Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Акционерное общество «Ведущий проектно-изыскательский и научноисследовательский институт промышленной технологии»

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

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Трошкина Ирина Дмитриевна, научный консультант: кандидат технических наук Головко Валерий Васильевич

Москва – 2022

оглавление

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. Попутное извлечение рения при переработке урановых руд методом	
подземного выщелачивания	12
1.1.1. Сорбция рения из урансодержащих растворов	13
1.1.2. Попутное извлечение рения из продуктов-концентраторов	20
1.1.2.1. Распределение рения в продуктах, образующихся при	
подземном выщелачивании урановых руд	20
1.1.2.2. Попутное извлечение рения при совместной сорбции его с	
ураном из продуктивных растворов подземного выщелачивания	21
1.1.2.3. Извлечение рения из оборотных растворов подземного	
выщелачивания	25
1.2. Сорбция урана из сернокислых растворов	28
1.2.1. Состояние урана в сернокислых растворах	28
1.2.2. Извлечение урана сорбентами различного типа	31
1.2.3. Сорбция урана сильноосновными анионитами из растворов	
подземного выщелачивания	31
1.3. Выводы из литературного обзора	35
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	37
2.1. Вещества, использованные в работе	37
2.1.1. Реактивы	37
2.1.2. Характеристики ионитов	37
2.1.3. Методика получения импрегната	39
2.2. Методики анализов и экспериментов	40
2.2.1. Анализ растворов на содержание рения	40
2.2.2. Анализ растворов на содержание урана	41
2.2.3. Анализ урана в технологических продуктах	41
2.2.4. Анализ рения, урана и других элементов в технологических раствора	х
методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	41

2.2.5. Методика изучения сорбции и десорбции в статических условиях41
2.2.6. Методика изучения кинетики сорбции из модельных растворов42
2.2.7. Методика изучения кинетики сорбции урана из продуктивных растворов
подземного выщелачивания42
2.2.8. Методика изучения динамики сорбции из модельных растворов44
2.2.9. Методика изучения динамики сорбции урана из продуктивных
растворов44
2.2.10. Методика изучения динамики десорбции урана с ионита,
насыщенного из продуктивных растворов47
2.2.11. Методика ИК-спектроскопических исследований48
ГЛАВА 3. АНИОНООБМЕННАЯ СОРБЦИЯ УРАНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ
PACTBOPOB
3.1. Выбор анионита для сорбции урана из низкотемпературных растворов
подземного выщелачивания
3.2. Сорбция урана на гелевом анионите Axionit VPA G2.4 из сернокислых
растворов
3.2.1. Влияние содержания кислоты в растворе на сорбцию урана анионитом
Axionit VPA G2.452
3.2.2. Изотерма сорбции урана анионитом Axionit VPA G2.4 из сернокислых
растворов54
3.2.3. Кинетика сорбции урана гелевым анионитом Axionit VPA G2.4
из сернокислых растворов57
3.3. Сорбция урана и рения на гелевом анионите Axionit VPA G2.4
из сернокислых растворов63
3.3.1. Кинетика сорбции урана и рения на гелевом анионите Axionit VPA G2.4
из сернокислых растворов63
3.3.2. Динамика сорбции урана и рения гелевым анионитом Axionit VPA G2.4
из сернокисло-хлоридных растворов73
3.3.3. Десорбция урана и рения с гелевого анионита Axionit VPA G2.4
нитратсодержащими растворами78

3.3.4. К механизму сорбции урана и рения гелевым анионитом
Axionit VPA G2.4 с пиридиниевыми функциональными группами79
3.4. Выводы к главе 3
ГЛАВА 4. ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ
ИМПРЕГНАТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ТРЕТИЧНЫЙ АМИН
4.1. Извлечение рения из сернокислых растворов импрегнатами, содержащим
третичный амин, в статических условиях
4.2. Изучение динамических характеристик десорбции рения из сернокислых
растворов
4.3. ИК-спектроскопические исследования импрегната К-ТАА
4.4. Блок-схема сорбционного концентрирования рения из элюатов
с использованием импрегната К-ТАА98
4.5. Выводы к главе 4101
ГЛАВА 5. ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА И РЕНИЯ НА АНИОНИТЕ
АХІОNІТ VPA G 2.4 ИЗ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ103
5.1. Сорбция рения гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 из растворов
подземного выщелачивания руд Далматовского месторождения103
5.2. Сорбционное извлечение урана на анионите Axionit VPA G 2.4
из растворов выщелачивания руд Хиагдинского месторождения в
лабораторных условиях104
5.2.1. Динамика сорбции урана на анионите Axionit VPA G 2.4 из
растворов подземного выщелачивания104
5.2.2. Кинетика сорбции урана из продуктивных растворов анионитом
Axionit VPA G2.4107
5.2.3. Разработка оптимальных режимов десорбции урана
с анионита Axionit VPA G2.4108
5.2.3.1. Влияние температуры элюента на десорбцию урана
с анионита Axionit VPA G2.4108

5.2.3.2. Влияние концентрации серной кислоты в элюенте на десорбцию
урана с анионита Axionit VPA G2.4110
5.2.3.3. Влияние концентрации нитрат-ионов в десорбирующем растворе
на десорбцию урана111
5.3. Полупромышленные испытания извлечения урана из растворов
выщелачивания руд Хиагдинского месторождения анионитом
Axionit VPA G 2.4112
5.3.1. Описание опытной установки по сорбции-донасыщению-
десорбции урана112
5.3.2. Полупромышленные испытания анионита Axionit VPA G2.4 в
процессах сорбции-донасыщения-десорбции-денитрации при
переработке продуктивных растворов подземного
выщелачивания Хиагдинского месторождения115
5.3.3. Испытания анионита Axionit VPA G2.4 в циклах сорбции-десорбции-
денитрации121
5.4. Выводы к главе 5123
ЗАКЛЮЧЕНИЕ125
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ128
ПРИЛОЖЕНИЕ146

введение

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

Значительная часть российских урановых руд (~50 %) перерабатывается методом скважинного подземного выщелачивания (ПВ) с использованием серной Из образующихся разбавленных кислоты. растворов уран извлекают сорбционным методом с помощью пиридиновых и сильноосновных анионитов с триметиламмониевыми или диэтаноламинными ионогенными группами. Растворы подземного выщелачивания руд Хиагдинского рудного поля (Бурятия, °C. AO «Хиагда») характеризуются низкой температурой 4 - 10Совершенствование 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 амин.

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

Основные задачи:

1. Получение равновесных, кинетических и динамических характеристик сорбции рения и урана пиридиновыми анионитами, в том числе с осуществлением процесса при низкой температуре.

2. Получение импрегнатов, содержащих третичный амин, и изучение их характеристик при извлечении рения.

3. Апробация выбранного в работе гелевого пиридинового анионита для извлечения рения 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

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 °C): время полусорбции (1,62·10⁴, 1,50·10⁴ и 1,32·10⁴ с), константы скорости (9,56·10⁻³, 6,97·10⁻³ и 6,56·10⁻³ г·мг⁻¹·мин⁻¹), эффективные коэффициенты диффузии (3,6·10⁻¹³, 3,9·10⁻¹³ и 4,4·10⁻¹³ м²/с).

3. Установлено, что кинетические данные по сорбции урана гелевым анионитом с пиридиниевыми функциональными группами и рения импрегнатом на основе триалкиламина из сернокислых растворов описываются по модели псевдо-второго порядка.

4. Значение кажущейся энергии активации сорбции урана гелевым анионитом с пиридиниевыми группами (12,7±0,5 кДж/моль), свидетельствует о протекании сорбции из растворов с низкой температурой во внешнедиффузионной области.

Теоретическая и практическая значимость

1. Показана возможность извлечения рения 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 рения 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 ~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, массспектрометрии; 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»).

Личный вклад автора. Автор работы принимал активное участие в планировании, постановке и проведении экспериментов, аналитическом контроле содержания редких элементов, выборе сорбентов и их апробации на продуктивных растворах ПВ, включая полупромышленные испытания, подготовке и оформлении материалов к публикации.

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».

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на ХХ 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 научнопрактической 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 научнотехнической конференции «Химические технологии в потенциале Росатома» (Москва, 2019), Научно-практической конференции «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Освоение, воспроизводство, использование» 2020),: Всероссийском интернет-симпозиуме с (Москва, международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции и технологии нанопористых 2020), Научно-практической конференции материалов» (Москва, «Релкие 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).

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.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, содержит 45 таблицы, 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 Акционерного общества «Ведущий проектно-изыскательский и научно-исследовательский институт промышленной технологии» и работникам Акционерного общества «Хиагда» за помощь в организации и проведении испытаний по сорбции урана из растворов подземного выщелачивания.

Исследования части образцов сорбентов методом ИК спектроскопии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Попутное извлечение рения при переработке урановых руд методом подземного выщелачивания

В Российской Федерации отсутствуют традиционные сырьевые источники рения – сульфидные молибденовые и медные руды, имеющие промышленные значение [1, 2]. К нетрадиционным источникам, наряду с фумарольными газами вулкана Кудрявый, горючими сланцами, относятся месторождения инфильтрационно-полиметального типа, которые в основном перерабатываются методом скважинного подземного выщелачивания, обеспечивающего более половины мировой добычи урана [3–8].

Полиметалльные руды по запасу рения на единицу площади делятся на очень бедные (до 1 г/м²), низкопродуктивные (1–5 г/м²), рядовые (5–10 г/м²) и высокопродуктивные (> 10 г/м²) [3].

Молибден-урановые месторождения экзогенного типа (пластового окисления) обогащены рением (до 50 г/т и выше). Из таких месторождений в 50-х годах в США получили ~1 т рения. В период с 1969 по 1974 гг. значительное количество рения из урановых руд было произведено компанией Susquehanna Corporation (Falls City, штат Texas). Разбавленные растворы рения перевозили в Денвер, где компания «Shattuck Chemical» перерабатывала их до перрената аммония [9, с. 41].

Во многих урановых месторождениях осадочного типа плато Колорадо (США) наблюдаются повышенные содержания рения (0,5–3,0 г/т) [10, 11]. Урановые руды в зависимости от состава перерабатывают по схемам реагентного выщелачивания, либо методом подземного выщелачивания. По схеме выщелачивания кислотой отрабатывают низкокарбонатные руды (месторождения Амброзия-Лейк, Гэс-Хиллс и др.). Из сернокислых растворов извлекалось до 50 % рения, что позволяло получать на всех заводах США, работающих по кислотной схеме, 1 т рения в год. Для переработки высококарбонатных урановых руд (месторождений Амброзия-Лейк, Фронт-Рейнд и др.) используют щелочные

растворы [11].

В комплексных ванадий-уран-благороднометалльных рудах (месторождение Средняя Падма, Карелия) содержание рения составляет (0,2–0,5 г/т) [12, 13]. Рений извлекается сорбцией на анионите АМП из сернокислых растворов выщелачивания.

В Российской Федерации месторождения инфильтрационнополиметалльного типа обладают наибольшим ресурсным потенциалом (3/4 от суммарного), при этом в Подмосковной провинции сосредоточено ~80 %. В 2016 г. впервые в России разведано и поставлено на баланс гидрогенное U-Mo-Re Брикетно-Желтухинское месторождение, расположенное в этой провинции [14– 18]. Его рениеносность была установлена в 2005 г. (ФГУП «Урангео»). Запасы рения, утвержденные ГКЗ, составляют 23 т по категории С₂.

На территории бывшего СССР рений впервые извлекали методом ПВ из руд месторождений Букинайской группы с содержанием 0,02–15 г/т в 1978 г. [3].

Предположительно рений в урановых рудах может находиться в виде сульфида, выщелачивание его в этом случае протекает в соответствии с реакцией

 $\operatorname{ReS}_{2({\rm \tiny TB.})} + 4,75O_{2({\rm \tiny T})} + 2,5H_2O_{({\rm \tiny X})} \rightarrow \operatorname{ReO_4^{-}}_{({\rm \tiny p-p})} + 2SO_4^{2-}_{({\rm \tiny p-p})} + 5H^+_{({\rm \tiny p-p})}[3].$

Сравнение скоростей выщелачивания рения и урана показало, что рений извлекается из руд раньше урана (по отношению содержаний жидкой и твердой фаз (Ж:Т) на 0,2–0,5) [3].

Таким образом, при выщелачивании элементов из руд пластовоинфильтрационных месторождений в присутствии окислителя концентрация рения в растворах ПВ составляет 0,1–0,3 мг/л, Такие содержания позволяют считать растворы ПВ исходным источником для попутного сорбционного извлечения рения.

1.1.1. Сорбция рения из урансодержащих растворов

Выбор сорбента для извлечения рения из растворов определяется формой его нахождения.

Для изучения этих форм использовали различные физико-химические методы: спектрофотомерию, кондуктометрию, рефрактометрию [19].

Предположительно рений в водных растворах присутствует в виде двух форм: тетраэдрической ReO₄⁻ и октаэдрической H₄ReO₆⁻, которую с учетом амфотерности в кислой среде, можно записать в виде основания ReO₂(OH)₄. Рений в водных растворах выщелачивания руд как серной кислотой, так и карбонатными растворами находится в виде устойчивого отрицательно заряженного мономерного перренат-иона ReO₄⁻.

Известно. что силикагели минеральные сорбенты недостаточно И селективны по отношению к рению, обладают невысокой емкостью к нему и низкой механической прочностью. Имеется опыт промышленного применения относительно дешевых активированных углей для адсорбции рения [1], однако невысокая емкость И малая механическая прочность ограничивает ИХ использование.

Извлечение рения из растворов ПВ может быть осуществлено в двух вариантах: совместно с ураном и раздельно [1–3]. Совместное извлечение рения с ураном происходит на стадии сорбции урана анионитами, содержащими пиридиниевые функциональные группы и группы четвертичного аммониевого основания [3, 20–25].

Были изучены характеристики синтетических гранулированных наноструктурированных ионитов с пиридиниевыми функциональными группами [26–29]. Благодаря структуре с каналами нанометрового диапазона и отсутствию мезопор они обладают более высокой емкостью, что приводит к уменьшению расхода сорбента и габаритов используемого оборудования.

Повышению селективности применяемых в урановой промышленности ионитов по рению способствует введение раствора фульвовых кислот в исходный рений-урансодержащий раствор [30]. Коэффициент разделения рения и урана при сорбции в оптимальных условиях увеличивается в 10–20 раз.

Десорбцию рения с сильноосновных анионитов осуществляют реагентным методом, преимущественно, нитратсодержащими растворами [1, 3, 31, 32]. Так, в

работе [32] получены характеристики десорбции рения с анионита Ambersep 920U раствором нитрата аммония: линейная изотерма в интервале концентраций рения на сорбенте 84,7...0,2 мг/г, описываемая уравнением Генри с константой 46,3 г/л. Скоростьопределяющей стадией процесса является диффузия в зерне ионита.

Из полученных элюатов с концентрацией 10–15 мг/л рений экстрагируют раствором триалкиламина в керосине с добавкой деканола в качестве модификатора [3].

Альтернативным методом может быть сорбция с использованием импрегнатов, содержащих триалкиламин [33].

Из нитратно-сульфатных элюатов рений быть может осажден водорастворимыми полиэлектролитами [34, 35]. Способ не требует сложного оборудования и больших энергозатрат. С увеличением массового соотношения полиэлектролита и рения от 4,3:1 до 430:1 концентрация рения в фильтрате уменьшается. Наибольшая степень извлечения рения (до 71 % за один контакт) наблюдается при использовании полиэлектролитов на основе сополимеров аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты, винилметилпиразола И этилтиоэтилметакрилата (АС-392, АС-412, ОП-1-76, АП-392, АП-400).

Для извлечения рения из сернокислых и бикарбонатных урановых растворов, как продуктивных, так и оборотных могут быть использованы не только сильноосновные аниониты, но и слабоосновные [36–43]. Используемые для сорбции урана аниониты также могут сорбировать рений, по способности к поглощению рения аниониты можно расположить в ряд: $AM\Pi > AB-17 > AB-17 \times 16 > B\Pi-1A\Pi > AH-21$.

Для сравнительной оценки сорбционных свойств в отношении урана и рения некоторых используемых в последнее время анионитов в работе [43] проведены исследования по совместной сорбции этих металлов из модельных сернокислых растворов (pH 2) состава, мг/л: рения – 10,9; урана – 17,4; железа (+3) – 100,0; сульфат-ионов – 10 000; хлорид- ионов – 1000. Сорбцию проводили в статических условиях на установке, обеспечивающей перемешивание воздухом при температуре 25 °C и отношении объема смолы к

объему раствора $V_{\rm CM}$: $V_{\rm p}$ = 1:2500. Результаты по совместной сорбции урана и рения (таблица 1) показали, что сильноосновные аниониты обладают большей обменной емкостью по урану, чем слабоосновные [43]. Лучшие результаты получены при использовании анионита ВО-020, статическая обменная ёмкость (СОЕ) по урану которого составила 41,2 мг/г.

Аниониты	СОЕ, мг/г		Коэффицие	нты разделения			
	уран	рений	Re/U	U/Re			
Сильноосновные аниониты							
Lewatit K6367	18,4	11,7	_	1,6			
Россион-62	21,5	11,2	—	1,9			
Purolite A-600	18,4	13,5	_	1,4			
Purolite A-560	33,7	11,9	—	2,8			
BO-020	41,2	16,5	_	2,5			
BD-706	32,6	12,4	—	2,6			
Слабоосновные аниониты							
Lewatit MP-62	23,8	12,7	-	1,9			
Purolite A-170	7,5	12,2	1,6	_			
АД-1	6,4	9,6	1,5	_			
АМЭ-1	5,6	10,4	1,8	_			
AH-18-8	16,2	11,3	_	1,4			
КЭП-100	12,9	13,2	1,0	1,0			
КЭП-200	2,1	14,5	6,9	_			
RA -174	3,5	14,2	4,0	—			

Таблица 1 – Результаты по совместной сорбции урана и рения анионитами [43]

Зависимость емкости по рению от времени при сорбции из технологических сернокислого и бикарбонатного растворов сильноосновными анионитами ВО-020 и BD-706 представлены на рисунках 1а и 16, соответственно.



Рисунок 1 – Влияние времени на емкость по рению при сорбции из сернокислых (а) и бикарбонатных (б) растворов [43]

Как видно из рисунка 1, кривые выходят на плато при извлечении рения из сернокислых растворов анионитом ВО-020 через 36 ч, анионитом ВD-706 – 40 ч, для бикарбонатных растворов, более чистых по составу, через 32 и 38 ч, соответственно.

Выходные кривые сорбции рения (рисунок 2) были получены в колонках с рабочим объемом смолы 100 мл при линейной скорости пропускания 5 ч⁻¹ (500 мл/ч).



Рисунок 2 – Динамика сорбции рения из сернокислого раствора [43]

Лучшими показателями по насыщению (таблица 2) обладает анионит BO-020.

Таблица 2 – Результаты по насыщению анионитов рением в динамических условиях [43]

Анионит	Удельный объем, мл/г	ПД	(OE
		$M\Gamma/\Gamma$	г/л
BO-020	2,9	1,9	0,65
BD-706	2,8	1,7	0,60

Хотя для извлечения рения используются новые адсорбенты с различной структурой, разработка экономически эффективных адсорбентов микронного размера с высокой адсорбционной способностью, быстрым поглощением и повышенной селективностью по-прежнему является сложной задачей.

Увеличения селективности извлечения рения и молибдена из урановых растворов можно добиться, задействуя технологии молекулярного распознавания, в которых используются системы с лигандами высокой избирательности, химически связанные, например, с силикагелем или полимером. К достоинствам метода относится отсутствие дополнительного загрязнения, так как в процесс не вносятся новые примеси [44, 45].

Для повышения селективности и скорости процесса с помощью радиационного метода получены микросферы целлюлозы (ILFC-NO₃ и ILFC-Cl), функционализированные двумя ионными жидкостями [46]. Апробация их в статических и динамических условиях продемонстрировала не только высокую адсорбционную способность (ILFC-NO₃ 581 мг/г и ILFC-Cl 552 мг/г) при высокой концентрации Re(VII), но и высокую скорость адсорбции с равновесным временем 1,5 ч. Эксперименты по адсорбции-десорбции показали, что микросферы выдерживают четыре цикла с незначительной потерей емкости. Механизм адсорбции рения, по мнению авторов, связан с комбинацией ионного обмена и восстановления. Микросферы ILFC-NO₃ могут извлекать следы Re(VII)

из водного раствора (10 ppb) с коэффициентом концентрирования 417. Этот адсорбент также продемонстрировал высокую селективность при разделении Re/U сорбцией из модельных растворов с концентрацией урана в 200 раз выше, чем Re(VII).

Эффективное выделение и извлечение Re(VII) из кислых растворов, содержащих Re/U осуществляли также с использованием полученного методом радиационной прививки микросферического адсорбента из целлюлозы, модифицированной аминотриазолом (3-ATAR) [47]. Максимальная емкость по рению составила 146,4 мг/г, время установления равновесия – 45 мин. В бинарном растворе высокие коэффициенты селективности указывали на то, что адсорбент 3-ATAR может извлекать Re(VII) из урановых растворов на фоне ионов других металлов (Cu(II), Cr(III), Ni(II), Zn(II)).

В работе [48] для одновременного удаления катионов U(VI) и анионов Re(VII) методом самосборки был синтезирован трехмерный (3D) полимерный (GO-PEI) композит на основе оксида графена И поли(этиленимина). Максимальная адсорбционная емкость композитов GO–PEI при pH 5,0 для U(VI) pН 3,5 Re(VII) 629,5 262,6 при составляет И И для мг · г ⁻¹соответственно. Основываясь инфракрасной спектроскопии на c преобразованием Фурье (FT-IR), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), расширенном анализе тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей (EXAFS) и расчетах теории функционала плотности (DFT), сорбция рения происходит по механизму ионного обмена, адсорбция U(VI) преимущественно объясняется координацией с амино- и кислородсодержащими группами, на гидрогеле. Адсорбент GO-PEI демонстрирует высокую закрепленными способность при извлечении U(VI) из растворов с его адсорбционную сверхнизкой концентрации.

1.1.2. Попутное извлечение рения из продуктов-концентраторов

1.1.2.1. Распределение рения в продуктах, образующихся при подземном выщелачивании урановых руд

Для извлечения рения из продуктов, образующихся при скважинном подземном выщелачивании урановых руд, разработаны различные технологические схемы в зависимости от объекта, в котором концентрируется рений. Хотя содержание рения в этих объектах невелики (в оборотных растворах, например, доли мг/л), объем их значителен, что делает актуальной организацию извлечения из них рения [1–4, 36, 49–61].

Распределение рения в продуктах на рудниках ПВ Республики Казахстан отражают данные таблицы 3.

Таблица 3 – Содержание рения в продуктивных растворах, анионите, десорбате, маточном растворе осаждения на рудниках Казахстана [2]

Продукт		Извлечение			
	(кг/т дл	идкого)	рения, %		
	Re	SO_4^{2-}			
Раствор ПВ	0,2–0,5	17000	230	200	4-6 от руды
Раствор после	0,18–0,3	15000	100	180	75–90 от
сорбции					раствора
Насыщенный	1,55–2,0	_	_	_	_
анионит **					
Десорбат	1,0–1,5	—	—	_	_
Анионит после	1,0–1,19	—	_	_	—
десорбции урана					
Маточник	5,0–9,0	70	10	30	5–7 от
осаждения урана					десорбата

Примечание: *- содержание рения в руде 0,0010-0,0025 %

** –анионит АМП с содержанием урана 25–50 кг/т

Степень извлечения рения на стадии сорбции урана не превышает 10–25 %, на стадии десорбции – 30–40 %, при этом концентрация в элюате составляет 1–1,5 г/л (таблица 3).

Таким образом, основное количество рения (75–90 %) остается в растворах по окончании сорбции урана, которые после подкисления поступают в оборот на ПВ. Часть рения (60–70 %) не десорбируется с насыщенного элементами анионита. Значительное количество рения находится в десорбате совместно с ураном (30–40 % от его массы на анионите). Значительное количество рения находится в десорбате совместно с ураном (30–40 % от его массы на анионите). Эти три продукта, отличающиеся физическим состоянием, составом раствора, концентрацией рения, а также объемом – растворы после сорбции урана, анионит после десорбции урана и урано-рениевый десорбат представляют исходные объекты для извлечения рения из полиэлементных руд при ПВ урана.

1.1.2.2. Попутное извлечение рения при совместной сорбции его с ураном из продуктивных растворов подземного выщелачивания

Десорбция рения с анионита после элюирования урана. Для этого процесса, в соответствии с литературными данными [1–4] используются нитратные растворы, например, представляющие собой смесь азотной кислоты и нитрата аммония с суммарной концентрацией по нитрат-иону 70 г/л. Положительное влияние температуры на десорбцию рения отражают данные таблицы 4.

Таблица 4 – Влияние температуры на десорбцию рения с анионита нитратными растворами [2]

Температура,		Пропущено элюента, V _{элюента} /V _{анионита}							
°C	10		C 10 20		30				
	[Re], мг/л	E, %	[Re], мг/л	Е, %	[Re], мг/л	Е, %			
20	18,2	20,9	15,8	35,1	13,8	55,0			
40	23,6	26,2	17,8	56,3	15,3	67,7			
50	35,2	38,0	27,5	60,0	23,0	76,2			

*Скорость пропускания раствора – 1 об/об·ч

При пропускании 30 объемов элюента/объем анионита при температуре 50 °C степень десорбции составила 76,2 %, при этом концентрация рения в десорбате выросла в 30–90 раз по сравнению с концентрацией в продуктивных растворах. Для концентрирования и очистки рения использовали экстракцию с помощью смеси трибутилфосфата (ТБФ) и триоктиламина (ТОА) в углеводородном разбавителе с последующей реэкстракцией раствором аммиака [2, 3]. Процесс осуществляют в две ступени (рисунок 3), причем на второй ступени можно провести твердофазную реэкстракцию в виде перрената аммония с последующей перекристаллизацией или электродиализ, позволяющий очистить целевой продукт от катионных примесей (K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+}).



Рисунок 3 – Технологическая схема попутного извлечения рения из нитратных

растворов [2]

Получаемую мембранным методом рениевую кислоту нейтрализуют раствором аммиака до значения pH раствора, равного 8–9, из образовавшегося продукта получают перренат аммония, отвечающий по качеству примесей марке AP-0 [2].

Ранее в коллективной монографии [3] была предложена схема, включающая элюирование рения с сильноосновного анионита АМ-п после десорбции урана (рисунок 4).



Рисунок 4 – Технологическая схема попутного извлечения рения

после десорбции урана [3]

Селективное элюирование осуществляют с помощью растворов состава: NO₃⁻ – 80–90 г/л, HNO₃ – 4–4,5 %, после чего рений экстрагируют из десорбатов с концентрацией 10–15 мг/л раствором триалкиламина в керосине с добавкой деканола в качестве модификатора. При достижении содержания рения в экстракте 8 г/л возможно проведение твердофазной аммиачной реэкстракции.

В Рудоуправлении № 5 Навоийского горно-металлургического комбината (НГМК) в настоящее время попутное извлечение рения из отрегенерированного уранового производства анионита проводят В соответствии с технологической схемой (рисунок 5), предусматривающей электродиализ последующую экстракцию, перекристаллизацию И С получением готовой продукции в виде перрената аммония марки АР-0 (ГОСТ 31411—2009 Перренат аммония. Технические условия) [43].



Рисунок 5 – Технологическая схема попутного извлечения рения из растворов ПВ с экстракционным окончанием (НГМК) [43]

Сквозная степень извлечения рения по предложенной схеме составляет около 15 %.

1.1.2.3. Извлечение рения из оборотных растворов подземного выщелачивания

Низкое остаточное содержание урана в этих растворах способствует сорбции рения. Для извлечения рения были апробированы слабоосновные аниониты, отличающиеся повышенной селективностью по отношению к рению.

В монографии [2, с. 310] приведены данные по содержанию рения и ряда примесей в анионите КЭП-2 (по [36] анионит Purolite A 170), насыщенном на различных участках ПВ (Республика Узбекистан) из оборотных растворов (таблица 5).

Таблица 5 – Сорбционная емкость анионита КЭП-200 по рению и примесям, насыщенного из оборотных растворов [2]

Проба	Сор	Сорбционная емкость, мг/г							
анионита	Re	U	Si	Fe	NO ₃ -	SO ₄ ²⁻	Cl	F	
1	5,7	0,4	2,6	0,2	37,7	5,4	4,0	0,012	
2	3,6	0,08	2,7	0,22	63,9	3,3	4,0	0,012	
3	5,2	0,9	<0,1	0,77	64,5	5,2	4,0	0,012	

Результаты, приведенные в таблице 5, показывают, что анионит КЭП-200 преимущественно сорбирует рений, объемная емкость по урану менее 0,9 мг/л.

Десорбцию рения в статических условиях проводили в течение 3 ч при температуре 45±3 °C, объемном соотношении фаз анионита к элюенту 1:5. Степень десорбции рения и концентрация в элюате при изменении концентрации элюента – раствора аммиака, приведены в таблице 6, из которой видно, что оптимальными условиями десорбции можно считать концентрацию элюента 50– 60 г/л и температуру 45 °C.

Таблица 6 – Влияние концентрации элюента на степень десорбции и концентрацию рения в десорбате [2]

CE _{исх,}	Концентрация раствора аммиака, г/л									
по Re,	40		50		60		70			
ΜΓ/Γ	Е, %	С _{Re, МГ} /л	Е, %	С _{Re, МГ} /л	Е, %	С _{Re, МГ} /л	Е, %	С _{Re,} мг/л		
5,7	10,5	48,5	45,3	314,1	45,9	317,4	45,9	317,7		
3,6	27,8	80,1	36,1	37,2	36,1	37,2	36,1	37,1		
5,2	30,8	128,1	34,6	142,5	34,6	143,9	52,3	224,8		

Для извлечения рения авторы [2] предлагают перерабатывать растворы после сорбции урана по следующей схеме (рисунок 6).



Рисунок 6. Технологическая схема попутного извлечения рения из оборотных растворов [2]

Для выделения рения из оборотных растворов извлечения урана на Навоийском горно-металлургическом комбинате (Республика Узбекистан) использовали анионит КЭП-200 [56–58]. В процессе испытаний раствор поступал через колонны снизу вверх с линейной скоростью 20–30 м/ч (принцип зажатого слоя) [56]. Продолжительность сорбции составляла 6–7 сут. После насыщения сорбента рением в колонну сверху вниз поступал элюент (2 % раствор аммиака). Выход товарных регенератов составлял 4,3–4,5 объема на объем сорбента в колонне. Время десорбции – 10 ч. После окончания десорбции проводили отмывку сорбентов в течение 6 ч.

При средней концентрации рения 0,95 мг/л емкость анионита составляла 6 кг/м³, концентрация в товарном аммиачном элюате – 5,95 г/л. Дальнейшую очистку и концентрирование рения из элюата осуществляли экстракционным методом смесью ТАА и ТБФ в керосине с последующей реэкстракцией аммиачным раствором. За период с 2008 по 2011 г. в ходе эксплуатации смонтированной опытно-промышленной установки было получено ~3 т высокочистого NH4ReO4 марки AP-0.

На одном из предприятий АО «Казатомпром» были проведены пилотные испытания технологии с использованием анионита А170 [60] с включением на первой стадии сорбции рения из оборотных растворови и аммиачной элюирование, на второй – концентрирование на том же анионите после нейтрализации десорбата. При этом рений из растворов со средней концентрацией ~0,2 мг/л может быть извлечен со следующими показателями: концентрация рения в элюатах второй стадии достигает 20 г/л, что выше его концентрации в оборотном растворе в ~10⁵ раз [60].

Метод сорбции может быть применен и при переработке маточных растворов осаждения уранового концентрата с помощью анионитов АМП или АМ-п. Элюированием рения растворами роданида аммония и упариванием товарного десорбата (при рН ~ 9) выделяют перренат аммония [60].

В процессе натурных испытаний из продуктивных растворов ПВ руд Брикетно-Желтухинского месторождения рений сорбировали с использованием анионита КЭП 200 с последующей сорбцией из подкисленного элюата на анионите Purolite A 170 [61].

1.2. Сорбционное извлечение урана из сернокислых растворов

Атомная энергетика – надежный источник энергии. По количеству выбросов парниковых первое место занимает уголь (820 г CO₂экв/кВт·ч), второе – газ (490 г CO₂экв/кВт·ч), третье – солнечная энергия (48 г CO₂экв/кВт·ч), четвертое – ГЭС (24 г CO₂экв/кВт·ч), пятое – атомные станции (12 г CO₂экв/кВт·ч) и последнее – ветровая энергетика (11 г CO₂экв/кВт·ч). Но получение атомной энергии имеет преимущество перед ветровой – это меньшая территория, независимость выработки от погодных условий, а также низкая удельная материалоемкость [62].

Предполагается, что реакторные потребности в уране вырастут на 80 % в 2040 году. Спрос на природный уран уже через пять–семь лет может превысить предложение из известных источников [63].

Развитие атомной промышленности опирается на сырьевую базу урана, добычу которого осуществляют различными способами: шахтным, карьерным, подземным выщелачиванием.

При этом доля урановых руд в России, перерабатываемых методом ПВ, возрастает [3, 4, 7]. Для выщелачивания урана этим методом в качестве реагента используют серную кислоту, из образующихся низкоконцентрированных растворов его извлекают сорбционным методом.

1.2.1. Состояние урана в сернокислых растворах

Выбор сорбента зависит от формы нахождения урана в растворе. В технологии наибольшее значение имеют комплексы, содержащие шестивалентный уран [64, 65].

В ионе уранила наблюдается прочная ковалентная связь между ураном и кислородом [66], что обусловлено наличием f-электронов атомов уран.

Реакции замещения во внутренней сфере комплекса протекают без участия кислородов уранил-иона [67].

Склонность к образованию комплексных соединений и гидролизу уранилиона определяется высокой концентрацией положительного заряда у атома металла.

Поведение серной кислоты в растворах в зависимости от ее концентрации отражает (рисунок 7).



Рисунок 7 – Влияние концентрации H₂SO₄ на содержание сульфат-, бисульфатионов и недиссоциированной серной кислоты [68]

В сернокислых растворах уран находится в форме нейтрального комплекса $[UO_2SO_4]^0$, а также анионных комплексов $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ и $[UO_2(SO_4)_3]^{3-}$. На их выход влияет содержание серной кислоты и сульфат-иона [69] (рисунки 8 и 9).



Рисунок 8 – Влияние pH раствора на выход сульфатных комплексов уранила: $1 - UO_2^{2+}, 2 - [UO_2SO_4]^{\circ}, 3 - [UO_2(SO_4)_2]^{2-}, 4 - [UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ [66]



Рисунок 9 – Влияние pH раствора на выход гидроксокомплексов уранила: $1 - UO_2^{2+}, 2 - [UO_2OH]^+, 3 - [UO_2(OH)_2]^0$ [66]

Сульфат-ион образует более прочный комплекс с уранил-ионом, чем нитрат- ион. Константы образования комплексов [UO₂SO₄]^o и [UO₂NO₃]⁺ при температуре 25 °C и ионной силе 2 – 76 и 0,24, соответственно, сильно различаются [70].

Нахождение урана в сернокислых растворах в виде комплексных анионов, в основном состава $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ и $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ [4, 69, 71–73], определяет необходимость использования для его извлечения анионитов. Важную роль в увеличении емкости анионитов по урану играет процесс полимеризации ионов уранила [74].

1.2.2. Извлечение урана сорбентами различного типа

Для реализации сорбционного метода извлечения урана пригодны сорбенты как природного, так и искусственного происхождения [75–97]: биосорбенты – скорлупа косточек [75, 76], панцири креветок [77], отходы алоэ вера [78], листья паслёна седого [79]; шунгит и цеолит [80], модифицированный оксидом марганца цеолит [81], мезопористый силикагель [82], оксиды металлов [83, 84] и их наночастицы [85, 86], криогранулированные гидроксиды магния, кадмия, кобальта, никеля [87], фосфорсодержащие и азотсодержащие ионообменники [88–90], материалы с подвижной фазой экстрагента – твэксы и импрегнаты [80, 91] и другие комплексообразующие сорбенты [92], нанокомпозиты [93]. Среди углеродных наноматериалов исследовали оксид графена и модифицированные материалы на основе углеродных нанотрубок и оксида графена [94–98].¹

Для сорбции урана использовали бактерии: Saccharomyces cerevisiae [99], Pseudomonas stutzeri [100] и Deinococcus radiodurans [101].

Для повышения эффективности извлечения урана анионитами из пульп сульфатные растворы подвергали облучению γ-квантами [102]. Сорбцию урана из растворов можно осуществлять с использованием наномагнитных частиц [103].

1.2.3. Сорбция урана сильноосновными анионитами из растворов подземного выщелачивания

В производственной практике сорбцию урана из сернокислых растворов ПВ осуществляют с использованием сильноосновных стирольных анионитов с триметиламмониевыми, диэтаноламинными или пиридиниевыми ионогенными группами [3–5, 43, 104–113].

В статических условиях исследованы сорбционные характеристики ионообменных смол D402-II, S500, ЭДЭ-10П и CG8 по отношению к урану при его извлечении из продуктивных растворов, а также сернокислого, азотнокислого

¹ 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

и солянокислого модельных растворов с целью определения влияния природы комплексов урана на эффективность их извлечения в фазу ионитов. Установлено, что иониты S500 и ЭДЭ-10П представляют наибольший интерес: динамическая емкость по урану после пропускания 850 удельных объемов раствора составила 74,6 и 80,7 мг/г, соответственно. В статических условиях исследован процесс десорбции урана с ионитов S500 и ЭДЭ-10П с использованием следующих элюентов: H_2SO_4 1,0 моль/л; NH₄NO₃ 0,6; 1,3; 1,8 моль/л; (NH₄)₂SO₄ 0,3; 0,6 моль/л; HNO₃ 1,6 моль/л; NaCl 0,8; 1,6; 2,4 моль/л. Выявлена перспективность применения растворов на основе аммиачной селитры и хлорида натрия. Испытания десорбции урана с приведенными выше ионитами в динамических условиях раствором NH₄NO₃ 1,8 моль/л показали возможность извлечения урана при условии применения оборотного и десорбирующего растворов и интеграции хелатообразующего ионита S500 в действующую технологию предприятий ПВ урана [106].

В работе [107] выявлен анионит с наиболее высокими емкостными показателями – АМП с бензилпиридиниевыми функциональными группами. Время установления равновесия сорбции этим материалом составило ~16 ч, а коэффициент диффузии – $1,69 \cdot 10^{-12}$ м²/с. Авторами работы [108] определена ПДОЕ по урану анионитов АМП, Purolite A500U, Lewatit MonoPlus MP600XL, Lewatit K6267, АМ-п и Purolite A600U при температуре 6–8 °C. Наибольшее значение коэффициента распределения (K_d) по урану – 2869 было достигнуто с использованием смолы АМП коммерческого гранулометрического состава. По данным авторов работы [109] при извлечении урана анионитом АМП из модельных растворов ПВ при температуре 4–6 °C за время 100 ч равновесия сорбции достичь не удалось.

Авторы работ [114–115] предлагают использовать макропористый сильноосновный анионит АМ-п-2 второго рода, характеризующегося следующими параметрами: ионная форма – SO₄; полная обменная емкость – не менее 1,0 ммоль/см³; массовая доля влаги – 55–56 %; размер частиц – 0,8–1,25 мм; доля рабочей фракции – 99 %; коэффициент однородности – не более 1,4;

механическая прочность – 99 %; насыпная масса – 660–680 г/л. Анионит имеет высокую механическую и осмотическую прочность, что делает возможным его использование для сорбции из пульп. Максимальная емкость по урану, рассчитанная по обобщенному уравнению Ленгмюра-Фрейндлиха, составила 373,8 мг/г. Кинетические данные адекватно описываются уравнением псевдовторого порядка. Коэффициент диффузии, определенный с учетом времени полупревращения (84,1 мин) составил 1,18·10⁻¹² м²/с.

В динамических условиях на предприятии ГП «ВостГок» проведено тестирование анионита при сорбции урана из растворов кучного выщелачивания (U – 0,158 г/л, Fe³⁺ – 0,54 г/л, Fe²⁺ – 0,27 г/л, NO₃⁻ – 0,18 г/л, pH 1,64), включающее сорбцию (7 колоночных объемов в час), донасыщение, сульфатно-нитратную десорбцию и сернокислотную денитрацию смолы, и показано, что по характеристикам он не уступает аниониту Ambersep 920 U [116].

На сорбцию урана анионитами влияют анионные макропримеси [20, 117, 118]. Так, при извлечении урана из растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов в работе [117, 118] установлено, что высокими емкостными свойствами обладает макропористый винилпиридиновый анионит Axionit VPA 2, время установления равновесия сорбции урана превышает 450 мин. Сорбцию урана лимитирует диффузия внутри зерна ионита, коэффициент диффузии составил 1,50·10⁻¹⁰ см²/с.

Авторами [119–121] показана возможность извлечения урана анионитом Cybber USX 500T SO₄ в сравнении с анионитом Ambersep 920 из растворов ПВ.

В работах [30, 122, 123] приведены сведения об акрилатных сильноосновных анионитах Россион с интерсетчатой структурой и их сорбционных характеристиках по отношению к урану.

В работах [124, 125] отражены особенности выделения урана при пониженных температурах. При проведении сорбции урана в статических условиях установлено резкое ухудшение показателей при снижении температуры растворов от 12 до 3 °C, особенно от 6–7 до 3 °C, вплоть до практически полного прекращения процесса [125].

На модельных растворах, содержащих 80 мг/л урана и характерные для растворов ПВ макропримеси: Fe, Al, Si, Ca, P, NO₃⁻, Cl⁻, при значении pH 1,6–1,65 в динамических условиях проведены сравнительные испытания анионитов различной функциональности и структуры – пиридиниевых гелевых анионитах AMП, Purolite A 660, Purolite PFA 460, пиридиниевого пористого анионита Purolite A 560, сильноосновных гелевых анионитов Doshion SAB17, Benjion UG6210, Bestion PM611 и сильноосновного пористого анионита Ambersep 920U. Установлено, что пиридиниевые аниониты имеют более высокую ПДОЕ по урану в сравнении с высокоосновным и лучшие кинетические характеристики. Однако они уступают сильноосновным анионитам по показателям десорбции. При использовании пористого пиридиниевого анионита Purolite A 560 показатели десорбции не уступают таковым при проведении процесса из сильноосновного анионита Ambersep 920U с лучшими из испытанных ионитов характеристиками.

Использование пористых анионитов, как пиридиниевых, так и сильноосновных позволят достичь лучших показателей очистки, например, от железа на стадии донасыщения анионита ураном из части товарного десорбата.

При температуре от 7 до 3 °С динамическая обменная емкость анионитов по урану и кинетический коэффициент почти соответствуют показателям при комнатной температуре. Например, ПДОЕ по урану пиридиниевых анионитов АМП и Purolite A 560 составляет 40–45 г/л, а кинетический коэффициент 0,035–0,045, пиридиниевого анионита Purolite A 660 – 60–65 г/л и, соответственно, 0,04 во всем диапазоне рабочих температур.

Авторами работы [125] отмечена еще одна особенность: в плотном слое анионита в сорбционной колонне происходит саморазогрев ионита в зоне реакции (в ней происходит сорбция основной массы урана) на 3–5 °C. Увеличение температуры с 3–4 до 7–8 °C приводит к улучшению показателей сорбции почти до характеристик сорбции при комнатной температуре. Это свойство саморазогрева зоны реакции в колонне может быть использовано для оперативного управления сорбцией, поддержания его в оптимальнос режиме (кратность и объемы перегрузок анионита) путем постоянного контроля температуры по высоте колонны.

При использовании, например, анионита Purolite A 560 даже при пониженных температурах растворов могут быть достигнуты следующие показатели: рабочее содержание урана в насыщенном анионите 35–40 г/л при производительности стандартной колонны СНК-3 порядка 300 м³/ч и остаточном содержании урана в растворе после сорбции менее 2 мг/л; эффективное проведение десорбции урана при нормальных условиях (без нагрева); содержание урана в товарном десорбате порядка 70–100 г/л и нитрат-иона 15–25 г/л при остаточном содержании урана в анионите 0,1–0,2 г/л и менее.

1.3. Выводы из литературного обзора

Анализ сведений, приведенных в литературных источниках, позволяет сделать следующие выводы:

1. Растворы, образуемые при переработке методом подземного выщелачивания урановых полиметалльных руд России, в силу климатических условий отличаются низкой температурой, что создает трудности при их дальнейшей переработке сорбцией на анионитах. Разрабатываемые в последнее время сорбенты, например, углеродные наноматериалы, обладают лучшими кинетическими характеристиками (время установления равновесия на модифицированном оксиде графена составляет 15-30 мин.), однако они уступают по селективности и стоимости анионитам. Лучшими ионитами при сорбции урана из растворов с температурой 4-8 °C оказались пористый пиридиниевый анионит Purolite A 560, пористый сильноосновный анионит Ambersep 920 и его аналог Cybber USX 500T SO₄, выпускаемые зарубежными производителями и опытный макропористый пиридиниевый анионит Axionit VPA 2 (Россия).

2. Ввиду отсутствия богатых традиционных источников рениевого сырья комплексная переработка урановых полиметалльных руд, больше половины которых перерабатывается методом подземного выщелачивания, может способствовать получению рения, увеличив в определенной степени сырьевой

ресурс этого стратегического металла. Данные по сорбции рения пиридиниевым анионитом Axionit VPA 2 отсутствуют.

3. При комплексной переработке урановых руд методом ПВ рений извлекают десорбцией с ионита, насыщенного в продуктивных растворах, после элюирования урана концентрированными растворами серной кислоты.

4. Для сорбционного извлечения рения ИЗ растворов подземного выщелачивания быть использованы как сильноосновные, могут так И слабоосновные аниониты. При этом данные по сорбции рения из растворов с низкой температурой отсутствуют.

На основании проведенного литературного обзора были сформулированы следующие задачи исследования:

1. Изучить сорбцию урана из сернокислых растворов сильноосновными анионитами с различными функциональными группами с получением равновесных и кинетических характеристик при пониженной температуре.

2. С использованием выбранного для эффективной сорбции урана пиридинового анионита изучить сорбционно-десорбционные характеристики по рению из модельных сернокислых растворов подземного выщелачивания полиметалльных руд при пониженной температуре.

3. Изучить концентрирование рения из элюатов, образующихся при десорбции рения с анионита, прошедшего стадию сорбции из оборотных растворов ПВ, с использованием материалов с подвижной фазой экстрагента.

4. Разработать принципиальную технологическую схему сорбции рения при комплексной переработке продуктивных растворов ПВ полиметалльных руд.

5. Провести апробацию выбранного анионита при сорбции рения из сернокислых растворов ПВ полиметалльных руд АО «Далур».

6. Провести в лабораторном и полупромышленном масштабе апробацию выбранного в работе анионита для извлечения урана из продуктивных растворов ПВ руд АО «Хиагда» с выдачей данных для расчета габаритов оборудования полупромышленной сорбционной установки по извлечению урана из этого объекта.
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Вещества, использованные в работе

2.1.1. Реагенты

- 1. Сульфат уранила UO₂SO₄·3 H₂O, х.ч.
- 2. Перренат аммония NH₄ReO₄, марка AP-0
- 3. Натрий молибденовокислый 2-водный Na₂MoO₄·2H₂O, ч
- 4. Арсеназо III C₂₂H₁₆As₂N₄Na₂O₁₄S₂, ч.д.а.
- 5. Ксиленоловый оранжевый C₃₁H₂₈N₂Na₄O₁₃S, ч.д.а.
- 6. Хлорид олова (II) SnCl₂·2H₂O двухводный, ч.д.а.
- Триалкиламин технический R₃N (R − C_nH_{(2n-2)+1}, n = 8÷10, ТУ 2413-003-48590531-2009

2.1.2. Характеристики ионитов

Характеристики анионитов, используемых в работе, приведены в таблицах 7 и 8.

Внешний вид анионита Axionit VPA G2.4 отражает рисунок 10.



Рисунок 10 – Внешний вид анионита Axionit VPA G2.4

Анионит	Функциональ- ная группа	Гранулометричес- кий состав, мм (%)	Механическая прочность	
Ambersep 920 (Γ)		>0,8 (99,96)	99,9	
Bestion D-299 (M)		>0,8 (98,98)	99,8	
Puromet 6601 (Γ)	Четвертичный	>0,8 (97,53)	99,0	
Bengion 2620 (M)	аммоний	>0,8 (99,63)	99,9	
Bengion BM-7714 (M)		>0,8 (99,01)	99,8	
Bengion BA-1732 (M)	3A-1732 (M) >0,8 (9,52)		98,0	
АМП (Г) [105]	Пирилиниевая	>0,8 (99,25)	99,0	
Bestion BD-200 (Γ)	тыридниновия	> 0,8 (92,55)	99,6	

Таблица 7 – Характеристики анионитов

(Г) – гелевый, (М) – макропористый

	Таблица 8 –	Технические у	карактеристики	и анионита	Axionit	VPA	G2.4
--	-------------	---------------	----------------	------------	---------	-----	------

Наименование показателей	Требования
Гранулометрический состав	
(в набухшем состоянии):	
– Дисперсность рабочей фракции, мм	0,8–2,0
– Объемная доля рабочей фракции, % не менее	85
Массовая доля влаги, %	35–65
Удельный объем набухшего анионита в дистиллированной	33
воде, см ³ /г, не более	5,5
Полная обменная емкость (ПОЕ) по хлорид-иону, мг-экв/г,	4.0
не менее	7,0
Емкость по сильноосновным группам, мг-экв/г, не менее	3,0
Механическая прочность, %, не менее	95
Ионная форма	Сульфатная

2.1.3. Методика получения импрегната

В работе использовали импрегнаты, изготовленные в РХТУ им. Д.И. Менделеева, на различных носителях, характеристики которых представлены в таблице 9.

			r	
Наименование	Функциональные	Матрица	Размер	Удельная
		1,	1	, ,
носителя	группы		гранул.	поверхность.
			- p	
			мкм	
			MIKM	M~/1
Votuouut	Kapforou un	Акрия	0.62	
Катионит	Карооксильная	Акрил-	0,05-	
			16	
слаоокислотныи		дивинилоензольная	1,0	
Породор Т		Стирон	0.62	700.000
Поролас-1	—	Стирол-	0,05-	/00-900
		C C	1.0	
		дивинилоензольная	1,0	
Comorrison		Стителя	0.9	700.000
Сополимер	_	Стирол-	0,8-	/00–900
ОЛГ		,	1.05	
сдь		дивинилюензольная	1,25	

	\mathbf{n}	T 7				v
	u	Xan	AVT A	NUCTIVI	UOCUT	епеи
гаолица	ノー.	zau	ακισ		nocht	CJICH
1	-					

Импрегнаты, содержащие амины, получали по следующей методике:

На аналитических весах Sartorius (модель TE214S) отбирают навеску носителя массой 1 г и переносят в стеклянную пробирку. В пробирку с полимерным носителем приливают 2 см³ экстрагента (например, триалкиламина) (в избытке) или 3 см³ раствора экстрагента в растворителе, который готовят при соотношении 1:1. Пробирку закрывают пробкой и оставляют на импрегнирование в течение определенного времени (более 1 суток).

По окончании импрегнирования пропитанную экстрагентом или его раствором полимерную основу промывают 10–15 см³ дистиллированной воды.

Сушку отмытого от избытка экстрагента импрегната проводят в сушильном шкафу при 50 °С.

Высушенный импрегнированный образец взвешивают. По массе полученного импрегната рассчитывают количество экстрагента в матрице носителя.

$$\omega = \frac{\mathrm{m}_{\mathrm{ump}} - \mathrm{m}_{\mathrm{ucx}} \cdot (1 - \mu)}{\mathrm{m}_{\mathrm{ump}}} \cdot 100 \%$$
(1)

ω – процентное содержание экстрагента в образце, масс. %

т импр – масса образца после импрегнирования, г

т исх – исходная масса образца, г

μ – массовая доля влажности образца

Внешний вид импрегната, содержащего триалкиламин, отражает рисунок 11.



Рисунок 11 – Внешний вид импрегната, содержащего триалкиламин

2.2. Методики анализов и экспериментов

2.2.1. Анализ растворов на содержание рения

Содержание рения в растворах с низкой его концентрацией определяют фотометрическим методом анализа, используя в качестве восстановителя раствор хлорида олова(II) [165].

2.2.2. Анализ растворов на содержание урана

Содержание урана в растворах определяют фотометрическим методом анализа с использованием арсеназо III [126].

2.2.3. Анализ урана в технологических продуктах

В технологических продуктах уран определяли по методике ОИ 001.446-98 «Уран. Методика ферро-фосфатно-ванадатного определения в технологических продуктах».

2.2.4. Анализ рения, урана и других элементов в технологических растворах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Элементный анализ образцов методом ICP-MS проводили с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP-Qc фирмы Thermo Fisher Scientific, США. Вскрытие твердых образцов проводили с использованием системы микроволнового разложения проб MC-6 в следующих условиях: температура, 190 °C; давление, 10-12 атм.; продолжительность, 30 мин.; среда для разложения проб – концентрированная HNO₃ с добавкой HF, предварительно очищенные методом дистилляции.

2.2.5. Методика изучения сорбции и десорбции в статических условиях

Предварительно при необходимости ионит контактировали в течение 30 мин. с раствором, имеющим такое же значение pH, как у исходного раствора на сорбцию. Исходный сорбент контактировали с раствором, содержащим уран (и/или рений), насыщенный – элюентом выбранного состава при определенном соотношении фаз сорбента к раствору на аппарате для встряхивания (марки ЛАБ-ПУ-01) до состояния равновесия. После разделения фаз и фильтрации жидкой фазы через фильтр «белая лента» анализировали раствор на уран/рений по методикам, описанным в разделах 2.2.1, 2.2.2 и 2.2.4.

Содержание элемента в сорбенте СЕ, мг/г рассчитывали по формуле:

$$42$$

$$CE = (C_{\text{HCx}} - C_{\tau}) \cdot V / m, \quad (2)$$

где CE – емкость сорбента, мг/г; C_{ucx} – исходная концентрация элемента в растворе, мг/л; C_{τ} – концентрация элемента в текущий момент времени τ ; V – объем раствора, мл; m – масса навески сорбента, мг.

Коэффициент распределения элемента в ионите K_d (мл/г) определяли через отношение равновесной сорбционной емкости ионита к равновесной концентрации его в растворе:

$$K_d = (CE_{pabh} / C_{pabh}) \cdot 100, (3)$$

где $CE_{\text{равн}}$ – равновесная емкость сорбента, мг/г; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация элемента.

2.2.6. Методика изучения кинетики сорбции из модельных растворов

Кинетику сорбции в различном температурном интервале изучали методом ограниченного объема раствора. Ионит контактировали с растворов на аппарате для встряхивания или в термостатированной ячейке при перемешивании мешалкой, отбирая периодически пробу раствора для анализа на элементы по методикам, описанным в разделах 2.2.1, 2.2.2 и 2.2.4. Объем отобранного раствора не должен превышать 5 % от объема исходного раствора, используемого в опыте.

2.2.7. Методика изучения кинетики сорбции урана из продуктивных растворов подземного выщелачивания

Для поддержания постоянной исходной концентрации урана в продуктивном растворе (С_{исх}) в течение всего времени его контакта с сорбентом порцию ионита объемом (10 мл) помещают в специальную сетчатую ячейку и контактируют в емкости с непрерывно поступающим продуктивным раствором. Через определенное время (4, 6, 8, 12, 16, 20, 24, 48 ч) ячейку с ионитом извлекают из емкости, и сорбент анализируют на содержание в нем урана по

методике, описанной в разделе 2.2.3. По рассчитанным данным строят интегральную кинетическую кривую зависимости емкости сорбента СЕ от времени сорбции t (рисунок 12).



Рисунок 12 – Зависимость емкости анионита от времени

По полученной интегральной кинетической кривой определяют:

– время максимального насыщения сорбента ураном, t₀, ч;

– коэффициент концентрирования урана К_к по формуле:

$$K_{K} = CE_{max}/C_{\mu cx}$$
, (4)

где CE_{max} – максимальная емкость сорбента по урану, достигнутая за время t₀, г/л; С_{исх} – концентрация урана в растворе, прошедшем сорбцию, г/л;

- кинетический коэффициент сорбции β, ч по формуле:

$$\beta = t_0 / K_{\kappa}. \tag{5}$$

– высоту рабочего слоя сорбента ∆h при заданной линейной скорости раствора по формуле:

$$\Delta h = W_L \beta \ln(C_{\mu cx}/C_{c \delta p}), \quad (6)$$

где W_L-линейная скорость прохождения раствора через слой сорбента, м/ч;

Ссбр – заданная сбросная концентрация урана в растворе, г/л.

2.2.8. Методика изучения динамики сорбции из модельных растворов

Динамику сорбции урана / рения изучали в стеклянных колонках. Подачу раствора сверху вниз осуществляли с помощью перистальтического насоса Stenner (модель 45МНР10) (США), регулируя скорость его пропускания. Для отбора проб использовали универсальный коллектор фракций Eldex R (U–200) (США). В отобранных фракциях раствора проводили анализ на содержание элементов (см. разделы 2.2.1, 2.2.2 и 2.2.4).

2.2.9. Методика изучения динамики сорбции урана из продуктивных растворов

В лабораторную колонку 3 (рисунок 13) загружают определенное количество сорбента в той ионной форме, в которой он поступает на сорбцию в промышленных условиях.

Продуктивные урансодержащие растворы подаются в колонку, установленную строго вертикально, непрерывно снизу вверх. Скорость подачи раствора, рассчитанную по формуле:

$$V_{p} = q/\beta ln(C_{\mu cx}/C_{c\delta p}), \quad (7)$$

где q – количество сорбента в колонке, мл,

в течение всего опыта поддерживают постоянной.

Раствор, выходящий из колонки, через определенный промежуток времени подвергают анализу на содержание урана, при этом отбирается минимальное количество, необходимое для анализа. Проведение сорбции прекращают при достижении концентрации урана в выходном растворе равной исходной.

По окончании сорбции ионит выгружают из колонки и тщательно отмывают водой. Среднюю пробу насыщенного и отмытого сорбента анализируют на содержание урана. По результатам анализа строят выходную кривую сорбции – зависимость C_p – f (t) (рисунок 14).



Рисунок 13 – Установка для изучения динамики сорбции и десорбции 1 – буферная ёмкость с продуктивным раствором, 2 – перистальтический насос, 3 – лабораторная сорбционная колонка с "рубашкой", 4 – криотермостат, 5 –

буферная ёмкость маточных растворов



Рисунок 14 – Выходная кривая сорбции урана

С использованием данных выходной кривой кинетический коэффициент β определяют по формуле [127]:

$$\beta = \Delta t / K_{\kappa} \ln(C_{\mu cx} / C_{c \delta p}), \quad (8)$$

где $C_{c6p.}$ – сбросная концентрация урана в растворе, мг/л;

Сисх – исходная концентрация урана, мг/л;

45

Δt – промежуток времени между отбором первой и последней пробами раствора, ч;

К_к-коэффициент концентрирования.

Время образования фронта равных концентраций ФРК (первая стадия сорбции – t₀, ч) рассчитывают по формуле [127]:

$$\mathbf{t}_0 = \mathbf{K}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\beta}, \qquad (9)$$

Время контакта сорбента ∆t, ч в слое между концентрациями урана С_{сбр} и С_{исх} составит [127]:

$$\Delta t = k_k \cdot \beta \cdot ln \ (\frac{C_{\text{MCX}}}{C_{\text{cop}}}), \quad (10)$$

Для определения высоты рабочего слоя сорбента ∆h необходимо определить величину линейной скорости раствора W_L, м/ч по формуле [127]:

$$W_{L} = \frac{V}{N \cdot F}, \qquad (11)$$

где N – число колонн, F – площадь сечения одной колонны, V – объем раствора.

Находят значение ∆h, м по формуле [127]:

$$\Delta \mathbf{h} = \mathbf{W}_{\mathrm{L}} \cdot \boldsymbol{\beta} \cdot ln \left(\frac{C_{\mathrm{MCX}}}{C_{\mathrm{c6p}}}\right). \quad (12)$$

– Высоту насыщенного слоя сорбента, подлежащего выгрузке из колонны, h, м определяют по формуле [127]:

$$h=W_{f}\cdot T, \qquad (13)$$

где W_f – линейная скорость движения ФРК, рассчитываемая по формуле [127]:

$$W_{f} = \frac{W_{L}}{K_{k}}$$
(14)

Т – время между перегрузками смолы.

Общую высоту слоя сорбента в колонне H_c, м определяют по формуле:

$$H_{c} = \Delta h + h + h_{pe3}, \quad (15)$$

где h_{рез, М} – резервная высота слоя сорбента, равная [127]:

$$h_{pe3} = 0,15 \cdot \Delta h.$$
 (16)

2.2.10. Методика изучения динамики десорбции урана с ионита, насыщенного из продуктивных растворов

Десорбцию урана проводят на установке (рисунок 15). Через насыщенный сорбент, находящийся в колонке с «рубашкой», снизу вверх подают элюент состава: 15 г/л H₂SO₄ + 100 г/л NH₄NO₃. Скорость подачи элюента постоянна и составляет один объем на один объем сорбента в час. Температура элюента (45–50 °C) регулируется с помощью термостата. Через определенный промежуток времени на выходе из колонки отбирают пробы на анализ урана. Десорбцию прекращают, когда концентрация урана снизится до значения ниже 50 мг/л. По результатам анализов строят выходную кривую десорбции (рисунок 16) [127].



Рисунок 15 – «Выходная кривая» десорбции урана

По данным это кривой определяют основные параметры для расчета оборудования:

– время десорбции $\Delta t_{\text{дес}}$;

– концентрация урана в товарном элюате С_{т.р.,} г/л равная:

$$C_{\text{T.p.}} = 0.9 C_{\text{max}},$$
 (17)

- выход товарного элюата (часовой поток) V_{т.р.}, м³/ч:

$$V_{\text{T.p.}}/V_{\text{cop6.}} = (E_{\text{hac}}-E_{\text{oct}})/C_{\text{T.p.}}, \quad (18)$$

где $E_{\mbox{\tiny Hac}}$ – емкость насыщенного сорбента по урану, г/л;

Еост – остаточная емкость сорбента по урану после десорбции, г/л;

 $V_{\text{сорб.}}-$ часовой поток сорбента, м $^{3/4};$

 - значение кинетического коэффициента десорбции, рассчитываемого по формуле [127]:

$$\beta_{\text{dec}} = \Delta t_{\text{dec}} / K_{\text{p}} \ln(C_{\text{max}} / C_{\text{кон}}), \quad (19)$$

где К_р – коэффициент распределения урана, равный:

$$K_{\rm p} = E_{\rm Hac}/C_{\rm max.} \tag{20}$$

Зная значения $\beta_{\text{дес}}$ и K_p определяют время десорбции $\Delta t_{\text{дес}}$, ч [127]:

$$\Delta t_{\text{dec}} = K_{\text{p}} \beta_{\text{dec}} \ln(C_{\text{max}}/C_{\text{кон}}), \qquad (21)$$

а также:

– линейную скорость движения «фронта» десорбции W_f, м/ч:

$$W_f = W_L/K_p, \qquad (22)$$

– высоту рабочего слоя сорбента ∆h, м:

$$\Delta h = \beta_{\text{dec}} W_{\text{L}} \ln(C_{\text{max}}/C_{\text{кон}}), \qquad (23)$$

ИЛИ

$$\Delta h = W_f \,\Delta t_{\text{dec}}.\tag{24}$$

2.2.11. Методика ИК-спектроскопических исследований

Спектры сняты на инфракрасном Фурье-спектрометре Nicolet iS50 FT-IR с встроенной приставкой НПВО iS50 ATR с алмазным кристаллом (Thermo Fisher Scientific Inc., USA) в химико-аналитической лаборатории AO «ВНИПИпромтехнологии" и в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Приготовление таблеток включало следующие операции: сушку и тонкое измельчение ионита в агатовой ступке, смешение его с бромидом калия, прессование смеси под давлением в диски толщиной 0,8–1,0 мм. Содержание ионита в таблетке находится в пределах 1–2 %. Расшифровку ИК спектров осуществляли с использованием данных, приведенных в литературных источниках [105, 128, 129].

ГЛАВА 3. АНИОНООБМЕННАЯ СОРБЦИЯ УРАНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

3.1. Выбор анионита для сорбции урана из низкотемпературных растворов подземного выщелачивания

С целью выбора анионита для извлечения урана при пониженной температуре были изучены кинетические характеристики его сорбции смолами, полученными разными производителями, из растворов ПВ (месторождение "Вершинное", АО «Хиагда»).

Сорбцию урана из растворов с температурой 8 °С изучали в статическом режиме с использованием макропористых и гелевых пиридиниевых и сильноосновных анионитов АМП, Ambersep 920, Bestion D-299, Puromet 6601, Bengion 2620, Bengion BA-1732, Bengion BM-7714, Bestion BD-200, Axionit VPA G2.4. Ход интегральных кинетических кривых (рисунок 16) свидетельствует о значительно более высокой емкости гелевого анионита Axionit VPA G2.4.



Рисунок – 16. Влияние времени на емкость ионитов при сорбции урана из растворов ПВ (температура 8 °C)

Для сравнения свойств гелевых анионитов кинетику сорбции урана из

растворов ПВ с температурой 8–10 °С изучали в статическом и динамическом вариантах. В статическом варианте сорбцию осуществляли в проточной ячейке (см. раздел 2.2.7). Раствор, содержащий ~100 мг/л урана, 4–5 г/л серной кислоты поступал в ячейку со скоростью 300 л/ч.²

В качестве сорбентов использовали смолы Axionit VPA G2.4 (Россия), Puromet 6601 (Великобритания) и Bestion BD 200 (Китай). На рисунке 17 представлены интегральные кинетические кривые сорбции урана из растворов ПВ, по данным которых рассчитаны время полусорбции и эффективные коэффициенты диффузии урана в сорбенте (таблица 10).³



Рисунок – 17. Интегральные кинетические кривые сорбции урана из сернокислых растворов ПВ (температура 8–10 °C)

² Головко 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, Россия. Материалы интернет-симпозиума. М.: ИФХЭ РАН, 2020. С. 168–170. ISBN 978-5-4465-3028-1.

³ См. ссылку 2.

Marrie aar Farma	Равновесная емкость	D 10-4 x	$\tau_{0,5,} 10^4$,	D, 10 ⁻¹⁴ ,
Марка сороента	по урану, г/л		с	м ² /с
Axionit VPA G2.4	75,0	4,4	6,84	9,0
Puromet 6601	40,0	4,5	8,28	8,4
Bestion BD200	39,7	4,2	8,64	6,1

Таблица 10 – К расчету эффективных коэффициентов диффузии урана в сорбентах⁴

Расчет коэффициентов диффузии проводили по формуле:

$$D = \frac{0.03R^2}{\tau_{0.5}}$$
(25)

где D – эффективный коэффициент диффузии урана в сорбенте; R – радиус зерна смолы, м; $\tau_{0,5}$ – время полусорбции, с.

Наибольший коэффициент диффузии урана наблюдается для смолы Axionit VPA G2.4. Порядок коэффициентов диффузии (10⁻¹⁴ м²/с) свидетельствует о протекании сорбции урана в диффузионной области.

Выходные кривые сорбции для выбранных смол, полученные в термостатированной колонке с объемом смолы 60 см³ и высотой слоя смолы 400 мм при температуре 8 °C, представлены на рисунке 18, а динамические характеристики, рассчитанные с использованием уравнений, приведенных в разделе 2.2.10 – в таблице 11.

Таблица 11 – Динамические характеристики сорбции урана из растворов подземного выщелачивания⁵

Manage	ДОЕ по ПДОЕ п		Защитное время	Кинетический	
Марка сороента	урану, г/л	урану, г/л	сорбции, ч	коэффициент β, ч	
Axionit VPA G2.4	53,3	82,1	88	0,020	
Puromet 6601	12,1	39,0	20	0,060	
Bestion BD200	14,5	42,3	24	0,058	

⁴. См. ссылку 2

⁵ См. ссылку 2



Рисунок 18 – Выходные кривые сорбции урана из сернокислых растворов ПВ⁶

По характеру выходных кривых сорбции и значению защитного времени видно, что смола Axionit VPA G2.4 обладает наибольшим временем защитного действия и емкостью «до проскока».

Гелевые аниониты Bestion BD-200 и Puromet 6601 показали близкие характеристики по этим параметрам.⁷

3.2. Сорбция урана на гелевом анионите Axionit VPA G2.4 из сернокислых растворов

3.2.1. Влияние содержания кислоты в растворе на сорбцию урана анионитом Axionit VPA G2.4

В разделе 3.1. показано, что гелевый анионит Axionit VPA G2.4, характеристики которого представлены в таблице 8 (раздел 2.1.2) обладает лучшими сорбционными свойствами при извлечении урана из низкотемпературных продуктивных растворов ПВ. В связи с этим целесообразно детально изучить его характеристики и механизм сорбции урана.

⁶ См., ссылку 2.

⁷ См. ссылку 2.

Для изучения сорбционных характеристик гелевой ионообменной смолы с пиридиниевыми функциональными группами необходимо выбрать диапазон pH, в котором образец работает с наиболее высокой эффективностью.

Влияние рН в интервале значений 0,5÷4,0 на сорбцию урана гелевой ионообменной смолой исследовано в статических условиях при соотношении фаз Т:Ж=1:1000 с шагом 0,5 (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4), время сорбции составляло одни сутки.

Данные по влиянию pH на показатели сорбции урана (таблица 12) отражены на рисунке 19.

Таблица 12 – Сорбция урана гелевой ионообменной смолы Axionit VPA G2.4 при различных значениях pH

рН исх	pH_{pabh}	С _{равн} , мг/л	$CE_{\text{равн}}, \text{мг/}\Gamma$	Степень	К _d , мл/г
				извлечения, %	
0,5	0,62	47,4	52,7	52,7	1112
1	1	41,3	58,7	58,7	1424
1,5	1,56	17,3	82,7	82,7	4775
2	2,07	16,2	83,8	83,8	5176
2,5	2,49	17,5	82,5	82,5	4713
3	3,04	20,6	79,4	79,4	3860
3,5	3,42	21,2	78,8	78,8	3717
4	3,82	23,9	76,1	76,1	3182

Они указывают на то, что лучшая емкость смолы по урану наблюдается при кислотности раствора, соответствующей значению pH 1,8–2,0.

В реальных растворах присутствуют примеси, которые выпадают в осадок при значении pH>3 (например, железо) и, тем самым, могут препятствовать сорбции урана за счет блокирования пор ионита.

На основании полученных данных для дальнейших экспериментов выбираем растворы с концентрацией, соответствующей pH 2.



Рисунок 19 – Влияние pH раствора на сорбцию урана гелевым анионитом Axionit VPA G2.4

3.2.2. Изотерма сорбции урана анионитом Axionit VPA G2.4 из сернокислых растворов

Изотерма сорбции – зависимость равновесной емкости ионита по элементу от равновесной его концентрации относится к главным определяющим равновесие характеристикам сорбционного процесса. Для системы уран – анионит Axionit VPA G2.4 – сернокислый раствор зависимость получена при оптимальном значении pH раствора (раздел 3.2.1).

Данные изотермы сорбции урана, полученной методом переменных объемов [130], при исходной концентрации урана ~100 мг/л представлены в таблице 13, а изотерма сорбции, построенная по этим данным, на рисунке 20. Таблица 13 – Равновесные данные по сорбции урана анионитом Axionit VPA G2.4 для построения изотермы сорбции

Соотношение фаз (г:мл)	V _{p-pa} , мл	т _{сорб.} , г	С _{равн} , мг/л	СЕ, мг/г
1:500	50	0,1	3,2	50,3
1:1000	50	0,05	13,4	90,3
1:2000	100	0,05	39,1	129,3
1:5000	250	0,05	70,9	164,1
1:10000	500	0,05	82,8	209,3



Рисунок 20 – Изотерма сорбции урана гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 из сернокислых растворов (pH 2)

Учитывая не прямолинейный характер изотермы (рисунок 20), обработку ее с целью получения равновесных констант проводили по моделям Фрейндлиха и Ленгмюра.

Модель Фрейндлиха

Линеаризованное уравнение Фрейндлиха имеет вид:

$$\lg CE = -\frac{1}{n} \lg C + \lg K$$
(26)

где: СЕ – емкость смолы, мг/г;

С – равновесная концентрация элемента в растворе, мг/л;

К – константа Фрейндлиха, моль/г;

n – константа, характерная для определенного процесса.

Анаморфоза изотермы сорбции в координатах lg(CE) – lg(C) представлена на рисунке 21.



Рисунок 21 – Анаморфоза изотермы сорбции урана гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 из сернокислых растворов (pH 2) по уравнению Фрейндлиха

Модель Ленгмюра

Линеаризованное уравнение Ленгмюра имеет следующий вид:

$$\frac{C}{CE} = C \frac{1}{CE_{\infty}} + \frac{1}{CE_{\infty}K}$$
(27)

где: С – равновесная концентрация элемента в растворе, мг/л;

СЕ – емкость сорбента, мг/г;

 CE_{∞} - предельная емкость сорбента, мг/г;

К – константа адсорбционного равновесия.

Анаморфоза изотермы сорбции по модели Ленгмюра в координатах (C/CE) – С представлена на рисунке 22.



Рисунок 22 – Анаморфоза изотермы сорбции урана гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 из сернокислых растворов (pH 2) по уравнению Ленгмюра

В таблице 14 приведены равновесные характеристики сорбции урана, полученные при обработке изотерм по уравнениям Фрейндлиха и Ленгмюра.

Таблица 14 – Равновесные характеристики сорбции урана анионитом

Axionit VPA G2.4 из сернокислых растворов (pH 2)

Константа	n	\mathbb{R}^2	Константа	CE _{max} ,	\mathbb{R}^2
Фрейндлиха, л/г			Ленгмюра, л/моль	ΜΓ/Γ	
30,9±0,5	0,8	0,9828	0,0518±0,0005	260	0,9262

С большим коэффициентом корреляции изотерма сорбции урана описывается по модели Фрейндлиха с константой, представленной в таблице 14.

3.2.3. Кинетика сорбции урана гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 из сернокислых растворов

Данные по кинетике позволяет не только определить, с какой скоростью протекает реакция и как быстро устанавливается равновесное состояние, но также полезны для оценки механизма сорбции [131].

Эксперименты по изучению кинетических характеристик проводили по методике (раздел 2.2.6).

Кинетические зависимости при выбранных температурах (20, 30 и 40 °C) в координатах «сорбционная емкость, мг/г – время, мин» (СЕ–т) представлены на рисунке 23.

Из характера представленных на рисунке 23 кривых видно, что температура оказывает влияние на процесс сорбции урана: при изменении ее от 20 до 40 °C время установления равновесия ионного обмена уменьшается с 1180 до 740 мин. При этом равновесная емкость изменяется незначительно, коэффициент распределения увеличивается с 3174 до 3405 мл/г.⁸

⁸ См. ссылка 1.



Рисунок 23 – Влияние времени на сорбцию урана анионитом Axionit VPA G2.4 из сернокислого раствора (pH 2) при температуре, °C: 1 – 20 (▲), 2 –30 (■), 3 – 40 (●)⁹

Скорость сорбции определяется скоростью диффузионного массопереноса и скоростью химической реакции – ионного обмена комплексных анионов состава [UO₂(SO₄)₂]²⁻ и [UO₂(SO₄)₃]⁴⁻ [70–72] на сульфат-ион (форму, в которой находится изучаемый анионит с пиридиниевыми группами). Реакция может протекать в соответствии с уравнениями:

$$(RN^{+})_{2}$$
-SO₄ + $[UO_{2}(SO_{4})_{2}]^{2-} \leftrightarrow (RN^{+})_{2}$ - $[UO_{2}(SO_{4})_{2}] + 2SO_{4}^{2-}$

$$2(RN^{+})_{2}-SO_{4} + [UO_{2}(SO_{4})_{3}]^{4-} \leftrightarrow 2(RN^{+})_{2}-[UO_{2}(SO_{4})_{3}] + 2SO_{4}^{2-},$$

где R – углеводородный радикал.

Процесс включает следующие основные стадии: 1) диффузию ионов извлекаемого соединения к поверхности ионита через слой жидкости, непосредственно прилегающий к зерну сорбента (внешняя диффузия); 2) диффузию ионов внутри зерна сорбента (внутренняя диффузия); 3) химическую реакцию ионов с функциональными группа сорбента; 4) диффузию вытесняемого иона внутри зерна сорбента; 5) диффузию вытесняемого иона через слой жидкости, прилегающий к зерну сорбента. Поскольку потоки поглощаемых ионитом и выходящих из него ионов электрически эквивалентны, в ионите имеют

⁹ См. ссылку 1.

место стадии встречной диффузии (взаимодиффузии) в слое раствора и взаимодиффузии в объеме зерна.

Для определения лимитирующей стадии сорбции урана из сернокислых растворов и/или констант скоростей обработку кинетических данных проводили с помощью кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка, модели Еловича и внутридиффузионной модели Вебера-Морриса [132–135]¹⁰.

Кинетические модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка предназначены для описания процесса, учитывающего взаимодействие сорбтива с функциональными группами сорбента, по соответствующим кинетическим уравнениям. Модель Вебера-Морриса, описывающая внутридиффузионные процессы, позволяет определять лимитирующую стадию сорбции и осуществлять поиск путей управления процессом. Эмпирическая модель Еловича учитывает вклад в кинетику процессов адсорбции и десорбции, рост энергии активации с увеличением времени сорбции и неоднородность поверхности сорбента.

Для математического описания были использованы следующие уравнения:

1. Модель псевдо-первого порядка:

$$log(Q_e - Q_t) = lg Q_e - \frac{k_1}{2.303}t$$
(28)

2. Модель псевдо-второго порядка:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$
(29)

3. Модель внутренней диффузии:

$$Q_t = k_{id} t^{0.5} + C (30)$$

4. Модель Еловича:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln (\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$
(31)

где Q_e – равновесная сорбционная емкость, мг/г;

Q_t – сорбционная емкость в момент времени t, мг/г;

 k_i – константа скорости реакции i-того порядка, мин⁻¹ (г·мг⁻¹·мин⁻¹);

¹⁰ См. ссылку 1.

- k_{id} константа скорости внутренней диффузии, мг· г-1·мин-0,5;
- α начальная скорость сорбционного процесса, г·мг⁻¹·мин⁻¹;
- β константа скорости Еловича, г·мг⁻¹;
- t время сорбции, мин.

Линеаризацию данных, полученных при разных температурах (рисунок 23), по уравнению псевдо-первого и псевдо-второго порядка, внутренней диффузии и Еловича отражают рисунки 24, соответственно.¹¹



Рисунок 24 – Линеаризация кинетических данных по сорбции урана из сернокислого раствора по уравнению псевдо-первого порядка (а), псевдо-второго порядка (б), внутридифффузионной кинетики (в) и Еловича (г) Температура, °C: 1–20 (▲), 2 – 30 (■), 3 – 40 (●)

¹¹ См. ссылка 1.

Значения констант скоростей приведены в таблице 15.

Таблица	15 –	Кинетические	характеристики	сорбции	урана	анионитом	Axionit
VPA G2.4	4^{12}						

Модель	псевдо-	евдо- Модель псевдо-		Модель внутренней		Модель		
первого	порядка	второго по	рядка	диффузи	ИИ	Ело	вича	
$k_1 \cdot 10^2$,	D ²	$k_2 \cdot 10^2$,	\mathbf{D}^2	k _{id} ,	\mathbf{D}^2	$\beta \cdot 10^2$,	\mathbf{D}^2	
мин ⁻¹	ĸ	$\Gamma \cdot M\Gamma^{-1} \cdot MUH^{-1}$	\mathbb{R}^2	мг• г ⁻¹ •мин ^{-0,5}	R ²	г·мг ⁻¹	K ²	
Температура 20 °С								
0,90	0,9935	0,99	0,9336	4,59	0,9540	4,73	0,9003	
Температура 30 °С								
1,10	0,9981	1,07	0,9834	5,27	0,9741	4,58	0,9359	
Температура 40 °С								
1,24	0,9966	0,90	0,9931	7,49	0,9731	3,82	0,9586	

Исходя из значений коэффициентов детерминации (таблица 15), можно констатировать, что уравнение псевдо-первого порядка более адекватно описывает процесс сорбции урана изучаемым анионитом.

Поскольку кинетическая модель псевдо-первого порядка носит формальный характер и не позволяет выявить лимитирующую стадию процесса [132, 135], кинетические данные были проанализированы с помощью внутридиффузионной модели Вебера-Морриса. Константа С в уравнении, описывающем эту модель, пропорциональна толщине пограничного слоя (пленке). Если она равна нулю (прямая проходит через начало координат), то сорбцию лимитирует внутренняя диффузия [132]. В случае сорбции урана исследуемым анионитом (рисунок 24в), прямая не проходит через начало координат – процесс может протекать во внешне- или смешаннодиффузионной области.

¹² См. ссылка 1

На основании полученных констант скорости урана по модели псевдопервого порядка, внутридиффузионной модели Вебера-Морриса, а также эффективных коэффициентов диффузии, рассчитанных с учетом времени полусорбции по формуле [136, 137]:

$$D = \frac{0.03 \cdot R^2}{\tau_{0.5}}$$
(32)

где D – эффективный коэффициент диффузии урана в сорбенте, м²/с;

R – средний радиус зерна смолы, м;

τ_{0,5} – время полусорбции, с, (таблица 16)

определены значения кажущейся энергии активации Еакт.

Таблица 16 – К расчету эффективных коэффициентов диффузии урана в анионите Axionit VPA G2.4¹³

Температура,	Равновесная емкость по	- 103 -	D, 10 ⁻¹³
°C	урану, мг/г	$\tau_{0,5,} 10^{\circ} c$	м ² /с
20	122,7	14,4	4,0
30	124,8	10,8	5,4
40	126,0	6,3	9,2

Величину кажущейся энергии активации Е_{акт} определяли по уравнению Аррениуса в случае использования констант скоростей (таблица 15) или по модифицированному уравнению Аррениуса – при применении эффективных коэффициентов диффузии:

$$\mathbf{D}_2 = \mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{e}^{-\mathrm{Eakt}/\mathrm{RT}},\tag{33}$$

где D_2 и D_1 – коэффициенты диффузии при температуре T_2 и T_1 , м²/с;

Е_{акт} – кажущаяся энергия активации, кДж/моль; R – газовая постоянная; T – температура, К.

¹³ См. ссылка 1.

Представленные в таблице 17 значения кажущейся энергии активации, рассчитанные в диапазоне температур 20-40 °C, составили от 12,5±0,5 до 20,2±0,5 кДж/моль.

Таблица 17 – К расчету кажущейся энергии активации сорбции урана анионитом Axionit VPA G2.4

Модель или уравнение	Используемые величины	Е _{акт} , кДж/моль
Модель псевдо-первого порядка	Константы скорости	12,5±0,5
	(таблица 16)	
Внутридиффузионная модель	Константы скорости	18,6±0,5
	(таблица 16)	
Уравнение, учитывающее время	Эффективные коэффициенты	20,2±0,5
полусорбции	диффузии (таблица 17)	

Такие величины Е_{акт} подтверждают внешнедиффузионный характер сорбции урана анионитом Axionit VPA G2.4.

3.3. Сорбция урана и рения на гелевом анионите Axionit VPA G2.4 из сернокислых растворов

3.3.1. Кинетика сорбции урана и рения на гелевом анионите Axionit VPA G2.4 из сернокислых растворов

Анализ литературных сведений, приведенный в главе 1, показывает, что сильноосновные и пиридиновые иониты, имея повышенную селективность к урану, также извлекают и отрицательно заряженный перренат-ион. Поскольку данные по сорбции рения гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 отсутствуют, по методике, изложенной в разделе 2.2.7, изучена скорость сорбции его из сернокислых растворов при соотношении фаз анионита к раствору 1:1000 и комнатной температуре. Данные по изменению концентрации рения и емкости приведены в таблице 18, а зависимость емкости от времени – на рисунке 25.

Таблица 18 – Данные по изменению концентрации рения и емкости гелевого анионита Axionit VPA G2.4 во времени

Время, мин.	Концентрация рения С, мг/л	Емкость по рению СЕ, мг/г
60	79,6	19,9
120	67,7	33,7
240	47,9	54,2
360	46,9	55,3
1500	48,9	53,6
2940	48,9	53,7
4320	49,7	53,2



Рисунок 25 – Интегральная кинетическая кривая сорбции рения гелевым анионитом Axionit VPA G2.4

Характер полученной кривой свидетельствует о более высокой, по сравнению с ураном (рисунок 25), скорости насыщения анионита при комнатной температуре.

Поскольку температура продуктивных растворов подземного выщелачивания низкая, была изучена кинетика сорбции урана и рения при их

совместном присутствии в интервале температур +4 ÷ +15 °C. Эксперименты проводили в соответствии с методикой (раздел 2.2.6), при следующих условиях: соотношение фаз анионита к раствору 1:2000; рН раствора, равный 2; концентрация урана и рения – 100 мг/л. Для перемешивания использовали пропеллерную мешалку, скорость составляла 200 мин⁻¹. Такая скорость была выбрана с учетом того, чтобы зерна сорбента находились во взвешенном состоянии и интенсивно перемешивались при сохранении обтекания их раствором.

Данные по сорбции урана и рения при различных температурах представлены в таблице 19, рения – в таблице 20.

Таблица 19 – Сорбция урана из сернокислых уран-рениевых растворов гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 при различных температурах Температура, °C

	Температура, °С							
Время,	4		8		15		15*	
МИН	С _{равн} ,	CE,						
	мг/л	мг/г	мг/л	ΜΓ/Γ	мг/л	мг/г	мг/л	мг/г
60	85,0	17,9	88,5	36,0	83,9	38,2	91,6	17,2
120	78,6	34,6	85,6	46,8	77,6	54,6	87,0	30,6
240	74,7	46,0	76,1	74,4	57,6	99,4	-	-
360	-	-	71,9	81,4	33,5	144	15,0	50,3
1440	57,6	82,1	51,5	119	23,3	163	10,2	98,0
2880	48,1	101	44,5	136	21,8	166	8,6	114
4320	44,5	108	40,7	144	21,3	167	7,8	122
7200	43,2	111	39,0	147	21,5	167	7,2	128

*Концентрация Cl⁻–ионов, 1 г/л и SO₄²⁻–ионов, 10 г/л

По экспериментальным данным были построены интегральные кинетические кривые сорбции урана и рения при пониженных температурах (рисунки 26–29).

Таблица 20 – Сорбция рения из сернокислых уран-рениевых растворов гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 при различных температурах

Время,	Температура, °С							
мин	4		8		15		15*	
	С _{равн} ,	CE,						
	мг/л	мг/г	мг/л	ΜΓ/Γ	мг/л	ΜΓ/Γ	мг/л	ΜΓ/Γ
60	89,2	9,5	-		101	2,99	80,1	35,3
120	69,1	53,1	72,4	34,2	76,8	56,2	-	-
240	56,5	80,4	73,6	40,6	-	-	74,5	46,5
360	-		48,4	86,0	75,5	66,3	69,5	56,4
1440	-		43,3	97,5	72,6	72,0	63,7	68,0
2880	51,5	94,7	43,6	98,7	81,5	56,8	-	-
3600	-	-	-	-	96,8	30,3	-	-
4320	52,5	93,7	40,7	105	-	-	-	-
7200	54,4	91,1	41,7	104	-	-	71,4	52,8

*Раствор содержал СІ-ион, 1 г/л и SO₄²⁻-ион, 10 г/л



Рисунок 26 – Интегральные кинетические кривые сорбции урана и рения гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 из сернокислых растворов (температура 4 °C):

🔍 – уран, 🔺 – рений



Рисунок 27 – Интегральные кинетические кривые сорбции урана и рения гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 из сернокислых растворов (температура 8 °C):

🔍 – уран, 🔺 – рений



Рисунок 28 – Интегральные кинетические кривые сорбции урана и рения гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 из сернокислых растворов (температура 15 °C):

🔍 – уран, 🔺 – рений



Рисунок 29 – Интегральные кинетические кривые сорбции урана и рения гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 из сернокисло-хлоридных растворов (Cl⁻–ион, 1 г/л; SO₄²⁻–ион, 10 г/л (температура 15 °C): ● – уран, ▲ – рений

Сравнение интегральных кинетических кривых сорбции урана и рения (рисунки 26–29) показывает, что в первую очередь сорбируется рений, но в дальнейшем он вытесняется ураном. Причем, чем выше температура, тем интенсивней этот процесс.

Такие примеси, как Cl⁻ион с концентрацией 1 г/л и SO₄²⁻ион с концентрацией 10 г/л, которые практически всегда присутствуют в реальных растворах подземного выщелачивания, отрицательно влияют на сорбцию урана и рения, что свидетельствует об их конкурирующей сорбции.

Для выяснения лимитирующей стадии процесса сорбции урана анионитом Axionit VPA G2.4 полученные интегральные кинетические кривые были обработаны по кинетическим моделям (раздел 3.2.3, с. 59).

Линеаризованные зависимости по сорбции урана анионитом Axionit VPA G2.4 представлены на рисунке 30.



Рисунок 30 – Линеаризация данных по сорбции урана из сернокислого раствора по уравнению псевдо-первого порядка (а), псевдо-второго порядка (б), внутренней диффузии (в), Еловича (г). Температура, °C: 1–4 (●), 2 – 8 (●), 3 – 15 (●), 4 – 15 (●) (раствор с примесями Cl⁻ и SO₄²⁻–ионов)

Значения констант скоростей и коэффициентов корреляции (таблица 21) показывают, что использованные для обработки модели, кроме модели внутренней диффузии, адекватно описывают полученные кинетические кривые (коэффициент корреляции выше 0,9810).

Таблица 21 – Константы скорости сорбции урана анионитом Axionit VPA G2.4 из сернокислых растворов при пониженной температуре и коэффициенты корреляции линеаризованных прямых

Модели первого	ь псевдо- о порядка	Модель второго	псевдо- порядка	Модель внутренней диффузии		Модель Еловича	
k ₁ ·10 ⁻⁴ мин ⁻¹	R^2	k ₂ · 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 °C, раствор с примесями хлорид- и сульфат-ионов							
6,91	0,9897	8,38	0,9992	1,49	0,9003	0,0402	0,9879

Наибольшие коэффициенты корреляции при линеаризации экспериментальных данных наблюдаются при использовании модели псевдовторого порядка (таблица 21). Также при низких температурах (4 и 8 °C) высокие

коэффициенты корреляции наблюдаются при линеаризации экспериментальных данных по модели Еловича, что свидетельствует об энергетической неоднородности поверхности анионита.

Для определения лимитирующей стадии была рассчитана кажущаяся энергия активации. Связь энергии активации с константой скорости определяется уравнением Аррениуса [131]. Для определения кажущейся энергии активации проведена линеаризация данных в координатах уравнения Аррениуса: ln(k_t) от 1/T (рисунок 31).



Рисунок 31 – Зависимость ln (k_t) от 1/Т по данным сорбции урана анионитом Axionit VPA G2.4 из сернокислых растворов

Рассчитанное значение кажущейся энергии активации E_{каж} – 12,7±0,5 кДж/моль свидетельствует о том, что лимитирующей стадией является внешняя диффузия [138].

Для ускорения процесса сорбции урана следует повышать температуру и интенсифицировать перемешивание раствора с сорбентом.

Аналогично расчету коэффициентов диффузии (раздел 3.2.3) были определены значения эффективных коэффициентов диффузии урана при пониженной температуре сорбции (таблица 22).

Температура,	Равновесная емкость по	103	D, 10 ⁻¹³
°C	урану, мг/г	$\tau_{0,5,} 10^{\circ} c$	м ² /с
4	111	16,2	3,59
8	147	15,0	3,87
15	167	13,2	4,40

Таблица 22 – К расчету эффективных коэффициентов диффузии урана в анионите Axionit VPA G2.4 при сорбции из уран-рениевых растворов

Значение кажущейся энергии активации, рассчитанное по данным эффективных коэффициентов диффузии урана, составило 13,2±0,5 кДж/моль, что согласуется со значением кажущейся энергии активации (12,7±0,5 кДж/моль), полученной по величинам констант скоростей (таблица 21) и также подтверждает лимитирующую стадию сорбции урана – внешнюю диффузию.

Поскольку одним из важнейших сопутствующих урану компонентов растворов подземного выщелачивания является скандий, была изучена кинетика сорбции из сернокислого раствора (pH 2) с содержанием урана 100 мг/л, рения 100 мг/л и скандия 10 мг/л при комнатной температуре. Соотношение фаз составляло 1:1000 (г:мл). Данные по сорбции урана, рения и скандия на анионите Axionit VPA G2.4 приведены в таблице 23 и на рисунке 32.



Рисунок 32 – Кинетические кривые сорбции урана, рения и скандия гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 из сернокислых растворов
Время,	Ура	ιH	Рений		Скандий	
Ч	С _{равн} , мг/л	СЕ, мг/г	С _{равн} , мг/л	СЕ, мг/г	С _{равн} , мг/л	СЕ, мг/г
1	81,6	35,9	83,6	1,99	13,2	0,56
2	70,9	47,4	41,4	44,7	13,3	0,62
4	54,8	64,1	39,8	46,8	11,8	2,26
6	45,9	73,4	47,8	39,7	10,9	3,26
24	26,0	92,6	60,2	28,1	11,1	3,13
48	17,5	101	54,4	34,1	10,2	4,08
72	17,2	101	55,4	33,6	10,6	3,83

Axionit VPA G2.4 из сернокислых растворов

Из рисунка 32 можно видеть, что скандий сорбируется незначительно. Максимальная емкость сорбента по скандию достигает 4 мг/г. На анионите сорбируются отрицательно заряженные ионы, скандий же находится в положительно заряженном состоянии в виде катиона Sc³⁺ [139]. Некоторую сорбцию скандия анионитом можно объяснить возможным наличием в растворах комплексных анионов [140, 141], например, [Sc(SO4)₂]⁻ и [Sc(SO4)₃]³⁻ [140], при увеличении содержания сульфат-ионов количество которых в растворе возрастает.

3.3.2. Динамика сорбции урана и рения гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 из сернокисло-хлоридных растворов

Динамику сорбции урана гелевой ионообменной смолой с пиридиниевыми функциональными группами изучали по методике, описанной в разделе 2.2.9. Скорость пропускания раствора через колонку составляла 10 см³/ч, температура – комнатная, объем смолы – 1 см³, масса смолы – 0,633 г, pH 2, концентрация урана – 200 мг/л, рения – 14,7 мг/л, Cl⁻ – 1 г/л, SO₄²⁻ –10 г/л.

Выходные кривые сорбции урана и рения при совместном присутствии приведены на рисунке 33.



Рисунок 33 – Выходные кривые сорбции урана (а) и рения (б) гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 из сернокисло-хлоридного раствора

Рассчитанные по их данным значения емкости смолы по урану и рению до проскока, а также величины ПДОЕ сведены в таблицу 24.

Таблица 24– Динамические характеристики гелевого анионита Axionit VPA G2.4 при сорбции урана и рения из сернокисло-хлоридных растворов

Элемент	Емкости до про	ь смолы оскока	ПД	OE	Количество удельных объемов
	мг/мл	ΜΓ/Γ	мг/мл	мг/г	раствора до полного насыщения ионита
U – 200 мг/л	17,5	27,7	97,1	153	1020
Re-14,7мг/л	0,83	1,3	5,6	8,9	595

Выходные кривые позволяют определить не только ПДОЕ, но и кинетический коэффициент сорбции β (таблица 25), рассчитываемый по формуле:

$$\beta = \frac{\Delta t}{k_k * \ln\left(\frac{C_{\text{ucx}}}{C_{\text{cop}}}\right)} \tag{34}$$

где: k_k – отношение объемной емкости смолы к исходной концентрации элемента в растворе;

∆t – рабочее время сорбции, ч.

Таблица 25 – Кинетические коэффициенты сорбции урана и рения

Концентрация	Рабочее время	kk	Кинетический
элемента, мг/л	сорбции, ч		коэффициент β, ч
U - 200	86	485,5	0,048
Re – 14,7	45	380,9	0,032

Полученные кинетические коэффициенты сорбции урана и рения гелевым анионитом с пиридиниевой функциональной группой являются необходимыми данными для расчета габаритов оборудования при определенной скорости пропускания раствора.

Данные выходных кривых были обработаны с использованием наиболее распространенных моделей динамики: Томаса, Юна-Нельсона и времени работы толщины слоя (BDST) [142].

Модель Томаса предполагает изотерму сорбции Ленгмюра, отсутствие осевого рассеяния и подчинение кинетики процесса обратимой модели второго порядка. Линеаризованная форма модели Томаса описывается уравнением:

$$\ln(\frac{C_0}{C} - 1) = \frac{K_T q_0 m}{Q} - K_T C_0 t$$
(35)

где: С₀ – концентрация в исходном растворе (мг/см³); С – концентрация в элюате (мг/см³) в момент времени t (мин); K_T – константа скорости Томаса (см³/(мин·мг)), q_0 –сорбционная емкость по извлекаемому компоненту (мг/г), Q – расход раствора (см³/мин), а m – масса сорбента (г).

Обработку данных сорбции урана по модели Томаса отражает рисунок 34.



Рисунок 34 – К обработке выходной кривой по модели Томаса

Модель Юна-Нельсона основана на теории сорбции и вероятности проскока извлекаемого компонента и описывается уравнением:

$$\ln \frac{C}{C_0 - C} = K_{YN} t - \tau K_{YN}$$
(36)

где *t* – время (мин), К_{YN} – величина константы (1/мин), т – время, требуемое для проскока 50 % извлекаемого компонента (мин).

Обработку выходной кривой сорбции урана по модели Юна-Нельсона отражает рисунок 35.



Рисунок 35 – Зависимость $ln(C/(C_0-C))$ от времени t

Модель времени работы толщины слоя часто выбирают для описания проскока в колонке с зажатым слоем для начальной стадии сорбции. Уравнение для линеаризации по этой модели представлено ниже:

$$C_0 t = \frac{N_0 h}{u} - \frac{1}{K} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$$
(37)

где: С₀ – концентрация исходном растворе (мг/см³); С – концентрация в элюате (мг/см³) в момент времени t (мин); N₀ – сорбционная емкость слоя по извлекаемому компоненту (мг/см³), h – высота слоя в колонке (см), u – линейная скорость потока (см/мин), K – константа скорости сорбции (см³/(мг·мин)).

77

Обработка по модели времени работы толщины слоя (BDST) представлена на рисунке 36.



Рисунок 36 – К обработке выходной кривой по модели BDST

Результаты обработки данных по моделям приведены в таблице 26. Таблица 26 – Параметры моделей динамики сорбции урана анионитом Axionit VPA G2.4 из сернокисло-хлоридных растворов

Модель	Параметры	Значение	R ²	
Томаса	К _т , см ³ /(мг·мин)	0,0082	0 9448	
Tomuou	\mathbf{q}_0 , мг/г	151	0,2110	
Юна-Нельсона	К _{YN} , 1/мин	0,0015	0.9345	
	τ, час	58,6	0,2545	
BDST	К, см ³ /(мг·мин)	129,87	0 9345	
	N ₀ , мг/см ³	0,692	0,2010	

Сравнение коэффициентов детерминации показывает, что более адекватно выходные кривые сорбции урана описываются по модели Томаса (R²0,9448).

3.3.3. Десорбция урана и рения с гелевого анионита Axionit VPA G2.4 нитратсодержащими растворами

Элюирование урана с насыщенного анионита – обязательная операция технологического передела, эффективность которой определяет сквозную степень извлечения целевых компонентов, а при правильном выборе состава десорбента и качество товарного продукта.

Десорбцию урана с сильноосновных анионитов, по литературным данным проводят с использованием концентрированных растворов серной кислоты, кислых нитратных растворов и других реагентов. Если при применении растворов серной кислоты, рений десорбируют после элюирования урана нитратными растворами, то при использовании нитратных растворов для десорбции урана рений может переходить совместно с ним в элюат. Информация о поведении рения на стадии десорбции урана с анионита VPA G2.4 такими растворами отсутствует.

Элюрование рения с насыщенного ураном и рением анионита Axionit VPA G2.4 изучали в соответствии с методикой (раздел 2.2.6), с использованием нитратсодержащих элюентов известного состава. В качестве элюента применяли раствор, содержащий 130 г/л нитрата аммония и серную кислоту (pH 0,45). Процесс проводили при повышенной температуре (50 °C).

В таблице 27 представлены результаты по показателям десорбции.

Полученные результаты показывают, что приведенные в литературных источниках сведения по десорбции рения с сильноосновных анионитов подтверждаются. Степень десорбции рения за два контакта составила 87,9 %.

Изучение элюирования рения позволяет прогнозировать поведение рения при извлечении урана на анионите Axionit VPA G2.4. При сорбции урана рений будет также извлекаться. По литературным данным на анионит может перейти до 20 % рения. После десорбции урана рений сконцентрируется в урановом элюате, из которого он может частично соосадиться с желтым кеком, а частично перейти в объекты утилизации маточного раствора осаждения.

Элюент	Емкость	Остаточная	Коэффициент	Степень
	после	емкость,	распределения,	десорбции, %
	сорбции, мг/г	$M\Gamma/\Gamma$	мл/г	
Серная кислота,	14.2	11.3	79.1	20.2
400 г/л		,_		,
Нитрат аммония,				
130 г/л, рН 0,45, 1	5,49	2,36	31,2	56,9
контакт				
Нитрат аммония,				
130 г/л, рН 0,45, 2	2,36	0,66	16,1	31,0
контакт				

Таблица 27 – Десорбция рения с анионита Axionit VPA G2.4

Из нитратно-сульфатных растворов рений извлекают сорбцией анионитами АМП или АМ-п, элюирование осуществляют растворами роданистого аммония, десорбат упаривают и при значении pH, равным 9 получают перренат аммония [1, с. 57]. Также его можно извлечь сорбцией на импрегнате, содержащим триалкиламин [143].

3.3.4. К механизму сорбции урана и рения гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 с пиридиниевыми функциональными группами

Сильноосновный анионит с пиридиновыми функциональными группами, исследованный для сорбции урана и рения из сернокислых растворов, демонстрирует высокие кинетические и емкостные характеристики.

Чтобы определить состав соединений урана и рения в ионите, были получены ИК спектры образцов исходного анионита в сульфатной форме, анионита, насыщенного ураном из раствора состава: U, 1 г/л; pH 2 и анионита, насыщенного рением из раствора состава: Re, 1 г/л; pH 2. Спектр образца анионита VPA G2.4 в сульфатной форме приведен на рисунке 37, отнесение полос в спектре – в таблице 28; анионита, насыщенного ураном – на рисунке 38,

отнесение полос – в таблице 29 и анионита, насыщенного рением – на рисунке 39, отнесение полос – в таблице 30.

Таблица 28 — Отнесение основных полос в ИК спектре анионита VPA G2.4

в сульфатной форме

Частота, см ⁻¹	Отнесение полос
578,50	Полосы конформационной упорядоченности полимерных цепей матрицы
745,73	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н пиридиновых
842,55	колец
1042,58	Плоскостные колебания С-Н пиридинового кольца
1101,86	Валентные колебания S=O в анионах SO ₄ ²⁻ , HSO ₄ ⁻ , алкилсерной
1186,32	кислоты
1475,53	
1517,66	Валентные колебания C=C и C=N ароматических пиридиновых
1574,91	колец
1600,46	
1641,00	Валентные колебания пиридинового катиона
2928,20	Валентные колебания С-Н в СН ₂ -группах
3048,98	Валентные колебания С-Н пиридиновых колец
3411,17	Валентные колебания ОН молекул воды



Рисунок 37 – ИК спектр анионита Axionit VPA G2.4 в сульфатной форме

81

Таблица 29 — Отнесение полос в ИК спектрах анионита Axionit VPA G2.4,

насыщенного ураном

Частота, см-1	Отнесение полос
490,92	Полосы конформационной упорядоченности полимерных
553,77	цепей матрицы
594,61	Balleutukie kollegahug S- Ω и S Ω ²⁻ -групп
614,18	
637,99	Валентные колебания S-O координированных SO ₄ ^{2—} групп при насыщении ионами тяжелых металлов (уран)
904,15	Колебания N ⁺ (CH ₃) ₃ – групп в сильноосновных анионитах с алифатическими аминогруппами
957,61	Плоскостные деформационные колебания С-Н замещенных ароматических ядер в пиридиновых ионитах
1019,95	Валентные колебания S=O в анионах SO ₄ ²⁻ , HSO ₄ ⁻ ,
1121,05	алкилсерной кислоты
1187,70	Колебания ионов HSO ₄ ⁻ в анионитах (бисульфатная форма)
1474,12	
1515,97	Валентные колебания C=C и C=N ароматических
1574,68	пиридиновых колец
1601,90	
1639,83	Валентные колебания пиридинового катиона
2930,78	Валентные колебания С-Н в СН ₂ -группах
3051,03	Валентные колебания С-Н пиридиновых колец
3420,05	Валентные колебания ОН молекул воды



Рисунок 38 – ИК спектр анионита Axionit VPA G2.4. насыщенного ураном



Рисунок 39 – ИК спектры анионита Axionit VPA G2.4, насыщенного рением

Таблица 30 — Отнесение полос в ИК спектре анионита Axionit VPA G2.4,

насыщенного рением

Частота, см ⁻¹	Отнесение полос
555,66	Полосы конформационной упорядоченности полимерных цепей
578,83	матрицы
843,63	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н пиридиновых колец
905,34	Колебания N ⁺ (CH ₃) ₃ – групп в сильноосновных анионитах с алифатическими аминогруппами
1097,39	Колебания ионов SO4 ²⁻ HSO4 ⁻ в анионитах (сульфатная и
1186,44	бисульфатная форма)
1474,35	
1516,87	Валентные колебания C=C и C=N ароматических пиридиновых
1574,06	колец
1599,40	
1640,45	Валентные колебания пиридинового катиона в пиридиновых анионитах
2928,71	Валентные колебания С-Н в CH ₂ -группах
3047,87	Валентные С-Н пиридиновых колец
3402,73	Валентные колебания ОН молекул воды

При насыщении анионита Axionit VPA G2.4 ураном наблюдается полоса 637,99 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям S-O и SO₄²⁻-групп [105, с. 108]. Эта полоса может соответствовать аниону $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$.

Также в ИК спектрах исходного анионита Axionit VPA G2.4 присутствует полоса поглощения 1186,32 см⁻¹, которая относится к валентным колебаниям S=O в анионах $SO_4^{2^-}$, HSO_4^{-} , алкилсерной кислоты.

При насыщении ураном и рением в спектрах анионита Axionit VPA G2.4 наблюдается расщепление пика в интервале полос 1019,95–1097,39 см⁻¹, что

может быть также связано с анионным обменом сульфат- и бисульфат-иона на комплексные анионы уранилсульфата и перренат-иона.

Смещение полосы в области 1641,00 см⁻¹, отнесенной к пиридиновому катиону, при насыщении ионита ураном и рением на 1,17 и 0,45 см⁻¹, соответственно, указывает на его взаимодействие в процессе ионного обмена с комплексными анионами уранила и перренат-ионом.

Широкая полоса в области 3402-3420 см⁻¹ находится в области слабо связанной воды при сохранении полосы поглощения 2650-3050 см⁻¹, свидетельствующей о присутствии молекулярной воды с сильными водородными связями.

Наблюдаемые изменения в ИК спектрах при сорбции анионита VPA G2.4 ураном и рением позволяют предположить механизм анионного обмена ионов этих элементов в соответствии с реакциями:

$$UO_{2}^{2+} + 3SO_{4}^{2-} \leftrightarrow [UO_{2}(SO_{4})_{3}]^{4-}$$

$$2R_{2}SO_{4} + [UO_{2}(SO_{4})_{3}]^{4-} \leftrightarrow R_{4}UO_{2}(SO_{4})_{3} + 2SO_{4}^{2-}$$

$$R_{2}SO_{4} + 2ReO_{4}^{-} \leftrightarrow 2RReO_{4} + SO_{4}^{2-}$$

Возможен также механизм комплексообразования, протекающий по реакции:

$$2R_2SO_4 + [UO_2(SO_4)]^0 \leftrightarrow R_4UO_2(SO_4)_3$$

Концентрацию дисульфат-иона при pH 1,8 рассматривают как приблизительно половину свободного сульфата в растворе (K_{HSO4} - = 2·10⁻² при 18 °C). Сорбция HSO₄⁻-иона снижается до нуля с возрастанием pH до 2.0.

При снижении кислотности до pH 2 и повышении концентрации урана до 0.3 М емкость растет, так как вместо четырехзарядных анионов $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ сорбируются преимущественно двухзарядные комплексы $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$. При малом содержании кислоты (pH 2.5) вследствие гидролиза образуются комплексы $[U_2O_5(SO_4)_3]^{4-}$ и $[U_2O_5(SO_4)_2]^{2-}$, что приводит к еще большему увеличению емкости анионита по урану. Таким образом, очевидно большое влияние pH среды на

емкость анионита. В разбавленном растворе скорость сорбции урана уменьшается с увеличением pH, вследствие более низкой скорости диффузии в сорбенте иона $[U_2O_5(SO_4)_3]^{4-}$, чем $[U_2O_5(SO_4)_2]^{2-}[97]$.

3.4. Выводы к главе 3

1. В статических и динамических условиях изучена сорбция урана гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 с пиридиниевыми группами из сернокислых растворов, моделирующих растворы подземного выщелачивания.

2. Установлено, что зависимость емкости смолы по урану от pH раствора носит экстремальный характер. Наибольшее значение емкости наблюдается при кислотности, соответствующей значению pH 1,8–2,0.

3. Изотерма сорбции урана гелевым анионитом описывается по модели Фрейндлиха (R² 0,9828) с константой, равной 30,9 ±0,5 л/г.

4. Установлено, что наибольшие коэффициенты корреляции при линеаризации кинетических данных по сорбции урана гелевым анионитом наблюдаются для модели псевдо-второго порядка. Высокие коэффициенты корреляции также отмечаются при использовании модели Еловича для сорбции из растворов с температурой 4 и 8 °C.

5. Установлено, что в присутствии рения емкость гелевого анионита с пиридиниевыми группами по урану уменьшается.

6. По данным выходных кривых рассчитаны значения полной динамической емкости смолы 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. Константа скорости Томаса равна 0,0082 см³/(мг·мин).

7. Методом ИК спектроскопии установлено, что сорбция урана и рения в выбранных условиях происходит по механизму ионного обмена преимущественно комплексного трисульфатоуранилат-иона [UO₂(SO₄)₃]⁴⁻ и перренат-иона с сульфат (бисульфат)-ионом, связанным с катионом пиридиния.

ГЛАВА 4. СОРБЦИЯ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ИМПРЕГНАТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ТРЕТИЧНЫЙ АМИН

4.1. Сорбция рения из сернокислых растворов импрегнатами, содержащими третичный амин, в статических условиях

Изучение распределения рения при попутном его извлечении из растворов ПВ показало, что основная его часть (~ 80 %) остается в растворах после сорбции урана и поступает в оборот на стадию ПВ. Концентрация этого элемента составляет в среднем 0,1–0,5 мг/л. Из растворов такого состава рений может быть извлечен сильноосновными и слабоосновными анионитами (ВП-14КР, Purolite A170, Lewatite MP 62 и др.).

На первой стадии сорбционного извлечения из разбавленных растворов образуются элюаты, концентрация рения в которых не позволяет экономически выгодно осуществлять последующий экстракционный передел. Возникающая третьей) необходимость BO второй (или ступени концентрирования ренийсодержащих элюатов может быть реализована с использованием сорбционных материалов, способных не только сконцентрировать рений, но и осуществить их аффинаж¹⁴.

Для осуществления этой задачи целесообразно использовать импрегнированные материалы или ТВЭКСы, содержащие экстрагент, так как они обладают лучшими кинетическими характеристиками, не набухают в водных растворах; их получение с экономической точки зрения достаточно перспективно, поскольку не связано с проведением сложного синтеза [145].¹⁵

В экстракционном переделе рениевого производства применяют амины, которые по классификации относят к основным. Особое место занимают

¹⁴ 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

третичные амины нормального строения [1, 145–147], используемые в технологии рения в промышленном масштабе [1].

(третьей) Для осуществления второй ступени концентрирования работе ренийсодержащих элюатов В методом пропитывания носителя (неподвижной фазы) [148] в статических условиях (раздел 2.1.3) получены технический триалкиламин (TAA). Свойства импрегнаты, содержащие технического триалкиламина R₃N, где R = $C_n H_{(2n-2)+1}$, n = 8-10, соответствовали заявленным в ТУ 2413-003-48590531-2009.¹⁶

В качестве пористой матрицы могут быть использованы полимерные носители, иониты, активированные угли, силикагель и другие синтетические и природные материалы. Назначение носителя – способность прочно удерживать подвижную фазу (экстрагент) с тем, чтобы равновесие между водной и органической фазами достигалось достаточно быстро. В качестве неподвижной фазы были использованы макропористые полимерные носители: сферически гранулированные слабокислотный катионит (ТУ 2227-019-72285630-2009) и сополимеры стирола с дивинилбензолом – Поролас-Т (ТУ 24.1-30168850-048-2005) и сополимер (ТУ 6-09-10-1834-86), основные физико-химические характеристики которых приведены в таблице 9.¹⁷

Согласно исследованиям, опубликованным в последние годы, в роли модификатора при получении импрегната применяют как чистый экстрагент, так и смесь экстрагента и разбавителя. Использование разбавителя обусловлено тем, что он способствует набуханию полимерной основы, что позволяет ей захватывать большее количество модификатора. Наиболее часто используемыми разбавителями для импрегнирования являются толуол, этанол и ацетон.

В качестве модификатора были использованы: технический ТАА, смеси ТАА и ацетона, ТАА и этанола, а также ТАА и толуола при их объемном соотношении 1:1.

¹⁶ См. сноску 14

¹⁷ См. сноску 14

Импрегнирование различных носителей осуществляли по методике, описанной в разделе 2.1.3, в течение 24 ч с представленным выше составом возможных модификаторов.

В таблице 31 приведены результаты импрегнирования, в том числе содержание экстрагента ω в полученных образцах и емкость полученных импрегнатов по рению.

Таблица 31 – Содержание модификатора в импрегнатах на разной полимерной основе и емкость импрегнатов по рению

Носитель	Разбавитель	т _{импр.} , г	ω, масс. %	СЕ, мг/г
	_	1,03	43	89
Слабокислотный	Ацетон	1,07	45	91
катионит	Этанол	0,77	23	36
	Толуол	Толуол 0,64 8	-	
	_	1,17	15	76
Сополимер-2	Ацетон	1,21	17	74
conosininep 2	Этанол	1,45	31	52
	Толуол	1,04	4	57
	_	1,94	48	88
Породас-Т	Ацетон	1,83	45	92
inoposido i	Этанол	1,77	44	67
	Толуол	1,81	45	45

Обозначения: т импр – масса образца после импрегнирования, г;

ω – процентное содержание экстрагента в образце, % масс.

СЕ – сорбционная емкость по рению из сернокислых растворов

(рН 2), содержащих 100 мг/л, мг/г

Анализ полученных данных позволяет выделить четыре образца, отличающихся высокими емкостными показателями (от 88 до 92 мг/г) – импрегнаты на основе слабокислотного катионита К-ТАА; К-ТАА+ацетон; Поролас-Т-ТАА; Поролас-Т-ТАА+ацетон. Для дальнейших исследований наиболее перспективным объектом является импрегнат К-ТАА, так как наличие в нем функциональных групп способствует развитию внутренней структуры макропор, что может снизить вымывание экстрагента из импрегната.

Сорбцию рения импрегнатом К-ТАА из растворов, с его концентрацией от 100 до 200 мг/л, изучали по методике (раздел 2.2.6) при отношении навески сорбента (г) к объему раствора (мл), равном 1:1000.

Предварительно было исследовано влияние кислотности растворов на сорбцию рения импрегнатом на основе макропористого катионита и технического триалкиламина. Зависимость коэффициента распределения Kd от значения pH (рисунок 40), показывает, что наибольшее его значение достигается при сорбции из растворов с кислотностью, соответствующей pH 2.¹⁸



Рисунок 40 – Влияние значения pH раствора на коэффициент распределения рения в импрегнате К-ТАА

¹⁸ См. сноску 14

Изотерма сорбции рения импрегнатом на основе макропористого катионита К-ТАА представлена на рисунке 41а.



Рисунок 41 – Изотерма сорбции рения импрегнатом К-ТАА из сернокислых растворов (pH 2)¹⁹ (а) и ее анаморфоза в координатах уравнения Ленгмюра (б) и

Скэтчарда (в)

Кривая имеет характерную выпуклую форму и может быть описана уравнением Ленгмюра [149]:

$$C/CE = C/CE_{\infty} + 1/(CE_{\infty} \cdot K), \qquad (38)$$

¹⁹ См. ссылка 9.

где CE – сорбционная емкость, мг/г; CE $_{\infty}$ – максимальная сорбционная емкость, мг/г; K – константа Ленгмюра, мл/г; C – равновесная концентрация металла в растворе после сорбции, мг/л.

Анаморфоза изотермы сорбции рения импрегнатом К-ТАА в координатах Ленгмюра отражена на рисунке 416. По ее данным рассчитаны максимальная сорбционная емкость – 128 мг/г и константа – 0,0029±0,0005 мл/г (R² 0,9973). Для обработки также использовали модель Скэтчарда [150].

Линеаризованное уравнение изотермы в координатах Скэтчарда имеет вид:

$$\frac{CE}{C} = K \cdot CE_{\infty} - K \cdot CE$$
(39)

Из графической обработки (рисунок 41в), следует, что концентрационная константа сорбционного равновесия – 0,0021±0,0005 мл/г. Значение константы согласуется с рассчитанным по модели Ленгмюра.

По кинетическим данным (рисунок 42) графически определено время полупревращения $\tau_{0.5}$ (таблица 32).



Рисунок 42 – Зависимость степени насыщения рением импрегната F от времени при температуре: 295 К(∆) и 308 К (■)

С учетом времени полупревращения ($\tau_{0,5}$) рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии рения в импрегнате К-ТАА по формуле [137]:

$$D = 0.03 \cdot R^2 / \tau_{0.5}, \qquad (40)$$

где D – эффективный коэффициент диффузии рения в импрегнате, м²/с; $\tau_{0,5}$ – время полупревращения, с; R – радиус сорбента, м (усредненная его величина составляет 0,48 мм).

Таблица 32 – Кинетические характеристики сорбции рения импрегнатом К-ТАА при различных температурах

	Время полупревращения	Эффективный коэффициент		
Температура, к	$\tau_{0,5}, c$	диффузии рения <i>D</i> , м²/с		
295	360	3,8.10-11		
308	108	$1,3.10^{-10}$		

Средний радиус зерна импрегната рассчитывали по формуле [151]:

$$R = 0,435 \cdot (R_{max} + R_{min}), \tag{41}$$

где *R_{max}* и *R_{min}* – максимальный и минимальный радиус зерна импрегната, мм. Значения полученных коэффициентов диффузии приведены в таблице 32.

Математическую обработку экспериментальных кинетических данных осуществляли также в соответствии с моделями кинетики сорбции путем их линеаризации по уравнениям, описанным в разделе 3.2.3. Графическое изображение результатов по указанным моделям представлено на рисунке 43.

Наибольшие коэффициенты корреляции при линеаризации экспериментальных данных наблюдаются при применении уравнения модели псевдо-второго порядка. Этот факт может указывать на то, что одной из быть лимитирующих стадий процесса может химическая реакция. Предположительно взаимодействие рения с импрегнатом, содержащим технический триалкиламин, протекает в соответствии с уравнением реакции ионного обмена: (R₃NH) HSO₄⁻ + ReO₄⁻ = (R₃NH) ReO₄⁻ + HSO₄⁻.



Рисунок 43 – Зависимость: lg(Qe-Qt)=f(t) (a), t/Qt=f(t) (б), Qt=f(ln(t) (в), Qt=f(t^{0,5}) (г) для сорбции рения импрегнатом К-ТАА при температурах 295 (Δ) и 308 К (\blacksquare)

Значения констант скоростей представлены в таблице 33.

Таблица 33 – Значения констант скоростей сорбции рения импрегнатом К-ТАА из сернокислых растворов

Модель псевдо-		Модель псевдо-		Модель внутренней		Манан, Енарина	
первого порядка		второго по	рядка	диффузии		тодель Еловича	
<i>k</i> ₁ , мин ⁻¹	R^2	k ₂ , г∙мг ⁻¹ ∙мин ⁻¹	R^2	$k_{\rm p}, R^2$		β, г∙мг⁻¹	R^2
	295 K						
0,0101	0,9580	0,00056	0,9950	4,29	0,9070	0,064	0,9680
308 K							
0,0083	0,9900	0,00059	0,9970	4,86	0,9070	0,056	0,9800

95

При повышении температуры процесса сорбции на 7 град значение константы скорости, рассчитанное по математической модели псевдо-второго порядка, увеличивается на 5 %.

Десорбцию рения с насыщенного импрегната К-ТАА осуществляли в статических условиях при отношении импрегната к элюенту 1 : 100 (0,1 г : 10 мл). Степень десорбции его раствором аммиака (8 %) составила 72 %.

4.2. Изучение динамических характеристик десорбции рения из сернокислых растворов

В динамическом режиме была исследована десорбция рения с импрегната К-ТАА при изменении скорости пропускания раствора (методика, описанная в разделе 2.2.6.). В экспериментах был использован импрегнат, насыщенный рением из модельного раствора (Re – 0,1 г/л, pH 2) в динамическом режиме.

Результаты элюирования представлены в таблице 34 и на рисунке 44.

Как видно из показателей десорбции рения, более высокое значение средней концентрации рения в элюате при выбранных условиях (3,4 г/л) наблюдается при низкой скорости пропускания раствора.

Таблица 34. Характеристики десорбции рения с импрегната при различных скоростях пропускания раствора

Скорость пропускания раствора, см ³ /мин	Степень насыщения импрегната рением, мг/г	Максимальная концентрация рения в элюате, г/л	Средняя концентрация рения в элюате, г/л
1	75,9	8,6	3,4
2	71,8	5,1	1,5
3	70,3	10,9	2,1



Рисунок 44. Выходные кривые десорбции рения с импрегната К-ТАА раствором аммиака при различной скорости пропускания раствора

4.3. ИК-спектроскопические исследования импрегната К-ТАА

Для выявления характера взаимодействия перренат-иона с функциональными группами импрегната К-ТАА в ЦКП РХТУ им Д.И. Менделеева были сняты ИК спектры импрегната К-ТАА как исходного, так и насыщенного рением (рисунок 45). Эти спектры совмещали и по смещению пиков полос поглощения определяли наличие взаимодействия с соответствующими группами. Идентификация положения полос поглощения, отвечающих за участвующие в процессе обмена группы, произведена на основании справочных данных [105] (таблица 35).



Рисунок 45. ИК спектры импрегната К-ТАА, исходного (красный) и насыщенного (фиолетовый) рением

Таблица 35. Идентификация полос поглощения на ИК спектрах исходного импрегната К-ТАА и насыщенного рением

Образец	Частота, см ⁻¹	Отнесение полос	Интенсивность
К-ТАА	2824	колебания групп	0,5060
	2833	N ⁺ (CH ₃) ₃	0,2940
К-ТАА	920	колебания	
	720	перренат-иона	
	1400	-CH	

На основании полученных данных составлена предположительная реакция ионообменного извлечения рения импрегнатом, содержащего функциональные аминогруппы (R = C_nH_{(2n-2)+1}, n = 8-10)

 (R_3N) HSO₄⁻ + ReO₄⁻ = (R_3N) ReO₄⁻ + HSO₄⁻.

4.4. Блок-схема сорбционного концентрирования рения из элюатов с использованием импрегната К-ТАА

Для апробации выбранного импрегната К-ТАА с целью концентрирования рения была осуществлена его сорбция из элюата, образующегося при его десорбции со слабоосновного анионита Purolite A170 [152], насыщенного из технологического раствора выщелачивания ренийсодержащего концентрата медного производства. Концентрат импользовали для создания солевого фона по макропримесям на операции насыщения.²⁰

Исходный технологический раствор имел следующий состав, г/л: 35 H⁺, 0,002 Re, 16,5 Cu²⁺, 60,0 Fe_{общ}, 13,9 Na⁺, 2,2 Mg^{2+,} 2,4 Al³⁺, 160 SO₄²⁻, 0,2 SiO₃²⁻, 36 Cl⁻. Сорбцию рения из технологического раствора с предварительно скорректированным значением концентрации рения до 100 мг/л осуществляли на

²⁰ См. ссылка 14.

слабоосновном ионите Purolite A170, выпускаемом в промышленном масштабе, при объемном соотношении фаз 1:15. Корректировку концентрации рения проводили для повышения значений оптической плотности при осуществлении анализа растворов фотоколориметрическим методом.

Ионит, насыщенный рением в статических условиях, после промывки водой, подвергали контакту с 1,5 л 8 % раствора аммиака в течение суток. Полученный элюат декантировали и корректировали его кислотность раствором серной кислоты до установления в растворе значения pH, равного 2. Сорбцию рения импрегнатом К-ТАА из полученного элюата с концентрацией его 68 мг/л осуществляли при объемном соотношении фаз импрегнат : раствор, равном 1:1000. Сорбционная емкость по рению составила 46 мг/мл при степени извлечения 68 % за один контакт сорбции, что может свидетельствовать о высоких емкостных свойствах импрегната К-ТАА при концентрировании рения из технологических растворов, характеризующихся значительным солевым фоном²¹.

Поскольку экстрагент (ТАА) не связан химической связью с носителем была исследована устойчивость импрегната К-ТАА к его потере в циклических экспериментахх. После трех последовательных циклов контакта импрегната в сернокислом растворе, воде и растворе аммиака определяли емкость импрегната по рению и сравнивали ее с емкостью исходного сорбента. Значение емкости по рению уменьшилось на 14,3 %. При значительной потере экстрагента импрегнат может быть пропитан новой порцией экстрагента. Экстрагент, перешедший в водную фазу, можно уловить носителями различного типа, как полимерными типа Поролас Т, так и неорганическими, например, ракушечником.

Полученные характеристики сорбционного извлечения и концентрирования рения из элюатов позволяют предложить блок-схему для использования импрегната К-ТАА при попутном извлечении рения из оборотных урансодержащих растворов ПВ (рисунок 47).

²¹ См. ссылку 14



Рисунок 46 – Блок-схема сорбционного концентрирования рения при переработке продуктивных урансодержащих растворов подземного выщелачивания с использованием импрегната К-ТАА

Исходным раствором является для извлечения основного количества рения является оборотный раствор ПВ урана, который поступает после сорбции урана и части рения (~20 %) на стадию сорбции слабоосновным анионитом. В качестве анионита могут быть использованы известные коммерческие сорбенты – Purolite А 172 [152] или Lewatite MP 62 или амфолит ВП-14КР [105]. Раствор после сорбции рения слабоосновным анионитом и подкисления направляется вновь на ПВ, а анионит после промывки – на стадию десорбции раствором аммиака. По окончании первого цикла сорбции-десорбции начинается второй цикл (при необходимости может быть и третий цикл) сорбции из подкисленного элюата первого цикла. Для осуществления второго цикла предлагается использовать K-TAA, содержащий селективный экстрагент импрегнат на рений триалкиламин. После промывки импрегната и десорбции с него рения раствором аммиака элюат направляется на упаривание, кристаллизацию перрената аммония, перекристаллизацию соли, ее промывку, фильтрацию и сушку. Образующийся перренат аммония марки AP-1 может быть дополнительно очищен до марок AP-0 или АР-00 методом электродиализа [1], а также методом водородного восстановления перрената аммония получен порошок металлического рения.

4.5. Выводы к главе 4

- Получены импрегнаты на основе макропористых носителей (Поролас-Т, слабокислотный катионит, сополимер 2) и технического триалкиламина как чистого, так и его смеси с разбавителем (ацетоном, этанолом, толуолом). Высокими емкостными характеристиками по рению обладают импрегнаты на основе Поролас-Т и макропористого катионита, содержащие либо чистый триалкиламин, либо его смесь с ацетоном при объемном соотношении (1:1).
- В статических условиях изучены равновесные сорбционные характеристики импрегната К-ТАА при извлечении рения из растворов в диапазоне pH (1÷5,5).
 Установлено, что коэффициент распределения рения при сорбции этим импрегнатом составляет 900–1100 мл/г.

- Методом ограниченного объема раствора получены кинетические кривые сорбции перренат-иона импрегнатом К-ТАА, которые адекватно описываются по модели псевдо-второго порядка (константа скорости при температуре 295 К 0,00059 г⋅мг⁻¹ ⋅мин⁻¹ (R² 0,9950) и при 308 К 0,00056 г⋅мг⁻¹ ⋅мин⁻¹ (R² 0,9970).
- 4. Рассчитаны значения эффективных коэффициентов диффузии перренат-иона в импрегнате К-ТАА, которые составили 1,3·10⁻¹⁰ (308 K) и 3,8·10⁻¹¹ м²/с (295 K).
- Изотерма сорбции рения импрегнатом К-ТАА из сернокислых растворов (pH
 описывается по модели Ленгмюра с константой 0,0029±0,0005 мл/г (R²
 0,9973) и максимальной емкостью 128 мг/г.
- 6. По данным выходных кривых сорбции рения импрегнатом К-ТАА при низкой скорости пропускания раствора (0,5 см³/мин) получены высокие значения сорбционной емкости до проскока (28,8 мг/г) и ПДОЕ (75,9 мг/г).
- Изучены динамические характеристики десорбции рения раствором аммиака (8%) с насыщенного импрегната К-ТАА при скоростях пропускания элюента 1–3 см³/мин. Степень концентрирования рения достигает 109.
- По данным ИК спектроскопии предложена реакция ионного обмена бисульфат-иона (солевой формы амина) и перренат-иона при сорбции импрегнатом К-ТАА, содержащим амин.
- Предложена блок-схема сорбционного концентрирования рения при переработке урансодержащих растворов подземного выщелачивания с использованием импрегната К-ТАА.

ГЛАВА 5. ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА И РЕНИЯ НА АНИОНИТЕ AXIONIT VPA G 2.4 ИЗ ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

5.1. Сорбция рения гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 из сернокислых растворов ПВ урановых руд Далматовского месторождения

В статических условиях исследована возможность сорбции рения анионитом Axionit VPA 2 из продуктивных растворов ПВ урановых руд Далматовского месторождения (Курганская область, АО «Далур»).

Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (раздел 2.2.4) определена концентрация рения в исходном растворе, составившая 4,95·10⁻³ мг/л. После проведения сорбции при комнатной температуре в следующих условиях: соотношение фаз Т:Ж составляло 1:5 (г сорбента : мл раствора), время контакта 3 сут при активном перемешивании в течение 6 ч. анализировали раствор на содержание рения (таблица 36).

Таблица 36 – Сорбция рения гелевым пиридиновым анионитом Axionit VPA 2 из продуктивных растворов выщелачивания руд Далматовского месторождения

Параметры сорбции	Значения
Остаточная концентрация в растворе, мг/л	3,75.10-4
Степень сорбции, %	92,4

Данные по сорбции рения из продуктивных растворов ПВ руд Далматовского месторождения (таблица 36) подтверждают полученные в работе характеристики и свидетельствуют о возмости количественного извлечения рения выбранным анионитом: степень сорбции рения составила 92,4 %.

5.2. Сорбционное извлечение урана на анионите Axionit VPA G 2.4 из продуктивных растворов подземного выщелачивания руд Хиагдинского месторождения в лабораторных условиях

5.2.1. Динамика сорбции урана на анионите Axionit VPA G 2.4 из продуктивных растворов подземного выщелачивания руд

Апробацию «свежего» анионита Axionit VPA G2.4 для сорбции урана из продуктивных растворов осуществляли с использованием образцов с гранулометрическим составом, указанным в таблице 37 и механической прочностью, равной 98,5 %.

Таблица 37. Гранулометрический состав анионита Axionit VPA G2.4

Фракция, мм	Доля фракции, %	
> 0,8	93,67	
0,7–0,8	5,14	
<0,7	1,19	

Исследования проводили в химико-аналитической лаборатории АО «Хиагда» на установке (рисунок 48), схема которой представлена на рисунке 14 (раздел 2.2.9). Установка состояла из буферных емкостей объемом 20 литров (поз. 1, 5); перистальтического насоса марки LOIP-LS-301, производительностью 32 л/час (поз. 2); ионообменной колонки с рубашкой высотой 500 мм, диаметром 20 мм (поз. 3); термостата марки LKB 2219 (поз. 4) [153].

Продуктивный раствор, доставленный с месторождения Вершинное, из буферной ёмкости (поз. 1) подавали снизу вверх с помощью перистальтического насоса марки LOIP-LS-301 (поз. 2) в сорбционную колонку (поз. 3), загруженную анионитом. Объем загрузки смолы в колонку составлял 30 см³, высота слоя смолы – 400 мм.



Рисунок 47 – Лабораторная сорбционная установка

Поток продуктивного раствора составлял 240 мл/ч (Vт.р./Vсм.=8/1). Продуктивный раствор имел следующий состав: концентрация урана – 0,087 г/л; концентрация серной кислоты – 5,0 г/л; концентрация нитратов – 0,3 г/л. Температуру раствора поддерживали постоянной – 8 °C с помощью криотермостата (поз. 4) Прошедший через сорбционную колонку раствор собирали в сборнике (поз. 5). Анализируемые пробы отбирали в определенное время на выходе раствора из колонки.

На рисунках 49 и 50 представлены выходные и интегральные кривые сорбции урана анионитом VPA G2.4. По характеру выходных кривых видно, что анионит обладает значительным временем защитного действия и емкостью «до проскока», равной 52 г/л (концентрацию «проскока» урана принимаем 0,005 г/л). Емкость до «проскока» является важным параметром при оперативном управлении сорбционными производственными процессами. Однако ДОЕ находится в прямой зависимости от высоты слоя смолы, соотношения объемов раствора и смолы, скорости подачи раствора, поэтому, для сравнительных исследований сорбционных свойств сорбентов, рекомендуется использовать ПДОЕ.



Рисунок 48 – Выходные кривые сорбции урана анионитом Axionit VPA G2.4 из продуктивных растворов ПВ месторождения Вершинное Параллельные эксперименты: 1– (■), 2 – (●)



Рисунок 49 – Интегральные кривые сорбции анионитом Axionit VPA G2.4 из продуктивных растворов ПВ месторождения Вершинное Параллельные эксперименты: 1– (■), 2 – (●)

В условиях динамической сорбции урана ПДОЕ анионита Axionit VPA G2.4 составила 75,78 г/л, при исходной концентрации урана в продуктивном растворе 87 мг/л, что превышает ПДОЕ по существующему регламенту.

5.2.2. Кинетика сорбции урана из продуктивных растворов ПВ АО «Хиагда» анионитом Axionit VPA G2.4

На АО «Хиагда» продуктивные растворы, содержащие уран, после его выщелачивания растворами серной кислоты, поступающие в колонны сорбции, имеют температуру 22–26 °C, концентрация урана в них колеблется от 30 до 33 мг/л, содержание серной кислоты (H₂SO₄) 4–5 г/л.

Для сравнения сорбционных характеристик анионита с разным фракционным составом были проведены испытания на реальных производственных продуктивных растворах. Сорбент загружали в «мешки» из ткани полиэстер по 250 см³, которые помещали в проточную ячейку. На растворном коллекторе перед входом в сорбционные колонны была установлена проточная ячейка (рисунок 51), в которую погружали образцы смол.



Рисунок 50 – Схема экспериментальной установки для снятия кинетической кривой сорбции в проточном режиме

Продуктивный раствор пропускали через ячейку со скоростью 300 л/ч. Пробы на содержание урана в образце анионообменной смолы объемом 2 мл отбирали в моменты времени: 4, 8, 12, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216 ч. Полученные результаты представлены на рисунке 51.



Рисунок 51 – Кинетическая кривая сорбции урана из продуктивного раствора анионитом Axionit VPA G2.4. Температура – 22–26 °C

Интегральная кинетическая кривая сорбции урана из продуктивных растворов свидетельствует о насыщении Axionit VPA G2.4 до 60 г/л по урану, что превышает насыщение рабочей смеси почти в 3 раза.

5.2.3. Разработка оптимальных режимов десорбции урана с анионита Axionit VPA G2.4 5.2.3.1. Влияние температуры элюента на десорбцию урана

с анионита Axionit VPA G2.4

Влияние температуры на процесс десорбции изучали в интервале 40–70 °С. Содержание концентрации серной кислоты и нитрат-ионов составляло 15 и 100 г/л соответственно. Объем смолы в колонке с рубашкой был равен 30 мл, а скорость подачи десорбирующего раствора не превышала 1 мл/мин, таким образом, соотношение объема раствора к объему смолы было равно 2:1. Температуру процесса поддерживали с помощью теплоносителя, циркулирующего через рубашку колонки.

Выходные кривые десорбции представлены на рисунке 52. Рассчитанные по выходным кривым (раздел 2.2.10) технологические параметры десорбции приведены в таблице 38.


Рисунок 52 – Выходные кривые десорбции урана с анионита Axionit VPA G2.4 при разных температурах

Температура, °C: 1–70 (\blacktriangle), 2 – 55 (\blacksquare), 3 – 40 (\blacklozenge)

Таблица 38 – Технологические параметры десорбции урана с анионита Axionit VPA G2.4

Температура, °С	K _p	t ₀ , ч	Δ t, ч	Δ h, м	W _L , м/ч	W _f , м/ч
40	1,725	1,167	6,167	2,860	0,8	0,464
55	1,721	1,000	5,000	2,324	0,8	0,465
70	1,717	0,833	3,167	1,475	0,8	0,466

Расчетные данные, полученные по выходным кривым десорбции, свидетельствуют о сокращении времени образовании ФРК десорбции, времени десорбции и высоты фронта десорбции вдвое, с увеличением температуры протекания процесса от 40 до 70 °C.

109

5.2.3.2. Влияние концентрации серной кислоты в элюенте на десорбцию урана с анионита Axionit VPA G2.4

Влияние концентрации серной кислоты на процесс десорбции изучали в интервале 10–30 г/л, при концентрации нитрат-ионов – 100 г/л, температуре 55 °C. Объем смолы в колонке с рубашкой был равен 30 см³, скорость подачи элюента не превышала 0,5 мл/мин, соотношение объема раствора к объему смолы – 1:1.

Выходные кривые десорбции представлены на рисунке 54, данные показателей десорбции – в таблице 39.



Рисунок 53 – Выходные кривые десорбции урана с анионита Axionit VPA G2.4 при различных концентрациях серной кислоты Концентрация серной кислоты, г/л: 1–30 (▲), 2 – 20 (■), 3 – 10 (♦)

Таблица 39 – Технологические параметры десорбции урана серной кислотой с анионита Axionit VPA G2.4

С _{H2SO4} , г/л	K _p	t ₀ , ч	Δt, ч	Δ h, м	W _L , м/ч	W _f , м/ч
10	2,202	1,50	8,50	1,544	0,4	0,182
20	2,022	1,33	6,50	1,286	0,4	0,198
30	1,907	1,00	5,33	1,119	0,4	0,210

Расчетные данные, полученные по выходным кривым десорбции, свидетельствуют о положительном влиянии увеличения концентрации серной кислоты на процесс десорбции. В то же время увеличение ее содержания в элюенте способствует повышенному содержанию кислоты в товарном регенерате, что в свою очередь влечет повышенный расход углеаммонийной соли на стадии осаждения желтого кека из товарного десорбата.

5.2.3.3. Влияние концентрации нитрат-ионов в десорбирующем растворе на десорбцию урана

Влияние концентрации нитрат-ионов на процесс десорбции изучали в интервале 50–150 г/л. Концентрация серной кислоты была равна 10 г/л, температура – 55 °C, объем смолы в колонке с рубашкой – 30 мл, а скорость подачи десорбирующего раствора не превышала 0,5 мл/мин. Соотношение объема раствора к объему смолы было равно 1:1.

Технологические параметры десорбции, рассчитанные по выходным кривым, представлены в таблице 40.

Таблица 40 – Технологические параметры десорбции урана азотной кислотой с анионита Axionit VPA G2.4

С _{NO3} , г/л	K _p	t ₀ , ч	Δt, ч	Δ h, м	W _L , м/ч	W _f , м/ч
50	2,913	3,00	11,0	1,507	0,4	0,137
100	1,623	1,33	6,0	1,476	0,4	0,246
150	1,246	0,833	4,2	1,348	0,4	0,321

Выходные кривые десорбции урана представлены на рисунке 55.

Расчетные данные, полученные по выходным кривым десорбции урана, свидетельствуют о сильном влиянии изученных параметров на время десорбции и высоту фронта десорбции, а также на концентрацию урана в товарном



Рисунок 54 – Выходные кривые десорбции урана при различных концентрациях нитрат-ионов

Концентрация нитрат-ионов, г/л: 1–150 (▲), 2 – 100 (■), 3 – 50 (♦)

десорбате, что необходимо учитывать при оптимизации режима десорбции в опытно-промышленных испытаниях.

5.3. Полупромышленные испытания сорбционного извлечения урана из продуктивных растворов подземного выщелачивания руд Хиагдинского месторождения анионитом Axionit VPA G 2.4

5.3.1. Описание работы опытной установки по сорбции-донасыщениюдесорбции урана из продуктивных растворов выщелачивания руд Хиагдинского месторождения

Опытно-промышленные испытания сорбционного извлечения урана проводили с использованием каскада сорбционных колонн (рисунок 56) [154].

112



Рисунок 55 – Каскад сорбционных колонн для проведения полупромышленных испытаний сорбционного извлечения урана из растворов ПВ на анионите Axionit VPA G2.4

Продуктивный раствор подавали в опытно-промышленную схему из транспортного трубопровода, подающего ПР на коллектор промышленных сорбционных колонн, через регулирующий вентиль и расходомер марки YOKOGAWA MAGNETIC FLOWMETER AXF080G сверху вниз по колонне, с потоком 1 м³/час, обеспечивая линейную скорость движения раствора в колонне 36,2 м/ч. Сброс выходящего раствора из последней колонны осуществляется в трап. Пробы раствора после сорбции отбирали каждые 2 ч на выходе из каскада. По истечении 15 ч после подачи продуктивного раствора на сорбцию, производили, каждые 2 часа, пробоотбор раствора из шарового крана, расположенного в верхней части колонны. После достижения концентрации урана в пробе исходной подачу ПР в колонну прекращали и отбирали пробы смолы с помощью верхних кранов, середины и нижнего слоя смолы в колонне - с помощью щупа. После отбора проб продолжается подача ПР во вторую колонну. Отбор проб раствора производится из нижнего шарового крана колонны. Как только концентрация урана в отобранной пробе раствора из верхнего шарового крана второй колонны будет равна концентрации урана в ПР, фиксировали время

продвижения ФРК, отбирали пробы раствора и смолы из патрубков всех колонн. После отбора проб для определения ФРК колонну выводят со стадии сорбции, и подачу ПР осуществляют на следующую колонну. Перед выводом первой колонны со стадии сорбции, в сорбционный каскад вводят четвертую колонну со свежей смолой. Последующий вывод колонн со стадии сорбции осуществляли после того, как концентрация в пробе из верхней части второй колонны будет равна концентрации урана в продуктивном растворе.

В выведенную из сорбционного каскада колонну для донасыщения подавали товарный десорбат с помощью перистальтического насоса марки LOIP-LS-301 со скоростью, равной 1 колоночный объем/ч. Раствор, выходящий из колонны, на стадии донасыщения поступает в промежуточную ёмкость. Пробоотбор раствора после донасыщения осуществляли каждые 2 ч в первые 6 ч, затем каждые 30 мин. По достижении в растворе после донасыщения концентрации урана более 0,8 г/л подачу товарного десорбата прекращали и проводили отбор смолы из верхней и нижней частей колонны. Колонну переключали на десорбцию. В первом цикле стадия донасыщения для первой колонны отсутствовала, поскольку в ней происходила наработка товарного десорбата. Первый цикл для первой колонны включал операции: сорбции–десорбции–денитрации.

На стадии десорбции подачу десорбирующего раствора, имеющего температуру 50 °С, осуществляли перистальтическим насосом снизу вверх со скоростью 1 колоночный объём/ч. Первые 1,5 колоночных объема товарного десорбата поступали в промежуточную емкость, следующие 3 колоночных объема направляли в емкость для товарного десорбата, следующие объёмы выходящего раствора (десорбата) – в промежуточную ёмкость. После снижения концентрации урана в десорбате до 50 мг/л подачу десорбирующего раствора прекращали, проводили отбор проб смолы в нижней и верхней частях колонны для определения ее остаточной емкости.

Денитрацию сорбента в колонне проводили снизу вверх подачей раствора серной кислоты с концентрацией 50–60 г/л, со скоростью 1 кол. объём/ч, в течение

9–10 ч до концентрации нитрат-иона в выходном растворе 0,05 г/л. По завершении денитрации проводили отбор смолы из верхней и нижней частей колонны для определения остаточного содержания нитратов.

После выведения второй колонны из сорбционного каскада, отрегенерированную первую колонну подключали к сорбционному каскаду в конце. Цикл считали завершенным, когда первая колонна вновь оказывалась в начале сорбционного каскада.

5.3.2. Полупромышленные испытания анионита Axionit VPA G2.4 в процессах сорбции-донасыщения-десорбции-денитрации при перерабоке продуктивных растворов подземного выщелачивания Хиагдинского

месторождения

Полупромышленные испытания сорбционного извлечения урана на анионите Axionit VPA G2.4 проводили круглосуточно с использованием установки, описанной в разделе 5.2.1 [154].

Сорбция

Характеристики продуктивного раствора, из которого проводили сорбцию урана, представлены в таблице 41.

Таблица 41 – Характеристики продуктивного раствора ПВ руды Хиагдинского месторождения

Концентрация	Кислотность,	pН	Температура	Концентрация
урана, г/л	г/л		раствора, ⁰ С	нитратов, г/л
0,027 - 0,032	2,5-3,0	1,75-1,8	20 - 25	0,1-0,2

В каждую из колонн каскада было загружено 35 л гелевого анионита Axionit VPA G2.4, высота слоя сорбента в колонне составляла 1,26 м.

Установка работала в круглосуточном режиме в течение трех месяцев при потоке 1,0 и 2,0 м³/ч. При этом обеспечивалась линейная скорость 36 и 72 м/ч. В течение всего времени работы концентрация урана в растворе после сорбции не

превышала 0,001 г/л. Емкость смолы по урану составляла 57–62 г/л при концентрации в ПР 0,027–0,032 г/л. Концентрация урана в товарном десорбате достигала 60 г/л при остаточной емкости менее 0,1 г/л.

По результатам, полученным в ходе полупромышленных испытаний, рассчитаны технологические параметры сорбции, представленные в таблице 42. Таблица 42 – Технологические параметры сорбции урана на анионите Axionit VPA G2.4 из продуктивных растворов ПВ руды Хиагдинского месторождения

СЕ, г/л	С _{хв} , г/л	W _L , м/ч	W _f , м/ч	Δ h _c , м	Kĸ	β
57–62	< 0,001	36	0,036	1,2	2000	0,006

Для расчета параметров промышленных колонн была экспериментально определена высота фронта равновесных концентраций. После достижения равновесной концентрации по урану в головной колонне сорбции был выполнен разрез концентраций по трём колоннам в смоле и растворе при линейной скорости 1 и 2 м³/ч. Результаты по содержанию урана в смоле по высоте колонн представлены в таблице 43 и на рисунках 56 и 57.

Таблица 43 – Разрез концентраций урана в смоле при разной линейной скорости

Место отбора в	Концентрация урана в смоле (емкость), г/л						
колонне	Колонна 1	Колонна 1 Колонна 2					
Линейная скорость – 36 м/ч (1 м ³ /ч)							
Bepx	58	57,5	0,15				
Середина	57	7,14	0,3				
Низ	57,5	0,67	0,28				
Линейная скорость – 73 м/ч (2 м ³ /ч)							
Bepx	61	57,5	26,4				
Середина	60	57	0,3				
Низ	59,75	26	0,25				



Рисунок 56 – Фронт распределения равновесных концентраций при линейной скорости пропускания раствора 36 м/ч (1 м³/ч)



Рисунок 57 – Фронт распределения равновесных концентраций при линейной скорости пропускания раствора 72 м/ч (2 м³/ч)

Анализ представленных данных (таблица 43 и рисунок 57) показывает, что фронт равновесных концентраций (по смоле) формируется по высоте одной колонны и коррелирует с расчетным значением 0,93 м при скорости 36 м/ч и концентрации урана в растворах после сорбции 0,001 г/л. При линейной скорости 72 м/ч ФРК формируется на высоте 1,8 м (таблица 43, рисунок 58) при той же концентрации в растворе после сорбции.

Десорбция

Десорбцию урана с гелевого анионита Axionit VPA G2.4 проводили десорбирующим раствором с концентрациями нитрат-иона и серной кислоты 150 и 15 г/л соответственно. Подачу элюента осуществляли в колонне снизу вверх с помощью перистальтического насоса со скоростью 15 и 70 л/ч из емкости с предварительно установленным ТЭНом для нагрева раствора до 50 °C.

В связи с тем, что теоретические расчеты показали высоту рабочего слоя десорбции смолы 3,5 м, для экспериментального подтверждения расчетов были проведены испытания десорбции урана с анионита в четырех колоннах, соединенных последовательно, при линейной скорости элюента 0,55 м/ч (15 л/ч). Результаты приведены в таблице 44 и на рисунке 58.

Место отбора в	Концентрация урана в смоле (емкость), г/л					
колонне	Колонна 1	Колонна 2	Колонна 3	Колонна 4		
Верх	1,5	3	13,7	38,5		
Середина	2	7,25	25,0	58,8		
Низ	3	13,8	38,5	59,5		

					~
I_{a} h_{III} I_{a} h_{III} I_{a} H_{a}	OULIEUTNALLIA	Whalla D	AUNUNITE	THU TECC	monut
$1 a 0 Л n \mu a + + - \Lambda$	Опцептрация	урапа в	апионитс	при дсес	роции
1	1 1 1	J 1		1 1	1 1



Рисунок 58 – Фронт равновесных концентраций десорбции

Для подтверждения технологических параметров десорбции, рассчитанных на основании результатов лабораторных исследований, построены выходные кривые десорбции на основании полупромышленных испытаний в каскаде четырех колонн. Результаты представлены на рисунке 59.



Рисунок 59 – Выходная кривая десорбции при линейной скорости элюента 2,5 м/ч (70 л/ч)

119

Концентрацию нитратов в выходном растворе элюата отражает рисунок 60.



Рисунок 60 – Концентрация нитратов в выходном растворе

Анализ представленных результатов показывает, что высота ФРК десорбции составляет 3,5 м, что подтверждает расчетные данные. Максимальная концентрация урана в товарном десорбате составляет 60 г/л, время десорбции –10 ч, остаточная емкость смолы по урану – менее 0,1 г/л.

Донасыщение

Исследование процесса донасыщения ионитов проводили в одной колонне. В качестве исходного раствора использовали товарный регенерат состава: уран – 24,02 г/л; 13,7 г/л H₂SO₄; 27,89 г/л NH₄NO₃. Подачу товарного регенерата осуществляли со скоростью 15 л/ч. Донасыщение смолы проводили в течение 90 мин. Содержание урана в сорбенте перед донасыщением составляло 60,1 г/л, после донасыщения – 87,2 г/л, при концентрации урана в растворе после донасыщения 2,84 г/л, что согласуется с расчетом по балансу урана. Конверсия

Процесс конверсии (денитрации) гелевого анионита проводили раствором серной кислоты с концентрацией 75 г/л. Подачу раствора осуществляли снизу вверх со скоростью 75 л/ч. Процесс продолжали до снижения концентрации нитрат-иона в выходном растворе до 0,05 г/л (рисунок 61).



Рисунок 61 – Выходная кривая конверсии анионита

Как показывает анализ представленных данных, время процесса денитрации сорбента составляет 8–10 ч, при подаче 0,5 кол. объема/ ч. Содержание нитратов в сорбенте составило 0,52 г/л.

5.3.3. Испытания анионита Axionit VPA G2.4 в циклах сорбции-десорбцииденитрации

Для оценки работоспособности анионита Axionit VPA G2.4 в циклах сорбции-десорбции-денитрации определяли механическую прочность и

гранулометрический состав. Было проведено 30 циклов. Результаты испытаний представлены в таблице 45.

Циклы	1 (Входной контроль)		31 (после 30 циклов)	
Механическая прочность	98,5 %		98,8%	
Гранулометрический состав	Фракция, мм	%	Фракция	%
	Более 0,8	93,67	Более 0,8	92,66
	0,8-0,7	5,14	0,8-0,7	5,13
	Менее 0,7	1,19	Менее 0,7	2,22

Таблица 45 – Физико-химические показатели анионита Axionit VPA G2.4 в циклах

Выходные кривые сорбции свежим анионитом и анионитом после 30 циклов представлены на рисунке 62.



Рисунок 62 – Выходные кривые сорбции урана свежим и прошедшим 30 циклов анионитом Axionit VPA G2.4

Сравнение с данными входного контроля показывает, что сорбент хорошо сохраняет свои физико-химические и сорбционные показатели. После 30 циклов

фракция более 0,7 мм составляет 97,79%, насыщение сорбента ураном (ПДОЕ) уменьшилось на 0,3 %, что меньше нормативной ошибки анализа.

Гелевый анионит Axionit VPA G2.4 рекомендуется для использования на AO «Хиагда» с целью увеличения производительности сорбции урана из ПР и снижения себестоимости сорбционного передела.

На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны основные технологические параметры оборудования, позволяющие сформировать исходные данные для технико-экономического обоснования перехода на анионит Axionit VPA G2.4. По оценке АО «ВНИПИпромтехнологии» чистый приведенный доход до 2064 г. составит 1218,9 млн. руб.

5.4. Выводы к главе 5

1. Апробация сорбционного способа попутного извлечения рения из продуктивных растворов ПВ урановых руд Далматовского месторождения анионитом Axionit VPA G2.4. показала, что степень сорбции рения за один контакт составила 92,4 %.

2. Проведены лабораторные и полупромышленные испытания сорбционного извлечения урана из продуктивных растворов Хиагдинского месторождения с использованием анионита Axionit VPA G2.4.

3. В режиме круглосуточных полупромышленных испытаний в течение трех месяцев были исследованы режимы сорбции при различных линейных скоростях пропускания раствора (36 и 72 м/ч).

4. При исходной концентрации урана в растворе 0,027-0,032 г/л полная динамическая обменная емкость смолы по урану составила 57–62 г/л.

5. При теоретически рассчитанной и экспериментально подтвержденной высоте рабочего слоя анионита Axionit VPA G2.4 на сорбции подтверждена возможность увеличения производительности по урану в 3,0 раза без дополнительной реконструкции оборудования.

6. Концентрация урана в товарном десорбате составила 63 г/л при

остаточной емкости сорбента по урану менее 0,1 г/л.

7. Изучение физико-химических и сорбционных свойств анионита Axionit VPA G2.4 в циклах сорбции-регенерации показало, что сорбент сохранил физикохимические и ионообменные свойства после проведения 30 циклов.

8. Рассчитаны основные технологические параметры оборудования и на их основании получены исходные данные для разработки технико-экономического обоснования перехода предприятия «АО Хиагда» на сорбцию с использованием анионита Axionit VPA G2.4.

9. Разработано технико-экономическое обоснование перехода предприятия «АО Хиагда» на сорбцию с использованием анионита Axionit VPA G2.4. Чистый приведенный доход до 2064 г. составит 1218,9 млн. руб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты работы и выводы

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

1. В статических условиях изучена сорбция урана и рения гелевым анионитом Axionit VPA G2.4 с группами N-метилпиридиниевого азота из сернокислых растворов, моделирующих растворы подземного выщелачивания. С большим коэффициентом корреляции изотерма сорбции урана описывается по модели Фрейндлиха с константой, равной $30,9\pm0,5$ л/г (R2 0,9828). Впервые определены кинетические характеристики по урану при низких температурах (4, 8 и 15 °C): время полусорбции (1,62·104, 1,50·104 и 1,32·104 с), константы скорости (9,56·10-3, 6,97·10-3 и 6,56·10-3 г·мг-1·мин⁻¹), эффективные коэффициенты диффузии (3,6·10-13, 3,9·10-13 и 4,4·10-13 м²/с).

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 (R² 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 $0,0029\pm0,0005$ мл/г ($R^2 0,9973$) и максимальной емкостью 128 мг/г, кинетические данные – уравнением псевдовторого 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 Axionit 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.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Основным итогом представленной работы является выбор и апробация гелевого анионита пиридиниевыми функциональными с группами ЛЛЯ сорбционного извлечения урана И попутного извлечения рения ИЗ ΠВ низкотемпературных продуктивных растворов полиметалльных руд. Полученные данные позволяют рекомендовать выявленный анионит для сорбции урана и рения при переработке аналогичных сырьевых объектов.

Научные перспективы развития темы:

1. Исследование механизма влияния структуры и функциализации анионита с пиридиниевыми группами на его емкостные свойства при различных температурах.

2. Разработка способов стабилизации экстрагента в импрегнате при сорбции урана и рения из водных растворов.

126

Технологические перспективы развития темы:

1. На основании изучения поведения перренат-иона в технологическом цикле производства концентрата природного урана разработка методов извлечения рения на стадии осаждения желтого кека для повышения его качества и комплексности переработки сырья.

2. Апробация сорбционного извлечения рения из продуктивных растворов ПВ руд месторождения Добровольное.

3. Проведение промышленных испытаний и внедрение сорбционного извлечения урана из продуктивных растворов ПВ Хиагдинского рудного поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. Москва: ООО «Галлея-Принт, 2015. 329 с.

2. Петухов О.Ф., Санакулов К., Курбанов М.А., Шарафутдинов У.З. Рений. Навои: типография НГМК, 2020. 397 с.

3. Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Н.П. Лаверов, И.Г. Абдульманов, К.Г. Бровин и др.; Под ред. Н.П. Лаверова. М.: Изд-во Акад. горн. наук, 1998. 446 с.

4. Геотехнология урана (российский опыт). Под. ред. И.Н. Солодова, Е.Н. Камнева. М.: «КДУ», «Университетская книга», 2017.

5. Нестеров Ю.В. Иониты и ионный обмен. Сорбционная технология при добыче урана и других металлов методов подземного выщелачивания. М.: ООО «Юникорн-Издат», 2007. 480 с. С. 204.

6. Troshkina I.D. Rhenium in nuclear fuel cycle // Proceedings of the 7th International symposium on technetium and rhenium – science and utilization / Eds. K.E. German, B.F. Myasoedov, G.E. Kodina, A.Ya. Maruk, I.D. Troshkina. Moscow: Publishing House GRANITSA, 2011. P. 202 – 207.

7. Редкие элементы в ядерном топливном цикле: монография / под ред. И.Д. Трошкиной, М. Озавы, К.Э. Германа. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. 272 с.

Трошкина И.Д., Руденко А.А. Подземное выщелачивание редких элементов.
 М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. 128 с.

9. Proceedings of the International symposium on rhenium and rhenium alloys: TMS Annual Meeting / Ed. B.D. Bryskin. Orlando (Florida), 1997. 826 p.

10. Лебедев К.Б., Дадабаев А.Ю. О наличии рения в урановых рудах месторождения Коконино (штат Аризона, США) // Металлургия и химическая промышленность Казахстана. 1960. Т. 1610. С. 130–135.

11. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: В 6 кн. / Под ред. Э.К. Буренкова. М.: Экология, 1997. Кн. 5: Редкие d-элементы. 576с.

12. Савицкий А.В., Титов В.К., Мельников Е.К. Минерально-геохимические особенности комплексного оруденения месторождений Карелии // Горн. журн. 1997. № 1. С. 17–19.

13. Трошкина И.Д., Якушенков Н.А., Чекмарев А.М. Шунгитоносные породы Южной Карелии – возможный нетрадиционный источник рения // Хим. технология. 2003. № 4. С. 19–22.

14. Карась С.А., Культин Ю.В., Кременецкий А.А., Орлов С.Ю., Шлычкова Т.Б., Кайлачаков П.Э. Новый геолого-промышленный тип гидрогенных рениевых месторождений: геологическое строение и технология подземного выщелачивания // Рений, вольфрам, молибден – 2016. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение. Сб. мат. межд. научно-практ. конф. М.: Гинцветмет, 2016 С. 78–82.

15. Кайлачаков П.Э. Геологические условия локализации и минералогогеохимическая характеристика U-Mo-Re Брикетно-Желтухинского месторождения (Подмосковный бассейн): дис. ... канд. геол.-минералог. наук. Москва, 2022. 143 с.

16. Кременецкий А.А., Лунева Н.В., Куликова И.М. Бельское Re-Mo-U месторождение: минералого-геохимические особенности, условия формирования, технология извлечения рения // Разведка и храна недр. 2011. № 6. С. 33–41.

17. Культин Ю.В., Новгородцев А.А., Фоменко А.Е., Васюта О.Н., Алтунин О.В. Оценка возможности разработки комплексного уран-молибден-рениевого месторождения способом подземного выщелачивания // Горный журнал, 2007. № 6. С. 47–51.

18. Трошкина И.Д., Балановский Н.В., Чернядьева О.А., Васюта О.Н., Новгородцев А.А., Руденко А.А. Извлечение рения из продуктивных урановых растворов подземного выщелачивания новыми сорбентами на стирольноакрилатной основе // Шестая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2009». Тезисы докл. М.: Изд-во РИЦ ВРБ ФГУП «ПО Маяк», 2009. 395 с. С. 178. 19. Синякова Г.С., Попова Л.М., Арш Д.Р. Исследования строения перренат-ионов в кислых растворах. // Изв. АН Латв. ССР, сер. Химия. 1975. № 2. С. 136–140.

20. Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sharipova A.S., Sadykanova S.E., Bochevskaya Ye.G., Atanova O.V. Sorption of rhenium and uranium by strong base anion exchange resin from solutions with different anion composition // Hydrometallurgy. 2013. Vol. 131–132. P. 127–132. DOI:10.1016/j.hydromet.2012.11.003.

21. Загородняя А. Н., Абишева З. С., Шарипова А. С., Садыканова С. Э., Боброва В.В., Бочевская Е. Г. Сорбция рения и урана анионитом АМП из растворов их совместного присутствия // Хим. технология. 2012. № 8. С. 462–469.

22. Ортиков И.С., Небера В.П. Извлечение рения из растворов выщелачивания урана в Кызылкумской провинции // Цв. металлы. 2010. № 3. С. 72–75.

23. Калинин А.Ю., Андреев Г.Г. Исследование сорбционных характеристик анионита Ambersep 920U при сорбции рения из сернокислотных растворов // Естественные и технические науки. 2011. № 5. С. 366–373.

24. Калинин А.Ю., Андреев Г.Г. Кинетика сорбции рения ионитом Ambersep 920U из сернокислых растворов // Естественные и технические науки. 2011. № 5. С. 374–380.

25. Jermakowicz-Bartkowiak D., Kolarz B.N. Poly(4-vinylpyridine) resins towards perrhenate sorption and desorption // Reactive & Functional Polymers. 2011. Vol. 71. P. 95–103.

26. Troshkina I.D., Shilyaev A.V., Balanovskiy N. V.et al. Rhenium sorption from uranium-containing solution by nanostructured ionites // Proceedings of the 7th International symposium on technetium and rhenium – science and utilization / Eds. K.E. German, B.F. Myasoedov, G.E. Kodina, A.Ya. Maruk, I.D. Troshkina. Moscow: Publishing House GRANITSA, 2011. P. 277–280.

27. Трошкина И.Д., Абдрахманов Т.Г., Шиляев А.В., Майборода А.Б. Рений в нетрадиционном сырье: распределение и возможность извлечения // Разведка и охрана недр. 2011. № 6. С. 87–90.

28. Трошкина И.Д., Балановский Н.В., Шиляев А.В., Чернядьева О.Н. Сорбция рения из минерализованных сернокислых растворов наноструктурированными ионитами // Хим. технология. 2011. № 6. С. 337–341.

29. Troshkina I.D., Balanovskyi N.V., Shilyaev A.V., Moiseenko V.A., Nway Shwan Oo, Grehov A.P. Sorption separation of rhenium and associated components of polymetallic raw materials // 8th International Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization. Proceedings and selected lectures. 29th Sept. – 3rd Oct. 2014, La Baule – Pornichet, France. Eds. K. German, F. Poineau, M. Fattahi, Ya. Obruchnikova, A. Safonov. Nantes – Moscow – Las Vegas: Granica Publishing House, 2014. 561 p. P. 424–438.

30. Шиляев А.В. Сорбция рения наноструктурированными анионитами из сернокислых и сернокисло-фульватных урансодержащих растворов: дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2013. 127 с.

31. Абишева З. С., Загородняя А. Н., Тимофеев В. Н., Мылтыкбаева Л. А., Бочевская Е. Г. Интенсификация десорбции рения из анионита АМП, насыщенного из промышленного урансодержащего раствора подземного выщелачивания полиэлементных руд // Цв. металлы. 2012. № 10. С. 78–83.

32. Калинин А.Ю., Андреев Г.Г. Исследование десорбции рения с ионита Ambersep 920U для комплексной переработки растворов подземного выщелачивания урана //Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321. № 3. С. 54–59.

33. Трошкина И.Д., Софронов С.Н., Чекмарев А., Яваев Н.С. Извлечение рения из нитратно-сульфатных растворов нанесенными на пористый носитель экстрагентами // Тез. докл. Х Всес. конф. по экстракции. Уфа, 14-18 ноября 1994. М., 1994. С. 137.

34. Чекмарев А.М., Трошкина И.Д., Нестеров Ю.В., Майборода А.Б., Ушанова О.Н., Смирнов Н.С. Попутное извлечение рения при комплексной переработке продуктивных растворов подземного выщелачивания урана // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. С. 115–119.

35. Chekmarev A.M., Troshkina I.D., Ushanova O.N., Mayboroda S.B. Rhenium recovery from uranium ores // Intern. Symp. on Technetium – Science and Utilisation. IST-2005. Oarai, Japan, May 24–27, 2005. 104 p. P. 74.

36. Блохин А.А., Михайленко М.А. Процессы ионообменной сорбции в гидрометаллургии рения // Цв. металлы. 2019. № 10. С. 18–27. DOI: 10.17580/tsm.2019.10.03.

37. Mikhaylenko M. Purolite[®] ion exchange resins for recovery and purification of rhenium // Proceedings of the 7th International symposium on technetium and rhenium – science and utilization / Eds. K.E. German, B.F. Myasoedov, G.E. Kodina, A.Ya. Maruk, I.D. Troshkina. Moscow: Publishing House GRANITSA, 2011. P. 222.

38. Абишева З.С., Загородняя А.Н., Садыканова С.Э., Боброва В.В., Шарипова А.С. Сорбционная технология извлечения рения из урансодержащих растворов с использованием слабоосновных анионитов // Комплекс. использование минерал. сырья. 2011. № 3. С. 8–16.

39. Загородняя А.Н., Абишева З.С., Садыканова С.Э. Сорбционная технология извлечения рения из урансодержащих растворов с использованием слабоосновных анионитов // Комплекс. использование минерал. сырья. 2011. № 4. С. 60–68.

40. Абишева З.С, Загородняя А.Н., Садыканова С.Э., Боброва В.В., Шарипова А.С. Влияние содержания ДВБ в анионите АН-21 и крупности его зерен на сорбцию рения и урана из индивидуальных растворов и растворов их совместного присутствия // Комплекс. использование минерал. сырья. 2011. № 4. С. 16–23.

41. Hua R., Zhang Y., Liu F., et al. Study of the ability of 2-AMPR resin to separate Re(VII) from U(VI) in acidic aqueous solutions // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. V. 326. P. 261–271. https://doi.org/10.1007/s10967-020-07300-8.

42. Коровин В.Ю., Погорелов Ю.Н., Зонтов А.В., Зонтова Л.В. Сорбция рения и урана из сернокислых растворов анионитами АМ-п-2 и АМР // 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. – 335 с. С. 159–162.

43. Шарафутдинов У.З., Курбанов М.А., Аликулов Ш.Ш., Ганиева Д.С. Исследование сорбционных свойств анионитов при совместной сорбции урана и рения в процессе подземного выщелачивания урана // Горный информационноаналитический бюллетень. 2021. № (3-1). С. 136–146. https://doi.org/10.25018/0236_1493_2021_31_0_136.

44. Izatt N.E., Bruening R.L., Izatt S.R., Dale J.B. Potential application of molecular recognition technology (mrt) for extraction and recovery of rhenium and molybdenum from uranium liquors // Proc. of the 3rd International Conference on Uranium. Uranium 2010 «The future is U». 40th Annual Hydrometallurgy Meeting, Saskatoon, Saskatchewan, Canada. 2010. Vol. 1. P. 519–529.

45. Izatt S.R., Bruening R.L., Izatt N.E. Metal separations and recovery in the mining industry // J. of Metals. 2012. Vol. 64. N. 11. P. 1279–1284.

46. Dong Z., Wen D., Zhang M., et al. Recovery of rhenium(VII) from synthetic leaching solutions of uranium ore using ionic liquid modified cellulose microsphere adsorbents // Hydrometallurgy. 2020. V. 197. Article 105457.

https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105457

47. Wen, D., Hua, R., Dong, Z. et al. Efficient separation and recovery of Re(VII) from Re/U bearing acidic solutions using aminotriazole modified cellulose microsphere adsorbents // Environ. Sci. Pollut. Res. 2021. V. 28. P. 52225–52235. https://doi.org/10.1007/s11356-021-14356-w.

48. Li Z-J, Shi W-Q, Huang Z-W, et al. Simultaneous elimination of cationic uranium (vi) and anionic rhenium (vii) by graphene oxide–poly(ethyleneimine) macrostructures: a batch, XPS, EXAFS, and DFT combined study // Environ. Sci. Nano. V. 20185. P. 2077–2087. https://doi.org/10.1039/c8en00677f.

49. Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N. Rhenium of Kazakhstan (review of technologies for rhenium recovery from minerals in Kazakhstan) // Proceedings of the 7th

International symposium on technetium and rhenium – science and utilization / Eds. K.E. German, B.F. Myasoedov, G.E. Kodina, A.Ya. Maruk, I.D. Troshkina. Moscow: Publishing House GRANITSA, 2011. P. 208–216.

50. Загородняя А.Н., Абишева З.С., Садыканова С.Э., Шарипова А.С., Бочевская Е.Г. Растворы подземного выщелачивания ураносодержащих руд – потенциальный источник увеличения производства перрената аммония в Казахстане // Цв. металлы. 2012. № 2. С. 53–60.

51. Кожахметов С.К., Аринов Б.Ж., Копбаева М.П., Горлачев И.Д., Панова Е.Н. Возможность попутного извлечения редких и редкоземельных металлов из продуктивных растворов ПВ урана месторождений южного Казахстана // Сб. докл. VI Междунар. науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы урановой промышленности». Алматы, 2010. С. 452–456.

52. Кожахметов С.К., Копбаева М.П., Панова Е.Н., Шокобаев Н.М., Аринов Б.Ж. Технология попутного извлечения рения из технологических растворов подземного выщелачивания урана // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции. 2-я Российская конференция с международным участием. Материалы научной конференции. Санкт-Петербург, 03–06 июня 2013 г. Часть 2. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2013. 201 с. С. 46–49.

53. Скрипенко С.В., Хосилов Н.Д., Петухов О.Ф. Определение возможностей попутного извлечения рения из продуктов подземного выщелачивания // Горный вестник Узбекистана. 2010. № 4. С. 35–40.

54. Загородняя А.Н., Абишева З.С., Пономарева Е.И., Боброва В.В. Комбинированная сорбционно-экстракционно-электродиализная технология получения перрената аммония из урансодержащих растворов // Цв. металлы. 2010. № 8. С. 59–62.

55. Санакулов К., Курбанов М.А., Петухов О.Ф. Исследования и разработка комбинированной технологической схемы извлечения рения из руд при подземном выщелачивании // Горный журнал. 2018. № 9. С. 69–72.

56. Волков В.П., Мещеряков Н.М., Никитин Н.В., Михайленко М.А. Промышленный опыт сорбционного извлечения рения из оборотных растворов подземного выщелачивания урана // Цв. металлы. 2012. № 7. С. 64 – 67.

57. Волков В. П., Михин О. А., Першин М. Е. Промышленный опыт извлечения рения из урансодержащих растворов ПВ с получением чистых солей перрената аммония. В: Актуальные проблемы урановой промышленности. V Междунар. науч.-практ. конф. Сб. науч. работ. Алматы: TOO «Vivapromotion»; 2008. С. 353.

58. Volkov V. P., Mescheryakov N. M. Sorptive recovery of rhenium from circulating solutions of uranium in situ leaching operation at Navoi GMK, Uzbekistan. In: 7th Int. Symp. on Technetium and Rhenium – Science and Utilization (ISTR-2011). 04-08 July 2011. Moscow: Publishing House Granitsa; 2011. P. 107.

59. Мещеряков Н.М., Головко В.В. Разработка экстракционного процесса разделения рения (VII), молибдена (VI) и урана (VI) с получением перрената аммония марки АР-О // Тез. докл. Х Всесоюз. конф. по экстракции, Уфа, 14–18 нояб. 1994 г. М., 1994. С. 302.

60. Загородняя А.Н., Шарипова А.С., Абишева З.С., Копбаева М.П. Полупромышленные испытания сорбционной технологии извлечения рения из фильтратов сорбции урана // Цв. металлы. 2016. № 4. С. 34–40.

61. Татарников А.В., Талтыкин С.В., Мещеряков Н.М. Натурные испытания сорбционной технологии получения перрената аммония из продуктивных растворов подземного выщелачивания Брикетно-Желтухинского месторождения // Рений, вольфрам, молибден – 2016. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение. Сб. мат. межд. научно-практ. конф. М.: Гинцветмет, 2016. С. 81–83.

62. Тарханов А.В., Бугриева Е.П. Современное состояние мировой и российской урановой промышленности // Труды Пятого Международного симпозиума «Уран: геология, ресурсы, производство». М.: ФБГУ «ВИМС». 2021. 409 с. С. 32–40.

63. Бойцов А.В. Развитие мировой урановой промышленности – вызов времени // Труды Пятого Международного симпозиума «Уран: геология, ресурсы,

производство». М.: ФБГУ «ВИМС». 2021. 409 с. С. 11-22.

64. Комплексные соединения урана / Под ред. И.И. Черняева. М.: Наука, 1964. 492 с.

65. Липилина И.И. Уранил и его соединения. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1959. 316 с.

66. Водолазов Л.И., Шаталов В.В., Молчанова Т.В., Пеганов В.А. Полимеризация ионов уранила и ее роль в ионообменном извлечении урана // Атомная энергия. 2001. Т. 90. № 3. С. 203–207, 247.

67. Глебов В.А. Частоты валентных колебаний и межатомные расстояния в соединениях уранила // Химия урана / Под ред. Б.Н. Ласкорина. – М.: Наука, 1989. С. 68–75.

68. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. 628 с.

69. Зефиров А.П., Невский Б.В., Бахуров В.Г. Подземное выщелачивание урана // Труды IV Междунар. конф. ООН по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1972. Т. 8. № 49. С. 45.

70. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. Учебник для вузов.М.: Атомиздат, 1978. 336 с.

71. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. М.: Руда и металлы, 2006.

72. Белецкий В. И., Богатков Л. К., Волков Н. И. и др. Справочник по геотехнологии урана. Под ред. Д.И. Скороварова. М.: Энергоатомиздат; 1997. 672 с.

73. Самойлов В.И., Садуакасова А.Т., Куленова Н.А. Анализ состояния технологий сорбционного извлечения урана в гидрометаллургических урановых производствах. Международный журнал экспериментального образования. 2015. No. 5 (часть 1). С. 80–87.

74. Водолазов Л.И., Шаталов В.В., Молчанова Т.В., Пеганов В.А. Полимеризация ионов уранила и ее роль в ионообменном извлечении урана // Атомная энергия.

2001. T. 90. № 3. C. 203–207, 247.

75. Назаров Х.М., Мирсаидов И.У., Баротов Б.Б., Хакимов Н. Кинетика процесса сорбции урана скорлупой урюка. Докл. АН Республики Таджикистан. 2007. Т. 50. No. 6. C. 532–534.

76. Хакимов Н., Мирсаидов И.У., Баротов Б.Б., Назаров Х.М. Извлечение урана из шахтных и технических вод отходов урановой промышленности // Докл. АН Республики Таджикистан. 2007. Т. 50. № 8. С. 703–706.

77. Ahmed S.H., El Sheikh E.M., Morsy A.M.A. Potentiality of uranium biosorption from nitric acid solutions using shrimp shells // Journal of Environmental Radioactivity. 2014. Vol. 134. P. 120–127.

78. Noli F., Kapashi E., Kapnisti M. Biosorption of Uranium and Cadmium using sorbents based on Aloe Vera wastes // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. Vol. 7, № 2. 31 P.

79. Bakather O.Y., Zouli N., Abutaleb A., Mahmoud M.A., Daher A., Hassan M., Eldoma M.A., Alasweda S.O., Fowad A.A. Uranium (VI) ions uptake from liquid wastes by Solanum incanum leaves: Biosorption, desorption and recovery // Alexandria Engineering Journal. 2020. Vol. 59, № 3. P. 1495–1504.

80. Абдикерим Б.Е., Кенжалиев Б.К., Суркова Т.Ю., Дидик Н., Беркинбаева А.Н., Досымбаева З.Д., Умирбекова Н.С. Извлечение урана модифицированными сорбентами // Комплексное использование минерального сырья. 2020. № 3 (314). С. 84–90. https://doi.org/10.31643/2020/6445.30

81. Han R., Zou W., Wang Y., Zhu L. Removal of uranium (VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect. J. Environ. Radioact. 2007. Vol. 93. No. 3. P. 127–143. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2006.12.003.

82. Wang X., Zhu G., Guo F. Removal of uranium (VI) ion from aqueous solution by SBA-15. Annals of Nuclear Energy. 2013. No. 56. P. 151–157. DOI:10.1016/j.anucene.2013.01.041.

83. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Александров А.Б., Якобчук С.П., Хлытин

А.Л. Селективное извлечение урана из сложных солевых систем на неорганических сорбентах. Радиохимия. 2010. Т. 52. No. 1. С. 60–62.

84. Yusan S.D. Erenturk S.A. Sorption behaviors of uranium (VI) ions on δ-FeOOH. Desalination. 2011. Vol. 269. No. 1–3. P. 58–66. DOI:10.1016/j.desal.2010.10.042.

85. Nilchi A., Dehaghan T.S., Garmarodi S.R. Kinetics, isotherm and thermodynamics for uranium and thorium ions adsorption from aqueous solutions by crystalline tin oxide nanoparticles. Desalination. 2013. No. 321. P. 67–71. DOI:10.1016/j.desal.2012.06.022.
86. Mahmoud O. Abd El-Magied. Sorption of uranium ions from their aqueous solution by resins containing nanomagnetite particles. Journal of Engineering. Hindawi Publishing Corporation. 2016. Vol. 1. P. 1–11. https://doi.org/10.1155/2016/7214348.

87. Пахолков В.С., Зеленин В.И. Кинетика сорбции урана ионов урана (VI) криогранулированными гидроксидами магния, кадмия, кобальта, никеля. Радиохимия. 1988. Т. 5. С. 655–659.

88. Некрасова Н.А., Гелис В.М., Милютин В.В. и др. Сорбция Th, U и Am на фосфорсодержащих ионообменных материалах. Радиохимия. 2010. Т. 52. No. 1. С. 63–66.

89. Bendiaf H., Abderrahim O., Villemin D. e.a. Studies on the feasibility of using a novel phosphonate resin for the separation of U(VI), La(III) and Pr(III) from aqueous solutions. J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 312. P. 587–597. DOI: 10.1007/s10967-017-5244-8.

90. James T.M., Mark D.O., Richard I.F., Neilish S., Karin S., Clint A.Sh. Polyamine functionalised ion exchange resins: Synthesis, characterisation and uranyl uptake // Chemical Engineering Journal. 2018. V. 334. P. 1361–1370. DOI:

org/10.1016/j.cej.2017.11.040.

91. Трошкина И.Д., Обручникова Я.А., Пестов С.М. Сорбция металлов материалами с подвижной фазой экстрагентов. Рос. хим. журнал. 2017. Т. LXI. №
4. С. 54–65.

92. Amphlett J.T., Sharrad C.A., Ogden M.D. Extraction of uranium from non-saline and hypersaline conditions using iminodiacetic acid chelating resin Purolite S930 //

Chemical Engineering Journal. 2018. V. 342. P. 133–141. DOI: org/10.1016/j.cej.2018.01.090.

93. Shakur H.R., Rezaee E.Kh., Abdi M.R., Azimi G. Highly selective and effective removal of uranium from contaminated drinking water using a novel PAN/AgX/ZnO nanocomposite // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 234. P. 257–266. DOI: org/10.1016/j.micromeso.2016.07.034.

94. Mohamud H., Ivanov P., Russe B.C., Regan P.H., Ward N.I. Selective sorption of uranium from aqueous solution by graphene oxide-modified materials // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2018. Vol. 316. No. 2. P. 839–848. DOI: 10.1007/s10967-018-5741-4.

95. Shuiping Chen, Jianxun Hong, Hongxiao Yang, Jizhen Yang. Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution using a novel graphene oxide-activated carbon felt composite // Journal of Environmental Radioactivity. 2013. No. 126. P. 253–260. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2013.09.002.

96. Romanchuk A.Y., Slesarev A.S., Kalmykov S.N., Kosynkin D.V., Tour J.M. Graphene oxide for effective radionuclide removal // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15. No. 7. P. 2321–2327. DOI:10.1039/c2cp44593j.

97. Родионова А.А., Захарченко Е.А., Молочникова Н.П., Тюпина Е.А. Изучение сорбционных свойств модифицированных форм углеродных материалов в водных растворах на примере U и Eu // В сб.: Успехи в химии и химической технологии. М. 2014. Том XXVIII. № 6. С. 92–94.

98. Jinling W., Kun T., Jianlong W. Adsorption of uranium (VI) by amidoxime modified multiwalled carbon nanotubes // Progress in Nuclear Energy. 2018. V. 106. P. 79–86. DOI: org/10.1016/j.pnucene.2018.02.020.

99. Chen C., Hu J., Wang J. Biosorption of uranium by immobilized Saccharomyces cerevisiae // Journal of Environmental Radioactivity. 2020. Vol. 213. P. 1–10

100. Yu Q., Yuan Y., Feng L., Sun W., Lin K., Zhang J., Yibin, Hui, Wang, Peng Q. Highly efficient immobilization of environmental uranium contamination with Pseudomonas stutzeri by biosorption, biomineralization, and bioreduction //

Journal of Hazardous Materials. 2021. Vol. 12. P. 1-38

101. Manobala T., Shuklabc S.K., Rao T.S., Kumar M.D. Kinetic modelling of the uranium biosorption by Deinococcus radiodurans biofilm // Chemosphere. 2021. Vol. 269. P. 1-52

102. Абдула Ж. Сорбционное извлечение урана и механизм ионообменных процессов под действием облучения // Комплекс. использ. минерал. сырья. 2000. № 2. С. 28–31.

103. Mahmoud O. Abd El-Magied. Sorption of Uranium Ions from Their Aqueous Solution by Resins Containing Nanomagnetite Particles // Journal of Engineering. Hindawi Publishing Corporation. 2016. Vol. 2016. P. 11.

104. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справочник / Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: Стройиздат, 1984. 201 с.

105. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки / Справочник под ред. акад. Б.Н. Ласкорина. М.: ВНИИХТ, 1989. 149 с.

106. Шокобаев Н.М., Даулетбаков Т.С., Жумабаева Д.С. Поиск альтернативных эффективных ионитов для извлечения урана из продуктивных растворов подземного скважинного выщелачивания // Горный журнал Казахстана. 2014. № 8. С. 34–41. URL: https://rucont.ru/efd/456799

107. Коломиец Д.Н., Трошкина И.Д., Шереметьев М.Ф., Коноплева Л.В. Сорбция урана сильноосновными анионитами из сернокислых минерализованных растворов. Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. No. 5. C. 736–740.

108. Рычков В.Н., Смирнов А.Л., Горцунова К.Р. Сорбция урана из растворов подземного выщелачивания сильноосновными анионитами. Радиохимия. 2014. Т. 56. No. 1. C. 35–38.

109. Горцунова К.Р., Рычков В.Н., Смирнов А.Л. и др. Кинетика и динамика сорбционных процессов на примере производственных растворов Хиагдинского уранового месторождения. Сорбционные и хроматографические процессы. 2014.

Т. 14. Вып. 5. С. 847-855.

110. Елатонцев Д.А., Коровин Ю.Ф., Мухачев А.П. Разработка сорбционной технологии разделения урана и редкоземельных элементов. Атомная энергия. 2020. Т. 128. No. 6. C. 328–332.

111. Fatemeh Semnani, Zahra Asadi, Mohamad Samadfam, Hamid Sepehrian. Uranium(VI) sorption behavior onto amberlite CG-400 anion exchange resin: Effects of pH, contact time, temperature and presence of phosphate. Annals of Nuclear Energy. 2012. Vol. 48. P. 21–24. DOI:10.1016/j.anucene.2012.05.010.

112. Solgy M., Taghizadeh M., Ghoddocynejad D. Adsorption of uranium(VI) from sulphate solutions using Amberlite IRA-402 resin: equilibrium, kinetics and thermodynamics study. Annals of Nuclear Energy. 2015. Vol. 75. P. 132–138. DOI:10.1016/j.anucene.2014.08.009.

113. Chanda M., Rempel G.L. Uranium sorption behavior of a macroporous, quaternized poly(4-vinylpyridine) resin in sulfuric acid medium. Reactive Polymers. 1992. Vol. 18. P. 141–154.

114. Коровин В.Ю., Погорелов Ю.Н., Зонтов А.В., Зонтова Л.В. Сорбция рения и урана из сернокислых растворов анионитами АМ-п-2 и АМР // 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. – 335 с. С. 159–162.

115. Korovin V., Valiaiev O., Zontov O., Zontova L., Pilchyk V., Pysmennyi B. Uranium (VI) sorption from sulphuric solutions by AM-p-2 anionite // E3S Web of Conferences. 2019. Vol. 109. 00039.

116. Cheira M.F., Atia B.M., Kouraim M.N. Uranium (VI) recovery from acidic leach liquor by Ambersep 920U SO₄ resin: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies // Journal of Radiation Research and Applied Sciences. 2017. V. 10. P. 307–319. DOI: org/10.1016/j.jrras.2017.07.005/

117. Skripchenko, S. Yu., Titova S.M., Zhevlakova T.A., Smirnov A.L. Uranium sorption from ISL solutions with an increased content of chlorides. AIP Conference Proceedings. 2018. Vol. 2015. Is. 1. P. 020098.

118. Титова С.М. Разработка технологии сорбционного извлечения урана из сульфатно-хлоридных растворов скважинного подземного выщелачивания: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2019.

119. Коровин В.Ю., Тихонов А.Н., Барбанов А.В. Сорбция урана анионитом Cybber USX 500T из промышленных растворов // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции. 2-я Российская конференция с международным участием. Материалы научной конференции. Санкт-Петербург, 03–06 июня 2013 г. Часть 2. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2013. 201 с. С. 54–56.

120. Коровин В.Ю., Киппер Д.С., Петракова О.В., Олифиренко А.С., Тихонов А.Н. Динамика сорбции урана из растворов подземного выщелачивания анионитами Cybber USX 500T SO₄ и Ambersep 920 // Сб. материалов XIII Международной конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов» (Иониты-2011), Воронеж, 16–22 октября 2011 г. Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга». С. 486–488.

121. Petrakova O., Korovin V., Olifirenko A. Study of uranium sorption from industrial solutions by anionites // Proc. IEX 2012 Conference, September 19–21, Cambridge, UK. 2012. P. 67–68.

122. Балановский Н.В., Кощеева А.М., Чередниченко А.Г. Синтез и свойства сильноосновного акрилатного полифункционального анионита для извлечения урана. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2016. Т. 57. No. 5. С. 376–380.

123. Balanovskii N.V., Shurmel L.B., Tsarenko N.A. Synthesis of inter-reticular anionites for uranium sorption // Atomic Energy. 2017. V. 121. P. 430–434.

124. Рычков В.Н., Смирнов А.Л., Горцунова К.Р. Сорбция урана из сернокислых растворов сильноосновными анионитами при пониженных температурах // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции

и сорбции. 2-я Российская конференция с международным участием. Материалы научной конференции. Санкт-Петербург, 03–06 июня 2013 г. Часть 2. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2013. 201 с. С. 77–79.

125. Татарников А.В., Молчанова Т.В. Особенности сорбционного извлечения урана из продуктивных растворов скважинного подземного выщелачивания при пониженных температурах // 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. – 335 с. С. 169–170.

126. Каляцкая Г.В, Страшко А.Н. Химия и аналитическая химия урана и тория.Уч. пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011.

127. Волков В.П. Сорбционные процессы действующих производств. Москва: Издательский дом «Руда и Металлы», 2014. 160 с.

128. Семушин А.М., Яковлев В.А., Иванова Е.В. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. Л.: Химия, 1980. 95 с.

129. Углянская В.А. и др. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: ВГУ, 1989. 205 с.

130. Захаров Е.И., Рябчиков Б.Е., Дьяков В.С. Ионообменное оборудование атомной промышленности. М.: Энергоатомиздат, 1987. 248 с.

131. Вишняков А.В., Кизим Н.Ф. Физическая химия. М.: Химия, 2012. 840 с.

132. Tran H.N., You S.-J., Hosseini-Bandegharaei A., Chao H.-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. Water Research. 2017. Vol. 120. P. 88–116. DOI: 10.1016/j.watres.2017.04.014.

133. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption from soluble substances // Kung Sven Veten Hand. 1898. Vol. 24:1. Pp. 39–45.

134. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems // J. of Hazardous Materials. 2006. V. B136. P. 681–689.

135. Хамизов Р.Х., Свешникова Д.А., Кучерова А.Е., Синяева Л.А. Кинетическая модель сорбционных процессов в ограниченном объеме: сравнение расчетных и экспериментальных данных. Журн. физич. химии. 2018. Т. 92. No. 10. С. 1619–1625.

136. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов: Уч. пособие для вузов. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 464 с.

137. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1979. 336 с.

138. Дьяченко А.Н. Практикум по гетерогенной химической кинетике. Томск: Изд. ТПУ, 2004. 23 с.

139. Буньков Г.М. Разработка технологии извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана: дис. канд. техн. наук. Екатеринбург, 2019. 162 с.

140. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий. М: Металлургия, 1987. 184 с.

141. Яценко С.П., Пасечник Л.А. Скандий: наука и технология. Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2016. 364 с.

142. You X., Farrana A., Guaya D., Valderrama C., Soldatov V., Cortina J.L Phosphate removal from aqueous solutions using a hybrid fibrous exchanger containing hydrated ferric oxide nanoparticles // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016. Vol. 4. P. 388–397.

143. Софронов С.Н., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Яваев Н.С. Извлечение рения из нитратно-сульфатных растворов нанесенными на пористый носитель экстрагентами // X Конф. по экстракции: Тез. докл. М., 1994. С. 137.

144. Kabay N., Cortina J.L., Trochimczuk A., Streat M. Solvent-impregnated resins (SIRs) – Methods of preparation and their applications // React. Funct. Polym. 2010. Vol. 70. No 8. P. 484–496. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005.

145. Зеликман А.Н., Дрэган Л.М. Экстракция рения из сернокислых растворов органическими растворителями // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12. No 1. C.
261-268.

146. Kasikov A.G., Petrova A.M. Recovery of rhenium (VII) with triisooctylamine from sulfuric acid solutions // Russ. J. Appl. Chem. 2006. Vol. 79. No 6. P. 914–919. doi:10.1134/S1070427206060097.

147. Касиков А.Г., Петрова А.М. Экстракция рения (VII) три-изо-октиламином из сернокислых растворов // Журн. прикладн. химии. 2006. Т. 79. No 6. C. 925–929.

148. Экстракционная хроматография. Под ред. Брауна Т. и Герсини Г. М.: Мир, 1978. 627 с.

149. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: ИЛ, 1962. 490 с.

150. Варфоломеев С.Д., Гуревич К.Г. // Биокинетика: Практический курс. М., 1999. С. 352.

151. Справочник по обогащению полезных ископаемых. М.: Металлургиздат, 1950. 3460 с.

152. Purolite ion exchange resins for metals recovery applications // Spotidoc: document publishing platform [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://spotidoc.com/doc/1638302.

153. Отчет о НИР по теме: "Технологический мониторинг работы УППР". Этапы 1-6, 2013 Г; 7-8, 2020 г. Фонды АО «ВНИПИпромтехнологии».

154. Отчет о НИР по теме: "Технологический мониторинг работы УППР". Этапы 1-6, 2013 Г; 7-8, 2021 г. Фонды АО «ВНИПИпромтехнологии».

ПРИЛОЖЕНИЕ

«УТВЕРЖДАЮ» «УТВЕРЖДАЮ» /Генеральный директор АО Генеральный директор АО «Хиагда» ПИпромтехнологии» M HHADE H дыщев А.В. 2022 г. Г. хиага, AKT ии полупромышленных испытаний сорбционного извлечения урана из продуктивных растворов подземного выщелачивания 40 «Хнагда»

Комиссия в составе: главный технолог Красноперова Ю.Г. – АО «Хиагда»; начальник НИО – 33 научно-исследовательского отдела технологий, геомеханики и недропользования Головко В.В. – АО «ВНИПИпромтехнологии» составила настоящий акт о том, что в результате проведения научно-исследовательской работы на УППР главного корпуса АО «Хиагда» получены следующие результаты.

Был осуществлен монтаж полупромышленной сорбционной установки общим объемом 120 литров. Выполнены испытания в циклах сорбция-регенерация, экспериментально подтверждены расчетные значения ФРК сорбции и десорбции урана на сильноосновном анионите Axionit VPA G 2.4. Получены исходные данные для формирования технико-экономического обоснования. Научно-исследовательская работа проводилась при участии Вацуры Ф.Я. – аспиранта РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Сорбцию урана ионитом Axionit VPA G 2.4 из продуктивных растворов хиагдинского рудного поля проводили в динамических условиях. Раствор подавали в каскад из четырех сорбционных колонн общим объемом 120 литров со скоростью 1 – 2 м³/ч, обеспечивая линейные скорости прохождения раствора в диапазоне 30 – 60 м/ч.

При десорбции сернокислым раствором аммиачной селитры максимальная концентрация урана в товарном десорбате составила 60 г/л. Степень концентрирования урана за один цикл сорбции-десорбции составила от 750 до 2000.

На основании результатов опытно-промышленных испытаний разработаны достоверные исходные данные и подготовлено технико-экономическое обоснование, показавшее высокую экономическую эффективность перехода предприятия АО «Хиагда» на новый сорбента Axionit VPA G 2.4. Чистый приведенный доход за рассматриваемый период до 2064 года составит 1 218,9 млн.руб.

От АО «ВНИПИпромтехнологии»:

От АО «Хиагда»:

Начальник НИО

the fleer Главный технолог-Красноперова Ю.Г. /

Головко В.В.