

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Вацура Фёдор Ярославович

**Сорбционное извлечение рения и урана
из сернокислых растворов подземного выщелачивания
полиметаллического сырья**

2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2022

Диссертационная работа выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» и в научно-исследовательском отделе технологий, геомеханики и недропользования Акционерном обществе «Ведущий проектно-изыскательский и научно-исследовательский институт промышленной технологии»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Трошкина Ирина Дмитриевна, профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный консультант: кандидат технических наук
Головко Валерий Васильевич, начальник научно-исследовательского отдела научно-исследовательского отдела технологий, геомеханики и недропользования Акционерного общества «Ведущий проектно-изыскательский и научно-исследовательский институт промышленной технологии»

Официальные оппоненты: кандидат химических наук
Герман Константин Эдуардович, ведущий научный сотрудник лаборатории химии технеция федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)
доктор технических наук, профессор
Блохин Александр Андреевич, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Ведущая организация: Акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (ВНИИНМ)

Защита состоится «27» *октября* 2022 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета РХТУ 2.6.04 при Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева» (125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1) в конференц-зале имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

http://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse_announcements/

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
РХТУ 2.6.04, кандидат химических наук

О.А. Боева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена необходимостью обеспечения отечественной сырьевой базы соединениями критически важных редких металлов – рения и урана, которые могут быть получены сорбционным методом из сернокислых растворов подземного выщелачивания полиметалльных руд. Ренийсодержащие суперсплавы применяются в авиакосмической отрасли, уран – для изготовления тепловыделяющих элементов ядерных реакторов. Прогнозное производство рения в России должно возрасти за 10 лет в ~8 раз, урана – ~1,5 раза.

Значительная часть российских урановых руд (~50 %) перерабатывается методом скважинного подземного выщелачивания (ПВ) с использованием серной кислоты. Из образующихся разбавленных растворов уран извлекают сорбционным методом с помощью пиридиновых и сильноосновных анионитов. Растворы подземного выщелачивания руд Хиагдинского рудного поля (Бурятия, АО «Хиагда») характеризуются низкой температурой – 4–10 °С. Совершенствование сорбции урана связано с поиском анионита, обладающего более высокими равновесными и кинетическими показателями при работе в таких температурных условиях.

Степень разработанности темы. Перерабатываемые методом ПВ урановые руды отличаются полиметалльным характером: в них содержатся скандий и другие редкоземельные элементы, рений, молибден, ванадий. В УРФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, наряду с разработанным методом извлечения урана на макропористом пиридиновом анионите, внедрена технология получения фторида скандия из растворов, предварительно прошедших сорбцию урана (Далматовское месторождение, АО «Далур»).

Из-за отсутствия на территории России традиционных сырьевых источников рения – молибденовых и медных сульфидных руд растворы ПВ перспективны для отработки с целью получения рения. Сведения по сорбции рения из урансодержащих низкотемпературных растворов практически отсутствуют.

Имеющиеся технологические схемы попутного извлечения рения, как правило, включают операцию жидкостной экстракции рения из образующихся элюатов. Актуальной представляется переработка элюатов сорбционным методом с использованием импрегнатов, содержащих амины.

Цель работы – получение сорбционных характеристик пиридиновых анионитов при извлечении рения и урана, а также аминоксодержащих импрегнатов для концентрирования рения с апробацией выбранного анионита для их сорбции из продуктивных сернокислых растворов ПВ полиметалльных руд.

Задачи работы:

1. Получение равновесных, кинетических и динамических характеристик сорбции урана пиридиновыми анионитами, в том числе с осуществлением процесса при низкой температуре.
2. Получение импрегнатов, содержащих третичный амин, и изучение их характеристик при извлечении урана.
3. Апробация выбранного в работе гелевого пиридинового анионита для извлечения урана из растворов ПВ комплексных руд (АО «Далур»).
4. Проведение лабораторных и полупромышленных испытаний гелевого пиридинового анионита для извлечения урана из продуктивных растворов ПВ руд (АО «Хиагда») с выдачей технологических параметров сорбции для промышленных испытаний и технико-экономического обоснования перехода предприятия на работу с этим сорбентом.

Научная новизна диссертационной работы.

1. Установлено, что более высокой емкостью по урану при сорбции из сернокислых растворов с температурой 4–8 °С по сравнению с емкостью используемой смеси анионитов на основе смолы АМП обладает гелевый анионит с функциональными группами N-метилпиридиниевого азота.
2. Впервые определены кинетические характеристики по урану гелевого анионита с группами N-метилпиридиниевого азота при низких температурах (4, 8 и 15 °С): время полусорбции ($1,62 \cdot 10^4$, $1,50 \cdot 10^4$ и $1,32 \cdot 10^4$ с), константы скорости ($9,56 \cdot 10^{-3}$, $6,97 \cdot 10^{-3}$ и $6,56 \cdot 10^{-3}$ г·мг⁻¹·мин⁻¹), эффективные коэффициенты диффузии ($3,6 \cdot 10^{-13}$, $3,9 \cdot 10^{-13}$ и $4,4 \cdot 10^{-13}$ м²/с).
3. Установлено, что кинетические данные по сорбции урана гелевым анионитом с пиридиниевыми функциональными группами и урана импрегнатом-ТАА из сернокислых растворов описываются по модели псевдо-второго порядка.
4. Значение кажущейся энергии активации сорбции урана гелевым анионитом с пиридиниевыми группами ($12,7 \pm 0,5$ кДж/моль), свидетельствует о протекании сорбции из растворов с низкой температурой во внешнедиффузионной области.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Показана возможность извлечения урана гелевым анионитом VPA G2.4 из продуктивных растворов ПВ полиметалльных руд Далматовского месторождения (АО «Далур») со степенью сорбции 92,4 %.
2. Предложена блок-схема извлечения урана с концентрированием на второй стадии сорбции из оборотных растворов подземного выщелачивания импрегнатом на основе третичного амина (К-ТАА).

3. На опытной установке проведены полупромышленные испытания сорбционного извлечения урана гелевым анионитом VPA G2.4 из продуктивных растворов ПВ руд (АО «Хиагда»). Емкость гелевого анионита по урану по сравнению с используемым выше в $\sim 3,0$ раза, что позволяет рекомендовать выбранный в работе сорбент для совершенствования сорбционной технологии подземного выщелачивания урана, осуществляемого при низких температурах.

4. Выданы технологические параметры сорбции урана для проведения промышленных испытаний из продуктивных растворов подземного выщелачивания и технико-экономического обоснования перехода предприятия АО «Хиагда» на работу с гелевым анионитом VPA G2.4.

Методология и методы исследований. Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы и общепринятыми методами проведения лабораторных экспериментов. В работе для анализа растворов применяли методы титриметрии, фотометрии, масс-спектрометрии; для изучения свойств сорбентов – ИК-Фурье спектрометрию.

Положения, выносимые на защиту:

1. Сорбционные характеристики пиридиновых анионитов при извлечении рения и урана из сернокислых растворов.

2. Результаты математической обработки равновесных, кинетических и динамических данных по сорбции рения и урана выбранным пиридиновым анионитом из сернокислых растворов.

3. Сорбционные характеристики импрегната К-ТАА при извлечении рения из сернокислых растворов.

4. Результаты апробации сорбции рения гелевым анионитом VPA G2.4 из продуктивных растворов ПВ полиметалльных руд Далматовского месторождения (АО «Далур»).

5. Результаты полупромышленных испытаний на опытной установке сорбции урана гелевым анионитом VPA G2.4 из продуктивных растворов ПВ полиметалльных руд Хиагдинского рудного поля (АО «Хиагда»).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на XX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2017), Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019» (Москва, 2019), Четвертом и Пятом Международном симпозиуме «Уран: геология, ресурсы, производство» (Москва, 2017, 2021), 10 Международном симпозиуме по технецию и рению: наука и применение (Москва, 2018), Международной научно-практической конференции «Интенсификация

гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование» (Санкт-Петербург, 2018), VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2019), IX Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы урановой промышленности» (Алматы, 2019), Международной научно-технической конференции «Химические технологии в потенциале Росатома» (Москва, 2019), Научно-практической конференции «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Освоение, воспроизводство, использование» (Москва, 2020), Всероссийском интернет-симпозиуме с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции и технологии нанопористых материалов» (Москва, 2020), Научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение», РедМет-2021, Сажинские чтения (Москва, 2021), Всероссийском симпозиуме с международным участием «Адсорбенты и промышленные адсорбционные процессы в XXI веке» (Москва, 2021).

Личный вклад автора. Автор работы принимал непосредственное участие в планировании, разработке и постановке методик эксперимента, аналитическом контроле содержания редких элементов, выборе сорбентов, изучении их характеристик и проведении лабораторных и полупромышленных испытаний сорбции урана и рения из продуктивных растворов ПВ, подготовке и оформлении материалов исследований к публикации в научных изданиях и докладах на конференциях.

Исследовательская работа проведена в течение обучения в очной аспирантуре в период 2018–2022 гг. в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева и в Акционерном обществе «Ведущий проектно-изыскательский и научно-исследовательский институт промышленной технологии».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 научных работ, в том числе в журналах, входящих в международные базы данных научного цитирования – 3 статьи, в материалах и тезисах конференций – 16.

Объем и структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, содержит 45 таблиц, 62 рисунка, одно приложение. Список литературы включает 154 работы отечественных и зарубежных авторов.

Обоснованность научных положений и выводов и достоверность полученных данных базируется на применении комплекса современных методов исследований (фотометрии, масс-спектрометрии, ИК-Фурье спектрометрии и др.), результаты которых подтверждают и взаимно дополняют друг друга, а также согласованностью полученных результатов с результатами других авторов.

Автор выражает благодарность сотрудникам АО ВНИПИпромтехнологии и работникам АО «Хиагда» за помощь в организации и проведении испытаний по сорбции урана из растворов подземного выщелачивания.

Работа проведена при частичном финансировании Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.580.21.0004 от 19.08.2015 г. (идентификационный номер проекта RFMEFI58015X0004).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель и задачи работы, положения, выносимые на защиту, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены сведения об апробации работы.

В **литературном обзоре (глава 1)** представлен анализ литературных данных, отражающих современное состояние работ по сорбционному извлечению рения и урана, показавший, что информация по извлечению рения и урана синтетическими сорбентами применительно к комплексной переработке растворов ПВ ограничена.

В **методической части (глава 2)** дана характеристика используемых материалов, описаны основные методы проведения анализов и исследований, приведены формулы для обработки кинетических данных в статических и динамических условиях. Анализ рения и урана в модельных растворах осуществляли фотометрическим методом с использованием фотоколориметра КФК-3М (Россия), урана в технологических растворах – титриметрическим методом Сахарова, рения – методом ICP-MS (масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP-Qc фирмы Thermo Fisher Scientific (США)). При изучении динамических характеристик материалов отбор проб осуществляли с помощью универсального коллектора фракций Eldex R (U-200) (США). Для изучения сорбции при низких температурах использовали криостат. ИК-спектры сорбентов снимали с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 (Thermo Scientific, США) в области 4000-400 см⁻¹.

Характеристики сорбционных материалов. В работе использовали опытный образец гелевого анионита Axionit VPA G2.4 с функциональными группами N-метилпиридиниевого азота (АО «Аксион – Редкие и Драгоценные Металлы») (таблица 1). Также были использованы сильноосновные и пиридиновые макропористые и гелевые азотсодержащие аниониты: АМП (ГП «Смолы», Украина), Puromet 6601

(Purolite Co Ltd.), Ambersep 920 (Dowex, США), Bestion D299 и Bestion BD200 (Bestion, Китай), Benjion 2620, Benjion BM7714, Benjion BA1732 (Benjion, Китай).

Таблица 1. Характеристики анионита Axionit VPA G2.4

Наименование показателей	Требования
Гранулометрический состав (в набухшем состоянии): – Дисперсность рабочей фракции, мм – Объемная доля рабочей фракции, % не менее	0,8 – 2,0 85
Массовая доля влаги, %	35–65
Удельный объем набухшего анионита в дистиллированной воде, см ³ /г	не более 3,3
Полная обменная емкость (ПОЕ) по хлорид-иону, мг-экв/г	не менее 4,0
Емкость по сильноосновным группам, мг-экв/г, не менее	3,0
Механическая прочность, %, не менее	95
Ионная форма	Сульфатная

В главе 3 представлены результаты по выбору анионита для извлечения урана из низкотемпературных продуктивных растворов и получению его характеристик при извлечении урана, а также рения в присутствии урана в модельных растворах.

Для выбора анионита использовали продуктивные растворы ПВ руд Хиагдинского рудного поля следующего состава: концентрация урана, г/дм³ – 0,092; кислотность, г/дм³ – 4–5; концентрация сульфатов и нитратов, г/дм³ – до 8 и до 0,1, соответственно. Температура растворов составляла 4–8°С. Анализом полученных кинетических кривых сорбции урана селективными сильноосновными и пиридиновыми сорбентами (рисунок 1), выявлен гелевый анионит Axionit VPA G2.4 с пиридиниевыми группами, обладающий лучшими емкостными свойствами.

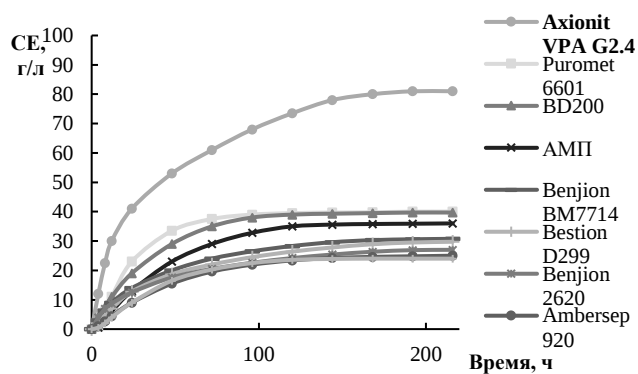


Рисунок 1 – Интегральные кинетические кривые сорбции урана из растворов ПВ

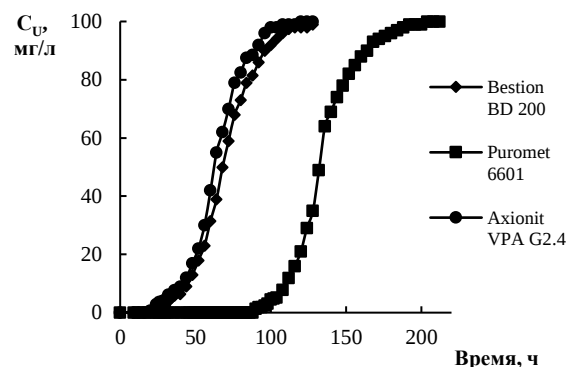


Рисунок 2 – Выходные кривые сорбции урана гелевыми ионитами из растворов ПВ

По характеру выходных кривых сорбции лучшими гелевыми анионитами (рисунок 2) видно, что анионит VPA G2.4 обладает наибольшим временем защитного действия и емкостью «до проскока», что подтверждает правильность его выбора.

Уран. Наибольшая емкость гелевой смолы по урану наблюдается при сорбции из растворов, имеющих pH от 1,8 до 2,0 (рисунок 3).

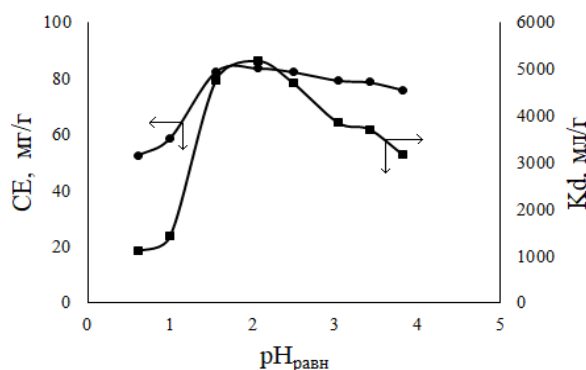


Рисунок 3 – Влияние pH раствора на сорбцию урана анионитом VPA G2.4

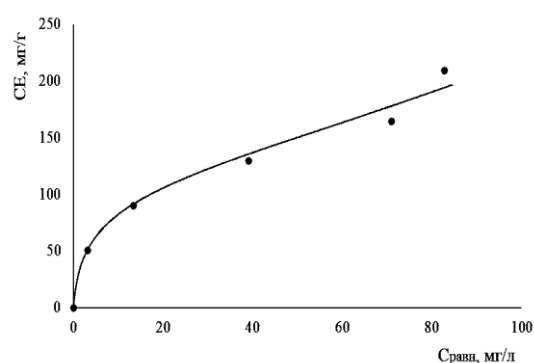


Рисунок 4 – Изотерма сорбции урана анионитом VPA G2.4 (pH 2)

Методом переменных объемов получена изотерма сорбции урана (рисунок 4), обработку которой проводили по моделям Фрейндлиха и Ленгмюра. С большим коэффициентом корреляции изотерма описывается по модели Фрейндлиха с константой, равной $30,9 \pm 0,5 \text{ дм}^3/\text{г}$ ($R^2 0,9828$).

Методом ограниченного объема раствора получены интегральные кинетические кривые сорбции урана при пониженных температурах, обработку которых проводили по линеаризованным зависимостям моделей псевдо-первого, псевдо-второго порядка, внутренней диффузии и Еловича (таблица 2).

Таблица 2. Константы скорости сорбции урана анионитом Axionit VPA G2.4

Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель внутренней диффузии		Модель Еловича	
$k_1 \cdot 10^{-4}$ мин ⁻¹	R^2	$k_2 \cdot 10^{-3}$ г·мг ⁻¹ ·мин ⁻¹	R^2	k_p , мг·г ⁻¹ ·мин ^{-0,5}	R^2	β , г·мг ⁻¹	R^2
Температура 4 °С							
6,91	0,9963	9,56	0,9976	1,34	0,9421	0,0484	0,9978
Температура 8 °С							
6,91	0,9867	6,97	0,9989	1,81	0,9136	0,0381	0,9933
Температура 15 °С							
13,8	0,9945	6,56	0,9979	2,45	0,9326	0,0299	0,9810
Температура 15 °С, раствор, содержащий хлорид- (1 г/л) и сульфат-ионы (10 г/л)							
6,91	0,9897	8,38	0,9992	1,49	0,9003	0,0402	0,9879

Наибольшие коэффициенты корреляции наблюдаются при использовании модели псевдо-второго порядка, при низких температурах (4 и 8 °C) – также модели Еловича, что свидетельствует об энергетической неоднородности поверхности анионита. По температурной зависимости констант скорости с использованием уравнения Аррениуса рассчитана кажущаяся энергия активации ($12,7 \pm 0,5$ кДж/моль), значение которой подтверждает внешнEDIффузионный характер сорбции.

Рений и уран. Кинетика сорбции урана и рения анионитом VPA G2.4 изучена при их совместном присутствии (концентрация обоих элементов составляла 100 мг/л). Ход интегральных кинетических кривых при пониженных температурах свидетельствует о более высокой скорости сорбции рения по сравнению с ураном на начальной стадии. По мере протекания процесса рений вытесняется ураном, причем, чем выше температура, тем интенсивней этот процесс. С учетом времени полусорбции определены эффективные коэффициенты диффузии урана (таблица 3). Значение кажущейся энергии активации, рассчитанное по их данным, составило $13,2 \pm 0,5$ кДж/моль, что согласуется с ее значением, полученным по величинам констант скоростей (таблица 2) и также подтверждает лимитирующую стадию – внешнюю диффузию.

Таблица 3 – К расчету эффективных коэффициентов диффузии урана в анионите Axionit VPA G2.4 при сорбции из уран-рениевых сернокислых растворов

Температура, °C	Равновесная емкость по урану, мг/г	$\tau_{0,5}$, 10^3 с	D , 10^{-13} , м ² /с
4	111	16,2	3,6
8	147	15,0	3,9
15	167	13,2	4,4

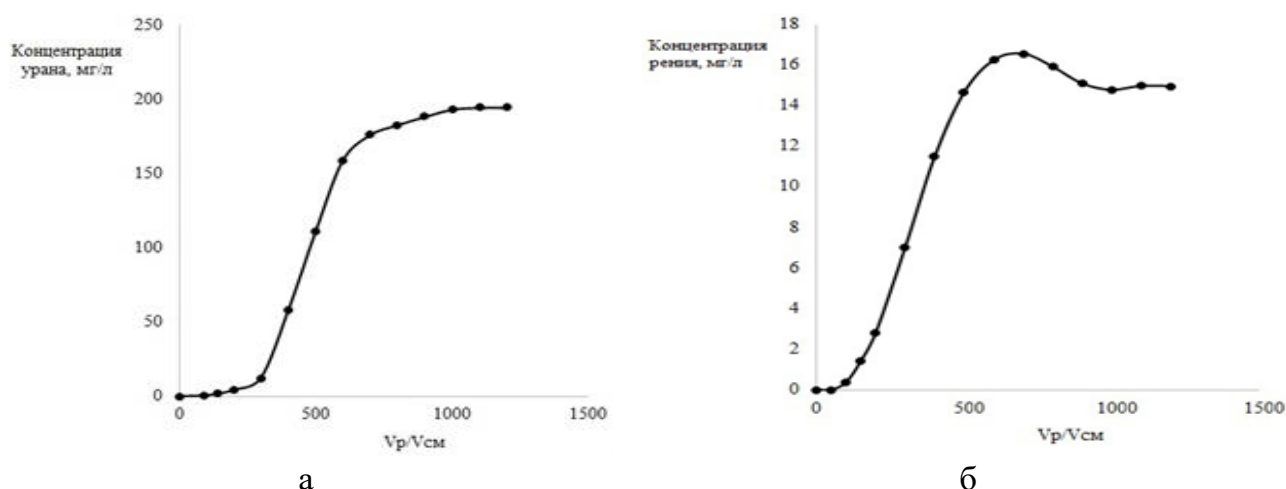


Рисунок 5 – Выходные кривые сорбции урана (а) и рения (б) гелевым анионитом VPA G2.4 из сернокислых растворов

Выходные кривые сорбции урана и рения при их совместном присутствии (рисунок 5) получены при скорости пропускания раствора 10 см³/ч (состав раствора: U – 200 мг/л; Re – 14,7 мг/л; Cl⁻ – 1 г/л; SO₄²⁻ – 10 г/л).

Динамические характеристики сорбции анионитом представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Динамические характеристики гелевого анионита Axionit VPA G2.4 при сорбции урана и рения из модельных сернокисло-хлоридных растворов

Элемент, мг/л	Емкость смолы до проскока		ПДОЕ		β , ч	Количество удельных объемов раствора до полного насыщения ионита
	мг/мл	мг/г	мг/мл	мг/г		
U, 200	17,5	27,7	97,1	153	0,048	1020
Re, 10	0,83	1,3	5,6	8,9	0,032	595

Данные по динамике были обработаны с помощью наиболее используемых моделей: Томаса, Юна-Нельсона и времени работы толщины слоя BDST (рисунок 6). Более высокий коэффициент детерминации наблюдается при использовании модели Томаса (R^2 0,9448) (таблица 5).

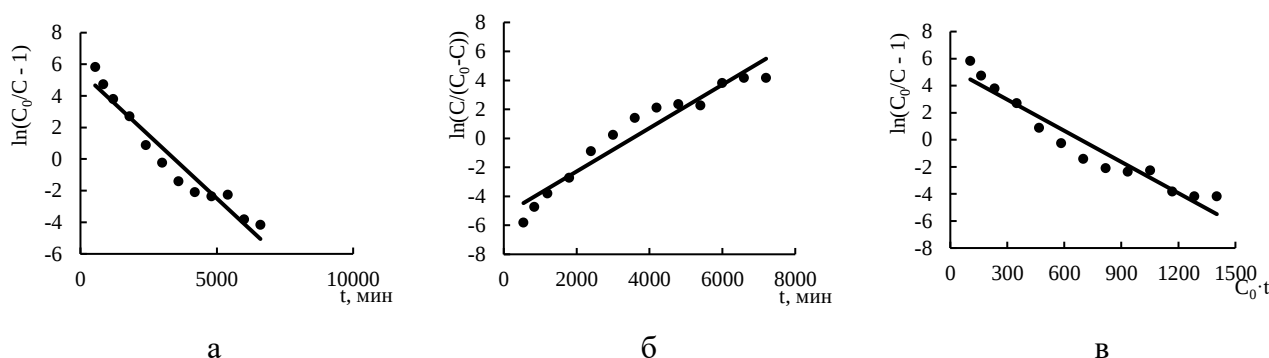


Рисунок 6 – Линеаризация динамических данных сорбции урана анионитом VPA G2.4 из сернокислых растворов по модели: а) Томаса, б) Юна-Нельсона, в) BDST

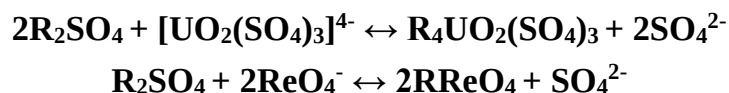
Таблица 5 – Параметры моделей динамики сорбции урана анионитом Axionit VPA G2.4 из сернокисло-хлоридных растворов

Модель	Параметры	Значение	R^2
Томаса	K_T , см ³ /(мг·мин)	0,0082	0,9448
	q_0 , мг/г	151	
Юна-Нельсона	K_{YN} , 1/мин	0,0015	0,9345
	τ , час	58,6	
BDST	K , см ³ /(мг·мин)	129,87	0,9345
	N_0 , мг/см ³	0,692	

Десорбцию урана и рения изучали при температуре 50 °С с использованием

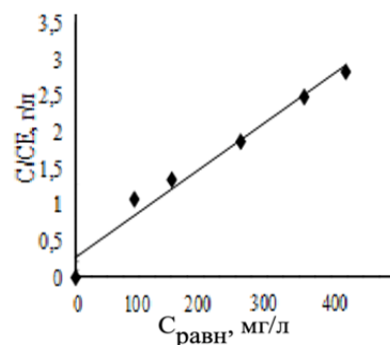
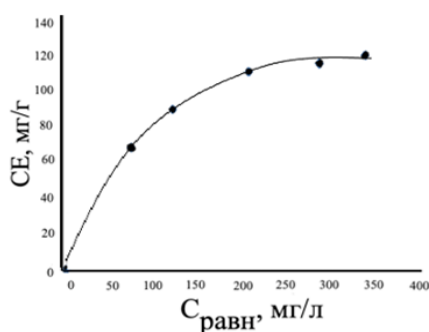
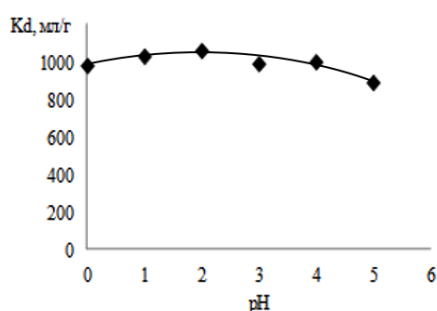
сернокисло-нитратного раствора состава: 130 г/л аммиачной селитры, pH 0,45. Степень десорбции урана за два контакта составила 89,4 %, рения – 87,9 %.

Методом ИК спектроскопии установлено, что сорбция урана и рения в выбранных условиях происходит по механизму ионного обмена преимущественно комплексного трисульфатоуранилат-иона $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ и перренат-иона с сульфат (бисульфат)-ионом, связанным с катионом пиридиния в анионите Axionit VPA G2.4:



В главе 4 представлены результаты по сорбционному концентрированию рения с использованием импрегнатов, содержащих третичный амин, поскольку на первой стадии сорбционного извлечения из оборотных растворов ПВ образуются элюаты, концентрация рения в которых не позволяет экономически выгодно осуществлять последующий экстракционный передел. Возникающая необходимость во второй (или третьей) ступени концентрирования элюатов может быть реализована с использованием импрегнатов, способных не только сконцентрировать рений, но и осуществить их аффинаж. Импрегнаты обладают лучшими кинетическими характеристиками по сравнению с анионитами, не набухают в водных растворах; их получение не связано с проведением сложного синтеза.

Методом пропитки в работе получены импрегнаты с различными полимерными носителями, содержащие широко используемый в технологии рения ТАА. Для дальнейшей работы был выбран импрегнат К-ТАА на основе слабокислотного катионита, поскольку наличие в нем функциональных групп способствует развитию внутренней структуры, что может снизить потери экстрагента. Равновесные характеристики сорбции – влияние pH раствора на емкость по рению и изотерма сорбции из растворов (pH 2) представлены на рисунках 7 и 8а, соответственно.



а

б

Рисунок 7 – Влияние pH раствора на сорбцию рения импрегнатом К-ТАА

Рисунок 8 – Изотерма сорбции рения импрегнатом К-ТАА (а) и ее анаморфоза (б)

Обработка данных изотермы по уравнению Ленгмюра (рисунок 8б) и в координатах Скетчерда позволила определить константу равновесия, значения которой (0,0029 и 0,0021 мл/г, соответственно) согласуются между собой.

Кинетические характеристики сорбции рения импрегнатом К-ТАА отражают результаты обработки данных по известным моделям (таблица 6).

Таблица 6 – Значения констант скоростей сорбции рения импрегнатом К-ТАА из сернокислых растворов

Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель внутренней диффузии		Модель Еловича	
$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_p, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-0,5}$	R^2	$\beta, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$	R^2
295 К							
0,0101	0,9580	0,00056	0,9950	4,29	0,9070	0,064	0,9680
308 К							
0,0083	0,9900	0,00059	0,9970	4,86	0,9070	0,056	0,9800

В главе 5 приведены результаты апробации гелевого анионита Axionit VPA G2.4 для извлечения рения и урана из продуктивных растворов ПВ полиметаллических руд.

Рений. Апробацию анионита для извлечения рения осуществляли из растворов ПВ урановых руд Далматовского месторождения (АО «Далур», Курганская область). Концентрация рения в этих растворах, определенная методом ICP-MS, составляла $4,95 \cdot 10^{-3}$ мг/л; раствор содержал, г/л: железа, 1,45, алюминия, 1,29, кальция, 0,19, серной кислоты, 4,5. Сорбцию рения проводили в статических условиях при комнатной температуре: соотношение фаз Т:Ж – 1:5 (г сорбента : мл раствора), время контакта – 5 сут. Степень сорбции рения составила 92,4 %, что согласуется с данными по сорбции рения из модельных растворов. На основании полученных в работе результатов составлена блок-схема по извлечению рения из сернокислых растворов ПВ урановых руд (рисунок 9).

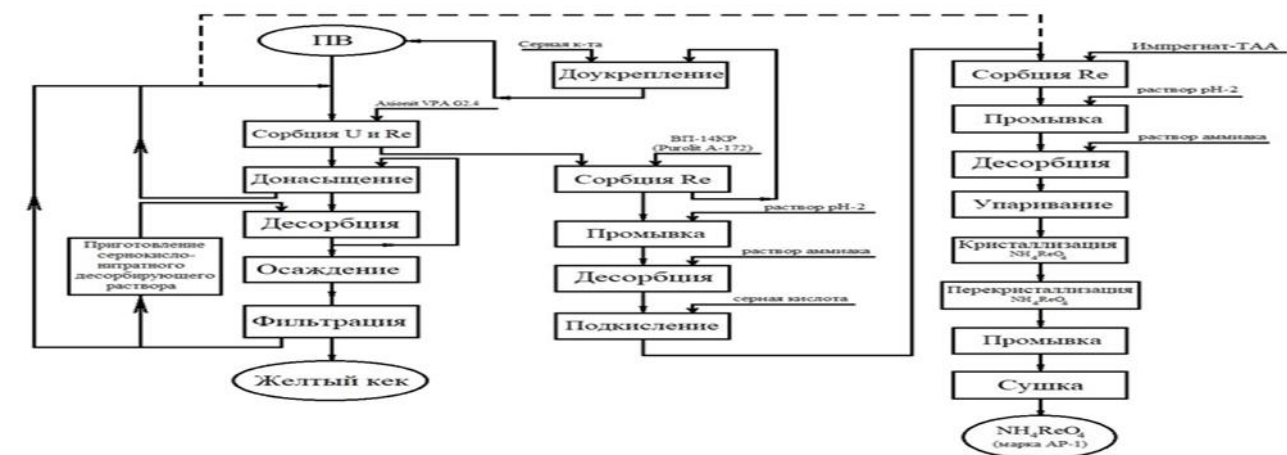


Рисунок 9 – Блок-схема сорбционного концентрирования рения при переработке продуктивных ураносодержащих растворов подземного выщелачивания

После сорбции рения и урана насыщенный анионит направляют на их десорбцию и последующий передел, а оборотный раствор, содержащий основное количество рения, – на сорбцию селективным на рений анионитом (ВП-14КР или Purolite A 172). Раствор после сорбции и подкисления поступает вновь на ПВ, а анионит после промывки – на стадию десорбции раствором аммиака. По окончании первого цикла сорбции-десорбции начинается второй (может быть и третий) из подкисленного элюата первого цикла с использованием импрегната К-ТАА. После его промывки и десорбции рения раствором аммиака элюат направляют на упаривание, кристаллизацию и перекристаллизацию перрената аммония, промывку, фильтрацию и сушку. Образующийся перренат аммония марки АР-1 может быть дополнительно очищен методом электродиализа для получения товарных продуктов, соответствующих по качеству маркам АР-0 или АР-00, из которых методом водородного восстановления получают порошок металлического рения.

Уран. Полупромышленные испытания сорбционного извлечения урана проводили с использованием каскада сорбционных колонн из продуктивного раствора (рН 1,75–1,8), содержащего, г/л: уран 0,025–0,040, нитраты 0,1–0,2. В каждую колонну было загружено 35 л гелевого анионита VPA G2.4 с высотой слоя 1,26 м. Установка работала в круглосуточном режиме в течение трех месяцев при потоке продуктивного раствора 1,0 и 2,0 м³/ч с линейной скоростью 36 и 72 м/ч. Концентрация урана в растворе после сорбции не превышала 0,001 г/л. Емкость смолы по урану составила 57–62 г/л при концентрации в продуктивном растворе 0,027–0,032 г/л, концентрация урана в товарном десорбате – 60 г/л при остаточной емкости менее 0,1 г/л.

Для оценки работоспособности анионита VPA G2.4 в циклах сорбции-десорбции-денитрации определяли механическую прочность и гранулометрический состав. Сравнение с данными входного контроля показывает, что сорбент сохраняет свои свойства: после 30 циклов фракция более 0,7 мм составляет 97,79 %, снижение ПДОЕ по урану на 0,3 % меньше нормативной ошибки анализа.

По результатам, полученным в ходе полупромышленных испытаний, рассчитаны технологические параметры сорбции (таблица 7), позволяющие сформировать исходные данные для технико-экономического обоснования перехода на этот анионит.

Таблица 7 – Технологические параметры сорбции урана на анионите Axionit VPA G2.4 из продуктивных растворов ПВ руды Хиагдинского месторождения

СЕ, г/дм ³	С _{хв} , г/дм ³	W _L , м/ч	W _f , м/ч	Δ h _c , м	K _к	β, ч
57–62	< 0,001	36	0,018	1,2	2000	0,006

По оценке АО «ВНИПИпромтехнологии» чистый приведенный доход до 2064 г. составит 1218,9 млн. руб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований кинетических и динамических характеристик сорбции урана из низкотемпературных продуктивных растворов подземного выщелачивания руд Хиагдинского рудного поля с использованием анионитов, селективных к урану (9 сорбентов), выявлен гелевый анионит Axionit VPA G2.4 с пиридиновыми группами, обладающий лучшими емкостными свойствами.

Выводы

1. В статических условиях изучена сорбция урана и рения гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 с группами N-метилпиридинового азота из сернокислых растворов, моделирующих растворы подземного выщелачивания. С большим коэффициентом корреляции изотерма сорбции урана описывается по модели Фрейндлиха с константой, равной $30,9 \pm 0,5$ л/г (R^2 0,9828). Впервые определены кинетические характеристики по урану при низких температурах (4, 8 и 15 °C): время полусорбции ($1,62 \cdot 10^4$, $1,50 \cdot 10^4$ и $1,32 \cdot 10^4$ с), константы скорости ($9,56 \cdot 10^{-3}$, $6,97 \cdot 10^{-3}$ и $6,56 \cdot 10^{-3}$ г·мг⁻¹·мин⁻¹), эффективные коэффициенты диффузии ($3,6 \cdot 10^{-13}$, $3,9 \cdot 10^{-13}$ и $4,4 \cdot 10^{-13}$ м²/с).
2. По данным выходных кривых сорбции урана и рения из модельных сернокислых растворов при их совместном присутствии рассчитаны значения полной динамической емкости смолы VPA G2.4 по урану – 153 мг/г и по рению – 8,9 мг/г. Кинетический коэффициент сорбции β по урану составил 0,048 ч. Выходные кривые сорбции урана адекватно описываются по модели Томаса (R^2 0,9448), константа скорости равна 0,0082 см³/(мг·мин).
3. Получены импрегнаты на основе макропористых носителей и технического триалкиламина. Изотерма сорбции рения выбранным импрегнатом К-ТАА описывается уравнением Ленгмюра с константой $0,0029 \pm 0,0005$ мл/г (R^2 0,9973) и максимальной емкостью 128 мг/г, кинетические данные – уравнением псевдо-второго порядка с константой скорости при температуре 295 К – $0,00059$ г·мг⁻¹·мин⁻¹ (R^2 0,9950), при 308 К – $0,00056$ г·мг⁻¹·мин⁻¹ (R^2 0,9970).
4. Методом ИК-спектроскопии показано, что взаимодействие урана и рения с анионитом VPA G2.4 и рения с импрегнатом К-ТАА протекает по механизму ионного обмена.

5. Предложена блок-схема попутного сорбционного извлечения рения из продуктивных и оборотных растворов ПВ урана, включающая стадию сорбционного концентрирования из оборотных растворов импрегнатом К-ТАА.
6. Проведена апробация сорбционного способа попутного извлечения рения анионитом Axionit VPA G2.4 из растворов ПВ урановых руд Далматовского месторождения. Показано, что степень сорбции рения составила 92,4 %.
7. На основании проведенных полупромышленных испытаний сорбционного извлечения урана из продуктивных растворов Хиагдинского месторождения с использованием анионита Axionit VPA G2.4 выданы основные технологические параметры сорбции для промышленных испытаний и получены данные для разработки технико-экономического обоснования перехода предприятия АО «Хиагда» на сорбцию урана этим анионитом.

В соответствии с разработанным технико-экономическим обоснованием перехода предприятия АО «Хиагда» на сорбцию урана анионитом Axionit VPA G2.4 чистый приведенный доход до 2064 г. составит 1218,9 млн. руб.

Полученные научные результаты могут быть использованы для разработки новых ресурсосберегающих методов комплексной переработки минерального и техногенного сырья. Перспективы практического использования результатов работы связаны с апробацией сорбционного извлечения рения из продуктивных растворов подземного выщелачивания руд месторождения Добровольное, проведением промышленных испытаний и внедрением сорбции урана из продуктивных растворов ПВ Хиагдинского рудного поля.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ:

1. Трошкина И.Д., Веселова О.А., **Вацура Ф.Я.**, Захарьян С.В., Серикбай А.У. Сорбция рения из сернокислых растворов импрегнатами, содержащими триалкиламин // Изв. Вузов. Цветная металлургия. 2017. № 5. С. 42–49 (Scopus).
2. Руденко А. А., Трошкина И. Д., Данилейко В. В. , Барабанов О. С., **Вацура Ф.Я.** Перспективы селективно-опережающего извлечения рения из продуктивных растворов подземного выщелачивания урановых руд месторождения Добровольное // Горные науки и технологии. 2021. Т. 6. Вып. 3. С. 158–169. (Scopus).
3. **Вацура Ф.Я.**, Трошкина И.Д., Буланова Д.А. Сорбция урана гелевым сильноосновным анионитом из сернокислых растворов подземного выщелачивания // Химическая промышленность сегодня. 2021. № 6. С. 64–71 (Chemical Abstracts).
4. **Вацура Ф.Я.**, Веселова О.А., Трошкина И.Д. Динамика сорбции рения импрегнатом, содержащим триалкиламин // XX Всеросс. конф. молодых ученых-химиков (с междунар.

участием): тезисы докл. (Нижний Новгород, 18–20 апреля 2017 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2017. С. 478.

5. Трошкина И.Д., Балановский Н.В., Ванин И.А., **Вацура Ф.Я.** Сорбция рения из сернокислых растворов выщелачивания полиметалльных руд // Материалы Четвертого международного симпозиума «Уран: геология, ресурсы, производство», 28-30 ноября 2017 г. М.: ФГБУ «ВИМС», 2017. С. 110–111.

6. Трошкина И.Д., Балановский Н.В., **Вацура Ф.Я.**, Пьяе Пьо Аунг, Жукова О.А., Ратчина К.А. Сорбция рения и скандия материалами с подвижной фазой экстрагента // Международная научно-практическая конференция «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование». Материалы научно-практической конференции. Санкт-Петербург. 28 мая–1 июня 2018 г. Санкт-Петербург: Изд. СПбГТИ (ТУ), 2018. С. 164–165.

7. Troshkina I.D., Balanovskyi N.V., Obruchnikova Ya.A., **Vatsura F.Ya.**, Vanin I.A., Zhukova O.A., Ratchina K.A. Recovery of rhenium by amine-contained sorbents // Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6 –Moscow – Russia, Eds.: K. German, X. Gaona, M. Ozawa, Ya. Obruchnikova, E. Johnstone, A. Maruk, M. Chotkowski, I. Troshkina, A. Safonov. Moscow: Publishing House Granitsa, 2018. P. 356.

8. Troshkina I.D., Balanovskyi N.V., Obruchnikova Ya.A., Vanin V.A., **Vatsura F.Ya.** Sorption of rhenium from sulfuric acid solutions of polymetallic ores leaching // Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6 – Moscow – Russia, Eds.: K. German, X. Gaona, M. Ozawa, Ya. Obruchnikova, E. Johnstone, A. Maruk, M. Chotkowski, I. Troshkina, A. Safonov. Moscow: Publishing House Granitsa, 2018. P. 357–380.

9. Трошкина И.Д., Балановский Н.В., **Вацура Ф.Я.**, Жукова А.А., Пьяе Пьо Аунг, Тарганов И.Е. Импрегнаты и ТВЭКСы в технологии редких элементов // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. XXXIII, № 1 (211). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. С. 66–67.

10. Трошкина И.Д., Балановский Н.В., Пьяе Пьо Аунг, **Вацура Ф.Я.**, Жукова О.А. Извлечение рения и скандия экстрагентосодержащими сорбентами // Тезисы VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 85-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкина (1934-2000): Сб. тезисов / под ред. Г.В. Черновой; Институт технической химии УРО РАН – филиал ПФИЦ Уро РАН. Пермь, 2019. С. 183.

11. **Вацура Ф.Я.**, Тарганов И.Е., Субботина И.А., Шляпникова А.А., Жукова О.А., Трошкина И.Д. Сорбция рения импрегнатами на основе вторичных и третичных аминов // Тезисы VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 85-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкина (1934-2000):

Сб. тезисов / под ред. Г.В. Черновой; Институт технической химии УРО РАН–филиал ПФИЦ Уро РАН. Пермь, 2019. С. 99.

12. **Вацура Ф.Я.**, Тарганов И.Е., Кадирбеков А.А., Пьяе Пьо Аунг, Трошкина И.Д. Адсорбционная очистка рафинатов, содержащих амин // Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2019. Т. 33. № 9 (219). С. 37–39.

13. Трошкина И.Д., Балановский Н.В., Ванин И.А., Гакиев А.Л., **Вацура Ф.Я.**, Тарганов И.Е. Селективное извлечение рения из урансодержащих серноокислых растворов // Актуальные проблемы урановой промышленности: сборник трудов IX Международной научно-практической конференции. Ч. 2. 7–9 ноября 2019 г. Алматы: Қазақ университеті, 2019. С. 88–90.

14. Трошкина И.Д., Балановский Н.В., **Вацура Ф.Я.**, Гакиев А.Л., Тарганов И.Е. Избирательное извлечение рения из урановых серноокислых растворов // Химические технологии в потенциале Росатома: сборник научных трудов Международной научно-технической конференции. ООО «Винпресс». 2020. С. 34–35.

15. Трошкина И.Д., Балановский Н.В., Ванин И.А., **Вацура Ф.Я.**, Тарганов И.Е. Повышение комплексности сорбционной переработки урансодержащих растворов подземного выщелачивания // Труды научно-практической конференции «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Освоение, воспроизводство, использование». М.: ФГБУ «ВИМС», 2020. С. 171–176.

16. Головки В.В., **Вацура Ф.Я.**, Савельев Д.С., Трошкина И.Д. Кинетика низкотемпературной сорбции урана их растворов подземного выщелачивания урана // Физико-химические проблемы адсорбции и технологии нанопористых материалов: всероссийский интернет-симпозиум с международным участием. 19 октября-15 ноября, 2020, Москва. Материалы интернет-симпозиума. М.: ИФХЭ РАН, 2020. С. 168–170.

17. **Вацура Ф.Я.**, Трошкина И.Д. Сорбционное извлечение урана из низкотемпературных серноокислых растворов подземного выщелачивания // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXV, № 13 (248). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021. С. 19–21.

18. Трошкина И.Д., Руденко А.А., Ванин И.А., **Вацура Ф.Я.**, Гакиев А.Л., Буланова Д.А. Перспективы извлечения рения при переработке урановых руд методом подземного выщелачивания // Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение. РедМет–2021 («Сажинские чтения»). Сборник тезисов. Москва. 9–10 декабря 2021 г. Москва: WAYprint, 2021. С. 122–123.

19. **Вацура Ф.Я.**, Головки В.В., Трошкина И.Д., Буланова Д.А., Барбашина С.И. Сорбция урана из серноокислых растворов гелевым анионитом с пиридиновыми группами // Пятый международный симпозиум «Уран: геология, ресурсы, производство». Москва, ВИМС. 23–24 ноября 2021 г. С. 355–361.