

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

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

ДЕСОРБЦИЯ РЕНИЯ РАСТВОРОМ АММИАКА ИЗ СЛАБОУСНОВНОГО
АНИОНИТА А 170

В статье представлены результаты исследований по десорбции рения и сульфат-ионов из анионита А170 водным раствором аммиака в зависимости от его концентрации (0,5 – 2 моль/дм³), температуры (20 – 60 °С с шагом 10 °С) и скорости пропускания элюента (0,5, 1 – 3 уд. об./ч). Опыты проводили в динамических условиях. Установлено, что изучаемые параметры и их интервалы по-разному влияют на десорбцию из анионита рения и сульфат-ионов. Они не влияют на десорбцию сульфат-ионов, которые десорбируются предпочтительнее рения. Повышение концентрации аммиака более 0,75 моль/дм³, температуры более 30 °С положительно, но незначительно сказывается на процессе десорбции рения, а скорость пропускания элюента более 0,5 уд. об./ч сказывается отрицательно, но также в незначительной степени.

Ключевые слова: десорбция, анионит, аммиак, рений, сульфат-ионы

Введение. Существующие технологии извлечения рения из различных промышленных растворов, как правило, базируются на сорбционном или экстракционном методах. Для получения перрената аммония – соли наиболее пригодной для получения металлического рения – в них в качестве элюирующего или рекстрагирующего реагентов применяют растворы аммиака [1]. В сорбционных технологиях, реализованных на практике, применяют слабоосновные аниониты АН-21, АН-105, КЭП-200 и ВП-14 КР [1-4]. В последнее время внимание исследователей сосредоточено на слабоосновном анионите А170 [5-13]. Он апробирован и рекомендован для извлечения рения из промышленных растворов с низкой его концентрацией медного и уранового производств [4-14]. По сорбционным свойствам относительно рения, как показано в работе [14], анионит А170 идентичен аниониту АН-21 пористой модификации. Однако если десорбция рения из анионита АН-21 аммиаком изучена достаточно полно: установлены закономерности, влияющие на этот процесс в зависимости от концентрации аммиака, скорости его пропускания, температуры, структуры анионита и его обменной емкости [2], то исследования по десорбции рения из анионита А170 носят отрывочный характер. Так, в работе [5] приведены результаты по десорбции рения (указана только степень десорбции) 6 моль/дм³ раствором аммиака из анионита А170 с различной обменной емкостью (1,5, 3,0, 7,3 мг/см³). Опыты проводили в статических условиях без приведения других параметров. В работе [10] – результаты по десорбции рения (указана только степень десорбции) этим

же элюентом в динамических условиях, но также без указания других условий эксперимента. Аналогичная картина выявлена и при ознакомлении с работой [11]. В ней приведена кривая десорбции рения 6 % раствором аммиака с приведением концентрации рения в элюатах, но также без указания других условий эксперимента и табличные данные по концентрации рения в элюатах и степени его десорбции при скорости пропускания элюента 2 и 9 уд. об./ч.

Однако при разработке технологии извлечения рения из растворов необходимо знать параметры десорбции рения из анионита, насыщенного из раствора конкретного состава.

В связи с этим нами было изучено влияние концентрации аммиака (0,5 – 2 моль/дм³), температуры процесса (20 – 60 °С, с шагом 10 °С), скорости пропускания элюента (0,5, 1 – 3 уд. об./ч) на процесс десорбции рения из анионита, насыщенного из производственного раствора.

Реагенты. Анионит марки А170 – слабоосновной, полимеризационного типа – сополимер стирола с дивинилбензолом, макропористый; аммиак квалификации ХЧ, ГОСТ 3760-79.

Подготовка ионита. Анионит А170 насытили рением в динамических условиях из производственных сточных вод от промывки металлургических газов Балхашского медеплавильного завода, содержащих 12,8 мг/дм³ рения и 85 г/дм³ серной кислоты. Каждые 50 уд. об. фильтрата анализировали на рений. Насыщенный анионит промыли в динамических условиях дистиллированной водой до рН=5. Полноту отмывки контролировали по универсальной индикаторной бумаге. Содержание рения в анио-

ните рассчитали по разнице его концентраций в исходном растворе и в фильтрате с учетом объема анионита. Оно составило 11,2 кг/м³. Содержание сульфат-ионов - 74,34 кг/м³.

Методы анализа. Концентрацию рения в элюатах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе Optima 2000DV (США, PerkinElmer), сульфатов и аммиака титрованием.

Методика проведения эксперимента. Опыты проводили в динамических условиях. Насыщенный анионит загружали в стеклянные колонки с рубашкой, заполненные водой, для предотвращения образования пузырьков воздуха, препятствующих процессу десорбции рения. Перед подачей элюента воду спускали, оставляя над верхним слоем анионита примерно 1 мм. Элюент – водный раствор аммиака на колонки подавали сверху вниз со скоростью 1 уд. об./ч, кроме экспериментов по влиянию скорости пропускания раствора. Элюаты для анализа отбирали ежечасно. Каждый объем элюата анализировали на содержание рения, сульфатов, остаточную концентрацию аммиака.

Результаты и их обсуждение. Влияние концентрации аммиака (0,5–2 моль/дм³). Десорбцию проводили при 40 °С. Анализ экспериментальных данных показал (рисунок 1), что концентрация аммиака оказывает различное воздействие на десорбцию рения и сульфат-ионов: положительно влияет на десорбцию рения (рисунок 1а) и не сказывается на десорбции сульфат-ионов (рисунок 1б). Так, увеличение концентрации аммиака от 0,5 до 3 моль/дм³ приводит к повышению концентрации рения во вторых объемах различных элюатов от 2,1 до 3,5 г/дм³, в третьих – от 5,5 до 8,0 г/дм³. Но концентрация более 1 моль/дм³ незначительно сказывается на десорбции рения: выходные кривые практически накладываются друг на друга (рисунок 1а), рений из анионита почти полностью десорбируется четырьмя – пятью

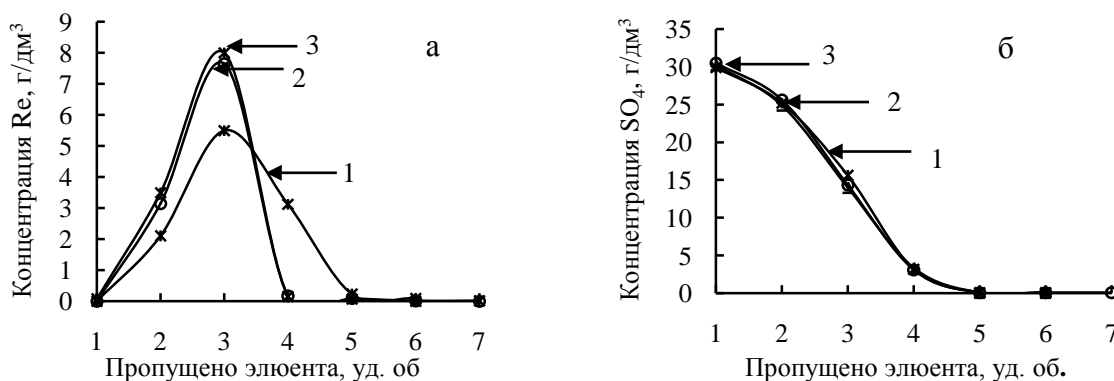
уд. об. элюента со степенью извлечения из анионита 98,92 – 99,97 % (таблица 1). При этом остаточная концентрация аммиака в элюатах с увеличением пропущенных объемов возрастает и составляет соответственно 0,76 и 0,79, 0,96 и 1,0 моль/дм³ (таблица 1). Необходимо отметить, что выходные кривые десорбции рения независимо от концентрации аммиака в элюенте являются классическими: по мере увеличения объема пропущенного элюента концентрация рения в элюате сначала резко возрастает, а затем резко снижается. Причем независимо от концентрации аммиака максимальная концентрация рения (5,5; 7,65 и 8,0 г/дм³) содержится в 3-ем объеме элюата.

Концентрация аммиака, как было сказано выше, в отличие от рения не влияет на десорбцию сульфат-ионов (рисунок 1б, таблица 1). Максимальная концентрация их содержится в первом объеме элюента, а затем монотонно снижается до 0,12 г/дм³. Основное количество сульфат-ионов (86,98 %) десорбируется четырьмя объемами элюента.

Причем, как видно из таблицы 1, в первую очередь десорбируются сульфат-ионы, а затем рений. Степень извлечения сульфатов в первый объем элюата составила 35,19–35,91 % (незначительный разброс численных значений является следствием ошибки анализа), рения – всего лишь 0,027–0,037 %.

Учитывая практически равноценные десорбционные показатели при использовании 1 и 2 моль/дм³ растворов аммиака, дальнейшие исследования проводили с 1 моль/дм³ раствором аммиака.

Влияние температуры (20 - 60 °С). Скорость пропускания – 1 уд. об./ч. Анализ экспериментальных данных, представленных на рисунке 2 и в таблице 2, показал, что повышение температуры по-разному влияет на процесс десорбции рения и практически не влияет на десорбцию сульфат-ионов



концентрация NH_4OH , моль/дм³: 1 – 0,5, 2 – 1,0, 3 – 2,0

Рисунок 1 - Выходные кривые десорбции рения (а) и сульфат-ионов (б) водным раствором аммиака

Таблица 1 – Влияние концентрации аммиака на степень десорбции рения и сульфатов и его остаточную концентрацию в элюатах

Элюат, уд. об.	Концентрация аммиака, моль/дм ³								
	0,5	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0
	Степень десорбции, %						Остаточная концентрация аммиака в элюате, моль/дм ³		
	рений			сульфаты					
1	0,027	0,037	0,036	35,91	35,19	35,60	0,005	0,006	0,03
2	27,68	26,79	26,79	66,08	64,85	64,91	0,009	0,120	0,12
3	67,82	96,31	98,15	82,95	83,21	81,39	0,016	0,520	0,55
4	95,69	97,92	99,40	86,60	86,98	85,33	0,120	0,790	0,96
5	97,70	98,72	99,97	86,72	87,10	85,45	0,180	0,760	1,00
6	98,54	98,82	100,0	86,84	87,22	85,57	0,195	0,830	1,31
7	98,92	99,16	100,0	86,96	87,34	85,69	0,190	0,790	1,30

Повышение температуры от 20 до 30 °С приводит к увеличению концентрации рения в элюатах и степени его извлечения из анионита, а - от 30 до 60 °С практически не влияет на эти показатели. Что наглядно демонстрируют выходные кривые десорбции рения. Так, при 20 °С концентрация рения в 2-ом и 3-ем объемах элюатов составила соответственно 2 и 6 г/дм³, от 30 до 60 °С – 3- 8 г/дм³ (весьма незначительные отклонения можно отнести к погрешности методики определения рения). Необходимо отметить, что выходные кривые элюирования – классические: по мере увеличения количества пропущенного элюента концентрация рения сначала резко возрастает, затем резко снижается. При этих температурах извлечение рения из анионита тремя уд. об. элюента составило соответственно 73,2 и 99%. Причем при температурах от 30 до 60 °С 90 и более процентов рения десорбируется из анионита тремя объемами элюента, при 20 °С – даже шестью объемами элюента всего 77 % (таблица 2).

Сульфат-ионы в отличие от рения независимо от температуры десорбируются уже в первый объем элюата: концентрация в элюате ~ 30 г/дм³, извлечение из анионита - ~ 55 %. Дальнейшее увеличение элюента (1 - 6 объемов) приводит к постепенному снижению концентрации сульфатов в элюате от 30 до 0,2 г/дм³. Шестью объемами элюента из анионита извлекается ~ 74 % сульфат-ионов.

Остаточная концентрация аммиака независимо от температуры по мере увеличения количества элюента повысилась от 0 до 0,7 моль/дм³. В первом и втором объемах элюатов аммиак отсутствует, так как его гидроксид-ионы обменялись на перренат- и сульфат-ионы. Изменение концентрации аммиака в элюатах (60 °С) обусловлено его испарением.

Дальнейшие исследования проводили при 30 °С, учитывая высокие десорбционные показатели: степень извлечения рения, концентрацию в элюатах и количество пропущенного элюента.

Влияние скорости пропускания элюента (0,5 - 3,0 уд. об./ч). Условия проведения экспериментов: концентрация аммиака – 1 моль/дм³, температура – 30 °С. Анализ экспериментальных данных показал, что скорость пропускания элюента по-разному влияет на процесс десорбции рения и сульфат-ионов: уменьшение её положительно влияет на десорбцию рения (рисунок 3а), но не сказывается на десорбции сульфат-ионов (рисунок 3б). Увеличение скорости пропускания элюента в изучаемом интервале приводит к незначительному ухудшению десорбции рения, о чем свидетельствуют выходные кривые десорбции, представленные на рисунке 3б. Например, концентрация рения в третьем объеме элюата с увеличением скорости пропускания элюента от 0,5 до 2 уд. об./ч снизилась от 8,2 до 6,3 г/дм³, степень извлечения из анионита – от 89 до 78 % (таблица 3)

Но увеличение скорости пропускания аммиака не влияет на десорбцию сульфат-ионов. О чем свидетельствуют выходные десорбции (рисунок 3б) и степени извлечения из анионита (таблица 3). Кривые практически за исключением кривой 3 (скорость 2 уд. об./ч, вероятнее всего из-за ошибки в анализе) сливаются в одну. Степень извлечения при одинаковом количестве пропущенного элюента практически равноценна. Например, во 2-ой объем элюата из анионита извлекается 65 – 67 % сульфат-ионов; в 5-ый – 86 – 91 %. И в этом случае сульфат-ионы десорбируются в первую очередь в отличие от рения.

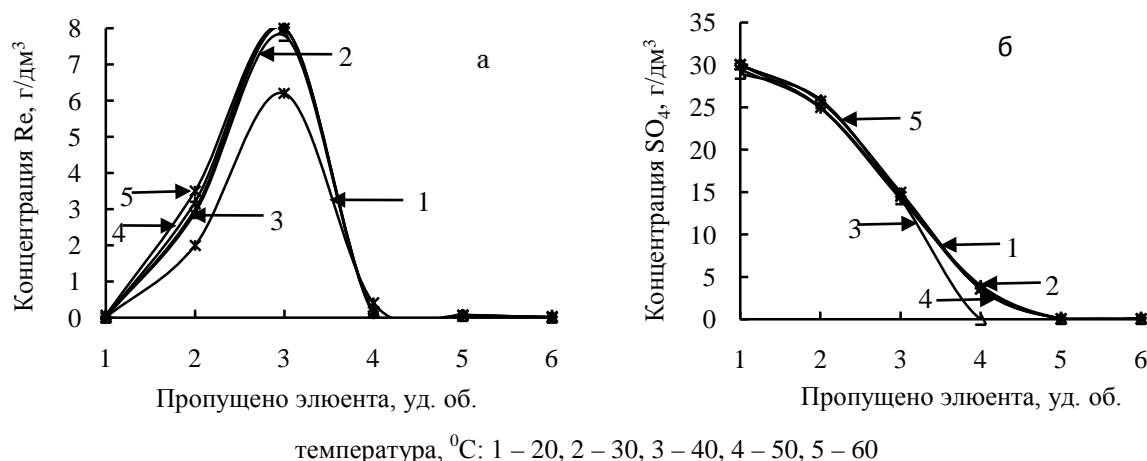


Рисунок 2 - Выходные кривые десорбции рения (а) и сульфат-ионов (б) при различных температурах

Таблица 2 – Влияние температуры на степень десорбции рения и сульфатов и его остаточную концентрацию в элюатах

Элю- ат, уд. об.	Температура, °C														
	20	30	40	50	60	20	30	40	50	60	20	30	40	50	60
	Степень десорбции, %										Остаточная концентрация аммиака в элюате, моль/дм ³				
	рений					сульфат-ионы									
1	0,04	0,04	0,04	0,05	0,6	30,0	29,5	29,0	30,0	30,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	17,9	25,9	26,8	28,6	31,9	55,0	54,4	54,9	55,7	55,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	73,2	98,7	99,2	99,9	99,9	69,5	68,6	69,1	70,6	70,7	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2
4	76,8	99,2	99,4	100	100	73,1	72,6	72,9	74,4	74,3	0,6	0,6	0,6	0,6	0,4
5	77,2	99,4	99,9	100	100	73,2	72,7	73,0	74,5	74,4	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5
6	77,3	99,9	100	100	100	73,3	72,8	73,1	74,6	74,5	0,7	0,7	0,7	0,7	0,5

Полученные нами данные согласуются с работами, посвященными десорбции рения раствором аммиака из анионита АН-21 пористой модификации [2, 15]. Однако они противоречат данным публикации [11], в которой предложено проводить десорбцию рения из анионита А170 раствором аммиака со

скоростью 9 уд. об./ч. Такой прием назван авторами скоростной десорбцией, позволяющей сократить время десорбции и повысить концентрацию рения в «товарной фракции элюата» более чем в 2 раза по сравнению со скоростью пропускания элюента 2 уд. об./ч.

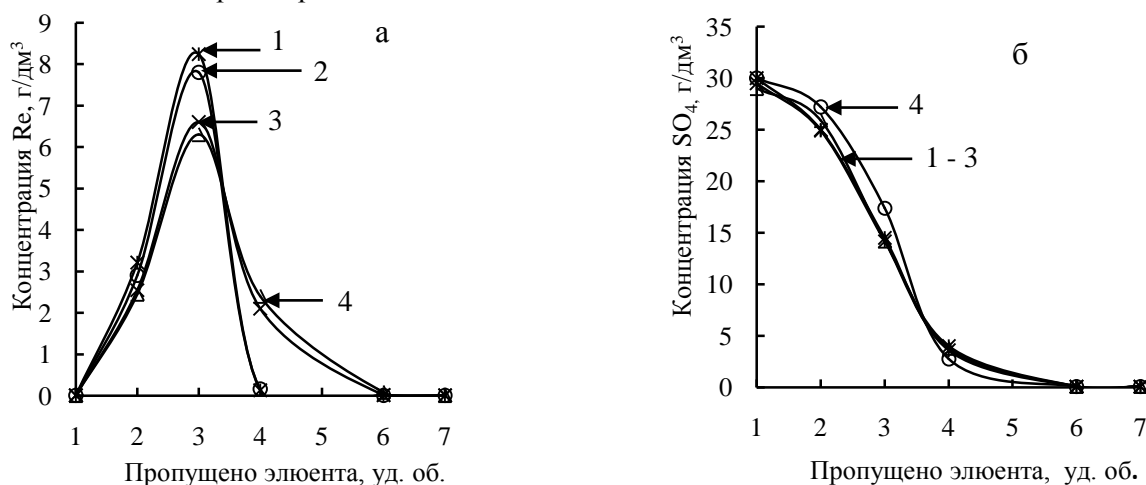


Рисунок 3 - Выходные кривые десорбции рения (а) и сульфат-ионов (б) от скорости пропускания элюента

Таблица 3 – Влияние скорости пропускания элюента на степень десорбции рения и сульфатов и его остаточную концентрацию в элюатах

Элю- ат, уд. об.	Скорость пропускания элюента, уд. об./ч											
	0,5	1,0	2,0	3,0	0,5	1,0	2,0	3,0	0,5	1,0	2,0	3,0
	Степень десорбции, %								Остаточная концентрация ам- миака в элюате, моль/дм ³			
	рений				сульфаты							
1	0,004	0,004	0,005	0,005	35,3	34,7	34,1	35,3	0,00	0,00	0,0	0,00
2	28,67	25,90	21,90	22,79	64,7	64,0	64,6	67,0	0,09	0,09	0,08	0,10
3	89,10	86,10	81,66	78,10	81,8	80,7	81,3	87,5	0,27	0,31	0,29	0,30
4	95,48	95,70	93,90	95,40	86,0	85,4	85,8	90,7	0,60	0,61	0,59	0,60
5	96,91	96,50	95,80	95,50	86,1	85,5	85,9	90,8	0,58	0,60	0,60	0,60
6	98,50	99,80	96,96	96,96	86,2	85,6	86,0	90,9	0,72	0,70	0,69	0,70

Внимательно сопоставив результаты проведения десорбции со скоростями 2 и 9 уд. об./ч, представленные в [11], выполнив расчеты, нами было обнаружено завышенное количество рения в элюатах при скоростной десорбции. К сожалению, автор не дает никакого объяснения полученным феноменальным данным, но противоречащим теории сорбционных процессов

Выводы. Таким образом, проведенными исследованиями по влиянию концентрации аммиака, скорости пропускания элюента и температуры на десорбцию рения и сульфат-ионов установлено, что, во-первых, изучаемые параметры и их интервалы по-разному влияют на десорбцию из анионита рения и сульфат-ионов. Во-вторых, они не влияют на десорбцию сульфат-ионов, которые десорбируются предпочтительнее рения. В-третьих, повышение концентрации аммиака более 0,75 моль/дм³, температуры более 30⁰С положительно, но незначительно сказывается на процессе десорбции рения, а скорости пропускания элюента более 0,5 уд. об./ч – влияют отрицательно, но также незначительно.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Палант А. А., Трошкина И. Д., Чекмарев А. М. *Металлургия рения.* - М.: Наука, 2007. - 298 с.
- 2 Иониты в цветной металлургии. Под редакцией. К. Б. Лебедева. М.: Металлургиздат, 1975. - 352 с.
- 3 Холмагоров А. Г., Пашков Г. Л., Кононова О. Н., Калякина О. П. Сорбционное извлечение рения из минерального и техногенного сырья // *Химия в интересах устойчивого развития.* - 1998. - № 6. - С. 397 – 408.
- 4 Волков В.П., Мещеряков Н. М., Никитин Н. В., Михайленко М.А. Промышленный опыт сорбционного извлечения рения из оборотных растворов подземного выщелачивания урана // *Цветные металлы.* - 2012. - № 7. - С. 64-67.

5 Блохин А. А., Амосов А. А., Мурашкин Ю. В. Оценка возможности сорбционного извлечения рения из промывной серной кислоты систем мокрой очистки медно-никелевого производства // *Цветные металлы.* - 2006. - № 8. - С. 94 – 98.

6 Blokhin A. A., Maltseva E. E., Pleshkov M. A., Murashkin Ju. V., Mikhaylenko M. A. Sorption recovery of rhenium from acidic sulfate and mixed nitrate-sulfate solutions containing molybdenum // *Book of proceedings, 7th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, Moscow, Russia, 2011.* - P. 254-261.

7 Kasikov A. G., Petrova A. M., Areshina N. S., Blokhin A. A Maltseva., E. E. Rhenium recovery from gas-purification wastes of the kola mining company // *Book of proceedings, 7th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, Moscow, Russia, 2011.* - P. 265-267.

8 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.

9 Загородняя А. Н., Абишева З. С., Садыканова С. Э., Шарипова А. С. Извлечение рения из сточных вод от промывки металлургических газов медного производства // *Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы: Сб. докл. 2-ой Междунар. научно-практич. конференции, Одесса, 2012.* – С. 67-73.

10 Захарьян С.В., Гедгагов Э.И. Анионообменное разделение рения и селена в схемах получения перрената аммония // *Химическая технология.* - 2012. - № 7. - С. 420-428.

11 Захарьян С.В. Исследование сорбционных методов извлечения рения из промывной кислоты и разработка технологии получения высокочистого перрената аммония: автореф. ... канд. техн. наук: 05.16.02. – М.: ФГУП « Институт ГИНЦВЕТМЕТ», 2012. – 22 с.

12 Оспанов Е. А., Шахалов А. А. Пути повышения качества и экологического уровня производства перрената аммония на медеплавильных заводах ТОО «Казахмыс Сметлинг» // *Матер. Междунар. научно-практич. конф., М., 2013.* - С. 84.

13 Zagorodnyaya A. N., Abisheva Z. S., Bek-turganov N. S. Recovery of Rhenium from Mineral Raw Materials of Kazakhstan // Proceedings of the XXV International Mineral Processing Congress, Brisbane, Australia, 2010, on CD. P. 1463 - 1474.

14 Касиков А.Г., Петрова А.М., Арешина Н.С., Дрогобужская С.В. Извлечение рения из продуктов газоочистки Кольской ГМК // Матер. Междунар. научно-практич. конф., Москва, 2013. - С. 73.

15 Загородняя А. Н., Абишева З. С., Боброва В. В., Шарипова А.С., Садыканова С.Э. Слабоосновные аниониты АН-21, А170 для извлечения рения из различных сред // Комплексное использование минерального сырья. - 2011. - № 3. - С. 22 - 30.

REFERENCES

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

2. Pod redaksiej. K. B. Lebedeva. *Ionity v tsvetnoj metallurgii* M.: Metallurgizdat, **1975**, 352 (in Russ.)

3 Holmagorov A. G., Pashkov G. L., Kononova O. N., Kaljakina O. P. *Khimiya v interesakh ustojchivogo razvitiya*, **1998**, 6. 397 - 408. (in Russ.)

4 Volkov V.P., Meshcheryakov N. M., Nikitin N. V., Mikhajlenko M.A. *Tsvetnye metally*, **2012**, 7. 64-67. (in Russ.)

5 Blohin A. A., Amosov A. A., Murashkin Yu. V. *Tsvetnye metally*, **2006**, 8. 94-98. (in Russ.)

6 Blokhin A. A., Maltseva E. E., Pleshkov M. A., Murashkin Yu. V., Mikhajlenko M. A. *Book of proceedings, 7th international symposium on technetium and rhenium - science and utilization*, Moscow, **2011**, 254-261. (in Eng.)

7 Kasikov A. G., Petrova A. M., Areshina N. S., Blokhin A. A Maltseva., E. E. *Book of proceedings, 7th international symposium on technetium and rhenium - science and utilization*, Moscow, **2011**, 265-267. (in Eng.)

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

9 Zagorodnyaya A. N., Abisheva Z. S., Sadykanova S. JE., Sharipova A. S. *Sb. dokl. 2-oj mezhdunar. nauchno-praktich. konferencii*, Odessa, **2012**, 67-73. (in Russ.)

10 Zahar'yan S.V., Gedgagov E.I. *Khimicheskaya tehnologiya*, **2012**, 7, 420-428. (in Russ.)

11 Zahar'yan S.V. *Issledovanie sorbtionnykh metodov izvlecheniya reniya iz promyvnoj kisloty i razrabotka tekhnologii polucheniya vysokochistogo perrenata ammoniya: avtoref. ... kand. tekhn. nauk: 05.16.02. M. Institut Gincvetmet*, 2012, 22 (in Russ.)

12 Ospanov E. A., Shakhlov A. A. *Mater. mezhdunar. nauchno-praktich. konf.*, Moscow, **2013**, 84. (in Russ.)

13 Zagorodnyaya A. N., Abisheva Z. S., Bek-turganov N. S. *Proceedings of the XXV International mineral processing congress. Brisbane, Australia*, **2010**, 1463 - 1474. (in Eng.)

14 Kasikov A.G., Petrova A.M., Areshina N.S., Drogobuzhskaya S.V. *Mater. mezhdunar. nauchno-praktich. konf.*, Moscow, **2013**, 73. (in Russ.)

15 Zagorodnyaya A. N., Abisheva Z. S., Bobrova V.V., Sharipova A.S., Sadykanova S.E. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*, **2011**, 3, 22 - 30. (in Russ.)

Түйіндеме

Мақалада, сулы аммиак ерітіндісімен А 170 анионитінен сульфатты-иондар мен ренийдің десорбциясы бойынша, оның концентрацияға тәуелділігі ($5-2 \text{ моль/дм}^3$), (элюенттің өткізу жылдамдығы $0,5, 1 - 3 \text{ үл. көл./с}$ және 10°C біртіндеп $20 - 60^\circ\text{C}$), температурасының зерттеу нәтижелері келтірілді. Тәжірибе жұмыстары динамикалық жағдайда жүргізілді. Зерттелінген көрсеткіштер мен олардың арақашықтығы сульфат-иондар мен ренийдің анионитының десорбциясына әртүрлі әсерін тигізетіндігі бекітілді. Олар ренийдің десорбциялануына қарағанда, сульфат-иондардың десорбциясына әсер етпейді. Аммиактың концентрациясы $0,75 \text{ моль/дм}^3$ астам, температурасы 30°C астам жоғарылағанда оң, бірақ рений үрдісінің десорбциясы мардымсыз, ал элюенттің өту жылдамдығы $0,5 \text{ үл. көл./с}$ болғанда теріс, сондай-ақ, ол да мардымсыз.

Түйін сөздер: десорбция, аммиак, концентрация, температура, жылдамдық, рений, сульфатты-ион.

Summary

The results of researches on rhenium and sulphate-ions desorption from anionite A170 by ammonia solution depending on it concentration ($0.5 - 2 \text{ mol/dm}^3$), temperature ($20 - 60^\circ\text{C}$, with step of 10°C) and flow rate of passing eluent ($0.5, 1 - 3 \text{ sp. vol/h}$) have been presented in the article. The experiments were conducted in dynamic conditions. It was established that studied parameters and their intervals affected differently on the rhenium and sulphate-ions desorption from the anionite. They did not influence on the sulphate-ions desorption, which were desorbed more preferably than rhenium. Ammonia concentration increase more than 0.75 mol/dm^3 , temperature over 30°C affects positively, but slightly on the process of rhenium desorption. Flow rate of passing

eluent increase more than 0.5 sp.vol/h effects negatively, but also was insignificant.

Keywords: desorption, ammonia, rhenium, sulphate-ions, anionite

Поступила 02. 07. 2013.

УДК 669.884(574)

Комплексное использование
минерального сырья. № 3. 2013.

В.И. САМОЙЛОВ¹, Ж.С. ОНАЛБАЕВА^{1*}, Н.А. КУЛЕНОВА¹, В.И. ЗЕЛЕНИН²,
Н.А. БАЙГАЗОВА¹

¹Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
Усть-Каменогорск, *zhanara-05@mail.ru

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

КИНЕТИКА СЕРНОКИСЛОТНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ЛЕПИДОЛИТА, АКТИВИРОВАННОГО ПЛАВКОЙ С КАРБОНАТОМ НАТРИЯ

Исследована кинетика сернокислотного извлечения лития из лепидолита, активированного плавкой с карбонатом натрия. При сернокислотном вскрытии минерала лепидолита не обеспечивается достаточно полного извлечения лития в водорастворимый сульфат. Один из способов повышения реакционной способности лепидолита предусматривает плавку его концентрата с кальцинированной содой. Концентрат перерабатывают по технологии, включающей плавку концентрата с содой, грануляцию плава водой, измельчение гранулированного плава, сульфатизацию измельченного плава серной кислотой и водное выщелачивание сульфатизированного плава, что обеспечивает перевод лития в водорастворимый сульфат лития, который в дальнейшем используется для производства товарного карбоната лития. В данной статье определено значение кажущейся энергии активации взаимодействия плава-гранулята с серной кислотой (11,4 кДж/моль). На основании найденного значения $E_{\text{каж.}}$ можно предположить, что взаимодействие плава-гранулята с кислотой лимитируется скоростью диффузии молекул кислоты к реакционной поверхности через слой образующихся продуктов реакции.

Ключевые слова: лепидолит, карбонат натрия, сульфатизация, кажущаяся энергия активации, извлечение лития

Введение. Известно, что сернокислотное вскрытие минерала лепидолита $[\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{F},\text{OH})_2]$ не обеспечивает достаточно полного извлечения лития в водорастворимый сульфат. В этой связи на сегодняшний день является актуальным поиск методов переработки лепидолита, обеспечивающих повышение извлечения лития до уровня, требуемого в гидрометаллургических литиевых производствах. В частности, в гидрометаллургии лития предложено применять различные способы активирующей подготовки лепидолитового концентрата к сернокислотному вскрытию. Один из таких способов [1, 2] предусматривает плавку лепидолитового концентрата с кальцинированной содой. При плавке часть кремния, присутствующего в лепидолите, связывается в Na_2SiO_3 , что обеспечивает разрушение кристаллов минерала. Охлаждая плав холодной водой, получают плав-гранулят, который после измельчения глубоко и быстро вскрывается серной кислотой при $\sim 100^\circ\text{C}$ с об-

разованием водорастворимых сульфатов лития, калия, алюминия и малорастворимого гидратированного кремнезёма. Выщелачиванием вскрытого гранулята и последующим отделением осадка гидратированного кремнезёма получают раствор сульфатов лития других металлов. Из сульфатного раствора после его очистки от примесей и упаривания осаждают товарный Li_2CO_3 [1-9].

Кинетика сернокислотного вскрытия гранулята до настоящего времени оставалась не изученной. Целью данной работы является определение лимитирующей стадии процесса сернокислотного вскрытия плава-гранулята. Для достижения поставленной цели решены задачи, направленные на определение кинетических зависимостей, полноты вскрытия плава-гранулята в зависимости от температуры и продолжительности процесса вскрытия.

Экспериментальная часть. Для исследований наработано необходимое количество гранулята. В поставленной серии опытов навес