

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РАСТВОРОВ КУЧНОГО И ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА

*И.В. Кузнецов, инженер 1-й категории, О.В. Чернышова, доцент,

*В.Ю. Кольцов, начальник отдела

кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К. А. Большакова

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»

e-mail: ivan7501966@mail.ru

Рассмотрены возможности замены реагентных методов реактивации растворов кучного (КВ) и подземного (ПВ) выщелачивания безреагентными и методом электрохимического окисления железа в реальных оборотных растворах КВ и ПВ. Показана экономическая эффективность предложенного метода.

The work is dedicated to reactivation of mother liquor of heap and sunken uranium leaching. A new method offers reactivation without using oxidizing additives. Electrochemical treatment presumes direct oxidation of Fe^{2+} ions, which the mother liquor contains. An advantage of the electrochemical method is that it's less expensive than using additives and much easier to use in cross-country conditions. The cost-efficiency of electrochemical treatment versus polianite additive method was shown.

Ключевые слова: уран, ПВ, КВ, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), железо, поляризационные кривые, электрохимическое окисление, пиролюзит, ЭХК-1012.

Key words: uranium, sunken leaching, heap leaching, redox potential, iron, polarization curve, electrochemical process, polianite, ECC-1012.

В Российской Федерации запланировано к 2020 г. увеличить долю атомной энергии в энергетическом балансе до 25%. Такие амбициозные цели ставят перед Росатомом сложнейшую технологическую задачу – увеличить ежегодное производство урана ядерной чистоты от трех тысяч тонн в 2006 г. до двадцати тысяч тонн к 2020 г. за счет ввода в эксплуатацию резервных и новых месторождений [1].

В настоящее время наиболее перспективными и экономически целесообразными методами добычи урана являются подземное выщелачивание (ПВ) и кучное выщелачивание (КВ). На рис. 1 представлена принципиальная схема подземного выщелачивания. Схема состоит из двух комплексов: перерабатывающего и добычного. Маточный раствор после корректировки подаётся по системе трубопроводов в добычный комплекс. Добычный комплекс – система закачных и откачных скважин, по которым выщелачивающий раствор подаётся под землю, где происходит выщелачивание урана. Таким образом, растворы подземного выщелачивания находятся в постоянном обороте.

Образующийся продуктивный раствор, содержащий выщелоченный уран, поднимается по откачным скважинам на поверхность и по системе трубопроводов подаётся в перерабатывающий комплекс, после которого так называемый «осветлённый» продуктивный раствор поступает в сорбционные колонны, где происходит сорбция урана. Полученный в ходе сорбции обеднённый маточный раствор направляется в узел приготовления растворов, где происходит его корректировка (содержание кислоты, ОВП) [2–4].

Аналогичная методика используется и при

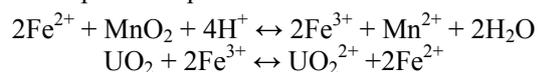
кучном выщелачивании.

Главнейшим урановым минералом является настуран. В его хорошо сохранившихся разновидностях уран находится преимущественно в виде урана(IV). Растворение соединений урана(IV) затруднительно. Для интенсификации процесса перевода урана в раствор выщелачивания важную роль играют добавки в него окислителей, являющихся носителями и передатчиками кислорода (например, азотная кислота, хлораты калия или натрия, пиролюзит и др.), приводящие к повышению окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) рабочих растворов.

Окислителем для урана при ПВ и КВ служит $Fe(III)$, а задача пиролюзита сводится к регенерации – окислению $Fe(II)$, находящегося в растворе выщелачивания при растворении сопутствующих железосодержащих минералов, в $Fe(III)$. Остается только создать необходимую концентрацию его в растворе.

По такому же механизму действуют и другие окислители [3, 4].

Таким образом, при использовании в качестве окислителя пиролюзита взаимодействие выщелачивающих растворов с урансодержащими минералами протекает по схеме:



Помимо реагентных методов интенсификации процесса перевода урана в раствор, возможна реализация безреагентного электрохимического метода. Для процессов ПВ и КВ такой подход представляется оптимальным, поскольку они реализуются в недоступных местах и подвоз реагентов затруднен.

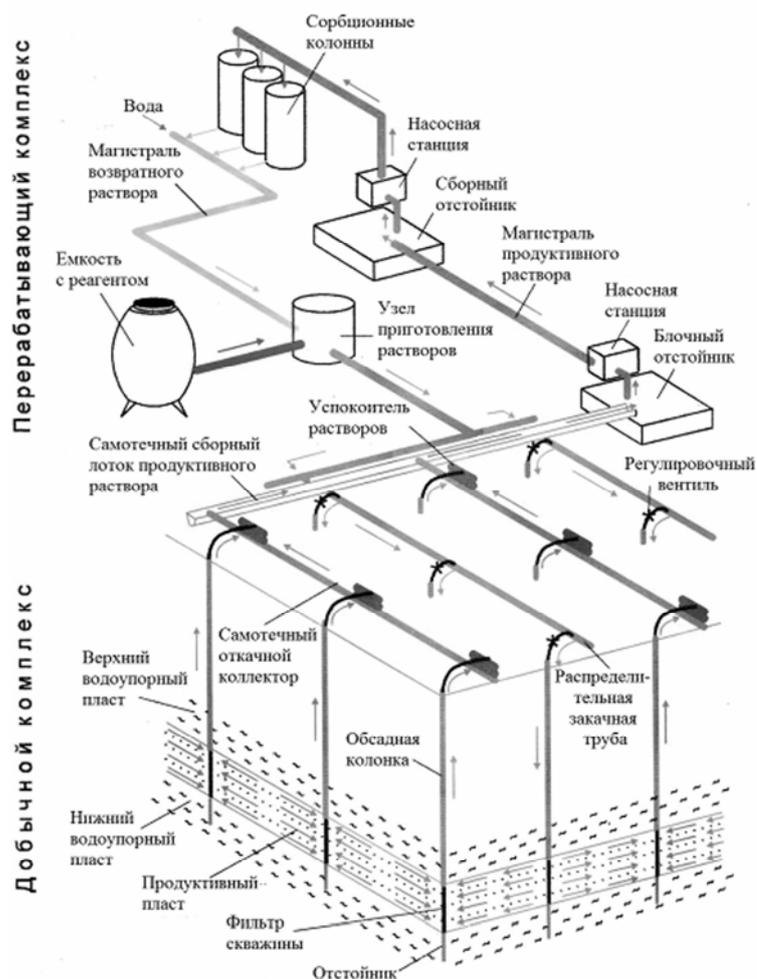


Рис. 1. Схема подземного выщелачивания.

Целью работы явилось выявление возможности электрохимического окисления $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$ в сернокислых растворах подземного и кучного выщелачивания урана.

Эксперименты проводили на опытной установке, схема которой представлена на рис. 2. Электролизер состоит из анодной (1) и катодной (2) камер, разделённых между собой анионообменной мембраной МА-40 (3), предназначенной для предотвращения процесса диффузии катионов в катодную область. В катодную камеру помещали молибденовый катод (4), в анодную – анод (в ходе экспериментов использовали различные типы анодов, описанные ниже). В анодную камеру помещали также хлоридсеребряный электрод сравнения (6), подключенный к электрохимическому комплексу «ЭХК-1012», предназначенному для проведения исследований (снятие поляризационных и деполяризационных кривых) и технологических процессов.

Анализ растворов на железо проводили по методикам, описанным в [5, 6]: общее содержание железа находили комплексонометрическим титрованием с сульфосалициловой кислотой, содержание $Fe(III)$ определяли фотометрическим способом в присутствии пероксида водорода и трилона Б.

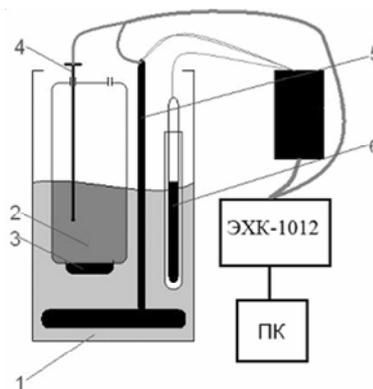
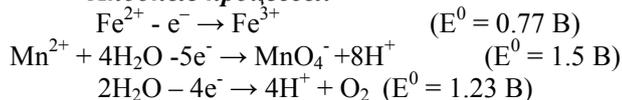


Рис 2. Схема экспериментальной установки:
1 – анодная камера, 2 – катодная камера, 3 – мембрана, 4 – катод, 5 – анод, 6 – электрод сравнения.

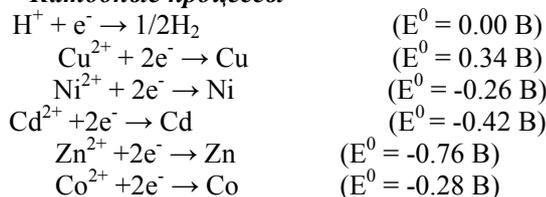
В табл. 1 представлен состав исходного маточного раствора, полученного после сорбции урана из растворов кучного выщелачивания руд месторождения «Горное» (далее – исходный раствор).

Судя по составу исходного раствора, в нем возможно протекание следующих электрохимических процессов [7]:

Анодные процессы:



Катодные процессы



На начальном этапе представлялось необходимым определить реальный потенциал исходного раствора, поэтому мы снимали поляризационную (рис. 3, кривая 1) и деполяризационную кривые (рис. 4, кривая 1). Для идентификации протекающих в системе электрохимических процессов использовали кривую деполяризации: точки экстремумов деполяризационной кривой проецировали на поляризационную кривую, выделяли на поляризационной кривой участки, соответствующие различным электрохимическим реакциям, и определяли значение потенциала интересующей электрохимической реакции.

Таблица 1. Состав исходного раствора.

Элемент	U	Sb	V	Al	Cd	Ti	Fe	Ni	Ca	Mg
С, мг/л	4.0	1.8	1.0	3500	0.16	3.0	401	2.1	720	110
Элемент	Cr	Cu	Pb	Bi	Zn	Co	Mn	Mo	Si	
С, мг/л	0.7	0.5	4.2	2.1	3.8	0.9	121	0.3	173	

Как следует из рис. 4 (кривая 1), на деполяризационной кривой не наблюдается четкой дифференциации участков, соответствующих протеканию различных процессов. По всей вероятности, это обусловлено малой концентрацией Fe(II) и высоким солевым фоном раствора.

Поэтому готовили три раствора с концентрациями Fe(II), равными 1, 2, 3 г/л, полученных введением в исходный раствор соответствующей навески соли FeSO₄·7H₂O. Как видно из рис. 4, на деполяризационной

кривой, соответствующей раствору с добавочной концентрацией Fe(II), равной 3 г/л, имеются три четко выраженных участка: 1.39 – 1.51 В; 1.51 – 1.80 В и 1.80 – 1.93 В. С целью идентификации указанных областей мы провели электролиз на исходном растворе при потенциалах, соответствующих каждому из участков. В ходе электролиза установлено, что первый участок отвечает процессу окисления железа, второй – выделению кислорода, а третий участок – процессу окисления марганца.

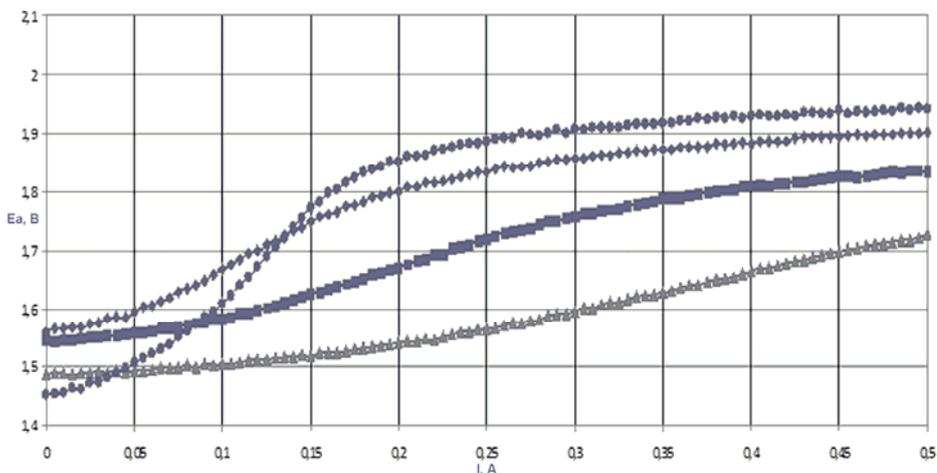


Рис. 3. Поляризационные кривые: 1 – ◆ исходный раствор, 2 – ■ исходный раствор +1 г/л Fe(II), 3 – ▲ исходный раствор + 2 г/л Fe(II), 4 – ● исходный раствор + 3 г/л Fe(II).

Чтобы выявить возможность полного окисления Fe(II) в растворе, провели электролиз в условиях, соответствующих реакции выделения кислорода. В ходе процесса каждые 15 мин отбирали пробу для измерения концентрации ионов железа(II). Результаты исследования показали, что после проведения электролиза Fe(II) в растворе не обнаруживается, тогда как концентрация Fe(II) в исходном растворе составляла 0.89 г/л. Это указывает на практически полный переход Fe(II) в Fe(III), выход по току – порядка 20%. Низкий выход по

току обусловлен, по-видимому, тем, что процесс окисления Fe(II) ограничен диффузионными и побочными электрохимическими процессами, протекающими на аноде.

Проведение электрохимических процессов возможно при контроле либо плотности тока, либо потенциала. Следующие эксперименты были посвящены поиску оптимальных параметров, результаты представлены в табл. 2.

Основным показателем эффективности процесса является выход по току. Как видно из данной таблицы, максимальное значение достиг-

нуто при удержании потенциала 1.41 В и составляет порядка 72%, что значительно выше, чем при удержании постоянной плотности тока.

Поэтому можно утверждать, что проведение процесса при поддержании постоянного потенциала более эффективно.

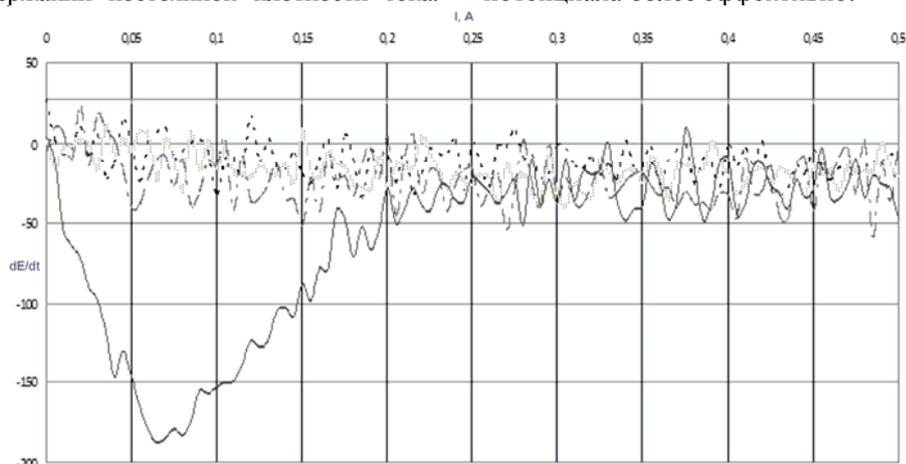


Рис. 4. Деполяризационные кривые: 1 – - - - исходный раствор, 2 – *-*-*-* исходный раствор +1 г/л Fe(II), 3 – — — — исходный раствор +2 г/л Fe(II), 4 – ————— исходный раствор + 3 г/л Fe(II).

Таблица 2. Зависимость выхода по току от способа проведения процесса.

Контролируемый параметр	Концентрация (г/л)		Выход по току, %
	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
E = 1.41 В	0.92	0.5	72.1
E = 1.2 В	0.78	0.66	60.9
E = 1.1 В	0.74	0.71	53.4
E = 1.0 В	0.73	0.72	46.4
i = 0.0147 А/см ²	1.44	0	20.6
i = 0.0063 А/см ²	1.31	0.13	20.4
i = 0.0042 А/см ²	0.87	0.41	18.6
i = 0.0021 А/см ²	0.68	0.68	15.2

Материал анода в значительной степени влияет на протекание электрохимических процессов. Поэтому была проведена серия экспериментов с использованием различных типов анодов. Использовали графит (ТУ 48-12-56-89), графитовый войлок (ТУ 1915-002011250473-97), чистый свинец и свинец с добавлением 1% серебра.

Эксперименты проводили в оптимальных условиях, которые были определены в предыдущих опытах. В ходе этих опытов, так же как и

ранее, снимали поляризационные кривые и определяли концентрацию Fe(II) и Fe(III). В табл. 3 приведены результаты экспериментов с разными анодами. Как видно, наиболее высокий выход по току – порядка 80% достигается при удержании постоянного потенциала, с использованием графитового войлока. Такие результаты можно объяснить тем, что реакция окисления железа протекает на границе раздела фаз, т.е. на поверхности электрода, войлок эффективен за счет своей развитой поверхности.

Таблица 3. Зависимость выхода по току от материала анода.

Параметры процесса	Концентрация (г/л)		Выход по току, %
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	
Графит (ТУ 48-12-56-89), i = const	0.73	0.67	20.2
Графит (ТУ 48-12-56-89), E = const	0.75	0.73	72.1
Свинец (чистый), i = const	0.55	0.78	13.7
Свинец (чистый), E = const	0.76	0.57	50.7
Свинец (1% серебра), i = const	0.64	0.67	14.1
Свинец (1% серебра), E = const	1.73	0.60	51.2
Графитовый войлок (ТУ 1915-002011250473-97), i = const	1.64	0.68	35.1
Графит войлок (ТУ 1915-002011250473-97), E = const	1.60	0.72	80.3

Как упоминалось ранее, лимитирующей стадией процесса электролиза является диффузия ионов в растворе. Существуют различные способы увеличения диффузии. Наиболее эффективные это – введение перемешивания и использование проточного электролиза. Поэтому оптимальная конструкция электролизера позволяет в значительной степени повысить выход по току.

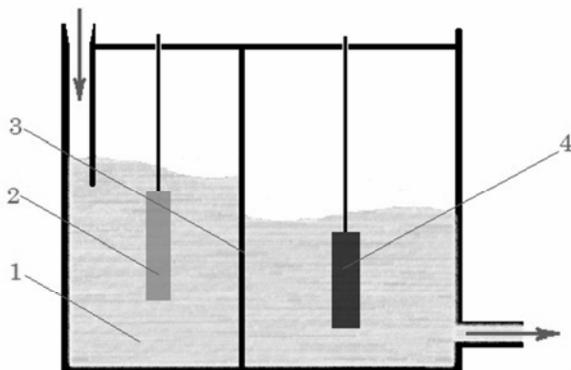


Рис. 5. Схема проточного электролизера:
1 – электролит, 2 – катод, 3 – диафрагма, 4 – анод.

Предлагаемый для реализации электрохимического окисления железа в реальных оборотных растворах КВ и ПВ проточный электролизер (рис. 5) состоит из двух камер, разделённых между собой диафрагмой. Материал диафрагмы может быть различным, например, воз-

можно использование тканей на основе поливинилхлорида [4, 8]. Исключение диффузии Fe(III) в катодную область достигается путем удержания различных уровней растворов в анодной и катодной камерах.

На основании проведённых исследований выполнен оценочный расчет экономической эффективности электрохимического окисления в сравнении с применением пиролюзита, который показал почти двукратную экономию средств при использовании предложенного в статье метода.

В ходе проделанной работы сделаны следующие выводы:

1. Выявлена возможность электрохимического окисления Fe(II) → Fe(III) в сернокислотных растворах подземного и кучного выщелачивания урана.

2. Изучен процесс электрохимического окисления Fe(II) → Fe(III) при контроле различных параметров: плотности тока и потенциала. Показано, что максимальный выход по току 72.1% достигается путем проведения электрохимического процесса при контролируемом потенциале 1.41 В.

3. Подобран оптимальный материал для анода: графитовый войлок (ТУ 1915–002011250473–97), выход по току при удержании постоянного потенциала, равного 1.41 В, составил 80.3%.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Куприянов А.В. Информационная поддержка оснащения химико-технологическим оборудованием научных проектов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2006. 20 с.
2. Лунев Л.И. Шахтные системы разработки месторождений урана подземным выщелачиванием / Под общ. ред. Н.И. Чеснокова. – М.: Энергоиздат, 1982. 126 с.
3. Добыча урана методом подземного выщелачивания / Под ред. В.А. Мамилова. – М.: Атомиздат, 1980. 248 с.
4. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнейерсон Я.М. Никель. Т. 3. – М.: ООО «Наука и технологии», 2003. 608 с.
5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. 360 с.
6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. 502 с.
7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия для вузов. – М.: Химия, 2001. 624 с.
8. Левин А.И. Электрохимия цветных металлов. – М.: Металлургия, 1982. 256с.