

А. С. ШАРИПОВА, А. Н. ЗАГОРОДНЯЯ*, З. С. АБИШЕВА,
И. А. САПУКОВ, Л. У. АМАНЖОЛОВА

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

ПОВЕДЕНИЕ РЕНИЯ И ОСМИЯ ПРИ СПЕКАНИИ ОСАДКА, ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ АММИАЧНОГО РАСТВОРА, С ОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ

В статье представлены результаты исследований одного из переделов разрабатываемой технологии извлечения рения из производственного осадка, выделенного из аммиачных маточных растворов операции твердофазной рекстракции рения, – спекания. Технология базируется на процессах спекания, выщелачивания и экстракции рения – металла, востребованного на рынке, из рений-, осмийсодержащих осадков, в большом количестве скопившихся на предприятии. На первом этапе разработки технологии содержание металлов в осадке повысили более чем в 2 раза путем репульпации в воде, и была получена партия осадка для проведения экспериментов по спеканию его с оксидом кальция. В представленной статье изучено влияние количества оксида кальция в шихте (100-300 % к весу осадка), продолжительности (2-5 ч), и температуры (300-600 °C) на поведение рения и осмия при спекании шихты. Установлено, что изучаемые параметры по-разному влияют на течение процесса, состояние спеков, их выход и извлечение в них рения и осмия. Увеличение в шихте оксида кальция приводит к увеличению выхода спеков и извлечению в них металлов. Несущественное влияние на эти показатели оказывают продолжительность и температура спекания. Спекание осмий-, ренийсодержащего производственного осадка с оксидом кальция протекает с образованием соединений кальция (CaSO_4 , CaCO_3 , Ca(OH)_2) и рения ($\text{Ca(ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$). Причем при минимальных значениях количества оксида кальция в шихте и продолжительности спекания образуется $\text{Ca(ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при максимальных значениях – $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$, промежуточных значениях – $\text{Ca(ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$. Выбраны оптимальные условия, при которых оба металла практически полностью остаются в спеке: количество CaO в шихте – 200-300 % относительно веса осадка, температура – 300 °C, время спекания – 2 ч.

Ключевые слова: осадок, рений, осмий, спекание, оксид кальция, шихта, спек.

Введение. Медные концентраты, полученные 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 экстракцией с получением перрената аммония по технологии бывшего ГИНЦВЕМЕ-Та [1, 2], изотопа осмий-187 из маточных растворов этой технологии по методу, разработанному в АО «ЦНЗМО» (рисунок 1) [3].

Из-за отсутствия спроса на изотоп осмий-187 производство его было остановлено, но металл продолжают осаждать, осадки складировать. В результате на предприятии скопилось значительное количество осадков с высоким содержанием рения. Учитывая востребованность в

рений, необходимость высвобождения производственных площадей его следует вывести из ряда незавершенного производства в товарную



Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема извлечения изотопа осмий-187 из маточного раствора экстракционной технологии извлечения рения из промывной серной кислоты

продукцию. Работа в этом направлении началась с анализа публикаций по извлечению малорастворимых соединений рения из различных осадков спеканием с оксидом кальция и обоснования необходимости проведения экспериментальных работ применительно к осадку, содержащему рений и осмий [4]. Намечена технология селективного извлечения рения из осмий-, рений-содержащего осадка, базирующаяся на процессах спекания, выщелачивания и экстракции. Предварительно нами был изучен качественный элементный и вещественный состав производственного осадка, что позволило определить возможность кондиционирования его путем репульпации водой, определены оптимальные условия её проведения. В результате выход осадка (далее – кондиционированный осадок) сократился более чем в 2 раза, повысилось и содержание рения и осмия. Получен осадок, пригодный для спекания с оксидом кальция [4].

Цель настоящих исследований – изучение поведения металлов при спекании и определение оптимальных условий спекания.

Экспериментальная часть. Вещества. Кондиционированный осадок, полученный репульпацией в воде производственного осадка, реактивный оксид кальция ГОСТ 8677-76 [5].

Методы анализа. Все твердые продукты (осадок, спеки) исследовали химическими и физическими методами анализа: спектральным атомно-эмиссионным (САЭ), рентгенофазовым (РФА), инфракрасной спектроскопии (ИКС).

Рентгенограммы снимали на дифрактометре D8 Advance (BRUKER), излучение α – Cu; расшифровывали по [6]. Инфракрасные спектры поглощения снимали на ИК-Фурье спектрометре «Avatar-370» в спектральном диапазоне 4000-250 см⁻¹, расшифровывали по [7-9]. Количественное содержание рения определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе Optima-2000DV (США, PerkinElmer), осмий по методике [10], серы по методике [11].

Подготовка оксида кальция для спекания. РФА показал, что в реактивном реагенте содержится значительное количество карбоната и гидроксида кальция, поэтому реактивный оксид кальция дополнительно прокаляли при 1100 °С в течение 5 ч. После этой процедуры, как было установлено РФА, получена монофаза СаО. Прокаленный реагент хранили в эксикаторе над концентрированной серной кислотой.

Методика эксперимента. Спекание проводили в муфельной печи. Количество взятого для эксперимента СаО предварительно делили на 3 части: 60-70 % реагента использовали для приготовления шихты, по 15-20 % – для «постели», предотвращающей возможность спекания шихты с материалом фарфоровой чашки, и «крыши» для улавливания летучих соединений элементов, в частности рения и осмия.

На дно чашки насыпали «постель», на неё шихту, тщательно приготовленную смешиванием осадка с СаО в другой чашке, следом «крышу». Потом чашку помещали в печь, включали нагрев и поднимали температуру до заданной, поддерживая её постоянной в течение всего эксперимента. После окончания печь отключали, спек охлаждали до комнатной температуры, переносили в бюкс. Затем его дополнительно выдерживали в сушильном шкафу при 105 °С и бюкс с осадком помещали в эксикатор. Спеки визуально обследовали, взвешивали, тщательно растирали и вновь визуально обследовали. Растертый осадок анализировали на рений, осмий и вещественный состав.

Изучено влияние количества оксида кальция относительно веса осадка (100, 125, 150, 200, 300 %), времени (1-5 ч), температуры (200-650 °С) на поведение рения и осмия при спекании.

Результаты и их обсуждение. *Химический и вещественный состав производственного кондиционированного осадка.* По данным полуквантитативного САЭ анализа, в осадке содержится значительное количество Re и Cu, а также, мас. %: Si более 1; Mg, As, Sb, Pb ~ по 0,1; Mn < 0,01. По данным химического анализа, мас. %: 16,9 Re, 0,177 Os и 60 S_{общ.}

Сера в осадке, как установлено РФА, находится в элементном состоянии – модификации, есть аморфная фаза. По данным ИКС, аморфная фаза – это предположительно гуминовая кислота.

Влияние количества оксида кальция в шихте. Визуальное изучение спеков показало, что количество СаО влияет на течение процесса (таблица 1). О чем свидетельствовали глубина и размеры трещин спеков, различная окраска их поверхности. При 100 и 125 % количествах реагента от теоретически необходимого происходило возгорание шихты, по всей поверхности спеков глубокие трещины, они в основном белого цвета, ближе к краям чашки – темные. Выше указанных пределов количества СаО возгора-

ния шихты не наблюдалось, она тлела. Поверхность спеков в более мелких трещинах, а цвет спеков по краям – коричневый и желтый, в середине – серый.

С повышением в шихте содержания реагента от 100 до 300 %, как видно из рисунка 2, уве-

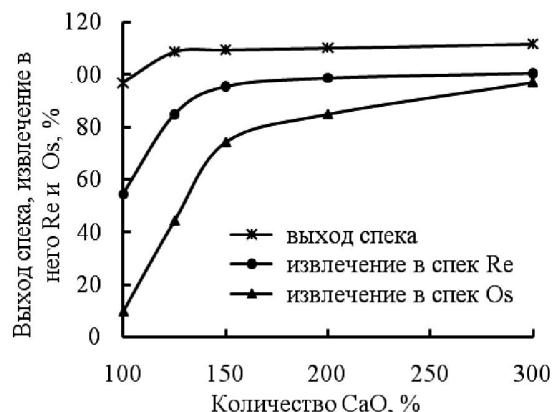


Рисунок 2 – Влияние количества CaO в шихте на выход спека от шихты, извлечение в него рения и осмия

Таблица 1 – Влияние количества оксида кальция в шихте на состояние спека, его вещественный состав и содержание в нем Re и Os. (Условия: навеска осадка – 10 г, температура – 650 °С, время спекания – 4 ч. Содержание в осадке, % (масс.): 16,9 Re, 0,177 Os, 60 S)

Количество CaO в шихте, %	визуальное описание	Спек			
		содержание, % (масс.)		вещественный состав	
		Re	Os	РФА	ИКС
100	Шихта горела. Спек растресканный по всей поверхности. По краям – темный, в основном – белый.	5,04	0,053	CaSO ₄ – основа	CaSO ₄
125		5,03	0,052	Ca(ReO ₄) ₂ ·2H ₂ O	SO ₄ ²⁻ , ReO ₄ ⁻
150	Шихта тлела. Трещины по всей поверхности спека. По краям спек – коричневый и желтый, по середине – серый.	5,10	0,052	CaSO ₄ – основа, Ca ₅ Re ₂ O ₁₂ , Ca(ReO ₄) ₂ ·2H ₂ O, CaO, CaCO ₃	CaSO ₄ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , SO ₄ ²⁻ , ReO ₄ ⁻
200		5,05	0,053	CaSO ₄ – основа, Ca ₅ Re ₂ O ₁₂ , Ca(ReO ₄) ₂ ·2H ₂ O, Ca(OH) ₂ , CaO, CaCO ₃	CaSO ₄ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , SO ₄ ²⁻ , ReO ₄ ⁻
300		4,01	0,0390	CaSO ₄ – основа, Ca ₅ Re ₂ O ₁₂ , Ca(OH) ₂ , CaO, CaCO ₃	CaSO ₄ , CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ , SO ₄ ²⁻ , ReO ₄ ⁻

личились выход спека от шихты (от 96,90 до 111,67 %) и извлечение в него рения (от 54,47 до 100 %), осмия (от 9,63 до 96,97 %); появились новые соединения, снизилось содержание металлов (таблица 1).

Спеки при 100 и 125 % количестве CaO в шихте представлены сульфатом и перренатом кальция. С повышением содержания CaO наряду с этими солями в спеках появились и другие соединения кальция: Ca₅Re₂O₁₂, Ca(OH)₂, CaCO₃. Остался и оксид кальция. Причем независимо от количества CaO в шихте основным соединением в спеках является сульфат кальция. К сожалению, из-за низкого содержания осмия в спеках и низкой разрешающей способности применяемых физических методов анализа выявить вещественный состав осмия или содержащих его групп не представилось возможным. Наличие в спеках различных соединений кальция (за исключением CaO) можно объяснить взаимодействием продуктов сгорания элементной серы, аморфной органической фазы (SO₃, CO₂ и H₂O), оксида рения (VII) с CaO.

Анализ вещественного состава спеков выявил интересный момент: соединение Ca₅Re₂O₁₂ образуется наряду с Ca(ReO₄)₂ и его количество возрастает по мере увеличения содержания в шихте CaO от 150 до 200 %. При 300 % количестве CaO, при спекании, возможно, образуется только Ca₅Re₂O₁₂ или содержание его менее 5 % (предел чувствительности РФА).

Снижение содержания металлов в спеках обусловлено различными причинами. В одном случае – недостатком в шихте оксида кальция (100 и 125 %) для улавливания летучих соединений элементов, в том числе рения и осмия. В другом случае – его избытком, который способствовал увеличению веса спеков, а следовательно, и разубоживанию по металлам.

Влияние продолжительности спекания шихты. Время спекания шихты изучали в ди-

Таблица 2 – Влияние времени спекания на состояние спека, содержание, извлечение металлов и вещественный состав. (Условия: вес осадка – 10 г, температура – 650 °С, количество CaO – 200 %. Содержание в осадке, % (мас.): 16,9 Re, 0,177 Os, 60 S)

Время спекания, ч	визуальное описание	Спек					
		содержание, % (мас.)		извлечение, %		вещественный состав	
		Re	Os	Re	Os	РФА	ИКС
1	Шихта тлела. Мелкие трещины по всей поверхности спека. Спек в основном серый, но по краям есть небольшая каемка – желтого цвета.	5,04	0,53	99,9	100,0	CaSO ₄ – основа, CaO, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	CaSO ₄ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , SO ₄ ²⁻ , ReO ₄
2	Шихта тлела. Мелкие трещины по всей поверхности спека. По краям спек – коричневый и желтый, по середине – серый.	5,04	0,053	99,9	100,0	CaSO ₄ – основа, Ca(ReO ₄) ₂ ·2H ₂ O, Ca(OH) ₂ , CaO, CaCO ₃	
3		5,03	0,052	99,7	98,1	CaSO ₄ – основа, Ca ₅ Re ₂ O ₁₂ , Ca(ReO ₄) ₂ ·2H ₂ O, Ca(OH) ₂ , CaO, CaCO ₃	
4		5,10	0,052	101,9	98,1	CaSO ₄ – основа, Ca ₅ Re ₂ O ₁₂ , Ca(ReO ₄) ₂ ·2H ₂ O, Ca(OH) ₂ , CaO, CaCO ₃	
5		5,05	0,053	100,1	100,0	CaSO ₄ – основа, Ca ₅ Re ₂ O ₁₂ , Ca(OH) ₂ , CaO, CaCO ₃	

апазоне 1-5 ч с шагом 1 ч. Опыты проводили при расходе оксида кальция – 200 %. Результаты, представленные в таблице 2, свидетельствуют, что продолжительность спекания шихты в течение 1 ч недостаточна для образования перрената кальция. Наличие перренат-иона зафиксировано только методом ИКС. Очевидно, в осадке содержится перрената кальция менее 5 %, поэтому он не был обнаружен РФА. Спек в основном серого цвета с незначительной кромкой желтого цвета. Увеличение продолжительности спекания от 2 до 5 ч не влияет ни на физическое состояние спека, ни на его вещественный состав, ни на улетучивание рения и осмия. Спекание шихты протекало без её возгорания, она тлела. Поверхность спека в мелких трещинах по всей поверхности. Спек по краям окрашен в коричневый и желтый цвета. В нем содержатся следующие соединения: CaSO₄, Ca₅Re₂O₁₂, Ca(ReO₄)₂·2H₂O, Ca(OH)₂, CaO, CaCO₃. Причем при спекании шихты в течение 2 ч образуется Ca(ReO₄)₂·2H₂O (возможно, есть

и Ca₅Re₂O₁₂, но количество менее 5 %), в течение 3- и 4 ч наряду с Ca(ReO₄)₂·2H₂O образуется и Ca₅Re₂O₁₂, которое, возможно, является единственным ренийсодержащим соединением при спекании шихты в течение 5 ч.

Металлы практически полностью остаются в спеке независимо от продолжительности спекания шихты. При выходе спеков от веса шихты, равном 111,7 %, и содержании от 5,03 до 5,1 % (мас.) Re и от 0,052 до 0,053 % (мас.) Os в них извлекается соответственно 99,7-101,9 % рения и 98,1-100 % осмия. Незначительные колебания, по-видимому, можно объяснить погрешностями, допущенными при проведении анализа.

Влияние температуры на спекание шихты. Температуру спекания шихты изучали в диапазоне 200-600 °С с шагом 100 °С при количестве в ней CaO – 300 % и времени спекания 2 ч. (Оксид кальция увеличен для «крыши», которая, по нашему предположению, должна предотвратить образование трещин.) Результаты представлены в таблице 3, из данных которой видно,

Таблица 3 – Влияние температуры спекания на состояние спека, содержание, извлечение металлов и вещественный состав. (Условия: вес осадка – 10 г, количество CaO – 200 %, время – 2 ч. Содержание в осадке, % (масс.): 16,9 Re, 0,177 Os, 60 S

Температура, °C	Спек							
	визуальное описание	выход от шихты, %	содержание, % (мас.)		извлечение, %		вещественный состав	
			Re	Os	Re	Os	РФА	ИКС
200	Шихта не горела, дымила. Поверхность спека ровная, без трещин. Цвет спека серый.	99,40	4,28	0,046	99,58	100,3	CaSO ₄ , Ca(ReO ₄) ₂ ·2H ₂ O CaO, Ca(OH) ₂ CaCO ₃	CaSO ₄ , CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ , SO ₄ ²⁻ , ReO ₄
300	Шихта не горела, но обильно дымила. Поверхность спека ровная, без трещин. Цвет спека светло-серый, по краям белый.	99,37	4,30	0,046	101,1	100,3	CaSO ₄ , Ca(ReO ₄) ₂ ·2H ₂ O Ca ₅ Re ₂ O ₁₂ CaO, Ca(OH) ₂ CaCO ₃	CaSO ₄ , CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ , SO ₄ ²⁻ , ReO ₄
400	Шихта тлеет. Поверхность спека ровная, без трещин. Цвет спека – темно-серый, по краям светло – серый.	102,52	4,15	0,043	100,7	99,6	CaSO ₄ , Ca ₅ Re ₂ O ₁₂ CaO, Ca(OH) ₂ CaCO ₃	SO ₄ ²⁻ , ReO ₄
500		107,10	3,90	0,048	98,9	116,2		
600		107,0	4,10	0,044	103,8	106,4		

что температура спекания шихты в изученном интервале незначительно влияет на процесс спекания.

В диапазоне 200-300 °C шихта не воспламенялась, но наблюдалось различное задымление. Поверхность спека без трещин, но цвет его различный. Серый – 200 °C, светло-серый, по краям белый – 300 °C. Но в спеках, наряду с CaSO₄, Ca(OH)₂, CaCO₃, CaO содержатся и различные соединения: Ca(ReO₄)₂·2H₂O (200 °C), Ca(ReO₄)₂·2H₂O, Ca₅Re₂O₁₂ (300 °C). Очевидно, при 200 °C не весь рений, содержащийся в шихте, прореагировал с оксидом кальция, о чем свидетельствует его серый цвет (цвет шихты).

В интервале температур 400-600 °C шихта тлеет. Поверхность спеков также без трещин. Спек – темно-серый, по краям – светло-серый. В них содержатся одни и те же соединения: CaSO₄, Ca₅Re₂O₁₂, Ca(OH)₂, CaCO₃, CaO.

Выход спеков с увеличением температуры от 200 до 600 °C возрастает от 99,4 до 107,1 %. Вероятно, за счет образования при 300 и 400 °C перренатов кальция разного состава и различного их соотношения.

Металлы практически полностью остаются в спеке независимо от температуры спекания

шихты. Как видно из таблицы 3, извлечение рения в спек колеблется от 98,9 до 103,8 %, осмия – от 99,6 до 116,2 %, содержание металлов соответственно – от 3,90 до 4,30 % (мас.) и от 0,043 до 0,048 % (мас.). Причем уменьшение этих параметров неплавное, а скачкообразное. Наблюдаемые колебания, по-видимому, можно объяснить, погрешностями, допущенными при проведении анализа.

Выводы. Установлено, что изучаемые параметры (количество оксида кальция в шихте, продолжительность и температура спекания) и их интервалы по-разному влияют на течение процесса, состояние спеков, их выход и извлечение в них рения и осмия. Увеличение в шихте оксида кальция приводит к увеличению выхода спеков и извлечению в них металлов. Несущественное влияние на эти показатели оказывают продолжительность и температура спекания.

Спекание кондиционированного производственного осадка с оксидом кальция протекает с образованием соединений кальция (CaSO₄, CaCO₃, Ca(OH)₂), рения (Ca(ReO₄)₂·2H₂O и Ca₅Re₂O₁₂). Причем при минимальных значениях количества оксида кальция в шихте и продолжительности спекания образуется Ca(ReO₄)₂·2H₂O, при максимальных значени-

ях – $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$, промежуточных значениях – $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$.

Выбраны оптимальные условия, при которых оба металла остаются в шпек: количество CaO в шпекте – 200-300 % относительно веса осадка, температура – 300 °C, время спекания – 2 ч.

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. Гаврилова И.М., Городецкий М.И., Егизаров А.А. 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 Абишева З.С., Загородняя А.Н. Вклад Института металлургии и обогащения в организацию производства соединений рения и изотопа осмий-187 в Казахстане // *Вестник МИТХТ*. – 2013. – Т. 8. – № 3. – С. 34-46.

4 Загородняя А.Н., Абишева З.С., Шарипова А.С., Жумабеков Ж.Ж., Сапуков И.А. О составе осмий-, ренийсодержащего осадка, выделенного из маточного раствора операции твердофазной рекстракции // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2015. – № 1. – С. 16-24.

5 ГОСТ 8677-76. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Оксид кальция. Технические условия. – М.: ИПК. Издательство стандартов, 2004. – 6 с.

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

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 Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. Сер. «Аналитическая химия элементов». – М.: Наука. – 1972. – 616 с.

11 ГОСТ 32221. Межгосударственный стандарт. Концентраты медные. Методы анализа. Методы определения массовой доли серы. – М.: ИПК. Издательство стандартов, 2013. – 18 с.

REFERENCES

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

2 Vinogradova M.A., Fominyh E.G. Gavrilo I.M., Gorodetskiy M.I., Egizarov A.A. *Ehkstraktsionnoe izvlechenie reniya iz promyvnoi kisloty, poluchaemoi na baze metallurgicheskikh gazov medepлавильного производства. V kn. Ehkstraktsiya i sorbtziya v metallurgii molibdena, vol'frama i reniya* (Rhenium extraction recovery from the washing acid obtained on the basis of metallurgical gases of copper-smelting production. In book Extraction and sorbtion in metallurgy of molybdenum, tungsten and rhenium.) Moscow: Nauka. 1971. 71-77 (in Russ.).

3 Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N. *Vklad Instituta metallurgii i obogashcheniya v organizatsiyi proizvodstva soedineniy reniya i izotopa osmiy-187 v Kazahstane* (The contribution of the Institute of Metallurgy and Enrichment in the organization of production and rhenium isotope osmium-187 in Kazakhstan). *Vestnik MITKhT = Bulletin of the Moscow institute of fine chemical technology*. 2013. 8. 3. 34-46 (in Russ.).

4 Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sharipova A.S., Zhumabekov Zh.Zh., Sapukov I.A. O sostave osmiy-, renijsoderzhashchego osadka, vydelennogo iz matochного раствора операции твердофазной рекстракции (About composition of osmium, rhenium-containing precipitate isolated from mother liquor of rhenium solid-phase re-extraction operation) *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. 2015. 1. 16-24 (in Russ.).

5 GOST 8677-76. *Mezghosudarstvennyi standart. Reaktivy. Oksid kal'tsiya. Tehnicheskie usloviya*. (GOST 8677-76 Interstate standard. Reagents. Calcium oxide. Technical conditions). Moscow: IPK Standards Publishing. 2004. 6 (in Russ.).

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

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

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

9 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.).

10 Ginzburg S.I., Ezerskaya N.A., Prokofeva I.V., Fedorenko N.V., Shlenskaya V.I., Bel'skiy N.K. *Analiticheskaya khimiya platinovykh metallov. Seriya analiticheskaya khimiya ehlementov* (Analytical chemistry of platinum metals. A series of analytical chemistry of elements). Moscow: Nauka. 1972. 616 (in Russ.).

11 GOST 32221. *Mezghosudarstvennyi standart. Koncentraty mednye. Metody analiza. Metody opredeleniya massovoi doli sery* (GOST 32221. Interstate standard. Copper concentrates. Methods of analysis. Methods for determination of sulfur). Moscow: IPK Standards Publishing. 2013. 18 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада өңделетін технологияның бір бөлігі, күйдіру – рений қаттыфазалық рекстракция операциясының өзекті аммиакты ерітінділерінен бөлінетін өндіріс тұнбасынан ренийді бөліп алуы көрсетілген.

Технология Жезқазған мыс заводында үлкен көлемде жиналып қалған рений-осмий құрамды тұнбалардан рынокта сұранысқа ие металл-ренийдің күйдіру, сілтілеу және экстракция үрдістеріне негізделеді. Өңдеу технологиясының бірінші кезеңінде, суда репульпация жолымен металдардың тұнбадағы құрамын екі еседен көп жоғарлаттық, және оның кальций оксидімен күйдіру эксперименттерін жүргізу үшін тұнба бірқатар алынды. Ұсынылып отырған мақалада шихтаны күйдіру кезінде рений мен осмийдің әрекетіне температураның (300-600 °C), ұзақтылығының (2-5 сағ) және шихтадағы кальций оксиді мөлшерінің (100-300 % тұнба салмағынан) әсері зерттелген. Зерттелетін параметрлердің үрдістің жүруіне, күйінділер күйіне, олардың шығымы және олардағы рений мен осмийдің шығарылуына әр түрлі әсер ететіндігі анықталды. Шихтадағы кальций оксидінің көбеюі, күйіндінің шығымы мен олардағы металдардың бөлініп шығуының өсуіне алып келеді. Бұл көрсеткіштерге күйдіру ұзақтығы мен температураның аса маңызды әсері жоқ. Осмий, рений құрамды өндірістік тұнбасын кальций оксидімен күйдіру, кальций (CaSO_4 , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) және рений ($\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$) қосылыстарының түзілуімен жүреді. Соның ішінде шихтадағы кальций оксиді мөлшерінің минимальді мәнінде және күйдіру ұзақтығында – $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ал максимальді мәнінде – $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$, аралық мәнінде – $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ мен $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$ түзіледі. Екі металл да іс жүзінде толықтай күйіндіде қалуға тиімді шарттар таңдалды: шихтадағы CaO мөлшері – 200-300 % тұнба салмағына қатысты, температура – 300 °C, күйдіру уақыты – 2 сағ.

Түйінді сөздер: тұнба, рений, осмий, күйдіру, кальций оксиді, шихта, күйінді.

SUMMARY

Results of researches of one of stages of developed technology for rhenium extraction from the industrial precipitate isolated from ammoniac mother liquors of rhenium solid-phase re-extraction operation – sintering are presented in the paper. The technology is based on processes of sintering, leaching and extraction of rhenium – metal demanded on the market, from rhenium-, osmium-containing precipitates, accumulated on Zhezkazgan copper factory. At the first cycle of technology development the content of metals in the precipitate have raised more than twice by repulping in water, and the party of a precipitate for carrying out of experiments on its sintering with calcium oxide has been obtained. In presented paper influence of calcium oxide quantity in charge (100-300 % to weight of a precipitate), process duration (2-5 h), and temperature (300-600 °C) on rhenium and osmium behaviour at charge sintering is studied. It is established, that studied parameters differently influence on process current, condition of sinters, their yield and rhenium and osmium extraction into them. The increase of calcium oxide content in charge leads to increase of sinters yield and metals extraction into them. Duration and temperature of sintering influence insignificant on these parameters. Sintering of osmium-, rhenium-containing industrial precipitate with calcium oxide proceeds with formation of calcium (CaSO_4 , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) and rhenium ($\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$) compounds. And $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is formed at the minimal values of calcium oxide quantity in charge and duration of sintering, $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$ – at their maximal values, $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$ – at their intermediate values. Optimum conditions at which both of metal practically completely remain in sinter are chosen: CaO quantity in charge – 200-300 % to weight of precipitate, temperature – 300 °C, sintering time – 2 h.

Key words: precipitate, rhenium, osmium, sintering, calcium oxide, charge, sinter.

Поступила 07.04.2015

