

ИЗУЧЕНИЕ РАЗДЕЛЬНОЙ ДЕСОРБЦИИ УРАНА И РЕНИЯ ИЗ НАСЫЩЕННЫХ СИЛЬНООСНОВНЫХ АНИОНИТОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ.

М. А. Курбанов,

Навоийский горно-металлургический комбинат, г. Навои, Узбекистан

Ж. Н. Тошбатилов

Навоийский государственный горный институт, г. Навои, Узбекистан

АННОТАЦИЯ

Сорбция урана и рения ионообменными смолами является одной из основных технологических операций в гидрометаллургии и геотехнологии урана и рения. В частности, в последнее время производителями были предложены следующие марки сильноосновных анионитов: BD-706, BO-020, BO-008, BD-709S, BD-710M (производства Китай); A-560 и A-508 (производства Purolite), MS-2040 и др. Для сорбции и десорбции было выбрано пробы сильноосновных анионитов BO-008, BD-709S, BD-710M MS 2040 BD-706 и BO-020. Несмотря на то, что сорбционная емкость сильноосновных анионитов по рению значительно выше, чем у анионитов слабой и средней основности, десорбция рения с них представляет сложную задачу. Это связано с высоким сродством перренат-ионов к функциональным группам сильноосновных анионитов, причем настолько высоким, что требуется применение концентрированных растворов сильных кислот, окислителей или труднодоступных комплексообразователей. В таких случаях задача усложняется переработкой товарных десорбатов. По этому выбираем сильноосновных анионитовую смолу по маркам BD-706 и BO-020. BD-706 и BO-020 марками подходят переработке продуктивных растворов подземного выщелачивания.

ABSTRACT

Sorption of uranium and rhenium by ion-exchange resins is one of the main technological operations in hydrometallurgy and geotechnology of uranium and rhenium. In particular, the following brands of strong-base anionites have recently been offered by manufacturers: BD-706, BO-020, BO-008, BD-709S, BD-710M (manufactured in China); A-560 and A-508 (manufactured in Purolite), MS-2040, etc. For sorption and desorption, samples of strong-base anionites BO-008, BD-709S, BD-710M MS 2040 BD-706 and BO-020 were selected. Despite the fact that the sorption capacity of strong-base anionites for rhenium is significantly higher than that of weak and medium-basicity anionites, desorption of rhenium from them is a difficult task. This is due to the high affinity of perrenate ions to the functional groups of strongly basic anionites, and so high that it requires the use of concentrated solutions of strong acids, oxidizing agents, or hard-to-reach complexing agents. In such cases, the task is complicated by the processing of commodity desorbates. According to this, we choose strong-base anionic resins according to the brands BD-706 and BO-020. BD-706 and BO-020 brands are suitable for processing productive solutions of underground leaching.

Ключевой слов: Сорбция, выщелачивания, десорбции, сильноосновных анионитов, перрената аммония, десорбат, концентрации NO_3^- , элюат, смола, геотехнологии урана и рения.

Key words: Sorption, leaching, desorption, strong-base anionite, ammonium perrenate, desorbate, NO_3^- concentration, eluate, resin, uranium and rhenium geotechnologies.

Сорбция урана и рения ионообменными смолами является одной из основных технологических операций в гидрометаллургии и геотехнологии урана и рения [1]. При этом в промышленности наибольшее применение нашли сильноосновные аниониты [2], технология синтеза и сорбционные характеристики которых постоянно совершенствуются [3]. В частности, в последнее время производителями были предложены следующие марки сильноосновных анионитов: BD-706, BO-020, BO-008, BD-709S, BD-710M (производства Китай); А-560 и А-508 (производства Purolite), MS-2040 и др. Цель работы заключалась в сравнительном изучении физико-химических и сорбционных свойств перечисленных сильноосновных анионитов. Методы исследований физико-химических свойств анионитов (влага, гранулометрический состав, механическая прочность, удельный объем) соответствовали ОСТ 95.291-86 [4]. Сорбционные свойства анионитов в отношении урана изучали в статических и динамических условиях на модельных и реальных производственных растворах по стандартным методикам [5]. Осмотическую стабильность анионитов определяли согласно ГОСТ 17338 – 88 [6]. В табл. 1 приведены сравнительные данные физико-химических свойств анионитов. Как видно из результатов табл. 1, по выходу рабочей фракции смолы BO-008, BD-709S, BD-710M и MS 2040 не соответствуют требованиям ОСТ 95.291-86, согласно которому данный показатель должен быть не менее 96,0%. По удельному объёму смола BD-710M не соответствует ОСТ 95.291-86, норма которого составляет $3,0 \pm 0,3$ см³/г.

Таблица1.

№ п/п	Наименование показателей	BD-706	BO-008	BO-709S	BO-020	BD-710M	A-560	A-508	MS-2040
1	Влага, %	50,6	50,4	45,4	49,7	46,2	50,6	56,5	55
2	Механическая прочность, %	99,2	99,0	99,0	99,3	99,1	99,3	99,6	99,5
3	Удельный объем в дистиллированной воде, см ³ /г	2,8	2,9	2,8	2,81	2,6	2,9	3,07	2,9
	Класс крупности, мм								
4	+2,0	-	-	-	0,8	-	-	-	-
	-2,0+1,6	0,1	-	-	15,7	-	0,2	2,0	-

	-1,6+1,2	86,6	20,8	0,1	55,0	0,6	43,3	31,7	9,6
	-1,2+1,0	10,2	30,8	2,0	14,9	5,6	25,0	40,0	20,6
	-1,0+0,8	1,9	40,6	44,1	8,8	78,1	29,9	20,1	42,2
	-0,8+0,63	0,7	5,6	15,0	2,5	7,0	0,8	3,5	13,0
	-0,63+0,5	0,4	2,0	31,0	1,8	7,9	0,5	2,3	13,4
	-0,5+0,4	0,1	0,1	6,3	0,3	0,7	0,2	0,3	1,0
	-0,4	-	0,1	1,5	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2
	Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
5	Выход рабочей фракции (-2,5+0,8), %	98,8	92,2	46,2	96,2	84,3	98,4	96,8	72,4
6	Полная обменная емкость по хлор-иону, мг-экв/г	3,47	4,0	3,7	4,21	3,6	3,39	3,91	3,6
7	Осмотическая стабильность, %	96,2	88,3	91,0	96,4	95,2	99,0	97,7	91,3

Полная обменная емкость всех анионитов по хлор – иону отвечает требованиям ОСТ (ПОЕ не менее 3,1 мг-экв/г).

Что касается осмотической стабильности смол, то ГОСТ 17338 – 88 не предусматривает норм. Относительное сравнение анионитов по этому показателю позволяет сделать вывод, что наивысшей осмотической стабильностью обладает макропористая смола А-560.

Далее, учитывая стоимость, проводили исследования сорбционных свойств более доступных анионитов BD-706, ВО – 020 (рис.1). [11].

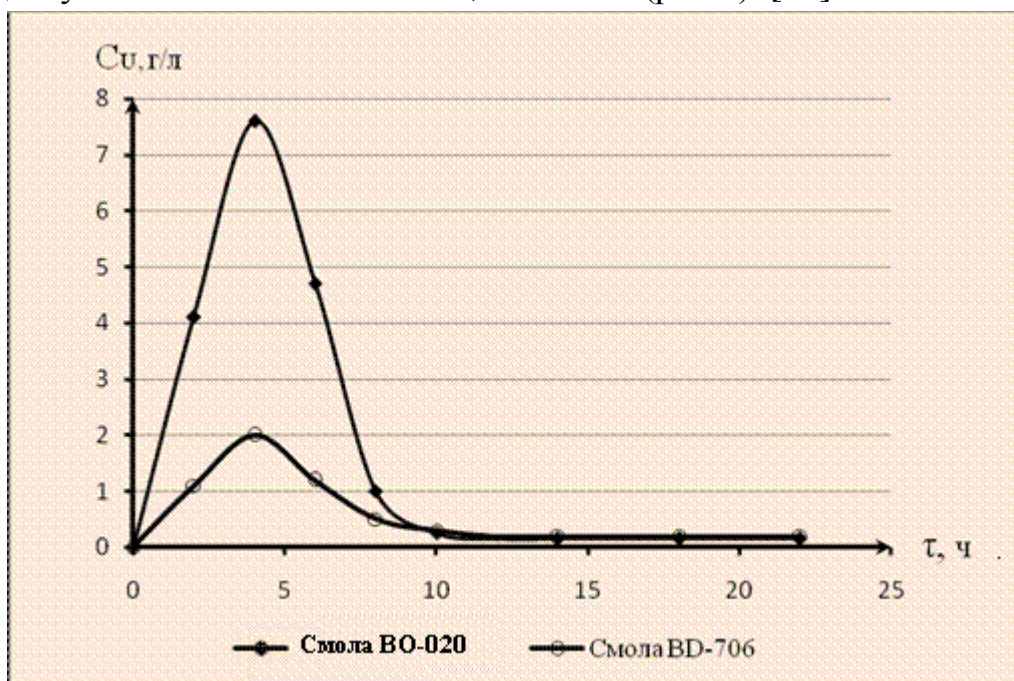


Рис. 1. Выходные кривые селективной десорбции урана на анионитах BD-706 и ВО – 020.

Проблеме десорбции рения с сильноосновных анионитов посвящено много работ. Одним из эффективных элюентов являются 4-8н растворы соляной кислоты, особенно при повышенной температуре. Однако, высокая агрессивность среды, отсутствие солянокислых схем получения рения делает этот способ малоприемлемым.

По элюирующей способности рения реагенты можно расположить в следующий ряд по убыванию: хлорная кислота, азотная кислота, соляная кислота, серная кислота, гидроксид натрия. Несколько иной ряд получен другими авторами: роданид аммония, азотная кислота, хлорная кислота, соляная кислота, гидроксид аммония. Однако различия между двумя рядами незначительны и подтверждают закономерность, что десорбция эффективно протекает лишь с использованием концентрированных растворов сильных кислот или комплексообразователей.

Использование же для десорбции рения раствора 4 N азотной кислоты на практике сложно, несмотря на его эффективность. Поэтому некоторыми авторами были сделаны попытки снизить концентрацию азотной кислоты путем введения в ее раствор разных активирующих добавок, имеющих менее агрессивный характер и облегчающих дальнейшую переработку десорбатов.

В условиях кизилкумское регионе насыщенный в результате совместной сорбции урана и рения из растворов ПВ анионит поступает на стадию десорбции металлов. С технологической и экономической точек зрения целесообразно осуществлять отдельную десорбцию урана и рения. Учитывая различное сродство этих металлов к сильноосновному аниониту [7], уран можно десорбировать, например, нитратными растворами с более низкими концентрациями (NO_3^-).

Поэтому сначала осуществляли селективную десорбцию урана.

Опытные колонки после сорбции не разгружали, сбрасывали продуктивный раствор и промывали насыщенные смолы водой из расчёта $2V_{\text{H}_2\text{O}} / V_{\text{см}}$ при скорости промывки 1 ч^{-1} . Десорбцию урана проводили сульфатно-нитратным раствором состава, г/л: NO_3^- -120,0; H_2SO_4 -60,0 при скорости пропускания десорбирующего раствора $0,5 \text{ ч}^{-1}$.

Выходные кривые десорбции урана приведены на рис.1. из которых видно, что концентрация урана в десорбатах, полученных из насыщенного анионита ВО-020 значительно выше, чем из анионита ВД-706. Анализ остаточного содержания смол после десорбции в течение 10 ч показал, что в смоле ВО-020 остаточное содержание урана составило 2,1 мг/г, а в смоле ВД-706 – 3,8 мг/г. Что соответствует степени десорбции 94,6 % и 64,9% соответственно (см. табл. 2).

Таблица 2.

Результаты по десорбции рения в зависимости от линейной скорости десорбирующего раствора.

Исходное содержание рения в анионите 1,7 мг/г.

№ п/п	Расход десорбирующего раствора (Q), м ³ /ч	Линейная скорость десорбирующего раствора (v), м/ч	Удельная скорость десорбирующего раствора (q), об/об·ч	Остаточное содержание рения в анионите, мг/г	Степень десорбции рения, %
1	25,0	7,96	1,00	0,93	45
2	12,6	4,00	0,50	0,87	49
3	9,4	3,00	0,38	0,71	58
4	7,0	2,23	0,28	0,69	59
5	1,57	0,50	0,06	0,68	60
6	1,26	0,40	0,05	0,68	60

Что касается рения, то он при десорбции урана десорбируется очень незначительно, всего на 10-15 %. Конкретно, для описанных выше опытов его содержание в анионите уменьшилось с 1,9 до 1,7 для ВО-020 и с 1,2 до 1,0 для анионита BD-706.

Десорбция рения с сильноосновных анионитов возможна как за счёт увеличения концентрации десорбирующего раствора, так и за счёт уменьшения линейной скорости десорбции.

Опыты по определению оптимальных параметров десорбции рения проводили в промышленной десорбционной колонне, диаметром, $D = 2\text{ м}$, с площадью сечения колонны, $S = 3,14\text{ м}^2$. В колонну загружали насыщенный рением сильноосновной анионит ВО – 020 после селективной десорбции урана объёмом, $V_{\text{см}} = 25\text{ м}^3$. Исходное содержание рения в насыщенном анионите составляло 1,2 мг/г или 0,48 мг/мл или 480 мг/л (при удельном объёме анионита, $\rho = 2,5\text{ см}^3/\text{г}$). Снизу колонны подавали десорбирующий раствор, содержащий 90 г/л SO_4^{2-} и 50 г/л NO_3^- с $\text{pH} = 1,0$ и с температурой 50°C . Линейную скорость десорбирующего раствора регулировали путём изменения расхода десорбирующего раствора (Q, м³/ч). Результаты по десорбции рения в зависимости от линейной скорости десорбирующего

раствора представлены в табл.2. Во всех опытах через колонну пропущено по 250 м³ десорбирующего раствора, т.е. 10 объемов раствора на 1 объем анионита (10 об/об).

Как видно из результатов табл.2. оптимальной линейной скоростью десорбирующего раствора является $v = 0,5-3,0$ м/ч. При линейной скорости десорбирующего раствора более 3,0 м/ч полнота десорбции рения резко снижается. При линейной скорости десорбирующего раствора менее 0,5 м/ч полнота десорбции рения практически не изменяется.

Результаты по десорбции рения в зависимости от концентрации нитрат – ионов в десорбирующем растворе представлены в табл.3. Во всех опытах через колонну пропущено десорбирующего раствора, с линейной скоростью 0,5 м/ч. Концентрация сульфат-ионов была постоянной и составляла 90 г/л SO_4^{2-} .

Таблица 3.

Результаты по десорбции рения в зависимости от концентрации нитрат-ионов в десорбирующем растворе.

Исходное содержание рения в анионите 1,7мг/г.

№ п/п	Концентрация нитрат-ионов, г/л	Остаточное содержание рения в анионите, мг/г	Степень десорбции рения, %
1	20	0,82	51,6
2	30	0,69	59,3
3	50	0,68	60,0
4	100	0,65	61,7
5	110	0,65	61,7

Как видно из результатов табл.3., оптимальной концентрацией нитрат-ионов в десорбирующем растворе является 30-100 г/л NO_3^- . При концентрации NO_3^- более 100 г/л полнота десорбции рения не изменяется. При концентрации NO_3^- менее 30 г/л полнота десорбции рения резко уменьшается.

Результаты по десорбции рения в зависимости от концентрации сульфат – ионов в десорбирующем растворе представлены в табл.4. Во всех

опытах через колонну пропущено по 250 м³ десорбирующего раствора, т.е. 10 объёмов раствора на 1 объём анионита (10 об/об) с линейной скоростью 0,5 м/ч. Концентрация нитрат-ионов была постоянной и составляла 50 г/л NO₃⁻.

Таблица 4.

Результаты по десорбции рения в зависимости от концентрации сульфат-ионов в десорбирующем растворе.

Исходное содержание рения в анионите 1,7мг/г.

№ п/п	Концентрация сульфат-ионов, г/л	Остаточное содержание рения в анионите, мг/г	Степень десорбции, %
1	60	0,79	53,3
2	70	0,71	58,3
3	90	0,68	60,0
4	125	0,68	60,0
5	150	0,65	61,7
6	160	0,65	61,7

Как видно из результатов табл. 4, оптимальной концентрацией сульфат-ионов в десорбирующем растворе является 70-150 г/л SO₄⁻². При концентрации SO₄⁻² более 150 г/л полнота десорбции рения не изменяется. При концентрации SO₄⁻² менее 70 г/л полнота десорбции рения резко уменьшается.

Библиографический список:

1. Петухов О.Ф., Истомин В.П., Руднев С.В. и Хасанов А.С. Уран. – Ташкент: Turonzumin – ziyo.- 2015. – С. 266-267.
2. Шаталов В.В., Пеганов В.А., Молчанова Т.В., Акимова И.Д. Ионообменные процессы в технологии переработки урановых руд // Горный журнал.- 2009.- №6.- С.65-70.
2. Ионообменные материалы для производств гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки. Справочник под редакцией Б.Н. Ласкорина. – М.: ВНИИХТ. – 1983. – 207 с.
4. ОСТ 95.291-86. Иониты. Аниониты. – М.: Каталог государственных стандартов. - 1986.

5. Волков В.П. Сорбционные процессы действующих производств. – М.: Руда и металлы. – 2014. – С. 17-23.
6. ГОСТ 17338-88. Иониты. Методы определения осмотической стабильности. – М.: Каталог государственных стандартов.
7. - 1988.
8. 7. Патент Республики Узбекистан № IAP 05479 МПК С 22В 34/22 от 12.06. 2015 года. Способ комплексной переработки
9. чёрносланцевых руд// Авторы: Санакулов К.С., Петухов О.Ф., Золотарёв Ю.П., Каримов А.К., Рузиев Б.Т.
- 10.8. Санакулов К.С., Петухов О.Ф., Рузиев О.Б., Рузиев Б.Т. Исследования и разработка на их основе технологии переработки
11. Горный вестник Узбекистана № 4 (79) 2019 <https://uzjournals.edu.uz/gorvest/vol2019/iss4/2>