



УДК 669.849

Сорбция рения из минерализованных растворов

Эй Мин, Шиляев А.В., Трошкина И.Д.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 27.11.2012 г.

Аннотация

Изучены сорбционные характеристики волокнистых азотсодержащих ионитов ФИБАН А-6 и АК-22 при извлечении рения из разбавленных растворов, моделирующих состав природных хлоридно-, сульфатно-бикарбонатных вод. Изотерма сорбции рения ионитом ФИБАН А-6 описывается уравнением Фрейндлиха с константой $(0,153 \pm 0,046)$ и параметром n , равным 0,66, а ионитом ФИБАН АК-22 – уравнением Ленгмюра с константой $(8,4 \pm 3,5) \cdot 10^{-2}$ л/мг. Время полупревращения при сорбции рения волокнистыми ионитами не превысило 28 с. Полная динамическая обменная емкость по рению ионита ФИБАН АК-22 составила 24,7 мг/г, степень сорбционного концентрирования – 25.

Ключевые слова: рений, волокнистый ионит, ФИБАН, минерализованные растворы, уравнение Ленгмюра, уравнение Фрейндлиха, выходные кривые, полная динамическая обменная емкость, степень концентрирования

The sorption characteristics of nitrogen-containing fibrous ion exchangers FIBAN A-6 and AK-22 by sorption of rhenium from dilute solutions, simulating the composition of natural chloride-, sulfate-, bicarbonate waters were studied. Isotherm of rhenium sorption by the ion exchanger FIBAN A-6 describes by the Freundlich equation with constant $(0,153 \pm 0,046)$, and the parameter n , equal to 0.66, and isotherm of rhenium sorption by the ion exchanger FIBAN AK-22 – by the Langmuir equation with a constant $(8.4 \pm 3.5) \cdot 2.10$ g/l. Half-time in the sorption of rhenium by the fibrous ion exchangers has not exceeded 28 sec. Full dynamic exchange capacity of the resin for rhenium FIBAN AK-22 was 26.5 mg/g, the degree of sorption concentration – 25.

Keywords: rhenium, fibrous ion exchanger, FIBAN, mineralized solutions, Langmuir equation, Freundlich equation, the breakthrough curves, full dynamic exchange capacity, degree of concentration

Введение

Рост потребления рения в составе суперсплавов, используемых в авиаракетно-космической технике, а также при изготовлении платино-рениевых катализаторов для производства высококачественного бензина, обуславливает необходимость усовершенствования методов его извлечения.

В природных минерализованных водах вблизи месторождений ренийсодержащего сырья рений, как правило, присутствует в низких концентрациях (0,01–0,1 мг/л) [1]. Извлечение его из растворов такого состава целесообразно осуществлять сорбционным методом.

Сорбционные процессы, широко распространённые в гидрометаллургии рения, основаны на использовании активных углей, сильно- и слабоосновных

анионитов, комплексообразующих ионитов [1]. Извлечение рения из водных растворов возможно осуществить и на волокнистых ионитах, например, хитозан-углеродных материалах [2].

В настоящее время в качестве селективных на рений сорбентов описаны волокнистые иониты марки ФИБАН [3], разработанные в Институте физико-органической химии Академии Наук Республики Беларусь [4].

Целью работы является определение равновесных, кинетических и динамических характеристик волокнистых азотсодержащих ионитов ФИБАН при сорбции рения из разбавленных растворов, моделирующих состав природных хлоридно-, сульфатно-, бикарбонатных вод.

Эксперимент

Изучение сорбционных характеристик волокнистых ионитов ФИБАН А-6, содержащего группы вторичных и третичных аминов, и ФИБАН АК-22 с аминокарбоксильными группами осуществляли применительно к извлечению рения из разбавленных растворов, имитирующих по солевому составу природные воды, г/дм³: Re 0,02; Ca²⁺ 0,096; Na⁺ 0,15; Cl⁻ 0,2; SO₄²⁻ 0,035; HCO₃⁻ 0,24; pH 5. Основные физико-химические характеристики этих ионитов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики ионитов ФИБАН

Ионит	Фибан АК-22	Фибан А-6
Функциональная группа	Этилендиамин, -COOH	(C ₃ H ₅ O)(CH ₃) ₂ N ⁺ Cl ⁻ , -N(CH ₃) ₂ ,
Полимерная основа	Полиакрилонитрильное волокно	
Физическая форма	Штапельное волокно, нетканое иглопробивное полотно.	Штапельное волокно, тканое полотно.
Оптимальная емкость, мг-экв/г	Не менее 3.5 – (по этилендиамину), 1.0 – (по -COOH)	2.0 (по -N ⁺ ≡) 0.8 (по -NR ₂)
Оптимальное набухание, гH ₂ O/г ионита	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 соляной, серной и азотной кислотам. Устойчив к органическим растворителям
Осмотическая стойкость	Не разрушается в циклах кислотного-содовой обработки, увлажнения - высушивания.	

Выбор этих ионитов обусловлен тем, что рений находится в водных растворах такого типа в виде аниона – перренат-иона ReO_4^- [1].

Изотермы сорбции рения волокнистыми ионитами получали методом переменных концентраций. Для этого в конические колбы вместимостью 50 мл помещали по 0,025 г сорбента в диапазоне равновесных концентраций растворов Re(VII) от 4 до 20 мг/л при общем объеме раствора 25 мл. Затем пробы перемешивали на аппарате для встряхивания при температуре 20 ± 2 °С в течение 6 ч. Далее определяли массу несорбированного рения в фильтрате, а массу сорбированного элемента находили по балансовому соотношению.

Анализ растворов на рений проводили фотоколориметрическим методом [5].

Влияние анионного состава раствора на сорбцию рения изучали в статических условиях. Контактное взаимодействие ионита с раствором проводили при соотношении фаз 1 : 1000 (0,025 г ионита : 25 мл раствора). Для приготовления растворов использовали хлорид, сульфат или бикарбонат натрия.

Для изучения кинетики сорбции рения использовали один из распространенных методов постановки кинетического эксперимента – метод ограниченного объема раствора [6]. В соответствии с этим методом процесс сорбции происходит в некотором определенном объеме перемешиваемого раствора, начальный состав которого известен. В этом случае концентрация сорбируемого иона в растворе меняется в процессе эксперимента, что влияет на скорость процесса. Применением достаточно интенсивного перемешивания достигают равномерного распределения концентрации ионов во всем объеме раствора за исключением непосредственно прилегающих пограничных слоев. Опыты проводили в термостатированной ячейке при соотношении фаз Т : Ж = 1 : 1000 (г : мл) при комнатной температуре. Погрешность измерения температуры составляла $\pm 0,1^\circ$. Для предотвращения упаривания раствора стеклянная ячейка, в которой происходит контактирование сорбента с раствором, снабжена обратным холодильником. Перемешивание раствора с сорбентом осуществляли с помощью пропеллерной мешалки. Через определенное время контактирования сорбент отделяли от раствора и проводили анализ последнего. Количество рения в сорбенте определяли с учетом данных по концентрации рения в исходном растворе и растворе после сорбции.

Динамику сорбции рения изучали при пропускании модельного раствора вышеуказанного состава через стеклянную колонку диаметром 1,6 см, высотой 5 см. Масса используемого ионита ФИБАН АК-22 составила 0,232 г.

Обсуждение результатов

Для определения равновесной емкости по рению выбранных волокнистых сорбентов ФИБАН из моделирующих природные воды растворов получали изотермы сорбции.

Изотерма сорбции рения волокнистым ионитом ФИБАН АК-22 из минерализованного раствора указанного выше состава имеет характерную выпуклую форму. Для описания этой изотермы использовали уравнение Ленгмюра [7], линеаризованные данные в координатах $C/CE - C$, где C – равновесная концентрация рения в растворе, мг/л, а CE – равновесная емкость ионита по рению, мг/г, представлены на рис. 1.

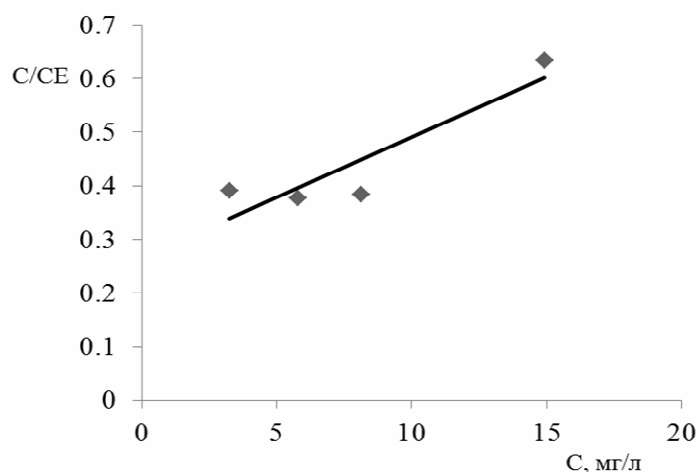


Рис. 1. Линеаризованная изотерма сорбции рения из минерализованного раствора волокнистым анионитом ФИБАН АК-22 по уравнению типа Ленгмюра

Рассчитанная по уравнению Ленгмюра константа сорбционного равновесия, определяющая энергию взаимодействия сорбата с волокнистым сорбентом, при обработке данных в интервале равновесных концентраций рения (3,2÷14,9) мг/л составила $(8,4 \pm 3,5) \cdot 10^{-2}$ л/мг, а значение максимальной емкости ионита по рению – 46,9 мг/г (коэффициент корреляции $R^2 = 0,82$).

Изотерма сорбции рения волокнистым ионитом ФИБАН АК-6 из минерализованного раствора имеет экспоненциальный характер, поэтому для ее описания использовали уравнение Фрейндлиха [7]. Линеаризованные данные этой изотермы в координатах $\ln CE - \ln C$ представлены на рис. 2.

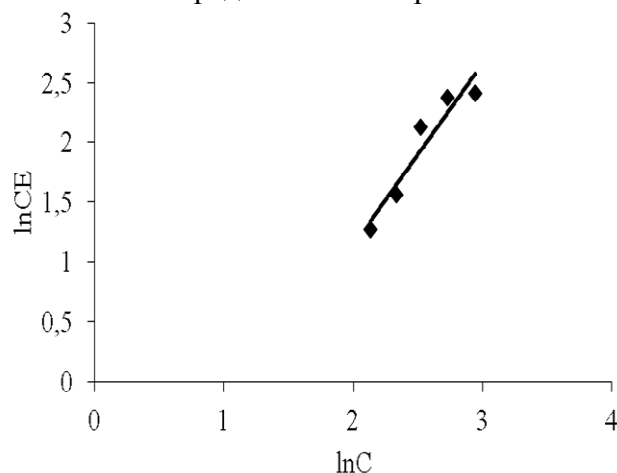


Рис. 2. Линеаризованная изотерма сорбции рения из минерализованного раствора волокнистым анионитом ФИБАН АК-6 по уравнению типа Фрейндлиха

Рассчитанное по уравнению Фрейндлиха

$$CE = K C^{1/n}$$

значение постоянной величины K при обработке данных в интервале равновесных концентраций рения (7,6÷19,0) мг/л составило $(0,153 \pm 0,046)$, а значение параметра $n = 0,66$ (коэффициент корреляции $R^2 = 0,91$).

Полученные равновесные данные по сорбции рения волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22 и А-6 свидетельствуют о том, что волокнистый ионит ФИБАН АК-22 обладает значительно лучшими емкостными характеристиками по сравнению с ионитом ФИБАН А-6. Описание равновесных данных сорбции рения ионитом

ФИБАН А-6 по уравнению Фрейндлиха с достаточно высоким коэффициентом корреляции показывает, что применение этого ионита в области низких концентраций рения представляется нецелесообразным.

Известно, что процесс сорбции металлов волокнистыми материалами характеризуется, как правило, высокой скоростью. Интегральные кинетические кривые сорбции рения волокнистыми ионитами ФИБАН, полученные методом ограниченного объема раствора, представлены на рис. 3.

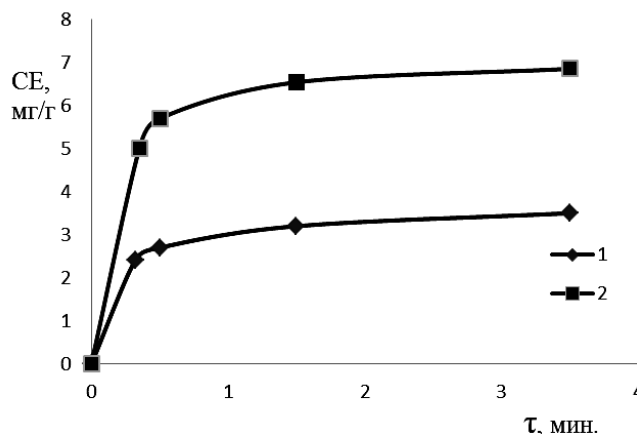


Рис. 3. Интегральные кинетические кривые сорбции рения из минерализованного раствора: 1 – ФИБАН А-6, 2 – ФИБАН АК-22

По данным полученных интегральных кинетических кривых был определен кинетический параметр – время полусорбции (табл. 1).

Таблица 1. Время полусорбции и эффективные коэффициенты диффузии рения в ионитах ФИБАН А-6 и АК-22 при сорбции его из минерализованных растворов

Марка ФИБАН	Время полусорбции, с	Эффективный коэффициент диффузии рения в ионите, м ² /с
А-6	28	$1.9 \cdot 10^{-12}$
АК-22	12	$4.5 \cdot 10^{-12}$

Процесс сорбции рения волокнистыми ионитами ФИБАН отличается высокой скоростью: время полусорбции составляет не более 28 с (таблица 1), что значительно меньше времени, наблюдаемого при сорбции рения традиционными гранулированными сорбентами (как правило, от 0,5 ч и выше).

С учетом времени полусорбции были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии рения в ионитах ФИБАН по формуле [6, с. 239]:

$$D = 0,06 \cdot R^2 / \tau_{1/2},$$

где D – эффективный коэффициент диффузии рения в ионите, м²/с; R – радиус волокна, м; $\tau_{1/2}$ – время полупревращения, с.

Усредненный радиус волокна ионитов составляет 30 мкм. Полученные значения эффективных коэффициентов диффузии рения в ионитах ФИБАН имеют порядок 10^{-12} м²/с (таблица 1), что может свидетельствовать о диффузионном механизме процесса.

Состав природных вод не является постоянным. Учитывая более высокие емкостные и кинетические характеристики ионита ФИБАН АК-22, влияние анионного состава раствора на эффективность извлечения рения изучали при использовании этого сорбента.

На рис. 4 представлены данные, отражающие это влияние.

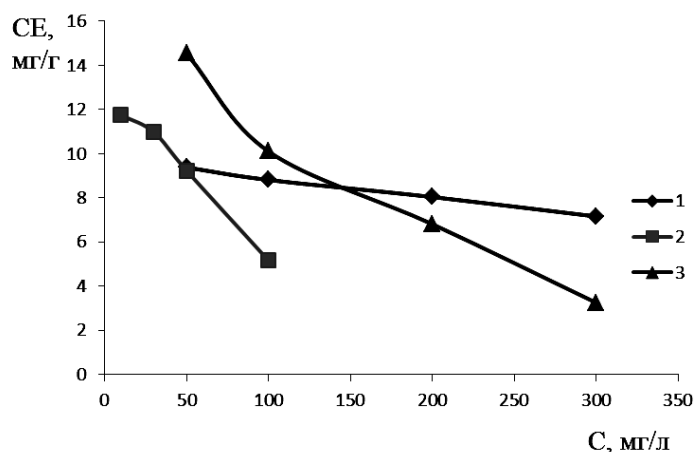


Рис. 4. Зависимость емкости ионита ФИБАН АК-22 от концентрации анионов в растворе: 1 – хлорид-ион, 2 – сульфат-ион; 3 – бикарбонат-ион

С увеличением концентрации анионов в диапазоне 10–300 мг/л наблюдается некоторое снижение емкости ионита ФИБАН АК-22 по рению. Наибольшее конкурирующее влияние при этом оказывает присутствие в растворе сульфат- и бикарбонат-иона.

Динамику сорбции рения ионитом ФИБАН АК-22 из раствора, имитирующего по составу природные воды вышеуказанного состава (см. раздел «эксперимент»), изучали при скорости его пропускания 0,9 м/ч. Выходная кривая сорбции рения в координатах $SE - V$, где V – объем пропущенного раствора, мл, представлена на рис. 5.

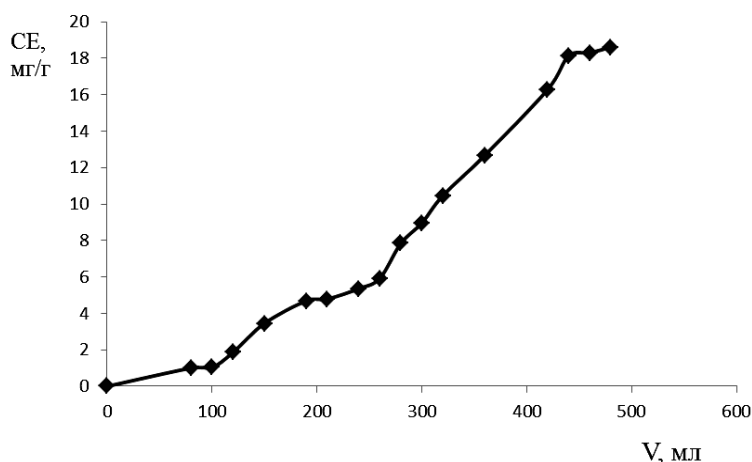


Рис. 5. Выходная кривая сорбции рения ионитом Фибан АК-22

Динамические характеристики, рассчитанные по данным этой кривой, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Динамические характеристики сорбции рения ионитом ФИБАН АК-22 при сорбции его из минерализованных растворов

Число колоночных объемов до проскока (5%)	Число колоночных объемов до полного насыщения	Полная динамическая обменная емкость по рению, мг/г
100.0	424.6	24.7

Важнейшей операцией сорбционного передела является десорбция. Для десорбции рения с ионита ФИБАН АК-22 в качестве элюента использовали широко применяемые в технологии рения аммиачные растворы, использование которых позволяет получить после стадии упаривания и очистки элюата один из основных товарных продуктов рения – перренат аммония [1].

Выходная кривая элюирования рения из ионита ФИБАН АК-22 раствором аммиака с концентрацией 8 %, выбранной при исследовании десорбционных характеристик ренийсодержащих ионитов в статических условиях [3], представлена на рис. 6.

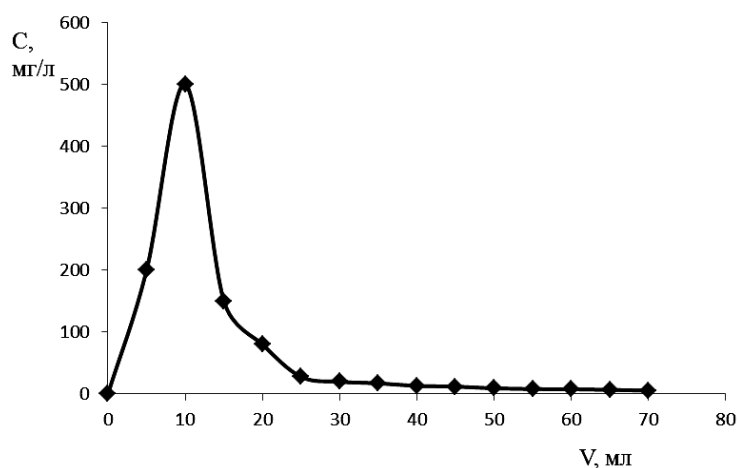


Рис. 6. Выходная кривая десорбции рения из ионита ФИБАН АК-22 раствором аммиака

Динамические характеристики процесса десорбции рения, полученные по данным выходной кривой элюирования, представлены в табл. 3.

Таблица 3. Динамические характеристики десорбции рения раствором аммиака с ионита ФИБАН АК-22

Максимальная концентрация в пике, мг/л	Средняя концентрация в элюатах (1–10 колоночных объемов), мг/л	Степень концентрирования рения в элюате	Степень десорбции рения, %
502.5	232.5	25.0	78

Заключение

Высокая скорость сорбции рения волокнистым анионитом ФИБАН АК-22 из минерализованных растворов, а также установленная возможность динамического концентрирования рения при хороших емкостных показателях позволяют заключить, что применение этого волокнистого ионита в качестве сорбента для извлечения рения из природных минерализованных вод перспективно.

Список литературы:

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения. – М. : Наука, 2007. – 298 с.

2. Плевака А.В., Трошкина И.Д., Земскова Л.А., Войт А.В. Сорбция рения хитозан-углеродными волокнистыми материалами // Журн. неорг. химии. 2009. – Т. 54. – № 7. – С. 1229-1232.

3. I.D. Troshkina, L. A. Zemskova, A. M. Chekmarev, A. V. Plevaka, Aye Minn, A. V. Shilyaev, A. V. Voit, D. N. Tumanova. Recovery of rhenium from aqueous solutions by fibrous materials // 7th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization. Book of Proceedings. July 4-8, 2011, Moscow, Russia (Eds. K.E. German, B.F. Myasoedov, G.E. Kodina, A.Ya. Maruk, I.D. Troshkina). Moscow: Publishing House GRANITZA, 2011. – 460 p. – P. 288-292.

4. Солдатов В.С., Сергеев Г.И. Волокнистые иониты – перспективные сорбенты для выделения ионов тяжелых металлов из водных растворов // Журн. Всероссийск. хим. общества. 1990. № 1. – С. 101-106.

5. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. – М.: Химия, 1974. – 318 с.

6. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. – Л.: Химия, 1979. – 336 с.

7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1982. – 400 с.

Эй Мин – аспирант, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, (495)4967609

Шиляев Андрей Владимирович – аспирант, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва

Трошкина Ирина Дмитриевна – профессор, д.т.н., профессор, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва

Aye Min – post graduate student, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: tid@rctu.ru

Shilyaev Andrey V. – post graduate student, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

Troshkina Irina D. – professor, Dr. Sc., professor, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow