

Д. С. Гайбалян, М. В. Дарбинян

Сравнительное исследование сорбции рения и молибдена на некоторых сильноосновных анионитах

Для отделения рения от молибдена и других элементов в солянокислой (1 н. HCl) и особенно в щелочной (до 5 н. NaOH) среде целесообразно применять аниониты сильноосновного типа [1]. При исследовании сорбции рения и молибдена на сильноосновных анионитах АВ-16, АВ-17, АВ-18 и АВ-27 мы преследовали цель сравнения и выяснения их применимости для сорбции рения как из кислых, так и из щелочных сред.

Анионит АВ-18 монофункционален; содержит четвертичные аммониевые группы в форме пиридиния, анионит АВ-27 также монофункционален, содержит активную группу ($-\overset{+}{N}(CH_3)_2CH_2CH_2OH$), АВ-17 содержит только активные группы ($-\overset{+}{N}(CH_3)_3$), АВ-16 полифункциональный высокоосновный анионит конденсационного типа, содержит вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда, а также 15—20% пиридиновых групп.

Сорбция рения и молибдена на вышеуказанных анионитах изучалась в пределах кислотности от значения $pH=5$ до 12 н. концентрации раствора HCl и щелочности от 0,05 до 5 н. NaOH.

Результаты опытов приведены в таблице 1.

Данные таблицы показывают, что до 1 н. концентрации HCl рений на анионитах АВ-17, АВ-18 и АВ-27 сорбируется больше чем на 90%; при дальнейшем увеличении концентрации кислоты сорбция его постепенно падает, что более резко выражено при 7—8 н. концентрации HCl. Сорбция же молибдена на этих анионитах до 0,05 н. концентрации раствора HCl составляет более 70%; при дальнейшем повышении концентрации кислоты она падает, что объясняется постепенным переходом анионной формы молибдена в катионную.

При 4 н. концентрации растворов HCl (и выше) сорбция молибдена значительно повышается за счет образования хлоридных анионных комплексных ионов молибденила. Сорбция рения и молибдена на анионите АВ-16 несколько отличается. Уменьшение сорбции рения наблюдается даже при 0,5 н. концентрации HCl, а у молибдена она снижается постепенно, начиная с 1 н. раствора HCl. Анионит АВ-16 своим поведением напоминает среднеосновный анионит ЭДЭ-10 п. Результаты наших исследований приводят к заключению, что для отделения рения от молибдена в 1 н. растворе HCl могут быть применены

Таблица 1

Сорбция рения и молибдена на сильноосновных анионитах в среде соляной кислоты различной концентрации в статических условиях (рения и молибдена взято по 1,0 мг)

Концентрация растворов соляной кислоты в г-экв/л и рН	Сорбция на анионитах в %							
	АВ-16		АВ-17		АВ-18		АВ-27	
	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo
pH=5,80	98,5	98,5	98,0	97,5	99,6	99,2	97,4	96,0
pH=5,0	98,5	98,0	98,0	97,5	99,6	99,2	97,4	96,0
pH=4,0	98,5	98,0	98,0	97,5	99,6	99,2	97,4	96,0
pH=3,16	98,5	98,0	98,0	97,5	98,6	98,7	97,4	96,0
pH=2,46	98,5	98,5	98,0	97,5	98,7	98,2	97,4	96,0
pH=2,15	98,5	98,5	97,0	96,5	98,7	98,0	97,4	96,0
pH=1,50	96,0	92,5	97,0	76,2	98,7	78,0	97,4	77,5
pH=1,14	96,0	90,2	97,0	62,5	98,3	67,0	97,4	64,0
0,50	64,0	88,5	97,0	12,5	97,2	33,3	97,4	3,0
1,0	58,0	66,5	97,0	5,0	97,2	23,0	97,4	1,0
2,0	44,0	35,0	97,0	18,5	94,0	32,0	93,3	14,3
4,0	41,0	20,5	89,2	86,8	77,0	78,2	79,8	85,3
6,0	41,0	30,0	81,1	96,8	64,5	87,2	74,4	87,0
8,0	33,3	30,0	49,7	96,8	56,5	86,5	46,5	90,3
10,0	43,0	38,8	34,0	96,8	42,0	88,5	30,0	92,3
12,0	49,0	56,0	39,5	97,8	47,0	88,0	57,3	95,0

аниониты АВ-17, АВ-18 и АВ-27; анионит же АВ-16 является мало пригодным.

В следующих сериях опытов была исследована сорбция рения и молибдена на указанных анионитах в 0,05—0,5 н. щелочных растворах.

Таблица 2

Сорбция рения и молибдена на сильноосновных анионитах в щелочной среде в статических условиях

Концентрация растворов едкой щелочи в г-экв/л	Сорбция в %							
	АВ-16		АВ-17		АВ-18		АВ-27	
	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo
0,05	87,6	71,4	98,5	89,5	98,5	93,2	98,5	92,6
0,10	72,0	54,9	98,0	80,0	98,5	90,2	98,5	87,0
0,50	39,0	8,7	98,5	68,2	98,5	76,0	98,5	81,0
1,0	33,0	1,0	98,5	37,4	98,5	51,0	98,5	66,0
2,5	33,0	0,5	98,0	13,8	98,5	28,0	98,5	42,8
5,0	33,0	1,0	98,0	10,0	98,5	17,0	98,5	23,0

Аниониты АВ-17, АВ-18 и АВ-27 в интервале концентрации растворов щелочи (0,05—5,0 н.) сорбируют рений очень хорошо—порядка 98%; в слабощелочной среде—до 0,5 н. концентрации NaOH они хорошо сорбируют также и молибден, анионит же АВ-16 в щелочной среде, так же, как и в кислой, не оправдывает себя.

Высокая сорбция рения на анионитах АВ-17, АВ-18 и АВ-27 объясняется, по всей вероятности, наличием в них четвертичных аммониевых групп как алифатического, так и ароматического рядов.

Для сравнения сорбционной способности анионитов проделаны следующие опыты: к 0,010, 0,025, 0,050, 0,100, 0,250 и 0,500 г воздушносухих анионитов АВ-17, АВ-18 и АВ-27 добавляли раствор 1 н. соляной кислоты или 5 н. NaOH, содержащий по 1,0 мг рения, раствор взбалтывали 1 час, оставляли на день, затем анализом аликвотной части растворов определяли количество сорбированного рения (см. табл. 3).

Полученные в статических условиях данные (табл. 3) еще не указывают на заметную разницу в поведении испытанных нами ионитов. Для более полного сравнения этих сильноосновных анионитов при одинаковых условиях (колонка длиной в 10 см, диаметр 1 см, зернение ионитов 0,5—1,0 мм) экспериментально определялась динамическая обменная емкость по рению до его появления в фильтрате (до проскока). Через колонку со смолами АВ-17, АВ-18 и

АВ-27 со скоростью 4—5 мл/мин пропускали растворы в 1 н. концентрации HCl или 5 н. концентрации NaOH, содержащие 40 мг/л рения. Прошедшие через колонки растворы собирали по 100 мл до проскока рения в фильтрат.

Таблица 3

Сорбция рения на сильноосновных анионитах в статических условиях

Концентрация растворов в 2-экв/л	Количество смолы в г	Сорбция в %		
		АВ-17	АВ-18	АВ-27
1 н. HCl	0,010	20,0	20,0	21,2
	0,025	28,5	27,5	29,2
	0,050	55,5	52,0	69,7
	0,100	67,5	61,5	76,0
	0,250	86,0	82,5	86,5
	0,500	91,5	90,0	93,2
5 н. NaOH	0,010	14,0	13,0	18,0
	0,025	25,6	25,5	26,0
	0,050	56,0	50,0	59,5
	0,100	64,6	57,0	67,0
	0,250	88,2	82,5	90,0
	0,500	98,5	98,5	98,6

Таблица 4

Сорбция рения на анионитах в динамических условиях

Число фракций фильтрата по 100 мл	Поглощено рения в мг	Проскок рения в фильтрат из среды					
		1 н. HCl			5 н. NaOH		
		АВ-17	АВ-18	АВ-27	АВ-17	АВ-18	АВ-27
1	4	нет	нет	нет	нет	нет	нет
2	8	"	"	"	"	"	"
3	12	"	"	"	"	"	"
4	16	"	проск.	"	"	"	"
5	20	"	"	"	"	"	"
6	24	"	"	"	"	"	"
7	28	проск.	"	"	"	проск.	"
8	32	"	"	"	проск.	"	"
9	36	"	"	проск.	"	"	"
10	40	"	"	"	"	"	"
11	44	"	"	"	"	"	проск.
12	48	"	"	"	"	"	"

Вышеприведенные рассуждения и данные таблицы приводят к заключению, что аниониты АВ-27, АВ-17, АВ-18 в кислой среде после-

довательно показывают следующие сорбционные свойства по отношению к рению—3 г сорбента в кислой среде поглощают: АВ-27—36 мг, АВ-17—28 мг и АВ-18—16 мг, а в щелочной среде АВ-27 поглощают 44 мг, АВ-17—32 мг, а АВ-18—24 мг. Эти опыты показывают, что по емкости поглощения рения до проскока аниониты располагаются в ряд: АВ-27 > АВ-17 > АВ-18.

Для объяснения разницы в величинах сорбции этих сильноосновных монофункциональных анионитов можно было исходить из: 1) основности этих анионитов; тогда получится ряд: АВ-17 > АВ-27 > АВ-18 [2]; 2) сравнительной положительности азота в них; в этом случае получается следующий ряд: АВ-18 > АВ-27 > АВ-17; 3) если иметь в виду содержание азота в ячейках этих смол, тогда получается другой ряд: АВ-17 > АВ-18 > АВ-27.

Большая емкость поглощения анионитом АВ-27 до проскока ReO_4^- как в кислых, так и в щелочных средах нами объясняется относительной положительностью азота в этом анионите, но нельзя не упомянуть о положительном влиянии гидроксильных групп, способствующих набуханию смолы и тем самым ускорению процесса обмена, что также согласуется с литературными данными [3]. Наблюдаемое на практике положение анионита АВ-18 в конце указанного ряда может быть объяснено экранирующим эффектом пиридинового кольца у АВ-18.

Все эти данные показывают, что аниониты АВ-27, АВ-17 и АВ-18 (особенно АВ-27 и АВ-17) могут быть успешно применены для извлечения и концентрирования рения из производственных сбросных растворов, содержащих рений, и из руд и концентратов после их перевода в раствор как в кислой, так и в щелочной среде.

Исследования в этом направлении продолжают, и только сравнительное изучение большого количества сильноосновных анионитов даст полное разрешение поставленного вопроса.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 26 XI 1963

Դ. Ս. Գայբակյան և Մ. Վ. Դարբինյան

ՄԻ ՔԱՆԻ ՈՒԺԵՂ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ԱՆԻՈՆԻՏՆԵՐԻ ՎՐԱ
ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԵՎ ՄՈՒԼԻԳԴԵՆԻ ՍՈՐԲՅԱՅԻ
ՀԱՍԵՄԱՏԱԿԱՆ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. մ. փ. n. փ. n. i. մ.

Մեր նախորդ աշխատանքում նշվել էր, որ մոլիբդենից և ալլ էլեմենտներից ռենիումի բաժանումը հարմար է իրականացնել ադամթթվի և կծու նատրիումի միջավայրում, կիրառելով ուժեղ հիմնային АВ-18 անիոնատրոներիկալումս հալտնի են ուժեղ հիմնային ուրիշ անիոնատրոններ, օրինակ՝ АВ-16,

AB-17, AB-27-ը, որոնք իրարից տարբերվում են իրենց ակտիվ խմբերի բնույթով և այլ հատկանիշներով: Ներկա աշխատանքի նպատակն էր համեմատել վերոհիշյալ ուժեղ հիմնային անիոնիտները ունիումի կլանման իմաստով և նրանցից լավագույնն առաջարկել կիրառության համար:

Համաձայն ստատիկական և դինամիկական ուսումնասիրությունների (աղյուսակներ 1—4) թե՛ թթվային (1 ն. HCl) և թե՛ հիմնային (5 ն. NaOH) միջավայրերում այս անիոնիտները՝ նրանց վրա ունիումի կլանվելու տեսակետից դասավորվում են հետևյալ կարգով՝ AB-27 > AB-17 > AB-18:

Ինչ վերաբերում է AB-16-ին, ապա նա և՛ թթու, և՛ հիմնային միջավայրերում իրեն չի արդարացնում և կիրառության համար քիչ պիտանի է:

Կլանման ընդունակության այսպիսի հերթականությունը՝ AB-17, AB-18 և AB-27-ի չի բացատրվում ելնելով միայն անիոնիտների հիմնայնության ստտիճանից, քանի որ այդ դեպքում պետք է ստացվեր այսպիսի շարք՝ AB-17 > AB-27 > AB-18, և ոչ էլ ազոտի դրականության չափից, քանի որ կստացվեր ուրիշ շարք՝ AB-18 > AB-27 > AB-17: AB-18-ի համեմատաբար փոքր կլանող ունակությունը, չնայած նրա ազոտի բարձր դրականությանը, բացատրվում է պիրիդինային օղակի էկրանացնող հատկությամբ. ըստ երեւոլթին պիրիդինային օղակը լսանգարում է ReO_4^- փոխանակման համար մոտենալու ազոտի ատոմին:

Այսպիսով AB-27-ի բարձր կլանող ունակությունը մենք բացատրում ենք մի կողմից նրա ազոտի համեմատաբար բարձր էլեկտրադրականությամբ (AB-17-ի համեմատությամբ), մյուս կողմից էլ՝ OH^- խմբերի առկայությամբ: Վերջիններս ըստ երևույթին բարելավում են խեժի կինետիկական հատկությունները: AB-18-ի ցածր կլանող ունակությունը բացատրում ենք տարածական գործոնների ազդեցությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбакян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 511 (1962).
2. Ф. Гельферих, Иовиты. ИЛ, Москва, 1962.
3. К. М. Саладзе, А. Б. Пешков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения. НТИХ, Москва, 1960.