УДК: 669.849

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-42-49

# СОРБЦИЯ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ИМПРЕГНАТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ТРИАЛКИЛАМИН

© 2017 г. И.Д. Трошкина, О.А. Веселова, Ф.Я. Вацура, С.В. Захарьян, А.У. Серикбай

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва ТОО «Казгидромедь», г. Караганда, Респ. Казахстан

Статья поступила в редакцию 09.03.17 г., доработана 24.05.17 г., подписана в печать 26.05.17 г.

В статических условиях изучена сорбция рения (VII) из сернокислых растворов импрегнатами на основе макропористых полимерных носителей (сополимеров стирола с дивинилбензолом, слабокислотного катионита), содержащих технический триалкиламин (ТАА). Получены равновесные и кинетические характеристики сорбции рения импрегнатом К-ТАА на основе макропористого катионита, имеющего лучшие емкостные характеристики по рению. Максимальное значение коэффициента распределения рения в импрегнате К-ТАА наблюдается при сорбции из растворов с рН = 2. Изотерма сорбции рения описывается уравнением Ленгмюра с константой  $K = 29 \pm 2$  мл/г. Методом ограниченного объема раствора при различных температурах получены интегральные кинетические кривые сорбции и с учетом времени полупревращения рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии рения в импрегнате, составившие  $3.8 \cdot 10^{-11}$  (295 K) и 1,3·10<sup>-10</sup> (308 K) м<sup>2</sup>/с. Обработка кинетических данных линеаризацией по уравнениям моделей псевдопервого, псевдовторого порядка, внутренней диффузии и Еловича показала, что кинетические кривые с наиболее высокой степенью корреляции описываются уравнением псевдовторого порядка с константами скорости 0,00056 (295 К) и 0,00059 (308 K) г·мг<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>. По уравнению Аррениуса рассчитано значение кажущейся энергии активации сорбции рения, составившее 39±2 кДж/моль. Осуществлена апробация импрегната K-TAA для сорбции рения из элюата, полученного при десорбции рения со слабоосновного анионита Purolite A170, предварительно насыщенного рением из сложного по составу продуктивного раствора выщелачивания продуктов переработки бедного ренийсодержащего сульфилного мелного сырья.

*Ключевые слова:* рений, сорбция, импрегнат, технический триалкиламин, макропористый носитель, изотерма, коэффициент диффузии, константа скорости, энергия активации.

**Трошкина И.Д.** – докт. техн. наук, профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., 9). Тел.: (495) 496-76-09. E-mail: tid@rctu.ru.

**Веселова О.А.** – инженер этой кафедры. E-mail: olliemelancholy@gmail.com.

Вацура Ф.Я. – студент этой кафедры. E-mail: vatsura aye@mail.ru.

Захарьян С.В. – канд. техн. наук, зав. исследовательской лабораторией НИЦИТ ТОО «Казгидромедь» (100009, Республика Казахстан, г. Караганда, район Казыбек би, ул. Ерубаева, 51/1). E-mail: szakharyan@yandex.kz.

**Серикбай А.У.** — инженер-исследователь исследовательской лаборатории НИЦИТ ТОО «Казгидромедь». E-mail: shakeev1986@mail.ru.

**Для цитирования:** *Трошкина И.Д., Веселова О.А., Вацура Ф.Я., Захарьян С.В., Серикбай А.У.* Сорбция рения из сернокислых растворов импрегнатами, содержащими триалкиламин // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 5. C. 42—49. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-42-49.

Troshkina I.D., Veselova O.A., Vatsura F.Ya., Zakharyan S.V., Serikbay A.U.

#### Sorption of rhenium from sulfuric acid solutions by impregnates containing trialkylamines

The paper studies rhenium (VII) sorption from sulfuric acid solutions by impregnates based on macroporous polymer carriers (copolymers of styrene with divinylbenzene, weak acid cation exchange resion) containing commercial trialkylamine (TAA). The study provides equilibrium and kinetic characteristics of rhenium recovery by the impregnate based on the macroporous weakly acidic cation exchange resin (K-TAA) having the best rhenium capacity. The maximum coefficient of rhenium distribution in the K-TAA impregnate is observed in sorption from pH = 2 solutions. The rhenium sorption isotherm is described by the Langmuir equation with the  $K = 29\pm 2$  ml/g constant. A limited solution volume method was used to obtain the integral kinetic curves of sorption with a half-reaction time value considered to calculate the effective coefficients of rhenium diffusion in the impregnate amounted to  $(3,8\cdot10^{-11}\ (295\ K)\ and\ 1,3\cdot10^{-10}\ (308\ K)\ m^2/s)$ . Kinetic results linearized by the equations of models (pseudo-first, pseudo-second order, Elovich and inner diffusion) showed that kinetic curves with the highest correlation degree are described by the pseudo-second order equation with the  $0,00056\ (295\ K)\ and\ 0,00059\ (308\ K)\ g·mg^{-1}·min^{-1}$  rate constants. The apparent activation energy of rhenium sorption  $(39\pm 2\ kJ/mol)\ was calculated using the Arrhenius equation. The K-TAA impregnate was tested for rhenium sorption from the eluate obtained by rhenium desorption from the Purolite A170, weak base anion exchange resin$ 

pre-saturated with rhenium from the complex pregnant solution for leaching of products derived from poor rhenium-containing copper sulfide raw materials processed.

Keywords: rhenium sorption, impregnate, commercial trialkylamine, macroporous carrier, isotherm, diffusion coefficient, rate constant, activation energy.

**Troshkina I.D.** – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of technology of rare elements and nanomaterials of Dmitry Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR) (125047, Russia, Moscow, Miusskaya sq., 9). E-mail: tid@rctu.ru.

**Veselova O.A.** – engineer of the Department of technology of rare elements and nanomaterials of MUCTR. E-mail: olliemelancholy@gmail.com.

**Vatsura F.Ya.** – student of the Department of technology of rare elements and nanomaterials of MUCTR. E-mail: vatsura aye@mail.ru.

Zakharyan S.V. – Cand. Sci. (Tech.), head of the research laboratory NITSIT LLP «Kazgidromed» (100009, Republic of Kazakhstan, Karaganda, district Kazybek bi, Erubaev str., 51/1). E-mail: szakharyan@yandex.kz.

Serikbay A.U. - research engineer of the research laboratory NITSIT LLP «Kazgidromed». E-mail: shakeev1986@mail.ru.

**Citation:** *Troshkina I.D., Veselova O.A., Vatsura F.Ya., Zakharyan S.V., Serikbay A.U.* Sorbtsiya reniya iz sernokislykh rastvorov impregnatami, soderzhashchimi trialkilamin. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 5. P. 42–49. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-42-49.

Ограниченная минерально-сырьевая база рения — одного из самых редких элементов Периодической системы Д.И. Менделеева, применяемого благодаря высокой жаропрочности и каталитическим свойствам в авиакосмической технике и нефтепереработке, обусловливает необходимость усовершенствования методов извлечения Re из природных объектов, характеризующихся низким его содержанием. Сорбционные процессы, получившие широкое распространение в гидрометаллургии рения, основаны на использовании как сильно- и слабоосновных анионитов, так и комплексообразующих ионитов [1-12]. Однако на первой стадии сорбционного извлечения из разбавленных растворов, содержащих зачастую 0,3-10 мг/л рения, образуются элюаты, концентрация рения в которых не позволяет экономически выгодно осуществлять последующий экстракционный передел. Возникающая необходимость во второй (или третьей) ступени концентрирования ренийсодержащих элюатов может быть реализована с помощью сорбционных материалов, способных не только сконцентрировать рений, но и осуществить аффинаж этих элюатов.

Для осуществления этой задачи целесообразно использовать импрегнированные материалы, содержащие экстрагент, так как они обладают лучшими кинетическими характеристиками, не набухают в водных растворах; их получение с экономической точки зрения достаточно перспективно, поскольку не связано с проведением сложного синтеза [13].

Для экстракционного извлечения рения широко применяют азотсодержащие экстрагенты,

которые по классификации относят к основным. Особое место занимают третичные амины нормального строения [1, 14, 15], наиболее эффективно извлекающие этот элемент и широко используемые в технологии рения в промышленном масштабе [1].

Цель настоящей работы — определение сорбционных характеристик импрегнатов, содержащих технический триалкиламин, применительно к извлечению рения из модельных сернокислых растворов, а также из элюатов, образующихся при десорбции рения с анионитов, насыщенных им в растворах выщелачивания продуктов переработки бедного сульфидного медного сырья.

## Методика экспериментов

Для получения импрегнатов, содержащих технический триалкиламин (ТАА), применяли метод пропитывания им носителя (неподвижной фазы) в статических условиях [16]. В качестве такой фазы были использованы макропористые полимерные носители: сферически гранулированные слабокислотный катионит (ТУ 2227-019-72285630-2009) и сополимеры стирола с дивинилбензолом — Поролас-Т (ТУ 24.1-30168850-048-2005) [17] и С-2 (ТУ 6-09-10-1834-86), основные физико-химические характеристики которых приведены в табл. 1.

Свойства технического триалкиламина  $R_3N$ , где  $R=C_nH_{(2n-2)+1}$ ,  $n=8\div 10$ , соответствовали заявленным в ТУ 2413-003-48590531-2009.

Пропитку полимерных носителей осуществляли в избытке экстрагента. По истечении времени импрегнирования насыщенные экстрагентом но-

Таблица 1 **Характеристики полимерных носителей** 

Наименование носителя	Функциональные группы	Матрица	Размер гранул, мкм	л, Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	
Катионит слабокислотный Карбоксильная		Акрил-дивинилбензольная	0,63-1,6	_	
Поролас-Т	_	Стирол-дивинилбензольная	0,63-1,6	700-900	
C-2	_	Стирол-дивинилбензольная	0,8-1,25	700-900	

сители переносили на вакуумный фильтр и промывали этиловым спиртом. Сушку отмытых от избытка экстрагента импрегнатов проводили при 50 °C в течение 5 ч в сушильном шкафу. Содержание триалкиламина в импрегнате оценивали по разнице масс исходного полимера и полученного импрегната согласно формуле

$$\omega = (m_{\text{импр}} - m_{\text{исх}}) / m_{\text{импр}} \cdot 100 \%,$$

где  $\omega$  — доля экстрагента в импрегнате, мас.%;  $m_{\rm импр}$  — масса импрегната, г;  $m_{\rm исx}$  — масса исходного носителя, г.

Содержание триалкиламина в импрегнатах на основе слабокислотного катионита (K-TAA) и сополимеров Поролас-Т и C-2 составило 43, 35 и 48 % соответственно.

Сорбцию рения импрегнатами из его модельных растворов, содержащих от 100 до 200 мг/л, изучали в статических условиях при отношении навески сорбента (г) к объему раствора (мл), равном 1:1000. После контакта фаз при интенсивном перемешивании (120 об/мин) на лабораторном встряхивателе ЛАБ-ПУ-02 и их разделения декантированием концентрацию рения в растворе (С, мг/л) определяли фотометрическим методом [18]. По балансовому соотношению рассчитывали сорбционную емкость ионитов (СЕ, мг/г):

$$CE = (C_{\text{HCX}} - C_{\text{KOH}})V_{\text{p-pa}}/g,$$

где  $C_{\rm ucx}$  и  $C_{\rm koh}$  — концентрация рения соответственно в исходном растворе и в растворе после сорбции, мг/л;  $V_{\rm p-pa}$  — объем раствора, л; g — масса навески сорбента, г.

Коэффициент распределения рения в импрегнате ( $K_d$ , мл/г) определяли как отношение сорбционной емкости к концентрации раствора после сорбции:  $\operatorname{CE}/C_{\text{кон}}$ .

Для получения важнейшей равновесной характеристики сорбции — изотермы — использовали метод постоянных навесок: навески импрегната (0,1 г) насыщали рением из сернокислых растворов при соотношениях фаз импрегнат (г): раствор

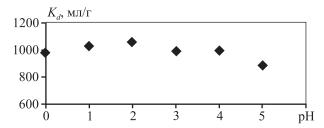
(мл), равных 1:100, 1:200, 1:500, 1:1000, 1:2000. Концентрация рения в исходном растворе составляла 400 мг/л. Содержание рения в образцах импрегната определяли методом ступенчатой десорбции (3 контакта) при соотношении фаз 1:100 (г:мл), в качестве элюента использовали аммиачный раствор (8%).

Кинетику сорбции Re(VII) импрегнатом на основе макропористого катионита изучали методом ограниченного объема раствора на установке с термостатируемыми ячейками при температурах 298 и 308 К. Содержание рения в модельном растворе составляло 100 мг/л, раствор имел pH = 2. Время контактирования изменяли от 10 мин до 4 ч.

## Результаты и их обсуждение

Предварительно было исследовано влияние кислотности растворов на сорбцию рения импрегнатом на основе макропористого катионита и технического триалкиламина. Уровень кислотности регулировали серной кислотой. Зависимость коэффициента распределения рения  $K_d$  от величины рH (рис. 1) показывает, что наибольшее значение  $K_d$ достигается при сорбции из растворов с кислотностью, соответствующей рH = 2.

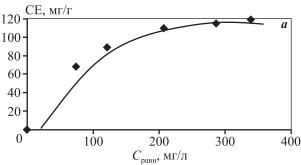
Результаты анализа емкостных характеристик импрегнатов при извлечении рения из сернокислых растворов с оптимальным значением рН, равным 2 (табл. 2), свидетельствуют, что импрегнат на основе сополимера С-2 имеет наименьшие значения сорбционной емкости и коэффициента

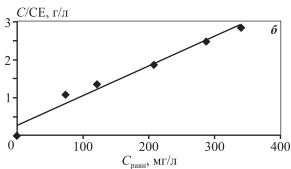


**Рис. 1.** Влияние значения рН на коэффициент распределения рения в импрегнате K-TAA

Таблица 2 **Сорбционно-емкостные характеристики импрегнатов, содержащих ТАА** 

Полимерный носитель	СЕ, мг/г	$\mathit{K}_{d}$ , мл/г
Катионит	89,0	1460
Поролас-Т	88,0	1420
C-2	76,0	1030





**Рис. 2.** Изотерма сорбции рения импрегнатом K-TAA из сернокислых растворов (pH = 2) ( $\boldsymbol{a}$ ) и ее анаморфоза в координатах уравнения Ленгмюра ( $\boldsymbol{\delta}$ )

распределения рения. В связи с этим дальнейшие исследования проводили с использованием импрегната на основе катионита, который насыщается рением практически до такой же сорбционной емкости, что и импрегнат на основе Пороласа-Т.

Изотерма сорбции рения импрегнатом на основе макропористого катионита K-TAA представлена на рис. 2, a.

Кривая имеет характерную выпуклую форму и может быть описана уравнением Ленгмюра [19]:

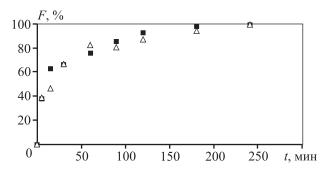
$$C/CE = C/CE_{\infty} + 1/(CE_{\infty} \cdot K),$$

где СЕ — сорбционная емкость, мг/г; СЕ $_{\infty}$  — максимальная сорбционная емкость, мг/г; K — константа Ленгмюра, мл/г; C — равновесная концентрация металла в растворе после сорбции, мг/л.

Анаморфоза изотермы сорбции рения импрегнатом К-ТАА в координатах Ленгмюра отражена на

Таблица 3 Кинетические характеристики сорбции рения импрегнатом K-TAA при различных температурах

<i>T</i> , K	Время полупревращения $ au_{0,5}, c$	Эффективный коэффициент диффузии рения в импрегнате ( $D$ ), м $^2$ /с		
295	360	$3.8 \cdot 10^{-11}$		
308	108	$1,3\cdot10^{-10}$		



**Рис. 3.** Зависимость степени насыщения рением импрегната (*F*) от времени (*t*) при температуре 295  $K(\triangle)$  и 308  $K(\blacksquare)$ 

рис. 2,  $\delta$ . По ее данным рассчитаны максимальная сорбционная емкость  $\mathrm{CE}_{\infty}=128$  мг/г и константа Ленгмюра  $K=29\pm2$  мл/г.

Интегральные кинетические кривые сорбции рения, полученные методом ограниченного объема раствора, при различных температурах представлены на рис. 3. По их данным графически определено время полупревращения  $\tau_{0.5}$  (табл. 3).

С учетом времени полупревращения рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии рения в импрегнате K-TAA по формуле [20]

$$D = 0.06R^2/\tau_{0.5},$$

где D — эффективный коэффициент диффузии рения в импрегнате,  ${\rm M}^2/{\rm c}$ ;  ${\rm \tau}_{0,5}$  — время полупревращения,  ${\rm c}$ ; R — радиус сорбента,  ${\rm M}$  (усредненная его величина составляет  $0,48~{\rm MM}$ ).

Средний радиус зерна импрегната определяли по формуле [21]

$$R = 0.435(R_{\text{max}} + R_{\text{min}}),$$

где  $R_{\rm max}$  и  $R_{\rm min}$  — соответственно максимальный и минимальный радиусы зерна импрегната, мм. Значения полученных коэффициентов диффузии приведены в табл. 3.

Математическую обработку экспериментальных кинетических данных осуществляли также в соответствии с моделями кинетики сорбции пу-

тем их линеаризации по следующим уравнениям [22]:

модель псевдопервого порядка:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - k_1/(2,303t);$$

модель псевдовторого порядка:

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + Q_e^{-1}t;$$

модель внутренней диффузии:

$$Q_t = k_{id}t^{0.5} + C;$$

— модель Еловича:

$$Q_t = \beta^{-1} \ln(\alpha \beta) + \beta^{-1} \ln(t),$$

где  $Q_e$  — равновесная сорбционная емкость, мг/г;  $Q_t$  — сорбционная емкость в момент времени t, мг/г;  $k_1$  ( $k_2$ ) — константа скорости псевдопервого (псевдовторого) порядка, мин $^{-1}$ -( $\Gamma$ -мг $^{-1}$ -мин $^{-1}$ );  $k_{id}$  — константа скорости внутренней диффузии, мг· $\Gamma$ - $^{-1}$ -мин $^{-0,5}$ ;  $\alpha$  — начальная скорость сорбционного процесса,  $\Gamma$ -мг $^{-1}$ -мин $^{-1}$ ;  $\beta$  — константа скорости Еловича,  $\Gamma$ -мг $^{-1}$ .

Графическое изображение результатов математической обработки данных по указанным выше моделям представлено на рис. 4.

Наибольшие коэффициенты корреляции при линеаризации экспериментальных данных наблю-

даются при применении уравнения модели псевдовторого порядка. Этот факт может указывать на то, что одной из лимитирующих стадий процесса является химическая реакция. Предположительно взаимодействие рения, находящегося в водных растворах в виде перренат-иона [18], с импрегнатом, содержащим технический триалкиламин, протекает в соответствии с уравнением реакции ионного обмена:

$$(R_3NH)^+HSO_4^- + ReO_4^- = (R_3NH)^+ReO_4^- + HSO_4^-$$

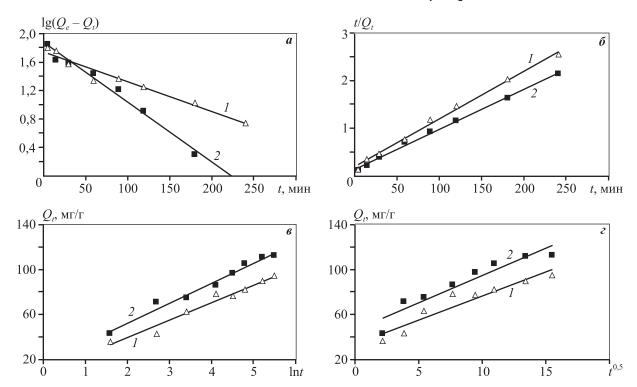
Значения констант скоростей, рассчитанных для приведенных ранее моделей, представлены в табл. 4.

При повышении температуры процесса сорбции на 7 град значение константы скорости, рассчитанное по математической модели псевдовторого порядка, увеличивается на 5 %.

Значение кажущейся энергии активации сорбции ( $E_{\rm каж}$ , кДж/моль) рассчитано из зависимости  $\ln k = f \, (T^{-1})$ , вытекающей из уравнения Аррениуса, с учетом констант скоростей, полученных при использовании уравнения псевдовторого порядка, по формуле

$$E_{\text{Kaw}} = [R \ln(k_2/k_1) \cdot T_1 \cdot T_2] / (T_2 - T_1),$$

где R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости при



**Рис. 4.** Зависимости:  $lg(Q_e - Q_t) = f(t)$  (*a*),  $t/Q_t = f(t)$  (*б*),  $Q_t = f(\ln(t))$  (*e*),  $Q_t = f(t^{0.5})$  (*c*) для сорбции рения импрегнатом K-TAA при температурах 295 K (*I*) и 308 K (*2*)

					•		_	
Модель псевдопервого порядка		Модель псевдовторого порядка		Модель внутренней диффузии		Модель Еловича		
	$k_1$ , мин $^{-1}$	$R^2$	$k_2$ , г·мг $^{-1}$ ·мин $^{-1}$	$R^2$	$k_p$ , мг·г $^{-1}$ ·мин $^{-0,5}$	$R^2$	β, г∙мг <sup>−1</sup>	$R^2$
	$T_1 = 295 \text{ K}$							
	0,0101	0,958	0,00056	0,995	4,29	0,907	0,064	0,968
	$T_2 = 308 \text{ K}$							
	0,0083	0,990	0,00059	0,997	4,86	0,907	0,056	0,980

Таблица 4

Значения констант скоростей сорбции рения импрегнатом K-TAA из сернокислых растворов

температурах  $T_1$  и  $T_2$ , г·мг $^{-1}$ ·мин $^{-1}$ ;  $T_1 = 295$  K,  $T_2 = 308$  K.

Исходя из полученного значения  $E_{\rm каж}=39\pm2$  кДж/моль можно предположить, что лимитирующей стадией процесса сорбции рения в импрегнате K-TAA является диффузия, а не анионный обмен, хотя кинетические данные с высокой степенью корреляции ( $R^2=0.995\div0.997$ ) описываются учитывающей химическое взаимодействие моделью псевдовторого порядка.

Десорбцию рения с насыщенного импрегната K-TAA осуществляли в статических условиях при отношении импрегната к элюенту  $1:100\ (0,1\ r:10\ мл)$ . Степень десорбции его раствором аммиака (8%) составила 72%.

Устойчивость импрегната К-ТАА к потере экстрагента, химически не связанного с носителем, оценивали в циклических исследованиях. После трех последовательных циклов контакта импрегната в сернокислом растворе, воде и растворе аммиака определяли емкость импрегната по рению и сравнивали ее с емкостью исходного сорбента. Значение емкости по рению уменьшилось на 14,3 %. При значительной потере экстрагента импрегнат может быть пропитан новой порцией экстрагента.

Для апробации выбранного импрегната K-TAA была осуществлена сорбция рения из элюата, образующегося при десорбции рения со слабоосновного анионита Purolite A170 [23], насыщенного из технологического раствора выщелачивания ренийсодержащего концентрата — промежуточного продукта переработки бедного сульфидного медного сырья Жезказганского месторождения (Респ. Казахстан). Исходный технологический раствор имел следующий состав, г/л: 35  $\rm H^+$ , 0,002 Re, 16,5  $\rm Cu^{2+}$ , 60,0  $\rm Fe_{\rm общ}$ , 13,9  $\rm Na^+$ , 2,2  $\rm Mg^{2+}$ , 2,4  $\rm Al^{3+}$ , 160  $\rm SO_4^{2-}$ , 0,2  $\rm SiO_3^{2-}$ , 36  $\rm Cl^-$ .

Сорбцию рения из технологического раствора с предварительно скорректированным значени-

ем концентрации рения до 100 мг/л выполняли на слабоосновном ионите Purolite A170, выпускаемом в промышленном масштабе, при объемном соотношении фаз 1:15. Корректировку концентрации рения проводили для повышения значений оптической плотности при осуществлении анализа растворов фотоколориметрическим методом.

Ионит, насыщенный рением в статических условиях, после промывки водой, подвергали контакту с 1,5 л 8 %-ного раствора аммиака в течение суток. Полученный элюат декантировали и корректировали его кислотность раствором серной кислоты до установления в растворе значения рН = 2. Сорбцию рения импрегнатом К-ТАА из полученного элюата с концентрацией его 68 мг/л осуществляли при объемном соотношении фаз импрегнат: раствор, равном 1: 1000. Сорбционная емкость по рению составила 46 мг/мл при степени извлечения 68 % за один контакт сорбции, что может свидетельствовать о высоких емкостных свойствах импрегната К-ТАА при концентрировании рения из технологических растворов, характеризующихся значительным солевым фоном.

## Заключение

На основании полученных в работе равновесных характеристик сорбции рения (VII) импрегнаты, содержащие технический триалкиламин, могут быть использованы для извлечения рения из сернокислых растворов в широком диапазоне значений рН (от 1,0 до 5,5), при этом наиболее высокие значения коэффициента распределения и сорбционной емкости наблюдаются при рН = 2. Процесс сорбции рения импрегнатом K-TAA протекает в диффузионной области, так как кажущаяся энергия активации процесса имеет относительно небольшое значение ( $39\pm2$  кДж/моль). Однако кинетические данные, описываемые с высокой степе-

нью корреляции моделью псевдовторого порядка, свидетельствуют о некотором вкладе химической реакции анионного обмена в процесс. Повышение температуры на 7 град почти на порядок увеличивает значение эффективного коэффициента диффузии (с 3,8·10<sup>-11</sup> до 1,3·10<sup>-10</sup> м²/с). Апробация импрегната К-ТАА при извлечении рения из элюата, полученного при десорбции рения с анионита Purolite A170, насыщенного из продуктивного раствора выщелачивания концентрата — промежуточного продукта переработки бедного ренийсодержащего сульфидного медного сырья Жезказганского месторождения (Респ. Казахстан), показала, что степень сорбции рения составляет 68 %.

Работа проведена при частичном финансировании Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.580.21.0004 от 19.08.2015 г. (идентификационный номер проекта RFMEFI58015X0004).

## Литература

- 1. *Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Косты- лев А.И.* Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015.
- Kholmogorov A.G, Kononova O.N., Kachin S.V., Ilyicheva S.N., Kryuchkova V.V., Kalyakina O.P., Pashkova G.L. Ion exchange recovery and concentration of rhenium from salt solutions // Hydrometallurgy. 1999. Vol. 51. No. 1. P. 19—35. http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00064-4.
- 3. Mal'tseva E.E., Blokhin A.A., Murashkin Yu.V. Kinetics of rhenium sorption on weakly basic macroporous and gel anion exchangers Purolite A170 and Purolite A172 from sulfuric acid solutions // Russ. J. Appl. Chem. 2012. Vol. 85. No. 7. P. 1029—1033. DOI:10.1134/S1070427212070063; Мальцева Е.Е., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В. Кинетика сорбщии рения на макропористом и гелевом слабоосновных анионитах Purolite A170 и Purolite A172 из сернокислых растворов // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. No. 7. C. 1061—1066.
- 4. *Mikhaylenko M., Blokhin A.* Ion exchange resins tailored for effective recovery and separation of rhenium, molybdenum and tungsten. Prepr. 12-156. SME Annual Meeting. Seattle, Washington, 2012.
- Seo S.Y., Choi W.S., Yang T.J., Kim M.J., Tran T. Recovery of rhenium and molybdenum from a roaster fume scrubbing liquor by adsorption using activated carbon // Hydrometallurgy. 2012. Vol. 129/130. P. 145—150. http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.06.007.
- Sung-Ho Joo, Young-Uk Kim, Jin-Gu Kang. Recovery of rhenium and molybdenum from molybdenite roasting dust leaching solution by ion exchange resins // Mater. Trans. 2012. Vol. 53. No. 11. P. 2034—2037. http://doi. org/10.2320/matertrans.M2012208.

- 7. *Nebeker N., Hiskey J.B.* Recovery of rhenium from solution by ion exchange // Hydrometallurgy. 2012. Vol. 125—126. P. 64—68. http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet. 2012.05.008.
- 8. Shana W., Shua Y., Chena H., Zhanga D., Wang W., Ru H., Xionga H. The recovery of molybdenum (VI) from rhenium (VII) on amino-functionalized mesoporous materials // Hydrometallurgy. 2016. Vol. 165. Pt. 2. P. 251—260. http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.02.005.
- 9. *Гедгагов Э.И.*, *Захарьян С.В.* Анионообменное разделение рения и селена в схемах получения перрената аммония // Хим. технология. 2012. No. 7. C. 420—428.
- Zakharyan S., Yun A.B., Gedgagov E.I., Terentieva I.V.
   Study on rhenium sorption at high rate from washing acid of the sulphuric acid plant at balkhash copper plant // 8th Intern. Symp. on technetium and rhenium: Science and utilization: Book of abstracts (La Baule Pornichet, France, 29 Sept. 3 Oct. 2014). Nantes: Subatech, 2014. P. 58.
- 11. Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N., Bekturganov N.S. Review of technologies for rhenium recovery from mineral raw materials in Kazakhstan // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 109. No. 1/2. P. 1—8. http://dx.doi.org/10.1016/j. hydromet.2011.04.014.
- 12. Virolainen S., Laatikainen M., Sainio T. Ion exchange recovery of rhenium from industrially relevant sulfate solutions: Single column separations and modeling // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 158. P. 74—82. http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.026
- Kabay N., Cortina J.L., Trochimczuk A., Streat M. Solvent-impregnated resins (SIRs) Methods of preparation and their applications // React. Funct. Polym. 2010. Vol. 70. No. 8. P. 484—496. DOI: 10.1016/j. reactfunctpolym.2010.01.005.
- 14. *Зеликман А.Н., Дрэган Л.М.* Экстракция рения из сернокислых растворов органическими растворителями // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12. No. 1. C. 261—268.
- 15. *Kasikov A.G., Petrova A.M.* Recovery of rhenium (VII) with triisooctylamine from sulfuric acid solutions // Russ. J. Appl. Chem. 2006. Vol. 79. No. 6. P. 914—919. DOI:10.1134/S1070427206060097; *Касиков А.Г., Петрова А.М.* Экстракция рения (VII) три-изо-октиламином из сернокислых растворов // Журн. прикл. химии. 2006. T. 79. No. 6. C. 925—929.
- Экстракционная хроматография / Под ред. Т. Брауна, Г. Герсини. М.: Мир, 1978.
- 17. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справочник. М.: ВНИИХТ, 1983.
- 18. *Борисова Л.В., Ермаков А.Н.* Аналитическая химия рения. М.: Химия, 1974.
- 19. *Гельферих Ф*. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
- 20. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1979.

- Справочник по обогащению полезных ископаемых.
   М.: Металлургиздат, 1950.
- 22. *Ho Y.S.* Review of second-order models for adsorption systems // J. Hazardous Mater. 2006. Vol. B136. P. 681—689. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043.
- 23. Purolite ion exchange resins for metals recovery applications // Spotidoc: Document publish. platform. http://spotidoc.com/doc/1638302.

## References

- Palant A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M., Kostylev A.I. Tekhnologiya reniya [Technology of rhenium]. Moscow: OOO «Galleya-Print», 2015.
- 2. Kholmogorov A.G, Kononova O.N., Kachin S.V., Ilyicheva S.N., Kryuchkova V.V., Kalyakina O.P., Pashkova G.L. Ion exchange recovery and concentration of rhenium from salt solutions. *Hydrometallurgy*. 1999. Vol. 51. No. 1. P. 19—35. http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00064-4.
- Mal'tseva E.E., Blokhin A.A., Murashkin Yu.V. Kinetics of rhenium sorption on weakly basic macroporous and gel anion exchangers Purolite A170 and Purolite A172 from sulfuric acid solutions. Russ. J. Appl. Chem. 2012. Vol. 85. No. 7. P. 1029—1033. DOI:10.1134/S1070427212070063.
- Mikhaylenko M., Blokhin A. Ion exchange resins tailored for effective recovery and separation of rhenium, molybdenum and tungsten. Prepr. 12-156, SME Annual Meeting. Seattle, Washington, 2012.
- Seo S.Y., Choi W.S., Yang T.J., Kim M.J., Tran T. Recovery of rhenium and molybdenum from a roaster fume scrubbing liquor by adsorption using activated carbon. *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 129/130. P. 145—150. http://dx.doi. org/10.1016/j.hydromet.2012.06.007.
- Sung-Ho Joo, Young-Uk Kim, Jin-Gu Kang. Recovery of rhenium and molybdenum from molybdenite roasting dust leaching solution by ion exchange resins. *Mater.* Trans. 2012. Vol. 53. No. 11. P. 2034—2037. http://doi. org/10.2320/matertrans.M2012208.
- Nebeker N., Hiskey J.B. Recovery of rhenium from solution by ion exchange. Hydrometallurgy. 2012. Vol. 125—126. P. 64—68. http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.05.008.
- 8. Shana W., Shua Y., Chena H., Zhanga D., Wang W., Ru H., Xionga H. The recovery of molybdenum (VI) from rhenium (VII) on amino-functionalized mesoporous materials. Hydrometallurgy. 2016. Vol. 165. Pt. 2. P. 251—260. http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.02.005.
- Gedgagov E.I., Zakhar'yan S.V. Anionoobmennoe razdelenie reniya i selena v skhemakh polucheniya perrenata ammoniya [Anion exchange separation of rhenium and selenium in schemes of obtaining of ammonium perrhenate]. Khimicheskaya tekhnologiya. 2012. No. 7. P. 420—428.
- 10. Zakharyan S., Yun A.B., Gedgagov E.I., Terentieva I.V. Study on rhenium sorption at high rate from washing acid

- of the sulphuric acid plant at balkhash copper plant. In: *Book of abstracts of 8th Intern. Symp. on technetium and rhenium: Science and Utilization* (La Baule Pornichet, France, 29 Sept. 3 Oct. 2014). Nantes: Subatech, 2014. P. 58.
- 11. Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N., Bekturganov N.S. Review of technologies for rhenium recovery from mineral raw materials in Kazakhstan. *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 109, No. 1/2. P. 1—8. http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.04.014.
- Virolainen S., Laatikainen M., Sainio T. Ion exchange recovery of rhenium from industrially relevant sulfate solutions: Single column separations and modeling. Hydrometallurgy. 2015. Vol. 158. P. 74—82. http://dx.doi. org/10.1016/j.hydromet.2015.09.026
- Kabay N., Cortina J.L., Trochimczuk A., Streat M. Solvent-impregnated resins (SIRs) Methods of preparation and their applications. React. Funct. Polym. 2010. Vol. 70. No. 8. P. 484—496. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005.
- Zelikman A.N., Dregan L.M. Ekstraktsiya reniya iz sernokislykh rastvorov organicheskimi rastvoritelyami [Extraction of rhenium from sulfuric acid solutions with organic solvents]. Zhurnal neorganicheskoi khimii. 1967. Vol. 12. No. 1. P. 261—268.
- Kasikov A.G., Petrova A.M. Recovery of rhenium (VII) with triisooctylamine from sulfuric acid solutions. Russ. J. Appl. Chem. 2006. Vol. 79. No. 6. P. 914—919. DOI:10.1134/S1070427206060097.
- Ekstraktsionnaya khromatografiya [Extraction chromatography]. Eds. T. Braun, G. Gersini. Moscow: Mir, 1978.
- Ionoobmennye materialy dlya protsessov gidrometallurgii, ochistki stochnykh vod i vodopodgotovki [Ion exchange materials for the hydrometallurgical processes, wastewater treatment and water treatment]. Moscow: VNIIKhT, 1983.
- Borisova L.V., Ermakov A.N. Analiticheskaya khimiya reniya [Analytical chemistry of rhenium]. Moscow: Khimiya. 1974.
- 19. *Gel'ferikh F*. Ionity. Osnovy ionnogo obmena [Ionites. Fundamentals of ion exchange]. Moscow: Izd-vo inostr. literatury, 1962.
- Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A. Ravnovesie i kinetika ionnogo obmena [Equilibrium and kinetics of ion exchange]. Leningrad: Khimiya, 1979.
- Spravochnik po obogashcheniyu poleznykh iskopaemykh [Handbook of mineral processing]. Moscow: Metallurgizdat, 1950.
- 22. *Ho Y.S.* Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazardous Mater*. 2006. Vol. B136. P. 681—689. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043.
- Purolite ion exchange resins for metals recovery applications. Spotidoc: document publishing platform. http:// spotidoc.com/doc/1638302.