

УДК 54.058, 546.791

## Извлечение урана из минерализованных вод озера Шаазгай нуур (Монголия)

Ю. В. ОСТРОВСКИЙ<sup>1</sup>, Г. М. ЗАБОРЦЕВ<sup>1</sup>, Н. З. ЛЯХОВ<sup>2</sup>, В. П. ИСУПОВ<sup>2</sup><sup>1</sup>НФ ОАО ГСПИ–Новосибирский ВНИПИЭТ,  
ул. Б. Хмельницкого, 2, Новосибирск 630075 (Россия)

E-mail: ost@vni Piet-nsk.ru

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: isupov@solid.nsc.ru

(Поступила 10.04.12)

### Аннотация

Исследованы процессы извлечения урана из минерализованной воды озера Шаазгай нуур с использованием метода гальванохимии и ионного обмена на анионитах. Применение гальванохимического метода с использованием в качестве гальванопары смеси стальной стружки и угля позволяет практически полностью извлекать уран из минерализованных вод с содержанием урана около 1 мг/л. Показана возможность количественного извлечения урана из минерализованных вод с использованием анионитов АМ-П, Purolite А-400 и Purolite А-560, как в статическом, так и в динамическом режимах.

**Ключевые слова:** природная минерализованная вода, уран, гальванохимическая обработка, сорбция, аниониты

### ВВЕДЕНИЕ

Озера Северо-Западной Монголии содового типа, расположенные на территории урановорудных районов, содержат повышенные концентрации урана (до 1–3 мг/л) и представляют интерес как перспективный нетрадиционный источник урана [1]. Однако использование этого типа уранового сырья требует разработки методов извлечения урана из озерных вод. Известен ряд способов извлечения урана из природных и технологических растворов щелочного типа, в частности сорбция на гидроксо соединениях железа [2], образующихся при гальванохимическом методе, и сорбция на анионитах [3, 4].

Суть гальванохимического метода заключается в том, что при контакте двух различных проводящих материалов в жидкой элект-

тропроводной среде за счет разности электродных потенциалов создается гальванический элемент (гальванопара). При использовании гальванонасадки “сталь – кокс” (уголь, графит) образуется множество гальванопар железо – углерод. Железо поляризуется анодно и переходит в раствор, а кислород восстанавливается на катоде (углерод) до гидроксильных ионов без наложения тока от внешнего источника. Образующиеся при взаимодействии катионов железа и гидроксид-ионов соединения железа сорбируют уран из растворов. Сорбция на соединениях железа привлекательна относительно низкой стоимостью используемых реагентов и возможностью использовать отходы производства (металлическую стружку и др.).

В окислительной среде в карбонатных растворах уран находится в форме достаточно

прочных карбонатных комплексов уранил-иона  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{2-}$ , который может быть извлечен из растворов с помощью анионитов. Ионообменный процесс извлечения урана из жидких сред достаточно хорошо проработан с технологической и аппаратурной точки зрения [5].

Цель настоящей работы – исследование возможности применения двух вариантов сорбционного метода для извлечения урана из озерных вод: сорбции на гидроксоосоединениях железа, образующихся при гальванохимическом методе, и сорбции на анионитах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали природную воду оз. Шаазгай нуур и модельные минерализованные воды (ординарный и концентрированный растворы). Природная вода озера имела следующий состав, мг/л: Li 0.87, Na 4170, Ca 8.0, Mg 14.6, Cl 4510,  $\text{HCO}_3^-$  2190,  $\text{CO}_3^{2-}$  570,  $\text{SO}_4^{2-}$  630, Si 4.3, B 10, Br 12, U-238 0.8–0.9; общая минерализация составляла 12 г/л. Ординарный раствор готовили растворением расчетного количества реактивов в дистиллированной воде. Концентрированный раствор получен при десятикратном упаривании исходного (ординарного) раствора.

Примеси урана моделировали введением расчетного количества карбоната уранил-аммония ( $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ). Концентрацию урана изменяли в диапазоне 1–30 мг/л.

Для экспериментов по гальванохимической очистке природной минерализованной воды использовали лабораторную установку с вертикальным виброгальванокоагулятором [6]. Для предотвращения гидролиза урансодержащих растворов их предварительно подкисляли. Обработку растворов проводили при температуре 18–20 °С в поле гальванопары Fe (марка стали Ст 3) – С (кокс) (размер частиц 5–10 мм, массовое соотношение сталь/кокс ~ (3–4) : 1).

Содержание урана определяли по методике фотометрического анализа с помощью арсеназо III [7]. Контрольные анализы выполняли на спектрофотометре DR/2010 (НАСН, США). Степень извлечения урана ( $\alpha$ , %) рассчитывали по формуле

$$\alpha = [(C_0 - C_k)/C_0] \cdot 100$$

где  $C_0$  – исходная концентрация урана, мг/л;  $C_k$  – концентрация урана после его извлечения, мг/л.

Состав осадка гальваношлама, образовавшегося при извлечении урана из природной минерализованной воды, исследовали на дифрактометре Bruker D8 Advance в интервале углов  $2\theta = 5\text{--}70^\circ$  с медным анодом и  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением.

Для проведения экспериментов по сорбции урана в статическом режиме на ионитах АМ-П, Purolite А-400, Purolite А-560 использовали аппарат для встряхивания модели АВУ-6С. Порцию предварительно подготовленного сорбента помещали в колбу с исследуемым раствором при определенном соотношении Т : Ж. Растворы перемешивали в течение 12 ч, затем твердую и жидкую фазу разделяли. Жидкую фазу анализировали на содержание урана. Для определения статической обменной емкости (СОЕ) использовали растворы на основе природной минерализованной воды, в которую дополнительно вводили уран в форме  $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

По результатам анализа рассчитывали коэффициент распределения урана  $K_d$  (в  $\text{см}^3/\text{г}$ ) и величину СОЕ (в мг/г) по формулам

$$K_d = \frac{(C_0 - C_t)V}{C_t m}$$

$$\text{СОЕ} = (C_0 - C_t)V/m$$

где  $C_t$  – концентрация урана в момент времени  $t$ , мг/л;  $V$  – объем раствора,  $\text{см}^3$ ;  $m$  – масса сорбента, г.

Результаты сорбции урана в статических условиях анализировали с использованием логарифмированного уравнения Фрейндлиха [8]:  $\lg a_e = \lg K + (1/n)\lg C_e$

где  $a_e$  – равновесная адсорбция уранил-иона на ионите, моль/г;  $C_e$  – равновесная концентрация уранил-иона, моль/л;  $1/n$ ,  $K$  – константы Фрейндлиха.

Опыты по десорбции урана проводили при перемешивании раствора 1 М NaOH или NaCl и навески сорбента с известной исходной массой урана в течение 24 ч при комнатной температуре. Затем твердую и жидкую фазу разделяли и определяли концентрацию урана в десорбате.

Эксперименты по изучению кинетики сорбции урана в статическом режиме проводили с использованием урансодержащей природ-

ной минерализованной воды на анионитах АМ-П, Purolite А-400 и Purolite А-560 при комнатной температуре ( $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Порцию предварительно подготовленного воздушно-сухого анионита (1.0 г) помещали в колбу с 500 мл раствора. Затем через определенные промежутки времени проводили отбор и анализ проб растворов. Степень обмена рассчитывали по формуле

$$F = (C_0 - C_t)/(C_0 - C_{\infty})$$

где  $C_{\infty}$  – массовая доля урана в равновесном растворе, мг/л.

Эксперименты по динамической сорбции урана осуществляли с использованием анионита Purolite А-560. Исследования проводили в стеклянной колонке с внутренним сечением  $1.15\text{ см}^2$ , высота слоя 3.3 см; объем насадки ионита 3 мл (2.2 г). Анионит предварительно обрабатывали 200 мл раствора 1 М NaCl, а затем промывали 100 мл дистиллированной воды при линейной скорости 3–4 м/ч. Ионный обмен изучали динамическим методом с контролем концентрации урана на выходе из ионообменника. Расход природной минерализованной воды через колонку составлял 0.5 л/ч, линейная скорость раствора 4.3 м/ч, рН 9.68, температура  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Отбор проб на уран производился через каждые 0.5 л.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Извлечение урана гальванохимическим методом

В ходе экспериментов по гальванохимической очистке поддерживали следующие параметры. Для ординарного раствора: реакцию исходного раствора доводили до рН 3.0, расход воды  $Q_{p-ра} = 2.0\text{--}3.0\text{ л/ч}$ , расход воздуха  $Q_{в} = 2.0\text{ л/мин}$ . Для концентрированного раствора: реакция среды исходного раствора рН 3.3,  $Q_{p-ра} = 2.0\text{--}3.0\text{ л/ч}$ ,  $Q_{в} = 2.0\text{ л/мин}$ . Частота вибрации гальванонасадки составляла 40 Гц. При гальванохимической обработке ординарного раствора кислотность его изменилась с рН 3.0 до рН 6.79, а кислотность концентрированного раствора – с рН 3.3 до рН 7.34. Полученные растворы подщелачивали добавлением  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  до рН 7.3–11.0, отделяли осадок гальваношлама. Результаты обработки растворов представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Гальванохимическая обработка модельных растворов

Ординарный раствор				Концентрированный раствор			
рН	$C_0$	$C_{к}$	$\alpha, \%$	рН	$C_0$	$C_{к}$	$\alpha, \%$
7.2	1.25	1.17	64	7.34	11.0	1.00	90.9
8.2	1.25	1.125	10.0	8.2	11.0	1.00	90.9
9.0	1.25	0.625	50.0	9.1	11.0	0.50	95.5
9.6	1.25	0.485	61.2	9.5	11.0	0.01	99.9
10.4	1.25	0.37	70.4	10.0	11.0	0	100.0
11.0	1.25	0	100.0	11.0	11.0	0	100.0

Видно, что повышение рН раствора приводит к увеличению степени извлечения урана из раствора. При высоких значениях рН раствора уран извлекается практически полностью.

В ходе экспериментов по гальванохимической обработке реальной природной минерализованной воды параметры процесса были следующими: рН<sub>исх</sub> 3.71,  $Q_{p-ра} = 2.0\text{--}3.0\text{ л/ч}$ ,  $Q_{в} = 2.0\text{ л/мин}$ , частота вибрации гальванонасадки 30 Гц. При гальванохимической обработке реальной природной минерализованной воды величина рН изменялась от рН 3.71 до рН 6.16. Полученные растворы подщелачивали добавлением  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  до рН 9.0–11.0. Установлено, что при рН 6.16–11.04 и  $C_0 = 0.83\text{ мг/л}$  степень извлечения урана достигает 100 %. Таким образом, при сопоставимых условиях эксперимента при обработке реальной природной минерализованной воды наблюдаются более высокие степени извлечения урана по сравнению с модельными растворами. Для объяснения различий между реальной природной водой и модельными растворами требуется дополнительное исследование.

Образующийся осадок гальваношлама, по данным РФА, является многофазным: в его составе присутствует лепидокрокит ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), гетит ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) и магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Осадок содержит до 30–50 г/т урана и может быть отправлен на переработку с целью извлечения урана. Эффективным реагентом для выщелачивания урана из гальваношлама служит насыщенный раствор карбоната аммония, обеспечивающий степень выщелачивания урана до 98 % при незначительном содержании в растворе примеси железа [9].

ТАБЛИЦА 2

Сорбция урана из природной минерализованной воды на анионитах с корректировкой содержания урана

Параметры	Исходное содержание урана $C_0$ , мг/л				
	5.0	10.0	18.0	23.0	30.0
	<i>АМ-П</i>				
$C_R$ , мг/л	0.375	1.25	3.5	4.5	7.0
$K_d$ , см <sup>3</sup> /г	6166	3500	2071	2055	1642
СОЕ, мг/г	2.31	4.375	7.25	9.25	11.5
	<i>Purolite A-400</i>				
$C_R$ , мг/л	0.62	1.25	3.0	4.37	6.5
$K_d$ , см <sup>3</sup> /г	3532	3500	2500	2131	1807
СОЕ, мг/г	2.19	4.375	7.5	9.315	11.75
	<i>Purolite A-560</i>				
$C_R$ , мг/л	0.375	1.37	2.25	3.25	4.5
$K_d$ , см <sup>3</sup> /г	6166	3149	3500	3041	2833
СОЕ, мг/г	2.31	4.315	7.875	9.875	12.75

#### Извлечение урана с использованием анионитов

**Сорбция – десорбция урана в статическом режиме.** Результаты сорбции урана из растворов с различным содержанием урана, приготовленных на основе природной минерализованной воды, на анионитах АМ-П, Purolite A-400 и Purolite A-560 при 20 °С и рН 9.68 (Г : Ж = 1 : 500) в статических условиях, а также расчеты величин  $K_d$  и СОЕ представлены в табл. 2. Экспериментальные данные удовлетворительно описываются моделью изотермы Фрейндлиха, а константы

ТАБЛИЦА 3

Показатели сорбции урана из природной минерализованной воды на анионитах (по уравнению Фрейндлиха)

Иониты	$K$	$1/n$
АМ-П	0.0195	0.547
Purolite A-400	0.10	0.699
Purolite A-560	0.125	0.699

Фрейндлиха ( $K$  и  $1/n$ ) приведены в табл. 3. Полученные при сорбционных экспериментах образцы анионитов, насыщенные ураном, использованы для определения возможности десорбции урана в статических условиях. Условия десорбции урана и полученные результаты представлены в табл. 4. Видно, что двухступенчатая регенерация из анионитов АМ-П, Purolite A-400 и Purolite A-560 обеспечивает десорбцию урана в пределах 70–86 %. Полученные на первой ступени десорбции концентрации урана 42–60 мг/л сопоставимы с данными, полученными при добыче урана методом подземного выщелачивания.

**Кинетика сорбции урана в статическом режиме.** Результаты экспериментов по кинетике сорбции урана на анионитах в статическом режиме и расчет зависимости степени обмена урана от времени приведены на рис. 1 и 2. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что периоды полуобмена ( $\tau_{1/2}$ ) для различных анионитов сопоставимы и составляют для АМ-П 36 ч, для Purolite A-400 – 40 ч, для Purolite A-560 – 35 ч. Таким образом, минимальное время полуобмена

ТАБЛИЦА 4

Десорбция урана из анионитов в статических условиях. Масса смолы 1.0 г, объем регенерирующего раствора 100 мл

Аниониты	Уловлено, мг	Остаток, мг*	Регенерирующий раствор	$C_R$ , мг/л**	Десорбировано урана, мг	Степень десорбции, %	
						ступени	общая
			<i>I ступень</i>				
АМ-П	6.2675	–	1 М NaOH	42.25	4.225	67.4	–
Purolite A-400	7.026	–	1 М NaCl	60.0	6.0	85.4	–
Purolite A-560	7.4255	–	1 М NaCl	52.0	5.2	70.0	–
			<i>II ступень</i>				
АМ-П	–	2.0425	1 М NaOH	1.37	0.137	6.7	69.6
Purolite A-400	–	1.026	1 М NaCl	0.75	0.075	7.3	86.5
Purolite A-560	–	2.2255	1 М NaCl	1.0	0.1	4.5	71.4

\* После I ступени сорбции.

\*\*  $C_R$  – концентрация урана в десорбате.

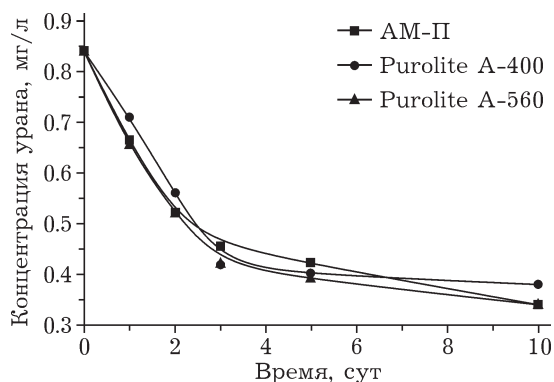


Рис. 1. Кинетика сорбции урана из урансодержащей природной минерализованной воды на анионитах.

наблюдается для анионита Purolite A-560, который использовали для экспериментов по сорбции урана в динамическом режиме.

**Динамика сорбции – десорбции урана на анионите Purolite A-560.** Выходная кривая изменения концентрации урана от объема пропущенного раствора приведена на рис. 3. На основе полученных данных рассчитаны динамические обменные емкости (ДОЕ), которые характеризуют максимальную массу ионов, удерживаемую 1 г ионита в данном режиме пропускания природной минерализованной воды для анионита Purolite A-560. При pH 9.68 и исходном содержании урана 1.625 мг его содержание в очищенном растворе составило 0.625 мг. Таким образом, данным анионитом уловлено 1 мг урана (61.5%), а величина ДОЕ до проскака составила 0.148 мг/г анионита.

После подачи в колонку 2.5 л (833.5 колонных объемов) урансодержащей природной минерализованной воды проведена десорб-

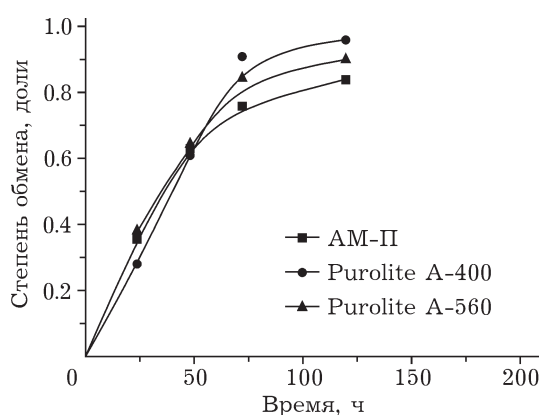


Рис. 2. Зависимость степени обмена урана при его сорбции из природной минерализованной воды.

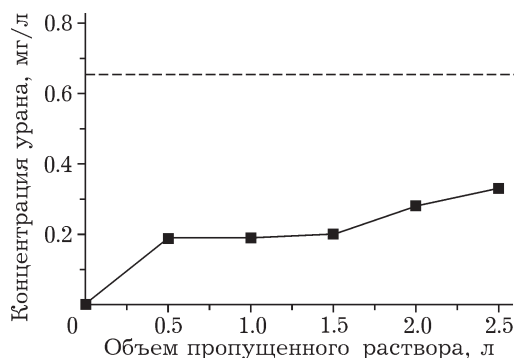


Рис. 3. Выходная кривая сорбции урана из природной минерализованной воды на анионите Purolite A-560. Содержание урана в исходной воде 0.65 мг/л.

ция (регенерация) урана из колонки с анионитом Purolite A-560 объемом 3 мл по следующей методике:

- промывка 100 мл дистиллированной водой;
- десорбция урана 50 мл раствора 1 М NaCl;
- финишная промывка 100 мл дистиллированной водой.

Полученные регенерационные растворы смешивали и анализировали на содержание урана. Концентрация урана в растворе составляла 3 мг/л.

Таким образом, если в ходе эксперимента было сорбировано 1.0 мг урана, то количество десорбированного урана составляло 0.75 мг. Степень десорбции  $\alpha = 75.0\%$ . Повторная промывка колонки 50 мл раствора 1 М NaCl позволила повысить степень десорбции до 93%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование свидетельствует о перспективности применения гальвано-химического метода для извлечения урана из растворов, моделирующих природные озерные урансодержащие воды, и природных урансодержащих вод. Исследовано влияние основных параметров процесса на показатели гальвано-химической очистки (гальванопара Fe (СтЗ) – С (графит)) модельных и реальных природных минерализованных вод. Установлено, что при  $Q_B = 2.0-3.0$  л/мин,  $T = 18-20$  °С, кислотность исходного раствора pH 3.0–3.3, частоте вибрации гальванонасадки 30–40 Гц и подщелачивании раствора до pH 9.0–9.5 эффективность гальвано-химической очистки от примеси урана достигает почти

100 %. Образующийся при гальванохимическом извлечении урана осадок является многофазным и состоит из оксидов-гидроксидов железа. Десорбция урана может быть осуществлена с применением карбоната аммония.

Проведенные эксперименты указывают на возможность использования сорбции на анионитах АМ-П, Purolite A-400, Purolite A-560 в статическом и динамическом режимах для количественного извлечения урана из озерных вод. Для выявления оптимальных условий извлечения урана с использованием анионитов необходимы дополнительные исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН (междисциплинарные интеграционные проекты № 45 и 110) и совместного проекта СО РАН – Академия наук Монголии (проект № 6).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Исупов В. П., Владимиров А. Г., Ляхов Н. З., Шварцев С. Л., Ариунбилэг С., Колпакова М. Н., Шацкая С. С., Чупахина Л. Э., Куйбида Л. В., Мороз Е. Н. // ДАН. 2011. Т. 437, № 1. С. 85–89.
- 2 Чантурия В. А., Соложенкин П. М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод: Теория и практика. М.: Академкнига, 2005. 204 с.
- 3 Химия урана. / под ред. Б. Н. Ласкорина. М.: Наука, 1981. 506 с.
- 4 Некрасова Н. А., Кудрявцева С. П., Милютин В. В., Чувелева Э. А., Фирсова Л. А., Гелис В. М. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 2. С. 154–155.
- 5 Захаров Е. И., Рябчиков Б. Е., Дьяков В. С. Ионнообменное оборудование атомной промышленности. М.: Энергоатомиздат, 1987. 248 с.
- 6 Пат. 2130433 РФ, 1997.
- 7 Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Руководство по аналитической химии редких элементов. 2-е изд. М.: Химия, 1978. 431 с.
- 8 Guin R., Das S. K., Saha S. K. // Radiochim. Acta. 2002. Vol. 90, No. 1. P. 53–56.
- 9 Островский Ю. В., Заборцев Г. М., Александров А. Б., Хлыгин А. Л., Маньч А. В. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 2. С. 148–150.