

А. Н. ЗАГОРОДНЯЯ^{1*}, З. С. АБИШЕВА¹, А. С. ШАРИПОВА¹,
Ж. Ж. ЖУМАБЕКОВ², И. А. САПУКОВ¹

¹АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, *alinazag39@mail.ru

²РГП «Жезказганпредмет», Жезказган

О СОСТАВЕ ОСМИЙ-, РЕНИЙСОДЕРЖАЩЕГО ОСАДКА, ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ МАТОЧНОГО РАСТВОРА ОПЕРАЦИИ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕЭКСТРАКЦИИ РЕНИЯ

В статье представлены результаты исследований осмий-, ренийсодержащего осадка, выделенного из аммиачных маточных растворов операции твердофазной реэкстракции рения. Для выделения рения, востребованного на мировом рынке, необходима технология его селективного извлечения. С учетом химических свойств соединений обоих металлов наиболее приемлем метод спекания с оксидом кальция. С целью изучения элементного и вещественного составов пробы производственного осадка использованы методы атомно-эмиссионного полуколичественного спектрального, рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализов и инфракрасной спектроскопии. Совокупный анализ результатов всех физических методов исследования показал, что осадок представляет собой сложную многокомпонентную систему. В нем содержатся: свободная серная кислота, её средние и кислые хорошо растворимые в воде соли аммония и цинка, комплексные соли рения. Основными соединениями являются элементарная сера α -модификации и твердые гуминовые вещества, предположительно гуминовая кислота. Наличие в осадке водорастворимых соединений серной кислоты и её солей цинка и явилось основанием для кондиционирования осадка путем репульпации водой. Изучено влияние Т:Ж (1:1, 1:2, 1:5, 1:10), времени (30 и 60 мин.), температуры (30, 40, 60 °С), определен размер частиц осадка. Определены оптимальные условия репульпации: Т:Ж=1:5, время – 1 ч, температура – 20-40 °С. При этих условиях получается рассыпчатый осадок, сокращается в 2,3 раза его выход от первоначального веса, а, следовательно, повышается и содержание металлов. В раствор извлекается 5 % рения и 2,5 % осмия. По результатам снятых гистограмм найдено, что в осадке содержатся частицы различных размеров: 9,5 % крупностью 68,6-68,84 нм, 6,2 % крупностью 245,3-249,9 нм, остальное количество крупностью, измеряемой в мкм. Обнаруженный размер частиц осадка необходимо учитывать при выборе фильтрующего материала.

Ключевые слова: осмий-, ренийсодержащий осадок, репульпация, перренат аммония, осадок, рений.

Введение. Медные концентраты, получаемые из руд Жезказганского месторождения, наряду с медью содержат рений и изотоп осмий-187. При пирометаллургической переработке концентратов на целевой металл они концентрируются в основном в промывной серной кислоте (ПСК) [1], выполняющей роль очистки диоксида серы от твердых взвесей, растворимых возгонов и триоксида серы. Из ПСК рений извлекают с получением перрената аммония по экстракционной технологии ГИНЦВЕТМЕТа [2, 3], изотопа осмий-187 – по технологии АО «ЦНЗМО» (рисунок) [4, 5].

Из рисунка видно, что при получении указанных веществ из промывной кислоты выделяют 2 вида твердых техногенных образований (осадки), содержащих осмий и рений. Осадки окрашены в черный цвет, но они различаются

по происхождению, консистенции и содержанию металлов. Так, осадок, выделенный на экстракционно-реэкстракционном переделе технологии, как было установлено авторами данной публикации, поступает с промывной серной кислотой в виде тонкодисперсной взвеси, содержащей до 10 % (мас.) Re и до 0,5 % (мас.) Os [6]. При экстракции рения взвесь аккумулируется в экстракте, при твердофазной реэкстракции – 52 % её соосаждается с солью перрената аммония и выделяется в самостоятельный мазуто- или гудроноподобный продукт при растворении соли, 38 % – переходит в маточный раствор [8, 9]. Консистенция осадка обусловлена также захватом солью перрената аммония экстрагента, который осложнял процесс получения изотопа осмий-187 по существующей технологии. В АО «ЦНЗМО» разработана технология переработки такого

лиза, было значительное количество, уточнено химическим методом анализа.

Рентгенограммы снимали на дифрактометре D8 Advanc (BRUKER), излучение α -Cu; ИК-спектры – на ИК-Фурье спектрометре «Avatar 370 CsI» с приставкой Transmission E.S.P. от препарата в виде таблетки, изготовленного из KBr и осадка. Идентификацию соединений проводили по [12, 13], группировок – по [14-16]. Размер частиц осадка определяли на анализаторе Photocor Compact.

Методика. Осадок усреднен методом квартования. Этим же способом из усредненного осадка была отобрана средняя проба для анализа вышеуказанными методами.

Эксперименты по кондиционированию осадка проводили по общепринятой методике в термостатированной ячейке с механической мешалкой. Необходимую температуру поддерживали с помощью термостата. В ячейку предварительно заливали заданный объем растворителя, включали нагрев и при включенной мешалке небольшими порциями подавали осадок. По окончании эксперимента горячую пульпу фильтровали под вакуумом через воронку Бюхнера. Осадок на фильтре промывали водой до pH=3-4, высушивали при 105 °C до постоянного веса, взвешивали. Фильтрат, промывку и осадок анализировали на количественное содержание рения и осмия. Осадки – дополнительно на полуколичественное содержание других элементов и вещественный состав. Фильтраты – на количественное содержание кислоты и других элементов.

Для определения размера частиц была приготовлена 0,1 % (мас.) суспензия осадка, распульповыванием его в бидистиллированной воде.

Результаты и обсуждение. Качественный и вещественный составы осадка. Визуальное обследование осадка показало, что он неоднородный (в нем содержатся в виде неправильной

шарообразной формы частицы различного размера), влажный, на ощупь жирный, довольно кислый (установлено по универсальной индикаторной бумаге), есть включения белого цвета. Результаты качественного и количественного анализа осадка приведены в таблице 1, вещественного – в таблице 2.

Как видно из таблицы 1, согласно данным атомно-эмиссионного спектрального анализа в осадке содержится 14 элементов (метод, как известно, не определяет ряд элементов, в частности галогениды, селен, серу), содержание которых существенно различается между собой. В осадке много цинка, рения; более 1 % (мас.) меди, кремния; менее 0,1 % (мас.) свинца; менее 0,01 % (мас.) осмия, висмута, мышьяка, магния, сурьмы, алюминия; менее 0,001 % (мас.) олова.

По данным рентгенофазового анализа, осадок представлен аморфной (34,4 %) и кристаллической (65,6 %) составляющими. В нем содержится много элементной серы – модификации ($d=3,85 \cdot 10^{-10}$ м, $I=100$; $d=3,21 \cdot 10^{-10}$ м, $I=60$; $d=3,44 \cdot 10^{-10}$ м, $I=40$), много гидросульфата аммония – NH_4HSO_4 ($d=4,75 \cdot 10^{-10}$ м, $I=100$; $d=3,68 \cdot 10^{-10}$ м, $I=85$; $d=3,90 \cdot 10^{-10}$ м, $I=45$), сульфата цинка – $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d=3,54 \cdot 10^{-10}$ м, $I=100$; $d=4,17 \cdot 10^{-10}$ м, $I=80$; $d=2,65 \cdot 10^{-10}$ м, $I=80$). Обнаружены в очень незначительных количествах элементный йод – I₂ ($d=3,1 \cdot 10^{-10}$ м, $I=100$; $d=3,71 \cdot 10^{-10}$ м, $I=65$; $d=3,64 \cdot 10^{-10}$ м, $I=66$), диоксиды: осмия – OsO_2 и рения – ReO_2 . Наличие йода, диоксидов осмия и рения в осадке предполагается, так как на дифрактограмме их линии накладываются на линии основных фаз, дифрактограммы которых состоят из очень большого количества линий.

Анализ инфракрасных спектров показал, что в осадке есть молекулярные группировки: аммония (3219, 3070, 1426 см^{-1}), сульфат-иона (1092, 665 см^{-1}), гидросульфата-иона (1174, 1062,

Таблица 1 – Результаты качественного и химического анализов производственного осадка

Содержание, % (мас.)												
Re	Os	Zn	Cu	Cr	Si	As	Mg	Mn	Sb	Pb	Sn	Al
<i>Результаты атомно-эмиссионного качественного спектрального анализа</i>												
много	<0,01	много	>1	≤0,01	>1	≤0,01	~0,01	<0,01	<0,01	<0,1	<0,001	≤0,01
<i>Результаты химического метода анализа</i>												
Re	Os	Zn	Cu	Hg	S _{общая}	S _{сульфатная}						
7,8	0,078	3,4	0,84	0,07	35,2	13,73						

1028, 864, 850, 598, 576 см^{-1}), $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_2^+$ (3165, 1607, 1247, 796, 415 см^{-1}), S – H (2541 см^{-1}), CH (2927, 2807 см^{-1}). Возможно, наличие NH_4HSO_4 (3135, 3029, 1714, 1409, 1311, 1174, 1062, 850, 576 см^{-1}), $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1092, 665 см^{-1}). В осадке содержится значительное количество сульфидной и элементарной серы.

Таблица 2 – Вещественный состав осадка

Данные рентгенофазового анализа	Данные ИК-спектроскопического анализа
Сер- α модификации, много	Сер-элементарная
NH_4HSO_4 , много	Сер-сульфидная
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, много	NH_4HSO_4
I_2 предположительно	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
OsO_2 , предположительно	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ возможно и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$
ReO_2 , ReS_2 предположительно Аморфная фаза	Соединения алифатических углеводородов

Как видно из таблицы 2, оба метода показали, что в осадке содержатся элементарная сера, гидросульфат аммония, сульфат цинка. Но есть и различия. Так, по данным РФА, хотя и предположительно, в осадке присутствуют элементный йод, диоксиды осмия и рения. Методом ИКС эти соединения не обнаружены, однако зафиксированы комплексная аммонийная соль и соединения алифатических углеводородов. Такие различия, во-первых, обусловлены возможностью и разрешающей способностью каждого из методов; во-вторых, многокомпонентностью осадка. Например, метод РФА с большой точностью выявляет соединения, содержание которых в твердой фазе выше 5 %; а менее этого количества и соединения, находящиеся в аморфном состоянии, не выявляет.

Метод ИКС выявил наличие группировок, содержащихся в незначительных количествах. Но часто из-за близости структуры различных группировок расшифровка спектров вызывает большие затруднения. Поэтому при установлении вещественного состава, как правило, используют данные нескольких методов – РФА, ИКС, петрографического, химического.

Результаты методов были учтены для определения истинного содержания некоторых элементов химическим методом анализа (табли-

ца 1). Анализ осадка показал, что в нем основным соединением является сера: сера общая 35,2 % (мас.), сера сульфатная – 13,73 % (мас.) от общего содержания серы. Сульфатная сера в основном находится в виде гидросульфата аммония и частично в виде сульфата цинка и, возможно, свободной серной кислоты.

Проведенные исследования показали, что осадок – многокомпонентная сложная система, основу которой составляет элементарная сера α -модификации. В ней есть хорошо растворимые средние и кислые соли серной кислоты (гидросульфат аммония и сульфат цинка), органические соединения, предположительно гуминовые кислоты неопределенного состава. Содержание рения по данным химического анализа составило – 7,8 (7,6-8,0) % (мас.), осмия – 0,078 % (мас.).

Наличие в осадке H_2SO_4 , хорошо растворимых солей NH_4HSO_4 , ZnSO_4 явилось основанием для их вывода методом репульпации в воде. Изучено соотношение Т:Ж (1:1, 1:2, 1:5, 1:10), продолжительности репульпации (30, 60 мин.) и температуры (30, 40, 60 $^\circ\text{C}$) на кондиционирование осадка. Результаты представлены в таблице 3.

Соотношение Т:Ж. Визуальное обследование продуктов репульпации и наблюдение за фильтрацией пульпы показало, что соотношение Т:Ж влияет на цвет фильтратов и на фильтрацию пульпы. Растворы после репульпации окрашены в желтый цвет с зеленоватым оттенком, но интенсивность окраски уменьшается с уменьшением соотношения Т:Ж от желтой до светло-желтой. Уменьшение соотношения ускоряет процесс фильтрации. Из таблицы 3 видно, что концентрация кислоты в растворах с уменьшением Т:Ж в изученном интервале резко снижается от 180 до 18,9 г/дм³. Аналогично снижается и концентрация осмия с 29,09 до 2,72 мг/дм³. При этом степень его извлечения из осадка в фильтрат, можно сказать, с учетом погрешности методики определения составляет 3 %. Концентрация рения в фильтратах экспериментов при Т:Ж=1:1÷5 практически одинаковая (1,0-1,2 г/дм³), но при Т:Ж=1:10 снижается до 0,48 г/дм³. При этом степень извлечения его в раствор монотонно повышается от 1,37 до 5,3 %.

Однако независимо от соотношения Т:Ж выход промытого осадка практически одинаков за исключением Т:Ж=1:5 (очевидно, не был высушен до постоянного веса) и составляет в сред-

Таблица 3 – Влияние различных параметров на репульпацию осадка водой (содержание, % (мас.): 7,8 Re, 0,078 Os)

Параметр	Фильтрат						Промытый осадок				
	объем, см ³	концентрация			извлечение, %		выход, %	содержание, % (мас.)		извлечение, %	
		H ₂ SO ₄ , г/дм ³	Re, г/дм ³	Os, мг/дм ³	Re	Os		Re	Os	Re	Os

Влияние Т:Ж*. Условия: температура 60 °С, время репульпации 1 ч

1:1	48	180,00	1,10	29,09	1,37	3,58	44,60	15,8	0,17	91,1	96,6
1:2	96	93,00	1,20	17,23	2,90	4,24	44,44	15,6	0,16	90,0	90,0
1:5	198	37,14	1,00	6,67	5,14	3,34	49,26	14,9	0,20	95,4	128,0
1:10	170	18,90	0,48	2,72	5,30	2,96	44,45	16,6	0,17	95,9	96,3

Влияние продолжительности, мин. Условия: Т:Ж=1:5, температура 60 °С, навеска осадка – 50 г.

30	200	39,00	0,98	3,42	5,09	1,75	44,86	16,0	0,17	93,2	97,8
60	196	37,65	1,02	4,75	5,19	2,40	45,30	15,6	0,16	92,1	95,2

Влияние температуры, °С. Условия: Т:Ж=1:5, время 1 ч, навеска осадка 50 г.

30	240	38,20	0,56	3,78	3,05	2,23	47,12	14,7	0,17	92,6	106
40	210	37,58	0,61	3,62	3,80	1,95	46,76	15,2	0,17	92,7	102
60	196	37,65	1,02	4,75	5,19	2,40	45,30	15,7	0,16	92,1	95,3

Примечание:

*Навеска осадка при Т:Ж=1:10 – 20 г, в остальных случаях – 50 г.

нем 44,45 %. То есть происходит сокращение осадка в среднем в 2,25 раза. Осадки после высушивания – черного цвета, рыхлые, тонкодисперсные. В них остается основное количество обоих металлов (90-96 %). По данным рентгенофлуоресцентного анализа (таблица 4, из-за отсутствия стандартов приведены относительные содержания) во всех осадках основным элементом является сера, вторым – рений. Из таблицы также видно, что с изменением Т:Ж содержание цинка резко уменьшается. И понятно почему: соль сульфата цинка растворилась в воде. Снижается и содержание серы за счет извлечения серной кислоты и её солей.

По данным рентгенофазового анализа, в осадке содержится в основном сера – модификация и аморфная фаза. Анализ ИК спектров осадков показал, что с увеличением Т:Ж из осадка постепенно вымываются соли: NH₄HSO₄ ([3122, 1721, 1401, 1232, 1176, 883, 853, 584 см⁻¹), ZnSO₄·10H₂O

(1112, 602 см⁻¹), [Cu(NH₃)₄](ReO₄)₂ (1611, 1273, 910, 690, 435 см⁻¹). Во всех осадках содержатся диоксид кремния α-модификации (800, 780, 696, 470 см⁻¹), органические соединения: CH (2957, 2932, 2864 см⁻¹), CH₂, CH₃ (1455, 1381 см⁻¹), C=C (1508 см⁻¹), C=O [1717 см⁻¹], группа Re=O (951 см⁻¹).

Рентгенофлуоресцентным методом были проанализированы и фильтраты. В них в значительных количествах содержатся сера, цинк, рений и медь. Причем по мере изменения соотношения Т:Ж их концентрация снижается соответственно от 6,12 до 1,43, от 1,72 до 0,5, от 0,12 до 0,034, 0,23 до 0,058 % (мас.). Следовательно, из осадка водой вымываются серная кислота и ее соли – гидросульфат аммония и сульфат цинка, частично вымывается и рений, вероятно, за счет разложения комплексных солей рения. Основное количество рения и осмия остается в промытом осадке.

Таблица 4 – Рентгенофлуоресцентный анализ промытых осадков

Элемент	Содержание, % (мас.)			
	Т:Ж			
	1:1	1:2	1:5	1:10
Al	0,013	0,031	0,019	0,018
Si	1,635	1,077	1,403	1,259
S	55,857	53,849	49,889	42,528
Cu	1,300	0,916	1,045	0,799
Zn	7,284	1,056	0,114	0,416
As	0,214		0,149	0,046
Mo	0,036	0,014	0,015	0,013
Re	23,361	9,482	13,317	8,551
Hg	0,445	0,206	0,207	0,159
Cl	0,577	0,460	0,503	0,533
I	1,934	0,690	0,663	0,504
Pb	0,180	0,312		0,252
Yb	0,095	0,035		
Se	0,413	0,200	0,231	0,185

Таким образом, проанализировав результаты различных физических методов исследования, можно констатировать, что и после репульпации осадка он представляет собой сложную многокомпонентную систему. Но основным веществом являются элементарная сера α -модификации и органические соединения, предположительно гуминовые кислоты.

Влияние продолжительности репульпации. В данной серии опытов влияние этого параметра оценивали по выходу осадка и по содержанию рения и осмия в растворах и осадках.

Опыты проводили по вышеописанной методике при Т:Ж=1:5 и температуре 60 °С. Процесс протекал по аналогии с вышеописанным: растворы окрашены в светло-желтый цвет, осадки – в черный.

Как видно из данных таблицы 3, время репульпации (30 и 60 мин.) не влияет на показатели извлечения из осадка кислоты, рения и осмия. Незначительный численный разброс – следствие погрешности методик определения и человеческого фактора.

Влияние температуры репульпации. В данной серии опытов, как и в предыдущей, влияние температуры (30, 40 и 60 °С) оценивали по выходу осадка и по содержанию рения и осмия в растворах и осадках (таблица 3). Процесс протекал по аналогии с вышеописанными: растворы окрашены в светло-желтый цвет, осадки – в черный. Но однозначно сказать о положительном влиянии температуры на кондиционирование осадка затруднительно. Так, учитывая концентрацию рения в фильтратах, увеличение температуры оказывает влияние. Если рассматривать с позиции извлечения рения в

осадок – влияние температуры отсутствует.

Возможно, концентрация рения в растворе с увеличением температуры возрастает за счет разложения соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$, которая, как было установлено, есть в осадке. Из литературы известно, что аммонийсодержащие соли рения переходных металлов разлагаются водой при высоких температурах. Например, на этом свойстве соли $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ основана технология извлечения рения из аммиачных растворов с получением перрената аммония [16].

Удаление элементарной серы из промытого осадка. Все методы анализа показали, что в промытом осадке основным соединением является элементарная сера α -модификации. Из научной и справочной химической литературы известно, что она растворяется в некоторых органических соединениях, например, в кетонах и спиртах [17]. В качестве растворителей серы были выбраны доступные реагенты – ацетон и этиловый спирт.

Опыты проводили с осадком, полученным после репульпации и промывки водой исходного осадка и содержащим, % (мас.): 16,5 Re, 0,156 Os, 48,0 S. Методика прежняя, но операцию повторяли дважды. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты экспериментов по удалению элементарной серы из промытого черного осадка (Условия: Т:Ж=1:5, температура – комнатная, время контактирования – 1 ч, навеска осадка – 10 г)

Фильтрат		Осадок		Наблюдения
концентрация		Выход, %	состав	
Re, г/дм³	Os, мг/дм³			
Ацетон				
1-я репульпация				Раствор насыщенно темно-коричневого цвета, осадок – коричневого цвета. Осадок проходил через фильтр, поэтому фильтрацию проводили повторно.
3,75	11,90	86,8	α-S, аморфная фаза	
2-я репульпация				Раствор светло-коричневого – цвета, осадок – коричневого цвета. Осадок проходил через фильтр, поэтому фильтрацию проводили повторно.
2,60	1,57	77,1	α-S, аморфная фаза	
Спирт				
1-я репульпация				Раствор насыщенно темно-коричневого цвета, осадок – коричневого цвета. Осадок проходил через фильтр, поэтому фильтрацию проводили повторно.
1,20	1,31	89,3	α-S, аморфная фаза	
2-я репульпация				Раствор темно-коричневого цвета, осадок – коричневого цвета. Осадок проходил через фильтр, поэтому фильтрацию проводили повторно.
1,37	1,60	83,4	α-S, аморфная фаза	

Из таблицы 5 видно, что вещественный состав осадков после двукратной промывки ацетоном и спиртом остался прежним: сера α -модификации и аморфная фаза. Однако вес осадка сократился на 17-24 %. В растворы переходят рений и осмий. Концентрация рения в растворах ацетона составила 3,75 и 2,6 г/дм³, осмия – 11,9 и 1,57 мг/дм³; в спиртовых растворах соответственно 1,2 и 1,37 г/дм³, 1,31-1,0 мг/дм³. Наличие металлов в органических растворах и их цвет являются доказательством того, что в ацетоне и спирте растворяется не только сера, но и органические алифатические соединения. Можно предположить, что это гуминовые кислоты. Они образуются в результате нейтрализации аммиачных ренийсодержащих растворов, в которых содержатся аммонийные соли гуминовых кислот, при осаждении осмия серной кислотой. Доказательством является изменение цвета растворов до добавления и после добавления кислоты: темно-коричневый и светло-желтый.

Анализ результатов экспериментов данной серии опытов по дальнейшему кондиционированию осадка за счет удаления из промытого осадка элементной серы или аморфной фазы показал, что удалить их не удалось.

Определение размера частиц промытого «черного осадка». В процессе проведения экспериментов по кондиционированию осадка было замечено, что после репульсации получается тонкодисперсный осадок, который при фильтрации частично проходит через обычный бумажный фильтр. Это свидетельствует о наличии в нем частиц различного размера.

Размеры частиц предполагали определить с помощью электронно-зондового микроанализатора IXA-8230 фирмы JEOL. Однако большое содержание элементной серы негативно влияет на состояние прибора, поэтому был применен анализатор Photocor Compact. Принцип работы анализатора основан на методе статического и динамического рассеяния света (фотонной корреляционной спектроскопии). Размер диспергированных в жидкости частиц определяется измерением корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света и интегральной интенсивности рассеяния. Диапазон измеряемых размеров находится в пределах от 1 нм до 5-10 мкм.

По результатам снятых гистограмм найдено, что в осадке содержатся частицы различ-

ных размеров: 9,5 % крупностью 68,6-68,84 нм, 6,2 % крупностью 245,3-249,9 нм, остальное количество крупностью мкм. Эти данные необходимо учитывать при подборе фильтрующего материала.

Выводы. Осмий-, ренийсодержащий осадок, выделенный из маточного раствора операции твердофазной реэкстракции рения, представляет собой сложную многокомпонентную систему. В нем содержатся: свободная серная кислота, её средние и кислые хорошо растворимые в воде соли аммония и цинка, комплексные соли рения, но основными соединениями является элементная сера α -модификации и твердые гуминовые вещества, предположительно гуминовая кислота.

Наличие в осадке водорастворимых соединений серной кислоты и её солей цинка и аммония позволило для их извлечения использовать воду. Определены оптимальные условия репульсации: Т:Ж=1:5, время – 1 ч, температура – 20-40 °С. При этих условиях получается рассыпчатый осадок, выход его сокращается в 2,3 раза, а следовательно, повышается и содержание металлов. В раствор извлекается 5 % рения и 2,5 % осмия.

Осадок представлен частицами различных размеров, что необходимо учитывать при выборе фильтрующего материала.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Загородняя А.Н., Абишева З.С., Букуров Т.Н. Распределение рения и осмия по продуктам переработки сульфидного медного сырья // Цветные металлы. – 1997. – № 9. – С. 47-50.
- 2 Виноградова М.А., Фоминых Е.Г. Гаврилова М.И. Экстракционное извлечение рения из промывной кислоты, получаемой на базе металлургических газов медеплавильного производства // Экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения. – М.: Наука, 1971. – С. 71-77.
- 3 Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения. – М.: Наука, 2007. – 298 с.
- 4 Пат. 1096 РК. Способ переработки осмийсодержащих растворов / Абишева З.С., Урумов Т.М., Жаркенов М.И., Абдрахманов Т.М., Айсаутов М.А., Малыхин В.Ф., Загородняя А.Н., Букуров Т.Н., Бейсембаев Б.Б. опубл. 14.03.1997.
- 5 Абишева З.С. Физико-химические основы и разработка технологических схем извлечения галлия и осмия из нетрадиционных источников сырья: дисс. ... д.т.н.: 05.16.03 – Алматы: ИМИО НЦ КРМС РК, 1995. – 430 с.
- 6 Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sadykanova S.E., Bobrova V.V., Sharipova A.S. The characterization and origins of interphase substances (cruds) in the rhenium

solvent extraction circuit of a copper smelter // Hydrometallurgy. – 2010. – V. 104, № 2 – P. 308. – 312.

7 Загородняя А.Н., Абишева З.С., Садыканова С.Э. Поведение осмий-, ренийсодержащих взвесей на операции реэкстракции экстракционной технологии извлечения рения // XVIII Чернышевская конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: Матер. Междунар. конф. – М., 2006. – Ч. 2. – С. 122-123.

8 Садыканова С.Э. Выявление причин формирования межфазных образований в экстракционной технологии извлечения рения из промывной серной кислоты медного производства и методы их переработки: дисс. ... к.т.н.: 05.16.02. – Алматы: АО «ЦНЗМО», 2010. – 148 с.

9 Загородняя А.Н. Физико-химические основы и разработка сорбционной и экстракционной технологий извлечения рения из сложных по составу растворов от переработки свинцового и уранового сырья: дисс. докт. техн. наук: 05.16.03. – Алматы: ИМиО НАН РК, 1994. – 376 с.

10 Diffrac plus basic Evaluation package, release 2007.

11 Powder diffraction file-2, release 2009. International centre for diffraction date.

12 Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 412 с.

13 Farmer C. The Infrared Spectra of minerals. – London: Mineralogical Society, 1974. – 539 p.

14 Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.

15 Загородняя А.Н., Пономарева Е.И., Абишева З.С., Тулекбаева А.К. Применение солей переходных металлов II группы в технологии получения перрената аммония // Цветная металлургия. – 1998. – № 11-12. – С. 21-25.

16 Справочник химика, т. 2. – М.: Химия, 1964. – 1168 с.

REFERENCES

1 Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z. S., Bukurov T.N. *Raspredelenie reniya i osmiya po produktam pererabotki sulfidnogo mednogo syr'ya* (Distribution of rhenium and osmium in processing product of copper sulfide raw materials). *Tsvetnye metally=Nonferrous metals*. **1997**. 9. 47-50 (in Russ.).

2 Vinogradova M. A., Fominykh E. G. Gavrilova M.I. *Ehkstraktsionnoe izvlechenie reniya iz promyvnoj kisloty, poluchaemoj na baze metallurgicheskikh gazov medeplavil'nogo proizvodstva* (Extraction recovery of rhenium from wash sulfuric acid obtained on base of copper-smelting production metallurgical gases). V kn. *Ehkstraktsiya i sorbtsiya v metallurgii molibdena, vol'frama i reniya* (Extraction and sorption in metallurgy of molybdenum, tungsten and rhenium). Moscow: Nauka, **1971**. 71-77. (in Russ.).

3 Palant A. A., Troshkina I. D., Chekmarev A. M. *Metallurgiya reniya* (Metallurgy of rhenium). Moscow: Nauka, **2007**. 298 (in Russ.).

4 Pat. 1096 RK. Abisheva Z.S., Urumov T.M.,

Zharkenov M.I., Abdrakhmanov T.M., Ajsautov M.A., Malykhin V.F., Zagorodnyaya A.N., Bukurov T. N., Bejsembaev B.B. *Sposob pererabotki osmijsoederzhashchikh rastvorov* (Method of osmium contained solutions processing). Published. **14.03.1997**. (in Russ.).

5 Abisheva Z.S. *Fiziko-khimicheskie osnovy i razrabotka tekhnologicheskikh skhem izvlecheniya galliya i osmiya iz netraditsionnykh istochnikov syr'ya* (Physicochemical foundations and development of technological schemes of gallium and osmium recovery from non-traditional raw materials). diss....Dr .tech. Sci.: 05.16.03. Almaty: IMiO NC KPMS RK (Institute metallurgy and ore beneficiation of National center of complex processing of mineral raw material). **1995**. 430 (in Russ.).

6 Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sadykanova S.E., Bobrova V.V., Sharipova A.S. *The characterization and origins of interphase substances (cruds) in the rhenium solvent extraction circuit of a copper smelter*. *Hydrometallurgy*. **2010**. 104, 2. 308-312 (in Eng.).

7 Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sadykanova S.Eh. *Povedenie osmij-,renijsoderzhashchikh vzvesej na operatsii re-ehkstraktsii ehkstraktsionnoj tekhnologii izvlecheniya reniya* (Behavior of osmium-, rhenium contained suspensions in re-extraction operation of rhenium extraction technology). *XVIII Chernyaevskaya konf. po khimii, analitike i tekhnologii platinovykh metallov Mater. Mezhdunar. konf. (XVIII Chernyaev. conference on chemistry, analytics and technology of platinum metals)*. *Proceedings of Internat. Conf. Moscow*, **2006**. 2. 122-123 (in Russ.).

8 Sadykanova S.Eh. *Vyyavlenie prichin formirovaniya mezhfaznykh obrazovaniy v ehkstraktsionnoj tekhnologii izvlecheniya reniya iz promyvnoj sernoj kisloty mednogo proizvodstva i metody ikh pererabotki* (Reveal of reasons of interphase formations obtaining at technology of rhenium extraction from wash sulphuric acid of copper production and methods of their processing): diss. ...Dr. tech. science 05.16.02. Almaty: AO CNZMO (JSC Center of Earth Science, Metallurgy and Ore Benefication), **2010**. 148 (in Russ.).

9 Zagorodnyaya A.N. *Fiziko-khimicheskie osnovy i razrabotka sorbtsionnoj i ehkstraktsionnoj tekhnologii izvlecheniya reniya iz slozhnykh po sostavu rastvorov of pererabotki svintsovogo i uranovogo syr'ya* (Physicochemical foundations and development of sorption and extraction technology for rhenium recovery from complex solutions of lead and uranium raw materials processing) diss. Dr. tech. science. 05.16.03. Almaty: IMiO NAN RK (Institute Metallurgy and Ore beneficiation of National Academy of Science of Republic of Kazakhstan). **1994**. 376 (in Russ.).

10 Diffrac plus basic Evaluation package, release 2007 (in Eng.).

11 Powder diffraction file-2, release 2009. International centre for diffraction date. (in Eng.).

12 Nakamoto K. *Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenij* (Infrared spectra of inorganic and coordinating compounds). Moscow: Mir, **1966**. 412 (in Russ.).

13 Farmer C. *The Infrared Spectra of minerals*. London, Mineralogical Society. **1974**. 539 (in Eng.).

14 Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. *Primenenie UF-, IK- i YaMR- spektroskopii v organicheskoy khimii* (Application of UV, IR, NMR spectroscopy in organic chemistry). Moscow: Vysshaya shkola (Higher school). **1971.** 264 (in Russ.).

15 Zagorodnyaya A.N., Ponomareva E.I., Abisheva Z.S., Tulekbaeva A.K. *Primenenie solej perekhodnykh*

metallov II gruppy v tekhnologii polucheniya perrenata ammoniya (Application of transition metals salts of II group in technology of perrenate ammonium obtaining). *Tsvetnaya metallurgiya. = Non-ferrous metallurgy.* **1998.** 11-12. 21-25 (in Russ.).

16 *Spravochnik khimika* (Chemist guide). Moscow.: Khimiya **1964,** 2,1168 (in Russ.).

ТҮЙІНДІМЕ

Мақалада, қаттыфазалы реэкстракция операциясындағы өзекті ерітінділерден бөлінген, ренийқұрамды шөгінділердегі осмийдің элементті және заттық құрамының зерттеу нәтижелері келтірілген. Бұл шөгінді, осмий-187 изотопты концентрациясын алудағы бастапқы шикізат болып табылады. Бірақ-та, осмийге сұраныс болмағандықтан изотоп өндірісі тоқтатылды. Әлбетте, өзекті ерітінділерден оны шөгілдіру жалғасын табуда. Осмий мен бірге ренийде шөгіледі. Нәтижесінде, көсіпорындарда осындай шөгінділердің саны анағұрлым жиналып қалды, онда рений мен осмийдің үлесі айтарлықтай жоғары. Сондай-ақ, әлемдік нарықта ренийге сұраныс бар, сол себепті оны бөліп алу қажет. Сол үшін ренийді таңдамалы бөліп алудың технологиясы қажет. қос металдар қосылыстарының химиялық қасиеттерін ескере отырып, қатты өнімдерден оларды бөліп алудағы әдебиеттерге көз шалсақ, тек кальций тотығымен біріктіру әдісіне тоқталдық. Бірақ ол үшін шөгіндінің элементті және заттық құрамының сипаттамасы қажет. Осы мақсатта, жартылай спектрлі атомды-эмиссионды, рентгендіфлуоресцентті, рентгендіфазалық, инфрақызыл спектрлік әдістермен өндірістік шөгінділердің сынамасының элементті және заттық құрамы анықталды. Барлық жинақталған физикалық әдістердің таңдау нәтижелерімен, шөгіндінің күрделі компонентті жүйеден тұратындығы анықталды. Онда: бос күкірт қышқылы бар, ол орта өрі қышқылды ортада аммоний және мырыш тұздарымен, кешенді рений тұздарымен суда жақсы ериді, демек, негізгі қосылыстары, α -түрлендірілген күкірт элементі және қатты гумин тұздары, жорамалды түрде гумин қышқылдары болып табылады. Шөгіндіде, суда еритін күкіртті қышқыл қосылыстары мен мырыш тұздарының болуы, шөгіндіні сумен репульациялап шөгіндіні сапалаудың негізі болып табылады. Қ.З:С (1:1, 1:2, 1:5, 1:10), уақыт (30 және 60 минут), температура (30, 40, 60°C), шөгінті түйіршіктерінің өлшемі анықталды. Репульацияның оңтайлы жағдайы: Қ.З:1:5, уақыт – 1 сағ., температура – 20-40°C анықталды. Сонымен қатар, үгілгіш шөгінді алынды, бастапқы өлшемге қарағанда, оның шығымы 2,3 есеге қысқарды, өрі ондағы металдың үлесі жоғарылайды. Ерітіндіден ренийді 5%-ға және осмийді 2,5%-ға дейін бөліп алынды. Шөгінді әртүрлі өлшемді түйіршіктермен көрсетілді, сондай-ақ, таңдауда сүзгіш материалдары ескере кеткен жөн.

Түйінді сөздер: осмий, ренийқұрамды шөгінді, репульация, аммоний перренаты, тазаланбаған шөгінді, рений.

SUMMARY

Paper presents results on research of osmium, rhenium-containing precipitate isolated from mother liquor of rhenium solid-phase re-extraction operation. For isolation of rhenium, demanded in the world market, the technology for its selective extraction is necessary. In view of chemical properties of compounds of both metals the method of sintering with calcium oxide is most acceptable. Methods of atomic emission semiquantitative spectroscopy, X-ray fluorescent, roentgen phase analyses and IR-spectroscopy are used for studying of element and material composition of industrial precipitate sample. The cumulative analysis of results of all physical methods of research shown, that the precipitate represents by complex multicomponent system, containing: free sulfuric acid, its neutral and acid salts of ammonium and zinc well soluble in water, rhenium complex salts. The basic compounds are element sulfur of α -modification and solid humic substances, presumably humic acid. Presence in a precipitate of water-soluble compounds of sulfuric acid and its zinc salts allows conditioning precipitate by water repulp washing. Influence of S:L (1:1, 1:2, 1:5, 1:10), time (30 and 60 minutes), temperature (30, 40, 60°C) is studied and optimum repulping conditions are found: S:L=1:5, time – 1 h, temperature – 20-40°C; the size of precipitate particles is determined. Under these conditions the precipitate is friable, its yield decreases 2,3 times to initial weight, and, consequently, metals content raises. Into the solution 5% rhenium and 2,5% of osmium are extracted. By results of histograms data precipitate contains particles of the various sizes: 9,5% with 68,6-68,84 nanometers, 6,2% with 245,3-249,9 nanometers, other quantity, measured in a micron. The found size of precipitate particles is necessary for considering at choice of filtering material.

Key words: osmium, rhenium-containing precipitate, repulping, ammonium perrenate, precipitate size, rhenium.

Поступила 05.03.2015

