



УДК 669.849.48 : 661.183.1

Сорбция ионов ReO_4^- анионитом на основе бензиламина, эпихлоргидрина и полиэтиленимина

Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Никитина А.И.,
Хакимболатова К.Х., Мельников Е.А.

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

Поступила в редакцию 3.05.2013 г.

Аннотация

Изучена сорбция ионов ReO_4^- анионитом на основе бензиламина, эпихлоргидрина и полиэтиленимина. Показано, что его сорбционная емкость при извлечении ионов ReO_4^- из раствора перрената аммония, содержащего 1,02 г/л рения, составляет 373,6 мг Re/g .

Ключевые слова: адсорбент, сорбционная емкость, сорбция перренат-ионов.

Sorption of ReO_4^- ions by anionites based on the benzylamine, epichlorhydrin and polyethyleneimine. Shown its adsorption capacity of the extraction of ReO_4^- ions from a solution of ammonium perrenate, containing 1,02 g/l of rhenium is 373,6 mg Re/g .

Keywords: adsorbent, sorbent capacity, sorption of perrenate ions

Введение

Мировое производство рения в 1973 г. (без СССР) составляло 4,5 т, за 20 последующих лет оно выросло в 5 раз и продолжает увеличиваться [1]. Несмотря на это, в последние годы на мировом рынке наблюдается дефицит постоянно растущего в цене рения, обусловленный расширением его применения как компонента суперсплавов в авиакосмической технике, а также платино-рениевых катализаторов для производства высокооктанового бензина [2, 3]. Рений, не имея собственных минералов, изоморфно входит в некоторые руды. Он попутно извлекается в основном при переработке медных и медно-молибденовых руд, а также из вторичных сырьевых источников, главным образом, из отработанных платинорениевых катализаторов нефтехимии [4]. В связи с этим развитие эффективных сорбционных способов концентрирования и извлечения рения из рудного и техногенного сырья имеет большое значение.

Сорбционные методы относятся к наиболее простым, менее дорогостоящим, хорошо управляемым и энергетически выгодным процессам, отличающихся отсутствием вторичных загрязнений [5]. Они последовательно и все более широко применяются в технологиях различных производств, научных исследованиях и химическом анализе, в том числе в аналитической химии рения [6] и для его получения [1]. Поэтому создание сорбентов для попутного извлечения рения из ренийсодержащего сырья является актуальной проблемой.

Нами из бензиламина (БА) и эпихлоргидрина (ЭХГ) синтезирован эпоксиамин, конденсацией которого с полиэтиленимином (ПЭИ) получен новый полифункциональный анионит БА-ЭХГ-ПЭИ со статической обменной емкостью (СОЕ) по 0,1 н раствору HCl 7,76 мг-экв/г. Изучение сорбционной способности синтезированного анионита по отношению к ионам редких металлов представляет научный интерес для определения возможных областей их практического применения.

Цель работы – исследование закономерностей сорбции ионов ReO_4^- анионитом БА-ЭХГ-ПЭИ.

Эксперимент

Сорбцию ионов ReO_4^- анионитом БА-ЭХГ-ПЭИ в ОН-форме (размер зерна 0,5-1 мм) изучали в статических условиях при периодическом перемешивании и соотношении сорбент : раствор, равном 1 : 400, комнатной температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$, варьируя концентрацию рения от 0,102 до 1,024 г/л и кислотность растворов NH_4ReO_4 в пределах pH от 1,2 до 6,2 добавлением 0,1 н растворов H_2SO_4 . Продолжительность контакта сорбентов с раствором NH_4ReO_4 составляла от 15 мин до 7 сут. Для приготовления модельных растворов использовали соль NH_4ReO_4 производства фирмы «ALDRICH» (США).

Сорбционную емкость (СЕ) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли методом классической полярографии на фоне 0,5 н H_2SO_4 по волнам восстановления ReO_4^- ($E_{1/2} = -0,5\text{В}$). Полярограммы снимали на универсальном полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при температуре $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, используя ртутный капаящий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 минут. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Обсуждение результатов

Исследование влияния концентрации растворов NH_4ReO_4 на сорбционные свойства анионита БА-ЭХГ-ПЭИ показало, что ионы ReO_4^- поглощаются им практически полностью из растворов, содержащих 0,1-0,7 г/л рения, степень их извлечения (А) составляет 96-97% (рис.1). При повышении концентрации рения до 1,02 г/л она немного снижается, достигая 90%.

Из рис.2, где представлена изотерма сорбции ионов рения анионитом БА-ЭХГ-ПЭИ, следует, что его СЕ возрастает с увеличением их содержания в растворах NH_4ReO_4 и при извлечении перренат-ионов из раствора, содержащего 1,02 г/л рения и имеющего pH 6,2, равняется 370, 4 мг/г.

Из рис. 3 видно, что в интервале pH 1,2-6,2 кислотность раствора NH_4ReO_4 , которую изменяли, добавляя 0,1 н раствор H_2SO_4 , не оказывает существенного влияния на сорбцию перренат-ионов анионитом БА-ЭХГ-ПЭИ. Это, вероятно, обусловлено отсутствием конкурентной сорбции кислотных анионов, так как радиус иона ReO_4^- больше радиуса аниона SO_4^{2-} , а заряд соответственно меньше.

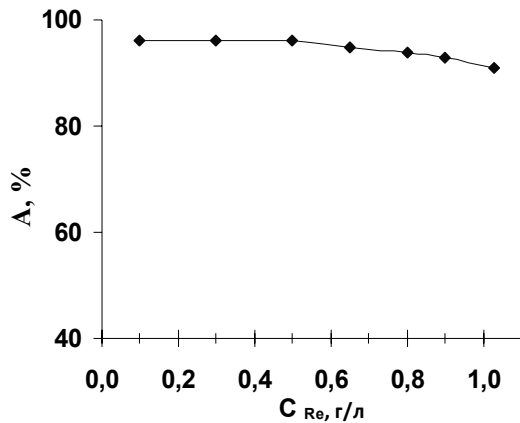


Рис. 1. Зависимость степени извлечения перренат-ионов анионитом БА-ЭХГ-ПЭИ от концентрации растворов NH_4ReO_4 . Продолжительность контакта 7 сут

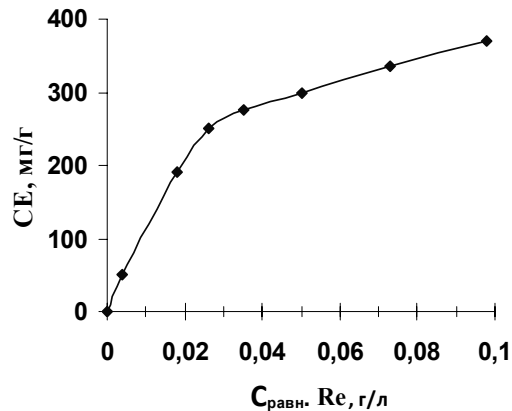


Рис. 2. Изотерма сорбции перренат-ионов анионитом БА-ЭХГ-ПЭИ. Продолжительность контакта 7 сут

Известно [4], что селективность анионитов к анионам тем выше, чем больше размер аниона, меньше его заряд и тем самым меньше его гидратация. Имеющие низкий заряд, больше по размеру и слабее гидратированные анионы под влиянием структуры воды легче вытесняются в фазу анионита, в которой вода имеет менее упорядоченную структуру, и образуют там ионные пары с гидрофобными катионами – функциональными группами анионитов. Поэтому однозарядный, более крупный и наименее гидратированный анион ReO_4^- должен сорбироваться более избирательно, чем ион SO_4^{2-} . Максимальное поглощение ионов ReO_4^- наблюдается при pH 5,1. Степень извлечения и CE анионита БА-ЭХГ-ПЭИ составляют при этом соответственно 99,5% и 373,6 мг/г.

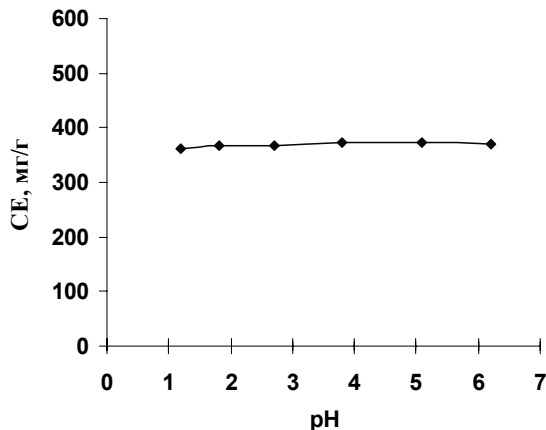


Рис. 3. Зависимость сорбции перренат-ионов анионитом БА-ЭХГ-ПЭИ от кислотности раствора NH_4ReO_4 ($C_{Re} = 0,94 \text{ г/л}$, время контакта 7 сут)

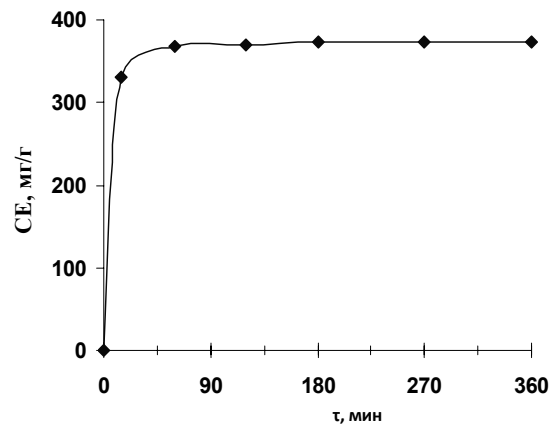


Рис. 4. Зависимость сорбции ионов ReO_4^- анионитом БА-ЭХГ-ПЭИ от продолжительности его контакта с раствором NH_4ReO_4 ($C_{Re} = 0,94 \text{ г/л}$, pH = 5,1)

На рис.4 представлена кинетическая кривая сорбции ионов ReO_4^- анионитом БА-ЭХГ-ПЭИ. Равновесное состояние между ним и раствором, содержащим 0,94 г/л

рения и имеющим рН 5,1, наступает через 2 ч. Однако, следует отметить, что за 15 мин поглощение ионов рения достигает 94%.

Авторами [7] установлено, что синтезированный из лигнина, олигомера ЭХГ и ПЭИ ионит, содержащий преимущественно NH_2 -, NH -группы, аналогично полученному нами аниониту БА-ЭХГ-ПЭИ, более полно извлекает перренат-ионы в средах, близких к нейтральным (рН 5-6). Полное сорбционное равновесие на первом ионите устанавливается за 2 ч, а СЕ составляет 232,8 мг/г, т.е. в 1,6 раза меньше, чем у БА-ЭХГ-ПЭИ. Промышленный анионит

АН-21х16 при извлечении ионов ReO_4^- из раствора, содержащего 0,93 г/л рения, имеет еще более низкую емкость, равную 34,3 мг/г [8]. СЕ анионита на основе сополимера глицидилметакрилата и трипропиленгликольдиакрилата и ПЭИ при извлечении из раствора, содержащего 0,1 г/л рения, составляет 30 мг/г [9]. В аналогичных условиях емкость анионита БА-ЭХГ-ПЭИ достигает 39,2 мг/г. Промышленные аниониты ЭДЭ-10П, АН-2 Ф, АН-21, АН-22 обладают еще более низкой поглотительной способностью и извлекают соответственно 18,9; 20,5; 25,5 и 28,3 мг Re /г [9].

Заключение

Полученный новый анионит БА-ЭХГ-ПЭИ обладает высокими сорбционными и кинетическими свойствами по отношению к перренат-ионам и его перспективно использовать для эффективного их извлечения из технологических растворов, образующихся при переработке ренийсодержащего сырья.

Список литературы

1. Балмасов Г.Ф. Разработка и усовершенствование ионообменных методов извлечения рения (VII) из молибденовых концентратов и нетрадиционного сырья: Дис. ... канд. хим. наук. 1996. 169 с.
2. Кхаинг Зо Наинг, Трошкина И.Д. Кинетика сорбции рения из серноокислых растворов ионитом Purolite A 170 // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6. Вып.6. Ч.1. С. 972-976.
3. Трошкина И.Д., Сербин А.М., Кхаинг Зо Наинг, Абдусаломов А.А., Ушанова О.Н., Демин Ю.В., Чекмарев А.М. Сорбционное извлечение рения из серноокислых растворов аминсодержащими импрегнатами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6. Вып.6. Ч.2. С. 1022-1027.
4. Блохин А.А., Амосов А.А., Мурашкин Ю.В., Евдошенко С.А., Михайленко М.А., Никитин Н.В. Сорбция рения (VII) на гелевых и макропористых анионитах различной основности из растворов минеральных кислот и их аммонийных солей // Журн. прикл. химии. 2005. Т.78. Вып.9. С. 1436-1439.
5. Али-Эльдин М.А., Егоров М.А. Сорбционная активность сухой биомассы *Salvinia natans* в процессе утилизации кадмия из водных растворов // Вода: химия и экология. 2012. №7. С.59-62.
6. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения // М.: Химия, 1974. 318 с.
7. Чопабаева Н.Н., Ергожин Е.Е., Тасмагамбет А.Т., Никитина А.И. Сорбция перренат-ионов новыми лигниновыми анионообменниками // Химия твердого топлива. 2009. №2. С. 43-47.

8. Загородняя А.Н., Лебедев К.Б. Влияние концентрации внешнего раствора, температуры и диаметра зерна анионита АН-21х16 на кинетику сорбции рения // Труды Казмеханообра, Алма-Ата. 1970. №3. С.101-112.

9. Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. Алматы: ЭВЕРО. 2004. 271 с.

Ергожин Едил Ергожаевич – академик НАН РК, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией Ионообменных смол и мембран, Генеральный директор АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы. Тел. +7(727) 2912389

Чалов Тулеген Каменович – д.х.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории Ионообменных смол и мембран, Алматы

Никитина Анна Ивановна – к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории Ионообменных смол и мембран, Алматы

Хакимболатова Камила Хакимболатовна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории ионообменных смол и мембран, Алматы

Мельников Евгений Александрович – инженер лаборатории Ионообменных смол и мембран, Алматы

Ergozhin Edil E. – academician of National Academy of Sciences of Kazakhstan, Dr. Sci. (Chemistry), professor, chief of the Laboratory of ion exchange resins and membranes, General director of the JSC "Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov", Almaty.

Chalov Tulegen K. – Dr. Sci. (Chemistry), professor, chief researcher at the Laboratory of ion exchange resins and membranes, Almaty

Nikitina Anna I. – Ph.D., leading researcher at the Laboratory of ion exchange resins and membranes, Almaty

Khakimbolatova Kamila Kh. – Ph.D., senior researcher at the Laboratory of ion exchange resins and membranes, Almaty, e-mail: ics_kamila@mail.ru

Melnikov Evgeny A. – Engineer at the Laboratory of ion exchange resins and membranes, Almaty