

и соли алюминия или смесь этих солей. Были проведены исследования по осветлению вод указанного выше состава с использованием гидроокиси алюминия. Опыты, проделанные в слабощелочной среде, показали, что гидроокись алюминия хорошо осветляет раствор как отстаиванием, так и флотацией. Единственное ограничение при работе с гидроокисью алюминия — необходимость поддерживать рН очищаемого раствора не выше 9,0, так как в противном случае наблюдалась значительная пептизация осадка и заметное его растворение. Объем сфлотированного осадка гидроокиси алюминия (исходное количество 500 мг/л) после его отделения от очищаемого раствора составлял 3—5% от объема обработанного исходного раствора. Отстаивание в течение 70 ч в тех же условиях приводило к образованию осадка, составляющего 23% от объема исходного раствора.

Поступила в Редакцию 28/I 1963 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Вознесенский и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии». Докл. сов. ученых. Т. 4. М., Атомиздат, 1959, стр. 189.
2. Э. А. Остроумов. В кн. «Применение органических оснований в аналитической химии». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 10.
3. Н. А. Фигуровский, Н. Н. Ушаков. «Заводск. лаборатория», 16, 1063 (1950).
4. И. И. Караваев. «Вестн. Всесоюз. н.-и. ин-та ж.-д. транспорта», 6, 59 (1960).
5. A. Banister. Sewage and Industr. Waster, 28, 100 (1956).
6. С. А. Вознесенский и др. «Атомная энергия», 9, 208 (1960).
7. «Водоподготовка и водный режим котлов на тепловых электростанциях». Под ред. М. С. Шкроба. Вып. 7. М., Госэнергоиздат, 1958.
8. G. Hirsch. Chem. Engng, 60, 184 (1953).
9. J. Egs. Industr. and Engng Chem., 43, 1526 (1951).
10. Д. И. Рязанчиков, В. К. Беляева. «Усп. хим.», 24, 246 (1955).

УДК 669.822.053.4

## Исследование сорбции урана на минералах вмещающих пород

Г. М. Алхазанов, Е. В. Невский, И. И. Архарова

Известные технологические методы не обеспечивают полного извлечения урана из руд, так как его определенное количество остается в твердой части «хвостов» даже при жестких условиях выщелачивания. Этим обусловлена большая часть общих потерь урана при гидрометаллургической переработке руд.

В работе приведены экспериментальные данные, подтверждающие, что одной из причин потерь урана с твердой частью хвостов является сорбция его на минералах вмещающих пород. Исследована сорбционная способность таких минералов, как монтмориллонит, каолинит, вермикулит, боксит, альбит, а также возможность десорбции урана растворами различных солей и кислот.

При гидрометаллургической переработке урановых руд определенное количество урана теряется с твердой минеральной частью хвостов. Выказывалось предположение, что одной из причин этих потерь является сорбция урана на поверхности частиц минералов. Однако по данным ранее проведенных работ, посвященных изучению сорбции урана на твердых телах из растворов, нельзя было сделать определенных выводов о характере этого процесса при выщелачивании урана из руд. Поэтому были проведены работы по выяснению

того, в какой степени неполнота извлечения урана из руд вызвана сорбцией его на твердой фазе.

Закономерности обменных процессов для щелочных и щелочноземельных ионов были предметом усиленных исследований [1—4]. Закономерности обмена ионов тяжелых металлов представляют собой наименее изученный вопрос. Немногочисленные работы, в которых изучен обмен ионов тяжелых металлов на алюмосиликатах, позволили сделать вывод, что этот процесс в основном подчиняется обычным закономерностям ионного обмена.

В работе [5] при изучении адсорбции урана из водных растворов уранилнитрата на активированном угле и природных ленинградских сланцах доказано, что адсорбция на угле имеет ионный характер (адсорбируется уранил-ион).

В работе [6], в которой изучалась сорбция урана из сернокислых растворов на некоторых глинистых минералах, показано, что монтмориллонит может сорбировать в условиях обычного сернокислотного выщелачивания

( $\text{pH} = 1,7 \div 1,8$ ,  $t = 20^\circ \text{C}$ ,  $\tau = 1 \text{ ч}$ ) до  $0,02 \text{ мг}\cdot\text{экв}$  урана на  $1 \text{ г}$  минерала. Авторами этой работы высказано предположение, что кроме катионного обмена в сернокислых растворах происходит адсорбция урана на минералах за счет образования анионных комплексов.

В работе [7] показано, что *n*-монтмориллонит и *n*-каолинит сорбируют из кислых растворов ион уранила в количествах, пропорциональных способности этих минералов к катионному обмену, а также доказано, что сорбированный монтмориллонитом ион уранила является обменным.

В настоящей работе для изучения явлений сорбции урана на минералах были выбраны монтмориллонит, каолинит, боксит, гидрослюда и альбит, входящие в состав многих урансодержащих руд. Эти минералы являются слабокислыми поглотителями; их сорбционная емкость по литературным данным уменьшается от монтмориллонита к альбиту.

Была изучена сорбция урана на этих минералах в зависимости от продолжительности контакта, концентрации водородных ионов, концентрации урана в растворе и температуры процесса. Техника проведения опытов по установлению вышеуказанных зависимостей сводится к обычному определению величины сорбционной емкости в статических условиях.

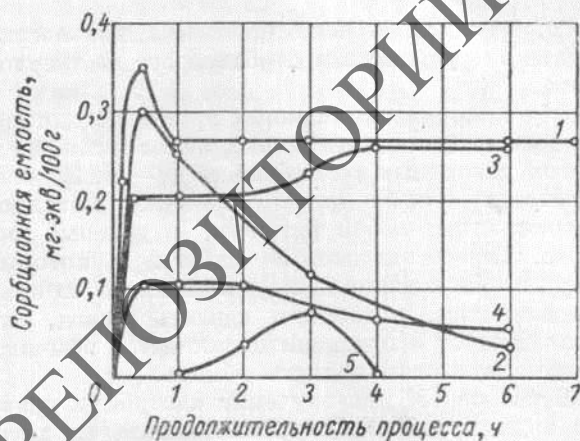


Рис. 1. Влияние продолжительности контакта раствора с минералами на их сорбционную емкость:

1 — монтмориллонит; 2 — каолинит; 3 — вермикулит; 4 — боксит; 5 — альбит.

Результаты опытов по изучению влияния продолжительности контакта на сорбционную емкость минералов (рис. 1) показывают, что последняя (при содержании в растворе  $0,24$ —

$0,26 \text{ г/л}$  урана и  $9$ — $12 \text{ г/л}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) повышается со временем, достигая через  $30 \text{ мин}$   $0,35$ ;  $0,3$  и  $0,1 \text{ мг}\cdot\text{экв}/100 \text{ г}$ \* соответственно для монтмориллонита, каолинита и боксита. Дальнейшее увеличение времени контакта несколько снижает сорбционную емкость монтмориллонита и боксита, но даже через  $6$ — $7 \text{ ч}$  она остается значительной. Емкость каолинита увеличивается в шесть раз, а альбита падает до нуля.

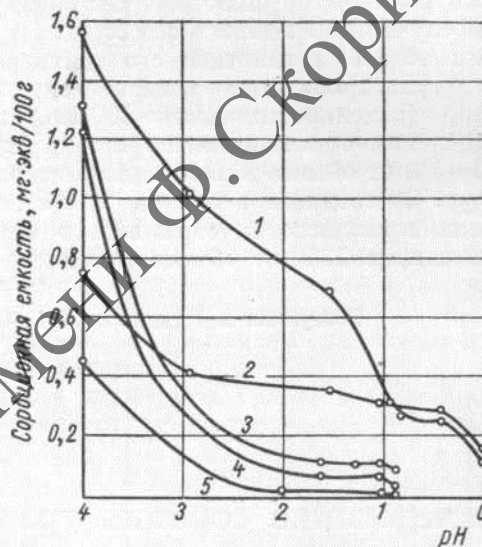


Рис. 2. Влияние pH равновесного раствора на сорбционную емкость минералов:

1 — монтмориллонит; 2 — каолинит; 3 — боксит; 4 — вермикулит; 5 — альбит.

Уменьшение сорбционной емкости минералов с увеличением продолжительности контакта можно объяснить частичной десорбцией сорбированного уранил-иона катионами, которые появляются в растворе в результате выщелачивания минералов растворами серной кислоты.

Большое влияние на сорбцию урана оказывает концентрация водородных ионов в равновесном растворе, с понижением которой сорбционная емкость минералов значительно увеличивается (рис. 2). В пределах  $\text{pH} = 0,5 \div 1,0$  сорбционная емкость минералов минимальная, хотя для монтмориллонита и каолинита она достигает  $0,25$ — $0,3 \text{ мг}\cdot\text{экв}/100 \text{ г}$ . При увеличении pH до 4 сорбционные емкости минералов резко повышаются.

Полученные результаты вполне согласуются с данными работ [1, 2], в которых изучено влияние pH равновесного раствора на сорб-

\* Здесь и везде далее  $\text{мг}\cdot\text{экв}/100 \text{ г}$  минерала.



ционную емкость слабокислых сорбентов относительно щелочных и щелочноземельных элементов.

Уменьшение сорбционной емкости минералов при снижении pH равновесного раствора можно в некоторой степени объяснить следующим образом. В водной среде вследствие диссоциации алюмокремниевых кислот, из которых состоят глинистые минералы, поверхности минералов заряжаются отрицательно. Ион водорода благодаря ничтожно малым размерам обладает большой поляризующей способностью, вследствие чего энергия адсорбции ионов водорода намного больше энергии их гидратации. Адсорбирующийся ион водорода прочно связывается с отрицательными ионами на поверхности минерала с образованием нейтральных молекул кислот. Адсорбция ионов водорода ведет к уменьшению числа свободных зарядов на поверхности и вместе с тем к уменьшению сорбционной емкости глинистых минералов относительно уранил-иона.

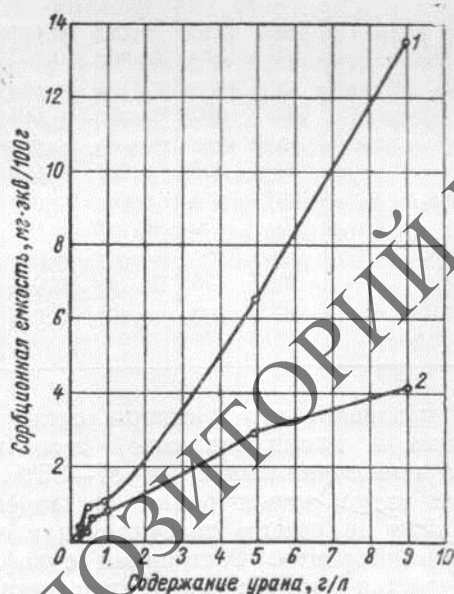


Рис. 3. Влияние содержания урана в растворе на сорбционную емкость минералов: 1 — монтмориллонит; 2 — каолинит.

На рис. 3 приведены данные, характеризующие зависимость сорбционной емкости минералов от содержания урана в растворе. Эти данные показывают, что при увеличении концентрации урана в растворе в условиях постоянной концентрации водородных ионов сорбцион-

ная емкость монтмориллонита и каолинита резко возрастает.

Повышение сорбционной емкости глинистых минералов при увеличении концентрации урана в растворе, вероятно, объясняется дополнительным вытеснением обменных катионов из этих минералов. Следовательно, можно высказать предположение, что при переработке богатых урановых руд, несмотря на высокую оста-

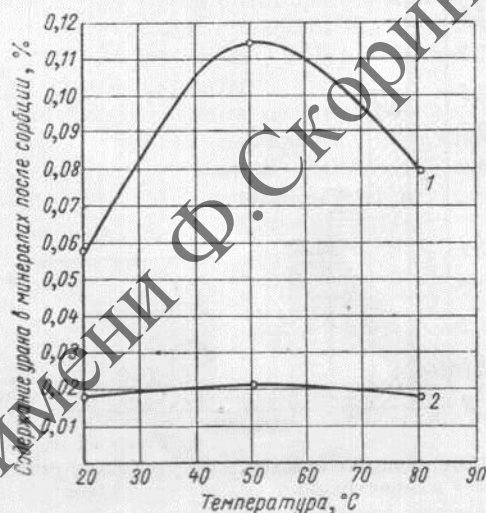


Рис. 4. Влияние температуры на сорбционную емкость минералов:

1 — монтмориллонит; 2 — каолинит.

точную кислотность, вторичные процессы сорбции урана на минералах будут иметь гораздо большее значение, чем при переработке бедных руд, в связи с большими концентрациями урана в растворе в первом случае.

С повышением температуры от 20 до 50° C сорбционная емкость минералов увеличивается, а при дальнейшем повышении температуры до 80° C несколько снижается (рис. 4).

По величине сорбционной емкости рассмотренные минералы располагаются в ряд, представленный на рис. 5.

Проведенные исследования показывают, что в условиях выщелачивания урановых руд изученные минералы сорбируют уран из раствора и этим могут увеличивать потери урана в нерастворимый остаток. Особенно заметно этот процесс происходит на глинистых минералах (монтмориллоните и каолините), сорбционная емкость которых достигает значительных величин.

В связи с этим была определена величина сорбционной емкости монтмориллонита в про-

изводственных растворах, содержащих определенное количество примесей. Результаты опытов (табл. 1) подтвердили ранее полученные данные о возможности сорбции урана на минералах в заметных количествах и показали,

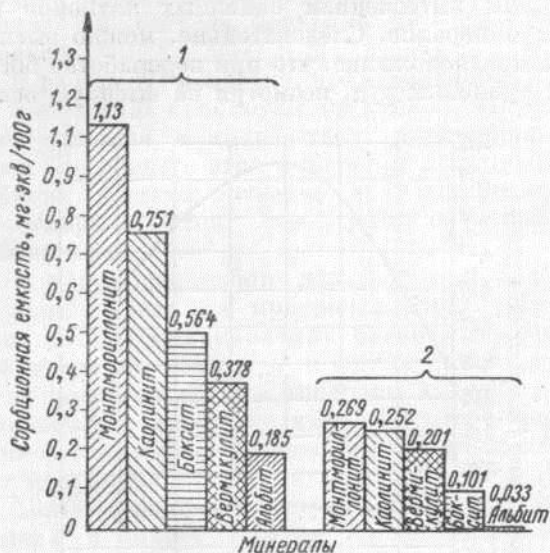


Рис. 5. Сорбционная емкость минералов при различных концентрациях урана в растворе:

1 — содержание урана в растворе 0,840—0,856 г/л, серной кислоты 10 г/л, продолжительность процесса 1 ч; 2 — содержание урана 0,240—0,260 г/л, серной кислоты 9—12 г/л, продолжительность процесса 1 ч.

что при увеличении концентрации солей в растворе сорбционная емкость монтмориллонита относительно урана снижается.

Таблица 1

Сорбционная емкость монтмориллонита при сорбции урана из производственных растворов

Содержание равновесного раствора*				Сорбционная емкость относительно урана	
U	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Δ	Fe	мг/100 г	мг-экв/100 г
0,373	2,2	0,25	1,03	126,0	1,05
0,386	11,4	4,15	5,10	83,0	0,70

\* В опытах были использованы растворы, полученные при выщелачивании урана из различных руд.

Сопоставление данных о сорбционной емкости монтмориллонита, полученных при сорбции урана из чистых и производственных рас-

творов, показывает, что в присутствии ионов железа, алюминия и других примесей уран сорбируется в меньших количествах, чем из чистых растворов. Поэтому следует отметить, что при избирательном выщелачивании неполнота извлечения урана из руд вследствие сорбции его на минералах будет значительной.

На основании этих результатов была проверена возможность десорбции урана с минералов растворами различных солей (табл. 2).

Таблица 2

Десорбция урана с монтмориллонита

Десорбент	Концентрация десорбента, г/л	Общее количество десорбента на порцию урана, мл	Содержание урана		Количество десорбированного урана, %
			в последнем слыве, г/л	в минерале после десорбции, %	
NaCl	10	1250	0,001	0,007	87,8
	50	350	He обн.	0,005	90,0
NaNO <sub>3</sub>	10	1850	He обн.	0,004	93,1
	50	400	He обн.	0,004	93,1
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	1200	He обн.	0,003	94,8
	50	300	0,001	0,003	94,8
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	5	350	0,002	0,003	94,8
	10	400	0,001	0,003	94,8
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	5	500	0,001	0,004	93,1
	10	450	He обн.	0,004	93,1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	200	0,001	0,003	94,8

Опыты показали, что растворы сульфатных, нитратных и хлоридных солей десорбируют уран с монтмориллонита на 87—95%. При этом чем выше концентрация растворов, тем их меньшие количества требуются для осуществления десорбции. Растворами сульфатных солей удается десорбировать уран несколько полнее, чем растворами NaCl и NaNO<sub>3</sub>, что, вероятно, можно объяснить высаливающим действием сульфат-иона. Можно также десорбировать уран с минералов растворами серной кислоты концентрации 5% и выше. Во всех рассмотренных случаях полной десорбции урана из минералов не происходит, так как часть его, вероятно, не способна к последующему обмену.

Результаты опытов (табл. 3) показали, что введением ионитов в процессе выщелачивания



можно снизить роль вторичных процессов, в частности сорбцию урана на глинистых минералах.

Таблица 3

Влияние добавок ионитов при выщелачивании урана из искусственной смеси (монтмориллонит +  $UO_3$ )

Условия опыта	Содержание урана в жидкой фазе, г/л	Содержание в твердой фазе, %
После трех рефульваций при $pH=1,5-2$ . . . . .	0,0005	0,0102*
После сорбции на анионите	0,0005	0,0018
После сорбции на катионите . . . . .	0,0005	0,001

\* Содержание урана в искусственной смеси 0,058%.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Ряд минералов, входящих в состав ураносодержащих руд (монтмориллонит, каолинит, вермикулит и др.), сорбирует уран из сернокислых растворов. Особенно значительную сорбционную емкость по отношению к урану имеют глинистые минералы.
2. Сорбция урана на минералах объясняется ионным обменом. Обмен уранил-иона на исследуемых минералах подчиняется общему закону обмена катионов.

3. Сорбционная емкость минералов зависит от концентрации водородных ионов, концентрации урана в растворе, температуры процесса и продолжительности контакта минерала с урановым раствором.

4. Увеличение количества примесей в растворе (железа, алюминия и др.) снижает сорбционную емкость минералов по отношению к урану.

5. Десорбцию урана с минералов можно осуществить растворами сульфатных, нитратных и хлоридных солей (на 87—95%) а также растворами серной кислоты.

При извлечении урана из руд, содержащих глинистые и другие минералы, обладающие значительной сорбционной емкостью, введение ионитов на стадии выщелачивания позволит почти полностью избежать сорбцию урана рудным остатком.

Получила в Редакцию 12/IV 1963 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Матерова, С. Б. Евнина, Е. И. Пучина. «Уч. зап. ЛГУ. Сер. хим. наук». Вып. 12, 93 (1953).
2. П. С. Никольский, В. И. Парамонова. Там же, вып. 3, 42 (1953).
3. Е. Н. Гапон. «Ж. общ. хим.», 3, 145 (1933).
4. И. П. Сердобольский. «Почвоведение», № 6, 24 (1957).
5. Ю. М. Толмачев. «Изв. АН СССР. Отд. хим. наук», № 1, 28 (1943).
6. Skott. Nature, 178, 1195 (1956).
7. S. Coldstau, R. Wey. Bull. Soc. franc. mineral et cristallogr., 78, 242 (1955).



РЕПОЗИТОРИЙ ЛГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ