

**НАВОЙСКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ  
КОМБИНАТ  
НАВОЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ**

---

---

*На правах рукописи*

УДК 669.822.3

***КАРАПЕТЬЯН ИРИНА АЛЕКСАНДРОВНА***  
**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕ-  
НИЯ ИЗ СЛОЖНЫХ НИТРАТНО - СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ, СО-  
ДЕРЖАЩИХ УРАН И ЖЕЛЕЗО**

**Специальность 5А310301– «МЕТАЛЛУРГИЯ»**

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
**на соискание академической степени**  
**МАГИСТРА**

Научный руководитель:  
к.т.н. Петухов О. Ф.

НАВОЙ–2014

## Аннотация

Диссертационная работа посвящена исследованию по извлечению рения из сложных нитратно-сульфатных растворов, содержащих уран и железо, с получением в качестве готовой продукции перрената аммония.

Проведены исследования по выбору слабоосновного анионита для эффективной сорбции рения из сложных сульфатно-нитратно растворов. Показано, что в широком интервале концентрации нитрат-ионов наилучшие показатели по насыщению показал анионит КЭП-200.

Исследовано влияние pH на сорбцию рения анионитом КЭП-200. Установлено зависимость насыщения анионита рением и примесями металлов (урана и железа) в циклах сорбция-десорбция.

Исследовано влияние основных факторов (концентрация и температура) на показатели десорбции рения аммиаком. Проведены исследования и разработан технологический прием отделения примесей от рения на стадии десорбции путем предварительной обработки анионита раствором серной кислоты концентрации 10-50 г/л.

На базе проведенных исследований разработана технологическая схема извлечения рения из нитратно-сульфатных растворов участка переработки продуктивных растворов с получением в качестве готовой продукции перрената аммония.

## ABSTRACT

The dissertation presents the results of works on organization of rhenium production – ammonium perrhenate ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ) – from solutions of underground leaching of uranium ores.

On studying rhenium sorption with three samples of weak basic ion exchangers (resins) and desorption from them rhenium by ammonia solutions was found the anion exchange resin KAP – 200, which is most selective to rhenium.

It has been proven, that  $\text{NO}_3^-$  – anion exchanger KAP – 200 has the highest selectivity towards rhenium among other tested sorbents.

The possibility of realization of the selective recovery of rhenium by means this anion exchanger from sulfuric and nitrogen solutions (acids) containing iron ( $\text{Fe}^{+3}$ ) and uranium ( $\text{UO}^{+2}_2$ ) was shown.

## Оглавление

Введение.....	.....
<b>Глава 1. Основные сведения о рении.....</b>	<b>.....</b>
1.1. Рений Узбекистана.....	.....
1.2. Сорбция сильноосновными анионитами.....	.....
1.3. Сорбция слабоосновными анионитами.....	.....
1.4. Выводы по данным научно- технической информации и постановка задач...	.....
<b>Глава 2. Анализ существующих методик проведение экспериментальных работ по сорбции рения.....</b>	<b>.....</b>
2.1. Методика выполнения измерений массовой концентрации рения в технологических растворах.....	.....
2.2. Методика исследования по сорбции рения.....	.....
2.2.1. Исследование кинетики ионного обмена в статических условиях.....	.....
2.2.2. Изотерма сорбции.....	.....
2.2.3. Методика исследования сорбции и десорбции в динамических условиях...	.....
2.3. Проведения лабораторных исследований.....	.....
2.3.1. Отбор и анализ производственных растворов для исследований.....	.....
2.3.2. Выбор анионита.....	.....
2.3.3. Изучение десорбции рения.....	.....
2.3.4. Изучения влияния примесей- железа и урана.....	.....
2.3.5. Принципиальная технологическая схема извлечения рения.....	.....
2.4 Выбор и расчет аппарата для сорбции рения.....	.....
<b>Глава 3. Техника безопасности и охрана труда.....</b>	<b>.....</b>
3.1. Основные вредоносные факторы.....	.....
3.2. Основные правила безопасности работы.....	.....
3.3. Основные правила безопасности работы с серной кислотой.....	.....
3.4. Основные правила безопасности работы с аммиачной водой.....	.....
3.5. Производственное освещение.....	.....

**Глава 4. Укрепленный анализ применения анианитов для сорбции рения  
из растворов подземного выщелачивания.....**

Заключение.....

Литература.....

## Введение

Республика Узбекистан располагает практически всеми источниками минерального сырья, в том числе рений содержащего сырья. Республика Узбекистан является родиной прогрессивного метода попутной добычи рения из растворов подземного выщелачивания (ПВ) урана. [1] .

За годы независимости Республика Узбекистан превратилась в динамично развивающееся государство, продвигающийся по пути технологического прогресса.

Надёжную правовую основу стратегии развития экологически чистых технологий при освоении месторождений полезных ископаемых, комплексного освоения природных богатств и переработки отходов производств обеспечивает ряд законов Республики Узбекистан, в частности Закон «Об охране природы» [2], Закон «О недрах» [1], Закон «Об отходах» [4] и др.

В работах Президента Республики Узбекистан [5,7,8,9] даны основополагающие положения об организации подготовки специалистов для работы в горно-металлургической промышленности, а также намечены основные направления мирного и динамичного развития страны.

Несмотря на богатство природных минеральных ресурсов, эффективное прогнозирование развития экономики страны невозможно без комплексного использования сырья.

На ряде месторождений выявлена закономерность выщелачивания на ряду с ураном другого ценного компонента- рения. Проведенными за последние годы работами по извлечению рения из растворов ПВ установлено возможность его извлечение из маточных растворов сорбции урана. Разработаны и внедрены на несколько рудниках технологические схемы. Общим недостатком существующих схем является низкое насыщение анионита рением и связанные с этим большой расход электроэнергии и реагентов.

Низкое насыщение анионита рением обусловлено весьма незначительной концентрацией рения (0,4 mg/l) в продуктивных растворах ПВ, от куда рений извлекается.

В результате опробования технологических растворов рудников установлено, что рений концентрируется в сложных нитратно-сульфатных растворах-маточниках осаждения металла. Концентрация рения в этих растворах достигает 2-9 mg/l. Исследования по извлечению рения из растворов сложного солевого состава не проводились.

**Актуальность работы** заключается в проведении исследований по извлечению рения из сложных нитратно-сульфатных растворов-маточников осаждения металла, из которых ранее исследования рения не проводили, с получением в качестве готовой продукции перрената аммония.

**Целью работы** явились исследования по выбору оптимального анионита, влияния основных факторов на условия сорбции и десорбции рения и примесей с разработкой оптимальной технологической схемы. При выполнении работы решали **следующие задачи**:

- ✓ освоение методик определения рения;
- ✓ освоения методик сорбции рения;
- ✓ изучение влияния основных факторов на процессы сорбции и десорбции рения и примесей;
- ✓ освоение методики расчета аппарата для сорбции рения;
- ✓ разработка технологической схемы;
- ✓ краткая экономическая оценка использования анионита КЭП-200.

**Степень проработанности проблемы.** До настоящего времени проведены исследования по сорбции рения из слабоминерализованных растворов ПВ с концентрацией рения 0,4 mg/l, причём только из маточника сорбции урана. Исследований по сорбции рения из сложных сульфатно-нитратных растворов с концентрацией рения 2-9 mg/l не проводилось. Не проводились также исследования по десорбции рения и примесей.

**Методы исследований** включают анализ научно-технической информации, методы анализа растворов и ионообменных смол на содержание рения и примесей, проведение исследований по сорбции рения различными современными анионитами, десорбции рения и примесей.

**Научная новизна работы** заключается в том, что впервые на реальных сульфатно- нитратных растворах участка переработки продуктивных растворов ПВ, содержащих в качестве примесей железо и уран, получены закономерности по сорбции и десорбции рения и примесей. На базе проведенных исследований разработана технологическая схема извлечения рения из раствора сложного состава и получения в качестве готовой продукции перрената аммония.

**Практическая значимость** работы состоит в эффективном извлечении рения с пониженным расходом анионитом и получением готовой продукции свободной от примесей металлов.

**Апробация работы.** Результаты работы представлены и опубликованы в виде тезисов докладов и статьи в журнале: в материалах Международной научно- технической конференции «Современные техника и технологии горно- металлургической отрасли и пути их развития.» 14- 16 мая 2013год. г. Навоий, Узбекистан; Петухов О.Ф., Хосилов В.В., Орехов В.В., Рузиев Б.Т., Карапетьян И.А. «Извлечение рения из нитратно- сульфатных растворов, содержащих уран и железо»; в материалах Международной научно- практической конференции, посвященной 75- летию со дня рождения В.Н. Николаева (25-26 апреля 2013г) Петухов О.Ф., Шарафутдинов У.З., Кувондикова С.Р., Карапетьян И.А. « Попутное извлечение рения из некондиционных растворов уранового производства.»;

## Глава 1. Основные сведения о рении

Рений - один из редких элементов с атомным номером 75, является гомологом технеция. Расположен в периодической таблице Д.И. Менделеева между вольфрамом и осмием, близок к молибдену (атомный вес 186, 207; радиус 0,137 нм) [17-22]. В природе рений представлен только стабильным изотопом Re185 и долгоживущим Re187 распространенность которых (%) 37,07 и 62,93, соответственно.

Строение внешней достраивающей электронной оболочки  $5S2p6d56S2$ . В ионизированном состоянии рений имеет  $d^5$ -электронную конфигурацию, что сближает его с молибденом. Лантаноидное сжатие и близкие значения ионизации также обуславливают химическую близость рения и молибдена. По размерам атомных, ионных и орбитальных радиусов рений опять таки ближе к молибдену и далее к вольфраму и металлам группы платины, проявляя при этом сидерофильные свойства.

В химических соединениях рений проявляет валентность от +7 до +1. Теоретически он может существовать в природе и в самородном состоянии.

Наиболее стабильное состояние семивалентного рения - легкорастворимые рениевый ангидрит  $Re_2O_7$  и многочисленные соли рениевой кислоты состава  $MeReO_4$ .

Наиболее устойчивым соединением рения в природе являются халькогениды, причем двусернистый рений по физическим свойствам и параметрам кристаллической решетки аналогичен дисульфиду молибдена и вольфрама [17].

По физико-химическим свойствам рений обнаруживает наибольшую близость к молибдену, затем идут металлы группы платины, а также W, Cu, V, Co, Ni и т.д.

### 1.1. Рений Узбекистана

Повышенные концентрации рения, которые могут представлять промышленный интерес для его получения выявлены во многих геологических образова-

ниях: медно-молибденовые, медные стратиформные (медистые песчаники и сланцы), уран-молибденовые месторождения, горючие сланцы, нефть, битум и другие. По данным Кураминская подзона является рениевой провинцией, в которой молибдениты содержат высокие концентрации рения. По содержанию рения и его запасам медно-молибденовое месторождение Большой Кальмакыр является одним из крупнейших и богатейших месторождений в мире. В рудах медно-молибденовых месторождений Алмалыка основным концентратом рения является молибденит. Пределы содержания рения в молибдените широки (от 0,001 до 4,1%). Отличительной чертой Центрально-Азиатского региона (Узбекистан, Казахстан, Монголия) является повышенная рениеность молибденита относительно других стран мира. По данным [19] кроме молибденита, часть рения связана с другими сульфидными минералами (пиритом), на долю которого приходится около 80% рения и лишь 17% на молибденит. В настоящее время впервые для руд медно-молибденовых месторождений Узбекистана по данным микрозондовых исследований установлены новые минералы рения: сульфид рения  $\text{ReS}_2$ , дисульфиды рения:  $\text{CuFeReS}_4$ ,  $\text{CuZnReS}_4$ . Пиритовые и магнетитовые концентраты могут быть дополнительным источником получения рения на АГМК. Кроме этих промпродуктов, дополнительным источником рения могут быть отходы переработки обогащения и металлургического передела руд, в которых рений присутствует в пределах 0,088-0,8 g/t. В отходах забалансовых руд рения больше, чем в балансовых перерабатываемых рудах. Самые высокие концентрации рения (0,8 g/t) находятся в кеках цинкового производства. Молибдениты крупного месторождения Кальмакыр содержат от 700 до 1500 g/t рения; средние месторождения Сары-Чеку и Кыз-ата содержат от 300 до 600 g/t, а мелкие молибденовые месторождения Умбеты, Шаугаз - 200 g/t. Медно-порфиновые месторождения Узбекистана (Алмалыкский район) содержат 4640,8 млн. тонн руды. В этой руде по авторским подсчетам находится 371,268 тонн молибденита, при содержании молибдена в рудах около 60 g/t.

Содержание рения в молибдените в среднем составляет 1350 g/t. Таким образом, запасы рения в молибдените в недрах составляют 495 т. При цене за 1 kg рения - 1500 долл., ценность его в недрах составит 742500 тыс. долл. США. Из подсчета запасов видно, что медно-молибденовые месторождения Узбекистана не уступают по запасам рения многим аналогичным месторождениям (США, Канада, Чили, Перу). На комбинате (УзКТЖМ) рений извлекается из растворов азотнокислотного разложения сульфидного молибденового концентрата [17], а из маточных растворов получают азотные удобрения. По последним данным годовой баланс спроса - предложения на рений составляет 40 тонн, а годовой оборот его оценивается в 60 млн. долл. США. Кроме выше перечисленных минерально-сырьевых источников рения (медистые песчаники и медно-молибденовые руды) в Республике Узбекистан имеются и нетрадиционные его источники. Рений в промышленных концентрациях установлен в золоторудных месторождениях Мурунтауского рудного поля. Содержание рения в рудах составляет 67,1 g/t, концентратом его является молибденит. Возможно, в ближайшем будущем резервы минерально-сырьевых ресурсов рения будут восполнены эоценовыми горючими сланцами. В горючих сланцах Узбекистана установлены высокие кларковые содержания рения, молибдена, теллура, селена, свинца, цинка, таллия, платиноидов и др. Высокие концентрации рения в горючих сланцах (от 0,2 до 21 g/t), относительная простота его обогащения и извлечения, необычно аномальный коэффициент концентрации по отношению к Кларку (от 4000-5000) выдвигают его в ряд перспективных металлов в горючих сланцах Узбекистана. В Республике Узбекистан горючие сланцы присутствуют в Сурхандарьинском и Кашкадарьинском вилоятах в отложениях палеогена, в Бухаро-Хивинском регионе и Центральных Кызылкумах, в Северном Приаралье и Северных Кызылкумах (средний эоцен) [18, 19, 21, 22].

Получение рения из растворов подземного выщелачивания урановых руд реализуется на ряде месторождений в Западном Узбекистане. Содержание рения в урановых рудах достигает от 0,2 до 1-3 g/t. Данный тип месторождений республики весьма перспективный на рений. Для этих руд в Навойском ГМК разработана уникальная технология попутного его извлечения при подземном выщелачивании [21, 22]. Как считают авторы, подобной технологии в мире не существует.

Подводя итоги можно констатировать, что сырьевая база рения Республики Узбекистан не исчерпывается только медно-порфировыми месторождениями Алмалыкского рудного района, он также имеет промышленные концентрации в нетрадиционных типах месторождений: золоторудные, урановые и горючие сланцы.

Тенденция на расширение областей применения рения, наличие сырьевой базы и разработка современных технологий его извлечения позволит Узбекистану расширить производство этого ценного, дорогостоящего металла.

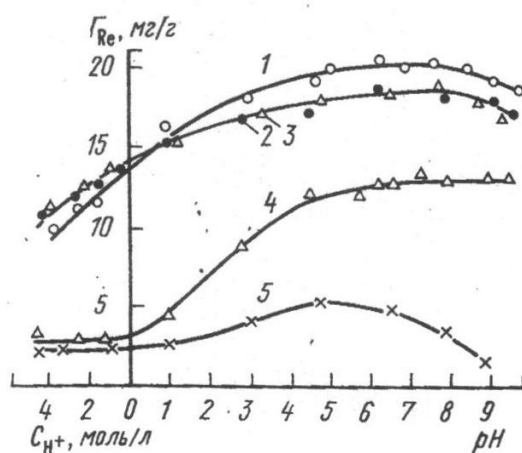
## **1.2. Сорбция сильноосновными анионитами**

Поскольку рений в растворах находится в виде устойчивого аниона - перренат иона  $ReO_4$ , то для извлечения рения используются только аниониты, для его отделения от примесей – как аниониты, так и катиониты. В технологии извлечения рения из растворов используются и испытываются аниониты с разными основностью, структурой и пористостью. Выбор анионита зависит от состава растворов, природы и концентрации примесей, технологических задач и в конечном итоге определяется экономической целесообразностью.

Сильноосновные аниониты отличаются наибольшей ёмкостью по рению, но и более сложными условиями его десорбции.

Одним из основных факторов, влияющих на равновесие ионного обмена, является кислотность растворов. На рис.1 представлены зависимости по ёмкости сильноосновных анионитов по рению от кислотности (pH) нитратно-сульфатных растворов. Сорбцию вели в статических условиях при исходных

концентрациях в растворе, г/л:  $\text{NO}_3^-$  - 150;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 100;  $\text{Re} = 0,5$ . Для сравнения приведена зависимость и для слабоосновного анионита АН - 21 (кривая 5).

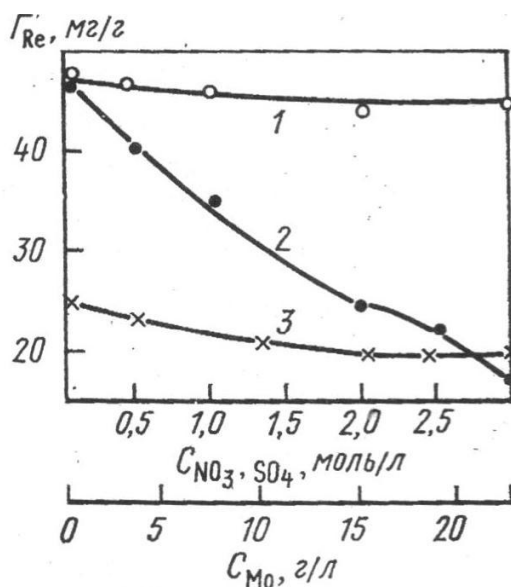


**Рис.1. Зависимость статической обменной ёмкости по рению от кислотности (рН) растворов для анионитов:**

1 – АМП; 2 – АВ-17; 3 – АВ – 17х16; 4 – ВП – 1Ап; 5 – АН – 21

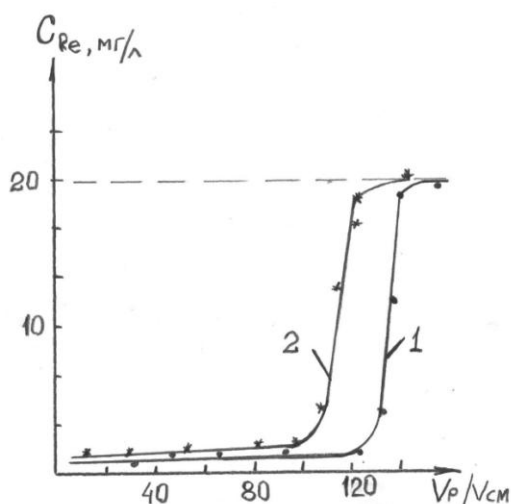
Из представленных на рис. 1 данных видно, что по способности к сорбции рения все сильноосновные анионита заметно превосходят слабоосновной анионит АН – 21. Характерным для всех исследованных анионитов является увеличение ёмкости рения с переходом от кислой области к нейтральной. При  $\text{pH} > 8,5$  наблюдается тенденция к уменьшению ёмкости анионитов по рению. По способности к поглощению рения исследованные аниониты можно расположить в ряд: АМП > АВ -17 > АВ -17х16 > ВП – 1Ап > АН – 21.

На сорбцию рения сильное влияние оказывает присутствие и концентрация конкурирующих анионов:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  - и молибдат – ионов. Из рис. 2 видно, что наиболее отрицательно воздействуют на сорбцию рения сильноосновным анионитом АМП нитрат - ионы. Так, повышение концентрации нитрат - ионов от 0,1 до 3,0 mol/l приводит к уменьшению ёмкости анионита по рению почти в три раза. В то же время влияние сульфат – и молибдат- ионов менее заметно.



**Рис.2. Зависимость статической обменной ёмкости анионита АМП по рению от концентрации сульфат – ионов (1); нитрат – ионов (2) и молибдат – ионов (3) при pH=8**

На рис.3 приведены характерные выходные кривые сорбции рения сильноосновным анионитом АМП из менее концентрированных сульфатно-нитратных растворов с исходной концентрацией рения 20 мг/л и  $SO_4^{2-}$  10 г/л. Скорость пропускания растворов 5 об/об.ч.



**Рис.3. Кривые сорбции рения анионитом АМП из растворов с концентрацией  $NO_3^-$ :**

1- 60,0 g/l; 2 – 70,0g/l

Как видно из рисунка, количество пропущенных объёмов до проскока при концентрации  $\text{NO}_3^-$  60 g/l составляет около 125 об/об, в то время как при концентрации  $\text{NO}_3^-$  70 g/l составляет только 100 об/об.

Сильноосновные аниониты практически количественно извлекают рений из растворов в широком диапазоне pH. Наряду с рением хорошо сорбируются молибден, уран, селен, ванадий и другие металлы, находящиеся в анионной форме.

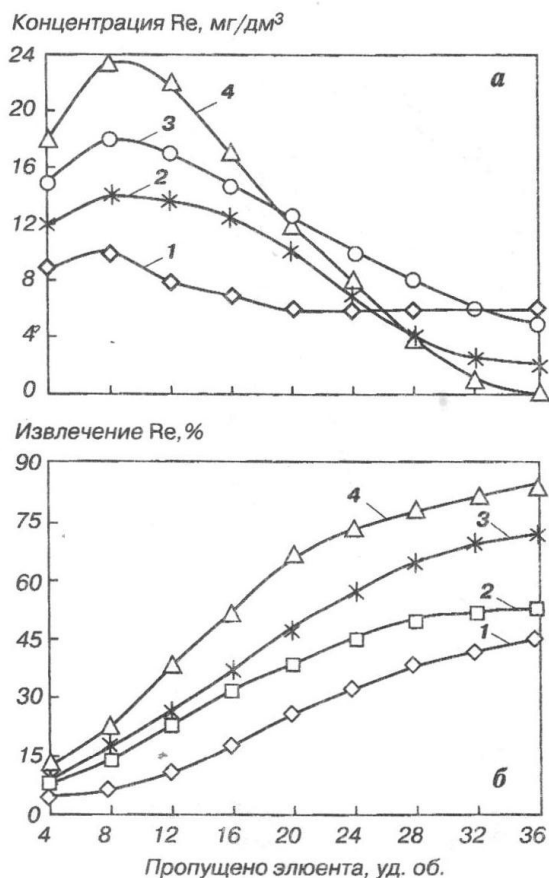
Исходная форма анионитов – предпочтительно сульфатная. Поэтому после нитратной или хлоридной десорбции рения проводят перевод анионитов в  $\text{SO}_4^{2-}$  – форму.

Изотермы сорбции рения на анионитах типа АМ и АМП в логарифмических координатах представляют прямую линию с тангенсом угла наклона, равным 1. Это говорит о независимости коэффициента распределения рения от его концентрации в растворе и о протекании анионного обмена по реакции  $\text{ReO}_4^- + \text{R}_4\text{NX} = \text{R}_4\text{NReO}_4 + \text{X}^-$ ,

где  $\text{X}^-$  - противоион.

Сродство ионов  $\text{ReO}_4^-$  к сильноосновным анионитам столь велико, что рений практически не десорбируется даже крепкими растворами щелочей. Вследствие этого десорбцию ведут крепкими растворами азотной, хлорной или соляной кислот. Подробнее остановимся на влиянии температуры и концентрации реагентов на показатели десорбции рения нитратными растворами.

На рис.4 представлены зависимости по влиянию температуры на показатели процесса десорбции рения нитратными растворами. Десорбцию проводили в динамических условиях при использовании смолы АМП, содержащей 0,108 % Re. Десорбирующий раствор содержал 0,62 mol/l  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и 0,48 mol/l  $\text{HNO}_3$ .



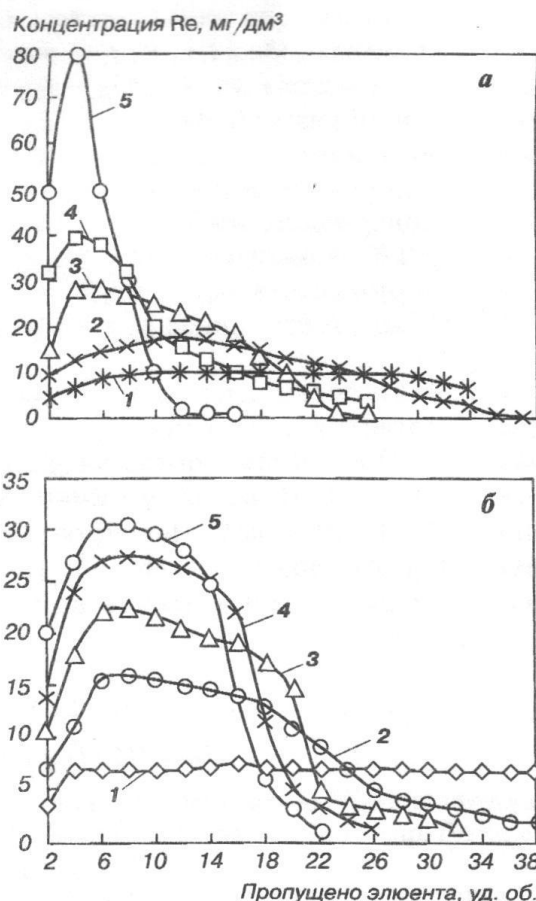
**Рис.4. Влияние температуры на концентрацию рения в десорбатах (а) и извлечение его из анионита (б):**

*1 – 20<sup>0</sup> С; 2 – 40<sup>0</sup> С; 3 – 50<sup>0</sup> С; 4 – 60<sup>0</sup> С*

Как видно из рис.4, с повышением температуры с 20 до 60<sup>0</sup> С показатели десорбции возрастают в два раза. Тем не менее, при указанных концентрациях азотной кислоты и нитрата аммония выходные кривые растянуты: для полноты десорбции рения примерно 80% требуется 36 удельных объёмов десорбата.

На рис.5 и 6 представлены выходные кривые десорбции рения при температуре 50<sup>0</sup> С различными по концентрации десорбирующими нитратными растворами.

Анализируя данные рис.4– 6, можно сделать вывод о том, что оптимальными условиями десорбции рения с анионита АМП являются температура 50<sup>0</sup>С и концентрация HNO<sub>3</sub> 4 mol/l (либо 2 mol/l HNO<sub>3</sub> + 2 mol/l NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>).

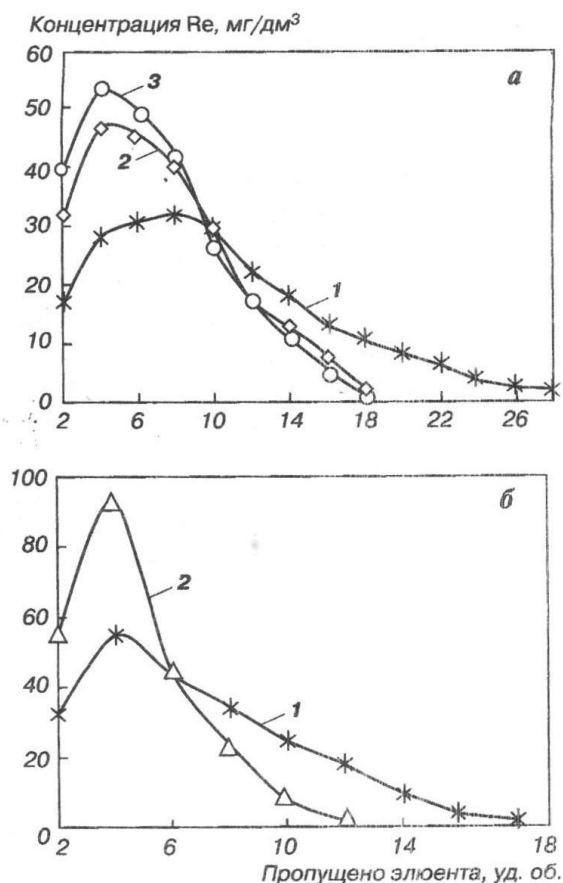


**Рис.5. Выходные кривые десорбции рения растворами азотной кислоты (а) и нитрата аммония (б) различных концентраций, mol/l:**

1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 2,0; 4 - 3,0; 5 - 4,0

Выбор элюента и режима десорбции рения из сильноосновных анионитов определяется в каждом конкретном случае с учётом особенностей технологической схемы, наличия и стоимости реагентов и оборудования.

Предложено, например, десорбцию рения с сильноосновных анионитов проводить 7 N раствором HCl с добавкой перекиси водорода из расчёта 0,5 – 3,5 % в исходном элюенте. Однако при удовлетворительной полноте десорбции рения (90-95%) применение такого элюента требует дорогостоящего оборудования из титана или специальных сплавов.



**Рис.6. Выходные кривые десорбции рения смесью, содержащей 1 mol/l (а) и 2 mol/l (б)  $\text{HNO}_3$  и различное количество нитрата аммония, mol/l:**

1- 1,0; 2 – 2,0; 3 – 3,0

На заводе «Гарфильд» (США) десорбцию рения с сильноосновного анионита Дауэкс (аналог АМ или АВ-17) первоначально осуществляли хлорной кислотой с концентрацией 1 N  $\text{HClO}_4$ . После модернизации передела десорбцию стали проводить раствором роданида аммония. Замена  $\text{HClO}_4$  на  $\text{NH}_4\text{SCN}$  заметно удешевило процесс, но потребовало дополнительной очистки смолы от железа.

### 1.3. Сорбция слабоосновными анионитами

Основное преимущество использования слабоосновных анионитов в технологии извлечения рения заключается в возможности их регенерации растворами аммиака. Кроме того, в сравнении с сильноосновными анионитами, они более селективны по отношению к рению.

Сорбционное извлечение рения слабоосновными анионитами имеет ряд особенностей. Например, из нейтральных и слабокислых сред рений эффективно сорбируется анионитами АН-20, АН-21, АН-22, АН-82, АН – 251 с функциональными группами первичных и вторичных аминов. Слабоосновной анионит АН-105 с активной группой азота у циклического радикала сорбирует рений в широком диапазоне кислотности (до 200-300 г/л  $H_2SO_4$ ) и щёлочности (до рН 8,5 – 9).

Характерные изотермы сорбции рения из сернокислых растворов с концентрацией  $H_2SO_4$  30 (а) и 100 г/л (б) некоторыми слабоосновными анионитами в сравнении с сильноосновными анионитами и амфолитами представлены на рис. 7 и 8.

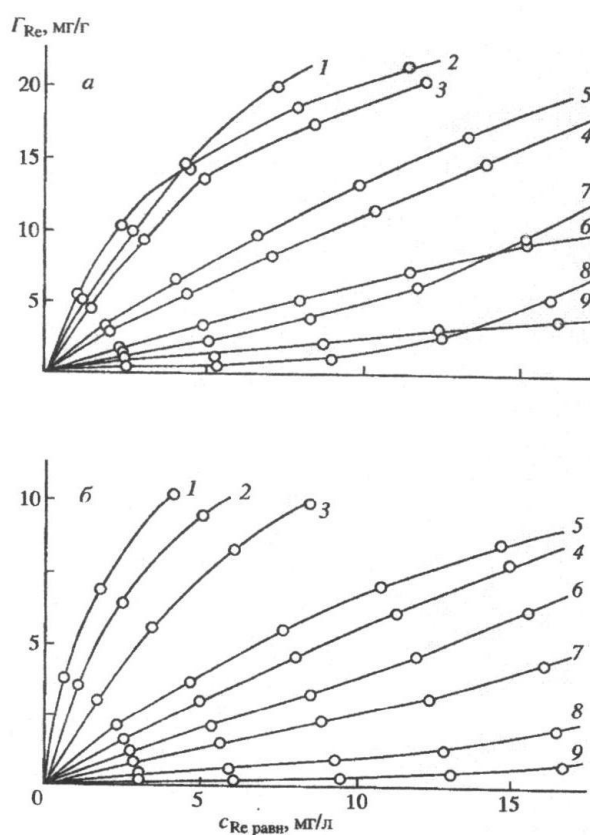
Для более концентрированных по серной кислоте растворов (600 г/л  $H_2SO_4$ ), характерных для промывной серной кислоты, наилучшие результаты по сорбции рения получены с использованием анионита А - 170 (рис. 9, б).

На рис. 10 представлены выходные кривые десорбции рения из анионита А - 170 и (для сравнения) из анионита ВП – 14 П 10%-ным раствором  $NH_4OH$ .

Представленные данные свидетельствуют о преимуществе анионита А – 170 в отношении как емкостных характеристик по рению, так и полноты его десорбции раствором аммиака.

Как уже упоминалось, слабоосновные аниониты характеризуются относительно высокой селективностью по отношению к рению. Например, при сорбции анионитом АН-21 коэффициенты разделения рения и некоторых сопутствующих примесей составили: рений/кадмий –  $1,7 \cdot 10^4$ , рений/цинк -  $1,3 \cdot 10^5$ , рений/мышьяк -  $6,0 \cdot 10^3$ , рений/сульфат – ион -  $8,0 \cdot 10^3$ . Слабоосновные пористые аниониты зарекомендовали себя лучше гелевых. От гелевых анионитов пористые смолы отличаются развитой удельной поверхностью (20-100  $m^2/g$ ). Суммарный объём пор у них равен 0,3-0,4  $sm^3/g$ . структура пористого анионита зависит от природы и количества порообразователя, в качестве которого используют изооктан или бензин. Такие аниониты обладают повышенными емкост-

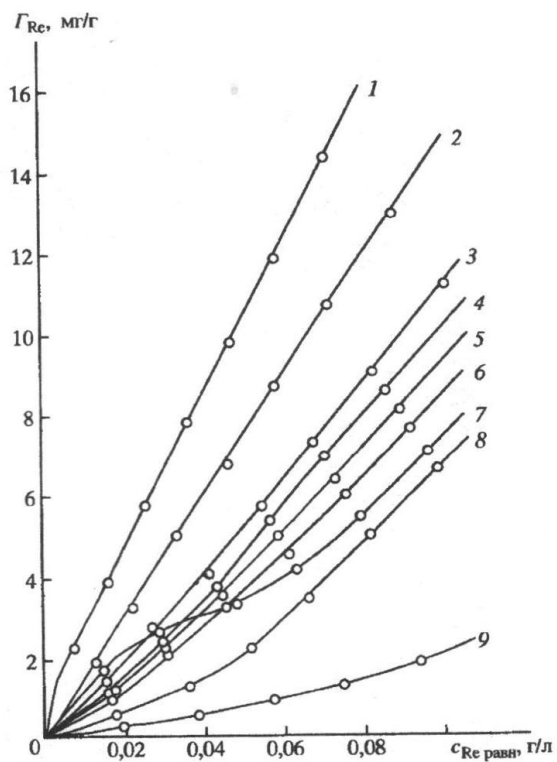
ными параметрами, сравнительно небольшой набухаемостью, низким насыпным весом, химической стойкостью в агрессивных средах.



**Рис.7. Изотермы сорбции рения из растворов серной кислоты при её концентрации**

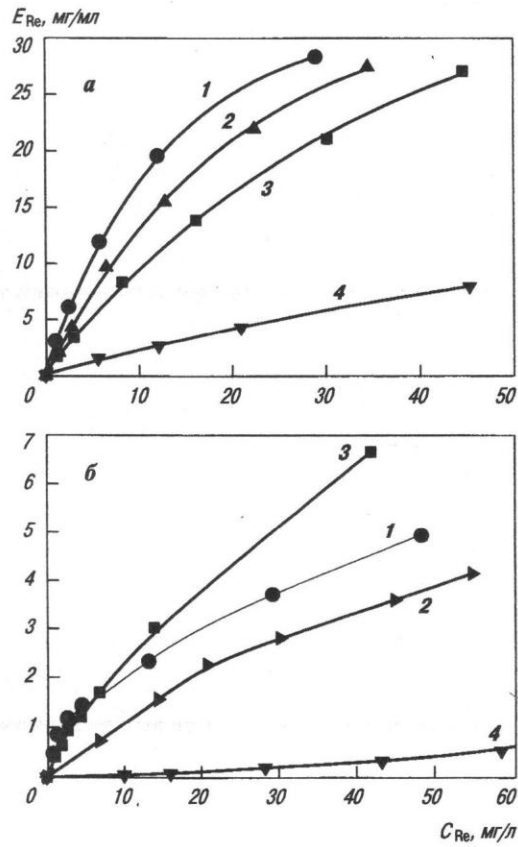
**30 g/l (a) и 100 g/l (б) анионитами:**

**1 – АВ-17; 2 – АН – 82 – 12П; 3 – АН- 82 – 14Г; 4 – ВП – 14 КР; 5 – АМП; 6 – АН – 20; 7 – АН – 109; 8 – АН – 107; 9- АН -80**



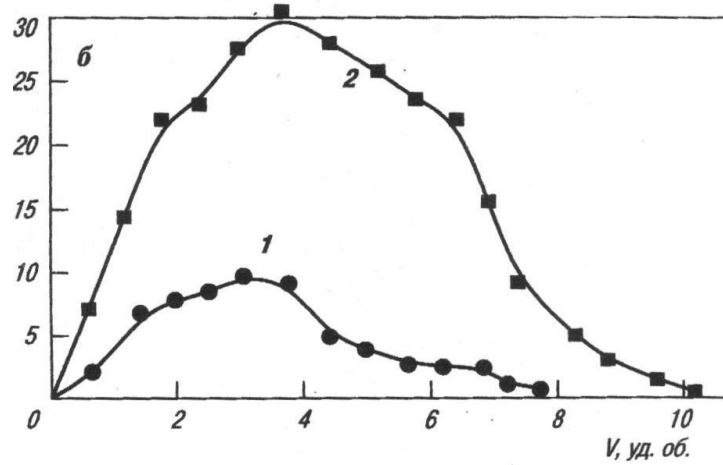
**Рис.8. Изотермы сорбции рения из растворов состава (г/л)  $90 \text{NO}_3^- + 100 \text{SO}_4^{2-} + 100 \text{Mo}$  при  $\text{pH} = 1,0$  анионитами:**

1 – АН-97; 2 – АН – 105 – 12П; 3 – АН- 109; 4 – АН – 82 - 14 Г; 5 – АН-108; 6 – АН -21 – 16Г; 7 – АН – 107; 8 – ВП – 18 КР; 9- ВП -14 КР



**Рис.9. Изотермы сорбции рения из растворов с концентрацией серной кислоты 300 (а) и 600 г/л (б) анионитами:**

1 – SIM 202; 2 – D4633; 3 – А – 170; 4 – МП62



**Рис.10. Выходные кривые десорбции рения из анионитов:**

#### **1.4. Выводы по данным научно-технической информации и постановка задач**

Таким образом, анализ литературных данных указывает на то, что для сорбции рения из растворов используют как сильноосновные, так и слабоосновные аниониты.

Преимущество сильноосновных анионитов, таких как АМП, АМ, ВД-706 и других заключается в том что они обладают относительно высоким насыщением по рению. К недостаткам сильноосновных анионитов относится хорошая сорбция примесей и сложность в десорбции рения. При десорбции рения с сильноосновных анионитов требуется использования концентрированных кислот ( азотной или соляной) а так же повышения температуры десорбции до 40-45° С.

Преимущество слабоосновных анионитов заключается в возможности проведения десорбции рения раствором аммиака, а недостаток- в относительно низком насыщении рением.

Следовательно, задача состоит в том, чтобы найти такой анионит, который наряду с легкостью регенерацией рения аммиаком, обладал бы еще хорошими кинетическими и емкостными характеристиками.

## Глава 2. Анализ существующих методик проведения экспериментальных работ по сорбции рения

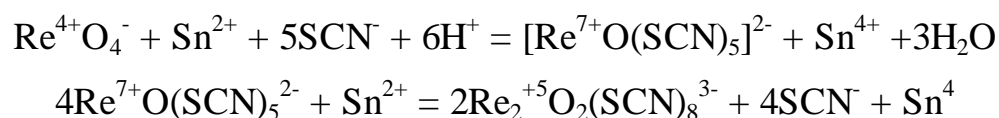
### 2.1. Методика выполнения измерений (МВИ) массовой концентрации рения в технологических растворах

Настоящая методика выполнения измерений распространяется на смолу АМП и устанавливает фотометрический метод измерений массовой доли рения после ионообменного отделения мешающих примесей в диапазоне от 0,05 mg/g до 2,00 mg/g.

Метод измерений массовой доли рения в смолах фотометрический. Основан на измерении оптической плотности восстановленного комплексного соединения роданида рения, окрашенного в желтый цвет.

Выполнение измерений состоит из следующих операций:

- спекание навески пробы смолы со смесью оксида магния и перманганата калия;
- отделение рения от мешающих примесей посредством анионного обмена, основанного на сорбции рения на анионите APC-1A в  $\text{SO}_4^{2-}$ -форме и с десорбцией примесей раствором серной кислоты;
- десорбция рения с анионита раствором хлорной кислоты;
- образование восстановленного комплексного соединения роданида рения, в результате взаимодействия рения с роданид-ионами в сернокислой среде в присутствии избытка восстановителя хлорида олова



Определению рения мешают уран, молибден, ванадий, селен и другие мешающие примеси. Мешающие примеси отделяют при спекании навески пробы смолы со смесью оксида магния и перманганата калия с последующим выщелачиванием спека водой и в процессе пропускания раствора рения через колонку, заполненную анионитом APC-1A в  $\text{SO}_4^{2-}$ -форме.

При каждом измерении выполняют не менее двух параллельных определений.

Продолжительность подготовки колонок к выполнению измерений 22 h.  
Продолжительность выполнения измерений: за 7,2 h можно выдать результаты 5 проб (10 определений).

При выполнении измерений применяют:

Колориметр фотоэлектрический концентрационный типа КФК-2МП, абсолютная погрешность измерения коэффициента пропускания  $\pm 1$  %.

Кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 10 mm и 30 mm.

Весы лабораторные марки ВЛР-200, 2 класса точности по ГОСТ 24104-2001, с наибольшим пределом взвешивания 200 g, с погрешностью взвешивания не более 0,0002 g.

Весы лабораторные, 3 класса точности по ГОСТ 24104-2001, с наибольшим пределом взвешивания 500 g, с погрешностью взвешивания не более 0,01 g.

Наборы Г-2-210, Г-3-1110 по ГОСТ 7328-2001.

Цилиндры 3-10-2, 3-25-2, 3-50-2, 3-100-2 и 1-500-2 по ГОСТ 1770-74.

Мензурки 100 и 1000 по ГОСТ 1770-74.

Колбы 2-25-2, 2-100-2 и 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74.

Бюретка 1-2-2-10-0,05 по ГОСТ 29251-91.

Пипетки 1-2-2, 2-2-5, 2-2-10 и 2-2-20 по ГОСТ 29169-91 (пипетки с одной отметкой).

Пипетки 1-1-2-2, 1-1-2-5 и 1-1-2-10 по ГОСТ 29227-91 (градуированные).

Секундомер механический по ТУ 25-1819.0021-90, с диапазоном измерений до 30 min, с погрешностью  $\pm 0,2$  s.

Термометр жидкостной стеклянный по ГОСТ 28498-90, с диапазоном измерений от 0 °C до 100 °C, с погрешностью  $\pm 1$  °C.

Ареометр АОН 1700-1840 по ГОСТ 18481-81.

Цилиндр-1 -31/215 по ГОСТ 18481-81.

### ***Вспомогательные устройства***

1 Колонки стеклянные с внутренним диаметром 6 mm и длиной 240 mm, изготовленные согласно рисунка А.1 (Приложение А).

2 Ступка агатовая с пестиком.

3 Сита, изготовленные из сетки КВ по ГОСТ 6613-86, с размером отверстий (0,4-0,6) mm.

4 Тигли низкие 4 по ГОСТ 9147-80.

5 Крышки к тиглям 4-1 по ГОСТ 9147-80.

6 Чашка выпарительная 5 по ГОСТ 9147-80.

7 Стаканы В-1-100 ТХС, В-1-200 ТХС, В-1-400 ТХС, В-1-600 ТХС, В-1-1000 ТХС и В-1-2000 ТХС по ГОСТ 25336-82.

8 Колба 1-1000 по ГОСТ 25336-82 (колба Бунзена).

9 Воронка Бюхнера 4 по ГОСТ 9147-80.

10 Воронки В-36-50 ХС и В-75-110 ХС по ГОСТ 25336-82.

11 Капельница 2-50 ХС по ГОСТ 25336-82.

12 Часовые стекла диаметром 40 и 80 mm.

13 Палочки стеклянные длиной 200 и 300 mm.

14 Промывалка.

15 Электропечь, обеспечивающая температуру нагрева от 0 °С до 900 °С;

16 Электроплитка закрытого типа ЭПТ 1-1,0/220 по ГОСТ 14919-83.

17 Эксикатор 2-140 по ГОСТ 25336-82.

18 Склянки и банки для химических реактивов из бесцветного и темного стекла с навинтованным горлом и крышкой вместимостью 100, 250, 500 и 1000 см<sup>3</sup>.

Примечание - Допускается использование других средств измерений и вспомогательных устройств, не уступающих по метрологическим и техническим характеристикам вышеперечисленным.

### ***Реактивы, растворы и материалы***

1 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, плотностью (1,835-1,840) g/cm<sup>3</sup>, растворы с молярной концентрацией 2 mol/dm<sup>3</sup> (2М) и 9 mol/dm<sup>3</sup> (9М), приготовленные по 7.2 и 7.3 соответственно.

2 Кислота соляная (хлороводородная) по ГОСТ 3118-77, плотностью (1,180-1,190) g/cm<sup>3</sup>, разбавленная в соотношении 1:1 и раствор с массовой долей 5 %, приготовленный по 7.4.

3 Кислота хлорная по ТУ 6-09-2878-74, плотностью (1,545-1,550) g/cm<sup>3</sup>, растворы с молярной концентрацией 1 mol/dm<sup>3</sup> (1М) и 9 mol/dm<sup>3</sup> (9М), приготовленные по 7.5 и 7.6 соответственно.

4 Магния окись (магния оксид) по ГОСТ 4526-75.

5 Натрия гидроокись (натрия гидроксид) по ГОСТ 4328-77, растворы с массовой долей 5 %, приготовленный по 7.8.

6 Аммоний роданистый (аммония роданид) по ГОСТ 27067-86, раствор с массовой долей 15 %, приготовленный по 7.9.

7 Аммоний рениевокислый (аммония перренат) по ТУ 6-09-04-133-75.

8 Калий марганцовокислый (калия перманганат) по ГОСТ 20490-75 и раствор с массовой долей 0,1 %, приготовленный по 7.10.

9 Натрий азотистоокислый (натрия нитрит) по ГОСТ 4197-74, раствор с массовой долей 5 %, приготовленный по 7.11.

10 Олово двухлористое, 2-водное (олова (II) хлорид) по ГОСТ 36-78, раствор с массовой долей 2 %, приготовленный по 7.7.

11 Серебро азотнокислое (серебра нитрат) по ГОСТ 1277-75, раствор с массовой долей 1 %, приготовленный по 7.12.

12 Соль динатриевая этилендиамин –N,N,N', N' –тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652-73, раствор с массовой долей 5 %, приготовленный по 7.13.

13 Кальций хлористый (хлорид кальция) по ТУ 6-09-4711-81, прокаленный при температуре (700-800) °С, для заполнения эксикатора.

14 Фенолфталеин по ТУ 6-09-5360-87, раствор с массовой долей 1 %, приготовленный по 7.14.

15 Спирт этиловый (этанол) ректифицированный технический по ГОСТ 18300-87, высшего сорта.

16 Анионит стиролдивинилбензольный мышьякосодержащий АРС- 1А.

17 Мацерированная бумажная масса, приготовленная по 7.15.

18 Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76.

19 Фильтры обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-95, диаметром 12 см.

20 Вата минеральная по ГОСТ 4640-93 (стекловата).

При выполнении измерений массовой концентрации рения в смоле соблюдают следующие требования безопасности:

1 Условия охраны труда и техники безопасности должны соответствовать "Основным правилам безопасной работы в химических лабораториях" .

2 При использовании в качестве реактивов и материалов опасных (токсичных, едких и т. п.) веществ необходимо руководствоваться требованиями безопасности, изложенными в нормативно-технической документации.

3 Лабораторные помещения должны быть оборудованы системой приточно-вытяжной вентиляции в соответствии с ГОСТ 12.4.021 .

4 Общие санитарно-гигиенические требования к температуре, влажности, скорости движения воздуха и содержанию вредных веществ в воздухе помещений должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.005 и ГОСТ 12.1.007 .

5 Все электроустановки и электроаппаратура должны соответствовать требованиям «Правил устройства электроустановок (ПУЭ)», утвержденным Главгосэнергонадзором , ГОСТ 12.2.007.0-75 , ГОСТ 12.1.030-81 , ГОСТ 12.1.019-79 , «Правил технической эксплуатации электроустановок потребителей» (ПТЭ) и «Правил техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей» (ПТБ) и «Правил пожарной безопасности для энергетических предприятий (ППБ)» , утвержденными Узгосэнергонадзором 12.03.2004.

6 Помещения лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009 .

7 Отработанные растворы сливают в специальную канализацию или в другое место, специально отведенное для этих целей.

К выполнению измерений и обработке результатов допускают лаборантов не ниже четвертого разряда согласно "Единого тарифно-квалификационного справочника" .

Измерения проводят в условиях, соответствующих требованиям, установленным эксплуатационной документацией на средства измерений и нормативной документацией по приготовлению растворов реактивов: ГОСТ 4212-76 , ГОСТ 4517-87 и ГОСТ 4919.1-77 .

Для проведения измерений и приготовления растворов применяют реактивы квалификации "**химически чистые**" (х.ч.) или "**чистые для анализа**" (ч.д.а).

Для проведения измерений и приготовления растворов применяют дистиллированную воду по ГОСТ 6709-72.

Выражение «**разбавленная в соотношении 1:1**» первая цифра означает объемную часть концентрированной кислоты (реактива, раствора), вторая – объемную часть воды.

Выражение «**раствор сравнения**» («холостой» опыт) означает, что измерение проводят в отсутствии анализируемого объекта, с использованием тех же реактивов и соблюдением всех условий, как при выполнении измерений.

В зависимости от объема прибавляемого раствора (реактива, воды) следует применять цилиндры вместимостью в соответствии с табл. 1.

При подготовке к выполнению измерений массовой концентрации рения в технологических растворах проводят следующую работу:

Навески перманганата калия массой 10,00 г и оксида магния массой 100,00 г растирают в ступке, помещают в фарфоровую чашку и прокаливают в электропечи при температуре 900 °С в течение 2 h. Затем охлаждают в эксикаторе.

Смесь хранят в склянке из темного стекла с плотно закрытой крышкой.

Таблица 1

#### Допустимая погрешность

Объем прибавляемого раствора (реактива, воды), см <sup>3</sup>	Вместимость цилиндра, см <sup>3</sup>	Цена деления цилиндра, см <sup>3</sup>	Допускаемая погрешность, см <sup>3</sup>
От 1,0 до 10,0 вкл.	10	0,2	0,20
Св 10,0 " 25,0 "	25	0,5	0,50
" 50,0 " 100,0 "	100	1,0	1,00
" 100,0 " 250,0 "	250	2,0	2,00
" 500,0 " 1000,0 "	1000	10,0	10,00

***Приготовление раствора серной кислоты с молярной концентрацией 2 mol/dm<sup>3</sup> (2M)***

В термостойкий стакан вместимостью  $1000 \text{ cm}^3$  наливают  $500 \text{ cm}^3$  воды и осторожно, тонкой струей, при перемешивании стеклянной палочкой, приливают из цилиндра  $112 \text{ cm}^3$  серной кислоты плотностью  $(1,835-1,840) \text{ g/cm}^3$ . Раствор охлаждают до комнатной температуры, доливают до  $1000 \text{ cm}^3$  водой и тщательно перемешивают стеклянной палочкой.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой.

***Приготовление раствора серной кислоты с молярной концентрацией  $9 \text{ mol/dm}^3$  (9M)***

В термостойкий стакан вместимостью  $2000 \text{ cm}^3$  (метка на колбе) наливают  $400 \text{ cm}^3$  воды и осторожно, тонкой струей, при перемешивании стеклянной палочкой приливают из цилиндра  $500 \text{ cm}^3$  серной кислоты плотностью  $(1,835-1,840) \text{ g/cm}^3$ . Раствор охлаждают до комнатной температуры, доводят водой до  $1000 \text{ cm}^3$  и тщательно перемешивают стеклянной палочкой.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой.

***Приготовление раствора соляной кислоты с массовой долей 5 %***

В мензурку вместимостью  $100 \text{ cm}^3$  наливают из цилиндра  $12 \text{ cm}^3$  соляной кислоты плотностью  $(1,180-1,190) \text{ g/cm}^3$ , доводят водой до  $100 \text{ cm}^3$  и тщательно перемешивают стеклянной палочкой.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой.

***Приготовление раствора хлорной кислоты с молярной концентрацией  $1 \text{ mol/dm}^3$  (1M)***

В мензурку вместимостью  $1000 \text{ cm}^3$  наливают  $500 \text{ cm}^3$  воды, приливают из цилиндра  $107 \text{ cm}^3$  хлорной кислоты плотностью  $(1,545-1,550) \text{ g/cm}^3$ , доводят водой до  $1000 \text{ cm}^3$  и тщательно перемешивают стеклянной палочкой.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой, в отсутствии контакта с органическими и горючими веществами.

***Приготовление раствора хлорной кислоты с молярной концентрацией  $9 \text{ mol/dm}^3$  (9M)***

В мензурку вместимостью  $1000 \text{ cm}^3$  наливают из цилиндра  $40 \text{ cm}^3$  воды,  $960 \text{ cm}^3$  хлорной кислоты плотностью  $(1,545-1,550) \text{ g/cm}^3$  и тщательно перемешивают стеклянной палочкой.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой, в отсутствии контакта с органическими и горючими веществами.

***Приготовление раствора хлорида олова (II) с массовой долей 2 %***

Навеску хлорида олова (II) массой  $1,00 \text{ g}$  помещают в стакан вместимостью  $100 \text{ cm}^3$ , смачивают  $1 \text{ cm}^3$  воды, добавляют из цилиндра  $15 \text{ cm}^3$  раствора серной кислоты с молярной концентрацией  $9 \text{ mol/dm}^3$  (9M) и нагревают на электроплитке до кипения. Охлаждают раствор до комнатной температуры, доливают водой до  $50 \text{ cm}^3$  (метка на стакане) и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в темном месте не более 10 дней.

***Приготовление растворов гидроксида натрия с массовой долей 5 %***

Навеску гидроксида натрия массой  $5,00 \text{ g}$ , растворяют в  $95 \text{ cm}^3$  свежeproкипяченной и охлажденной воды.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде с навинчивающейся крышкой или плотно прилегающей резиновой пробкой.

***Приготовление раствора роданида аммония с массовой долей 15 %***

Навеску роданида аммония массой  $15,00 \text{ g}$  растворяют в  $85 \text{ cm}^3$  воды.

Раствор хранят в склянке из темного стекла с плотно прилегающей пробкой.

***Приготовление раствора перманганата калия с массовой долей 0,1%***

Навеску перманганата калия массой  $0,10 \text{ g}$  растворяют в  $100 \text{ cm}^3$  воды.

Раствор хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой.

***Приготовление раствора нитрита натрия с массовой долей 5 %***

Навеску нитрита натрия массой  $5,00 \text{ g}$  растворяют в  $95 \text{ cm}^3$  воды.

Раствор переливают в темную склянку с притертой пробкой и применяют свежеприготовленным.

***Приготовление раствора нитрата серебра с массовой долей 1 %***

Навеску нитрата серебра массой 1,00 g растворяют в 99 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды.

Раствор хранят в склянке из темного стекла с плотно прилегающей пробкой.

#### ***Приготовление раствора трилона Б с массовой долей 5 %***

Навеску трилона Б массой 5,00 g растворяют в 95 см<sup>3</sup> воды. При необходимости раствор фильтруют.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде с плотно прилегающей пробкой.

#### ***Приготовление раствора индикатора фенолфталеина с массовой долей 1 %***

Навеску индикатора фенолфталеина массой 1,000 g растворяют в 80 см<sup>3</sup> этанола и доводят объем раствора водой до 100 см<sup>3</sup>.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой.

#### ***Приготовление мацерированной бумажной массы***

Обеззоленные фильтры «белая лента» помещают в стакан вместимостью 600 см<sup>3</sup>, заливают раствором соляной кислоты, разбавленной 1:1, и оставляют на (2÷3) h, с периодическим перемешиванием раствора стеклянной палочкой до тех пор, пока вся бумага не превратится в однородную волокнистую массу. Массу разбавляют водой, фильтруют с помощью вакуумного (или водоструйного) насоса через воронку Бюхнера с фильтром «белая» лента и отмывают водой до отрицательной качественной реакции на хлор-ион.

Примечание - Для этого собирают 2-3 капли промывной воды на часовое стекло и добавляют несколько капель раствора нитрата серебра с массовой долей 1 %. В случае помутнения раствора промывание водой продолжают.

Бумажную массу переносят в чистый стакан, разбавляют водой так, чтобы получилась однородная кашицеобразная белая масса и хранят в закрытом виде.

Перед применением «кашицу» перемешивают и отбирают необходимое количество.

#### ***Подготовка анионита к работе***

1 Анионит АРС-1А измельчают в агатовой ступке, просеивают через сито с размером отверстий (0,4-0,6) mm, помещают в стакан вместимостью 200 см<sup>3</sup>, заливают водой и отмывают анионит от мелких частиц с поверхности осадка декантацией воды до отсутствия мути в слое воды над анионитом. Заливают водой, накрывают часовым стеклом и оставляют на 24 h для набухания анионита.

2 Колонка, изготовленная в соответствии с рисунком А1 (Приложение А), представляет собой стеклянную цилиндрическую трубку, снабженную краном и имеющую расширение в верхней части трубки (резервуар), вместимостью около 50 см<sup>3</sup>. В нижнюю часть колонки помещают тампон «минеральной ваты» (стекловаты), наливают воду объемом (10÷20) см<sup>3</sup> и переводят в нее из цилиндра (4,0÷4,5) см<sup>3</sup> анионита подготовленного по 1, таким образом, чтобы в его слое не было пузырьков воздуха и проводят кислотно-основную обработку для удаления органических и минеральных примесей. Для этого анионит сначала обрабатывают (20÷25) см<sup>3</sup> раствора хлороводородной кислоты с массовой долей 5 %, отмывают от кислоты водой объемом (20÷25) см<sup>3</sup>, затем обрабатывают (20÷25) см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия с массовой долей 5 %, отмывают от щелочи водой до отсутствия розовой окраски промывных вод по фенолфталеину, затем до отрицательной качественной реакции на хлор-ион. Периодически обмывают струей воды из промывалки наружную и внутреннюю поверхность нижнего сливного носика колонки. Через 1 h повторно проверяют щелочность промывной воды по фенолфталеину. В случае появления розовой окраски отмывку анионита водой продолжают.

Примечание - Все растворы через анионит пропускаются с удельной нагрузкой не более 2 см<sup>3</sup>/ см<sup>3</sup>·h (2 см<sup>3</sup> раствора через 1 см<sup>3</sup> анионита за час), повторную промывку от щелочности можно проводить с удельной нагрузкой не более 5 см<sup>3</sup>/ см<sup>3</sup>·h.

3 Перед каждым определением анионит переводят в SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - форму, пропуская (15-20) см<sup>3</sup> раствора серной кислоты с молярной концентрацией 2 mol/dm<sup>3</sup> и затем (20-25) см<sup>3</sup> воды.

4 После каждого определения колонку промывают водой до нейтральной реакции промывных вод по универсальной индикаторной бумаге (рН=7). После чего колонку заливают водой так, чтобы анионит находился под слоем воды и накрывают часовым стеклом.

### ***Приготовление градуировочных растворов***

*1 Приготовление основного градуировочного раствора рения с массовой концентрацией 0,1 мг/см<sup>3</sup> (раствор А)*

Навеску перрената аммония массой 0,1441 г растворяют в 200 см<sup>3</sup> воды в мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и тщательно перемешивают.

Раствор хранят не более трех месяцев.

*2 Приготовление разбавленного градуировочного раствора рения с массовой концентрацией 0,02 мг/см<sup>3</sup> (раствор Б)*

Пипеткой с одной отметкой отбирают 20 см<sup>3</sup> раствора А, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и тщательно перемешивают.

Раствор применяют свежеприготовленным в течение 8 ч.

*3 Приготовление разбавленного градуировочного раствора рения с массовой концентрацией 0,005 мг/см<sup>3</sup> (раствор В)*

Пипеткой с одной отметкой отбирают 5 см<sup>3</sup> раствора А, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> доливают до метки водой и тщательно перемешивают.

Раствор применяют свежеприготовленным в течение 8 ч.

### ***Построение градуировочного графика***

*1 Для диапазона рения от 0,02 до 0,14 мг (1 серия)*

В мерные колбы вместимостью 25 см<sup>3</sup> помещают из бюретки 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 и 7,0 см<sup>3</sup> градуировочного раствора Б, что соответствует 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; и 0,14 мг рения, доливают водой до объема 10 см<sup>3</sup> (метка на мерной колбе), приливают из пипетки с делениями по 5,6 см<sup>3</sup> хлорной кислоты с молярной концентрацией 9 mol/dm<sup>3</sup>, цилиндром по 3 см<sup>3</sup> раствора рода-

нида аммония, по  $2 \text{ см}^3$  раствора хлорида олова, перемешивая после добавления каждого реактива, доливают до метки водой и тщательно перемешивают. Одновременно готовят раствор сравнения.

Через 30 min измеряют оптическую плотность растворов относительно раствора сравнения при длине волны 440 nm, в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 10mm.

*2 Для диапазона рения от 0,005 до 0,05 mg (2 серия)*

В мерные колбы вместимостью  $25 \text{ см}^3$  приливают из бюретки 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и  $10,0 \text{ см}^3$  градуировочного раствора В, что соответствует 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040 и 0,050 mg рения, начиная со слов «доливают водой до объема  $10 \text{ см}^3$  ...», с использованием кювет с толщиной поглощающего свет слоя 30 mm.

3 Приготовление растворов для построения градуировочного графика и измерение их оптических плотностей, для каждой серии, выполняют три раза с интервалом не менее 4 h. Для построения каждой точки вычисляют среднее арифметическое значение оптических плотностей трех параллельных измерений и строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс массу рения в миллиграммах, а на оси ординат - соответствующие им значения оптических плотностей.

Значения оптических плотностей между параллельными измерениями считают годными, если расхождение между их крайними значениями не превышает 0,01.

4 Проверку градуировочного графика проводят один раз в квартал. Внеочередную проверку графика проводят в случае замены реактивов или прибора, а так же после выхода прибора из ремонта.

При выполнении измерений массовой доли рения в смоле выполняют следующие операции:

1 В зависимости от массовой доли рения взвешивают навеску пробы в соответствии с таблицей 2.

## Размер кюветы

Массовая доля рения, mg/g	Навеска пробы, g	Объем мерной колбы для раз- бавления раство- ра после десорб- ции, см <sup>3</sup>	Объем аликвоты десорбата, взя- тый для измере- ния, см <sup>3</sup>	Кювета, mm
от 0,05 до 0,099 вкл	1,0000	25	10,0	30
св 0,10 " 0,19 "	1,0000	25	5,0	30
" 0,20 " 0,49 "	1,0000	25	2,0	30
" 0,50 " 0,99 "	0,5000	25	5,0	10
" 1,00 " 1,99 "	0,5000	25	2,0	10

2 Навеску пробы помещают в тигель, добавляют 3,00 g смеси для спекания, перемешивают стеклянной палочкой и сверху досыпают еще 3,00 g смеси для спекания. Тигель накрывают крышкой, ставят в холодную электропечь и при открытой дверце постепенно поднимают температуру до 640 °С. Для этого сначала устанавливают температуру 200 °С, через 1 h – 400 °С, еще через 1 h – 600 °С, затем устанавливают температуру 640 °С. Закрывают дверцу электропечи и продолжают прокалывать при температуре 640 °С в течение 2 h.

Примечание – Сначала в течение 1 h тигель накрыт крышкой, затем крышку снимают и прокалывают еще 1 h .

Тигель охлаждают, затем спек из тигля переносят в стакан вместимостью 200 см<sup>3</sup>, добавляют воды объемом (60÷70) см<sup>3</sup>, перемешивают и накрывают часовым стеклом. Раствор с осадком кипятят на электроплитке, покрытой асбестом, в течение 5-7 min, следя за тем, чтобы раствор был слабо розового цвета. При исчезновении окраски добавляют несколько капель раствора перманганата

калия с массовой долей 0,1 % и снова кипятят. Раствор охлаждают и фильтруют через фильтр «белая» лента с добавлением мацерированной бумажной массы в стакан вместимостью 200 см<sup>3</sup>. Осадок промывают 5-6 раз холодной водой, с предварительно добавленным раствором перманганата калия до розовой окраски. Объем раствора с промывными водами должен быть не более (100÷150) см<sup>3</sup>. **Осадок отбрасывают.** Фильтрат упаривают до объема (60÷70) см<sup>3</sup>, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, цилиндром добавляют 22 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты с молярной концентрацией 9 mol/dm<sup>3</sup>, доливают до метки водой и тщательно перемешивают.

**3** Весь раствор из мерной колбы пропускают через колонку, обмывая 2-3 раза мерную колбу раствором серной кислоты с молярной концентрацией 2 mol/dm<sup>3</sup>, пропуская смывы через ту же колонку, затем пропускают 80 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты с молярной концентрацией 2 mol/dm<sup>3</sup>, после чего промывают водой объемом 50 см<sup>3</sup>. **Элюат отбрасывают.**

**4** Далее производят десорбцию рения с анионита. Для этого через колонку пропускают 25 см<sup>3</sup> раствора хлорной кислоты с молярной концентрацией 1 mol/dm<sup>3</sup>. Десорбат собирают в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup> (до метки), при необходимости, доводят до метки этим же раствором хлорной кислоты и перемешивают.

Примечание - Все растворы пропускают через колонку со скоростью (1÷2) см<sup>3</sup>/min ((5÷6) секунд между каплями).

**5** Отбирают пипеткой объем десорбата в соответствии с таблицей 2, помещают в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, доливают водой до объема 10 см<sup>3</sup>, приливают пипеткой с делениями раствор хлорной кислоты с молярной концентрацией 9 mol/dm<sup>3</sup> в соответствии с таблицей 3 и далее поступают в соответствии с 7.18.1, начиная со слов «приливают цилиндром по 3 см<sup>3</sup> раствора роданида аммония...».

## Соотношение объемов

Объем десорбата, взятый для измерения, см <sup>3</sup>	2,0	5,0	10,0	15,0
Объем раствора хлорной кислоты с мольной концентрацией 9 mol/dm <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	5,3	5,0	4,4	4,0

6 Одновременно с анализируемыми пробами проводят «холостой» опыт.

7 Через 30 min измеряют оптическую плотность растворов относительно «холостого» опыта. По градуировочному графику находят массу рения в миллиграммах.

Массовую долю рения (X) в mg/g или (X<sub>1</sub>) в μg/g вычисляют по формулам

$$X = \frac{m_1 \cdot V}{m \cdot V_1} \quad (1)$$

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot V \cdot 1000}{m \cdot V_1} \quad (2)$$

где  $m_1$  - масса рения, найденная по градуировочному графику, mg;

$V$  - объем мерной колбы для разбавления раствора после десорбции, см<sup>3</sup>;

$m$  - масса навески пробы, g;

$V_1$  - объем десорбата, взятый для измерения, см<sup>3</sup>;

1000 - перевод mg в μg.

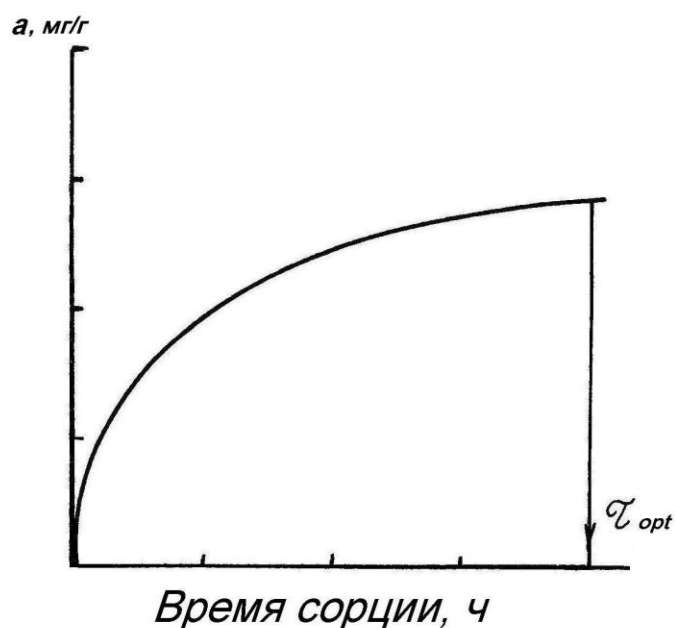
## 2.2. Методика исследований по сорбции рения

### 2.2.1 Исследование кинетики ионного обмена в статических условиях

Исследование кинетики ионного обмена в статических условиях проводят в стаканах, а перемешивание осуществляют магнитной или механической мешалкой.

Вначале проводят операцию перевода ионита в нужную ионную форму. Для перевода анионита в  $\text{SO}_4^{2-}$ -форму используют 5%-ный раствор серной кислоты, для перевода анионита в  $\text{OH}^-$ -форму используют 5%-ный раствор  $\text{NaOH}$ , для перевода катионита в  $\text{NH}_4^+$ -форму применяют 5%-ный раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Навеску ионита (например, 1,00 г) помещают в химический стакан ёмкостью 200 ml, наливают 100 ml необходимого раствора и перемешивают в течение 2-3-х часов. По окончании перемешивания содержимое стакана переносят на фильтр, следя за тем, чтобы зёрна ионита не оставались в стакане. Оставшийся после фильтрации на фильтре ионит промывают 20-30 ml дистиллированной воды и используют для снятия кинетики сорбции. Например, при исследовании кинетики сорбции рения анионит предварительно переводят в  $\text{SO}_4^-$ -форму.

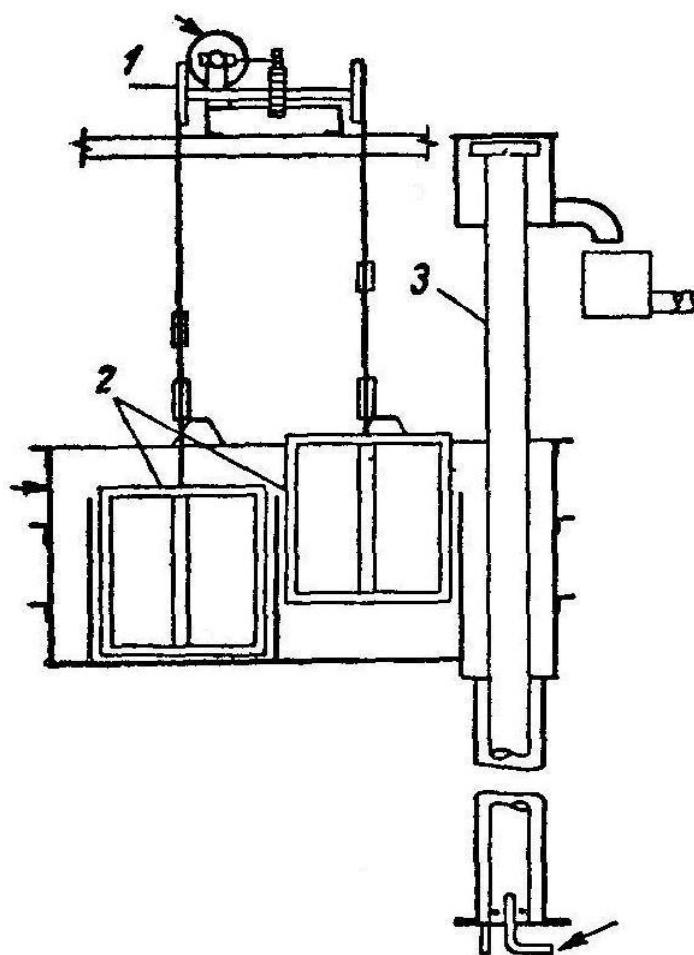
Готовят модельный раствор, содержащий извлекаемый при дальнейшей сорбции металл. Важно, чтобы концентрация металла была взята с избытком, что позволит считать его исходную концентрацию постоянной. Концентрацию остальных макрокомпоненты раствора готовят, исходя из поставленной задачи. В стаканы помещают по 1 г смолы в  $\text{SO}_4^{2-}$ -форме и включают перемешивание. Время перемешивания смолы с раствором для первого стакана устанавливают равным 0,5 h, для второго – 1,0 h, для третьего – 2 h и т. д. до 24 h. По окончании заданного времени перемешивания раствора со смолой содержимое стакана переносят на фильтр, следя за тем, чтобы зёрна ионита не оставались в стакане. Оставшийся после фильтрации на фильтре ионит промывают 20-30 ml дистиллированной водой, сушат на воздухе до постоянного веса и анализируют на содержание рения. Таким образом, определяют насыщение смолы по рению,  $a$  (mg/g), за определённое время,  $\tau_i$ . Строят зависимость  $a$ , (mg/g) =  $f(\tau_{opt})$ . В качестве примера на рис.3 приведена кинетика сорбции рения из модельных кислотных растворов анионитом КЭП-200. Определяют оптимальное время сорбции (для приведённого примера оптимальное время сорбции составило 8 часов).



**Рис. 11. Зависимость насыщения ионита от продолжительности контакта его с раствором (кинетическая кривая сорбции)**

Для снятия кинетики сорбции рения из производственных растворов в статических условиях поступают аналогичным образом. Необходимо помнить, что для получения корректных данных, следует по возможности поддерживать концентрацию рения постоянной. Для обеспечения этого условия подбирают необходимый объём производственных растворов.

*Исследование кинетики ионного обмена в динамических условиях* проводят с использованием сетчатых элементов (корзинок), в которые помещают образцы ионита. Корзинки изготавливают из кислотостойкой стальной сетки, пропускающей пульпу, но не пропускающей смолу. Корзинки со смолой погружают в аппараты с пульпой и возвратно-поступательным движением вверх и вниз обеспечивают разрыхление смолы и контактирование её с пульпой. Вид ячейки из двух корзинок для сорбции из пульп представлен на рис. 12.

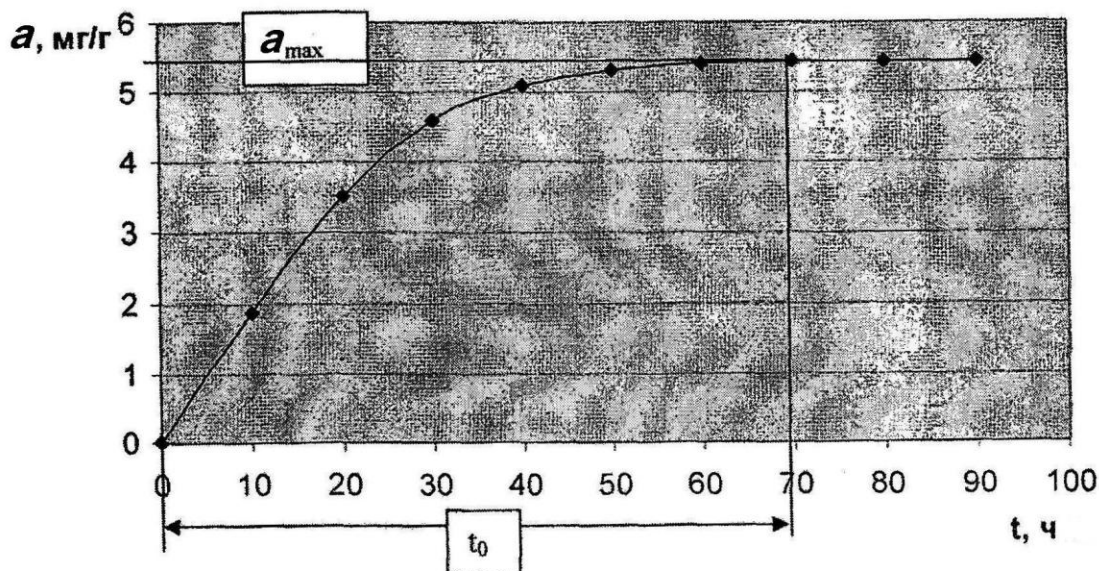


**Рис.12. Ячейка из двух корзинок для сорбции из пульпы:**

*1 – механизм для подъёма и опускания корзинок;*

*2 – корзины с ионитом; 3 – аэролифт*

Например, при изучении кинетики сорбции рения из сернокислотных производственных растворов в динамическом режиме, корзины со смолой в  $\text{SO}_4^-$ -форме устанавливают в пульпу последнего аппарата выщелачивания. Обычно берётся 5-6 корзинок с образцами одной и той же смолы. Через определённые промежутки корзины с насыщенной смолой извлекаются из пульпы и промываются водой. Образцы анионита сушат до постоянного веса и анализируют на содержание в них рения, а при необходимости – и на содержание элементов-примесей. Рекомендуемое время контакта анионита с пульпой, h: 24, 36, 48, 60, 72 и 84. По результатам анализов строится кинетическая кривая в координатах:  $a \text{ (mg/g)} = f(t, h)$ . Вид такой кинетической кривой представлен на рис. 13.



**Рис. 13. Характерная кинетическая кривая для сорбции рения из производственных растворов**

Коэффициент концентрирования рения определяется по формуле:

$$K = a_{\max} / c_{\text{исх}}, \quad (1)$$

где  $a_{\max}$  – полученное в результате опыта максимальное значение ёмкости сорбента по рению,  $\text{g/m}^3$  (напомним, что 1 г анионита КЭП-200 соответствует по объёму примерно 3 мл смолы);

$c_{\text{исх}}$  – концентрация рения в исходном растворе,  $\text{g/m}^3$ .

Кинетический коэффициент сорбции определяется по формуле:

$$f = \tau_o / K, \quad (2)$$

где  $f$  – кинетический коэффициент сорбции, h (время, в течение которого концентрация рения в растворе, движущемся через слой смолы сокращается в  $e=2,71$  раз);

$\tau_o$  – оптимальное время, в течение которого достигается максимальная ёмкость сорбента, h (см. рис.5).

По полученным результатам определяется время контакта сорбента с раствором (пульпой) при их противотоке

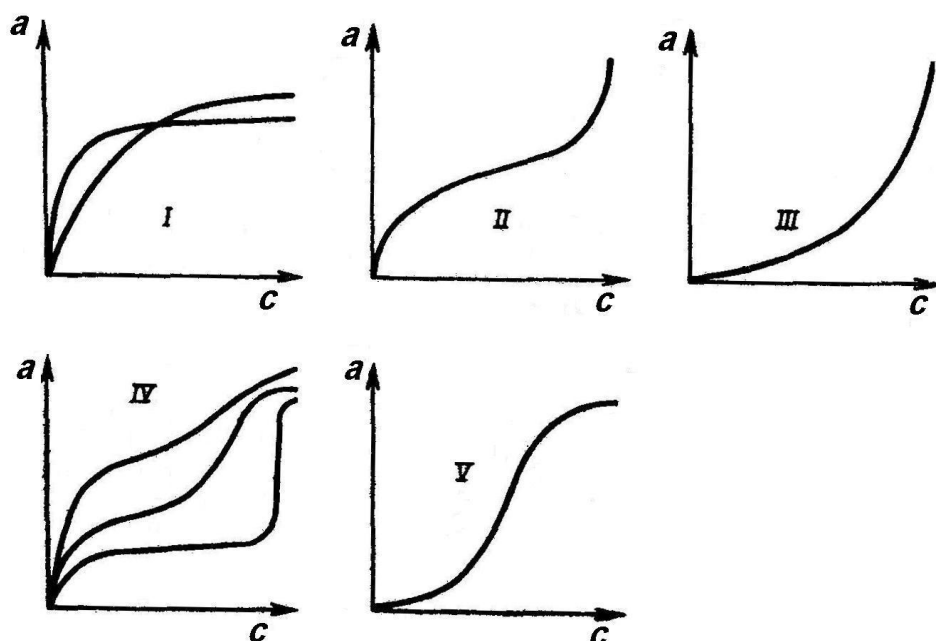
$$\Delta\tau_c = \tau_o \ln c_{\text{исх}} / c_{\text{сбр}}, \quad (3)$$

где  $c_{\text{сбр}}$  – заданная сбросная концентрация рения в растворе (обычно  $c_{\text{сбр}}=0,02$   $\text{g/m}^3$ ).

### 2.2.2 Изотерма сорбции

Основные сведения о сорбционных свойствах ионообменных смол и характере сорбции на них извлекаемых веществ могут быть получены из изотерм сорбции. Изотерма сорбции характеризует зависимость сорбционной ёмкости смолы  $a$  ( $\text{mg/g}$ ) от равновесной концентрации извлекаемого вещества в растворе,  $c$  ( $\text{mg/l}$ ) при постоянной температуре. Основные типы изотерм сорбции представлены на рис. 14.

Для снятия изотерм сорбции из модельных растворов поступают следующим образом. Готовят ряд растворов с различными концентрациями извлекаемого вещества (металла). С использованием раствора, содержащего наибольшую исходную концентрацию металла, определяют оптимальное время сорбции в статических условиях. При установленном оптимальном времени проводят в статических условиях сорбцию металла из каждого приготовленного раствора. Вес навески смолы для каждого опыта должен быть постоянным. По окончании перемешивания раствора со смолой содержимое стакана переносят на фильтр, следя за тем, чтобы зёрна ионита не оставались в стакане.

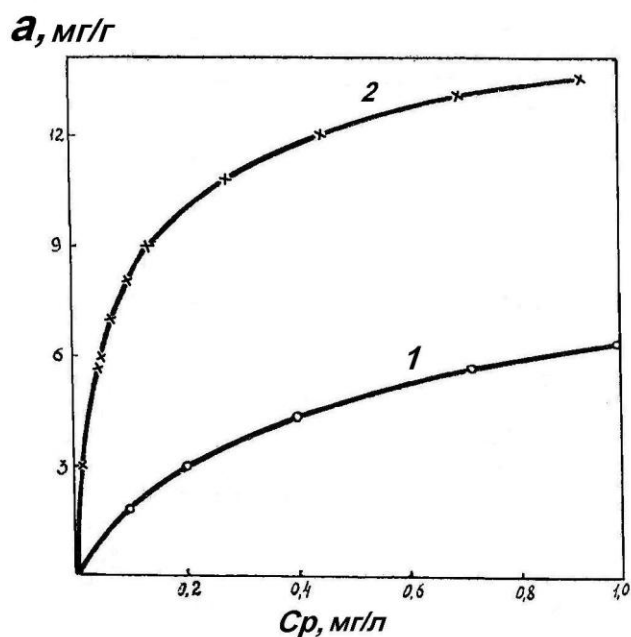


### **Рис.14. Типы изотерм сорбции**

Оставшийся после фильтрации на фильтре ионит промывают 20-30 ml дистиллированной воды, сушат на воздухе до постоянного веса и анализируют на содержание извлекаемого металла. Определяют также концентрацию металла в растворе после сорбции. Таким образом, определяют насыщение смолы по рению  $a$  (mg/g) для каждой равновесной (остаточной) концентрации металла в растворе  $C_p$  (g/l) при постоянной температуре.

Для снятия изотермы можно использовать один и тот же приготовленный раствор (с постоянным составом и концентрацией извлекаемых веществ), но сорбцию в этом случае проводят, используя различные навески смолы. Этот приём используют обычно при снятии изотермы сорбции из производственных растворов. В качестве примера на рис. 15 приведены изотермы сорбции рения на анионитах АМ и АМ-2Б.

Изотермы сорбции используют для определения числа ступеней сорбции. Расчёт числа ступеней сорбции проводят следующим образом (рис. 16). Снимают изотерму сорбции для реального раствора, из которого предполагается осуществлять извлечение металла, (кривая ОА).



**Рис.15. Изотермы сорбции рения на анионитах АМ (2) и АМ-2Б (1):**

$C_p$  – равновесная концентрация рения в растворе,  $mg/l$ ;

$a$  – содержание рения в смоле,  $mg/g$

Строят рабочую линию (прямая CD). Точка C на рабочей линии соответствует по оси абсцисс заданной концентрации металла в маточниках сорбции, а по оси ординат – остаточному содержанию металла в смоле, поступающей с регенерации на сорбцию. Точка D на рабочей линии соответствует по оси абсцисс исходной концентрации металла в растворе, поступающем на сорбцию, а по оси ординат – заданному насыщению смолы в результате сорбции. Из точки D опускают перпендикуляр на ось ординат до пересечения с изотермой, из точки пересечения опускают перпендикуляр на ось абсцисс до пересечения с рабочей линией и т.д. до точки E (на рис.16 последовательность указана стрелками).

*Определение констант в уравнении сорбции.*

В практике инженерных исследований и расчётов часто используют простое эмпирическое уравнение сорбции Фрейндлиха, описывающее тип изотерм:

$$a = K \cdot c^n, \quad (4)$$

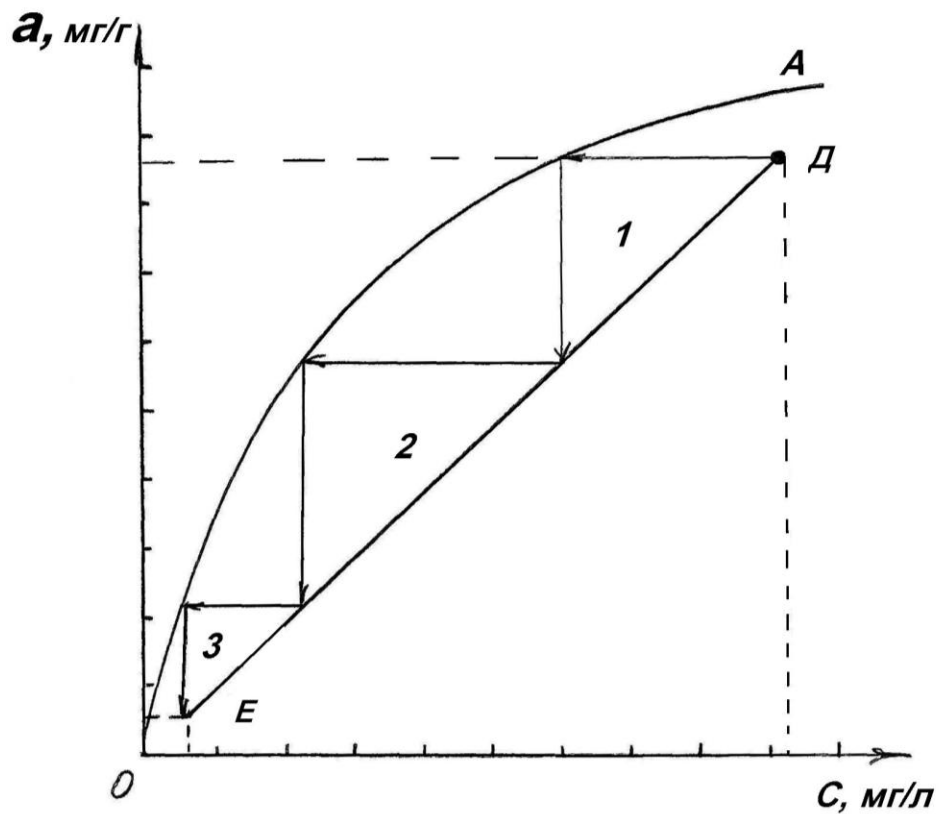
где  $K$  и  $n$  – константы.

Определение констант уравнения сорбции Фрейндлиха даёт возможность характеризовать количественно процесс сорбции, а также сравнивать сорбционную активность различных ионообменных смол по отношению к отдельным извлекаемым веществам. Для нахождения констант  $K$  и  $n$  логарифмируют уравнение Фрейндлиха:

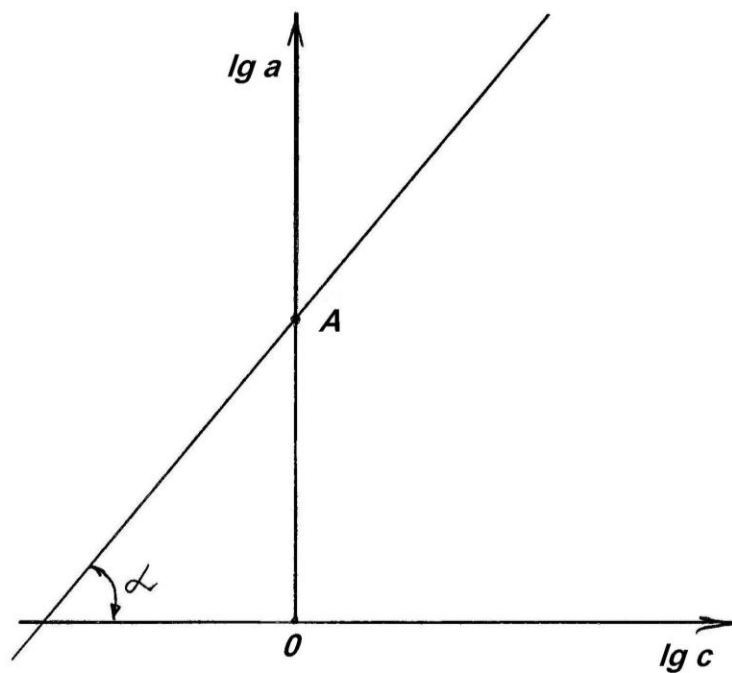
$$\lg a = \lg K + n \cdot \lg c \quad (5)$$

Зная значения  $a$  и  $c$  из изотермы сорбции, рассчитывают значения их логарифмов. Строят график в координатах  $\lg a = f(\lg c)$ . Получают прямую, подобную изображённой на рис.17.

Отрезок OA, отсекаемый прямой по ординате, даёт значение  $\lg K$ , а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс,  $\operatorname{tg} \alpha$  – величину  $n$ . Отсюда находят значение констант  $K$  и  $n$



**Рис.16. Определение числа ступеней сорбции графическим методом:**  
 $OA$  – изотерма сорбции;  $DE$  – рабочая линия; 1,2,3 – ступени сорбции



**Рис.17. График для определения констант в уравнении Фрейндлиха**

### **2.2.3. Методика исследования сорбции и десорбции в динамических условиях**

Для определения полной и динамической обменной ёмкости ионитов в лабораторных условиях проводят исследования сорбции в динамических условиях, используя разнообразные ионообменные колонки. На рис. 18 приведены лабораторные ионообменные колонки, часто встречающиеся в лабораторной практике. При работе с небольшими объёмами смол и растворов можно использовать колонки для хроматографии (рис. 19).

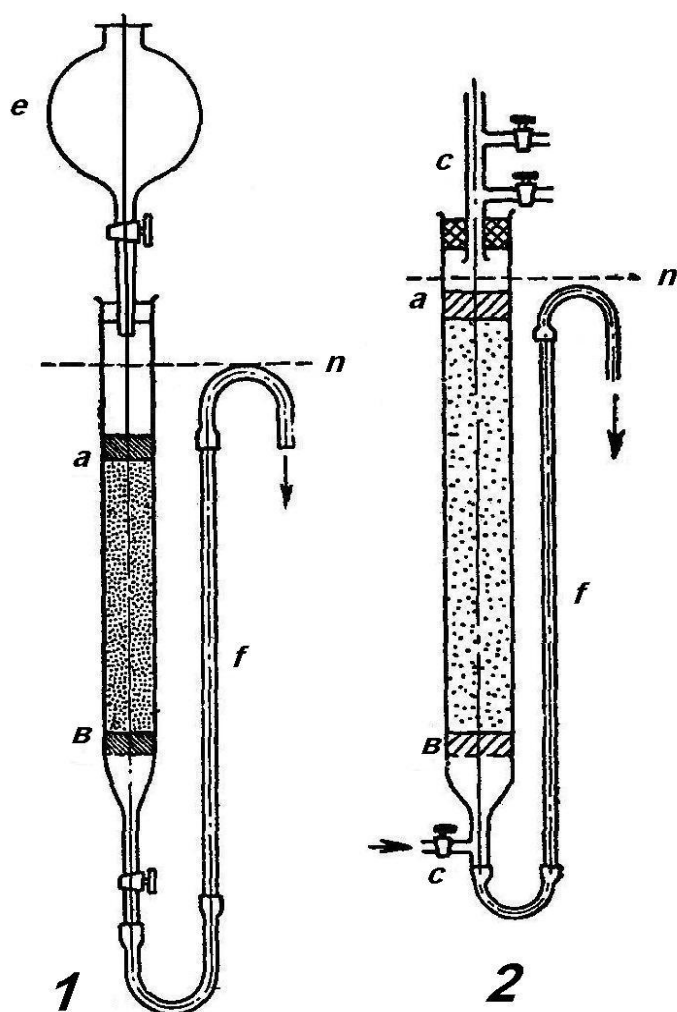
Колонки наполняют набухшей смолой обычно до уровня, не превышающего  $2/3$  её высоты. Следует избегать заполнения колонки сухой смолой, так как при последующем набухании ионит уплотняется, создавая большое гидродинамическое сопротивление, тормозящее фильтрацию раствора. Возможны также случаи растрескивания колонок.

Для снятия выходной кривой сорбции задаются скоростью пропускания раствора через смолу. Скорость пропускания выражают в объёмах пропущенного раствора через объём ионита в колонке в час, об/об·ч или  $h^{-1}$ .

С заданной скоростью начинают пропускать раствор через колонку со смолой, отбирая на выходе из колонки объёмы раствора, соответствующие объёму смолы в растворе. Например, последовательно отбирают пробы объёмом 1 объём на 1 объём смолы в колонке, обозначая это так: 1-ый об/об, 2-ой об/об, 3-й об/об и т.д. В каждой отобранной пробе (объёме) раствора определяют концентрацию сорбируемого элемента (вещества).

Полученные данные оформляют графически, откладывая по оси ординат концентрацию элемента в растворе на выходе из колонки ( $C$ ), по оси абсцисс – объём пропущенного раствора ( $V_p$ ) на объём смолы в колонке ( $V_c$ ):  $C = f(V_p/V_c)$ .

Для снятия выходной кривой десорбции (регенерации, элюирования) поступают аналогичным образом, с той лишь разницей, что в колонку помещают набухшую насыщенную смолу после сорбции, через которую пропускают



**Рис.18. Ионообменные колонны лабораторного типа:**

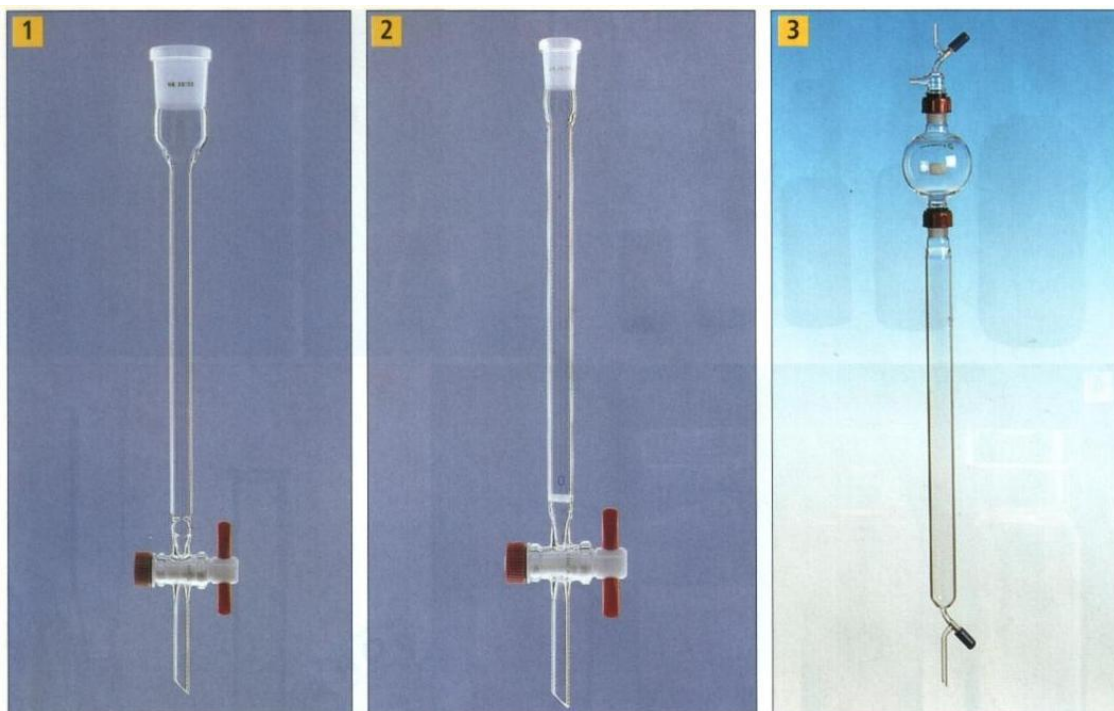
*1 – с питанием из воронки; 2 – с питанием от различных сосудов.*

*e – воронка; n – гидростатический контрольный уровень;*

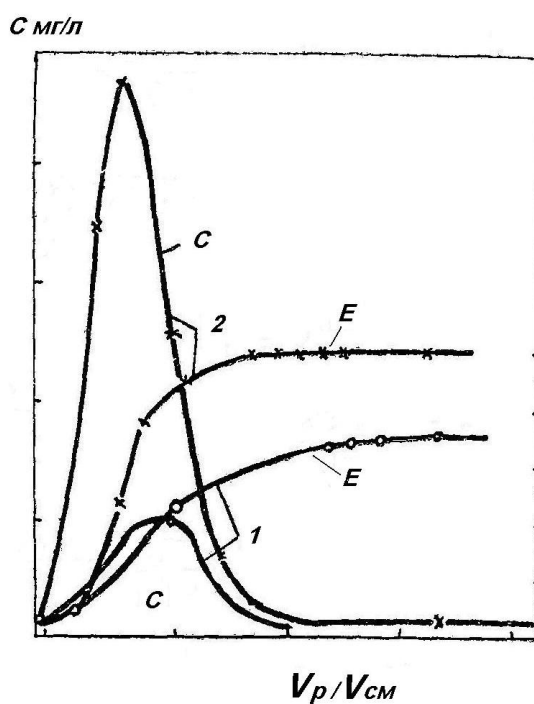
*a, в – фильтрующие перегородки; c – распределительные краны от сосудов;*

*f – трубки для слива маточников*

десорбирующий раствор. В качестве примера на рис.20 приведены выходные кривые десорбции рения с анионитов АМ и АМ-2Б.



*Рис.19. Колонки для хроматографии*



*Рис.20. Кривые регенерации анионитов АМ (1) и АМ-2Б (2):*

$V_p$  – десорбирующего объём раствора;  $V_{cm}$  – объём смолы;  $C$  – концентрация рения в растворе, мг/л;  $E$  – извлечение со смолы в раствор, %

## 2.3. Проведение лабораторных исследований.

### 2.3.1. Отбор и анализ производственных растворов для

Для проведения исследований были отобраны производственные продуктивные растворы с участков ПВ, технологических переделов участков переработки продуктивных растворов (УППР). Растворы были проанализированы на рений, металл (уран), железо, основные депрессирующие примеси – нитрат-ионы, сульфат-ионы, хлорид-ионы и другие примеси. Анализ проводили по методикам, принятым в ЦНИЛ НГМК, концентрацию рения определяли по методике, изложенной выше. Измерение pH и ОВП проводили на лабораторном иономере марки S-300 использованием стеклянного электрода ЭВЛМ- 74. Результаты анализа растворов представлены в табл.4

Таблица 4

#### Состав ренийсодержащих растворов

Раствор	Концентрация, mg/l							
	Re	Me	Fe	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Cl	pH	ОВП, мВ
Маточник осаднения металла (УППР)	3,2	1,2	7,8	50000	68500	20,5	6,5	328
Продуктивный раствор ПВ	0,4	22,4	980,5	420	27200	250,5	1,3	440

Как видно из результатов табл.4, отобранные для исследования растворы отличаются прежде всего концентрацией рения – в маточниках осаднения концентрация рения на порядок выше, чем в продуктивных растворах ПВ.

Концентрация депрессирующих примесей, особенно нитрат ионов, в маточниках осаждения так же значительно выше, чем в продуктивных растворах.

### 2.3.2. Выбор анионита

На первой стадии исследования был проведен выбор оптимального анионита. В исследованиях использовали слабоосновные аниониты КЭП-200, АН-21 и АН-105. Исследования проводили в статическом режиме при отношении  $V_p:V_{см} = 1000:1$ , времени сорбции 24 h, температуре 25° С. Результаты по влиянию концентрации нитратов – ионов на насыщения анионитов рением представлены в табл.5.

Как видно из результатов табл.5, во всем интервале исследуемых концентраций нитрат- ионов емкость анионита КЭП-200 заметно превосходит емкости анионитов АН-21 и АН-105. Следовательно, по основному технологическому параметру- насыщению, - анионит КЭП-200 выбирается нами как наиболее приемлемый. Во всех дальнейших исследованиях нами использовался анионит КЭП-200 в сульфат-форме.

Таблица 5

#### Зависимость статической обменной ёмкости слабоосновных анионитов от концентрации нитрат – ионов в растворе

Исходный раствор: рН 1,7; [Re] = 3,2 mg/l; [SO<sub>4</sub>] = 68,5 g/l

Концентрация NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , g/l	Ёмкость по рению (mg/g) анионитов		
	КЭП-200	АН-21	АН-105
0,0	5,9	5,1	5,4
20,0	3,7	2,1	2,4
50,0	2,2	1,4	1,8
100,0	2,0	0,6	0,7

Далее исследовалось влияние рН на емкость анионита КЭП-200 при сорбции рения из маточника осаждения металла. рН раствора регулировали с помощью концентрированной серной кислоты. Условия сорбции: отношение

$V_p:V_{cm} = 1000:1$ , время сорбции 24 h, температура 25° С. Результаты опытов представлены в табл.6.

Таблица 6

**Влияния рН на емкость анионита**

рН	1,7	2,0	4,2	5,1	6,5
Емкость КЭП-200 mg/g	2,2	2,1	2,0	1,9	1,9

Как видно из результатов табл.6 емкость анионита КЭП-200 по рению в интервалах изученных рН (рН 1,7- 6,5) практически не меняется и даже емкость несколько выше при сорбции в кислых растворах (рН 1,7- 2,0). Это имеет важное практическое значение, поскольку маточники осаждения металла на производстве подкисляются растворами денитрации смолы ( концентрация азотной кислоты в которых составляет 20-30 g/l.).

**2.3.3. Изучение десорбции рения**

Основным достоинством слабоосновных анионитов является возможность десорбции с них рения аммиаком. В работе изучались следующие параметры, определяющие эффективность десорбции рения: концентрация  $NH_4OH$  и температура.

В табл.7 приведены результаты по десорбции рения в зависимости от температуры при концентрации  $NH_4OH$  50 g/l с анионита КЭП -200.

Как видно из результатов табл.7, температура процесса десорбции существенно влияет на полноту десорбции рения с анионита КЭП-200. Повышения температуры десорбции с 20°С до 45°С приводит к повышению степени десорбции рения ( E,% ) с 8,7- 22,2 % до 36,1- 45,3%. Таким образом в производственных условиях очень важно следить за температурой процесса десорбции. Для поддержания требуемой температуры 40° С- 45°С в десорбционной колонке, аппараты должны иметь обогреваемые горячей водой рубашки.

**Зависимость полноты десорбции рения от температуры**  
**[NH<sub>4</sub>OH] = 50 g/l**

Проба анионита	[Re] исх. mg/ g	t = 20 <sup>0</sup> C			t = 30 <sup>0</sup> C			t = 40 <sup>0</sup> C			t = 45 <sup>0</sup> C		
		[Re ] ост. mg/ g	E, %	C <sub>Re</sub> , mg/l	[Re ] ост. mg/ g	E, %	C <sub>Re</sub> , mg/l	[Re ] ост. mg /g	E, %	C <sub>Re</sub> , mg/l	[Re ] ост. mg/ g	E, %	C <sub>Re</sub> , mg/l
№1	5,7	5,2	8,7	45,5	4,1	28, 1	233, 5	3,4	40,3	265, 1	3,1	45, 3	314, 1
№2	3,6	2,8	22, 2	15,1	2,5	30, 5	26,3	2,4	33,4	30,8	2,3	36, 1	37,2

В табл.8 приведены результаты по десорбции рения в зависимости от концентрации NH<sub>4</sub>OH при температуре 45<sup>0</sup>C на пробах анионита КЭП-200.

Как видно из результатов табл.8, десорбцию рения аммиаком необходимо проводить при концентрации NH<sub>4</sub>OH 50 g/l. Повышения концентрации выше NH<sub>4</sub>OH 50 g/l не приводит к существенному повышению полноты десорбции рения. При концентрации NH<sub>4</sub>OH менее 50 g/l (40 g/l) полнота десорбции рения резко снижается.

В табл.9 представлены данные по поведению рения в циклах сорбция – десорбция.

**Зависимость полноты десорбции рения от концентрации аммиака**

$$t = 45^{\circ}\text{C}$$

Проба	[Re]	40 г/л			50 г/л			60 г/л			70 г/л		
	исх. mg/ g	NH <sub>4</sub> OH			NH <sub>4</sub> OH			NH <sub>4</sub> OH			NH <sub>4</sub> OH		
		[Re ] ост. mg/ g	E, %	C <sub>Re</sub> , mg/l	[Re ] ост. mg/ g	E, %	C <sub>Re</sub> , mg/l	[Re ] ост. mg /g	E, %	C <sub>Re</sub> , mg/l	[Re ] ост. mg/ g	E, %	C <sub>Re</sub> , mg/l
№1	5,7	5,1	10, 5	48,5	3,1 2	45, 3	314, 1	3,0 8	45,9	317, 4	3,0 7	45, 9	317, 71
№2	3,6	2,6	27, 8	18,1	2,3	36, 1	37,2	2,3	36,1	37,2	2,3	36, 1	37,1

Условия проведения сорбции: агитационный режим, время 24 h, температура 20°-25°С, соотношение V<sub>см</sub>: V<sub>р-р</sub> = 1:1000, рН раствора 1,7. Условия проведения десорбции: агитационный режим, время 6 h, температура 45°С, соотношение V<sub>см</sub>: V<sub>р-р</sub> = 1:5, раствор аммиака с концентрацией NH<sub>4</sub>OH 50 г/л.

Таблица 9

**Результаты по сорбции – десорбции рения в циклах**

Анионит	Исх.	1-й цикл			5-й цикл			10-й цикл		
		Насыщ. [Re], mg/g	Остат. [Re], mg/g	E, %	Насыщ. [Re], mg/g	Остат. [Re], mg/g	E, %	Насыщ. [Re], mg/g	Остат. [Re], mg/g	E, %
КЭП- 200 (свежий)	0,00	5,08	1,05	79,3	4,98	1,08	78,3	4,98	1,08	78,4

Как видно из результатов табл.9, за десять циклов сорбции- десорбции анионит КЭП-200 практически не утратил своих сорбционных свойств по рению.

#### **2.3.4. Изучение влияния примесей- железа и урана**

Поскольку производственные растворы содержат примесей металлов уран и железо изучалась так же поведение этих примесей в циклах сорбция- десорбция. Результаты опытов приведены в табл.10.

Как видно из результатов табл.10, совместно с рением происходит сорбция примесей металлов- урана и железа. Содержания этих примесей в анионите из цикла в цикл повышаются, поскольку они не десорбируются аммиаком. Исследовалась возможность десорбции урана и железа с насыщенного анионита раствором серной кислоты.

Таблица 10

#### **Ёмкость анионита КЭП-200 в циклах сорбция-десорбция**

Исходный раствор: pH 1,7; [Re] = 3,2 mg/l; [U] = 410,7 mg/l;  
[Fe] = 149,5 mg/l; [SO<sub>4</sub>] = 54,5 g/l; [NO<sub>3</sub>] =20,0 g/l

Номер цикла	Ёмкость анионита, mg/g		
	Re	U	Fe
Первый	5,08	0,200	0,140
Пятый	4,98	0,377	0,299
Десятый	4,98	0,417	0,322

Результаты приведены в табл.11, из которой видно, что обработка анионита КЭП-200 перед десорбцией рения раствором серной кислоты концентрацией 10-50 g/l обеспечивает снижение ёмкости анионита по урану и железу. При этом рений практически не десорбируется .

Как видно из результатов табл.11, оптимальной является концентрация серной кислоты 10-50 g/l. При концентрации серной кислоты менее 10 g/l десорбции урана и железа практически не происходит. При концентрации серной кислоты более 50 g/l начинается заметная десорбция рения, в то время как ёмкость анионита по урану и железу не изменяется. После обработки анионита КЭП -200 раствором серной кислоты анионит промывают водой, для снижения газовыделения и разогрева на стадии аммиачной десорбции. Из аммиачных десорбатов перренат аммония можно получать выпариванием с последующей перечисткой электродиализным методом.

Таблица 11

**Результаты обработки насыщенного анионита КЭП-200 серной кислотой**

Режим статический, соотношение объёмов смола : раствор = 1:2

Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g/l	Ёмкость анионита, mg/g			Примечание
	Re	U	Fe	
0	4,98	0,417	0,322	Анионит насыщен после десяти циклов
5,0	4,98	0,400	0,244	
10,0	4,98	0,120	0,120	
25,0	4,98	0,078	0,100	
50,0	4,98	0,060	0,100	
55,0	4,95	0,060	0,100	
60,0	4,94	0,060	0,100	

### 2.3.5. Принципиальная технологическая схема извлечения рения

Принципиальная технологическая схема извлечения рения из сульфатно-нитратных растворов и получения черного концентрата перрената аммония представлена на рис.21.

Схема включает в себя следующие основные операции:

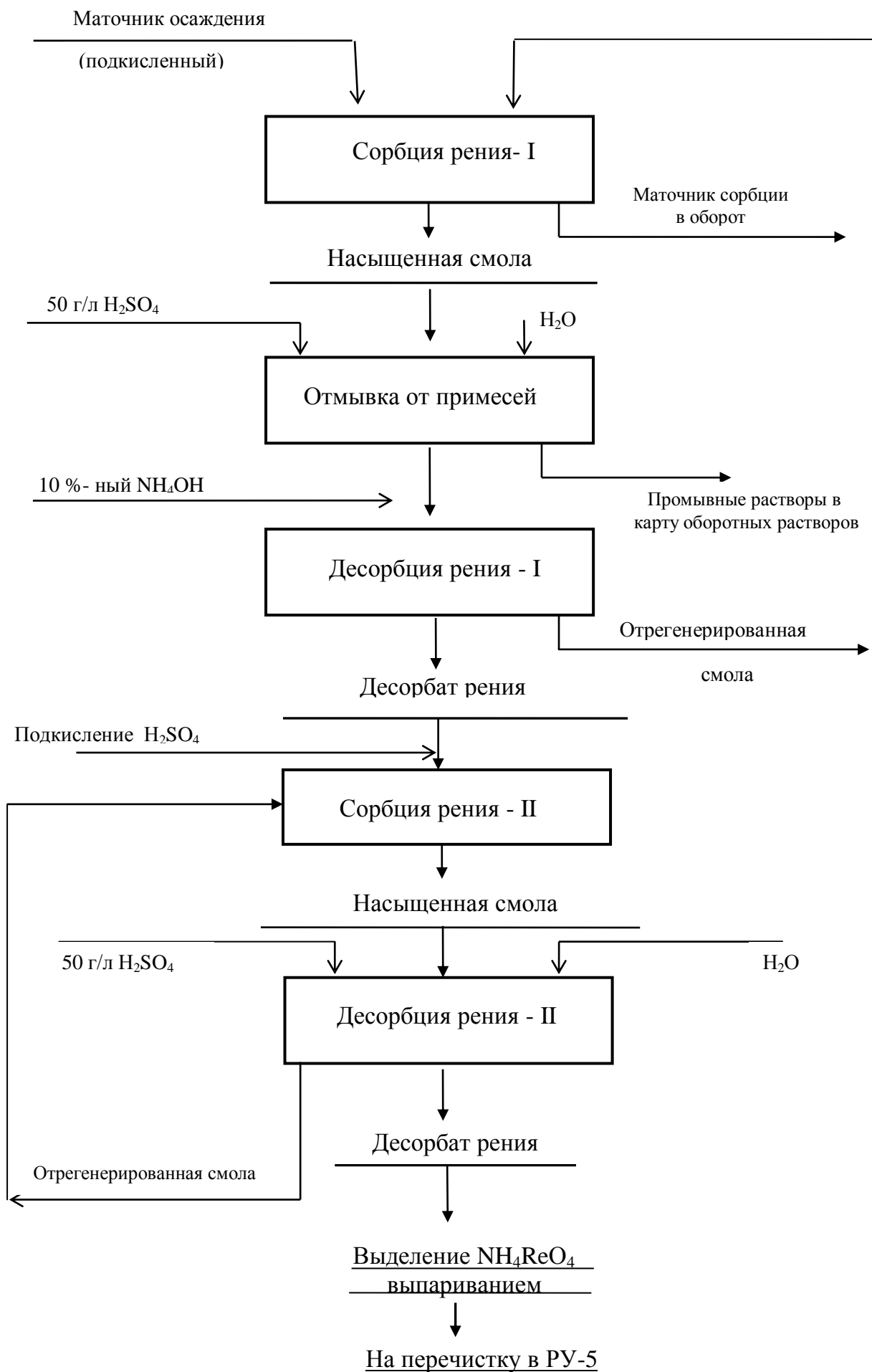
- сорбцию рения из подкисленных маточных растворов осаждения химконцентрата (на практике осуществляется в колонне типа СНК); маточник сорбции направляется в оборот, а насыщенная рением смола направляется на отмывку от примесей;
- отмывка насыщенной смолы от примесей – главным образом урана и железа, - раствором серной кислоты и водой; промывные растворы направляются в карту оборотных растворов;
- десорбцию рения с отмытой смолы раствором аммиака;
- отрегенированная смола возвращается на стадию сорбции рения;
- аммиачный десорбат рения подкисляют серной кислотой до pH ~1,0 и направляют на вторичную сорбцию рения в небольших колоннах;
- насыщенную на второй стадии сорбции смолу также отмывают от примесей раствором серной кислоты и воды;
- отмытую насыщенную на второй стадии сорбции смолу подвергают десорбции аммиаком: отрегенированную смолу возвращают в цикл сорбции;
- рениевый десорбат подвергают выпариванию, с целью выделения черного концентрата рения;
- черновой перренат аммония перечищают электродиализным методом.

Извлечение рения по схеме составит:

$$E = ((C_{\text{исх}} - C_{\text{мат}}) / C_{\text{исх}}) * 100\% = ((3,2 - 0,1) / 3,2) * 100 = 96,9\%$$

Извлечение рения по классической схеме, т.е. когда рений извлекают, из маточника сорбции урана, составляет:

$$E = ((C_{\text{исх}} - C_{\text{мат}}) / C_{\text{исх}}) * 100\% = ((0,4 - 0,25) / 0,4) * 100 = 22,5\%$$



***Рис.21. Принципиальная технологическая схема извлечения рения из сложных нитратно - сульфатных растворов и получения перрената аммония***

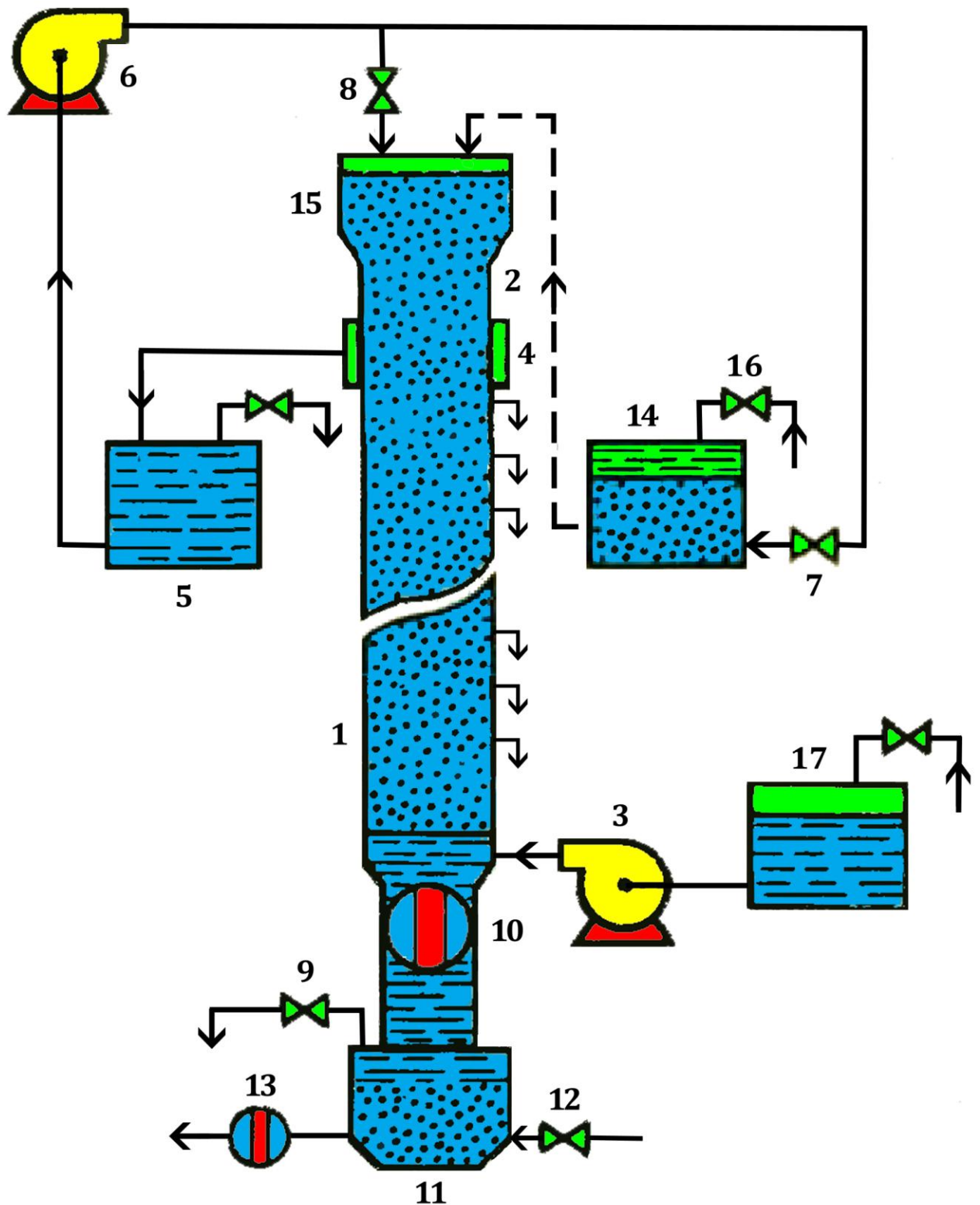
#### **2.4 Выбор и расчёт аппарата для сорбции рения**

Для сорбции рения с использованием катионитов из растворов ПВ по данным литературных источников [16] для сорбции рения на анионитах из растворов ПВ мы выбрали колонну с зажатым слоем сорбента, которая состоит из двух секций (1) и (2) (рис.22).

Исходный (продуктивный) раствор подаётся вниз рабочей секции (1) из ёмкости (17) насосом (3) и движется снизу вверх со скоростью, достаточной для создания зажатого слоя ионита. Маточник сорбции выводится через дренажное устройство (4), расположенное в верхней части рабочей секции. Во вспомогательной секции (2) раствор (маточник сорбции) движется сверху вниз из ёмкости (5) насосом (6) через вентиль (8) и выводится из колонны через дренаж (4). Создаваемое при этом давление препятствует выдвиганию вверх слоя ионита из рабочей секции во время основного периода работы, а также позволяет продвигать ионит в виде плотного слоя вниз при периодическом уменьшении давления раствора у основания колонны (при выключенном насосе (3) и открытых вентилях (9 и 10)). После выгрузки необходимого количества ионита в приёмник (11) вентили (9) и (10) закрываются, включается насос (3) и цикл сорбции продолжается. Ёмкость (14) служит для сбора подготовленного к процессу сорбции ионита, из которой он потоком раствора загружается в приёмный бункер колонны (15). Скорость раствора в такой колонне достигает 36-54 м/ч.

Достоинство колонны с зажатым слоем ионита – возможность проведения сорбции при больших линейных скоростях движения раствора.

Закономерности процесса сорбции в фильтрах и в колоннах КЗС принципиально не отличаются. Различие состоит лишь в том, что в аппаратах КЗС по мере насыщения части слоя ионита эта часть выводится из аппарата.



*Рис.22. Колонна с зажатым слоем сорбента (КЗС)*

Взамен нее поступает свежая порция ионита. Частота выгрузки (от непрерывной до периодически- порционной выгрузки) задается условиями техни-

ческого режима. Объем выгружаемых порций тем меньше, чем выше частота выгрузки.

При сорбции в фильтрах процесс ведется до насыщения всего объема ионита, заключенного в аппарате, после этого аппарат отключается и ионит подвергается элюированию. Отрегенерированная колонна подключается затем в «хвост» процесса сорбции для уменьшения концентрации металла в фильтруемом растворе до сбросной.

При фильтрации раствора через слой ионита процесс сорбции делится на две части:

- 1) период формирования фронта равных концентраций, ограниченный временем  $\tau_0$ , и высотой слоя  $l_0$ ;
- 2) период передвижения фронта равных концентрации или период постоянной скорости сорбции.

Во второй период после формирования фронта равных концентраций работает только сравнительно небольшой слой сорбента, в котором наблюдается падение концентрации сорбируемого металла от исходной до сбросной. Этот слой носит название рабочего слоя сорбента.

Было получено эмпирическое уравнение для режима параллельного переноса фронта сорбции, перемещающегося с постоянной скоростью  $v$ . Согласно этому уравнению время защитного действия слоя сорбента длиной  $l$  (время от момента начала фильтрации раствора до момента, когда в фильтрате устанавливается заданная сбросная концентрация металла), составляет

$$\tau_{\text{пр}} = (l/v) \cdot \tau_0,$$

где  $\tau_0$  – потеря времени защитного действия слоя, обусловленная тем, что формирование фронта происходит не мгновенно.

Зная  $v$  и задавшись  $\tau_0$ , длину слоя сорбента определяют как

$$l = (\tau_{\text{пр}} + \tau_0) \cdot v.$$

При сорбции в колоннах КЗС  $\tau_{\text{пр}}$  определяет периодичность выгрузке подлежит слой длиной  $l_{\text{выгр}} = l - l_0$ . При строго параллельном перемещении слоя ионита рабочий слой не нарушается. В противном случае происходит продоль-

ное перемешивание сорбента, что приводит к размытию рабочего слоя сорбции. В предельном случае это приводит к преждевременному проскоку металла. Для предотвращения этого необходимо увеличить выгружаемый слой ионита.

Таким образом, наличие продольного перемешивания в колонне приводит к недонасыщению сорбента. Высота колонны  $l_k$  обычно больше длины выгружаемого слоя  $l_{\text{выгр}}$  в 5-6 раз.

При сорбции в аппаратах с фиксированным слоем сорбента (фильтры) время защитного действия  $\tau_{\text{пр}}$  принимают обычно равным одной смены (6-8 часов) или времени на проведение комплекса операций, связанных с элюированием.

Скорость перемещения фронта сорбции  $v$  рассчитывается по формуле:

$$v = w \cdot (C_{\text{исх}} / \epsilon \cdot (C_{\text{исх}} + a)),$$

где  $w$  – скорость движения раствора, приведенная к полному сечению колонны;

$C_{\text{исх}}$  – исходная концентрация металла в растворе;

$\epsilon$  – порозность слоя сорбента;

$a$  – концентрация металла в единице объема слоя сорбента, равновесная с исходной концентрацией  $C_{\text{исх}}$ .

Диаметр колонн рассчитывается, исходя из заданной производительности по раствору  $Q_p$  и скорости движения раствора в колонне  $w$  по формуле:

$$D_k = (4 \cdot Q_p / 3,14 \cdot w)^{0,5}.$$

Для расчёта  $D_k$  принимаем:

$$Q_p = 1000 \text{ m}^3/\text{h};$$

$$w = 50 \text{ m/h};$$

$$D_k = (4 \cdot 1000 / 3,14 \cdot 50)^{0,5} = 5 \text{ m}.$$

Высота колонны

$$l_k = 6 \cdot D_k = 6 \cdot 5 = 30 \text{ m}.$$

Таким образом, представленные расчёты показывают, что для расхода раствора ПВ  $1000 \text{ m}^3/\text{h}$ , высота колонны составит 30 м, а диаметр – 5м.

## Глава 3. Техника безопасности и охрана труда

### 3.1. Основные вредоносные факторы

Основной вредоносный фактор при сорбции рения из растворов ПВ – это радиация, вызываемая продуктами распада урана. На всех этапах обработки необходимо знать возможность поступления в воздух радиоактивных аэрозолей, газов и продуктов их распада, а также воздействия внешнего облучения на организм человека [1-4].

Радиация (от лат. radiātiō «сияние», «излучение») – ионизирующее излучение, исходящее при естественном или искусственном ядерном делении радиоактивных элементов. Радиоактивные вещества обладают способностью самопроизвольного распада с выделением энергии в виде радиоактивных излучений. Известные три вида радиоактивного излучения оказывают очень негативное влияние на здоровье человека – это альфа-частицы, бета-частицы и гамма-лучи. Излучаемые частицы и лучи характеризуется разной физической природой, переносимой энергией, а также способностью действовать на организм человека. Проникающая способность всех видов ионизирующего излучения зависит от энергии.

Альфа-излучение представляет собой поток  $\alpha$ -частиц – ядер «гелия-4»  ${}^4_2\text{He}$ , рождающиеся при радиоактивном распаде. Величина пробега  $\alpha$ -частиц в воздухе не превышает 10 см; в более плотных веществах величина пробега меньше, например, в металлах она составляет сотые доли миллиметра. Они могут проникать в ткани человеческого тела на десятые, сотые доли миллиметра, обладая высоким ионизирующим действием при попадании внутрь организма, они вызывают облучение клеток и тканей. Для защиты от альфа-частиц достаточно установить экран из бумаги, плотные ткани или алюминиевые фольги.

Бета-излучение – это поток электронов, возникающих при  $\beta$ -распаде. Величина пробега  $\beta$ -частиц в воздухе колеблется в пределах от нескольких сантиметров до нескольких метров. Бета-частицы обладают большей проникающей способностью, чем альфа-частицы, ионизирующее действие их меньше. Облучение  $\beta$ -частицами приводит к тяжелому заболеванию глаз – катаракте. Бета-

частицы поглощаются кожей, вызывая на ней ожоги. Для защиты от  $\beta$ -частиц энергией до 1 МэВ достаточно алюминиевой пластины толщиной в несколько миллиметров

Гамма-лучи представляют собой электромагнитное излучение, малой длиной волны. Гамма-излучение обладает гораздо большей проникающей способностью, поскольку состоит из высокоэнергичных фотонов, не обладающих зарядом; для защиты от  $\gamma$ -излучения эффективны тяжёлые элементы (свинец и т.д.), поглощающие МэВ-ные фотоны в слое толщиной несколько см. Они обладают огромной проникающей способностью, и распространяется в воздухе на сотни метров. При работе с источниками гамма-излучения пользуются дистанционным управлением и применяют специальные средства защиты из свинца, бетона и других материалов.

Обычно спец. одежда надёжно защищает работающего от проникновения альфа-частиц в организм. Чем меньше открытого тела облучается, тем меньше попадает альфа-частиц в организм. Альфа-частицы могут попасть во внутрь организма с пылью при дыхании, при курении и принятии пищи грязными руками, при загрязнённой атмосфере. Результат воздействия радиоактивного облучения на человека определяется по дозе облучения, и времени воздействия, которое выражается в рентген час (r/h) или в настоящее время – в зевертах.

Радиоактивное облучение не обнаруживается органами чувств человека. Вследствие этого иногда и пренебрегают правилами безопасности при работе с радиоактивными веществами, что может привести к профессиональному заболеванию.

Радиоактивное облучение очень вредно действует на организм человека. Под действием радиоактивных излучений нарушается нормальная жизнедеятельность организма. Большие дозы облучения могут вызывать лучевые заболевания. Поэтому при работе с радиоактивными веществами необходимо строго соблюдать правила техники безопасности и гигиены труда.

Все лица, поступающее на работу связанную с применением радиоактивных веществ проходят предварительный медицинский осмотр, а также периодический медицинский осмотр.

Все работающие с радиоактивными веществами должны быть обучены и проинструктированы безопасным методом работы, ознакомлены с правилами пользования защитными приспособлениями, с правилами личной гигиены и сдать экзамен.

В помещениях должна производиться влажная уборка. Окна помещения должны постоянно открываться для проветривания. Рабочие помещения обязательно должны иметь вытяжную вентиляцию. Все работы проводить только под вытяжными шкафами. Оборудование перед ремонтам должно отмываться от пыли и подвергаться дозиметрическому контролю.

В помещениях запрещается пребывание посторонних лиц, пребывание сотрудников без спецодежды и головного убора;

Запрещается курение, хранение и прием пищи.

Время пребывания в таких помещениях необходимо сокращать до минимума. В лаборатории должны находиться только те радиоактивные растворы и смолы и только в том количестве, которое необходимо в данное время.

Процесс удаления радиоактивных веществ с поверхности объектов называется дезактивацией. Оборудование и помещение подвергается дезактивации в обязательном порядке.

Разгрузка кислот и агрессивных жидкостей, переноска и доставка их в лаборатории относится к работам с повышенной опасностью и выполняются по наряду рабочими, прошедшими перед началом работы специальный инструктаж с отметкой в журнале инструктажа.

### **3.2. Основные правила безопасной работы**

К самостоятельной работе допускаются лица:

- ✧ не моложе 18 лет;
- ✧ прошедшие предварительный медицинский осмотр;
- ✧ прошедшие вводный инструктаж;

- ✧ обученные безопасным методам и приёмам работ;
- ✧ прошедшие инструктаж безопасности труда непосредственно на рабочем месте.

Работники, выполняющие работы при разгрузке, переноске и доставке кислот и агрессивных жидкостей, обязаны:

- знать и выполнять правила внутреннего трудового распорядка и требования инструкции по охране труда, а также требования предупредительных надписей, имеющихся на таре с агрессивными жидкостями и кислотами;
- хорошо знать токсичность агрессивных жидкостей и кислот, меры безопасности при обращении с ними;
- пользоваться при работе положенной по нормам спецодеждой, спецобувью и средствами индивидуальной защиты;
- принимать меры к обеспечению личной безопасности и безопасности других лиц в случае появления опасности;
- сообщать непосредственному руководителю о неисправностях, при которых невозможно безопасное производство работ;
- не допускать присутствия на рабочем месте посторонних лиц.

Работники, выполняющие работу при разгрузке переноске и доставке кислот и агрессивных жидкостей, должны:

- строго соблюдать меры предосторожности и хорошо знать свойства тех кислот и агрессивных жидкостей, которые приходится перемещать;
- выполнять требования пожарной безопасности;
- знать возможные опасные и вредные производственные факторы, характерные для данной работы: отравления парами кислот, ожоги тела и глаз;
- уметь оказывать первую помощь пострадавшим.

Работникам, выполняющим работу при разгрузке переноске и доставке кислот и агрессивных жидкостей, запрещается:

- появляться в нетрезвом состоянии и допускать распитие спиртных алкогольных напитков на рабочем месте;
- курить и появляться с открытым огнём на складе;

- ☒ перепоручать свою работу другим лицам;
- ☒ выполнять работу в нарушении инструкции;
- ☒ загромождать площадку, проходы, подходы к бочкам с водой, к ящикам с песком и содой, к средствам пожаротушения;
- ☒ садиться на борт автомашины, прицепа;
- ☒ выполнять работы на автомашинах и прицепах с неисправными полами, бортами и бортовыми запорами кузова.

### 3.3. Основные правила безопасности работы с серной кислотой

Серная кислота очень сильный реактив, который при неправильном использовании может стоить использующему жизни.

Прежде чем начать говорить о мерах спасения при повреждениях серной кислотой, рассмотрим главные правила работы с ней, соблюдая которые вы избежите массы проблем, а может и сохраните себе жизнь.

В школе для усвоения **правила работы** с серной кислотой учителя используют поговорку – Если хочешь стать уродом, в кислоту налей ты воду. Если вам необходимо развести концентрированную серную кислоту, наливайте ее тонкой струйкой в воду и непрерывно мешайте емкость с водой. Если сделать наоборот, то кислота, в которую попала вода моментально вскипит и произойдет взрыв пара с выбросом капелек концентрированной кислоты, которые вероятнее всего попадут вам на руки и лицо, что вызовет мгновенное их обугливание кислотой. Опасность ситуации придает то, что при снижении до определенной степени концентрации серной кислоты, она становится более агрессивной. Организм человека, как известно в большинстве своем состоит из воды и, чем больше кислота будет разъедать кожу и ткани, тем быстрее она будет это делать разбавляясь водой содержащейся в теле человека.

**Другое правило** – правило профессиональных лаборантов, не работать с серной кислотой в хорошей одежде. Как хорошо вы не укутаетесь в лаборатор-

ный халат или любую другую одежду, кислота все равно испортит все. Для того, чтобы на одежде образовалась дырка, достаточно небольшой капли 10% серной кислоты, причем на столько небольшой, что вы ее не заметите глазом. Таких капель при помешивании и переливании образуется такое количество, что избежать их появления и попадания на одежду просто невозможно. Другое правило профессиональных лаборанток – даже не стоять рядом с открытым сосудом серной кислоты в чулках, бывает достаточно просто постоять рядом, чтобы на чулках появились дырки и стрелки.

**Третье правило** – правило организации лабораторий. Серную кислоту нельзя сливать в канализацию. Если вы будете это делать постоянно, ваша канализация превратится в дырявое решето. Слабоконцентрированная серная кислота очень хорошо уничтожает чугунные и пластиковые канализационные трубы. Конечно же, если вы раз в пол года сливаете 100 грамм 10% отработанной серной кислоты – это ни к каким последствиям не приведет, а если вы этим занимаетесь раз в неделю, то через полгода год, у вас в доме может появиться ароматный запах нечистот. Если вы все таки слили кислоту в канализацию, то это надо делать следующим образом. Пустить максимальный поток холодной воды и потихоньку слить кислоту, после чего держать поток воды еще минут 5-10, чтобы смыть ее остатки.

**Четвертое правило**, для предотвращения последствий поражений серной кислотой необходимо иметь кран с холодной водой на расстоянии вытянутой руки, именно кран, а не емкость.

При попадании кислоты внутрь, ее необходимо как можно быстрее оттуда удалить, самый простой способ - вызвать рвотный рефлекс, вставив два пальца в рот и нажать на язык как можно дальше в горле, если это не получается, быстро выпить как можно больше воды и попытаться еще раз. После того как кислота удалена, надо выпить как можно больше воды и повторить рвотный рефлекс, желательно не один раз, чтобы смыть остатки кислоты с желудка и пищевода. После всех этих процедур необходимо срочно показаться врачу в травмопункте. Если вам все это удастся проделать, то считайте, что вам повезло, и концен-

трация кислоты была не большая, потому что сильно концентрированная кислота превратит содержимое вашего живота в кровавую кашу.

При попадании 10% и более концентрированной кислоты на кожу, кислоту надо быстро смыть под струей холодной воды, причем именно струей, потом обмыть теплой водой и промокнуть туалетной бумагой. Вафельное или махровое полотенце очень грубый материал и при вытирании ими поврежденной кожи, истонченная кислотой кожа может порваться или сняться вообще. Если кислота успела разъесть кожу и появилась обширная рана (произошел взрыв кислоты с ее выбросом на руки и/или лицо), рану необходимо закрыть стерильной медицинской салфеткой пропитанной перекисью. Очень важно, для того чтобы потом было меньше рубцов не дать ране высохнуть или не дать прилипнуть салфетке. Для того, чтобы салфетка дольше не высохла, ее можно накрыть пергаментом или калькой (не бумагой, бумага ее высушит быстрее), после чего рану забинтовать и срочно отправиться к врачу в травмопункт, чтобы он обработал рану специальными средствами (от гнойников, грибков и активизирующих заживление). Если рана небольшая, ее необходимо намазать антисептиком или заживляющим составом, для этого могут подойти, например, левомеколь, синтомецин, актовегин гель и т.д., не в коем случае не следует мазать поврежденные места йодом или зеленкой, а так же использовать для промывки раны спирт и спиртосодержащие препараты. Спирт вызовет ожог, с последующим осложнением заживления и может вызвать болевой шок у пострадавшего.

### **3.4 Основные правила работы с аммиачной водой**

Пары аммиака, попавшие в организм человека, вызывают удушье, кашель и слезотечение. На свежем воздухе эти явления быстро проходят без дальнейших последствий. Поэтому при появлении признаков отравления аммиаком необходимо немедленно выходить на чистый воздух.

При высокой концентрации (около 1%) аммиака в закрытых непрветриваемых помещениях могут произойти и более тяжелые отравления. Поэтому лица, работающие с аммиачной водой, обязаны иметь при себе средства защиты - фильтрующие противогазы марки КД, резиновые перчатки и защитные очки.

Аммиачную воду, попавшую на кожу, надо быстро смыть обильной струей воды, для чего на каждом складе должен быть резервуар, а на машине - бачок с чистой водой.

В особо тяжелых случаях ожога или при попадании жидкости в глаза необходимо места поражения тщательно промыть чистой водой и обратиться за медицинской помощью.

При тяжелом отравлении аммиаком пострадавшего немедленно выносят на чистый воздух и вызывают врачей. До прихода врача пострадавшему необходимо вдыхание кислорода из подушки, а в случае прекращения дыхания - искусственное дыхание.

В местах хранения и заправки цистерн с аммиачной водой должны быть в достаточном количестве аптечки, кислородные подушки, запас фильтрующих и шланговых противогазов.

Поэтому при переливах аммиачной воды следует обязательно применять систему газовой обвязки резервуаров, а обслуживающий персонал должен работать с наветренной стороны.

Смесь аммиака с воздухом при содержании аммиака по объему от 16,1 до 26,6% взрывоопасна и может взорваться от искры.

Поэтому при обслуживании, внутреннем осмотре и ремонте цистерн, резервуаров и других емкостей из-под аммиачной воды следует строго соблюдать такие же меры предосторожности, как и при обслуживании и ремонте тары из-под горючих и легко воспламеняющихся материалов.

Запрещается пользоваться открытым огнем (лампами, горелками и т. д.) на расстоянии ближе 10 м от хранилищ, цистерн и других емкостей, а также при осмотре и ремонте их, если они еще не были промыты чистой водой после слива аммиака, тщательно продуты и проветрены на воздухе.

При ремонте и осмотре хранилищ, резервуаров и других емкостей можно пользоваться только взрывобезопасными переносными электрическими лампами напряжением до 12В или специальными взрывобезопасными аккумуляторными лампами.

В случае пожара вблизи передвижных емкостей с аммиаком их немедленно вывозят в безопасное место, а стационарные емкости поливают водой.

Хранилища, цистерны и другие емкости под аммиачные воды оборудуют средствами тушения пожара, а выхлопные трубы тракторов - искрогасителями.

Вентили, краны, дыхательные (предохранительные) клапаны и другие элементы оборудования складом и машин следует содержать в полной исправности.

Емкости, где хранят аммиачные воды, подвергают регулярным проверкам на герметичность, а дыхательные клапаны и манометры - на точное время работы.

Запрещается допускать посторонних лиц к складам, где хранят аммиак, а также к машинам, при помощи которых аммиак перевозят.

### **3.5. Производственное освещение**

Основные требования к производственному освещению. Светотехнические характеристики

Наибольшее количество информации об окружающем мире дает зрительный анализатор. В связи с этим рациональное освещение на рабочих местах и по-

мещения имеет важное значение для обеспечения нормальной жизнедеятельности. Свет обеспечивает также определенный ритм жизни и тонус. Сила биологического воздействия света зависит от участка спектра длин волн, интенсивности и времени воздействия излучения. Область спектра электромагнитных колебаний в пределах длин волн  $346 - 0,7$  мкм называется инфракрасными лучами,  $0,76 - 0,4$  мкм – видимым светом,  $0,4 - 0,2$  мкм – ультрафиолетовыми лучами. Видимые лучи присутствуют при естественном и искусственном освещении. Инфракрасные присутствуют в солнечном спектре, образуются при плавке металла, при наличии открытого пламени. Ультрафиолетовые – в солнечном спектре, образуются при сварке и электроплавке металла. В видимом свете оптических излучений каждой длине волны соответствует свой цвет (вспомните поговорку «каждый охотник желает знать, где сидит фазан»). По мере увеличения частоты он меняется от красного до фиолетового.

Основными понятиями, характеризующими свет, являются: световой поток, сила света, освещенность, яркость.

Световой поток – это интенсивность лучистой энергии, оцениваемой глазом по световому ощущению, измеряется в люменах.

Сила света – это пространственная плотность светового потока или световой поток, создаваемый в единичном телесном угле, измеряется в канделах.

Освещенность – это поверхностная плотность светового потока, измеряется в люксах.

Яркостью называется величина, равная отношению силы света, излучаемого элементом поверхности в данном направлении, к площади проекции этой поверхности на плоскость, перпендикулярную этому направлению, измеряется в канделах на метр квадратный

Гигиенические требования к производственному освещению, основанные на психофизических особенностях восприятия света и его влияния на человека, определяются: спектральным составом света, который максимально должен быть приближен к солнечному; достаточным уровнем освещенности, учитывающим условия зрительной работы; необходимой равномерностью освещения и

устойчивости уровня; отсутствием блескости и мерцания. Для выполнения этих требований организуют различные виды и системы освещения.

#### Виды и системы освещения. Нормирование

Как уже говорилось выше, освещение рабочих мест может быть естественным и искусственным. Естественное осуществляется через окна (боковое), через застекленные перекрытия (верхнее) или комбинированное (через окна и перекрытия). Оно зависит от времени суток, года и атмосферных условий. От этих недостатков свободно искусственное освещение, создаваемое с помощью искусственных источников света (лампы накаливания или газоразрядные). Оно подразделяется на рабочее, аварийное, эвакуационное, охранное, сигнальное.

Рабочее освещение предназначено для обеспечения нормального выполнения трудового процесса и прохода людей. Во внерабочее время включается дежурное освещение.

Аварийное освещение применяется для продолжения работы при внезапных отключениях энергоснабжения, когда отключение рабочего освещения может привести к чрезвычайной ситуации. При аварийном освещении часть светильников общего освещения питаются током от автономного источника и в случае отключения основной сети должны обеспечить освещенность не менее 5 % от нормы рабочего освещения [15].

Эвакуационное освещение необходимо при аварийной остановке для вывода (эвакуации людей из помещения).

Охранное освещение размещается вдоль границ территорий, охраняемых в ночное время.

Сигнальное освещение предназначено для фиксации границ опасной зоны (например, сигнальное освещение мачт).

Искусственное освещение бывает местное, общее и комбинированное. Общее – это такое освещение, когда системы освещения размещаются в верхней зоне помещения и освещают всю площадь, занятую оборудованием рабочих мест. Если светильники концентрируют световой поток непосредственно на рабочее место, то такое освещение называется местным. В темное время суток

наличие общего освещения обязательно! Комбинированное освещение (общее плюс местное) необходимо для получения более высоких уровней освещенности. Совокупность естественного и искусственного освещения называется совмещенным. Оно необходимо также для обеспечения более высоких уровней освещенности. Уровень освещенности зависит от разряда зрительской работы, определяемой размерами объекта различения и точности выполняемых работ, а также от подразряда работ, определяемых контрастностью и фоном. Количество нормируемых разрядов зрительской работы – 8 [15]. Например, при выполнении работы высокой точности (III разряд), подразряд «а» (контраст – малый, фон – темный) освещенность при комбинированном освещении на рабочем месте должна быть обеспечена значением в 2000 лк, а при общем – 500 лк, используя люминесцентные (газоразрядные) лампы, или соответственно 1500 лк и 300 лк, используя лампы накаливания. Необходимо учитывать при выборе источников света, что в видимом спектре могут быть не только составляющие солнечного света, но и другие, которые неблагоприятно влияют на зрение (последние медицинские исследования показали, что в спектре света люминесцентных ламп такие составляющие присутствуют!)

#### Глава 4. Укрепленный анализ применения анионитов для сорбции рения из растворов подземного выщелачивания

Проведен укрупненный сравнительный экономический анализ [15] извлечения рения из нитратно-сульфатных растворов УППР ПВ. Для сравнения выбраны рекомендуемый нами анионит КЭП-200 и используемый в промышленности на некоторых Российских заводах анионит АН-21. Результаты расчета представлены в таб.12.

Таблица 12.

#### Сравнительный экономический анализ

Наименование показателей	Сравниваемые иониты	
	Анионит КЭП- 200 (предлагаемый вариант)	Анионит АН- 21 (базовый вариант)
Насыщение ионита, g/kg	2,2	1,4
Единовременная загрузка ионита на 1000m <sup>3</sup> раствора с концентрацией рения 2 mg/l, kg	909	1429
Цена ионита, долл./kg	4,0	6,0

Экономический эффект только за счёт сокращения единовременной загрузки, замену анионита АН- 21 на анионит КЭП- 200 составит на каждые 1000 m<sup>3</sup> переработанных растворов :

$$\mathcal{E} = [(1429 \times 6,0) - (909 \times 4,0)] = 4938 \text{ долл.}$$

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. В результате обзора научно-технической и патентной информации установлено, что попутное извлечение рения из урансодержащих растворов подземного выщелачивания производится в основном из слабоминерализованных растворов ПВ после сорбции урана. В качестве сорбентов ис-

пользуют слабоосновные аниониты. Основным недостатком известных технологических способов - низкое насыщение анионита рением, что обуславливает большой расход электроэнергии и реагентов.

2. В результате опробования продуктивных и технологических растворов рудников ПВ установлено, что максимальной концентрации рения ( 2-9 mg/l) находится в маточных растворах осаждения металла. Однако эти растворы имеют сложный солевой состав. В качестве примесей в этих растворах помимо нитратов сульфат- ионов присутствует железо и уран.
3. Проведен выбор оптимального анионита для сорбции рения при широком диапазоне нитрат ионов в растворе. Из трех образцов анионитов наилучшие показатели по емкости продемонстрировал анионит КЭП-200. Установлено, что емкость КЭП-200 по рению практически не снижается в интервале  $pH = 1,3-7$ .
4. Проведены исследования и установлено оптимальные условия десорбции рения с насыщенного КЭП-200 раствором аммиака: концентрация реагента 50 г/л, температура 40-45° С.
5. Проведены исследования по сорбции рения и примесей в циклах сорбция-десорбция. Установлено накопление примесей железа и металла в анионите в циклах, что отрицательно сказывается на емкости анионита по рению.
6. Проведены исследования и установлены оптимальные условия селективной десорбции примесей раствором серной кислоты концентрации 10-50 g/l. После сернокислотной десорбции примесей рекомендовано промывать анионит водой и проводить десорбцию рения аммиаком.
7. На базе проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема извлечения рения из сложных сульфатно-нитратных растворов участка переработки продуктивных растворов с получением в качестве готового продукта перрената аммония.

## **СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Закон Республики Узбекистан «О недрах». 23 сентября 1994 г., № 2018-ХП.
2. Закон Республики Узбекистан «Об охране природы». 9 декабря 1992 г., № 754-ХП.
3. Закон Республики Узбекистан «Об охране труда». 6 мая 1993 г., № 839-ХП.
4. Закон Республики Узбекистан «О радиационной безопасности». 31 августа 2000 г., № 120-П.
5. Указ Президента Республики Узбекистан «О мерах по совершенствованию организации подготовки высококвалифицированных специалистов для горно-металлургической промышленности». 12 апреля 2001 г., № УП-2829.
6. Постановление Кабинета Министров Республики Узбекистан «О вопросах организации деятельности Навоийского государственного горного института и мерах по обеспечению высококвалифицированными специалистами предприятий горно-металлургической промышленности». 13 апреля 2001 г., № 173.
7. Каримов И.А. Узбекистан на пороге XXI века: угрозы безопасности, условия и гарантии прогресса. –Т.: «Ўзбекистон», 1997. с. 218.
8. Каримов И.А. За безопасность и мир надо бороться. –Т.: «Ўзбекистон», 2002. с. 357.
9. Каримов И.А. Обеспечить поступательное и устойчивое развитие страны – важнейшая наша задача. –Т.: «Узбекистан», 2009. с. 59.
10. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. –М.: Metallurgy, 1975.
11. Судариков Б.Н., Раков Э.Г. Процессы и аппараты урановых производств. –М.: Машиностроение, 1969.
12. Плаксин И.Н., Тэтару С.А. Гидрометаллургия с применением ионов. –М.: Metallurgy, 1964.

13. Григоров О.Н., Карпова И.Ф., Козьмина З.П., Тихомолова К.П. и др. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. - М.: Химия, 1964.
14. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. –Л.: Химия, 1982.
15. Чесноков. Н.И. Методы экономических расчетов в уранодобывающей промышленности. –М.: Атомиздат, 1979.
16. Горшков В.И., Сафонов М.С., Воскресенский Н.М. Ионный обмен в противоточных колоннах. –М.: Наука, 1981.
17. Абдурахмонов С.Т., Холикулов Д.Б., Очистка молибденового концентрата от меди // Горный вестник Узбекистана. 2004, № 3.
18. Бадомов С.Т., Баситова С.М., К геохимии рения Средней Азии // металлургия рения. – М: Наука, 1970.
19. Баситова С.М., Засорина Е. Ф., Азизкулова О.Д., Рений в горючих сланцах.- Докл. АН. Таж . ССР. 1972, №8.
20. Голованов И.М., Кажихин М.А., Редкие и рассеянные элементы. Рудные месторождения Узбекистана. Ташкент, 2001. С. 155-161.
21. Иванов И.А., Попутное извлечение рения при подземном выщелачивание урана // Горный журнал, 2003, № 8.
22. Петухов О.Ф., Новые горизонты рения, 2003, № 8.
23. <http://ngmk.uz> (Навоийский горно-металлургический комбинат).
24. <http://nggi.uz> (Навоийский государственный горный институт).
25. <http://kazatomprom.kz> (Национальная атомная компания Казахстана).
26. <http://rosatom.ru> (Государственная корпорация по атомной энергии Российской Федерации).







