

УДК 66.061.34:669.822.5

ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И СПОСОБЫ УСТРАНЕНИЯ ЭМУЛЬСИИ ПРИ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ УРАНА ИЗ ХИМИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАТОВ



И. А. ИВАНОВА,
ведущий инженер-технолог
геотехнологической
лаборатории по урану



О. П. ВАСИЛЕНКО,
начальник ЦНИЛ,
vasilyonok@ngmk.uz



Б. Т. РУЗИЕВ,
начальник
геотехнологической
лаборатории по урану

ЦНИЛ, ГП «Навоийский горно-металлургический комбинат»,
Навои, Узбекистан

Введение

Среди способов добычи ураносодержащего сырья все большее распространение получает метод подземного выщелачивания (ПВ) урана через скважины [1–11] с последующей его экстракцией из раствора.

Экстракционный способ извлечения ценных компонентов из растворов и пульп, обладая рядом известных преимуществ, имеет существенный недостаток, заключающийся в возможности образования устойчивых эмульсий, что препятствует разделению фаз при экстракции, нарушает ритмичность работы аппаратов, ведет к потерям ценных компонентов и экстрагента [12].

Установлено, что сильное эмульгирование при экстракции урана из товарных растворов, полученных на предприятиях ПВ, обусловлено прежде всего наличием полимерных форм кремниевой кислоты.

Исследование процессов противоземulsionной очистки растворов

При серноокислотном подземном выщелачивании урана в результате реакции серной кислоты с рудовмещающей породой (алюмосиликаты, гидрослюда, кварц и др.) наблюдается переход кремния в раствор. При этом образуются низкополимерные кремниевые кислоты (α -формы), наиболее устойчивые в области $\text{pH} = 1\div 3$.

Сорбированные из растворов на смолу низкополимерные формы кремниевой кислоты образуют малоустойчивый комплекс с анионами и четвертичными аммониевыми группами анионообменных смол, используемых в технологии производства урана. Накопление кремния на операции сорбции может происходить и

Изложены причины возникновения эмульсии при экстракции урана из товарных растворов. Приведены результаты лабораторных исследований по подбору реагентов для предотвращения отрицательного влияния эмульсии на экстракционный процесс. Изучены процессы очистки серноокислых растворов от кремниевой кислоты с использованием различных реагентов. Определены оптимальные расходы реагентов.

Ключевые слова: экстракция, эмульсия, экстрагент, товарный раствор, кремниевая кислота, алюмосиликаты, кварц, низкополимерные кремниевые кислоты, полимеризация, каолины, бентонитовая глина.

DOI: 10.17580/gzh.2018.09.12

по другому механизму: низкополимерные формы кремниевой кислоты, адсорбируясь на поверхности зерна анионита, проникают в поры и полимеризуются. Степень отравления урановой смолы может достигать до 150 мг/г, при этом емкость по урану снижается более чем на 35 %.

Полимеризуясь в фазе ионита, кремниевая кислота достаточно прочно удерживается в порах, но и частично смывается совместно с ураном при его десорбции. При осаждении полиуранатов из азотнокислых регенератов резко возрастает скорость полимеризации кремниевой кислоты. При $\text{pH} = 6$ происходит ее практически мгновенная полимеризация и осаждение; при последующем растворении полиуранатов в серной кислоте кремниевая кислота в α -форме вновь переходит в раствор. В растворах минеральных кислот соединение кремния претерпевает процесс конденсационной полимеризации: $2\text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow (\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$. В результате дальнейшего взаимодействия образующихся форм с мономерными молекулами образуется полимер общей формулы $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OH})_{2n+2}$.

В целом процесс полимеризации протекает довольно медленно, устойчивость неполимеризованного кремния определяется солевым фоном раствора, его pH , температурой и другими факторами; именно поэтому свежеполученные порции товарных растворов не эмульгируют.

Если растворение полиуранатов организовывать таким образом, чтобы получаемый раствор сразу же поступал на экстракцию, тогда возможно исключить образование устойчивых эмульсий, так как кремниевая кислота находится в моноформе. Поскольку скорость полимеризации кремниевой кислоты пропорци-

Таблица 1. Влияние различных химреагентов на эмульгируемость растворов

Наименование реагентов, материалов	Расход реагентов, г/л			
	0,5	1	5	10
	Эмульгируемость, %			
Уголь активированный	18	6	8	8
Магнезит (MgSO ₄ ·7H ₂ O)	4	4	2	1
Сульфат алюминия (Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O)	3,5	3	2	2
Фосфориты с Джерой-Сардаринского месторождения	12	8	6	6
Каолиновая глина	6	6	4	4
Бентонитовая глина	2	2	0	0

ональна ее концентрации в квадрате и корню квадратному времени выстаивания, то при прочих равных условиях фактор времени может быть решающим.

Ускорению образования полимерных форм кремнекислоты способствуют микродисперсные частицы SiO₂·nH₂O, присутствующие в растворе, так как даже тщательной фильтрацией не удается удалить их из раствора. Наличие полимерных форм кремния более 150–200 мг/л приводит при экстракции к образованию устойчивых эмульсий. Вместе с тем при таких содержаниях процесс полимеризации не может продолжаться до образования достаточно крупных частиц, которые могли быть выделены в осадок.

Установлено, что обескремнивание растворов может быть успешно осуществлено с помощью флокулянтов – кремнийорганических соединений, способных выделять из кислых растворов в осадок кремнекислоту путем ее поликонденсации. Наиболее активными кремнеорганическими веществами оказались водорастворимые соединения: метилсиликонат натрия, этилсиликонат натрия и алюмометилсиликонат натрия. Так, за 30 мин контактирования растворов, содержащих до 5 г/л кремнекислоты (при температуре 70 °С), с вышеуказанными веществами в количестве 1–1,5 % (об.) в осадок уходит почти вся кремнекислота при ее остаточной концентрации 0,05 г/л. К тому же в растворе остаются низкополимерные формы кремнекислоты, которые не являются стабилизаторами эмульсий.

Для исключения образования устойчивых эмульсий в ЦНИЛП НГМК были проведены поисковые исследования по очистке растворов с использованием ряда недорогих и доступных в работе веществ. Лабораторные исследования по подбору химреагентов проводили на производственных концентратах с эмульгируемостью 22 %. Для обработки концентрата были использованы активированный уголь, магнезит, сульфат алюминия, каолиновая глина, бентонитовая глина и фосфориты с Джейрой-Сардаринского месторождения (табл. 1).

Как показали результаты исследования (см. табл. 1), при применении бентонитовой глины с расходом 0,5–1 г/л эмульгируемость растворов снизилась до 2 %. При повышении концентрации глины в растворе до 5–10 г/л эмульсия в растворе не наблюдается. Добавление в концентрат с расходом 5 г/л магнезита и сульфата алюминия также приводит к снижению эмульгируемо-

Таблица 2. Влияние бентонитовой глины на эмульгируемость растворов

Добавка глины в раствор, г/л	Время осветления растворов, мин	Остаточная эмульгируемость, %
0,5	180	6
1	120	6
1,5	120	6
2	120	5
3,5	100	2,5
5	100	0

сти растворов до 2 %. Добавка в систему адсорбентов позволяет не только ускорить агрегацию микрокапсул, но и создавать укрупненные флокулы и выделять их из раствора.

Для более детального изучения влияния бентонитовой глины на эмульгируемость растворов было принято решение провести дополнительные опытные работы. В товарном регенерате с эмульгируемостью 36 % содержание кремнекислоты (в пересчете на кремний) составляло около 0,8–1 г/л. Для ускорения коагуляции микрокапсул, повышения полноты и скорости отделения коагулянта от раствора был использован тот же метод микрокапсулирования частиц поликремнекислоты с введением в качестве адсорбента бентонитовой глины с различной концентрацией. Данные опытных работ приведены в табл. 2.

Как показывают результаты опытов, при расходе глины в 5 г/л эмульгируемость с 36 % снизилась до 0, время осветления растворов составило 100 мин.

Ранее в качестве веществ, наиболее подходящих для очистки растворов от кремния и других эмульгаторов, использовались ОЖК (оксиэтилированные жирные кислоты фракции C₁₀C₂₂), представляющие собой смесь аминокислот различного состава (глицин – 27 %; пролин – 16; оксипролин – 14; глутаминовая кислота – 29; аргинин – 9 и лизин – 5 %). Позднее из-за дефицита ОЖК они были заменены техническим желатином, который также является продуктом переработки органических остатков. Процесс при этом осуществлялся следующим образом. В исходные урансодержащие растворы с высокой эмульгируемостью добавляли технический желатин из расчета

Таблица 3. Влияние дополнительного адсорбента на эмульгируемость растворов и содержание в них кремния

Расход желатина, г/л	Без адсорбента		В присутствии адсорбента	
	Остаточная эмульгируемость, %	Содержание кремния, г/л	Остаточная эмульгируемость, %	Содержание кремния, г/л
0,03	36	0,610	4	0,382
0,06	36	0,523	2	0,268
0,10	36	0,426	0	0,210
0,20	6	0,324	0	0,120
0,30	0	0,204	0	0,086
0,60	0	0,184	0	0,086
1,00	0	0,093	–	–

0,1–0,3 г/л в виде 6–10%-ного водного раствора ($pH = 1 \div 2$). После перемешивания в течение 10–30 мин полученную суспензию отстаивали, осветленную часть (80–90 % об.), содержащую тонкодисперсные и плохооседающие частицы декантировали, а часть сгущенного осадка (10–20 % об.) использовали для обработки свежих порций исходного урансодержащего раствора.

В ЦНИЛе были проведены опытные работы, где вместе с желатином использовали адсорбент – бентонитовую глину. Методика проведения эксперимента заключалась в следующем: в производственный концентрат с эмульгируемостью (36 %) вводили определенное количество технического желатина в виде водного 6%-ного раствора, приготовленного путем его растворения в горячей (50–60 °С) воде, подкисленной серной кислотой до $pH = 1 \div 2$. После этого пробы перемешивали в течение 10–15 мин для образования желатинового концентрата и последующего микрокапсулирования частиц поликремнекислоты. Затем в часть проб вводили адсорбент – бентонитовую глину в количестве 0,1 г/л и перемешивали полученную суспензию в течение 10 мин для агрегирования микрокапсул с частицами глины. Все пробы отстаивались, а осветленный раствор анализировали на содержание кремнекислоты и остаточную эмульгируемость. Данные лабораторных работ приведены в **табл. 3**.

Положительный опыт использования этих двух химреактивов позволил разработать новый коллоидно-химический метод микрокапсулирования. Сущность его заключается в микрокапсули-

ровании (процесс заключения мелких частиц вещества в тонкую оболочку пленкообразующего материала) полимерных форм кремнекислоты в желатиновую оболочку, т. е. образовании микрокапсул частиц поликремнекислоты как ядер, покрытых оболочкой с их последующим агрегированием (слипанием) в присутствии тонкодисперсных частиц адсорбента-коагулянта и выделением из раствора в осадок. Недостаток этого метода в том, что силы вязкости (трения) могут превосходить силы гравитации; это обуславливает неполноту выделения субмикрокапсул, в результате чего будет иметь место остаточная эмульгируемость растворов. Добавка технического желатина в товарные регенераты позволяет на 60–80 % очистить их от кремнекислоты, т. е. исключить образование устойчивых эмульсий при жидкостной экстракции.

Операции обработки урансодержащих растворов с помощью желатина в присутствии выделенного оборотного осадка могут проводиться многократно с высокой эффективностью. Введение в систему адсорбента, в частности бентонитовой глины, дает возможность в 3 раза сократить расход желатина для обеспечения практически полной противозумульсионной очистки растворов. Это дает возможность удешевить и упростить технологию обработки растворов.

Заключение

По результатам детальных лабораторных исследований разработан эффективный метод противозумульсионной очистки товарных урансодержащих растворов.

Библиографический список

1. Петухов О. Ф., Истомин В. П., Руднев С. В., Хасанов А. С. Уран. – Ташкент : Tugon zaminiyo, 2015.
2. Фазлуллин М. И. Сквжинное подземное выщелачивание металлов // Вестник российской академии естественных наук. 2013. Т. 13. № 5. С. 40–50.
3. Деметьев А. А., Бабкин А. С., Истомин А. Д., Носков М. Д., Кеслер А. Г., Чеголков А. А. Инновационная технология управления разработкой месторождений урана методом подземного сквжинного выщелачивания // Уран: геология, ресурсы, производство : тез. Третьего междунар. симпозиума. – М. : ФГУП «ВИМС», 2013. С. 43–44.
4. Рычков В. Н., Смирнов А. Л., Горцунова К. Р. Сорбция урана из растворов подземного выщелачивания сильноосновными анионитами // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 1. С. 35–38.
5. Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов : в 2 т. / под ред. М. И. Фазлуллина. – М. : ИД «Руда и Металлы», 2005. Т. 1 : Уран. – 407 с.
6. Аликулов Ш. Ш. Интенсификация технологических процессов подземного выщелачивания урана из слабопроницаемых руд // Известия вузов. Горный журнал. 2017. № 1. С. 117–121.
7. Quinn J. E., Wilkins D., Soldenhoff K. H. Solvent extraction of uranium from saline leach liquors using DEHPA/Alamine 336 mixed reagent // Hydrometallurgy. 2013. Vol. 134–135. P. 74–79.
8. Tan K., Li C., Liu J., Qu H., Xia L. et al. A novel method using a complex surfactant for in-situ leaching of low permeable sandstone uranium deposits // Hydrometallurgy. 2014. Vol. 150. P. 99–106.

9. Renard S., Sterpenich J., Pironon J., Chiquet P., Randi A. Geochemical effects of an oxycombustion stream containing SO₂ and O₂ on carbonate rocks in the context of CO₂ storage // *Chemical Geology*. 2014. Vol. 382. P. 140–152.
10. Bhargava S. K., Ram R., Pownceby M., Grocott S., Ring B. et al. A review of acid leaching of uraninite // *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 151. P. 10–24.

11. Li M., Huang C.-M., Zhang X.-W., Gao F.-Y., Wu X.-Y. et al. Extraction mechanism of depleted uranium exposure by dilute alkali pretreatment combined with acid leaching // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 180. P. 201–209.
12. Ритцеи Г. М., Эшбрук А. В. Эстракция: принципы и применение в металлургии. – М.: Металлургия, 1983. – 480 с. **ГЖ**

«GORNYI ZHURNAL», 2018, № 9, pp. 78–81
DOI: 10.17580/gzh.2018.09.12

Sources and elimination of emulsion origination in liquid extraction of uranium from chemical concentrates

Information about authors

I. A. Ivanova¹, Leading Production Engineer of the Uranium Geotechnology Facility of the Central Research Laboratory

O. P. Vasilenok¹, Head of the Central Research Laboratory, vasilyonok@ngmk.uz

B. T. Ruziev¹, Head of Uranium Geotechnology Facility of the Central Research Laboratory

¹ Navoi Mining and Metallurgical Combinat, Navoi, Uzbekistan

Abstract

The study is aimed at prevention of negative effect exerted by emulsion on uranium extraction. It is shown that considerable emulsification is caused in marketable solutions by the presence of polymeric species of silicic acid, first of all, and the objective is also set to select efficient agents to reduce the loss of valuable components and extractants.

The authors analyze the causes and conditions of origination of stable emulsions in marketable solutions, and show that successful desilicization is possible with flocculants, i.e. silicone compounds capable to influence ionic species of silicic acids toward polycondensation and sedimentation in acid solutions. The laboratory tests on selection of chemicals prove high efficiency of bentonite, magnesite and aluminium sulphate. For example, with the first of the listed agents, emulsification of solutions has decreased from 22 to 2%. The figures of the other two agents are similar. The pilot tests of bentonite confirm the laboratory data: at bentonite consumption of 3.5 g/l, residual emulsification of solutions makes 2.5% as against the initial level of 36% (overall reduction by 93%). Alongside the listed agents, it is recommended to use gelatins to avoid stable emulsification during liquid extraction of uranium.

Keywords: extraction, emulsion, extractant, marketable solution, silicic acid, aluminium silicate, quartz, low-polymeric silica acids, polymerization, kaolins, bentonite.

References

- Petukhov O. F., Istomin V. P., Rudnev S. V., Khasanov A. S. Uranium. Tashkent: Turon zamin-ziyo, 2015.
- Fazlullin M. I. Situ underground leaching of metals. *Vestnik Rossiiskoi akademii estestvennykh nauk*. 2013. No. 5. pp. 40–50.
- Dementev A. A., Babkin A. S., Istomin A. D., Noskov M. D., Kesler A. G., Cheglovok A. A. Innovation technology for mastering the uranium deposits mining by drillhole in situ leaching. *Uranium: geology, resources, production: theses of the Third International symposium*. Moscow: FGUP "VIMS", 2013. pp. 43–44.
- Rychkov V. N., Smirnov A. L., Gortsunova K. R. Sorption of uranium from underground leaching solutions with highly basic anion exchangers. *Radiochemistry*. 2014. Vol. 56, Iss. 1. pp. 38–42.
- Underground and heap leaching of uranium, gold and other metals: in two volumes. Ed.: M. I. Fazlullin. Moscow: "Ore and Metals" Publishing House, 2005. Vol. 1: Uranium. 407 p.
- Alikulov Sh. Sh. Intensification of engineering processes of uranium subsoil leaching out of ores low permeability. *Izvestiya vuzov. Gornyi zhurnal*. 2017. No. 1. pp. 117–121.
- Quinn J. E., Wilkins D., Soldenhoff K. H. Solvent extraction of uranium from saline leach liquors using DEHPA/Alamine 336 mixed reagent. *Hydrometallurgy*. 2013. Vol. 134–135. pp. 74–79.
- Tan K., Li C., Liu J., Qu H., Xia L. et al. A novel method using a complex surfactant for in-situ leaching of low permeable sandstone uranium deposits. *Hydrometallurgy*. 2014. Vol. 150. pp. 99–106.
- Renard S., Sterpenich J., Pironon J., Chiquet P., Randi A. Geochemical effects of an oxycombustion stream containing SO₂ and O₂ on carbonate rocks in the context of CO₂ storage. *Chemical Geology*. 2014. Vol. 382. pp. 140–152.
- Bhargava S. K., Ram R., Pownceby M., Grocott S., Ring B. et al. A review of acid leaching of uraninite. *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 151. pp. 10–24.
- Li M., Huang C.-M., Zhang X.-W., Gao F.-Y., Wu X.-Y. et al. Extraction mechanism of depleted uranium exposure by dilute alkali pretreatment combined with acid leaching. *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 180. pp. 201–209.
- Ritcey G. M., Ashbrook A. W. Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy. Translated from English. Moscow: Metallurgiya, 1983. 480 p.

