

SUMMARY

Studies on the electrolytic manganese dioxide (EMD) obtaining from purified solutions after leaching manganese sludge were held. Influence of the anodic current density on electrolysis of manganese sulfate solutions was determined. The EMD samples were examined using an X-ray fluorescence, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Studies on preliminary purification of manganese containing solutions before the electrolysis were carried out. Conducting cleaning solution at pH 6,0-7,0 provides maximum deposition of impurities harmful to electrolysis copper, zinc, nickel, cobalt, aluminum, phosphorus, arsenic, antimony, iron (III) and iron (II). After precipitation of the impurities pulp is filtered, hydrated precipitate is washed, filtered liquid phase is sent to electrolysis to produce EMD. Electrolysis efficiency was determined by the following factors: the quality of the EMD, output of the EMD by current, voltage on the bath. In these experiments on electrolysis at an anodic current density of 150-200 A/m², the following electrochemical characteristics were got: bath voltage does not exceed 2.2-3.0 V, current output – 65-68 %, electric power consumption 1.33-1.80 kilowatt-hour/kg. The results showed that EMD, obtained in laboratory conditions at an anodic current density in the range of $I_a = 150-200 \text{ A/m}^2$, meets all the requirements for high-level product: the mass fraction of the main component – MnO₂ in the experiments is 95-96,5 %. The chemical composition and crystal modification of EMD correspond to requirements to manganese dioxide for galvanic cell of manganese-zinc system with an alkaline electrolyte.

Key words: manganese solution, leaching, impurities, deposition, electrolysis, electrolyte, electrolytic manganese dioxide.

Поступила 09.04.2015

УДК 669.233.3.09

Комплексное использование
минерального сырья. № 2. 2015

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

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

²РГП «Жезказганредмет», Жезказган

ПОВЕДЕНИЕ РЕНИЯ И ОСМИЯ ПРИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ВСКРЫТИИ СПЕКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОБА МЕТАЛЛА

Исследовано поведение рения и осмия при гидрометаллургическом вскрытии спека, содержащего, мас. %: 3,7 Re, 0,049 Os, 60,0 S (общая), в виде CaSO₄ (основа), Ca₅Re₂O₁₂, Ca(ReO₄)₂·2H₂O, Ca(OH)₂, CaCO₃, CaO. Спек получен из производственного осадка и оксида кальция. Изучено влияние природы выщелачивающих реагентов: воды, серной и соляной кислот, хлорида натрия. На примере выщелачивания водой изучено влияние отношения Т:Ж (1:2÷1:5), продолжительности (30-120 мин), температуры (25-70 °С) на поведение рения и осмия в данном процессе. Анализ продуктов выщелачивания проведен химическим, рентгенофазовым, спектральным атомно-эмиссионным и рентгенофлуоресцентным методами. Установлено, что гидрометаллургическое вскрытие спека позволяет селективно извлечь металлы в разные фазы: рений в раствор, осмий в кек. Природа выщелачивающего реагента не влияет на извлечение из спека в раствор рения и осмия, но оказывает влияние на выход кека: 109,5 % (H₂O), 144 % (H₂SO₄), 11,8 % (HCl), 93,55 % (NaCl), и, как следствие, выход кека сказывается на содержании в нем металлов: 0,56-0,68 мас. % Re; 0,042-0,416 мас. % Os. Установлено, что при выщелачивании спека водой соотношение Т:Ж, продолжительность и температура в изучаемых интервалах практически не оказывают влияния на извлечение металлов в раствор, на выход кека (~110 %), на содержание металлов в кеке. При выбранных оптимальных условиях выщелачивания спека (выщелачивающий реагент – вода, Т:Ж=1:5, температура 20-30 °С, время 30 мин) в раствор переходят рений, кальций, сера, йод, хлор. При выдержке раствора в осадок выпадают соли: CaSO₄·2H₂O, CaCO₃ (гексагональная и кубическая структуры), Ca₃(SO₃)₂SO₄·12H₂O. Независимо от изучаемых параметров и их интервалов из спека в раствор извлекается ≥ 83 % рения и ≥ 1 % осмия. Все соединения кальция, содержащиеся в спеке, при выщелачивании водой трансформируются в Ca(OH)₂, в очень незначительных количествах остаются CaSO₄ и CaCO₃.

Ключевые слова: спек, выщелачивание, рений, осмий, вода, минеральные кислоты, кек, фильтрат.

Введение. В Казахстане из растворов промывной серной кислоты медного производства извлекают рений с получением перрената аммония по экстракционной технологии института «ГИНЦВЕТМЕТ» [1, 2]. Неотъемлемой частью данной технологии является наличие в ней маточного раствора, из которого получают изотоп осмий-187 по технологии АО «ЦНЗМО» [3]. Однако из-за отсутствия спроса на осмий производство его было приостановлено, но тем не менее его продолжают извлекать из маточного раствора в виде многокомпонентного осадка, содержащего 4-10 мас. % рения и 0,03-0,09 мас. % осмия. Осадки складывают. В результате накопилось значительное количество рения, который необходимо с учетом его востребованности на мировом рынке реализовать в виде товарной продукции, например, перрената аммония. Известно, что рений в осадке содержится в труднорастворимом состоянии. В сорбционных технологиях извлечения рения из растворов медного и свинцового производств [3] также получались осадки, но на операции выпаривания аммиачных ренийсодержащих элюатов. Для этих осадков была разработана и внедрена технология извлечения рения, базирующаяся на процессах спекания с оксидом кальция и выщелачивания водой [3]. В связи с различной природой выделения осадков перенос известной технологии на осадки экстракционной технологии оказался невозможным из-за обильного задымления и горения шихты. Кроме этого, неизвестно, было и поведение осмия при спекании и выщелачивании. Указанные недостатки явились основанием для проведения экспериментальных работ применительно к осадку, выделенному из маточных аммиачных растворов. В результате был получен осадок, пригодный для спекания [4], определены условия, при которых осмий и рений практически полностью остаются в спеке, а рений переходит в хорошо растворимые соли перрената кальция [5].

Цель настоящей работы – изучение поведения рения и осмия при гидрометаллургическом вскрытии спека.

В качестве выщелачивающих агентов выбраны вода, серная и соляная кислоты и раствор хлорида натрия. Выбор воды обусловлен высокой растворимостью в ней перренатов кальция: $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 227,8 г/100 г (30 °C), $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ – 187,0 г/100 г (30 °C) [6], $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$ – информа-

ции нет. Выбор серной кислоты обусловлен, во-первых, образованием растворимой рениевой кислоты. Во-вторых, связыванием кальция в малорастворимое соединение CaSO_4 и возможным образованием малорастворимой гуминовой кислоты [7, 8]. Ионы кальция и гуминовой кислоты будут переходить в водный раствор за счет растворения перренатов и, очевидно, гуматов кальция. Выбор соляной кислоты и хлорида натрия – образованием хорошо растворимой соли хлорида кальция, в результате должен сократиться выход кека и повыситься содержание в нем осмия и рения. Так, в 100 г воды при 20 °C растворяется от 98,5 до 535 г хлорида кальция (в зависимости от количества молекул воды в соли) [6].

Экспериментальная часть. Вещества. Спек, полученный спеканием после кондиционирования производственного осадка, выделенного из маточного раствора операции твердофазной рекстракции рения; оксид кальция ГОСТ 8677 [9], вода, серная кислота ГОСТ 4204 [10], соляная кислота ГОСТ 3118 [11], хлорид натрия ГОСТ 4233 [12].

Методы анализа. Все твердые продукты (спеки, кеки), полученные при минимальных и максимальных значениях изучаемых параметров, исследовали рентгенофазовым методом анализа (РФА): рентгенограммы снимали на дифрактометре D8 Advance (BRUKER), излучение α – Cu; расшифровывали по [13]. Количественное содержание рения определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе Optima-2000DV (США, PerkinElmer), осмий по методике [14]. Полуколичественное содержание остальных элементов в твердых продуктах (кеки и осадки из растворов) определяли спектральным атомно-эмиссионным и рентгенофлуоресцентными методами на спектрометрах ДФС-13 и Axios фирмы «PANalytical».

Методика эксперимента. Выщелачивание проводили в термостатированной ячейке, снабженной крышкой и мешалкой. Постоянство температуры поддерживали с помощью термостата U-10. В ячейку заливали выщелачивающий раствор, который нагревали до необходимой температуры, затем при перемешивании (скорость вращения мешалки 400 оборотов/мин) засыпали измельченный спек. Постоянно контролировали интенсивность перемешивания пульпы и её объем. При уменьшении объема доливали горячую воду. По истечении заданного времени

пульпу отфильтровали с помощью вакуума через воронку Бюхнера. Осадок после фильтрации промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на рений [15], хлорид- [16] и сульфат-ионы [17]. Раствор, полученный при оптимальных условиях выщелачивания, выпарили до сухого состояния. Осадок исследовали на качественный и вещественный состав физическими методами анализа.

Изучено влияние природы выщелачивающего реагента, на примере воды изучено отношение Т:Ж (1:2÷5), продолжительность выщелачивания (30-120 мин), температура (25-70 °С) на поведение рения и осмия при выщелачивании спека.

Таблица 1 – Влияние природы реагента на извлечение рения и осмия *

Кон- цент- рация, г/дм³	Выход кека, %	Объем раство- ра, дм³	Содержание, г/дм³, мас. %		Извлечение, %		Вещественный состав кека
			Re	Os	Re	Os	
H₂O							
Фильтрат							
		0,1	6,20	0,0009	83,78	1,08	
Кек							
	109,5		0,56	0,042	16,57	93,86	Ca(OH)₂ – основа; <<< CaSO₄ и CaCO₃
H₂SO₄							
Фильтрат							
100		0,1	6,25	0,00079	83,78	0,98	
Кек							
100	144,0		0,57		22,18	99,92	CaSO₄
HCl**							
Фильтрат							
200		0,1	6,10	1,58	82,43	1,75	
Кек							
200	11,80		4,56	0,416	14,54	100,18	Ca(OH)₂ – мало, < < ReCl₄ – очень мало, <<< SiO₂, аморфная фаза – основа (по данным ИКС – органика)
NaCl							
Фильтрат							
200		0,1	6,30	1,06	85,13	0,98	
Кек							
200	93,55		0,68	0,055	17,19	105,00	Ca(OH)₂
* Условия: температура – 70 °С; время выщелачивания – 1 ч. Содержание в спеке, мас. %: Re – 3,7; Os – 0,049; вещественный состав: CaSO₄ – основа, Ca₅Re₂O₁₂, Ca(ReO₄)₂·2H₂O, Ca(OH)₂, CaCO₃, CaO.							
** Опыты проводили при комнатной температуре.							

Для проведения экспериментов из производственного осадка при оптимальных условиях кондиционирования [4] и спекания [5] получен рыхлый, хорошо растирающийся спек. В нем содержатся следующие соединения: CaSO₄ – основа, Ca₅Re₂O₁₂, Ca(ReO₄)₂·2H₂O, Ca(OH)₂, CaCO₃, CaO. Содержание, мас. %: 3,7 Re, 0,049 Os, 60,0 S (общая); цвет – серый.

Результаты и их обсуждение. Влияние природы реагентов. В экспериментах использовали воду, растворы серной кислоты с концентрацией 100 г/дм³, соляной кислоты и хлорида натрия – по 200 г/дм³. Концентрацию реагентов в растворах рассчитывали по соответствующим реакциям с допущением, что все соединения кальция, содержащиеся в спеке, прореагируют с образованием соответствующих солей. Условия проведения опытов: Т:Ж=1:5, температура – 70 °С (за исключением соляной кислоты: для предотвращения её испарения опыты проводили при комнатной температуре, время выщелачивания – 1 ч. Визуально зафиксировано, что при подаче спека в воду и раствор серной кислоты получалась пульпа серого цвета, который сохранялся до окончания эксперимента. При подаче в раствор соляной кислоты происходило вспенивание и нагревание пульпы, изменение её серого цвета на черный и постепенное снижение температуры до комнатной. В случае хлорида натрия пульпа оставалась серой, на дне ячейки появились белые капли, которые затем растворились. Независимо от природы реагента пульпа фильтровалась хорошо; фильтраты окрашены в темно-коричневый цвет, за исключением раствора хлорида натрия – желтый цвет. Результаты представлены в таблице 1.

Из таблицы видно, что независимо от природы выщелачивающего реагента в раствор извлекается в среднем 83 % рения и 1,5 % осмия. Однако она оказывает существенное влияние на выход кека, что обусловлено молекулярным весом образующихся соединений кальция и, как следствие, на содержание в кеке металлов. Так, при выщелачивании спека водой выход кека от веса спека, взятого для эксперимента, составил 109,5 %, раствором серной кислоты – 144 %, раствором соляной кислотой – 11,8 %, раствором хлорида натрия – 93,55 %. РФА установлено, что при выщелачивании спека перечисленными растворами реагентов образуются в основном Ca(OH)_2 , CaSO_4 . Резкое сокращение выхода кека (11,8 %) при использовании соляной кислоты можно объяснить образованием хлорида кальция при её взаимодействии со всеми классами соединений кальция, содержащихся в спеке. При использовании раствора хлорида натрия с ним согласно теории неорганических соединений могут взаимодействовать соли и оксид кальция, которых в спеке мало. Содержание рения в кеке колеблется незначительно в пределах 0,56-0,68 мас. %; осмия – значительно 0,042-0,416 мас. %.

Таким образом, анализ экспериментальных данных по выщелачиванию металлов перечисленными реагентами показал, что его целесообразнее проводить либо водой, либо раствором соляной кислоты. Так как при выщелачивании раствором серной кислоты существенно увеличивается выход кека за счет образования сульфата кальция. Увеличение выхода кека приводит к снижению содержания в нем осмия и рения. Бесспорно, лучшим выщелачивающим реагентом является соляная кислота: резко сокращается выход кека, повышается содержание осмия и рения в нем, что положительно скажется на экономике получения изотопа осмий-187. Однако в связи с тем, что соляная кислота относится к категории прекурсоров, в качестве выще-

лачивающего реагента нами выбрана вода.

Влияние Т:Ж. Влияние этого параметра изучали в интервале 1:2÷5. Объем воды при всех значениях соотношения фаз постоянный (0,1 дм³), навеска спека соответственно изменялась от 50 до 20 г. Выщелачивание проводили в течение 1 ч при 70 °С. Пульпа фильтровалась хорошо. Фильтраты – темно-коричневого цвета, через непродолжительное время окраска изменилась до светло-коричневого цвета. Влажные кеки – коричневые с бордовым оттенком, высушенные – серые. Независимо от соотношения фаз выход кека по отношению к весу спека увеличился ~ на 10 % (таблица 2) за счет взаимодействия соединений кальция, содержащихся в спеке, с водой в основном с образованием Ca(OH)_2 . В очень незначительных количествах во всех кеках есть CaSO_4 и CaCO_3 (очевидно, менее 5 % каждого).

Судя по полученным данным, соотношение Т:Ж не влияет на извлечение металлов в раствор: осмия ≤ 1 %, рения в среднем 83,4 %. В кеке остается весь осмий и в среднем 16,57 % рения. Но этот параметр влияет на концентрацию рения в растворе: она с увеличением Т:Ж уменьшается с 14,9 до 6,0 г/дм³; концентрация осмия колеблется в пределах 1,8-0,9 мг/дм³. То есть можно считать, что осмий практически полностью остается в кеке.

Таблица 2 – Влияние соотношения Т:Ж на извлечение рения и осмия из спека при выщелачивании водой*

Т:Ж	Выход кека, %	Объем раствора, дм³	Содержание, г/дм³, мас. %		Извлечение, %		Вещественный состав кека
			Re	Os	Re	Os	
Фильтрат							
1:2		0,1	14,90	0,0018	80,54	0,41	
1:3			9,98	0,0018	81,02	0,84	
1:4			7,87	0,0009	85,08	0,66	
1:5			6,200	0,0009	83,78	1,08	
Кек							
1:2	109,6		0,56	0,040	16,59	89,47	Ca(OH) ₂ – основа; <<< CaSO ₄ и CaCO ₃
1:3	109,6		0,56	0,045	16,59	100,77	
1:4	110,0		0,55	0,045	16,35	101,02	
1:5	109,5		0,56	0,042	16,57	93,86	Ca(OH) ₂ – основа; <<< CaSO ₄ и CaCO ₃
*Условия: температура – 70 °С; время выщелачивания – 1 ч. Содержание в спеке, мас. %: Re – 3,7; Os – 0,049; вещественный состав:CaSO ₄ – основа, Ca ₅ Re ₂ O ₁₂ , Ca(ReO ₄) ₂ ·2H ₂ O, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaO.							

Таблица 3 – Влияние температуры на извлечение рения и осмия из спека при выщелачивании водой*

Темпе- рату- ра, °C	Выход кека, %	Объем раство- ра, дм³	Содержание, г/дм³, мас. %		Извлечение, %		Вещественный состав кека
			Re	Os	Re	Os	
Фильтрат							
25		0,1	6,10	0,00158	82,43	1,34	
30			6,05	0,00106	81,76	0,89	
40			6,05	0,00106	81,76	0,78	
50			5,92	0,00106	80,00	0,74	
60			6,11	0,00158	82,57	1,27	
70			6,40	0,00106	86,49	0,83	
Кек							
25	109,6		0,59	0,045	17,38	100,1	Ca(OH) ₂ – основа; <<< CaSO ₄ и CaCO ₃
30	110,5		0,60	0,044	17,92	99,2	
40	105,0		0,60	0,045	17,67	100,1	
50	110,5		0,60	0,045	17,62	100,5	
60	110,0		0,58	0,045	17,24	100,0	
70	109,0		0,60	0,045	17,67	100,1	Ca(OH) ₂ – основа; <<< CaSO ₄ и CaCO ₃
*Условия: Т:Ж=1:5; время выщелачивания – 1 ч; навеска спека – 20 г. Содер- жание в спеке, мас. %: Re – 3,7; Os – 0,049; вещественный состав: CaSO ₄ – основа, Ca ₅ Re ₂ O ₁₂ , Ca(ReO ₄) ₂ ·2H ₂ O, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaO.							

Таблица 4 – Влияние времени на извлечение рения и осмия из спека при выщелачивании водой*

Вре- мя, мин.	Выход кека, %	Объем раство- ра, дм³	Содержание, г/дм³, мас. %		Извлечение, %		Вещественный состав кека
			Re	Os	Re	Os	
Фильтрат							
30		0,1	5,92	0,00212	80,00	1,84	
60			6,10	0,00156	82,43	1,38	
90			6,07	0,00212	82,03	1,56	
120			6,20	0,00188	83,78	2,34	
Кек							
30	111,5		0,60	0,046	18,08	104,67	Ca(OH) ₂ – основа; <<< CaSO ₄ и CaCO ₃
60	112,0		0,60	0,046	18,16	105,14	
90	109,5		0,60	0,046	17,76	99,76	
120	108,5		0,58	0,045	17,01	99,64	Ca(OH) ₂ – основа; <<< CaSO ₄ и CaCO ₃
*Условия: Т:Ж=1:5, температура – 60 °С. Содержание в спеке, мас. %: Re – 3,7, Os – 0,049; вещественный состав: CaSO ₄ – основа, Ca ₅ Re ₂ O ₁₂ , Ca(ReO ₄) ₂ ·2H ₂ O, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaO.							

Влияние температуры изучали в диапазоне 25–70 °C. Опыты проводили с навеской спека 20 г при Т:Ж=1:5, времени выщелачивания – 1 ч. Пульпа фильтровалась хорошо. Но в отличие от предыдущей серии опытов фильтраты окрашены в желтый цвет, кек – в серый. Результаты приведены в таблице 3.

Из данных таблицы 3 видно, что температура практически не влияет на извлечение металлов в раствор. О чем свидетельствуют численные значения выхода кеков (~110 %) и содержания в них рения – 0,6 и осмия – 0,045 % мас., одинаковые концентрации в фильтратах рения ~6 г/дм³, осмия ~1 мг/дм³. В среднем в раствор, судя по содержанию в кеке, извлекается 82,4 % рения. Осмий практически полностью остается в кеке. Тем не менее осмий содержится и в растворе, но в очень незначительных количествах. В раствор извлекается менее 1 %. Независимо от температуры, как и в экспериментах по влиянию Т:Ж, в кеках содержатся те же соединения (Ca(OH)₂, CaSO₄, CaCO₃).

Влияние продолжительности. Этот параметр изменяли от 30 до 120 мин с шагом 30 мин. Опыты проводили с навеской спека 20 г при Т:Ж=1:5, температуре 60 °C. Выщелачивание протекало по аналогии с предыдущей серией опытов. Результаты представлены в таблице 4.

Продолжительность выщелачивания от 30 мин до 2-х ч также практически не

влияет ни на выход кека (в среднем ~ 110 %), ни на содержание в них металлов (рений – 0,6, осмия – 0,046 мас. %, ни на их извлечение в раствор (рений ~ 82, осмия ~ 1,8 %). Вещественный состав кеков аналогичен кекам, полученным при выщелачивании спеков при различных соотношениях Т:Ж и температурах.

На основании анализа полученных результатов и установленных закономерностей выбран следующий режим выщелачивания спеков: Т:Ж=1:5, температура – 25 °С, время – 30 мин. после подачи всего веса спека.

Качественный и вещественный состав кеков и фильтратов. При проведении экспериментов по выщелачиванию спеков в зависимости от различных параметров твердые продукты и растворы в основном анализировали на рений и осмий, но нужно знать их полный элементный и вещественный состав. Для этого при оптимальных условиях провели выщелачивание спека. Замечено, что со временем из раствора выпал кристаллический осадок белого цвета. Для определения элементов, возможно, содержащихся в растворах, определенный объем фильтрата выпарили на водяной бане до сухого состояния. Осадки проанализированы упомянутыми выше физическими методами. Результаты анализа представлены в таблице 5.

Согласно данным атомно-эмиссионного качественного спектрального анализа (таблица 5) в кеке содержится очень много кальция, есть и рений (интенсивные линии); железа, свинца в пре-

делах 0,01 мас. %, марганца и магния по 0,001 мас. %, кремния и меди более 0,1 мас. %. Такие элементы, как хром, никель, мышьяк и сурьма не обнаружены. Основным соединением, содержащимся в кеке, является $\text{Ca}(\text{OH})_2$, есть в очень-очень незначительных количествах CaSO_4 и CaCO_3 .

В осадке, полученном выпариванием раствора и проанализированном рентгенофлуоресцентным методом анализа, обнаружены, мас. %: рений (17,1), кальций (3,33), сера (2,22), йод (2,10), кремний (0,019), фосфор (0,4) и хлор (0,18). Следовательно, эти элементы содержатся в растворе. Что подтверждает и вещественный состав осадка, основным соединением в котором является соль $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в незначительном количестве (менее 5 %) – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вероятно, есть и какие-то другие соединения, содержащие йод, но возможность их существования находится вне разрешающей способности прибора. Йод присутствует и во влажных кеках, о чем свидетельствует их окраска (бордовый оттенок), что отмечено выше.

При выдержке раствора из него выпадает осадок, представленный солями $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 – гексагональная и кубическая структуры, $\text{Ca}_3(\text{SO}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, в растворе содержатся в основном соли кальция: хорошо растворимый перренат кальция, слабо растворимый сульфат кальция. Карбонат кальция различных структур образуется, вероятно, за счет поглощения из атмосферы оксида углерода (IV). Наличие

Таблица 5 – Элементный и вещественный состав кека и осадков, выделенных из фильтрата при его выдержке и выпаривании

Содержание, мас. %											
Re	Ca	Fe	Cu	Mn	Mg	Pb	Si	P	S	Cl	I
Кек (полуколичественный спектральный атомно-эмиссионный анализ)											
Много		<0,010	0,1	≤0,001	≥0,001	0,01	>0,1	Не обнаружены			
Осадок из выпаренного раствора* (полуколичественный рентгенофлуоресцентный анализ)											
17,1	3,33	Не обнаружены					0,019	0,4	2,22	0,18	2,10

Вещественный состав

Кек: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – основа; < << CaSO_4 и CaCO_3

Осадок из выпаренного раствора: $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – основа, < << $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Осадок, выпавший из раствора: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 – гексагональная и кубическая структуры, $\text{Ca}_3(\text{SO}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

*Значения содержаний не фактические, а относительные.

$\text{Ca}_3(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ объяснить не представляется возможным, исходя из данных качественного состава фильтратов.

Выводы. Установлено, что гидрометаллургическое вскрытие спека позволяет селективно извлечь металлы в разные фазы: рений – в раствор, осмий – в осадок.

Природа выщелачивающего реагента (H_2O , растворы H_2SO_4 , HCl , NaCl) не влияет на извлечение из спека в раствор рения и осмия, но воздействует на выход кека и на содержание металлов в нем.

При выщелачивании спека водой Т:Ж продолжительность и температура в изучаемых интервалах практически не оказывают влияния ни на извлечение металлов в раствор, ни на выход кека, ни на содержание металлов в кеке. Соотношение Т:Ж влияет лишь на концентрацию Re в растворе.

При выбранных оптимальных условиях водного выщелачивания спека (Т:Ж=1:5, температура – 20-30 °С, время – 30 мин.) в раствор переходят рений, кальций, сера, йод, хлор. При выдержке раствора в осадок выпадают соли: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 (гексагональная и кубическая структуры), $\text{Ca}_3(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Независимо от изучаемых параметров и их интервалов из спека в раствор извлекается ≥83 % рения и около 1 % осмия. Все соединения кальция, содержащиеся в спеке, при выщелачивании водой трансформируются в $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в очень незначительных количествах остаются CaSO_4 и CaCO_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1 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.

2 Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения. – М.: Наука, 2007. – 298 с.

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 рекстрак-

ции // Комплексное использование минерального сырья. – 2015. – № 1. – С. 16-24.

5 Шарипова А.С., Загородняя А.Н., Абишева З.С., Сапуков И.А., Аманжолова Л.У. Поведение рения и осмия при спекании осадка, выделенного из аммиачного раствора, с оксидом кальция // Комплексное использование минерального сырья. – 2015. – № 2. – С. 42-48.

6 Справочник химика. Т. 2. – М.: Химия, 1964. – 1168 с.

7 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 сырья. – 2008. – № 6. – С. 117-123.

8 Загородняя А.Н., Абишева З.С., Шарипова А.С., Садыканова С.Э., Сапуков И.А., Аманжолова Л.У. Подготовка оборотных аммиачных технологических растворов для извлечения из них рения // Химическая технология. – 2014. – № 1. – С. 34-42.

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

10 ГОСТ 4204-77. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Кислота серная. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2006. – 13 с.

11 ГОСТ 3118-77. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Кислота соляная. Технические условия. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. – 14 с.

12 ГОСТ 4233-77. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2008. – 19 с.

13 Powder diffraction file-2, release 2009. International Centre for diffraction date.

14 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.

15 Борисова Л. В., Ермаков А. Н. Аналитическая химия. Рений. – М.: Наука, 1974. – С. 71.

16 Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова Н.А. Аналитическая химия элементов. Хлор. – М.: Наука, 1983. – С. 19.

17 Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. – М.: Наука, 1975. – С. 49.

REFERENCES

1 Vinogradova M.A., Fominyh E.G. Gavrilova I.M., Gorodetskiy M.I., Egizarov A.A. *Ehkstraktsionnoe izvlechenie reniya iz promyvnoi kisloty, poluchaemoi na baze metallurgicheskikh gazov medeplavil'nogo proizvodstva. V kn. Ehkstraktsiya i sorbtsiya 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.).

2 Palant A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M. *Metallurgiya reniya* (Metallurgy of rhenium). Moscow:

Nauka, **2007**. 298 (in Russ.)

3 Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N. *Vklad Instituta metallurgii i obogashcheniya v organizatsiyu proizvodstva soedineniy reniya i izotopa osmiy-187 v Kazahstane* (The contribution of the Institute of Metallurgy and Ore beneficiation in the organization of rhenium and isotope osmium-187 production in Kazakhstan). *Vestnik MITHT = 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 osmij-renijsoderzhashchego osadka, vydelennogo iz matchnogo rastvora operatsii tverdogaznoj reehkstratsii* (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 Sharipova A.S., Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sapukov I.A., Amanzholova L.U. *Povedenie reniya i osmiya pri spekanii osadka, vydelennogo iz ammiachnogo rastvora s oksidom kal'tsiya* (Rhenium and osmium behaviour at sintering the precipitate isolated from ammoniac solution with calcium oxide). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. **2015**. 2... (in Russ.).

6 *Spravochnik khimika* (Reference book of chemist). vol 2. M.: Khimiya. **1964**. 1168 (in Russ.).

7 Sadykanova C.Ye., Bobrova V.V., Abisheva Z.S., Sharipova A.S., Zagorodnyaya A.N. *Vliyanie gumata natriya na ehkstratsiyu reniya iz sernokislykh rastvorov i obrazovanie mezhfaznykh vzvesey* (Sodium humate influence on rhenium extraction from sulfurous solutions and formation of interphase suspensions) *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. **2008**. 6. 117-123 (in Russ.).

8 Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sharipova A.S., Sadykanova S.Ye., Sapukov I.A., Amanzholova L.U. *Podgotovka oborotnykh ammiachnykh tehnologicheskikh rastvorov dlya izvlecheniya iz nikh reniya*

(Preparation of turnaround ammoniac technological solutions for rhenium extraction from them) *Khimicheskaya tehnologiya = Chemical technology*. **2014**. 1. 34-42 (in Russ.).

9 GOST 8677-76. *Mezhdgosudarstvennyi standart. Reaktiv. Oksid kal'tsiya. Tehnicheskie usloviya* (GOST 8677-76. Interstate standard. Reagents. Calcium oxide. Technical conditions). Moscow: IPK publishing standards. **2004**. 6 (in Russ.).

10 GOST 4204-77. *Mezhdgosudarstvennyi standart. Reaktiv. Kislota sernaya. Tehnicheskie usloviya* (GOST 4204-77 Interstate standard. Reagents. Sulfuric acid. Technical conditions). Moscow: IPK publishing standards. **2006**. 13. (in Russ.).

11 GOST 3118-77. *Mezhdgosudarstvennyi standart. Reaktiv. Kislota solyanaya. Tehnicheskie usloviya* (GOST 3118-77. Interstate standard. Reagents. Hydrochloric acid. Technical conditions). Moscow: IPK publishing standards. **2001**. 14 (in Russ.).

12 GOST 4233-77. *Mezhdgosudarstvennyi standart. Reaktiv. Natrii khloristy. Tehnicheskie usloviya* (GOST 4233-77. Interstate standard. Reagents. Sodium chloride. Technical conditions). Moscow: IPK izdatel'stvo standartov. **2008**. 19 (in Russ.).

13 *Powder diffraction file-2*, release **2009**. International Centre for diffraction date (in Eng.).

14 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.).

15 Borisova L.V., Ermakov A.N. *Analiticheskaya khimiya. reniya* (Analytical chemistry of rhenium) Moscow: Nauka. **1974**. 71 (in Russ.).

16 Frumina N.S., Lisenko N.F., Chernova N.A. *Analiticheskaya khimiya ehlemento. Khlor* (Analytical chemistry of elements. Chlorine). Moscow: Nauka. **1983**. 19 (in Russ.).

17 Busev A.I., Simonova L.N. *Analiticheskaya khimiya sery* (Analytical chemistry of sulfur). Moscow: Nauka. **1975**. 49 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Балқыманы гидрометаллургиялық жолмен ашқанда, рений мен осмидің жүру тәртібі зерттелінді, яғни мас. %: 3,7 Re, 0,049 Os, 60,0 (жалпы) S, CaSO₄ (негіз) түрінде, Ca₅Re₂O₁₂, Ca(ReO₄)₂·2H₂O, Ca(OH)₂, CaCO₃, CaO құрайды. Балқыма өндірістік шөгінді және кальций тотығынан алынады. Шаймалайтын реагенттердің: су, күкіртті және тұзды қышқыл, натрий хлоридтің табиғи әсері зерттелінді. Мысал үшін, бұл үрдісте рений және осмидің сумен шаймалағандағы Қ.З.С (1:2+1:5) қатынасы, (30-120 мин) ұзақтығы, (25-70 °C) температурасының әсері зерттелінді. Шаймаланған өнімдер, химиялық, рентгендіфазалық, атомды-эмиссонды спектрлік, рентгендіфлуоресценттік әдістермен талданды. Балқыманы гидрометаллургиялық жолмен ашқанда, әртүрлі фазада: ерітіндідегі рений, кектегі осмий металдарын таңдамалы бөліп алуға болатындығы бекітілді. Шаймалайтын реагенттердің табиғаты, балқылып ерітілген рений мен осмиді бірге бөліп алу дәрежесіне әсерін тиізбейді, бірақ кекті шығынына: 109,5 % (H₂O), 144 % (H₂SO₄), 11,8 % (HCl), 93,55 %, (NaCl) әсер етеді, себебі кектің шығыны, ондағы металдардың үлесіне: 0,56-0,68 мас. % Re; 0,042-0,416 мас. % Os байланысты. Балқыманы сумен шаймалаған кезде, Қ.З.С қатынасы, ұзақтығы және температурасын зерттейтін аралықта ерітіндідегі металдардың бөліп алу дәрежесіне, кектің шығынына (~110 %), кектегі металдардың үлесіне анағұрлым әсер етпейтіндігі бекітілді. Оңтайлы жағдайда, балқыманы шаймалағанда (шаймалаудағы реагент – су, Қ.З.С=1:5, температурасы 20-30 °C, уақыты 30 мин.)

ерітіндіге рений, кальций, күкірт, йод, хлор өтеді. Ал, ерітіндіні біраз ұстасақ тұздар: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 (гексагональды және кубтық құрылымды түрде), $\text{Ca}_3(\text{SO}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ шөгіндіге түседі. Зерттелініп отырған көрсеткіштер мен олардың аралықтары, балқымадан ерітіндіге бөліп алғанда. Балқымадан ерітіндіге $\geq 83\%$ рений және $\geq 1\%$ осмий бөліп алынады, олардың арақашықтығы мен зерттелінген көрсеткіштері оған тәуелді емес. Балқымадағы кальций құрамды қосылыстардың барлығын сумен шаймалаған кезде $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ауысады, тек аз мөлшерде ғана CaSO_4 және CaCO_3 түрінде қалады.

Түйінді сөздер: балқыма, шаймалау, рений, осмий, су, минералды қышқылдар, кек, сүзінді.

SUMMARY

Rhenium and osmium behaviour at hydrometallurgical opening of sinter containing, mass.%; 3,7 Re, 0,049 Os, 60,0 S (total), in the forms of CaSO_4 (basis), $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$, $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , CaO is investigated. Sinter is obtained from industrial precipitate and calcium oxide. Influence of the leaching reagents nature: water, sulfuric and hydrochloric acids, sodium chloride was studied. Influence of S:L (1:2÷1:5) ratio, duration (30-120 min) and temperature (25-70 °C) on rhenium and osmium behaviour is studied by giving an example of water leaching process. The analysis of leached products was conducted by chemical, X-ray-phase, atomic emission and atomic fluorescence spectrometry methods. It is established, that hydrometallurgical opening of sinter allows to selectively extract metals into different phases: rhenium into solution, osmium into cake. The leaching reagent nature does not influence on extraction of rhenium and osmium from sinter into a solution, but influences on cake output: 109,5 % (H_2O), 144 % (H_2SO_4), 11,8 % (HCl), 93,55 % (NaCl), and as consequence the cake output affects the content of metals in it: 0,56-0,68 mass. % of Re; 0,042-0,416 mass. % of Os. It is established, that S:L ratio, duration and temperature practically do not influence on extraction of metals into solution, on cake output (~110 %) and on metals content in cake at the sinter leaching by water in the studied intervals. Under the chosen optimum conditions for sinter leaching (leaching reagent – water, S:L=1:5, temperature 20-30 °C, time 30 min.) rhenium, calcium, sulfur, iodine and chlorine are passed into solution. At the solution aging salts $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 (hexagonal and cubic structures), $\text{Ca}_3(\text{SO}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ precipitate from the solution. Rhenium $\geq 83\%$ and osmium $\geq 1\%$ are extracted from sinter into the solution irrespective of studied parameters and their intervals. At water leaching all containing in the sinter compounds of calcium are transformed into $\text{Ca}(\text{OH})_2$, and insignificant quantities of CaSO_4 and CaCO_3 remain.

Key words: sinter, leaching, rhenium, osmium, water, mineral acids, cake, filtrate.

Поступила 17.04.2015



УДК: 566:(546.7+546.8+546.161+543.53):621.039

Комплексное использование
минерального сырья № 2. 2015

А. И. НИКОЛАЕВ, Л. Г. ГЕРАСИМОВА, В. Б. ПЕТРОВ, В. Г. МАЙОРОВ*

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева*

*КНЦ РАН. Анатимы, Россия, *nikolaev@chemy.kolasc.net.ru*

ПЕРОВСКИТОВЫЙ КОНЦЕНТРАТ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ НЕТРАДИЦИОННОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНОВОЙ И РЕДКОМЕТАЛЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

Приведена характеристика месторождения титано-редкометалльного сырья (перовскитовые руды), находящегося на территории Мурманской области в п. Африканда. Нетрадиционный состав его создает определенные трудности при обогащении и гидрометаллургической переработке. С другой стороны, позволяет получать в одном технологическом цикле дефицитные продукты, такие, как диоксид титана пигментных и непигментных марок, редкие металлы, их соединения и сплавы. Редкоземельные металлы принято считать индикаторами состояния промышленности страны в целом. Разработано несколько вариантов переработки перовскитового концентрата, основанных на его кислотном разложении с последующим разделением компонентов в виде солей, гидроксидов или оксидов. Измельченный перовскитовый