

Резюме

Приведены результаты исследований по сорбции золота из многокомпонентных серноокислых растворов в присутствии окислителей (NaOCl и FeCl_3) и окислителей и биодобавок. Исследования проводились с применением анионитов АМ-2Б, Purolite A-100/2412, CYBBERUSX 220 и активированного угля марки Норит. Установлено, что при объемном соотношении анионита к раствору – $V_A:V_p$ равном 1:200, анионит сорбирует свыше 85 % золота. Показано, что степень извлечения золота среднеосновным анионитом АМ-2Б снижается более чем в 1,5 раза с изменением объемного соотношения фаз $V_A:V_p$ от 1:200 до 1:500. Найдено, что исследуемые аниониты по сорбционным свойствам в отношении комплексных анионов золота располагаются в ряду: АМ-2Б > Purolite A-100/2412 > CYBBERUSX 220. При этом степень сорбции золота углем марки Норит составляет 90 и 88 % из растворов в присутствии окислителей и окислителей с биодобавками соответственно.

Ключевые слова: руда, благородные металлы, серноокислые растворы, окислители, органические добавки, ионообменные смолы, активированный уголь.

Summary

Researches on gold sorption from multicomponent sulfurous solutions at presence of oxidizers (NaOCl and FeCl_3) and oxidizers with bioadditives are resulted. Researches were carried out with application anionites AM-2B, Purolite A-100/2412, CYBBERUSX 220 and the active carbon of mark Norit. It is established, that at volumetric ratio of anionite to solution – $V_A:V_s$ equal to 1:200, anionites sorb over 85 % of gold. It is shown, that the degree of gold extraction by medium basic anionite AM-2B decreases more than 1,5 times with change of volumetric ratio $V_A:V_s$ from 1:200 up to 1:500. It is found, that investigated anionites by sorption properties in relation to complex gold anionites are arranged in row: AM-2B > Purolite A-100/2412 > CYBBERUSX 220. Thus the degree of gold sorption by active carbon of mark Norit is 90 and 88 % from solutions at presence of oxidizers and oxidizers with bioadditives accordingly.

Keywords: gold-bearing ore, noble metals, sulfurous solutions, oxidizers, organic additives, ion-exchange resin, active carbon.

Поступила 28.03.2014.

УДК 669.3.054.8+669.849

**Комплексное использование
минерального сырья. № 2. 2014.**

А.Н. ЗАГОРОДНЯЯ, З.С. АБИШЕВА, А.С. ШАРИПОВА С.Э. САДЫКАНОВА*

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

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРРЕНАТА АММОНИЯ ИЗ КИСЛЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПРОМЫВКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ГАЗОВ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНОЙ ШИХТЫ

В статье представлены результаты исследований по изучению качественного, количественного и вещественного составов чернового перрената аммония, полученного из сточных вод от промывки металлургических газов, образующихся при переработке медной шихты по схеме плавка Ванюкова – конвертирование. Установлено, что в черновой соли содержится примерно 95 % перрената аммония и 5 % сульфата аммония. В ней содержится, % (масс.): 67,65 Re, 0,05 S, 0,03 K, 0,002 Na, 0,004 Al, 0,0003 Mn, 0,0013 Mg, 0,003 Si, 0,0001 Mo, 0,0003 Ni, 0,0012 Fe, 0,001 P, 0,0001 Cu, 0,0005 Ca. Методом перекристаллизации из черновой соли получены перренат аммония марки AP-1 (простая перекристаллизация) и марки AP-0 (дробная перекристаллизация). Причем в обеих солях большинство регламентированных ГОСТом 31411-2009 элементов-примесей значительно меньше.

Ключевые слова: аммиачный ренийсодержащий элюат, выпаривание, кристаллизация, перренат аммония, перекристаллизация.

Введение. Основным сырьем для производства перрената аммония, как правило, являются техногенные растворы металлургических заводов: промывная серная кислота медного производства [1-3], растворы от вскрытия пылей электрофильтров от обжига [1, 4, 5] и вскрытия азотной кислотой [1, 6] молибденовых концентратов. Некоторое количество перрената аммония получали и из растворов от вскрытия пылей электрофильтров свинцового производства [7] и из растворов подземного выщелачивания урановых руд [8, 9].

В промышленности извлечение рения из растворов и его концентрирование осуществляют сочетанием процессов экстракция - реэкстракция [1, 2, 4-6], сорбция-десорбция [1, 3, 9] или сорбция - десорбция – экстракция - реэкстракция [8, 9] с получением в основном аммиачных растворов перрената аммония, в некоторых случаях - и его соли в виде пульпы [2, 7, 8]. Из растворов соль перрената аммония выделяют выпариванием растворов ренийсодержащих солей примерно в пять-шесть раз с последующим их охлаждением до 5 – 20 °С. В случае пульпы – растворением в воде при определенных соотношениях Т:Ж и охлаждением раствора. Эти соли условно на практике называют черновой перренат аммония (ЧПА), в котором наряду с рением содержатся элементы-примеси, такие как К, Na, Мо, Cu, Са, Mg, Ni, Со, Cl, S, Fe и другие. Элементный и коли-

чественный составы примесей зависят от раствора, из которого извлекают рений.

Из ЧПА получают товарную соль, которая довольно жестко регламентируется по количеству элементов-примесей и их содержанию. Причем эти параметры в странах производителей перрената аммония различаются. Например, в Польше перренат аммония регламентируется по 9-ти элементам [1], в России и Казахстане по 13-ти [10]. В зависимости от содержания рения и элементов-примесей товарная соль в России и Казахстане маркируется как AP-00, AP-0, AP-1; в Польше – спектральной чистоты (сп. ч), чистая для анализа (ч.д.а) и чистая (ч.) (таблица 1).

Для очистки растворов перрената аммония от элементов-примесей, в частности катионов калия, предложены перекристаллизация, сорбция, экстракция, электродиализ [1, 11]. Нужно отметить, что калий – наиболее трудноудаляемый элемент. На практике в основном используется метод перекристаллизации.

С 2006 г. на Балхашском медном заводе (БМЗ) перерабатывают ренийсодержащие концентраты, в том числе жезказганский. С ним поступает от 2-х до 3-х тонн рения в год, который до настоящего времени выбрасывается на очистные сооружения с растворами от промывки металлургических газов процессов плавки шихты в печи Ванюкова и конветрирования штейна.

Таблица 1 – Качественный и количественный составы товарной соли перрената аммония и его марки некоторых стран - продуцентов рения (содержание Re, (масс.) %)

Содержание, % (масс.) · 10 ⁻⁴	Марка товарной соли перрената аммония					
	Россия, Казахстан			Польша		
	AP-00	AP-0	AP-1	сп. ч	ч. д.а.	ч.
Re	69,3	69,1	69,0			
Al	5,0	5,0	20,0			
Fe	5,0	5,0	10,0	0,5	10	50
K	10,0	50,0	100,0	2,0	12	50
Ca	10,0	10,0	30,0	2,0	12	50
Si	10,0	10,0	20,0			
Mg	2,0	2,0	20,0	1,5	10	60
Mn	1,0	1,0	20,0			
Cu	0,5	1,0	10,0	1,0	12	60
Mo	5,0	5,0	100,0	1,0	12	60
Na	5,0	10,0	2,0	2,0	12	55
Ni	2,0	5,0	20,0	0,5	10	50
S	0,0	20,0	50,0			
P	0,0	10,0	10,0			
Pb				1,0	12	10
Влага	0,0	0,0	0,0			

Эти растворы по существующей на заводе технологии получения из металлургических газов серной кислоты не подвергают отстаиванию и циркуляции. Поэтому концентрация рения в них по сравнению с растворами, подвергающимися циркуляции, невелика (примерно в 10 – 15 раз меньше) и составляет в среднем 8 – 10 мг/дм³, а объемы сбрасываемых растворов наоборот велики (~ 30 м³ в час).

Отличительной особенностью этих растворов является наличие в них наряду со свинцоводержащим шламом и элементарного селена красной модификации, который при циркуляции промывных растворов и их отстаивании аккумулируется в шламе.

В АО «Центр наук о Земле металлургии и обогащения» разработана сорбционная технология извлечения рения из таких растворов [12]. Определены технологические параметры сорбции рения из растворов, промывки насыщенного анионита, десорбции рения из анионита и промывки анионита после извлечения из него рения. Найдены способы предварительного выведения из раствора селена и свинцового шлама в твердый продукт с содержанием 32,3 % (масс.) Se, 25 % (масс.) Pb.

Целью настоящей работы является установление качественного и количественного составов чернового перрената аммония, полученного из сточных вод, и возможности получения из него товарной соли перрената аммония.

Аналогичные работы проведены и в ГИНЦВЕТМЕТе, предложена также сорбционная технология [13]. Обе разработанные технологии различаются между собой количеством операций концентрирования рения и получением товарной соли перрената аммония. Но в работе [13] не приведены ни способ получения чернового перрената аммония, ни его состав, ни способ получения из него товарной соли. Приводится только количественное содержание элементов, предусмотренных ГОСТом (причем устаревшим).

Экспериментальная часть.

Методика эксперимента. Черновой перренат аммония (ЧПА) получали из аммиачных элюатов. Для этого анионит А170 насыщали рением в статических условиях из производственных растворов, искусственно повысив в них концентрацию рения, с учетом получения в анионите его содержания

15 кг/м³, соответствующего насыщению анионита в динамических условиях.

Затем анионит переносили в стеклянную колонку с рубашкой, где его отмывали от исходного раствора дистиллированной водой. Воду на колонку подавали сверху вниз со скоростью 2 уд. об./ч до отрицательной реакции на рений в промывной воде (промводе). После чего воду из колонки сливали до уровня 2 мм над анионитом. Анионит в колонке нагревали до 30 °С, подавая в рубашку воду из термостата.

Далее на колонку подавали водный раствор аммиака с концентрацией 2 моль/дм³ со скоростью 1 уд. об./ч. Каждый объем элюата анализировали на рений. Подачу аммиака прекращали при содержании в элюате рения 0,1 г/дм³. Все элюаты объединяли, анализировали на рений и выпаривали примерно в 5 раз. Горячий раствор фильтровали под вакуумом через предварительно нагретую воронку Бюхнера. Раствор охлаждали до заданной температуры для кристаллизации перрената аммония. Пульпу фильтровали также под вакуумом. Осадок на фильтре промывали от маточного раствора небольшим количеством охлажденной дистиллированной воды. Осадок анализировали согласно ГОСТу 31411-2009 [10], вещественный состав определяли РФА. Из ЧПА товарную соль получали двумя способами: простой и дробной перекристаллизацией.

Опыты по перекристаллизации проводили в термостатированной стеклянной ячейке емкостью 1 дм³. Температуру поддерживали с помощью термостата. В ячейку заливали заданный объем воды. По мере достижения 95 – 98 °С в неё при перемешивании, которое осуществляли механической мешалкой, загружали небольшими порциями навеску ЧПА. Горячий раствор отфильтровали под вакуумом через предварительно нагретую воронку Бюхнера. Отфильтрованный раствор охлаждали до 20 °С также при перемешивании. При этом выпадала чистая соль перрената аммония, которую отфильтровывали также под вакуумом через воронку Бюхнера (простая перекристаллизация).

Эксперименты по дробной перекристаллизации проводили по аналогии с простой перекристаллизацией. Различие заключалось в том, что выпадавшая соль поступала на повторное растворение, к которой добавляли 25 % ЧПА от первоначального веса, а раствор - на

выпаривание. Проводили пять операций растворения черновой соли. Растворы от пяти операций растворения черновой соли объединяли, выпаривали до определенной концентрации рения с последующей кристаллизацией из него чистой соли. После пяти операций остается соль перрената аммония, обогащенная калием.

Выпавшие соли перрената аммония независимо от способа их получения промывали на фильтре охлажденной дистиллированной водой, спиртом, высушивали при 105 °С до постоянного веса. Растворы и соли анализировали на рений, соли - и на другие элементы, регламентируемые ГОСТом 31411-2009.

Реагенты. В исследованиях использовали: производственный раствор от промывки металлургических газов БМЗ, анионит А170, аммиак ГОСТ 3760-79, этиловый спирт, дистиллированную воду.

Методы анализа. Рений определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (Optima 2000 DV, США, Perkin Elmer), другие элементы, регламентируемые ГОСТом 31411-2009, - атомно-эмиссионным спектральным методом (спектрофотометр ДФС 13), рентгенофлуоресцентным (рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрофотометр Axios «Pananalytical»).

Вещественный состав устанавливали рентгенофазовым методом (РФА). Рентгенограммы снимали на дифрактометре D8 Advanc (BRUKER), излучение α -Cu. Идентификацию соединений проводили по работе [14].

Результаты работы и их обсуждение.

Получение чернового перрената аммония. В производственные сточные воды, очищенные от селена красной модификации и твердых взвесей по одному из предложенных нами способов, добавили раствор перрената аммония для получения концентрации рения в исходном растворе 0,97 г/дм³. Равновесие в системе раствор-ионит наступило через 10 суток. Содержание рения в промытом анионите

– 16,3 кг/м³. Два уд. об. элюатов, содержащие 4,64 и 10,88 г/дм³, как это предусмотрено в разработанной нами технологии [12], объединили и выпарили в пять раз. Среднее содержание в элюатах, направленных на выпаривание, рения 7,8 г/дм³, сульфатов 20 г/дм³. Из выпаренных и охлажденных растворов выпал осадок ЧПА. Промытый от маточного раствора осадок слегка желтоватого цвета. По данным РФА в нем содержится две соли: ~ 95 % NH₄ReO₄ (d=3,50 10⁻¹⁰ м, I=100; d=5,36 10⁻¹⁰ м, I=70; d=2,58 10⁻¹⁰ м, I=20), ~ 5 % (NH₄)₂SO₄ (d=4,33 10⁻¹⁰ м, I=100; d=4,39 10⁻¹⁰ м, I=70; d=3,06 10⁻¹⁰ м, I=60). Химический состав, % (масс.): 67,65 Re, 0,05 S, 0,03 K, 0,002 Na, 0,004 Al, 0,0003 Mn, 0,0013 Mg, 0,003 Si, 0,0001 Mo, 0,0003 Ni, 0,0012 Fe, 0,001 P, 0,0001 Cu, 0,0005 Ca.

Перекристаллизация. Растворы от растворения ЧПА в горячей воде окрашены в светло-желтый цвет. Окраска растворов от простой перекристаллизации не изменялась, после выпаривания растворов от дробной перекристаллизации становилась желтой. Соли перрената аммония, выделенные из растворов (№ 1 простая перекристаллизация), (№ 2 дробная перекристаллизация), - белые, мелкокристаллические. Химический состав солей приведен в таблице 2.

Соль перрената аммония, полученная методом простой перекристаллизации (проба № 1), по содержанию калия, фосфора, молибдена, соответствует марке AP-0; натрия, серы, молибдена и меди – AP-00; кремния, кальция – марке AP-1. Содержание же рения несколько выше, чем в соли марки AP-0, но ниже других марок.

Дробная перекристаллизация (проба № 2) позволяет получить более чистый перренат аммония, который по элементам-примесям соответствует марке AP-00. Но по содержанию рения (69,2 % (масс.)) занимает промежуточное положение: оно выше, чем в AP-0 (69,1 % (масс.)) и ниже, чем в AP-00 (69,3 % (масс.)).

Таблица 2 – Содержание элементов в солях чистого перрената аммония, полученных из черновой соли перекристаллизацией

№ соли	Содержание													
	% (масс.)	% (масс.) · 10 ⁻⁴												
		Re	K	Na	S	P	Si	Mg	Mn	Al	Fe	Ca	Mo	Ni
1	69,04	20	нет	5	10	20	12	2	10	10	30,0	5	2	0,5
2	69,20	18	5	20	10	10	10	1	5	3,4	8	4	2	1,0

Таблица 3 – Содержание рения в продуктах перекристаллизации черного перрената аммония и извлечение в них рения

Наименование продукта	Вид перекристаллизации			
	простая		дробная	
	содержание	извлечение, %	содержание	извлечение, %
NH_4ReO_4 , (% (масс),	69,04	80,94	69,30	49,38
Маточный раствор, г/дм ³	35,00	16,20	52,00	9,67
Промвода, г/дм ³	52,30	2,75	50,00	3,10
Спиртовый промраствор, г/дм ³	3,93	0,10	4,50	0,10
Осадок от перекристаллизации	осадка нет		67,46	37,50

По данным рентгенофазового анализа полученные соли перрената аммония независимо от способа перекристаллизации ЧПА, содержат в основном NH_4ReO_4 ($d=3,50 \cdot 10^{-10}$ м, $I=100$; $d=5,36 \cdot 10^{-10}$ м, $I=70$; $d=2,58 \cdot 10^{-10}$ м, $I=20$) и весьма малое количество KReO_4 ($d=3,40 \cdot 10^{-10}$ м, $I=100$; $d=5,19 \cdot 10^{-10}$ м, $I=60$; $d=2,84 \cdot 10^{-10}$ м, $I=20$).

По содержанию рения в продуктах с учетом их веса и объемов было рассчитано извлечение рения (таблица 3).

Извлечением рения в марочную продукцию, полученную простой перекристаллизацией ЧПА, составило 80,94 %, дробной – 49,38 %. Необходимо отметить, что прямое извлечение рения в марочную соль будет зависеть от его содержания и влажности ЧПА.

Поэтому при сохранении порядка численных показателей извлечение рения может колебаться либо в сторону уменьшения, либо увеличения. Содержание рения в маточных растворах более-менее стабильно, так как определяется в основном растворимостью перрената аммония. А в промывных растворах оно может колебаться, так как будет зависеть, насколько хорошо осадок отфильтрован от маточного раствора и от объема промывных растворов.

Осадок от дробной перекристаллизации, как установлено РФА, представлен двумя солями рения: NH_4ReO_4 ($d=3,50 \cdot 10^{-10}$ м, $I=100$; $d=5,36 \cdot 10^{-10}$ м, $I=70$; $d=2,58 \cdot 10^{-10}$ м, $I=20$, основная фаза) и KReO_4 ($d=3,40 \cdot 10^{-10}$ м, $I=100$; $d=5,19 \cdot 10^{-10}$ м, $I=60$; $d=2,84 \cdot 10^{-10}$ м, $I=20$). В нем содержится 67,46 % (вес.) рения, 0,1037 % (вес.) калия.

Очевидно, что метод дробной перекристаллизации с экономической точки зрения уступает простой перекристаллизации (количество операций, фильтрации, трудо-, энергозатраты, расход материалов). Какой из спо-

собов получения марочной соли можно реализовать в промышленности будет зависеть от цены, от продолжительности контракта с заказчиком на поставку соли и его требований к качеству продукции.

Выводы. Из сточных вод от промывки металлургических газов БМЗ получена соль черного перрената аммония, определен качественный, количественный и вещественный составы. Она представлена двумя солями аммония: NH_4ReO_4 (~95 %), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (~5%). Химический состав, % (масс.): 67,65 Re, 0,05 S, 0,03 K, 0,002 Na, 0,004 Al, 0,0003 Mn, 0,0013 Mg, 0,003 Si, 0,0001 Mo, 0,0003 Ni, 0,0012 Fe, 0,001 P, 0,0001 Cu, 0,0005 Ca.

Показано, что методом простой перекристаллизации черновой соли можно гарантировано получать соль перрената марки AP-1, дробной - AP-0. Причем в обеих солях большинство регламентированных ГОСТом 31411-2009 элементов-примесей значительно меньше.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Палант А. А., Трошкина И. Д., Чекмарев А. М. Металлургия рения. - М.: Наука, 2007. – 298 с.
- 2 Виноградова М. А., Фоминых Е. Г. Усовершенствование экстракционной схемы получения рения из промышленной кислоты, полученной из газов медеплавильного производства. В кн.: Рений. Химия, технология, анализ. – М.: Наука, 1976. - С. 77 - 79.
- 3 Chmlelarz A, Benke G, Ileszczyska-Sejda K, Anyszkiewicz K. Development of the technology for recovery of rhenium in Polish copper smelters // Copper 2010: Proceedings of Conference, Hamburg, Germany, 2010.- V. 5. - P. 1803-1814.
- 4 Grabowski L. Rhenium // By-product metals in non-ferrous metals industry, section "Rhenium metallurgy and applications": Abstracts of 3-d Intern. Conf., Wroctaw, Poland, 15-17.05.2013 - P 16.
- 5 Палант А. А., Степанов А. В., Резниченко В. А. Распределение рения по продуктам в процес-

се его извлечения при переработке молибденитового концентрата // Цветные металлы. – 1992. – № 11. – С. 45-50.

6 Кунаев А. М., Нерезов В. М., Дадабаев А. Ю. Новые процессы в гидрометаллургии молибдена, вольфрама и рения. – Алма-Ата: Наука, 1985. – 151 с.

7 Abisheva Z. S., Zagorodnyaya A. N., Bekturganov N. S. Review of technologies for rhenium recovery from mineral raw materials in Kazakhstan // Hydrometallurgy. – 2011. – V. 109. – № 1-2. – P. 1-8.

8 Иванова И. А. Попутное извлечение рения при подземном выщелачивании урана // Горный журнал. 2003. – № 8. – С. 70–71.

9 Загородняя А. Н., Абишева З. С., Пономарева Е. И., Боброва В. В. Комбинированная сорбционно-экстракционно-электродиализная технология получения перрената аммония из урансодержащих растворов // Цветные металлы. – 2010. – № 8. – С. 59-62.

10 ГОСТ 31411-2009. Межгосударственный стандарт. Перренат аммония. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2010. – 41 с.

11 Пирматов Э. А., Чамантаев К. К., Пирматов А. Э., Дуленин А. П. О возможности очистки перрената аммония от примесей ионным обменом // Проблемы и перспективы развития Прибалхашья: Матер. Респ. научно-практ. конф., Балхаш, 2007. – С. 95-98.

12 Абишева З. С., Загородняя А. Н., Бектурганов Н. С., Оспанов Е. А., Оспанов Н. А. Исследование сорбции рения из производственных растворов промывной серной кислоты Балхашского медеплавильного завода на анионите А170 // Цветные металлы. – 2012. – № 7. – С. 57-61.

13 Захарьян С. В. Исследование сорбционных методов извлечения рения из промывной серной кислоты и разработка технологии получения высокочистого перрената аммония: Автореф. ... канд. техн. наук: 05.16.02. – М.: ГИНЦВЕТМЕТ, 2012. – 22 с.

14 Powder diffraction File Inorganic phases. Search Manual. Hanawalt Method. International center for diffraction data. USA, 1989. – 835 pp.

REFERENCES

1 Palant A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M. *Metallurgiya reniya*. M.: Nauka, 2007, 298 (in Russ.).

2 Vinogradova M.A., Fominykh E.G. *Usovershenstvovanie ehkstraktsionnoy skhemy polucheniya reniya iz promyshlennoy kisloty, poluchennoy iz gazov medeplavil'nogo proizvodstva. V kn.: Reniy. Khimiya, tehnologiya, analiz*. M.: Nauka, 1976, 77 - 79. (in Russ.).

3 Chmlelarz A., Benke G., Ileszczyska-Sejda K., Anyszkiewicz K. *Development of the technology for recovery of rhenium in Polish copper smelters. Copper 2010: Proceedings of Conference*, Hamburg, Germany, 2010, 5, 1803-1814. (in Eng.).

4 Grabowski L. *Rhenium. By-product metals in non-ferrous metals industry, Abstracts of 3-d Intern. conf.*, Wroclaw, Poland, 15-17.05.2013, 16. (in Eng.).

5 Palant A. A., Stepanov A. V., Reznichenko V. A. *Tsvetnye metally*. 1992, 11, 45-50. (in Russ.).

6 Kunaev A. M., Nerezov V. M., Dadabayev A. Yu. *Novye processy v gidrometallurgii molibdena, vol'frama i reniya*. Alma-Ata: Nauka, 1985, 151. (in Russ.).

7 Abisheva Z. S., Zagorodnyaya A. N., Bekturganov N. S. *Hydrometallurgy*. 2011, 109, 1-2, 1-8. (in Engl.).

8 Ivanova I. A. *Gornyy zhurnal*. 2003, 8, 70–71. (in Russ.).

9 Zagorodnyaya A. N., Abisheva Z. S., Ponomareva E. I., Bobrova V. V. *Tsvetnye metally*. 2010, 8, 59-62. (in Russ.).

10 GOST 31411-2009. *Mezhgosudarstvennyy standart. Perrenat ammoniya. Tekhnicheskie usloviya*. M.: Standartinform, 2010, 41. (in Russ.).

11 Pirmatov E.A., Chamantaev K.K., Pirmatov A.Eh., Dulenin A.P. *Problemy i perspektivy razvitiya Pribalhash'ya: Mater. Rесп. nauchno-prakt. konf. Balhash, 2007*, 95-98. (in Russ.).

12 Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N., Bekturganov N.S., Ospanov E.A., Ospanov N.A. *Tsvetnye metally*. 2012, 7, 57-61. (in Russ.).

13 Zahar'yan S.V. *Issledovanie sorbtionnykh metodov izvlecheniya reniya iz promyvnoy sernoy kisloty i razrabotka tehnologii polucheniya vysokochistogo perrenata ammoniya: Avtoref. ...kand. tekhn. nauk: 05.16.02*. M. GINCVETMET, 2012, 22. (in Russ.).

14 *Powder Diffraction File Inorganic phases. Search Manual. Hanawalt Method*. International center for diffraction data. USA, 1989. 835 p. (in Eng.).

Түйіндеме

Мақалада Ванюков конверттену балқыту сұлбасы бойынша, мыс шихтасын өндеуде пайда болған, металлургиялық газдардың шайындысындағы қалдық судан алынған, тазаланбаған аммоний перренатының сапалы, сандық және заттық құрамын зерттегендегі нәтижелер келтірілді. Демек, тазаланбаған тұзда аммоний перренаты шамамен 95%, аммоний сульфаты 5% құрайды. Әрі онда, %(масс): 67,65 Re, 0,05 S, 0,03 K, 0,002 Na, 0,004 Al, 0,0003 Mn, 0,0013 Mg, 0,003 Si, 0,0001 Mo, 0,0003 Ni, 0,0012 Fe, 0,001 P, 0,0001 Cu, 0,0005 Ca құрайды. Қайта кристаллдау әдісімен, тазаланбаған тұздан аммоний перренатының AP-1 (қарапайым кристаллдау) және AP-0 (бөлшектеп кристаллдау) маркалары алынды. Көбінесе, екі жағдайда да, регламенттелген ГОСТ- пен 31411-2009, қоспа элементтері анағұрлым төмен.

Түйінді сөздер: аммиакты ренийқұрамды элюат, булау, кристаллдау, аммоний перренаты, қайта кристаллдау.

Summary

The results of the research of qualitative, quantitative and material composition of the draft ammonium perrhenate, obtained from wastewater from washing metallurgical gases, which is formed from copper charge by scheme Vanyukov's melting – converting, are presented in the article. It is established that draft salt contains approximately 95 % of ammonium perrhenate and 5 % ammonium sulphate. It contains, % (mass.): 67,65 Re, 0,05 S, 0,03 K, 0,002 Na, 0,004 Al, 0,0003 Mn, 0,0013 Mg, 0,003 Si, 0,0001 Mo, 0,0003 Ni, 0,0012 Fe, 0,001 P, 0,0001 Cu, 0,0005 Ca. Ammonium perrhenate of mark AP-1 (elementary recrystallization) and mark AP-0 (fractional recrystallization) were obtained from draft salt by method of the recrystallization. In both salts content of majority elements-admixtures regulated by GOST 31411-2009 is much less.

Keywords: ammoniac rhenium eluate, evaporation, crystallization, ammonium perrhenate, recrystallization.

Поступила 17.04.2014.

УДК 661.8.891.23:549.766.21

Комплексное использование
минерального сырья. № 2. 2014.

Н.Г. ЛОХОВА¹, М.А. НАЙМАНБАЕВ^{1}, К.М. СМЕРНОВ^{2*}, Ж.А. БАЛТАБЕКОВА¹,
С.Т. АКЧУЛАКОВА¹, О.К. КРЫЛОВА²*

¹АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, *madali_2011@inbox.ru

²ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», Москва, Россия,
*smirnov@vniht.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ ФОСФОГИПСА

В статье приводятся результаты по получению чистого высокодисперсного гидроксида кальция в рамках разработанной технологии утилизации фосфогипса от переработки фосфорита. Процесс включает карбонизацию фосфогипса раствором карбоната натрия с получением сульфата натрия; обработку полученного технического карбоната кальция раствором азотной кислоты; осаждение из фосфатно-азотнокислого раствора фосфатного концентрата редкоземельных элементов, при этом кальций остается в растворе. Изучены условия очистки образующегося раствора нитрата кальция. Установлено, что эффективная очистка от примесей происходит при pH пульпы 4,0-4,5 и температуре 70-75 °С. Осаждение чистого гидроксида кальция проводили аммиаком при pH 9,5-10,0. Содержание основного вещества в продукте более 97,5 %. Насыпная плотность 200 кг/м³. Полученный гидроксид кальция пригоден для использования в производстве сухих строительных смесей для отделочных работ.

Ключевые слова: фосфогипс, нейтрализация, осаждение, гидроксид кальция, аммиак, раствор нитрата кальция.

Введение. Комплексная переработка фосфогипса – отвального продукта сернокислотного разложения апатитов и фосфоритов при производстве минеральных удобрений – является общеизвестной проблемой, не имеющей до сих пор технического решения. Однако, согласно литературным данным, исследования в этом направлении продолжаются.

Разработана технологическая схема получения сульфата аммония, оксида кальция и концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ) из фосфогипса от переработки апатита [1],

которая предусматривает несколько стадий: карбонизация фосфогипса раствором карбоната аммония при комнатной температуре с получением сульфата аммония; прокаливание полученного карбоната кальция с получением технического оксида кальция, загрязненного примесями, обработка технического оксида кальция раствором хлористого аммония; разделение нерастворимого концентрата редкоземельных элементов (содержание суммы РЗЭ 4-5%) и образовавшегося аммиачного раствора хлорида кальция; обработка раствора хло-