

УДК 661.183.123

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СИЛЬНООСНОВНОГО АКРИЛАТНОГО ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО АНИОНИТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА

Н.В. Балановский^{1*}, А.М. Кошечева¹, А.Г. Чередниченко²

¹АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»;
²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; *e-mail: n3246185@yandex.ru

Проведены исследования по синтезу сильноосновных акрилатных полифункциональных анионитов, предназначенных для извлечения урана из растворов выщелачивания урановых руд. Определены условия проведения реакции алкилирования, при которых получается полифункциональный анионит, содержащий до 55% сильноосновных групп. На модельных растворах изучены его сорбционные свойства. Сравнительный анализ ионообменных характеристик с параметрами известных анионитов показал, что емкость алкилированного полифункционального анионита по урану не уступает зарубежным аналогам.

Ключевые слова: полифункциональные аниониты, ионообменные смолы, сорбция урана.

В настоящее время для извлечения урана из пульп и растворов применяют сильноосновные стирольные аниониты с триметиламмониевыми (АМ-п, А500U), диэтаноламинными (Ambersep 920U) или пиридиниевыми (АМП) ионогенными группами. Синтез этих сорбентов обязательно включает стадию хлорметилирования полистирольной матрицы, которая характеризуется применением опасных реагентов (хлорсульфоновая кислота, моноклордиметилэфир) и большим количеством образующихся отходов (тетрахлорид титана, хлориды железа или олова) из-за использования катализаторов Фриделя–Крафтса.

Одним из перспективных направлений повышения экономической эффективности гидрометаллургических способов извлечения урана из полиметаллических бедных руд и упрощения технологии синтеза сорбентов является использование полифункциональных ионитов [1]. Так, в процессах водоподготовки применяют полифункциональные слабоосновные аниониты на основе акрилонитрила: Россион-25 (РФ) и Relite MG1p (Resindion, Италия). Они содержат первичные, вторичные и третичные аминогруппы, обладают пористой, химически и механически прочной матрицей, а также высокой обменной емкостью, почти вдвое превышающей емкость стирольных анионитов. Технология их синтеза основана на сополимеризации акрилонитрила и дивинилбензола в присутствии разнообразных порообразователей и инициаторов радикальных реакций [2, 3]. Для придания необходимых свойств конечному продукту в полимеризационную смесь иногда добавляют

эфир акриловой кислоты. В результате получают матрицу ионита из тройного сополимера. Последующий аминолиз образовавшегося промежуточного продукта проводят диэтилентриамином в присутствии элементарной серы в качестве катализатора, на выходе получают целевой анионит. Для получения полиакрилатного слабоосновного анионита с аминогруппами циклической (имидолиной) структуры [4] аминолиз пористого сополимера акрилонитрила с дивинилбензолом (8%) проводят этилендиамином при 120–170 °С и давлении 5–15 атм. В результате получают анионит, имеющий статическую и динамическую обменные емкости 7 и 1200 г-экв/м³ соответственно. Установлено, что эти аниониты проявляют хорошие сорбционные свойства по отношению к урану, который затем можно полностью десорбировать содовыми растворами. Сорбционные свойства полифункциональных анионитов для водоподготовки Россион-25 и Relite MG1p в сравнении с промышленным анионитом АМП, применяемым для извлечения урана, представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Для улучшения сорбционных характеристик анионитов на основе акрилонитрила по отношению к урану нами были проведены исследования по введению в слабоосновной полифункциональный сорбент сильноосновных аминогрупп. В качестве слабоосновного анионита выбран сорбент для водоподготовки Россион-25, синтез которого описан в патентах [2, 3]. Сорбцию урана проводили из сернокислых модельных растворов (0,5 г/л U; 1,0 г/л Al; 5,3 г/л SO₄²⁻; pH 3,5).

Т а б л и ц а 1

Весовая и объемная емкость анионитов по урану при сорбции из модельных растворов кучного выщелачивания

Марка анионита	Весовая емкость, мг/г	Объемная емкость, мг/мл
АМП	157	74
Relite MG1p	116	58
Россион-25	121	61

Цель данных исследований – разработка метода получения четвертичных аминогрупп в структуре акрилатного полифункционального анионита, содержащего первичные, вторичные и третичные аминные группы, для улучшения его сорбционных свойств по отношению к урану.

Экспериментальная часть

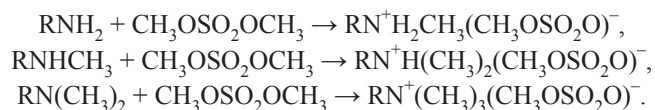
Метод получения сильноосновных полифункциональных анионитов заключается в создании сильноосновных ионообменных групп в слабоосновном анионите путем алкилирования первичных и вторичных аминогрупп до третичных и последующей кватернизации последних до четвертичных аммониевых групп. Алкилирование ионитов имеет ряд особенностей:

1) требуется добавление растворителя в реакционную массу для предварительного набухания ионита и облегчения диффузии алкилирующего агента в глубь зерна сорбента;

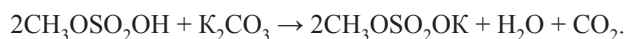
2) при реакциях с ионитами предпочтительны наиболее мягкие условия, исключая значительные перепады температуры и pH реакционной среды, что позволяет сохранить целостность гранул и прочностные характеристики сорбента.

В ходе исследований мы проводили алкилирование диметилсульфатом (ДМС) (производства ООО «АБРАЗИВХИМ», Россия) анионита Россион-25, который содержит весь спектр слабоосновных аминогрупп: первичных (~60–65%), вторичных (~15–20%) и третичных (~20–25%). В качестве растворителей применяли воду, метанол и диоксан.

Взаимодействие разных аминогрупп анионита с диметилсульфатом представляет собой цепочку последовательно-параллельных реакций, которые описываются следующими уравнениями:



Аминогруппы реагируют с диметилсульфатом только в свободноосновной форме, поэтому для связывания образующейся в результате реакции алкилирования метилсерной кислоты в реакционную массу постепенно добавляли необходимое количество поташа («АБРАЗИВХИМ», Россия, K_2CO_3 , «х.ч.»):



Для проведения экспериментов использовали четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой. В колбу загружали расчетное количество анионита Россион-25 в свободноосновной форме и растворителя (для набухания анионита). Затем охлаждали колбу в бане со льдом до температуры 10–15 °С и при перемешивании добавляли стехиометрическое количество диметилсульфата, которое составляло 1,85 г/г сухого анионита. Затем с определенной скоростью по каплям вводили водный раствор K_2CO_3 (~40%) с расчетом 1 моль K_2CO_3 на 2 моля диметилсульфата, чтобы значение pH реакционной массы составляло ~8. Процесс алкилирования вели в течение 8–10 ч. Затем отфильтровывали маточный раствор и промывали анионит водой до нейтрального значения pH. Для контроля pH использовали pH-метр «ЭКСПЕРТ-pH» («Эконикс ЭКСПЕРТ», Россия).

Результаты и их обсуждение

Начальные условия проведения экспериментов по алкилированию анионита Россион-25 представлены в табл. 2. Результаты экспериментов приведены в табл. 3. Из данных, представленных в табл. 2 и 3, видно, что использование различных растворителей практически не повлияло на результат реакции. Содержание четвертичных сильноосновных групп (СОГ) в полученных анионитах при одинаковом соотношении реагентов отличается незначительно

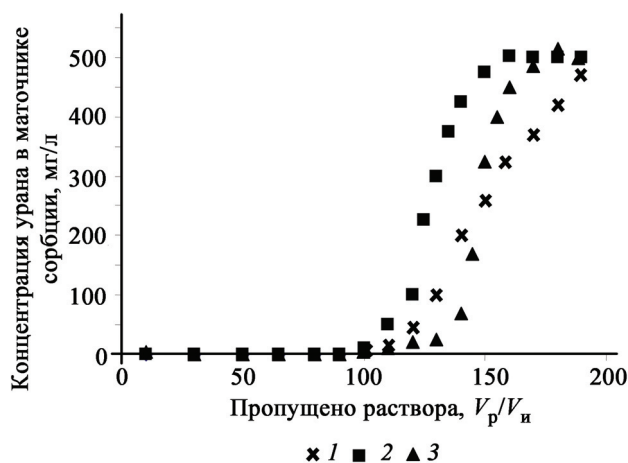


Рис. 1. Выходные кривые сорбции урана из сернокислых растворов кучного выщелачивания руд: 1 – Россион-25, 2 – Relite MG1p, 3 – АМП

Т а б л и ц а 2

Условия алкилирования анионита Россион-25

Номер опыта	Растворитель	Влажность исходного анионита, %	Объем растворителя, мл/г исходного анионита	Количество ДМС от стехиометрии, %
1	вода	50,0	1,0	1,0
2	метанол	41,2	1,2	1,0
3	диоксан	14,8	1,5	1,0
4	вода	50,0	0,5	0,5
5	вода	50,0	0,5	2,5
6	вода	50,0	–	1,0
7	вода	50,0	3,0	1,0

Т а б л и ц а 3

Функциональный состав алкилированных акрилатных анионитов

Номер опыта	ПОЕ*, мг/г	Содержание аминных групп, %			
		первичных	вторичных	третичных	четвертичных
Россион-25	6,3	64,0	20,2	9,0	6,8
1	5,1	12,5	9,5	33,4	44,6
2	5,3	11,9	12,0	33,5	42,6
3	5,2	10,3	10,2	32,1	47,4
4	5,5	36,6	16,3	18,5	28,6
5	4,9	4,1	11,3	31,9	52,7
6	5,5	10,4	10,0	34,0	55,6
7	5,6	16,3	6,0	43,5	34,2

*ПОЕ – полная обменная емкость.

(42,2–47,4%). По функциональному составу аминогруппы в конечных продуктах, полученных с использованием воды и метанола, также идентичны.

Содержание сильноосновных групп заметно увеличилось при использовании избытка диметилсульфата (опыт № 5). Однако пятикратное увеличение его расхода по сравнению с опытом № 4 привело к росту содержания сильноосновных групп менее чем в два раза. Максимального (55,6%) содержания сильноосновных групп удалось достичь в опыте № 6. В этом опыте растворитель не добавляли; вода была внесена в реакционную систему с концентрированным раствором поташа и как влага, содержащаяся в исходном анионите. При избытке воды выход сильноосновных групп уменьшается (опыт № 7). В ходе эксперимента № 3 после начала реакции через каждые 2,5 ч отбирали пробы для оценки кинетики процесса алкилирования. Взятые пробы анализиро-

вали на содержание сильноосновных групп. Результаты исследований приведены в табл. 4.

Из данных табл. 4 видно, что после 6,5 ч содержание сильноосновных групп увеличивается незначительно, а после 7,5 ч практически не изменяется. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что для завершения процесса алкилирования достаточно 8–10 ч.

Дальнейшие исследования продолжили в направлении изучения свойств образца анионита с максимальным (55,6%) содержанием четвертичных аминогрупп (опыт № 6, табл. 3), получившего условное название Россион 25А. Тестирование данного анионита провели на модельном растворе, имитирующем по составу урансодержащие продуктивные растворы подземного выщелачивания предприятия АО «Далур». Растворы имели следующий состав, г/л: 0,05 U; 1,3 Fe_{общ.}; 2,0 Al; 0,15 Ca; 0,07 Mg; 0,05 Si (рН 1,75).

Т а б л и ц а 4

Кинетика алкилирования анионита Россион-25 (опыт № 3)

Показатель	Время протекания реакции, ч				
	0	2,5	6,5	7,5	10,0
ПОЕ, мг/г	6,30	5,63	5,47	5,26	5,19
СОГ, %	0,0	29,1	42,0	46,7	47,4

Т а б л и ц а 5

Сорбционная емкость по урану экспериментального анионита Россион-25А и промышленных анионитов из модельных продуктивных растворов подземного выщелачивания

Марка ионита	Характеристика ионита	Сорбционная емкость по урану из раствора 50 мг/л	
		мг/г	мг/мл
Россион 25А	акрилатный, пористый, полифункциональный, 55% сильноосновных групп	61,7	27,6
АМП	стирольный, гелевый, среднеосновной, пиридиновый	79,0	30,4
Ambersep 920U	стирольный, пористый, сильноосновной, тип II	58,5	19,5
Purolite A500U	стирольный, пористый, сильноосновной, тип I	58,9	20,3

Изотермы сорбции урана алкилированным образцом Россион 25А и промышленными анионитами АМП, Ambersep 920U и Purolite A500U приведены на рис. 2.

Изотермы сорбции указывают на высокую сорбционную способность анионита Россион 25А при малых концентрациях урана, что обеспечит получение низких сбросных концентраций урана в «хвостовых» растворах сорбции. При содержании урана более 120 мг/л сорбционные свойства анионита Россион 25А близки к характеристикам зарубежных анионитов Ambersep 920U и Purolite A500. Сравнительные характеристики сорбционной емкости по урану для вышеприведенных сорбентов представлены в табл. 5.

В результате проведенных исследований показано, что путем алкилирования полифункционального пористого акрилатного слабоосновного анионита диметилсульфатом при 10–15 °С, стехиометрическом расходе диметилсульфата, минимальном количестве воды в реакционной системе и времени процесса 8 ч удалось получить анионит, обладающий высокой объемной емкостью по урану из модельных растворов подземного выщелачивания, которая не уступает емкости известных зарубежных сильноосновных стирольных анионитов, применяемых для процессов извлечения ура-

на. При этом десорбцию урана из такого анионита можно количественно осуществить раствором нитрата аммония (NH_4NO_3) в серной кислоте (H_2SO_4) с получением десорбата, содержащего 25–30 г/л урана. Полученные результаты позволяют рекомендовать алкилированный анионит Россион 25А для селективного извлечения урана из продуктивных растворов подземного выщелачивания при его малой концентрации.

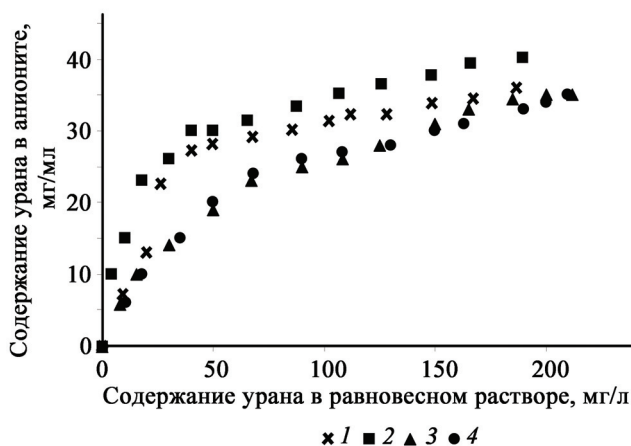


Рис. 2. Изотермы сорбции урана из продуктивных растворов экспериментальным (1) и известными промышленными анионитами: 2 – АМП, 3 – Ambersep 920U, 4 – А500

Работа выполнена в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» по Соглашению № 14.579.21.0100 от 19 августа 2015 г. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57915X0100.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б.Н. Фрог, А.П. Левченко. Водоподготовка. М., 2003. 680 с.
2. Балановский Н.В., Зорина А.И., Ильинский А.А. и др. Пат. RU 2387673; МПК: С 08 F 220/44; заявл. 15.08.2008; опубл. 27.04.2010.
3. Док А.Е., Ледовских Г.И., Балановский Н.В. и др. Пат. RU 2323944; МПК: С08F 212/36, заявл. 21.09.2006; опубл. 10.05.2008.
4. Ю.А. Лейкин. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов. М., 2013.

Поступила в редакцию 20.12.15

SYNTHESIS AND PROPERTIES STRONG BASE ACRYLATE POLYFUNCTIONAL ANION-EXCHANGE RESINS FOR URANIUM EXTRACTION

N.V. Balanovsky^{1*}, A.M. Koshcheeva¹, A.G. Cherednichenko²

¹J-S «VNIИТ», Scientific-Research Institute of Chemical Technology, Moscow;
²D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; *e-mail: n3246185@yandex.ru)

The investigations on the synthesis of multifunctional acrylate strongly basic anion exchangers, designed to extract uranium from underground leaching solutions, were carried out. The conditions of the alkylation reaction were determined, when we get polyfunctional anion-exchange resin which contains up to 55% of strongly basic groups. The sorption properties of the anion exchanger were studied on the model solutions. Comparative analysis of ion exchange characteristics with parameters famous anion exchangers has shown that the capacity of alkylated multifunctional the anion exchanger of uranium is not inferior to foreign models.

Key words: polyfunctional anion-exchange resins, ion exchange resins, sorption of uranium.

Сведения об авторах: Балановский Николай Владимирович – начальник лаборатории синтеза ионообменных материалов АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», (n3246185@yandex.ru); Кошечева Александра Михайловна – науч. сотр. ЦКП ИАЦ, аспирант АО «ВНИИХТ» (aleksandra171288@mail.ru), Чередниченко Александр Генрихович – вед. науч. сотр. Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, канд. хим. наук (sorbotek@yandex.ru).