



Л.А. Воропанова



Ф.А. Гагиева

СОРБЦИЯ АНИОНОВ РЕНИЯ (VII), МОЛИБДЕНА (VI) И ВОЛЬФРАМА (VI) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА АНИОНИТАХ МАРОК АМП И АМ-2Б

Л.А. Воропанова¹, Ф.А. Гагиева²

Аннотация. Проведены исследования ионообменного извлечения ионов рения, молибдена и вольфрама при их совместном присутствии в растворе на гелевом анионите марки АМП и макропористом анионите марки АМ-2Б. Выявлены оптимальные условия сорбции, проведено сравнение полученных результатов на сорбентах АМП и АМ-2Б. Дана оценка возможности применения указанных сорбентов для совместного и селективного извлечения рения, молибдена и вольфрама из водных растворов.

Ключевые слова: вольфрам, молибден, рений, аниониты, вторичные отходы, селективность, извлечение, сорбция, ионный обмен, разделение.

В настоящее время рений, молибден и вольфрам могут быть отнесены к числу важнейших металлов, необходимых современной технике. Повышенный интерес к этим металлам обусловлен их уникальными физическими и химическими свойствами. Они обладают высокими тугоплавкостью, твердостью, механической прочностью, химической устойчивостью, что обуславливает применение этих металлов для изготовления кислотоупорных и жаропрочных сплавов, сверхпроводников, покрытий и катализаторов. Изыскание возможностей расширения ограниченной сырьевой базы рения делают задачу его извлечения из различного вида вторичного сырья одной из актуальных. К таким отходам можно отнести двойные и тройные сплавы рения с молибденом, вольфрамом и никелем (5,0–47,0 % Re), отходы многокомпонентных сплавов рения на никелевой основе (0,5–6,0 % Re) и многие другие [1, 2].

Одним из условий улучшения качества изделий из вольфрама, молибдена или рения является использование при их изготовлении металлов повышенной чистоты. Поэтому совершенствование технологий, позволяющих достаточно эффективно перерабатывать сырье с селективным извлечением рения, вольфрама и молибдена, не теряет своей актуальности [3].

Значительное место среди перспективных способов эффективного извлечения рения из получаемых растворов занимает ионный обмен [4, 5].

Целью работы является исследование сорбции ионов Мо (VI) и Re (VII), W (VI) и Re (VII) при их совместном присутствии в растворе на гелевом анионите марки АМП и макропористом

анионите марки АМ-2Б, выявление оптимальных условий сорбции, сравнение полученных результатов сорбции на анионитах, оценка возможности применения указанных сорбентов для совместного и селективного извлечения ионов рения и молибдена, рения и вольфрама из водных растворов.

Основные характеристики марок АМП и АМ-2Б даны в работе [6].

Сорбцию проводили в статических условиях при непрерывном перемешивании. В процессе сорбции поддерживали заданное значение pH растворов нейтрализацией кислотой H₂SO₄ или щелочью NaOH. Нейтрализацию раствора осуществляли в течение 3 часов от начала сорбции. Предварительно сорбент в течение суток выдерживали в 0,1 н растворах H₂SO₄ (кислая обработка) или NaOH (щелочная обработка), или в дистиллированной воде (водная обработка).

Через определенные промежутки времени от начала процесса контролировали концентрацию ионов металлов в водной фазе по стандартной методике.

Массовое соотношение между сорбентом и раствором 1:100.

Результаты сорбции оценивали величиной остаточной концентрации C, мг/дм³, временем t, мин, статической обменной емкостью сорбента COE или OE, мг/г, – емкостью сорбента при равновесии или в данный момент времени соответственно, извлечением ε, % масс от исходного количества.

Для оценки эффективности сорбции и разделения использовали коэффициент распределения K, рассчитываемый по уравнению

¹ Воропанова Л.А. – д. т. н., к. х. н., профессор СКГМИ (ГТУ) (lidia_metall@mail.ru)

² Гагиева Ф.А. – к. т. н., ассистент СКГМИ (ГТУ).

Таблица 1

Условия и результаты сорбции ионов Re (VII) и Mo (VI) в системе $KReO_4 - Na_2MoO_4 - H_2O$ на анионитах АМП и АМ-26

Обработка сорбента	рН	C_0 , мг/дм ³		τ , мин	C , мг/дм ³		ОЕ, мг/г		β_{Me1Me2}		ϵ , % масс	
		Re (VII)	Mo (VI)		Re (VII)	Mo (VI)	Re (VII)	Mo (VI)	$\beta_{Re/Mo}$	$\beta_{Mo/Re}$	Re (VII)	Mo (VI)
АМП												
Селективное извлечение рения												
H ₂ SO ₄	~1	194	186	30	16	92	17,52	9,42	10,98	0,09	91,84	50,61
H ₂ SO ₄	9	194	257	30	7	95	18,77	16,25	16,41	0,06	96,55	63,07
H ₂ O	~1	182	186	20	4	80	16,49	7,16	15,43	0,06	90,60	38,45
H ₂ O	4	194	257	30	17	124	17,72	13,39	9,52	0,11	91,51	51,97
NaOH	≤ 1	280	186	60	5	173	25,84	5,40	37,70	0,03	92,18	23,82
NaOH	3	194	257	60	49	186	14,55	7,20	7,67	0,13	74,84	27,95
NaOH	4	194	257	30	15	128	17,83	10,44	16,25	0,06	91,71	40,49
Совместное извлечение рения и молибдена												
H ₂ SO ₄	3	194	257	30	75	86	11,94	17,18	0,79	1,26	61,42	66,66
H ₂ O	6	194	257	90	9	46	18,54	21,19	4,42	0,23	95,34	82,28
NaOH	6	194	257	20	49	56	14,48	20,13	0,82	1,22	74,47	78,13
АМ-26												
Селективное извлечение рения												
H ₂ SO ₄	≤ 1	280	227	30	40	145	24,05	8,17	10,70	0,09	85,77	36,04
H ₂ O	~1	263	180	20	24	100	23,93	7,99	12,67	0,08	90,99	44,36
NaOH	9	195	257	30	34	140	16,13	11,78	5,63	0,18	82,56	45,69
Селективное извлечение молибдена												
H ₂ SO ₄	6	195	257	10	124	88	7,14	16,95	0,30	3,33	36,55	65,76
H ₂ SO ₄	9	195	257	20	117	96	7,81	16,16	0,39	2,52	39,98	62,72
Совместное извлечение рения и молибдена												
H ₂ SO ₄	3	195	257	60	23	49	17,25	20,78	1,81	0,55	88,31	80,63
H ₂ O	3	195	257	60	31	61	16,42	19,99	1,52	0,66	84,05	77,56
NaOH	4	195	257	60	23	58	17,23	19,99	2,16	0,46	88,22	77,59

$$K = \frac{COE \cdot 1000}{V_{уд} \cdot C_{равн}}$$

и коэффициент разделения β , рассчитываемый по уравнению

$$\beta = K_{Me1} / K_{Me2}$$

В табл. 1 и на рис. 1 даны результаты сорбции из растворов, содержащих смесь ионов Re (VII) и Mo (VI), на гелевом анионите марки АМП. Исходные концентрации C_0 , мг/дм³: 180–280 Re (VII), 180–260 Mo (VI).

Селективное извлечение рения из системы $KReO_4 - Na_2MoO_4 - H_2O$ получено для АМП при следующих условиях:

рН ≤ 1 при кислой, водной и щелочной обработках сорбента и времени сорбции 20–60 мин;

рН = 3–4 при водной и щелочной обработках сорбента и времени сорбции 30–60 мин;

рН ~ 9 при кислой обработке сорбента и времени сорбции до 30 мин.

Совместное извлечение рения и молибдена в системе $KReO_4 - Na_2MoO_4 - H_2O$ получено для АМП при следующих условиях:

рН = 3 при кислой обработке сорбента и времени сорбции 30 мин;

рН = 6 при водной обработке сорбента и времени сорбции 90 мин;

рН = 6 при щелочной обработке сорбента и времени сорбции 20 мин.

В табл. 1 и на рис. 2 даны результаты сорбции из растворов, содержащих смесь ионов Re (VII) и Mo (VI) на макропористом анионите марки

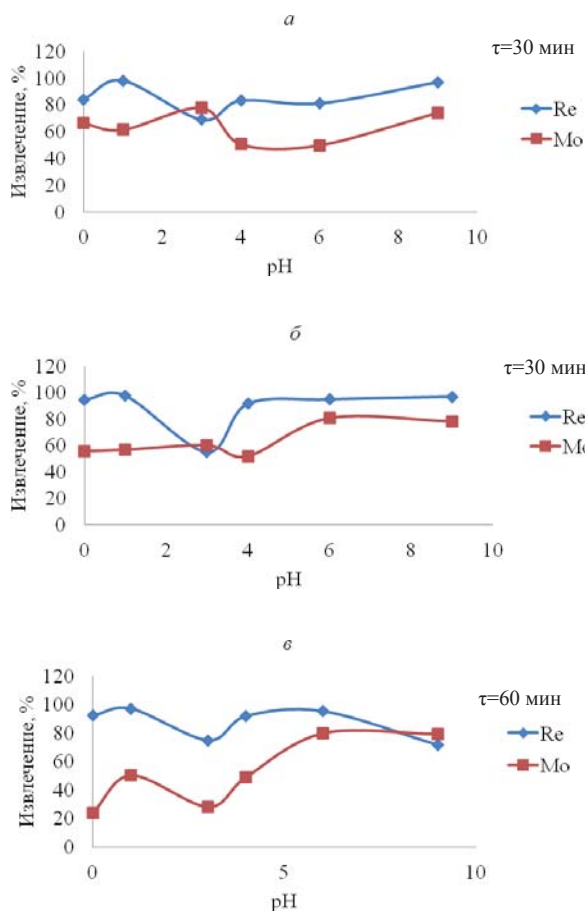


Рис. 1. Зависимость степени извлечения, ϵ % масс, ионов Re (VII) и Mo (VI), в долях от исходного, от времени сорбции, величины pH раствора и предварительной обработки сорбента марки АМ-26: а – кислая (H_2SO_4), б – водная (H_2O), в – щелочная (NaOH)

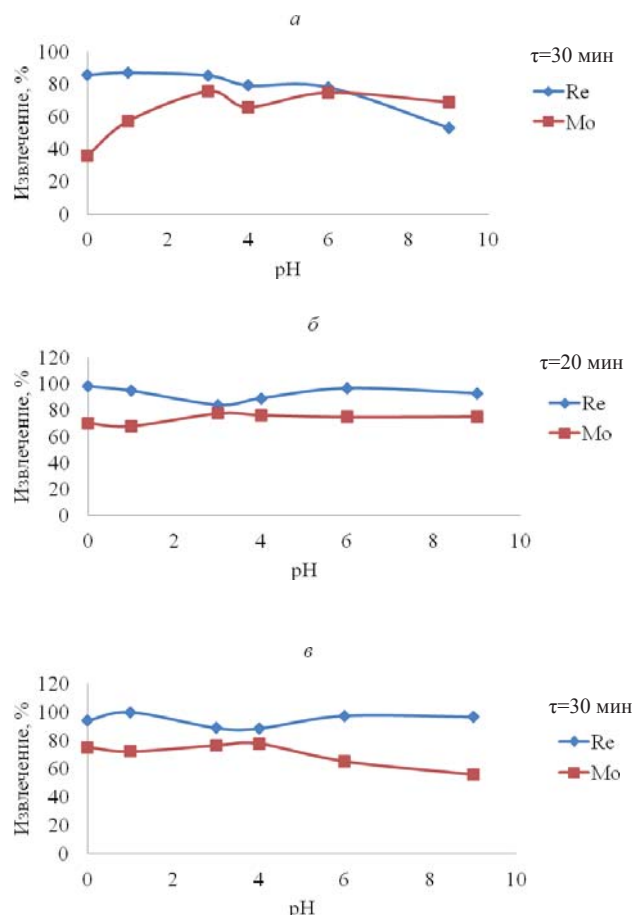


Рис. 2. Зависимость степени извлечения, ϵ % масс, ионов Re (VII) и Mo (VI), в долях от исходного, от времени сорбции, величины pH раствора и способа предварительной обработки сорбента марки АМ-26: а – кислая (H_2SO_4), б – водная (H_2O), в – щелочная (NaOH)

AM-26. Исходные концентрации C_0 , мг/дм³: 200–280 Re (VII), 180–260 Mo (VI).

Селективное извлечение рения из системы $KReO_4 - Na_2MoO_4 - H_2O$ получено для AM-26 при следующих условиях:

pH ≤ 1 при кислой и водной обработках сорбента и времени сорбции 20–30 мин;

pH = 9 при щелочной обработке сорбента и времени сорбции 30 мин.

Селективное извлечение молибдена из системы $KReO_4 - Na_2MoO_4 - H_2O$ получено для AM-26 при следующих условиях:

pH = 6, 9 при кислой обработке сорбента и времени сорбции до 20 мин.

Совместное извлечение рения и молибдена из системы $KReO_4 - Na_2MoO_4 - H_2O$ получено для AM-26 при следующих условиях:

pH = 3 при кислой и водной обработках сорбента и времени сорбции 60 мин;

pH = 4 при щелочной обработке сорбента и времени сорбции 60 мин.

В табл. 2 и на рис. 3 даны результаты сорбции из растворов, содержащих смесь ионов Re (VII) и W(VI) г/дм³ для гелевого анионита марки АМ-26. Исходные концентрации C_0 , мг/дм³: 190–240 Re (VII) и 300–400 W (VI).

Селективное извлечение рения из системы $KReO_4 - Na_2WO_4 - H_2O$ получено для АМ-26 при следующих условиях:

pH ≤ 1 при кислой и щелочной обработках сорбента и времени сорбции 30–60 мин;

pH = 3 при водной обработке сорбента и времени сорбции 60 мин;

pH ~ 6 при кислой обработке сорбента и времени сорбции до 60 мин.

Совместное извлечение рения и вольфрама из системы $KReO_4 - Na_2WO_4 - H_2O$ получено для АМ-26 при следующих условиях:

pH = 9 при щелочной обработке сорбента и времени сорбции 60 мин.

В табл. 2 и на рис. 4 даны результаты сорбции из растворов, содержащих смесь

Таблица 2

Условия и результаты сорбции ионов Re (VII) и W (VI) в системе $KReO_4 - Na_2WO_4 - H_2O$ на анионитах АМП и АМ-26

Обработка сорбента	pH	C_0 , мг/дм ³		τ , мин	C , мг/дм ³		ОЕ, мг/г		β_{Me1Me2}		ε , % масс	
		Re (VII)	W (VI)		Re (VII)	W (VI)	Re (VII)	W (VI)	$\beta_{Re/W}$	$\beta_{W/Re}$	Re (VII)	W (VI)
АМП												
Селективное извлечение рения												
H ₂ SO ₄	~1	237	404	60	19	202	21,79	20,13	11,77	0,08	92,12	49,85
H ₂ SO ₄	6	188	321	60	7	207	18,07	11,41	44,14	0,02	96,05	35,55
H ₂ O	3	188	321	60	9	170	18,01	14,96	25,89	0,04	95,77	46,62
NaOH	≤ 1	237	404	30	23	210	21,31	19,38	9,85	0,10	97,21	42,65
Совместное извлечение рения и вольфрама												
NaOH	9	188	321	60	5,6	54	18,25	26,69	6,58	0,15	97,02	83,18
АМ-26												
Селективное извлечение рения												
H ₂ SO ₄	4	204	334	60	17	154	18,65	17,98	9,19	0,11	91,47	53,84
H ₂ O	3	204	334	60	12	224	19,13	10,98	31,25	0,032	93,87	32,89
	4	204	334	60	11	215	17,34	12,70	9,28	0,11	85,07	38,04
NaOH	3	204	334	30	27	173	16,89	16,89	12,59	12,59	82,85	27,73
	4	204	334	30	22	196	14,68	7,64	8,66	0,12	72,00	22,89
Совместное извлечение рения и вольфрама												
H ₂ SO ₄	≤ 1	237	404	60	20	62	21,68	34,23	1,97	0,51	96,94	92,76
H ₂ O	≤ 1	237	404	60	15	53	22,12	35,09	2,17	0,46	93,51	86,89
NaOH	≤ 1	237	404	60	7	79	22,96	32,51	7,94	0,02	97,04	80,52
NaOH	6	204	334	60	23	78	18,06	25,62	2,36	0,42	88,63	76,74
	9	204	334	60	25	52	17,90	28,20	1,32	1,07	87,83	84,47

ионов Re (VII) и W (VI), на макропористом анионите марки АМ-26. Исходные концентрации C_0 , мг/дм³: 200–240 Re (VII) и 330–400 W (VI).

Селективное извлечение рения из системы $KReO_4 - Na_2WO_4 - H_2O$ получено для АМ-26 при следующих условиях:

pH = 3, 4 при кислой, водной и щелочной обработках сорбента и времени сорбции 30–60 мин.

Совместное извлечение рения и вольфрама из системы $KReO_4 - Na_2WO_4 - H_2O$ получено для АМ-26 при следующих условиях:

pH ≤ 1 при кислой, водной и щелочной обработках сорбента и времени сорбции 60 мин;

pH = 6, 9 при щелочной обработке сорбента и времени сорбции 60 мин.

Выводы

1. Результаты селективного извлечения ионов рения, молибдена или вольфрама

зависят от величины pH, от марки используемого сорбента и его предварительной обработки, а также от исходной концентрации ионов рения, молибдена или вольфрама в растворе.

2. Показатели сорбции рения, молибдена или вольфрама из растворов, содержащих Re (VII) и Mo (VI) или Re (VII) и W (VI), ниже, чем из растворов, содержащих перренат-, молибдат- или вольфрамат-ионы.

3. Возможности разделения ионов рения, молибдена и вольфрама из смеси по сравнению с индивидуальными растворами снижаются за счет их взаимного влияния на результаты сорбции. Даже при малых концентрациях ионов металлов для глубокого их разделения потребуется определенное количество циклов сорбции – десорбции.

4. Применение сорбента марки АМП по сравнению с сорбентом марки АМ-26 дает более высокие показатели разделения ионов Re (VII), Mo (VI) и W (VI) при их совместном присутствии.

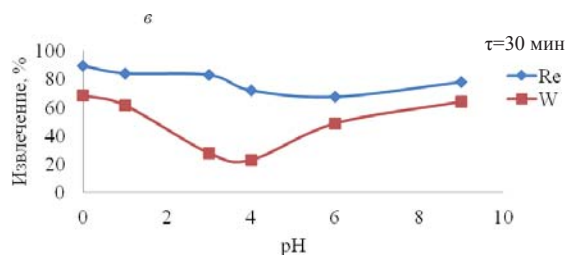
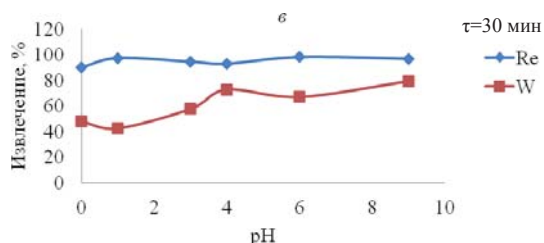
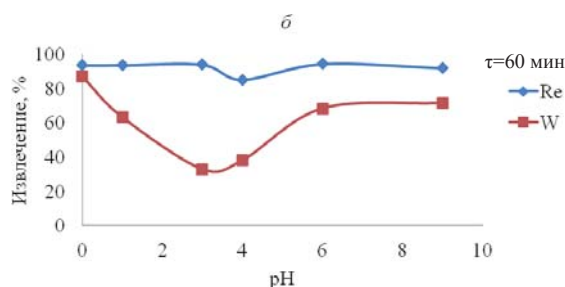
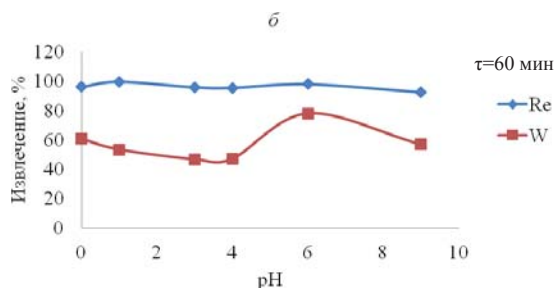
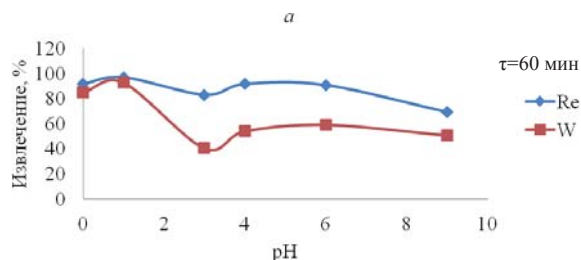
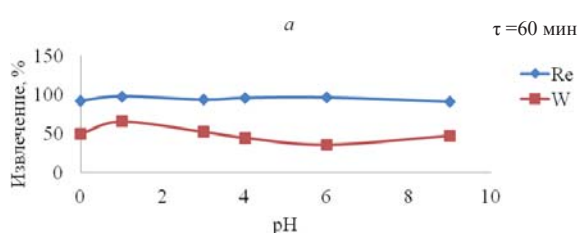


Рис. 3. Зависимость степени извлечения, % масс, ионов Re (VII) и W (VI), в долях от исходного, от времени сорбции, величины pH раствора и предварительной обработки сорбента марки АМП: а – кислая (H_2SO_4), б – водная (H_2O), в – щелочная ($NaOH$).

Рис. 4. Зависимость степени извлечения, % масс, ионов Re (VII) и W (VI), в долях от исходного, от времени сорбции, величины pH раствора и предварительной обработки сорбента марки АМ-26: а – кислая (H_2SO_4), б – водная (H_2O), в – щелочная ($NaOH$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Калашиков А.Н., Сахно А.И. Извлечение рения от отходов различных сплавов. – М., 1983. 24 с. Деп в ЦНИИЦветмет, № 1009-ЦМД83.
2. Блохин А.А., Копырин А.А., Михайленко М.А., Никитин Н.В. // Материалы II Международной конференции «Металлургия цветных и редких металлов». 9–12 сентября 2003 г. – Красноярск, 2003 г. Т. 1. С. 95–96.
3. Родзаевский В.В. Рений. Сырьевые ресурсы и технология производства. – М.: Цветметинформация, 1970.
4. Воропанова Л.А., Гагиева Ф.А. Физико-химическое исследование сорбции анионов рения (VII), молибдена (VI) и

вольфрама (VI) из водных растворов смеси их солей на активированном костном угле и на анионитах марок АМП и АМ-26 / Депонировано в ВИНТИ, 10.04.2012, № 158-В2012, 52 с.

5. Патент 2405845 РФ от 10.12.10, С22В 61/00 С 22В 3/24, БИ № 34. Воропанова Л.А., Гагиева Ф.А. Способ сорбции рения (VII) из водного раствора на анионитах марок АМ-26 и АМП.

6. Спирин Э.К., Бубнов В.К., Ласкорин Б.Н. и др. Общие свойства ионообменных материалов. Из-во «Жанна Дарк», г. Акмола. 1993 г.

SORPTION OF ANIONS OF RHENIUM (VII), MOLYBDENUM (VI) AND TUNGSTEN (VI) FROM WATER SOLUTIONS ON THE ANIONITS OF THE BRANDS AMP AND AM-26

L. A. Voropanova¹, F. A. Gagieva²

¹ Doctor of technical Sciences, Professor of the North Caucasian mining and metallurgical institute (state technological university), Vladikavkaz (lidia_metall@mail.ru).

² Candidate of technical Sciences, assistant of the North Caucasian mining and metallurgical institute (state technological university), Vladikavkaz.

Abstract. Researches of ion-exchange extraction of ions of rhenium, molybdenum and tungsten at their joint presence at solution on a gel anionit of the AMP brand and a macroporous anionit of the AM-26 brand are conducted. Optimum conditions of sorption are revealed, comparison of the received results on sorbents of AMP and AM-26 is carried out. The assessment of possibility of application of the specified sorbents for joint and selective extraction of rhenium, molybdenum and tungsten from water solutions is given.

Keywords: tungsten, molybdenum, rhenium, anionit, secondary waste, selectivity, extraction, sorption, ionic exchange, division.