

На правах рукописи

Эй Мин

ВЫСОКОСКОРОСТНАЯ СОРБЦИЯ РЕНИЯ ИЗ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ РАСТВОРОВ

05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Трошкина Ирина Дмитриевна
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Палант Алексей Александрович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова
Российской академии наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории физико-химических основ металлургии цветных и редких металлов

доктор химических наук, профессор
Михайличенко Анатолий Игнатьевич
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», заведующий кафедрой технологии неорганических веществ

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие
«Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов «ГИНЦВЕТМЕТ»

Защита состоится 14 ноября 2013 года в 16:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 в Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева (125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, дом 20, корпус 1) в конференц-зале ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « » октября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.09,
кандидат технических наук

Растунова И. Л.

Актуальность темы. Развитие авиакосмической отрасли в мире в значительной степени определяет наличие суперсплавов, незаменимым компонентом которых является рений – элемент с низким кларком. В мировой практике его извлекают попутно при комплексной переработке молибденовых, медных и урановых руд. В связи отработкой богатых месторождений возрастает роль нетрадиционных потенциальных сырьевых источников, таких как природные (поверхностные) воды. Содержание рения в природных водах, составляющее 10-100 мкг/л, зависит от степени их минерализации. Наличие больших объемов природных вод может оказаться перспективным для расширения сырьевой базы рения.

Для химического аналога рения – долгоживущего изотопа технеция-99 важно решение проблемы очистки от него поверхностных природных вод.

Выделение рения из разбавленных растворов осуществляют, как правило, сорбционным методом. Однако использование синтетических сорбентов – анионитов или активных углей различного происхождения характеризуется относительно низкой скоростью извлечения.

Сорбенты с улучшенными кинетическими свойствами необходимы при переработке больших потоков природных и технологических растворов, а также растворов, время работы с которыми ограничено, например, элюатов, образующихся в медицинском генераторе радионуклида рения-188 с коротким периодом полураспада, используемого в радиофармацевтике.

В связи с этим определенным интерес представляют волокнистые ионообменные материалы с хорошими гидродинамическими характеристиками, синтез которых обеспечивает возможность введения функциональных групп, специфичных по отношению к рению. Экономически целесообразным может стать использование пористых адсорбентов, полученных на основе промышленных отходов.

Исследование характеристик волокнистых материалов, а также недорогих сорбентов на основе отходов для сорбционного извлечения микроколичеств рения с высокой скоростью представляется актуальным.

Цель работы – определение сорбционных характеристик волокнистых материалов и сорбентов на основе промышленных отходов для высокоскоростного извлечения рения из минерализованных растворов.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- опробование и выбор сорбционных волокнистых материалов и недорогих адсорбентов на основе отходов, позволяющих эффективно извлекать рений из минерализованных растворов;
- определение равновесных, кинетических и динамических характеристик сорбции рения из минерализованных растворов волокнистыми ионитами ФИБАН и выбор ионита с лучшими свойствами;
- исследование десорбции рения с выбранных материалов реагентным способом;
- изучение селективности ионитов при извлечении рения из минерализованных растворов и определение возможности кинетического разделения рения и элементов, сопутствующих ему в минерализованных природных водах;
- сорбционное извлечение рения и его химического аналога долгоживущего изотопа технеция-99 волокнистыми ионитами ФИБАН из растворов, моделирующих состав природных минерализованных вод, и выдача рекомендаций по их использованию;
- выделение рения волокнистыми ионитами из водных растворов, содержащих радионуклид Re-188 и апробация выбранных в работе сорбентов для очистки элюатов, образующихся при работе медицинского генератора Re-188.

Научная новизна работы. Впервые проведены систематические исследования сорбционных характеристик волокнистых аминокарбоксильного ионита (ФИБАН АК-22) и анионита, содержащего сильно- и слабоосновные аминогруппы (ФИБАН А-6), для извлечения рения из минерализованных растворов.

Определены равновесные характеристики сорбции рения из минерализованных растворов ионитами ФИБАН: для ионита АК-22 константа Генри составила $(1,4 \pm 0,2)$ л/мг (коэффициент корреляции $R^2 - 0,96$); для ионита А-6 константа Фрейндлиха – $(0,153 \pm 0,046)$ и параметр n 0,66 (коэффициент корреляции $R^2 - 0,91$).

Установлено, что время полусорбции рения волокнистыми ионитами ФИБАН А-6 и АК-22 составляет 28 с и 12 с, соответственно.

Установлено, что сорбция рения из минерализованных растворов протекает во внешнедиффузионной области. Кинетические коэффициенты сорбции рения β ионитами ФИБАН АК-22 и А-6 составляют, с^{-1} : $7,4 \cdot 10^{-5}$ и $7,9 \cdot 10^{-5}$ соответственно.

Практическая ценность работы. На основании анализа динамических сорбционно-десорбционных характеристик, полученных при сорбции рения волокнистыми

ионитами ФИБАН из растворов, моделирующих по составу природные воды, выданы рекомендации по использованию ионита ФИБАН АК-22 для высокоскоростного извлечения рения и его химического аналога технеция-99 из минерализованных природных вод.

Показана возможность кинетического разделения рения и ванадия(V) при сорбции их волокнистым ионитом ФИБАН АК-22.

Испытаниями сорбционной очистки хлоридных элюатов, образующихся в медицинском генераторе радионуклида рения-188, и концентрирования рения-188 показано, что лучшие динамические сорбционно-десорбционные характеристики наблюдаются при использовании волокнистого ионита ФИБАН АК-22 в сравнении с применяемым для этих целей сорбентом Диапак ТА.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Российской научно-технической конференции с международным участием «Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии» (Екатеринбург, 2011), VII Международном симпозиуме по технецию и рению (Москва, 2011), VIII Российской ежегодной конференции «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2011), XIV Международной научно-технической конференции «Научные технологии-2012» (Тула, 2012), Международной научно-практической конференции «Рений. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение» (Москва, 2013), 2-й Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции» (Санкт-Петербург, 2013).

Публикации. По теме работы опубликовано 10 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах, включенных в перечень рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, выводов, библиографического списка. Полный объем диссертации составляет 104 страницы машинописного текста, в том числе 38 рисунков, 19 таблиц. Список литературных источников содержит 85 наименований.

Автор выражает благодарность сотрудникам Института физико-органической химии Академии Наук Беларуси акад. Солдатову В.С. и к.х.н. Шункевичу А.А. за консультации, а также предоставленные для работы образцы ионитов ФИБАН, а также сотрудникам Федерального государственного бюджетного учреждения

«Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна») к.т.н. Кодиной Г.Е. и к.т.н. Малышевой А.О. за опробование ионитов ФИБАН для очистки элюата, содержащего радионуклид рения-188.

Содержание работы

Глава 1. Обзор литературы. Обобщены данные по поведению рения в водных растворах. Проанализированы литературные сведения по сорбции рения и других металлов волокнистыми ионитами различного типа. Эти иониты отличаются высокими кинетическими характеристиками, благодаря которым они используются в аналитической практике для определения элементов и в гидрометаллургии для извлечения металлов из сточных вод. Расширение ассортимента волокнистых ионитов, содержащих функциональные группы различного типа, способствует разработке методов высокоскоростного извлечения рения из разбавленных минерализованных растворов.

Глава 2. Характеристики использованных материалов. В работе использовали волокнистые иониты ФИБАН АК-22 и А-6, полученные путем полимераналогичных превращений полиакрилонитрильных волокон с радиационной сополимеризацией функциональных групп (разработка Института физико-органической химии Академии Наук Беларуси), их характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики ионитов ФИБАН

Ионит	ФИБАН АК-22	ФИБАН А-6
Функциональная группа	$-\text{NH}_2, =\text{NH}, \equiv\text{N}, -\text{COOH}$	$(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Cl}^-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
Полимерная основа	Полиакрилонитрильное волокно	
Физическая форма	Штапельное волокно, нетканое иглопробивное полотно	Штапельное волокно, тканое полотно
Оптимальная емкость, мг-экв/г	Не менее 3,5 – (по аминогруппам), 1,0 – (по $-\text{COOH}$)	2,0 (по $-\text{N}^+\equiv$), 0,8 (по $-\text{NR}_2$)
Набухание, г H_2O /г ионита	0,7	1,2
Рабочий интервал рН	0 – 8	0 – 13

В работе были также использованы волокнистые материалы марок ВИОН (НПО «Химволокно», г. Мытищи), Тиопан и ПАН (опытные образцы) (Санкт

Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, г. Санкт-Петербург). Кроме того, были опробованы биосорбенты на основе сухой биомассы различных микроорганизмов (культуры *Chrysog.* и *Micromonosporurp.*), получаемые из отходов микробиологической промышленности (разработка Института микробиологии РАН, г. Москва).

Методики определения металлов в водных растворах. Определение рения в растворах осуществляли фотометрическим методом с использованием роданида аммония в качестве комплексообразователя и кинетическим методом по катализируемой им реакции сульфонитразо Р с хлоридом олова(II). Концентрацию ванадия(V) определяли титриметрическим и фотоколориметрическим методами. Для проведения фотометрического определения металлов использовали фотоэлектроколориметр КФК 3-01. Активность образцов элюата, содержащего радионуклид рений-188, определяли на сцинтилляционном измерителе Robotron 20046. Определение примесей в элюате проводили спектральным эмиссионным (СЭА), атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) и масс-спектральным с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) методами анализа.

Методики проведения экспериментов. Описаны методики проведения сорбции и десорбции рения в статических и динамических условиях. Измерение pH раствора осуществляли с использованием pH-метра SevenEasy pH фирмы Mettler Toledo. Микроскопические исследования поверхности волокнистых ионитов ФИБАН проводили с использованием растрового микроскопа марки JEOL 530. Обработку данных осуществляли с использованием программ "Origin" и Microsoft "Excel".

Глава 3. Извлечение рения сорбентами различного типа из минерализованных растворов. В водных растворах рений, как правило, находится в виде перренат-иона ReO_4^- , поэтому для его извлечения использовали волокнистые иониты с анионообменными группами. Кроме того, была исследована возможность сорбции рения биосорбентами. Сорбцию перренат-иона проводили из водного раствора с концентрацией рения 20 мг/л (табл. 2). Для сравнения сорбционных характеристик использовали композитные углеродные материалы БХУМ и АХУМ на основе Бусофита и Актилена с нанесенным химическим и электрохимическим методами природным полиэлектролитом хитозаном (Институт химии Дальневосточного

Таблица 2

Извлечение рения сорбентами различного типа из водного раствора

Сорбент	Емкость по рению, мг/г	Коэффициент распределения, мл/г	Степень сорбции, %
Волокнистые сорбенты			
ФИБАН А-6	23,6	1600	47,8
ФИБАН АК-22	19,4	1300	39,1
Тиопан-1	0,1	5	1,8
Тиопан-2	0,1	5	1,8
Тиопан-5	0,1	5	1,8
Тиопан-13	1,7	80	7,3
БХУМ-7	8,5	560	34,3
АХУМ-6	9,5	700	35,2
АХУМ-9	9,8	750	35,5
Сорбенты на основе отходов микробиологической промышленности			
Сорбент (культура <i>Chrysog.</i>)	0,5	20	2,1
Сорбент (культура <i>Micromonosporum</i> .)	0,6	30	2,6

отделения РАН, разработчик д.т.н. Земскова Л.А.).

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что лучшими сорбционными характеристиками среди изучаемых сорбентов обладают волокнистые иониты ФИБАН – коэффициент распределения рения в ионите ФИБАН А-6 составил 1600 мл/г, в ионите ФИБАН АК-22 – 1300 мл/г.

Глава 4. Исследование сорбции рения из минерализованных растворов волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22 И ФИБАН А-6. Равновесные характеристики сорбции изучали при извлечении рения из разбавленных растворов, имитирующих по составу природные воды, г/л: Re 0,02 (концентрация рения выбрана с учетом возможности его определения фотометрическим методом); Ca²⁺ 0,096; Na⁺ 0,15; Cl⁻ 0,2; SO₄²⁻ 0,035; HCO₃⁻ 0,24; pH 5. Изотерма сорбции рения волокнистым ионитом ФИБАН АК-22 из минерализованного раствора имеет линейную форму (рис. 1).

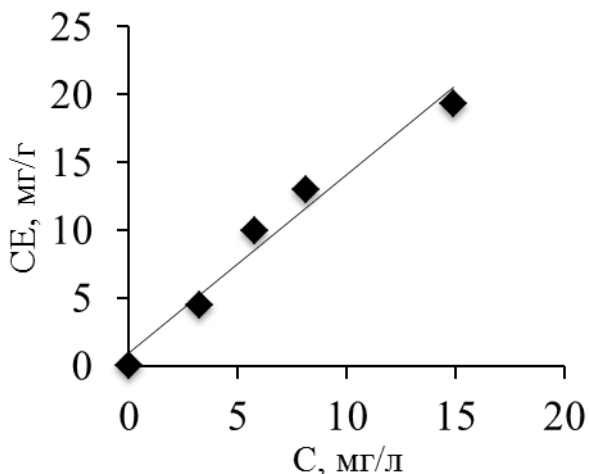


Рис. 1. Изотерма сорбции рения ионитом ФИБАН АК-22 из минерализованного раствора.

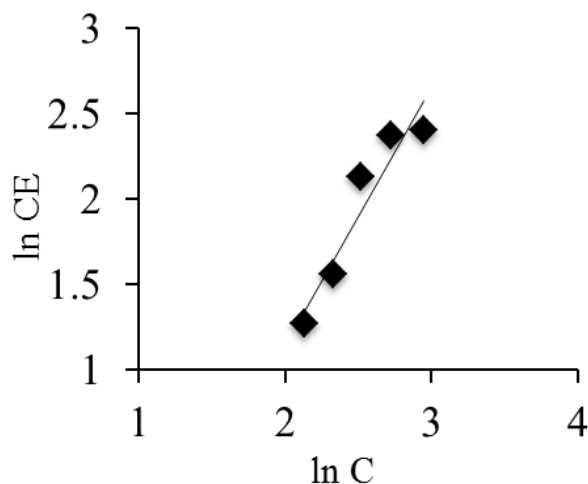
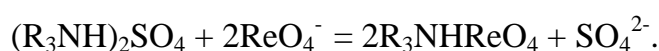


Рис. 2. Анаморфоза изотермы сорбции рения ионитом ФИБАН А-6 из минерализованного раствора.

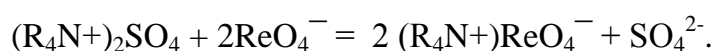
Для описания этой изотермы использовали уравнение Генри. Рассчитанная по уравнению Генри константа при обработке данных в интервале равновесных концентраций рения (3,2÷14,9) мг/л составила (1,4±0,2) л/мг (коэффициент корреляции $R^2 - 0,96$). Изотерма сорбции рения ионитом ФИБАН А-6 имеет экспоненциальный характер, поэтому для ее описания использовали уравнение Фрейндлиха. Линеаризованные данные в координатах $\ln CE - \ln C$ представлены на рис. 2. Рассчитанное по уравнению Фрейндлиха значение константы при обработке данных в интервале равновесных концентраций рения (7,6÷19,0) мг/л составило (0,153±0,046), а значение параметра $n - 0,66$ ($R^2 - 0,91$).

Полученные равновесные данные свидетельствуют о том, что волокнистый ионит ФИБАН АК-22 обладает значительно лучшими емкостными характеристиками по сравнению с ионитом ФИБАН А-6.

Взаимодействие рения с аминокарбоксильным ионитом ФИБАН АК-22 может происходить по следующей реакции обмена (на примере функциональной группы третичных аминов):



Извлечение рения анионитом ФИБАН А-6 может идти и путем ионного обмена с сильноосновными функциональными группами по реакции:



Функциональные группы в филаментах ионита ФИБАН АК-22 распределены, вероятно, неравномерно, что подтверждается данными по неоднородности поверхности, полученными методом растровой сканирующей микроскопии (рис. 3).

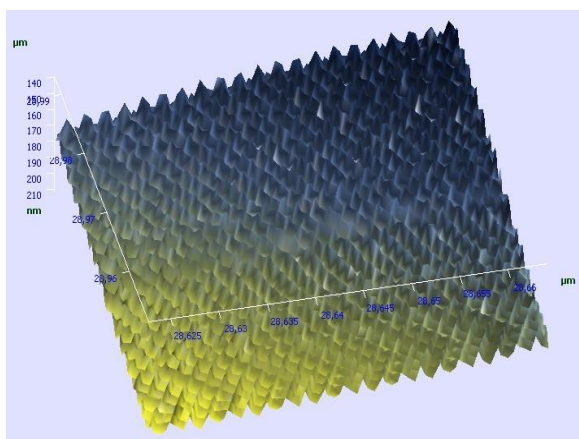


Рис. 3. Микрофотография поверхности волокнистого аминокарбоксильного ионита ФИБАН АК-22, полученная методом растровой сканирующей микроскопии.

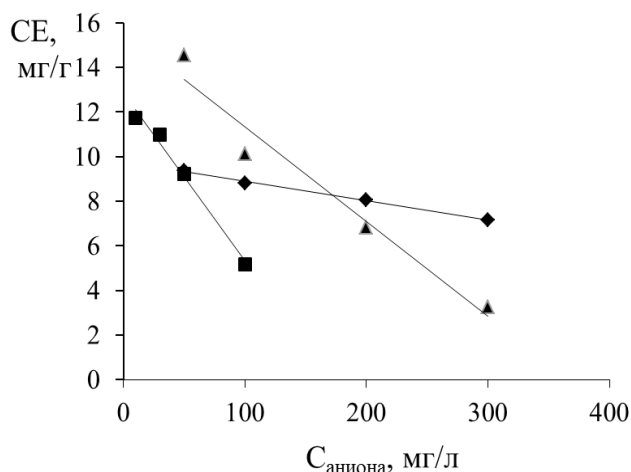


Рис. 4. Зависимость емкости ионита ФИБАН АК-22 от концентрации анионов в растворе: хлорид-ион (◆), сульфат-ион (■); бикарбонат-ион (▲).

Для исследования возможности сорбционного извлечения рения ионитом ФИБАН АК-22 из минерализованных растворов (концентрация рения в исходном растворе 20 мг/л), было изучено влияние концентрации сульфата, хлорида и карбоната натрия на сорбцию рения (рис. 4).

Результаты экспериментов показывают, что емкость сорбента по рению при увеличении концентрации анионов в растворе в изученном интервале снижается в 1,1–5 раз, что может быть объяснено конкурирующей сорбцией анионов. Наибольшее конкурирующее влияние при этом оказывает присутствие в растворе сульфат-иона. Этот анион, большего по сравнению с хлорид- и бикарбонат-ионами размера, сильнее нарушает структуру воды, и переход его в фазу сорбента, в которой структура воды менее упорядочена, более выгоден.

Кинетические характеристики. Методом ограниченного объема раствора исследована кинетика сорбции рения волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22 и А-6

при различных температурах. Характерные интегральные кинетические кривые сорбции рения приведены на рис. 5, а данные по их обработке в табл. 3.

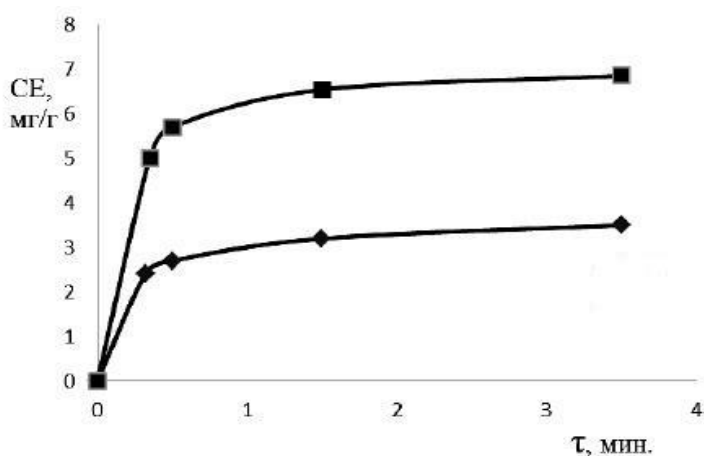


Рис. 5. Интегральные кинетические кривые сорбции рения из минерализованного раствора: ФИБАН А-6(♦), ФИБАН АК-22

Процесс сорбции рения волокнистыми азотсодержащими ионитами ФИБАН отличается высокой скоростью: время полусорбции рения составляет не более 28 с (табл. 3), что значительно меньше времени, наблюдаемого при сорбции рения традиционными гранулированными сорбентами (как правило, от 0,5 ч и выше).

Таблица 3

Время полусорбции и эффективные коэффициенты диффузии рения в ионитах ФИБАН А-6 и АК-22 при сорбции его из минерализованных растворов

Марка ФИБАН	Температура, К	Время полусорбции, с	Эффективный коэффициент диффузии рения в ионите, м ² /с
А-6	293	28	$1,3 \cdot 10^{-12}$
	313	19	$2,3 \cdot 10^{-12}$
	333	15	$4,1 \cdot 10^{-12}$
АК-22	293	12	$1,4 \cdot 10^{-12}$
	313	6	$2,7 \cdot 10^{-12}$
	333	3	$5,4 \cdot 10^{-12}$

С учетом времени полусорбции были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии рения в ионитах ФИБАН по формуле :

$$D = 0,06 \cdot R^2 / \tau_{1/2},$$

где D – эффективный коэффициент диффузии рения в ионите, м²/с; 0,06 – значение критерия гомохронности Fo_{1/2} в случае цилиндрической формы извлекающего

материала; R – радиус волокна, м (усредненный радиус волокна ионитов при расчете принят равным 30 мкм); $\tau_{1/2}$ – время полусорбции, с.

Полученные значения эффективных коэффициентов диффузии рения в ионитах ФИБАН имеют порядок 10^{-12} м²/с (табл. 3), что подтверждает диффузионный характер процесса.

На практике для оценки скорости сорбции и подбора аппаратов используют параметры: время достижения условного равновесия - τ_0 , емкость по рению при условном равновесии – A_p , коэффициент распределения – K_d , кинетический коэффициент сорбции – β . Значения этих параметров, часть которых рассчитана по данным динамики сорбции рения, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Кинетические параметры сорбции рения ионитами ФИБАН
из минерализованных растворов

Условия: концентрация рения в исходном растворе – 20 мг/л,
линейная скорость пропускания раствора – 0,9 м/ч

Ионит	A_p , мг/г	K , л/г	$\beta \cdot 10^{-5}$, с ⁻¹	τ_0 , ч
ФИБАН АК-22	28,0	1,4	7,4	5,3
ФИБАН А-6	24,0	1,2	7,9	4,2

Глава 5. Исследование сорбции рения и ванадия (V) волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22 И ФИБАН А-6 из минерализованных растворов, моделирующих природные воды. К числу наиболее токсичных элементов, сопровождающих рений в природных водах, относится ванадий(V). Содержание ванадия в сточных водах, поступающих на биологические очистные сооружения, по нормативным документам не должно превышать 5 мг/л. Предварительно было исследовано влияние pH растворов на сорбцию ванадия(V) ионитами ФИБАН. Выявлена экстремальная зависимость емкости ионита по ванадию от pH раствора с максимумом при pH 4. При таком значении pH ванадий находится преимущественно в виде аниона $HV_{10}O_{28}^{5-}$, который может быть извлечен, как и перренат-ион, по реакции ионного обмена с функциональными группами ионитов ФИБАН. Учитывая, что коэффициент распределения ванадия(V) выше при сорбции ионитом ФИБАН А-6, изотермы сорбции рения и ванадия при их совместном присутствии получали при

использовании этого ионита в интервале концентраций металлов до 30 и 110 мг/л, соответственно. Полученные изотермы имеют линейную форму и могут быть описаны уравнением Генри с константами: для рения - $(0,19 \pm 0,01)$ л/г ($R^2 = 0,950$), а для ванадия $-(2,1 \pm 0,2)$ л/г ($R^2 = 0,955$).

Интегральные кинетические кривые сорбции рения и ванадия при их совместном присутствии ионитом ФИБАН АК-22, более полно извлекающим рений, в координатах «степень насыщения F – время» (рис. 6) отчетливо показывают возможность кинетического разделения этих элементов, что подтверждается также различием их эффективных коэффициентов диффузии почти в 100 раз (табл. 5).

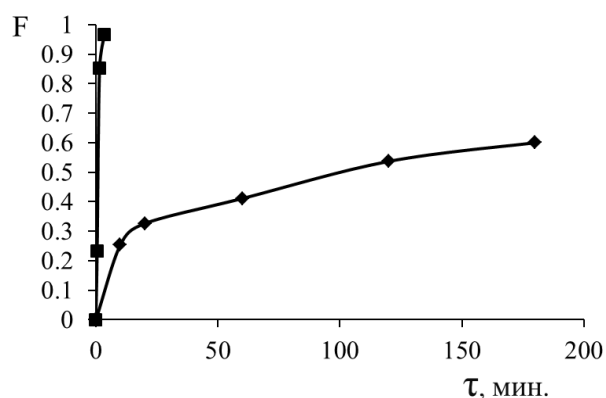


Рис. 6. Интегральные кинетические кривые сорбции рения (■) и ванадия (◆) ионитом ФИБАН АК-22 при их совместном присутствии

Таблица 5

Кинетические характеристики сорбции рения и ванадия ионитом ФИБАН АК-22

Элемент	Время полусорбции $\tau_{0,5}$, с	Эффективный коэффициент диффузии, m^2/c
Рений	12	$1,3 \cdot 10^{-12}$
Ванадий	3300	$1,6 \cdot 10^{-14}$

Глава 6. Динамика сорбции рения из растворов, моделирующих природные воды, волокнистым ионитом ФИБАН АК-22. Учитывая более высокие емкостные характеристики ионита ФИБАН АК-22, динамику сорбции рения из растворов, моделирующих по составу природные воды, г/л: Re 0,02; Ca^{2+} 0,096; Na^+ 0,15; Cl 0,2; SO_4^{2-} 0,035; HCO_3^- 0,24; pH 5, изучали с использованием этого амфолита.

Выходная кривая сорбции рения, полученная при скорости пропускания минерализованного раствора 0,9 м/ч через колонку (\varnothing 4 мм, h - 55 мм), представлена на рис. 7. Выходная кривая элюирования рения раствором аммиака (8 %), имеющая характерный пик, приведена на рис. 8.

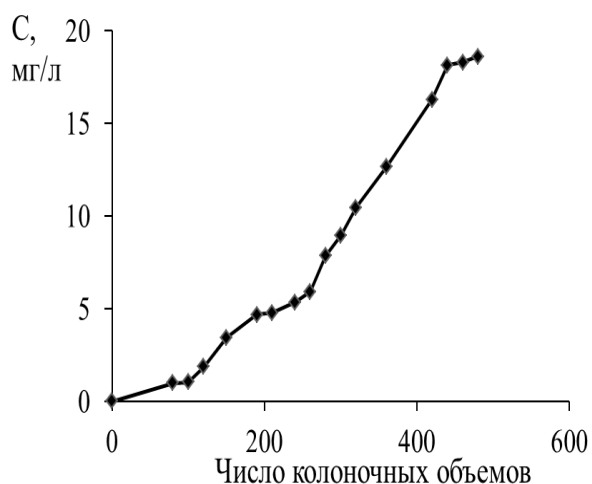


Рис. 7. Выходная кривая сорбции рения из минерализованного раствора ионитом ФИБАН АК-22.

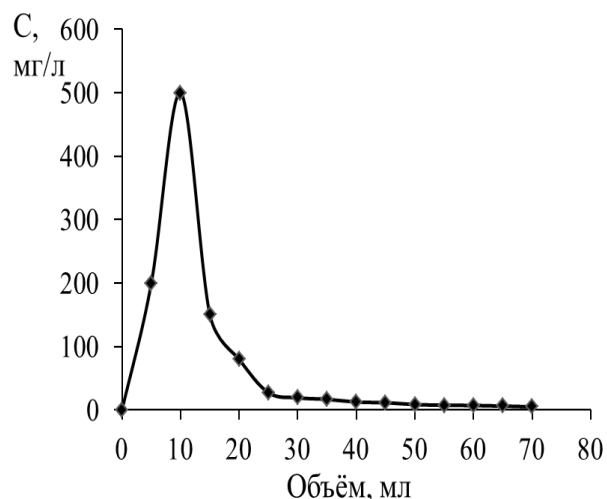


Рис. 8. Выходная кривая десорбции рения раствором аммиака из ионита ФИБАН АК-22.

Динамические характеристики сорбции и десорбции рения, рассчитанные по данным выходных кривых, приведены ниже:

Сорбция

Число колоночных объемов до проскока (5%)	Число колоночных объемов до полного насыщения	ПДОЕ по рению, мг/г
100,0	424,6	26,5

Десорбция

Максимальная концентрация в пике, мг/л	Средняя концентрация в элюатах (1-10 уд. об.), мг/л	Степень концентрирования
502,5	232,5	25,0

Полученные данные по динамике сорбции рения ионитом ФИБАН АК-22 показывают возможность сорбционного извлечения и концентрирования рения, а также долгоживущего радионуклида ^{99}Tc , химического его аналога, из минерализованных природных вод.

Изучение сорбции рения ионитом ФИБАН АК-22 в циклических условиях позволило установить, что емкостные свойства ионита не изменяются при проведении, по крайней мере, 3 циклов сорбции-десорбции.

Очистка элюатов, образующихся при работе медицинского генератора Re-188, волокнистым ионитом ФИБАН АК-22 в динамических условиях. В сравнительных динамических условиях изучена сорбция рения-188 из элюатов ионитом ФИБАН АК-22 и используемым на практике ионитом Диапак ТА. На рис. 9 и 10 представлены выходные кривые сорбции и десорбции рения-188 этими ионитами; в табл. 6 – данные по содержанию примесей в элюате при применении ионита ФИБАН АК-22.

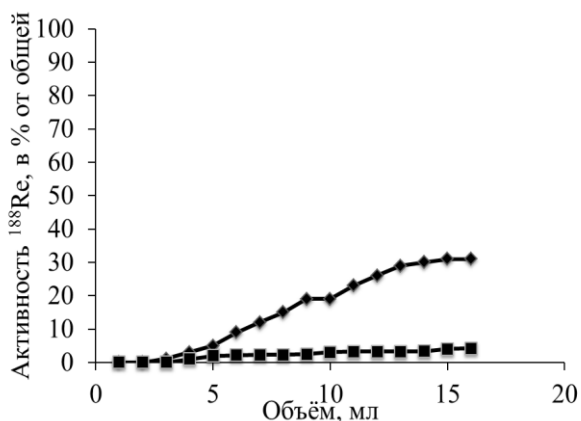


Рис. 9. Выходная кривая сорбции рения из элюата рения-188: ФИБАН АК-22 (■), Диапак ТА(◆).

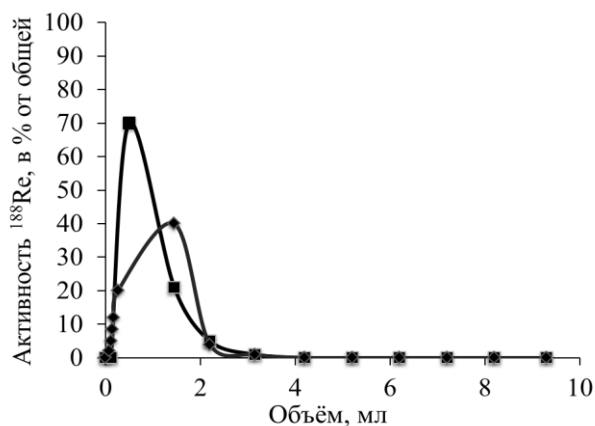


Рис. 10. Выходная кривая десорбции рения раствором хлорида натрия: ФИБАН АК-22 (■), Диапак ТА(◆).

Таблица 6

Содержание примесей в элюате после десорбции Re-188 с ионита ФИБАН АК-22

Элемент	Предел обнаружения (ПО), мкг/л		Результаты анализа, мкг/л			
	СЭА	ICP	Элюат (генератор)	Раствор до сорбции	Раствор после сорбции	Десорбат
Ba	100	4	280	8,3	8,2	ниже ПО
Cd	500	0,02	0,32	0,1	0,1	ниже ПО
Fe	100	10	1000	10	10,2	ниже ПО
Mn	10	0,7	17	3,9	3,3	ниже ПО
Pb	100	0,3	78	1,1	<0,3	ниже ПО
Sn	100	1	16	11	11	ниже ПО
Zn	1000	20	990	101	<20	ниже ПО
Al	500	10	1500	27	<10	ниже ПО

Полученные данные показывают преимущества использования ионита ФИБАН АК-22 по сравнению с применяемым сорбентом Диапак ТА как на стадии сорбции,

так и десорбции (рис. 9 и 10). При указанных в табл. 6 пределах обнаружения элементов примеси в элюате после десорбции рения-188 с ионита ФИБАН АК-22 не найдены.

ВЫВОДЫ

1. Исследована сорбция рения из минерализованных растворов волокнистыми материалами ФИБАН, ВИОН, ТИОПАН и сорбентами на основе отходов микробиологической промышленности. Лучшими характеристиками при извлечении рения из растворов обладают иониты ФИБАН АК-22 и А-6.
2. Изучены равновесные характеристики сорбции рения из минерализованного раствора волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22 и А-6. Изотерма сорбции рения аминокарбоксильным ионитом ФИБАН АК-22 имеет линейную форму и описывается уравнением Генри с константой $(1,4 \pm 0,2)$ л/мг (коэффициент корреляции $R^2 - 0,96$). Изотерма сорбции рения анионитом ФИБАН А-6 описывается уравнением Фрейндлиха с константой $(0,153 \pm 0,046)$ в интервале равновесных концентраций рения $(7,6 \div 19,0)$ мг/л и значением параметра n $0,66$ (коэффициент корреляции $R^2 - 0,91$).
3. Изучены кинетические характеристики сорбции рения из минерализованных растворов волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22 и ФИБАН А-6. Установлено, что кинетические коэффициенты сорбции рения β волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22 и А-6 составляют $7,4 \cdot 10^{-5}$ и $7,9 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, время полусорбции $\tau_{0,5}$ – 12 и 28 с, соответственно.
4. Методом растровой сканирующей микроскопии исследована поверхность ионита ФИБАН АК-22. Показано, что для поверхности ионита характерна неоднородность, что может быть связано с неравномерным распределением функциональных групп в филаментах.
5. Изучена сорбция рения в циклических условиях. Емкостные свойства материалов ФИБАН не изменяются при проведении, по крайней мере, 3 циклов сорбции-десорбции.
6. Исследовано влияние концентрации хлорида, сульфата и карбоната натрия на сорбцию рения. Установлено отрицательное влияние концентрации солей, причем в большей степени сульфата и карбоната натрия.

7. Показана возможность кинетического разделения рения ванадия(V) при их сорбции из минерализованных растворов волокнистым ионитом ФИБАН АК-22.
8. Выданы рекомендации по извлечению рения ионитом ФИБАН из раствора, моделирующего по составу природные воды, и очистке поверхностных вод от долгоживущего изотопа технеция (^{99}Tc) (химического аналога рения).
9. Испытаниями ионита ФИБАН АК-22 в качестве наполнителя хроматографического картриджа показана возможность его использования для выделения, концентрирования и очистки короткоживущего радионуклида Re-188 с лучшими показателями динамических характеристик по сравнению с применяемым для этих целей сорбентом Диапак ТА.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Земскова Л.А., Войт А.В., Трошкина И.Д., Шиляев А.В., Эй Мин. Сорбционные материалы на основе углеродного волокна, модифицированного хитозаном // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 87–91.
2. Эй Мин, Шиляев А.В., Трошкина И.Д. Сорбция рения из минерализованных растворов волокнистыми сорбентами ФИБАН // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13, Вып. 2. С. 199–206.
3. Эй Мин, Шиляев А.В., Трошкина И.Д. Сорбция урана ионитом Purolite A600 из слабоминерализованных растворов // Российская научно-техническая конференция с международным участием «Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии», Екатеринбург, 9-11 ноября 2011 г. Сборник материалов. Екатеринбург: УРФУ, 2011. С. 196–199.
4. Эй Мин. Кинетика сорбции урана ионитом Purolite A 600 // VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва, 15–18 ноября 2011 г. Сборник материалов. М. : ИМЕТ РАН, 2011. С. 564.
5. Troshkina I.D., Zemskova L. A., Chekmarev A. M., Plevaka A.V., Aye Minn, Shilyaev A.V., Voit A.V., Tumanova D.N. Recovery of rhenium from aqueous solutions by fibrous materials // 7th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and

Utilization. Book of Abstracts. July 4-8, 2011, Moscow, Russia (Eds. K.E. German et al.). Publishing House GRANITSA, Moscow, 2011. P. 124.

6. Troshkina I.D., Zemskova L.A., Chekmarev A.M., Plevaka A.V., Aye Minn, Shilyaev A.V., Voit A.V., Tumanova D.N. Recovery of rhenium from aqueous solutions by fibrous materials // 7th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization. Book of Proceedings. July 4-8, 2011, Moscow, Russia (Eds. K.E. German et al.). Moscow: Publishing House GRANITSA, 2011. P. 288–292.

7. Эй Мин, Шиляев А.В., Абдусаломов А.А., Трошкина И.Д. Кинетика сорбции рения волокнистыми ионитами из минерализованных растворов // Тезисы докладов XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2012» (21-25 мая 2012 г., Тула – Ясная Поляна – Куликово Поле). М.: Издательство МИТХТ, 2012. С. 115.

8. Эй Мин, Трошкина И.Д. Высокоскоростная сорбция рения из минерализованных растворов // Рений. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение: Сб. материалов международной научно-практической конференции, Москва, 21-22 марта 2013 г. М.: ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», 2013. С. 47.

9. Aye Min, Troshkina I.D. High speed sorption of rhenium from mineralized solution // Rhenium. Scientific Research, Process Developments. Practical Applications: Transactions of the International Conference Moscow, March 21-22, 2013. Moscow: FGUP Gintsvetmet Institute, 2013. P. 48.

10. Эй Мин, Нве Шван У, Трошкина И.Д., Шиляев А.В. Сорбция рения и ванадия волокнистым ионитом ФИБАН А-6 из сульфатно-хлоридных растворов // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции. 2-ая Российская конференция с международным участием. Материалы научной конференции. Санкт-Петербург, 03–06 июня 2013 г. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2013. Ч. 2. С. 98–100.

Подписано в печать 04.10.2013 Заказ № 189. Объем 1 п.л. Тираж 100 экз.

Отпечатано в ООО «Петроруш».

г. Москва, ул. Палиха 2а. тел. (499)250-92-06

www.postator.ru