



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22B 61/00 (2024.08); C01G 47/00 (2024.08); C22B 3/24 (2024.08); Y02W 30/20 (2024.08)

(21)(22) Заявка: 2024103255, 09.02.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.02.2024Дата регистрации:
21.10.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.02.2024

(45) Опубликовано: 21.10.2024 Бюл. № 30

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
Центр интеллектуальной собственности,
Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Рычков Владимир Николаевич (RU),
Кириллов Евгений Владимирович (RU),
Кириллов Сергей Владимирович (RU),
Буньков Григорий Михайлович (RU),
Бочкарева Жанна Сергеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

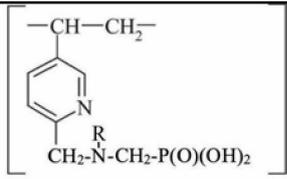
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2627838 C1, 11.08.2017. SU
1407009 A1, 28.02.1994. ПЕГАНОВ В.А. и др.
Сорбционные процессы в гидрометаллургии
тугоплавких металлов. Атомная энергия, т.90,
вып.3, март 2001, с.192-198. GUIHONG HAN et
al. Rhenium extraction from dilute solution by
precipitation flotation and oxidative volatilization
techniques, Journal of Environmental Chemical
(см. прод.)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ СБРОСНЫХ РАСТВОРОВ УРАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

(57) Реферат:

Изобретение относится к извлечению рения из растворов подземного выщелачивания урана. Сорбцию рения ведут на винилпиридиновом амфолите, содержащем в качестве функциональных пиридиновые анионообменные группы и катионообменные группы, содержащие остатки аминокислотных или аминокислотных кислот, присоединённые непосредственно к

пиридиновой группе. Десорбцию рения из насыщенного рением винилпиридинового амфолита ведут раствором десорбции с содержанием соляной кислоты 300-400 г/дм³. Проведение десорбции рения растворами соляной кислоты позволяет сконцентрировать рений в одну стадию в солянокислом растворе десорбции. 6 ил., 2 пр.

Строение функциональных групп винилпиридинового амфолита	Степень десорбции рения, %		
	HCl 200 г/дм ³	HCl 300 г/дм ³	HCl 400 г/дм ³
 (R – водород)	68,1	84	85

Фиг. 6

(56) (продолжение):

Engineering, 11(2023), 111457. RU 2093596 C1, 20.10.1997. RU 2096333 C1, 20.11.1997.

RU 2828916 C1

RU 2828916 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22B 61/00 (2006.01)
C01G 47/00 (2006.01)
C22B 3/24 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C22B 61/00 (2024.08); *C01G 47/00* (2024.08); *C22B 3/24* (2024.08); *Y02W 30/20* (2024.08)

(21)(22) Application: **2024103255, 09.02.2024**

(24) Effective date for property rights:
09.02.2024

Registration date:
21.10.2024

Priority:
(22) Date of filing: **09.02.2024**

(45) Date of publication: **21.10.2024** Bull. № 30

Mail address:
**620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Tsentr
intellektualnoj sobstvennosti, Marks T.V.**

(72) Inventor(s):
**Rychkov Vladimir Nikolaevich (RU),
Kirillov Evgenii Vladimirovich (RU),
Kirillov Sergei Vladimirovich (RU),
Bunkov Grigorii Mikhailovich (RU),
Bochkareva Zhanna Sergeevna (RU)**

(73) Proprietor(s):
**Federal State Autonomous Educational
Institution of Higher Education Ural Federal
University named after the first President of
Russia B.N.Yeltsin (RU)**

(54) **METHOD OF EXTRACTING RHENIUM FROM WASTE SOLUTIONS OF URANIUM PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to extraction of rhenium from solutions of underground leaching of uranium. Sorption of rhenium is carried out on vinylpyridine ampholyte, which contains functional pyridine anion-exchange groups and cation-exchange groups containing residues of aminophosphonic or aminocarboxylic acids attached directly to pyridine

group. Desorption of rhenium from rhenium-saturated vinylpyridine ampholyte is carried out with a desorption solution with content of hydrochloric acid of 300-400 g/dm³.

EFFECT: rhenium desorption with hydrochloric acid solutions enables to concentrate rhenium in a single step in a hydrochloric acid solution of desorption.

1 cl, 6 dwg, 2 ex

Строение функциональных групп винилпиридинового амфолита	Степень десорбции рения, %		
	HCl 200 г/дм ³	HCl 300 г/дм ³	HCl 400 г/дм ³
<p>(R - водород)</p>	68,1	84	85

Фиг. 6

RU 2 828 916 C1

RU 2 828 916 C1

Изобретение относится к гидрометаллургии редких металлов и может быть использовано для попутного извлечения рения из растворов подземного выщелачивания урана.

Подземное выщелачивание урана характеризуется значительными объемами выщелачивающих растворов при общем малом содержании целевых компонентов в них. Как правило, содержание урана в таких продуктах составляет десятки миллиграмм в литре, а таких редких металлов, как скандий или рений – меньше миллиграмма в литре. Это диктует использование в технологиях подземного выщелачивания сорбционных методов предварительного концентрирования [Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Н.П. Лаверов, И.Г. Абдульманов, К.Г. Бровин и др.; Под ред. Н.П. Лаверова. – М.: Издательство Академии горных наук, 1998. – 444 с.]

Несмотря на обозначенную специфику растворов подземного выщелачивания, попутное извлечение редких металлов из них, после сорбционного извлечения урана, экономически оправданно, ввиду большого объема таких растворов.

Принимая во внимание, что ионы рения присутствуют в растворах в виде перренат-иона ReO_4^- , то для его концентрирования необходимо использовать только сорбенты, работающими по анионообменному механизму.

Известен способ сорбционного извлечения рения из растворов урана на высокоосновном анионите АМП [Абишева, З. С. Интенсификация десорбции рения из анионита АМП, насыщенного из промышленного урансодержащего раствора подземного выщелачивания полиэлементных руд / З.С. Абишева, А.Н. Загородняя, В.Н. Тимофеев, Л.А. Мылтыкбаева, Е.Г. Бочевская // Цветные металлы. – 2012. - №10]. Способ предполагает совместную сорбцию рения и урана с дальнейшей селективной десорбцией сначала урана, затем рения. Недостатком способа является низкая эффективность десорбции рения из высокоосновного анионита. Повышение степени десорбции рения можно добиться только увеличивая концентрацию азотной кислоты и повышая температуру раствора десорбции. Эти мероприятия приводят к увеличению затрат на осуществление способа.

Более легкой и полной десорбции рения из анионообменной смолы можно добиться, используя слабоосновные аниониты. Известен способ [«Способ извлечения рения из урановых растворов», патент РФ № 2627838 от 23.03.2016] включающий сорбцию рения на слабоосновном ионите, содержащем группу амина, и десорбцию рения аммиачным раствором, отличающийся тем, что в качестве слабоосновного ионита используют ионит с группами циклогексиламина. Из слабоосновных анионитов рений может быть эффективно десорбирован раствором аммиака с высокой степенью концентрирования.

В целом, из многолетнего опыта исследований и эксплуатации, по эффективности извлечения рения аниониты, по типу функциональных групп, можно расположить в ряд: аниониты, содержащие пиридиновые аминогруппы > аниониты, содержащие гетероциклические аминогруппы (например циклогексилламин) > аниониты, содержащие линейные алифатические аминогруппы (например этилендиамин) > аниониты, содержащие четвертичные аммониевые основания [Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Н.П. Лаверов, И.Г. Абдульманов, К.Г. Бровин и др.; Под ред. Н.П. Лаверова. – М.: Издательство Академии горных наук, 1998. – 444 с.]

Аниониты, содержащие пиридиновые аминогруппы получают сополимеризацией винилпиридинов (2-метил-5-винилпиридин, 4-винилпиридин, 2-винилпиридин и др.) и сшивающего агента, например дивинилбензола (ДВБ).

Строго говоря, все существующие на данный момент технологии извлечения рения сводятся к концентрированию перренат-ионов в аммиачном растворе десорбции или

реэкстракции с последующей кристаллизацией перрената аммония (азотнокислый раствор десорбции после обработки высокоосновного анионита, так же проходит через стадию концентрирования на слабоосновном анионите или экстрагенте с получением аммиачных растворов десорбции/реэкстракции). Далее из кристаллического перрената аммония восстановлением водородом получают первичный металлический рений. После чего, методами зонной плавки, получают чистый металлический рений. Технология достаточно затратна, что определяет высокую стоимость металлического рения.

Альтернативным, менее затратным, методом получения высокочистого металлического рения, является его электролитическое получение из хлоридных расплавов. Для этого необходимо иметь хлоридную соль рения. Хлорирование первичного металлического рения еще больше увеличит стоимость чистого металлического рения.

Десорбция рения растворами соляной кислоты из высокоосновных и слабоосновных анионитов не возможна ввиду высокой прочности связи аминогруппы и перренат-иона.

Из известных аналогов наиболее близким к заявленному изобретению по совокупности признаков и назначению является способ [Водолазов Л.И., Зонтов Н.В., Пеганов В.А. и др. Комплексообразующий ионит для извлечения рения и способ его получения. Авт. свид. СССР № 1407009, 1991], включающий концентрирование рения на амфолитах, представляющих собой модифицированный сополимер 2-метил-5-винилпиридина, акрилонитрила и ДВБ или его аналог, при синтезе которого, вместо акрилонитрила был использован эфир акриловой кислоты – винилпиридиновый амфолит. Амфолит – это ионит в котором присутствуют одновременно и анионообменные и катионообменные группировки. Наличие функциональных групп разного состава приводит к смещению на них электронной плотности, что определяет изменение силы химической связи между функциональной группой и ионом, сорбированным из раствора. Это и отличает амфолиты по свойствам от анионита- или катионита-основы. После концентрирования, десорбцию рения из амфолитов проводят раствором аммиака. Преимущество способа заключается в том, что в полимерном каркасе, анионообменные группы (пиридиновые) чередуются по длине полимерного каркаса с катионообменными (карбоксильными), фигура 1. Такая структура полимера определяет высокую скорость десорбции рения из ионитов этого типа раствором аммиака, вследствие присутствия в них карбоксильных групп. Известно, что карбоксильные катиониты увеличиваются в объеме при контакте со щелочными растворами. Благодаря присутствию карбоксильных групп амфолиты, при контакте с аммиачными растворами, не сжимаются – вследствие чего характеризуются высокими скоростью и полнотой десорбции из них рения.

К недостатку способа можно отнести невозможность десорбции рения из данного типа амфолитов растворами соляной кислоты, т.к., по-видимому, карбоксильная группа находится на относительно большом расстоянии от пиридиновой аминогруппы и никак не влияет на силу её связи с перренат-ионом.

В основу изобретения положена задача, обеспечивающая разработку способа извлечения рения из сбросных растворов уранового производства, позволяющего сконцентрировать рений в одну стадию в солянокислом растворе десорбции, что позволит на последующих технологических стадиях, за счет переработки солянокислого рениевого раствора, получить чистый металлический рений с меньшими затратами.

При этом техническим результатом заявляемого изобретения является возможность десорбции рения растворами соляной кислоты за счет использования винилпиридинового

амфолита, содержащего пиридиновые анионообменные группы и катионообменные группы содержащие остатки аминокислотных или аминокислотных кислот, присоединённые непосредственно к пиридиновой группе, фигура 2.

5 Технический результат достигается тем, что способ извлечения рения из сбросных растворов уранового производства, включающий операцию сорбции рения на винилпиридиновом амфолите, десорбцию рения из насыщенного рением
 10 винилпиридинового амфолита, отличается тем, что сорбцию рения ведут на винилпиридиновом амфолите, содержащем в качестве функциональных пиридиновые анионообменные группы и катионообменные группы содержащие остатки
 15 аминокислотных или аминокислотных кислот, присоединённые непосредственно к пиридиновой группе, а десорбцию рения из насыщенного рением винилпиридинового амфолита ведут раствором десорбции с содержанием соляной кислоты $300\div 400$ г/дм³.

Синтез винилпиридиновых амфолитов, содержащих в качестве функциональных пиридиновые анионообменные группы и аминокислотные катионообменные группы
 15 возможен, согласно [А.С. СССР № 516701, В.М. Балакин и др. «Способ получения комплексобразующего амфолита»]. При этом необходимо соблюдать условие, что бы сама кислотная группировка содержала аминный фрагмент (сначала проводят
 20 аминирование сополимера первичными аминами – аммиак, этиламин, этилендиамин и т.д.). Вероятно, что одновременно при таком близком расположении аминных групп (пиридиновый азот и азот, входящий в состав кислотной группы) и наличии кислотного
 25 остатка, происходит перераспределение электронной плотности и сила удерживания перренат-иона ослабевает, что приводит к возможности его десорбции соляной кислотой.

Иониты, синтезированные путем присоединения фосфоновокислой или карбоксильной группировки непосредственно к метильной винилпиридиновой группе (фигура 3) без
 25 предварительного аминирования сополимера, как и только его аминирование без последующего фосфорилирования или карбоксилирования (фигура 4) не приводит к возможности эффективной десорбции рения из такого типа ионитов соляной кислотой.

Использование раствора десорбции с содержанием соляной кислоты менее 300 г/дм³
 30 не позволит полностью извлечь рений из насыщенного рением винилпиридинового амфолита. 400 г/дм³ – предельная концентрация товарной соляной кислоты.

Сущность изобретения поясняется фигурами, на которых изображено:

- фиг. 1 – структурное звено винилпиридинового амфолита (прототип);
- фиг. 2 – структурное звено винилпиридинового амфолита, содержащего
 35 аминокислотный (а) кислотный фрагмент аминокислотный (б) кислотный фрагмент (в соответствии со способом);
- фиг. 3 – структурное звено винилпиридиновых амфолитов, содержащих фосфоновокислые (а) и карбоксильные (б) кислотные фрагменты;
- фиг. 4 – структурное звено винилпиридинового анионита, содержащих только
 40 анионообменные фрагменты;
- фиг. 5 – зависимость емкости по рению и степени десорбции рения от строения функциональных групп винилпиридиновых ионитов;
- фиг. 6 – зависимость степени десорбции рения из насыщенных по рению винилпиридинового амфолита от концентрации соляной кислоты.

45 Пример 1. Шесть одинаковых, по массе, партий винилпиридиновых ионитов, поместили в однотипные сорбционные колонки и насытили рением из сбросного раствора после извлечения урана. Анализируя раствор после колонки на содержание рения, рассчитали емкость каждого ионита по рению. Далее, провели операцию

десорбции рения равными объемами соляной кислоты с концентрацией 300 г/дм³. Полученные шесть растворов десорбции проанализировали на содержание рения. По разнице массы рения в насыщенном винилпиридиновом ионите и в растворе десорбции рассчитали степень десорбции рения.

Из данных, представленных на фигуре 5 видно, что практически независимо от типа винилпиридинового ионита (анионит или амфолит) емкость по рению достаточно высокая. Амфолиты, содержащие винилпиридиновые анионообменные группы, аминофосфоновый кислотный фрагмент и аминокарбоксильный кислотный фрагмент имеют самые высокие степени десорбции рения.

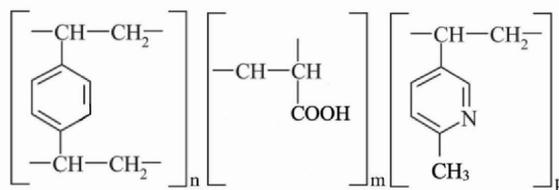
Пример 2. Три одинаковых, по массе, навески винилпиридинового амфолита, содержащего аминофосфоновый кислотный фрагмент, поместили в однотипные сорбционные колонки и насытили рением из сбросного раствора после извлечения урана. Анализируя раствор после колонки на содержание рения, рассчитали емкость каждого ионита по рению. Далее, провели операцию десорбции рения равными объемами соляной кислоты с концентрацией 200, 300, 400 г/дм³. Полученные три раствора десорбции проанализировали на содержание рения. По разнице массы рения в насыщенном винилпиридиновом ионите и в растворе десорбции рассчитали степень десорбции рения.

Из данных, представленных на фигуре 5 видно, что с увеличением концентрации соляной кислоты растет и степень десорбции рения из винилпиридинового амфолита, использованного в эксперименте. Использование раствора десорбции с содержанием соляной кислоты менее 300 г/дм³ не позволяет эффективно осуществить десорбцию рения.

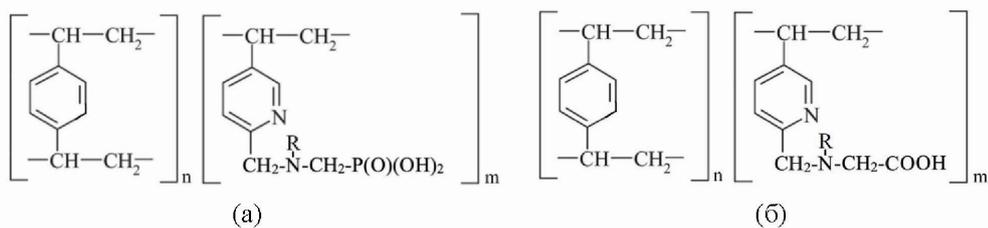
(57) Формула изобретения

Способ извлечения рения из сбросных растворов уранового производства, включающий операцию сорбции рения на винилпиридиновом амфолите, десорбцию рения из насыщенного рением винилпиридинового амфолита, отличающийся тем, что сорбцию рения ведут на винилпиридиновом амфолите, содержащем в качестве функциональных пиридиновые анионообменные группы и катионообменные группы, содержащие остатки аминофосфоновых или аминокарбоновых кислот, присоединённые непосредственно к пиридиновой группе, а десорбцию рения из насыщенного рением винилпиридинового амфолита ведут раствором десорбции с содержанием соляной кислоты 300-400 г/дм³.

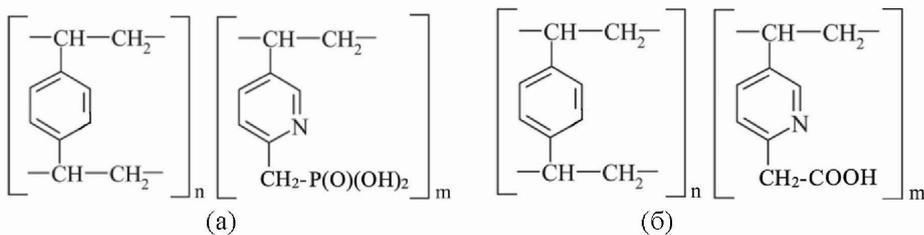
1



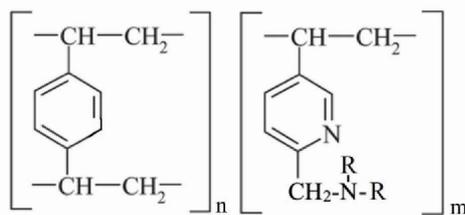
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

2

Строение функциональных групп винилпиридиновых амфолитов	Емкость ионита по рению, мг/г	Степень десорбции рения, %
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}- \\ \quad \\ \text{COOH} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{ (прототип)}$	37,4	4,1
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \\ \text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2 \end{array} \right] \text{ (R - водород)}$	30,1	84
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \\ \text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array} \right] \text{ (R - водород)}$	28,4	79
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \\ \text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2 \end{array} \right]$	22,1	57
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array} \right]$	35,5	52
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \\ \text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\text{N}}-\text{R} \end{array} \right] \text{ (R - водород)}$	42,0	9,8

Фиг. 5

Строение функциональных групп винилпиридинового амфолита	Степень десорбции рения, %		
	HCl 200 г/дм ³	HCl 300 г/дм ³	HCl 400 г/дм ³
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \\ \text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2 \end{array} \right] \text{ (R - водород)}$	68,1	84	85

Фиг. 6