

КОЖУРА ОЛЕГ

Український державний університет науки і технологій,
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
<https://orcid.org/0000-0002-6426-8941>
e-mail: kozhuraoleg@gmail.com

ГОЛІЧЕНКО ОЛЕКСАНДР

Український державний університет науки і технологій,
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
<https://orcid.org/0000-0002-8888-794X>
e-mail: golichenko_alex@ukr.net

СКНАР ЮРІЙ

Український державний університет науки і технологій,
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
<https://orcid.org/0000-0002-1188-3684>
e-mail: yuriy.skнар@gmail.com

ГУРА АННА

Український державний університет науки і технологій,
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
<https://orcid.org/0000-0002-7877-1257>
e-mail: hura.anna.a@gmail.com

КОЖУРА ДМИТРО

Український державний університет науки і технологій,
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
<https://orcid.org/0009-0008-0486-6342>
e-mail: kozhura.dmytro@gmail.com

РЕГЕНЕРАЦІЯ РЕНІЮ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ СИЛЬНООСНОВНИХ АНІОНІТІВ

Під час війни та у післявоєнний період важливою прикладною задачею є переробка лому військової техніки та регенерація дороговартісних металів, зокрема ренію. Актуальність роботи обумовлена стратегічним значенням цього металу для оборонного комплексу України, оскільки сплави на його основі характеризуються надзвичайно високими фізико-механічними властивостями і використовуються в якості конструкційного матеріалу в газотурбінному обладнанні авіаційної техніки. В представленій роботі розроблено методику вилучення та концентрування ренію із розбавлених складних розчинів, одержаних при утилізації відпрацьованих ренійвмісних матеріалів. Вилучення ренію з розчину проводилось за допомогою відпрацьованих сильноосновних аніонітів Amberlite HPR 550 та Amberlite IRA 402 зі стирольнодивінілбензольною матрицею. Використані в роботі сильноосновні аніоніти застосовуються на вітчизняних атомних електростанціях для знесолення води. Після часткової втрати обмінної ємності такі аніоніти стають не придатними для використання за цільовим призначенням і підлягають утилізації. Водночас ці аніоніти зберігають сорбційні властивості і можуть бути використані для селективного вилучення перренат-аніону із розчинів вилуговування лому суперсплавів. Сорбційні властивості аніонітів досліджено із використанням модельних розчинів, одержаних при вилученні ренійвмісних сполук із відпрацьованих матеріалів дослідницької роботи, та розчинів вилуговування лому лопаток турбін авіаційних двигунів, який містив 3,49% ренію. Досліджені аніоніти показали високу селективність по відношенню до уловлювання ренію. Подальша переробка аніонітів з сорбованим перренат-аніоном полягала у пірометалургійній обробці за присутності ванна. Запропоновано оптимальні умови спалювання суміші аніоніт(після сорбції)-ванно. Масове співвідношення аніоніту і ванна становить 1:4. Розкладання такої суміші проводиться за температури 900 °C протягом 4 годин. За цих умов відбувається розкладання стирольнодивінілбензольної матриці аніоніту і вивільнення перренату кальцію. Ступінь вилучення ренію, проведеного за запропонованою методикою, становить близько 97%, що дозволяє рекомендувати застосування сильноосновних відпрацьованих аніонітів для селективного виділення ренію та одержанням сполук ренію високої чистоти.

Ключові слова: реній, аніоннообмінні смоли, рециклінг, ступінь вилуговування.

KOZHURA OLEG, HOLICHENKO OLEKSANDR, SKNAR YURI,
HURA ANNA, KOZHURA DMYTRO

Ukrainian State University of Science and Technology,
Research Institute "Ukrainian State University of Chemical Technology

REGENERATION OF RHENIUM USING STRONG BASE ANION EXCHANGERS

During the war and in the post-war period, an important applied task is the processing of scrap military equipment and the regeneration of precious metals, in particular rhenium. The relevance of the work is due to the strategic importance of this metal for the defense complex of Ukraine, since alloys based on it are characterized by extremely high physical and mechanical properties and are used as a structural material in gas turbine equipment of aviation equipment. In the presented work, a technique for extracting and concentrating rhenium from diluted complex solutions obtained during the disposal of spent rhenium-containing materials was developed. The extraction of rhenium from the solution was carried out using spent strongly basic anionites Amberlite HPR 550 and Amberlite IRA 402 with a styrenedivinylbenzene matrix. The strongly basic anionites used in the work are used at domestic nuclear power plants for water desalination. After a partial loss of exchange capacity, such anionites become unusable for their intended purpose and must be disposed of. At the same time, these anions retain sorption properties and can be used for selective

extraction of perrhenate anion from leaching solutions of superalloy scrap. The sorption properties of anionites were investigated using model solutions obtained during the extraction of rhenium-containing compounds from spent materials of research work, and solutions of leaching of scrap aircraft engine turbine blades, which contained 3.49% rhenium. The studied anionites showed high selectivity in relation to rhenium capture. Further processing of anionites with sorbed perrhenate anion consisted in pyrometallurgical processing in the presence of lime. The optimal burning conditions of the anionite (after sorption)-lime mixture are proposed. The mass ratio of anionite and lime is 1:4. Decomposition of such a mixture is carried out at a temperature of 900 °C for 4 hours. Under these conditions, the styrenedivinyлbenzene matrix of the anionite decomposes and calcium perrhenate is released. The degree of rhenium extraction carried out according to the proposed method is about 97%, which makes it possible to recommend the use of strongly basic spent anionites for the selective isolation of rhenium and the production of high-purity rhenium compounds.

Keywords: rhenium, anion exchange resins, recycling, leaching efficiency.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

При гідрометалургійній переробці лому військової техніки, зокрема лопаток турбін авіаційних двигунів, виникає необхідність селективного вилуговування ренію та інших дорогоцінних металів із технологічних розчинів [1]. У дослідницькій практиці ННІ УДХТУ [2] при утилізації відпрацьованих ренійвмісних матеріалів виникала потреба у збільшенні повноти вилучення дороговартісного металу. Відомо [3], що перренат-іон має виключну селективність до сорбції іонітами, але значні складнощі виникають щодо подальшої десорбції та виділення чистого металу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

При використанні відпрацьованих аніонітів можна уникнути проблем з десорбцією перренат іону у розчинах, використовуючи піролітичне розкладання органічного сорбенту. Застосування відпрацьованих аніонообмінних смол є доцільним, оскільки, наприклад, відпрацьовані аніоніти, що використовуються в процесах глибокої демінералізації води для потреб енергогенеруючих об'єктів, зберігають більше половини своєї початкової ємності [4]. Часткова втрата функціональних властивостей при промисловому використанні іонітів відбувається, в тому числі, через різноманітні явища отруєння, у першу чергу органічними сполуками природного походження. У той же час, у роботах [4-7] доведено, що відпрацьовані аніонообмінні смоли, втрачаючи основні обмінні властивості, зберігають підвищену сорбційну активність до іонів перехідних металів, тобто є сорбційними матеріалами.

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується стаття.

На теплових і атомних електростанціях України широко використовуються сильноосновні аніоніти. Важливою екологічною проблемою є те, що відпрацьовані аніонообмінні смоли - це тверді промислові відходи, що підлягають захороненню [4]. Таким чином, застосування відпрацьованих аніонообмінних смол для вилучення перехідних металів є перспективним напрямком та виконує одразу два важливих завдання: виділення дороговартісних металів та переробка відходів аніонітів.

Формулювання цілей статті

Метою роботи є розробка методики вилучення та концентрування ренію із розбавлених складних розчинів, одержаних за допомогою відпрацьованих сильноосновних аніонітів, із подальшою пірометалургійною переробкою сорбентів та одержанням сполук ренію високої чистоти.

Виклад основного матеріалу

В якості сорбційного матеріалу використовували відпрацьовані аніоніти, які застосовувались на вітчизняних АЕС у системі водоочищення для одержання підживлювальної води та не підлягають утилізації як радіоактивні відходи.

Для дослідження були використані дві аніонообмінні смоли:

- 1) Аніоніт сильноосновний Amberlite HPR 550 (гелева структура, стирольнодивінілбензолна матриця, розмір зерен 0,16-0,7 мм) – I;
- 2) Аніоніт сильноосновний Amberlite IRA 402 (гелева структура, стирольнодивінілбензолна матриця, розмір зерен 0,16-0,9 мм) – II;

Для проведення сорбції застосовували розчини, одержані при регенерації ренію із відпрацьованих матеріалів дослідницької роботи (модельний розчин 1) та розчини вилуговування лому авіаційного нікелевого сплаву, який містить близько 3,49% ренію (розчин 2).

Відпрацьовані дослідницькі матеріали піддавали окисному спіканню із будівельним вапном пушонкою (вміст $\text{Ca}(\text{OH})_2 > 84\%$) при 700°C. З розчину вилуговування основну частину ренію (у перерахунку на метал 1г/л) висаджували дією KCl (50г/л).

У якості другого розчину використовували хлоридний розчин, одержаний в результаті переробки лому авіаційного нікелевого сплаву, що містив 30г/л HCl та у перерахунку на метал 41,67г/л Ni, 2,38г/л Re, 3,77г/л Al, 3,07г/л Cr, 6,11г/л Co.

Сорбцію сполук ренію відпрацьованими аніонітами вивчали у динамічних умовах у скляній колонці висотою 40 см, в яку завантажували 100 см³ відпрацьованого аніоніту, який попередньо переводили у хлоридну форму. Розчини пропускали через колонку із швидкістю 10 об./об.·год.

Криві сорбції ренію на відпрацьованих аніонітах для розчину 1 представлені на рис. 1. На рис. 2 – криві сорбції для розчину 2.

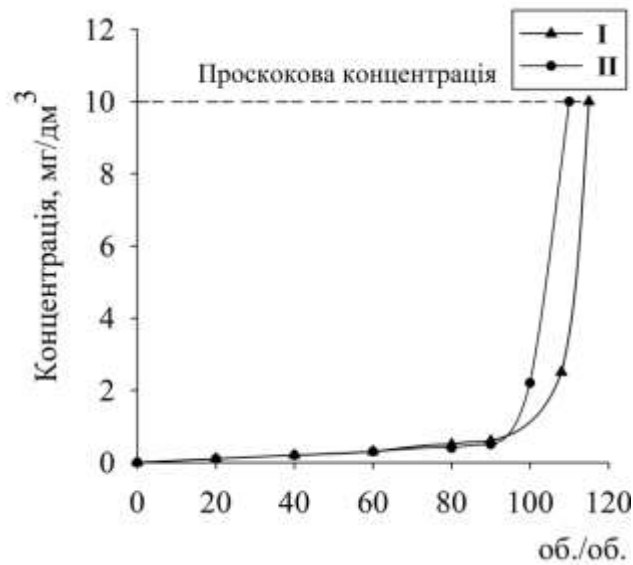


Рис. 1. Криві сорбції ренію із розчину 1 аніонітами I та II

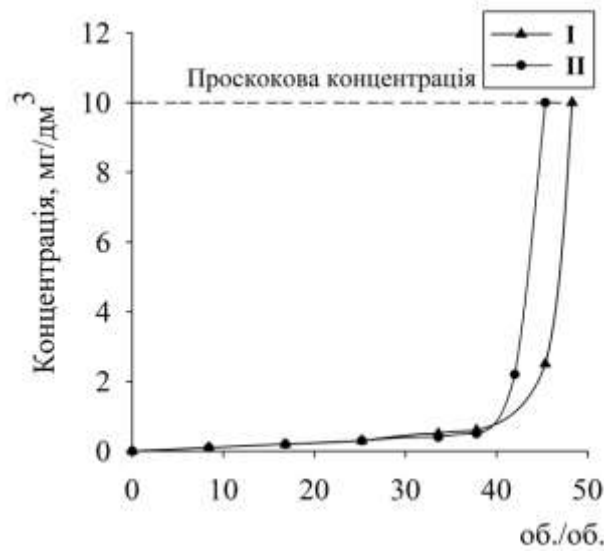


Рис. 2. Криві сорбції ренію із розчину 2 аніонітами I та II

Завдяки високій селективності сильноосновних аніонітів, у динамічних умовах спостерігається висока ефективність вилучення ренію із розчинів. У якості проскокової обрана концентрація ренію 10 мг/л. У динамічних умовах до проскокової концентрації використовується приблизно половина повної обмінної ємності сорбентів. Вміст ренію в аніонітах I та II склав 72 г/л та 76 г/л, відповідно. Повна динамічна обмінна ємність для аніонітів I та II склала 74% та 77% від повної статичної обмінної ємності, відповідно. Таким чином, для уловлювання ренію відпрацьовані аніоніти показали високу ефективність.

Важливою проблемою є подальше виділення сорбованого ренію із аніоніту. Відомо, що розроблено численні методи утилізації відпрацьованих іонообмінних смол, серед яких найбільш популярними є методи термічної або хімічної деструкції [8].

Доволі ефективними за наших умов є деструктивні термічні методи, результатом застосування яких (в процесі спалювання) є руйнування органічної структури аніонітів із виділенням різних газуватих продуктів розкладу (CO_2 , SO_2 , NO_x та інші) та золи. [8]. Піроліз аніонообмінних смол відбувається при 500-550°C в інертній атмосфері, результатом чого є руйнування полімерної структури із можливим виділенням сорбованих металів. У той же час, при термічній обробці матеріалу, який містить реній, можливі втрати металу через утворення газуватого Re_2O_7 . Для того, щоб позбутися цих втрат, до висушеного після сорбції аніоніту додаємо вапно, що дозволить уловлювати Re_2O_7 .

Спалювання суміші аніоніт – вапно проводили при температурі 900°C, що призводить до розкладу стирольнодивінілбензолної матриці аніоніту та карбонату, який може утворюватись за цих умов. Ступінь виділення ренію в залежності від співвідношення аніоніт:вапно, часу спалювання та температури (рис.3-5) визначали при подальшому вилуговуванні та осадженні ренію у вигляді KReO_4 .

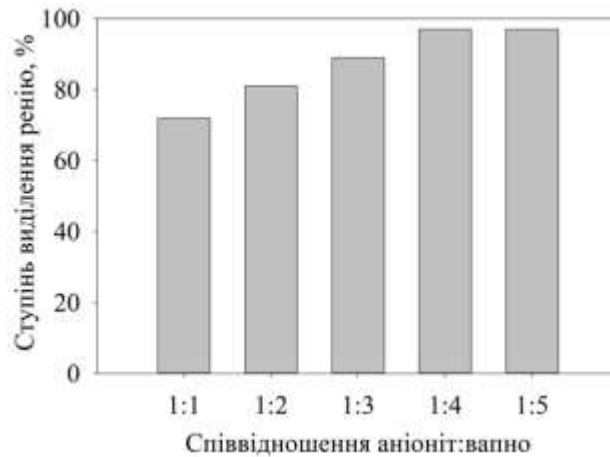


Рис. 3. Залежність ступеня виділення ренію від співвідношення аніоніт-вапно

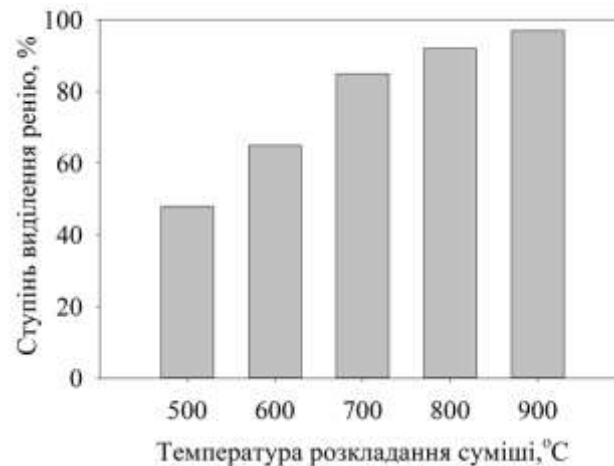


Рис. 4. Залежність ступеня виділення ренію від температури розкладання суміші аніоніт-вапно

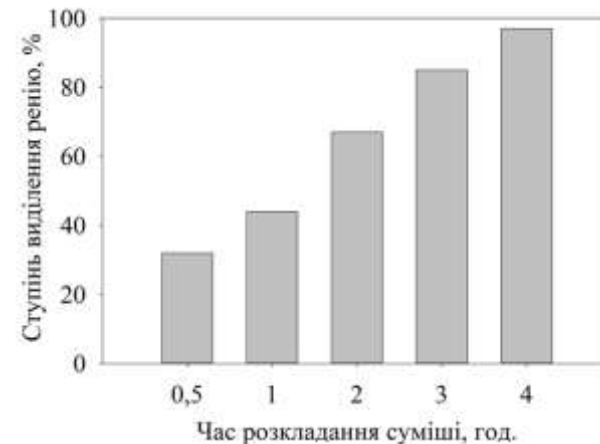


Рис. 5. Залежність ступеня виділення ренію від часу розкладання суміші аніоніт-вапно

Аналіз даних, представлених на рисунках 3-5 дозволяє запропонувати оптимальні умови проведення термічного розкладу суміші аніоніт-вапно, а саме: використання суміші аніоніт-вапно 1:4 та проведення розкладання такої суміші за температури 900°C протягом 4 годин. Ступінь вилучення ренію в результаті такого розкладання становить близько 97%.

Висновки

Розроблена методики вилучення та концентрування ренію із розбавлених складних розчинів, одержаних при утилізації ренійвмісних матеріалів за допомогою відпрацьованих сильноосновних аніонітів, із подальшою пірометалургійною переробкою сорбентів та одержанням сполук ренію високої чистоти. Використані сильноосновні аніоніти I та II показали високу ефективність по відношенню до уловлювання ренію. Для проведення сорбції застосовували як модельні розчини, одержані при регенерації ренію із відпрацьованих матеріалів дослідницької роботи, так розчини вилуговування лому лопаток турбін авіаційних двигунів, який містив 3,49% ренію.

Такий підхід при регенерації ренію може бути застосований також при переробці відходів, що містять домішки органічних речовин або розчинів, що містять домішки комплексних сполук [9] або при

гідрометалургійній переробці рениймісного лому складних сплавів турбінних лопаток знищеної військової техніки. З одного боку, висока селективність високоосновних іонітів дозволяє повно вилучати реній із розчинів, з іншого, піролітичні умови дозволяють ефективно відокремлювати його від більшої частини захоплених відпрацьованим іонітом домішок.

Література

1. Sknar Y.E. *Recycling of W-Ni-Fe scrap to produce powdered tungsten* / Sknar Y.E., Kozhura O.V., Sknar I.V., Kotok V.A., Butyrina T.E., Kuznetsov M.O. // *J. Chem. and Tech.* – 2024. – Vol. 32. – Is. 2. – P. 391-397.
2. *Матросов О.С.* Новий спосіб регенерації ренію з відходів металоорганічного синтезу / *Матросов О.С., Мельник С.Г., Штеменко О.В.* // *Питання хімії та хім. технології.* – 2003. – № 4. – С.28-30.
3. Korovin V. *Rhenium recovery from sulfuric media using AMR anionite* / Korovin V., Pohorielov Y., Shestak Y., Valiaiev O., Cortina J.-L. // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* – 2022. – Vol. 970. – 012009.
4. Maletskyi Z. *Properties of anion exchange resins exhausted by humic compounds* / Maletskyi Z., Mitchenko T., Makarova N., Hoell, W.H. // *Desalination and Water Treatment.* – 2011. – Vol. 25(1-3), P. 78–83.
5. *DeMarco M.J.* Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent/ *DeMarco M.J., SenGupta A.K., Greenleaf J.E.* // *Water Research.* – 2003. – Vol. 37. – Iss. 1. – P. 164-176.
6. *Jasim A.Q.* Removal of heavy metal ions from wastewater using ion exchange resin in a batch process with kinetic isotherm / *Jasim A.Q., Ajjam S.K.* // *South Afr. J. of Chem. Eng.* – 2024. – Vol. 49. – P. 43-54.
7. Botelho Junior A.B. *Recovery of metals by ion exchange process using chelating resin and sodium dithionite* / Botelho Junior A.B., Vicente A.D.A., Espinosa D.C.R., Tenório J.A.S. // *J. of Mat. Res. and Tech.* – 2019. – Vol. 8. – Iss. 5. – P. 4464-4469.
8. *Wojtaszek M.* The use of waste ion exchange resins as components of the coal charge for the production of metallurgical coke / *Wojtaszek M., Wasielewski R.* // *Fuel.* – 2021. – Vol. 286, Part 1. – 119249.
9. Shtemenko N. *Cluster dirhenium(III) cis-dicarboxylates with α -amino acids ligands as mighty selective G4s binders* / Shtemenko N., Pont I., Husak Y., Golichenko A., Blasco S., Shtemenko A., García-España E. // *J. of Inorg. Biochem.* – 2021. – Vol.225. – 111605. – P.1-6.

References

1. Sknar Y.E. *Recycling of W-Ni-Fe scrap to produce powdered tungsten* / Sknar Y.E., Kozhura O.V., Sknar I.V., Kotok V.A., Butyrina T.E., Kuznetsov M.O. // *J. Chem. and Tech.* – 2024. – Vol. 32. – Is. 2. – P. 391-397.
2. *Matrosov O.S.* *Novij sposib regeneraciyi reniyu z vidhodiv metaloorganichnogo sintezu*/ *Matrosov O.S., Melnik S.G., Shtemenko O.V.* // *Pitannya himiyi ta him. tehnologiyi.* – 2003. – № 4. – S.28-30.3.
3. Korovin V. *Rhenium recovery from sulfuric media using AMR anionite* / Korovin V., Pohorielov Y., Shestak Y., Valiaiev O., Cortina J.-L. // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* – 2022. – Vol. 970. – 012009.
4. Maletskyi Z. *Properties of anion exchange resins exhausted by humic compounds* / Maletskyi Z., Mitchenko T., Makarova N., Hoell, W.H. // *Desalination and Water Treatment.* – 2011. – Vol. 25(1-3), P. 78–83.
5. *DeMarco M.J.* Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent/ *DeMarco M.J., SenGupta A.K., Greenleaf J.E.* // *Water Research.* – 2003. – Vol. 37. – Iss. 1. – P. 164-176.
6. *Jasim A.Q.* Removal of heavy metal ions from wastewater using ion exchange resin in a batch process with kinetic isotherm / *Jasim A.Q., Ajjam S.K.* // *South Afr. J. of Chem. Eng.* – 2024. – Vol. 49. – P. 43-54.
7. Botelho Junior A.B. *Recovery of metals by ion exchange process using chelating resin and sodium dithionite* / Botelho Junior A.B., Vicente A.D.A., Espinosa D.C.R., Tenório J.A.S. // *J. of Mat. Res. and Tech.* – 2019. – Vol. 8. – Iss. 5. – P. 4464-4469.
8. *Wojtaszek M.* The use of waste ion exchange resins as components of the coal charge for the production of metallurgical coke / *Wojtaszek M., Wasielewski R.* // *Fuel.* – 2021. – Vol. 286, Part 1. – 119249.
9. Shtemenko N. *Cluster dirhenium(III) cis-dicarboxylates with α -amino acids ligands as mighty selective G4s binders* / Shtemenko N., Pont I., Husak Y., Golichenko A., Blasco S., Shtemenko A., García-España E. // *J. of Inorg. Biochem.* – 2021. – Vol.225. – 111605. – P.1-6.