

УДК 622.7

Д.В. Абрютин, К.А. Стрельцов, Д.Н. Болтачев

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ РЕНИЯ (VII) С ФОСФОНИЙСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

В настоящее время все больше увеличивается спрос на редкоземельные металлы (РЗМ). Одним из таких металлов является рений, который в основном является сопутствующим элементом при добычи молибдена, урана и меди. Источниками рения во многих случаях служат промрастворы с очень низким содержанием (5—10 мг/л) извлекаемого металла, что обуславливает сложности в разработке технологии извлечения рения. Одним из способов, которым успешно можно извлекать рения в столь малых концентрациях является метод ионной флотации.

Ключевые слова: ионная флотация, коллигенд, сублат, собиратель, фосфоний, рений, перренат.

Рений является одним из самых редких элементов земной коры. Основным источником рения — медные и молибденовые руды, где он извлекается как попутный компонент.

Источниками получения рения при переработке молибденитовых концентратов могут служить сернокислотные растворы мокрых систем пылеулавливания и маточные растворы после гидрометаллургической переработки огарков. При переработки медных концентратов основным источником рения служит промывная серная кислота [1].

Для извлечения и концентрирования рения из растворов выщелачивания различного состава на практике применяют в основном четыре процесса, основанных на осаждении малорастворимых соединений, упарке и жидкостной экстракции или сорбции.

Несомненный интерес с точки зрения извлечения рения из раство-

ров представляет собой процесс ионной флотации, впервые изученный Ф. Себбой. Ионная флотация объединяет в себе преимущества жидкостной экстракции по кинетическим характеристикам и ионный обмен по величине органических потерь, а также процесс является высокопроизводительным. В терминологии, предложенной в работе [2], органический реагент, связывающий извлекаемый металл, называется собирателем, извлекаемый ион металла — коллигендом. Образующийся осадок именуется сублатом.

В работах [3—11] было определено, что наиболее полно рений (в виде перрената) из сильноокислых рН (0—1) и разбавленных (5—30 мг/л), растворов осаждают азот- и фосфорсодержащие реагенты.

Цель нашей работы состояла в изучении закономерностей осадкообразования рения (VII) с фосфонийсодержащими собирателями с различными углеводородными радикалами.

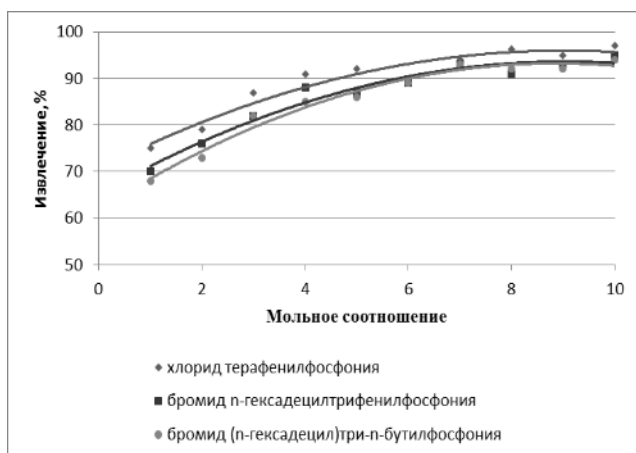


Рис. 1. Зависимость извлечения рения от мольного соотношения коллигенда и собирателя

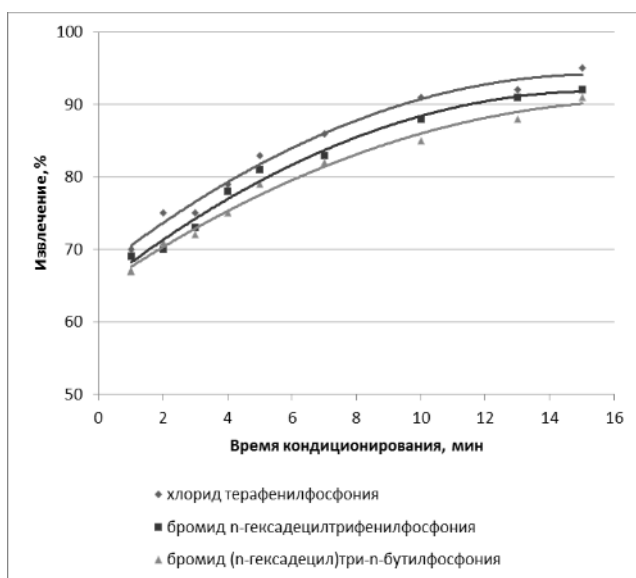


Рис. 2. Зависимость извлечения рения от времени кондиционирования коллигенда и собирателя

Кроме того, изучалась морфология частиц получаемого осадка. Опыты проводились на модельных растворах перрената аммония с концентрацией рения 20 мг/л, рН раствора составлял 0,75. В качестве собирателей использовались: хлорид тетрафенилфосфония (ТФФ), бромид п-гекса-

децилтрифенилфосфония (ГДТФФ) и бромид (п-гексадецил)три-п-бутилфосфония (ГДТБФФ).

Были проведены опыты по определению оптимального мольного соотношения (φ) собирателя к коллигенду, требуемого для полного связывания перрената в осадок. Результаты представлены на рис. 1.

Видно, что наиболее полное извлечение перрената из раствора достигается с использованием ТФФ при 4-х кратном избытке последнего. Данное значение φ также подтверждается расчетными значениями, исходя из значения произведения растворимости перрената ТФФ, которое составляет $(2,05 \pm 0,13) \cdot 10^{-9}$ [12].

Были проведены эксперименты по определению оптимального времени кондиционирования перрената и собирателей. Значение φ для каждой серии опытов составляло 4. Результаты представлены на рис. 2.

Как видно из графика, оптимальное время кондиционирования составляет 14—15 минут для каждого реагента.

Изучалась морфология частиц осадка перрената ТФФ, полученного при разном времени кондиционирования, с помощью сканирующего электронного микроскопа, входящим в систему автоматизированного количественного минералогического анализа (MLA System 650). MLA System

Таблица 1

Форма и размер частиц сублата в зависимости от времени кондиционирования коллигенда и собирателя

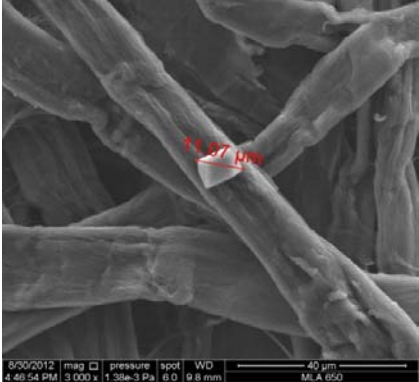
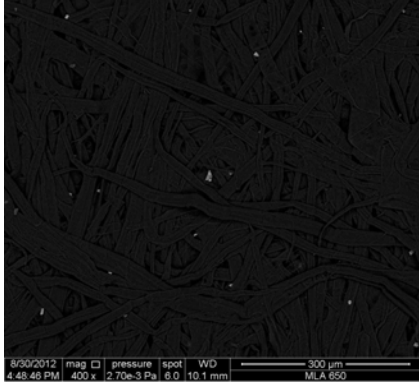

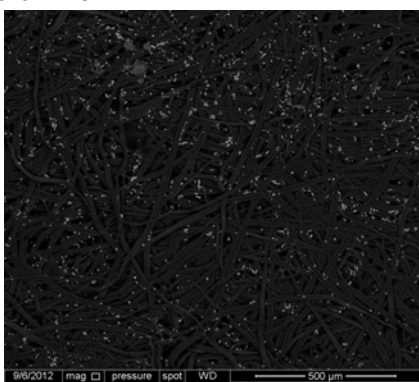
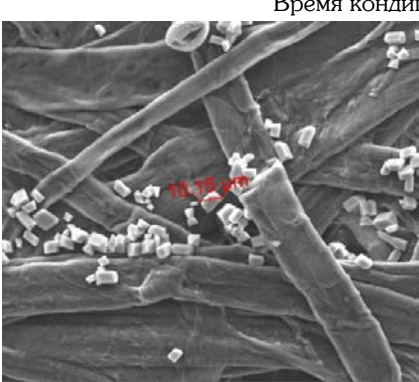
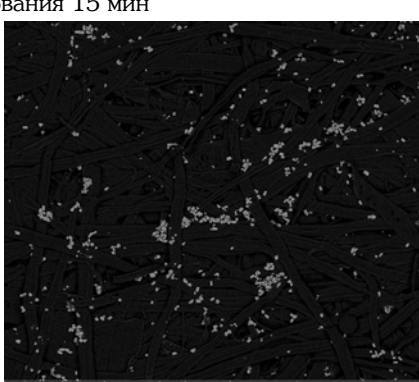
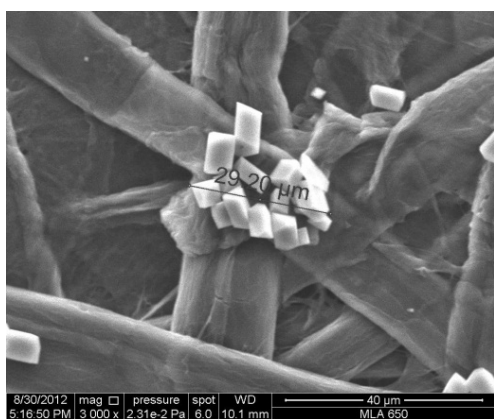
Размер осадка	Общий вид
Время кондиционирования 0,5 мин	
 <p data-bbox="331 898 751 920">8/30/2012 mag □ pressure spot WD 40 μm 4:40:54 PM 3 000 x 1.38e-3 Pa 6.0 9.8 mm MLA 650</p> <p data-bbox="443 920 635 949">Увеличение 3000x</p>	 <p data-bbox="842 898 1262 920">8/30/2012 mag □ pressure spot WD 300 μm 4:48:48 PM 400 x 2.70e-3 Pa 6.0 10.1 mm MLA 650</p> <p data-bbox="970 920 1145 949">Увеличение 400x</p>
Время кондиционирования 5 мин	
 <p data-bbox="331 1346 751 1368">9/0/2012 mag □ pressure spot WD 50 μm 4:55:19 PM 1 600 x 4.10e-2 Pa 6.0 11.2 mm MLA 650</p> <p data-bbox="443 1368 635 1397">Увеличение 1600x</p>	 <p data-bbox="842 1346 1262 1368">9/0/2012 mag □ pressure spot WD 500 μm 4:58:23 PM 200 x 4.10e-2 Pa 6.0 11.2 mm MLA 650</p> <p data-bbox="970 1368 1145 1397">Увеличение 200x</p>
Время кондиционирования 15 мин	
 <p data-bbox="331 1794 751 1816">8/30/2012 mag □ pressure spot WD 50 μm 5:15:40 PM 1 600 x 3.05e-2 Pa 6.0 10.1 mm MLA 650</p> <p data-bbox="443 1816 635 1845">Увеличение 1600x</p>	 <p data-bbox="842 1794 1262 1816">8/30/2012 mag □ pressure spot WD 300 μm 5:17:48 PM 400 x 2.31e-2 Pa 6.0 10.1 mm MLA 650</p> <p data-bbox="970 1816 1145 1845">Увеличение 400x</p>

Таблица 2
Химический состав получаемого сублата

Элемент	Атомный вес, %
Углерод	44,64
Кислород	13,94
Фосфор	7,22
Рений	33,84
Медь	0,37
ВСЕГО	100



Увеличение 3000x

Рис. 3. Агрегат перрената ТФФ

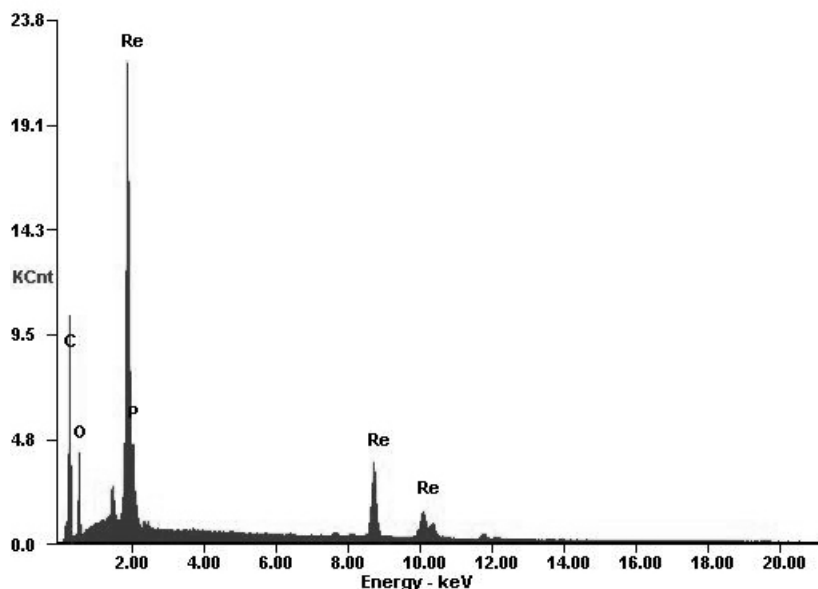


Рис. 4. Спектрограмма, полученная для частиц получаемого сублата

(производства FEI Company) позволяет анализировать пробы продуктов переработки минерального сырья с возможностью качественного и количественного определения минералов, металлов и примесей.

Форма и размер частиц осадков при различном времени кондиционирования представлены в таблице 1. Содержание рения 20 мг/л, рН 0,75, $\varphi = 4$.

Как видно, размер частиц образованного осадка перрената ТФФ не зависит от времени кондиционирования. Также установлено, что при времени кондиционирования свыше 15 минут и $\varphi = 4$ частицы начинают образовывать агрегаты, вероятнее, за счет действия статического электричества (рис. 3).

При проведении микрозондового анализа частиц образованного осадка было выявлено, что их состав соответствует стехиометрическому составу перрената ТФФ.

Выводы

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что использование ионной флотации для извлечения ионов рения из сильно-кислых бедных ренийсодержащих растворов является перспективным методом. Наиболее полное связывание рения в осадок дает использова-

ние собирателя бромид тетрафенилфосфония, извлечение при этом достигает 95—97 %.

Установлены оптимальные значения расхода собирателя и время кондиционирования; в дальнейшем планируется продолжить исследования по флотации получаемого осадка во флотационных аппаратах различного типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. *Металлургия рения*. — М.: Наука, 2007.
2. Себба Ф. *Ионная флотация*. — М.: *Металлургия*, 1965.
3. Nicol S. K., Galvin K. P., Engel M. D. Ion flotation — potential applications to mineral processing // *Minerals Engineering*. — 1992. — Vol. 5. — Iss. 10-12. — Pp. 1259-1275.
4. Holyńska M, Lis T. Ethyltriphenylphosphonium perrhenate and (iodomethyl)triphenylphosphonium perrhenate // *Acta Crystallogr C*. 2004 Dec; 60(Pt 12):m 648-50. Epub 2004 Nov 23.
5. A. Cieszyńska, M. Wisniewski. Selective extraction of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with phosphonium extractants // *Separation and Purification Technology*. Available online 24 January 2012
6. Yuko Yamashoji, Takayuki Matsushita, Takahiro Kawaguchi, Minoru Tanaka, Toshiyuki Shono. Liquid-liquid extraction of metal ions with tris (2,6-dimethoxyphenyl) phosphine and its quaternary phosphonium salts // *Analytica Chimica Acta*. Volume 231, 1990, Pages 107–113
7. Alina N Zagorodnyaya, Zinesh S Abisheva. Rhenium recovery from ammonia solutions // *Hydrometallurgy*. Volume 65, Issue 1, July 2002, Pages 69–76
8. Kalpana Bhraraa, Hansung Kimb, 1., Gurmeet Singh. Inhibiting effects of butyl triphenyl phosphonium bromide on corrosion of mild steel in 0.5 M sulphuric acid solution and its adsorption characteristics // *Corrosion Science*. Volume 50, Issue 10, October 2008, Pages 2747–2754
9. Taichi Sato, a, b, Keiichi Sato. Liquid-liquid extraction of rhenium (VII) from hydrochloric acid solutions by neutral organophosphorus compounds and high molecular weight amines // *Hydrometallurgy*. Volume 25, Issue 3, 1990, Pages 281–291
10. Zagorodnaya Al. N., Abisheva Z.S. Rhenium recovery from ammonia solutions // *Hydrometallurgy* — 2002. — 65, №1. — С69-76.
11. P. Blazy, E. A. Jdid, A. Floreancig & B. Mottet. Selective Recovery of Rhenium from Gas-Scrubbing Solutions of Molybdenite Roasting Using Direct Precipitation and Separation on Resins // *Separation Science and Technology*. 28:11-12, 1993, Pages 2073-2096
12. Борисова Л.В., Ермакова А.Н. *Аналитическая химия рения*. — М.: Наука, 1974. **УДК**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Абрютин Дмитрий Владимирович — кандидат технических наук, доцент;
Стрельцов Кирилл Александрович — аспирант,
Болтачев Дмитрий Николаевич — магистрант,
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
adminopr@misis.ru.

