

Научная статья
УДК 544.726:546.91'.95
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.019

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКНАХ ФИБАН АК-22

**Анна Александровна Широкая¹, Светлана Витальевна Дрогобужская²,
Андрей Игоревич Новиков³**

^{1,2,3}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*a.shirokaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1325-2499>*

²*s.drogobuzhskaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1699-7584>*

³*a.novikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2765-8251>*

Аннотация

Приведены результаты сравнения динамического и статического режима сорбции платиновых металлов волокнистым сорбентом ФИБАН АК-22 на примере технологического раствора горно-металлургического предприятия. Отмечены некоторые особенности процесса.

Ключевые слова:

сорбция, сорбционное извлечение, сорбционные волокна, ФИБАН, металлы платиновой группы

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-0018.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0018.

Для цитирования:

Широкая А. А., Дрогобужская С. В., Новиков А. И. Изучение сорбционных процессов на полиакрилонитрильных волокнах ФИБАН АК-22 // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 108–112. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.019.

Original article

STUDYING OF SORPTION EXTRACTION BY FIBERS FIBAN AK-22

Anna A. Shirokaya¹, Svetlana V. Drogobuzhskaya², Andrey I. Novikov³

^{1,2,3}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*a.shirokaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1325-2499>*

²*s.drogobuzhskaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1699-7584>*

³*a.novikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2765-8251>*

Abstract

The results of sorption of platinum group metals by sorption fibers FIBAN AK-22 have been established for example technological solution by mining metallurgical company. Some features of the process are noted.

Keywords:

sorption extraction, sorption fibers, FIBAN, platinum group metals

Acknowledgements:

The article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials named after I. V. Tananaev of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences No. FMEZ-2022-0018.

Financing:

State assignment on the topic of research No. FMEZ-2022-0018.

For citation:

Shirokaya A. A., Drogobuzhskaya S. V., Novikov A. I. Studying of sorption extraction by fibers FIBAN AK-22 // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 108–112. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.019.

Введение

Поиск оптимальных условий извлечения микроколичеств металлов платиновой группы (МПП) из различных отходов производств, доизвлечение из вторичного сырья и усовершенствование современных технологий переработки сырья, содержащего МПП — очень актуальные в настоящее время направления, поскольку металлы платиновой группы нашли применение в различных областях науки и техники, а их запасы малы. Извлечение платиновых металлов из технологических растворов с большим содержанием матричных элементов (Co, Ni, Fe) на 5–7 порядков выше, чем содержание платиновых металлов, — непростая задача, перспективным направлением для ее решения является сорбционное извлечение. Изучение данного процесса привлекает внимание за счет возможности производства сорбентов, пригодных для конкретных задач, обладающих селективностью к одному или группе элементов. Такие сорбенты, как волокнистые материалы с привитыми функциональными группами, возможно синтезировать в лаборатории с минимальным оснащением. В работе исследованы сорбенты на основе полиакрилонитрильного волокна с amino- и карбоксильными группами.

Материалы и методика исследований

В качестве сорбента для извлечения металлов платиновой группы использовали полиакрилонитрильные волокна ФИБАН АК-22 с привитыми функциональными группами путем полимераналогичных превращений, так как скорость процессов для волокнистых материалов на 1–3 порядка выше, чем для гранулированных ионитов. Волокна ФИБАН АК-22 устойчивы в агрессивных кислых и щелочных средах. Поскольку платиновые металлы образуют ряд прочных хлоридных комплексных соединений, для исследования использовали волокна в хлоридной форме. Предварительно сорбент отмывали раствором гидроксида натрия, тщательно промывали дистиллированной водой и выдерживали в солянокислом растворе в течение суток, затем отмывали дистиллированной водой до pH 3–3,5.

На основании исследований [1, 2] был проведен эксперимент по сорбционному извлечению платиновых металлов из технологического раствора, состав которого представлен в табл. 1. В качестве исходных реагентов для модельных растворов использовали $\text{IrCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и Bi металлический.

Исходный раствор иридия готовили по точной навеске, стабилизируя раствор 3 М HCl , затем разбавляли до необходимой концентрации (10 мг/л) раствором серной кислоты 1,8 моль/л для создания сернокислой среды, аналогичной среде технологического раствора. Модельные растворы готовили непосредственно перед проведением эксперимента. Исходный раствор висмута готовили путем растворения металлического висмута при нагревании с азотной кислотой 1:1 и небольшим количеством серной кислоты, в качестве фонового раствора использовали раствор серной кислоты 1,8 моль/л.

Таблица 1

Состав технологического раствора

Элемент	Fe	Co	Ni	Zn	Se	Pb	Bi	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
Концентрация	г/л			мг/л								
	4,16	1,70	85,6	0,94	2,03	4,37	2,44	0,18	0,46	0,08	0,03	0,003

Эксперимент проводили при комнатной температуре, соотношение Т:Ж = 1:100; в статическом режиме время контакта фаз составляло 2 часа, динамический режим осуществляли при высоких скоростях (1 мл/с). Для оценки влияния висмута на извлечение иридия исследовали модельные растворы висмута, иридия и раствор, содержащий оба элемента. Параметры сорбции сохраняли аналогичными предыдущим экспериментам, концентрацию висмута увеличили в 4 раза, иридия — в 300 раз относительно их содержаний в технологическом растворе. Массовую концентрацию всех элементов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ELAN-9000 DRC-e, Perkin Elmer, США). В качестве стандартных растворов использовали мультиэлементные растворы: CCS-2 (100 ppm Precious Metals ICP Standard), CCS-4 (100 ppm Alkali, Alkaline Earth, Non-

Transition Elements ICP Standard) и CCS-6 (100 ppm Transition Elements ICP Standard). Правильность измерений определяли по ГСО 2532-83 «Стандартный образец состава штейна рудно-термической плавки (ШТ-1)».

Результаты исследований

Влияние серной кислоты на извлечение платиновых металлов волокнами ФИБАН показано в работе [3].

Степени извлечения рассчитывали по формуле

$$R = \frac{Q_{\text{исх}} - Q_{\text{к}}}{Q_{\text{исх}}} 100\%,$$

где R — степень извлечения, %; $Q_{\text{исх}}$ и $Q_{\text{к}}$ — количество элемента в исходном растворе и после сорбции соответственно.

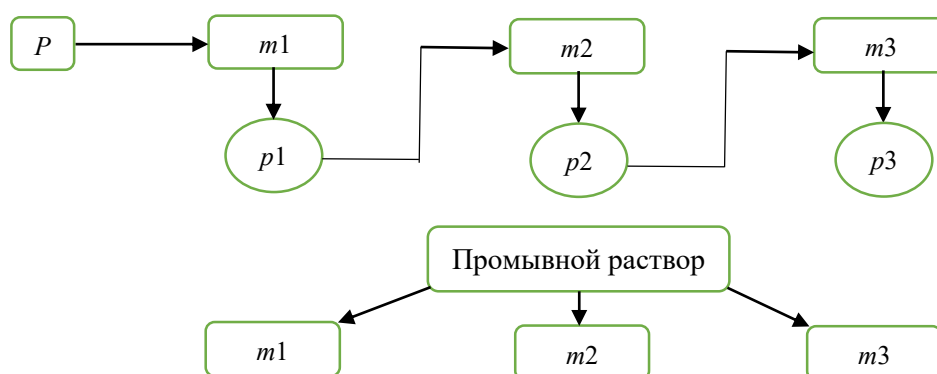
Полученные для двух партий волокна ФИБАН АК-22 результаты эксперимента, проведенного в статическом режиме, представлены в табл. 2. Отмечено, что иридий сорбировался в большей степени относительно других представителей МПГ.

Таблица 2

Извлечение платиновых металлов волокнами ФИБАН АК-22
из технологического раствора в статическом режиме

Элемент		Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
Степень извлечения, %	ФИБАН АК-22 (1)	18±2	16±4	43±3	48±5	21±3
	ФИБАН АК-22 (2)	20±2	17±3	44±2	52±3	34±4

Для сравнения провели эксперимент в динамическом режиме. Его схема приведена на рисунке.



Принципиальная схема эксперимента сорбции в динамическом режиме:

P — раствор для сорбции; m — навеска волокнистого сорбента; p — раствор после сорбции;
 $1-3$ — номер ступени сорбционного процесса

По итогам эксперимента было отмечено, что при концентрации платиновых металлов менее 0,3 мг/л при суммарной концентрации кобальта, никеля и железа 91,5 г/л сорбцию в динамическом режиме при высокой скорости (1 мл/с) провести практически не представляется возможным. При этом, что интересно, наблюдается извлечение висмута, степень сорбции которого составила 81 ± 3 и 94 ± 2 % для первой и второй партии волокна ФИБАН АК-22 соответственно. На каждой из трех ступеней сорбции висмут извлекается на 35–50 % от остатка количества висмута в подаваемом на волокно растворе.

Для отмывки волокна от висмута использовали раствор серной кислоты 1,8 моль/л. Наблюдали, что после однократного контакта волокна с промывным раствором количество висмута в фазе сорбента снизилось на 69 % для первой партии волокна и на 51 % для второй, а при контакте со свежей порцией раствора количество висмута в волокне уменьшилось еще на 25 % для первой партии волокна и на 38 % для второй.

Для определения влияния висмута на сорбцию металлов платиновой группы был проведен эксперимент с модельными растворами висмута и иридия как представителя группы платиновых металлов, по отношению к которому волокно обладает максимальной сорбционной емкостью. Для этого были приготовлены модельные моноэлементные растворы висмута и иридия и модельный раствор, содержащий оба элемента, чтобы оценить возможность их конкуренции. Эксперимент проводили в статическом и в динамическом режиме. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты эксперимента по изучению сорбции
висмута и иридия волокнами ФИБАН АК-22

Раствор, 10 мг/л	Т:Ж	Время контакта фаз	Режим сорбции	R(Bi), %	R(Ir), %
Bi	1:100	10 с	Динамический	6,0±3,0	–
Ir				–	38 ± 7
Bi, Ir				15 ± 4	51 ± 4
Bi		2 ч	Статический	13 ± 4	–
Ir				–	78 ± 7
Bi, Ir				34 ± 4	78 ± 3

Таким образом, в динамическом режиме со скоростью 1 мл/с и при соотношении Т:Ж = 1:100 иридий из моноэлементного раствора сорбировался на 38 %, а в статическом режиме за 2 часа степень сорбции иридия составила 78 %. Из раствора, содержащего висмут и иридий, в динамическом режиме сорбировался 51 % иридия, а в статическом режиме степень сорбции иридия составила 78 %, что свидетельствует об отсутствии конкуренции висмута и иридия при сорбции из модельного раствора.

Из литературных данных известно, что большинство комплексных соединений висмута гидролитически неустойчивы и распадаются в растворах под действием реактивов на более простые ионы. Наиболее устойчивы соединения висмута с аминами и некоторые серосодержащие комплексные соединения [4]. Таким образом, возможно образование комплексов висмута с аминогруппами волокна ФИБАН АК-22. Как было отмечено выше, висмут хорошо десорбируется сернокислым раствором, при этом иридий остается в фазе сорбента.

Выводы

С помощью волокнистых сорбентов ФИБАН АК-22 из технологического сернокислого раствора в статическом режиме было извлечено от 16 до 50 % МПГ при однократном использовании волокнистого сорбента, а в динамическом — сорбция практически невозможна при концентрациях элементов меньше 0,3 мг/л. Попутно было отмечено извлечение висмута из технологического раствора, что также способствовало снижению степеней извлечения МПГ.

Эксперимент показал, что присутствие висмута не снижает показатели сорбции иридия из модельного раствора (при равных концентрациях этих элементов) и он практически полностью десорбируется из фазы сорбента раствором серной кислоты 1,8 моль/л. Эту особенность можно использовать для разделения висмута и иридия.

Список источников

1. Сорбционное извлечение платиновых металлов полиакрилонитрильными волокнами ФИБАН / С. В. Дрогобужская [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 5. С. 326–329.

2. Широкая А. А., Дрогобужская С. В., Новиков А. И. Сорбционное извлечение Rh, Ir, Pd волокнами ФИБАН из технологических растворов ГМК // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности: материалы II Всерос. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых / Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД. 2021. С. 142–146.
3. Дрогобужская С. В., Широкая А. А., Соловьёв С. А. Сорбционное извлечение платиновых металлов из сернокислых растворов волокнами ФИБАН // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62, № 11. С. 117–125.
4. Лапшина М. И. Получение комплексных соединений галогенидов висмута с солянокислым этилендиаминном и изучение их свойств // Известия сектора платины АН СССР. 1955. Вып. 29. С. 119–126.

References

1. Drogobuzhskaya S. V., Kasikov A. G., Shirokaya A. A., Solov'ev S. A. Sorbcionnoe izvlechenie platinovyh metallov poliakrilonitril'nymi voloknami FIBAN [Sorption extraction of platinum metals by FIBAN polyacrylonitrile fibers]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS], 2015, No. 5, pp. 326–329. (In Russ.).
2. Shirokaya A. A., Drogobuzhskaya S. V., Novikov A. I. Sorbcionnoe izvlechenie Rh, Ir, Pd voloknami FIBAN iz tekhnologicheskikh rastvorov GMK [Sorption extraction of Rh, Ir, Pd by FIBAN fibers from process solutions of MMC]. *Sovremennye tendencii razvitiya himicheskoy tekhnologii, promyshlennoy ekologii i tekhnosfernoj bezopasnosti. Materialy II Vserossiyskoj nauchno-prakticheskoy konferencii studentov i molodyh uchenykh* [Modern trends in the development of chemical technology, industrial ecology and technosphere safety]. Saint-Petersburg, 2021, pp. 142–146. (In Russ.).
3. Drogobuzhskaya S. V., Shirokaya A. A., Solov'yov S. A. Sorbcionnoe izvlechenie platinovyh metallov iz sernokislykh rastvorov voloknami FIBAN [Sorption extraction of platinum metals from sulfuric acid solutions with FIBAN fibers]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Seriya: Himiya i himicheskaya tekhnologiya* [News of higher educational institutions. Series: Chemistry and chemical technology], 2019, Vol. 62, No. 11, pp. 117–125. (In Russ.).
4. Lapshina M. I. Poluchenie kompleksnykh soedinenij galogenidov vismuta s solyanokislym etilendiaminom i izuchenie ih svoystv [Preparation of complex compounds of bismuth halides with ethylenediamine hydrochloride and study of their properties]. *Izvestiya sektora platiny* [News from the platinum sector of USSR Academy of Sciences], 1955, Ussue. 29, pp. 119–126. (In Russ.).

Информация об авторах

А. А. Широкая — младший научный сотрудник;

С. В. Дрогобужская — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

А. И. Новиков — младший научный сотрудник.

Information about the authors

A. A. Shirokaya — Junior Researcher;

S. V. Drogobuzhskaya — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

A. I. Novikov — Junior Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.

