

УДК 622.7

**В.Г. Литвиненко, В.П. Мязин, А.Г. Доржиева**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВОВ КРЕМНЕВЫХ КИСЛОТ НА ПРОЦЕСС ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ РУДНЫХ ПУЛЬП АНИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ**

*Рассмотрена проблема сорбционного извлечения урана. Проанализировано влияние кремневых кислот на процесс извлечения урана из рудных пульп. На основе проведенных исследований выявлено, что для восстановления сорбционных свойств окремненных смол необходимо систематически проводить операцию щелочной обработки.*

*Ключевые слова: уран, анионообменная смола, сорбционные свойства, обменная емкость.*

---

**Г**идрометаллургическая переработка урановых руд алюмосиликатного типа включает в себя операции дробления и измельчения руды, сгущения рудных пульп, выщелачивания урана растворами серной кислоты, сорбционного извлечения урана из выщелоченных пульп анионообменными смолами, десорбцию урана серноазотнокислыми растворами, экстракционную перечистку серноазотнокислых элюатов с последующим получением оксидов природного урана [1].

Широкое применение в процессах сорбционного извлечения урана нашли сильноосновные анионообменные смолы. В процессе сернокислотной обработки рудных пульп наряду с ураном в жидкую фазу сложного солевого состава, переходят примеси, которые по характеру их поведения по отношению к анионитам можно подразделить на инертные, депрессирующие и отравляющие. Наиболее важное значение среди последних в кислотных средах имеют кремневые кислоты.

При кислотном выщелачивании алюмосиликатных урановых руд кремнезем переходит в жидкую фазу в рас-

творимой низкополимерной форме в виде моно- и димерных кислот. При повышенных концентрациях они переходят в коллоидные и даже полимерные частицы. Максимумы стабильности отдельных форм кремневой кислоты отвечают следующим величинам pH растворов [2,3]: pH 1-2 мономерная ортокремневая кислота, pH 2-3 димер кремневой кислоты, pH 10-11 коллоиды поликремневой кислоты. Минимальная стабильность растворов кремневых кислот установлена при pH менее 1 и в интервале pH от 5 до 6.

Механизм поглощения кремневых кислот достаточно хорошо изучен для процессов обескремнивания воды на ОН-формах анионитов. Изучение соотношения поглощенного анионитами кремния и вытесненного в фазу внешнего раствора противоиона показало, что ионный обмен если и имеет место, то лишь в самый начальный момент. Исследование ИК спектров анионитов, насыщенных кремнекислотой до емкости 250-350 мг/г, не выявило наличия каких-либо химических связей между кремнием и активными центрами сорбентов, что свидетельствует о преобладании необмен-

Таблица 1

**Динамика накопления кремния на анионите ВП-1Ап в процессе его эксплуатации**

№ пп	Показатели	Год эксплуатации						
		1	2	3	4	5	7	9
1	Содержание SiO <sub>2</sub> , %	28,0	34,0	36,0	40,0	43,0	50,0	54,0
2	Соотношение OH/Si в кремневом скелете	2,4	2,1	2,0	1,9	1,8	1,4	0,9
3	Механическая прочность, %	85,0	82,0	83,0	86,0	90,0	92,0	96,0

ного механизма окремнения [4]. Поглощенная кремневая кислота в грануле ионообменника конденсируется. Это вторичная реакция, протеканию которой способствует высокая концентрация кремневой кислоты в фазе анионита. Образующиеся при этом макромолекулы силикагеля заполняют пустоты высокополимерного анионита [5]. Накопление кремневых кислот в анионитах приводит к значительному уменьшению емкости анионообменной смолы по урану.

Высокие емкостные характеристики винилпиридиновых анионитов при сорбционном извлечении урана из растворов и пульп, по сравнению с использовавшимися ранее анионитами с бензилтриметиламмониевыми функциональными группами, показали возможность уменьшения единовременной загрузки сорбента, повышения емкости по урану и существенного сокращения выхода товарных элюатов, направляемых на экстракционную перечистку. Вследствие этих факторов в проектной схеме гидрометаллургического завода (ГМЗ) ОАО «ППГХО» было определено использование сильноосновного высокопористого анионита ВП-1Ап. В литературе сведений о систематических исследованиях эксплуатационных характеристик анионита ВП-1Ап содержится очень мало.

Как и ожидалось, отравление анионита ВП-1Ап кремневыми соединениями после запуска ГМЗ протекало с большой интенсивностью. В

течение первого года, за 30 циклов сорбции-десорбции содержание SiO<sub>2</sub> в анионите достигло 28 %. Сорбционная емкость по урану при этом снизилась от 35 до 28 г/л. Значительно большие изменения в сторону ухудшения претерпела кинетика сорбции. Для анионита, содержащего 28% SiO<sub>2</sub>, практически полное насыщение по урану достигается только за 24 часа, в то время как для свежего за 6 часов контакта с урансодержащим раствором. Динамика накопления кремния в процессе дальнейшей работы ГМЗ приведена в табл. 1.

Из приведенных данных следует, что в процессе эксплуатации происходит увеличение содержания диоксида кремния в анионите ВП-1Ап и максимальное его содержание достигает 54%. Методом рентгеноспектрального локального анализа было исследовано пространственное распределение кремния в гранулах анионита, содержащего различные количества диоксида кремния. Проведенные исследования показали, что первоначально кремневые кислоты димеризуются в поверхностном слое, а затем проникают вглубь гранулы и постепенно заполняют весь ее объем. Накопление кремния сопровождается гидролитической поликонденсацией низкополимерных форм кремневой кислоты, что подтверждается изменением соотношения групп OH-Si в кремневом скелете. Механическая прочность анионита снижается с 98 % у исходного до 85 % при содержании

Таблица 2

**Изменение содержания диоксида кремния от времени контакта анионита с раствором**

Содержание SiO <sub>2</sub> , %	Время контакта анионита с раствором, час				
	3	6	12	18	24
0	24,0	32,0	33,2	33,4	34,0
33	15,2	23,8	30,4	31,6	32,0
42	9,6	18,0	26,0	30,0	30,4
47	7,6	15,2	23,6	28,4	30,8
54	4,4	8,8	13,8	16,6	18,0

диоксида кремния 28 %, что обусловлено нарушениями структуры матрицы, а затем с повышением содержания кремния возрастает до 96 %, что обусловлено полным заполнением гранулы анионита кремневым скелетом и изменением его структуры.

Изменение емкости по урану анионита ВП-1Ап с различным содержанием диоксида кремния при сорбции из производственных растворов показано в табл. 2.

Из результатов, представленных в табл. 2 видно, что при содержании в анионите диоксида кремния до 33% практически полное насыщение по урану достигается за 6 ч контакта с раствором. По мере накопления диоксида кремния в анионите кинетические характеристики ухудшаются, и для достижения равновесия требуется более 24 ч. Изменение кинетических характеристик вызвано стерическими затруднениями, возрастающими по мере изменения свойств формируемого силикагеля и увеличения доли заполнения им макропор анионита.

Существенное ухудшение сорбционных свойств анионита ВП-1Ап при накоплении кремния вызывает необходимость проведения операции обескремнивания сорбента. Десорбцию кремния с анионита осуществляют обработкой раствором гидроксида натрия вначале при рН

12,8-13,0 до достижения концентрации кремния в растворе 5-7 г/л, затем уменьшают дозировку щелочи и обработку проводят при рН 11,0-12,4 до содержания кремния в растворе 20-25 г/л [6]. Показатели насыщения анионита ВП-1Ап до и после обескремнивания приведены в табл. 3.

Экспериментально установлено, что щелочная обработка позволяет практически полностью восстановить сорбционные свойства анионита. Разработанная схема обескремнивания анионита в настоящее время внедрена и успешно эксплуатируется на ГМЗ ОАО «ППГХО».

После прекращения выпуска анионита ВП-1Ап, в последующем на ГМЗ первоначально использовался вначале анионит Россион-1п, а затем анионит Purolite A500U. Обе эти пористые анионообменные смолы интенсивно поглощают кремневые кислоты. Изменение обменной емкости этих анионитов по урану при различном содержании кремния приведено в табл. 4.

Анализ полученных данных показал, что, несмотря на небольшое различие

Таблица 3

**Показатели насыщения ураном анионита ВП-1Ап до и после щелочной обработки раствора**

Время контакта анионита с раствором, час	Емкость анионита по урану, г/л	
	До обработки	После обработки
2	4,0	16,8
3	4,1	20,5
6	4,9	25,0
24	20,6	38,2

Таблица 4

**Сравнительные показатели эффективности анионитов  
Россион-1п и Purolite A500U**

Анионит	Количество циклов сорбции-десорбции	Содержание SiO <sub>2</sub> , %	Время контакта анионитов с раствором, час				
			1	3	6	24	48
Россион-1п	0	0	23,5	30,0	39,0	41,0	44,5
	30	16,0	17,3	23,8	27,4	34,1	37,2
	45	19,0	12,5	17,5	23,1	30,5	35,6
	60	20,2	10,5	13,7	16,2	23,7	31,2
Purolite A 500U	90	21,2	8,0	12,5	18,5	24,5	27,5
	0	0	23,5	36,5	45,5	48,5	54,5
	30	14,8	20,2	30,2	35,2	43,7	46,2
	45	17,4	15,1	26,5	32,0	39,7	45,5
	60	18,3	11,8	20,0	27,8	33,3	39,3
	90	19,6	11,2	19,7	27,2	33,2	37,2

в скорости накопления кремния сорбционная способность по урану у анионита Purolite A 500U значительно выше, чем у анионита Россион-1п.

На основании выполненных исследований можно заключить, что при извлечении урана пористыми анионообменными смолами из растворов и пульп после сернокислотного выщелачивания руд алюмосиликатного типа наблюдается более интенсивное накопление кремневых кислот, что приводит к значительному снижению обменной емкости по урану. Для восстановления сорбционных свойств окремненных смол рекомендуется дополнительно проводить операцию щелочной обработки.

лачивания руд алюмосиликатного типа наблюдается более интенсивное накопление кремневых кислот, что приводит к значительному снижению обменной емкости по урану. Для восстановления сорбционных свойств окремненных смол рекомендуется дополнительно проводить операцию щелочной обработки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литвиненко В.Г. Технология переработки урановых руд Стрельцовской группы месторождений. // Вещественный состав и обогащение руд и россыпей Восточного Забайкалья: Справочное пособие. – Чита, Поиск, 2001. – С. 137-140.
2. Реми Г. Неорганическая химия. Т.1, М., ИЛ, 1963. – С.535-538.
3. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., Высшая школа, 1966. – С. 134-138.
4. Спирин Э.К., Водолазов Л.И., Ласкорин Б.Н., Архарова И.И., Команецкий Н.Б. О природе и закономерностях поглощения

- кремневых кислот ионитами. // Журн. прикл. химии, 1984. — №5. С. 997-1000.
5. Водолазов Л.И., Ласкорин Б.Н., Лошманова Э.М., Родионов В.В. Гистерезисные явления и отравление ионитов в сорбционных процессах. // Гидрометаллургия. Автоклавное выщелачивание. Сорбция. Экстракция. М., Наука, 1976. – С. 124-132.
6. Авторское свидетельство 1328986 СССР, Способ десорбции соединений кремния с анионитов. / Ласкорин Б.Н., Водолазов Л.И., Литвиненко В.Г., Команецкий Н.Б., Мукминов В.В., Фастова Л.Н. **ПАТ**

#### КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Литвиненко Валерий Григорьевич — доктор технических наук, главный технолог, LitvinenkoVG@ppgho.ru, ОАО «Приаргунское производственное горно-химическое объединение», Мязин Виктор Петрович – доктор технических наук, профессор, myazinvpchita@mail.ru, Доржиева Аягма Гармаевна – аспирант, dorzhieva-ayagma@mail.ru, Забайкальский государственный университет.

