

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

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

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ АММИАЧНЫХ ТЕХНОГЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ РЕНИЯ

С привлечением различных видов инструментального и химического анализов установлен качественный, количественный и вещественный составы аммиачного технологического раствора экстракционной технологии извлечения рения РГП «Жезказганредмет» и осадков, выпадающих при его нейтрализации серной, соляной и азотной кислотами до $\text{pH}=1$. Установлено, что нейтрализация протекает с выпадением в осадок аммонийных солей рениевой, серной, соляной, азотной кислот, серы α -модификации и аморфной фазы, предположительно гуминовых кислот. Осмий практически полностью остается в растворе. Из нейтрализованных растворов, содержащих рений и осмий, рений селективно извлекают экстракцией раствором триалкиламина Hostarex A327 при соотношении органической и водной фаз в пользу экстрагента. Предложена экстракционная технология локальной переработки аммиачных техногенных растворов, которая проверена в опытно-промышленном масштабе и принята к внедрению. Извлечение рения из растворов, содержащих до $8 - 10 \text{ г/дм}^3$ рения, и $15 - 70 \text{ мг/дм}^3$ осмия, в органическую фазу составило $98,9 \%$, из экстракта – $99,3 \%$.

Ключевые слова: аммиачные техногенные растворы, минеральные кислоты, рений, нейтрализация, осадки, экстракция, технология

Введение. В Казахстане на РГП «Жезказганредмет» рений извлекают из растворов промывной серной кислоты (ПСК) медного производства по экстракционной технологии ГИН-ЦВЕТМЕТА [1, 2]. Позднее в неё были внесены некоторые коррективы, в частности, техногенные растворы (маточные растворы операции твердофазной реэкстракции, различные растворы от операций получения черного перрената аммония, далее аммиачные растворы или растворы) не стали возвращать в голову процесса, а вывели их на самостоятельную переработку по технологии АО «ЦНЗМО» [3]. Смешивание техногенных растворов с ПСК приводило к выпадению рения в осадок, что снижало извлечение его примерно на 10% из ПСК. Из аммиачных растворов, содержащих $5 - 10 \text{ г/дм}^3$ рения и $15 - 70 \text{ мг/дм}^3$ изотопа осмий-187, рений осаждают в виде комплексной соли $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ReO}_4)_2$, а из нее получают перренат аммония. Извлечение Re из растворов в виде комплексной соли составляет $93,0 \%$. Растворы после осаждения основного количества рения, содержащие $450 - 600 \text{ мг/дм}^3$ Re, $15 - 70 \text{ мг/дм}^3$ Os, направляют на осаждение изотопа Os-187 [4]. Совместно с осмием осаждается и более 90% рения, от поступившего с раствором или $1,73 \%$ от ПСК. Соосажденный рений извлекают при получении из осадка металлического изотопа осмий-187 [4]. Однако из-за отсутствия спроса на осмий его производство остановлено. Осадок складывают. Следовательно, значительное количество

рения попадает в категорию незавершенного производства. В связи с этим стал вопрос о повышении извлечения его из аммиачных растворов.

Но извлечение Re из щелочных растворов, как известно из литературы, экстракцией и сорбцией возможно только с использованием высокоосновных анионитов или экстрагента ТАБАХ, которые с точки зрения технологичности значительно уступают слабоосновным анионитам и триалкиламину (ТАА). Следовательно, растворы необходимо нейтрализовать. Однако смешивание маточных растворов твердофазной реэкстракции с промывной серной кислотой приводило к выпадению Re и Os в осадок [5].

Причем в работе [5] приводятся численные значения только по концентрации металлов в растворе, отсутствуют сведения по качественному и количественному составам аммиачных растворов до и после их нейтрализации и выпадающих осадков. В связи с этим необходимо изыскать условия нейтрализации аммиачных растворов, при которых оба металла оставались бы в растворе.

Предварительно был изучен качественный, количественный и вещественный составы производственного аммиачного раствора. Затем его нейтрализация легкодоступными минеральными кислотами - серной, соляной, азотной и ПСК. Из нейтрализованных аммиачных растворов рений извлекали экстракцией.

Методика проведения эксперимента.

Опыты по нейтрализации проводили в термостатированной ячейке, снабженной механической мешалкой, при комнатной температуре. Все реагенты в раствор добавляли по каплям из бюретки при перемешивании через специально установленную в крышке ячейки химическую воронку. Визуально фиксировали изменения цвета раствора и его прозрачность. При появлении изменений измеряли pH. По окончании эксперимента пульпу отфильтровывали под вакуумом. Растворы анализировали на рений. Осадки, выпавшие при различных условиях, без и после промывания дистиллированной водой до pH=6-7 высушивали при 105 °С до постоянного веса и анализировали на качественный, полуколичественный элементный и вещественный составы.

Опыты по экстракции рения из нейтрализованных растворов проводили в делительных воронках по общепринятой методике.

Реагенты. Серная кислота ГОСТ 4204-77; соляная кислота ГОСТ 3118-77; азотная кислота ГОСТ 4461-77; триалкиламин фирмы Hoechst Hostarex A327 (ТАА); осветительный керосин, ГОСТ 4753 – 68; 2-этилгексанол ГОСТ 26624-85.

Методы анализа. Содержание элементов в растворах определяли рентгенофлуоресцентным (РФ), химическим (ХИМ) методами анализа; в осадках - атомно-эмиссионным полуколичественным спектральным (АЭС), РФ и ХИМ, осмия спектрофотометрически по методикам РГП «Жезказганредмет».

Вещественный состав устанавливали рентгенофазовым (РФА), ИК-спектроскопическим (ИКС) методами. Рентгенограммы снимали на дифрактомере D8 Advanc (BRUKER), излучение α -Cu; ИК спектры - на ИК-Фурье спектрометре «Avatar 370 CsI». Идентификацию соединений и группировок проводили по [8–11]. Полуколичественный элементный состав определяли на приборах Спектрофотометр ДФС 13 и на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре Axios фирмы PANalytical. pH измеряли на приборе pH-150 МИ.

Результаты и их обсуждение. Состав производственного аммиачного раствора. Для проведения исследований была получена представительная проба производственного аммиачного раствора. Раствор окрашен в темно-коричневый цвет (цвет крепкого чая), прозрачный. Цвет раствора обусловлен наличием в нем гуминовых веществ (предположительно гуминовых и фульвокислот), которые в незначительных количествах содержатся в промывной

серной кислоте, и экстрагируются и рекстрагируются совместно с рением [10].

Раствор предварительно был проанализирован на качественный состав и ориентировочное содержание элементов методом РФ, истинная концентрация их определена химическим методом. Для установления вещественного состава и подтверждения качественного элементного состава определенный объем раствора был выпарен на водяной бане до влажных солей. Осадок высушен до постоянного веса при 105 °С, взвешен, исследован методами АЭС, РФА и ИКС. Выход сухого осадка из 1 дм³ раствора составил 200 г, цвет – светло-коричневый. Результаты всех анализов представлены в таблице 1.

По данным качественного РФ анализа в растворе содержится 14 элементов, по данным АЭС осадка - 15 элементов. Известно, что методом АЭС нельзя определить некоторые элементы, в частности, селен и все галогениды. Судя по численным относительным значениям РФ метода, в растворе основными элементами являются S и I (проценты). Причем этим видом анализа определяется общее содержание S независимо от её ионного состояния в растворе (элементарная, сульфидная, сульфатная). В растворе есть Cl, Br, Sb, Hg (десятые доли процента), K, Se, Os (сотые доли процента).

Обращаем внимание, что из-за отсутствия соответствующих стандартных образцов результаты данного вида анализа в этой публикации не являются достоверными. По ним ориентировались на элементный состав. Содержание элементов определяли химическим методом.

По его данным в растворе в основном содержится сульфатная S (115,10 г/дм³), NH₄OH (54,800 г/дм³), I (0,4880 г/дм³). Содержание Re составляет 8,500 г/дм³, других элементов - сотые и тысячные доли г/дм³. Сопоставление численных значений концентрации элементов в растворе, определенных химическим методом и рассчитанных по результатам АЭС осадка с учетом его выхода при выпаривании раствора, показало их практическое совпадение при концентрациях менее 1 г/дм³. Например, по данным химического анализа в растворе содержится, г/дм³: 8,5 Re, 0,005 Fe, 0,0018 Si, 0,002 Mg, 0,0019 Mn, 0,0017 Ni, ~ 0,003 Ca, ~ 0,003 Cu, ~ 0,001 Cd, 0,0055 Mo, 0,06 Hg, по расчетным данным осадка АЭС - > 0,3 Re, ≤ 0,001 Fe, ≤ 0,030 Si, ~ 0,001 Mg, < 0,001 Mn, ≥ 0,003 Al, < 0,001 Ni, 0,02 Ca, 0,006 Cu, 0,06 Cd, ≤ 0,003 Mo, > 0,03 Hg.

Следовательно, в случае раствора неизвестного состава метод АЭС можно использо-

Таблица 1 – Результаты анализов аммиачного раствора

| Компонент | Раствор | | Осадок | | |
|--|-------------|------------------------|----------------|--|---|
| | вид анализа | | Вид анализа | | |
| | РФ % (вес.) | ХИМ, г/дм ³ | АЭС, % (вес.)* | РФА | ИКС |
| Re | 9,578 | 8,500 | > 0,300 | (NH ₄) ₂ SO ₄ – основа, NH ₄ ReO ₄ – мало, (NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ 6H ₂ O – очень мало | ReO ₄ ,NH ₄ ⁺ , [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ , CH ₂ ,CH ₃ , C=O, C – O – H, O – H, RSO ₃ H, ТАА. |
| P | 0,013 | | | | |
| S | 9,348 | | | | |
| K | 0,026 | | | | |
| Cl | 0,479 | | | | |
| Fe | | 0,0018 | ≤ 0,001 | | |
| Si | 0,019 | 0,0058 | ≤ 0,030 | | |
| Mg | | 0,0020 | ~ 0,001 | | |
| Pb | | не обн. | не обн. | | |
| Mn | | 0,0019 | < 0,001 | | |
| Al | | 0,0060 | ≥ 0,003 | | |
| Ni | | 0,0017 | < 0,001 | | |
| Ca | 0,008 | 0,0050 | ~ 0,003 | | |
| Cu | | 0,0060 | ~ 0,003 | | |
| Zn | | 0,0600 | ~ 0,030 | | |
| Se | 0,070 | | | | |
| Cd | | 0,0016 | ~ 0,001 | | |
| Na | | 0,0060 | ≥ 0,003 | | |
| Mo | 0,030 | 0,0055 | ≤ 0,003 | | |
| Tl | | 0,0017 | > 0,001 | | |
| Hg | 0,963 | 0,0600 | > 0,030 | | |
| Os | 0,065 | 0,0306 | | | |
| I | 17,584 | 0,4880 | | | |
| Br | 0,403 | | | | |
| Sb | 0,390 | | | | |
| S сульфатная | | 115,10 | | | |
| NH ₄ OH | | 54,800 | | | |
| ТАА | | 0,0250 | | | |
| Примечание*: чувствительность определения, % (вес.): свинца и таллия – 0,001 | | | | | |

вать для определения его элементного состава и порядка их концентрации.

По данным РФА осадок представлен 3-мя соединениями: (NH₄)₂SO₄ (d=4,18 10⁻¹⁰ м, J=100; d=3,77 10⁻¹⁰ м, J=77; d=4,15 10⁻¹⁰ м, J=100), основа; NH₄ReO₄ (d=3,50 10⁻¹⁰ м, J=100; d=5,36 10⁻¹⁰ м, J=70; d=2,58 10⁻¹⁰ м, J=20), мало и (NH₄)₂ Zn(SO₄)₂ 6H₂O (d=4,18 10⁻¹⁰ м, J=100; d=3,77 10⁻¹⁰ м, J=77; d=4,15 10⁻¹⁰ м, J=61), очень мало.

Наличие этих соединений подтверждено и методом ИКС после расшифровки спектров. Так, в ИК спектрах раствора и осадка зафиксированы полосы поглощения групп ReO₄⁻ (917 см⁻¹), NH₄⁺ (3178, 3028, 1409 см⁻¹), SO₄²⁻ (1236, 1103, 975, 617, 478 см⁻¹), [Zn(NH₃)₄]²⁺ (1605, 1242, 685 см⁻¹), а также амина (N-H, 2807 см⁻¹), слабые полосы поглощения алифатических углеводородов - ν CH₂, CH₃ (2956, 2926, 2862 см⁻¹), димерной карбоксильной группы C=O (1700 см⁻¹), C – O – H (1426 см⁻¹), O – H (950 см⁻¹) [8], RSO₃H (1200-1160, 1080-1010 и 700-600 см⁻¹) [9].

В осадке содержатся следующие соеди-

нения: в основном (NH₄)₂SO₄ (1410, 1104, 615 см⁻¹), NH₄ReO₄ (919 см⁻¹), гуминовые вещества. Предположительно соли гуминовых и фульвокислот, молекулы которых содержат C, H, O, N, S. В настоящее время в гуминовых веществах обнаружено более десяти различных типов функциональных групп: карбоксильные, фенольные и спиртовые, гидроксильные, карбонильные, хинонные, метоксильные, сложноэфирные, енольные, амино-, амидо- и имидогруппы, сульфо-, тиольные и дисульфидные группы [11].

На основании полученных данных можно констатировать, что в аммиачном растворе содержатся аммонийные соли серной, рениевой, очевидно, и гуминовой и фульвокислот. Есть также и триалкиламин (ТАА), который попадает в них с маточными растворами операции твердофазной рекстракции. Известно, что ТАА растворяется в щелочных растворах. Его растворимость с повышением концентрации аммиака от 5 до 16 % (об.) снижается от 40 до 27 мг/дм³.

Нейтрализация раствора минеральными кислотами. Для нейтрализации использовали концентрированные минеральные кислоты: серную, соляную и азотную. Визуально при добавлении кислот независимо от их природы зафиксировано изменение цвета и прозрачности раствора, которые менялись от pH, природы кислоты (таблица 2). При нейтрализации H_2SO_4 и HNO_3 раствора до pH=7 раствор изменил окраску, стал мутным (это свидетельствует о на-

чале формирования осадка), при pH=1 в случае нейтрализации H_2SO_4 выпал осадок темно-коричневого цвета, HNO_3 – черного цвета. При нейтрализации HCl сохранился цвет исходного раствора, но при pH=5 выпал осадок темно-коричневого цвета в незначительном количестве.

Из таблицы 2 видно, что концентрация Re в нейтрализованных растворах уменьшилась от 7,87 до 6,87 г/дм³.

Таблица 2 – Влияние природы кислоты на нейтрализацию аммиачного раствора рения (цвет раствора - темно-коричневый, концентрация Re - 8,66 г/дм³)

| Кислота | Концентрация Re в нейтрализованных растворах, г/дм ³ | Наблюдения |
|-----------|---|---|
| H_2SO_4 | 7,81 | При pH=7 раствор коричневого цвета с бурым оттенком, мутный; при pH=1 осадка стало больше, чем при pH=7. Отфильтрованный раствор коричневого цвета, осадок – темно-коричневый |
| HCl | 6,87 | При pH = 7 до pH=1 сохранялась окраска исходного раствора; при pH=5 начал выпадать в незначительном количестве осадок темно-коричневого цвета. |
| HNO_3 | 7,18 | При pH=7 раствор – мутный, светло-коричневого цвета, начал выпадать осадок черного цвета в незначительных количествах; при pH=1 раствор стал темно-коричневого цвета, осадок черного цвета. |

Таблица 3 - Результаты АЭС и РФА осадков, выпавших при нейтрализации аммиачных растворов минеральными кислотами

| Элемент, вещество | Осадок непромытый | | | Осадок промытый | | |
|--|---|---------|---------|-----------------|---------|---------|
| | кислота, применяемая для нейтрализации раствора | | | | | |
| | H_2SO_4 | HCl | HNO_3 | H_2SO_4 | HCl | HNO_3 |
| Атомно-эмиссионный полуколичественный спектральный, содержание, % (вес.) | | | | | | |
| Re | >0,30 | >0,10 | >0,03 | не обн. | не обн. | не обн. |
| Cu | > 0,01 | ≥ 0,01 | ≤ 0,01 | ≤ 0,010 | ≤ 0,010 | ~ 0,003 |
| Zn | ≥ 0,030 | ~ 0,003 | ≥ 0,030 | > 1,0 | ~ 1,00 | ~ 0,300 |
| Na | не обн. | не обн. | ≥0,01 | перек | 0,100 | ~0,010 |
| Fe | <0,01 | < 0,01 | ~0,10 | 0,01 | 0,030 | ~0,010 |
| Ni | ≥ 0,001 | ≥ 0,001 | ~ 0,003 | 0,003 | > 0,003 | ~ 0,001 |
| Bi | ~ 0,01 | ~ 0,01 | ≤ 0,01 | < 0,003 | < 0,003 | ≤ 0,001 |
| Cr | ~ 0,01 | ~ 0,01 | ≤ 0,01 | ~ 0,001 | ~ 0,003 | ≤ 0,001 |
| Si | ~0,10 | ≥0,03 | ≤0,30 | ≤ 0,3 | много | ~ 0,100 |
| Mg | ≤ 0,001 | ≤ 0,001 | ~ 0,003 | ≤ 0,003 | ≤ 0,003 | ~ 0,001 |
| Pb | 0,010 | ≤0,01 | 0,010 | ≥0,03 | ~0,03 | ≤0,030 |
| Sb | ≤0,10 | >0,03 | ≤0,01 | ≤ 0,1 | ≤ 0,1 | не обн. |
| Hg | < 0,1 | ~ 0,1 | < 0,1 | ≤ 0,01 | >0,01 | ~ 0,010 |
| Al | <0,01 | ≤ 0,01 | >0,01 | ≥ 0,01 | >0,03 | ≤ 0,010 |
| Mo | ≤0,01 | ≥0,03 | ~0,01 | ≥0,03 | ≥0,03 | 0,0010 |
| Ca | ≤0,01 | 0,003 | 0,001 | ~0,03 | ≥0,01 | ~0,01 |
| Ag | < 0,001 | < 0,001 | ≤ 0,001 | < 0,001 | ~ 0,001 | < 0,001 |
| Ti | ~ 0,001 | ~ 0,001 | ≥ 0,01 | > 0,003 | ≤ 0,010 | < 0,003 |
| As | ~ 0,3 | ≥ 0,3 | ~0,01 | ≥0,01 | ≥0,01 | н/о |
| Sn | ≤ 0,01 | ~ 0,01 | ~ 0,03 | < 0,001 | ≤ 0,010 | ≥ 0,001 |

| | | | | | | |
|------------------------|--|--|--|-----------------------------------|---------|---------|
| Cd | ~ 0,001 | ≥ 0,001 | ≥ 0,001 | > 0,001 | > 0,001 | > 0,001 |
| Co | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,003 | ~0,01 | 0,001 |
| Рентгенофазовый анализ | | | | | | |
| | (NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂ , NH ₄ ReO ₄ , NH ₄ HSO ₄ , KReO ₄ , аморфная фаза | (NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂ , NH ₄ ReO ₄ , NH ₄ Cl, аморфная фаза | NH ₄ ReO ₄ , сера α-модификации, аморфная фаза | сера α-модификации, аморфная фаза | | |

Рений, как показали расчеты с учетом объема раствора после нейтрализации и его концентрации, из исходного раствора не осажается. Уменьшение концентрации произошло за счет добавления разных объемов кислот, обусловленных их различным содержанием в концентрированных растворах. Выпавшие при нейтрализации раствора кислотами осадки как непромытые, так и промытые водой до pH=6 – 7 проанализированы АЭС и РФА (таблица 3).

В промытых и непромытых осадках независимо от природы кислоты за исключением рения содержатся практически и те же элементы. Причем их содержание колеблется от десятых до тысячных долей процента. Содержание некоторых элементов в промытых осадках увеличилось, других – уменьшилось.

Дифрактограммы непромытого и промытого осадков различаются между собой. Их расшифровка показала, что в непромытом осадке от нейтрализации раствора H₂SO₄ содержится четыре вещества: NH₄ReO₄ (d=3,50 10⁻¹⁰ м, J=100; d=5,36 10⁻¹⁰ м, J=70; d=2,58 10⁻¹⁰ м, J=20), много; NH₄HSO₄ (d =4,75·10⁻¹⁰ м, J=100; d=3,68·10⁻¹⁰ м, J=85; d=3,90 10⁻¹⁰ м, J=45), много; (NH₄)₃H(SO₄)₂ (d =4,95·10⁻⁹ м, J=100; d=4,98·10⁻¹⁰ м, J=85; d=3,77 10⁻¹⁰ м, J=80), много; KReO₄ (d =3,40·10⁻¹⁰ м, J=100; d=5,19·10⁻⁹ м, J=55; d=2,12 10⁻⁹ м, J=22), очень мало.

В осадке от нейтрализации раствора HCl - три вещества: NH₄Cl (d=2,74·10⁻¹⁰ м, J=100; d=3,87·10⁻¹⁰ м, J=23; d=1,58 10⁻¹⁰ м, J=23), много; (NH₄)₃H(SO₄)₂ (d =4,95·10⁻⁹ м, J=100; d=4,98·10⁻¹⁰ м, J=85; d=3,77 10⁻¹⁰ м, J=80), мало; NH₄ReO₄ (d=3,50 10⁻¹⁰ м, J=100; d=5,36 10⁻¹⁰ м, J=70; d=2,58 10⁻¹⁰ м, J=20), мало.

В осадке от нейтрализации раствора HNO₃ - два вещества: сера α-модификации (d =3,85·10⁻¹⁰ м, J=100; d=3,2·10⁻¹⁰ м, J=60; d=3,44 10⁻¹⁰ м, J=40); NH₄ReO₄ (d=3,50 10⁻¹⁰ м, J=100; d=5,36 10⁻¹⁰ м, J=70; d=2,58 10⁻¹⁰ м, J=20), очень-очень мало. В промытых осадках независимо от природы кислоты, применяемой для нейтрализации, содержится сера α-модификации. Как в промытых, так и в непромытых

осадках есть и аморфная фаза.

Как видно из таблицы 3, в непромытых осадках рений есть. Причем его содержание зависит от природы кислоты. Так, при нейтрализации раствора серной кислотой в осадке содержится > 0,3 % (вес.) рения, соляной - > 0,10 % (вес.), азотной - > 0,03% (вес.). Рений в осадках находится в виде перрената аммония и его количество уменьшается в той же последовательности, что и содержание. Наличие перрената аммония в непромытых осадках можно объяснить увлечением раствора с различной концентрацией рения осадками. Как правило, при фильтрации пульпы осадком удерживается от 15 до 30 % раствора от его веса. При высушивании осадка вода испаряется, а соли концентрируются в осадке. Наличие солей в непромытых осадках от нейтрализации H₂SO₄ и соляной HCl и отсутствие в осадке от нейтрализации HNO₃ объясняется различной растворимостью солей кислот. Так, согласно [12] в 100 г воды при 0 °С растворяется 29,4 г NH₄Cl, 122 г NH₄NO₃.

В промытых осадках содержится в основном элементная сера α модификации, и аморфная фаза. Эта фаза, вероятнее всего, - гуминовые кислоты, которые в отличие от фульвокислот не растворимы в растворах минеральных кислот. Причем, судя по сохранению цвета растворов после нейтрализации аммиачных растворов, количество гумата аммония в последних незначительно. Гуминовые вещества, как известно, обладают окислительно-восстановительными, сорбционными и комплексообразующими свойствами [11]. Таким образом, проведенные исследования показали, что нейтрализация аммиачных растворов кислотами возможна без значительных потерь рения. Так как природа кислоты практически не влияет на нейтрализацию растворов, то целесообразнее использовать серную кислоту, как наиболее доступную и дешевую.

Нейтрализация раствора промывной серной кислотой. Проведены эксперименты по нейтрализации аммиачного раствора промывной серной кислотой. Опыты проводили по

вышеописанной методике. Производственную промывную кислоту, содержащую 50,3 г/дм³ H₂SO₄ и 0,145 г/дм³ Re, добавляли из бюретки при перемешивании до pH=1. Для нейтрализации раствора затрачено 300 % кислоты по отношению к объему аммиачного раствора. При этом концентрация Re в растворе снизилась от 8,66 до 2,3 г/дм³. Нейтрализация протекала по аналогии с концентрированной серной кислотой: при pH=3 раствор незначительно посветлел; при pH=5 начал выпадать осадок черного цвета; после фильтрации раствор - темно-коричневого цвета (прозрачный). Это свидетельствует о возможности использования промывной кислоты для нейтрализации растворов, но при этом увеличится объем перерабатываемого раствора, и, самое главное, снизится концентрация осмия в растворе, что негативно отразится на его извлечении.

Поведение осмия при нейтрализации. С целью выяснения поведения осмия при нейтрализации аммиачных растворов проведены специальные эксперименты при выбранных оптимальных условиях (концентрация свободной серной кислоты - 10 г/дм³), которые показали, что осмий практически не осаждается. Но концентрация его несколько уменьшается за счет добавления серной кислоты.

Экстракция рения из нейтрализованных производственных аммиачных растворов. В качестве экстрагента использовали 0,2 моль/дм³ раствор ТАА в керосине с добавлением 10 % (об.) 2-этилгексанола. Экстрагент переводили в солевую форму контактированием его с раствором серной кислоты с концентрацией 100 г/дм³ при О:В=2. Операцию повторяли дважды.

Изучено влияние соотношения органической и водной фаз на экстракцию рения. Концентрация рения в нейтрализованном растворе - 8,1 г/дм³, осмия - 30,65 мг/дм³, серной кислоты - 10 г/дм³. Время контактирования фаз - 5 мин. После разделения фаз рафинат и экстракт анализировали на рений и осмий. Экстракция протекала хорошо: фазы делились быстро и четко. На границе раздела фаз скоагулирована в виде пленки межфазная взвесь (МФВ) Результаты представлены в таблице 4.

Концентрация рения в органике с увеличением соотношения фаз в пользу водной возрастает от 5,6 до 8,2 г/дм³, но извлечение падает от 66,6 до 25,9 %. Цвет рафината изменяется от темно-коричневого до светло-коричневого.

В случае увеличения соотношения фаз в пользу органической фазы концентрация Re уменьшается от 5,6 до 2 г/дм³, а извлечение возрастает от 66,6 до 98,9 %. Цвет рафината изменяется от темно-коричневого до светло-желтого. Эти эксперименты подтвердили наше предположение о том, что наряду с рением экстрагируются гуминовые вещества.

Так, увеличение органической фазы привело к изменению цвета рафината от темно-коричневого до светло-желтого.

Ориентируясь на получение концентрации рения в органике 5 г/дм³ (такая концентрация предусмотрена инструкцией основной экстракционной технологии рения), концентрацию рения в растворе и количество ступеней в экстракторе - 6, было рассчитано соотношение фаз. Оно равно 1,63:1.

Эксперименты проводили с раствором,

Таблица 4– Результаты по экстракции рения из нейтрализованного маточного раствора до осаждения комплексных солей

| О:В | Рафинат | | | | | Экстракт | | Наблюдения |
|-----|---------|--------------------------|---------------------------|------------------|------|--------------------------|---------------------------|--|
| | рН | концентрация | | извлечение, % | | концентрация | | |
| | | Re, г/дм ³ | Os, мг/дм ³ | Re | Os | Re, г/дм ³ | Os, мг/дм ³ | |
| 1:1 | 0,7 | 2,7 | 31,1 | 66,6 | 0,00 | 5,6 | 1,00 | Фазы разделились быстро, на границе их раздела образовалась незначительная МФВ черного цвета. Рафинат - светло-коричневый, органическая фаза - темно-коричневая. |
| 1:2 | 0,70 | 5,2 | 29,75 | 35,8 | 6,59 | 5,8 | нет | То же самое |
| 1:3 | 0,70 | 5,3 | 30,50 | 34,5 | 0,00 | 7,7 | 2,5 | То же самое |
| 1:4 | 0,70 | 6,0 | 29,10 | 25,9 | 8,63 | 8,2 | 0,9 | То же самое |
| 2:1 | 0,69 | 0,34 | 32,00 | 95,8 | 0,00 | 3,9 | нет | То же самое, но рафинат - желтого цвета. |
| 3:1 | 0,66 | 0,13 | 28,96 | 98,4 | 9,07 | 2,6 | нет | То же самое, но рафинат - светло-желтого цвета |

содержащим после нейтрализации $8,3 \text{ г/дм}^3$ рения, $14,9 \text{ г/дм}^3$ серной кислоты и $30,7 \text{ мг/дм}^3$ осмия.

Визуальное наблюдение за процессом показало, что фазы при отстаивании делятся довольно быстро и четко, но экстракция сопровождается образованием взвеси. Поведение и количество взвеси меняется от ступени к ступени: на первой ступени она незначительна и сформировалась на границе раздела фаз, начиная с четвертой ступени, она несколько увеличилась и распространилась по всему объему водной фазы. Отфильтрованная взвесь – осадок серого цвета с розовым оттенком, в котором есть и экстрагент. По данным РФА взесь – элементная сера.

От ступени к ступени меняется и цвет рафината: от крепкого зеленого чая с желтоватым оттенком до темно-коричневого, начиная с пятой ступени – темно-коричневый. Органическая фаза всех ступеней темно-коричневого цвета, можно сказать, черная. Причем со временем из неё, начиная с третьей ступени выпадает осадок коричневого цвета.

Результаты показали, что при соотношении $\text{O:B}=1,63:1$ можно извлекать рений с хорошими технологическими показателями: концентрация рения в сбрасываемых рафинатах – $2 - 3 \text{ мг/дм}^3$, в экстракте – 5 г/дм^3 . Осмий практически не экстрагируется.

Полученные результаты по извлечению рения из аммиачных техногенных растворов показали принципиальную возможность извлечения рения экстракцией. Что послужило основанием для замены существующей осадительной технологии извлечения рения из них на экстракционную (рисунок).

Технология проверена в промышленном масштабе и принята к внедрению в РГП «Жезказганредмет» Извлечение рения на стадии экстракции – $98,9 \%$, реэкстракции – $99,3 \%$.

Выводы. Таким образом, проведенные исследования по нейтрализации аммиачного техногенного ренийсодержащего раствора, показали, что его можно нейтрализовать любой минеральной кислотой до определенного значения pH практически без перевода рения в осадок. Нейтрализация сопровождается выпадением в осадок в основном сульфата аммония, серы α -модификации, органических соединений, предположительно гуминовых кислот. Выпадает также и перренат аммония. Его количество зависит от концентрации в исходном растворе.

Для нейтрализации растворов целесооб-

разно использовать серную кислоту как наиболее доступную и дешевую.

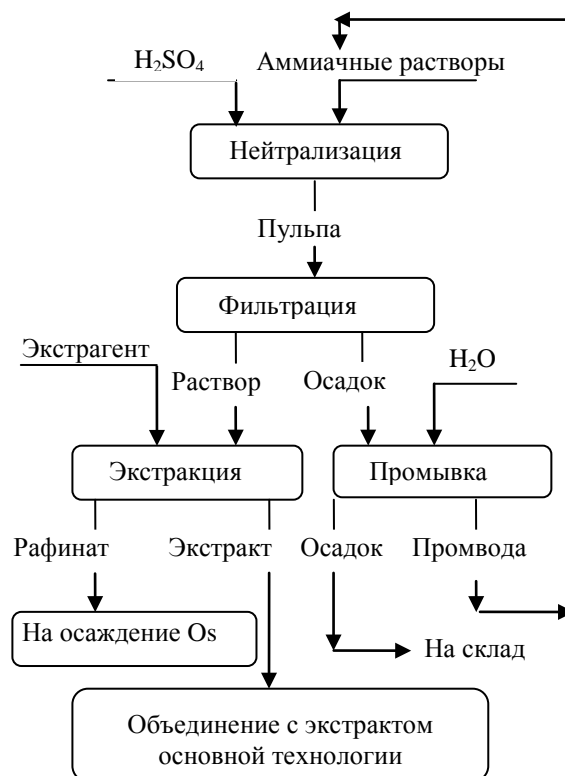


Рисунок – Технологическая схема извлечения рения из аммиачных растворов

Из нейтрализованных растворов рений извлекают экстракцией ТАА. Технология извлечения рения из аммиачных растворов, включающая операции нейтрализации и экстракции рения после апробации в промышленном масштабе принята к внедрению РГП «Жезказганредмет». Извлечение рения на операции экстракции составило $98,92 \%$, на реэкстракции – $99,37 \%$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Виноградова М. А., Фоминых Е. Г., Гаврилова М. И. Экстракционное извлечение рения из промывной кислоты, получаемой на базе металлургических газов медеплавильного производства / В кн. Экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения. - М, 1971. - С. 71 - 77.
- 2 Палант А. А., Трошкина И. Д., Чекмарев А. М. Металлургия рения. М.: Наука, 2007. - 298 с.
- 3 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.
- 4 Абишева З. С., Загородняя А. Н., Букуров Т. Н., Айткалиев Т. Н., Бектурганов Н. С. Радиогенный изотоп осмий-187 в Казахстане // Вестник Казахской национальной академии естественных наук. - 2012. - № 2. - С. 82-86.

5 Абишева З. С., Загородняя А. Н., Айткалиев Т. Н., Бочевская Е. Г. Поведение рения и осмия при смешивании технологических маточных и промывных растворов от промывки металлургических газов медного производства. // Обогащение, металлургия, материаловедение: Тр. АО «ЦНЗМО». Алматы, 2009. - С. 89-93.

6 Powder Diffraction File. Search Manual. Hanawalt Method. Inorganic. 1987. International center for diffraction data.

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

8 Farmer C. The Infrared Spectra of minerals. London, 1974. - 539 p.

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

10 Садыканова С. Э., Боброва В. В., Абишева З. С., Шарипова А. С., Загородняя А. Н. Влияние гумата натрия на экстракцию рения из сернокислых растворов и образование межфазных взвесей // Комплексное использование межфазных минерального сырья. - 2008. - № 6. - С. 117-123.

11 Карпюк Л. А. Алкоксисилильные производные гуминовых веществ: Синтез, строение и сорбционные свойства: дисс. ... канд. хим. наук. М., - 2008. - 187 с.

12 Справочник химика. Л.: Химия, 1964. - Т.2. - 1168 с.

REFERENES

1 Vinogradova M. A., Fominyh E. G., Gavrilova M. I. v *kn. Ekhstraktsiya, sorbtsiya v metallurgii molib-*

dena, vol'frama i reniya M., 1971, 71 – 77 (in Russ.).

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

3 Zagorodnyaya A. N., Ponomareva E. I., Abisheva Z. S., Tulekbaeva A. K. *Tsvetnaya metallurgiya. 1998, 11-12, 21-25 (in Russ.).*

4 Abisheva Z. S., Zagorodnjaja A. N., Bukurov T. N., Ajtkaliev T. N., Bekturganov N. S. *Vestnik Kazakhskoj natsional'noj akademii estestvennykh nauk. 2012, 2, 82-86 (in Russ.).*

5 Abisheva Z. S., Zagorodnyaya A. N., Ajtkaliev T. N., Bochevskaya E. G. v *kn. Obogashchenie, metallurgiya, materialovedenie. Tr. AO «TSNZMO». Almaty, 2009. 89-93 (in Russ.).*

6 Powder Diffraction File. Search Manual. Hanawalt Method. Inorganic. 1987, International center for diffraction data. (in Eng.)

7 Nakamoto K. *Infrakrasnye spektry neorganicheskikh koordinatsionnykh soedinenij. M.: Mir, 1966, 412 (in Russ.).*

8 Farmer C. The Infrared Spectra of minerals. London, 1974, 539 (in Eng.)

9 Kazitsyna L. A., Kupletskaya N. B. *Primenenie UF-, IK- YAMR- spektroskopii v organicheskoy khimii. M.: Vysshaya shkola, 1971, 264 (in Russ.).*

10 Sadykanova S. Je., Bobrova V. V., Abisheva Z. S., Sharipova A. S., Zagorodnyaya A. N. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya. 2008, 6, 117-123 (in Russ.).*

11 Karpyuk L. A. *Diss. ...kand. khim. nauk. M., 2008, 187 (in Russ.).*

12 *Spravochnik khimika. L.: Khimiya 1964, 2, 1168 (in Russ.).*

Түйіндеме

Өртүрлі кондырғылардың түрлері және химиялық талдаумен, pH=1-ге дейінгі күкіртті, тұзды және азотты қышқылдармен бейтараптанған шөгінділер әрі «Жезказғанредмет» РМК экстракциялық технологиямен ренийді бөліп алудағы аммиакты технологиялық ерітінділердің сандық, сапалы және заттық құрамы бекітілді. Бейтараптау, күкіртті α-түрленген және аморфты фаза, әсіресе, гуминді қышқылдар, ренийлі, күкіртті, тұзды, азотты қышқылдар аммонийлі тұздардың шөгуімен жүретіндігі бекітілді. Осмий толығымен ерітіндіде қалады. Рений және осмий құрамды бейтарапты ерітінділерден, Hostarex A327 триалкиламин ерітіндісімен, яғни органикалық және сулы фазаның қатынасына қарай экстрагенттен рений таңдамалы бөліп алынады. Жергілікті өндеуден өткен аммиакты техногенді ерітінділердің экстракциялық технологиясы, тәжірибелік-өндірістік көлемде жүргізілді және оны енгізуге ұсынылды. 8 – 10 г/дм³ және 15 – 70 мг/дм³ дейін осмий құрайтын ерітіндіден ренийді бөліп алу 98,9 %, ал экстрактеде -99,3 % құрайды.

Ключевые слова: техногенді аммиакты ерітінділер, минералды қышқылдар, рений, бейтараптау, шөгінділер, экстракция, технология.

Summary

Quality, quantity and chemical composition of the ammonia technological solutions formed during solvent extraction of rhenium from wash sulfuric acid at RSE " Zhezkazganredmet " and precipitates formed during neutralization of ammonia solutions by sulfuric, hydrochloric and nitric acid to pH 1 has been determined by different types of instrumental and chemical analyses. It was found that neutralization occurs with precipitation of ammonium salts of perrhenic acid, sulfuric acid, hydrochloric acid, nitric acid, sulfur of - α-modification, and probable humic acids. Osmium almost entirely remains in solution. From the neutralized solution, containing rhenium and osmium, rhenium selectively recovered by extraction with Hostarex A327 at a ratio of organic to aqueous phases in favor of the extrac -

tant. Solvent extraction technology of local processing of technogenic ammonia solutions has been developed, tested in pilot and industrial scale and adopted for implementation. Recovery of rhenium from solutions containing up to 8 - 10 g/dm³ of rhenium and 15 - 70 mg/dm³ of osmium into organic phase is 98.9 %, from extract - 99.3%.

Keywords: ammoniac technogenic solutions, inorganic acids, rhenium, neutralization, precipitates, solvent extraction, technology

Поступила 27.09.2013.

УДК 669.168

Комплексное использование
минерального сырья. № 3. 2013.

В.М. ШЕВКО, Г.М. СЕРЖАНОВ, Г.Е. КАРАТАЕВА, А.Д. БАДИКОВА*

*Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент, *gsm_ask@mail.ru*

СОВМЕСТНАЯ ХЛОРИДОВОЗГОНКА Cu, Zn, Pb ИЗ СУЛЬФИДОВ В ПРИСУТСТВИИ FeS

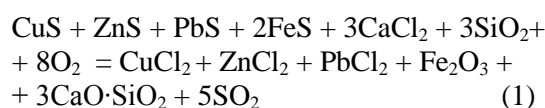
В статье приведены результаты исследований совместного хлорирования сульфидов Cu, Zn, Pb, Fe в присутствии хлорида кальция. Исследования проводились методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса HSC- 5.1 финской металлургической программы Outokumpu, позволяющего определить равновесную степень распределения элементов системы по продуктам взаимодействия в зависимости от температуры, давления и соотношения компонентов в исходной системе. Определены условия, при которых наблюдается максимальная хлоридовозгонка цветных металлов и минимальная хлоридов железа. Определено равновесное химическое уравнение взаимодействия в системе. Найдено, что высокая (> 90%) степень хлоридовозгонки Cu, Zn и Pb наблюдается при давлении 0,1 МПа и $T \geq 1010-1280^{\circ}\text{C}$. Однако при этом становится заметной степень хлоридовозгонки Fe (3,2 - 13,4%). Уменьшение количества CaCl_2 до 80% от ТНК позволяет уменьшить степень хлоридовозгонки Fe до 1,44% при 1000°C с уменьшением степени хлоридовозгонки Cu до 89,4 а Zn – до 77,9%. Снизить степень хлоридовозгонки Fe < 0,4% можно при 1100°C , если хлорирование проводить в присутствии паров воды (1% от массы сульфидов Cu, Fe, Zn); при этом степень хлоридовозгонки Cu не превышает 90, а Zn - 82%. Низкую степень хлоридовозгонки Fe (0,11 - 0,33%) и высокую Cu (95,9 - 99,9%), Pb (99,8-99,9%) и Zn (85,4 – 86,2%) можно достичь в присутствии паров воды при 900 - 1100°C посредством уменьшения давления до 0,1 МПа.

Ключевые слова: сульфиды меди, цинка, свинца, железа, хлоридовозгонка металлов, термодинамическое моделирование, комплекс HSC- 5.1 программы Outokumpu

Введение. Для переработки сульфидного полиметаллического сырья методом химического обогащения может стать хлоридовозгоночный обжиг, позволяющий при температуре > 1000°C прохлорировать цветные металлы и перевести их в газообразное состояние [1-5]. В настоящей статье приводятся результаты исследований совместного хлорирования сульфидов Cu, Zn, Pb, Fe в присутствии хлорида кальция.

Методика эксперимента. Исследования проводились методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса HSC- 5.1 финской металлургической программы Outokumpu, основанного на фундаментальном принципе глобальной минимизации энергии Гиббса [6].

В качестве базовой (прогнозируемой) рассматривалась реакция:



Исследования проводили в присутствии SiO_2 в связи с тем, что этот оксид в значительных количествах присутствует в рудах, хвостах обогащения [7,8]. Полученные при помощи программы Outokumpu данные свидетельствуют о том, что в рассматриваемой системе в температурном интервале $700-1500^{\circ}\text{C}$ при давлении 0,1 МПа во взаимодействии принимают участие следующие вещества в конденсированном и газообразном состояниях: