АППАРАТУРА ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Следует отметить, что растворы, получаемые при регенерации анионитов по кислотной и карбонатной линиям, по содержанию урана и примесей близки друг к другу. Тем самым нивелируется такое преимущество карбонатного выщелачивания, как его селективность. Поэтому кислотное выщелачивание имеет более широкое распространение, чем карбонатное. Кислотное выщелачивание применяется для вскрытия всех руд, кроме высококарбонатных, кислотное выщелачивание которых требует слишком большого расхода серной кислоты.

На большинстве американских и канадских заводов после карбонатного выщелачивания уран осаждался едким натром. Ионнообменное извлечение урана из карбонатных растворов в контейнерных аппаратах использовалось на заводе «Монтиселло», остановленном в 1960 г., а так же на заводе «Моаб» до 1975 г. В процессе реконструкции завода отказались от «сорбции» из карбонатных пульп и перешли на прямое осаждение урана сначала едким натром, а на втором этапе безводным аммиаком с добавлением пероксида водорода

АППАРАТУРА ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Ионный обмен может осуществляться в статических и динамических условиях.

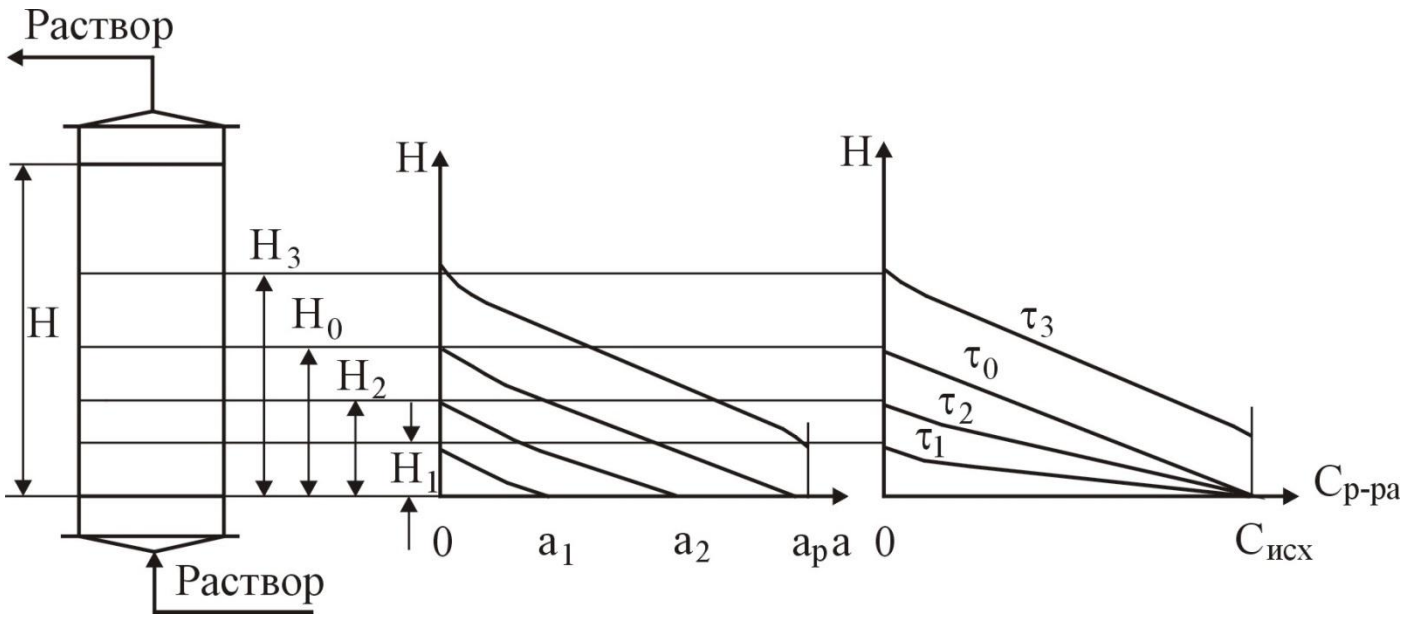
Статический метод заключается в перемешивании раствора с определенным количеством ионита до достижения состояния ионообменного равновесия с последующим разделением фаз фильтрованием или центрифугированием. Этот метод требует многократного повторения операций в соответствии с необходимым числом ступеней ионного обмена.

Динамический метод состоит в пропускании раствора через ионообменную колонну с неподвижным слоем ионита. В этом случае ионит сначала насыщается извлекаемым компонентом в слоях при входе раствора, затем слой насыщения постепенно продвигается по направлению к выходу.

При фильтрации раствора через слой ионита условия более благоприятные, чем при статическом методе, так как раствор по мере продвижения вдоль колонны соприкасается с новыми слоями неиспользованного ионита, что обеспечивает полное поглощение извлекаемого металла. В динамических условиях более полно используется обменная емкость ионита, так как удаление вытесняемых ионов с потоком раствора смещает равновесие ионного обмена в сторону поглощения извлекаемого иона.

На сорбцию в динамических условиях влияют статические факторы (параметры ионообменного равновесия), кинетические факторы (скорость обмена) и скорость движения раствора. Одновременный их учет дает динамику сорбции.

Н.А. Шилов развил представление о двух периодах сорбции в динамических условиях: 1) периоде формирования фронта равных концентраций (работающего слоя) τ_0; 2) периоде параллельного переноса фронта равных концентраций, $\tau_{пар}$.



На рис. приведена схема формирования фронта равных концентраций в неподвижном слое ионита.

В момент времени τ_1 начальный слой ионита насыщен поглощаемым ионом до емкости a_1, а проскок извлекаемого иона наблюдается при высоте слоя ионита менее H_1, при τ_2 начальный слой ионита насыщен до емкости a_2, проскок происходит в слое ионита менее H_2, наконец, при времени τ_0 начальный слой ионита насыщен до емкости a_p, равновесной с исходной концентрацией раствора $C_{исх}$, в слое ионита высотой H_0 концентрация извлекаемого иона изменяется от $C_{исх}$ до 0.

Рабочий слой ионита (H_0) сформирован. Далее происходит параллельный перенос образованного фронта концентраций. К моменту времени τ_3 до равновесной емкости насыщен слой ионита H_1, проскок наблюдается при высоте слоя ионита менее H_3.

Полное время (τ) работы слоя ионита высотою H будет равно сумме времени формирования фронта концентраций (τ_0) и времени параллельного переноса фронта концентраций ($\tau_{пар}$):

$$\tau = \tau_0 + \tau_{пар} = \tau_0 + (H - H_0) / U$$

где U − скорость перемещения фронта концентраций, ее величина определяется равновесной емкостью ионита, скоростью течения раствора и исходной концентрацией извлекаемого вещества в растворе.

Величина, обратная скорости параллельного передвижения фронта K=1/U называется коэффициентом защитного действия и представляет собой время, в течение которого слой ионита высотой 1 м полностью насыщается извлекаемым веществом.

Для определения времени защитного действия слоя ионита нужно найти высоту рабочего слоя ионита H_0.

При внешнедиффузионной кинетике процесса скорость изменения концентрации извлекаемого вещества в растворе по высоте рабочего слоя ионита описывается уравнением:

$$dC/d\tau = -\beta_1(C - C_{пр})$$

где β_1 – кинетический коэффициент внешней диффузии, $C_{пр}$ – концентрация извлекаемого вещества в растворе при проскоке, близкая к 0.

Таким образом, время защитного действия слоя ионита находят из уравнеия

$$\tau = \frac{a_p}{\omega \cdot C_{исх}} \cdot H - \frac{a_p}{\beta_1 C_{исх}} \left(\ln \frac{C_{исх}}{C_{пр}} - 1 \right)$$

Причины появления потери времени защитного действия следующие:

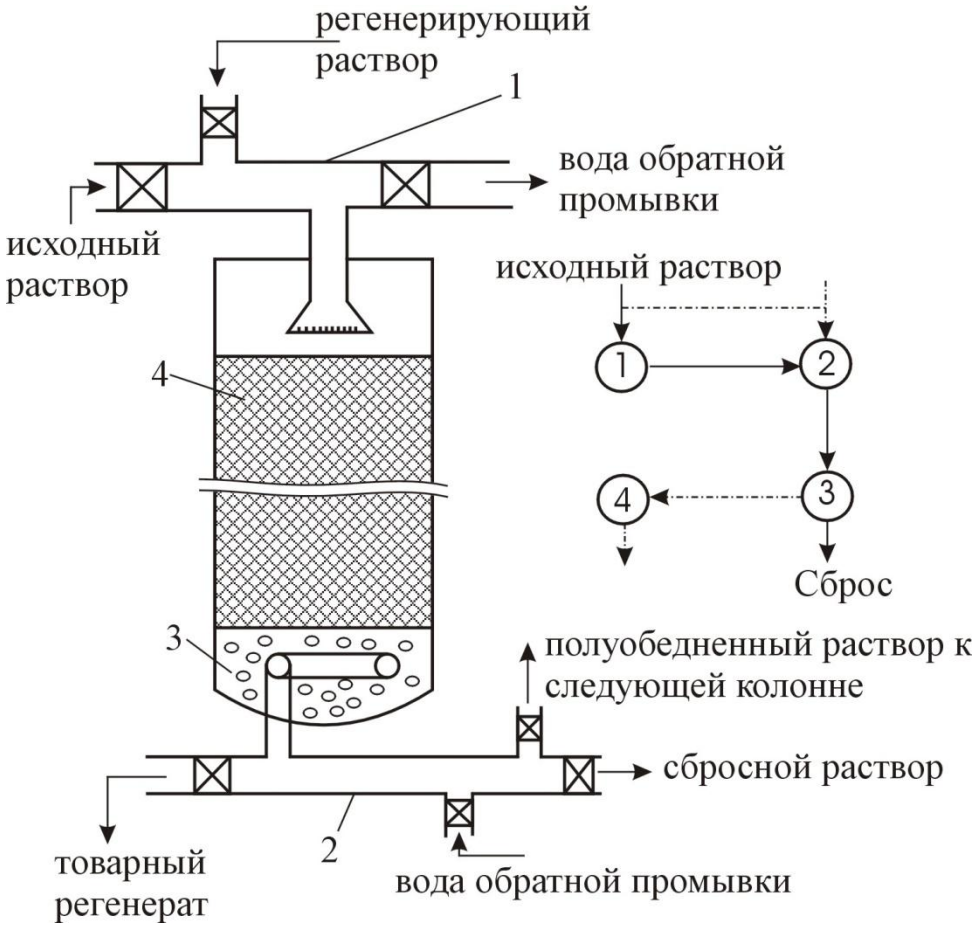
1) ионообменное равновесие устанавливается не мгновенно, часть извлекаемого вещества, не успев насытить первый слой, поглощается в последующих;

2) наблюдается канальный проскок раствора, связанный с неравномерностями укладки зерен ионита;

3) «стеновой» эффект – более быстрое продвижение потока у стенок.

Извлечение урана из растворов может производиться как периодически, так и непрерывно.

Рассмотрим устройство ионообменной колонны периодического действия.



Ионообменная колонна периодического действия

1 – верхняя гребенка; 2 – нижняя гребенка; 3 – гравий; 4 – слой ионита.

В нижней части колонны в гравийной насыпке находится кольцо из перфорированной трубы, через которую отводится обедненный раствор к следующей колонне или на сброс, товарный регенерат, а также подводится вода для промывки смолы от исходного раствора перед регенерацией ее. На гравий насыпается слой ионита.

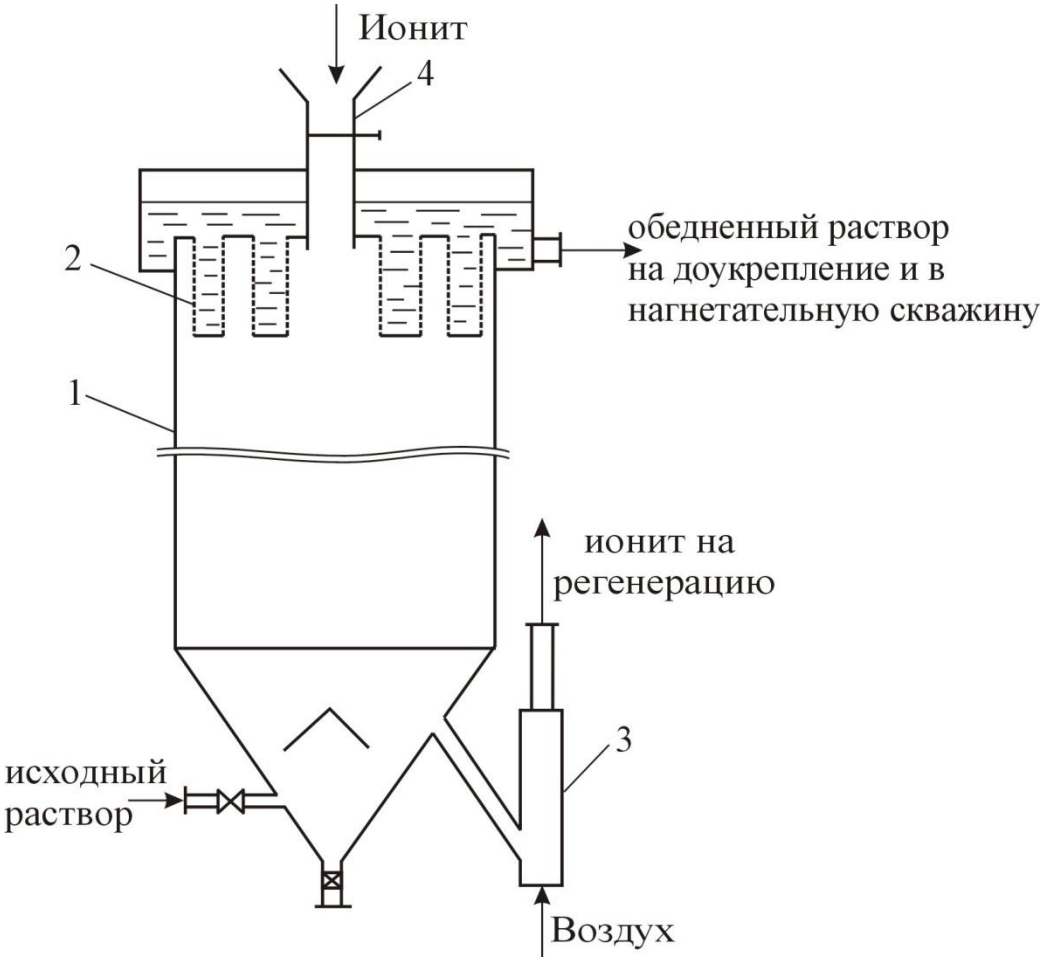
В верхней части колонны имеется распределительное устройство для подачи исходного раствора, регенерирующего раствора, а также для отвода воды обратной промывки. Несколько таких колонн объединяются в цикл с кольцевой обвязкой трубопроводов (на нашем рисунке цикл состоит из 4 колонн).

Когда раствор пропускается последовательно через 1, 2 и 3 колонны, 4-я колонна находится на регенерации смолы. Перед наступлением проскока урана из 3-й колонны исходный раствор перемещается на 2-ю колонну, за 3-й колонной подключается 4-я со свежерегенерированной смолой, а 1-я колонна ставится на регенерацию.

Данная колонна может работать только на растворах и не годится для переработки пульп. Основным недостатком этой системы является периодичность процесса, необходимость проведения соответствующих переключений потоков, которые производятся тем чаще, чем выше солесодержание перерабатываемых растворов.

Поэтому такие колонны остались там, где переключения потоков проводятся реже, например, для обессоливания речной воды на АЭС, для обезвреживания сточных вод с малым солесодержанием.

Для извлечения урана из растворов подземного выщелачивания широкое применение нашли сорбционные напорные колонны (СНК) диаметром около 3 м и высотой ~10 м



Сорбционная напорная колонна (СНК).

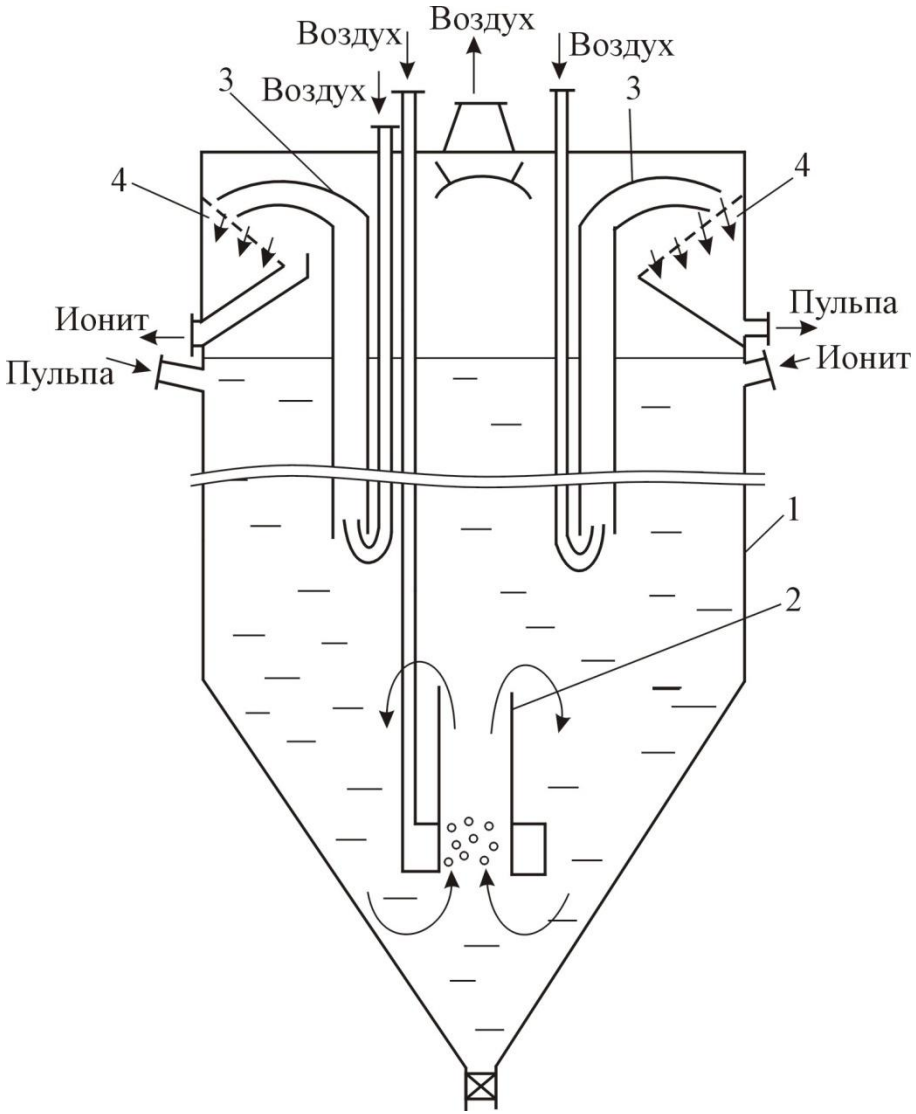
1 – *корпус;* 2 – *фильтры;* 3 – *аэрлифт;* 4 – *загрузочный бункер ионита.*

Исходный раствор под давлением подается в нижнюю часть колонны и продвигается вверх навстречу потоку смолы. В верхней части колонны раствор проходит фильтрующие патроны, которые задерживают смолу, направляется на доукрепление кислотой и затем закачивается в нагнетательную скважину.

При работе колонны в ней одновременно находятся три слоя ионита. В верхней части колонны – слой свежего ионита, который обеспечивает снижение концентрации урана в обедненном растворе до 1–3 мг/л, в средней части колонны формируется фронт рабочих концентраций, высота фронта зависит от емкости ионита, концентрации урана в растворе, скорости движения раствора (25–35 м/час), она составляет 5–6 м. В нижней части колонны собирается слой насыщенного ионита.

Колонна работает в полунепрерывном режиме.Периодически при кратковременном прекращении подачи исходного раствора в аэрлифт подается воздух и из колонны удаляется определенная порция насыщенного ионита, которая направляется на регенерацию. После этого открывается шибер на бункере смолы и в колонну подается свежая смола объемом, равным объему удаленной порции. После этого возобновляется подача исходного раствора в колонну. При этих операциях фронт рабочих концентраций удерживается в средней части колонны.

В промышленности разработан более совершенный непрерывный противоточный процесс в колоннах со взвешенным слоем смолы – в каскаде ионообменных «пачуков».



Ионообменный пачук

1 – корпус; 2 – дефлектор; 3 – аэрлифты; 4 – грохоты.

Пачук представляет собой цилиндрический аппарат диаметром 3–6 м и высотой 10–20 м. В нижней части находится коническое днище с углом конуса 60° для предотвращения накопления твердых частиц на днище. Для обеспечения взвешенного состояния пульпы и смолы устанавливается циркулятор с воздухораспределителем. Диаметр циркулятора составляет 10–20% диаметра пачука, высота циркулятора – до 1/3 высоты слоя пульпы, нижний край циркулятора устанавливается на расстоянии не более 0,5 м от низа аппарата. Для перемешивания смолы и пульпы в циркулятор подается воздух в количестве 4–8 $м^3$/час на каждый кубометр пульпы. Для организации противоточного движения смолы и пульпы в верхней части пачука устанавливаются дренажные сетки, на которые с помощью аэролифтов подается смесь смолы и пульпы. Раствор с твердыми частицами пульпы проходит через сетки в ящики, откуда самотеком перемещается в следующий аппарат.

Частички смолы скатываются с сетки обратно в аппарат или в желоб, откуда перемещаются в другой аппарат навстречу потоку пульпы. Количество сеток, работающих на выдачу пульпы и смолы, определяется отношением времени пребывания пульпы и смолы в аппарате. Так, при отношении времен 1:5 из 12 сеток 10 работают на выдачу пульпы, а 2 – на выдачу смолы. Для распределения потока пульпы по сеткам используются или трубный, или щелевой делители пульпы. В каскаде «сорбции» устанавливаются 8–12 ионообменных пачуков, в каскаде «десорбции» – или 4–6 пачуков меньшего размера. Между каскадами «сорбции» и «десорбции» устанавливаются промывные колонны с противоточным движением смолы и воды.

Промывные воды, снимающие пленки исходной пульпы со смолы, возвращаются на «сорбцию», а промывные воды, снимающие со смолы пленки «десорбирующего» раствора, используются для приготовления регенерирующих растворов.

Для уменьшения истирания смолы из пульпы удаляется песковая фракция, оказывающая наибольшее абразивное действие. Для этого пульпа после выщелачивания направляется на противоточную отмывку песков в каскад из 4 классификаторов, где осуществляется противоточное движение песков и промывной воды. Интенсивное перемешивание пульпы и смолы в пачуке уменьшает срок службы смолы по сравнению с контейнерным способом. В каскаде пачуков за месяц истирается 3% смолы, то есть срок службы смолы составляет 33 месяца.

Внедрение процесса сорбции из пульп позволило на 5−10% повысить извлечение урана, снизить в 2–3 раза энергозатраты, в 3–4 раза повысить производительность труда, сэкономить многие миллионы квадратных метров фильтрующих тканей и сотни тысяч тонн кислот, щелочей, в несколько раз увеличить мощность предприятий. По существу создана действительно непрерывная во всех ее звеньях технология с полной и комплексной автоматизацией процесса, высокопроизводительные аппараты большой единичной мощности с механическим и пневматическим перемешиванием для пульп высокой плотности, а также аппараты для непрерывной регенерации насыщенного ионита. Резко (в 2–3 раза) сократилось водопотребление, реализована полностью замкнутая схема, исключающая сбросы в гидрографическую сеть, что устраняет вредное воздействие урановых предприятий на окружающую среду.

Эффективность сорбции из пульп значительно возрастает при совмещении процессов сорбции и выщелачивания. При введении ионита на стадии выщелачивания повышается извлечение урана, существенно сокращается общее время обработки рудного материала, так как удаление извлекаемого металла из раствора в ионит увеличивает градиент концентрации между концентрацией его на поверхности минерала и в объеме раствора.

Количество аппаратов значительно возрастает, если после насыщения ионита проводится его «донасыщение» частью (⅓) товарного регенерата, когда емкость ионита возрастает с 25–30 кг/м^3 до 60–80 кг/м^3, при этом уран товарного регенерата (с концентрацией 40–60 г/л урана) вытесняет из ионита часть железа, алюминия и других примесей. Это позволяет получить при аммиачно-карбонатном осаждении урана из товарного регенерата концентрат с содержанием урана 55–60% в пересчете на сухой осадок. Но после прохождения колонны донасыщения концентрация урана в маточнике составляет 1–2 г/л, данный раствор направляется в колонну доулавливания.

Десорбция урана проводится в каскаде из трех колонн нитратно-сульфатными растворами (C_{NO3}^{-}=100-110 г/л, C_{SO4}^{2-} =70-110 г/л). Ионит после десорбции содержит 1 кг/т урана и 80–120 кг /т NO_3^{-}/т. Он передается в колонну денитрации, куда подается сульфатный раствор после доулавливания урана (C_{SO4}^{2-} =40-60 г/л, C_{NO3}^{-}=5-6 г/л, C_{H2SO4}^{2-} =2,5-3,5 %).

Из этой колонны нитратно-сульфатный раствор после доукрепления аммиачной селитрой возвращается на десорбцию. После денитрации анионит поступает на конверсию в сульфатную форму, которая осуществляется маточниками сорбции (C_{SO4}^{2-} =15-20 г/л, pH=1,2–1,9). Только после этого анионит возвращается в голову системы в колонну «сорбции» (СНК), а раствор направляется в технологический узел закисления (ТУЗ), а оттуда после доукрепления и насыщения кислородом – на полигон ПСВ.

Отсюда понятен интерес, который проявляется к однокорпусным ионообменным установкам, в которых все технологические операции сорбционно-десорбционного передела проводятся в одном корпусе. Первые попытки (пятидесятые годы) оказались безуспешными, так как простые схемы без клапанов приводили к взаимному смешиванию растворов из соседних зон.