

*А. Н. ЗАГОРОДНЯЯ, З. С. АБИШЕВА, Е. Г. БОЧЕВСКАЯ**

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

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОСМИЯ ИЗ НАСЫЩЕННОГО АНИОНИТА А170 ПУТЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ РЕПУЛЬПАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЯ

В статье представлены результаты экспериментов по выбору оптимальных условий максимального извлечения осмия в раствор из насыщенного анионита А170 методом «мокрого сжигания». Изучено влияние концентрации окислителя – периодата калия (KIO_4) в растворе, температуры, времени контакта фаз системы ионит-раствор и соотношения объема реагента к объему ионита на процесс десорбции Os. Установлено, что увеличение всех изучаемых параметров способствует повышению извлечения осмия из анионита. Выбраны оптимальные условия десорбции осмия в раствор: концентрация KIO_4 – 40 г/дм³, температура 80 °С, время контакта – 2 ч. Ведение процесса в указанных условиях обеспечивает разложение анионита с переводом осмия в раствор на ~99 %.

Ключевые слова: осмий, мокрое сжигание, насыщенный анионит, десорбция, извлечение.

Введение. Вопрос извлечения осмия из насыщенных ионитов в научно-технической и патентной литературе практически не освещен. Выявлено, что его извлечение из анионитов проводят методами элюирования (с использованием растворов различных реагентов: азотная, соляная, серная, хлорная и сульфаниловая кислоты; роданид и хлорат калия; иодиды калия и натрия; смеси гидроксида натрия и хлорной кислоты; тиомочевины и серной кислоты), сухого и мокрого сжигания анионитов [1-3].

С целью повышения степени извлечения осмия из ионита разработан способ [4, 5] гидро-термального окисления и отгонки осмия, который позволяет в несколько раз снизить остаточное содержание осмия в ионите, а также дополнительно доизвлечь его из остатков ионита, образовавшихся при его переработке с помощью пероксидных соединений.

В качестве реагентов использовали окислители, состоящие из серной кислоты и гидроксидов цветных металлов в высших степенях окисления (Cr, Fe, Mn^{+3}). Применение данных соединений позволило повысить степень извлечения осмия до 83-97 % при существенной стабилизации процесса, что обусловлено их постепенным растворением в серной кислоте с выделением атомарного кислорода. Сопоставление эффективности различных твердофазных окислителей показало целесообразность использования ко-

бальтового концентрата, содержащего преимущественно гидроксид кобальта (III) – $\text{Co}(\text{OH})_3$. К недостаткам данного способа можно отнести длительность гидротермального окисления и отгонки осмия, которое зависит от условий проведения процесса и составляет 8-14 ч.

На основании анализа вышеуказанных публикаций сделаны следующие выводы, что реагентная десорбция осмия из ионитов с помощью минеральных кислот и растворов комплексообразователей характеризуется низкой степенью извлечения осмия (не превышает 25 %) и большим расходом элюентов.

Более высокое извлечение осмия возможно только при проведении высокотемпературной обработки ионообменной смолы в присутствии окислителей. Но метод «сухого сжигания» ионитов сопровождается большим выделением газа. Это приводит к значительным потерям осмия (20-30 %), требует утилизации токсичных газов и усложняет его последующее концентрирование, обусловленное потерями осмия в системе улавливания. К недостаткам относится и необходимость создания специальной герметичной установки для переработки осмийсодержащих ионитов сжиганием и использование коррозионно-стойкого оборудования для поглотительных растворов.

Помимо сжигания, осмий из осмийсодержащих продуктов может быть извлечен путем гид-

ротермальной репульсации в присутствии окислителя, так называемым методом «мокрого сжигания». Данный прием лишен недостатков метода сухого сжигания. Однако метод «мокрого сжигания» изучен недостаточно [5], о чем свидетельствует в литературе отрывочная информация.

В связи с этим проведены исследования по изучению влияния физико-химических параметров (концентрация, температура, время контакта фаз и соотношение объема реагента к объему ионита – $V_p:V_i$) на извлечение осмия из насыщенного анионита А170 с использованием в качестве окислителя периодата калия (KIO_4).

Экспериментальная часть. Объект исследований – насыщенный осмием анионит А170. Смола относится к слабоосновным макропористым ионитам (производитель Purolite International Ltd., Англия).

Реагент: периодат калия KIO_4 квалификации «хч»; ТУ 6 – 09 – 02 – 364 – 99;

Подготовка анионита. Предварительно сточные воды, содержащие $0,77 \text{ мг/дм}^3$ осмия и $61,15 \text{ г/дм}^3$ серной кислоты, очистили от водорастворимого экстракта методом жидкостной экстракции ксеросином, затем нейтрализовали оксидом кальция до остаточной концентрации серной кислоты 10 г/дм^3 .

Для изучения процесса извлечения осмия из анионита (десорбция или элюирование) предварительно в динамических условиях было насыщено 50 г А170 (полная динамическая обменная емкость – ПДОЕ $0,276 \text{ кг/т}$ или $0,0952 \text{ кг/м}^3$) в хлоридной форме из подготовленного (как описано выше) производственного раствора РГП «Жезказганредмет».

Содержание осмия в анионите определяли по разности концентраций в исходном растворе и фильтратах с учетом количества пропущенного раствора.

Методика проведения экспериментов по извлечению осмия из анионита. Опыты проводили в статических условиях. В термостатированную ячейку, снабженную обратным холодильником, трубкой для отвода газов, герметичной крышкой и механической мешалкой «OST basic», обеспечивающей фиксированное число оборотов, добавляли раствор с заданной концентрацией реагента-окислителя – KIO_4 . Затем при перемешивании переносили навеску анионита, предварительно просушенного между слоями фильтровальной бумаги от избытка влаги. Всю

систему перемешивали в течение 2-х ч, за исключением опытов по влиянию продолжительности на извлечение осмия. По истечении времени раствор отфильтровывался. Контроль осуществляли за концентрацией осмия в полученном фильтрате и весом анионита.

При проведении экспериментов по влиянию температуры термостатированную ячейку предварительно нагревали до заданной температуры, которая поддерживалась с точностью 2°C термостатом ТЖ-ТС-01.

Методика приготовления растворов KIO_4 . Десорбцию осмия проводили растворами KIO_4 с концентрацией ($2\text{--}40 \text{ г/дм}^3$). Из-за того, что соль разлагается на свету, на каждый опыт по десорбции растворы готовили в день проведения экспериментов.

Методы анализа. Концентрацию осмия в растворах определяли фотоколориметрическим методом по образованию окрашенного комплекса с тиомочевинной [6].

Результаты и их обсуждение. Эксперименты по изучению влияния концентрации, температуры и времени контакта фаз на процесс десорбции осмия проводили при соотношении $V_p:V_i = 10$, за исключением опытов по изучению влияния соотношения ($V_p:V_i$), в которых такие параметры как температура и время контакта фаз являлись постоянными величинами.

Влияние концентрации KIO_4 изучали на растворах, содержащих, г/дм^3 : 2, 10, 15, 20, 25, 30, 40 при температуре 20°C , времени контакта с анионитом 120 мин.

В первые минуты контакта фаз системы ионит – раствор KIO_4 наблюдали появление небольшого количества пузырьков. С увеличением концентрации KIO_4 в растворе выделение пузырьков усиливается, и ионит начинает растворяться, т. е. происходит так называемое «мокрое сжигание». По-видимому, начинается взаимодействие составляющих анионита с образующимся атомарным кислородом.

Результаты экспериментов представлены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, увеличение концентрации KIO_4 от 2 до 30 г/дм^3 способствует повышению извлечения Os в раствор от 21,5 до 58,2 %, соответственно растет и его концентрация от 4,09 до $11,08 \text{ мг/дм}^3$. С дальнейшим повышением концентрации KIO_4 от 30 до 40 г/дм^3 извлечение осмия в растворе не меняется и остается практически на уровне $\sim 60\%$ (концентрация $\sim 11,4 \text{ мг/дм}^3$).

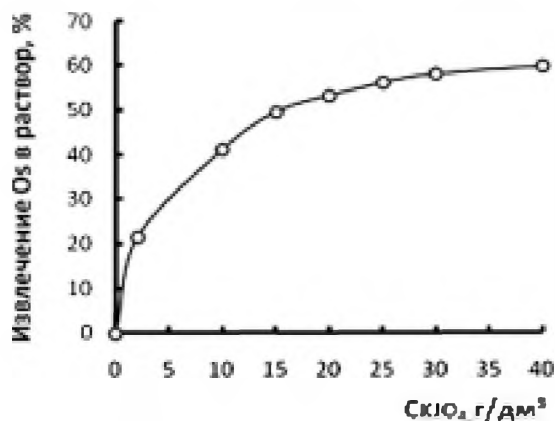


Рисунок 1 – Влияние концентрации KIO_4 в растворе на извлечение осмия

Следует отметить, что с увеличением концентрации KIO_4 в растворе от 2 до 40 г/дм³ происходит снижение веса ионита на 80 и 40 % от исходной навески соответственно, т. е. происходит его частичное растворение.

В дальнейших экспериментах использовали раствор KIO_4 с концентрацией 40 г/дм³.

Влияние температуры ($^{\circ}\text{C}$: 20, 30, 40, 50, 60, 80) на процесс извлечения осмия представлено на рисунке 2 (кривая 1). Время контакта фаз системы ионит – KIO_4 составляет 120 мин.

Как видно из рисунка 2 (кривая 1), увеличение температуры от 20 до 80 $^{\circ}\text{C}$ характеризуется увеличением степени извлечения осмия из анионита от 59,9 до 98,2 % и, следовательно, ростом концентрации от 11,40 до 18,65 мг/дм³. Вес ионита при температуре 20 $^{\circ}\text{C}$ после извле-

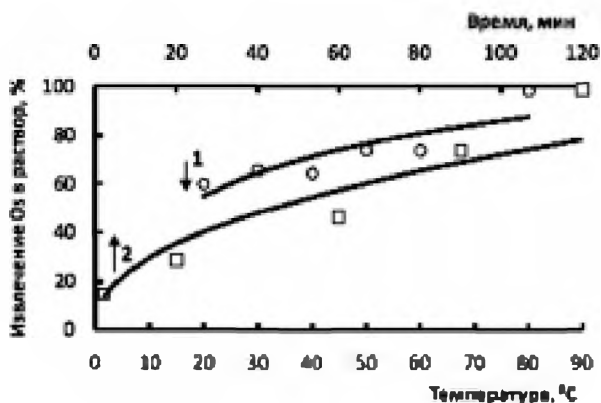


Рисунок 2 – Влияние температуры (1) и времени контакта фаз (2) системы ионит-раствор на извлечение осмия

чения осмия уменьшается на 40 %, при 80 $^{\circ}\text{C}$ ~ на 1 % от веса исходной навески. Повышение температуры приводит к практически полному растворению фазы анионита, за счет чего осмий, окисляясь, сразу же переходит в раствор.

Таким образом, температура 80 $^{\circ}\text{C}$ является оптимальной, так как процесс извлечения осмия из анионита А170 достигает максимальной степени извлечения 98,2 %.

Влияние продолжительности процесса (мин.: 2, 20, 60, 90 и 120) оказывает существенное влияние на степень извлечения осмия из анионита А170 в раствор (рисунок 2, кривая 2).

С увеличением времени контакта фаз системы ионит – раствор KIO_4 от 2 до 120 мин. извлечение металла в раствор повышается от 15 до 98,75 %. Вес ионита уменьшается на 86 % от исходной навески при продолжительности контакта 2 мин. и до 1 % при 120 мин. Концентрация осмия в растворе соответственно увеличивается от 2,76 до 18,8 мг/дм³.

Таким образом, на основании полученных данных установлено, что увеличение всех изучаемых параметров в указанных диапазонах способствует повышению извлечения осмия из анионита.

Немаловажным фактором, влияющим на процесс извлечения того или иного металла из насыщенного ионита и способствующим его концентрированию в растворе является соотношение объема реагента к объему ионита.

Влияние соотношения объема реагента к объему ионита ($V_p:V_i$) на процесс извлечения осмия из насыщенного анионита А170 (ПДОН 0,0952 кг/м³) представлено в таблице.

Как видно из таблицы, с уменьшением соотношения объема реагента KIO_4 к объему ионита от 3,0 до 1,0 происходит концентрирование осмия в растворе после его извлечения из на-

Таблица – Влияние объема раствора периодата калия на извлечение осмия из анионита (условия: навеска смолы – 50 см³, концентрация KIO_4 – 40 г/дм³, температура 80 $^{\circ}\text{C}$, время контакта – 120 мин.)

$V_p : V_i$	3,0	2,0	1,5	1,0
Концентрация Os, мг/дм³	30,75	46,41	62,13	93,96
Извлечение, %	96,90	97,50	97,90	98,70

сыщенного анионита. Концентрация металла увеличивается от 30,75 до 93,96 мг/дм³ и соответственно повышается его степень извлечения от 96,9 до 98,7 %. Так, при соотношении $V_p:V_{и} = 1,0$ концентрация осмия в растворе составляет ~ 94 мг/дм³, которая по сравнению с исходным раствором увеличилась ~ в 120 раз.

Проведенные исследования позволили выбрать оптимальные условия извлечения осмия в раствор из анионита А170: соотношение $V_p:V_{и} = 1,0$, концентрация KIO_4 – 40 г/дм³, температура 80 °С, время контакта – 2 ч.

Выводы. Анализ литературных данных показал, что для извлечения осмия из насыщенного анионита применяются методы элюирования, сухого и «мокрого сжигания» ионитов. Реагентный метод и сухого сжигания характеризуются следующими недостатками: низкое извлечение осмия за счет его значительных потерь при сжигании (20-30 %), требует утилизации токсичных газов и усложняет последующее концентрирование металла, обусловленное потерями осмия в системе улавливания.

Для извлечения осмия из насыщенного анионита А170 нами выбран метод «мокрого сжигания» или так называемой гидротермальной репульсации в присутствии окислителя – периода калия KIO_4 .

Установлены оптимальные условия процесса десорбции: соотношение $V_p:V_{и} = 1,0$, концентрация KIO_4 – 40 г/дм³, температура 80 °С, время контакта – 2 ч, которые обеспечивают разложение анионита с переводом осмия в раствор на 98,7 %. Техническая новизна способа извлечения осмия из насыщенного анионита подтверждена патентом Республики Казахстан [7].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ладыго А.С., Борбат В.Ф., Орлов А.М., Синицын Н.М. Поведение осмия на некоторых пределах Норильского комбината и пути его извлечения. – В кн.: Анализ и технология благородных металлов. – М.: Metallurgia, 1971. – С. 399-404.
- 2 А.С. 263881. СССР. Способ извлечения металлов из газов / Ладыго А.С., Орлов А.М., Борбат В.Ф.; опубл. 10.11.70., Бюл. № 8.

3 Пат. 2371119 США кл. 75 – 108, Process of recovering precious metals / Frederick C. Nachod., Mount Holly, N.J. assignor to the Permutit Company, New York, N.Y., a corporation of Delaware. опубл. 06.03.1945.

4 Касиков А.Г., Арешина Н.С., Громов П.Б., Хомченко О.А., Пономарев А.А. Извлечение осмия и серебра из промпродуктов и отходов комбината «Североникель» // Цветные металлы. – 2000. – № 10 – С. 19-22.

5 Пат. 2131939 Россия. Способ извлечения осмия из ионообменной смолы / Касиков А.Г., Арешина Н.С., Громов П.Б., Макаров В.В., Артеменков А.Г., Кулакова А.А., Кшуманева Е.С., Тареев В.И.; опубл. 20.06.99, Бюл. № 17.

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

7 Пат. 25569 Республика Казахстан. Способ извлечения осмия из осмийсодержащих растворов / Абишева З.С., Бочевская Е.Г., Загородняя А.Н., Шарипова А.С.; опубл. 15.05.13.; Бюл. № 5.

REFERENCES

- 1 Ladygo A.S., Borbat V.F., Orlov A.M., Sinitsyn N.M. *Analiz i tekhnologiya blagorodnykh metallov*. M.: Metallurgiya, 1971, 399-404 (in Rus.).
- 2 A.S. 263881. USSR. *Sposob izvlecheniya metallov iz gazov*. Ladygo A.S., Orlov A.M., Borbat V.F.; opubl. 10.11.1970, 8 (in Rus.).
- 3 Pat. 2371119 USA kl. 75 – 108, *Process of recovering precious metals*. Frederick C. Nachod., Mount Holly, N.J. opubl. 06.03.1945 (in Eng.).
- 4 Kasikov A.G., Areshina N.S., Gromov P.B., Homchenko O.A., Ponomarev A.A. *Tsvetnye metally*. 2000, 10, 19-22 (in Rus.).
- 5 Pat. 2131939 RU. *Sposob izvlecheniya osmiya iz ionoobmennoj smoly*. Kasikov A.G., Areshina N.S., Gromov P.B., Makarov V.V., Artemenkov A.G., Kuiuakova A.A., Kshumaneva E.S., Tareev V.I.; opubl. 20.06.1999, 17 (in Rus.).
- 6 Ginzburg S.I., Ezerskaya N.A., Prokofeva I.V., Fedorenko N.V., Shlenskaya V.I., Bel'skij N.K. *Analitycheskaya khimiya platinovykh metallov*. M.: Nauka, 1972. 616 (in Rus.).
- 7 Pat. 25569 KZ. *Sposob izvlecheniya osmiya iz osmijisoderzhashchikh rastvorov*. Abisheva Z.S., Bochevskaya E.G., Zagorodnyaya A.N., Sharipova A.S.; opubl. 15.05.2013, 5 (in Rus.).

Түйіндеме

Ма•алада А170 аны•ан аниониттен «ылғал куйдіру» әдісімен осмийді максималды ерітіндіге шығаруының тиімді жағдайын таңдау бойынша тәжірибе нәтижелері ұсынылған. Калий периодаттың (KIO_4) ерітіндігі – тоты•тырғыш концентрациясының әсері, температурасы, ионит-ерітіндінің жүйе фазасының байла-

нысының уақыты мен Os десорбциясының үрдісіне реагент көлемінің ионит көлеміне ара-қатысуы зерттелді. Барлық зерттеу параметрлерінің өсуі осмийдің аниониттен шығаруы жоғарлауына мүмкіндік туғызатыны анықталды. Ерітіндіге осмийдің десорбцияланудың тиімді жағдайы таңдалды: KIO_4 концентрациясы – 40 г/дм³; температурасы 80 °C, байланыс уақыты – 2 с. Үрдістің жүргізуі берілген шартпен аниониттің ыдырауына жағдай жасайды, осмийді ерітіндіге ~ 99 %-ға дейін көшірілуімен.

Түйін сөздер: осмий, ылғал кудіру, анионит, десорбция, шығарып алу.

Summary

The article presents the results of experiments on the selection of optimal conditions for maximum recovery of osmium into solution from of saturated anionite A170 by «wet combustion». The effect of concentration of oxidant – potassium periodate (KIO_4) in the solution, temperature, phase contact time of the system ionite – solution, and the ratio the of reagent volume to the volume of the ionite on the Os desorption process was investigated. It has been established that the increase in all investigated parameters promotes recovery of osmium from the anionite. Optimal conditions for osmium desorption into solution: concentration of KIO_4 – 40 g/dm³, temperature 80 °C, contact time – 2 hours were selected. Process under these conditions provides a decomposition of the anionite with transfer of osmium into solution by ~ 99 %.

Keywords: osmium, wet combustion, saturated anionite, desorption, recovery.

Поступила 02.07.2014 г.



УДК 669.712:548.7

Комплексное использование
минерального сырья. № 3. 2014

Г. САРСЕНБАЙ¹, Л. А. МЫЛТЫКБАЕВА², Р. А. АБДУЛВАЛИЕВ^{1}*

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

²Национальный научно-технологический холдинг «Парасат», Астана

АВТОКЛАВНОЕ КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В работе приведены результаты исследования процессов кондиционирования гидроксида алюминия при гидротермальных условиях и кальцинирования полученного гидроксида алюминия. В качестве исходного сырья использованы пробы нанодисперсного гидроксида алюминия, полученные способом химического осаждения в разработанных оптимальных условиях. Процесс кондиционирования проведен в автоклаве с выщелачиванием водой при гидротермальных условиях. Кондиционированный гидроксид алюминия подвергался кальцинации в трубчатой печи ST-1200 RGXI. Результаты экспериментов показывают, что оптимальными условиями автоклавного кондиционирования является обработка дисперсного гидроксида алюминия водой при температуре 240 °C в течение 60 мин. При этом получается монофаза бемита с дисперсностью частиц около 100 нм – 92 %. После кальцинации продукта получен дисперсный оксид алюминия, содержащий фазу γ - и α - Al_2O_3 , с минимальным разбросом по размеру частиц относительно среднего значения – 80 нм. Удельная поверхность оксида алюминия составляет 107 м²/г. Установлено, что повышение дисперсности осажженного гидроксида алюминия можно осуществить при гидротермальной обработке при автоклавных условиях.

Ключевые слова: гидроксид алюминия, дисперсность, автоклавное кондиционирование, размер частиц, щелочно-алюминатный раствор.