

РАЗДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ И ТОРИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЧЕРНОВОГО СКАНДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ВОЗВРАТНЫХ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА

© 2020 г. Е. Ю. Мешков^{a,*}, И. Д. Акимова^b, Н. А. Бобыренко^a, А. А. Соловьев^a,
Н. В. Клочкова^b, А. А. Савельев^b

^a Ведущий проектно-изыскательский и научно-исследовательский институт промышленной технологии,
115409, Москва, Каширское шоссе, 33

^b Ведущий научно-исследовательский институт госкорпорации «Росатом» по химическим технологиям,
115409, Москва, Каширское шоссе, 33

*e-mail: Meshkov.E.J@vnipt.ru

Получена 11.06.2019, после доработки 11.06.2019, принята к публикации 22.09.2019

Проведены исследования по разделению скандия и тория из азотнокислых растворов с применением двух экстракционных систем 7.5% Суапех 923 + 7.5% ТБФ и 40% ТБФ в керосине для переработки первичного концентрата скандия, полученного из возвратных растворов подземного выщелачивания урана на АО «Далур». Сравнение значений коэффициентов разделения показало принципиальную возможность применения обеих систем для разделения скандия и тория. Рекомендовано на первом этапе разделения применить 40%-ный раствор ТБФ в керосине, а на стадии тонкой очистки – смесь экстрагентов 7.5% Суапех 923 + 7.5% ТБФ в керосине. Для этой системы отмечены более высокие потери скандия за счет соэкстракции с торием. Показана возможность повышения степени очистки от активности добавлением к раствору ТБФ 15% нитрата триалкилметиламмония.

Ключевые слова: скандий, торий, уран, подземное выщелачивание, экстракция, разделение, ТБФ, Суапех 923

DOI: 10.31857/S0033831120050111

ВВЕДЕНИЕ

Подземное выщелачивание (ПВ) урана является одним из основных методов добычи и получения концентратов природного урана. Во всем мире он постепенно вытесняет гидрометаллургические производства, основанные на карьерной и шахтной добыче урановой руды. Продуктивные растворы выщелачивания помимо урана, как правило, содержат и другие ценные компоненты, одним из которых на ряде месторождений является скандий. О наличии скандия на участках, разрабатываемых АО «Далур», известно с 1980-х гг. В 2003 г. была испытана технология сорбционного извлечения скандия и РЗЭ (редкоземельных элементов) из фильтратов сорбции урана с получе-

нием первичных концентратов этих металлов [1]. При проведении натурных испытаний на Далматовском месторождении было поднято из недр 357 683 м³ продуктивных растворов. С применением ионообменной смолы АФИ-22 было получено 65 т уран-скандиевого концентрата, содержащего ~10% Sc₂O₃, примеси U и Th, причем торий в виде изотопа ²³⁰Th. Концентрат скандия имел активность по ²³⁰Th на уровне (8–9)×10⁴ Бк/г. В образце концентрата скандия, полученном в 2015 г. специалистами УрФУ им. Б.Н. Ельцина, значение активности составляет (1.8±0.25)×10⁸ Бк/г [2]. В связи с возобновлением работ по извлечению и получению высококачественного оксида Sc и концентрата РЗЭ на предприятиях ПВ встает вопрос об очистке

скандия от радиоактивных примесей урана, тория и продуктов радиоактивного распада. Установленный предел допустимого уровня удельной эффективной активности в оксиде скандия по ТУ 95.148-77 составляет не более 1.0 Бк/г.

Присутствие тория в растворах ПВ в виде изотопа ^{230}Th может привлечь внимание физиков-ядерщиков в качестве источника ^{232}U , образующегося по реакции взаимодействия с тепловыми нейтронами: $^{230}\text{Th}(n,\gamma)^{231}\text{Th}(\beta^-)^{231}\text{Pa}(n,\gamma)^{232}\text{Pa}(\beta^-)^{232}\text{U}$. Интерес к радиоизотопным источникам энергии – устройствам, использующим энергию естественного радиоактивного распада, – постоянно растет. Уран-232 с продуктами распада имеет величину удельной мощности энерговыделения в восемь раз больше, чем ^{238}Pu [3]. Торий-230 (историческое название – ионий) принадлежит к радиоактивному семейству урана-238 (^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb). Он образуется в результате α -распада урана-234, имеющего период полураспада $\sim 2.5 \times 10^5$ лет. В результате распада ^{230}Th (период полураспада более 75 тыс. лет) образуется ^{226}Ra . Являясь продуктом распада урана, он может быть выделен в процессах переработки урановых руд из оборотных растворов и отходов производства, сосредоточенных на хвостохранилищах.

Анализ содержания радионуклидов тория в продуктивных и маточных растворах после сорбции урана в ходе ПВ урана, выполненный в 2002–2006 гг., свидетельствует о заметном присутствии тория в оборотных растворах выщелачивания (табл. 1).

При исследовании свойств ионообменных смол на АО «Далур» было установлено, что в процессе извлечения урана из продуктивных растворов сорбцией на анионите АМП концентрирования скандия не происходит, так как в растворах скандий находится преимущественно в катионной форме [4]. Его концентрация в возвратных растворах сорбции урана составляет 0.5–1.5 мг/дм³. Опубликованы данные по сорбционному концентрированию скандия из фильтратов сорбции урана на различных смолах. Из амфолитов, т.е. смол, имеющих в своей структуре как кислые, так и основные группы, марок Purolite 950, Lewatit TP 260, Tulsion CH 93 наилучшие результаты показал Tulsion CH 93 [2]. По результатам лабораторных и циклических испытаний катионитов различных марок на АО «Далур» к перспективным смолам были отнесены Purolite D5401 и Lewatit VPOC 1026 [4]. Для

Таблица 1. Объемная активность тория-230 и урана-238 (Бк/дм³) в продуктивных и маточных растворах подземного выщелачивания Далматовского и Хиагдинского месторождений

№	Проба	^{230}Th	^{238}U
1	Продуктивный р-р, 2002 г., Далматовское	3100	630
2	Маточный р-р, 2004 г., Далматовское	3500	220
3	Продуктивный р-р, май 2006 г., Далматовское	3200	430
4	Маточный р-р, май 2006 г., Далматовское	3000	50
5	Продуктивный р-р, янв. 2006 г., Хиагдинское	2300	1900
6	Маточный р-р, янв. 2006 г., Хиагдинское	2200	130

извлечения скандия из возвратных растворов ПВ урана рекомендованы к применению также ионит Purolite S957 и волокнистый сорбент ФИБАН Р-1-3 [5].

Задача разделения тория и скандия в технологических процессах является достаточно сложной проблемой из-за близких свойств и схожей комплексообразующей способности этих элементов [6]. Одним из основных методов удаления радиоактивных примесей при переработке различного сырья является жидкостная экстракция. Экстракционные методы также преобладают в технологических схемах извлечения и концентрирования скандия [7]. Для первичного выделения из сернокислых растворов применяют фосфорорганические кислоты, например, ДЭГФК и ее смеси с ТБФ [8, 9]. При переработке азотнокислых и солянокислых растворов для получения чистых соединений скандия предпочтение отдают в основном нейтральным фосфорорганическим экстрагентам. Достаточно подробно изучена экстракция скандия, урана и тория трибутилфосфатом, ТОФО, Суанех 923 и др. [10, 11]. Большой опыт по выделению радиоактивных примесей из азотнокислых растворов накоплен при получении концентратов РЗЭ. Например, в диссертационной работе [12] при разработке технологии разделения РЗЭ, выделенных из фосфогипса, для разделения церия и тория исследованы смеси экстрагентов 10 об% ФОР + 20 об% ТБФ и 80 об% ТАМАН + 20 об% ТБФ (ФОР – разнорадикальный фосфиноксид, ТАМАН – нитрат триалкилметиламмония).

Таблица 2. Объемная активность радионуклидов в азотнокислом растворе после разложения ЧСК^a

²³⁰ Th		²²⁶ Ra		²²⁸ Ra		²²⁸ Th	
Бк/см ³	мас%	Бк/см ³	мас% от ²³⁰ Th	Бк/см ³	мас% от ²³⁰ Th	Бк/см ³	мас% от ²³⁰ Th
1200	100	0.015	2.61*10 ⁻⁸	0.015	9.41*10 ⁻⁸	2.5	5.2*10 ⁻⁷

^a Величины объемных активностей (Бк/см³) радионуклидов азотнокислого раствора после разложения ЧСК были пересчитаны на весовые значения г/кг, суммированы и от этой суммы взято их процентное содержание в растворе.

В настоящей работе определены условия разделения скандия и тория экстракцией на стадии переработки черного скандиевого концентрата (ЧСК), полученного из возвратных растворов подземного выщелачивания урана на АО «Далур».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследований служил образец черного скандиевого концентрата, полученный при испытании сорбционной схемы концентрирования скандия из фильтратов сорбции урана на АО «Далур». Содержание скандия в ЧСК составило 2.0%, тория – 3.6% при влажности концентрата 8.5% (по отношению к воздушно-сырому состоянию). В качестве экстрагентов были применены трибутилфосфат (C₄H₉O)₃PO (ТБФ), ТУ 2435-305-05763458-2001; нитрат триалкилметиламмония (ТАМАН), опытный образец; Суапех 923 – смесь четырех алкилфосфиноксидов R₃PO, R₂R'P(O), RR'₂P(O), R'₃P(O), где R – нормальный октил, R' – нормальный гексил, содержание основного вещества не менее 93%, производство фирмы Cytec, Канада–США; керосин осветительный КО-25, ТУ 38.401-58-10-01.

Для проведения исследований навески ЧСК массой 50–60 г репульпировали водой при Т : Ж = 1 : 1 в течение 5 мин, затем вводили в пульпу 3 объема азотной кислоты заданной концентрации, нагревали до температуры 50–60°C и перемешивали в течение 2 ч. Пульпу фильтровали, осадки на фильтре промывали раствором HNO₃ при Т : Ж = 1 : 1 (по отношению к навеске ЧСК). Суммарное отношение Т : Ж = 1 : 5. Фильтрат и промывные воды объединяли. Опыты по экстракции проводили в делительных воронках встряхиванием водного и органического растворов при различном их соотношении. Время перемешивания составляло 3 мин. После расслаивания водную и органическую фазы разделяли. Концентрации скандия и тория в рафинатах экстракции определяли методом спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, а в органических экстрактах рассчитывали по раз-

ности между значениями в исходном растворе и в рафинате. В опытах в режиме исчерпывания рафинат экстракции служит исходным раствором для последующей стадии экстракции свежим раствором экстрагента.

Объемную активность радионуклидов, входящих в состав ЧСК, определяли в испытательной лаборатории радиационного контроля ВНИИХТ.

Растворы экстрагентов в керосине промывали в течение 3 мин раствором HNO₃ заданной концентрации в соответствии с последующими условиями экстракции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взятый для исследований образец ЧСК имел следующий радионуклидный состав (Бк/г): ²³⁰Th 13000, ²²⁶Ra 3.6, ²²⁸Ra 13, ²²⁸Th 40. После разложения концентрата в азотной кислоте был получен раствор с концентрацией скандия 5.3 и HNO₃ 120 г/дм³. Данные по радионуклидному составу и величине их объемной активности приведены в табл. 2.

Для снижения уровня радиоактивности полученного раствора на первом этапе исследований применен 40%-ный раствор ТБФ в керосине. Изучена зависимость распределения Th-230 между водной и органической фазами за 5 стадий последовательного насыщения органической фазы исходным раствором при О : В = 1 : 1. Критериями эффективности экстракции в экспериментах являлась удельная активность экстрактов, рафинатов и концентрация скандия в экстракте. Величину объемной активности органической фазы с первой по четвертую стадии экстракции рассчитывали по разности между значениями для исходного раствора и для водных рафинатов. Для экстракта 5-й стадии приведено фактическое значение. На рис. 1 представлено распределение Th-230 между водной и органической фазами по стадиям экстракции раствором 40% ТБФ в керосине. За первую стадию экстракции объемная активность Th-230 в водной фазе снизилась с 1200 до 100 Бк/см³. За 5 стадий

последовательного насыщения объемная активность Th-230 в экстрагенте составила 3400 Бк/см³, что указывает на принципиальную возможность применения 40%-ного раствора ТБФ для удаления основного количества Th-230 из водного азотно-кислого раствора. В данном эксперименте степень соэкстракции скандия составила ~20%.

При проведении экстракции методом исчерпывания в 3 стадии при соотношении фаз О : В = 1 : 1 объемная активность Th-230 в растворе снизилась до 18 Бк/см³, при этом потери скандия составили 26.5%.

Эффективность извлечения тория повышается при добавлении ТАМАН к ТБФ. Для смеси 40% ТБФ + 15% ТАМАН и 40% ТБФ в керосине определены коэффициенты распределения Th-230. При сравнении значений K_p для двух систем при соотношении фаз О : В = 1 : 1 и концентрации HNO₃ 120 г/дм³ видно существенное преимущество системы с ТАМАН (табл. 3), исходная объемная активность Th-230 1200 Бк/кг.

В следующих опытах эффективность извлечения оценивали по значениям концентраций Th и Sc в водной и органической фазах. Концентрация азотной кислоты в растворе была увеличена, так как известно, что с ростом концентрации HNO₃ степень экстракции Sc нейтральными фосфорорганическими соединениями снижается [12, 13].

После растворения ЧСК в азотной кислоте получен раствор с концентрацией HNO₃ 270, Sc – 5.3, Th – 4.38 г/дм³. В результате предварительных исследований для экстракции тория была выбрана смесь ТБФ и Суанех 923 в равных объемных концентрациях 7.5%. Системы с более высокими концентрациями экстрагентов увеличивают соэк-

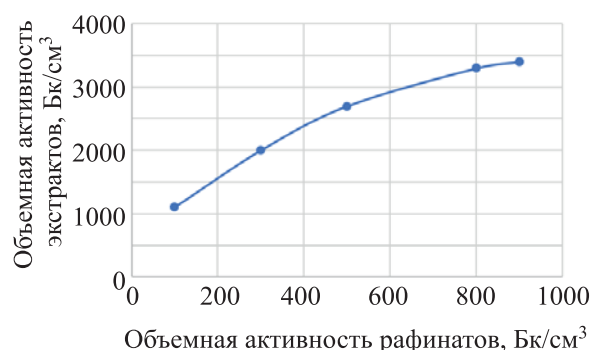


Рис. 1. Распределение ²³⁰Th между водной и органической фазами по стадиям экстракции раствором 40% ТБФ в керосине.

тракцию скандия, что приводит к его потерям. Добавление к ТБФ более основного реагента Суанех 923 позволит снизить общую молярную концентрацию экстрагента в растворе керосина, повысить эффективность экстракции, протекающей по сольватному механизму:



или в зависимости от условий



Экстракция проведена исчерпыванием в 3 стадии при соотношении фаз О : В = 1 : 4. В табл. 4 приведены результаты эксперимента.

Из приведенных данных видно, что эффективность разделения тория и скандия в данном процессе достаточно высока. За три стадии концентрация тория в рафинате снизилась более чем в 500 раз. Потери скандия за счет соэкстракции с торием суммарно за 3 стадии составили 23.8%.

Технологическая схема получения высокоочищенного оксида скандия предполагает наличие допол-

Таблица 3. Коэффициент распределения ²³⁰Th между водной азотнокислой и органической фазами

Экстрагент	²³⁰ Th в водной фазе, Бк/см ³	²³⁰ Th в органической фазе, Бк/см ³	K_p
40% ТБФ в керосине	100	1100	11
40% ТБФ + 15% ТАМАН в керосине	30	1170	39

Таблица 4. Экстракция Sc и Th смесью экстрагентов 7.5% Суанех 923 + 7.5% ТБФ в керосине исчерпыванием в 3 стадии, О : В = 1 : 4. Состав раствора, г/дм³: HNO₃ 270, Sc 5.3, Th 4.38

Стадия экстракции	Sc _{вод} , г/дм ³	Sc _{орг} , г/дм ³	$K_p(\text{Sc})$	Th _{вод} , г/дм ³	Th _{орг} , г/дм ³	$K_p(\text{Th})$	Коэффициент разделения $K_p(\text{Th})/K_p(\text{Sc})$	Потери Sc, %
1	4.77	2.12	0.44	0.92	13.84	15.04	34.2	10.0
2	4.14	2.52	0.60	0.07	3.40	48.57	80.9	13.2
3	4.04	0.40	0.10	0.008	0.25	31.25	312.5	2.4

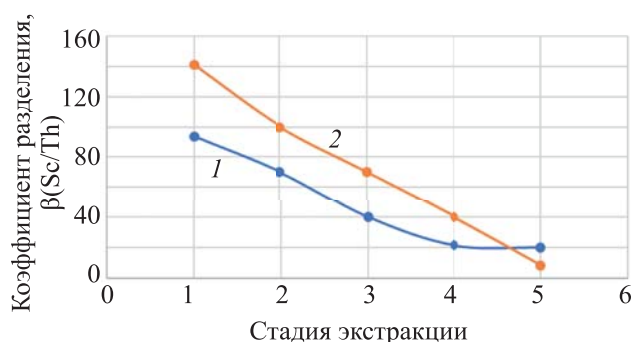


Рис. 2. Коэффициенты разделения Sc и Th при экстракции раствором (1) 7.5% Суанех 923 + 7.5% ТБФ и (2) 40% ТБФ в керосине за 5 стадий исчерпыванием.

нительной стадии очистки от радиоактивных примесей после промежуточного концентрирования скандия, которое происходит на стадии реэкстракции с осаждением оксикарбоната скандия переменного состава $[\text{Sc}(\text{OH})_m]_2(\text{CO}_3)_{3m} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На этом этапе концентрация скандия в несколько раз превышает концентрацию тория.

После растворения осадка оксикарбоната получен раствор состава, г/дм³: HNO_3 260, Sc 19.0, Th 0.9. Проведено сравнение показателей извлечения скандия и тория двумя системами экстрагентов: смесью 7.5% Суанех 923 + 7.5% ТБФ в керосине и 40% ТБФ в керосине. Экстракцию проводили исчерпыванием в 5 стадий при соотношении О : В = 1 : 3. Коэффициенты разделения скандия и тория по стадиям экстракции для двух этих систем приведены на рис. 2 и 3, а коэффициенты распределения тория – в табл. 5.

Сравнение коэффициентов разделения тория и скандия показывает преимущество 40%-ного ТБФ перед смесью экстрагентов, возможно, из-за более низкой степени соизвлечения скандия. Однако на последней стадии наблюдается явное преимущество смеси с Суанех 923: для 40%-ного ТБФ коэффициент разделения находится на уровне 8, а для смеси экстрагентов – 20. В то же время обращают

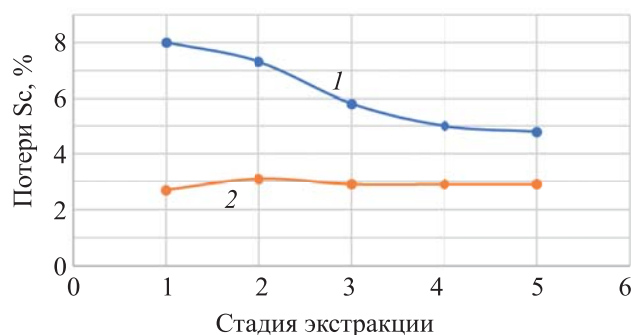


Рис. 3. Потери Sc при экстракции (1) 7.5% Суанех 923 + 7.5% ТБФ и (2) 40% ТБФ в керосине за 5 стадий исчерпыванием.

на себя внимания повышенные потери скандия за счет соэкстракции с торием смесью с Суанех 923. За 5 стадий суммарные потери для 40%-ного ТБФ составили ~14%, а у смеси экстрагентов – ~30%.

На недостаточную степень очистки от тория 40%-ным раствором ТБФ указывают данные по распределению тория между водной и органической фазами, приведенные в табл. 5. Концентрация тория в рафинате экстракции за 5 стадий у 40%-ного ТБФ не опустилась ниже 8 мг/дм³, в то время как у смеси с Суанех 923 она составляет менее 1 мг/дм³. Данный фактор имеет решающее значение при последующей оксалатной очистке скандия осаждением щавелевой кислотой из рафината экстракции тория. На этой стадии происходит очистка скандия от многих примесей, но торий и продукты радиоактивного распада будут осаждаться совместно со скандием. Поэтому в растворе перед осаждением оксалата скандия торий должен практически отсутствовать.

На основании проведенных исследований по сравнению двух экстракционных систем 7.5% Суанех 923 + 7.5% ТБФ и 40% ТБФ в керосине можно сделать вывод о принципиальной возможности применения обеих систем для очистки скандия от тория. При переработке черного скан-

Таблица 5. Распределение Th между водной и органической фазами для двух экстракционных систем. Водный раствор, г/дм³: HNO_3 260, Sc 19.0, Th 0.9; О : В = 1 : 3. Исчерпывание 5 стадий

7.5% Суанех 923 + 7.5% ТБФ в керосине			40% ТБФ в керосине		
Th _{водн} , г/дм ³	Th _{орг} , г/дм ³	K _p (Th)	Th _{водн} , г/дм ³	Th _{орг} , г/дм ³	K _p (Th)
0.094	2.29	24.4	0.20	2.46	10.0
0.013	0.24	18.5	0.06	0.42	7.0
0.004	0.027	6.75	0.02	0.12	6.0
0.002	0.006	3.0	0.009	0.033	3.66
>0.001	0.003	3.0	0.008	0.003	0.37

диевого концентрата по азотнокислой схеме для первоначальной очистки скандия от активности экстракцией целесообразно применить 40%-ный раствор ТБФ в керосине. Для тонкой очистки от радиоактивных примесей наиболее предпочтительно применить смесь экстрагентов 7/5% Суапех 923 + 7.5% ТБФ в керосине. При этом необходимо обратить внимание на величину потерь скандия за счет соэкстракции с торием. Для раствора ТБФ потери скандия существенно ниже.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Логвиненко И.А., Волков Н.И., Мачинская Л.А., Власова Т.В., Смирнова Р.Н., Марков С.Н., Попонина Г.Ю., Смышляев В.Ю. // Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов. Т. 1: Уран. М.: Руда и металлы, 2005. С. 199.
2. Smirnov A.L., Titova S.M., Rychkov V.N., Bunkov G.M., Semenishchev V.S., Kirillov E.V., Poponin N.N., Svirsky I.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 312, N 2. P. 277.
3. Матвеев Л.В., Центер Э.М. Уран-232 и его влияние на радиационную обстановку в ядерном топливном цикле. М.: Энергоатомиздат, 1985. 72 с.
4. Соловьев А.А., Мешков Е.Ю., Бобыренко Н.А., Парыгин И.А. // Цв. металлы. 2018. № 7. С. 6.
5. Соколова Ю.В. // Матер. конф. «Современные инновационные технологии в горном деле и при первичной переработке минерального сырья». М., 2018. С. 88.
6. Каляцкая Г.В., Страшко А.Н. Химия и аналитическая химия урана и тория: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2011. 80 с.
7. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий. М.: Металлургия, 1987. 184 с.
8. Акимова И.Д., Чумакова Г.М., Молчанова Т.В., Головкин В.В. // Цв. металлы. 2017. № 3. С. 63.
9. Хейн Пьей. Дис...к.т.н. М., 2018. 157 с.
10. Нурпеисова Ж.А., Злобина Е.В. // Вестн. КазНУ. Сер. хим. 2014. № 2. С. 29.
11. Degian Lia, Chun Wang. // Hydrometallrgy. 1998. N 3. P. 301.
12. Семенов А.А. Дис...к.т.н. М., 2016. 126 с.
13. Костикова Г.В., Данилов Н.А., Крылов Ю.С., Корпусов Г.В., Сальникова Е.В. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 2. С. 162.