

SORPTION EXTRACTION OF RHENIUM BY DIFFERENT IONITES FROM URANIUM SORPTION COLUMNS

D.Zh. Tolbay¹, Zh.Zh. Bekishev^{1*}, A.G. Ismailova¹, E.V. Zlobina¹,
Kh.S. Tassibekov², T.K. Jumadilov², Z.A. Iskakov³, B.Zh. Toksanbayev³,
A.T. Kumarbekova³, A.S. Fomenko³

¹ Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

² A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan

³ LLP 'Institute of High Technologies', Almaty, Kazakhstan

*E-mail: zhenis.bekishev@gmail.com

Abstract. *Introduction.* This text discusses the importance of rhenium in modern science and technology, particularly its significance in various production spheres due to its properties. *The purpose of this work is* extracting rhenium is the mother liquors of uranium production. However, due to its low concentration in raw materials, research into more advanced extraction methods is necessary. One such method is sorption extraction of rhenium. Currently, extensive research is being conducted to obtain highly effective sorbents for rhenium. Among the most promising are ion-exchange resins such as Purolite A660/4759, Puromet MTS9300, SQD 201U, and Biolite 200U. Conditions for rhenium sorption using these resins from standard, model, and mother solutions under various acidity levels have been studied, along with conditions for desorption of this metal from the sorbents. The latter two, SQD 201U and Biolite 200U, demonstrated high efficiency. *Conclusion.* They exhibited high rhenium sorption results from acidic solutions, showing high selectivity in both sorption and desorption concerning rhenium. Their sorption capacity for rhenium in strongly acidic solutions exceeded 21 mg/g. When sorbing from model and mother solutions, these sorbents showed a rhenium sorption degree exceeding 60%. During desorption, the rhenium desorption degree from these sorbents using a mixture of acids reached values higher than 85%. Therefore, ion-exchange resins SQD 201U and Biolite 200U perform well in industrial solution conditions, allowing their use in extracting rhenium from uranium mother liquors.

Keywords: rhenium, sorption, model solution, uranium sorption mother liquor, anion exchange resins, desorption

<i>Tolbay Dinmuhammed</i>	<i>Master of Chemical Sciences, e-mail: d.tolbay@mail.ru</i>
<i>Bekishev Zhenis Zhumakhanovich</i>	<i>Master of Technical Sciences, e-mail: zhenis.bekishev@gmail.com</i>
<i>Ismailova Akmaral Gazizovna</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences, e-mail: akmaral.ismailova@kaznu.kz</i>
<i>Zlobina Elena Viktorovna</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences, e-mail: elena.zlobina@kaznu.kz</i>
<i>Tassibekov Khaidar Suleimenovich</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences, e-mail: kh.tassibekov@ihn.kz</i>

Citation: Tolbay D.Zh., Bekishev Zh.Zh., Ismailova A.G., Zlobina E.V., Tasibekov Kh.S., Dzhumadilov T.K., Iskakov Z.A., Toksanbayev B.Zh., Kumarbekova A.T., Fomenko A.S. Sorption extraction of rhenium by different ionites from uranium sorption columns. *Chem. J. Kaz.*, **2023**, 4(84), 142-150. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2023-4.2710-1185.47>

Jumadilov Talkybek Kozhataevich	<i>Doctor of Chemical Sciences, e-mail: jumadilov@mail.ru</i>
Iskakov Zaken Alisherovich	<i>Master of Chemical Sciences, e-mail: z.Iskakov@iht.kazatomprom.kz</i>
Toksanbaev Bolatbek Zhakypbekovich	<i>PhD of Technical Sciences, e-mail: b.toksanbaev@iht.kazatomprom.kz</i>
Kumarbekova Almira Tursbekovna	<i>Candidate of Chemical Sciences, e-mail: a.t.kumarbekova@iht.kazatomprom.kz</i>
Fomenko Artyom Sergeevich	<i>Candidate of Chemical Sciences, e-mail: a.s.fomenko@iht.kazatomprom.kz</i>

СОРБИЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ РАЗЛИЧНЫМИ ИОНИТАМИ ИЗ МАТОЧНИКОВ СОРБЦИИ УРАНА

*Д.Ж. Толбай*¹, *Ж.Ж. Бекишев*^{1*}, *А.Г. Исмаилова*¹, *Е.В. Злобина*¹, *Х.С. Тасибеков*²,
*Т.К. Джумадиллов*², *З.А. Искаков*³, *Б.Ж. Токсанбаев*³, *А.Т. Кумарбекова*³, *А.С. Фоменко*³

¹ *КазНУ имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

² *НИИ химических наук имени А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан*

³ *ТОО «Институт высоких технологий», Алматы, Казахстан*

**E-mail: zhenis.bekishev@gmail.com*

Резюме. *Введение.* Рений в современной науке и технике имеет очень важное значение. Его свойства позволяют использовать его во многих сферах производства. В Казахстане одним из перспективным источником выделения рения являются маточные растворы уранового производства. Но в силу его низкого содержания в сырье необходимы исследования наиболее передовых способов его извлечения. Одним из таких методов является метод сорбционного извлечения рения. *Целью данной работы* является проведение исследований по поиску высокоэффективных сорбентов для рения. В качестве наиболее перспективных нами были рассмотрены ионообменные смолы Purolite A660/4759, Puromet MTS9300, SQD 201U и Biolite 200U. Были изучены условия сорбции рения этими смолами из стандартного, модельного и маточного растворов в разных условиях кислотности, а также условия десорбции этого металла из сорбентов. Из названных сорбентов была подтверждена высокая эффективность последних двух. *Заключение.* SQD 201U и Biolite 200U показали высокие результаты сорбции рения из кислых растворов, высокую избирательность как сорбции, так и десорбции по отношению к рению. Их сорбционная емкость по рению в сильно кислых растворах превысила показатель в 21 мг/г. При сорбции из модельных и маточных растворов эти сорбенты показали степень сорбции рения выше 60%. При десорбции из них рения смесью серной кислоты и нитрата аммония степень десорбции рения достигла значений выше 85%. Таким образом, иониты SQD 201U и Biolite 200U хорошо показывают себя в условиях производственных растворов, что позволяет использовать их для извлечения рения из урановых маточников.

Ключевые слова: рений, сорбция, модельный раствор, маточник сорбции урана, аниониты, десорбция

Толбай Динмухаммед Жамбылович	<i>Магистр химических наук</i>
Бекишев Женис Жумаханович	<i>Магистр технических наук</i>
Исмаилова Акмарал Газизовна	<i>Кандидат химических наук</i>
Злобина Елена Викторовна	<i>Кандидат химических наук</i>
Тасибеков Хайдар Сулейменович	<i>Кандидат химических наук</i>
Джумадиллов Талкыбек Кожотаевич	<i>Доктор химических наук</i>
Искаков Закен Алишерович	<i>Магистр химических наук</i>

<i>Токсанбаев Болатбек Жакыпбекович</i>	<i>PhD технических наук</i>
<i>Кумарбекова Альмира Турсебековна</i>	<i>Кандидат химических наук</i>
<i>Фоменко Артём Сергеевич</i>	<i>Кандидат химических наук</i>

1. Введение

Рений получают в Казахстане в виде перрената аммония из растворов меди, молибдена и свинца. Сорбционные и ионообменные методы широко используются для извлечения перренат-ионов из больших объемов многокомпонентных сульфатных, нитратных, хлоридных растворов и промышленных сточных вод, полученных при выщелачивании концентратов и продуктов их переработки, а также из других отходов с использованием импортных активированных углей на основе каменноугольной смолы, растительного сырья и синтетических анионитов [1].

В еще одной работе был изучен процесс сорбции рения с помощью анионита на основе 4-винилпирида и дивенилбензола. Сорбент имеет сульфатные функциональные группы и является сильным анионообменником [2].

Также в работе [3] был изучен процесс сорбции рения анионообменником на основе силика-хитозана.

В работе [4] была изучена сорбция рения гибридным органически-неорганическим анионообменником на основе силиката.

Десорбцию рения из низкоосновных смол проводят 2-6 М растворами аммиака при 80°C [5–6], для десорбции металла из сильноосновных анионитов применяют более химически активные вещества: минеральные кислоты, роданид аммония, нитрат аммония и т.д. [7].

Для извлечения рения из фильтратов после сорбции урана на одном из уранодобывающих предприятий АО НАК «Казатомпром» были использованы следующие сорбенты: Ambersep 920U, Purolite A170, S500. Фильтраты представляли собой слабокислые растворы с минерализацией около 30 г/дм³. Исследования показали, что оптимальные для сорбции рения ионообменными смолами являются Ambersep 920U и Purolite A170, также был предложен способ переработки ренийсодержащих десорбатов от аммиачной десорбции смолы A170 на смоле Ambersep 920U. Сорбция рения из растворов урана анионообменником Ambersep 920U была изучена также авторами работы [8].

Цель работы – исследование сорбционно-десорбционного извлечения рения из маточного раствора уранового производства различными промышленными синтетическими ионитами.

Задачи исследования:

- Исследование сорбционно-десорбционного извлечения рения из модельных растворов.

- Проведение лабораторных испытаний по сорбционно-десорбционному концентрированию рения из маточного раствора уранового производства.

2. Экспериментальная часть

2.1 Исследование сорбционного извлечения рения из модельных растворов

Сорбцию рения проводили в статических условиях, в качестве сорбентов, потенциально способных удовлетворить потребности в извлечении рения из урановых месторождений, были изучены четыре ионита: Purolite A660/4759, Puromet MTS9300, SQD 201U и Biolite 200U.

Сорбцию рения проводили из модельного раствора состав, которого был приближенным к маточнику сорбции урана (МСУ). В качестве исходного раствора при проведении исследований использовался МСУ одного из урановых рудников АО «НАК «Казатомпром», состав которого приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав исходного МСУ и модельного раствора

Наименование	pH	Re, мг/л	NO ₃ ⁻ , г/л	SO ₄ ²⁻ , г/л	Cl ⁻ , г/л	Fe, г/л
МСУ	2.2	0.359	0.25	5.5	1.6	0.37
Модельный раствор	-	0,35	1.0	6.0	1.5	0.4

Модельный раствор готовили добавлением рассчитанных количеств солей на 1 литр раствора. Состав модельного раствора был подготовлен с учётом конкурирующих ионов: хлоридов, сульфатов и нитратов, которые приведены в таблице 1.

Содержание рения контролировали в водном растворе после сорбции методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS 7500a). Извлечение изучали сорбентами SGD 201U; Biolait 200U; Puromet MTS 9300 и Purolite A660/4759 в статическом режиме при комнатной температуре.

Показана кинетическая зависимость степени извлечения рения, которые представлены на рисунке 1.

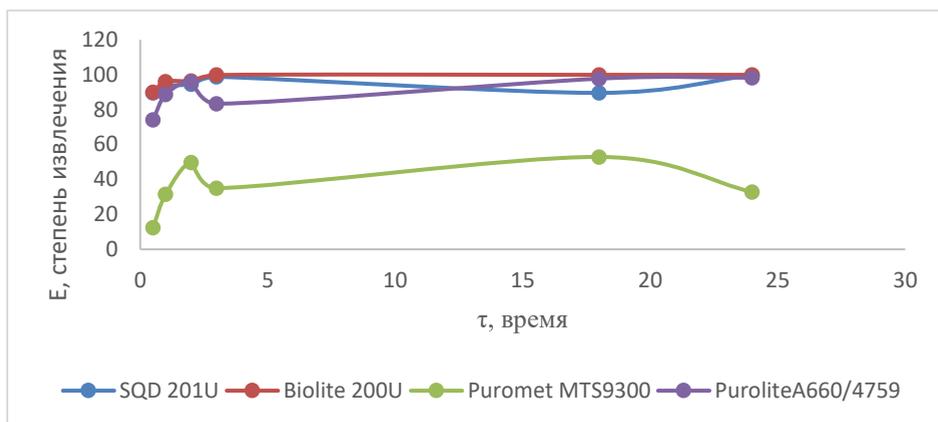


Рисунок 1 - Кинетическая зависимость степени извлечения рения

Как следует из рисунка 1, ионообменные смолы имеют разную сорбционную способность и скорость извлечения рения из модельного раствора. Если расположить ионообменные смолы по уменьшению скорости сорбции рения, то получим следующий ряд: Biolite 200U > SQD 201U > Purolite A660/4759 > Puromet MTS9300.

Для дальнейшего исследования были проведены эксперименты по десорбции ионообменных смол.

2.2 Исследование десорбционного извлечения рения из ионообменных смол.

Десорбцию рения проводят методом элюации. Элюацией называется процесс извлечения металлов из ионообменных смол различными растворами. В качестве элюента была выбрана 2М серная кислота (H_2SO_4) по причине доступности и коммерческого применения серной кислоты на урановом производстве для выщелачивания руды. Результаты десорбции рения представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Степень извлечения при десорбции рения из ионообменных смол различных марок

SQD 201U	Biolite 200U	Puromet MTS9300	Purolite A660/4759
Степень десорбции, %	Степень десорбции, %	Степень десорбции, %	Степень десорбции, %
80.17	84.73	53.79	47.88

Из данных таблицы 2 следует, что рений наиболее эффективно десорбируется из ионообменной смолы марки **Biolite 200U**.

Как следует из таблицы 2, ионообменные смолы имеют разную десорбционную способность из ионообменных смол различных марок. Если расположить ионообменные смолы по увеличению степени десорбции рения, то получим следующий ряд: Biolite 200U > SQD 201U > Puromet MTS9300 > Purolite A660/4759.

2.3 Исследование сорбции из МСУ в статическом режиме

Предварительно была осуществлена подготовка ионообменных смол путем последовательной обработки раствором 5 % NaOH и водой для удаления органических остатков синтеза. Затем иониты выдерживались в течение суток в сернокислой среде для перевода в рабочую форму с последующей отмывкой водой до pH = 5.5 – 6.0.

Для исследований процесса сорбции ионитами тестируемых марок применялся статический метод испытаний. Анализ подвергался исходный МСУ и раствор после сорбции. По результатам анализа данных растворов осуществлялся расчет СОЕ (мкг/г) и степени извлечения рения в объем ионита.

Анализ проб растворов осуществлялся с применением спектрального метода на приборе квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой серия ICAP-Qc фирмы Thermo Fisher Scientific (далее ИСП МС).

График изменения показателя извлечения рения с течением времени сорбции представлен на рисунке 2.

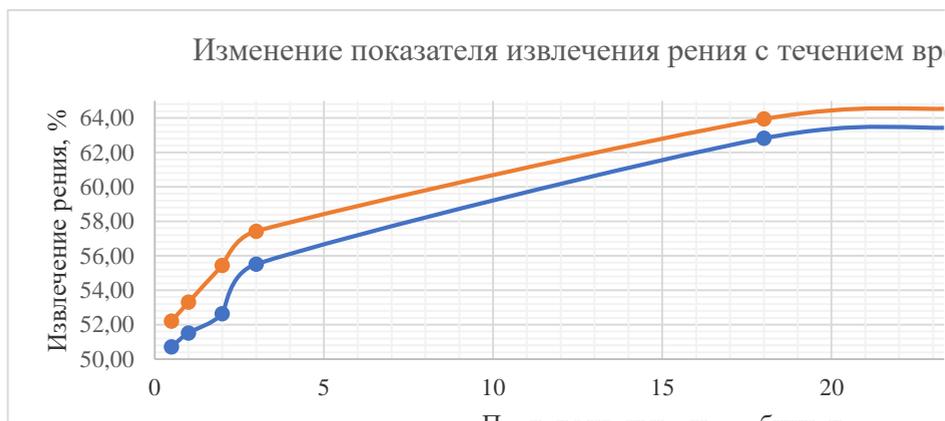


Рисунок 2 - Показатели извлечения рения с течением времени

По представленным табличным и графическим данным видно, что сильноосновный макропористый анионит марки Violite 200U демонстрирует преимущественные показатели: извлечение рения – 64,57%, чему соответствует значение СОЕ – 22,60 мкг/г. Для сравнения, достигнутые показатели при сорбции анионитом SQD 201U несколько ниже и, соответственно, составили: 63,46 % и 22,2 мкг/г.

2.4. Исследования десорбция рения из сильноосновных анионообменных смол

Из практического мирового и опыта экспериментальных исследований известно, что для десорбции рения из сильноосновных анионообменных смол применяются нитратные растворы. Эксперименты по десорбции рения осуществлялись в статическом режиме при комнатной температуре.

В таблице 3 представлены результаты экспериментов по десорбции.

Таблица 3 – Составы десорбирующего раствора и показатели извлечения рения

Наименование	Состав десорбирующего раствора	
	250 г/дм ³ NH ₄ NO ₃ + 20 г/дм ³ H ₂ SO ₄	100 г/дм ³ NH ₄ NO ₃ + 20 г/дм ³ H ₂ SO ₄
	Извлечение, %	
SQD 201U	86.8	58.84
Biolite 200U	87.0	56.9

При использовании десорбирующего раствора (ДР) состава: 250 г/дм³ NH₄NO₃ + 20 г/дм³ H₂SO₄ достигаются более высокие показатели.

Выводы

1. При сорбции рения из стандартных растворов наилучшие результаты в широком диапазоне кислотности показали анионообменники Biolite 200U и SQD 201U.

2. Были подготовлены модельные растворы в соответствии с отобранными пробами маточника сорбции уранового производства, химический состав которого: Re – 0.35 мг/л, NO₃⁻ - 1.0 мг/л, SO₄²⁻ - 6.0 мг/л, Cl⁻ 1.5 мг/л, Fe – 400 мг/л.

3. Исследование сорбции рения из модельного раствора 4-мя марками ионообменных смол имеют разную сорбционную способность. Сорбенты Biolite 200U и SQD 201U показали наилучшие результаты, а именно степень извлечения составила 99.96 и 99.76% соответственно. При сорбции рения из маточников сорбции урана наиболее эффективный показатель извлечения демонстрирует анионит марки Biolite 200U, который составил 64.57%.

4. После сорбции рения из модельного раствора, проведена десорбция серной кислотой из сорбентов Biolite 200U и SQD 201U, степень извлечения которых составили 84.73% и 80.17% соответственно. Определён оптимальный десорбирующий раствор из маточника сорбции урана, имеющий следующий состав: 250 г/дм³ NH₄NO₃ + 20 г/дм³ H₂SO₄. Наилучший результат по десорбции сорбента Biolite 200U составляет 87%.

УРАН СОРБЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАРДАН ТҮРЛІ ИОН АЛМАСТЫРУ АРҚЫЛЫ РЕНИЙДІ СОРБЦИЯЛЫҚ АЛУ

Д.Ж. Толбай¹, Ж.Ж. Бекішев^{1*}, А.Г. Исмаилова¹, Е.В. Злобина¹,
Х.С. Тасібекөв², Т.К. Дәжүмадилов², З.А. Искаков³, Б.Ж. Токсанбаев³, А.Т. Кумарбекова³, А.С. Фоменко³

¹ Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

² А.Б. атындағы Химия ғылымдары ғылыми-зерттеу институты. Бектұрова, Алматы, Қазақстан

³ «Жоғары технологиялар институты» ЖШС, Алматы қ., Қазақстан

* E-mail: zhenis.bekishev@gmail.com

Түйіндеме. *Kіріспе.* Қазіргі ғылым мен техникада ренийдің маңызы өте зор. Оның қасиеттері оны өндірістің көптеген салаларында қолдануға мүмкіндік береді. Қазақстанда ренийді шығарудың перспективті көздерінің бірі уран өндірісінің аналық ерітінділері болып табылады. Бірақ оның шикізат құрамында аз болуына байланысты оны алудың ең озық әдістерін зерттеу қажет. Осы әдістердің бірі ренийді сорбциялық экстракциялау әдісі болып табылады. *Бұл жұмыстың мақсаты* ренийге жоғары тиімді сорбенттер іздеу бойынша зерттеулер жүргізу болып табылады. Біз Purolite A660/4759, Puromet MTS9300, SQD 201U және Biolite 200U ең перспективалы ион алмастырғыш шайырларды қарастырдық. Өртүрлі қышқылдық жағдайында стандартты, үлгілік және аналық ерітінділерден ренийді осы шайырлармен сорбциялау жағдайлары, сонымен қатар осы металды сорбенттерден десорбциялау жағдайлары зерттелді. Аты аталған сорбенттердің ішінде соңғы екеуінің жоғары тиімділігі расталды. *Қорытынды.* SQD 201U және Biolite 200U ренийді қышқыл ерітінділерден сорбциялауда жоғары нәтиже көрсетті, ренийге қатысты сорбцияның да, десорбцияның да жоғары селективтілігін көрсетті. Күшті қышқыл ерітінділердегі ренийге олардың сорбциялық қабілеті 21 мг/г асты. Модельдік және аналық ерітінділерден сорбциялау кезінде бұл сорбенттер 60%-дан жоғары рений сорбция дәрежесін көрсетті. Ренийді олардан қышқылдар қоспасымен десорбциялағанда, рений десорбциясының дәрежесі 85%-дан жоғары мәндерге жетті. Осылайша, SQD 201U және Biolite 200U ион алмастырғыштары өндірістік ерітінді жағдайында жақсы жұмыс істейді, бұл оларды уранның аналық ерітінділерінен ренийді алу үшін пайдалануға мүмкіндік береді.

Түйінді сөздер: рений, сорбция, үлгі ерітінді, уран сорбциялық аналық ерітінді, анион алмастырғыштар, десорбция

Толбай Дінмұхаммед Жамбылұлы	<i>Химия ғылымдарының магистрі</i>
Бекишев Жеңіс Жұмаханұлы	<i>Техника ғылымдарының магистрі</i>
Исмаилова Ақмарал Ғазизқызы	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
Злобина Елена Викторовна	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
Тасибеков Хайдар Сүлейменұлы	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
Джумадилов Талқыбек Қожатайұлы	<i>Химия ғылымдарының докторы</i>
Искаков Зәкен Әлішерұлы	<i>Химия ғылымдарының магистрі</i>
Токсанбаев Болатбек Жақыпбекұлы	<i>Техника ғылымдарының PhD</i>
Құмарбекова Альмира Турсбековна	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
Фоменко Артём Сергеевич	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>

Список литературы:

1. Wang Y., Wang C. (2018). Recent advances of rhenium separation and enrichment in China: Industrial processes and laboratory trials. Chinese Chemical Letters, 29, 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2018.01.001>
2. Chen L., Yin X., Yu Q., Lu S., Meng F., Ning S. (2018). Rapid and selective capture of perhenate anion from simulated groundwater by a mesoporous silica-supported anion exchanger. Microporous and Mesoporous Materials, 274, 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.029>
3. Cui J., Li W., Song X., Zhang Z., Yu H., Shan W., Xiong Y. (2021). Microwave-assisted one-pot rapid synthesis of mesoporous silica-chitosan composites for efficient recovery of rhenium(VII). Separation and Purification Technology, 277, 119497. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119497>
4. Shan W., Zhang Y., Shu Y., Zhang D., Xing C., Xiong Y. (2021). Enhanced adsorption and separation of Re (VII) using organic-inorganic hybrid silica adsorbent. Microporous and Mesoporous Materials, 317, 110996. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110996>

5. Lou Z., Xing S., Xiao X., Shan W., Xiong Y., Fan Y. (2018). Selective adsorption of Re(VII) by chitosan modified with imidazolium-based ionic liquid. *Hydrometallurgy*, 179, 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.05.025>
6. Melchakova O. V., Pestov A. V., Pechishcheva N. V., Shunyaev K.Y. (2019). Perrhenate-ions adsorption by N-substituted chitosan derivatives. *Russian Chemical Bulletin*, 68, 521–526. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2448-9>
7. Gedgagov E.I., Zakhar'yan S. V., Zakhar'yan D. V. (2018). Fine Purification of Rhenium to Remove Polyanions during Selective Desorption from a Strongly Basic Anion Exchanger in Schemes for Obtaining Ammonium Perrhenate. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 52, 912–919. <https://doi.org/10.1134/S004057951805010>
8. Shen L., Tesfaye F., Li X., Lindberg D., Taskinen P. (2021). Review of rhenium extraction and recycling technologies from primary and secondary resources. *Minerals Engineering*, 161, 106719. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106719>