

УДК 546.719

ИОНООБМЕННАЯ СОРБЦИЯ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Петров Г.В., Бодуэн А.Я., Фокина С.Б., Мардарь И.И.

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

Переработка ренийсодержащих медных концентратов по традиционной пирометаллургической технологии сопровождается попутным концентрированием рения и осмия в богатых промпродуктах серноокислотного производства. Повышение сквозного извлечения рения из промывной кислоты может быть достигнуто за счет дополнительной переработки сбросных сульфатных растворов, образующихся при гидromеталлургической переработке межфазных осмиевых осадков экстракционного передела. В статье отражены результаты исследований сорбционного метода выделения рения из серноокислых растворов низкоосновным анионитом АН-105-12П и высокоосновными анионитами АМП и АВ-17-10П. Повышение кислотности раствора значительно снижает показатели сорбции на всех образцах. Изотермы сорбции рения из серноокислых растворов в исследуемом диапазоне равновесных концентраций на пористых анионитах АН-105-12П и АВ-17-10П имеют выпуклую форму, что говорит о повышенной емкости при низких концентрациях рения в растворе. Пористые аниониты обладают высокими кинетическими характеристиками, скорость сорбции на гелевом анионите АМП значительно ниже, чем на пористых образцах. Обработка кинетических данных в координатах $[-\ln(1-F) - \tau]$ показала, что лимитирующей стадией сорбции рения на анионите АН-105-12П является внешняя диффузия, на остальных образцах определяющей является внутренняя диффузия. Присутствующие в технологическом растворе хром и селен снижают емкость пористых анионитов на 25–40%. Анионит АН-105-12П может быть рекомендован для дальнейших исследований извлечения рения из серноокислых хромсодержащих растворов.

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., Mardar I.I.

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

Processing rhenium-containing copper concentrates 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. The study results of rhenium recovery by sorption from sulfuric acid solutions on weak-base anion exchanger AN-105-12P and strong-base anion exchangers MPA and AV-17-10P are presented in the article. Increase of the solution acidity significantly reduces the sorption on all the resins samples. Sorption isotherms of rhenium from sulfuric acid solutions in the studied range of equilibrium concentrations on porous anion exchangers AN-105-12P and AV-17-10P have a convex shape, that means high capacity at low rhenium concentrations in solution. Porous anion exchangers have high kinetic characteristics, the rate of sorption on the gel anion exchanger MPA is significantly lower than on porous samples. Treatment of the kinetic data in the coordinates $[-\ln(1-F) - \tau]$ showed that the limiting step of rhenium sorption on the anion exchanger AN-105-12P is the film diffusion, particle diffusion is rate-determining step on the others samples. Chromium and selenium presented in technological solution reduce the capacity of porous anion exchangers by 25–40%. Anion exchanger AN-105-12P can be recommended for further studies of recovery rhenium from chromium-containing sulfuric acid solutions.

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

Благодаря высокой летучести кислотных соединений рений и в меньшей степени осмий возгоняются и переходят в газовую фазу в процессе пирометаллургической переработки ренийсодержащих медных концентратов. Металлы неравномерно распределяются между промывной кислотой и серноокислотным шламом при мокрой очистке конвертерных и электропечных газов, поступающих в серноокислотное производство [2, 5].

Действующие схемы медеплавильных заводов, использующих ренийсодержащее сырье, предусматривают переработку шлама и промывной кислоты серноокислотного производства, являющихся концентратами

редких и благородных металлов. Промывная кислота серноокислотного цеха содержит 0,1–0,5 г/л рения и до 500 г/л H_2SO_4 , а также примеси меди, цинка, железа, мышьяка и служит основным источником получения рения по экстракционной технологии с получением товарного перрената аммония. При реэкстракции рения аммиаком осмий также извлекается из органической фазы и переходит в реэкстракт. Из реэкстракта после упаривания осаждается перренат аммония, в котором содержание осмия незначительно, маточный раствор возвращается в процесс. В рениевой технологии происходит накопление осмия в «черных осадках», возникающих на границе

раздела фаз в экстракционных колоннах. Межфазные осадки образуются в малых количествах, содержат, наряду с рением, до 4000–5000 г/т осмия и рассматриваются как один из перспективных источников для его возможного извлечения [1, 3, 4].

Цель исследования. При гидрометаллургической переработке «черных осадков», ориентированной на получение товарных осмиевых продуктов, образуются сернокислотные растворы, содержащие в значительных количествах рений (до 1 г/дм³) на фоне заметных содержаний хрома (до 60 г/дм³) и селена (до 5 г/дм³). Высокое содержание рения в отработанных растворах, поступающих на обеззараживание и сброс, предопределяет безвозвратное техногенное рассеяние рения и обуславливает необходимость разработки эффективных методов концентрирования рения.

Учитывая специфику образующихся насыщенных растворов, исследованы сорбционные свойства высокоосновных анионитов АВ-17-10П и АМП, а также низкоосновной смолы АН-105-12П.

Материалы и методы исследования

Подготовка сорбентов проводилась стандартными методами. Навеска смолы АМП для отмывания ионов железа и набухания трижды заливалась раствором соляной кислоты (1:3) и выдерживалась в течение суток до исчезновения желтой окраски сорбента. Далее после промывки в течение двух часов смола для перевода в SO_4^{2-} форму обрабатывалась раствором 500 г/дм³ серной кислоты и промывалась до слабощелочной реакции.

Навески остальных смол заливались раствором 250 г/дм³ хлорида натрия и выдерживались сутки.

Далее смолы дважды по 1 часу обрабатывали 5%-м раствором соляной кислоты. Затем иониты заливались 5%-м раствором серной кислоты, выдерживались сутки для перевода его в SO_4^{2-} форму, и после декантации и промывали смолу водой до слабощелочной реакции.

Емкостные свойства сорбентов изучались в статистических условиях на модельных и реальных технологических растворах. Навеска сорбента обрабатывалась в течение определенного времени раствором, содержащим рений, при комнатной температуре. Перемешивание осуществлялось в закрытых конических колбах на механическом встряхивателе. Модельные растворы содержали 0,5 г/л рения, вводимого в виде перрената калия, и вариантное количество серной кислоты в рН области. В реальных растворах, откорректированных по рН, содержание основных элементов колебалось в пределах (г/дм³): 20–50 Cr; 2,5–5,0 Se, 0,1–1,0 Re. Изучалось влияние исходного содержания рения в растворе (10–500 мг/дм³), кислотности растворов (рН 1–4), продолжительности сорбции (0,5–6 часов). Исходные растворы, фильтраты, элюаты, промывы, начальные и конечные смолы анализировали на содержание рения экстракционно-спектрофотометрическим методом с α -фурилдиоксидом.

Результаты исследования и их обсуждение

Было исследовано влияние кислотности раствора на емкостные характеристики сорбентов в следующем диапазоне рН 4 – 200 г/л H_2SO_4 .

Емкость смол АМП и АВ-17-10П возрастает с увеличением рН в исследованном интервале и характеризуется близкими величинами емкости (рис. 1). Проницаемость низкоосновного сорбента АН-105-12П с возрастанием рН снижается.

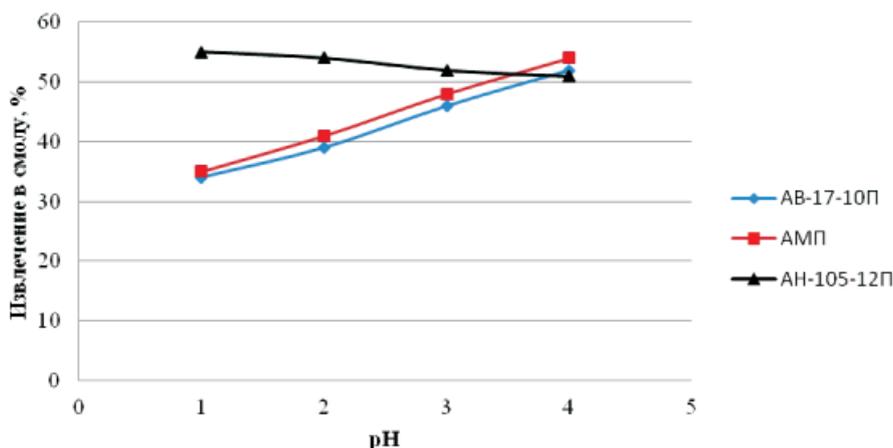


Рис. 1. Влияние рН раствора на емкость анионитов по рению

Также была произведена оценка влияния кислотности раствора на емкостные свойства исследуемых смол при концентрациях серной кислоты до 200 г/л. Из

результатов эксперимента следует, что повышение содержания серной кислоты значительно снижает извлечение рения на всех образцах (рис. 2).

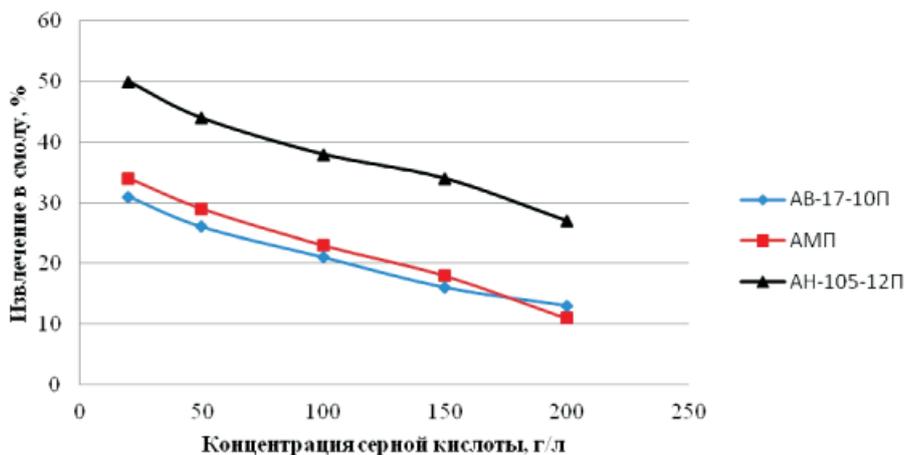


Рис. 2. Влияние концентрации серной кислоты в растворе на емкость анионитов по рению

На пористых смолах – сильноосновном анионите АВ-17-10П и низкоосновном АН-105-12П – на модельных растворах

были сняты изотермы сорбции в диапазоне равновесных концентраций до 0,3 г/дм³ рения при рН 2,0 (рис. 3).

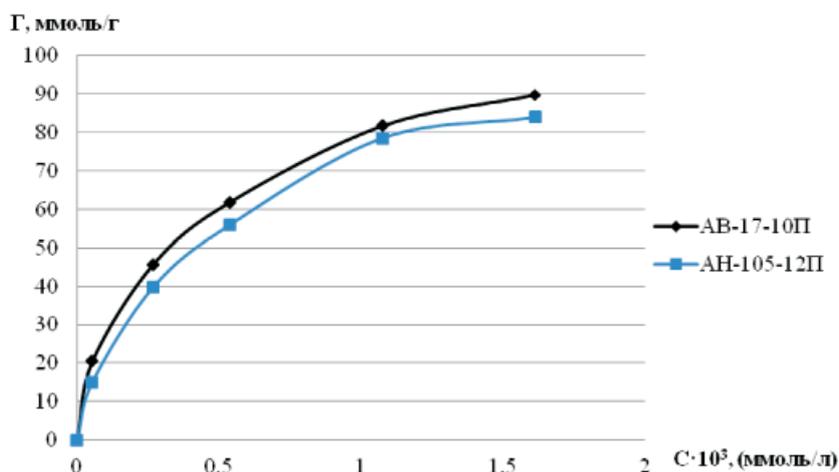


Рис. 3. Изотермы сорбции рения из сернокислых растворов

В пределах равновесных концентраций рения, не превышающих 15–20 мг/дм³, начальные участки изотермы линейны. Изотермы сорбции выпуклы и, следовательно, позволяют получать повышенную емкость из бедных растворов, что весьма перспективно для извлечения рения из технологических растворов.

Кинетические кривые (рис. 4) свидетельствуют о том, что наиболее эффективно сорбция осуществляется на смоле АВ-17-10П. При увеличении продолжительности к показателям сорбции на сорбенте АВ-17-10П приближаются результаты на низкоосновной смоле АН-105-12П. Полученные опытные результаты позволяют для испытанных сорбентов составить ряд убывания относительного извлечения рения: АВ-17-10П > АН-105-12П > АМП.

Для смол АН-105-12П, АВ-17-10П и АМП в статистических условиях была изучена кинетика сорбции. На анионите АН-105-12П в координатах $-\ln(1-F) - \tau$ наблюдается линейная зависимость, характерная для процессов, лимитирующихся внешней диффузией (рис. 5). Для высокоосновных смол наблюдаются значительные отклонения от линейности, характерные для гелевой кинетики, причем скорость сорбции на смоле АВ-17-10П в первый момент времени выше, чем на АН-105-12П, а затем резко тормозится, несмотря на низкие содержания рения в сорбенте. Для смолы АМП скорость сорбции, по сравнению с АН-10-12П, ниже даже в начальный период и также резко тормозится во времени в связи с внутридиффузионным характером кинетики.

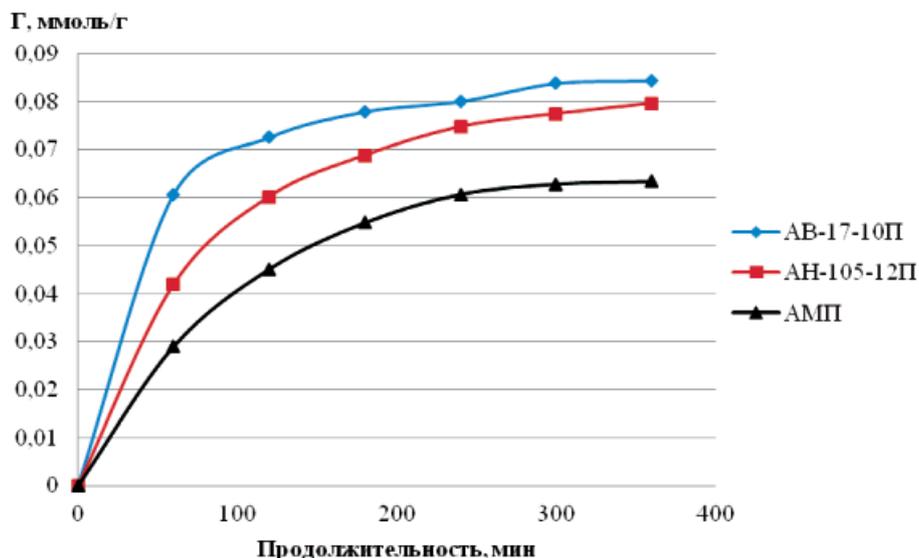


Рис. 4. Интегральные кинетические кривые сорбции рения

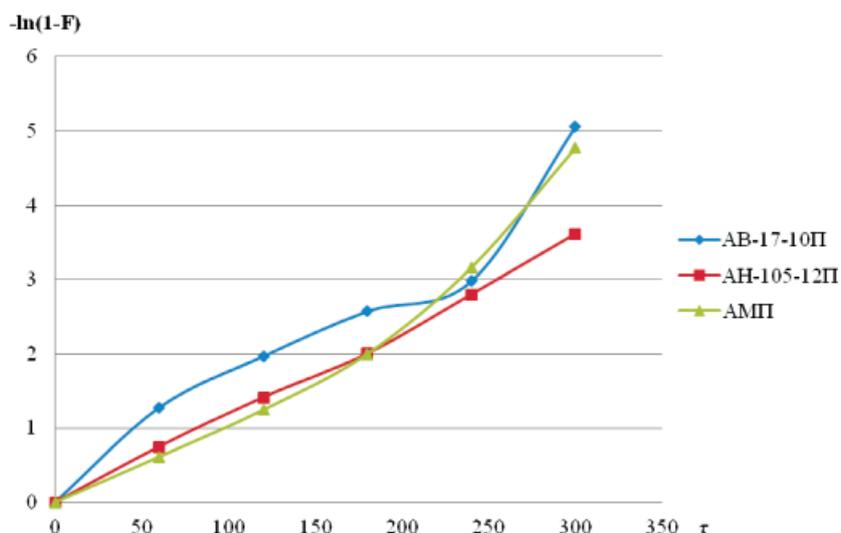


Рис. 5. Обработка кинетических данных сорбции рения в координатах $-\ln(1-F) - \tau$

Учитывая, что лимитирующей стадией сорбции рения на смоле АН-105-12П является внешняя диффузия и коэффициент распределения рения при рН 2 достаточно велик (около 10000), принципиально возможно использование больших скоростей пропускания раствора через ионообменные колонны в динамическом режиме сорбции.

Для работы на технологических растворах были отобраны аниониты АН-105-12П и АВ-17-10П. В отличие от модельных растворов технологические содержат до 5 г/л селена и до 50 г/л общего хрома, при этом концентрация шестивалентного хрома находится в пределах 5–8 г/л. Извлечение рения при сорбции на анионите АН-105-12П снижается в отличие от СОЕ на модельных

растворах на 25-35%; незначительно уступает в емкостных показателях высокоосновный анионит АВ-17-10П.

Резюмируя, можно отметить, что низкоосновная смола АН-105-12П, а также сильноосновные смолы АВ-17-10П и АМП обладают высокой емкостью по рению, причем при повышении рН раствора емкость всех изученных анионитов возрастает. При сорбции рения на пористой низкоосновной смоле АН-105-12П лимитирующей стадией процесса является внешняя диффузия, в то время как на высокоосновных сорбентах АВ-17-10П и АМП наблюдается переход во внутридиффузионную область при содержании рения значительно ниже СОЕ. Изотермы сорбции на смолах АН-105-12П

и АВ-17-10П в широком диапазоне равновесных концентраций рения и рН 2,0 выпуклы, что позволяет получать повышенную емкость из низкоконцентрированных рениевых растворов. В заключение следует также отметить, что в настоящее время на рынке ионообменных смол присутствуют новые типы сорбентов, в том числе имеющие высокую селективность по отношению к рению в кислой среде (например, компании «Purolite»), что обуславливает целесообразность продолжения исследований по выбору максимально эффективного ионита.

Список литературы

1. Абишева З.С. Повышение степени извлечения рения на Жезказганском медеплавильном заводе / З.С. Абишева, А.Н. Загородняя, Т.Н. Букуров, К.Д. Телешев, А.Б. Юдин, С.К. Тулегенов, В.А. Лариков // Цветные металлы. – 2003. – № 6. – С. 69–73.
2. Грейвер Т.Н., Попков Е.В., Андреев Ю.В., Мироевский Г.П., Петров Г.В. Новые процессы в металлургии никеля, меди и кобальта. Теория и практика. – М.: Руда и металлы, 2000. – С. 11–18.
3. Загородняя А.Н. Распределение рения и осмия по продуктам переработки сульфидного медного сырья / А.Н. Загородняя, 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. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения. – М.: Наука, 2007. – 298 с.

References

1. Abisheva Z.S. Povyshenie stepeni izvlechenija renija na Zhezkazganskom medeplavil'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.
2. Grejver T.N., Popkov E.V., Andreev Ju.V., Miroevskij G.P., Petrov G.V. Novye processy v metallurgii nikelja, medi i kopal'ta. Teorija i praktika [New processes in metallurgy of nickel, copper and cobalt. Theory and practice]. Moscow, Ruda i metally, 2000. pp. 11–18.
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. Palant A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M. Metallurgija renija [Metallurgy of rhenium]. Moscow: Nauka, 2007. 298 p.

Рецензенты:

Дубовиков О.А., д.т.н., доцент кафедры печных технологий и переработки энергоносителей, ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург;

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

Работа поступила в редакцию 15.05.2014.