



УДК 546.719: 546.77: 543.454.6

Влияние кислотности растворов на сорбцию рения и молибдена на некоторых слабоосновных анионитах

Мальцева Е.Е., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В.

*Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург*

Михайленко М.А.

Представительство компании Purolite Int. Ltd. в СНГ, Москва

Поступила в редакцию 8.09.2011 г.

Аннотация

В широком интервале концентраций серной и азотной кислот исследовано равновесие сорбции рения и молибдена на слабоосновных анионитах макропористой и гелевой структуры Purolite A170 и Purolite A172 соответственно. Показано, что повышение концентрации серной кислоты в растворах от 0,2 до 2 моль/л существенно не влияет на сорбцию рения как на макропористом, так и на гелевом анионитах, а также на сорбцию молибдена на гелевом анионите, но приводит к заметному уменьшению сорбции молибдена на макропористом анионите. При повышении концентрации серной кислоты коэффициенты разделения рения и молибдена при сорбции на макропористом анионите возрастают, а при сорбции на гелевом анионите несколько уменьшаются. Присутствие в растворах азотной кислоты приводит к снижению сорбции рения и молибдена на обоих анионитах, но при повышении концентрации азотной кислоты коэффициенты распределения молибдена снижаются более существенно, чем коэффициенты распределения рения, и при этом коэффициенты разделения рения и молибдена возрастают. Показано, что в присутствии в растворах азотной кислоты в концентрации 0,5 моль/л емкость анионитов Purolite A170 и Purolite A172 по рению ~ в 2,5 раза ниже, чем при сорбции из сернокислых растворов в отсутствие азотной кислоты при одних и тех же равновесных концентрациях рения.

Ключевые слова: рений, молибден, сорбция, аниониты, растворы, серная кислота, азотная кислота

The equilibrium of sorption of rhenium and molybdenum on weak base macroporous and gel anion exchange resins Purolite A170 and Purolite A172 accordingly in a wide range of concentrations of sulfuric and nitric acids has been investigated. It has been shown that increasing of the concentration of sulfuric acid from 0,2 to 2 mol/l does not significantly influence the sorption of rhenium both on the macroporous and the gel anion exchangers and the sorption of molybdenum on the gel anion exchanger, but also reduces the sorption of molybdenum on the macroporous anion exchanger. The separation coefficients of rhenium and molybdenum at the sorption on the macroporous anion exchanger at increasing of the concentration of sulfuric acid increase and at the sorption on the gel anion exchanger reduce. The presence in solutions of nitric acid leads to a reduction in the ability of macroporous and gel anion exchangers to the sorption of rhenium and molybdenum, but the distribution coefficients of molybdenum at increasing of the concentration of nitric acid decrease more significantly than the distribution coefficients of rhenium, and thus the separation coefficients of rhenium and molybdenum increase. It has been shown that in presence of nitric acid at a concentration of 0,5 mol/l rhenium capacity of anion exchangers A170 and A172 is by around 2,5 times lower than at the sorption from sulfuric acid solutions in the absence of nitric acid at the same equilibrium concentrations of rhenium.

Keywords: rhenium, molybdenum, sorption, anion exchangers, solutions, sulfuric acid, nitric acid

Введение

Рений относится к числу наименее распространенных в земной коре элементов. Его основными сырьевыми источниками являются молибденовые и медные руды, из которых рений извлекают попутно в процессе их переработки на

основные компоненты. Наиболее богаты по рению молибдениты. Существует два основных способа переработки молибденитовых концентратов, первый из которых основан на их окислительном обжиге, второй – на разложении концентратов азотной кислотой [1]. В процессе окислительного обжига молибденитовых концентратов большая часть рения переходит в газовую фазу. Улавливают рений в системах мокрого пылеулавливания. Промывная серная кислота систем мокрого пылеулавливания наряду с рением в концентрациях от 0,2 до 1,0 г/л содержит до 4–6 г/л молибдена [1, 2]. При переработке молибденитовых концентратов по технологии, основанной на их разложении азотной кислотой, рений практически полностью переходит в кислые сульфатно-нитратные растворы, содержание в которых рения составляет 0,01–0,05 г/л, а молибдена до 10–15 г/л [2–4]. При обжиге молибденитовых концентратов концентрация серной кислоты в растворах мокрого пылеулавливания, в которых концентрируется рений, может колебаться в достаточно широких пределах в зависимости от особенностей технологии, действующей на том или ином заводе. При разложении молибденитовых концентратов азотной кислотой, как в обычных условиях, так и под давлением кислорода (автоклавное разложение), в зависимости от условий разложения общая кислотность получаемых растворов также может колебаться в широких пределах. Кроме того, технология переработки последних включает последовательно вначале их частичную, затем полную нейтрализацию. Вопрос влияния концентрации серной и азотной кислот на анионообменную сорбцию рения и молибдена при их совместном присутствии изучен недостаточно.

Целью настоящей работы явилось сравнительное изучение сорбции рения и молибдена при их совместном присутствии в растворах, на макропористом и гелевом слабоосновных анионитах Purolite A170 и Purolite A172, имеющих одинаковые функциональные группы.

Эксперимент

Эксперименты проводили в статических условиях. Аниониты были предварительно переведены в сульфатную форму. Соотношение навески ионита в пересчете на массу абсолютно сухого ионита (в г) к объему раствора (в мл) составляло 1:100, время контакта при периодическом перемешивании – 5–7 суток. По истечении указанного времени растворы отделяли от ионитов и проводили их анализ на рений и молибден. По изменению концентрации рения и молибдена в растворе после контакта с ионитом с учетом навески ионита и объема раствора, рассчитывали значения массовой ёмкости ионитов (мг рения или молибдена на г сухого ионита), которые затем с учетом удельного объема ионитов пересчитывали на объёмную ёмкость (мг рения или молибдена на мл набухшего ионита). В ряде экспериментов значения ёмкости ионитов по молибдену параллельно определяли по анализу десорбатов. Навески анионитов отделяли от рабочих растворов, тщательно промывали водой, подсушивали на бумажных фильтрах и заливали 1 М раствором едкого натра, содержащего нитрат натрия в концентрации 1 моль/л. По истечении 5–7 сут. в десорбатах определяли концентрацию молибдена. Значения коэффициентов распределения D рения и молибдена рассчитывали как отношение объёмной ёмкости ионита к концентрации рения или молибдена в равновесном растворе.

Концентрацию рения и молибдена в растворах определяли с помощью фотоколориметрических методов [5, 6] на фотоэлектроколориметре КФК-2МП.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты по сорбции рения и молибдена из сернокислых растворов проводили из растворов с постоянной исходной концентрацией рения (0,6 г/л) и молибдена (2 г/л) и переменной концентрацией серной кислоты (0,2; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 моль/л) при поддержании концентрации сульфат-иона 2 моль/л за счет введения в растворы сульфата аммония. На рис. 1 представлены данные о влиянии концентрации серной кислоты на сорбцию рения и молибдена.

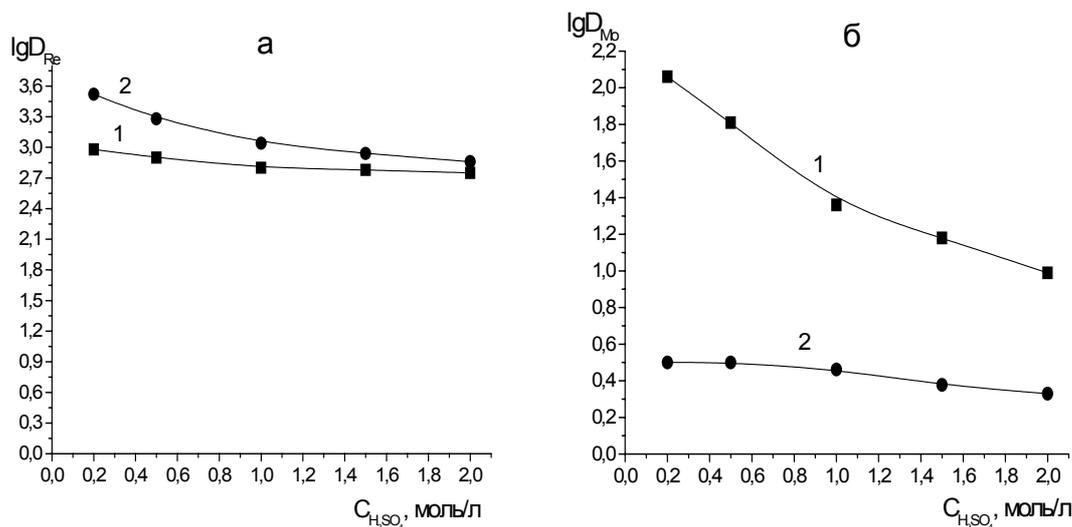


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения рения (а) и молибдена (б) от концентрации серной кислоты на анионитах А170 (1) и А172 (2)

Из приведенных на рис. 1 данных видно, что повышение концентрации серной кислоты в растворах от 0,2 до 2 моль/л лишь в небольшой степени влияет на сорбцию рения, как на макропористом, так и на гелевом анионитах (емкость по рению снижается не более чем на 5%), но приводит к существенному уменьшению сорбции молибдена на макропористом анионите А170. Вообще, в отличие от гелевого анионита А172, макропористый анионит А170 вместе с рением сорбирует значительные количества молибдена. Коэффициенты распределения молибдена при сорбции на гелевом анионите не превышают 5, в то время как при сорбции на макропористом анионите достигают 115 при концентрации серной кислоты 0,2 моль/л, но при увеличении концентрации последней до 2 моль/л снижаются до ~ 10 . На способность гелевого анионита А172 к сорбции молибдена изменение концентрации серной кислоты не оказывает существенного влияния.

На основании полученных данных были рассчитаны значения коэффициентов разделения рения и молибдена (рис. 2).

Из рис. 2 следует, что при повышении концентрации серной кислоты коэффициенты разделения рения и молибдена при сорбции на макропористом анионите А170 возрастают, а при сорбции на гелевом анионите А172 несколько уменьшаются при сохранении преимущества гелевого анионита.

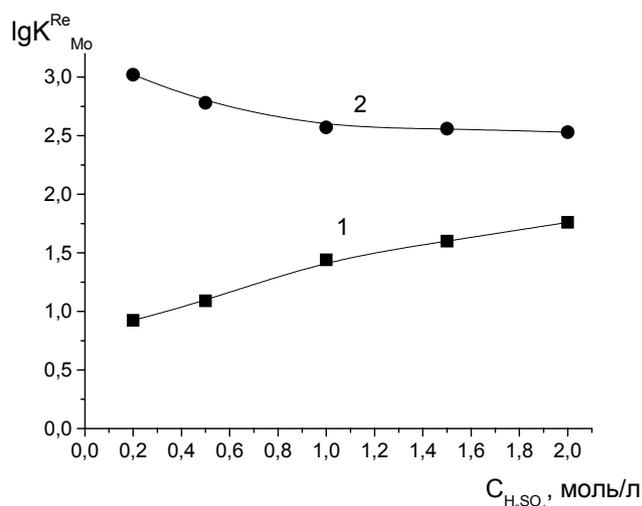


Рис. 2. Зависимость коэффициентов разделения рения и молибдена от концентрации серной кислоты на анионитах А170 (1) и А172 (2)

Хорошо известно отрицательное влияние азотной кислоты на сорбцию (и экстракцию) рения анионитами любой основности [7, 8]. Остаточная концентрация азотной кислоты в растворах при автоклавном разложении молибденитовых концентратов может быть доведена до тех или иных значений. В связи этим следующим этапом работы явилась оценка влияния концентрации азотной кислоты на сорбцию рения и молибдена на анионитах А170 и А172. Эксперименты по сорбции проводили из растворов с постоянной исходной концентрацией серной кислоты (98 г/л), рения (0,1 г/л), молибдена (2 г/л) и переменной концентрацией азотной кислоты (0,05; 0,25; 0,5; 0,75 и 1,0 моль/л). На рис. 3 представлены данные о влиянии концентрации азотной кислоты на сорбцию рения и молибдена.

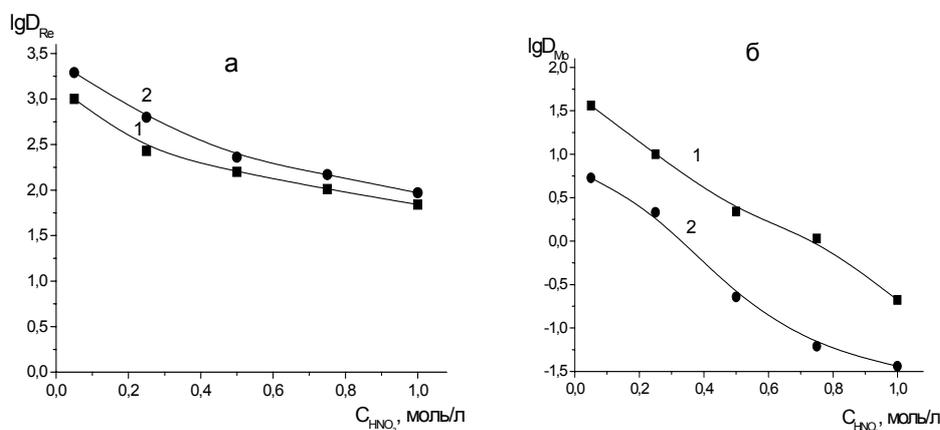


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения рения (а) и молибдена (б) от концентрации азотной кислоты на анионитах А170 (1) и А172 (2)

Из рис. 3 видно, что при увеличении концентрации в растворах азотной кислоты коэффициенты распределения как рения, так и молибдена на обоих анионитах уменьшаются, однако коэффициенты распределения рения уменьшаются не столь резко, как коэффициенты распределения молибдена. Так, при повышении концентрации азотной кислоты от 0,05 до 1 моль/л коэффициенты распределения рения снижаются в 15 – 20 раз, а коэффициенты распределения молибдена – в 150–170 раз. Соответственно, при повышении концентрации в растворах азотной

кислоты увеличиваются коэффициенты разделения рения и молибдена (рис. 4).

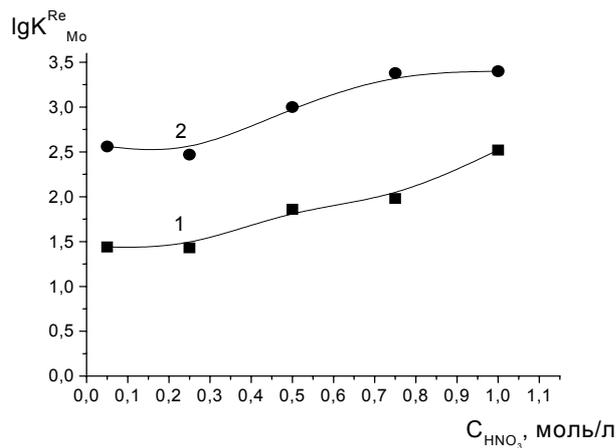


Рис. 4 - Зависимость коэффициентов разделения рения и молибдена от концентрации азотной кислоты на анионитах А170 (1) и А172 (2)

Коэффициенты разделения рения и молибдена при сорбции на гелевом анионите составляют 290–2500, на макропористом – 27–330 в зависимости от концентрации азотной кислоты.

Важным представлялось оценить емкостные характеристики анионитов по рению в широком интервале его равновесных концентраций. В связи с этим были сняты изотермы сорбции рения из сернокислых растворов, в которых макрокомпонент (серная кислота) в минимальной степени подавляет сорбцию рения, и из азотно-сернокислых растворов, присутствие в которых азотной кислоты оказывает сильное влияние на сорбцию как рения, так и молибдена, в отсутствии и присутствии молибдена (рис. 5–6).

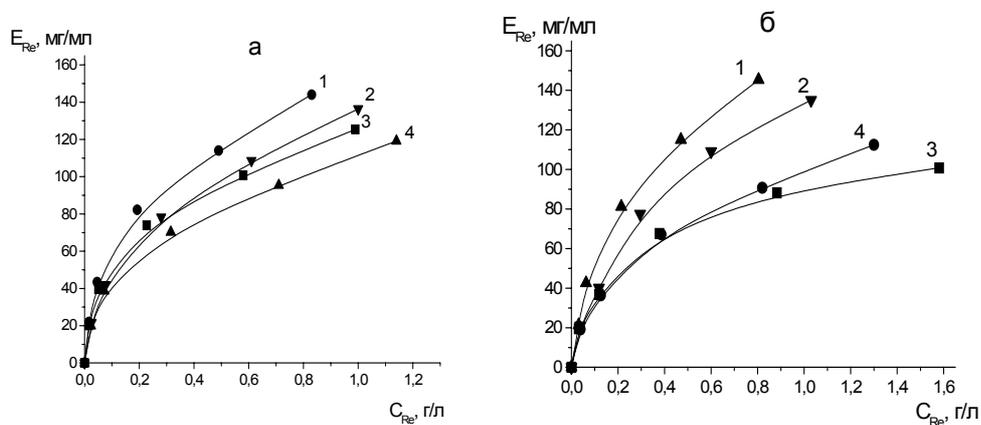


Рис. 5. Изотермы сорбции рения из 1 М H_2SO_4 (1, 3) и 2 М H_2SO_4 (2, 4) в отсутствии (а) и присутствии 4 г/л Мо (б) на анионитах А172 (1, 2) и А170 (3, 4)

Полученные данные подтверждают, что рений из сернокислых растворов сорбируется на анионитах более эффективно, чем из азотно-сернокислых, как в отсутствии, так и в присутствии молибдена. В присутствии в растворах 0,5 моль/л азотной кислоты емкость по рению обоих анионитов ~ в 2,5 раза ниже, чем при сорбции из сернокислых растворов в отсутствии азотной кислоты во всем интервале

равновесных концентраций рения.

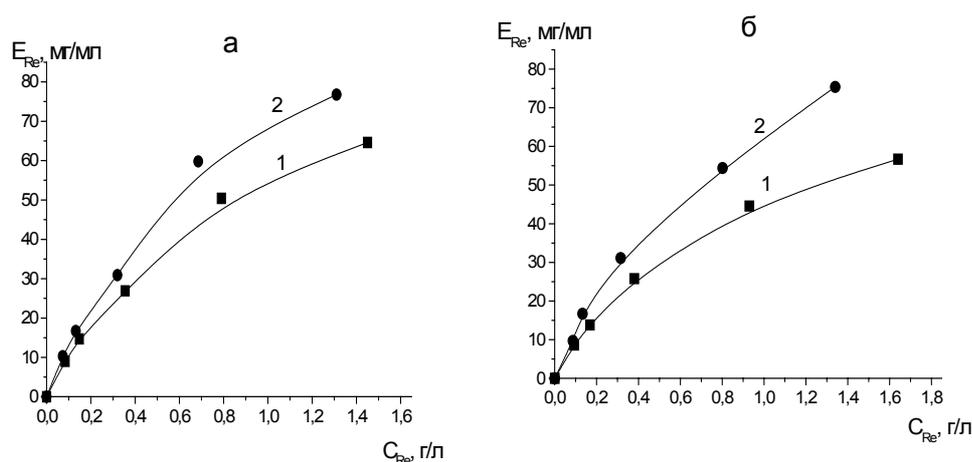


Рис. 6. Изотермы сорбции рения из раствора $0,75 \text{ M H}_2\text{SO}_4 - 0,5 \text{ M HNO}_3$ в отсутствии (а) и присутствии 4 г/л Mo (б) на анионитах А170 (1) и А172 (2)

При сорбции рения из чисто сернокислых растворов в отсутствие молибдена повышение концентрации серной кислоты от 1 до 2 моль/л приводит к снижению емкости по рению как гелевого, так и макропористого анионитов на 12–20 % (в зависимости от равновесной концентрации рения). При сорбции из растворов, содержащих молибден, изотермы сорбции рения на гелевом анионите как из 1 М раствора, так и из 2 М раствора серной кислоты практически совпадают с изотермами сорбции из растворов с теми же концентрациями серной кислоты в отсутствие молибдена. Что касается макропористого анионита, то значения его емкости по рению при сорбции из сернокислых растворов, содержащих молибден, снижаются по сравнению со значениями его емкости из растворов в отсутствие молибдена во всем интервале равновесных концентраций рения. В то же время в присутствии молибдена повышение концентрации серной кислоты от 1 до 2 моль/л практически не оказывает влияния на емкость анионита А170 по рению в области низких равновесных концентраций рения, а в области высоких равновесных концентраций его емкость при сорбции из 2 М раствора серной кислоты оказывается на 5–15 % выше, чем при сорбции из 1 М раствора.

Заключение

Показано, что повышение концентрации серной кислоты в растворах от 0,2 до 2 моль/л существенно не влияет на сорбцию рения как на макропористом, так и на гелевом анионитах А170 и А172, а также на сорбцию молибдена на гелевом анионите, но приводит к заметному уменьшению сорбции молибдена на макропористом анионите. При повышении концентрации серной кислоты коэффициенты разделения рения и молибдена при сорбции на макропористом анионите возрастают, а при сорбции на гелевом анионите снижаются.

Установлено, что присутствие в растворах азотной кислоты приводит к снижению способности макропористого и гелевого анионитов к сорбции рения и молибдена, но при повышении концентрации азотной кислоты коэффициенты распределения молибдена снижаются более существенно, чем коэффициенты распределения рения, и при этом коэффициенты разделения рения и молибдена возрастают.

Показано, что в присутствии в растворах азотной кислоты в концентрации 0,5 моль/л емкость анионитов А170 и А172 по рению ~ в 2,5 раза ниже, чем при сорбции из серноокислых растворов в отсутствие азотной кислоты при одних и тех же равновесных концентрациях рения.

Список литературы

1. Зеликман А.И., Коршунов Б.Г. *Металлургия редких металлов*. М.: *Металлургия*, 1991. 432 с.
2. Бибикина В.Н., Марунова К.В., Бардин В.А. Современное состояние металлургии рения // *Рений. Химия. Технология. Анализ. Труды IV Всесоюз. сов. по проблеме рения*. М.: *Наука*, 1976. С. 9–15.
3. Быстрова Т.Я., Закарчевный Д.И., Кальков А.А., Терехов Л.А. Изучение возможности выделения рения из азотно-серноокислых растворов методом отгонки через парогазовую фазу // *Цвет. мет.* 1991. № 3. С. 74–76.
4. Зеликман А.Н., Сергеев Н.Н., Кальков А.А., Нерезов В.М. Экстракционное извлечение рения из азотно-серноокислых маточных растворов производства парамолибдата аммония // *Металлургия рения*. М.: *Наука*, 1970. С. 63–69.
5. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. *Аналитическая химия рения*. М.: *Наука*, 1974. 319 с.
6. Бусев А.И., Тинцова В.Г., Иванов В.М. *Руководство по аналитической химии редких элементов*. – М.: *Химия*, 1978. – 423 с.
7. Холмогоров А.Г., Юркевич Т.Н., Кириллова В.П. Ионообменное извлечение рения и молибдена из азотноокислых растворов // *Комплекс. использ. минер. сырья*. 1981. № 3. С. 41–44.
8. Холмогоров А.Г., Мохосоев М.В., Зонхоева Э.Л. *Модифицированные иониты в технологии молибдена и вольфрама*. Новосибирск: *Наука*, 1985. 181 с.

Мальцева Екатерина Евгеньевна – инженер (аспирант заочного отделения) Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

Блохин Александр Андреевич – д.т.н., профессор Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

Мурашкин Юрий Васильевич – к.х.н., доцент, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

Михайленко Михаил Анатольевич – к.х.н., Представитель компании по научно-техническим вопросам, Представительство компании Purolite Int. Ltd. в СНГ, Москва

Maltseva Ekatherina E. – engineer (external postgraduate) St.Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St.Petersburg

Blokhin Alexander A. – doctor of scienty, professor St.Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St.Petersburg

Murashkin Yury V. – Ph.D, associate professor St.Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St.Petersburg

Mikhaylenko Michael A. – Ph.D representative of company on scientific and technical questions The Purolite representative office in the CIS, Moscow