом pH осаждения средний диаметр частиц сухих концентратов увеличивался и составил 21,1 мкм для pH 7,5 и 31,5 мкм для pH 8,0. Интегральные кривые распределения частиц сухих концентратов по размеру приведены на рисунке 5.11.

Исследования образцов суспензий и сухих концентратов при помощи оптического микроскопа согласуются с результатами анализа гранулометрического состава. Как видно из рисунка 5.12 (а), образец суспензии, полученной при рН 6,5, состоит из агрегатов овальной формы диаметром 20-30 мкм. Пульпа обладает хорошими седиментационными и фильтрационными свойствами. Частицы суспензии слабо агрегируют при сушке, при этом форма агрегатов сохраняется (рисунок 5.12 (б).



Рисунок 5.11 – Интегральные кривые распределения частиц сухих концентратов урана при осаждении 25 % водным раствором аммиака при:

1 – pH 6,5; 2 – pH 6,7; 3 – pH 7,0; 4 – pH 7,5; pH 8,0

Форма частиц суспензии, осажденной при pH 6,7, приближена к сферической (рисунок 5.12 (в). Суспензия хорошо фильтруется и быстро осветляется. Частицы осадка, также, как и при pH 6,5, практически не слипаются в процессе сушки, однако размеры частиц как суспензии, так и сухого концентрата меньше более чем в два раза (рисунок 5.12 (г).

При дальнейшем увеличении pH осаждения размер частиц осадка продолжает уменьшаться. Образцы ГП, полученные при pH 7,0, состоят из большого числа мелких (<10 мкм) неагрегированных частиц с формой, также приближенной к сферической. Ведение процесса нейтрализации при pH 7,5-8,0 позволяет получать аморфные осадки (рисунок 5.13, а, в), которые в значительной степени агрегируют при сушке. Образцы сухих концентратов отличается наличием как мелких разрозненных частиц неправильной формы и диаметром менее 5 мкм, так крупных агломератов диаметром до 25 мкм для pH 7,5 и до 50 мкм при pH 8,0.



Рисунок 5.12 – Фотографии частиц суспензий (а, в, д) и сухих концентратов (б, г, е), полученных при различных pH осаждения



B)

г)

Рисунок 5.13 – Фотографии частиц суспензий (а, в) и сухих концентратов (б, г), полученных при различных pH осаждения

Результаты исследований концентратов при помощи сканирующего электронного микроскопа порошков концентрата согласуются с результатами оптической микроскопии. Порошок концентрата, полученного при pH 6,5, состоит из агрегатов сферической и овальной формы диаметром 15-20 мкм. Также присутствует небольшое количество крупных агломератов неправильной формы (рисунок 5.14 (а). Агрегаты образованы частицами игольчатой формы длиной 200 нм (рис.5.14 (б).



Рисунок 5.14 – СЭМ-изображения частиц концентрата, осажденного аммиаком при рН 6,5

Образцы концентратов, полученных при pH 6,7, также представляют собой агрегаты овальной и сферической формы диаметром до 10 мкм, также образованные частицами игольчатой формы (рисунок 5.15).



а) б) Рисунок 5.15 – СЭМ-изображения частиц концентрата, осажденного аммиаком при рН 6,7

Осаждение при pH 7,0 приводит к уменьшению размера частиц осадка, при этом их диаметр варьируется от 1 до нескольких микрометров (рисунок 5.16 (а). Образец представлен, в основном, частицами неправильной формы, также в образце присутствует большое количество частиц с формой, приближенной к сферической. Игольчатая структура едва различима при большом увеличении микроскопа (рисунок 5.16 (б). Можно предположить, что на начальном этапе процесса осаждения происходило образование игольчатых частиц осадка полиураната аммония и их агрегирование. На втором этапе осуществлялось укрупнение существующих агрегатов за счет нарастания поверх иголок частиц осадка в виде чешуек.



 а)
Б)
Рисунок 5.16 – СЭМ-изображения частиц концентрата, осажденного аммиаком при рН 7,0

Образцы концентратов, полученных при pH 7,5 и 8,0, представлены агрегатами неправильной формы. Диаметр частиц при этом охватывает широкий диапазон от 200 нм до 1 мкм (рисунок 5.17 и 5.18).

По результатам исследования методом БЭТ, при увеличении pH осаждения возрастает удельная поверхность порошков концентратов (рисунок 5.19). Аморфные осадки (pH осаждения 7,5 и 8,0) обладают максимальными значениями удельной поверхности, которая составляет 30,449 м²/г и 41,263 м²/г соответственно.



а) б) Рисунок 5.17 – СЭМ-изображения частиц концентрата, осажденного







аммиаком при рН 7,5



Рисунок 5.19 – Удельная поверхность (а) и насыпная плотность утряски

образцов урановых концентратов

Зависимость насыпной плотности после утряски порошков концентратов от pH осаждения носит экстремальный характер (рисунок 5.19 (б). Снижение насыпной плотности в диапазоне pH 6,5-7,0 связано с уменьшением доли частиц сферической формы в образцах. Как известно, сферическая форма способствует достижению максимально плотной упаковки частиц порошка. Дальнейшее повышение насыпной плотности связано с уменьшением размеров частиц.

Таким образом, предпочтительно вести процесс осаждения при pH 6,7, так как данный режим позволит получать концентраты с высокой насыпной плотностью. Ведение процесса при pH 7,5-8,0 не желательно по причине получения аморфных осадков и, как следствие, снижения производительности пресс-фильтра на стадии фильтрации пульпы [153, 154].

5.3 Выбор флокулянта для осветления пульпы

На данном этапе работы была исследована возможность эффективного использования флокулянтов промышленных марок с различными ионогенными группами для отстаивания суспензии полиуранатов, полученных при нейтрализации товарного десорбата аммиаком до рН 6,7 и 7,0.

Для исследования выбраны флокулянты известных промышленных марок: Праестол (Solenis, США), Magnafloc (BASF SE, Германия), Bestfloc («Kolon Life Science, Inc», Южная Корея) и Полифлок А-1530 (ООО НПО «Полифлок», Россия). Концентраты осаждали методом одновременного сливания при постоянном значении pH 6,7 и 7,0 при непрерывной подаче в реактор товарного десорбата и 25% раствора аммиака посредством перистальтических насосов. Процесс вели при постоянном перемешивании механической мешалкой с частотой 500 об/мин. Время дозирования реагентов – 1 час. Температура процесса 45 - 50⁰ С. По окончании дозирования пульпу выдерживали при перемешивании в течение 1 ч. Затем в суспензию добавляли 0,1% раствор флокулянта и определяли скорость отстаивания осадка по методике п. 2.2.11, в соответствии с ТУ 2414-002-74301823-2007 [155]. По результатам исследования, наиболее эффективными для осветления суспензии, осажденной при pH 6,7, являются анионные флокулянты Bestfloc K4032, Magnafloc 338 и неионогенный флокулянт Праестол 2500. Максимальное значение скорости отстаивания пульпы получено при использовании анионного флокулянта Полифлок A 1530 (таблица 5.6).

При осветлении суспензии pH 7,0, отмечена высокая эффективность неионогенных флокулянтов Bestfloc 4000 и Bestfloc 4024, а также анионных флокулянтов Полифлок A 1530 и Bestfloc K4034. Максимальная скорость отстаивания суспензии получена при использовании анионного флокулянта Полифлок A 1530.

Таким образом, по результатам определения скорости отстаивания пульпы, наиболее эффективно использование для проведения процесса осветления суспензии анионного флокулянта отечественного производства Полифлок А 1530.

Для определения расхода флокулянта Полифлок А 1530 для подачи на технологическую операцию сгущения суспензии проводили измерение скорости отстаивания суспензий после обработки различным количеством 0,1% раствора флокулянта.

В процессе испытаний было высказано предположение о возможном частичном растворении химконцентрата при достижении расхода флокулянта свыше 20 мг/(дм³ суспензии). Поэтому в ходе эксперимента вели мониторинг концентрации урана в маточнике отстаивания после обработки суспензии флокулянтом. Содержание урана в маточнике осаждения до обработки суспензии флокулянтом составило 10,9 мг/дм³. Результаты определения скорости отстаивания суспензии представлены в таблице 5.7.

Таблица 5.6 – Скорость (этстаивания суспензии при	использовании различных	к флокулянтов
--------------------------	---------------------------	-------------------------	---------------

				Скорость отстаивания сус-			
Марка флоку-	Ионный зарял	Молекулярная	рН эффективности	пензии, мм/с			
лянта	пошый заряд	масса	ρη σφφεκιμοποεικ	pH 6,7	рН 7,0		
Bestfloc K4000			60.80	5 /	17.0		
Bestflog K4020	Неионогенный	Высокая	6.0 ~ 8.0	12.2	17,9		
Destriber K4020			$0.0 \sim 0.0$	12,2	6.0		
D tel K4032		Средняя	0.0 ~ 8.0	1/,1	0,9		
Bestfloc K4034			6.0 ~ 8.0	7,9	1/,6		
Bestfloc K4041			6.0 ~ 8.0	12,6	7,9		
Bestfloc K4043	Анионныи	BLICORAG	6.0 ~ 8.0	3,7	3,7		
Bestfloc K4045		Дысокал	6.0 ~ 8.0	8,3	3,6		
Bestfloc K4046			6.0 ~ 8.0	4,4	4,6		
Праестол 2300	II		1-7	9,7	2,5		
Праестол 2500	пеионогенный		1-7	18,3	14,4		
Праестол 2510	Очень слабо анионоактив- ный	Высокая	6-10	15,8	2,8		
Праестол 2530	Анионный		6-13	13,9	12,8		
Праестол 611ВС	Komuouuu uu	Сронияя	1-14	12,7	2,8		
Праестол 650ВС	Катионный	Средняя	1-14	14,1	3,0		
Magnafloc 24		Средняя	5-11	10,5	2,9		
Magnafloc 10	A	Высокая	5-11	14,5	7,2		
Magnafloc 338	Анионныи	Средняя	5-11	16,0	2,0		
Magnafloc 155		Высокая	5-11	14,6	4,1		
Magnafloc 351	Неионногенный	Высокая	5-11	12,6	3,0		
Полифлок А 1530	Анионный	Высокая		19,1	18,5		

Масса флоку- лянта на 1 дм ³ исходной сус- пензии, мг	Концентра- ция флоку- лянта в сус- пензии, мг/дм ³	Время от- стаивания суспензии, с	Скорость от- стаивания суспензии, мм/с	Концентрация урана в маточ- нике осажде- ния, мг/дм ³
1	0,999	-	-	3,6
2,5	2,494	17,75	8,5	4,1
5	4,975	8,14	18,4	4,2
10	9,901	8,01	18,7	2,9
15	14,778	7,87	19,1	4,5
20	19,608	7,86	19,1	4,3
30	29,126	8,01	18,7	3,5
40	38,462	9,32	16,1	4,2

Таблица 5.7 - Значения скорости осаждения суспензии при различном расходе флокулянтов

При расходе флокулянта 1 мг/(дм³ суспензии) эффект осветления отсутствует – четкой границы раздела фаз во всем объеме испытуемой пульпы не наблюдалось, что вызвало затруднения в определении скорости отстаивания. Эффект осветления начинает проявляться уже при увеличении расхода флокулянтов до 2,5 мг/дм³, однако, в этом случае большое количество мелких частиц осадка распределено по объему жидкой фазы – данного количества флокулянта не достаточно для агрегирования частиц во всем объеме суспензии.

Дальнейшее увеличение количества вводимого в пульпу флокулянта усиливает эффект применения реагента в процессе отстаивания - визуально агрегируют частицы во всем объеме суспензии, маточный раствор свободен от частиц твердой фазы. При этом возрастает скорость отстаивания суспензии и для флокулянта Полифлок A 1530 достигает максимального значения 19,1 мм/с при расходе 15 мг/дм³ суспензии. Процесс сгущения пульпы флокулянтом Полифлок рекомендуется осуществлять при данном расходе. Согласно результатам количественного элементного анализа, содержание урана в маточниках осаждения после обработки суспензии флокулянтом остается неизменным. После 12 часов перемешивания суспензии с флокулянтом содержание урана в маточном растворе и вовсе снижается до 1,6 мг/дм³ -2,4 мг/дм³. Предположение о возможном частичном растворении осадков при высоком расходе флокулянта, сформулированное на основании ранее проведенных экспериментов, не подтвердилось.

Таким образом, для ведения процесса осветления пульпы, полученной при нейтрализации товарного десорбата аммиаком, рекомендуется использование анионного флокулянта Полифлок А 1530 при концентрации 15 мг/(дм³ суспензии).

Выводы к разделу 5

1.Предложен метод осаждения урана из нитратно-сернокислых десорбатов аммиаком. Процесс необходимо вести при одновременной подаче десорбата и реагента-осадителя в реактор. Значение pH осаждения необходимо поддерживать в диапазоне 6,7 – 7,0. Метод позволяет получить концентраты с массовой долей урана не менее 69 % и содержанием серы не более 0,5 % от массы урана, что удовлетворяет требованиям стандарта ASTM C967-13. Осадки, полученные данным способом, представляют собой полиуранат аммония с химической формулой U₂(NH₃)O₆·3H₂O. Снижение pH осаждения до 6,5 недопустимо из-за образования двойной сульфатной соли состава (NH₄)₄((UO₂)₂(SO₄)O₂)₂(H₂O), и, как следствие, повышения содержания серы в готовом продукте. Ведение процесса при pH 7,5-8,0 нецелесообразно из-за ухудшения фильтрационных и седиментационных свойств суспензии.

2. Значение pH осаждения влияет не только на элементный состав концентрата, но и на его гранулометрический состав и насыпную плотность. Повышение pH осаждения приводит к снижению среднего диаметра частиц суспензий во всем исследуемом диапазоне. Размер частиц сухих концентратов уменьшается при увеличении pH от 6,5 до 7,0. При дальнейшем повышении рН получаются аморфные осадки, склонные к агрегации в процессе термообработки. Поэтому средний диаметр частиц увеличивается. Характер зависимости насыпной плотности идентичен – концентраты с минимальным значением насыпной плотности (730 кг/м³) получены при нейтрализации ТД аммиаком до рН 7,0. При рН осаждения 6,7 насыпная плотность концентрата составляет 930 кг/м³. Варьирование рН осаждения дает возможность регулировать насыпную плотность концентратов.

6 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ ПРОДУКТИВНЫХ РАСВОРОВ И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ

6.1 Технологическая схема сорбционного извлечения урана из сульфатно-хлоридных растворов

По результатам проведенных в рамках работы исследований разработана технологическая схема переработки сульфатно-хлоридных растворов с получением готового продукта, удовлетворяющего требованиям международного стандарта ASTM C 967-13. Принципиальная технологическая схема приведена на рисунке 6.1.

На сорбцию поступает ионит VPA-2, переведенный в рабочую SO42форму. Через слой ионита в сорбционной колонне осуществляется фильтрация продуктивного раствора состава: 25-30 мг/дм³ U, 5 г/дм³ H2SO4, 0,25 моль/дм³ Cl⁻ - ионов. Фильтрация ПР ведется до проскока, то есть до достижения концентрации урана в возвратном растворе 1 мг/дм³. Емкость ионита при этом составляет 25,35 кг/м³. Маточники сорбции направляются на доукрепление по серной кислоте и затем подаются в закачные скважины для ведения процесса ПВ. Поскольку скважинные продуктивные растворы содержат органические мехвзвеси, то насыщенный ионит поступает на операцию отмывки от илов, которая осуществляется маточным раствором операции донасыщения. Так как на стадии сорбции емкость смолы реализуется не полностью, то для увеличения производительности необходимо провести донасыщение ионита. Донасыщение осуществляется частью товарного десорбата, нарабатываемого в процессе десорбции урана. Емкость ионита VPA-2 после донасыщения составляет 35-40 кг/м³. Десорбция урана из фазы насыщенного ионита осуществляется по классической нитратно-сульфатной схеме. Состав десорбирующего раствора 85 г/дм³ NH₄NO₃ + 25 г/дм³ H₂SO₄. Товарный регенерат разделили на два потока – 1 поток направляется на осаждение полиураната аммония, 2 поток – на донасыщение ионита.



--- движение ионита; — движение водной фазы; ……... движение пульпы

Рисунок 6.1 - Принципиальная схема сорбционного извлечения урана из сульфатно-хлоридных продуктивных растворов с осаждением концентрата урана комбинированным методом Осаждение урана ведется в 2 стадии. На 1 стадии нейтрализация десорбата ведется аммиаком (сжиженным или газообразным) до pH₁ 3,0-4,0. Затем пульпа направляется на 2 стадию нейтрализации раствором УАС до pH₂ 6,7-6,8, после чего – на осветление, фильтрацию и сушку.

После десорбции ионит переводят в рабочую сульфатную форму. Операция денитрации проводится раствором серной кислоты с концентрацией 65 г/дм³. Маточники денитрации, содержащие большое количество нитратионов, используют для приготовления десорбирующего раствора. Ионит, после денитрации и отмывки от кислоты, направляется на следующий цикл сорбции.

На рисунке 3.2 представлена схема переработки сульфатно-хлоридных продуктивных растворов с тем лишь отличием, что осаждение ведется сжиженным или газообразным аммиаком при pH 6,7-7,0.

Высокая концентрация хлорид-ионов в продуктивных растворах не только осложняет процесс их сорбционной переработки, снижая емкость ионитов по урану, но и накладывает ограничения на выбор конструкционных материалов для технологической схемы аппаратов и устройств. Хлоридсодержащие растворы обладают высокой коррозионной активность, поэтому исключено использование чугуна, углеродистых и нержавеющих сталей [156-158]. Ионы СІ⁻ нарушают пассивность сплава или препятствуют ее наступлению. Влияние хлоридов на коррозию нержавеющих сталей в присутствии кислорода приводит к межкристаллитному коррозионному растрескиванию, так как ионы хлора способны адсорбироваться оксидными пленками и вытеснять из них кислород, образуя при этом растворимый хлорид железа [159-161].

Среди металлов высокой коррозионной стойкостью в хлоридных растворах обладают никелевые сплавы. Для изготовления аппаратуры можно использовать сплавы типа Н70МФ, ХН65МВУ, Хастеллой С-2000 и Хастеллой G-35 [156-158].



--- движение ионита; — движение водной фазы; ……… движение пульпы

Рисунок 6.2 - Принципиальная схема сорбционного извлечения урана из сульфатно-хлоридных продуктивных растворов с получением концентрата урана осаждением аммиаком

Молибден и цирконий также отличаются высокой стойкостью в хлоридных растворах, однако аппаратуру из чистых металлов не изготавливают из-за их высокой стоимости [156].

В качестве конструкционных неметаллических материалов в хлоридных растворах любой концентрации применяют керамику, фторопласт-4, полиэтилен НД и графитопласт ATM-1 [156,157].

Для изготовления прокладочно-уплотнительных материалов необходимо использовать полипропилен, полиэтилен, фторопласт-3, эбониты ИРП-1213 (1394, 1726), полуэбониты ИРП-1395 (1212), а также резины на основе бутадиенстирольного каучука ИРП-1390, натурального каучука 1726, фторкаучука ИРП-1225 (1242), хлоропренового каучука ИРП-1025 (1258), этиленпропиленового каучука ИРП-3042 [156].

Для хранения и транспортировки хлоридных растворов возможно использование стальных цистерн, бочек и реакторов, гуммированных резиной марки 1976 или 2566. Кроме того, для защиты стальных конструкций можно использовать лакокрасочные материалы, такие как бакелитовый лак БК, битумный лак БТ-142, перхлорвиниловый лак ХВ-784 и эпоксидный лак ЭП-741 [156].

Таким образом, в качестве основных материалов для технологической схемы аппаратов и устройств при организации гидрометаллургической переработки продуктивных растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов рекомендуется использовать сплавы на никелевой основе, полиэтилен НД, а также различные футеровочные покрытия (керамика, резины и лаки).

6.2 Опытно-промышленные испытания комбинированной технологии осаждения урана

В рамках работы были проведены опытно-промышленные испытания технологии осаждения урана. Испытать в условиях производства сорбционную технологию не представлялось возможным, так как разработка месторождения Добровольное еще не начато.

Опытно-промышленные испытания комбинированной технологии получения концентрата урана проводили в каскаде реакторов отделения осаждения и затарки ГП на ЦПП АО «Далур». Нейтрализацию товарного десорбата на первой стадии процесса осуществляли газообразным аммиаком до pH₁ 2,9 – 3,75. На второй стадии процесса pH реакционной пульпы доводили растворами УАС с концентрацией 130 г/дм³ до значения 6,7 (при продувке воздухом).

В ходе ОПИ отбирали пробы суспензий на второй ступени нейтрализации и готовой продукции из ТУК, анализировали на содержание урана и примесных элементов в соответствии с Базовой спецификацией и международным стандартом ASTM C 967-13 (таблица 6.1).

Массовая доля урана в полученных в ходе ОПИ концентратов составляет 65-73 %. Влажность исследуемых образцов превышает установленный стандартом лимит 2,0 %. Однако, к завершению опытно-промышленных испытаний процесс сушки стабилизируется, и содержание воды в концентратах снижено до 1,4 %.

По элементному составу наработанные концентраты удовлетворяют требованиям Базовой спецификации. Также образцы ГП удовлетворяют требованиям международного стандарта ASTM C967-13 с незначительным превышением лимитов, не предполагающих начисление пени, по бору, молибдену, цирконию. Однако, наработанные концентраты соответствуют лимитам, не предполагающим отклонение материала.

Таким образом, технология получения концентратов урана успешно прошла опытно-промышленные испытания. На основе проведенных исследований выданы исходные данные для внесения изменений узла осаждения и врезки дополнительных трубопроводов подачи сжиженного или газообразного аммиака на каскад реакторов - испытанная технология комбинированного осаждения интегрирована в технологическую цепочку производства готовой продукции АО «Далур».

6.3 Оценка экономической эффективности эксплуатации технологии комбинированного осаждения урана

За двухнедельный период испытаний технологии комбинированного осаждения экономия денежных средств, по данным предприятия, составила 422487,50 руб. Причем увеличение pH первой стадии осаждения позволило значительно снизить денежные затраты на закупку углеаммонийной соли (таблица 6.2).

Дата и по- зиция про- боотбора	23.06 п.39-3	25.06 п.39-3	27.06 п.39-3	29.06 п. 39-3	29.06 ТУК	01.07 п.39-3	03.07 п.39-3	06.07 п.39-3	06.07 ТУК	15.07 п.39-3	22.10 ТУК	ация, не бо-	АСТМ С967- веса урана	13, вес. % от не более
Режим осаждения	Γε	азообразни УА	ый аммиан С –до pH ₂	с —до pH ₁ 2 2 6,7	2,9	Газообразный аммиак –до рH ₁ 3,5 УАС –до рH ₂ 6,7				Газообразный ам- миак –до рН ₁ 3,75 УАС –до рН ₂ 6,7	Газообразный ам- миак –до рН1 3,0 УАС –до рН2 6,7	Базовая специфик; вес. % от веса урана лее	Лимит, не предпола- гающий начисления пени	Лимит, не предпола- гающий отклонение материала
As	0,009	0,008	0,012	0,005	0,017	0,006	0,007	0,006	0,026	-	0,010	-	0,05	0,10
В	0,009	0,008	0,008	0,005	0,005	0,006	0,007	0,006	0,004	-	0,007	0,10	0,005	0,10
Ca	0,043	0,042	0,038	0,026	0,027	0,029	0,036	0,029	0,022	-	0,026	1,00	0,05	1,00
Fe	0,025	0,019	0,020	0,018	0,024	0,012	0,019	0,015	0,012	-	0,007	-	0,15	1,00
Ι	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	-	0,333	-	0,05 (сумма галогенов)	0,10 (сумма галогенов)
K	0,009	0,008	0,008	0,005	0,005	0,006	0,007	0,006	0,029	-	0,007	0,20	0,20	3,00
Mg	0,040	0,038	0,045	0,040	0,040	0,039	0,036	0,038	0,039	-	0,018	0,50	0,02	0,50
Мо	0,189	0,187	0,192	0,180	0,190	0,194	0,169	0,172	0,173	-	0,225	0,30	0,10	0,30
Na	0,009	0,008	0,008	0,005	0,005	0,006	0,044	0,035	0,230	-	0,440	0,50	0,50	7,50
Р	0,043	0,042	0,038	0,026	0,027	0,029	0,036	0,029	0,022	-	0,013	-	0,10	0,70
S	0,429	0,645	1,517	0,782	1,013	1,399	1,513	1,527	1,460	1,85	0,503	4,00	1,00	4,00
Si	0,201	0,211	0,194	0,188	0,193	0,159	0,118	0,126	0,124	-	0,142	2,50	0,50	2,50
Th	0,043	0,042	0,038	0,026	0,027	0,029	0,036	0,029	0,022	-	0,064	2,50	0,10	2,500
Ti	0,009	0,008	0,008	0,005	0,005	0,006	0,007	0,006	0,004	-	0,007	-	0,01	0,05
U	67,81	69,95	65,98	67,47	65,95	68,62	72,60	73,21	73,59	65,91	67,13	65,00	65,00	65,00
V	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	-	0,002	0,06	0,06	0,30
Zr	0,099	0,102	0,116	0,122	0,126	0,077	0,069	0,086	0,088	-	0,117	-	0,01	0,10
H2O%	5,50	4,29	2,06	2,44	2,89	2,89	2,29	1,65	2,43	-	1,41	2,00	2,00	5,00

Таблица 6.1 – Результаты ОПИ технологии осаждения урана комбинированным способом

Период испытаний	15.06-21.06	22.06-2 (pH ₁ -	28.06	29.06-5.07 (pH ₁ 3.5)			
Реагент-осадитель	УАС	УАС	Аммиак	УАС	Аммиак		
Объем ТР на оса- ждение, м ³	492	491	,2	48	487,7		
С(U) _{ТР,} г/дм ³	32,14	27,	14	27	',6		
С(H ₂ SO ₄) _{TP} , г/дм ³	24,15	22,2	24	22.	,81		
Расход реагента, кг	27475	15925	3000	9975	3500		
Удельный расход реагента, кг/м ³	55,8	32,4	6,1	20,5	7,2		
Соотношение УАС : аммиак	0,6	5,3 1,0		2,9	1,0		
Стоимость реа- гента, руб/кг (с НДС)	26,6	26,6	53,7	26,6	53,7		
Затраты, руб	720461.2	422808,8	160980,0	264836,3	187810,0		
суммарно	729401,3	5837	88,8	452646,3			
Экономия, руб за 7 дней	-	-1456	72,5	-276815,0			

Таблица 6.2 – Экономический эффект применения двухстадийной технологии осаждения урана

Технология осаждения урана из нитратно-сернокислых десорбатов комбинированным методом (нейтрализация ТД на первой ступени сжиженным или газообразным аммиаком до pH₁ 2,9 – 3,75 и на второй ступени до pH₂ 6,7) внедрена в производство АО «Далур». Акт внедрения представлен в Приложении А, Б.

6.4 Опытно-промышленные испытания технологии осаждения урана

Опытно-промышленные испытания технологии осаждения урана аммиаком проводили в каскаде реакторов отделения осаждения и затарки ГП на ЦПП АО «Далур». Нейтрализацию товарного десорбата осуществляли сжиженным и газообразным аммиаком в одном реакторе каскада осаждения.

Также для сравнения и подтверждения результатов лабораторных исследований проводили ОПИ технологии постадийной нейтрализации ТД сжиженным или газообразным аммиаком последовательно в трех реакторах каскада при следующих режимах:

- pH₁ 5,0 pH₂ 6,0 pH₃ 6,8 (газообразный аммиак);
- pH₁ 4,0 pH₂ 5,2 pH₃ 7,5 (сжиженный аммиак);

• pH₁ 3,5 – pH₂ 5,9 – pH₃ 6,9 (нейтрализация на 1 ступени – газообразным аммиаком, нейтрализация на 2 и 3 ступени ведется 2,5 % водным раствором аммиака).

В ходе ОПИ отбирали пробы суспензий из реакторов каскада и готовой продукции из ТУК, анализировали на содержание урана и примесных элементов в соответствии с Базовой спецификацией и международным стандартом ASTM C 967-13 (таблица 6.3).

Из полученных данных следует, что при постадийной нейтрализации товарного десорбата аммиаком получаются концентраты, некондиционные по содержанию урана и серы. Так в готовом продукте, полученном при нейтрализации ТД в три последовательных стадии газообразным аммиаком до pH_1 $5,0 - pH_2$ 6,0 – pH_3 6,8, массовая доля урана не превышает 62 % (минимальное значение массовой доли урана, согласно установленным стандартам, не менее 65 %), а содержание серы превышает 7 % от массы урана.

При постадийной нейтрализации десорбата в режиме $pH_1 4,0 - pH_2 5,2 - pH_3 7,5$, как сжиженным, так и газообразным аммиаком, массовая доля урана составила 53-58 %, а содержание серы значительно превышает лимит и составляет 5 – 8 % от массы урана.

При использовании 2,5 % водного раствора аммиака в качестве осадителя на 2 и 3 ступени нейтрализации также получены некондиционные концентраты – массовая доля урана в образцах ГП не превышает 65 %, при этом содержание серы достигает 8 % от массы урана.

Таким образом, данные ОПИ подтверждают результаты лабораторных испытаний – технология осаждения аммиаком при постадийной нейтрализации нитратно-сернокислого десорбата для получения концентрата урана в промышленном масштабе, удовлетворяющего требованиям Базовой спецификации и ASTM C 967-13, не пригодна.

Дата и позиция пробоот- бора	29.05 ТУК	01.06 ТУК	03.06 ТУК	05.06 ТУК	08.06 ТУК	10.06 ТУК	16.07 ТУК	16.07 п. 39-3	17.07 ТУК	17.07 п. 39-3	18.07 п. 39-3	19.07 п. 39-3	19.07 ТУК	ецифика- 6 от веса 2 более	ACTM C % ot beca	967-13, вес. урана не бо 1ее
Режим осажде- ния	Газоо pH ₁ 5,0	бразный а – pH ₂ 6,0 -	ммиак - pH ₃ 6,8	рН1 4 Газооб амм	4,0 – рН ₂ разный пиак	5,2 – pH ₃ 7,5 Сжиженный аммиак	pH ₁ 3	3,5 (Газо	образны водныі	й аммиа й раствор	к) – pH ₂ 5 аммиак	5,9-pH ₃ 6,9 :a)	9 (2,5%	Базовая сп ция, вес. 9 урана не	Лимит, не предполагаю- щий начисле- ния пени	Лимит, не предполагаю- ций отклоне- ние материала
As	0,029	0,008	0,007	0,005	0,007	0,009	-	-	-	0,009	-	-	-	-	0,05	0,10
В	0,004	0,008	0,007	0,005	0,007	0,009	-	-	-	0,009	-	-	-	0,10	0,005	0,10
Ca	0,019	0,041	0,036	0,027	0,036	0,045	-	-	-	0,044	-	-	-	1,00	0,05	1,00
Fe	0,004	0,016	0,016	0,012	0,008	0,007	-	-	-	0,007	-	-	-	-	0,15	1,00
I	0,190	0,412	0,365	0,274	0,363	0,450	-	-	-	0,436	-	-	-	-	0,05 (сумма галоге- нов)	0,10 (сумма га логенов)
K	0,008	0,016	0,015	0,011	0,015	0,018	-	-	-	0,017	-	-	-	0,20	0,20	3,00
Mg	0,046	0,031	0,033	0,033	0,042	0,038	-	-	-	0,038	-	-	-	0,50	0,02	0,50
Мо	0,195	0,177	0,184	0,181	0,188	0,181	-	-	-	0,175	-	-	-	0,30	0,10	0,30
Na	0,182	0,096	0,089	0,113	0,142	0,120	-	-	-	0,002	-	-	-	0,50	0,50	7,50
Р	0,114	0,247	0,219	0,164	0,036	0,045	-	-	-	0,044	-	-	-	-	0,10	0,70
S	3,069	7,323	7,549	7,829	5,675	5,287	2,78	6,69	6,08	8,346	7,52	6,68	7,63	4,00	1,00	4,00
Si	0,146	0,329	0,374	0,305	0,217	0,255	-	-	-	0,055	-	-	-	2,50 (по SiO ₂)	0,50	2,50
Th	0,019	0,041	0,036	0,027	0,036	0,045	-	-	-	0,044	-	-	-	2,50	1,00	2,500
Ti	0,004	0,008	0,007	0,005	0,007	0,009	-	-	-	0,009	-	-	-	-	0,01	0,05
U	61,98	60,15	60,17	58,40	55,37	53,55	63,96	62,07	62,05	59,36	65,19	65,45	58,31	65,00	65,00	65,00
V	0,004	0,008	0,007	0,005	0,007	0,009	-	-	-	0,009	-	-	-	0,06	0,06	0,30
Zr	0,150	0,164	0,159	0,175	0,150	0,156	-	-	-	0,107	-	-	-	-	0,01	0,10
H2O.%	1.13	2.41	0.76	0.53	0.36	0.83	-	-	-	1.90	-	-	-	2,00	2.00	5.00

Таблица 6.3 – Результаты опытно-промышленных испытаний технологии осаждения концентрата урана аммиаком
Продолжение таблицы 6.3

Дата и позиция пробоот- бора	18.08 ТУК	18.08 п.39-3	19.08 п.39-3	20.08 п.39-2	24.08 п.39-2	25.08 ТУК	26.08 ТУК	29.08 п.39-3	31.08 ТУК	01.09 п.39-3	05.09 ТУК	10.09 ТУК	ецифика- % от веса е более	АСТМ С967-08, вес. % от веса урана не более	
Режим осажде- ния		Одновременное сливание												, не агаю- исле- ени	, не агаю- лоне- гери-
	pH 8,0		pH 7,5					pH 7,0			рН 6,7	рН 6,5	Базов ция, ура	Лимит предпол щий нач ния по	Лимит предпол щий отк ние мат аля
As	0,007	-	0,007		-	-	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	-	0,05	0,10
В	0,007	-	0,007	-	-	-	0,012	0,0007	0,0005	0,0008	0,007	0,028	0,10	0,005	0,10
Ca	0,043	-	0,028	-	-	-	0,041	0,009	0,001	0,023	0,0069	0,105	1,00	0,05	1,00
Fe	0,007	-	0,007	-	-	-	0,007	0,007	0,007	0,006	0,0068	0,22	-	0,15	1,00
I	<0,001	-	<0,001	-	-	-	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	-	0,05 (сумма галоге- нов)	0,10 (сумма га- логенов)
K	0,007	-	0,007	-	-	-	0,0035	0,0034	0,007	0,011	0,0034	0,032	0,20	0,20	3,00
Mg	0,006	-	0,002	-	-	-	0,027	0,007	0,007	0,006	0,007	0,11	0,50	0,02	0,50
Мо	0,209	-	0,203	-	-	-	0,125	0,15	0,197	0,192	0,18	0,16	0,30	0,10	0,30
Na	0,324	-	0,042	-	-	-	0,064	0,0034	0,003	0,003	0,013	0,15	0,50	0,50	7,50
Р	0,050	-	0,042	-	-	-	0,007	0,013	0,003	0,010	0,0098	0,016	-	0,10	0,70
S	0,57	0,27	0,51	0,62	0,38	1,00	0,007	0,007	0,11	0,05	0,07	2,28	4,00	1,00	4,00
Si	0,166	-	0,119	-	-	-	0,16	0,17	0,007	0,006	0,17	0,20	2,50 (по SiO ₂)	0,50	2,50
Th	0,007	-	0,007	-	-	-	0,038	0,001	0,021	0,024	0,012	0,40	2,50	1,00	2,500
Ti	0,001	-	0,001	-	-	-	0,0014	0,0014	0,001	0,001	0,002	0,004	-	0,01	0,05
U	70,97	76,84	69,44	73,92	71,53	69,79	73,77	73,85	69,42	78,56	75,12	72,98	65,00	65,00	65,00
V	0,002	-	0,001	-	-	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0007	0,005	0,06	0,06	0,30
Zr	0,252	-	0,189	-	-	-	0,15	0,05	0,05	0,10	0,051	0,17	-	0,01	0,10
H2O,%	3,81	-	4,99	-		-	3,18	3,04	3,37	3,41	2,40	2,58	2,00	2,00	5,00

Осаждение урана при высоких значениях pH методом одновременного сливания позволяет получать химконцентраты высокого качества. Исключением является ведение процесса нейтрализации десорбатов до pH 6,5. Несмотря на то, что массовая доля урана в образце ГП превышает 72 %, содержание серы достаточно велико – 2,28 % от массы урана. Так, данные лабораторных исследований подтверждаются ОПИ, и технология осаждения аммиаком при pH 6,5 методом одновременного сливания для промышленного производства уранового концентрата высокого качества не пригодна.

При увеличении pH осаждения до 6,7 содержание серы в ГП снизилось до 0,068 %, массовая доля урана при этом составляет 75,12 %. Метод позволяет получать готовую продукцию, соответствующую требованиям Базовой спецификации. Также образцы ГП соответствуют требованиям ASTM C 967-13 при незначительном превышении лимитов, не предполагающих начисление пени, по бору (0,006 %), молибдену (0,18 %) и цирконию (0,051 %). Однако, содержание элементов в ГП не превышает лимитов, не предполагающих отклонение материала. Метод позволяет получать ГП, соответствующий требованиям Базовой спецификации.

При ведении процесса осаждения при pH 7,0 массовая доля урана в концентрате не менее 69 %, содержание серы не превышает 0,11 %. Имеются незначительные превышения лимита, не предполагающего начисления пени, по молибдену (до 0,2 %) и цирконию (до 0,1 %). Однако, по содержанию данных элементов лимит, не предполагающий отклонение материала, не превышен. Также полученный концентрат удовлетворяет требованиям Базовой спецификации.

Ведение процесса осаждения при pH 7,5-8,0 позволяет получать химконцентрат с массовой долей урана не менее 69 % и содержанием серы не более 1 %. Превышен лимит, не предполагающий начисления пени, по бору и молибдену. Значительно превышен лимит, не предполагающий отклонение материала, по содержанию циркония (более 0,15 %). Образцы ГП удовлетворяют требованиям Базовой спецификации. Также в ходе ОПИ, при ведении процесса нейтрализации ТР при рН 7,5-8,0 происходило неоднократное обмерзание трубопровода, что препятствовало подаче реагента в реактор.

Дополнительную оценку эффективности использования предлагаемой технологии можно сделать при сравнении концентрации урана в маточных растворах осаждения с действующей технологией нейтрализации раствором УАС. На рисунке 6.3 отражены данные по содержанию урана в маточниках осаждения по результатам анализа лаборатории АО «Далур».

В период с 15.05.2016 г. по 09.08.2016 г. осаждение велось только растворами УАС. С 10.08.2016 по 31.10.2016 г. осаждение вели сжиженным аммиаком при различных pH. Значение pH осаждения при этом поддерживалось постоянным. При осаждении раствором углеаммонийной соли остаточное содержание урана в маточном растворе лежит в диапазоне (20-35) мг/дм³. Тогда как при переходе на технологию аммиачного осаждения, содержание урана в МО снижается до (4,5-20) мг/дм³. С точки зрения полноты осаждения, технология нейтрализации ТД сжиженным аммиаком более эффективна, и может способствовать повышению производительности предприятия по урану.



Рисунок 6.3 – Концентрация урана в маточниках осаждения

На рисунке 6.4 представлены данные по удельному расходу аммиака при различных pH осаждения в период опытно-промышленных испытаний технологии. При ведении процесса при pH 6,7 удельный расход аммиака минимален и составляет 0,35 – 0,5 кг/кг U (рисунке 6.4, в). Максимальное значение расхода аммиака 0,53-0,71 кг/кг U достигнуто при pH 7,5 (рисунок 6.4, а).



Рисунок 5.10 – Удельный расход аммиака Q в ходе ОПИ технологии осаждения урана:

1 – Значение удельного расхода аммиака, кг/кг U; 2 – Значение pH оса-

ждения

Удельный расход аммиака при ведении процесса при pH 7,0 в среднем составляет 0,43-0,57 кг/кг U, что соответствует теоретически рассчитанному

0,46 кг/кг U (расчет выполнен для концентрации урана в товарном регенерате 26000 мг/дм³ и концентрации серной кислоты 17,64 г/дм³).

В ходе опытно-промышленных испытаний АО «Далур» была проведена оценка экономического эффекта от использования аммиака в качестве реагента-осадителя. За период испытаний технологии постадийной нейтрализации ТД газообразным аммиаком было израсходовано 10 т аммиака на нейтрализацию 939,5 м³ товарного регенерата. Затраты на реагент составили 536 000,00 руб. При этом за аналогичный период времени затраты на приобретение УАС составили бы 1 475 846,00 руб. Общая экономия средств за период испытания технологии составила 1 052 666,00 руб.

При исследовании процесса нейтрализации разбавленными растворами аммиака (2,5 % водный раствор) экономия составила 341 862,50 руб. Эксплуатация технологии осаждения при одновременном сливании растворов позволила сэкономить 491 515,50 руб. Ожидаемый годовой эффект от использования сжиженного аммиака в качестве реагента-осадителя составит 29 млн. руб.

Таким образом, технология осаждения аммиаком при постоянном значении pH 6,7 – 7,0 при одновременной подаче реагентов в реактор успешно прошла ОПИ, запатентована и внедрена в производство АО «Далур» (Приложение А, В, Г) [152].

Выводы по разделу 6

1. Разработана технология сорбционного извлечения урана из сульфатно-хлоридных продуктивных растворов скважинного подземного выщелачивания с получением концентрата урана, удовлетворяющего требованиям стандарта ASTM C967-13.

2. Технология получения концентратов урана комбинированным методом успешно прошла опытно-промышленные испытания. Нейтрализацию товарного десорбата на первой стадии вели сжиженным или газообразным аммиаком до pH_1 2,9 – 3,75 и на второй стадии раствором УАС до pH_2 6,7-6,8. Наработанные в ходе ОПИ концентраты кондиционны по содержанию урана (65-73 %), по примесному составу удовлетворяют требованиям Базовой спецификации. Также образцы ГП удовлетворяют требованиям международного стандарта ASTM C967-13 с незначительным превышением лимитов, не предполагающих начисления пени, по бору, молибдену, цирконию и частично – сере. Тем не менее, образцы удовлетворяют требованиям, не предполагающим отклонения материала. Технология внедрена в производственный цикл AO «Далур».

3. Технология осаждения урана аммиаком также успешно прошла опытно-промышленные испытания. Для получения концентратов урана, удовлетворяющих требованиям стандарта ASTM С 967-13, процесс необходимо вести при одновременной подаче сжиженного или газообразного аммиака и товарного десорбата в реактор pH 6,7-7,0. При этом ведение процесса при pH 6,7 обеспечивает получение концентратов с незначительным превышением лимитов, не предполагающих начисление пени, по бору (0,006 %), молибдену (0,18 %) и цирконию (0,051 %). Однако, содержание элементов в ГП не превышает лимитов, не предполагающих отклонение материала. Также метод позволяет получать готовый продукт в соответствии Базовой спецификацией.

4. Ведение процесса осаждения аммиаком при pH 7,0 позволяет получать концентраты с массовой долей урана не менее 69 %. Имеются незначительные превышения лимита, не предполагающего начисления пени, по молибдену (до 0,2 %) и цирконию (до 0,1 %). Содержание данных элементов лимит, не предполагающий отклонение материала, не превышает. Полученный концентрат удовлетворяет требованиям и Базовой спецификации.

Технология осаждения урана сжиженным и газообразным аммиаком внедрена в действующее производство АО «Далур».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы сорбционные свойства ионитов по отношению к урану при извлечении из сернокислых растворов с повышенным содержанием хлоридионов. Наилучшими сорбционными характеристиками обладает винилпиридиновый ионит Axionit VPA-2 с макропористой структурой. Равновесие сорбции урана удовлетворительно описывается уравнением изотермы Фрейндлиха. Процесс извлечения урана лимитируется диффузией внутри зерна.

Уран извлекается из сернокислого раствора с концентрацией хлоридионов 0,25 моль/дм³ винилпиридиновым ионитом Axionit VPA-2, находящимся в Cl⁻ - форме, по механизму ионного обмена в виде сульфатного анионного комплекса, причем, за счет образования мостика уран-кислород-уран, в фазе ионита образуется комплекс состава $[U_2O_5(SO_4)_2]^{2-}$. Также уран извлекается в виде катионного комплекса UO₂Cl⁺ по реакции присоединения, образуя в фазе ионита UO₂Cl₂. Аналогичный механизм сорбции урана предполагается для ионита Axionit VPA-2, находящимся в SO₄²⁻ - форме, причем, извлечение урана в виде катиона по реакции присоединения происходит за счет частичного перехода ионита из сульфатной в хлоридную форму.

Значение полной динамической обменной емкости ионита Axionit VPA-2 при извлечении урана из сернокислых ПР с содержанием хлорид-ионов 0,25 моль/дм³ составило 35,47 кг/м³ (99,33 кг/т), что позволит эксплуатировать сорбционную установку без потери производительности.

Изучен процесс десорбции урана из фазы насыщенного ионита. Наиболее эффективно извлечение урана происходит при десорбции смешанным раствором нитрата аммония (65 г/дм³ по нитрат-иону) с добавлением серной кислоты (25 г/дм³). Степень десорбции урана для ионита Axionit VPA-2 составляет 76,61 %.

Исследован процесс осаждения урана комбинированным методом: на 1 ступени нейтрализация нитратно-сернокислого десорбата до pH 2,5-4,0 осуществляется аммиаком, на 2 ступени – растворами УАС до pH 6,7-6,8. Метод

позволяет получать кондиционный по содержанию урана и серы концентрат с высоким значением насыпной плотности.

Исследован процесс осаждения урана аммиаком. Для получения концентрата, кондиционного по содержанию урана и серы, процесс необходимо вести при pH 6,7-7,0 и одновременно осуществлять дозирование растворов в реактор.

Значение pH осаждения урана аммиаком влияет и на его гранулометрический состав и насыпную плотность. Концентраты с минимальным значением насыпной плотности (730 кг/м³) получены при нейтрализации товарного десорбата аммиаком до pH 7,0. При pH осаждения 6,7 насыпная плотность концентрата составляет 930 кг/м³.

Разработана технологическая схема сорбционного извлечения урана из сульфатно-хлоридных растворов скважинного подземного выщелачивания и получения урановых концентратов, удовлетворяющих требованиям ASTM С 967-13.

Технология осаждения урана комбинированным способом, а также технология осаждения урана аммиаком прошли опытно-промышленные испытания и внедрены в действующее производство. Оба метода позволяют получать концентраты урана, удовлетворяющие требованиям ASTM C 967-13.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Дальнейшая разработка темы связана непосредственно с началом работ по добычи урана на месторождении Добровольное. Планируется исследовать поведение хлора в процессе сорбционной переработки продуктивных растворов. Необходимо оценить емкость ионитов по хлорид-иону при извлечении урана из смешанных сульфатно-хлоридных растворов, а также исследовать и процесс десорбции с целью оценки возможности поступления хлорид-ионов в десорбат. Также необходимо испытать предложенную и разработать, в случае необходимости, новую технологию осаждения, позволяющая минимизировать загрязнение урановых концентратов хлором при нейтрализации нитратно-сульфатно-хлоридных десорбатов. Для реализации замкнутого растворооборота маточные растворы осаждения урана направляются на приготовление десорбирующего раствора. Исходя из выше сказанного, прогнозируется присутствие в десорбирующем растворе значительного количества хлорид-ионов. Поэтому необходимо исследовать процесс десорбции урана смешанным нитратно-сульфатно-хлоридным раствором и оценить эффективность ведения процесса.

Также планируется изучение сорбционного извлечения урана из сернокислых продуктивных растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов ионитом Axionit VPA-2 гелевой структуры.

При наработке достаточного количества продуктивных растворов в процессе эксплуатации месторождения Добровольное провести опытно-промышленные испытания технологии сорбционного извлечения урана из сульфатнохлоридных растворов. Сделать корректировку разработанной технологической схемы с учетом состава скважинных продуктивных растворов месторождения Добровольное.

С целью увеличения емкости ионита по урану рассмотреть возможность минимизации содержания хлорид-ионов в продуктивных растворах еще до поступления на сорбционную переработку.

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- АЭС атомная электростанция
- СПВ скважинное подземное выщелачивание
- ПР продуктивный раствор
- ПУА полиуранат аммония
- ГП готовый продукт
- ТД товарный десорбат
- ВР выщелачивающий раствор
- УАС углеаммонийная соль
- СОЕ статическая обменная емкость
- ПОЕ полная обменная емкость
- ДОЕ динамическая обменная емкость
- ПДОЕ полная динамическая обменная емкость
- ЦПП центральная промышленная площадка
- ТУК транспортно-упаковочный контейнер
- МО маточник осаждения

Список литературы

 Prăvălie, R. Nuclear energy: Between global electricity demand, worldwide decarbonisation imperativeness, and planetary environmental implications [Текст] / R. Prăvălie, G. Bandoc // Journal of Environmental Management. – 2018, V. 209. – p. 81-92.

2. Hejazi, R. Nuclear energy: Sense or nonsense for environmental challenges [Текст] / R. Hejazi // International Journal of Sustainable Built Environment. – 2017, V. 6. – p. 693-700.

3. Бойцов, А. В. Мировая урановая промышленность: состояние, перспективы развития, вызовы времени [Текст] / А.В. Бойцов // Сборник трудов VIII-й Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы урановой промышленности». Астана: АО «НАК «Казатомпром». – 2017. – С. 14-21.

4. Машковцев, Г. А. Урановый потенциал России [Текст] / Г.А. Машковцев // Сборник трудов VIII-й Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы урановой промышленности». Астана: АО «НАК «Казатомпром». – 2017. – С. 22-23.

5. Moon, E. M. Impact of chloride on uranium (VI) speciation in acidic sulfate exchange systems: Toward seawater-tolerant mineral processing circuits [Текст] / E.M. Moon, M.D. Ogden, C.S. Griffith, A. Wilson, J.P. Mata // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2017, V. 51. – p. 255-263.

6. ASTM C967-13 Standard Specification for Uranium Ore Concentrate // ASTM International, West Conshohocken, 2013. – 3 p.

7. ICDD PDF-2 Powder diffraction database // International Centre for Diffraction Data, Philadelphia, 2009.

8. ГОСТ Р 8.777 – 2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по дифракции лазерного излучения // Разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений" (ФГУП

"ВНИИФТРИ"). Внесен Управлением метрологии Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии. Утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13 декабря 2011 г. N 1122-ст. – 7 с.

9. Култышев, В. И. Повышение эффективности подземной разработки урановых месторождений: Монография [Текст] / В.И. Култышев, В.Б. Колесаев, В.Г. Литвиненко, О.С. Брюховецкий. – М.: МГИУ, 2007. – 212 с.

10. Lourenço, J. Uranium mining wastes: The use of the Fish Embryo Acute Toxicity Test (FET) test to evaluate toxicity and risk of environmental discharge [Текст] / J. Lourenço, S. Marques, F.P. Carvalho, J. Oliveira, M. Malta, M. Santos, F. Gonçalves, R. Pereira, S. Mendo // Science of the Total Environment. – 2017, V. 605-606. – p. 391-404.

11. Carvalho, F. P. Intake of Radionuclides with the Diet in Uranium Mining Areas [Текст] / F.P. Carvalho, J.M. Oliveira, M. Malta // Procedia Earth and Planetary Science. – 2014, V. 8. – p. 43 – 47.

12. Chen, B. Arbuscular mycorrhizas contribute to phytostabilization of uranium in uranium mining tailings [Текст] / B. Chen, P. Roos, Y.G. Zhu, I. Jakobsen // Journal of Environmental Radioactivity. – 2008, V. 99. – p. 801-810.

13. Ospanova G. Mining of Uranium in Kazakhstan [Текст] / G. Ospanova, I. Mazalov, Z. Alybayev // Uranium, Mining and Hydrogeology. – 2008. – p. 60 – 66.

14. Conway J. E. The risk is in the relationship (not the country): Political risk management in the uranium industry in Kazakhstan [Текст] / J.E. Conway // Energy Policy. – 2013, V56. – p. 201 – 209.

15. Graetz G. Energy for whom? Uranium mining, Indigenous people, and navigating risk and rights in Australia [Текст] / G. Graetz // Energy Research & Social Science. – 2015, V. 8. – р. 113 – 126.

16. Haalboom B. Pursuing openings and navigating closures for aboriginal knowledges in environmental governance of uranium mining, Saskatchewan, Canada [Текст] / B. Haalboom // The Extractive Industries and Society. – 2016, V. 3. – p. 1010 – 1017.

17. Muscatello J. R. Accumulation of selenium in aquatic systems downstream of a uranium mining operation in northern Saskatchewan, Canada [Текст] / J.R. Muscatello, A.M. Belknap, D.M. Janz // Environmental Pollution. – 2008, V. 156. – p. 387 – 393.

18. Postar S. The half-lives of African uranium: A historical review [Текст] / S. Postar // The Extractive Industries and Society. – 2017, V. 4. – р. 398–409.

19. Rueding E. An evaluation of health risk to the public as a consequence of in situ uranium mining in Wyoming, USA [Текст] / E. Rueding, T.E. Johnson // Journal of Environmental Radioactivity. – 2015, V. 150. – р. 170 - 178.

20. Tripathi R. M. Assessment of environmental radioactivity at uranium mining, processing and tailings management facility at Jadugura, India [Текст] / R.M. Tripathi, S.K. Sahoo, V.N. Jha, A.H. Khan, V.N. Puranik // Applied Radiation and Isotopes. – 2008, V. 66. – p. 1666–1670.

21. Sethy N. K. Assessment of naturally occurring radioactive materials in the surface soil of uranium mining area of Jharkhand, India [Текст] / N.K. Sethy, V.N. Jha, A.K. Sutar, P. Rath, S.K. Sahoo, P.M. Ravi, R.M. Tripathi // Journal of Geochemical Exploration. – 2014, V. 142. – p. 29-35.

22. Ma Q. Uranium speciation and in situ leaching of a sandstone-type deposit from China [Teκct] / Q. Ma, Z.G. Feng, P. Liu, X.K. Lin, Z.G. Li, M.S. Chen // Journal of Radioanalitycal and Nuclear Chemistry. – 2017, V. 311. – p. 2129 – 2134.

23. Kaiguang H. Experimental study on restoration of polluted groundwater from in situ leaching uranium mining with Sulfate Reducing Bacteria and ZVI-SRB [Текст] / H. Kaiguanga, W. Qingliang, T. Ganqiang, W. Aihe, D. Dexin // Procedia Earth and Planetary Science. – 2011, V. 2. – p. 150 – 155.

24. Salbu B. Preface: uranium mining legacy issue in Central Asia [Текст] / B. Salbu // Journal of Environmental Radioactivity. – 2013, V. 123. – р. 1 - 2.

25. Vandenhove H. Assessment of radiation exposure in the uranium mining and milling area of Mailuu Suu, Kyrgyzstan [Текст] / H. Vandenhove, L. Sweek, D. Mallants, H. Vanmarcke, A. Aitkulov, O. Sadyrov, M. Savosin, B. Tolongutov, M. Mirzaev, J.J. Clerc, H. Quarch, A. Aitaliev // Journal of Environmental Radioactivity. – 2006, V. 88. – p. 118 - 139.

26. Corcho Alvarado J. A. radioactive and chemical contamination of the water resources in the former uranium mining and milling sites of Mailuu Suu (Kyrgyzstan) [Текст] / J.A. Corcho Alvarado, B. Balsiger, S. Röllin, A. Jakob, M. Burger // Journal of Environmental Radioactivity. – 2014, V. 138. – p. 1 - 10.

27. Charalambous F. A. Leaching behaviour of natural and heat-treated brannerite-containing uranium ores in sulphate solutions with iron(III) [Текст] / F.A. Charalambous, R. Ram, S. McMaster, M.I. Pownceby, J. Tardio, S.K. Bhargava // Minerals Engineering. – 2014, V. 57. – p. 25–35.

28. Ma Q. Uranium speciation and in situ leaching of a sandstone-type deposit from China [Текст] / Q. Ma, Z.G. Feng, P. Liu, X.K. Lin, Z.G. Li, M.S. Chen // Journal of Radioanalitycal and Nuclear Chemistry. – 2017, V. 311. – p. 2129–2134.

29. Adam A. A. Uranium recovery from Uro area phosphate ore, Nuba Mountains, Sudan [Текст] / A.A. Adam, M.A.H. Eltayeb, O.B. Ibrahim // Arabian Journal of Chemistry. – 2014, V. 7. – p. 758–769.

30. Ring R. J. Ferric sulphate leaching of some Australian uranium ores [Текст] / R.J. Ring // Hydrometallurgy. – 1980, V. 6. – р. 89-101.

31. El-Nadi Y. A. Modified leaching and extraction of uranium from hydrous oxide cake of Egyptian monazite [Текст] / Y.A. El-Nadi, J.A. Daoud, H.F. Aly // International Journal of Mineral Processing. – 2005, V. 76. – p. 101 – 110.

32. Gajda D. Mineralogy and uranium leaching of ores from Triassic Peribaltic sandstones [Текст] / D. Gajda, K. Kiegiel, G. Zakrzewska-Koltuniewicz, E. Chajduk, I. Bartosiewicz, S. Wolkowicz // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemisrty. – 2015, V. 303. – p. 521-529.

33. Suri A. K. Innovative process flowsheet for the recovery of Uranium from Tummalapalle Ore [Текст] / A.K. Suri // Bark Newsletter. – 2010, V. 317. – p. 6 – 12. 34. Gherbi R. Fractional factorial design for studying uranium carbonate leaching of Tahaggart's ore [Текст] / R. Gherbi, A. Becis // International Journal of Mineral Processing. – 2015, V. 143. – р. 59 – 64.

35. Ghorban Y. Leaching behaviour and the solution consumption of uranium–vanadium ore in alkali carbonate–bicarbonate column leaching [Текст] / Y. Ghorbani , M. R. Montenegro // Hydrometallurgy. – 2016, V. 161. – p. 127–137.

36. Смирнов А. Л. Отчет по теме № 099/2187 – Д «Сопровождения процессов подземного выщелачивания урана, технологии переработки ПР и производства готовой продукции» [Текст] / А.Л. Смирнов, В.Н. Рычков, С.М. Титова и др. // Екатеринбург, 2017. – 76 с.

37. Pastukhov A. M. Thermodynamic modeling of the in situ leaching of uranium [Текст] / A.M. Pastukhov, V.N. Rychkov, S.Yu. Skripchenko // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemisrty. – 2015, V. 303. – p. 2053-2057.

38. Pastukhov A. M. Purification of in situ leaching solution for uranium mining by removing solids from suspension [Текст] / A.M. Pastukhov, V.N. Rychkov, A.L. Smirnov, S.Yu. Skripchenko, N.A. Poponin // Minerals Engineering. – 2014, V. 55. – p. 1–4.

39. Nouh El Said A. Extraction of uranium(VI) from sulfate leach liquor after iron removal using manganese oxide coated zeolite [Текст] / El Said A. Nouh, M. Amin, M. Gouda, A. Abd-Elmagid // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2015, V. 3. – p. 523–528.

40. Daher A. M. Removal of uranium from sulfate leach liquor of salcrete deposits using tri-n-octyl amine [Текст] / A.M. Daher, S. Abdel Wanees, H.M.A. Kellah, A.H. Ali // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemisrty. – 2014, V. 299. – p. 493–499.

41. Ali M. M. Synergistic extraction of uranium from acidic sulfate leach liquor using D2EHPA mixed with TOPO [Текст] / М.М. Ali, М.Н. Taha, H.M. Killa, S. Abd El Wanees, M.M. El-Maadawy // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemisrty. – 2014, V. 300. – p. 963–967. 42. Özdemir S. Comparative solid phase extraction study on the U(VI) preconcentration by using immobilized thermotolerant Bacillus vallismortis and Bacillus mojavensis [Текст] / S. Özdemir, M.K. Oduncu, E. Kılınç, M. Soylak // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemisrty. – 2018, V. 315. – p. 185-193.

43. Sohbatzadeh H. Insights into the biosorption mechanisms of U(VI) by chitosan bead containing bacterial cells: A supplementary approach using desorption eluents, chemical pretreatment and PIXE–RBS analyses [TeκcT] / H. Sohbatzadeh, A.R. Keshtkar, J. Safdari, T. Yousefi, F. Fatemi // Chemical Engineering Journal. – 2017, V. 323. – p. 492-501.

44. Tan J. Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution by tetraphenylimidodiphosphinate [Teκct] / J. Tan, Y. Wang, N. Liu, M. Liu // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2018, V. 315. – p. 119–126.

45. Ang K. L. The effectiveness of ion exchange resins in separating uranium and thorium from rare earth elements in acidic aqueous sulfate media. Part 2. Chelating resins [Tekct] / K.L. Ang, D. Li, A.N. Nikoloski // Minerals Engineering. – 2018, V. 123. – p. 8 – 15.

46. Sazonova V. F. Sorption of uranium (VI) compounds on fibrous anion exchanger surface from aqueous solutions [Текст] / V.F. Sazonova, O.V. Perlova, N.A. Perlova, A.P. Polikarpov // Colloid Journal. - 2017, V. 79. - p. 270–277.

47. Danko B. on exchange investigation for recovery of uranium from acidic pregnant leach solutions [Текст] / B. Danko, R.S. Dybczyński, Z. Samczyński, D. Gajda, I. Herdzik-Koniecko, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, E. Chajduk, K. Kulisa // Nukleonika. – 2017, V. 62. – p. 213-221.

48. Ласкорин Б. Н. Сорбционное извлечение урана из пульп и растворов [Текст] / Б.Н. Ласкорин // Атомная энергия. – 1960. - № 4. – с. 286-296.

49. Способ сорбционного извлечения урана из сернокислых растворов и пульп : пат. 2364642 Рос. Федерация : МПК С22В60/02 / В.В. Шаталов, В.А. Пеганов, Т.В. Молчанова, А.И. Зорина, Н.В. Балановский ; патентообладатель ОАО "Ведущий научно-исследовательский институт химической техноло-гии". - № 2008103636/02 ; заявл. 30.01.2008 ; опубл. 20.08.2009, Бюл. № 23.

50. Amphlett J. T. M. Polyamine functionalised ion exchange resins: Synthesis, characterisation and uranyl uptake [Текст] / J.T.M. Amphlett, M.D. Ogden, R.I. Foster, N. Syna, K. Soldenhoff, Clint A. Sharrad // Chemical Engineering Journal. – 2018, V. 334. – p. 1361 – 1370/

51. Ogden M. D. Application of chelating weak base resin Dowex M4195 to the recovery of uranium from mixed sulfate/chloride media [Текст] / M.D. Ogden, E.M. Moon, A. Wilson, S.E. Pepper // Chemical Engineering Journal. – 2017, V. 317. – p. 80–89.

52. Konovalov K. Synthesis of Ion-exchange Resin for Selective Thorium and Uranyl Ions Sorption [Tekct] / K. Konovalov, V. Sachkov // Citation: AIP Conference Proceedings. – 2017, V. 1899. – p. 020014-1 – 020014-6.

53. Balanovskii N. V. Synthesis of inter-reticular anionites for uranium sorption [Текст] / N.V. Balanovskii, L. B. Shurmel, N.A Tsarenko // Atomic Energy. – 2017, V. 121. – 430 - 434.

54. Xu C. Uranium recovery from leach solution in in-situ leaching of uranium with ion-exchange adsorption [Текст] / C. Xu, G. Xie, T. He, X. Yu, X. Li // Journal of Chongqing University. – 2009, V. 32. – p. 1398-1402.

55. Cai P. Experimental study of ion exchange and neutralization on acid in situ leach uranium mining waste water [Текст] / P. Cai, K. Tan, W. Shi, E. Hu, A. Huang // Modern Mining. – 2010, V. 11. – p. 21-23.

56. Niu Y. Recovering uranium from the sulphuric acid leaching liquor containing more chlorides with anion-exchange resin [Текст] / Y. Niu, Q. Han, Z. Wang // Uranium Mining and Metallurgy. - 2003, V. 22. – p. 84-7.

57. Zhang X. Deeply purifying and recovery uranium from the uranium mine water by ion exchange [Текст] / X. Zhang, C. Fu, J. Xiao, Y. Zhou, Y. Zhang, Y. Tan // Chemical Industry and Engineering Progress. - 2011, V. 30. – p. 126-9.

58. Wen Z. Recovery of uranium from low concentration leach liquor of acid in-situ leaching [Текст] / Z. Wen, Y. Niu // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017, V. 191. – p. 012035-5. 59. Guettaf H. Concentration–Purification of Uranium from an Acid Leaching Solution [Текст] / H. Guettaf, A. Becis, K. Ferhat, K. Hanou, D. Bouchiha, K. Yakoubi, F. Ferrad // Physics Procedia. – 2009, V. 2. – p. 765–771.

60. Пахолков В. С. Сорбция урана (VI) и железа (III) из сернокислых растворов среднеосновным анионитом ЭДЭ-10 П [Текст] / В.С. Пахолков, Б.Ф. Подберезный // Цветная металллургия. – 1963. - № 2. – с. 139 – 143.

61. Kolomiets D. N. Sorption of Uranium from Sulfuric Acid Leaching Solutions by Strongly Basic Anion Exchangers [Текст] / D.N. Kolomiets, I.D. Troshkina, M.F. Sheremet'ev, L.V. Konopleva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2005, V. 78. - p. 722 – 726.

62. Balanovsky N. V. Synthesis and Properties of Strongly Basic Acrylate Polyfunctional Anion-Exchange Resin for Uranium Extraction [Текст] / N.V. Balanovsky, A.M. Koshcheeva, A.G. Cherednichenko // Moscow University Chemistry Bulletin. - 2016, V. 71. - p. 336 – 340.

63. Дрейпа Е. Ф. Сорбция урана (VI) из сернокислых растворов анионитами, содержащими группировки гетероциклических оснований [Текст] / Е.Ф. Дрейпа, В.С. Пахолков, В.М. Балакин // Радиохимия. – 1978, № 1. – с. 74 - 81.

64. Горцунова К. Р. Кинетика и динамика сорбционных процессов на примера производственных растворов Хиагдинского уранового месторождения [Текст] / К.Р. Горцунова, В.Н. Рычков, А.Л. Смирнов, С.Ю. Скрипченко, В.В. Головко, А.А. Соловьев, А.А. Дементьев // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2014. - № 5. - с. 847-855.

65. Горцунова К. Р. Изучение влияния предварительной промывки анионита АМП перед операцией десорбции на качество готового уранового концентрата [Текст] / К.Р. Горцунова, В.Н. Рычков, А.Л. Смирнов, С.Ю. Скрипченко, В.В. Головко, А.А. Соловьев, Н.А. Попонин, А.С. Бабкин // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2014. - № 5. - с. 841-846.

66. Рычков В. Н. Сорбция урана из растворов подземного выщелачивания сильноосновными анионитами [Текст] / В.Н. Рычков, А.Л.Смирнов, К.Р. Горцунова // Радиохимия. - 2014. - № 1. - с. 35-38. 67. Смирнов А. Л. Отчет по теме № П.976.210.004/16 «Сопровождение процессов подземного выщелачивания урана, технологии переработки ПР и производства готовой продукции» [Текст] / А.Л. Смирнов, В.Н. Рычков, С.М. Титова и др. // Екатеринбург, 2016. – 63 с.

68. Туманов Ю. Н. Электротехнологии нового поколения в производстве неорганических материалов: экология, энергосбережение, качество [Текст] / Ю.Н. Туманов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 816 с.

69. Вольфкович С. И. Общая химическая технология. Том II [Текст] / С.И. Вольфкович, З.А. Роговин, Ю.П. Руденко, И.В. Шманенков. – М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1959. – 819 с.

70. Способ ионообменного извлечения урана из сернокислых растворов и пульп : пат. 2458164 Рос. Федерация : МПК С22В60/02 / В.В. Шаталов, Ю.Н. Федулов, В.А. Пеганов, А.Н. Огнев, И.Ю. Голубцова, В.В. Ульянов, Н.П. Соколова ; патентообладатель АО "Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии". - № 2004100322/02; заявл. 13.01.2004 ; опубл. 27.08.2005, Бюл. № 24.

71. Рычков, В. Н. Опыт производства урановых концентратов в ЗАО «Далур» [Текст] / В.Н. Рычков, Н.А. Попонин, А.Л. Смирнов, А.А.Дементьев, В.В. Головко // Сборник трудов VI-й Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы урановой промышленности». Алматы: АО «НАК «Казатомпром». – 2010. – с. 31-34.

72. Ахунова А. А. Анионообменная сорбция урана (VI) из концентрированных карбонатных растворов солей [Текст] / А.А. Ахунова, А.А. Блохин, Ю.В. Мурашкин, М.А. Михайленко // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2014. - № 23. – с. 13 – 15.

73. Panturu E. The influence of ultrasounds on the process of uranium desorption [Текст] / E. Panturu, A. Filcenco-Olteanu, A.D. Radu, M. Zlagnean // E3S Web of Conferences. – 2017, V. 18. – р. 01034.

74. Островский Ю. В. Извлечение урана из минерализованных вод озера Шаазай нуур (Монголия) [Текст] / Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, Н.З. Ляхов, В.П. Исупов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. - № 20. – с. 707-712.

75. Nascimento, M. R. L. Recovery of uranium from acid mine drainage waters by ion exchange [Teκct] / M. R. L. Nascimento, O. Fatibello-Filho, L.A. Teixeira // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2004, V. 25. – p. 129-142.

76. Шокобаев Н. М. Поиск альтернативных эффективных ионитов для извлечения урана из продуктивных растворов подземного скважинного выщелачивания [Текст] / Н.М. Шокобаев, Т.С. Даулетбаков, Д.С. Жумабаева // Горный журнал Казахстана. – 2014. - № 8. – с. 30 – 37.

77. Cheira M. F. Uranium(VI) recovery from acidic leach liquor by Ambersep 920U SO₄ resin: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies [Tekct] / M.F. Cheira, B.M. Atia, M.N. Kouraim // Journal of Radiation Research and Applied Sciences. -2017, V. 10. -p. 307 -319.

78. Ибраев, Б. М. Урановая промышленность в Республике Казахстан и увеличения вклада науки в эффективность производства [Текст] / Б.М. Ибраев // Сборник трудов VIII-й Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы урановой промышленности». Астана: АО «НАК «Казатомпром». – 2017. – с. 11-13.

79. Пиридиниевый ионит для сорбции урана из растворов и пульп: пат. 2385885 Рос. Федерация : МПК C08F 8/30 / Н.В. Балановский, Е.В. Жарова, А.И. Зорина, А.А. Ильинский, Т.В. Молчанова, Л.И. Сахарова, В.В. Шаталов, М.Ф.Шереметьев ; патентообладатель ОАО "Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии". - № 2008138797/04; заявл. 29.09.2008 ; опубл. 10.04.2010, Бюл. № 10.

80. Колычев, В. С. Применение процессов сорбции и экстракции в гидрометаллургии урана [Текст] / В.С. Колычев // Атомная энергия. – 1959. - № 5.
– с. 513 – 528. 81. Способ получения урановых концентратов из кислых растворов : пат. 2604154 Рос. Федерация : МПК С22В60/02 / А.А. Дементьев, В.Н. Рычков, Н.А. Попонин, В.Ю. Смышляев, А.Л. Смирнов, А.С. Бабкин ; патентообладатель АО "Далур". - № 2014150874/02; заявл. 15.12.2014 ; опубл. 10.07.2016, Бюл. № 19.

82. Peganov, V. A. Technology for obtaining natural-uranium concentrates to ASTM C 967-08 specifications [Текст] / V.A. Peganov, T.V. Molchanova, I.D. Akimova, E.V. Zharova // Atomic Energy. – 2015, V. 117. – p. 415-421.

83. Quinn, J. E. Process for uranium recovery using Cyanex 272 [Текст] / J.E. Quinn, K.H. Soldenhoff // Hydrometallurgy. – 2015, V. 152. – p. 7-12.

84. Quinn, J. E. Solvent extraction of uranium from saline leach liquors using DEHPA/Alamine 336 mixed reagent [Tekct] / J.E. Quinn, D.Wilkins, K. H. Soldenhoff // Hydrometallurgy. – 2013, V. 134-135. – p. 74-79.

85.Пахолков, В. С. Сорбция урана (VI) из растворов HCl-HF анионитами [Текст] / В.С. Пахолков // Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов. – 1965. – С. 178-183.

86. Ogden, M. D. Application of chelating weak base resin Dowex M4195 to the recovery of uranium from mixed sulfate/chloride media [Teκcτ] / M.D. Ogden,
E.M. Moon, A. Wilson, S.E. Pepper // Chemical Engineering Journal. – 2017, V. 317. – p. 80-89.

87. Wilson, A. What are the options for an intergrated IX processs to recover uranium from uranium from saline and hypersaline liquors [Текст] / A. Wilson, M. Fainerman-Melnikova, K. Soldenhoff // Proceedings of uranium sessions at ALTA 2011. Perth: ALTA Metallurgical Service. – 2011. – p. 116.

88. Moon, E. M. Impact of chloride on uranium(VI) speciation in acidic sulfate ion exchange systems: Towards seawater-tolerant mineral processing circuits [Текст] / E.M. Moon, M.D. Ogden, C.S. Griffith, A. Wilson, J.P. Mata // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2017, V. 51. – p. 255-263. 89. Gupta, R. Study of an improved technique for precipitation of uranium from eluted solution [Текст] / R. Gupta, V.M. Pandey, S.R. Pranesh, A.B. Chakravarty // Hydrometallurgy. – 2004, V. 71. – p. 429 – 434.

90. Dwivedi, V. N. An integrated approach to the complete chemical analysis of magnesium or sodium diuranate (yellow cake) sample [Текст] / V. N. Dwivedi, P. L. Mahanta, A. Premadas // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2003, V. 258. – p. 575-581.

91. Галкин, Н. П. Технология урана [Текст] / Н.П. Галкин, Б.Н. Судариков, У.Д. Верятин, Ю.Д. Шишков, А.А. Майоров. – М.: АТОМИЗДАТ. – 1964. – 380 с.

92. Gupta, S. N. V. M. S. Determination of uranium in uranyl nitrate raffinate generated through sodium di-uranate process [Текст] / S. N. V. M. S. Gupta, G. Satyanarayana, A.K. Nayak, U.B. Misra, Y. Balaji Rao, C. Phani Babu, G. Kalyana-krishnan // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2017, V. 314. – p. 2139-2135.

93. Rychkov, V. N. Precipitation of yellowcake from pregnant regenerate by various reagents [Текст] / V.N. Rychkov, A.L. Smirnov, S.Yu. Skripchenko, A.M. Pastukhov, N.A. Poponin // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2017, V. 314. – p. 1741–1746.

94. Guettaf, H. Concentration–Purification of Uranium from an Acid Leaching Solution [Текст] / H. Guettaf, A.Becis, K. Ferhat, K. Hanou, D. Bouchiha, K. Yakoubi, F. Ferrad // Physics Procedia. - 2009, V. 2. – 765-771.

95. Process for precipitation of uranium from solution : пат. 3,104,941 United States / J.L. Heart, R.A. Koble ; патентообладатель Philips Petroleum Company ; опубл. 26.10.1959.

96. Golovnya, V. A. Electrochemical separation of ammonium polyuranate (yellow cake) from nitric-sulferic-acid commodity desorbates [Текст] / V. A. Golovnya, M. F. Sheremet'ev, V. V. Shatalov, Yu. V. Nesterov // Atomic Energy. – 2001, V. 90. – 500-502. 97. Manna S. Study of the Changes in Composition of Ammonium Diuranate with Progress of Precipitation, and Study of the Properties of Ammonium Diuranate and its Subsequent Products Produced from both Uranyl Nitrate and Uranyl Fluoride Solutions [Teκct] / S. Manna, R. Kumar, S.K. Satpati, S. B.Roy, J.B.Joshi // Nuclear Engineering and Technology. – 2017, V. 49. – 541-548.

98. Oolman T. Characterization of ammonium polyuranate powders from a continuous precipitator : diss. ... dr of philosophy (Chemical Engineering) / T. Oolman ; Iowa State University. – Iowa, 1978. – 108 p.

99. Способ получения уранового концентрата : пат. 2323037 Рос. Федерация : МПК С01G43 / В.В. Макшанинов, А.С. Внуков, Д.С. Горохов, Н.А. Попонин, В.А. Головня, М.Ф. Шереметьев, В.В. Шаталов, Д.В. Адамови, С.А. Дмитриев, В.В. Прохоров ; патентообладатель ОАО «Хиагда», ЗАО "Далур", ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии» - № 2006121840/15; заявл. 21.06.2006 ; опубл. 27.04.2008, Бюл. № 12.

100. Пеганов, В.А. Технология получения концентратов природного урана по требованиям ASTM C 967-08 [Текст] / В.А. Пеганов, Т.В. Молчанова, И.Д. Акимова, Е.В. Жарова // Атомная энергия, 2014. - № 12. – С. 333-338.

101. Назаров, Х.М. Осаждение диураната аммония из десорбата [Текст]
/ Х.М. Назаров, Н. Хакимов, Б.Б. Баротов, И.У. Мирсаидов, М.З. Ахмедов // Доклады академии наук Республики Таджикистан, 2011. – № 8. – С. 657-660.

102. ГОСТ 10896-78 Иониты. Подготовка к испытанию // Разработан и внесен Министерством химической промышленности СССР. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 14 августа 1978 г. N 2198. – 5 с.

103. ГОСТ 10898.4-84 Иониты. Метод определения удельного объема // Разработан и внесен Министерством химической промышленности СССР. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 12 сентября 1984 г. N 3200. – 3 с.

104. ГОСТ 10898.1-84 Иониты. Методы определения влаги // Разработан и внесен Министерством химической промышленности СССР. Утвержден и

введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 12 сентября 1984 г. N 3200. – 3 с.

105. Гельферих, Ф. Иониты. Основы ионного обмена [Текст] / Ф. Гельферих. - М.: Издательство иностранной литературы. – 1962. – 490 с.

106. Лебедев, К. Б. Иониты в цветной металлургии [Текст] / К.Б. Лебедев, Е.И. Казанцев, В.М. Розманов, В.С. Пахолков, В.А. Чемезов. – М.: Металлургия. – 1975. – 352 с.

107. ГОСТ 25279-93 Порошки металлические. Определение плотности после утряски // Разработан Техническим комитетом по стандартизации ТК 150 «Порошковая металлургия». Внесен Госстандартом России. Принят Меж-государственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации от 17 февраля 1993 г. N 3-93. – 10 с.

108. Вячеславов, А. С. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. Методическая разработка [Текст] / А.С. Вячеславов, Е.А. Померанцева. – Москва : Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. – 2006. – 55 с.

109. Mel'gunov, M. S. Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity [Текст] / M.S. Mel'gunov, A.B. Ayupov // Microporous and Mesoporous Materials. – 2017, V. 243. – p. 147-153.

110. Do, D. D. A computer appraisal of BET theory, BET surface area and the calculation of surface excess for gas adsorption on a graphite surface [Текст] / D.D. Do, H.D. Do, D. Nicholson // Chemical Engineering Science. – 2010, V. 65. – p. 3331–3340.

111. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии [Текст] / Ю.Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 446 с.

112. Katz, J. J. The chemistry of actinide and transactinide elements [Текст] / J.J. Katz. – Dordrecht : Springer, 2010 – 4191 р.

113. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. [Текст] / К. Накамото. – М. : Мир, 1991. – 536 с. 114. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул: Пер. с англ. [Текст] / Л. Беллами. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 590 с.

115. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений: Пер. с англ. [Текст] / Р. Сильверстейн, Г. Бассел, Т. Моррил. – М.: Мир, 1977. – 590 с.

116. Пахолков, В. С. Сорбция урана из сернокислых растворов [Текст] /
 В.С. Пахолков, Е.Ф. Дрейпа // Радиохимия. – 1980. - № 4. – С. 534-540.

117. Вдовенко, В. М. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений [Текст] / В.М. Вдовенко. – М.: Изд-во «Химия», 1964. – 267 с.

118. Комяк, А. И. Колебательные спектры моноуранатов и гидроксидов урана, получаемых при взаимодействии щелочей с нитратом уранила [Текст] / А.И. Комяк, Д.С. Умрейко, М.Р. Последович // Вестник БГУ. – 2013. – Сер. 1 – № 1. – С. 22 - 29.

119. Кострова Е. Л. Синтез, строение и свойства уранатов щелочных и щелочноземельных элементов : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Е.Л. Кострова ; Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. – Нижний Новгород, 2017. – 24 с.

120. Zhou, M. Infrared Spectra of UO₂, UO₂⁺, and UO₂⁻ in Solid Neon [Текст] / M. Zhou, L. Andrews // Journal of physical chemistry. – 2000, V. 104. – p. 5495-5502.

121. Gabelnick, S. D. Infrared spectra of matrix-isolated uranium oxide species. I. The stretching region [Текст] /S. D. Gabelnick, G. T. Reedy, M. G. Chasanov // The Journal of Chemical Physics. – 1973, V. 58. – р. 4468-4475.

122. Abramowitz, S. The infrared spectra of matrix isolated uranium oxide species [Текст] / S. Abramowitz, N. Acquista // Journal of research of the national Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry. – 1974, V. 78A. – p. 421 – 445.

123. Gal, M. Vibrational spectroscopic studies of uranyl complexes in aqueous and non-aqueous solutions [Текст] / M. Gal // Spectrochimica Acta. -1992, V. 48A. - p. 121-132.

124. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии. 2-е изд., перераб. и доп. [Текст] / Д. А. Фридрихсберг. – Ленинград : Издательство «Химия», 1984. – 368 с.

125. Rahmani-Sani, A. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on sorption of uranium and thorium from aqueous solutions by a selective impregnated resin containing carminic acid [Текст] / A. Rahmani-Sani, A. Hosseini-Bandegharaei, S.-H. Hosseini, K. Kharghani, H. Zarei, A. Rastegar // Journal of Hazardous Materials. – 2015, V. 286. – p. 152-163.

126. Котова, Д.Л. Описание изотермы сорбции гидрохлорида пиридоксина на клиноптилолитовом туфе [Текст] / Д.Л. Котова, Т.Г. Фам, Т.А. Крысанова, С.Ю. Васильева, Ю.А. Тимченко, Б.Н. Бекетов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. - Т. 14, № 4. – с. 572-577.

127. Зеленцов, В. И. Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксид алюминия – фтор [Текст] /В. И. Зеленцов, Т. Я. Дацко // Электронная обработка материалов. – 2012. – Т. 48, № 6. – с. 65–73.

128. Пимнева, Л. А. Изотермы сорбции ионов бария, меди и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4ПХ2 [Текст] / Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Современные наукоемкие технологии. – 2008. - № 4. – с. 15-19.

129. Жевлакова, Т. А. Влияние содержания хлорид-ионов в продуктивных растворах на сорбционное извлечение урана с применением анионитов [Текст] / Т.А, Жевлакова, С.М. Титова, С.Ю. Скрипченко // Тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.А, Кузнецова «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург: Уральский федеральный университет. - 2018. – С. 95.

130. Лукиша, Т. В. Исследование кинетики сорбции ионов скандия из солянокислых растворов хелатной смолой Purolite S-957 [Текст] / Т.В. Лукиша, Л.Н. Адеева, В.Ф. Борбат // Омский научный вестник. – 2011. - № 3. – с. 312-315.

131. Борбат, В. Ф. Извлечение галлия и скандия из солянокислых растворов хелатными смолами Purolite [Текст] / В.Ф. Борбат, Л.Н. Адеева, Т.В. Лукиша, Н.В. Кальницкая // Вестник Омского университета. – 2006. - № 3. – с. 29-31.

132. Соколова, Ю. В. Сорбция скандия из сернокислых растворов с использованием фосфорсодержащих ионитов промышленных марок [Текст] / Ю.В. Соколова, К.Ю Пироженко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. - № 4. – с. 563-570.

133. Строева, Э. В. Исследование кинетики сорбции иода из водных растворов методом прерывания [Текст] / Э.В. Строева, А.В. Стряпков, М.А. Киекпаев // Вестник ОГУ. – 2004. - № 4. – с. 108-110.

134. Крижановская, О. О. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами [Текст] / О.О. Крижановская, Л.А. Синяева, С.И. Капор, В.Ф. Селеменев, Е.В. Бородина, Ф. Рёсснер // Сорбционные и хроматографические процессы. -2014. - № 5. – с. 784-794.

135. Неудачина, Л. К. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном [Текст] / Л.К. Неудачина, Ю.С. Петрова, А.С. Засухин, В.А. Осипова, Е.М. Горбунова, Т.Ю. Ларина // Аналитика и контроль. – 2011. - № 1. – с. 87-95.

136. Корж, Е. А. Моделирование кинетики адсорбции фармацевтических веществ на активных углях [Текст] / Е.А. Корж, Н.А. Клименко // Проблемы современной науки и образования. – 2017. - №5. – с. 7–13.

137. Skripchenko, S. Yu. Uranium sorption from ISL solutions with an increased content of chlorides [Текст] / S.Yu. Skripchenko, S.M. Titova, T.A. Zhevlakova, A.L. Smirnov // AIP Conference Proceedings. – 2018, V. 2015, Is. 1. – P. 020098. 138. Рычков, В. Н. Отчет по теме № Н099/2608-Д «Сопровождение технологических процессов сорбционного извлечения урана из сернокислых растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов и повышенной минерализацией до 50 г/л. Этап 1» [Текст] / А.Л. Смирнов, В.Н. Рычков, С.Ю. Скрипченко, С.М. Титова и др. // Екатеринбург, 2017. – 51 с.

139. Pakholkov, V. S. Sorption of uranium(VI) ions from hydrochloric acid and ammonium chloride solutions by anion exchangers [Текст] / V.S. Pakholkov, L.A. Denisova, V.N. Rychkov, N.A. Kurnosenko // Radiochemistry. - 1988, V. 29. – p. 353-358.

140. Nekrasova, N. A. Sorption of uranium from carbonate solutions on various ion exchangers [Текст] / N.A. Nekrasova, S.P. Kudryavtseva, V.V. Milyutin, E.A. Chuveleva, L.A. Firsova, V.M. Gelis // Radiochemistry. - 2008, V. 50. – p. 180-182.

141. Титова, С. М. Сорбционная переработка хлорсодержащих продуктивных растворов скважинного подземного выщелачивания урана [Текст] // С.М. Титова, С.Ю. Скрипченко, А.Л. Смирнов, В.Н. Рычков // Тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.А, Кузнецова «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург: Уральский федеральный университет. - 2018. – С. 309.

142. Рычков, В. Н. Отчет по теме № Н099/2608-Д «Сопровождение технологических процессов сорбционного извлечения урана из сернокислых растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов и повышенной минерализацией до 50 г/л. Этап 2» [Текст] / В.Н. Рычков, А.Л. Смирнов, С.Ю. Скрипченко, С.М. Титова и др. // Екатеринбург, 2017. – 43 с.

143. Skripchenko, S. Yu. The regeneration of saturated ionites after sorption recovery of uranium from productive solutions with high content of chloride ions [Текст] / S.Yu.Skripchenko, S.M. Titova, T.A. Zhevlakova, A.L. Smirnov // AIP Conference Proceedings. – 2018, V. 2015, Is. 1. – P. 020097.

144. Titova, S. The Processing of Chloride-Containing Productive Solution after Uranium In Situ Leaching by Ion Exchange [Текст] / S. Titova, S. Skripchenko, A. Smirnov, V. Rychkov // 7th International Conference on Ion Exchange ICIE 2018. Yogakarta: Universitas Gadjah Mada. – 2018. – p. 123.

145. Скрипченко, С. Ю. Сорбционное извлечение урана из продуктивных растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов [Текст] / С.Ю. Скрипченко, С.М. Титова, Т.А. Жевлакова, А.Л. Смирнов // Тезисы докладов V Международной молодежной научной конференции, посвященной памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортова (Секция 3): Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018. Екатеринбург: УрФУ, 2018. – с. 64-65.

146. Скрипченко, С. Ю. Регенерация насыщенных ионитов после сорбционного извлечения урана из хлорсодержащих продуктивных растворов [Текст] / С.Ю. Скрипченко, С.М. Титова, Т.А. Жевлакова, А.Л. Смирнов // Тезисы докладов V Международной молодежной научной конференции, посвященной памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортова (Секция 3): Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018. Екатеринбург: УрФУ, 2018. – с. 80-81.

147. Способ получения урановых концентратов из кислых растворов : заявка на изобретение Рос. Федерация : МПК В01D61/44 / В.В. Шаталов, В.Ю Смышляев, С.М. Мирошин, В.Н. Рычков, А.Л. Смирнов, А.А. Дементьев, М.Ф. Шереметьев, Н.А. Попонин, В.В. Макшанинов, Т.Е. Голубева, Л.В. Коноплева, Э.И. Денисова ; заявитель ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ». - № 2008118073/15; заявл. 06.05.2008 ; опубл. 20.11.2009.

148. Смирнов, А. Л. Отчет по теме № П976.210.006/15 «Сопровождение процессов подземного выщелачивания урана, переработки ПР и производства готовой продукции» [Текст] / А.Л. Смирнов, В.Н. Рычков, К.Р. Горцунова, С.М. Титова и др. // Екатеринбург, 2015. – 90 с.

149. Тураев, Н. С. Химия и технология урана: учебное пособие для вузов / Н.С. Тураев, И.И. Жерин. – М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005. - 407 с.

150. Смирнов, А. Л. Получение урановых концентратов из нитратно-сернокислых десорбатов с использованием растворов аммиака и углеаммонийной соли [Текст] / А.Л. Смирнов, С.М. Титова, В.Н. Рычков, Н.А. Попонин // Сборник трудов VIII-й Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы урановой промышленности». Астана: АО «НАК «Казатомпром». – 2017. – С. 177-180.

151. Smirnov, A. L. Precipitation of uranium from nitrate-sulfuric eluates by aqueous ammonia solution [Текст] / A.L. Smirnov, V.N. Rychkov, S.M. Titova, N.A. Poponin, K.A. Nalivayko // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2018, V. 317. – p.863-869.

152. Способ получения концентрата урана из нитратно-сульфатных растворов : патент 2640697 С1 Рос. Федерация : МПК С22В 60/02 / Н.А. Попонин, А.Л Смирнов, Д.О. Ежуров, В.Н. Рычков, Ю.С. Лыгалов, С.М. Титова, А.А. Ахунова ; заявитель АО «Далур». - № 2017109330; заявл. 20.03.2017 ; опубл. 11.01.2018, Бюл. № 2.

153. Лановецкий, С. В. Исследование влияния параметров синтеза на размер частиц гидроксида магния [Текст] / С.В. Лановецкий, Д.И. Зыков, В.З. Пойлов, О.К. Косвинцев // Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54. – С. 57-61.

154. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов [Текст] / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.

155. ТУ 2414-002-74301823. Полимеры акриламида Полифлок. Технические условия. – Ленинск-Кузнецкий, 2007. – 37 с.

156. Барабанов, В.Г. Коррозия оборудования в производстве галогенсодержащих веществ: Справочник [Текст] / В.Г. Барабанов [и др.]. – СПб.: ТЕЗА, 1998. – 252 с.

157. Мигай, Л.Л. Коррозионная стойкость материалов в хлоре и его соединениях. Справочник [Текст] / Л.Л. Мигай, Т.А. Тарицына. – М.: Металлургия, 1976. – 120 с. 158. Сокол, И.Я. Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас. Справочник [Текст] / И.Я. Сокол [и др.]. – М.: Металлургия, 1989. – 400 с.

159. Бердникова, Г.Г. Коррозионные потенциалы нержавеющей стали X18H10T в нейтральных хлоридных растворах в присутствии неорганических окислителей [Текст] / Г.Г. Бердникова, Н.В. Вервекина // Вестник ТГУ. – 2013. – Т. 19 – № 1. – С. 381-384.

160. Бердникова, Г.Г. Влияние хлорид-ионов на коррозионную стойкость нержавеющей хромоникелевой стали в разбавленных сернокислых растворах [Текст] / Г.Г. Бердникова, М.П. Михеева // Вестник ТГУ. – 2014. – Т. 19 – № 1. – С. 149-152.

161. Томашов, Н.Д. Коррозия и коррозионностойкие сплавы [Текст] / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. – М.: Металлургия, 1973. – 252 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт внедрения технологии осаждения концентратов урана комбинированным методом в производство



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО Россия, 641750, Курганская обл., Далматовский район, с. Уксянское, ул. Ленина, 42 телефон: (3522) 60-00-36, факс: (3522) 60-00-34 (3522) 60-00-39 e-mail: <u>info@dalur.ru</u>

УТВЕРЖДАЮ Генеральный директор НА. Попонин Ausapa 2017 r.

внедрения технологии получения полиураната аммония при нейтрализации нитратно-сернокислых десорбатов сжиженным или газообразным аммиаком в главном технологическом корпусе АО «Далур»

Мы, нижеподписавшиеся, представители АО «Далур», начальник производственного отдела Луценко Н.И., начальник участка по переработке продуктивных растворов Лыгалов Ю. С., представители ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» на АО «Далур», руководитель работ Смирнов А.Л., ответственный исполнитель Титова С.М., подтверждаем, что технология получения полиураната аммония при нейтрализации нитратно-сернокислых десорбатов сжиженным или газообразным аммиаком принята в эксплуатацию в главном технологическом корпусе АО «Далур». Технология разработана и внедрена под руководством Попонина Н.А., Смирнова А.Л., Лыгалова Ю.С., и при участии Титовой С.М., Ахуновой А.А.

Технология обеспечивает получение концентрата природного урана, отвечающего по элементному составу требованиям Базовой спецификации на урановое сырье.

Начальник производственного отдела Н.И.Луценко Начальник участка по переработке продуктивных растворов Ю.С.Лыгалов Профессор, д-р. техн. наук, Нат - А. Л. Смирнов руководитель работ Ведущий инженер, С. М. Титова ответственный исполнитель

176

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт внедрения технологии осаждения концентратов урана аммиаком в производство



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО Россия, 641750, Курганская обл., Далматовский район, с. Уксянское, ул. Ленина, 42 телефон: (3522) 60-00-36, факс: (3522) 60-00-34 (3522) 60-00-39 e-mail: <u>info@dalur.ru</u>

УТВЕРЖДАЮ Генеральный директор Н.А. Попонин Auscipie 2017 г. Danyp

внедрения технологии получения полиураната аммония при нейтрализации нитратно-сернокислых десорбатов комбинированным методом в главном технологическом корпусе АО «Далур»

Мы, нижеподписавшиеся, представители AO «Далур», начальник производственного отдела Луценко Н.И., начальник участка по переработке продуктивных растворов Лыгалов Ю. С., представители ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» на АО «Далур», руководитель работ Смирнов А.Л., ответственный исполнитель Титова С.М., подтверждаем, что технология получения полиураната аммония при нейтрализации нитратно-сернокислых десорбатов комбинированным методом, а именно, сжиженным или газообразным аммиаком и раствором углеаммонийной соли, принята в эксплуатацию в главном технологическом корпусе АО «Далур». Технология разработана и внедрена под руководством Попонина Н.А., Смирнова А.Л., Лыгалова Ю.С., и при участии Титовой С.М., Ахуновой А.А.

Технология обеспечивает получение концентрата природного урана, отвечающего по элементному составу требованиям Базовой спецификации на урановое сырье.

