



Министерство образования и науки РФ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Национальный исследовательский
Томский политехнический университет

Курс профессиональной переподготовки

Технологии урановых добывающих и
перерабатывающих предприятий

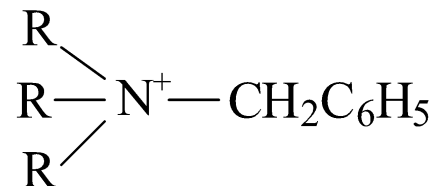
Выделение урана из растворов (пульп)

к.т.н., доцент кафедры ХТРЭ
Николай Степанович Тураев

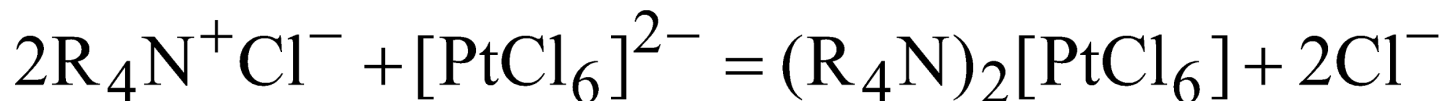
ЖИДКИЕ АНИОНИТЫ

Наибольшей основностью обладают соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) (рабочая область pH=0–12).

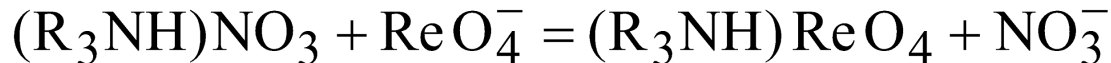
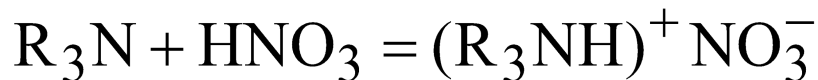
Часто используется хлорид триалкилбензиламмония (ТАБАХ) (с противоионом Cl⁻ где C=C₇-C₉):



Соли ЧАО экстрагируют анионы металлов по реакции межфазного ионного обмена:



В кислых средах могут работать соли первичных, вторичных и третичных аминов:



Сильное влияние на экстракцию оказывает разветвление в углеродной цепи алкильного радикала, которое вызывает стерические затруднения, экранируя атом азота. Так три-н-октиламин $(C_8H_{17})_3N$ экстрагирует молибден из слабокислого раствора с коэффициентом распределения $\alpha=200$, а три(2-этилгексил) – амин вследствие экранирования азота этильными группами только с $\alpha<1$.

Соли аминов и соли ЧАО имеют ограниченную растворимость в разбавителях. Для увеличения растворимости (следовательно, исключения выделения третьей фазы) в органическую фазу добавляют 5–15% спиртов с длинной прямой цепью или трибутилфосфат (ТБФ).

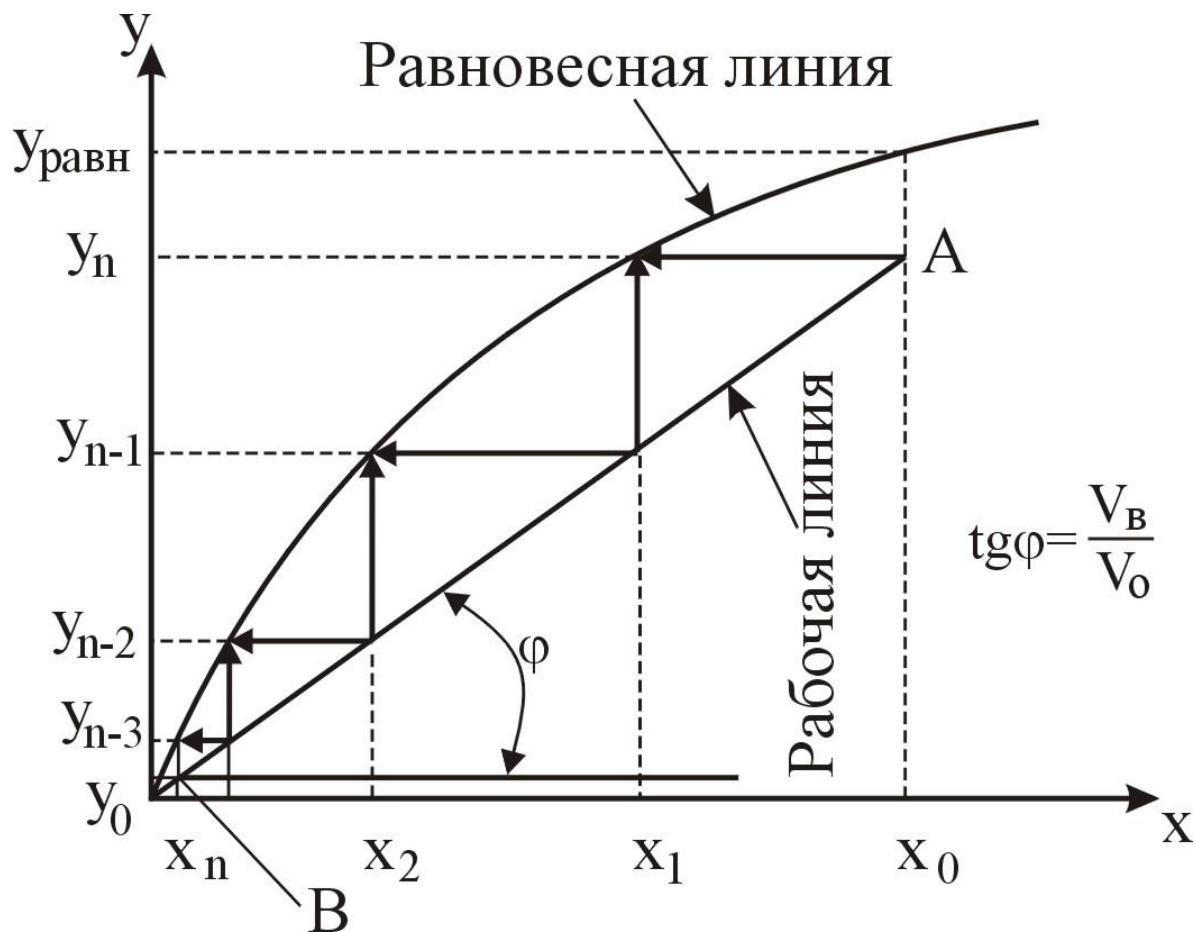
РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА РАВНОВЕСНЫХ СТУПЕНЕЙ ЭКСТРАКЦИИ

Количество вещества при однократном экстрагировании определяется величиной коэффициента распределения и соотношением объема фаз

$$\varepsilon = \frac{y \cdot V_{\text{орг}}}{y \cdot V_{\text{орг}} + x \cdot V_{\text{водн}}} = \frac{y/x}{\frac{y}{x} + \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}} = \frac{\alpha}{\alpha + \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}} = \frac{1}{1 + \frac{V_{\text{в}}}{\alpha \cdot V_{\text{о}}}}$$

Коэффициент распределения зависит от свойств обеих жидкостей и распределяемого вещества, концентрации экстрагента, типа разбавителя, концентрации распределяемого вещества, концентрации примесей, концентрации высаливателей, рН и др. Данные по экстракционному равновесию в большинстве случаев приходится получать экспериментально или искать в литературе экспериментальные данные, полученные при сходных условиях.

Зависимость между концентрациями распределяемого компонента в органической и водной фазах можно выразить графически в виде изотермы на диаграмме $y=f(x)$ (рис.). Здесь должны быть указаны постоянные значения всех других факторов.



Изотерма экстракции. Определение числа теоретических ступеней экстракции

Статика процессов экстракции обычно характеризуется количеством равновесных ступеней, необходимых для получения заданной эффективности разделения. Экстракционной ступенью принято называть каждый этап обработки жидкости, содержащей выделяемое вещество, новой порцией экстрагента. Ступень считается равновесной, если в результате экстракции устанавливается равновесное распределение вещества между водной и органической фазами.

Рассчитаем многократную экстракцию при подаче свежего экстрагента на каждую ступень.

Составим материальный баланс по урану для 1 ступени:

$$V_{\text{вод}} \cdot x_{\text{нач}} = V_{\text{орг}} \cdot y_1 + V_{\text{в}} \cdot x_1$$

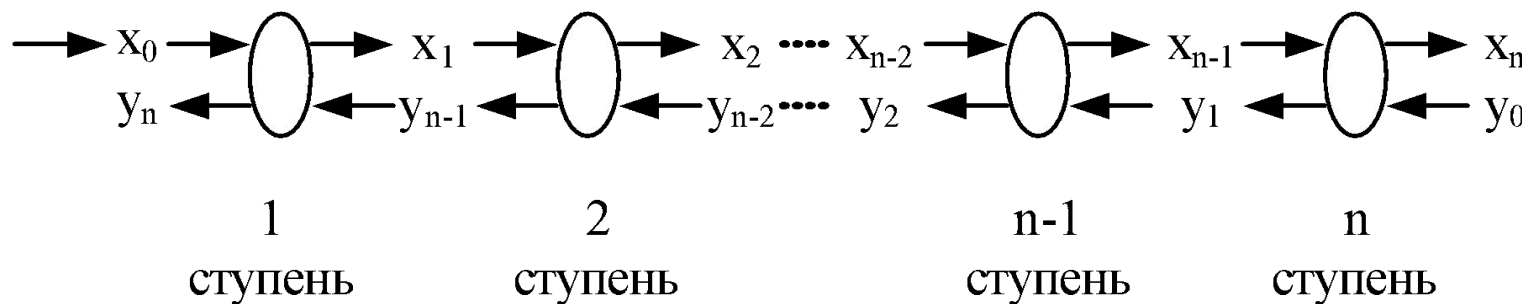
разделим обе части равенства на x_1

$$V_{\text{вод}} \cdot x_{\text{нач}} / x_1 = V_{\text{орг}} \cdot \alpha + V_{\text{в}}$$

отсюда

$$x_1 = x_{\text{нач}} \cdot \left(\frac{V_{\text{в}}}{V_{\text{в}} + V_{\text{о}} \cdot \alpha} \right) = x_{\text{нач}} \left(1 + \alpha \frac{V_{\text{о}}}{V_{\text{в}}} \right)^{-1}$$

Чаще используется противоточная многоступенчатая экстракция. Здесь для получения водного раствора заданного состава требуется большее количество ступеней экстракции, но используется меньший объем экстрагента, а потому концентрация извлекаемого металла в экстракте больше, поскольку на каждой ступени из водной фазы в органическую переходит меньшее количество извлекаемого вещества, так как водный раствор приходит в равновесие не со свежим экстрагентом, а с экстрагентом, пришедшим в равновесие с водным раствором того же вещества, но при меньшей его концентрации, то есть с частично насыщенным относительно данной концентрации на рассматриваемой ступени.



Расчет от ступени к ступени можно начинать и слева и справа.

Материальный баланс по урану для 1 ступени:

$$V_B \cdot x_0 + V_O \cdot y_{n-1} = V_B \cdot x_1 + V_O \cdot y_n$$

при этом $y_n = (0,8 - 0,9)u_{\text{равн}}$

Если на 1 ступени достигнуто равновесие, то $\alpha = \frac{y_n}{x_1}$ и $x_1 = \frac{y_n}{\alpha}$
тогда из этого уравнения мы можем определить y_{n-1} .

Материальный баланс 2 ступени:

$$V_B \cdot x_1 + V_O \cdot y_{n-2} = V_B \cdot x_2 + V_O \cdot y_{n-2}$$

$$x_2 = \frac{y_{n-1}}{\alpha} \text{ определяется } y_{n-2}.$$

Расчет продолжается до получения заданного значения $x_n = (1 - \varepsilon)x_0$, где ε – степень извлечения урана,

Если начинать расчет справа, то составляем материальный баланс по урану для n-ступени:

$$V_B \cdot x_{n-1} + V_O \cdot y_0 = V_B \cdot x_n + V_O \cdot y_1$$

учитывая $y_1 = x_n \cdot \alpha$

определяем x_{n-1} .

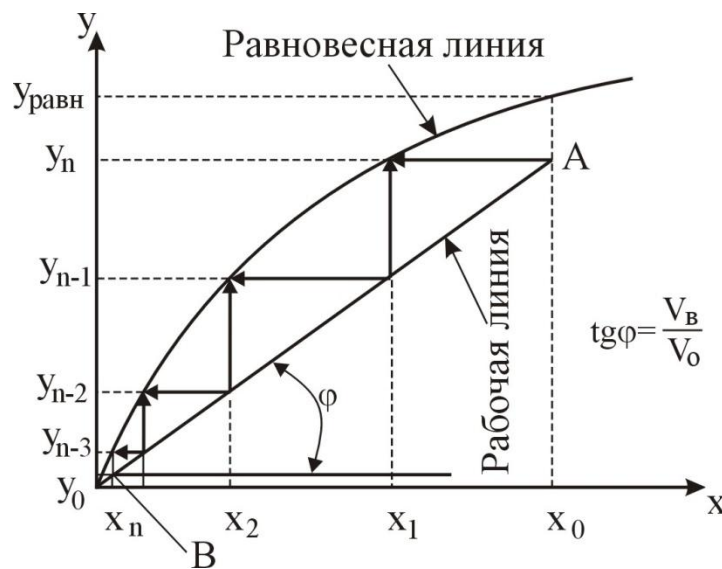
Материальный баланс (n-1)-ступени:

$$V_B \cdot x_{n-2} + V_O \cdot y_1 = V_B \cdot x_{n-1} + V_O \cdot y_2$$

$y = x_{n-1} \cdot \alpha$ определяем x_{n-2} .

Расчет продолжается до достижения x_0 .

Число равновесных ступеней можно определить на изотерме (рис. предыдущий слайд) графическим путем. Проводим из точки x_0 вертикаль до достижения равновесной линии. На этой линии ставим точку А, соответствующую $y_n = (0,8-0,9)y_{\text{равн}}$. Это одна точка рабочей линии экстракции. Вторая точка рабочей линии экстракции (В) находится на пересечении координат x_n и y_0 (концентрации урана в органической фазе после реэкстракции). Точка В должна обязательно находиться ниже равновесной линии.



Изотерма экстракции. Определение числа теоретических ступеней экстракции

Точки на прямой АВ удовлетворяют уравнению

$$y_n = y_0 + \frac{V_B}{V_0} (x_0 - x_n)$$

Следовательно, АВ является рабочей линией процесса экстракции, а $\operatorname{tg}\alpha$ определяет отношение объемов водной и органической фаз. Графическим построением треугольников между рабочей и равновесной линиями находим, что для уменьшения концентрации урана от x_0 до x_n требуется четыре теоретические ступени экстракции.

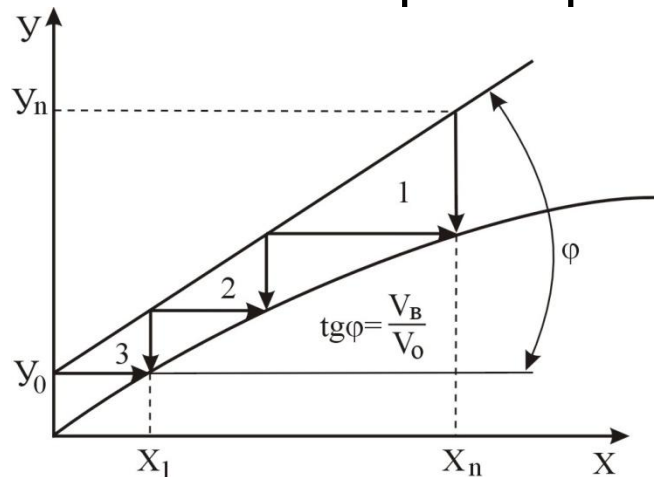
Количество смесительных и отстойных камер экстракционного каскада получается делением на КПД ступени

$$n_{\text{раб}} = \frac{n_{\text{теор}}}{\text{КПД}}$$

Коэффициент полезного действия ступени определяется кинетическими и гидродинамическими факторами и изменяется чаще всего от 0,6 до 0,9. Для колонных аппаратов рабочая высота определяется произведением высоты, эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС), на $n_{\text{теор}}$ или произведением высоты единицы переноса (ВЕП) на число единиц переноса ($n_{\text{пер}}$).

Чтобы увеличить концентрацию урана в экстракте, нужно использовать системы с большими значениями коэффициента распределения. Тогда мы будем иметь возможность увеличить наклон рабочей линии и увеличить отношение $V_{\text{вод}}/V_{\text{орг}}$.

А при реэкстракции выгоднее иметь системы с малыми значениями α . При реэкстракции рабочая линия будет проходить выше изотермы, тогда можно уменьшить наклон рабочей линии реэкстракции и уменьшить $V_{\text{вод}}/V_{\text{орг}}$, что способствует концентрированию урана и на этой стадии. Количество теоретических ступеней реэкстракции можно определить, графически на диаграмме по изотерме и рабочей линии.



Определение числа ступеней реэкстракции

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ

Скорость установления равновесного распределения вещества между водной и органической фазами определяется:

- скоростью массопередачи веществ внутри водной и органической фаз и через границу из раздела;
- скоростью химических реакций в каждой фазе или на межфазной границе.

При интенсивном перемешивании фаз массопередача проходит с высокой скоростью. Скорости химических реакций обычно достаточно высокие. Поэтому большей частью равновесие устанавливается в течение 3–5 минут, а при экстракции алкиламинами даже за 0,5–1 минуту.

Движущей силой экстракции является разность между текущими и равновесными концентрациями распределяемого вещества. Распределяемое вещество должно преодолеть диффузные сопротивления двух пленок пограничных слоев у поверхности раздела фаз и сопротивление проведению химических реакций.

Зеликман, Вольдман приводят следующее кинетическое уравнение

$$\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\tau} = a(1 - \bar{\varepsilon})$$

где $\bar{\varepsilon} = \frac{y}{y_{\text{равн}}}$ – степень достижения равновесного состояния,

$$a = F \cdot \frac{1 + \alpha}{\alpha} \cdot \frac{1}{\frac{\delta_R}{D_R} + \frac{\delta_E}{\alpha \cdot D_E} + \frac{1}{K_1}}$$

здесь F - поверхность раздела фаз, α - коэффициент распределения. В знаменателе последней дроби сумма диффузионных сопротивлений пограничных пленок в рафинате и экстракте и химического сопротивления протекания прямой реакции. (δ_R и δ_E – толщина пограничных пленок в рафинате и экстракте, D_R и D_E – коэффициенты молекулярной диффузии в рафинате и экстракте, K_1 – константа скорости прямой реакции).

При $a = \text{const}$ решение данного уравнения следующее:

$$\ln(1 - \bar{\varepsilon}) = -a\tau$$

Уравнение почти аналогично кинетическому уравнению пленочной кинетики для ионообменного процесса.

Лимитирующую стадию процесса можно определить, изучив влияние условий экстракции на величину коэффициента «а». Если основное значение имеют диффузионные сопротивления в водной или органической фазе, к увеличению «а» приводит более интенсивное перемешивание в соответствующей фазе; отсутствие влияния перемешивания и сильная зависимость

$$a \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha}$$

от температуры свидетельствует о протекании экстракции в кинетической области.

Но во всех случаях скорость процесса пропорциональна поверхности раздела фаз. Для увеличения поверхности раздела фаз прибегают к дроблению дисперсной фазы. Но здесь нельзя переборщить: чрезмерное дробление может дать выигрыш на первой стадии процесса – смешении, но одновременно может привести к увеличению времени отстоя из-за уменьшения скорости всплытия или оседания мелких капелек дисперсной фазы.

Необходимо определить оптимальный размер капель и оптимальную скорость вращения турбинных мешалок в смесителе-отстойнике. При оптимальных условиях время смешения и отстоя при использовании ФОС составляют 3–5 минут и 15–20 минут, а при использовании аминов – 0,5–1 минута и 3–5 минут. Видно, что производительность смесителей-отстойников, а также экстракторов колонного типа определяется, главным образом, продолжительностью разделения фаз.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭКСТРАКЦИИ

Наибольшей селективностью по отношению к урану обладают нейтральные экстрагенты. Чаще всего из них применяется трибутилфосфат (ТБФ). Он извлекает уран из азотнокислых сред. Но так как азотная кислота не используется при выщелачивании бедных руд из-за ее большой стоимости, то использовать ТБФ на данной стадии нельзя. Для извлечения урана из сернокислых растворов чаще всего используют кислые ФОС и алкиламины.

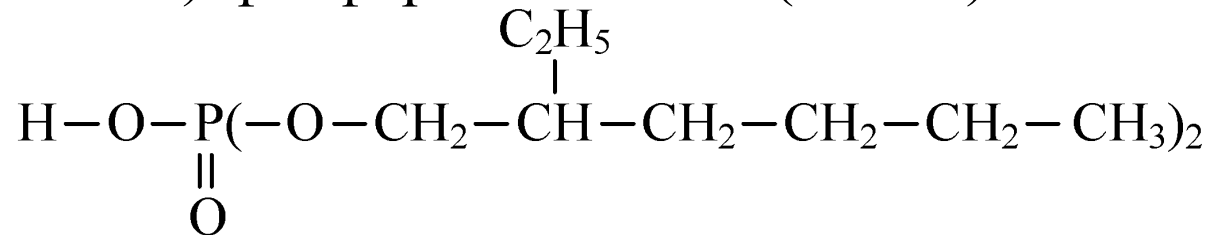
Кислые фосфорорганические соединения экстрагируют катион уранила по механизму катионного обмена на ионы водорода. Коэффициент распределения урана возрастает с увеличением числа атомов углерода в алкильном радикале (он изменяется в пределах 230–1420). В то же время коэффициент распределения большинства примесей гораздо меньше: ванадия 1,5–18, алюминия 0,04–1,6, двухвалентного железа 0,04–0,12.

Хорошо экстрагируется трехвалентное железо, поэтому перед экстракцией его лучше восстановить до двухвалентного состояния. Увеличение длины алкила уменьшает растворимость экстрагента в воде.

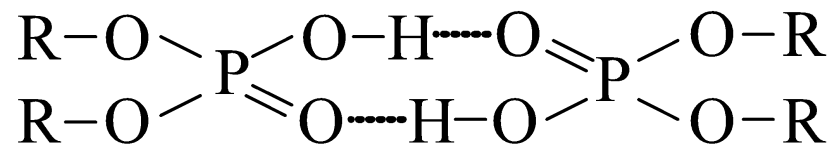
Первичные эфиры ортофосфорной кислоты, например додецилфосфат (ДДФК, $\text{H}_2\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{PO}_4$), используются реже диалкилфосфатов.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ДИАЛКИЛФОСФАТАМИ

Наибольшей известностью из них пользуется ди-(2Этилгексил)-фосфорная кислота (ЭГФК)

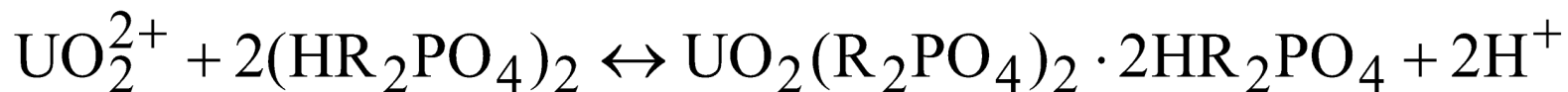


ЭГФК находится в органической фазе в димеризованной форме:

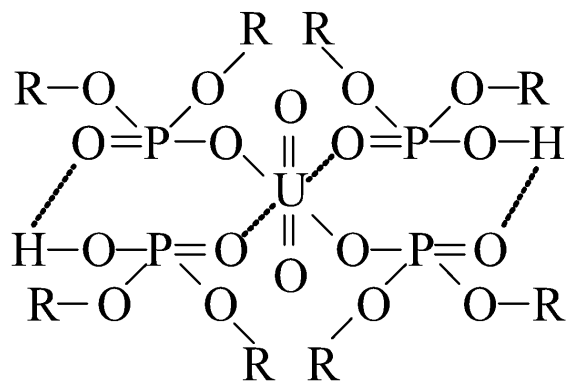


В слабокислой среде ЭГФК экстрагирует катионы по катионообменному механизму. Однако вследствие полярности фосфорильной группы возможно дополнительное присоединение молекул экстрагента кислородом фосфорильной группы к катиону до максимального координационного числа катиона (6 или 8).

Так, экстракция катиона уранила протекает по следующему уравнению:



Структурная формула образовавшегося соединения (хелата):



Реэкстракцию урана можно осуществить карбонатными растворами:



Реакция практически необратима вследствие большой константы устойчивости трикарбонатного комплексного аниона. В органической фазе образуются натриевые или аммониевые соли ЭГФК. Следует учитывать, что они склонны к образованию третьей жидкой фазы («бороды»), содержащей соль ЭГФК, воду и разбавитель.