

А.С. КЕМЕЛЬБАЕВА, Б.О. ДУЙСЕБАЕВ, С.Х. САЙКИЕВА, Ж.А. АЛЫБАЕВ

МЕТОД ОЧИСТКИ УРАНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ ОТ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

Предложен метод очистки урансодержащих растворов от кремневой кислоты, заключающийся в переводе растворимых соединений кремния в полимеризованные формы кремневой кислоты, которые выделяются в осадок и фильтруются. Разработанный метод позволяет снизить концентрацию соединений кремния до концентраций 0,02 г/дм³ и ниже, что исключает образование третьей фазы при экстракции соединений урана и нормализует режим экстракции.

В настоящее время при экстракции органическими растворителями соединений урана наблюдается образование устойчивых эмульсий. Основная причина эмульгирования при экстракции заключается в присутствии в растворах кремневой кислоты. Даже небольшие количества растворимой кремневой кислоты ведут к образованию большого количества межфазных образований в процессе экстракции, которые затрудняют деление фаз и нормальную работу экстракционных аппаратов [1, 2], снижая тем самым эффективность процесса извлечения соединений урана.

Выделение кремневой кислоты из урансодержащих растворов возможно с помощью флокулянтов [3], но только при условии нахождения кремневой кислоты в глубокополимеризованной

форме (γ -форме). Однако, несмотря на высокую степень обескремнивания урансодержащих растворов флокулянтами, использование их в промышленности делает процесс нетехнологичным из-за сложностей, возникающих при фильтрации растворов после флокуляции соединений кремния.

Как следует из литературных источников [4], кремневая кислота – это лабильное соединение, которое в различных условиях может существовать как в растворимой (альфа, бета форме), так и в нерастворимой полимерной формах (γ -форма).

α – кремневая кислота – простейшие кремневые кислоты, способные образовывать с молибденовой кислотой окрашенные кремнемолибденовые комплексы. По литературным данным [4], к этой форме могут быть отнесены только

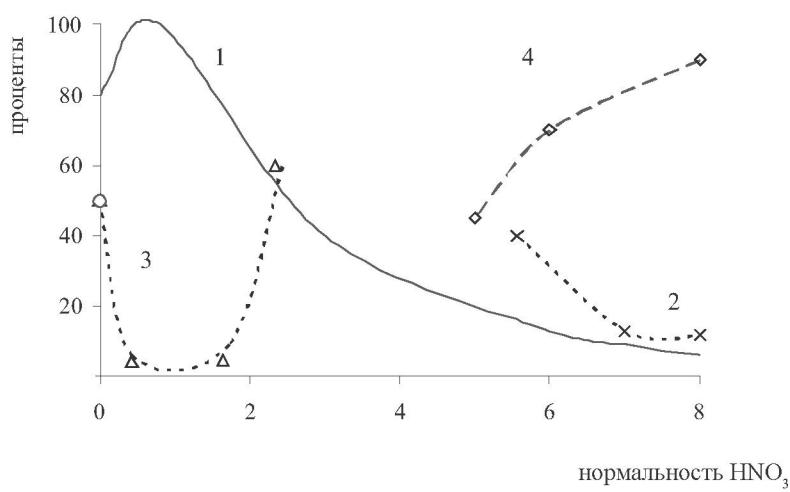
1- α - форма; 2,3 - β -форма; 4 - γ - форма.

Рис. 1. Зависимость процентного содержания различных форм кремниевой кислоты от кислотности раствора

Таблица 1. Содержание α - формы (в мг SiO_2 на 1дм^3) в зависимости от концентрации кремниевой кислоты и кислотности раствора

Исходная концентрация кремниевой кислоты, мг $\text{SiO}_2/\text{дм}^3$	Концентрация HCl в единицах нормальности					
	0,1	0,5	1,4	2,7	5,5	10,2
	Содержание α - формы, мг $\text{SiO}_2/\text{дм}^3$					
100	99	97	94	93	90	20
800	780	780	315	135	70	18
1000	920	900	600	240	70	18
2000	1440	1240	520	180	49	14

два первых члена полимерного ряда кремневых кислот – моно - и дикремневая кислота.

К β -форме можно отнести кремниевые кислоты, более полимеризованные, чем дикремневая кислота, которые уже не реагируют с молибденовой кислотой, но еще не достигли той степени полимеризации, чтобы коагулировать с желатиной.

К γ -форме относятся глубокополимеризованные кремниевые кислоты, способные к коагуляции с желатиной.

Монокремневая кислота наиболее устойчива в узкой области $\text{pH } 2,5 - 3$, тогда как дикремневая кислота устойчива в более кислых растворах (при $\text{pH } 1$). В близких к нейтральным и в слабощелочных растворах быстро протекает полимеризация моно - и дикремневой кислот [4]. Зависимость процентного содержания различных форм кремниевой кислоты от кислотности раствора (HNO_3) показана на рисунке 1.

Помимо кислотности среды существенное влияние на процесс полимеризации кремниевой кислоты оказывает ее концентрация. В растворах с низкой концентрацией (100 мг SiO_2/l) γ -форма не образуется даже после часового нагревания при кислотности раствора 10 N по соляной кислоте.

При более высоких концентрациях кремниевой кислоты образование γ -формы зависит как от кислотности раствора, так и от исходной концентрации кремниевой кислоты.

Из данных таблицы 1 следует, что в разбавленных растворах, содержащих 100 мг $\text{SiO}_2/\text{дм}^3$ повышение кислотности раствора до 5N HCl практически не влияет на количество α - формы в растворе. Дальнейшее увеличение кислотности раствора снижает содержание α - формы H_4SiO_4 , которая переходит в β -форму, не коагулирующую с желатиной.

Увеличение концентрации кремниевой кислоты от 800 до 2000 мг $\text{SiO}_2/\text{дм}^3$ приводит к резко-

Таблица 2. Характеристика урансодержащих растворов после температурной обработки и разбавления водой
(концентрация SiO_2 в растворе перед обработкой – 1,2 г/дм³)

10 МИН			30 МИН			60 МИН		
U г/дм ³	HNO ₃ г/дм ³	SiO ₂ г/дм ³	U г/дм ³	HNO ₃ г/дм ³	SiO ₂ г/дм ³	U г/дм ³	HNO ₃ г/дм ³	SiO ₂ г/дм ³
T = 50 °C								
129,7	50,2	0,83	126,6	46,4	0,78	123,3	49,6	0,51
T = 60 °C								
-	-	-	119,95	47,0	0,60	152,3	69,4	0,1
T = 70 °C								
117,8	52,07	0,06	103,3	37,2	0,016	-	-	-

Традиционная схема
растворения XK

Предлагаемая схема
растворения XK

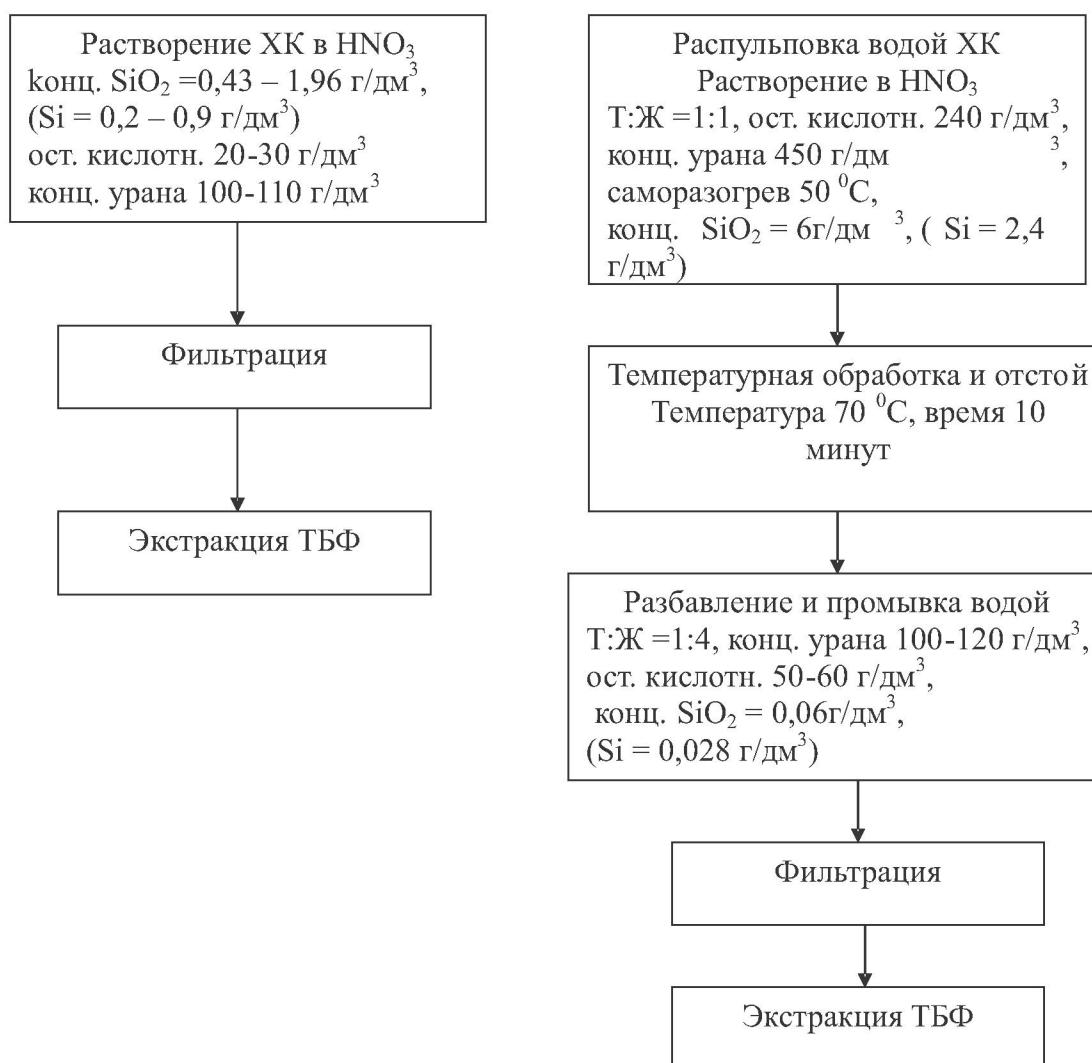


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема растворения XKPU и очистки растворов

му снижению количества α – формы в растворе и образованию уже γ – формы, коагулирующей в присутствии желатины, что свидетельствует об образовании поликремниевых кислот. При этом скорость процесса полимеризации тем выше, чем выше исходная концентрация кремниевой кислоты и чем больше кислотность раствора (таблица 1).

В результате вышеизложенного для минимизации влияния кремниевой кислоты на процесс экстракции наиболее эффективной является очистка урансодержащих растворов на стадии растворения химического концентрата природного урана (ХКПУ). Для чего было предложено изменить режим растворения ХКПУ с целью создания оптимальных условий для полного перехода α – и β – форм в γ – форму.

По традиционной схеме растворения ХКПУ переводят в раствор азотной кислотой, содержание которой после фильтрации нерастворимого осадка составляет 20–30 г/л при остаточной концентрации кремниевых соединений 0,43 – 1,96 гSiO₂/дм³, которые и могут приводить к межфазным образованиям в процессе экстракции.

Учитывая вышесказанное, перед растворением в азотной кислоте ХКПУ предварительно распульповывали в воде, после чего добавляли концентрированную азотную кислоту при Т:Ж = 1:1. Раствор нагревали при температурах 50 – 70°C и исследовали содержание в нем кремниевых соединений, урана и азотной кислоты в зависимости от времени процесса. Полученные данные приведены в таблице 2.

Из анализа полученных результатов следует, что температурная обработка при 70 °C позволяет достигнуть существенного снижения содержания кремниевой кислоты в растворе, при этом концентрация ее меньше пороговой – 0,1 г/дм³. Кроме того, было отмечено, что растворение ХКПУ в этом режиме в отличие от традиционной технологии проходило практически полностью. После растворения остаточная кислотность составляла 242 г/дм³. На полученных таким образом обескремненных урансодержащих растворах была проведена контрольная экстракция урана с трибутилфосфатом (25 % трибутилфосфата в дизельном топливе), показавшая полное отсутствие третьей фазы в процессе экстракции.

На основании проведенных экспериментов была предложена принципиальная технологичес-

кая схема растворения ХКПУ и его очистки от соединений кремния, представленная на рисунке 2, согласно которой химический концентрат урана распульповывается водой при отношении Т:Ж = 1:1, добавляется концентрированная азотная кислота до остаточной кислотности 240 г/дм³ и нагревается до 70°C в течение 10 минут. Полученную пульпу разбавляют водой до отношения Т:Ж = 1:4, отстаивают, фильтруют и направляют обескремненный раствор на экстракцию соединений урана.

Предложенная технология позволяет интенсифицировать процесс переработки продуктивных урансодержащих растворов за счет создания условий перевода кремниевых соединений в нерастворимую γ -форму в процессе растворения химического концентрата природного урана азотной кислотой.

Резюме

Құрамында ураны бар ерітінділерді кремний қышқылынан тазарту әдісі ұсынылып отыр. Әдіс бойынша еритін кремний қосылыстары кремний қышқылының полимерленген формаларына ауыстырылды. Олар тұнба түрінде бөлініп және сүзгілінеді. Ұсынылған әдіс кремний қосылыстарының концентрациясын 0,02 г/дм³-ге және одан да төмен концентрацияға дейін төмendetуге мүмкіндік береді. Бұл уран қосылыстарының экстракциясы кезінде үшінші фазаның түзілуін болдырмайды және экстракция режимін қалыптастырады.

Summary

The method of clearing of uraniferous solutions from the silicon acid is offered, consisting in transfer of soluble bonds of silicon in polymeric forms of silicon acid which are allocated in a deposit and are filtered. The developed method allows to lower concentration of bonds of silicon to concentration 0,02 g/dm³ and more low that excludes formation of the third phase at an extraction of bonds of uranium and normalizes an extraction regimen.

ЛИТЕРАТУРА

- Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана // М.: Атомиздат, 1978г.
- Марков В.К. и др. Уран, методы его определения // М.: Атомиздат, 1964г.
- Перин Д. Органические аналитические реагенты // Мир, 1967.
- Айлер Дж. Химия кремнезема. Т.1. М.:Мир, 1966. 428 с.

КазНТУ имени К.И.Саппаева
г. Алматы

Поступила 27.10.2010 г.