
© Б.О. Дүйсебаев, М. Кантбекулы,
М.П. Копбаева, Е.Н. Панова,
2009

УДК 622.349.5

**Б.О. Дүйсебаев, М. Кантбекулы, М.П. Копбаева,
Е.Н. Панова**

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ РАСТВОРОВ ПСВ
ВЫСОКООСНОВНЫМИ АИОНИТАМИ КЛАССА «В»**

Семинар № 19

В связи с реализацией задачи увеличения объемов производства природного урана проводятся исследования по сокращению затрат на его добычу и переработку. В настоящей работе проанализирована возможность применения ионитов мелкого зернения для сорбции урана из продуктивных растворов подземного скважинного выщелачивания.

Промышленность изготавливает иониты нескольких классов крупности, из которых в гидрометаллургии в настоящее время используются, в основном, сорбенты класса «А». Вместе с тем, можно ожидать, что проведение ионного обмена на ионитах классов «Б» и «В» будет обладать некоторыми преимуществами, связанными с улучшением технико-экономических показателей ионообменного производства, интенсификацией процессов, уменьшением объема аппаратуры и единовременной загрузки ионита, сокращением капитальных затрат на строительство перерабатывающих комплексов.

Для исследования кинетических и емкостных характеристик ионитов в процессе сорбции урана в статическом режиме был выбран ряд сорбентов фирмы Purolite (табл. 1), отли-

чающихихся по гранулометрическому составу. Все сорбенты синтезированы на основе сополимера стирола и дивинилбензола, являются сильноосновными и имеют гелевую структуру (за исключением VS-17/4, относящегося к макропористым).

Для определения технологических параметров 3 мл ионита помещали в сосуд, содержащий 3 л продуктивного раствора. Состав продуктивного раствора: урана – 113 мг/л, железа – 1,4 г/л, сульфатов – 25,4 г/л, кремния – 0,026 г/л. Раствор перемешивали с ионитом при комнатной температуре в течение заданного времени. После окончания перемешивания ионит отделяли и анализировали на содержание урана. Параллельно проводили анализ сорбента. Время контакта ионита с раствором составляло не менее 10 мин.

Кинетические кривые сорбции урана приведены на рис. 1. На основании полученных данных рассчитаны основные кинетические характеристики сорбционных процессов (табл. 2).

Как следует из данных рис. 1 и табл. 2, исследуемые сорбенты можно расположить в следующие ряды:

- по уменьшению кинетических параметров

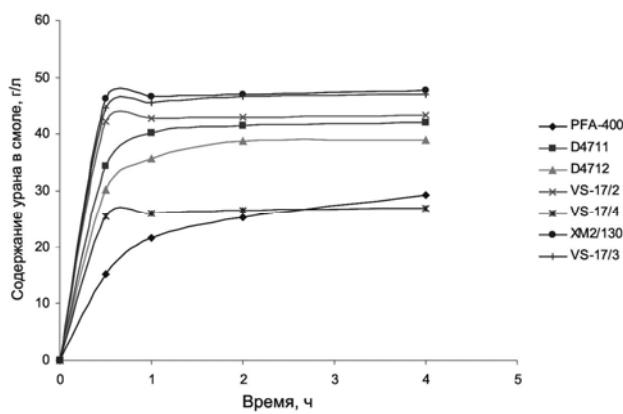


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции урана из раствора ПСВ

VS-17/3>XM2/130>VS-17/4>VS-17/2>D4711>D4712>PFA-400;
 - по уменьшению емкостных параметров
 XM2/130>VS-17/3>VS-17/2>
 D4711> D4712> PFA-400>VS-17/4.

Из полученных данных видно, что все испытанные иониты обладают более высокими емкостными характеристиками по урану по сравнению с применяемыми на сегодняшний день в производстве ионитами класса «А», за исключением смол марок PFA-400 (класс «Б») и VS-17/4 (класс «В», макропористая). Уменьшение крупности зерна гелевых ионитов от 0,5 до 0,05 мм приводит к значительному повышению их емкости по урану.

С уменьшением крупности зерна как гелевых, так и макропористых

ионитов значительно возрастает кинетика сорбции урана. Так, если время достижения условного равновесия по урану у ионитов класса «А» составляет от 6 часов и выше, то у ионитов меньшего класса оно не превышает 1 часа.

Однако при крупности зерна менее 0,09 мм оседание ионитов в растворе протекает очень медленно (в 10 раз дольше, чем у ионитов с зернением более 0,2 мм), а при крупности 0,02 мм, как известно, ионит практически всегда находится во взвешенном состоянии. Кроме того, при использовании ионитов крупностью менее 0,09 мм значительно усложняются операции разделения твердой и жидкой фаз. Таким образом, наиболее приемлемыми для сорбции урана из растворов ПСВ по технологическим параметрам и крупности зерен следует считать сорбенты марок Purolite D4711 (0,1-0,3 мм) и Purolite D-4712 (0,2-0,4 мм).

Изучение сорбционных свойств в динамическом режиме проводили на ионите Purolite D-4712, предвари-

Таблица 1
Некоторые физико-механические характеристики ионитов

№	Марка	Класс крупн.	Диаметр зерен основной фракции, мм	Степень однородности, %	Удельный объем, мл/г
1	Purolite D 4711	В	-0,32+0,25	91	2,36
2	Purolite D 4712	В	-0,25+0,2	82	2,18
3	Purolite VS-17/4	В	-0,5+0,4	95	3,88
4	Purolite VS-17/3	микро	-0,15+0,05	85	2,75
5	Purolite VS-17/2	микро	-0,15+0,05	83	2,30
6	Purolite XM2/130	микро	-0,17+0,09	92	2,81
7	Purolite PFA-400	Б	-0,7+0,5	89	2,43

Таблица 2

Кинетические характеристики сорбции урана из раствора ПСВ

Параметр	PFA-400	D4711	D4712	VS-17/2	VS-17/3	VS-17/4	XM2/130
Время достижения условного равновесия t_o , ч	4,4	1,2	1,3	менее 0,5	менее 0,15	менее 0,3	менее 0,15
Емкость ионита при условном равновесии A_p , кг/м ³	29,8	40,7	37,2	41,4	45,1	25,5	45,6
Коэффициент концентрирования ионита при A_p	269	357	324	363	398	200	403
Кинетический коэффициент сорбции Я, ч	0,0163	0,0033	0,0040	Менее 0,0013	Менее 0,0004	Менее 0,0015	Менее 0,0004
Время параллельного переноса фронта сорбции Δt , ч	15,88	4,33	4,7	Менее 1,8	Менее 0,5	Менее 1,08	Менее 0,5

Таблица 3

Зависимость ПДОЕ сорбента от содержания урана в продуктивном растворе

№	Содержание урана в ПР, С _{исх} , мг/л	ПДОЕ, А _p , г/л	Время достижения ПДОЕ, ч
1	120	29,5	16
2	63	27,7	18
3	55	22,0	20

тельно переведенном в сульфатную форму, в зажатом слое. «Выходные кривые» снимали с разными исходными концентрациями урана в ПР. Содержание урана в исходном ПР составляет 55 мг/л. Для сорбции из более концентрированного раствора исходный ПР доукрепляли по урану. Сорбцию вели до обеспечения ПДОЕ в первой колонке. Скорость подачи раствора была рассчитана так, чтобы высота слоя в каждой колонке была равна высоте рабочего слоя для данного сорбента.

При сорбции из ПР с исходной концентрацией урана $C_{исх}=120$ мг/л (рис. 2) время сорбции (достижение ПДОЕ в первой колонке) составляет 16-17 часов, причем это время соответствует времени работы до проскаока ($C_{сбр}=3$ мг/л) второй колонки. Сле-

довательно, можно ожидать, что для данного сорбента ПДОЕ=ДОЕ, т.е. изотерма сорбции имеет две ступени в данных концентрационных пределах.

Такая же закономерность наблюдается и для сорбции из более бедных по урану ПР. Но в этом случае время сорбции увеличивается, при чем снижается значение ПДОЕ (табл. 3).

Полученные данные позволяют рассчитать высоту рабочего слоя сорбента при различной скорости фильтрации и содержании урана в ПР, а также произвести расчет необходимого технологического оборудования при условии сорбции в зажатом слое сорбента.

Далее были проведены исследования сернокислотной десорбции урана с насыщенного сорбента. На первом

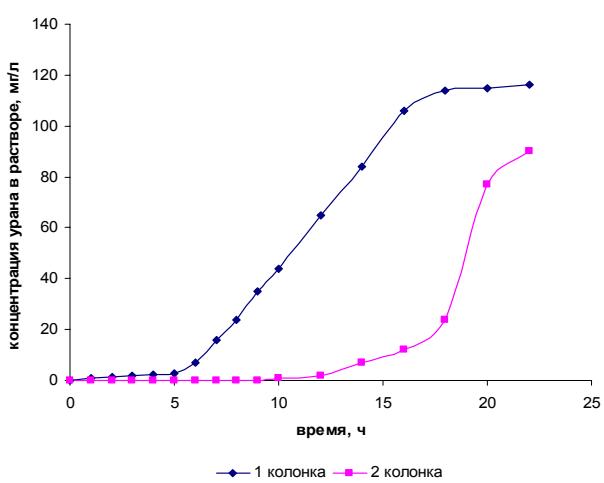


Рис. 2. Выходные кривые сорбции урана из продуктивного раствора, $C_{исх}=120$ мг/л

этапе была изучена степень десорбции урана в статическом режиме в зависимости от кислотности десорбирующего раствора. Для сравнения был использован нитратный десорбирующий раствор состава: нитраты - 74,3 г/л, кислотность - 11,76 г/л, $pH=0,69$.

Исследования проводили на насыщенной смоле Purolite D4712 с содержанием урана 38,9 г/л. Смолу контактировали с десорбирующим раствором различной кислотности в статических условиях при соотношении смола:раствор = 1:100. В процессе исследования изучали зависимость степени десорбции урана в раствор от времени и состава десорбирующего раствора. Полученные данные дают возможность сделать вывод об оптимальной концентрации десорбирующего раствора и на основании статического исследования рассчитать параметры десорбции в динамическом режиме.

В табл. 4 представлены результаты исследования сернокислотной десорбции при значениях кислотности 80 и 154 г/л и нитратной десорбции с содержанием нитратов 74,3 г/л в статическом режиме.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что наиболее полно десорбция урана с насыщенной смолы происходит при использовании нитратного десорбирующего раствора с содержанием нитратов 74,3 г/л. Остальное содержание урана в смоле в этом случае составляет 0,2 г/л.

На основании статических экспериментов были рассчитаны кинетические характеристики сернокислотной и нитратной десорбции насыщенного сорбента Purolite D4712 (табл. 5).

Исследование десорбционных свойств сорбента Purolite D4712 в динамических условиях проводили с использованием десорбирующего раствора состава: NO_3^- - 93,3 г/л; SO_4^{2-} - 20 г/л; Si - 0,022 г/л; Cl^- - 0,5 г/л; кислотность - 28,8 г/л при удельной нагрузке 0,6 об/об/час.

По результатам анализа установлено, что степень десорбции при данных условиях превышает 99,5% ($A_{исх} = 70,8$ г/кг, $A_{ост} = 0,12$ г/кг), что является очень высоким показателем для нитратной десорбции. Также необходимо отметить высокую скорость десорбции. Время десорбции составляет около 7 часов при расходе десорбирующего раствора 3,5 объема на 1 объем сорбента.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают перспективность применения ионитов мелкого зернения, характеризующихся высокими кинетическими и емкостными характеристиками сорбцион-

Таблица 4
**Зависимость степени десорбции от времени процесса для сорбента D4712
для различных десорбирующих растворов**

Время, ч	Кислотность, г/л		
	80	154	11,7, (нитраты 74,3 г/л)
	Содержание урана в смоле, г/л		
0,5	3,85	1,95	0,30
1	2,90	1,65	0,23
3	2,85	1,40	0,20
5	2,80	1,30	0,20

Таблица 5
Кинетические характеристики десорбции сорбента Purolite D4712

Параметр	Кислотность, г/л		
	80	154	11,76 (нитраты 74,3 г/л)
Исходная емкость насыщенного сорбента A_0 , г/л	38,9	38,9	38,9
Время достижения условного равновесия t_0 , ч	0,67	0,67	0,5
Емкость сорбента по урану при условном равновесии A_p , г/л	3,66	1,85	0,285
Коэффициент регенерации K_{per} сорбента при A_p	1,1	1,05	1
Кинетический коэффициент массо-передачи k_{per} , ч	1,64	1,57	2
Время параллельного переноса Δt , ч	2,79	2,45	2,6

но-десорбционных процессов, для концентрирования урана. Технологическая схема переработки урана на основе сорбентов класса «В» не должна принципиально отличаться от существующей технологии участка сорбции. Основные отличия связаны с габаритами сорбционно-десорбци-

онных аппаратов, их техническими характеристиками, единовременной загрузкой сорбента и скоростью протекания процессов. Выбор соответствующего оборудования позволит создать на основе мелкодисперсных ионитов высокоэффективные перерабатывающие комплексы. ГАЗ

Коротко об авторах –

Дүйсебаев Б.О., Кантбекұлы М., Копбаева М.П., Панова Е.Н. – ТОО «Институт высоких технологий» НАК «Казатомпром», г. Алматы, Казахстан.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 19 симпозиума «Неделя горняка-2007». Рецензент д-р техн. наук, проф.

