

Работа частично поддерживается
госконтрактом № 16.526.12.6017.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zheng R., Guo Xuelian, Fu Hui et al. // Appl. Surface Sci. 2011. Vol. 257. P. 2367–2370.
2. Suryanarayana C., Nasser A. // Prog. Mater. Sci. 2013. Vol. 58, № 4. P. 383–502.
3. Laxmidhar B., Meilin L. // Ibid. 2007. Vol. 52, № 1. P. 1–61.
4. Inbakandan D., Sivaleela G., Magesh P. et al. // Mater. Lett. 2012. Vol. 87. P. 66–68.
5. Smausz T., Kecskeméti G., Csizmadia T. et al. // Appl. Surf. Sci. 2013. Vol. 278. P. 117–121.
6. Junpeng Fan, Xiufang Bian, Yuchao Niu et al. // Ibid. Vol. 285, № 15. P. 185–189.
7. Guibal E., Cambe S., Bayle S. et al. // J. Colloid and Interface Sci. 2013. Vol. 393. P. 411–420.
8. Пат. 2413778 (РФ). Способ получения высокопористой серебряной губки из серебросодержащих материалов / М.И. Наторхин, А.П. Гаршин. Заявл. 30.11.09. Опубл. 10.03.11.
9. Джексон К., Ульман Д., Хант Дж. // Проблемы роста кристаллов. М.: Мир, 1968. С. 27–86.
10. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
11. Дроздов Б.В. Физико-химические основы процесса цементации меди из никелевого электролита: Дис. ... докт. хим. наук. Л.: ЛПИ им. М.И. Калинина, 1946.
12. Xihui Zhao, Yanzhi Xia, Qun Li et al. // Colloid. and Surface. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2014. Vol. 444. P. 180–188.
13. Najimu N.S., Aysha O.S., Rahaman S.N.J. et al. // Spectrochim. Acta. Pt. A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2014. Vol. 124. P. 194–198.
14. Lam L.T., Louey R. // J. Power Sources. 2006. Vol. 158, № 2. P. 1140–1148.

УДК 669.849 : 661.879 : 66.094.94

СОРБЦИЯ РЕНИЯ И ВАНАДИЯ ИЗ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ РАСТВОРОВ ВОЛОКНИСТЫМИ ИОНИТАМИ

© 2014 г. Nway Shwan Oo, И.Д. Трошкина, Aye Min, А.В. Шиляев

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва

Статья поступила в редакцию 06.03.13 г., доработана 07.10.13 г., подписана в печать 20.10.13 г.

Изучена сорбция рения (VII) и ванадия (V) волокнистыми ионитами серии ФИБАН из минерализованных сульфатно-хлоридных растворов. Получены равновесные, кинетические и динамические характеристики сорбции Re и V ионитом ФИБАН марки АК-22, содержащим следующие функциональные группы: =NH, -NH₂, -COOH и ≡N. Установлено, что максимальная емкость этого реагента по ванадию (V) наблюдается при значении pH = 4. Изотермы сорбции Re и V линейны и описываются уравнением Генри с константами $K_f = 1,36 \pm 0,30$ мл/г ($R^2 = 0,995$) и 674 ± 21 мл/г ($R^2 = 0,999$) соответственно. В условиях ограниченного объема раствора получены интегральные кинетические кривые сорбции и с учетом времени полупревращения рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии Re и V, составившие $9,0 \cdot 10^{-13}$ и $7,5 \cdot 10^{-15}$ м²/с соответственно. Показана возможность разделения этих металлов в динамических условиях.

Ключевые слова: рений, ванадий, сорбция, волокнистые иониты, ФИБАН, изотерма, кинетика, динамика, разделение.

Nway Shwan Oo – аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ (г. Москва, Миусская пл., 9). Тел.: (499) 496-76-09. E-mail: sayarshwann@gmail.com.

Трошкина И.Д. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: tid@rctu.ru.

Aye Min – аспирант той же кафедры. E-mail: arkar48@gmail.com.

Шиляев А.В. – аспирант той же кафедры. E-mail: alhimikuss@mail.ru.

Sorption of rhenium (VII) and vanadium (V) with FIBAN series fibrous ionites out of mineralized sulfuric-chloride solutions has been studied. Equilibrium, kinetic, and dynamic characteristics of rhenium and vanadium sorption with AK-22 grade FIBAN ionite that contains the following functional groups: =NH, -NH₂, -COOH, and ≡N are obtained. The maximum capacity of this ionite for vanadium (V) is found to be observed at pH = 4 value. Rhenium and vanadium sorption isotherms are linear and described by Henry's equations with constants $K_H = 113 \pm 2$ ml/g ($R^2 = 0,995$) and 674 ± 6 ml/g ($R^2 = 0,999$) respectively. Integral kinetic curves of sorption are obtained under the conditions of limited solution volume. The effective diffusion coefficients of rhenium and vanadium ($9,0 \cdot 10^{-13}$ and $7,5 \cdot 10^{-15}$ m²/s respectively) are calculated with taking the half-transformation time into account. The feasibility of rhenium and vanadium separation under the dynamic conditions is shown.

Key words: rhenium, vanadium, sorption, fibrous ionites, FIBAN, isotherm, kinetics, dynamics, separation.

Извлечение редких элементов (рения и ванадия) из сбросных растворов, образующихся при переработке природного минерального и органического полиметалльного сырья, является альтернативным процессом увеличения их добычи, способствующим улучшению экологической обстановки в промышленной зоне предприятий. Концентрации рения в отработанных растворах могут достигать 0,5–1,0 мг/дм³, а ванадия — 200 мг/дм³ и выше [1–3]. Оба металла — тяжелые. Наиболее токсичными являются соединения пентавалентного ванадия, так как они тормозят синтез жирных кислот, ингибируют некоторые ферментные системы. Предельно допустимая концентрация ванадия в воде водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,1 мг/дм³ [4], а его содержание в сточных водах, поступающих на биологические очистные сооружения, нормировано на уровне 5 мг/дм³ [5].

Для извлечения металлов из растворов с низким их содержанием целесообразно применять сорбционный метод. Сорбционные процессы, широко распространенные в гидрометаллургии рения, основаны на использовании активных углей, сильно- и слабоосновных анионитов, комплексообразующих ионитов [1]. Ванадий преимущественно извлекают, применяя сильноосновные и комплексообразующие иониты [3]. Выделение этих металлов из водных растворов можно осуществить и путем сорбции волокнистыми ионитами, например: рения — хитозан-углеродными материалами [6], а ванадия — волокнами на основе целлюлозы (ЦМ, ЦМ-А2 и ЦМ-А3) [3]. Волокнистые иониты, как известно, обладают лучшими кинетическими характеристиками по сравнению с традиционными гранулированными сорбентами [7].

Цель настоящей работы — получение сорбционных характеристик волокнистых ионитов серии ФИБАН при извлечении рения (VII) и ванадия (V) из минерализованных растворов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Волокнистые иониты ФИБАН, разработанные в Институте физико-органической химии АН Республики Беларусь, синтезированы путем полимераналогичных превращений полиакрилонитрильных волокон [7]. Они отличаются развитой системой мезо- и микропор. В экспериментах использовали иониты серии ФИБАН марок А-6 и АК-22, основные физико-химические свойства которых приведены в табл. 1.

Изучение сорбционных характеристик волокнистых ионитов серии ФИБАН (А-6, содержащего группы вторичных и третичных аминов, и АК-22 с аминокарбоксильными группами) осуществляли применительно к извлечению Re и V из разбавленных минерализованных растворов следующего солевого состава, г/дм³: Cl⁻—1,0, SO₄²⁻—30,0. Выбор ионов обусловлен их широким распространением в природных и технологических растворах. Рений (VII) находится в водных растворах такого типа в виде перренат-иона (ReO₄⁻) [1]. Ионное состояние ванадия (V) в значительной степени зависит от его концентрации и кислотности среды [3].

Сорбцию металлов из растворов изучали в статических условиях при отношении навески волокна (г) к объему раствора (мл), равном 1 : 2000. После контакта фаз при интенсивном перемешивании на встряхивателе и их разделения определяли концентрацию металлов в растворе (С, мг/дм³) и по балансовому соотношению рассчитывали сорбционную емкость ионитов (СЕ, мг/г). Содержание Re и V в растворах определяли фотометрическим методом [8, 9].

Учитывая сложность поведения ванадия в водных растворах, предварительно было исследовано влияние величины рН растворов на сорбцию ванадия (V) с помощью ионитов А-6 и АК-22. Зависимость СЕ от рН, представленная на рис. 1, показывает, что наибольшая емкость по ванадию достигается

Таблица 1
Физико-химические характеристики ионитов ФИБАН

Параметр	АК-22	А-6
Функциональная группа	$\equiv\text{N}, =\text{NH},$ $-\text{COOH}$	$(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Cl}^-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
Полимерная основа	Полиакрилонитрильное волокно	
Физическая форма	Штапельное волокно, нетканое иглопробивное полотно	Штапельное волокно, тканое полотно
Оптимальная сорбционная емкость, мг-экв./г	$\geq 3,5$ (по аминогруппам) 1,0 (по $-\text{COOH}$)	2,0 (по $-\text{N}^+\equiv$) 0,8 (по $-\text{NR}_2$)
Оптимальное набухание, $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}/\Gamma_{\text{ионит}}$	0,7	1,2
Рабочий интервал pH	0–8	0–13
Рабочий интервал температур	0–80 °С Кратковременный нагрев до 100 °С	0–80 °С
Стойкость к агрессивным средам	Стоек к концентрированным HCl, H ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃ . В концентрированной NaOH подвергается гидролизу с накоплением карбоксильных групп. Устойчив к органическим растворителям	Стоек к концентрированным HCl, H ₂ SO ₄ и HNO ₃ . Устойчив к органическим растворителям
Осмотическая стойкость	Не разрушается в циклах кислотно-содовой обработки, увлажнения–высушивания	

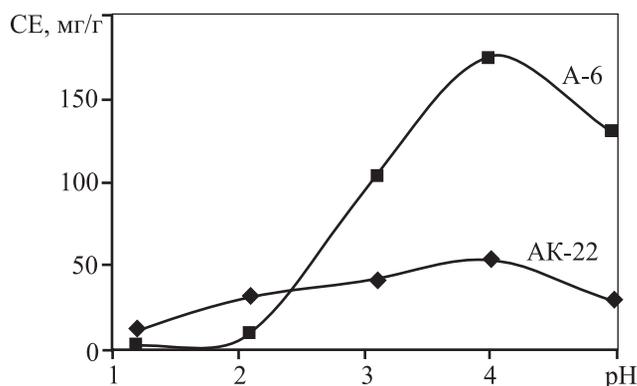
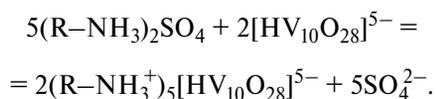


Рис. 1. Зависимость емкости ионитов серии ФИБАН от значения pH раствора

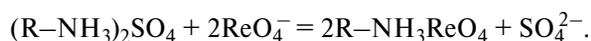
при сорбции из растворов с кислотностью, соответствующей pH = 4.

Как было показано в работе [10], рений извлекается ионитом АК-22 значительно лучше, чем А-6, поэтому дальнейшие исследования проводили с использованием этого сорбента из растворов с выбранной оптимальной кислотностью.

При pH = 4 ванадий находится преимущественно в виде аниона $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ [3], который может сорбироваться анионитом ФИБАН АК-22 в соответствии со следующей реакцией:



Сорбция рения в виде перренат-иона может протекать по реакции обмена:



Кинетику сорбции Re(VII) и V(V) ионитом АК-22 изучали методом ограниченного объема раствора на установке с термостатируемыми ячейками при температуре 293 К. Содержание рения в модельном растворе составляло 20 мг/дм³, ванадия – 100 мг/дм³ (солевой фон раствора указан выше, pH = 4,0).

Интегральные кинетические кривые сорбции Re и V при их совместном присутствии в растворах представлены на рис. 2, и по их данным графически определено время полупревращения (табл. 2).

С учетом времени полупревращения ($\tau_{0,5}$) рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии рения и ванадия в волокнистом ионите ФИБАН АК-22 по формуле [11, с. 239]

$$D = 0,06R^2/\tau_{0,5},$$

где D – эффективный коэффициент диффузии металла в ионите, м²/с; $\tau_{0,5}$ – время полупревращения, с; R – радиус волокна, м (усредненная его величина составляет 30 мкм).

Полученные значения D рения в ионите АК-22 имеют порядок 10^{-13} м²/с (см. табл. 2), что может свидетельствовать о диффузионном механизме процесса, а в случае ванадия этот показатель значительно

Таблица 2
Кинетические характеристики сорбции рения (VII) и ванадия (V) ионитом ФИБАН АК-22

Металл	$\tau_{0,5}$, с	D , м ² /с
Re	60	$9,0 \cdot 10^{-13}$
V	7200	$7,5 \cdot 10^{-15}$

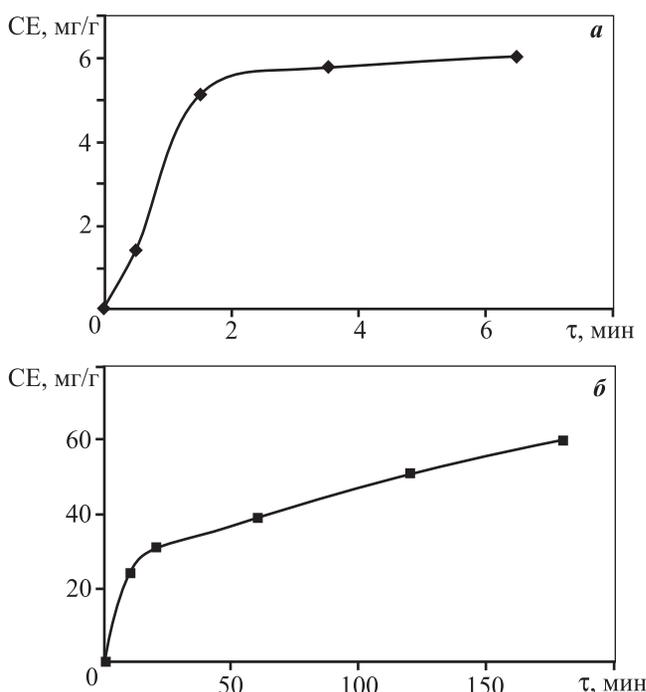


Рис. 2. Интегральные кинетические кривые сорбции рения (а) ванадия (б) из сернокисло-хлоридных растворов ионитом ФИБАН марки АК-22

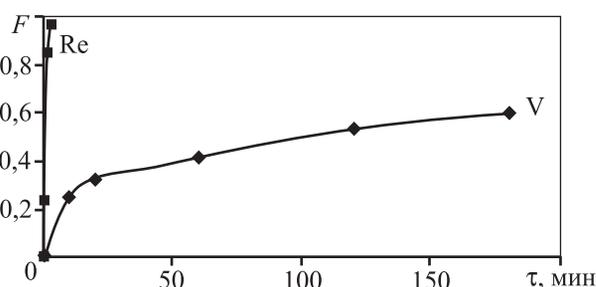


Рис. 3. Зависимость степени насыщения анионита ФИБАН АК-22 рением и ванадием от времени

ниже — его порядок составляет 10^{-15} м²/с. Замедленную кинетику сорбции ванадия волокнистым ионитом можно объяснить, по-видимому, меньшей подвижностью достаточно большого по размеру сорбируемого иона $HV_{10}O_{28}^{5-}$ со значительным зарядом, а также необходимостью пространственной ориентации этого иона при сорбции.

Отличие на 2 порядка эффективных коэффициентов диффузии рения и ванадия свидетельствует о возможности их кинетического разделения. Полученные интегральные кинетические кривые сорбции Re и V в координатах «степень насыщения — время» при их совместном присутствии в растворе (рис. 3) подтверждают такую возможность: время установления равновесия при сорбции рения не превышает 100 с, в то время как ванадий только лишь начинает сорбироваться.

Равновесные характеристики сорбции Re и V были получены при комнатной температуре. Изотермы сорбции этих металлов ионитом ФИБАН АК-22 представлены на рис. 4. В изученном интервале концентраций металлов они имеют линейную форму и могут быть описаны уравнением Генри [12]. Обработка данных по этому уравнению позволила получить константы Генри: для рения $K_T = 1,36 \pm \pm 0,30$ мл/г ($R^2 = 0,95$), а для ванадия — (674 ± 21) мл/г ($R^2 = 0,999$).

Солевой состав природных и технологических растворов не является постоянным. В связи с этим в работе изучено влияние анионного состава раствора на эффективность извлечения Re и V при использовании волокнистого ионита ФИБАН АК-22.

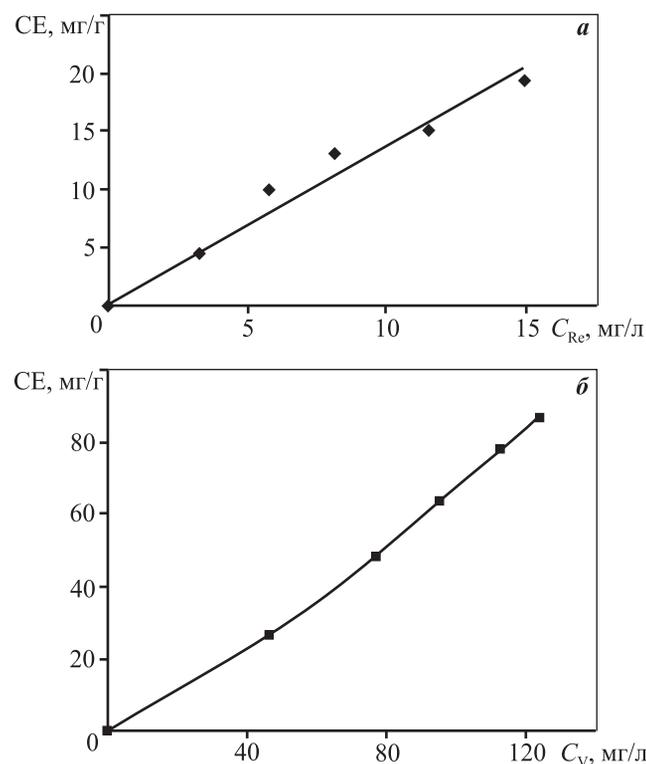


Рис. 4. Изотермы сорбции рения (а) и ванадия (б) ионитом ФИБАН марки АК-22 из сульфатно-хлоридного раствора

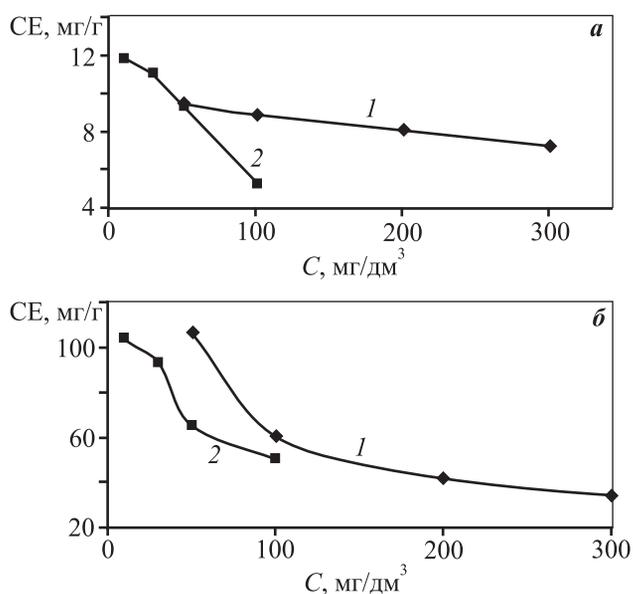


Рис. 5. Зависимость емкости ионита ФИБАН марки АК-22 по рению (а) и ванадию (б) от концентрации анионов в растворе

1 — хлорид-ион, 2 — сульфат-ион

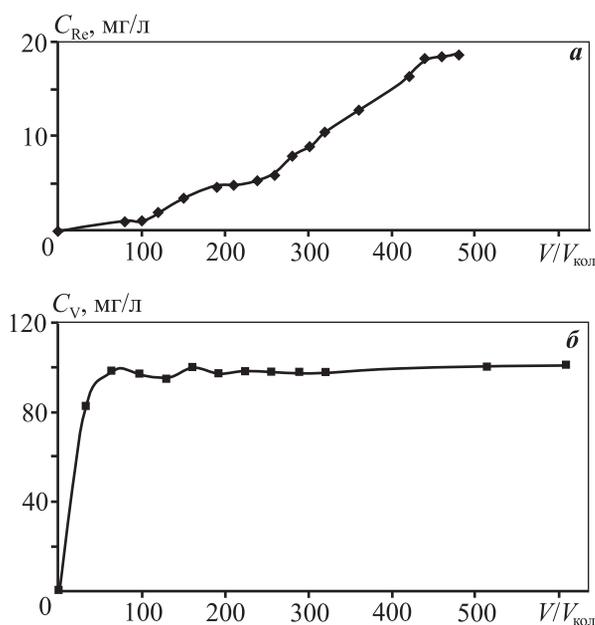


Рис. 6. Выходные кривые сорбции рения (а) и ванадия (б) ионитом ФИБАН марки АК-22 из сульфатно-хлоридного раствора

На рис. 5 представлены данные, отражающие это влияние. Видно, что с увеличением концентрации анионов в диапазоне 10—300 мг/дм³ наблюдается некоторое снижение емкости АК-22 как по рению, так и по ванадию. Наибольшее конкурирующее влияние при этом оказывает присутствие в растворе сульфат-иона.

Сорбцию Re и V при их совместном присутствии в сульфатно-хлоридном растворе в динамических условиях проводили в колонке объемом 2,7 см³ (ее диаметр 0,7 см, высота 7 см). Линейная скорость пропускания раствора составляла 5 м/ч. Выходные кривые сорбции этих металлов ионитом ФИБАН АК-22 представлены на рис. 6.

Анализ приведенных данных показывает возможность разделения Re и V: при пропускании ~70±±100 колоночных объемов раствора в выбранных условиях рений практически полностью удерживается ионитом (проскок ~5 %), а раствор на выходе из колонны содержит ванадий с незначительным количеством рения, соответствующим проскоку. Рассчитанная по выходным кривым полная динамическая обменная емкость составила 21,3 мг/г по рению и 39,7 мг/г по ванадию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных в работе равновесных, кинетических и динамических характеристик сорбции рения (VII) и ванадия (V) волокнистый аминокарбоксильный ионит ФИБАН марки АК-22 может быть использован для разделения этих металлов при их совместном извлечении из минерализованных сульфатно-хлоридных растворов. Процесс сорбции Re(VII) и V(V) протекает в диффузионной области, при этом значения эффективных коэффициентов диффузии этих металлов отличаются на 2 порядка ($D_{Re} = 9,0 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_V = 7,5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$), что позволяет эффективно разделить их в динамических условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. *Металлургия рения*. М.: Наука, 2007.
2. Лаверов Н.П., Абдульманов И.Г., Бровин К.Г. и др. *Подземное выщелачивание полиэлементных руд* / Под ред. Н.П. Лаверова. М.: Изд-во АГН, 1998.
3. Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Сирина Т.П. и др. *Комплексная переработка ванадиевого сырья: Химия и технология*. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
4. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.2580-10.
5. Ванадий и его соединения (67). Сер. Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ. М.: Центр междунар. проектов ГКНТ, 1984.

6. Плевака А.В., Трошкина И.Д., Земскова Л.А., Войт А.В. // Журн. неорг. химии. 2009. Т. 54, № 7. С. 1229.
7. Солдатов В.С., Сергеев Г.И. // Журн. Всерос. хим. об-ва. 1990. № 1. С. 101.
8. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М.: Химия, 1974.
9. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. М.: Наука, 1981.
10. Troshkina I.D., Zemskova L.A., Chekmarev A.M. et al. // 7-th Inter. Symp. on Technetium and Rhenium — Science and Utilization: Book of Proceedings (Moscow, Russia, July 4—8, 2011). М.: Publ. House «Granitza», 2011. P. 288.
11. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1979.
12. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982.

УДК 669.2/8

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ, ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ МЕДНЫХ СПЛАВОВ

© 2014 г. В.Г. Комков, Э.Х. Ри, А.С. Живетьев

Тихоокеанский государственный университет (ТОГУ), г. Хабаровск

Статья поступила в редакцию 19.12.12 г., доработана 10.05.13 г., подписана в печать 27.05.13 г.

Изучено влияние легирующих элементов (ЛЭ) – Sn, Al, Si, Mn, Zn, Ni, As – на строение жидкой фазы, процессы кристаллизации и структурообразования медных сплавов (Cu + ЛЭ). Выявлено, что все исследованные ЛЭ (кроме Ni) увеличивают степень уплотнения (усадки) расплава ($\Delta J_{ж}$) и коэффициент термического сжатия ($\alpha_{ж}$) жидкого медного сплава вследствие ослабления сил связи между атомами меди и легирующих элементов ($F_{Cu-Cu} > F_{Cu-ЛЭ}$). Никель же уменьшает параметры жидкого состояния из-за усиления сил связи между атомами Cu и ЛЭ ($F_{Cu-ЛЭ} > F_{Cu-Cu}$), о чем свидетельствует повышение температуры начала кристаллизации α -твердого раствора. Все рассмотренные легирующие элементы (кроме Ni) понижают температуры начала (t_n) и конца (t_c) кристаллизации α -твердого раствора и расширяют его температурный интервал t_n-t_c . Полученные сплавы меди обладают высокой степенью уплотнения расплава при кристаллизации ($\Delta J_{кр}$): чем плотнее ЛЭ (больше плотность), тем выше величина $\Delta J_{кр}$. В наибольшей степени это относится к Ni, а в наименьшей – к Al и Si. Установлено, что все легирующие элементы до определенного их содержания измельчают структурные составляющие (α -твердый раствор и эвтектоид).

Ключевые слова: медный сплав, процессы кристаллизации, оловянная бронза, гетерофазный расплав, диаграмма состояния, термическое сжатие.

The effect of alloying elements (Sn, Al, Si, Mn, Zn, Ni, As) on the morphology of the liquid phase, crystallization and structure formation processes of copper alloys (Cu + alloying elements) has been investigated. All the investigated alloying elements other than nickel are revealed to rise the degree of compaction (shrinkage) of the melt (ΔJ_{liq}) and the coefficient of thermal contraction (α_{liq}) of liquid copper alloy because of the weakening of the binding forces between the atoms of copper and alloying elements ($F_{Cu-Cu} > F_{Cu-X}$). Nickel reduces the liquid state parameters due to increased binding forces between Cu and X atoms ($F_{Cu-X} > F_{Cu-Cu}$), as evidenced by increase in crystallization temperature of α -solid solution. All the above alloying elements, other than Ni, lower the temperature of α -solid solution crystallization start (t_{liq}) and end (t_c) and extend the temperature range of α -solid solution crystallization $t_{liq}-t_c$. Copper alloys have a high degree of melt compaction during crystallization (ΔJ_{cr}): the denser the alloying element (higher density), the greater the degree of compaction ΔJ_{cr} . It is most valid for Ni and least valid for Al and Si. Up to the certain content, all the alloying elements reduce the structural components to small size (α -solid solution and eutectoid).

Key words: copper alloy, crystallization processes, tin bronze, heterophase melt, phase diagram, thermal contraction.

Комков В.Г. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Детали машин» ТОГУ (380035, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136). E-mail: SL166@rambler.ru.

Ри Э.Х. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой «Литейное производство и технология металлов» ТОГУ. Тел: (4212) 37-52-23. E-mail: erikri999@mail.ru.

Живетьев А.С. – аспирант той же кафедры. E-mail: andrewzhiv@gmail.com.