

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ УРАНИЛА И ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ТВЁРДЫХ ВЗВЕСЕЙ

А.С. Козырев, Т.Г. Шикерун, А.С. Рябов, В.И. Шамин, Н.А. Михайлова, М.В. Скуратова

ФГУП «Сибирский химический комбинат», г. Северск

E-mail: shk@seversk.tomsknet.ru

Проведены исследования по интенсификации процессов разделения высококонцентрированных растворов уранилнитрата и твёрдых тонкодисперсных взвешенных частиц (оксидов железа, кремния, молибдена и др.) с применением органических коагулянтов и флокулянтов. Показано, что в исследованных областях концентраций урана 300...450 г/л, азотной кислоты 0,5...3,0 моль/л при оптимальной температуре 30...50 °С для эффективного разделения фаз достаточно введения 100...200 мг/л коагулянта FLOQULAT™ FL 45 С (или аналога ВПК-402) и 5...10 мг/л флокулянта серии FLOPAM™ FO 4140 PWG.

Введение

Перспектива развития атомного энергетического комплекса России определена Федеральной целевой программой (ФЦП) «Развитие атомного энергопромышленного комплекса России на 2007–2010 годы и на перспективу до 2015 года». В Программе намечено ускоренное развитие мощностей добычи урана и широкое привлечение в Россию урана зарубежных компаний. Усложнение предприятий, добывающих уран аффинажными переделами, а также покупка за рубежом дорогих ядерно-чистых соединений урана значительно снижают экономическую эффективность топливной составляющей ядерной энергетики [1].

Реструктуризация атомной отрасли позволяет организовать на высвобождающихся заводах аффинажные операции как отечественных концентратов урана, так и купленных на мировом рынке. Ранее в СССР и России не было заводов по крупномасштабной переработке концентратов. Как правило, на каждом рудном предприятии была своя схема аффинажа и получения чистых соединений урана.

В настоящее время в России актуальна задача овладения технологией переработки концентратов любого состава с минимизацией жидких радиоактивных отходов. Наиболее доступная минимизация жидких отходов – это создание технологии очистки урана с максимальной концентрацией растворов уранилнитрата. Второй ступенью после растворения концентратов в азотной кислоте является разделение полученных суспензий на твёрдую и жидкую составляющие.

1. Выбор коагулянта и флокулянта для интенсификации процесса выделения нерастворимого остатка из раствора уранилнитрата

С целью интенсификации процессов разделения азотнокислых растворов уранила и тонкодисперсных твёрдых взвесей было исследовано влияние на этот процесс коагулянтов. Под воздействием коагулянтов тонкодисперсные взвешенные в растворе твёрдые частицы собираются вместе в большие массы – «хлопья», которые относительно

легко можно удалить такими методами, как осаждение, фильтрация, центрифугирование. Для исключения загрязнения в рассматриваемой системе могут быть использованы коагулянты только органического происхождения, не содержащие примесных катионов.

В высококонцентрированных растворах уранилнитрата (300...500 г/л по урану), полученных при растворении концентратов урана в азотной кислоте, присутствуют в виде твёрдых взвесей тонкодисперсные оксиды и гидроксиды веществ, сопутствующих урану в рудных образованиях, – это в основном соединения железа, кремния, алюминия, молибдена. В силу своей химической природы оксиды и гидроксиды металлов в кислых средах имеют отрицательный поверхностный заряд [2].

Известно, что применение соответствующих коагулянтов и флокулянтов позволяет интенсифицировать процесс разделения суспензий на макрофазы, т. е. в нашем случае получить чистые растворы уранилнитрата.

Следует отметить, что в опубликованных исследованиях нам не удалось обнаружить сведений по применению коагулянтов для очистки высококонцентрированных растворов уранила от твёрдых примесей с последующим аффинированием урана до ядерной чистоты. Все исследования проводились либо с рудными щелоками урана (концентрация урана менее 10 г/л) [3], либо с сильно разбавленными растворами [4].

При поиске подходящего коагулянта, выпускаемого в промышленном масштабе, было обращено внимание на четвертичные жидкие полиамины, применяемые для очистки питьевой воды от твёрдых примесей неорганического и органического состава [5, 6].

На Российском рынке продают полиамины французского и российского производства. Коагулянты производства Франции в Россию поставляет ООО «Ресурс Экология», г. Челябинск. Это общество предоставило нам для исследований несколько видов коагулянтов. Наиболее эффективным оказался коагулянт серии FLOQULAT™ FL 45 С [7]. Подобный коагулянт производит в России ЗАО

«Каустик», г. Стерлитамак под названием «полиэлектролит водорастворимый катионный марки ВПК-402».

Некоторые свойства применяемых коагулянтов: молекулярная масса от 10 тыс. до 1 млн; нетоксичны; негорючи; пожаровзрывобезопасны; устойчивы при хранении.

Для повышения эффективности процесса разделения жидкой и твёрдой фаз часто, после обработки коллоидной системы коагулянтом, применяют полимерные флокулянты. Используют флокулянты в очень малых количествах 0,01...1,00 мг/л, при этом получают осадки более плотные и быстро осаждаемые. Использование флокулянтов позволяет снизить дозировку коагулянтов до минимального количества, необходимого для дестабилизации суспензии.

Нами не найдены отечественные производители флокулянтов, имеющих необходимые характеристики. Поэтому в исследованиях применяли флокулянты французского производства десяти наименований: FO 4115, FO 4140, FO 4190, FO 4240, FA 920, AN 905, AN 910, AN 913, AN 923, AN 945 [8]. Это твёрдые порошкообразные вещества, растворимые в воде. Флокулянты имели разный состав и характеризовались неионной, анионной и катионной формами.

Опыты по применению флокулянтов на реальных технологических растворах показали, что наибольшая эффективность разделения растворов азотнокислого уранила и твёрдых примесей была достигнута при использовании катионного полимера серии FLOPAM™ FO 4140 PWG (PWG-Potable Water Grade – класс питьевой воды). Некоторые свойства флокулянта FO 4140 PWG [8]:

- молекулярная масса от 3 до 15 млн;
- плотность заряда на молекуле очень низкая;
- вязкость раствора с концентрацией 1 г/л – 60 сПз;
- температура хранения порошка флокулянта 0...35 °С;
- нетоксичен.

2. Осветление высококонцентрированных растворов уранилнитрата

Эксперименты проводили в направлении выбора оптимальных условий разделения азотнокислых растворов уранилнитрата и нерастворимых остатков оксидных соединений металлов при использовании коагулянта марки FLOQULAT™ FL 45 С, далее FL 45 С.

Суспензии для исследований готовили путём растворения пробы концентрата урана (уран в форме U_3O_8 , количество примесей 12 % от массы навески) в азотной кислоте при перемешивании и температуре 90...95 °С. Полученные суспензии имели характерный коричнево-оранжевый цвет гидроксида трёхвалентного железа на фоне жёлто-зелёного цвета высококонцентрированного раствора ура-

нилнитрата. Масса нерастворимого остатка составляла 0,6 % от массы навески. После окончания перемешивания твёрдые примеси были распределены в объёме раствора неравномерно. Часть нерастворимых остатков за 2–3 ч отстаивалась и представляла собой очень подвижный, легко взмучиваемый осадок. Остальная часть нерастворимых остатков (примерно 2/3) образовывала с раствором седиментационно-устойчивую систему, которая за 3–4 суток осветлялась на 25...30 %. Такие растворы не осветлялись полностью ни центрифугированием, ни фильтрацией.

Для экстракционной переработки такие растворы не пригодны, поскольку попадание взвесей в экстракционные аппараты приводит к нарушению гидродинамики процесса и снижению эффективности извлечения и очистки целевого компонента. Для осветления таких растворов требовались коагулянты и флокулянты, повышающие скорость седиментации в десятки раз.

Для определения оптимальной концентрации коагулянта были приготовлены 9 образцов суспензии по 100 мл. В каждый образец вводили раствор коагулянта FL 45 С, обеспечивая концентрации коагулянта в суспензии 10, 50, 80, 100, 120, 150, 180, 200 и 500 мг/л. В контрольный опыт коагулянт не добавляли. Работы выполняли при комнатной температуре. Перемешивание проводили сжатым воздухом по 5 мин. Затем суспензии переливали в мерные цилиндры и отмечали концентрацию коагулянта, при которой суспензия имела максимальную скорость седиментации. При концентрации коагулянта от 0 до 50 мг/л растворы не осветлялись, оставались мутными; от 100 до 200 мг/л – растворы уранилнитрата были прозрачными, осадок занимал примерно 30 %; при 500 мг/л – раствор уранилнитрата был прозрачным, осадок занимал 40 % объёма. При введении коагулянта до концентрации 80 мг/л растворы осветлялись, однако скорость седиментации составляла 0,3 % объёма за минуту. Скорости седиментации в опытах с концентрацией коагулянта выше 100 мг/л составляли 2,2...2,8 % объёма за минуту.

Таким образом, было установлено, что концентрация коагулянта FL 45 С, при которой высококонцентрированные растворы уранилнитрата осветляются с наибольшей скоростью, находится в интервале от 100 до 200 мг/л.

Выбор флокулянта проводили следующим образом.

Суспензию, состоящую из раствора уранилнитрата и взвешенных частиц оксидов и гидроксидов примесных элементов, приготовили из концентрата урана (концентрация уранилнитрата в суспензии 400 г/л, азотной кислоты 0,5...1,0 моль/л), раствор коагулянта FL 45 С приготовили с концентрацией 10 г/л и растворы десяти разных флокулянтов – с концентрацией 0,5 г/л. Далее в 10 стеклянных стаканов наливали по 50 мл приготовленной суспензии и при перемешивании вводили в суспензии ко-

агулянт FL 45 С, создавая концентрацию коагулянта в суспензии 200 мг/л.

Суспензии активно перемешали по 5 мин, затем в них добавили флокулянты по 1,0 мг/л и дополнительно перемешали по 2 мин. Далее суспензии фильтровали через 1 слой лавсановой ткани, применяемой для фильтрации. Представленные для исследований флокулянты проявили флокулирующие свойства в разной степени. Лучше проявили себя катионные формы флокулянтов (марка FO), хуже – анионные (марка AN). Так, при применении флокулянтов FO 4140 и FO 4240 в фильтрат проходило не более 2 % осадков, тогда как использование других флокулянтов из ряда исследуемых приводило к проскоку осадков от 4 до 12 %. Проскоки осадков происходят до образования автофильтрующего слоя, а затем осадок полностью задерживается на фильтре.

При введении флокулянтов сразу же после добавления коагулянта FL 45 С и фильтрации через лавсан фильтраты содержали примерно равное количество взвесей во всех опытах 5...6 %.

Выдержка растворов после добавления коагулянта и флокулянта способствовала лучшему отделению взвесей. Так, после фильтрации на следующий день все растворы были прозрачными, независимо от применяемого флокулянта.

В контрольных опытах при выполнении таких же операций на суспензиях без введения коагулянтов и флокулянтов растворы получались мутными, осадки проходили через лавсан. Добавка в эти суспензии (фильтраты) коагулянта FL 45 С обеспечила быструю седиментацию твёрдых частиц. При фильтрации этих суспензий через один слой полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) ткани (лавсан) вначале часть осадка прошла через фильтр (до образования автофильтрующего слоя), осадок затем быстро отстоялся (объём осадка 4 %).

Определение качества растворов и объёма осадков в зависимости от концентрации флокулянта с добавкой коагулянта проводили с флокулянтами FO 4140 и коагулянтами FL 45 С, результаты исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость качества растворов и объёма осадка от концентрации флокулянта

Концентрация флокулянта FO 4140 в суспензии, мг/л	Концентрация коагулянта FL 45 С в суспензии, мг/л	Вид растворов и объём осадков от общего объёма суспензии
1,0	0	Мутный
5,0	0	Мутный
0,1	200	Прозрачный, осадка 32 %
0,5	200	Прозрачный, осадка 30 %
1,0	200	Прозрачный, осадка 25 %
5,0	200	Прозрачный, осадка 20 %
10,0	200	Прозрачный, осадка 31 %

Наиболее полное осветление раствора получено при концентрации флокулянта FO 4140 – 5 мг/л, при этом объём осадка от общего объёма суспензии составил 20 %.

Определение зависимости скорости коагуляции от температуры проводили с коагулянтами FL 45 С (рис. 1). Добавку реагентов в суспензию, перемешивание, а также осаждение взвесей в растворах уранилнитрата проводили при температурах: 20, 40, 60, 80 и 100 °С следующим образом. Цилиндр с суспензией ставили в термостат с заданной температурой. Через 5 мин в цилиндр вводили коагулянт (возвратными движениями пропеллерной мешалки вверх-вниз 5 раз перемешивали смесь в цилиндре) и затем добавляли флокулянт. Раствор флокулянта FO 4140 вводили в суспензию из расчёта 5 мг/л. После аналогичного перемешивания и выдержки смеси в течение 5 мин при заданной температуре нагревание прекращали и далее проводили наблюдения при комнатной температуре. Через каждые 5 мин фиксировали высоту осветлённого слоя. Скорость седиментации взвесей достигала максимума при 40 °С.

На следующем этапе осадки взмучивали, разделяли на 2 части и подвергали центрифугированию и фильтрации через 1 слой ткани из ПЭТФ. Центрифугирование проводили на лабораторной центрифуге при 1000 об/мин до 5 мин; фактор разделения равен 210. Было установлено, что увеличение температуры приводит к обратному эффекту, что может быть объяснено увеличением скорости пептизации (разогревания) флокул (агрегатов, хлопьев) с ростом температуры и, возможно, деструкцией макромолекул коагулянта и флокулянта. Следует отметить, что производитель коагулянтов рекомендует готовить и хранить растворы этих реагентов при температуре не выше 50 °С.

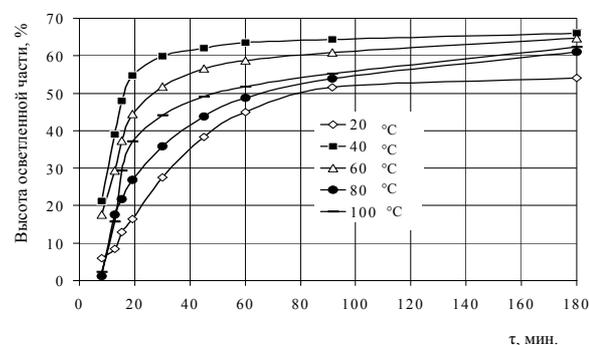


Рис. 1. Зависимость величины осветлённой части суспензии от температуры и времени отстоя при действии коагулянта и флокулянта

Определение влияния концентрации урана на процессы коагуляции и седиментации проводили на суспензиях с концентрацией по урану в жидкой фазе 300, 350, 400 и 450 г/л, концентрация азотной кислоты – 0,5...1,0 моль/л; температура – 40 °С; перемешивание пропеллерной мешалкой в течение 10 с; замер высоты осветлённого слоя – через каждые 10 мин.

Опыты показали, что увеличение концентрации урана в растворе способствует увеличению седиментационного объёма осадка, что может быть объяснено увеличением вязкости дисперсионной среды.

Влияние количества твёрдой фазы на величину добавки флокулянта, обеспечивающей седиментацию, проводили в растворах уранилнитрата с концентрацией по урану 400 г/л и концентрацией азотной кислоты 1 моль/л. Осадок, полученный ранее, добавляли в раствор уранилнитрата в количестве: 0,6; 4,5; 8,2 % при перемешивании. В измерительные цилиндры наливали 50 мл однородной пробы и вводили раствор коагулянта. В качестве контрольной пробы использовали исследуемую суспензию без добавления коагулянта. Измеряли скорость фильтрации исследуемой суспензии с разным содержанием коагулянта FL 45 С, после чего вычисляли коэффициент улучшения фильтрации как частное от деления скорости фильтрации опытных образцов (мл/мин) на скорость фильтрации суспензии без коагулянта (мл/мин). Установлено, что в высококонцентрированных растворах уранилнитрата, как и в разбавленных растворах [2], концентрация коагулянта, необходимая для достижения порога коагуляции, зависит от концентрации твёрдой фазы в суспензии. Так, при содержании твёрдой фазы в урановом растворе 0,61 % коэффициент улучшения фильтрации имеет максимальное значение 3,5 при концентрации коагулянта в суспензии 50...100 мг/л. При содержании твёрдой фазы 4,5 % коэффициент улучшения фильтрации достигает максимума 6,8...7,2 при концентрации коагулянта 100...400 мг/л. При содержании твёрдой фазы 8,2 % этот коэффициент имеет значение 6,8...7,2 при концентрации коагулянта 750...1000 мг/л.

Таким образом, оптимальную концентрацию коагулянта в суспензии необходимо устанавливать индивидуально в зависимости от содержания в суспензии твёрдых взвесей.

Определение влияния концентрации азотной кислоты на процессы седиментации и коагуляции проводили в растворах суспензии, содержащих 0,7; 1,1; 1,7; 2,1 и 3,0 моль/л HNO_3 . Полученные данные приведены в табл. 2.

Условия проведения экспериментов: суспензию с концентрацией 3,5 % твёрдых нерастворимых остатков перемешивали в цилиндре 5 мин при температуре

40 °С, затем в суспензии создавали концентрацию коагулянта 200 мг/л, перемешивали в течение 10 с пропеллерной мешалкой, далее выдерживали раствор при 40 °С ещё 5 мин. Цилиндр извлекали из термостата и проводили наблюдения при комнатной температуре. Основное время осветления раствора, после которого осадок уплотнялся незначительно, показывает значительное влияние концентрации кислоты на седиментационные характеристики системы. Через 18...20 ч определяли объём осадка в цилиндре по отношению к общему объёму.

В пробах с коагулянтам при изученных концентрациях азотной кислоты растворы уранилнитрата получаются прозрачными, наименьший процент осадка – при концентрации HNO_3 0,7 моль/л.

Поведение суспензии после взмучивания определяли при центрифугировании на лабораторной центрифуге при 1000 об/мин, факторе разделения, равном 210, и фильтровании через 1 слой ткани из ПЭТФ. Из данных, приведённых в табл. 3, видно, что увеличение концентрации азотной кислоты улучшает процесс отделения твёрдой фазы.

Следует отметить, что здесь проявляется эффект, отмеченный ранее, когда с увеличением концентрации азотной кислоты увеличивается скорость седиментации твёрдых частиц. Это явление может быть объяснено растворением наиболее тонкой фракции частиц при повышенной кислотности и изменением условий взаимодействия оксидной поверхности частиц с молекулами воды.

Для подтверждения коагулирующих свойств ВПК-402 (Россия) проводили исследования по схеме, аналогичной для FL 45 С. Проведённые исследования полностью подтвердили аналогичность FL 45 С и ВПК-402, за исключением того, что концентрация собственно коагулянта в ВПК-402 в 2 раза ниже, чем в FL 45 С и содержание примесей, в частности хлорида натрия, в 2 раза выше, что и было заявлено в сертификате на российский коагулянт. Свойства растворов коагулянтов FL 45 С и ВПК-402 с концентрацией 10 г/л не изменяются в течение ме-

Таблица 2. Зависимость времени осветления раствора от концентрации азотной кислоты

HNO_3 , моль/л	Проба суспензии с коагулянтом 100 мг/л			Контрольная проба (без добавки коагулянта)		
	Объём осадка, %	Характеристика раствора	Основное время осветления, мин.	Объём осадка, %	Характеристика раствора	Время осветления, мин
0,7	30,9	Прозрачный	39	0	Мутный, взвешенные частицы по всему объёму	120
1,1	34,7	Прозрачный	31	0	Мутный, на дне осадок 9 %	120
1,7	38,0	Прозрачный	21	23,3	Мутноватый	40
2,1	37,6	Прозрачный	18	28,3	Сильно опалесцирует	65
3,0	37,6	Прозрачный	17	34,5	Слегка опалесцирует	75

Таблица 3. Качество растворов после фугования в зависимости от концентрации азотной кислоты

№ опыта	Концентрация HNO_3 , моль/л	Время фугования, мин						Фильтрование через 1 слой ткани
		1	2	3	4	5	10	
1	0,7	Мутный		Опалесцирует		Прозрачный		Фильтраты во всех пробах прозрачные, осадка нет
2	1,1	Мутный		Опалесцирует		Прозрачный		
3	1,7	Опалесцирует				Прозрачный		
4	2,1	Опалесцирует				Прозрачный		
5	3,0	Прозрачный						

сяца при выдержке их при комнатной температуре.

Для проверки влияния коагулянта на экстракционную очистку уранилнитрата трибутилфосфата проведены эксперименты на экстракционной лабораторной установке, состоящей из 20 центробежных экстракторов. Суспензию, полученную после растворения концентрата урана в азотной кислоте, очистили от твёрдых примесей с применением коагулянта FLOQULAT™ FL 45 С. Азотнокислые растворы урана с концентрацией по урану 450 г/л фильтровали через фильтр, выполненный из двойной ткани ПЭТФ. Было проведено 5 экспериментов, отличающихся режимами процессов экстракции и реэкстракции уранилнитрата. Отмечен положительный эффект введения коагулянта в высококонцентрированный раствор уранилнитрата (результаты изложены в статье [9]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паспорт Федеральной целевой Программы «Развитие атомного энергопромышленного комплекса России на 2007–2010 годы и на перспективу до 2015 года». Утверждена постановлением Правительства РФ 06.10.2006 г. № 605. – М.: 2006. – 184 с.
2. Яминский В.В., Пчелин В.А., Амелина Е.А. и др. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. – М.: Химия, 1982. – 185 с.
3. Технология атомного сырья / Под ред. А.П. Зефирова. – М.: Главное управление по исследованию атомной энергии при Совете Министров СССР, 1959. – 147 с.
4. Коварский Н.Я., Иваненко В.В., Кустов В.Н. Комплексное определение микроэлементного состава морских вод с использованием электроосаждённого гидроксида магния // Журнал аналитической химии. – 1987. – Т. 42. – № 12. – С. 2126–2179.
5. Лобанов Ф.И., Коробов А.С., Кузьмицкий В.Г., Спиридонова Н.Н. Организация производства полимерных флокулянтов ПРАЕСТОЛ в России и опыт их применения на коммунальных и промышленных предприятиях России и СНГ // Матер.

Выводы

1. Исследования по интенсификации процессов разделения высококонцентрированных растворов уранилнитрата и твёрдых тонкодисперсных взвешенных частиц (оксидов железа, кремния, молибдена и др.) показали высокую эффективность применения органического коагулянта FLOQULAT™ FL 45 С (он же ВПК-402) и флокулянтов.
2. В исследованных областях концентраций урана (300...450 г/л), азотной кислоты (0,7...3,0 моль/л) и твёрдых примесей при оптимальной температуре 30...50 °С для эффективного разделения фаз достаточно добавки в растворы уранилнитрата 100...200 мг/л коагулянта и 5...10 мг/л флокулянта.

II Междунар. научно-практ. конф., посвящённой 1000-летию Казани. – Казань, 2005. – С. 140–142.

6. Полиакриламид / Под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1992. – 192 с.
7. Лазарчук В.В., Рябов А.С., Шамин В.И. и др. Использование флокулянтов для разделения высококонцентрированных растворов урана и тонкодисперсных твёрдых взвесей // Тез. докл. V Российской конф. по радиохимии. Радиохимия-2006. – Дубна, 23–27 октября 2006 г. – Дубна, 2006. – С. 308–309.
8. Каталог. Реагенты для питьевой воды. – 2006. – 21 с. Официальный представитель фирмы SNF S.A. FLOERGER[®] snf@online.ru; www.koagulant.ru
9. Короткевич В.М., Лазарчук В.В., Шикерун Т.Г. и др. Экстракционная переработка концентрированных растворов уранилнитрата с высоким содержанием примесей // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 3. – С. 25–29.

Поступила 07.12.2006 г.