

УДК 546.719

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСОРБЦИИ РЕНИЯ С ИОНИТА AMBERSEP 920U ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА

А.Ю. Калинин, Г.Г. Андреев

Томский политехнический университет

E-mail: ampiko@mail.ru

Рассмотрена возможность элюирования рения с ионита Ambersep 920U растворами веществ, применяемых в технологии производства урана. Определены количественные характеристики процесса десорбции перренат-иона растворами гидроксида натрия, серной кислоты и нитрата аммония. В статическом режиме исследовано равновесие и кинетика десорбции рения. Установлено, что определяющей стадией процесса является внутренняя диффузия, рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии рения в анионите.

Ключевые слова:

Десорбция рения, характеристики, анионит, диффузия, механизм кинетики.

Key words:

Rhenium desorption, characteristics, anion diffusion, kinetics mechanism.

Уникальные свойства рения и его растущее потребление в мировом хозяйстве в условиях развития авиа-ракетно-космической техники, производства катализаторов, жаропрочных сплавов определяют актуальность проблемы. Необходимость в удовлетворении потребности в этом чрезвычайно редком металле обуславливает поиск научных решений для его извлечения из дополнительных источников.

В настоящий момент основным сырьем для производства рения служат молибденовые концентраты медно-порфировых месторождений, на долю которых приходится около 80 % мирового производства рения [1], а основным процессом его извлечения является сорбция на ионообменных смолах.

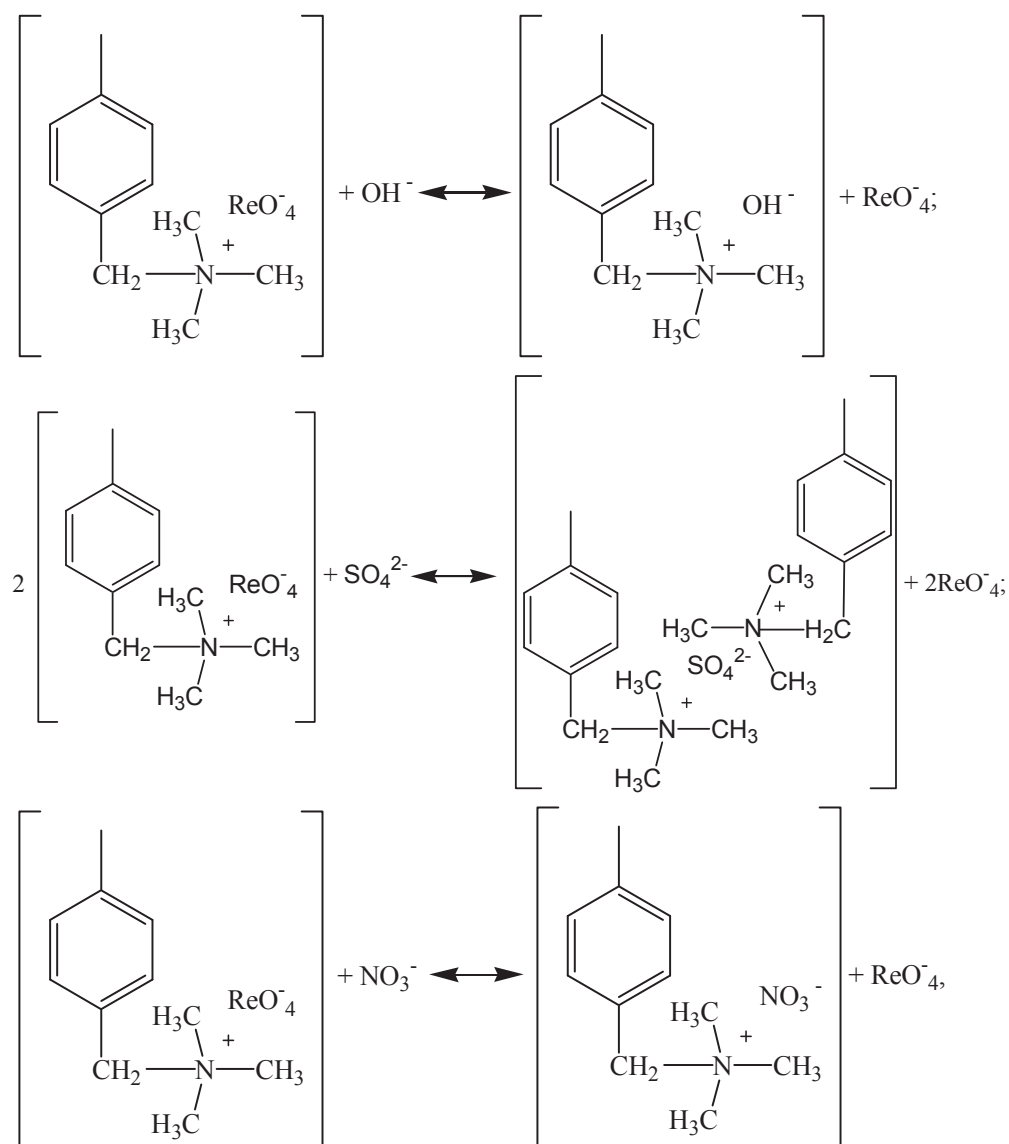
Поиск дополнительных источников и технологий получения рения на ионообменных смолах связаны с возможностью его попутного извлечения из растворов подземного выщелачивания урана. Рений в виде перренат-иона сорбируется на анионитах из растворов, содержащих $0,1...1 \text{ мг/дм}^3 \text{ Re}$ [2]. Для разработки эффективной технологии попутного извлечения рения следует учитывать современное состояние технологий и оборудования, используемых при переработке продуктивных растворов подземного выщелачивания урана. Немаловажен при этом выбор новых сорбентов, применяемых в подобных производствах. К современным анионообменным смолам относится макропористый сильноосновной анионит Ambersep 920U на основе поперечно сшитого полистирола, который эффективно используется на уранодобывающих предприятиях Чу-Сарыуской, Сырдарьинской провинций (Республика Казахстан). В литературе [3, 4] имеются данные

по исследованию равновесных и кинетических характеристик ионита Ambersep 920U при сорбции перренат-аниона из сернокислых растворов.

Целью работы явилось исследование равновесия и кинетики десорбции перренат-аниона с ионита Ambersep 920U и выбор наиболее эффективного элюента из числа веществ, использующихся в перерабатывающих комплексах производства урана для попутного извлечения рения из растворов подземного выщелачивания урана.

Экспериментальная часть

Основные характеристики использованного ионита представлены в табл. 1. Сорбент Ambersep 920U имеет гранулы сферической формы, в экспериментах использовали зерна с радиусом $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}$. Опыты вели в термостатированном реакторе, снабженном обратным холодильником и пропеллерной мешалкой. Изотермы десорбции перренат-аниона получали в статических условиях при действии растворами гидроксида натрия $C_{\text{NaOH}}=50 \text{ г/дм}^3$, серной кислоты $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=100 \text{ г/дм}^3$ и нитрата аммония $C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}=250 \text{ г/дм}^3$ в сернокислом растворе $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=25 \text{ г/дм}^3$. Все реактивы квалификации «ч.д.а.». Интервал концентраций рения в ионите составил $84,7...0,2 \text{ мг/г}$. Десорбцию растворами серной кислоты и нитрата аммония проводили при 298 К, а растворами гидроксида натрия — при 333 К. Соотношения фаз Т:Ж (сорбент:раствор, г:см³) составляло 0,85:400, время контакта выбирали равным 20...24 ч. После этого раствор отделяли от сорбента, и водную фазу анализировали на содержание рения. Процесс десорбции растворами вышеуказанных веществ описывается следующими уравнениями химических реакций:



где радикал представляет собой полистирольную матрицу с функциональными группами в виде четвертичных аммониевых оснований.

Для анализа содержания рения в полученных растворах его предварительно экстрагировали ацетоном, после чего определяли его концентрацию по методу с тиомочевинной [5] с использованием фотоэлектроколориметра КФК-2-УХЛ4,2.

Таблица 1. Характеристика ионита Ambersep 920U

Внешний вид	Общая обменная емкость (по SO_4^{2-}), г-экв/дм ³	Средний размер гранул, мм	Коэффициент неоднородности гранул	Удельный объем набухшего ионита, см ³ /г	Механическая прочность (по ОСТ 95.291-86), %
Зерна сферической формы	$\geq 1,0$	0,75...0,95	$\leq 1,5$	$\leq 3,1$	99,0

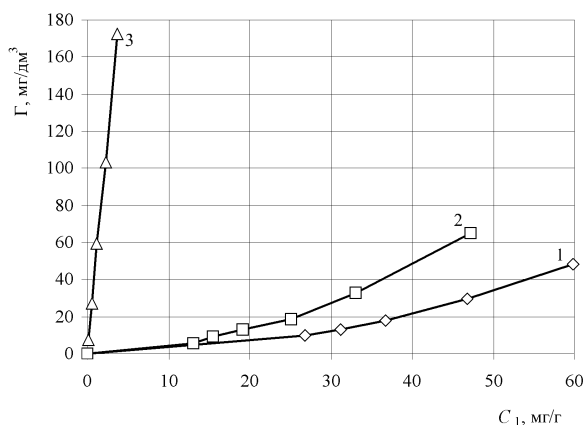


Рис. 1. Изотермы десорбции перренат-иона с анионита Ambersep 920U растворами гидроксида натрия $C_{\text{NaOH}}=50$ г/дм³ (1), серной кислоты $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=100$ г/дм³ (2), нитрата аммония $C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}=250$ г/дм³ в сернокислом растворе $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=25$ г/дм³ (3)

Изотермы десорбции (рис. 1) строили в координатах $\Gamma = f(C_1)$, при этом величина Γ отвечает уравнению:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_1)m}{V}, \quad (1)$$

где Γ – количество рения в десорбате, мг/дм³; C_0 и C_1 – начальная и равновесная концентрации рения в ионите, мг/г; V – объем раствора, дм³; m – масса навески сорбента, г.

Полученные данные свидетельствуют о возможности проведения эффективной десорбции рения с исследуемого анионита с помощью сернокислых растворов нитрата аммония. Были рассчитаны степень десорбции α и коэффициент распределения K_p , табл. 2. Вид изотерм десорбции перренат-иона растворами серной кислоты и гидроксида натрия свидетельствует о малой эффективности таких элюентов для извлечения рения в области исследованных концентраций на ионите.

Таблица 2. Характеристики десорбции рения с анионита Ambersep 920U

Элюент/Концентрация, г/дм ³	C_0 , мг/г	C_1 , мг/г	α , %	K_p , г/дм ³
NaOH/50	84,7	59,9	29,3	0,8
H ₂ SO ₄ /100	84,7	47,2	44,3	1,4
NH ₄ NO ₃ , H ₂ SO ₄ /250, 25	84,7	3,7	95,6	46,6

Для описания изотермы десорбции, имеющей линейную форму в исследованном диапазоне концентраций рения, использовали уравнение Генри (2). Константа Генри при элюировании нитратными растворами в области равновесных концентраций рения на сорбенте 84,7...0,2 мг/г составила 46,3 г/дм³.

$$\Gamma = KC_1, \quad (2)$$

K – константа Генри, г/дм³.

Для описания нелинейной изотермы десорбции рения растворами серной кислоты и гидроксида натрия использовали уравнение Фрейндлиха [6]:

$$\Gamma = kC_1^n, \quad (3)$$

k , n – эмпирические коэффициенты.

Для описания изотермы по уравнению Фрейндлиха, равенство (3) было приведено к линейной форме согласно уравнению:

$$\lg \Gamma = \lg k + n \lg C_1,$$

Тангенс угла наклона изотермы в координатах уравнения Фрейндлиха (рис. 2) позволяет определить константу n , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, – $\lg k$.

Высокое значение коэффициента корреляции при линейаризации изотерм десорбции позволяет использовать данный вид математической обработки для описания ионообменных процессов элюирования перренат-иона с анионита растворами серной кислоты и гидроксида натрия. Эмпирические коэффициенты n и k , найденные из уравнения Фрейндлиха (рис. 2), имеют значения соответственно 1,81 и 0,06 (а), 1,98 и 0,01 (б).

Для исследования кинетики десорбции использовали метод ограниченного объема [8]. Процесс осуществляли в определенном объеме раствора известного состава при перемешивании. В этом случае концентрация десорбируемого иона меняется в процессе эксперимента. За счет перемешивания достигается равномерное распределение концентрации ионов во всем объеме раствора. В эксперименте применяли установку, состоящую из термостатированного реактора, снабженного обратным холодильником, и пропеллерной мешалки. Опыт проводили при соотношении фаз Т:Ж (сорбент:раствор, г:см³) 0,85...400, в реактор с десорбирующим раствором помещали приготовленный сорбент с заданной концентрацией рения. Через определенную время из раствора отбиралась проба, рений экстрагировали ацетоном, после чего проводился анализ по вышеуказанной методике. Объем растворов, отбираемых для анализа в процессе эксперимента, в сумме не превышал 6 % от исходного объема раствора, взятого для опыта.

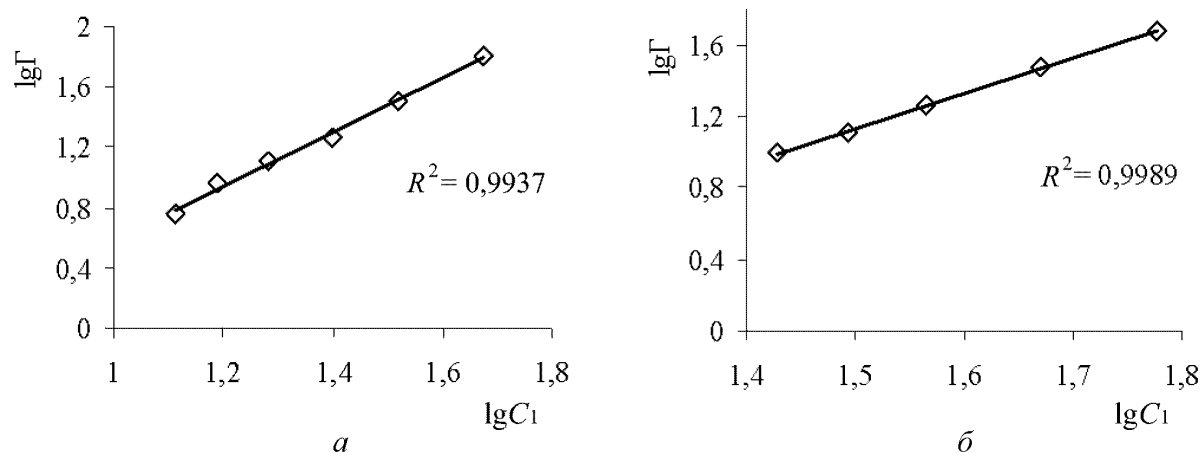


Рис. 2. Изотермы десорбции перренат-аниона с ионита Ambersep 920U раствором серной кислоты $C_{H_2SO_4} = 100$ г/дм³ (а), раствором гидроксида натрия $C_{NaOH} = 50$ г/дм³ (б) в координатах уравнения Фрейндлиха

Для получения интегральных зависимостей десорбции рения (рис. 3) в координатах $\Gamma=f(t)$ использовали сорбент с исходной концентрацией рения 84,7 мг/г. При элюирования сернокислыми и нитратными растворами процесс проводили при температуре 298 К, в случае десорбции раствором щелочи процесс вели при 333 К.

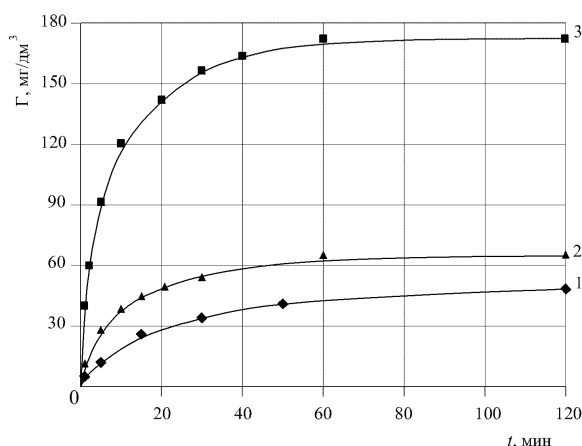


Рис. 3. Зависимость концентрации перренат-аниона от времени при десорбции с анионита Ambersep 920U растворами гидроксида натрия $C_{\text{NaOH}}=50$ г/дм³ (1), серной кислоты $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=100$ г/дм³ (2), нитрата аммония $C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}=250$ г/дм³ в сернокислом растворе $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=25$ г/дм³ (3). Температура: 1) 333; 2) 298; 3) 298 К

Равновесие в системе устанавливается в течение 120 мин для всех экспериментов, при этом основная диффузия перренат-ионов в раствор происходит в первые 30 мин. эксперимента.

Для описания кинетики десорбции использовано уравнение для решения задач с краевыми условиями III рода при диффузии вещества из шара радиуса R [7]:

$$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(-\mu_n^2 Fo), \quad (4)$$

где B_n , μ_n – функции параметра Bi ; F – степень достижения равновесия; Fo – критерий гомотронности Фурье;

Критерий Bi является мерой степени влияния пограничного слоя на диффузию и определяется отношением размера исследуемого тела к толщине эквивалентного диффузионного пограничного слоя. Критерии Bi и его функции табулированы [8]. При $Bi \rightarrow 0$ принимаются некоторые упрощения [7], поэтому для (4) справедливо простое экспоненциальное выражение:

$$F = 1 - \exp\left(-\frac{\psi \beta t}{KR}\right), \quad (5)$$

где ψ – целые числа, характеризующие объект (3 – для шара); β – коэффициент массопередачи, м/с; R – радиус исследуемого тела, м; t – время, с.

В этом случае кинетическая зависимость в координатах $[\ln(1-F), t]$, будет описываться прямой, исходящей из начала координат. Выражение (5) яв-

ляется уравнением кинетики для случая, когда определяющим фактором является стадия внешнего массопереноса.

При $Bi > 0,1$ кинетическая кривая в координатах $[\ln(1-F), t]$ не может быть представлена в виде прямой, за исключением ее участка, соответствующего большим значениям Fo . Это говорит о том, что ряды в выражениях для определения F при достаточно больших значениях Fo сходятся настолько быстро, что с приемлемой для обычных целей точностью сумма членов ряда может быть ограничена ее первым членом. Тогда

$$F = 1 - B_1 \exp(-\mu_1^2 Fo),$$

Получаемая прямая не исходит из начала координат, а отсекает на оси ординат отрезок, равный $\ln B_1$. На рис. 4, а, приведены графики зависимостей функции $\ln(1-F)$ от времени при десорбции рения.

При низких степенях достижения равновесия зависимость $f(t)=\ln(1-F)$ отклоняется от прямой, а при высоких приобретает линейный характер. Выход на прямую означает переход процесса от неупорядоченного режима, в котором начальное распределение вещества обуславливает распределение концентрации в теле, к регулярному режиму, скорость которого определяется размерами зерна ионита и его диффузионными параметрами [9]. По рис. 4, а, определены значения $\ln B_1$, а по соответствующим значениям B_1 найдены критерии Bi (приведенные в табл. 3). Полученные значения указывают о внутридиффузионном характере процесса. На рис. 4, б, представлены зависимости F от $t^{0.5}$. При невысоких значениях F график представляет собой прямую линию, что характерно для внутридиффузионной кинетики.

В нестационарных задачах определение коэффициента внутренней диффузии проводят путем отождествления экспериментальной кинетической кривой с теоретической кинетической кривой для выбранной модели тела. Для оценки величины коэффициента внутренней диффузии в ограниченных телах (шар, цилиндр, пластина, параллелепипед) используют то обстоятельство, что кинетические кривые для тела данной формы в безразмерных координатах (F, Fo) передаются одной кривой [7]. Для определения коэффициентов внутренней диффузии отождествляли экспериментальную кинетическую кривую с теоретической кривой для выбранной модели тела. Степень завершенности процесса F для диффузии из шара (зерна ионита) в хорошо перемешиваемый объем определяется как [7]:

$$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)e^{-q_n^2 Fo}}{9+9\alpha+q_n^2 \alpha^2}, \quad (6)$$

где q_n – корни уравнения:

$$\text{tg} q_n = \frac{3q_n}{3+\alpha q_n^2},$$

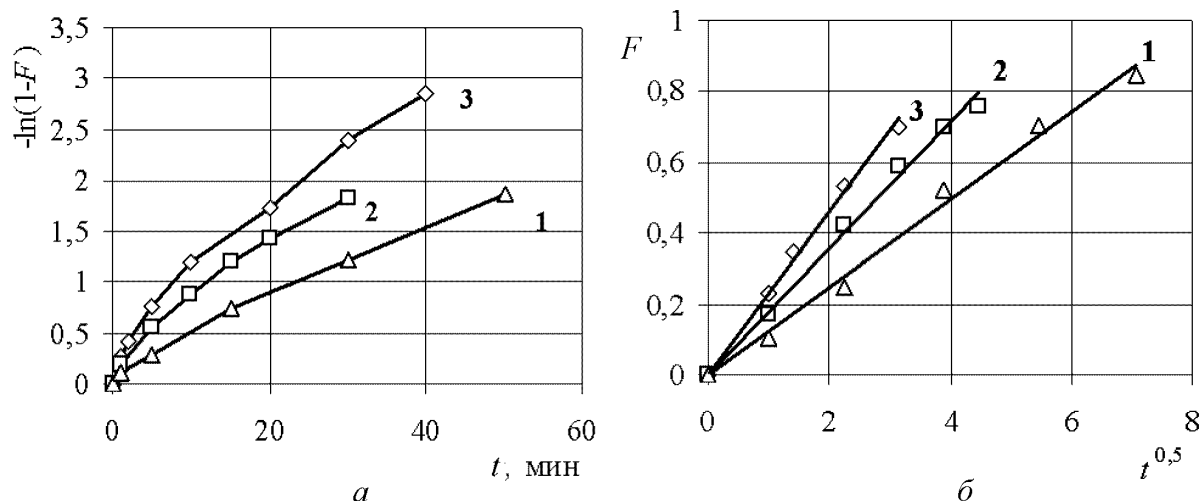


Рис. 4. Зависимость концентрации перренат-аниона от времени при десорбции с анионита Ambersep 920U в координатах а) функции $\ln(1-F)$ от времени и б) степени достижения равновесия F от корня квадратного от времени растворами гидроксида натрия $C_{\text{NaOH}}=50$ г/дм³ (1), серной кислоты $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=100$ г/дм³ (2), нитрата аммония $C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}=250$ г/дм³ в сернокислом растворе $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=25$ г/дм³ (3). Температура: 1) 333; 2) 298; 3) 298 К

α – отношение количества вещества в сорбенте к количеству вещества в растворе.

Критерии гомотехности Фурье можно определить из равенства:

$$Fo = \frac{\bar{D}t}{R^2},$$

Зависимость (6) и значения q_n табулированы. Зависимости критерия Фурье Fo от времени представлены на рис. 5.

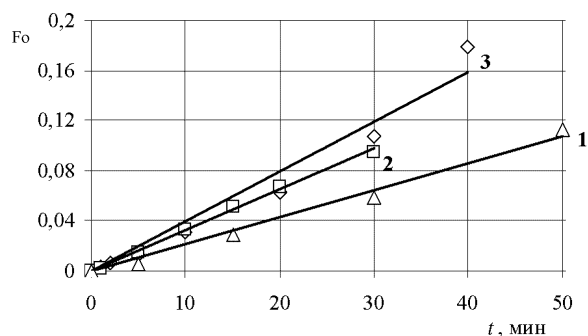


Рис. 5. Зависимость критерия Fo от времени при десорбции перренат-иона с анионита Ambersep 920U растворами гидроксида натрия $C_{\text{NaOH}}=50$ г/дм³ (1), серной кислоты $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=100$ г/дм³ (2), нитрата аммония $C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}=250$ г/дм³ в сернокислом растворе $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=25$ г/дм³ (3). Температура: 1) 333; 2) 298; 3) 298 К

Коэффициенты внутренней диффузии определяли по времени полупревращения и по тангенсу угла наклона зависимостей Fo от времени. Полученные результаты представлены табл. 3.

Порядок коэффициентов диффузии рения в анионите Ambersep 920U характерен для гелевой диффузии неорганических ионов на синтетических органических анионитах [10].

Таблица 3. Параметры десорбции перренат-иона с анионита Ambersep 920U. Концентрация рения в сорбенте 84,7 мг/дм³; соотношение фаз Т:Ж=0,85:400, г: см³

Элюент/ Кон- центрация, г/дм ³	Время полупре- враще- ния, $t_{0.5}$, с	Коэффици- ент диффу- зии, $D \cdot 10^{12}$, м ² /с (по $t_{0.5}$)	Коэффициент диффузии, $\bar{D} \cdot 10^{12}$, м ² /с (по зависи- мости Fo от t)	Bi
NaOH/50	900	5,0	5,6	4,0
H ₂ SO ₄ /100	450	7,7	8,8	21,0
NH ₄ NO ₃ , H ₂ SO ₄ /250, 25	283	8,0	9,1	∞

Заключение

Исследованы характеристики равновесной десорбции перренат-иона с анионита Ambersep 920U с применением в качестве элюентов веществ, используемых в технологии переработки продуктивных растворов подземного выщелачивания урана. Изотерма десорбции перренат-иона раствором нитрата аммония линейна в интервале концентраций рения на сорбенте 84,7...0,2 мг/г и описывается уравнением Генри с константой 46,3 г/дм³. При десорбции перренат-иона растворами гидроксида натрия и серной кислоты в интервале концентраций рения 84,7...54,3 мг/г изотермы имеют вогнутую к оси абсцисс форму и описываются уравнением Фрейндлиха.

Методом ограниченного объема раствора изучена кинетика процесса десорбции перренат-иона с анионита Ambersep 920U. Показано, что лимитирующей стадией десорбции является диффузия перренат-ионов в зерне ионита. Рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии.

Установлено, что для десорбции перренат-иона с анионита Ambersep 920U в целях его попутного извлечения в качестве элюента можно эффективно использовать сернокислые растворы нитрата аммония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нестеров Ю.В. Иониты и ионообмен. Сорбционная технология при добыче урана и других металлов методом подземного выщелачивания. — М.: Юникорн-издат, 2007. — 480 с.
2. Калинин А.Ю., Андреев Г.Г. Исследование сорбции рения ионитом Ambersep 920U для комплексной переработки растворов подземного выщелачивания урана // Химия и химическая технология в XXI веке: Тез. докл. XII Всеросс. научно-практ. конф. студентов и молодых ученых с международным участием. — Томск, 2011. — Т. 2. — С. 117–118.
3. 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.
4. Калинин А.Ю., Андреев Г.Г. Кинетика сорбции рения ионитом Ambersep 920U из сернокислотных растворов // Естественные и технические науки. — 2011. — № 5. — С. 374–380.
5. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. — М.: Наука, 1974. — 315 с.
6. Иониты в цветной металлургии / под ред. К.Б. Лебедева. — М.: Металлургия, 1975. — 352 с.
7. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. — Л.: Химия, 1970. — 336 с.
8. Лыков А.В. Теория теплопроводности. — М.: Высшая школа, 1966. — 599 с.
9. Гельферих Ф. Иониты. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. — 490 с.

Поступила 05.03.2012 г.

УДК 544.653.1

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

В.В. Коробочкин, Н.В. Усольцева, М.А. Балмашнов

Томский политехнический университет

E-mail: vkorobochkin@tpu.ru

Изучен фазовый состав прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы, полученных из продуктов электролиза металлических меди и алюминия под действием переменного тока. Установлено, что независимо от способа синтеза прекурсором оксида алюминия является оксигидроксид алюминия, а оксида меди — основной карбонат меди, основной карбонат меди-алюминия (карбонатный способ) или оксид меди (I) (оксидный способ).

Ключевые слова:

Электролиз, переменный ток, оксид меди, оксид алюминия, фазовый состав, ИК-спектроскопия.

Key words:

Alternating current electrolysis, copper oxide, aluminium oxide, phase composition, IR-spectroscopy.

Введение

Одним из способов синтеза оксидов металлов является электролиз под действием переменного тока. Неравновесные условия протекания электрохимических процессов делают этот способ перспективным для синтеза наноразмерных энергосыщенных оксидов металлов.

Использование переменного тока позволяет проводить совместное электрохимическое окисление двух металлов разной природы. При этом взаимное влияние металлов в процессе синтеза может повлиять на состав продукта электролиза.

С учетом этого цель данной работы состояла в исследовании фазового состава наноразмерных продуктов электрохимического окисления меди и алюминия под действием переменного тока.

Экспериментальная часть

Электрохимический синтез медь-алюминиевой оксидной системы под действием переменного тока промышленной частоты проводился в соответствии с методикой, изложенной в [1]. В качестве растворимых электродов использовались медная и алюминиевая пластины.

Фазовый состав продуктов определялся рентгенофазовым анализом (РФА), проводимым с помощью дифрактометра ДРОН 3М, в следующих условиях: $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, $I=25$ мкА, $U=35$ кВ, скорость съемки — $4\theta/\text{мин}$, область сканирования углов $10\ldots 70^\circ$. Для проведения термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термического (ДТА) анализов использовался прибор SDT Q600 (НАЦ НИ ТПУ), нагрев проводился в атмосфере воздуха от 20 до 700°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. ИК-спектры получали с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 (НАЦ НИ ТПУ).

Результаты и их обсуждение

Установлено, что медь-алюминиевая оксидная система может быть получена из продуктов электрохимического окисления меди и алюминия двумя способами — карбонатным и оксидным, блок-схема которых представлена на рис. 1:

1. Карбонатный — с отмывкой продуктов электролиза от ионов электролита декантацией с последующей сушкой в среде воздуха.
2. Оксидный — с экспресс-отмывкой, например, центрифугированием, и сушкой при остаточном давлении.