

УДК 546.719

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-4-9-14

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ НИЗКООСНОВНЫМИ АНИОНИТАМИ СУББЕР

© 2015 г. Г.В. Петров, А.Я. Бодуэн, С.Б. Фокина, М.С. Сидорова

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 21.04.14 г., доработана 27.05.14 г., подписана в печать 11.06.14 г.

Для извлечения рения из многокомпонентных серно-кислотных растворов опробованы образцы низкоосновных анионитов Cybber с различными функциональными группами и типом матрицы. Установлено, что анионит SX002 проявляет повышенную емкость при сорбции из растворов с низким содержанием Re, а ALX220 применим для извлечения Re при его высоких концентрациях в растворе. Ионный фон технологического раствора оказывает влияние на емкость сорбентов по рению. При изучении кинетических характеристик выявлено, что процессы сорбции на ионитах лимитируются внутренней диффузией. Проверка ионитов на технологических Cr-содержащих растворах свидетельствует о возможности применения анионитов ALX220 и SX002 для извлечения рения.

Ключевые слова: рений, сорбция, Cybber, серно-кислотные растворы.

Low-basic Cybber anionites with various functional groups and matrix type are tested for recovery of rhenium from multicomponent sulfuric acid solutions. It is established that anionite SX002 manifests an increased capacity during the sorption from solutions with a low Re content, while anionite ALX220 is applicable to recover Re at its high concentrations in the solution. The ionic background of the industrial solution affects the capacity of sorbents with respect to rhenium. When studying the kinetic characteristics, it is revealed that sorption processes on ionites are limited by the internal diffusion. The tests of ionites as applied to Cr-containing solutions indicate the possibility of using anionites ALX220 and SX002 to recover rhenium.

Keywords: rhenium, sorption, Cybber, sulfuric acid solutions.

Введение

В практическом отношении основными экономически приемлемыми и наиболее освоенными на данный момент источниками рения являются продукты и полупродукты, полученные при переработке молибденитового и медного сульфидного сырья [1–4], основанной на различных пирометаллургических процессах. В условиях высоких температур рений возгоняется из рудного сырья с газовым потоком в виде легколетучего оксида Re_2O_7 [1]. При мокрой очистке технологических газов (электропечных и конвертерных), поступающих в серно-кислотное

производство, до 50 % Re переходит в промывную серную кислоту. Ее переработка с получением товарного перрената аммония основана на процессах сорбции и экстракции [5–7].

При этом на операциях получения перрената аммония некоторое количество рения (5,6 %) и сопутствующего ему осмия в восстановленной форме выделяются в самостоятельный промпродукт — межфазные осадки [8]. Среднее содержание рения в промпродукте составляет 131,6 кг/т [9, 10]. Осадок сорбционной технологии представляет собой рых-

Петров Г.В. — докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии НМСУ «Горный» (199026, г. Санкт-Петербург, В.О., 21-я линия, 2). E-mail: petroffg@yandex.ru.

Бодуэн А.Я. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: bodyen-anna@mail.ru

Фокина С.Б. — канд. техн. наук, ассистент той же кафедры. E-mail: fokina_sb@mail.ru.

Сидорова М.С. — аспирантка той же кафедры. E-mail: myguiero@gmail.com.

лую рассыпчатую смесь, а экстракционной схемы — мазуто-, смоло- или гудроноподобную массу [11].

Технологии извлечения Os и Re из межфазных осадков основаны на окислении различных малорастворимых соединений элементов с целью их перевода в газовую фазу либо в раствор. На данном принципе построена схема их переработки, по которой межфазный осадок переводят в серно-кислотный раствор и обрабатывают дихроматом калия, взятым в избытке для максимальной отгонки осмия и перевода рения в раствор. В результате образуются Cr-содержащие растворы с концентрацией Re до 1,3 г/л на фоне высоких концентраций хрома, селена и серной кислоты. Согласно данным работы [12] показатели извлечения рения из серно-кислотных растворов низкоосновным анионитом Purolite A170 в присутствии ионов хрома и селена существенно снижаются.

Высокое содержание рения в растворах от переработки межфазных осадков определяет необходимость его извлечения из них [13]. В связи с этим в настоящей работе были изучены характеристики сорбции рения из серно-кислотных растворов низкоосновными анионитами Cybber с различными функциональными группами и типом матрицы (табл. 1) [14].

Материалы и методы исследования

Предварительное кондиционирование ионитов проводилось по следующей методике. Анионит обрабатывали 1 н. раствором NaCl в течение 2–4 ч, затем промывали водой и помещали в 1 н. раствор NaOH. По истечении 2–4 ч его промывали водой и повторяли описанный цикл, после чего анионит переводили в требуемую форму выдержкой в подго-

товленном растворе в течение суток. Затем раствор декантировали и сорбент промывали водой до слабокислой реакции.

Емкостные свойства сорбентов изучались в статических условиях на модельных и реальных технологических растворах. В статике навеску сорбента массой 2 г обрабатывали в течение определенного времени раствором объемом 100 мл, содержащим рений, при заданной температуре. Перемешивание осуществлялось в закрытых конических колбах на механическом встряхивателе.

Предварительные эксперименты показали, что время, необходимое для установления равновесия при работе на всех исследованных сорбентах, составило 5 ч. Модельные растворы содержали 0,05–0,5 г/л рения, вводимого в виде перрената калия.

При изучении кинетики сорбции были использованы растворы с исходным содержанием 0,05 г/л Re и 200 г/л H₂SO₄. Скорость перемешивания устанавливалась в диапазоне 50–150 об/мин. В реальных растворах концентрации основных элементов колебались в пределах, г/л: 150–200 H₂SO₄, 20–80 Cr, 2,5–5,0 Se и 0,1–1,3 Re. Десорбцию рения проводили раствором аммиака объемом 50 мл.

Растворы после сорбции анализировали на содержание рения. Состав полученных растворов изучали с использованием масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой (ICP-MS) на спектрометре Spectrace 5000 Tracor X-ray и атомно-абсорбционным методом.

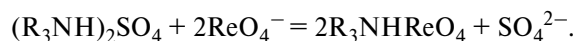
Результаты исследования и их обсуждение

Изотермы сорбции были сняты при варьировании исходной концентрации рения в растворе

Таблица 1
Характеристики анионитов Cybber

Характеристика	Наименование сорбента				
	EV009	EV011	ALX260	ALX220	SX002
Функциональная группа	Полиамин	Полиамин	Третичный амин	Третичный амин	Третичный амин
Тип матрицы	Макропористая	Макропористая	Гелевая	Макропористая	Макропористая
Общая обменная емкость, экв/л	0,007	0,009	1,6	≥1,45	1,7
Размер гранул, мм	0,315–1,25	0,315–1,25	0,45–1,20	0,60–1,20	0,71–1,25
pH	1–9	–	0–8	0–8	1–9

от 0,05 до 0,5 г/л и содержания серной кислоты в растворах 50 г/л. Взаимодействие перренат-ионов с функциональными группами (третичные амины) анионитов может происходить по следующей реакции:



На рис. 1 приведены изотермы сорбции рения из серно-кислотных модельных растворов исследуемыми анионитами

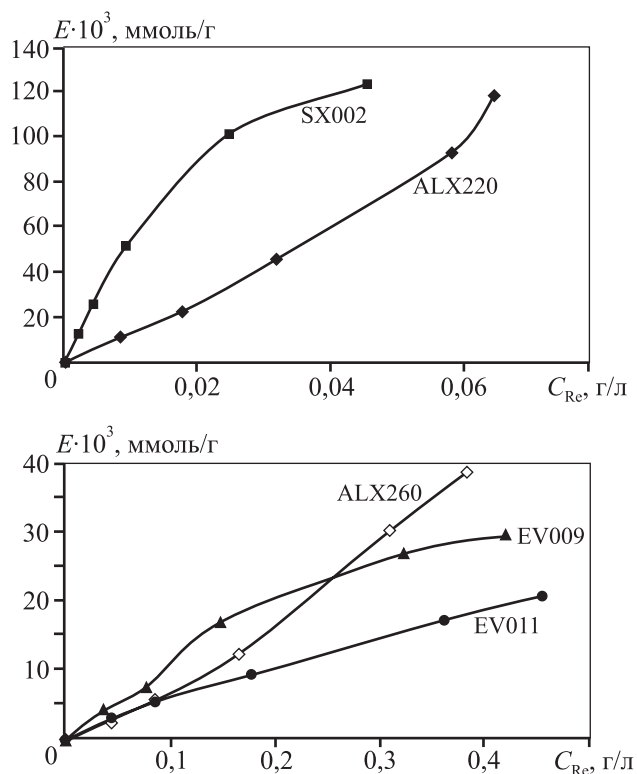


Рис. 1. Изотермы сорбции рения из серно-кислотных модельных растворов исследуемыми анионитами

Таблица 2
Обработка изотерм сорбции рения на анионитах Cybber по уравнениям Ленгмюра

Марка анионита	Константа Ленгмюра, л/г	E_{max} , 10^{-3} ммоль/г	R^2
ALX220	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	118,25	0,9692
SX002	$(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	38,71	0,9994
EV011	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	20,70	0,9982
EV009	$(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	29,57	0,9891
ALX260	$(1,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	123,06	0,9995

двумя анионитами. Из представленных данных видно, что в условиях эксперимента все опробованные аниониты способны поглощать рений. Наиболее высокие емкостные характеристики принадлежат макропористым анионитам ALX220 и SX002 с третичными аминами в качестве функциональных групп.

Обработку изотерм сорбции рения анионитами Cybber проводили с использованием уравнения Ленгмюра (табл. 2). На основании полученных данных для дальнейшего изучения были отобраны 2 образца — ALX220 и SX002.

В связи с тем, что основным фактором, влияющим на диссоциацию функциональных групп и набухание ионита, является кислотность среды, то была изучена зависимость емкости (E) отобранных образцов от содержания серной кислоты в растворе. Так как в технологическом растворе оно не постоянно, а меняется в некоторых пределах, опыты по оценке влияния концентрации H_2SO_4 на емкость сорбентов проводились в широком интервале ее величины. Графические результаты экспериментов представлены на рис. 2.

Также была проведена оценка влияния на сорбционные характеристики сорбентов Cybber присутствующих в технологическом растворе ионов селена и хрома. Результаты статической сорбции рения из хром- и селенсодержащих растворов с концентрацией 0,5 г/л Re и 200 г/л H_2SO_4 приведены в табл. 3.

Ионы хрома и селена снижают емкость анионитов по отношению к рению. Наибольшее влияние оказывает анион 6-валентного хрома, который подавляет сорбцию, а также как сильный

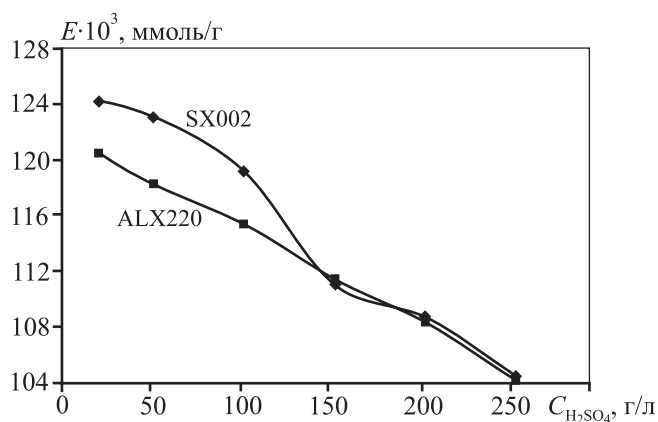


Рис. 2. Зависимость емкости анионитов ALX220 и SX002 по рению от концентрации серной кислоты

Таблица 3
Влияние ионов хрома и селена на сорбцию рения анионитами SX002 и ALX220

Примесный ион	Концентрация иона, г/л	Анионит SX002			Анионит ALX220		
		Емкость ионита		Извлечение рения в смолу $\epsilon_{Re}, \%$	Емкость ионита		Извлечение рения в смолу $\epsilon_{Re}, \%$
		мг/г	10^{-3} ммоль/г		мг/г	10^{-3} ммоль/г	
Se^{6+}	2,5	18,80	101,08	75,20	17,15	92,20	68,60
	5,0	17,65	94,89	70,60	14,70	79,03	58,80
	10,0	16,10	86,56	64,40	11,00	59,14	44,00
Cr^{6+}	2,5	11,10	59,68	44,40	11,00	59,14	44,00
	5,0	9,25	49,73	37,00	9,30	50,00	37,20
	10,0	6,00	32,26	24,00	6,30	33,87	25,20
Cr^{3+}	0,5	19,00	102,15	76,00	19,30	103,76	77,20
	5,0	17,85	95,97	71,40	18,10	97,31	72,40
	10,0	15,65	84,14	62,60	16,25	87,37	65,00

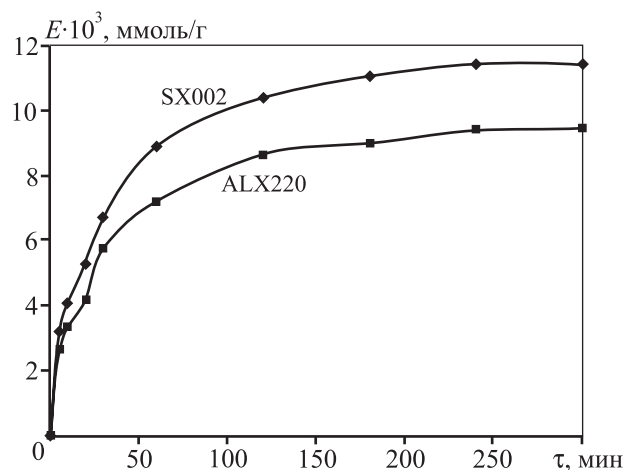


Рис. 3. Интегральные кинетические кривые сорбции рения анионитами SX002 и ALX220 при $T = 298$ К

окислитель способен вызывать деструкцию ионитов. Следует отметить высокую чувствительность анионита ALX220 к присутствию анионов селена в растворе.

Интегральные кинетические кривые сорбции рения анионитами SX002 и ALX220 при $T = 298$ К представлены на рис. 3.

Аниониты характеризуются высокой скоростью сорбции, при этом более 70 % извлекаемого рения концентрируется в течение первых 30–35 мин сорбции.

Асимптотическое приближение зависимости

степени обмена (F) от времени сорбции (τ) в начальный момент определяется следующим выражением:

$$F = \frac{6}{r_0} \sqrt{\bar{D} \tau / \pi},$$

где \bar{D} — эффективный коэффициент диффузии рения в смоле, $m^2 \cdot c^{-1}$; r_0 — радиус частицы сорбента, м. Поэтому зависимость $F(\sqrt{\tau})$ при внутрисферном механизме кинетики линейна, а при пленочной — нелинейна.

Принято считать, что в сильно разбавленных растворах скорость процесса лимитируется пленочной диффузией. В этом случае имеет место уравнение

$$\ln(1 - F) = -\frac{3DC^0}{r_0 \delta m} \tau,$$

где D — коэффициент диффузии иона в растворе, $m^2 \cdot c^{-1}$; δ — толщина диффузионной пленки, м; C^0 — концентрация иона в растворе, моль/л; m — количество сорбированного иона, кг.

То есть при пленочном механизме диффузии зависимость $-\ln(1 - F) = f(\tau)$ должна быть линейной [15]. Поэтому для определения лимитирующей стадии процесса кинетические данные были обработаны в функциональных координатах $-\ln(1 - F) - \tau$ и $F - \sqrt{\tau}$ (рис. 4).

Полученные графические зависимости говорят

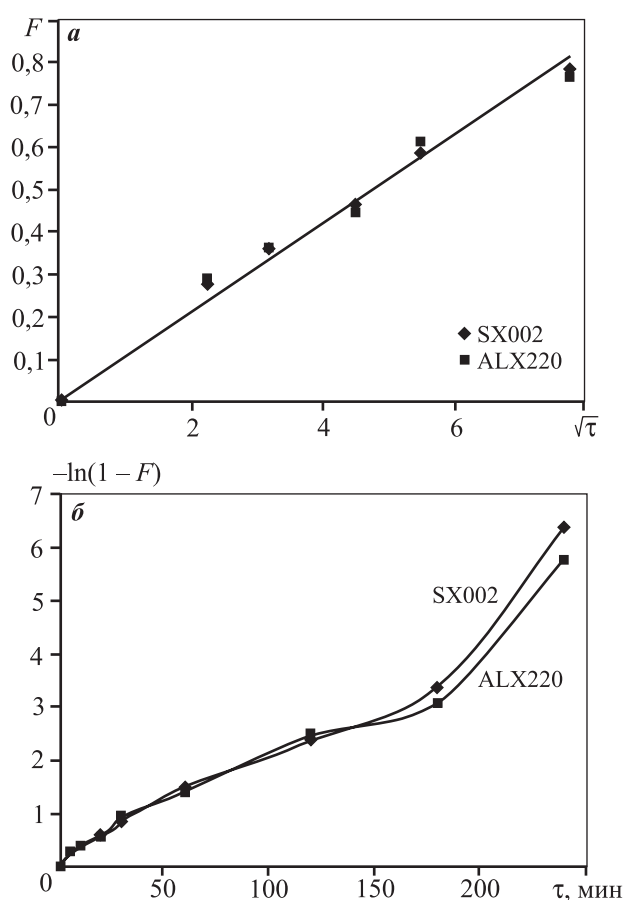


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции рения в функциональных координатах $F-\sqrt{\tau}$ (а) и $-\ln(1-F)-\tau$ (б)

Таблица 4
Эффективные коэффициенты диффузии рения в анионитах SX002 и ALX220

Анионит	T, K	$\tau_{0,5}, c$	$\bar{D}, 10^{-11} m^2 \cdot c^{-1}$
SX002	298	1320	1,39
ALX220		1400	1,31

о том, что определяющей стадией сорбции на анионитах SX002 и ALX220 является внутренняя диффузия.

Расчет эффективных коэффициентов диффузии рения в анионите проводили с использованием уравнения, учитывающего время полуобмена ($\tau_{0,5}, c$) [15]:

$$\bar{D} = 0,03r^2 / \tau_{0,5}.$$

Радиус сорбента был рассчитан с учетом фрак-

ции размером 0,8–1,0 мм, используемой в кинетических экспериментах, по следующей формуле:

$$r = 0,435(r_{\min} + r_{\max}).$$

Полученные в результате расчета значения коэффициента диффузии приведены в табл. 4. Порядок значений \bar{D} (10^{-11}) подтверждает диффузионный характер процесса сорбции.

При сорбции рения из технологического раствора, содержащего, г/л: 1,3 Re, 75 Cr(III), 7,0 Cr(IV) и 4,5 Se, емкость анионита ALX220 составила 0,16 ммоль/г, а SX002 — 0,14 ммоль/г.

Данные экспериментов по десорбции рения свидетельствуют о высокой элюирующей способности 8 %-ного раствора аммиака. Более 70 % Re вымывается за один контакт. Повышение концентрации аммиачного раствора практически не влияет на извлечение Re. За один цикл сорбции—десорбции удалось повысить содержание рения в растворе в 8–10 раз.

Заключение

В ходе проведенных исследований по сорбционному извлечению рения из многокомпонентных сульфатных растворов установлено, что макропористые аниониты Cybber марок ALX220 и SX002 позволяют получить высокие относительно других опробованных образцов показатели сорбции рения. С их использованием процесс протекает во внутридиффузионной области. Следует отметить возможность применения анионита SX002 при низких исходных концентрациях Re. При сорбции рения из модельных и технологических растворов с высоким ионным фоном аниониты ALX220 и SX002 показывают сопоставимые значения сорбционной емкости (см. табл. 3).

Литература

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. *Металлургия рения*. М.: Наука, 2007.
2. Балмасов Г.Ф., Блохин А.А., Копырин А.А. Извлечение рения в процессе переработки медно-никелевых концентратов // *Цв. металлы*. 1995. № 1. С. 32–34.
3. Парецкий В.М., Бессер А.Д., Гедгагов Э.И. Пути повышения производства рения из рудного и техногенного сырья // *Цв. металлы*. 2008. № 10. С. 17–21.
4. Халезов А.Б. К вопросу о расширении минерально-сырьевой базы рения в Российской Федерации // *Разведка и охрана недр*. 2009. С. 13–17.

5. *Садыканова С.Э., Загородняя А.Н., Абишева З.С.* Поведение рения в процессе экстракционной переработки промывной серной кислоты с получением перрената аммония // Тр. Междунар. конф. «Металлургия XXI века — состояние и стратегия развития». Алматы, 2006. С. 311—314.
6. *Касиков А.Г., Арешина Н.С., Кудряков М.В., Хомченко О.А.* Комплексная переработка промывной серной кислоты медно-никелевого производства экстракционным способом // Хим. технология. 2004. № 6. С. 25—31.
7. *Оспанов Е.А., Гедгагов Э.И., Оспанов Н.А., Захарьян С.В.* Разработка технологии получения высокочистого перрената аммония на Балхашском медеплавильном заводе Республики Казахстан // Тез. докл. 7-го Междунар. симп. «Технеций и рений: изучение свойств и применение» (Москва, 4—7 июля 2011 г.). М., 2011. С. 75.
8. *Петров Г.В., Бодуэн А.Я., Спыну А.Ю., Богинская А.С.* Особенности поведения редких микрокомпонентов при переработке сульфидных медных руд и пути повышения их производства // Сб. докл. 4-го Междунар. конгресса «Цветные металлы — 2012». Красноярск, 2012. С. 158—160.
9. *Абишева З.С.* Повышение степени извлечения рения на Жезказганском медеплавильном заводе // Цв. металлы. 2003. № 6. С. 69—73.
10. *Загородняя А.Н., Абишева З.С., Букуров Т.Н.* Распределение рения и осмия по продуктам переработки сульфидного медного сырья // Цв. металлы. 1997. № 9. С. 47—50.
11. *Загородняя А.Н.* О составе осадков, образующихся в процессе твердофазной реэкстракции рения // Комплексная переработка минерального сырья: Сб. тр. Алматы, 2002. С. 52—56.
12. *Блохин А.А., Амосов А.А., Мурашкин Ю.В.* Оценка возможности сорбционного извлечения рения из промывной серной кислоты систем мокрой очистки медно-никелевого производства // Цв. металлы. 2006. № 8. С. 94—98.
13. *Бодуэн А.Я., Петров Г.В., Спыну А.Ю.* и др. Попутное извлечение редких микроэлементов при комплексной переработке сульфидных медных руд // Metallurg. 2014. № 1. С. 83—85.
14. Описание анионитов Cybber [эл. ресурс]. Режим доступа: <http://www.szhk.ru/osnovnye-smolye-dlya-gidrometallurgii>
15. *Иониты в цветной металлургии / Под ред. К.Б. Лебедева.* М.: Металлургия, 1975.