

УДК 669.849.061.3(043.2)

На правах рукописи

САДЫКАНОВА САЛТАНАТ ЭЛЕМЕСОВНА

**Выявление причин формирования межфазных образований в
экстракционной технологии извлечения рения из промывной серной
кислоты медного производства и методы их переработки**

Специальность 05.16.02 – металлургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Республика Казахстан
Алматы, 2010

Работа выполнена в АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»
АО Холдинг «Парасат» МОН РК

Научные руководители:

доктор технических наук
доктор технических наук

Загородняя А.Н.
Абишева З.С.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук

Космухамбетов А.Р.

кандидат технических наук

Ахметова К.Ш.

Ведущая организация:

Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева

Защита состоится «19» ноября 2010 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 53.17.01 при АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» по адресу: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, уг. ул. Валиханова 29/133 (факс: 8-7272-91-46-60, e-mail: ao.cnzmo@rambler.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» по адресу: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, уг. ул. Валиханова, 29/133.

Автореферат разослан «15» октября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук

Агапова Л.Я.

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Метод жидкостной экстракции является одним из самых перспективных и эффективных для извлечения и концентрирования элементов из различных растворов. В промышленном масштабе он широко применяется для извлечения меди, урана, никеля, кобальта, молибдена, рения, ванадия, редкоземельных элементов, индия из разнообразных и сложных по составу растворов.

Практически для всех экстракционных технологий характерно наличие промежуточных фаз – межфазных образований («медузы», межфазные осадки, пленки, стабилизированные эмульсии, взвеси), накапливающихся на границе раздела водной и органической фаз или в органической фазе. Межфазные образования (МО) являются серьезной проблемой для многих предприятий: потери экстрагента, дестабилизация работы экстракционного оборудования и, как следствие, повышение стоимости экстракционного передела и себестоимости выпускаемой товарной продукции.

Причины формирования МО различны: высокая концентрация металла в экстракте; продукты синтеза, содержащиеся в экстрагенте; природа экстрагента; механизм экстракции; наличие в растворе железа (III), титана (III), кремниевой кислоты, гумусовых и твердых веществ, конструкция экстракторов, тип перемешивания.

Установлены причины формирования МО в экстракционных технологических схемах урана, меди, кобальта и никеля, ванадия.

В экстракционной технологии извлечения рения из растворов промывной серной кислоты (ПСК) медного производства также есть МО, но в литературе отсутствует информация о них. Причем в МО этой технологии в отличие от других концентрируются ценные металлы – рений и изотоп осмий-187.

Диссертационная работа посвящена выявлению причин формирования МО в экстракционной технологии рения из ПСК Жезказганского медьзавода и разработке технологии получения из них перрената аммония и концентрата изотопа осмий-187.

Актуальность темы. Анализ работы экстракционной технологии извлечения рения из растворов ПСК Жезказганского медного завода на протяжении длительного периода показал, что в экстракте накапливается осадок черного цвета. На стадии твердофазной реэкстракции он распределяется по всем продуктам: часть соосаждается с перренатом аммония (NH_4ReO_4), часть переходит в маточный раствор, часть остается в органической фазе. При получении черного NH_4ReO_4 из пульпы (соль NH_4ReO_4 , маточный раствор, экстрагент) черный осадок выделяется в самостоятельный жирный мазуто- или тестоподобный продукт (далее МО) и очень осложняет эту операцию. При этом теряется от 3,5 до 5 % Re и Os от их содержания в шихте. Содержание же рения в нем в 10 тысяч, а изотопа осмий-187 в 85 тысяч раз выше, чем в шихте. Однако этот продукт оставался вне поля зрения разработчиков технологии. Поэтому первые годы внедрения технологии его выбрасывали в отвал, затем более 10 лет направляли на Шымкентский свинцовый завод совместно со

шламами сернокислотного и редкометалльного производств, позднее и по настоящее время по нашей рекомендации складировать на РГП «Жезказганредмет».

Установление причин формирования МО в экстракционной технологии рения и вовлечение их в сферу производства Re и Os является актуальной проблемой. Решение ее позволит усовершенствовать существующую технологию, повысить извлечение дорогостоящих металлов из шихты и комплексность использования минерального сырья.

Цель работы - установление причин формирования межфазных образований в экстракционной технологии извлечения рения из промывной серной кислоты Жезказганского медьзавода и разработка технологии их переработки с получением перрената аммония и осмиевого концентрата.

Научная новизна:

- установлены качественный состав МО, количественное содержание в них элементов, вещественный состав рения и органических соединений. Выявлено, что количественное содержание элементной серы, висмута и ртути зависит от вида перерабатываемого сырья. Рений в МО находится в виде нерастворимых ReO_2 , ReO_3 , Re_2S_7 , ReS_2 , Bi_3ReO_8 , $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$, органические соединения представлены триалкиламином (ТАА), керосином, гуминовой кислотой. ТАА, при растворении пульпы экстрагирует рений. С ним теряется 2,16 % рения от уже извлеченного из промывной серной кислоты;

- установлено, что причиной формирования МО является тонкодисперсный осадок черного цвета, лигносульфонат натрия, гуминовая кислота, продукты разложения бутилового ксантогената калия, содержащиеся в промывной серной кислоте;

- термодинамический анализ показал вероятность образования малорастворимых оксидов и сульфидов рения и осмия как в газовой фазе, так и при промывке металлургических газов за счет взаимодействия их соединений высших степеней окисления с SO_2 и H_2S . Достоверность их образования в указанных процессах подтверждена рентгенофазовым методом анализа и ИК-спектроскопией. На примере исследования системы $\text{HReO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_2$ экспериментально доказано образование оксида ReO_2 ;

- гуминовая кислота, образующаяся при промывке металлургических газов, аккумулируется в экстракте совместно с малорастворимыми соединениями рения, осмия и других элементов;

- разработаны методики количественного определения МО в продуктах экстракционной технологии, базирующиеся на способности осадка аккумулироваться в различных органических растворителях. Установлено, что 90 % МО, содержащихся в промывной кислоте, аккумулируются в экстракте, из него на операции твердофазной рекстракции извлекается ~ 90 %, из которых 52 % соосаждается с перренатом аммония, 38 % остается в маточном растворе;

- предложены водонерастворимые органические соединения различных классов, позволяющие селективно выделить МО из промывной

серной кислоты в самостоятельный продукт до экстракционного извлечения рения;

- установлено, что взаимодействие оксидов (ReO_2 , ReO_3) и сульфидов (ReS_2 , Re_2S_7) рения с пероксидом водорода в нейтральной и сернокислых средах протекает с образованием рениевой кислоты, в аммиачной – перрената аммония. Причем сульфиды взаимодействуют с пероксидом водорода лучше в растворах серной кислоты, чем в растворах аммиака, что не соответствует термодинамическому анализу.

На защиту выносятся:

- результаты по установлению элементного и вещественного составов межфазных образований экстракционной технологии извлечения рения из ПСК медного производства;
- результаты исследований по выявлению причин формирования МО;
- методики количественного определения МО в продуктах экстракционной технологии;
- результаты исследований по предварительному извлечению МО из ПСК до экстракционного извлечения рения и по усовершенствованию операции его реэкстракции;
- результаты исследований по извлечению из МО экстрагента, Re и осадка;
- результаты исследований взаимодействия в системах ReO_2 , $\text{ReO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$; ReO_2 , $\text{ReO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{NH}_4\text{OH}$; ReO_2 , $\text{ReO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$; ReS_2 , $\text{Re}_2\text{S}_7 - \text{H}_2\text{O}_2$; ReS_2 , $\text{Re}_2\text{S}_7 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{NH}_4\text{OH}$, ReS_2 , $\text{Re}_2\text{S}_7 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$;
- результаты исследований по вскрытию осадка, выделенного из МО, с получением перрената аммония и концентрата изотопа осмий-187;
- технология переработки МО.

Апробация практических результатов. Основные положения диссертационной работы представлены и доложены на Международной научно-практической конференции, посвященной 80-летию со дня рождения Е. Букетова «Научное наследие Е. Букетова» (Петропавловск, 2005); XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2006); Международной конференции по химической технологии (Москва, 2007); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития Прибалхашья» (Балхаш, 2007), V Международной конференции «Инновационные разработки и совершенствование технологий в горно-металлургическом производстве» (Усть-Каменогорск, 2009); Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2010).

Практическая ценность работы. Разработаны методики количественного определения МО, установлены условия извлечения МО из ПСК до экстракционного извлечения рения, усовершенствована операция реэкстракции его, разработана технология получения из МО перрената аммония и осмиевого концентрата. Ожидаемый экономический эффект от внедрения технологии составит ~ 1438982,28 тыс. тенге в год. Техническая новизна работы

подтверждена патентом РК № 22390 и предпатентами РК №19853, 19591.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 МЕЖФАЗНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

Практически для всех экстракционных технологий извлечения различных элементов характерно наличие промежуточных фаз – межфазные образования, формирующиеся на границе раздела водной и органической фаз или в органической фазе. Межфазные образования являются серьезной проблемой для многих предприятий. Анализ публикаций по МО показал, что они, в основном, посвящены МО экстракционных технологий урана, меди, никеля, кобальта, индия. Информация о МО в технологии рения отсутствует.

2 ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО И ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВОВ МО ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ ПРОМЫВНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ МЕДНОГО ПРОИЗВОДСТВА

На Жезказганском медеплавильном заводе перерабатывают уникальные по содержанию рения и радиогенного изотопа осмий-187 медные концентраты. Metallургические газы от электроплавки шихты и конвертирования штейна являются сырьем для получения серной кислоты и рения. При их очистке от пыли в системе сухих и мокрых электрофильтров рений переходит в промывные растворы – ПСК. При извлечении рения из них по экстракционной технологии на операции растворения пульпы от твердофазной реэкстракции рения МО, которые находятся в ПСК, выделяются в самостоятельный продукт различной консистенции. Пульпа представлена, в основном, солью NH_4ReO_4 и небольшими количествами маточного раствора и экстрагента.

За сорок лет функционирования технологии произошли изменения как в технологическом процессе, в частности упразднена операция дожигания серы в сернокислотном цехе, маточные растворы твердофазной реэкстракции выведены из оборота на самостоятельную переработку, так и в составе перерабатываемого медного сырья.

В связи с этим для изучения МО отобраны 4 представительные пробы за разные годы с учетом изменений: № 1 - период работы серодожигающей установки, № 2 - № 4 – после её упразднения, пробы № 2 и № 3 (2000 – 2008 гг.), проба № 4 (2009 г.). Пробы МО различались между собой по консистенции (№ 1, № 2 – жирные тестоподобные, № 3, № 4 – мазутоподобные) и цвету (№ 1 - № 3 черного цвета, № 4 – серого). Содержание элементов в осадках и их вещественный состав определяли физико-химическими методами анализа (РФА, ИКС, спектральный, химический). Концентрацию ТАА и рения в гептане от промывки МО определяли также по известным методикам.

По своему элементному составу МО идентичны независимо от технологических изменений, но количественное содержание отдельных элементов в них существенно различается (таблица 1). Содержание элементов за исключением Bi , Cd , S и Hg в МО, отобранных в разное время, одного порядка.

Таблица 1 – Количественное содержание элементов в МО

№ пробы	Содержание, % (масс.)												
	S	Bi	Re	Cd	Fe	Ca	Zn	Se	Pb	Hg	Si	Os	As
1	66,0	1,2	8,0	2,0	2,3	1,1	1,2	0,8	0,5	0,01	0,4	0,21	0,4
2	9,1	24,8	6,8	1,7	1,6	1,1	0,8	1,1	0,8	0,01	0,4	0,42	0,3
3	9,1	25,1	5,7	1,9	1,6	1,0	0,8	1,0	0,7	0,01	0,4	0,37	0,3
4	8,5	3,2	5,7	4,4	1,5	1,0	1,0	0,9	0,8	13,6	0,4	0,52	0,4

Примечание: содержание, % (масс.): Mg, Ti, Ni, Na - ≤ 0,2; Mn, Cr, K - ≤ 0,06; Ag, Sn - ≤ 0,01

Содержание же S колеблется, % (масс.): от 66 до 8,5, Bi от 1,2 до 25,1, Cd от 1,7 до 4,4, Hg от 0,01 до 13,6. Высокое содержание S в пробе № 1 обусловлено уносом ее в элементном состоянии из серодожигающей установки, Bi и Hg – составом перерабатываемого сырья, Cd – недостаточной отмывкой экстракта и условиями растворения пульпы.

Расшифровка спектров показала, что во всех пробах МО, тщательно промытых водой от перрената аммония, присутствуют ТАА (полосы поглощения: 2968, 2932, 2875 см^{-1}); ReO_4^- (912 см^{-1}), ReO_2 и ReO_3 (1400 см^{-1}), Bi_2O_3 (312, 430, 470 см^{-1}), Bi_2O_3 (360, 410, 450, 534 см^{-1}); PbSO_4 (600, 625, 969, 1055, 1108, 1170 см^{-1}), OsO_4 (960, 322 см^{-1}); H_2O (3440 см^{-1}), кристаллогидратная H_2O (1616 см^{-1}); группы Н-Н (3490 см^{-1}), С=О (1800 см^{-1}), С=С (1513 см^{-1}), характерных для ароматических углеводородов и гумат-ионов. Высшие спирты не найдены ни в одной из проб.

В пробах № 3 и № 4 имеется и керосин (CH_3 , CH_2 – 2956, 2998, 2284, 2800, 1380, 1450 – 1468 см^{-1}), № 4 – и $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ (3339, 3263, 1598, 917, 902 см^{-1}), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (3263, 1598, 1241 см^{-1}), возможно, и $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ (551 см^{-1}).

В ИК-спектрах осадков, промытых гептаном, полосы поглощения ТАА, керосина и ReO_4^- не выявлены, но они проявились в растворе от промывки МО. Это свидетельствует о содержании рения в ТАА, наличие которого подтверждено и химическим методом (таблица 2).

Таблица 2 – Содержание в МО триалкиламина и рения

Содержание	Номера проб			
	1	2	3	4
ТАА, моль в 1кг МО	1,2	1,0	0,6	0,6
Рений в ТАА, г/дм ³	80,0	86,2	86,1	75,6
Выход осадка, %	35,2	13,4	20,8	18,5

Наличие ТАА и керосина в МО является следствием захвата экстрагента NH_4ReO_4 на стадии твердофазной рекстракции. При термическом растворении пульпы керосин и спирт улетучиваются, ТАА остается, образуя суспензию с тонкодисперсным осадком, которая выделяется в самостоятельную фазу в виде осадков различной консистенции.

РФА в промытых пробах МО с высоким содержанием Bi обнаружено также и соединение Bi_3ReO_8 , в непромытой пробе № 1 – элементная сера. По данным химического анализа ~ по 85 % S (кроме пробы № 1) и Re от их содержания в МО

приходится на сульфидные соединения, на оксидные (ReO_2 , Re_2O_3) – 5,3 %, нерастворимые соединения рения - 7,7 %.

3 УСТАНОВЛЕНИЕ ПРИЧИН ФОРМИРОВАНИЯ МО В ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ ПРОМЫВНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Наличие в исходном растворе осадка, его элементный и вещественный составы, в частности соединений рения, послужили основанием для предположения, что осадок формируется за счет протекания химических реакций в газовой фазе и при мокрой очистке ренийсодержащих металлургических газов. Газы – сложная многокомпонентная система, содержащая оксиды S, C, Re, Os, H_2S и т. д. Re и Os возгоняются, в основном, в виде высших оксидов, которые при промывке газов образуют соответствующие кислоты.

С целью установления вероятности образования тех или иных соединений Re и Os в газовой фазе и в ПСК рассчитана энергия Гиббса предполагаемых реакций их образования (таблица 3) с учетом температуры процессов. Температура газа перед его промывкой колеблется от 250 до 350 °С, после первой промывки газ охлаждается до 80 – 90 °С, раствор – до 35 – 50 °С.

Таблица 3 – Изменение энергии Гиббса предполагаемых реакций (Значения ΔG_t приведены для минимальных и максимальных значений температур при охлаждении газов и промывного раствора. Расчеты для газовой фазы проводили на 1 моль оксидов, для растворов - на 1 моль кислот)

Уравнение реакций	Температура, °С	ΔG_t , кДж	Температура, °С	ΔG_t , кДж
$\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{SO}_2 = 2\text{ReO}_3 + \text{SO}_3$	250	3,6	350	28,9
$\text{Re}_2\text{O}_7 + 3\text{SO}_2 = 2\text{ReO}_2 + 3\text{SO}_3$	250	113,7	350	142,0
$\text{Re}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{S} = \text{Re}_2\text{S}_7 + 7\text{H}_2\text{O}$	250	- 49,2	350	- 69,1
$\text{Re}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{S} = 2\text{ReS}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$	250	- 84,8	350	- 13,5
$\text{OsO}_4 + 2\text{SO}_2 = \text{OsO}_2 + 2\text{SO}_3$	250	- 44,6	350	- 28,2
$\text{OsO}_4 + 4\text{H}_2\text{S} = \text{OsS}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$	250	- 17,7	350	- 67,2
$\text{HReO}_4 + 0.5\text{SO}_2 = 2\text{ReO}_3 + 0.5\text{H}_2\text{SO}_4$	30	- 44,9	90	- 37,7
$\text{HReO}_4 + 1.5\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{ReO}_2 + 1.5\text{H}_2\text{SO}_4$	30	- 73,5	90	- 55,6
$\text{HReO}_4 + 2\text{SO}_2 + 1.5\text{H}_2\text{O} = 0.5\text{Re}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	30	21,7	90	44,0
$\text{H}_2\text{OsO}_5 + \text{SO}_2 = \text{OsO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	30	- 50,3	90	- 216,7
$\text{HReO}_4 + 3.5\text{H}_2\text{S} = 0.5\text{Re}_2\text{S}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$	30	- 79,3	90	- 350,3
$\text{H}_2\text{OsO}_5 + 4\text{H}_2\text{S} = \text{OsS}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$	30	-654,9	90	- 613,1

Численные значения изменения энергии Гиббса свидетельствуют о том, что в газах после их очистки от пыли могут образовываться сульфиды Re (IV, VII), оксид и сульфид Os (IV). Оксиды низших степеней окисления Re в указанном температурном интервале не образуются.

При промывке газов могут образовываться: сульфид Re (VII), оксиды Re (IV, VI), оксид и сульфид Os (IV). Причем образование сульфидов этих металлов протекает предпочтительнее образования оксидов. При промывке газов, вероятно, основная часть образующихся соединений Re и Os соосаждается с пылью (в виде шлама), часть переходит в раствор. Содержание

Re в шламе достигает 2 кг/т, Os - 90 г/т. Выводы, сделанные на основании изменения энергии Гиббса, подтверждены данными физических методов и химического анализа. Соединения Re и их содержание в МО приведены выше.

Визуальное обследование газохода до промывки пылегазовой смеси, показало, что по всей длине газохода на его стенках оседают неоднородные по цвету тонкодисперсные частицы возгонов: основная масса светло-бежевого цвета с вкраплениями черного цвета. Анализ, отобранных под микроскопом вкраплений черного цвета, показал, что по элементному составу, за исключением ТАА, они аналогичны МО. Количественное содержание в них рения больше и колеблется от 1,2 до 3,5 % (масс.). Вкрапления аморфны.

С целью установления продуктов реакций, образующихся в производственных условиях, эксперименты проводили с ренийсодержащими сернокислыми растворами, для сравнения - с соляно- и азотнокислыми в условиях, приближенных к условиям промывки пылегазовой смеси. На специально смонтированной установке через растворы пропускали с постоянной скоростью SO_2 , который отбирали непосредственно из газохода до контактных аппаратов. Изучено влияние концентрации серной, соляной и азотной кислот в интервале 0,1 – 4 моль/дм³ и 18,5 моль/дм³ для H_2SO_4 при постоянной концентрации рения - 0,05 моль/дм³. При пропускании газа в течение 4-х суток цвет сернокислых растворов изменился от бесцветного до черного, причем раствор становился коллоидным; солянокислых не менялся – оставался желтым; азотнокислых – от бесцветного до ярко-желтого. Изменение окраски свидетельствует о протекании окислительно-восстановительных реакций. Растворы до и после окончания пропускания газа изучали методом ИКС. Сопоставительный анализ полученных ИК-спектров с литературными данными позволил сделать следующие выводы: в растворах серной кислоты SO_2 восстанавливает Re (VII) до Re (VI, IV) с образованием ренистой кислоты и диоксида; в растворах соляной кислоты - до Re (IV и V) с образованием хлоридных комплексов состава ReCl_6^{2-} и ReOCl_5^{2-} ; в растворах азотной кислоты – до Re (V) с образованием пентаоксида.

Изучение взаимодействия в системах $\text{HReO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$, HCl , HNO_3 показало, что действие сульфита натрия аналогично SO_2 , но реакции протекают со значительно меньшей скоростью. Изменение цвета растворов и выпадение осадков стало заметным по истечении от 1 до 6 месяцев.

Причиной возникновения МО могут быть и различные водорастворимые органические соединения, которые наряду с перренат-, сульфат- и другими анионами соэкстрагируются из ПСК и рекстрагируются аммиаком. В качестве таких соединений исследованы лигносульфонат (ЛСН) и гумат натрия (ГН), бутиловый ксантогенат калия (БКК), выбор которых обусловлен применением их в медном производстве и образованием при промывке металлургических газов.

Изучено влияние концентрации реагентов (0,05 – 1,0 г/дм³), отношения органической и водной фаз (1:1÷40), продолжительности их контакта (1 – 10 мин), температуры (25 – 80 °С) при постоянных концентрациях в растворе Re (1,86 г/дм³) и H_2SO_4 (98 г/дм³) на образование МО и экстракцию рения ТАА. На стадии приготовления растворов проявилось негативное влияние реагентов на

состояние растворов. Так, при введении в сернокислые ренийсодержащие растворы раствора ЛСН выделялась обильная пена, которая исчезала по истечении суток, растворы окрашивались в коричневый цвет; раствора ГН – выпадали аморфные осадки темно-коричневого цвета, растворы окрашивались в бледно-желтый едва уловимый цвет; раствора БКК - образовывалась эмульсия белого цвета, которая быстро исчезала, растворы слегка мутные и содержали частицы черного цвета, количество которых возрастало с увеличением концентрации БКК.

Изучение исходных растворов методом ИКС показало, что лигносульфонат и гуamat натрия реагируют с H_2SO_4 с образованием гуминовой кислоты (плохорастворимой). Эти данные дают основание утверждать, что при промывке металлургических газов растворами H_2SO_4 образуются указанные кислоты и малорастворимые серосодержащие соединения рения за счет взаимодействия $HReO_4$ с продуктами разложения БКК. Экстракция рения из приготовленных растворов протекала с образованием МО различного вида: пена (ЛСН), коллоидный осадок (ГН), тонкодисперсная взвесь черного цвета (БКК) (таблица 4), которые негативно сказывались на времени разделения фаз

Таблица 4 – Влияние природы реагента и некоторых параметров на образование МО и извлечение рения (данные приведены для мин. и максим. значений)

Параметры	Межфазные образования				Извлечение Re, %
	тип	время расслоения фаз, мин	количество фаз после расслоения	располож. МО после расслоения	
Концентрация, г/дм³	Лигносульфонат натрия				
0,05	пена	60	2	в обеих	71,0
1,0	пена	180	2	в органике	60,0
Время экстракции, мин					
1	пена	2,0	2	в обеих	61,3
10	пена	0,5	2	в органике	61,3
Температура, °С					
25	пена		180	в обеих	61,3
80	нет		15	нет	60,8
Концентрация, г/дм³	Гумат натрия				
0,05	осадок	15	3	промеж.	72,0
1,0	осадок	центрифуг	2	в органике	66,9
Время экстракции, мин					
1	осадок	60	3	промеж.	71,5
10	осадок	60	3	промеж.	73,1
Температура, °С					
25	осадок	15	3	промеж.	73,10
80	взвесь	5	3	промеж.	73,10
Концентрация, г/дм³	Бутиловый ксантогенат калия				
0,05	взвесь	60	2	в органике	51,6
1,0	взвесь	120	2	в органике	0,0
Время экстракции, мин					
1	взвесь	5	2	в органике	35,5
10	взвесь	5	2	в органике	31,2
Температура, °С					
25	взвесь	5	2	в органике	39,8
80	нет	5	2		0,00

и после их разделения аккумулировались либо на границе раздела фаз, либо в органической, либо распределялись между водной и органической в зависимости от условий. С повышением температуры МО либо не образуются (ЛСН, БКК), либо уменьшается их объем (ГН) за счет уменьшения вязкости экстрагента. Природа и концентрация изучаемых регентов влияют на извлечение рения: если увеличение концентрации в растворах ЛСН и ГН незначительно подавляет экстракцию Re, то БКК её депрессирует полностью.

Аномальное влияние БКК на извлечение рения является следствием взаимодействия продуктов его разложения с рением, содержащимся в растворе, с образованием нерастворимых соединений рения.

4 РАЗРАБОТКА МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСАДКА МЕЖФАЗНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ

Отсутствие методик количественного определения МО, учет которых велся только по выходу на операции растворения, и высокие содержания в них Re и Os послужили основанием для их разработки. Проведенные исследования позволили выбрать оптимальные режимы извлечения МО из неорганических и органических растворов, которые и стали основой методик. Методики апробированы на производственных растворах и с их использованием изучено распределение МО по экстракционной технологии (таблица 5). В ПСК в среднем содержится 17 мг/дм³ МО, из которых 90 % переходит в экстракт.

Таблица 5 – Содержание МО в продуктах и распределение в экстракционной технологии Re

Продукты	МО		Содержание в МО, % (масс.)	
	содержание, г/дм ³	извлечение, %	Re	Os
ПСК	0,016		7,90	0,57
Экстракт	1,3605	90,0	8,67	0,67
Рафинат	0,0016	10,0	7,76	0,51
экстрагент	0,3132		5,82	0,60
из экстракта		89,5		
в пульпу		51,9		
в маточный раствор		37,8		

Из-за высоких О:В содержание в экстракте МО повышается до 1,36 г/дм³, из него МО экстрагируются ~ на 90 %, из которых ~ 52 соосаждается с солью рения, 38 –переходит в маточный раствор.

5 ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ ЧЕРНОГО ОСАДКА МО ИЗ ПРОМЫВНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ЭСТРАКТА

Учитывая то, что ценный осмий-, ренийсодержащий осадок «размазывается» по различным технологическим промпродуктам, способствуя возникновению МО, которые существенно осложняют получение NH₄ReO₄ из пульпы и приводят к снижению извлечения Re из ПСК за счет вторичной экстракции его ТАА, были проведены исследования по предварительному

извлечению осадка из ПСК до экстракционного извлечения Re и по усовершенствованию операции реэкстракции его.

Применение органических водонерастворимых веществ, не экстрагирующих рений (керосин, 2-этилгексанол, раствор Д2ЭГФК в керосине) при выбранных оптимальных условиях позволило извлечь осадок с высокими показателями и предотвратить формирование МО в технологии Re (таблица 6).

Таблица 6 - Результаты по извлечению осадка из ПСК экстракцией и получению перрената аммония из очищенной кислоты

Экстракция черного осадка из ПСК				Получение NH_4ReO_4 из очищенной ПСК		
реагент	вес черного осадка, г		извлечение, %	извлечение рения, %		наличие осадка в растворах перекристаллизации
	ПСК _{очищ.}	органика		экстракция	реэкстракция	
керосин	нет	0,975	97,5	99,0	99,0	нет
2-этилгексанол	нет	0,985	98,5	99,5	98,5	нет
Д2ЭГФК	нет	0,992	99,0	99,2	98,8	нет

Сущность усовершенствования процесса реэкстракции заключается в проведении его при 65 °С, О:В=15:1, время перемешивания – 5 мин, отстоя – 50 мин. Режим проверен в опытно-промышленном масштабе (таблица 7), принят к внедрению, несмотря на проблему с фильтрацией.

Таблица 7 - Распределение черного осадка по продуктам реэкстракции существующего и предлагаемого режимов

Содержание черного осадка, г/дм ³					Извлечение черного осадка, %				
экстракт	экстрагент	маточный раствор	пульпа	МО	из экстракта	в экстрагент	в маточный раствор	в пульпу	в МО
Существующий режим (твердофазная реэкстракция)									
0,4692	0,0469	18,0820	22,1348	нет	90,0	10,0	40,6	49,7	нет
0,4190	0,0435	18,7532	22,3179	нет	89,6	10,6	41,0	48,4	нет
0,4554	0,0496	14,2626	25,8751	нет	89,2	10,8	31,7	57,5	нет
Предлагаемый режим (высокотемпературная реэкстракция)									
0,4692	0,0190	0,0035	нет	41,9	96,0	4,5	0,81	нет	94,0
0,4190	0,0199	0,0034	нет	43,9	95,2	4,8	0,73	нет	95,2
0,4554	0,0242	0,0026	нет	42,7	94,7	5,3	0,58	нет	95,0

Предложен также способ реэкстракции Re при комнатной температуре, но при более низких соотношениях О:В, позволяющих получать концентрированные по рению растворы без выпадения его соли в осадок, и выделить рассыпчатый черный осадок. Выполнен сопоставительный анализ твердо- и жидкофазной реэкстракции, который выявил преимущества жидкофазной реэкстракции по всем показателям, кроме расхода аммиака и затрат электроэнергии на выпаривание, но только сокращение потерь экстрагента позволит сэкономить 465800 тенге и дополнительно получить 14 кг NH_4ReO_4 в месяц.

6. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НАКОПЛЕННЫХ МО

Из-за отсутствия технологии переработки МО на предприятии накоплено их значительное количество различной консистенции. Проведены исследования по разработке технологии МО. В основу её положена способность ТАА растворяться в органических растворителях, с дальнейшим его извлечением из МО репульпацией. При выборе растворителей руководствовались следующими критериями: время разделения фаз (отстой), фильтрация, консистенция осадка, концентрация рения. Содержание в ТАА рения, способного реэкстрагироваться аммиаком также учтено. Апробированы следующие реагенты: ацетон, 2-этилгексанол (далее спирт), аммиак, смесь керосина и спирта в различных соотношениях (смесь, в дальнейшем растворитель), смесь растворителя с раствором полиэтиленполиамина (ПЭПА), смесь ацетона с аммиаком, смесь растворителя с аммиаком, смесь растворителя с аммиаком и раствором ПЭПА. Изучено влияние Т:Ж (1:2÷10, Ж – растворитель, Т – навеска МО), продолжительности (0,5 – 5 ч) и температуры (30 – 60 °С) репульпации, объемного отношения аммиака к растворителю (0,5 – 4) на показатели процесса выбранным растворителем. По результатам исследований определены оптимальные условия, позволяющие из МО извлечь ТАА и рений из него с получением NH_4ReO_4 , выделить черный осадок в рассыпчатом состоянии, вернуть ТАА в основной технологический процесс. Режим проверен в опытно-промышленном масштабе на РГП «Жезказганредмет» на двух МО различной консистенции. Получены следующие результаты: концентрация в аммиачных растворах, г/дм³: 17 – 33 Re, 0,003 – 0,005 Os; содержание в осадках, % (масс.): 0,37 – 2,0 Os, 1,6 – 4,64 Re. Экстракция Re выделенным ТАА протекала нормально. Из аммиачных реэкстрактов получен черновой NH_4ReO_4 с содержанием Re 67,3, К - 0,001 % (масс.), из которого методом перекристаллизации можно получить соль высшей марки. Несмотря на неудовлетворительную фильтрацию, по разработанной технологии ведется переработка МО.

7 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРРЕНАТА АММОНИЯ И КОНЦЕНТРАТА ОСМИЯ-187 ИЗ ОСАДКА, ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ МО

Существенные содержания в выделенном из МО осадке Re и Os предопределили необходимость получения из него этих ценных металлов, которые, как было показано ранее, содержатся в нем в виде малорастворимых сульфидов и оксидов различных степеней окисления. В частности рений - в виде ReO_3 , ReO_2 , ReS_2 , Re_2S_7 . Для перевода таких соединений в раствор необходимо применять окислители, из которых по ряду причин был выбран H_2O_2 . Отсутствие информации по взаимодействию указанных соединений Re с H_2O_2 в зависимости от различных факторов, необходимых для разработки технологии, потребовало проведения комплекса исследований. Указанные соединения Re не выпускаются промышленностью, поэтому они были синтезированы в лабораторных условиях по известным методикам. Их состав подтвержден РФА.

Изучено поведение рения в системах ReO_2 , ReO_3 , ReS_2 , $\text{Re}_2\text{S}_7 - \text{H}_2\text{O}_2$; ReO_2 , ReO_3 , ReS_2 , $\text{Re}_2\text{S}_7 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{NH}_4\text{OH}$; ReO_2 , ReO_3 , ReS_2 , $\text{Re}_2\text{S}_7 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$ в зависимости от концентрации H_2O_2 (2 – 10 моль/дм³), времени – (30 – 180) мин, Т:Ж – (1:20÷50), температуры – (30 – 90 °С). Конечные продукты взаимодействия изучали физическими методами: растворы (ИКС), осадки (РФА).

Термодинамический анализ возможных реакций взаимодействия реагентов показал, что все перечисленные соединения могут взаимодействовать с H_2O_2 в кислой и щелочной средах с образованием HReO_4 только в растворах H_2O_2 и серной кислоты; NH_4ReO_4 - в растворах аммиака.

Анализ экспериментальных данных в сочетании с ИКС и РФА анализами подтвердил, что ReO_2 , ReO_3 и Re_2S_7 взаимодействуют с H_2O_2 с образованием перренат-иона независимо от среды, с учетом среды - HReO_4 и NH_4ReO_4 . Решающим фактором для окисления ReO_2 и ReS_2 является температура.

Оксиды рения окисляются предпочтительнее сульфидов. При недостатке пероксида водорода ReO_2 частично окисляется до ReO_3 .

Выявлено различное взаимодействие сульфидов рения (IV, VII) с H_2O_2 в различных средах: в аммиачных средах ReS_2 в отличие от Re_2S_7 плохо реагирует с H_2O_2 независимо от изученных параметров и их интервалов. Но оба сульфида взаимодействуют с H_2O_2 лучше в растворах H_2SO_4 , чем в растворах NH_4OH , что не соответствует термодинамическим расчетным данным. Это, вероятно, можно объяснить, с одной стороны, различными окислительными свойствами H_2O_2 в разных средах: в кислой потенциал равен + 1,76 В, в щелочной - + 0,94 В. С другой, – различной их реакционной способностью, характеризуемой энергией Гиббса, которая для ReS_2 равна -59,4 кДж/моль·атом, для Re_2S_7 – -43,8 кДж/моль·атом.

Гидрометаллургический метод вскрытия осадка. Несмотря на то, что окисление оксидов и сульфидов Re пероксидом водорода в растворах серной кислоты идет лучше, применение её для извлечения Re из МО нецелесообразно: из кислых сред при высоких температурах Re будет возгоняться, что потребует дополнительного оборудования. Поэтому для вскрытия осадка использовали только H_2O_2 . Проведенные эксперименты по влиянию концентрации H_2O_2 (2 - 16 моль/дм³), отношения Т:Ж (1:2÷20), времени (1 - 6 ч), температуры (20 - 90 °С), позволили выбрать оптимальные условия, при которых 80 % Re извлекается в раствор, но при этом до 40 % Os отгоняется в газовую фазу.

Комбинированный метод вскрытия осадка. В связи с этим был предложен альтернативный комбинированный метод, сущность которого заключается в спекании осадка с CaO (650 °С) с последующим выщелачиванием спека водой (Т:Ж=1:4, температура – 80 °С, время – 1 ч). Метод успешно применялся для переработки осадков на бывших заводах в Чимкенте и Балхаше, но эти осадки не содержали Os.

В связи с этим исследования акцентировали на количестве CaO, необходимом для полного связывания Re в нелетучее хорошо растворимое соединение $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$, и поведении Os при спекании и выщелачивании спека. Установлено, что при содержании в шихте до 40 % CaO рений практически полностью остается в спеке, в раствор извлекается ~ 93 %, остальное

количество его остается в кеке, как установлено РФА, в виде Bi_3ReO_8 . Осмий на обеих операциях практически полностью остается в твердых продуктах. Из кека его можно извлекать по разработанной и внедренной на РГП «Жезказганредмет» ИМиО (ныне АО «ЦНЗМО») технологии.

На основании комплекса выполненных исследований предложена технология переработки накопленных МО (рисунок).



Рисунок – Технологическая схема переработки накопленных МО

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В экстракционной технологии получения NH_4ReO_4 из растворов промывной серной кислоты Жезказганского медного завода формируются межфазные образования (МО) различной консистенции. Отличительной особенностью МО этой технологии от других является высокое содержание дорогостоящих металлов: до 10 % (масс.) рения и до 0,5 изотопа осмий-187.

1. Анализ научной, технической и патентной литературы по экстракционному извлечению Re показал, что информация о МО (причины их образования, поведение по переделам технологии, извлечения из них рения и осмия) отсутствует. По этим причинам были проведены систематические исследования по МО: начиная от определения качественного и вещественного составов, количественного содержания элементов, до разработки методов их переработки с получением NH_4ReO_4 и осмиевого концентрата.

2. С привлечением РФА, ИКС, спектрального и химического методов анализа определен элементный и вещественный состав МО. Установлено, что в МО содержатся неорганические соединения различных металлов, органические соединения (ТАА, керосин, гуминовая кислота), нерастворимые соединения Re и Os низших степеней окисления, малорастворимые комплексные соли $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Вещественный состав и количественное содержание отдельных элементов зависят от технологических режимов и

состава медной шихты. Кроме того, в ТАА также обнаружен рений, который экстрагируется из раствора растворения пульпы. С ним теряется более 2 % рения извлеченного из ПСК.

3. Установлены причины образования МО – наличие: тонкодисперсного осадка в ПСК, образующегося при промывке металлургических газов за счет восстановления Re (VII) до Re (IV) диоксидом серы и концентрированной серной кислотой; сульфидов рения; установленного соединения Bi_3ReO_8 ; гуминовой кислоты; водорастворимых органических реагентов, применяемых в обогащении руд (бутиловый ксантогенат калия) и при гранулировании шихты (лигносульфонат натрия); различных гуматов, содержащихся в природных рудах. Лигносульфонат натрия приводит к формированию устойчивой пены; гумат натрия - осадка (за счет образования гуминовой кислоты), бутиловый ксантогенат калия - взвеси серосодержащих соединений рения (за счет взаимодействия продуктов разложения БКК с кислыми ренийсодержащими растворами).

4. Разработаны методики количественного определения МО в органических и водных растворах. Изучено поведение МО в экстракционной технологии рения. Установлено, что 90 % МО, содержащихся в ПСК, переходит в экстракт, из него 40 % - в маточный раствор, 50 % - в пульпу.

5. Предложен экстракционный способ извлечения осадка МО из ПСК до экстракционного извлечения рения с использованием в качестве экстрагентов различных классов водонерастворимых органических соединений, не экстрагирующих рений.

6. Усовершенствован режим твердофазной рекстракции за счет изменения технологических параметров: либо температуры (выше 60 °С – высокотемпературная рекстракция), либо снижения соотношения О:В (жидкофазная рекстракция). Оба усовершенствования позволяют выделить МО в самостоятельный продукт. Дан сопоставительный анализ обоих вариантов, который показал явное преимущество жидкофазной рекстракции: сокращение потерь экстрагента на 90 %, дополнительное получение NH_4ReO_4 (14,17 кг) в месяц, получение рассыпчатого осадка, пригодного для получения Os по существующей технологии.

7. Ожидаемый экономический эффект от внедрения в производство жидкофазной рекстракции рения составит 1438982,28 тыс. тенге в год.

8. На основании исследований по выбору растворителя и по влиянию различных факторов на извлечение из МО ТАА, определены условия переработки накопленных МО, позволяющие извлечь рений из ТАА, вернуть ТАА в существующий технологический процесс, получить рассыпчатый осадок.

9. Для переработки МО предложены гидрометаллургический и комбинированный – пиро-гидрометаллургический способы и определены оптимальные условия.

С учетом фазового нахождения рения в МО в качестве окислителя выбран H_2O_2 . Изучено взаимодействие в системах ReO_2 , ReO_3 , ReS_2 , $Re_2S_7 - H_2O_2$; ReO_2 , ReO_3 , ReS_2 , $Re_2S_7 - H_2O_2 - NH_4OH$; ReO_2 , ReO_3 , ReS_2 , $Re_2S_7 - H_2O_2 - H_2SO_4$ в зависимости от различных параметров.

Термодинамические расчеты показали вероятность окисления H_2O_2 рения низших степеней окисления (IV и VI) до высшей (VII) с образованием в растворах H_2O_2 и растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HReO}_4$, в растворах $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{ReO}_4$. Экспериментальные данные в сочетании с физическими методами подтвердили расчетные данные относительно образующихся соединений, окисления оксидов рения, но выявили несоответствие окисления сульфидов рения (IV и VII) в аммиачных и сернокислых средах: они согласно экспериментам лучше окисляются в растворах кислоты. Эта аномалия, очевидно, обусловлена, различными численными значениями окислительно-восстановительного потенциала H_2O_2 в кислой и щелочной средах и энергией образования Гиббса ReS_2 , Re_2S_7 , параметрами их кристаллической решетки (ReS_2 получен пироспособом, Re_2S_7 – гидроспособом).

10. Для реализации в производство предложен комбинированный метод вскрытия осадка, позволяющий селективно извлечь рений в раствор, осмий в кек. Сущность способа заключается в спекании осадка с CaO и выщелачивании спека водой. При установленных оптимальных условиях (количестве CaO в шихте) в раствор переходит 93 % рения, осмий практически полностью остается в кеке.

11. На основании результатов исследований разработана технология переработки накопленных за многие годы МО. Технология прошла стадию опытно-промышленных испытаний и осваивается в РГП «Жезказганредмет».

Оценка полноты решения поставленных задач. В результате проведенных исследований установлены причины образования МО и разработана технология переработки их с получением перрената аммония и концентрата изотопа осмий-187, которая проверена в опытно-промышленном масштабе и осваивается в РГП «Жезказганредмет», усовершенствована операция твердофазной реэкстракции рения.

Разработка рекомендаций и исходных данных по конкретному использованию результатов. Технология переработки накопленных МО осваивается в производстве без дополнительных капитальных вложений и новых дорогостоящих реагентов и оборудования. Она органично вписывается в существующую технологию получения перрената аммония, где используются те же реагенты и оборудование.

Внедрение в практику нового режима реэкстракции позволит сократить расход экстрагента, предотвратить потери рения с экстрагентом, а, следовательно, увеличить выпуск товарной продукции на 4 %.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения. Исследования позволили создать новую технологическую схему переработки МО экстракционной технологии рения медного производства с извлечением ТАА и рения из него, вернуть в основной технологический процесс ТАА, получить богатые по осмию концентраты.

Прибыль от внедрения способа жидкофазной реэкстракции рения в производство составит 1 438 982,28 тыс. тенге в год.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области. Выполненный обзор научно-технической и

патентной литературы, полученные данные по составу МО, причинам их формирования, закономерностям взаимодействия оксидов и сульфида рения низших степеней его окисления и сульфида высшей степени с пероксидом водорода в кислой и щелочной средах, практическая значимость полученных результатов исследований свидетельствуют о соответствии научного уровня диссертации лучшими достижениями в этой области.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1 Загородняя А.Н., Абишева З.С., Садыканова С.Э., Боброва В.В., Шарипова А.С. Распределение рения по продуктам экстракционной технологии его извлечения //Цветные металлы. – 2005. - № 11. – С. 74 – 77.

2 Садыканова С.Э., Загородняя А.Н., Абишева З.С., Букуров Т.Н. Извлечение металлов из межфазных взвесей //Матер. научн.-практ. конф. Научное наследие Е. Букетова. – Петропавловск, 2005. - Т. 2. – С. 67 – 71.

3 Садыканова С. Э., Загородняя А.Н., Абишева З.С. Об определении твердой дисперсной фазы в экстракте //Комплексное использование сырья.- 2005. - № 1. – С. 75 – 78.

4 Садыканова С.Э., Загородняя А.Н., Абишева З.С., Взаимодействие оксида рения (IV) с пероксидом водорода //Матер.V межд. конф. Жидкость на границе раздела фаз – теория и практика. – Караганда, 2006. – С. 252 – 255.

5 Садыканова С.Э., Загородняя А.Н., Абишева З.С. Поведение рения в процессе экстракционной переработки промывной серной кислоты с получением перрената аммония //Труды межд. конф. Металлургия XXI века – состояние и стратегия развития. – Алматы, 2006. – С. 311 – 314.

6 Загородняя А.Н., Абишева З.С., Садыканова С.Э. Поведение осмий, ренийсодержащих межфазных взвесей на операции рекстракции экстракционной технологии извлечения рения //Тезисы докл. XVIII межд. Черняевской конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. - Москва, 2006. - Ч. 2. - С. 122-123.

7 Предпатент 19853 РК. Способ переработки вязких, смолистых промпродуктов, содержащих рений, осмий и органику /Абишева З.С., Загородняя А.Н., Боброва В.В., Садыканова С.Э., Айткалиев Т.Н., Бектурганов Н.С.; опубл. 15.08.08, БИ № 8.

8 Садыканова С.Э., Загородняя А.Н., Абишева З.С. Получение перрената аммония из промпродуктов экстракционной и сорбционной технологий извлечения рения из растворов медного и свинцового производств //Сб. тезисов межд. конф. по химической технологии. Химическая технология. - М.: ЛЕНАНД, 2007. – Т. 4. - С. 229 – 232.

9 Садыканова С.Э., Загородняя А.Н., Абишева З.С., Тулегенов С.К. Изучение взаимодействия в системах HReO_4 – минеральные кислоты – SO_2 //Тр. республ. научн. практ. конф. Проблемы и перспективы развития Прибалхашья. – Балхаш, 2007. – С. 117 – 120.

10 Патент 22390 РК. Способ переработки сернокислых осмий-ренийсодержащих растворов /Абишева З.С., Загородняя А.Н., Боброва В.В., Садыканова С.Э.; опубл. 15.03.2010, БИ № 3.

11 Садыканова С.Э., Загородняя А.Н., Абишева З.С. и др. Взаимодействие в системе рениевая кислота – лигносульфонат натрия – серная кислота – триалкиламин //Комплексное использование сырья.- 2008. - № 4. – С.55 – 62.

12 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.

13 Загородняя А.Н., Садыканова С.Э., Абишева З.С., Шарипова А.С., Боброва В.В. Технология комплексной переработки промпродукта, образующегося при извлечении рения из кислых промывных растворов медного производства //Материалы V межд. конф. Инновационные разработки и совершенствование технологий в горно – металлургическом производстве. – Усть – Каменогорск, 2009. – Т. 2. – С. 261 – 266.

14 Садыканова С.Э., Загородняя А.Н., Абишева З.С., Шарипова А.С. Взаимодействие оксида рения (IV) с пероксидом водорода в аммиачных и кислых средах //Комплексное использование минерального сырья. – 2009. - № 6. – С. 68 – 76.

15 Предпатент 19591 РК. Способ извлечения осмий-, рениевого осадка из насыщенной рением органической фазы /Абишева З.С., Загородняя А.Н., Боброва В.В., Садыканова С.Э.; опубл. 16.06.2008, БИ № 6.

16 Загородняя А.Н., Абишева З.С., Садыканова С. Э., Боброва В.В., Шарипова А.С. Изучение взаимодействия в системе HReO_4 – бутиловый ксантогенат калия – серная кислота – триалкиламин //Матер. межд. науч.-техн. конф. Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. – Екатеринбург, 2010. – С. 200 – 205.

17 Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sadykanova S.E., Bobrova V.V., Sharipova A.S. The characterization and origins of interphase substances (cruds) in the rhenium solvent extraction circuit of a copper smelter //Hydrometallurgy. - 2010.- Vol. 104, № 2 - P. 308 – 312.

Садыканова Салтанат Елемес қызы

05.16.02 – қара, түсті және сирек металдар металлургиясы

Техника ғылымының кандидаты ғылыми атағын іздену диссертациясының
авторефераты

«Мыс өндірісіндегі күкірт қышқылын тазалауда экстракциялық технологиямен ренийді бөліп алудағы аралық фазаның пайда болуының сұрыпталуын анықтау себебі және оларды қайта өңдеу»

ТҮЙІНДЕМЕ

Зерттеу нысаны – күкірт қышқылын тазалаудағы экстракциялық технологиямен ренийді бөліп алу кезіндегі аралық фазаның пайда болуы.

Жұмыстың мақсаты – күкірт қышқылын тазалауда экстракциялық технологиямен ренийді бөліп алуда аралық фазаны сұрыптау әсері бекітілді.

Жұмыста ИК-спектроскопиялық, рентгендіфазалық, спектрлі, химиялық (сертификатталған әдістеме бойынша) талдау әдісі қолданылды. Өлшеуге арналған заттар мен құрылғылар мемлекеттік тексерістен өтті.

Диссертациялық жұмыста теоретикалық және технологиялық зерттеулердің нәтижелері келтірілген, аралық фазаның сұрыпталуының себебі мен оларды қайта өңдеу технологиясын өндіруі бағытталған.

Аммоний перинаты мен осмий-187 изотобын алу үшін қосымша шикізат көзі ретінде фаза аралық экстракциялық технологиямен рений үлесінің 10 % (масс.) дейін және осмий-187 изотобының 0,5 % (масс.) дейін жоғарылауы көрсетілді.

Аралық фазаның элементті және заттық құрамы бекітілді. Олардың пайда болуына қышқыл құрамын тазалау кезіндегі майдадисперсті шөгіндінің, әрі бутилді калий ксантогенаты мен натрий гуматы, натрий лигносульфанаты өнімдерінің ыдырауы болып табылады.

Рений экстракциялық технологиясына аралық фазаның сандық анықталуын қолдана отырып, зерделенгендегі әдістеме өңделді.

Экстракциялық ренийді бөліп алудан бұрын күкірт қышқылын тазалаудағы шөгіндіні бөліп алу үшін экстракциялық әдіс көрсетілді, әрі рений реэкстракциясының уақыты жетілдірілді.

Re (IV, VII) сульфиді мен Re (IV, VI) тотығының сутегі пероксидімен бейтарап, сілтілі және қышқыл ортадағы әртүрлі көрсеткіштер мүмкіндігінің өзара әсерлесуі зерделенді.

Осмий концентратынан таңдамалы ренийді бөліп алудағы бірікті әдіс көрсетілді.

Нәтижелерді зерттеу барысында аммоний перренаты мен осмий концентратын алудағы аралық фазаның пайда болуын қайта өңдей технологиясы өндірілді. Технология өндірістік-тәжірибелік сатысынан өтті және өндірісте қолданыс табуда.

SUMMARY

of the thesis submitted for the degree of Candidate of Technical Sciences

05.16.02 – metallurgy of ferrous, non-ferrous and rare metals

Identifying the origins of the formation of interfacial substances during the solvent extraction of rhenium from wash sulfuric acid of copper smelter and methods of their processing

The objects of research are interfacial substances (IS) produced during the solvent extraction of rhenium from wash sulfuric acid.

Aim of research – identifying the origins of the formation of interfacial substances during the solvent extraction of rhenium from wash sulfuric acid of copper smelter, development of technology of their processing with production of ammonium perrhenate and osmium concentrate.

IR-spectroscopic, X-rays, spectral, chemical (with application of the certificated techniques) methods of analysis have been used in work. The devices and instruments have passed state testing.

The results of theoretical and technological investigations, directed at establishing of origins of the formation of interfacial substances in rhenium solvent extraction circuit and elaboration of technology for their processing are presented in dissertation.

The interfacial substances of rhenium solvent extraction circuit containing up to 10 % (mass.) of Re and up to 0.5 % (mass.) of isotope osmium-187 are proposed as additional mineral raw material for production of rhenium and radiogenic osmium-187.

The elemental and phase composition of the interphase substances has been established.

It has been determined that the reason for the formation of interphase substances during rhenium extraction is the presence of a black-colored fine precipitate, products of sodium lignosulfonate decomposition, sodium humate and potassium butyl xanthate in the wash sulfuric acid (feed solution).

The method of quantitative determination of IS content in the original solution, raffinate, extract, and extraction reagent after rhenium stripping was developed. This method was applied for investigation of IS behaviour through rhenium solvent extraction circuit.

Solvent extraction method for recovery of precipitate from wash sulfuric acid before recovery of rhenium has been proposed, regime for rhenium stripping was improved.

Interaction between rhenium sulfides (IV, VII) and oxides (IV, VI) with hydrogen peroxide in neutral, alkaline and acid mediums has been studied depending on different parameters.

Combined method for selective recovery of rhenium from osmium concentrate has been suggested.

On the basis of the applied researches the technology of processing of stored interfacial substances with producing of ammonium perrhenate and osmium concentrate is proposed. The technology was tested in pilot scale and has been implemented on GE “Zhezkazganredmet”.