

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ АНИОНИТАМИ СУБВЕР

**Петров Г.В., Бодуэн А.Я., Фокина С.Б.**

*Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,  
Санкт-Петербург, e-mail: petroffg@yandex.ru*

Переработка ренийсодержащего рудного медного и молибденового сырья по традиционной пирометаллургической технологии сопровождается попутным концентрированием рения и осмия в богатых промпродуктах сернокислотного производства. Дополнительная переработка сбросных сульфатных растворов, образующихся при гидromеталлургической переработке межфазных осмиевых осадков экстракционного передела, позволит повысить сквозное извлечение рения из промывной кислоты. В статье отражены результаты исследований сорбционного метода выделения рения из сернокислых растворов низкоосновными анионитами Cybber с различными функциональными группами и типом матрицы. Установлено, что наиболее высокие емкостные характеристики принадлежат макропористым анионитам ALX220 и SX002 с третичными аминами в качестве функциональных групп, которые были выбраны для дальнейшего опробования. Анионит SX002 проявляет повышенную емкость при сорбции из растворов с низким содержанием рения. Ионит ALX220 применим для извлечения рения при его высоких концентрациях в растворе. Оба ионита имеют повышенную емкость при сорбции рения из растворов с меньшей кислотностью. Аниониты характеризуются высокой скоростью сорбции, при этом более 70% извлекаемого рения концентрируется на протяжении первых 30-35 минут сорбции. При изучении кинетических характеристик установлено, что процессы сорбции на ионитах лимитируются внутренней диффузией. Присутствующие в технологическом растворе хром и селен снижают емкость пористых анионитов. Данные экспериментов по десорбции рения свидетельствуют о высокой элюирующей способности 8% раствора аммиака. Более 70% рения вымывается за один контакт. Повышение концентрации аммиачного раствора практически не влияет на извлечение. За один цикл сорбции-десорбции удалось повысить концентрацию рения в растворе в 8-10 раз. Проверка ионитов на технологических хромсодержащих растворах свидетельствует о возможности применения анионитов ALX220 и SX002 для извлечения рения.

**Ключевые слова:** рений, межфазные осадки, сорбция, хром, селен

## ION-EXCHANGE SORPTION RHENIUM FROM SULFURIC CHROMIUM SOLUTIONS

**Petrov G.V., Boduen A.Y., Fokina S.B.**

*National Mineral Resources University, Saint-Petersburg, e-mail: petroffg@yandex.ru*

Processing copper and molybdenum ore raw materials, containing rhenium on traditional pyrometallurgical technology is accompanied by a concentration of rhenium and osmium in the abundant products of sulfuric acid production. Increasing degree of rhenium through extraction from the washing acid can be achieved by additional processing of waste sulfate solutions produced during hydrometallurgical technology of osmium interphase precipitation. Results of researches of a sorption method of release of rhenium from sulfate solutions by basic anionite Cybber with different functional groups and type of matrix are reflected in article. The most high capacitive characteristics belong to the macroporous anionites ALX220 and SX002. These anionites were chosen for further approbation. Anionite SX002 shows the increased capacity at sorption from solutions with the low content of rhenium. The ionite ALX220 is applicable for rhenium extraction at its high concentration in solution. Both ionites have the increased capacity at rhenium sorption from solutions with small acidity. Anionites are characterized by the high speed of the sorption, thus more than 70% of extracted rhenium concentrate for the first 30-35 minutes of sorption. In the study of kinetic characteristics found that the processes of sorption on ion-exchangers are limited by pore diffusion. Chromium and selenium presented in technological solution reduce the capacity of porous anion. The experimental data for desorption rhenium indicate a high eluting abilities of 8% ammonia solution. Increase of concentration of ammoniac solution practically doesn't influence on the extraction. For one cycle of sorption-desorption it was succeeded to increase concentration of rhenium in solution in 8-10 times. Check ionites on technological chrome-containing solutions suggests the possibility of application of anionites ALX220 and SX002 for the extraction of rhenium.

**Keywords:** rhenium, interphase precipitations, sorption, chromium, selenium

В практическом отношении основными экономически приемлемыми и наиболее освоенными на данный момент источниками рения являются продукты и полупродукты, полученные при переработке молибденового и медного сульфидного сырья. [1]

Переработка ренийсодержащего рудно-медного и молибденового сырья осно-

вана 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 (смесь электропечных и конвертерных), поступающих в сернокислотное производство, до 50% рения переходит

в промывную серную кислоту. Переработка промывной кислоты с получением товарного перрената аммония основана на процессах сорбции и экстракции.

При этом на операциях получения перрената аммония некоторое количество рения (5,6%) и сопутствующего рению осмия в восстановленной форме выделяется в самостоятельный промпродукт – межфазные осадки. Среднее содержание рения в промпродукте составляет 131,6 кг/т [2, 3]. Осадок сорбционной технологии представляет рыхлую рассыпчатую массу, экстракционной – мазуто-, смоло- или гудроноподобную [4].

Технологии извлечения осмия и рения из межфазных осадков основаны на окислении различных малорастворимых соединений элементов с целью перевода в газовую фазу либо в раствор. На данном принципе построена схема переработки осадков, по которой межфазный осадок переводят в сернокислый раствор и обрабатывают дихроматом калия, взятом в избытке для максимальной отгонки осмия и перевода рения в раствор. В результате образуются хромсодержащие растворы с концентрацией рения до 1,3 г/л

на фоне высоких концентраций хрома, селена и серной кислоты. Согласно данным работы [5] показатели извлечения рения из сернокислых растворов низкоосновным анионитом Purolite A170 в присутствии ионов хрома и селена существенно снижаются.

**Цель исследования.** Высокое содержание рения в растворах от переработки межфазных осадков определяет необходимость извлечения рения из этих растворов. В связи с этим были изучены характеристики сорбции рения из сернокислых растворов низкоосновными анионитами Cybber с различными функциональными группами и типом матрицы (табл. 1).

**Материалы и методы исследования**

Предварительное кондиционирование ионитов проводилось по следующей методике. Анионит обрабатывали 1 н. раствором NaCl в течение 2–4 часов, затем промывали водой и помещали в 1 н. раствор NaOH. По истечении 2–4 часов анионит промывали водой и повторяли описанный цикл. После чего анионит переводили в требуемую форму выдержкой в подготовленном растворе в течение суток. Затем раствор декантировали и промывали сорбент водой до слабокислой реакции.

**Таблица 1**

Характеристика анионитов СУББЕР

№ п/п	Характеристика	Наименование сорбента				
		EV009	EV011	ALX260	ALX220	SX002
1	Функциональная группа	Полиамин	Полиамин	Третичный амин	Третичный амин	Третичный амин
2	Тип матрицы	Макропористая	Макропористая	Гелевая	Макропористая	Макропористая
3	Общая обменная емкость, мэкв/л	7,0	9,0	1,6 экв/л	≥ 1,45 экв/л	1,7 экв/л
4	Размер гранул, мм	0,315–1,25	0,315–1,25	0,45–1,20	0,60–1,20	0,71–1,25
5	pH диапазон	1–9	–	0–8	0–8	1–9

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 часов. 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 рения и концентрации серной кислоты 200 г/л. Скорость перемешивания устанавливалась в диапазоне 50–150 об/мин. В реальных растворах содержание основных элементов колебалось в пределах (г/л): 150–200 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20–80 Cr; 2,5–5,0 Se, 0,1–1,3 Re.

Десорбцию рения проводили раствором аммиака объемом 50 мл. Растворы после сорбции анализировали на содержание рения. Состав полученных растворов изучался 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 от 0,05 до 0,5 г/л и концентрации серной кислоты в растворах 50 г/л. Уравнение взаимодействия перренат-ионов с функциональными группами (третичные амины) анионитов может происходить по следующей реакции:



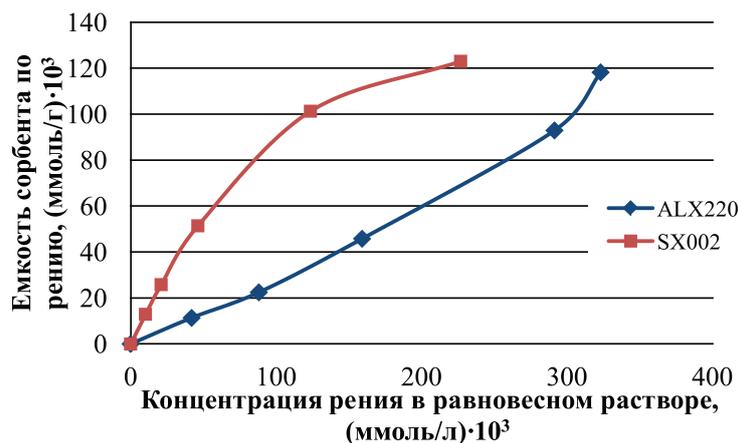


Рис. 1. Изотермы сорбции рения из сернокислых модельных растворов анионитами SX002 и ALX220

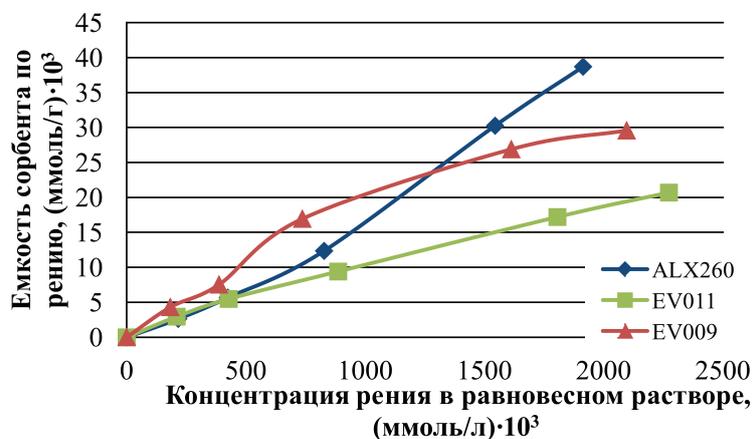


Рис. 2. Изотермы сорбции рения из сернокислых модельных растворов анионитами ALX260, EV011, EV009

Из полученных 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 изотерм для дальнейшего изучения были отобраны 2 образца – ALX220 и SX002.

Таблица 2

Обработка изотерм сорбции рения на анионитах Cybber по уравнениям Ленгмюра

№ п/п	Марка анионита	Константа Ленгмюра, л/г	Максимальная емкость, ммоль/л·10³	Коэффициент корреляции, R²
1	ALX220	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	118,25	0,9692
2	SX002	$(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	38,71	0,9994
3	EV011	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	20,70	0,9982
4	EV009	$(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	29,57	0,9891
5	ALX260	$(1,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	123,06	0,9995

В связи с тем, что основным фактором, влияющим на диссоциацию функциональных групп и набухание ионита, является

кислотность среды, была изучена зависимость емкости отобранных образцов от содержания серной кислоты в растворе. Так

как в технологическом растворе содержание кислоты не постоянно, а меняется в некоторых пределах, эксперименты по оценке влияния концентрации серной кислоты на-

емкость сорбентов проводились в широком интервале концентрации серной кислоты. Графические результаты экспериментов представлены на рис. 3.

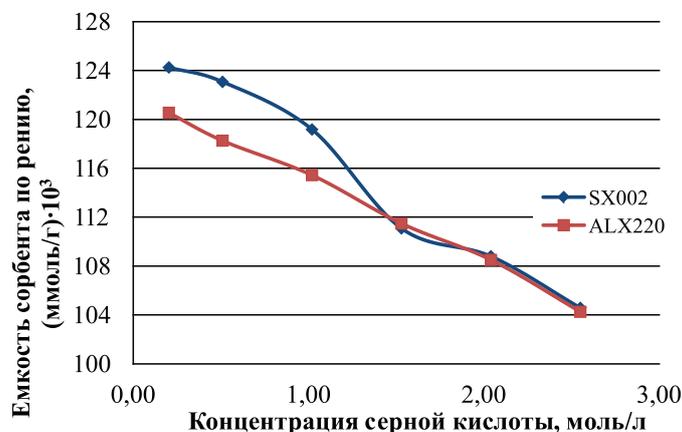


Рис. 3. Зависимость емкости анионитов ALX220 и SX002 по рению от концентрации серной кислоты (диапазон концентраций 20–250 г/л)

Также была произведена 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 рения 0,5 г/л и серной кислоты 200 г/л приведены в табл. 3.

Таблица 3

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

№ п/п	Примесный ион	Концентрация иона, г/л	Анионит SX002			Анионит ALX220		
			Емкость ионита		Извлечение рения в смолу, %	Емкость ионита		Извлечение рения в смолу, %
			мг/г	ммоль/г · 10³		мг/г	ммоль/г · 10³	
1	Se <sup>6+</sup>	2,5	18,80	101,08	75,20	17,15	92,20	68,60
2		5,0	17,65	94,89	70,60	14,70	79,03	58,80
3		10,0	16,10	86,56	64,40	11,00	59,14	44,00
4	Cr <sup>6+</sup>	2,5	11,10	59,68	44,40	11,00	59,14	44,00
5		5,0	9,25	49,73	37,00	9,30	50,00	37,20
6		10,0	6,00	32,26	24,00	6,30	33,87	25,20
7	Cr <sup>3+</sup>	0,5	19,00	102,15	76,00	19,30	103,76	77,20
8		5,0	17,85	95,97	71,40	18,10	97,31	72,40
9		10,0	15,65	84,14	62,60	16,25	87,37	65,00

Ионы хрома и селена снижают емкость анионитов по отношению к рению. Наибольшее влияние оказывает анион шестивалентного хрома, который подавляет сорбцию, а также, как сильный 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 298 К представлены на рис. 4.

Аниониты характеризуются высокой скоростью сорбции, при этом более 70% извлекаемого рения концентрируется на протяжении первых 30–35 минут сорбции.

Асимптотическое приближение зависимости  $F$  от  $t$  в начальный момент обмена при малых степенях заполнения определяется следующим выражением:

$$F = \frac{6}{r_0} \sqrt{Dt} / \pi, \quad (2)$$

поэтому зависимость  $F - \sqrt{t}$  при внутри-сферном механизме кинетики линейна.

При пленочной кинетике эта зависимость нелинейна.

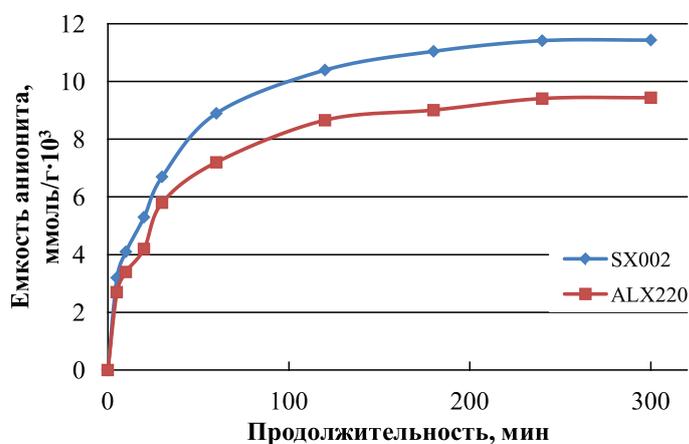


Рис. 4. Интегральные кинетические кривые сорбции рення анионитами SX002 и ALX220 при температуре 298 K

Принято считать, что в сильно разбавленных растворах скорость процесса лимитируется пленочной диффузией. В этом случае выполняется зависимость

$$\ln(1-F) = -\frac{3Dc^o}{r_o \delta m} t, \quad (3)$$

т.е. при пленочном механизме диффузии зависимость  $-\ln(1-F) = f(t)$  должна быть линейной [6].

Поэтому для определения лимитирующей стадии процесса кинетические данные были обработаны в функциональных координатах:  $-\ln(1-F) - \tau$  и  $F - \sqrt{\tau}$  (рис. 5, 6).

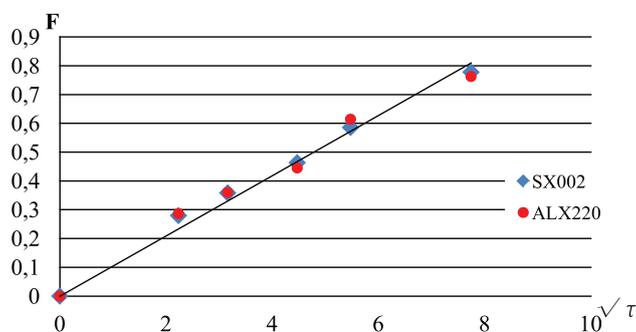


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции рення в функциональных координатах  $F - \sqrt{\tau}$

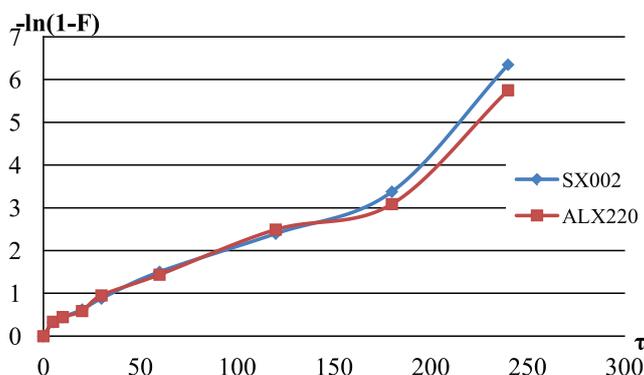


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции рення в функциональных координатах  $-\ln(1-F) - \tau$

Полученные графические зависимости говорят о том, что определяющей скоростью стадией сорбции на анионитах SX002 и ALX220 является внутренняя диффузия.

Расчет эффективных коэффициентов диффузии рения в анионите проводили с использованием уравнения, учитывающим время полуобмена.

Коэффициент диффузии рения рассчитывали по формуле [6]:

$$\bar{D} = \frac{0,03 r^2}{\tau_{0,5}}, \quad (4)$$

где  $\bar{D}$  – эффективный коэффициент диффузии рения из ионита,  $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $r$  – радиус сорбента, м;  $\tau_{0,5}$  – время полуобмена, с.

Радиус сорбента был рассчитан с учетом фракции (0,8–1,0 мм), используемой в кинетических экспериментах по следующей формуле:

$$r = 0,435(r_{\min} + r_{\max}). \quad (5)$$

Полученные в результате расчета значения коэффициентов диффузии приведены в табл. 4.

**Таблица 4**  
Эффективные коэффициенты диффузии рения в анионитах SX002 и ALX220

Анионит	Температура, К	Время полуобмена, с	Эффективный коэффициент диффузии, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
SX002	298	1320	$1,39 \cdot 10^{-11}$
ALX220		1400	$1,31 \cdot 10^{-11}$

Порядок ( $10^{-11}$ ) значений коэффициентов диффузии подтверждает диффузионный характер процесса сорбции.

При сорбции рения из технологического с концентрацией рения – 1,3 г/л, хрома (III) – 75 г/л, хрома (VI) – 7 г/л, селена – 4,5 г/л емкость анионита ALX220 составила 0,16 ммоль/г, а анионита SX002 – 0,14 ммоль/г.

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

#### Заключение

На основании полученных результатов можно отметить высокие относительно других образцов показатели сорбции рения ма-

кропористыми анионитами CybberALX220 и SX002. Процесс сорбции на данных анионитах протекает во внутريدиффузионной области. Следует отметить возможность применения анионита SX002 при низких исходных концентрациях рения. При сорбции рения из модельных и технологических растворов с высоким ионным фоном аниониты ALX220 и SX002 показывают сопоставимые значения сорбционной емкости.

#### Список литературы

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения. – М.: Наука, 2007. – 298 с.
2. Абишева З.С. Повышение степени извлечения рения на Жезказганском медеплавильном заводе // Цветные металлы. – 2003. – № 6. – С. 69–73.
3. Загородняя А.Н. Распределение рения и осмия по продуктам переработки сульфидного медного сырья / З.С. Абишева, Т.Н. Букуров // Цветные металлы. – 1997. – № 9. – С. 47–50.
4. Загородняя А.Н. О составе осадков, образующихся в процессе твердофазной рекстракции рения // Комплексная переработка минерального сырья: сборник трудов. – Алма-Ата, 2002. – С. 52–56.
5. Блохин А.А. Ионообменное извлечение рения из хромсодержащих серноокислых растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. Специальный выпуск. – 2004. – Т. 4. – С. 50–53.
6. Иониты в цветной металлургии // под ред. К.Б. Лебедева. – М.: Металлургия, 1975. – 352 с.

#### References

1. Palant A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M. Metallurgija renija [Metallurgy of rhenium]. Moscow: Nauka, 2007. 298 p.
2. Abisheva Z.S. Povyshenie stepeni izvlechenija renija na Zhezkazganskom medepлавil'nom zavode [Increased extraction of rhenium at the Zhezkazgan smelter] // Z.S. Abisheva, A.N. Zagorodnjaja, T.N. Bukurov, K.D. Teleshev, A.B. Yudin, S.K. Tulegenov, V.A. Larikov // Non-ferrous metals. 2003. no. 6. pp. 69–73.
3. Zagorodnjaja A.N., Abisheva Z.S., Bukurov T.N. // Non-ferrous metals, 1997. no. 9. pp. 47–50.
4. Zagorodnjaja A.N., Abisheva Z.S., Ponomareva E.I. Kompleksnaja pererabotka mineral'nogo syr'ja [Complex processing of mineral raw materials]. Sbornik trudov. Alma-ata, 2002, pp. 52–56.
5. Blohin A.A. Ionoobmennoe izvlechenie renija iz hromsoderzhashhih sermokislyh rastvorov [Ion-exchange extraction of rhenium from the chrome-contain sulfate solutions] // Sorbционные i hromatograficheskie process. Special'nyj vypusk. 2004. T. 4. pp. 50–53.
6. Ionity v cvetnoj metallurgii [Ionites in nonferrous metallurgy] // pod red. K.B. Lebedeva. M.: Metallurgija, 1975. 352 p.

#### Рецензенты:

Бричкин В.Н., д.т.н., заведующий кафедрой металлургии, ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург;

Бажин В.Ю., д.т.н., декан химико-металлургического факультета, ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург.

Работа поступила в редакцию 02.12.2014.