

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ АММОНИЯ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ДРАГОЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ

Д.В. Гусева

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dvg25@tpu.ru*

Для поддержания высоких позиций на мировом рынке металлов платиновой группы необходимым направлением развития является вовлечение в более детальную переработку шламов, содержащих драгоценные металлы (ДМ), так как с каждым годом растут отходы от извлечения платиноидов из руд.

При переработке сульфидных медно-никелевых руд проводят гравитационное, флотационное обогащение, подвергают пирометаллургической обработке и рафинированию с помощью гидрометаллургических методов. В результате переработки медного сырья получают медные аноды, в которых сконцентрированы от десятых долей до нескольких процентов ДМ.

На аффинажных предприятиях, чаще всего, переработку этих бедных продуктов не производят из-за значительного содержания цветных металлов, железа и серы. В связи с этим, анодные шламы предварительно обрабатывают различными пирометаллургическими методами (обжиг, спекание, восстановительная плавка), при этом, ДМ остаются в нерастворимом осадке, который в дальнейшем направляют на аффинаж, а получившиеся растворы цветных металлов направляют в основное производство. Но при использовании данных методов не происходит полного вскрытия шламов ДМ, расходуется большое количество электроэнергии, также при последующем извлечении накапливаются большие объемы растворов, содержащих ДМ и используется большое количество химических реагентов.

Для усовершенствования процесса вскрытия промсырья, содержащего ДМ, в настоящей работе было исследовано его взаимодействие с различными солями аммония при повышенных температурах.

Предварительно для вскрытия проб были предприняты попытки спекания и сплавления проб с различными химическими реагентами и их смесями (NH_4F , NH_4Cl , NH_4NO_3 , NaNO_3 , NaNO_2 , FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

В результате было определено, что наиболее оптимальным для вскрытия является использование твердой царской водки – смеси NH_4Cl и NH_4NO_3 .

Для проведения экспериментов была собрана установка, состоящая из трубчатой печи, стеклянного реактора и стеклянного конденсатора. На грамм пробы брали различные соотношения NH_4Cl и NH_4NO_3 . Перетирали смесь в ступке. Полученную шихту пересыпали в стеклянный реактор и помещали в трубчатую печь, температуру в печи поднимали в течение 1–2 часов от 170 до 240 °С. Было замечено, что в зависимости от скорости предварительного прогрева компоненты шихты взаимодействуют по-разному. Соотношение NH_4Cl и NH_4NO_3 для вскрытия были определены визуально по количеству выделяющегося «дыма» и в дальнейшем потребовали уточнения с помощью термогравиметрического анализа.

После охлаждения из реактора вынимали полученный спек, который представлял собой сухие хорошо истирающиеся агрегаты. Измельченные спекы имели окраску отличную от окраски исходной шихты. Цвет спека зависел от того, какой компонент был в пробе основным. При большом содержании Au – желтым, Pt или Pd – красно-коричневым, Cu – зеленым. В конденсаторе, как правило, наблюдали налет, характерный для серы, селена или теллура. С увеличением времени хлорирования количество налета в конденсаторе увеличивалось. Все это указывает на химическое взаимодействие между компонентами шихты.

Термогравиметрический анализ проводили на термоанализаторе SDT Q600. На термограмме NH_4Cl на кривой ДСК в интервале 188–198 °С имеется пик фазового превращения со средним эндоэффектом при 193 °С. Выше 250 °С наблюдается глубокий эндотермический эффект с максимумом при ~300 °С, соответствующий началу возгонки NH_4Cl и постепенному уменьшению его массы (кривая ТГ).

На кривой ДСК NH_4NO_3 в интервале 167–172 °С имеется интенсивный пик эндотермического эффекта, соответствующий плавлению вещества. Выше 210 °С наблюдается глубокий эндоэффект с максимумом при 294 °С, соответствующий разложению NH_4NO_3 . Величина потери массы реагента в интервале 200–305 °С составляет 98 % (кривая ТГ).

Из результатов термогравиметрического анализа был сделан вывод, что увеличение количества NH_4Cl в смеси тормозит разложение

NH_4NO_3 , а значит и окисление шламов, содержащих ДМ.

Определено, что оптимальным массовым соотношением является шихта, содержащая ДМ : NH_4NO_3 : NH_4Cl = 1 : 3 : 3. Использование смеси NH_4Cl и NH_4NO_3 позволила доказать принципиальную возможность вскрытия проб, содержащих ДМ и цветные металлы, и выявила необходимость дальнейшего исследования этого процесса.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ УРАНА

А.С. Дюндик

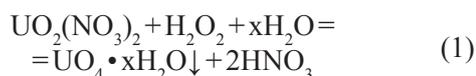
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Шагалов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ndyundik@ya.ru

В настоящее время уран имеет важнейшее значение для атомной промышленности, где применяется в качестве ядерного топлива. Природные запасы органического топлива постоянно сокращаются. Это значит, что в будущем роль ядерной энергетики, а следовательно, и урана, будет только увеличиваться.

Химическое осаждение урана в виде труднорастворимых соединений используется, как правило, на последних стадиях получения концентрата природного урана. Растворы, применяемые для осаждения, предварительно проходят стадии экстракции и/или ионного обмена. В качестве осадителей наиболее часто применяются щавелевая кислота, пероксид водорода, гидроксид натрия и гидроксид аммония [1]. В данной работе рассмотрены методы осаждения урана пероксидом водорода и гидроксидом аммония, а также экстракция трибутилфосфатом (ТБФ) совместно с твердофазной реэкстракцией раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с получением кристаллов карбонатного комплекса урана VI (АУТК).

Пероксидное осаждение проводилось в интервале рН=0,5–3,5 30%-ным раствором H_2O_2 по следующей реакции:



На этом этапе происходит отделение от примесей бора и РЗЭ, но помимо урана осаждаются железо, фосфор, алюминий и ванадий. Это препятствует осаждению урана и способствует разрушению пероксида водорода.

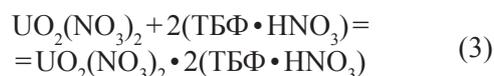
Для аммиачного осаждения применялся 25 %-ный раствор NH_4OH :



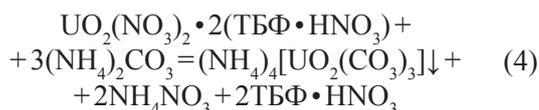
Количественно уран начинает осаждаться уже при рН=6–7, также осаждаются Р, V и частично РЗЭ.

При экстракционном осаждении сначала проводилась экстракция урана из азотнокислых растворов 30 %-ным раствором ТБФ в керосине.

При этом отделяется основное количество примесей, поскольку ТБФ избирательно экстрагирует нитраты, способные ассоциироваться в молекулы (нитраты урана (VI), плутония (VI) и отчасти циркония и гафния).



Далее была проведена твердофазная реэкстракция при охлаждении и насыщении раствора карбонатом аммония:



Таким образом, в процессе исследовательской работы было проведено химическое осаждение урана тремя различными способами. В целях последующего получения ядерного топлива пероксидный метод не является эффективным, поскольку оксиды урана, получаемые из пероксида не удовлетворяют требованиям ядерной