

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Игнатович Александр Сергеевич



**ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ И РЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ АММИАЧНОГО
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДНЫХ НЕКОНДИЦИОННЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Луцкий Д.С.

Санкт-Петербург – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА МЕДИ, СЕРЕБРА И РЕНИЯ.....	11
1.1 Характеристика сфер потребления меди	11
1.2 Месторождения меди.....	15
1.3 Гидрометаллургия меди	17
1.4 Химические и физические свойства рения.....	19
1.5 Распределение и распространенность рения.....	21
1.6 Типы запасов рения.....	23
1.6.1 Порфиновые отложения	23
1.6.2 Жильные месторождения	25
1.6.3 Месторождения меди в осадочных отложениях.....	26
1.6.4 Урановые месторождения	26
1.6.5 Магматические месторождения никеля-меди-платиновой группы элементов (ПГЭ).....	27
1.7 Мировые ресурсы и производство рения	28
1.7.1 Актуальное состояние мировых ресурсов и производства.....	28
1.7.2 Перспективы добычи	30
1.8 Мировой рынок и стоимость рения: предыстория и актуальное состояние	32
1.9 Методы извлечения, обработки и обогащения рения	36
1.10 Технические характеристики рения и его производных и их использование.....	39
1.11 Переработка и повторное использование	42
1.11.1 Катализаторы.....	43

1.11.2 Суперсплавы	43
1.12 Способы замещения рения	44
1.13 Выводы по главе 1	45
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	46
2.1 Объект исследований.....	46
2.1.1 Раствор выщелачивания	46
2.1.2 Экстрагент LIX 84-I	47
2.1.3 Сорбенты	48
2.2 Реактивы, применявшиеся в исследовании	53
2.3 Методы анализа	53
2.3.1 Рентгенофлуоресцентный анализ	53
2.3.2 Фотометрическое определение рения.....	53
2.4 Методика сорбции.....	55
2.4.1 Подготовительные этапы сорбции	55
2.4.2 Методика проведения сорбции-десорбции в динамических условиях ..	56
2.4.3 Методика проведения сорбции-десорбции в статических условиях.....	57
2.5 Методика экстракции и реэкстракции	57
2.5.1 Экстракция	57
2.5.2 Реэкстракция.....	58
2.6 Выводы по главе 2.....	58
ГЛАВА 3 ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ.....	60
3.1 Подбор анионита	60
3.2 Анализ равновесных кривых распределения при сорбции рения слабоосновными анионитами АВ 17-8, Purolite A103Plus и Purolite PPA100	60

3.3 Кинетические особенности сорбции рения из аммиачных водных растворов.....	71
3.4 Десорбция перренат-ионов из анионита Purolite PPA100.....	78
3.5 Выводы по главе 3.....	79
ГЛАВА 4 ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ.....	82
4.1 Подбор экстрагента.....	82
4.2 Экстракционное извлечение меди.....	84
4.3 Выводы по главе 4.....	91
ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ И РЕНИЯ ИЗ АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ.....	92
5.1 Обогащение медистых песчаников и автоклавное аммиачное выщелачивание некондиционных концентратов Дзезказганской обогатительной фабрики	92
5.2 Переработка раствора выщелачивания некондиционного концентрата дзезказганского месторождения с получением товарной продукции	96
5.3 Экономическая оценка рентабельности переработки раствора выщелачивания некондиционного концентрата дзезказганского месторождения	99
5.4 Выводы по главе 5.....	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	101
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	104
СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА	114

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В последние годы наблюдается значительное истощение сырьевых запасов богатых руд, в связи с чем в производство все чаще вовлекаются окисленные, бедные и труднообогатимые руды, отходы металлургических производств. Запасы подобного рода обширны и содержат десятки миллионов тонн ценных металлов. Таким образом, общей задачей, не теряющей актуальность, становится поиск и реализация новых способов получения металлов из нетрадиционных источников сырья. Кроме того, забалансовые руды, некондиционные концентраты и шлаки металлургической промышленности создают долговременное загрязнение окружающей среды. В частности, на данный момент в России количество произведенных техногенных медьсодержащих отходов сопоставимо с объемами балансовых месторождений. Каждый год в ходе функционирования предприятий металлургического профиля производится около 100 миллионов тонн шлаков, содержащих рений и пригодных к дальнейшей переработке.

Исследования по теории и технологии рационального использования нетрадиционного сырья, развитию и совершенствованию существующей технологической базы отражены в трудах отечественных и зарубежных ученых: В.М. Сизякова, И.Н. Белоглазова, Д.Э. Чиркста, А.И. Окунева, Я.М. Шнеерсона, П. Гленсдорфа и др.

Степень разработанности темы исследования

Большинство известных технических решений по получению рения заключаются в извлечении перренат-ионов из кислой среды. Кислотные способы переработки применимы не для всех видов сырья, особенно бедного, требуют использования коррозионно стойкого оборудования. С другой стороны, известен способ автоклавного аммиачного выщелачивания некондиционных медных концентратов, в ходе которого около 90 % меди, рения и серебра переводятся в раствор, что может быть положено в основу

разработки комплексной технологии при условии наличия способа переработки аммиачных растворов с извлечением из них ценных компонентов.

Таким образом, разработка технических решений, направленных на переработку аммиачных растворов выщелачивания некондиционного медного концентрата с извлечением меди, рения и серебра является актуальной задачей.

Цель работы

разработка научно обоснованных технических решений комплексной переработки аммиачных растворов выщелачивания некондиционного медного концентрата.

Задачи исследования

1. Проведение теоретических исследований, направленных на выбор метода извлечения рения из аммиачных сред.
2. Критический анализ и выбор методов извлечения и разделения меди и серебра из аммиачных сред.
3. Установление закономерностей сорбционного извлечения и концентрирования рения из аммиачных сред и условий селективного извлечения рения.
4. Определение условий селективного извлечения меди методом жидкостной экстракции и выделения серебра.

Научная новизна

1. Детально изучены термодинамические параметры сорбции перренат-иона на слабоосновных анионитах марки Purolite: PPA100 и A103 Plus. Значения константы равновесия для сорбента PPA100, равное $16,67 \pm 0,04$, превышает этот показатель для сорбента A103Plus, равный $5,94 \pm 0,03$.
2. Лимитирующей стадией сорбции перренат-иона на анионитах марки Purolite является внутренняя диффузия, на что указывает протекание процесса

сорбции по формально первому порядку и коэффициент диффузии, значение которого лежит в пределах от $2,27 \cdot 10^{-8}$ до $2,92 \cdot 10^{-8}$ см²/с.

3. Определены кинетические параметры процесса: константы скорости ионообменной адсорбции $0,0072 \pm 0,0002$ мин⁻¹ (PPA100) и $0,0056 \pm 0,0001$ мин⁻¹ (A103 Plus) и время полуобмена $96,25 \pm 1,34$ мин (PPA100) и $123,75 \pm 1,72$ мин (A103 Plus).

4. Экспериментально установлены закономерности экстракции аммиаката меди с применением раствора хелатирующего экстрагента LIX 84-I. Показано, что лимитирующей стадией экстракции аммиачных комплексов меди является диффузия, на что указывает протекание реакции по первому порядку и значение энергии активации равное $40,85 \pm 0,08$ кДж/моль.

5. Сформированы основные этапы комплексной переработки аммиачных растворов выщелачивания некондиционных медных концентратов с получением соединений рения, меди и серебра, оборотом раствора сульфата аммония и получением попутной продукции широкого спектра назначения: сульфата аммония, востребованного в металлургии и отраслях химической технологии и сельском хозяйстве.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Показана возможность расширения сырьевой базы цветных и редких металлов за счет вовлечения в переработку некондиционного медного сульфидного сырья с получением меди и серебра.

2. Установлено, что достаточной эффективностью для извлечения рения из аммиачных сред обладают слабоосновные аниониты марки Purolite, применение которых обеспечивает степень извлечения рения не менее 95% и высокую степень его десорбции на этапе регенерации сорбента.

3. В соответствии с представлениями о форме существования меди, рения и серебра в аммиачных средах, выбраны направления их извлечения и разделения. Согласно физико-химическим показателям, константе равновесия, показателям скорости процесса, для сорбции перренат-иона рекомендован сорбент Purolite PPA100.

4. Извлечение меди из содержащих серебро аммиачных сред целесообразно проводить методом жидкостного экстракционного концентрирования с применением LIX84-I после предварительного отделения серебра цементацией на меди.

Методология и методы исследований

Для реализации поставленной цели и решения задач были использованы экспериментальные и теоретические методы исследований, химические, физические и физико-химические методы изучения состава и свойств. Исследования проводились на базе лабораторий Санкт-Петербургского горного университета. Состав сырья, реагентов и продуктов установлен инструментальными методами анализа, включая спектральный анализ в видимой и инфракрасной областях света, рентгено-флуоресцентный анализ.

Положения, выносимые на защиту

1. Извлечение рения и меди из аммиачных растворов осуществляется методами сорбции перренат-иона на анионите Purolite PPA100 и экстракции аммиаката меди экстрагентом LIX84-I.

2. Разработано научно обоснованное техническое решение переработки растворов аммиачного выщелачивания с извлечением меди и попутным выделением рения и серебра, что позволяет вовлечь в переработку некондиционные медные концентраты.

Степень достоверности результатов

Теоретические предположения, положенные в основу экспериментальных исследований, подтверждаются полученными опытными данными. Достоверность результатов, полученных при проведении лабораторных экспериментов, доказана их воспроизводимостью, повторяющейся тенденцией экспериментальных зависимостей, непротиворечивостью сведениям, описанным в литературе. Результаты теоретических и экспериментальных исследований, являются оригинальными

в силу крайне небольшого объема информации о поведении перренат-ионов при сорбции из аммиачных сред.

Апробация результатов. Основные положения и результаты диссертации представлялись и обсуждались на следующих конкурсах и конференциях: 58 Konferencija Studenckich Kol Naukowych Pionu Gorniczego 7 grudnia (г. Краков, Польша, 2017 г.), 12 Freiberg – St. Petersburger Kolloquium junger Wissenschaftler (г. Фрайберг, Германия, 2018 г.); 62 International scientific conference 2019, University of mining and geology «St. Ivan Rilski» (г. София, Болгария, 2019 г.), XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва, 2021 г.).

Исследование было проведено при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант № 21-47-00019.

Личный вклад автора состоит в анализе отечественных и зарубежных литературных источников, в выборе и обосновании направлений исследования, организации, проведении и обобщении результатов экспериментов по изучению процессов извлечения меди и рения, разработке технологической схемы переработки медных некондиционных концентратов. Сформулированы цель, идея, задачи, основные защищаемые положения и выводы. Все разработки выполнены под непосредственным руководством и при участии соискателя.

Публикации

Результаты диссертационной работы освещены в 7 печатных трудах, в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 1 статье – в издании, входящем в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Подана 1 заявка на изобретение.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка используемой литературы из 89 наименований, списка иллюстративного материала. Общий объем работы – 118 страниц, в том числе 29 таблиц, 32 рисунка.

ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА МЕДИ, СЕРЕБРА И РЕНИЯ

1.1 Характеристика сфер потребления меди

Медь обладает высокой теплопроводностью и электропроводностью, коррозионной устойчивостью при ковкости и тягучести. Совокупность этих свойств обуславливает ширину ее применения. Производство меди – одно из основных направлений цветной металлургии. Объемы производства меди сохраняются и даже постепенно увеличиваются, а технологии производства продолжают развиваться, динамика производства и потребления, а также структура производства представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1 – Производство и потребление меди в мире, тыс. тонн [32]

год кол-во меди, тыс. т	2016	2017	2018	2019	2020	Разница 2020-2019
Добыча меди	20357	20060	20575	20431	20223	-1 %
Производство меди	23338	23524	24098	24046	24434	2 %
Китай	8454	8915	9291	9593	9930	1 %
Чили	2613	2430	2461	2269	2461	8 %
Япония	1553	1488	1595	1495	1581	6 %
США	1223	1079	1111	1051	935	-9 %
Прочие	9495	9612	9640	9638	9527	1 %
Потребление меди	23605	23789	24489	24456	24486	0 %
Китай	11694	11809	12543	12737	13808	8 %
ЕС-28	3191	3160	3219	3068	2831	-8 %
США	1811	1796	1811	1839	1727	-6 %
Япония	973	998	1010	971	842	-13 %
Баланс рынка	-267	-265	-391	-410	-52	-
% от потребления	1,1 %	1,1 %	1,6 %	1,7 %	0,2 %	-

Продолжение роста производства меди возможно при условии вовлечения в процесс переработки ранее не используемые источники сырья, развития комплексности переработки сырья, освоения новых технологических процессов и аппаратов. В переработке медного сырья применяются пирометаллургические и гидрометаллургические технологии, однако доля

пирометаллургических процессов составляет около 85 % объема мирового производства меди.



Рисунок 1 – Структура производимой меди [23]

Чаще всего, на данный момент, гидрометаллургия меди применяется в странах с жарким климатом, так как в таких условиях нет необходимости возведения крупных производственных зданий и допускается применение открытых установок. На территории стран СНГ только 1 % от объема общего производства меди производится при помощи гидрометаллургических процессов [21].

Лидер по добыче медной руды – Чили. В стране было добыто порядка 5,6 млн. тонн металла, что составляет 23 % общемировой добычи. Следует отметить, что в Чили добывающие предприятия национализированы, что свидетельствует о государственном контроле этой отрасли. Второе место занимают китайские компании, стремительно наращивающие темпы добычи. Значительную часть потребляемой меди Китай экспортирует из Чили и Австралии. Согласно прогнозам аналитических компаний USGS и ICSG, в ближайшие годы, список лидеров в таблице 1, останется без существенных изменений, так как большинство месторождений меди разведаны и активно осваиваются [44].

Значительная доля производимой меди потребляется в Азии, где самым крупным потребителем является Китай. Потребление меди в Китае составляет примерно 10 миллионов тонн. Следующими за Китаем потребителями являются страны с развитой горнодобывающей отраслью: Чили, Канада, Индонезия, Австралия, Перу, Россия, Польша, Индия, Мексика. Прогнозируется продолжение роста потребления меди на фоне развития электротранспорта и общей цифровизации. Так, например, для производства одного электроавтомобиля требуется около 24 кг меди.

На текущий момент мировой рынок медной продукции является нестабильным, но достаточно успешно развивающимся. Совокупная динамика производства меди основными производителями характеризует общее увеличение производственных объемов.

По общемировым объемам производства и потребления медь находится на втором месте после алюминия среди цветных металлов. Мировое потребление меди формируется из строительного сектора – 30 %, производства оборудования – 30 %, создание инфраструктуры – 15 %, производство транспорта – 13 %. Объемы российского производства меди были далеки от первого места даже в эпоху СССР, однако запасы России оцениваются в 90 млн тонн по меди, что ставит Россию на 3 место после Чили и Перу по запасам медьсодержащих руд [22]. Россия на данный момент производит около 4,3 % мирового производства и 4,6 % мирового экспорта рафинированной меди. Около 2/3 произведенной в России меди передается на экспорт и выходит на мировой рынок меди. Российское производство меди обладает рядом конкурентных преимуществ: компактное расположение различных этапов производства, обилие и невысокая стоимость энергоносителей, руды богатые попутными ценными компонентами. Примерно с 2001 года добыча меди снизила темпы роста, основной причиной чего является моральное устаревание и высокий физический износ линий на предприятиях. Производство меди в России в отличие от алюминия и никеля распределено между тремя компаниями: ОАО «Уралэлектромедь» – 42,4 %,

ГМК Норникель – 40 %, Русская медная компания – 17,5 %. По данным РИА, отмечен существенный прирост в производстве меди – более чем на 8 % [19].

В Российской Федерации на данный момент отвалы медьсодержащих ресурсов практически сопоставимы по объемам с запасами балансовых месторождений. В одной только в металлургической промышленности ежегодно утилизируется более 95 млн. тонн шлаков, более 10 % из которых шлаки медного металлургического производства [15]. Эта ситуация требует научных изысканий в области методов расширения медной сырьевой базы с вовлечением техногенных и забалансовых источников, путем переработки бедного сырья с применением модернизированных гидрметаллургических и обогатительных технологий.

В российских условиях, доступный и одним крупнейших альтернативных источников меди являются шлаки уральских медных металлургических компаний. Связано это с тем, что Урал, являясь «медным поясом» России, представляет один из старейших промышленных металлургических регионов РФ. За время работы совокупности существующих и исторических предприятий было накоплено огромное количество шлаков. Основную мотивацию к переработке задает экономическая выгода, которая также включает себя и экологичность, так как несоблюдение определенных норм ведет к наложению штрафов. На территории уральского региона находится свыше 110 млн. тонн лежалых медных шлаков, которые, в среднем, содержат: меди – 1,4 %, цинка – 3,5 %, серы – 1,5 %, железа – до 45 %, золота – 1,0 г/т, серебра – 11 г/т [28]. Количество этих запасов каждый год увеличиваются на десятки млн. тонн.

Медь применяют в производстве как в чистом виде, так и в составе сплавов с другими металлами. В чистом виде медь применяется в производстве различного рода электропроводов. Медно-никелевые сплавы же, напротив, обладают высоким сопротивлением и применяются в приборостроении. Сплавы с медью отличаются коррозионной стойкостью, например, могут применяться в морской воде. Одним из наиболее

распространенных сплавов на основе меди является сплав с 40 % цинка – латунь, который нашел широкое применение в:

- машиностроении;
- производстве бытовых товаров;
- химической промышленности.

Медное напыление используют при хромировании стали с целью улучшения сцепления. Также один вариантов применения меди в промышленности – использование в пайке.

1.2 Месторождения меди

Медь была первым металлом, с которым познакомилось человечество, благодаря распространенности меди в самородной форме. Однако в наше время объемы потребления и доступность меди ниже, чем у алюминия и железа.

Медьсодержащая руда подразделяются по генетическим и геологическим особенностям на:

- стратиформную (это песчаники и сланцы);
- колчеданную (жильная медь и самородки);
- гидротермальную (медно-порфировая) форма;
- скарновые породы;
- магматическую (с содержанием никеля);
- карбонатную (с железомедный и карбонатитовый состав).

В среднем, содержание меди в медных рудах колеблется в районе 0,6 %, целесообразной для разработки считается руда с 0,4 – 1,0 % меди. Большинство коммерческих руд - сульфиды, особенно халькопирит CuFeS_2 и в меньшей степени халькозин Cu_2S . По данным USGS, суммарный объем запасов месторождений меди составляет 720 млн. тонн.

Наибольшими запасами меди обладает Чили – 34 % от общемировых запасов. США и Перу располагают долями по 9 % от мировых запасов. На территорию Российской Федерации приходится около 5 % месторождений.

Также месторождения меди расположены в Африке, Южной Америке, Канаде, Австралии. В Европе значительные запасы меди сосредоточены на территории Польши. Известны месторождения в Китае и Монголии.

Порфировые и жильные месторождения располагаются в Западном Тихоокеанском поясе, районах средиземноморья, также данный тип месторождений встречается в Казахстане, Армении, Узбекистане. Месторождения Казахстана характеризуются полиметаллическим составом руд: основные элементы – медь, свинец, цинк; сопутствующие – серебро, рений, кадмий, сера. Лениногорский, Зыряновский и Прииртышский рудные районы на востоке Казахстана образованы колчеданно-полиметаллическими месторождениями. Джекказганский ГМК и Балхашский ГМК – крупнейшие медеплавильные заводы Казахстана. Джекказганский завод вырабатывает медь в рудно-термических печах, Балхашский завод функционирует по процессу плавки Ванюкова. Бедное рудное сырье концентрируется в отвалах, либо остается в месторождениях будучи невыработанным или в форме производственных потерь. Совокупные объемы некондиционных руд достигают миллиардов тонн, за счет чего, накопленные в них ценные компоненты составляют ощутимую долю от своего общего количества. Кроме того, отвалы и выведенные из эксплуатации месторождения представляют собой источник долговременного экологического загрязнения из-за самопроизвольно протекающих процессов, таких как выщелачивание металлов. Вышеперечисленные факторы повышают актуальность вопроса переработки подобного рода отходов.

Медная сырьевая база России имеет иную структуру, если проводить сравнение с прочими странами. Так большую часть сырьевой базы Российской Федерации составляют медно-никелевые сульфидные месторождения (40 %) и колчеданные месторождения (19 %). В общемировой структуре сырьевой базы меди преобладают медно-порфировые месторождения.

В Норильском рудном районе сосредоточено свыше трети российских медных запасов в форме медно-никелевых сульфидных месторождений. В

медноколчедавых месторождениях Среднего и Южного Урала сконцентрировано более 20% отечественных запасов. Единственные рудные месторождения медистых песчаников в Российской Федерации, где содержится 22 % государственных запасов, располагаются в Забайкалье. Оренбургская область и Челябинская область являются крайне перспективными с точки зрения наращивания базы сырья. Незначительными по количеству ресурсов являются медноколчеданные рудные месторождения Кемеровской, Мурманской, Амурской и Иркутской областей, Камчатки, Северного Кавказа, Алтайского края, республик Тыва и Бурятия, Приморского, Красноярского и Забайкальского краев. Медно-порфировых месторождений, которые являются основным общемировым источником меди, в Российской Федерации только четыре: Михеевское, Томинское, Ак-Сугское и Песчанка [28].

В Красноярском и Забайкальском краях располагается большая часть отечественных запасов меди, разведанные запасы, объемом в 60 % от имеющихся в России запасов меди, в Дальневосточном федеральном округе делает этот регион перспективным в развитии. Большая часть производимой в Российской Федерации меди вырабатывается из медно-никелевых сульфидных руд Красноярского края. Наращивание добычи может быть осуществлено за счет вовлечения медистых песчаников в добычу. Суммарно их запасы оцениваются в 24,6 млн. тонн, что ставит Удоканское месторождение на первое место по размеру в стране и на третье в мире.

1.3 Гидрометаллургия меди

Гидрометаллургические технологии в целом можно разделить на четыре ключевых этапа.

1. Подготовка сырья. Стадия, предназначенная для подготовки к дальнейшему выщелачиванию и способствует скорости, полноте и селективности следующего этапа. Различают следующие способы: механические: дробление, измельчение; и физико-химические, направленные

на изменение фазового состава сырья: прокалка, обжиг, спекание; гидротермальное активирование и т.д.

2. Выщелачивание, с последующим разделением раствора выщелачивания остатка и твердого сырья методами отстаивания, фильтрации, центрифугирования.

3. Подготовка раствора – очистка от примесей:

- осаждение;
- цементация;
- сорбция;
- экстракция;
- концентрирование раствора упариванием, сорбцией и экстракцией с последующим получением при десорбции и реэкстракции водной фазы.

4. Выделение из раствора целевого компонента.

Существует значительный интерес к аммиачному выщелачиванию руд, концентратов, побочных продуктов и лома, содержащих такие металлы, как медь, никель, кобальт и т.д. Медь особенно хорошо подходит для аммиачного выщелачивания. Выщелачивание меди с печатных плат с использованием хлорида аммония и сульфата аммония практикуется годами. Аммиачное выщелачивание также используется для извлечения ценных металлических компонентов из лома меди. При росте значимости методов переработки отходов, становится очевидно, что аммиачному выщелачиванию меди будет уделяться все больше внимания в ближайшие годы.

Существует несколько методов извлечения меди из аммиачных растворов выщелачивания: осаждение, адсорбция, жидкостная экстракция и пр. Жидкостная экстракция предпочтительнее, поскольку она обладает множеством преимуществ, таких как отсутствие образования осадка, простота и гибкость технологических операций, способность работать с широким диапазоном концентраций исходного раствора, возможность варьирования растворителей для контроля селективности разделения и т.д.

Экстракция, хотя и является универсальным методом, может оказаться неэкономичной для обработки растворов выщелачивания с низким содержанием меди и растворов, содержащих металлы в низких концентрациях, из-за большого требуемого количества растворителя, экстрагента и реэкстрагента. Это обусловлено переносом экстрагента, потерями экстрагента, неэффективной очистка и т.д., которые приводят к снижению производительности. Эти недостатки могут быть устранены с использованием метода эмульсионной жидкой мембраны.

1.4 Химические и физические свойства рения

Согласно источникам, рений является последним открытым естественным элементом это произошло 1925 году усилиями Иды Таке, Уолтера Ноддака и профессора Отто Берга. Значительная часть ранних работ по разработке технологий получения рения была произведена в США компанией Kennecott, этой компании было выдано много патентов, посвященных извлечению рения при переработке молибденита. В дальнейшем, компания Shattuck Chemical из Денвера, Колорадо, получила лицензию на данные технологии и приступила к извлечению рения в 1960 году после обжига концентратов молибденита, добываемых на рудниках, работающих на западе США. С тех пор производство рения появилось в остальных странах, Чили сейчас является основным поставщиком. В последние годы производство рения из первичных источников выросло до уровня 45 тонн. Сегодня главной областью применения рения являются суперсплавы для газовых турбин в авиации, в то время как его использование в катализаторах нефтяного риформинга составляет около 10 % от общего потребления [49, 67].

Природный рений, элемент с 75 номером в периодической таблице, состоит из двух изотопов: ^{187}Re , с долей 62,6 % от общего количества, и ^{185}Re , доля – 37,4 %. ^{187}Re радиоактивен с периодом полураспада приблизительно $4,3 \times 10^{10}$ лет. Однако излучаемое бета-излучение очень слабое. Химические свойства рения напоминают металлы в группе марганца – VII группы Периодической таблицы им. Д.И. Менделеева. Физические свойства, однако,

намного больше похожи на свойства тугоплавких металлов V и VI групп, в частности молибдена и вольфрама. Рений относится к тугоплавким металлам из-за его высокой температуры плавления (около 3200 °С), причем только вольфрам имеет более высокую температуру плавления. Однако, в отличие от других тугоплавких металлов, рений не образует карбидов [49, 83]. Выбранные свойства рения перечислены в таблице 2.

Таблица 2 – Некоторые свойства рения [83]

Параметр	Значение	Размерность
Молярная масса	186,21	г/моль
Плотность при 25 °С	21023	кг/м ³
Температура плавления	3180	°С
Точка кипения	5926	°С
Твердость (шкала Мооса)	7	-
Удельная теплоемкость при 25 °С	0,14	Дж/(г °С)
Удельное электрическое сопротивление при 25 °С	18,4	нОМ м
Теплопроводность	48	Вт/(м °С)
Модуль Юнга	463	ГПа

Рений обладает несколькими степенями окисления от –1 до +7, наиболее распространенными из которых являются +7, +6, +5 и +4. Он легко меняется от одной степени окисления к другой, что делает его идеальным для использования в качестве катализатора.

В 1960-х годах было замечено, что, когда рений легируется молибденом или вольфрамом, полученный сплав проявляет или сохраняет «лучшие» свойства обоих металлов в отдельности, и не сохраняет «плохих» свойств этих компонентов. Например, нагрев вольфрама выше его температуры рекристаллизации, 1200 °С, и затем охлаждение его до комнатной температуры приводит к тому, что он становится хрупким. Добавление рения к вольфраму и молибдену значительно снижает хрупкость, повышает температуру рекристаллизации, пластичность и предел прочности сплавов на разрыв [59].

Рений не имеет температуры перехода из пластичного в хрупкое состояние. Он сохраняет свою пластичность от низких отрицательных температур до очень высоких температур, что делает его идеальным для использования в космических силовых установках. Известно, что сопла

ракетного двигателя выдерживают более 100000 циклов термической усталости от комнатной температуры до температуры выше 2225 °С без признаков отказа [89].

1.5 Распределение и распространенность рения

Рений является одним из наиболее рассеянных элементов природного происхождения в земной коре, при этом оценки среднего содержания рения составляют от 0,2 до 2 ppb.

Содержание рения в обычных магматических породах, от базальтов до гранитов, обычно находится в диапазоне от 0,2 до 1 ppb. Сопоставимые концентрации рения встречаются в большинстве осадочных пород, за исключением редуцированных, богатых органическими веществами пород, содержание рения в которых может быть на несколько порядков выше, чем в среднем по земной коре [60, 68].

Поскольку рений является чрезвычайно редким элементом, на данный момент известен только один минерал рения, и лишь относительно небольшое количество минералов, в значительной степени концентрирующих рений, приведенных в таблице 3.

Следует подчеркнуть, что богатые рением минералы обычно находятся в очень небольших количествах и в настоящее время не являются коммерчески целесообразными источниками рения. Например, рений встречается на повышенных уровнях в некоторых минералах, осажденных вокруг высокотемпературных вулканических fumarol, и, по крайней мере, в двух местах, он присутствует в виде сульфидного минерала рениит. Одним из таких мест является вулкан Усу, Хоккайдо, Япония; другой - вулкан Кудрявый на острове Итуруп в Курильской вулканической дуге в западной части Тихого океана (рисунок 2). вулкане Кудрявый рений активно осаждается в виде конденсата [40, 57, 80].

Таблица 3 – Рений-содержащие минералы

Название	Формула	Содержание рения
Рениит	ReS_2	74 %
Таркаинит	$(\text{Cu,Fe})(\text{Re,Mo})_4\text{S}_8$	49-56 %
Джезказганит	$\text{ReMoCu}_2\text{PbS}_6$	22 %
Молибденит	MoS_2	<10 ppm – 11,5 %
Кастаингит	CuMo_2S_5	до 1 %
Уранинит	UO_2	до 2700 ppm
Гадолинит	$\text{Y}_2\text{Fe}_2+\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$	до 1 ppm

Рисунок 2 – Кристаллы рениита, ReS_2

Однако любое коммерческое извлечение этого рения в ближайшем будущем маловероятно из-за удаленности района и экстремальных условий, при которых осаждается рениит (до 900 °С).

Рениит был также обнаружен в других местах, таких как, порфиновые месторождения северной Греции и месторождение никель-медь-платиновой группа в Фениксе, Ботсвана. К другим минералам, включающим сульфид рения, относится джезказганит, обнаруженный в медных рудах

Джезказганского месторождения, Казахстан и таркианит, выявленный на медно-никелевом месторождении в Хитуре, Финляндия и других медно-никелевых месторождениях [48, 55, 63].

Хотя рений обладает сродством к сульфидным фазам, его концентрация в большинстве сульфидных минералов относительно низкая. Однако ионный радиус Re^{4+} очень близок к ионному радиусу Mo^{4+} , что обуславливает замену молибдена рением в молибдените и других минералах молибдена, такими как кастаингит. Кроме того, рений геохимически сходен с молибденом, который обычно сопровождает магматические и связанные с ним гидротермальные процессы, и обычно концентрируется в молибдените, связанном с различными типами месторождений, связанных с гранитами, в частности, порфировых месторождений. Содержание рения в большинстве молибденитов, как правило, находится в диапазоне от нескольких частей на миллион до нескольких тысяч частей на миллион Re , хотя содержание до 4,7 мас. % рения встречается в молибдените на месторождении Пагони-Рачи. и до 11,5 мас. % рения было обнаружено в молибдените, осажденном в высокотемпературных fumarолах. Однако молибдениты, из которых в настоящее время промышленно извлекается рений, содержат порядка от 200 до 1000 ppm рения. Другие минералы, в которых рений может быть сконцентрирован в значительных количествах (т.е. >1 ppm рения), включают уранинит, который может содержать до 2700 ppm рения, и гадолинит [39, 65, 71, 79, 85].

1.6 Типы запасов рения

1.6.1 Порфировые отложения

Порфировые отложения — это крупные низкосортные отложения, в которых рудные минералы встречаются в обширных зонах трещиноватости и брекчирования, связанных с порфировыми гранитными интрузиями. Они являются наиболее важным в мире источником меди и молибдена, а также основными источниками золота и серебра. На них также приходится примерно

85-90 процентов первичного производства рения, который восстанавливается в виде побочного продукта переработки молибденитовых концентратов.

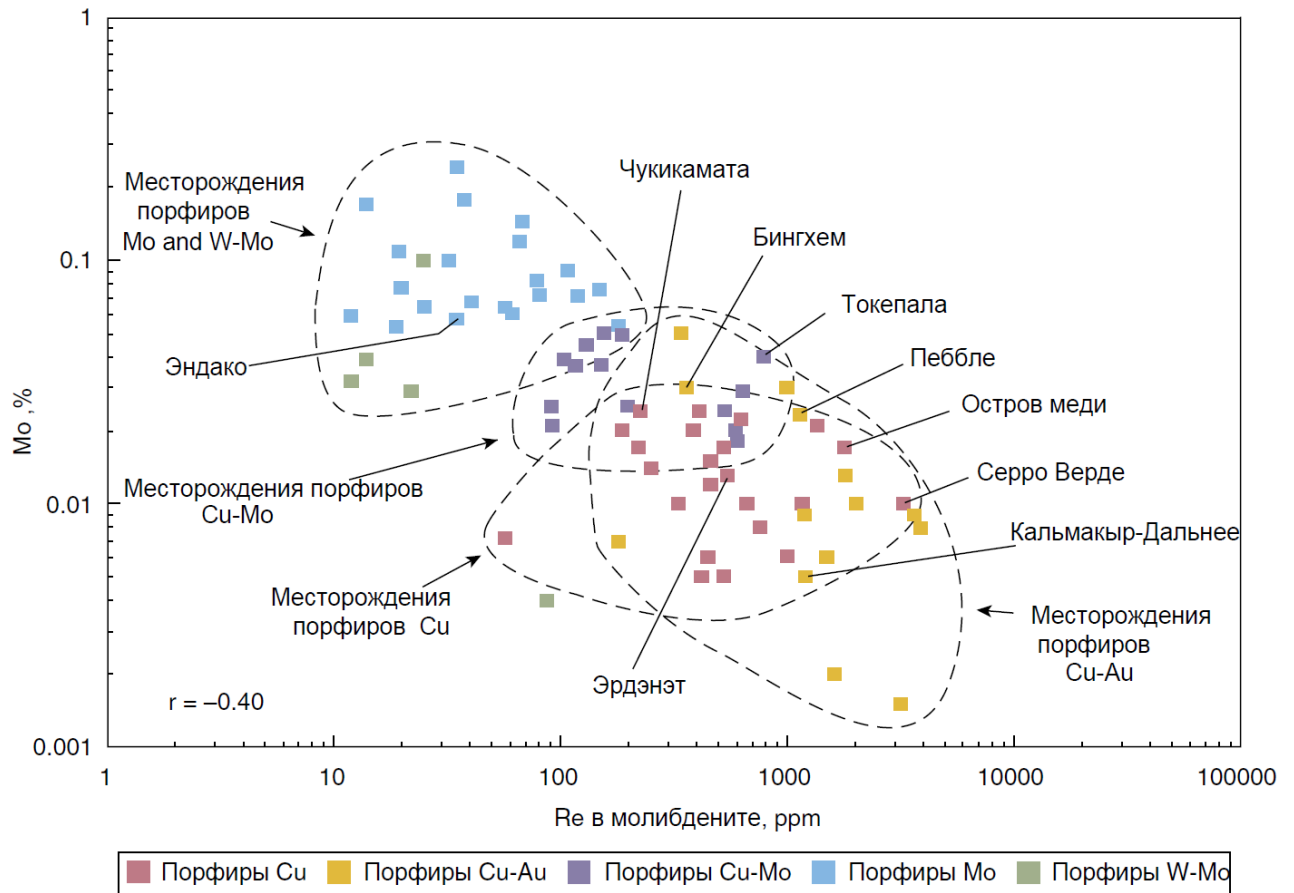


Рисунок 3 – Содержание рения в молибдените по сравнению с содержанием молибдена в порфириновых месторождениях [50]

Среднее содержание рения в молибдените в порфириновых отложениях варьируется в широких пределах, от менее чем 10 ppm до почти 4000 ppm рения, и обратно пропорционально содержанию молибдена (рисунок 3). Порфириевые медные и медно-золотые месторождения имеют самые низкие содержания молибдена, порядка 0,02 % Mo или менее, но молибдениты из этих месторождений имеют самое высокое среднее содержание рения, достигая 3858 ppm рения на медном золото-порфириновом Южном Кемесе в Британской Колумбии, и 3280 ppm на медно-порфириновом месторождении Серро Верде в Перу. Содержание молибденита на ныне закрытом месторождении Медный остров Британской Колумбии составляет в среднем около 1800 ppm рения. Для сравнения, среднее содержание рения в молибдените в порфириновых медно-

молибденовых месторождениях колеблется от примерно 90 до 790 ppm рения. Например, молибденит из месторождения Сиеррита-Эсперанса в Аризоне в среднем составляет около 600 ppm рения, а в месторождении Коллахуаси в Чили – 410 ppm рения.

Порфириевые месторождения молибдена имеют самые высокие содержания молибдена, от 0,07 % Мо (Эндако, Британская Колумбия) до 0,24 % Мо (Климакс, Колорадо), но имеют самое низкое содержание рения в молибденитах, обычно в диапазоне от 10 до 100 ppm рения. Например, молибденит из Эндако, так и из Климакса содержит около 35 ppm рения. Молибдениты из порфировых месторождений молибдена с содержанием рения свыше 100 ppm, например, на горе Толман в Вашингтоне – 182 ppm и в Томпсон Крик в Айдахо – 120 ppm, являются исключительными. Содержание рения в молибдените из вольфрамовых порфировых месторождений также относительно низкое.

1.6.2 Жильные месторождения

Жильные месторождения встречаются в различных структурных условиях, таких как разломы и, в некоторых случаях, включают зоны замещения в связанных породах. Как и порфириевые отложения, они обычно связаны с гранитными интрузиями. В отличие от порфировых отложений, они, как правило, небольшие, но сильно различаются по размеру и содержанию металла. В прошлом они являлись важным источником молибдена в некоторых странах, включая Канаду, Норвегию и Японию, но к настоящему времени в производстве они не задействованы. Однако, ситуация изменится, если месторождение Мерлин в Австралии будет запущено в эксплуатацию.

Во многих жильных месторождениях молибденита содержание рения сравнимо с молибденитом из порфировых месторождений молибдена, обычно менее 100 ppm. Например, содержание рения на месторождении в районе Прайссак-Лакорн в Канаде составляет в среднем 25-30 ppm, а в молибдените из месторождения Кнабен в Норвегии в среднем 14 ppm. Тем не менее, содержание рения в молибдените сильно варьируется и достигает 188 ppm на

месторождениях Японии. На месторождении Плайтер в Онтарио содержание рения в молибдените составляет в среднем около 400 ppm рения, хотя порой и достигает 1047 ppm. В среднем в молибдените из месторождения Мерлин содержится 1062 ppm.

1.6.3 Месторождения меди в осадочных отложениях

Месторождения меди в осадочных отложениях состоят из распространенных в прожилках сульфидов меди, которые встречаются в участках, более или менее согласующихся со стратификацией их осадочных пород, таких как месторождения Купфершифера в Любине в Польше и месторождения в Джекказгане в Казахстане. На их долю приходится почти четверть мирового производства и запасов меди, они являются важными источниками серебра и кобальта. На них также приходится от 10 до 15 % мирового производства рения.

Природа залегания рения в отложениях меди в осадочных отложениях не совсем понятна. Рений извлекается при переработке медных концентратов, и некоторое количество рения может присутствовать в основных медных минералах, таких как халькопирит, борнит и халькоцит. Однако рений также присутствует в других минералах. Например, в Джекказгане рений присутствует в сульфидном минерале джекказганит, который тесно связан с медными рудами, а в месторождении Любин к рениесодержащим минералам относятся кастаингит и молибденит. Содержание рения в руде в Джекказгане составляет в среднем 1,4 ppm. На месторождении Любин оно составляет в среднем около 1 ppm [48, 50, 58].

1.6.4 Урановые месторождения

Некоторое время, начиная примерно с 1969 года, значительные объемы рения извлекались в качестве побочного продукта при разработке урановых месторождений в районе города Фоллс к югу от Сан-Антонио в Техасе. В настоящее время некоторое количество рения извлекается на урановом месторождении в Центрально-Кызылкумском регионе Узбекистана, хотя это,

вероятно, составляет не более одного процента от современного мирового производства [73, 84].

Природа появления рения в урановых месторождениях не совсем понятна. В Палангане и других отложениях урана, содержащихся в осадочных породах, рений тесно связан с молибденом и, вероятно, сконцентрирован в жордизите, аморфном минерале молибдена того же состава, что и молибденит. Однако на урановом руднике в Солнечной долине в Аризоне рений также частично связан с ураном, и некоторое количество рения может также присутствовать в урановых минералах, таких как уранинит. Рений также может связываться в углеродистых материалах, содержащихся в осадочных породах [47].

Содержание рения в урановых месторождениях варьируется от <1 до 5 ppm. В урановых месторождениях в Центральном Кызылкуме содержание рения обычно находится в диапазоне от 0,5 до 2 ppm. Урановое месторождение в озере Анна в Лабрадоре содержит 0,18 ppm, при пороговом содержании 0,015 % U_3O_8 . Содержание рения на месторождении в Палангане составляет приблизительно 5 ppm, тогда как в отобранных пробах шахты Солнечная долина содержалось до 1000 ppm [47, 84].

1.6.5 Магматические месторождения никеля-меди-платиновой группы элементов (ПГЭ)

Магматические месторождения никель-медь-ПГЭ представляют собой потенциально значительный источник рения. До 400 кг рения ежегодно концентрируется в печных газах на заводах, связанных с Норильскими месторождениями в России, хотя, судя по всему, в настоящее время производство рения в России нет. Рений имеет много общих свойств с ПГЭ, в частности, сильное сродство к металлическим или сульфидным фазам и присутствует на повышенных уровнях во многих месторождениях никель-медь-ПГЭ. Данные по содержанию рения в месторождениях этого типа, как правило, отсутствуют. Однако содержание рения в типичных образцах руды, варьировалось от 0,01 до 0,52 ppm, в среднем 0,12 ppm, для месторождений

Норильск-Талнах в России и от 0,07. до 0,31 ppm, в среднем 0,19 ppm, для месторождений Садбери, Онтарио. В некоторых месторождениях рений встречается в виде таркианита и неназванных ренийсодержащих сульфидных минералов; в других он концентрируется главным образом в сульфидах неблагородных металлов, таких как пирротин, пентландит и пирит [45, 46, 86].

1.7 Мировые ресурсы и производство рения

1.7.1 Актуальное состояние мировых ресурсов и производства

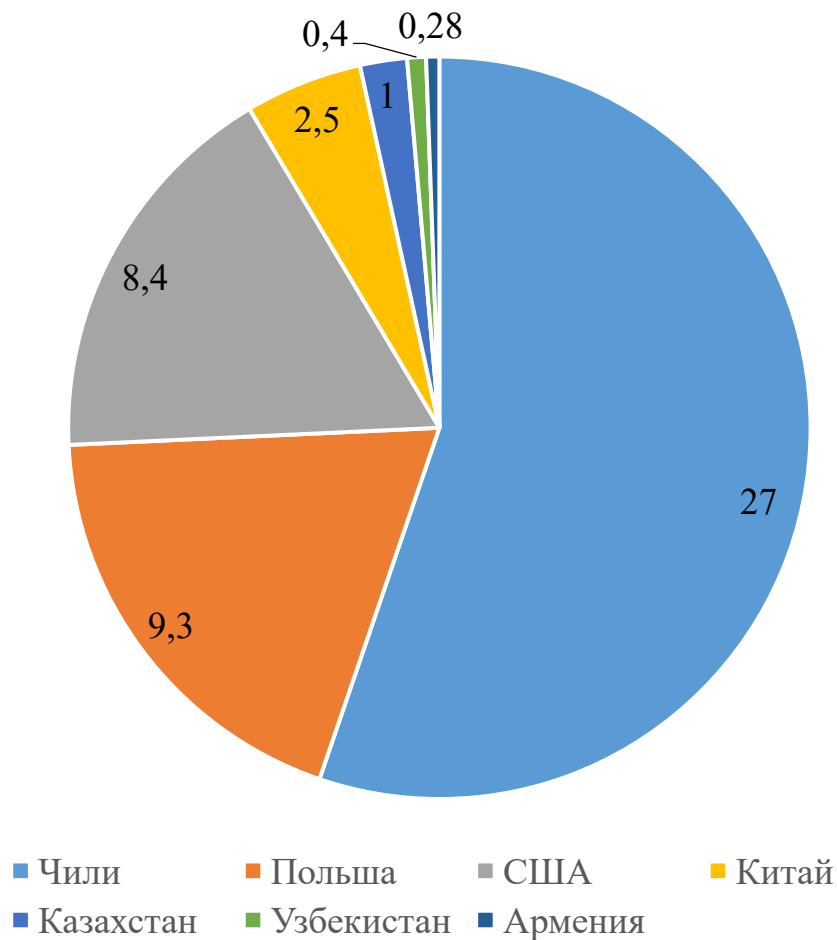


Рисунок 4 – Основные источники производства первичного рения в 2019 году (в тоннах) [67]

Мировая добыча рения из основных известных источников в 2019 году, проиллюстрированная рисунком 4, оценивается примерно в 49 тонн [67]. Большая часть была произведена как побочный продукт производства молибдена, связанного с порфировыми медными и медно-золотыми месторождениями.

27 тонн рения, составляющие большую часть мировой добычи, были добыты компанией Molymet в Чили, в основном из крупных порфировых месторождений, таких как Эль Тениенте, Эскондида, Лос Пеламбрес и Коллахуаси и, в меньшей степени, Чукикамата, приведенных на рисунке 5.

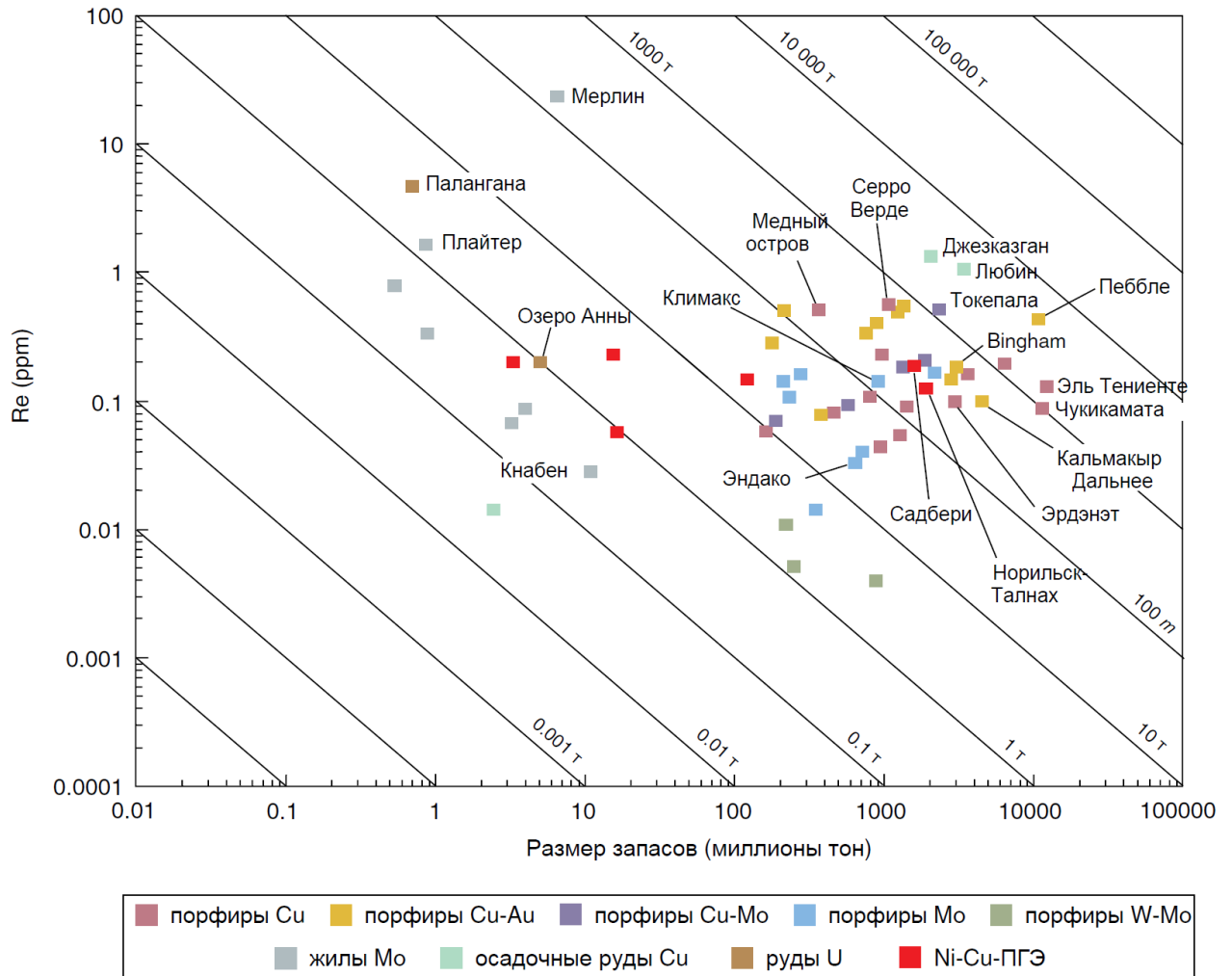


Рисунок 5 – Содержание рения в зависимости от размеров значительных ренийсодержащих месторождений; диагональные линии представляют тонны содержащегося рения [79]

Тем не менее, Molymet также добывал концентраты молибденита из месторождений в других странах, включая Мексику, Перу и Соединенные Штаты. Соединенные Штаты были вторым по величине производителем, с объемом производства в 7 тонн рения, с производством в основном из Сьеррита-Эсперанса и Багдада, хотя предприятие в Сьеррита-Эсперанса также обрабатывало другие концентраты молибденита на коммерческой основе.

Другие порфиновые месторождения, из которых извлекали рений: Каджарен и Агарак в Армении, Эрдэнэт в Монголии, Кальмакыр в Узбекистане и Кунрад в Казахстане. В Китае компания Jiangxi Copper производит рений как один из продуктов месторождения медно-молибденовых порфиров Дексинг.

Хотя значительное количество рения присутствует в порфиновых месторождениях молибдена, таких как Климакс в Колорадо, содержание рения в молибдените в Климаксе и других месторождениях порфириевого молибдена, как правило, слишком низкое, чтобы его можно было извлекать экономически выгодно.

По оценкам, добыча рения из запасов меди, содержащихся в осадочных породах, в 2011 году составила от шести до семи тонн, около 3,5 тонн из месторождения Любин в Польше и меньшее количество из месторождения Джекказган в Казахстане. Кроме того, на Навоийском металлургическом заводе в Узбекистане было извлечено неопределенное количество, вероятно, около 0,5 т или менее из растворов для выщелачивания, связанных с добычей на месте урановых месторождений из песчаника.

1.7.2 Перспективы добычи

Месторождения медных порфиров и меди-золота, вероятно, будут оставаться основным источником первичного производства рения в обозримом будущем, несмотря на тот факт, что общее содержание рения является низким по сравнению с другими типами месторождений. Например, содержание рения для порфиновых отложений находится в основном в диапазоне от 0,1 до 0,5 ppm, по сравнению примерно с 1 ppm для запасов меди, содержащихся в осадочных породах, таких как Любин и Джекказган, и 23 ppm для жильных месторождения Мерлина, проиллюстрированных рисунком 5. Однако из-за большого размера порфиновых месторождений в диапазоне от сотен миллионов до миллиардов тонн руды ресурсы рения в молибдените, связанные с порфировыми месторождениями, являются значительными. Месторождение Пиббл на Аляске с предполагаемым ресурсом более 4000 тонн, содержащим рений, вероятно, является крупнейшим в настоящее время неиспользованным

ресурсом рения в мире. Предполагается, что при разработке месторождения Пеббл можно будет произвести 1200 тонн рения в первые 45 лет эксплуатации, что эквивалентно 26,7 тоннам рения в год, что составляет более 50 % от текущего мирового годового производства. Кроме того, в настоящее время существует множество месторождений порфира, в которых добывается молибденит со значительным количеством неучтенного рения, включая Долину Лорнекс, Гибралтар и Гекльберри в Британской Колумбии, Серро-Верде в Перу и Сар-Чешме в Иране. Хотя в отложениях меди, содержащихся в осадочных породах, ресурсы рения столь же велики, как и в порфирических месторождениях, например, от 3000 до 4000 тонн каждый в месторождениях Любин и Джекказган, добыча на этих месторождениях вряд ли значительно возрастет из-за их совокупного текущего производства, составляющего примерно от пяти до шести тонн рения в год [72].

В ближайшем будущем производство рения на месторождении жильного типа Мерлин, если оно будет успешно коммерциализировано, может внести существенный вклад в мировое производство рения. У Мерлин есть идентифицированный ресурс, эквивалентный 150 тоннам рения, и в течение прогнозируемого 15-летнего срока службы руды, добыча рения на месторождении Мерлин, как ожидается, составит порядка 7,5 тонн рения в год, что позволит извлекать около 75 %. Однако Мерлин – это необычное месторождение. Запасы рения в других месторождениях подобного типа, таких как месторождение Плейтер в Онтарио (около 1,5 т рения), относительно невелики и имеют гораздо более низкое содержание, и вряд ли будут вносить значительный вклад в мировое производство рения, за исключением, возможно, относительно краткосрочного основа [43].

Хотя производство рения в результате добычи урана в настоящее время ограничено, рений присутствует во многих урановых месторождениях, содержащихся в осадочных породах, хотя, вероятно, во многих случаях он не распознается или не подвергается анализу. Это обычно происходит в жордизите, аморфной форме молибденита, который обычно растворяется в

растворах для выщелачивания, используемых для подземного выщелачивания. Этот рений легко восстанавливается с использованием существующих технологии и представляет собой потенциально важный источник рения в будущем, даже если содержание рения в отдельных месторождениях относительно невелико.

Ресурсы рения в других типах месторождений, таких как месторождения никель-медь-ПГЭ, являются значительными, хотя о производстве рения из них нет данных. Например, в никелево-медно-ПГЭ-месторождениях Садбери, первоначально содержащих порядка 300 тонн рения, в месторождениях Норильск-Талнах, по оценкам, содержится около 200 тонн рения. Однако технология извлечения рения в этих месторождениях из печных газов, возникающих при плавлении и рафинировании руд с высоким содержанием ПГЭ, существует и, по-видимому, может быть реализована, если этого потребуют экономические условия. Запасы рения в углеродистых материалах, таких как уголь и горючий сланец, могут быть значительными и, возможно, представляют собой потенциальное сырье в будущем, но извлечение рения и других металлов из этих материалов вряд ли будет экономически выгодным, если имеются другие источники рения [72, 80].

1.8 Мировой рынок и стоимость рения: предыстория и актуальное состояние

Рений обычно продается в форме перрената аммония. Международная торговля рением частично определяется геологическим и географическим положением, в которых он возникает, а также развитием отраслей, использующих его. В начале периода холодной войны (в 1950-х годах) рений только начинал коммерциализироваться в области применения катализаторов, а производство в Казахстане и Армении использовалось для поставок в СССР, экспорт не осуществлялся ни в какие западные страны. Первое коммерческое производство в США было создано примерно в тот же период для снабжения нефтеперерабатывающей промышленности на Западе. Производственные мощности были расположены на базе Shattuck Chemical в Денвере, штат

Колорадо, и в Kennecott Copper, в Гарфилде, штат Юта. Ключевое изменение в структуре торговли произошло в конце 1970-х годов, когда из-за значительного наращивания запасов до 12 т в 1974 году производители были обескуражены, а поэтому прекратили производство рения. Затем торговая компания Philipp Brothers приобрела технологию извлечения рения из дымовых газов у Shattuck Chemical и перенесла производство в Сантьяго, Чили. Это было логичное развитие, поскольку завод находился в центре медной промышленности, которая поставляла ренийсодержащий молибденит для извлечения рения. Так была основана компания Carburoy Metalurgia, теперь известная как Molymet, ведущий производитель рения на сегодняшний день.

Уникальные свойства рения сделали его жизненно важной частью промышленности суперсплавов, особенно в никелевых суперсплавах, используемых в аэрокосмических и промышленных газовых турбинах, а также в качестве катализатора. Доминирование Molymet обусловлено этой стратегической позицией. Производство рения на базе этой компании в 2012 году составило 24,68 т, что представляет собой более 55 % мирового первичного производства. Однако, в соответствии с историей перепроизводства в 1970-х годах, Molymet в 1980-х годах проводил политику долгосрочных контрактов с фиксированными ценами, чтобы стимулировать коммерциализацию рения в аэрокосмической промышленности. В течение этого периода Molymet поставлял более 70 % мирового рения, и свободная торговля рением была крайне ограничена. Все это изменилось в начале 1990-х годов из-за двух факторов: распада Советского Союза и быстрого повышения роли рения в создании современных реактивных двигателей. Впервые советские запасы рения перешли на запад из Казахстана, что позволило таким европейским компаниям, как HC Starck GmbH и WC Heraeus GmbH, которые сейчас называются Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG, производить металлический рений, без использования южноамериканского рениевого сырья.

Рисунок 6 иллюстрирует историю изменения рыночной цены рения.

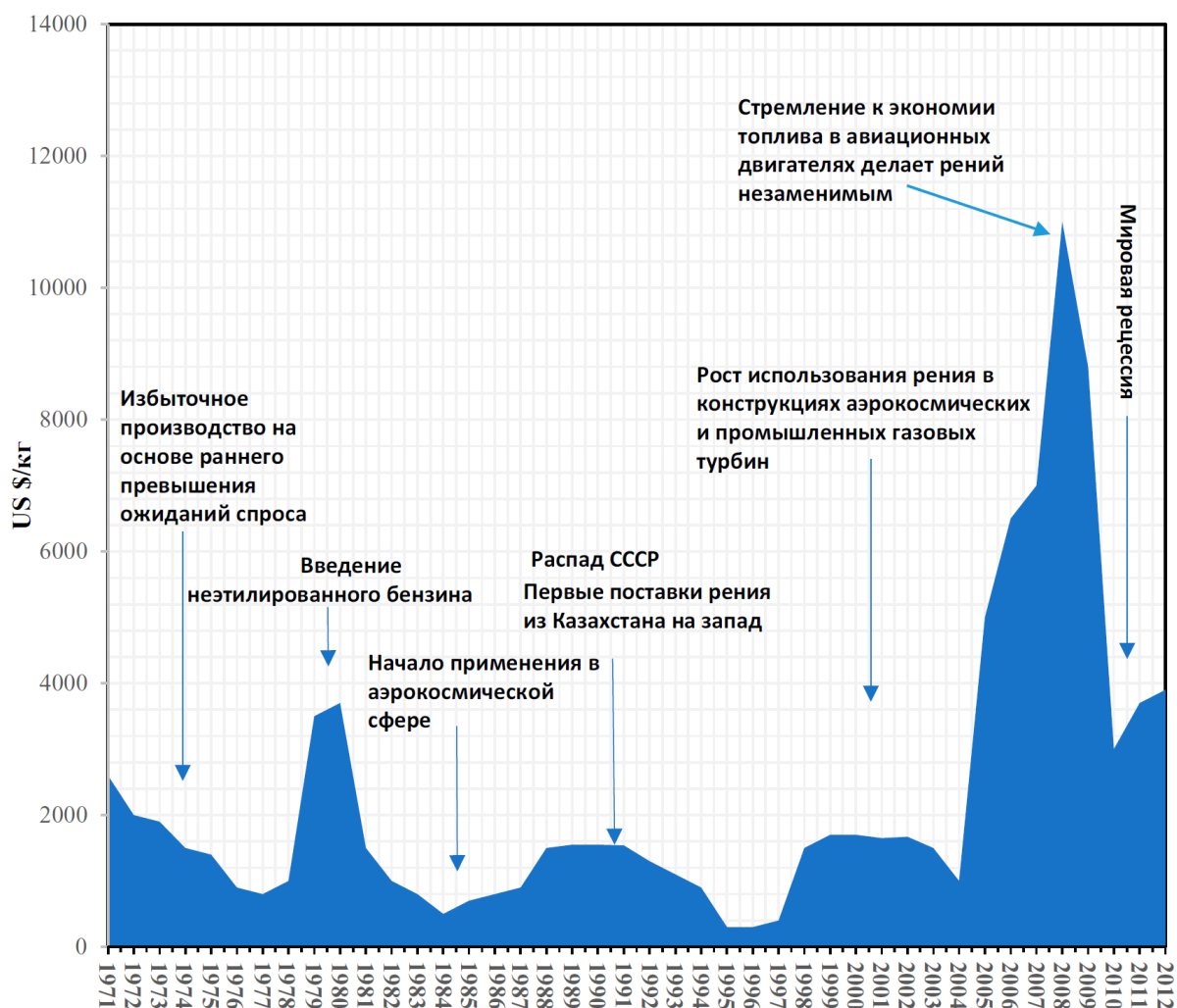


Рисунок 6 – Тенденция изменения стоимости рения на протяжении 1971-2012 гг.

С 1970-х годов, начало активной торговли рением, цены варьировались от 3000 \$/кг Re, снизившись до 300 \$/кг Re в середине 1990-х годов и впоследствии достигнув пика в 12 000 \$/кг Re в августе 2008 года. Цены в 1970-х годах впервые отразили закупку рения в качестве сырья для биметаллических катализаторов переработки нефти, что повысило эффективность нефтеперерабатывающей промышленности. Следующее повышение цен произошло в период после нефтяного кризиса ОПЕК в середине 1970-х годов. Кроме того, были приняты мировые соглашения, регламентирующие содержание свинца в бензине. Увеличение спроса на высокооктановые бензины увеличило спрос на катализаторы биметаллического риформинга. Падение цен в начале 1990-х годов, когда цены снижались почти до 300 \$/кг Re в течение

почти пяти лет, стало результатом размещения избыточных советских и казахстанских акций на западном рынке. Медленное восстановление с конца 1990-х годов отражало появляющееся использование рения в современных газотурбинных двигателях, в то время как пиковые цены в 2008 году, достигшие 12 000 \$/кг Re, были связаны с неспособностью Molymet удовлетворить спрос в аэрокосмической промышленности.

Рынок рения претерпел существенную коррекцию в сторону понижения в 2009 году после периода сильного роста спроса и роста цен вплоть до последнего квартала 2008 года. Кредитный кризис и, как следствие, рецессия, особенно в Северной Америке и Европе, серьезно повлияли на основные рынки рения и спрос упали на 16 % в 2009 году.

В июне 2010 года цены на металлический рений составляли 4500-5000 \$/кг Re. Экономике тех стран, которые пострадали больше всего после мирового кредитного кризиса, сейчас начинают восстанавливаться, и ожидается, что рынок рения последует их примеру. Поскольку растущий спрос в аэрокосмическом секторе является основной движущей силой потребления рения, ожидается, что цены вряд ли будут снижаться. Несмотря на нестабильность в прошлом, ожидается, что будущий рынок рения будет более стабильным, в основном в результате растущего спроса на большее количество авиационных двигателей. Действительно, ожидается, что аэрокосмический сектор останется крупнейшим конечным рынком для рения, и на него, как ожидается, будет приходиться свыше 80 % мирового производства. Ожидается, что в период 2018–22 годов мировой рынок рения будет расти с совокупным годовым темпом роста более 7 % из-за спроса на лопасти турбин из суперсплавов.

Так как рений производится как как побочный продукт производства молибдена и меди. Таким образом, предложение рения в значительной степени зависит также от факторов, влияющих на мировое производство меди, или даже от распределения производства меди по разным месторождениям. Очевидно, что по мере извлечения большего количества меди и молибдена будет доступно

больше концентратов рения. Многие факторы могут потенциально повлиять на стабильность объемов производства. Побочные или сопутствующие металлы, как правило, имеют больший риск нарушения поставок, поскольку инфраструктура их производства может быть недостаточно развита.

По данным USGS была составлена динамика объемов добычи и цены, представленная в виде рисунка 7.

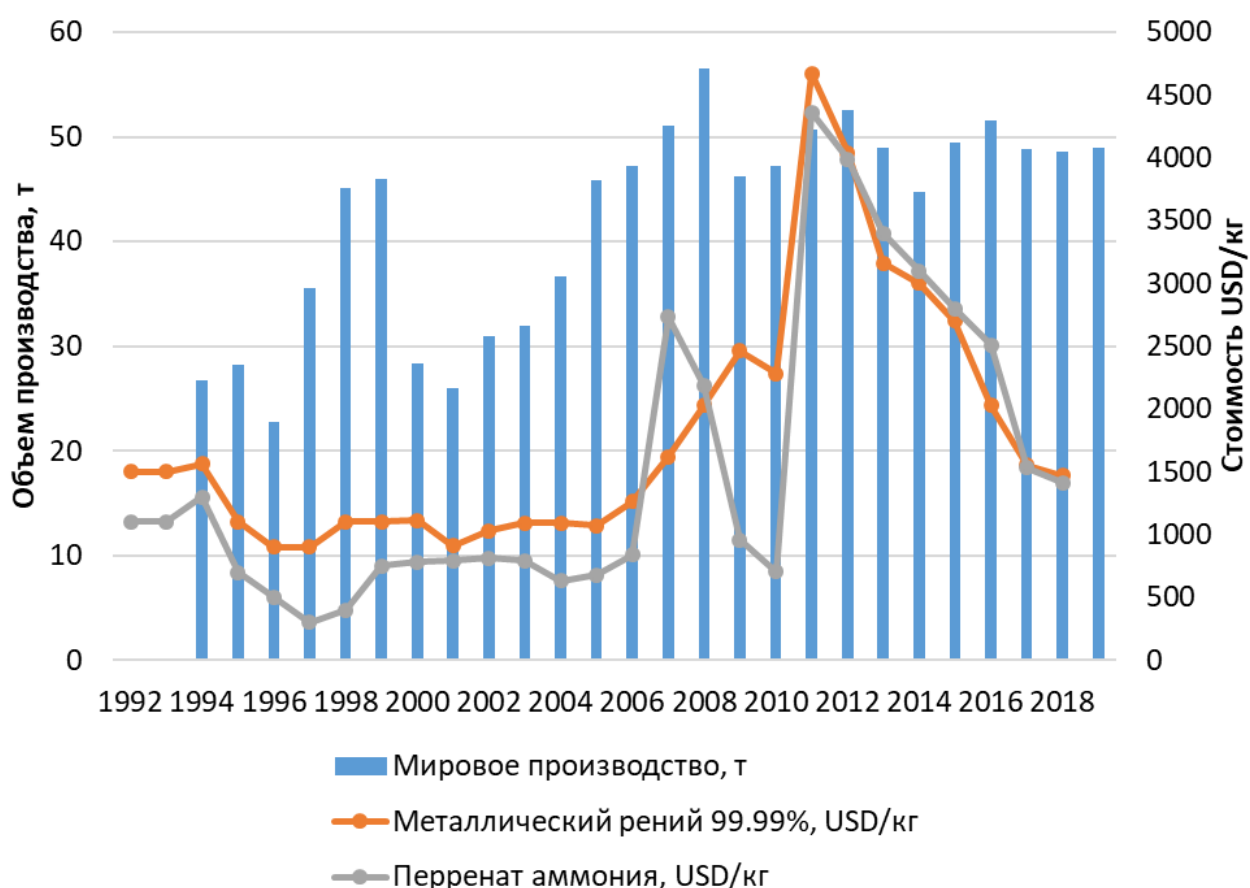


Рисунок 7 – Динамика объемов добычи и цены рения

Из приведенной динамики можно установить, что производство рения будет сохранять свои объемы, даже при скачках цен на рений и перренат аммония

1.9 Методы извлечения, обработки и обогащения рения

Когда ренийсодержащий молибденит обжигают, превращая сульфид молибдена в триоксид молибдена MoO_3 и в диоксид серы SO_2 , рений окисляется до летучего высшего оксида рения Re_2O_7 , который выходит из аппарата обжига с диоксидом серы. При водной очистке отходящих газов оксид рения

растворяется, переходя в форму неочищенной ренийевой кислоты HReO_4 . Этот раствор, который также содержит некоторое количество серной кислоты и других примесей, обрабатывают для подготовки к извлечению рения путем экстракции растворителем или ионного обмена в твердом слое, технология которого приведена на рисунке 8.

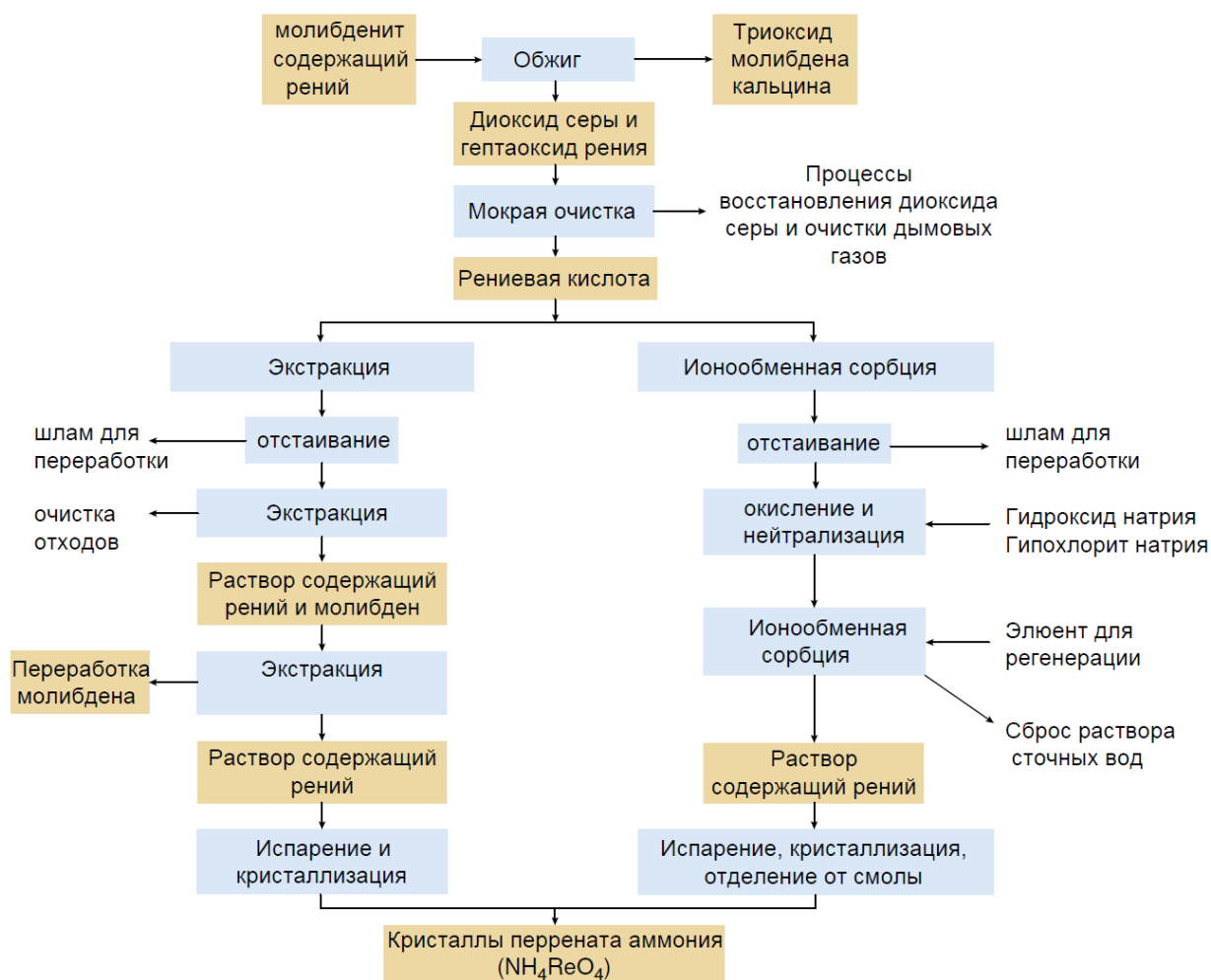


Рисунок 8 – Типичный процесс извлечения рения с помощью экстракции и ионообменной сорбции.

При любом способе рений десорбируется и кристаллизуется в виде перрената аммония NH_4ReO_4 . Как правило, повторная перекристаллизация требуется для достижения требуемой чистоты перрената аммония 99,95 % в пересчете на металл.

Новые методы производства включают новую установку Kennecott MAP – процесс автоклавирования молибденита, которая производит окисление

молибденита под высоким давлением для достижения лучшего извлечения и получения более чистых продуктов из оксида молибдена и перрената аммония. Установка работает с 2010 года, согласно многочисленным сообщениям и пресс-релизам. С 2007 года рений также производится в Польше компанией KGHM Escoren на предприятиях, где компания установила оборудование для восстановления рения при выплавке медных руд. Отходящие газы отчищаются скруббером во время обжига молибденита. Затем сернокислотные растворы направляют в фильтрационную и ионообменную колонны с твердым слоем, где рений извлекается в виде перрената аммония. KGHM также недавно установила оборудование для производства металлического порошка и гранул рения.

Существуют установки для извлечения рения, в которых используется комбинация экстракции и ионного обмена в твердом слое с экстрагентом, экстрагировавшим целевой компонент перед обменом со слоем смолы. Это увеличивает концентрацию рения в растворе и устраняет необходимость нейтрализовать кислый раствор, поступающий из мокрых скрубберов.

Порошок металлического рения производится традиционными методами порошковой металлургии, технология производства проиллюстрирована рисунком 9.

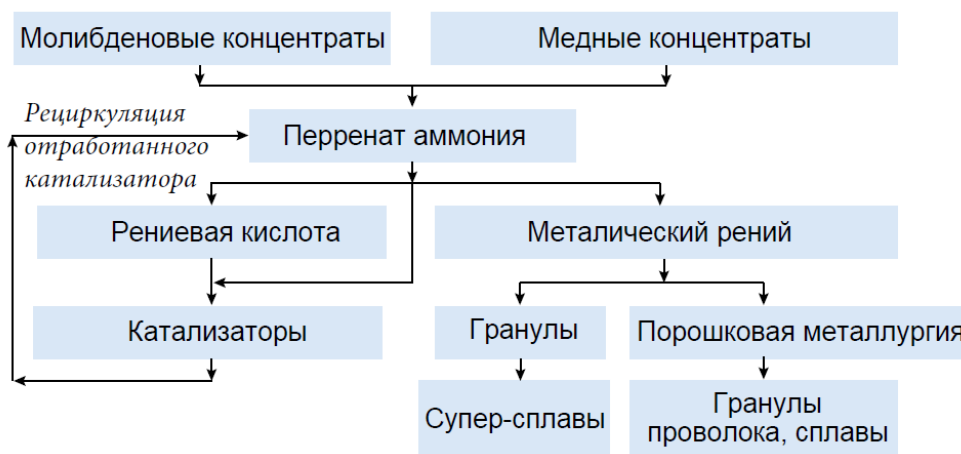


Рисунок 9 – Краткий цикл производства рения и продуктов.

Перренат аммония восстанавливается с помощью водорода в обычных печах типа «лодки-в-трубах». Лодки заполнены перренатом аммония и проталкиваются через трубы в противовес потоку газообразного водорода.

Трубы нагревают снаружи до соответствующей температуры. В зависимости от требуемого размера частиц порошка рения восстановление может быть одно- или двухстадийным процессом, и перренат аммония может быть специально измельчен перед восстановлением. Рений для производства сплава получают прессованием порошка в гранулы различных размеров, чаще всего с диаметром до 15-20 мм и толщиной 8-10 мм, или диаметром 5-8 мм и толщиной 3-5 мм. Затем гранулы спекают для улучшения физической целостности, а также для дальнейшего уменьшения газов, особенно кислорода. Металлические изделия, такие как проволока и пластины, изготавливаются путем прессования рениевого порошка в прутки или стержни с последующим нагревом до точки сопротивления агломерации. Спеченные стержни или прутки затем вытягиваются в проволоку или сворачиваются в листы или пластины. Рений также может быть нанесен на различные типы деталей и форм с использованием химического осаждения из паровой фазы. Для производства катализаторов может потребоваться кислота HReO_4 , это раствор высшего оксида рения Re_2O_7 в воде с концентрацией рения 35–50 мас. % от содержания рения.

1.10 Технические характеристики рения и его производных и их использование

Ряд металлов часто продается как промежуточный продукт, который затем дополнительно обрабатывают перед включением в конечный компонент или продукт. В случае рения основной продуктивной формой, в которой он продается, является перренат аммония NH_4ReO_4 . В этой форме соль в виде белых кристаллов рения стабильна, неопасна и пригодна для перевозки по воздуху.

Рений в форме перрената аммония готов к дальнейшей переработке для использования в двух его областях применения – изготовления тугоплавкого сплава, применяемого в создании элементов турбин авиационных двигателей, или изготовления катализаторов риформинга, доля которых указана на рисунке 10.



Рисунок 10 – Основные отрасли потребления рения в 2012 году (в тоннах) [67].

Для суперсплавов порошковый рений восстанавливают водородом, который затем спекают в мелкие гранулы металлического рения Re 99,9 %. Для нефтяной и нефтехимической промышленности перренат аммония очищают до требуемого класса катализатора риформинга на основе оксида алюминия. Который используют для получения высокооктанового бензина, и добавляют к другим катализаторам нефтехимических процессов.

Ассоциация по торговле редкими металлами ММТА публикует спецификации для многочисленных редких и мелких металлов, чтобы облегчить торговлю этими металлами и их химическими веществами [66]. Перренат аммония базового качества определяется ММТА как минимум 69,00 % Re и менее 0,05 % по массе Si, Fe, K, Mo, Al, Ca, Cu, Mg, Mn, Ni, Na, P и S. вместе с максимальным содержанием воды 0,10 %.

Требования к чистоте перрената аммония, предъявляемые при производстве катализаторов биметаллического риформинга, установлены таким образом, чтобы избежать наличия элементов, являющихся каталитическими ядами. Поскольку рений сочетается с гораздо более дорогой платиной в биметаллических катализаторах, которая более чем в 13 раз дороже, чем рений на октябрь 2012 года, цель состоит в том, чтобы избежать загрязнения не только рения, но иных дорогостоящих составляющих.

Когда конечным потребителем металлического рения является авиационная промышленность, к сложным сплавам на основе никеля добавляют рений в количестве от 3 до 6 %. Эти сплавы используются для литья монолитных лопаток турбины самолетов. При таком использовании контроль загрязняющих веществ также имеет решающее значение, и степень чистоты рения должна составлять минимум 99,9 %.

Вследствие высокой цены рения, его ограниченного производства и доступности, ему постоянно ищут замену и альтернативу. Например, существуют варианты покрытия лезвий и концевых наконечников лопаток рением (чтобы избежать необходимости в рении по всему объему сплава), армированные волокном компоненты из суперсплава с использованием рений-вольфрамовых волокон, керамические матричные композиты и металлические матричные композиты. Существует теория, согласно которой, потолок цен на рений, при котором пользователи рения могут прекратить использовать рений, может находиться в диапазоне от 5000 до 6000 \$/кг. Однако даже когда в августе 2008 г. рений достиг 12000 \$/кг, его использование не уменьшилось. Следует отметить, однако, что GE Aviation работает более 10 лет над тем, чтобы уменьшить свою зависимость от редких металлов, включая рений. Это достигается за счет сочетания инновационных конструкций компонентов, передовых производственных процессов и разработки новых сплавов, а также переработки.

Применение рения оказалось успешным в авиационных газовых турбинах, поэтому производители наземных газовых турбин, используемых для первичной, а также аварийной генерации электроэнергии, внимательно изучают возможность использования рения в лопатках турбин своей отрасли. Поступали сообщения о том, что рений уже используется в этих лопатках турбин. Однако основная проблема с этих изделий - их размер и количество рения, необходимое на их создание. Существующее ограниченное предложение рения может ограничить эту область применения.

Другие недавние разработки включают новые катализаторы в нефтехимическом производстве. Одним из них является добавление рения к серебряному катализатору при производстве этиленоксида или даже замена серебра в некоторых случаях. Несколько компаний разработали новые катализаторы, которые содержат рений для производства промежуточных продуктов и полупродуктов для некоторых эластомерных материалов. Рений также рассматривается для использования в катализаторах для процессов преобразования природного газа в жидкое топливо [69]. Все они основаны на процессе Фишера-Тропша, разработанном Фишером и Тропшем в Германии в 1920-х годах для преобразования низкосортного угля в жидкое топливо. Во всех этих процессах используются катализаторы, состоящие из железа, кобальта или никеля, хотя недавно было установлено, что добавление рения в катализатор повысило эффективность. Другим потенциальным применением рения является использование рения в форме борида рения, ReB_2 , в качестве абразивного компонента для резки или полировки. Хотя это использование было обнаружено много лет назад, его применение, очевидно, не развивалось из-за цены и ограниченной доступности рения.

Стоит обратить внимание на ценовую чувствительность суперсплавов к стоимости рения. Когда цена рения превышает примерно 220 \$/кг, содержание рения в этих сплавах составляет по меньшей мере две трети цены сплава.

1.11 Переработка и повторное использование

Рений является перспективным объектом исследования в отношении повторного использования и переработки. Здесь, закономерно, определяющим фактором является высокая стоимость, а не забота об окружающей среде, хотя это в процессе способствует и положительному экологическому результату. Существует два основных направления, определяемых основными областями применения рения.

1.11.1 Катализаторы

В случае катализаторов, основным толчком к развитию процессов переработки является значение платины, с которой связан рений. Их содержание в отработанных катализаторах Pt 0,3 % и Re 0,3 %, что дает мотивацию для переработки. Первоначально технология переработки была разработана для извлечения платины. Восстановление рения развилось позже, когда рений начал использоваться в катализаторах риформинга. Пример компании, которая занимается извлечением платины и рения из отработанных катализаторов риформинга — это Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG, которые перерабатывают Pt-Re катализаторы на своих заводах в Германии и США, а также Gemini в США. Предполагается, что этим способом извлекается около 15 тонн рения в год, который остается в непрерывном замкнутом цикле в секторе каталитической промышленности и, следовательно, не фигурирует в показателях спроса и предложения. В Европе восстановление рения началось не так быстро, как в США. В Европе это воспринималось как проблема в извлечении платины, в то время как в США рений был извлекался вместе с платиной и подготавливался и откладывался для последующей продажи, пока переработанный рений не пользовался спросом у потребителя. Это связано с достаточно продолжительным периодом, когда первичный рений стоил существенно дешевле переработанного.

1.11.2 Суперсплавы

В случае сложных суперсплавов, рост индустрии переработки был медленным и скачкообразным. Основной причиной этого было то, что в течение первых двух десятилетий коммерциализации рения в монокристаллических турбинных лопатках с 1980-х годов цена на рений была относительно низкой - всего лишь 300 \$/кг в 1994 году и редко превышала 1500 \$/кг в период между 1980 и 2000 годами. Другими словами, цены были в основном ниже стоимости восстановления. В течение периода применения рения для этих сплавов, металлолом, содержащий 60 % никеля, продается

только как источник никеля, по соответствующей цене, и применяется в производстве нержавеющей стали в качестве добавки никеля.

Стимул для повышения эффективности утилизации ренийсодержащих сплавов появился, когда стоимость рения достигла 12 000 \$/кг в августе 2008 года. В этот момент восстановление стало экономически целесообразным, при этом, для переработки применяют два подхода: химическое разложение сложного сплава с последующим ионообменным извлечением рения в форме перрената аммония и уникальный пирофорный процесс, при котором рений испаряется в виде высшего оксида, а затем улавливается и затем осаждается в виде перрената аммония.

1.12 Способы замещения рения

В настоящее время рений не имеет замены в своем основном использовании в качестве компонента в сложных тугоплавких сплавах на основе никеля для турбинных лопаток. Здесь основная цель рения состоит в том, чтобы предотвратить фазовый переход сплава. С учетом того, что температура на входе турбины оценивается в 1600 °C или выше в нынешнем поколении больших газотурбинных двигателей, ни одна другая технология еще не была запущена в промышленное производство с такой же устойчивостью к дефектам и соответствием требованиям температурных диапазонов от отрицательной температуры до 1600 °C с минимальной деформацией. В качестве альтернативных материалов рассматривались керамические матричные композиты и металлические матричные композиты, которые изучаются в ведущих институтах, таких как Imperial College London, и у ведущих производителей двигателей, таких как General Electric, Rolls-Royce и Pratt & Whitney. Считается, что эти композиты однажды могут быть применены для статических частей, но вряд будут соответствовать нагрузкам вращающихся частей.

В каталитической промышленности регулярно используются монометаллические катализаторы, состоящие исключительно из платины в качестве благородного металла, но в большинстве случаев наличие рения

предпочтительнее, поскольку в этом случае повышается эффективность катализатора. Стоимость рения значительно ниже стоимости платины, что также ставит под вопрос необходимость ухода от использования рения в катализе.

1.13 Выводы по главе 1

1. На основании анализа рынков меди и рения показана перспективность переработки низкоконцентрированного некондиционного сырья, содержащего данные металлы.

2. Аналитическое исследование основных техногенных и природных месторождений меди и рения показывает перспективность применения некондиционных концентратов в качестве сырья для дальнейшего производства.

3. При переработке медных концентратов, содержащих рений, по традиционным технологическим схемам образуются некондиционные отвалы, которые при хранении оказывают негативное влияние на окружающую среду.

3. Традиционные технологические схемы переработки медного и ренийсодержащего сырья, позволяют вовлекать в переработку некондиционные отвалы, снижая тем самым техногенную нагрузку на окружающую среду.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объект исследований

Основной целью настоящей работы является разработка и физико-химическое обоснование способа гидрометаллургического извлечения рения и меди из растворов аммиачного выщелачивания шлаков медного металлургического производства с последующим получением концентрированных растворов перрената аммония и сульфата меди, пригодных для дальнейшего получения металлической меди и рения.

Основными объектами исследований являются:

- Растворы аммиачного выщелачивания шлаков медного металлургического производства и растворы, моделирующие их по химическому составу;
- Экстрагент LIX 84-I;
- Слабоосновный анионит Purolite A845, слабоосновный анионит Purolite A847, слабоосновный анионит Purolite A 103 Plus, слабоосновный анионит Purolite PPA 100, сильноосновный анионит АВ-17-8, слабоосновный анионит АН-31.

2.1.1 Раствор выщелачивания

Раствор выщелачивания шлаков был получен научным коллективом кафедры металлургии Горного университета [1, 29] в ходе исследований, направленных на переработку отходов медной металлургической промышленности. Исследования проводились с целью разработки технологии извлечения ценных компонентов из шлаков Джекказганского ГМК им. К.И. Сатпаева. Аммиачное выщелачивание позволяет удешевить капитальные затраты на оборудование в сравнении с кислотными видами выщелачивания. Автоклавное аммиачное выщелачивание производилась для шлаков, элементного состава, представленного в таблице 4.

Таблица 4 – Химический состав исходного концентрата [29]

Массовая доля, %						
Cu	Zn	Pb	Fe	S	Ag, г/т	Re, г/т
4-5,5	0,5-1,5	0,5-1	5-6	6,5	84	3,5-5,5

В ходе исследований, авторами был предложен следующий технологический режим проведения аммиачного выщелачивания, обеспечивающий высокое извлечение меди и прочих ценных компонентов в раствор [1, 29, 69].

- Температура проведения процесса выщелачивания – 140 °С.
- Парциальное давление кислорода – 0,6 МПа.
- Удельный расход кислорода – 50 норм.л/кг.
- Продолжительность проведения процесса выщелачивания – 120 мин.
- Концентрация гидроксида аммония – 2,55 моль/дм³.
- Концентрация сульфата аммония – 0,38 моль/дм³.

Жидким продуктом, получаемым в ходе процесса автоклавного выщелачивания при указанных параметрах, является аммиачный медьсодержащий раствор, химический состав которого представлен в таблице 5.

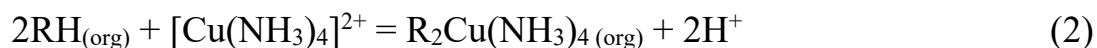
Таблица 5 – Состав раствора-продукта аммиачного выщелачивания [29]

Концентрация аммиака, моль/дм ³	Содержание элементов, г/дм ³		Содержание элементов, мг/дм ³				Содержание ионов, г/дм ³
	Cu	Zn	Fe	Pb	Re	Ag	SO ₄ ²⁻
2,55	17,4	2,3	<0,1	<0,1	1,0	23,7	61,8

Данный химический состав послужил основой для проведения экспериментов по извлечению ценных компонентов, а также как образец для создания модельных растворов.

2.1.2 Экстрагент LIX 84-I

LIX 84-I - нерастворимый в воде экстрагент, представляющий собой оксим 2-гидроксо-5-нонилацетофенона в смеси с углеводородным растворителем с высокой температурой вспышки. Он образует с катионами комплексы, примеры реакции (1-2) образования которых приведены ниже:



Паспортные характеристики экстрагента приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Паспортные характеристики LIX 84-I

Плотность, кг/м ³	900
Температура вспышки, °С	>71
Растворимость комплекса меди при 25°С, г/дм ³	>30
Емкость экстрагента по меди, г/дм ³	4,7-5
Точка изотермы экстракции меди, г/дм ³	≥3,65
Кинетика экстракции (60с), %	≥90
Селективность в отношении Cu/Fe	≥2000
Разделение фаз, с	≤60

2.1.3 Сорбенты

При изучении сорбции рения в форме перренат-иона были рассмотрены сорбенты фирмы «Purolite», произведенные в Великобритании: А845, А847, РРА100, А103Plus. Паспортные данные этих сорбентов приведены ниже.

Purolite А845 – полиакриловая гелевая, слабоосновная анионообменная смола, находящаяся в форме свободного основания. Основное назначение – обессоливание воды с высоким содержанием органических веществ. Производитель заявляет ее как сорбент с высокой рабочей емкостью, эффективным протеканием регенерации, химической и термической стабильностью, а также с сопротивляемостью истиранию и осмотическому шоку. Физические и химические характеристики приведены в таблице 7 [74].

Таблица 7 – Физические и химические характеристики Purolite A845 [74]

Структура полимера	Гелевая, полиакрил сшитый дивинилбензолом
Внешний вид	Сферические зерна
Функциональная группа	Третичный амин
Ионная форма	ОН ⁻ форма
Полная обменная емкость (не менее)	1,6 г-экв/дм ³ (ОН ⁻ форма)
Остаточная влажность	56 - 62 % (ОН ⁻ форма)
Диапазон размеров частиц	300 - 1200 мкм
< 300 мкм (не более)	1 %
Коэффициент однородности (не более)	1,7
Необратимое набухание (не более)	5 %
Обратимое набухание при переходе ОН ⁻ → Cl ⁻ (не более)	25 %
Удельный вес, кг/м ³	1,08
Насыпной вес (приблизительно)	675 - 705 г/дм ³
Максимальная рабочая температура	60 °С (ОН ⁻ форма)

Purolite A847 - полиакриловая гелевая, слабоосновная анионообменная смола, находящаяся в форме свободного основания. Основное назначение – промышленное обессоливание воды в водных и неводных средах. Производитель заявляет ее как высокочистый сорбент с высокой сопротивляемостью органическим загрязнениям, сопротивляемостью истиранию и осмотическому шоку, физической стабильностью, эффективным протеканием регенерации при небольших объемах промывочной воды. Физические и химические характеристики приведены в таблице 8 [75].

Таблица 8 – Физические и химические характеристики Purolite A847 [75]

Структура полимера	Гелевая, полиакрил сшитый дивинилбензолом
Внешний вид	Сферические зерна
Функциональная группа	Третичный амин
Ионная форма	ОН ⁻ форма
Полная обменная емкость (не менее)	1,6 г-экв/дм ³ (ОН ⁻ форма)
Остаточная влажность	56 - 62 % (ОН ⁻ форма)
Диапазон размеров частиц	300 - 1200 мкм
< 300 мкм (не более)	1 %
Коэффициент однородности (не более)	1,7
Необратимое набухание (не более)	5 %
Обратимое набухание при переходе ОН ⁻ → Cl ⁻ (не более)	25 %
Удельный вес, кг/м ³	1,08
Насыпной вес (приблизительно)	675 - 705 г/дм ³
Максимальная рабочая температура	40 °С (ОН ⁻ форма)

Purolite PPA100 - полистирольная макропористая, слабоосновная анионообменная смола, находящаяся в форме свободного основания, класса зажатых слоев. Основное назначение – обессоливание. Производитель заявляет ее как сорбент с высокой механической и осмотической стабильностью. Физические и химические характеристики приведены в таблице 9 [77].

Таблица 9 – Физические и химические характеристики Purolite PPA100 [77]

Структура полимера	Макропористый полистирольный сшитый дивинилбензолом
Внешний вид	Сферические зерна
Функциональная группа	Третичный амин
Ионная форма	ОН ⁻ форма
Полная обменная емкость (не менее)	1,3 г-экв/дм ³ (ОН ⁻ форма)
Содержание сильноосновных групп	10 - 20 %
Остаточная влажность	53 - 62 % (Cl ⁻ форма)
Средний диаметр	750 ± 100 мкм
Коэффициент однородности (не более)	1,2 – 1,4
Обратимое набухание при переходе ОН ⁻ → Cl ⁻ (не более)	22 %
Удельный вес, кг/м ³	1,04
Насыпной вес (приблизительно)	650 - 680 г/дм ³
Максимальная рабочая температура	100 °С (Cl ⁻ форма)
Максимальная рабочая температура	60 °С (ОН ⁻ форма)

Purolite A103Plus - полистирольная макропористая, слабоосновная анионообменная смола, находящаяся в форме свободного основания.

Основное назначение – обессоливание. Производитель заявляет ее как сорбент с высокой рабочей емкостью, высокой степенью вымываемости органики при регенерации, сопротивляемостью осмотическому шоку, физической устойчивостью к механическому разрушению, а также хорошими характеристиками отмывки. Физические и химические характеристики приведены в таблице 10 [76].

Таблица 10 – Физические и химические характеристики Purolite A103Plus [76]

Структура полимера	Макропористый полистирольный сшитый дивинилбензолом
Внешний вид	Сферические зерна
Функциональная группа	Третичный амин
Ионная форма	ОН ⁻ форма
Полная обменная емкость (не менее)	1,5 г-экв/дм ³ (ОН ⁻ форма)
Содержание сильноосновных групп	12 - 20 %
Остаточная влажность	51 - 58 % (Cl ⁻ форма)
Диапазон размеров частиц	300 - 1200 мкм
< 300 мкм (не более)	1 %
Коэффициент однородности (не более)	1,7
Обратимое набухание при переходе ОН ⁻ → Cl ⁻ (не более)	25 %
Удельный вес	1,04
Насыпной вес (приблизительно)	645 - 675 г/дм ³
Максимальная рабочая температура	100 °С (Cl ⁻ форма)
Максимальная рабочая температура	60 °С (ОН ⁻ форма)

Кроме смол производства Purolite был использован отечественный сорбент АВ-17-8 для проведения сравнений и оценки эффективности сорбции импортных сорбентов. АВ-17-8 – сильноосновный анионит гелевой структуры, имеет стирол-дивинилбензольную матрицу (стирол с 8 % дивинилбензола), функциональная группа представлена четвертичными триметиламмониевыми группами основного характера. Ионная форма - хлоридная (Cl⁻). Основные области применения: водоподготовка, гидрометаллургия, очистка сточных и возвратных вод, химическая промышленность. В первую очередь позиционируется производителем как сорбент, применимый в технологии умягчения и в обессоливании воды. Также производителем заявлена хорошая осмотическая стабильность, высокая химическая стойкость к воздействию щелочей, кислот, окислителей,

нерастворимость в воде и органических растворителях. Физические и химические характеристики приведены в таблице 11 [35].

Таблица 11 – Физические и химические характеристики АВ-17-8 [35]

Внешний вид	Сферические зерна от светло-желтого до темно-коричневого цвета
Средний диаметр зерен, мм	0,315-1,250
Объемная доля рабочей фракции, %, не менее	95
Эффективный размер зерен, мм, не более	0,4-0,6
Коэффициент однородности, не более	1,7
Массовая доля влаги, %	35-50
Осмотическая стабильность, %, не менее	92,5
Удельный объем в ОН-форме, см ³ /г	3,0 ± 0,3
Полная статическая обменная емкость, ммоль/см ³ (мг-экв/см ³), не менее	1,15
Равновесная статическая обменная емкость, ммоль/м ³ (мг-экв/см ³), не менее	1,00
Динамическая обменная емкость, моль/м ³ (г-экв/м ³), не менее	700

Также сорбция проводилась на отечественном сорбенте АН-31. АН-31 – это слабоосновный анионит с полистирольной матрицей, сшитой дивинилбензолом, имеющий хлоридную ионную форму. Функциональные группы АН-31 представлены вторичными и третичными аминогруппами. Основное назначение – обессоливание. Физические и химические характеристики приведены в таблице 12 [35].

Таблица 12 – Физические и химические характеристики АН-31 [35]

Внешний вид	Сферические зерна желтого цвета
Средний диаметр зерен, мм	0,4-2,0
Объемная доля рабочей фракции, %, не менее	92
Коэффициент однородности, не более	0,3
Массовая доля влаги, %	5
Осмотическая стабильность, %, не менее	85
Удельный объем в ОН-форме, см ³ /г	3,3 ± 0,2
Полная статическая обменная емкость, ммоль/см ³ (мг-экв/см ³), не менее	2,6
Динамическая обменная емкость, моль/м ³ (г-экв/м ³), не менее	1200

2.2 Реактивы, применявшиеся в исследовании

В лабораторных исследованиях по извлечению рения и меди из модельных растворов аммиачного выщелачивания шлаков медного металлургического производства были использованы перренат аммония марки «хч», сульфат меди марки «ч.д.а.», гидроксид аммония марки «ч.д.а.», сульфат аммония марки «ч.д.а.».

При выполнении аналитических работ по определению содержания рения и меди применены реагенты, рекомендованные соответствующими методиками.

2.3 Методы анализа

2.3.1 Рентгенофлуоресцентный анализ

Определение концентрации меди в исходных и равновесных растворах экстракции выполнено рентгенофлуоресцентным методом с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра PANalytical Epsilon 3.

Прибор оснащен высокопроизводительной керамической трубкой, с напряжением в 50 кВ и новейшей технологией кремниевого дрейфового детектора (SDD, с Пельтье-охлаждением). Обеспечивая точный и надежный анализ по периодической таблице от Na (11) до U (92), этот прибор может определять концентрации от 100% до уровней ниже ppm [26].

2.3.2 Фотометрическое определение рения

Для количественного определения содержания рения в пробах использован спектрофотометрический метод анализа, основанный на светопоглощении роданидных комплексов рения. Роданидный комплекс рения, в водных растворах дает окрашивание в оранжевый цвет, образуется в ходе реакции роданида калия и хлорида олова в среде соляной кислоты. Данный метод, основанный на образовании роданидных комплексов, отличается рядом преимуществ, таких как быстрота образования стабильных окрашенных

комплексов (6 – 10 минут) и их высокая устойчивость (до 8 – 10 часов), применимость при различных значениях pH [2, 24, 51].

Аналитическая длина волны 376 нм выбрана по результатам предварительного анализа спектра поглощения роданидного комплекса рения, представленного на рисунке 11 и данных корреляции измерений оптической плотности контрольных растворов, представленных на рисунке 12 [12, 14].

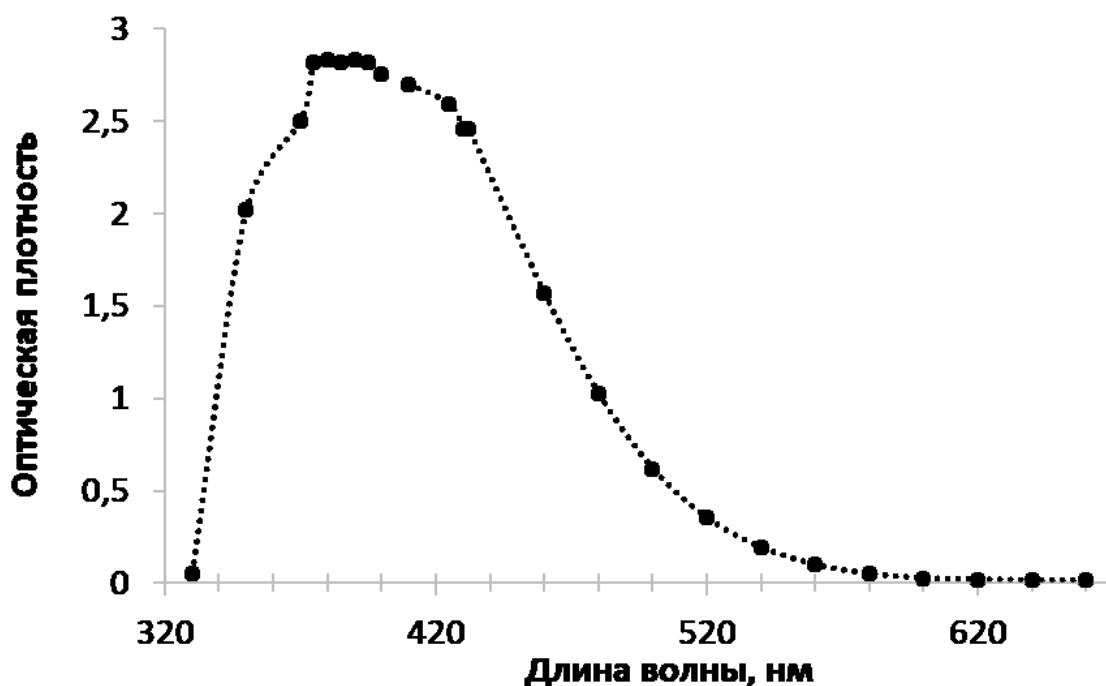


Рисунок 11 – Спектр поглощения роданидного комплекса рения

Определению рения может помешать присутствие молибдена, тантала, урана, платины, золота и меди в концентрациях выше порога $2 \cdot 10^{-4} \%$. Влияние этих примесей на результат анализа снижается при длине волны 420 нм. Ванадий и железо с концентрациями выше $5 \cdot 10^{-3} \%$ могут оказать мешающее влияние только при длине волны в 420 нм, что не наблюдается при 376 нм [2, 14, 24].

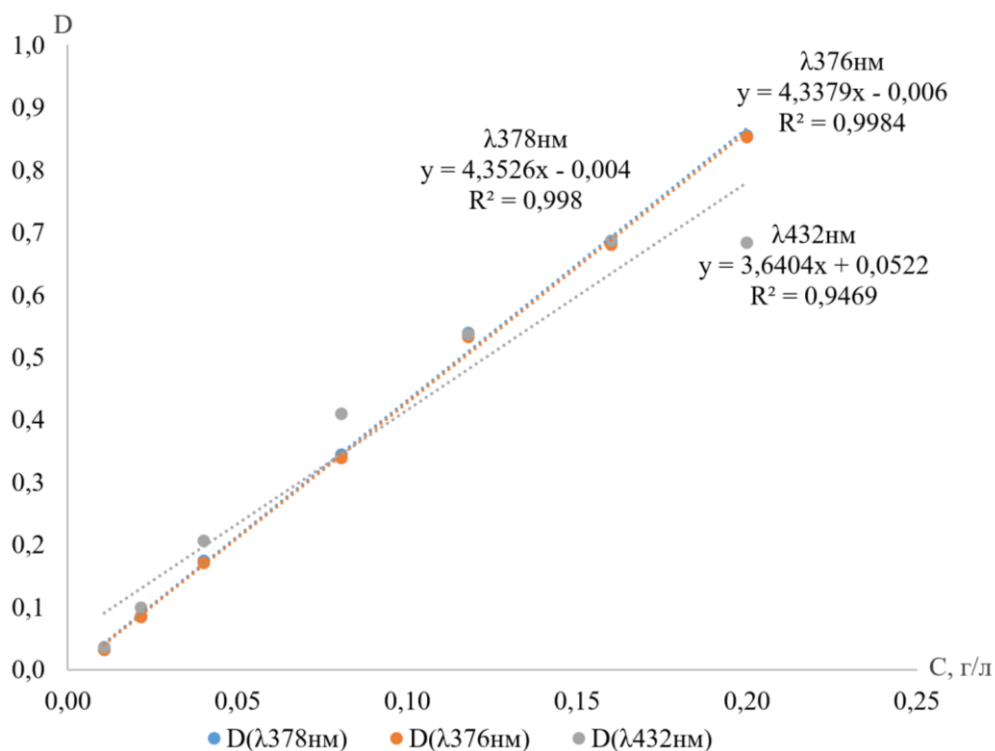


Рисунок 12 – Корреляция калибровочных кривых при различных длинах волн

Измерения выполнены на спектрофотометре фирмы UNICO. Для анализа необходимо 20 см³ пробы, содержание рения в которой не превышает 0,4 мг. К пробе добавляется 15 см³ концентрированной соляной кислоты, 2 см³ 20 % водного раствора хлорида олова, 2 см³ 20 % водного раствора роданида калия. Смесь доводится до объема 50 см³. Реакция протекает за 5-6 минут, далее при помощи центрифуги проводится отделение раствора от избытка хлорида олова. Этап гравитационного отделения хлорида олова необходим, так как по данным предварительной серии экспериментов, наличие взвеси из хлорида олова способно оказывать ощутимое влияние на значения оптической плотности ниже 0,3. После разделения, раствор готов к фотометрическому анализу [2, 12, 14, 24].

2.4 Методика сорбции

2.4.1 Подготовительные этапы сорбции

Подготовка сорбентов проводилась в две стадии по методике, описанной ГОСТ 10896-78. На первом этапе подготовки сорбент в сухом состоянии

помещают в коническую колбу или химический стакан и заливают 5 % раствором хлорида натрия в соотношении сорбента к раствору по массе 1 к 10. Раствор с анионитом оставляют на сутки. После чего анионит декантируют и промывают дистиллированной водой. На втором этапе анионит помещают в колонку диаметром 10 мм и промывают поэтапно 2 н раствором серной кислоты, дистиллированной водой, 1 н раствором гидроксида натрия. После чего анионит промывают дистиллированной водой до момента, когда на выходе из колонки значение рН не достигнет 7 [7].

Соответствие насыпной плотности паспортным значениям проверено следующим способом. Навеску сорбента помещают в коническую колбу и заливают дистиллированной водой. Спустя сутки с помощью мерного цилиндра определяют объем набухшего сорбента. Насыпная плотность является отношением массы сухого сорбента к объему набухшего сорбента [7].

2.4.2 Методика проведения сорбции-десорбции в динамических условиях

Сорбция-десорбция перренат-ионов изучена в динамических условиях. Установка состояла из холодильника Либиха диаметром 8 мм с установленным при основании фильтром из стекловолокна (сорбционная колонка с термостатированием), который был закреплен в штативе. Высота слоя ионита составляла 10 см. Перед проведением эксперимента, сорбент подготавливался согласно озвученным ранее методикам. Подача раствора осуществлялась сверху по шлангам из термостатируемой емкости, образуя систему сообщающихся сосудов с колонкой. Прокачка раствора проходила при помощи перильстатического насоса, установленного на шланг выхода. Скорость пропускания задавалась с помощью частоты оборотов перильстатического насоса, предварительно откалиброванного с помощью мерного цилиндра под установленные в системе шланги. Сорбционная колонка и емкость с рабочим раствором подвергались термостатированию при помощи термостата Huber, работавшего по внешнему контуру. Перед началом

сорбции осуществлялась промывка дистиллированной водой, которая параллельно служила плотной и равномерной укладке слоя сорбента. Раствор после пропускания через колонку отбирался в мерные цилиндры объемом 10 или 25 см³. После чего раствор подвергался анализу на содержание рения. [12, 15, 53, 62]

2.4.3 Методика проведения сорбции-десорбции в статических условиях

В работе изучали сорбцию перренат-ионов из растворов с различным составом в статических условиях методом переменных концентраций.

Перед сорбцией анионит предварительно подготавливался и переводился в необходимую форму. В коническую колбу объемом 100 см³ отбирали аликвоту соответствующего модельного раствора, добавляли необходимый объем анионита. Колбу закрывали резиновой пробкой и интенсивно встряхивали в течение требуемого времени при термостатировании системы и скорости перемешивания 120 об./мин. в шкафу-инкубаторе. Раствор после проведения сорбции отделяли от анионита с помощью фильтра Шотта пористостью 160, что позволило достаточно точно контролировать время контакта фаз, за счет простоты, эффективности и скорости разделения. Анионит отправляли на регенерацию, равновесный раствор анализировали на содержание анионов.

2.5 Методика экстракции и реэкстракции

2.5.1 Экстракция

Экстракция в ходе исследований осуществлялась следующим образом. В конический стеклянный реактор помещается объем водной фазы, представляющей модельный раствор выщелачивания шлаков медеплавильных производств и органической фазы, представляющей собой раствор исследуемого экстрагента в растворителе (керосин) с заданной массовой долей. Процесс экстракции протекает при поддержании постоянной температуры реактора в термостатированном внешнем контуре, непрерывном

перемешивании с определенной скоростью вращения магнитной мешалки и временем контакта фаз. Данный процесс проводился на автоматизированной системе параллельных реакторов марки «HEL». После расслаивания органическую фазу отделяли от водной с помощью конической делительной воронки подходящего объема. Органическая и водная фаза анализировалась на содержание меди [18, 30].

2.5.2 Реэкстракция

Реэкстракция меди из органической фазы осуществлялась водным раствором серной кислоты соответствующей концентрации, смешивающимся с насыщенным экстрагентом. Процесс реэкстракции протекает при поддержании постоянной температуры внутри реактора в термостатированном внешнем контуре, непрерывном перемешивании с заданной скоростью магнитной мешалки и временем контакта. Данный процесс проводился на автоматизированной системе параллельных реакторов марки «HEL». После расслаивания органическую фазу отделяют от водной с помощью делительной воронки. Органическую и водную фазы анализируют на содержание меди.

Восстановленную после реэкстракции органическую фазу можно повторно использовать в качестве экстрагента. Образовавшуюся водную фазу, представляющую собой водный сернокислый раствор меди, используют для нескольких стадий реэкстракции и накопления в ней сернокислой меди до концентрации 300 г/дм³. Этот раствор является товарным продуктом и может быть использован для получения сернокислой меди или для электролитического получения металлической меди [34].

2.6 Выводы по главе 2

1. Приведен анализ элементного состава растворов автоклавного аммиачного выщелачивания некондиционных медных концентратов Джекказганской обогатительной фабрики;

2. Описана модернизированная методика определения перренат-ионов в модельных растворах аммиачного выщелачивания, основывающаяся на фотометрическом определении роданидных комплексов рения;

3. Описана методика экстракционного извлечения аммиакатов меди из модельных растворов аммиачного выщелачивания с применением в качестве экстрагента LIX 84-I;

4. Описана методика реэкстракции аммиакатов меди из насыщенных экстрагентов;

5. Описана методика сорбционного извлечения перренат-ионов из модельных растворов аммиачного выщелачивания с применением различных анионитов;

6. Описана методика десорбции перренат-ионов из насыщенных анионитов;

7. Приведено описание методики исследований статической и динамической сорбции перренат-ионов на анионитах из модельных аммиачных растворов.

ГЛАВА 3 ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ

3.1 Подбор анионита

Для обнаружения наиболее перспективного анионита для извлечения перренат ионов из продуктивного раствора аммиачного выщелачивания Джекказганского некондиционного медно-сульфидного концентрата была исследован ряд анионообменных сорбентов. Ионообменную сорбцию перренат-ионов изучали с применением различных сорбентов, при соотношении фаз 1:10, температуре 25 °С, постоянной скорости перемешивания и исходной концентрации перренат ионов в растворе 0,01 М. Время контакта фаз составляло 180 минут. В данных условиях были достигнуты степени извлечения перренат-ионов, представленные в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты предварительного анализа эффективности сорбентов по отношению к перренат ионам

Сорбент	Степень извлечения перренат иона из раствора, %
Purolite A103Plus	95,94
AB-17-8	95,68
Purolite PPA100	95,49
Purolite A847	75,55
АН-31	74,73
Purolite A845	65,17
Purolite A170/4685	50,09

На основании полученных экспериментальных данных, представленных в таблице 13 для дальнейшего исследования, были выбраны три сорбента АВ-17-8, Purolite A103Plus и Purolite PPA100.

3.2 Анализ равновесных кривых распределения при сорбции рения слабоосновными анионитами АВ 17-8, Purolite A103Plus и Purolite PPA100

При исследовании ионообменной сорбции на ионитах одной из основных экспериментальных зависимостей является изотерма адсорбции.

Обработка полученных изотерм позволяет получить технологические параметры процесса сорбции применимые для расчета основных характеристик ионообменного оборудования.

Наиболее известными изотермами являются – уравнение изотермы Генри, применимое в случае линейной зависимости адсорбции от концентрации, уравнение изотермы БЭТ, применимое в случае молекулярной адсорбции, уравнение изотермы Фрейндлиха и уравнение изотермы Ленгмюра.

В случае ионообменной адсорбции уравнение изотермы БЭТ малоприменимо, и мы будем рассматривать оставшиеся три случая.

Уравнение изотермы Генри (3) имеет вид:

$$\Gamma = K_G \cdot C_{aq} \quad (3)$$

где Γ – Гиббсовская адсорбция, выражается в моль сорбированного вещества на 1 кг сорбента, C_{aq} – концентрация адсорбата в водной фазе, выражается в моль вещества на 1 дм³ раствора, K_G – константа Генри.

Уравнение изотермы Ленгмюра (4) имеет вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C_{aq}}{1 + K \cdot C_{aq}} \quad (4)$$

где Γ – Гиббсовская адсорбция, выражается в моль сорбированного вещества на 1 кг сорбента, C_{aq} – концентрация адсорбата в водной фазе, выражается в моль вещества на 1 дм³ раствора, K – константа адсорбционного равновесия.

Уравнение изотермы Фрейндлиха (5) имеет вид:

$$\Gamma = b \cdot C_{aq}^{1/n} \quad (5)$$

где Γ – Гиббсовская адсорбция, выражается в моль сорбированного вещества на 1 кг сорбента, b – коэффициент уравнения Фрейндлиха, с физической точки зрения равен адсорбции при концентрации адсорбата в растворе равной 1 моль/дм³, $1/n$ – коэффициент уравнения Фрейндлиха, характеризует степень отклонения изотермы адсорбции от прямой линии.

Для построения вышеописанных изотерм адсорбции требуется построить зависимости (6-8):

$$\Gamma = f(C_{aq}) \quad (6)$$

$$\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{C_{aq}}\right) \quad (7)$$

$$\lg \Gamma = f(\lg C_{aq}) \quad (8)$$

Линейные формы изотерм Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха (9-11) имеют вид:

$$\Gamma = K_{\Gamma} \cdot C_{aq} \quad (9)$$

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C_{aq}} \quad (10)$$

$$\lg \Gamma = \lg b + \frac{1}{n} \cdot \lg C_{aq} \quad (11)$$

Если зависимость в уравнении (9) имеет линейную форму, то для описания изотермы применяют изотерму Генри, в которой постоянная Генри (K_{Γ}) описывает наклон линии изотермы.

В случае линейности изотермы Ленгмюра (10) тангенс угла наклона зависимости численно равен отношению $\frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K}$, а отрезок, отсекаемый на оси $\frac{1}{\Gamma}$, позволяет найти значение $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$, а следовательно и величину емкости адсорбционного мономолекулярного слоя (Γ_{∞}).

В случае линейности изотермы Фрейндлиха (11) тангенс угла наклона зависимости численно равен отношению $\frac{1}{n}$, а отрезок, отсекаемый на оси $\lg \Gamma$, позволяет найти значение $\lg b$, а следовательно и коэффициенты уравнения изотермы Фрейндлиха ($1/n$ и b).

Исходя из литературных данных, ионообменные равновесия в большинстве случаев описываются с помощью линейной формы модели сорбции Ленгмюра [3, 8]. В научной литературе распространена позиция, согласно которой все гетерогенные и гомогенные химические и квазихимические процессы замещения или присоединения характеризуются уравнениями, имеющими «ленгмюровские» свойства при их рассмотрении на

базе закона действующих масс, а также при условии протекания данных процессов с участием постоянного числа функциональных групп, имеющих валентность равную единице (обменные, сорбционные места или просто молекулы R) [9].

В ходе изучения сорбции перренат-ионов на различных анионитах было установлено, какому из вышеприведенных уравнений адсорбции соответствуют полученные экспериментальные данные по сорбции рения на исследуемых анионитах макропористой структуры (АВ-17-8, Purolite A103Plus и Purolite PPA100) из продуктивного раствора аммиачного выщелачивания медно-сульфидного некондиционного концентрата Джезказганской обогатительной фабрики.

Раствор после аммиачного автоклавного выщелачивания некондиционного медного концентрата характеризуется относительно низким содержанием рения при высоком содержанием сульфат-ионов. Так влияние наличия ионов на процесс сорбции было проиллюстрировано данными статьи [62].

В таблице 14 приведена экспериментальная зависимость равновесного содержания рения $\overline{C_{Re}}$ в фазе ионообменной смолы АВ-17-8 от концентрации рения в равновесном растворе C_k , а также параметры для построения линейной формы изотермы Ленгмюра для сорбции перренат-ионов. Изменением исходной концентрации рения C_i в модельном растворе добивались того, чтобы наибольшее количество экспериментальных точек соответствовало диапазону концентрации рения, характерной для продуктивных технологических растворов выщелачивания.

Таблица 14 – Зависимость адсорбции рения от концентрации рения в водной фазе при сорбции на анионите АВ 17-8

C_i , моль/дм ³	C_k , моль/дм ³	$C_i - C_k$, моль/дм ³	Γ , моль/кг	$1/C$, дм ³ /моль	$1/\Gamma$, кг/моль
0,11501	0,02373	0,09127	2,168	8,69	0,46
0,10143	0,02084	0,08059	1,914	9,85	0,52
0,05568	0,01060	0,04508	1,071	17,95	0,93
0,00966	0,00064	0,00902	0,214	103,54	4,67
0,00451	0,00032	0,00420	0,099	221,51	10,03
0,00154	0,00010	0,00144	0,034	650,35	29,28
0,00058	0,00005	0,00054	0,012	1714,38	78,55

На рисунке 13 представлена изотерма сорбции рения на анионите АВ-17-8 из продуктивного раствора выщелачивания.

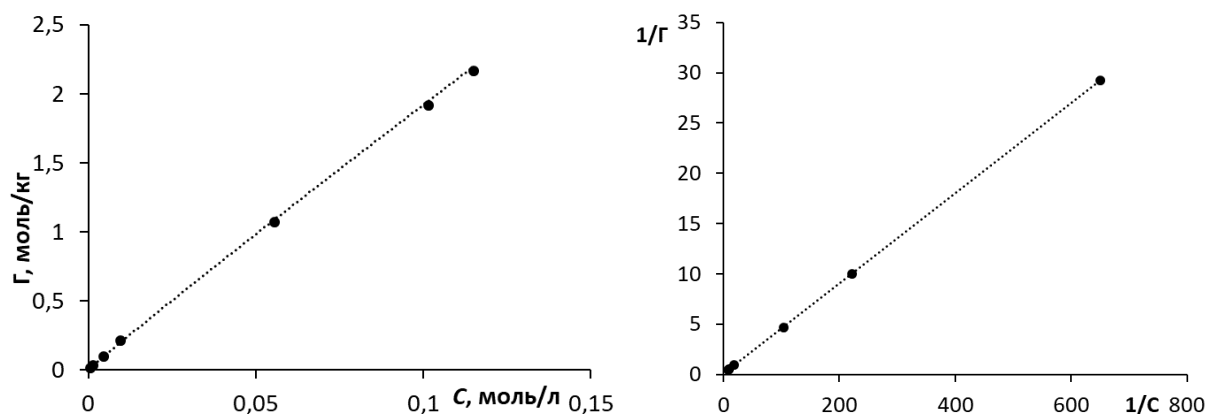


Рисунок 13 – Изотерма сорбции рения из модельного раствора на анионите АВ-17-8 и зависимость обратной величины Гиббсовской адсорбции ($1/\Gamma$) от обратной величины ($1/C$) концентрации рения в водной фазе исходного раствора.

Форма зависимости распределения практически линейная, особенно на начальном участке полученной изотермы сорбции. Для осуществления технологического процесса подобная форма изотермы сорбции чрезвычайно важна, поскольку позволяет получить максимальное извлечение рения из раствора в фазу макропористой анионообменной смолы АВ-17-8 и снизить при этом равновесное содержание рения до минимального значения в продуктивных растворах после стадии сорбции.

Для графической интерпретации табличных данных изотермы выделен диапазон концентрации рения, характерный для продуктивных растворов

выщелачивания. Линейная зависимость $1/\Gamma = f(1/C)$ (уравнение аппроксимации приведено в таблице 17) подтверждает, что изотерма сорбции рения на анионите АВ-17-8 удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра, что позволит прогнозировать сорбционный процесс.

В таблице 15 приведена зависимость равновесного содержания рения в фазе анионита Purolite A103Plus от концентрации рения в равновесном растворе.

Таблица 15 – Зависимость Гиббсовской адсорбции рения от концентрации рения в водной фазе при сорбции на анионите Purolite A103Plus.

C_i , моль/дм ³	C_k , моль/дм ³	$C_i - C_k$, моль/дм ³	Γ , моль/кг	$1/C$, дм ³ /моль	$1/\Gamma$, кг/моль
0,11501	0,05973	0,05527	1,313	8,69	0,76
0,10143	0,05299	0,04844	1,151	9,85	0,87
0,05568	0,02708	0,02861	0,680	17,95	1,47
0,00966	0,00286	0,00679	0,161	103,54	6,20
0,00451	0,00074	0,00378	0,090	221,51	11,14
0,00154	0,00033	0,00121	0,029	650,35	34,88
0,00058	0,00028	0,00031	0,007	1714,38	137,51

На рисунке 14 представлена изотерма сорбции рения на анионите Purolite A103Plus. Форма равновесной кривой распределения слабо выпуклая, особенно на начальном участке изотермы сорбции. Для осуществления технологического процесса подобная форма изотермы сорбции чрезвычайно важна, поскольку позволяет получить максимальное извлечение рения из раствора в фазу макропористой анионообменной смолы Purolite A103Plus и снизить при этом равновесное содержание рения до минимального значения в продуктивных растворах после стадии сорбции.

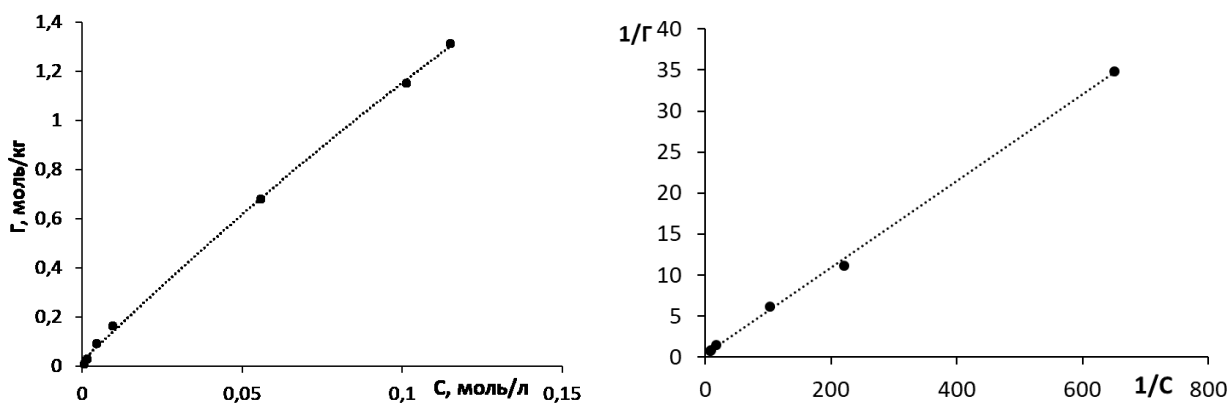


Рисунок 14 – Изотерма сорбции рения из модельного раствора на анионите Purolite A103Plus и зависимость обратной величины адсорбции Гиббса ($1/\Gamma$) от обратной величины ($1/C$) концентрации рения в водной фазе исходного раствора.

Для графической интерпретации табличных данных изотермы выделен диапазон концентрации рения, характерный для продуктивных растворов выщелачивания. Полученная линейная зависимость $1/\Gamma = f(1/C)$ (уравнение аппроксимации показано в таблице 17) подтверждает, что изотерма сорбции рения на анионите Purolite A103Plus удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра.

В таблице 16 приведена зависимость равновесного содержания рения в фазе анионита Purolite PPA100 от концентрации рения в равновесном растворе.

На рисунке 15 представлена изотерма сорбции рения на анионите Purolite PPA100.

Полученная линейная зависимость $1/\Gamma = f(1/C)$ также подтверждает, что изотерма сорбции рения на анионите Purolite PPA100 удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра.

Таблица 16 – Зависимость Гиббсовской адсорбции рения на анионите Purolite PPA100 от концентрации рения в водной фазе.

C_i , моль/дм ³	C_k , моль/дм ³	$C_i - C_k$, моль/дм ³	Γ , моль/кг	$1/C$, дм ³ /моль	$1/\Gamma$, кг/моль
0,08785	0,05345	0,03441	0,817	11,38	1,22
0,04101	0,02448	0,01652	0,393	24,38	2,55
0,00279	0,00070	0,00209	0,050	358,07	20,11
0,00132	0,00031	0,00101	0,024	756,65	41,70
0,00049	0,00019	0,00030	0,007	2023,52	138,75

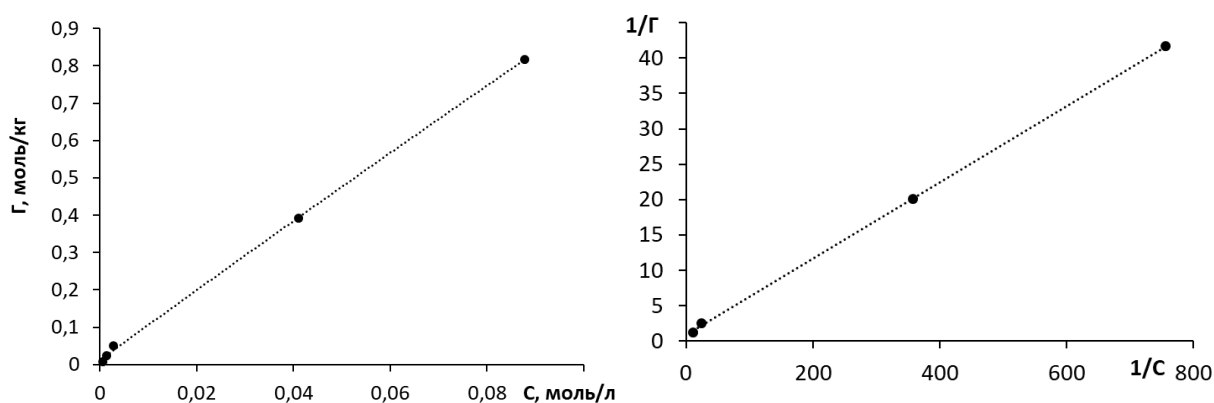


Рисунок 15 – Изотерма сорбции рения из модельного раствора на анионите Purolite PPA100 и зависимость обратной величины Гиббсовской адсорбции ($1/\Gamma$) от обратной величины ($1/C$) концентрации рения в водной фазе исходного раствора.

Рений в щелочных и кислых средах присутствует в форме мономерного однозарядного перренат-аниона (ReO_4^-) [9]. Следовательно, сорбция данного аниона ионообменными смолами протекает по механизму анионного обмена. Закономерности сорбции анионов определяются такими факторами как заряд аниона и степень его гидратации. Перренат-анион (ReO_4^-) слабо гидратирован, вследствие чего данный анион должен предпочитать фазу ионообменной смолы, в которой структура воды нарушена [9]. Принимая во внимание неизменность ионного состояния рения в растворах в широком диапазоне pH, можно утверждать, что в логарифмических координатах изотермическая зависимость будет линейной. Рассмотрим это положение.

На рисунках 16 – 18 представлены логарифмические зависимости (по данным таблиц 14, 15, 16) Гиббсовской адсорбции анионитов АВ-17-8, Purolite A103Plus и Purolite PPA100.

Изотермы, представленные на рисунках 16 – 18, представляют собой прямую с угловым коэффициентом близким к единице. Линейная зависимость сорбции рения анионитами АВ-17-8, Purolite A103Plus и Purolite PPA100 во всем диапазоне равновесной концентрации рения в технологической системе свидетельствует о том, что ионные формы рения, распределенные между равновесными фазами раствора и ионита, являются идентичными, а также о том, что сорбируемый анион рения и образующееся в фазе смолы соединение входят в уравнение сорбции с одинаковыми стехиометрическими коэффициентами. В таком случае вполне закономерно записать уравнение сорбции рения в виде следующей обменной реакции (12).

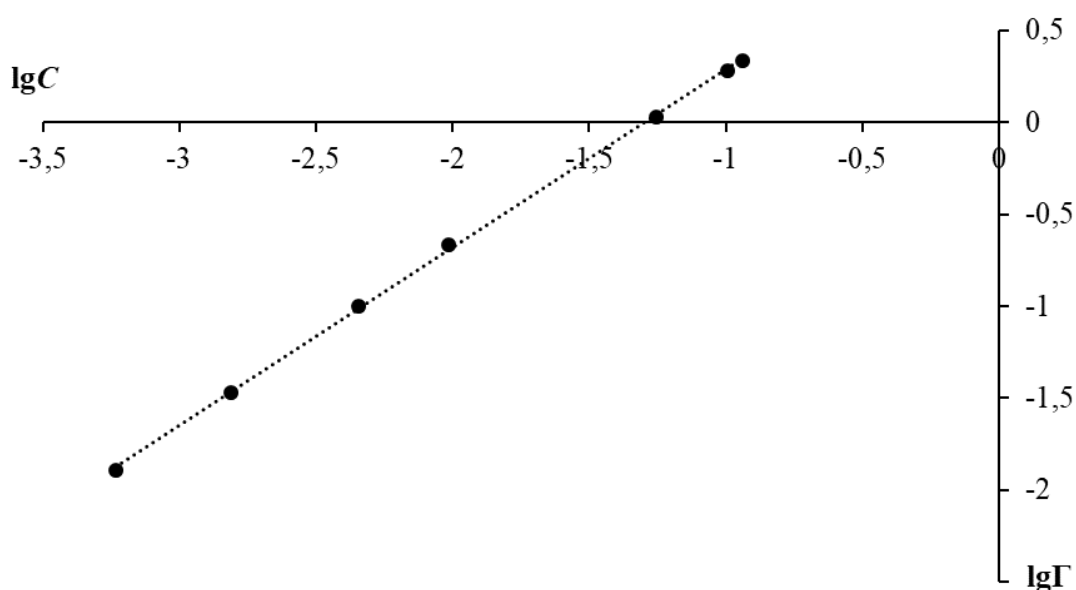
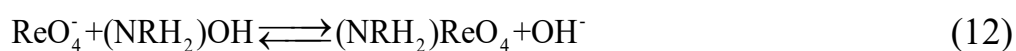


Рисунок 16 – Изотерма сорбции рения из модельного продуктивного раствора выщелачивания шлаков переработки медно-сульфидного концентрата Джекказганского комбината на анионите АВ-17-8 в

логарифмических координатах $\lg \Gamma = f(\lg C_{aq})$.

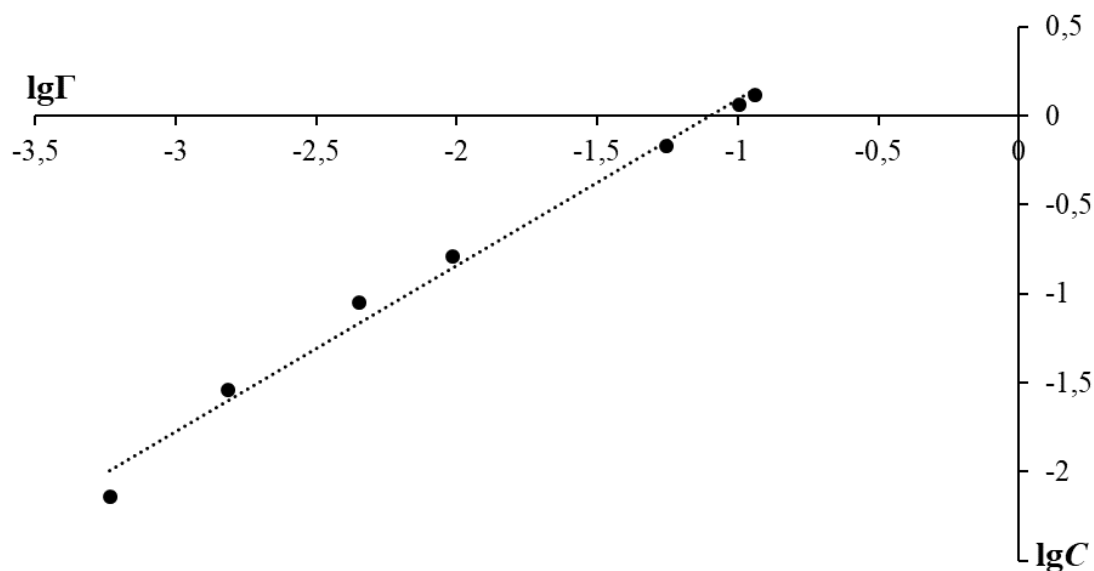


Рисунок 17 – Изотерма сорбции рения из модельного продуктивного раствора выщелачивания шлаков переработки медно-сульфидного концентрата Джекказганского комбината на анионите Purolite A103Plus в логарифмических координатах $\lg \Gamma = f(\lg C_{aq})$.

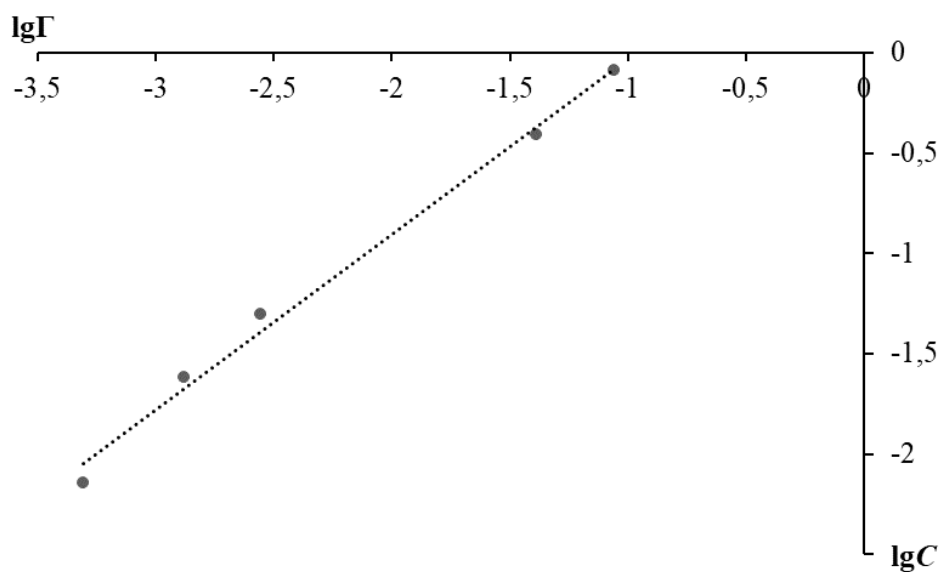


Рисунок 18 – Изотерма сорбции рения из модельного продуктивного раствора выщелачивания шлаков переработки медно-сульфидного концентрата Джекказганского комбината на анионите Purolite в логарифмических координатах $\lg \Gamma = f(\lg C_{aq})$.

Линейные формы изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха описываются уравнениями линейной формы аппроксимации, представленными в таблице 17.

Таблица 17 – Уравнения линейной аппроксимации изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха.

Ионит	«Ленгмюр»	«Фрейндлих»
AB 17-8	$\frac{1}{\Gamma} = 0,0775 + 0,0449 \cdot \frac{1}{C_{aq}}$	$\lg \Gamma = 1,249 + 0,966 \cdot \lg C_{aq}$
Purolite A103Plus	$\frac{1}{\Gamma} = 0,3141 + 0,0528 \cdot \frac{1}{C_{aq}}$	$\lg \Gamma = 1,0277 + 0,9343 \cdot \lg C_{aq}$
Purolite PPA100	$\frac{1}{\Gamma} = 0,8979 + 0,0539 \cdot \frac{1}{C_{aq}}$	$\lg \Gamma = 0,844 + 0,874 \cdot \lg C_{aq}$

Из линейных форм изотерм, представленных в таблице 17 для уравнений изотерм Ленгмюра получены значения емкости адсорбционного мономолекулярного слоя (Γ_{∞}) и константы адсорбционного равновесия (K), а для уравнений изотерм Фрейндлиха коэффициенты $1/n$ и b , представленные в таблице 18.

Таблица 18 – Емкости адсорбционного мономолекулярного слоя (Γ_{∞}) и константы адсорбционного равновесия (K), и коэффициенты уравнений изотерм Фрейндлиха для анионитов AB-17-8, Purolite A103Plus и Purolite PPA100

Ионит	«Ленгмюр»		«Фрейндлих»	
	$\Gamma_{\infty}, \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$	K	$1/n$	b
AB-17-8	12,903	1,73	0,966	17,754
Purolite A103Plus	3,185	5,94	0,934	10,659
Purolite PPA100	1,114	16,67	0,874	6,974

Таким образом, экспериментально доказано, что:

- изотерма сорбции рения из модельного технологического раствора с использованием анионитов AB-17-8, Purolite A103Plus и Purolite PPA100 во всем диапазоне концентрации перренат-иона описывается уравнением Ленгмюра.

- экспериментально доказано протекание процесса поглощения перренат-ионов путем ионного обмена с противоионами нейтрализующими заряд протонированных функциональных групп анионообменных смол на модельных растворах, в которых присутствует рений,

3.3 Кинетические особенности сорбции рения из аммиачных водных растворов

В данной работе для анализа и обработки данных по кинетике сорбции перренат-ионов анионитами использованы некоторые закономерности и методы из теории и практики гетерогенных реакций.

Основная задача теории кинетики сорбции сводится к установлению влияния различных факторов в процессе ионного обмена с целью перехода, по итогу, к практическому расчету промышленных установок сорбции и определению способов увеличения их эффективности.

Для практического применения сорбционных процессов необходимо иметь кинетические параметры различных сорбентов. По этой причине была поставлена задача экспериментального исследования механизма и кинетики ионного обмена. В качестве объекта исследования были выбраны промышленно выпускаемые монофункциональные аниониты АВ-17-8, Purolite A103Plus и Purolite PPA100.

Для проведения исследований иониты были подготовлены и переведены в гидроксо-форму. Кинетические кривые получены в статических условиях путем перемешивания раствора перрената и навески сорбента; фазы отделяли фильтрованием и анализировали.

Следует принять во внимание, что значения коэффициентов диффузии большинства ионов (исключая органические) в водных растворах при комнатной температуре составляют приблизительно 10^{-5} см²/с. В фазе ионообменных смол значения коэффициентов диффузии соответствующих ионов лежат в пределах от 10^{-6} до 10^{-16} см²/с. Известно, что если хотя бы один из обменивающихся ионов образует комплексное соединение либо с

функциональной группой смолы, либо с реагентами, введенными в систему раствор-ионит, то это, как правило, приводит к повышению эффективности разделения, но в то же время усложняется сам механизм процесса. Кинетика и в этом случае, как показали исследования, определяется процессом диффузии, но появляется еще ряд дополнительных факторов, замедляющих процесс обмена. Для понимания и описания кинетики процесса необходим детальный анализ механизма и учет равновесий не только между фазой ионита и фазой раствора, но и между комплексами, образовавшимися как в растворе, так и внутри ионита.

С точки зрения формальной кинетики ионный обмен, лимитирующийся диффузией можно представить кинетической реакцией первого порядка. В реакциях первого порядка скорость реакции связана со скоростью изменения концентрации вещества А соотношением (13):

$$\omega = \frac{1}{(-1)} \cdot \frac{dC_A}{d\tau} \quad (13)$$

По закону действующих масс скорость односторонней реакции первого порядка (14) равна:

$$\omega = k \cdot C_A \quad (14)$$

Приравняв эти уравнения, разделив переменные и проинтегрировав левую и правую части полученного уравнения в пределах концентраций от C_0 до C и пределах времени реакции от 0 до τ получим кинетическое уравнение (15) для реакции первого порядка:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot \tau \quad (15)$$

Или относительно константы скорости реакции (16):

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C} \quad (16)$$

где C_0 – начальная концентрация исходного вещества, моль/дм³; C – концентрация исходного вещества, моль/дм³ к моменту времени τ , мин, k – константа скорости реакции, мин⁻¹.

Для характеристики скорости реакции наряду с константой скорости часто используют время полупревращения ($\tau_{1/2}$) – время, в течение которого прореагирует половина начального количества вещества. Для реакций первого порядка время полупревращения определяется как (17):

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (17)$$

Для определения времени полупревращения (полуобмена) и констант скорости процессов ионообменной сорбции на анионитах АВ-17-8, Purolite A103Plus и Purolite PPA100 были получены кинетические зависимости при сорбции перренат ионов из модельного продуктивного раствора выщелачивания некондиционного концентрата, представленные на рисунках 19 – 21 [10].

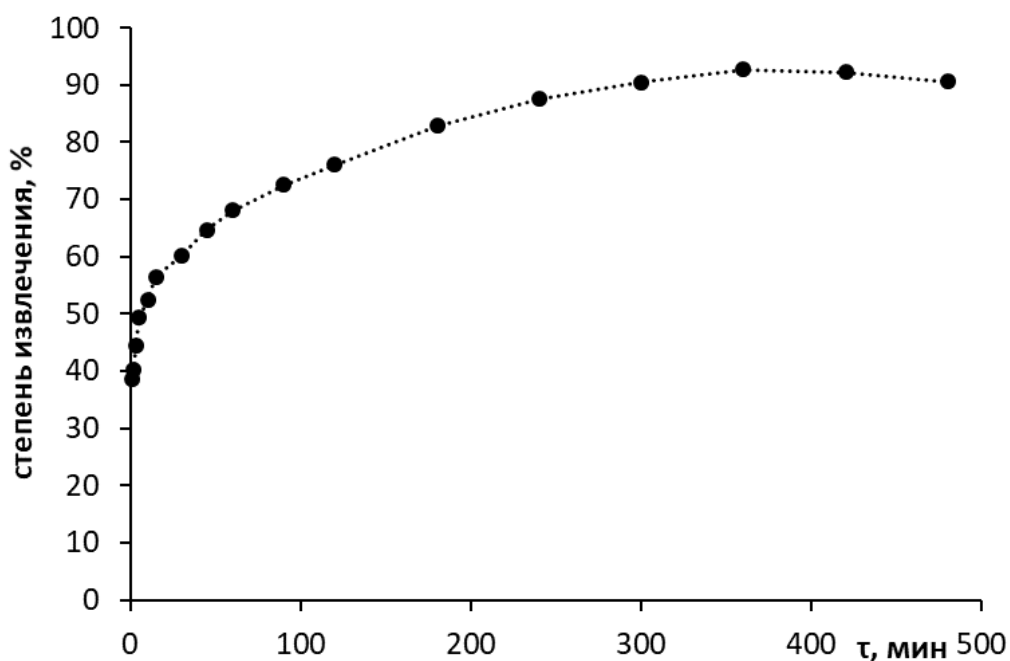


Рисунок 19 – Зависимость степени насыщения анионита АВ-17-8 при сорбции перренат ионов из модельного продуктивного раствора выщелачивания некондиционного концентрата от времени сорбции.

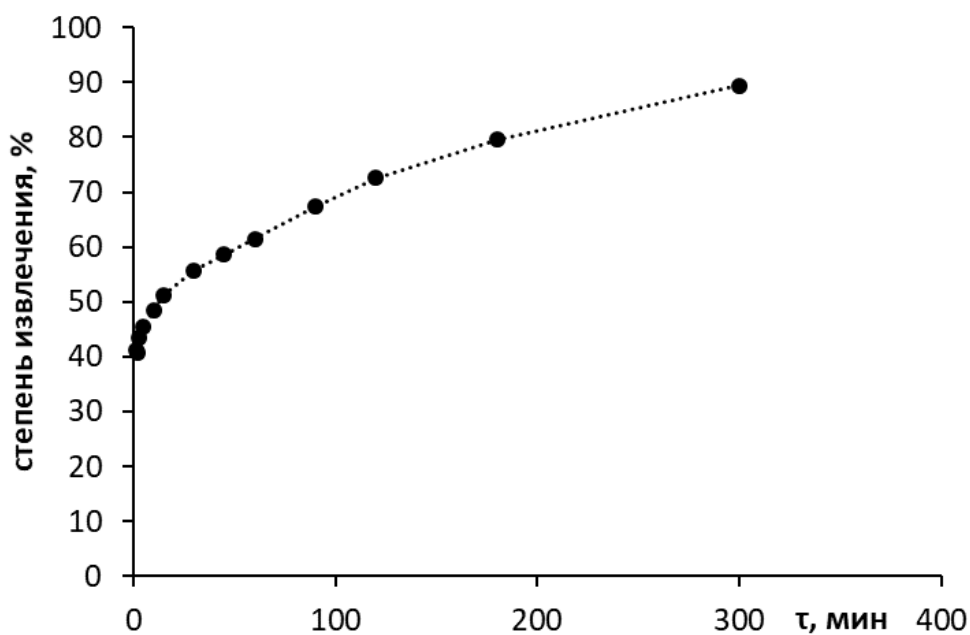


Рисунок 20 – Зависимость степени насыщения анионита Purolite A103Plus при сорбции перренат ионов из модельного продуктивного раствора выщелачивания Джекказганского некондиционного концентрата от времени сорбции.

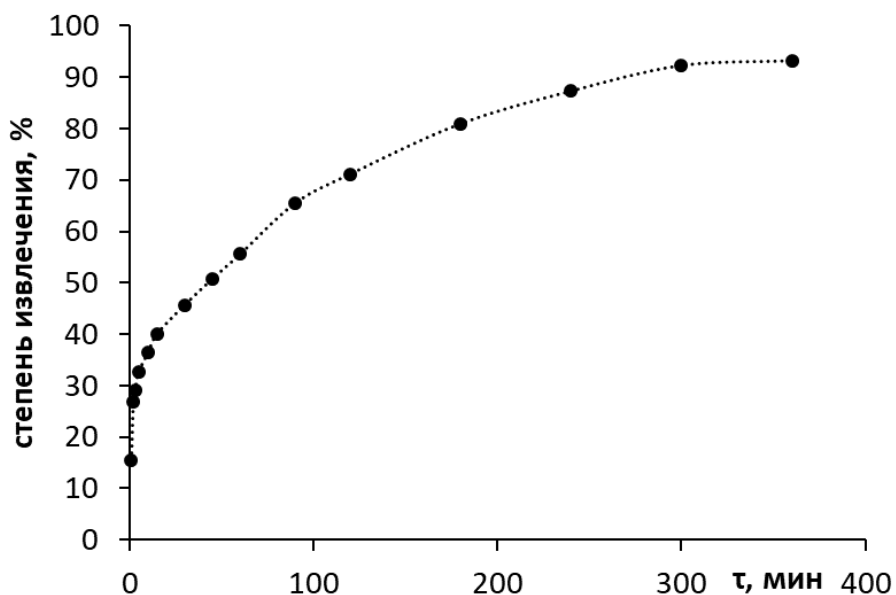


Рисунок 21 – Зависимость степени насыщения анионита Purolite PPA100 при сорбции перренат ионов из модельного продуктивного раствора выщелачивания Джекказганского некондиционного концентрата от времени сорбции.

Константу скорости односторонней реакции первого порядка можно найти графически. Для этого уравнение (15) приводят к линейному виду:

$$\ln C = \ln C_0 - k \cdot \tau \quad (18)$$

В случае линейности кинетического уравнения (18) тангенс угла наклона зависимости численно равен константе скорости реакции с минусовым знаком $-k$, а отрезок, отсекаемый на оси $\ln C$, позволяет найти значение $\ln C_0$, следовательно, величину исходной концентрации перренат иона в водной фазе (C_0).

Зависимости логарифма концентрации перренат ионов от времени сорбции на анионитах АВ-17-8, Purolite A103Plus и Purolite PPA100 представлены на рисунках 22 – 24.

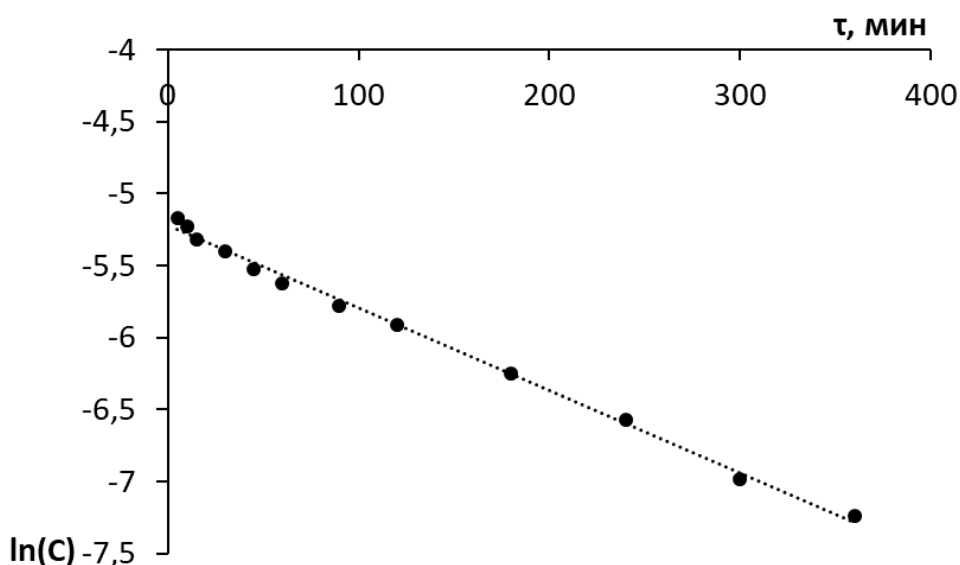


Рисунок 22 – Логарифмическая зависимость концентрации перренат ионов от времени сорбции на анионите АВ-17-8 из модельного продуктивного раствора выщелачивания Джекказганского некондиционного концентрата.

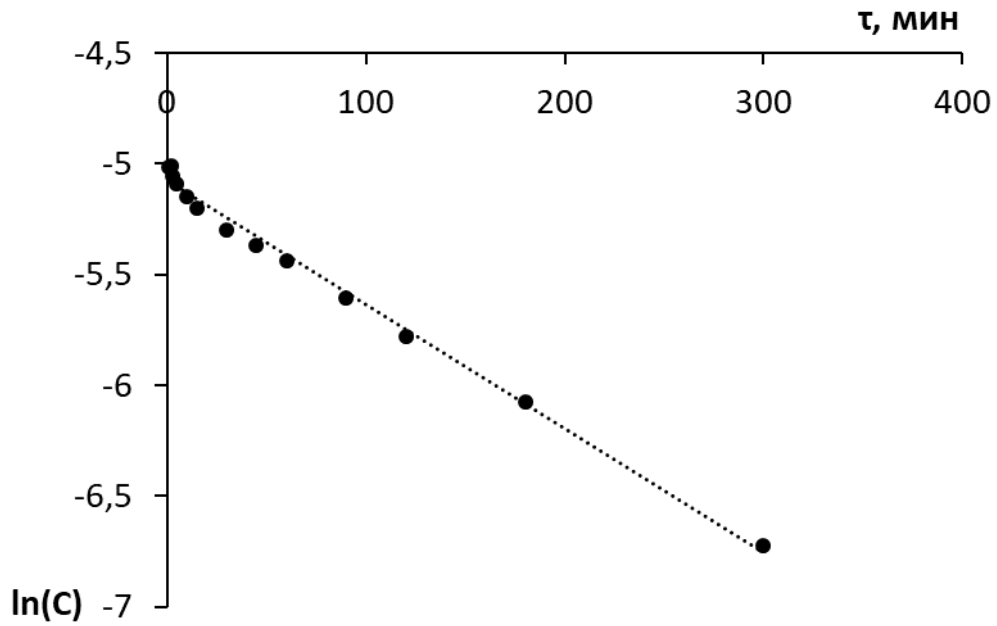


Рисунок 23 – Логарифмическая зависимость концентрации перренат ионов от времени сорбции на анионите Purolite A103Plus из модельного продуктивного раствора выщелачивания Джекказганского некондиционного концентрата.

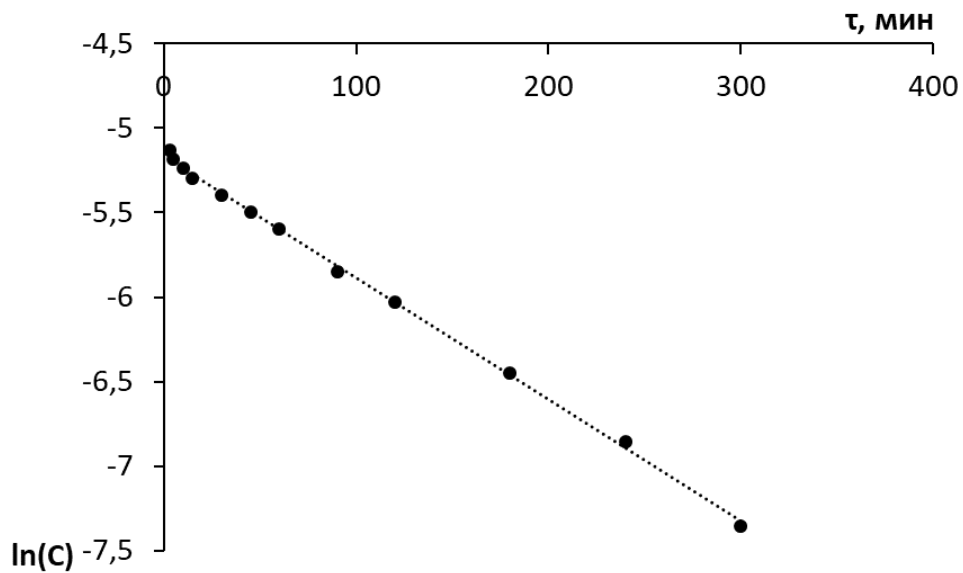


Рисунок 24 – Логарифмическая зависимость концентрации перренат ионов от времени сорбции на анионите Purolite PPA100 из модельного продуктивного раствора выщелачивания Джекказганского некондиционного концентрата.

Зависимости (рисунки 22-24) описываются линейными уравнениями, представленными в таблице 19.

Таблица 19 – Линейные формы кинетических зависимостей [10]

Ионит	Линейные формы кинетических зависимостей
АВ-17-8	$\ln C = -5,2293 - 0,0057 \cdot \tau$
Purolite A103Plus	$\ln C = -5,075 - 0,0056 \cdot \tau$
Purolite PPA100	$\ln C = -5,1644 - 0,0072 \cdot \tau$

Из линейных форм кинетических зависимостей, представленных в таблице 19 получены значения константы скорости ионообменной адсорбции (k) и время полуобмена ($\tau_{1/2}$) для анионитов АВ-17-8, Purolite A103Plus и Purolite PPA100, представленные в таблице 20.

Таблица 20 – Константы скорости ионообменной адсорбции и время полуобмена для анионитов АВ-17-8, Purolite A103Plus и Purolite PPA100 [10]

Ионит	k , мин ⁻¹	$\tau_{1/2}$, мин
АВ-17-8	0,0057	121,58
Purolite A103Plus	0,0056	123,75
Purolite PPA100	0,0072	96,25

Для определения численного значения коэффициентов диффузии существует ряд методов. В литературе отмечается, что подавляющее большинство ионов, исключая большие органические ионы, при комнатной температуре в водных растворах имеют значения коэффициентов диффузии порядка 10^{-5} см²/с. Напротив, в ионитах коэффициенты диффузии лежат в пределах $10^{-6} - 10^{-16}$ см²/с, а энергия активации составляет 3-16 ккал/моль.

Ориентировочная оценка может быть проведена по значениям степени извлечения и времени для любой точки кинетической кривой. В частности, величину коэффициента диффузии в фазе ионита можно оценить по значению полупериоду диффузии ($\tau_{1/2}$):

$$\bar{D} = \frac{F_0 \cdot R^2}{\tau_{1/2}} \quad (19)$$

где F_0 – принимается 0,03 для шарообразной частицы, 0,06 для цилиндра и 0,049 для пластины; R – средний радиус частицы анионита, см; $\tau_{1/2}$ – время полуобмена, с [9].

Используя приведенную формулу (19), были определены значения коэффициентов диффузии процессов сорбции перренат-ионов сорбентами АВ-17-8, Purolite A103Plus и Purolite PPA100. Значение коэффициентов диффузии представлена в таблице 21.

Таблица 21 – Коэффициенты диффузии процессов сорбции рения ионитами АВ-17-8, Purolite A103Plus и Purolite PPA100 [10]

Ионит	$\tau_{1/2}$, мин	R , см	\bar{D} , см ² /с
АВ-17-8	121,58	0,078	$2,50 \cdot 10^{-8}$
Purolite A103Plus	123,75	0,075	$2,27 \cdot 10^{-8}$
Purolite PPA100	96,25	0,075	$2,92 \cdot 10^{-8}$

По величинам коэффициентов диффузии можно сделать вывод о гелевом механизме диффузии в сорбенте.

3.4 Десорбция перренат-ионов из анионита Purolite PPA100

Для выбора оптимального режима десорбции перренат ионов были исследованы закономерности перехода рения из сорбента в раствор элюента. Для изучения процесса десорбции анионит предварительно был насыщен перренат-ионами. Для этого модельный раствор содержащий перренат ионы пропускали через сорбционную колонну со скоростью 1 см³/мин. Отбирали и анализировали на содержание перренат ионов каждые 5 см³ элюата, до определения полного насыщения ионита.

Для осуществления процесса десорбции 10 см³ насыщенного анионита были загружены в сорбционную колонку диаметром 12 мм. Через слой сорбента при помощи перистальтического насоса подавали элюент со скоростью 1 см³/мин. Порции элюата объемом 5 см³ после отбора анализировали на содержание рения. В качестве десорбирующих растворов были изучены 2 н. HNO₃, 2 н. HCl, 2 н. NH₄OH и 2 н. NaOH. Выходные кривые десорбции представлены на рисунке 25.

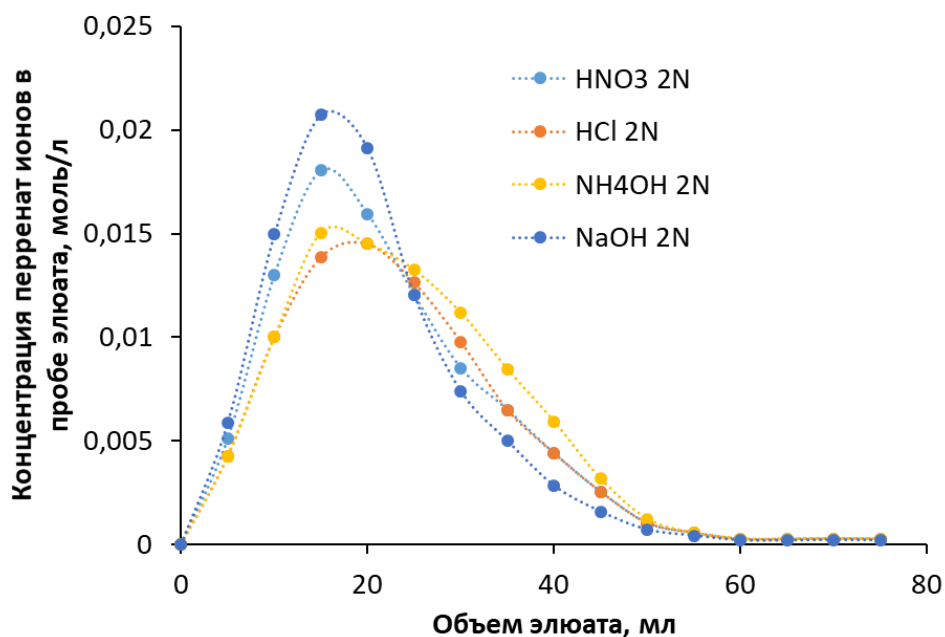


Рисунок 25 – Выходные кривые десорбции перренатат-ионов на анионите Purolite PPA100

Наиболее перспективным раствором для десорбции является NaOH со степенью десорбции 96 %, однако его применение приведет к росту концентрации ионов натрия в технологическом растворе. Менее эффективными представляются растворы HNO₃ и NH₄OH со степенью десорбции 93 %. Однако, при более пологой форме выходной кривой с NH₄OH использование для десорбции NH₄OH представляется более целесообразным, т.к. обеспечивает попутную регенерацию сорбента, а также использует вещество, уже применявшееся в ходе формирования технологической цепочки.

3.5 Выводы по главе 3

1. Установлены изотермы сорбции рения из модельного раствора выщелачивания Джекказганского некондиционного концентрата на анионитах АВ-17-8, Purolite PPA100, Purolite A103Plus.

2. Определены значения предельных емкостей и констант адсорбционного равновесия для анионитов АВ-17-8, Purolite PPA100, Purolite

A103Plus при сорбции перренат-ионов из модельных продуктивных растворов выщелачивания Джекказганского некондиционного концентрата.

3. Предельная емкость при ионообменной адсорбции при 25 °С для анионита АВ-17-8 составила $\Gamma_{\infty} = 12,903$ моль/кг, для Purolite A103Plus составила $\Gamma_{\infty} = 3,185$ моль/кг, а для Purolite PPA100 $\Gamma_{\infty} = 1,114$ моль/кг.

4. Константа сорбционного равновесия K при ионообменной адсорбции при 25 ° для анионита АВ-17-8 составила $K = 1,73$, для Purolite A103Plus составила $K = 5,94$, а для Purolite PPA100 $K = 16,67$.

5. Установлены кинетические зависимости степени насыщения анионитов АВ-17-8, Purolite PPA100, Purolite A103Plus при сорбции перренат-ионов из модельных продуктивных растворов выщелачивания Джекказганского некондиционного концентрата от времени сорбции.

6. Определены константы скорости ионообменной адсорбции, которые для 25 °С для анионита АВ-17-8 составила $k = 0,0057$ мин.⁻¹, для Purolite A103Plus составила $k = 0,0056$ мин.⁻¹, а для Purolite PPA100 $k = 0,0072$ мин.⁻¹.

7. Определено время полуобмена при ионообменной адсорбции, которое для 25 °С для анионита АВ-17-8 составило $\tau_{1/2} = 121,58$ мин., для Purolite A103Plus составило $\tau_{1/2} = 123,75$ мин., а для Purolite PPA100 $\tau_{1/2} = 96,25$ мин.

8. Определены коэффициенты диффузии при ионообменной адсорбции, которое для 25 °С для анионита АВ-17-8 составило $\bar{D} = 2,50 \cdot 10^{-8}$ см²/с, для Purolite A103Plus составило $\bar{D} = 2,27 \cdot 10^{-8}$ см²/с, а для Purolite PPA100 $\bar{D} = 2,92 \cdot 10^{-8}$ см²/с.

9. По величинам коэффициентов диффузии можно сделать вывод о механизме гелевой диффузии.

10. С кинетической точки зрения наиболее перспективным сорбентом для ионообменного извлечения перренат ионов из модельного продуктивного раствора выщелачивания Джекказганского некондиционного концентрата является Purolite PPA100.

11. Экспериментально доказано, что, во-первых, изотерма сорбции рения из модельного технологического раствора, каким является

продуктивный раствор аммиачного выщелачивания Джекказганского некондиционного концентрата, с использованием анионитов АВ-17-8, Purolite A103Plus и Purolite PPA100, во всем диапазоне концентрации рения описывается уравнением Ленгмюра. Во-вторых, экспериментами на модельных растворах, в которых присутствует рений, доказано протекание процесса поглощения перренат-ионов путем ионного обмена с противоионами нейтрализующими заряд протонированных функциональных групп сорбента.

12. Определен оптимальный режим десорбции перренат ионов с анионита Purolite PPA100. Согласно результатам, десорбция 2 М раствором NaOH проходит лучше, чем соляной и азотной кислотой. Однако, применение гидроксида натрия приводит к накоплению в растворе ионов натрия.

13. Десорбция рения 2 М раствором гидроксида аммония из анионита Purolite PPA100 проходит достаточно эффективно. Степень извлечения 93 %, при этом в элюат переходят ионы аммония, что не оказывает негативного влияния на дальнейшую переработку технологического раствора.

ГЛАВА 4 ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ

4.1 Подбор экстрагента

В настоящее время среди большинства зарубежных металлургических предприятий распространено использование экстракционных методов для селективного извлечения меди с использованием экстрагентов, состоящих из оксиоксимов [20]. Экстрагенты, используемые для извлечения меди, можно выделить в следующие группы:

- кислотного характера (карбоновые кислоты)
- основного характера (амины, соли четвертичных аммониевых оснований)
- нейтральные (трибутилфосфат)
- хелатообразующие (альфа - и бета -оксиоксимы, производные оксихинолина, бета - дикетоны)

Экстрагенты основного характера, как правило, используются с целью экстракции меди из хлоридных растворов никеля [36].

Изначально для извлечения меди экстрагенты кислотного характера были представлены прямыми и разветвленными предельными монокарбоновыми кислотами. Экстракция протекает путем катионного обмена, в свою очередь, извлечение может проходить в среде сульфатов, нитратов или водных растворов аммиака. Толчок в развитии и распространении данный класс экстрагентов получил с созданием экстрагентов на базе оксимов или гидроксиоксимов [5, 38, 54, 56, 78, 82, 88].

Многие гидроксиоксимы, производятся за рубежом под наименованием LIX (например, LIX63 представляет собой альфа-оксиоксим, а LIX64 и LIX65 – бета-оксиоксимы). Механизм экстракции меди этим классом экстрагентов основывается на образовании хелатных комплексов.

В монографии [36] описываются технологические процессы заводов производящих медь. Замбийский завод работает по процессу «SX-EW» с

производительностью 20 тыс. тонн в сутки. Из раствор сернокислого выщелачивания извлекают медь с помощью экстракции с применением LIX64 или SME529. Реэкстракцию осуществляют электролитом после электролиза. Второй завод с объемом переработки 10 тыс. тонн руды в сутки, работающий по методу экстракционного извлечения меди, относится к «Anaconda Copper Mining Company». На данном предприятии экстракция меди осуществляется 14 %-ным раствором LIX64 в керосине с последующей реэкстракцией серной кислотой. Кроме вышеупомянутых экстрагенттов в промышленности используются производные 8-оксихинолина (Kelex 100, LIX 984N), бетадикетонов (LIX34), салицилальдоксима (P5000) [36]. Обобщая данные работ в области экстракции меди [10, 16, 17], для процесса характерна степень извлечения меди 98 % с получением 99,9 %-ой катодной меди.

При всех достоинствах, жидкостная экстракция имеет ряд недостатков. Основной недостаток экстракции – загрязнение водных растворов органическими компонентами, обладающими зачастую токсичными свойствами. Унос осуществляется в силу эмульгирования и механического уноса, естественной растворимости органических соединений в водных растворах, частичного разложения и испарения. По данным материалов [27], после процесса экстракции меди с помощью раствора LIX64, он обнаруживается в рафинате в концентрационном диапазоне 30–50 мг/дм³, а в электролите – 100–150 мг/дм³. При этом, потери экстрагента могут составлять ощутимый процент в себестоимости товарной меди. Так, например для LIX64 это значение достигает 11,3 %, а для Kelex 100 вплоть до 23,8 %, без учета материальных затрат на экологические мероприятия по очистке от токсичных органических соединений сбрасываемых растворов. Также при использовании экстракционных методов в растворах с высоким окислительно-восстановительным потенциалом, например, растворов азотнокислого выщелачивания медных сульфидных руд, потери экстрагентов возрастают по причине увеличения степени разложения экстрагентов. Кроме того, следует помнить о пожаро- и взрывоопасности экстракционных процессов, что задает

требования к уровню организации процесса, аппаратному обеспечению и производственным помещениям.

На данный момент в России количество произведенных техногенных медьсодержащих отходов сопоставимо с объемами балансовых месторождений. Ежегодно металлургическая промышленность производит около 100 миллионов тонн шлаков, содержащих рений, пригодных к дальнейшей переработке. На долю медеплавильного производства приходится более 10 миллионов тонн шлаков.

В сложившейся ситуации крупные медеплавильные комбинаты разрабатывают технологии вовлечения собственных отходов в технологические цепочки. В отношении бедного медьсодержащего сырья одним из наиболее перспективных вариантов переработки является гидрOMETаллургический способ, который включает стадии выщелачивания, экстракционного извлечения или экстракционного концентрирования меди и сорбционного извлечения ценных рассеянных элементов, таких как рений [4, 24, 31, 32].

В работе исследована возможность применения в качестве экстрагента из растворов аммиачного выщелачивания шлаков Джекказганского медеплавильного комбината экстрагента LIX 84-I.

Жидкостную экстракцию меди планируется использовать для концентрирования меди из раствора, полученного после сорбционного выделения перренат ионов. В качестве объекта исследования применяли модельные растворы близкие по элементному составу растворам аммиачного выщелачивания шлаков медеплавильных производств.

4.2 Экстракционное извлечение меди

Технологический раствор, полученный после аммиачного выщелачивания медеплавильных шлаков, после сорбционного извлечения перренат ионов с применением сорбционных методов отправляется на стадию экстракционного извлечения меди. Для разработки эффективного

технического решения необходимо провести определение технологических параметров вышеописанных процессов.

Экстракцию меди осуществляли из аммиачных растворов, моделирующих по составу растворы, получаемые при аммиачном выщелачивании шлаков медеплавильных производств. Состав модельного раствора ($\text{Cu} - 20 \text{ г/дм}^3$, $\text{SO}_4^{2-} - 60 \text{ г/дм}^3$, $\text{Re} - 1 \text{ мг/дм}^3$).

Данный состав основан на данных, полученных авторами [1, 29] при автоклавном аммиачном выщелачивании медных концентратов со следующими параметрами: температура выщелачивания, °С – 140; удельный расход кислорода, нл/г концентрата – 0,05; парциальное давление кислорода, МПа – 0,6; продолжительность процесса выщелачивания, мин – 120; концентрация аммиака, моль/дм³ – 2,55; концентрация сульфата аммония, г/дм³ – 50.

В качестве экстрагента применяли раствор хелатирующего экстрагента LIX 84-I в керосине. Данный экстрагент хорошо зарекомендовал себя на ряде предприятий и принят к внедрению для переработки медных сульфидных концентратов и руд [25, 30, 37, 81]. Растворы экстрагента LIX 84-I необходимой концентрации готовились разбавлением рассчитанной аликвоты экстрагента в керосине марки «х.ч.». Точная концентрация растворов экстрагента определялась методом инфракрасной спектроскопии. Контроль pH водной фазы осуществлялся при помощи pH-метра с комбинированным электродом. Концентрация меди в водной и органической фазах до и после экстракции определялась методом рентгенофлуоресцентного анализа с применением спектрометра Epsilon 3 и подтверждалась титриметрически [11].

Было изучено влияние соотношения объемов водной и органической фаз, концентрации экстрагента и температуры на процесс жидкостной экстракции.

В ходе эксперимента были получены экспериментальные данные по экстракции меди из модельных и растворов аммиачного выщелачивания некондиционных медных концентратов с применением экстрагента LIX 84-I.

Содержание меди в органической фазе вычислено по разности концентраций в исходной и равновесной водной фазах с учетом разности объемов фаз (20).

$$C_{org} = \frac{(C_0 - C_{aq})}{\alpha}, \quad (20)$$

где C_{org} и C_{aq} – равновесное содержание меди в органической и водной фазах соответственно, моль/дм³; C_0 – исходное содержание меди в водной фазе, моль/дм³; α – отношение объемов органической V_{org} и водной V_{aq} фаз [11].

Степень извлечения была вычислена по уравнению (21):

$$E = \frac{C_{org}V_{org}}{C_{aq}V_{aq} + C_{org}V_{org}} 100\%. \quad (21)$$

Влияние соотношения объема фаз на степень извлечения меди изучали в термостатированном автоматическом реакторе марки “HEL” при поддержании постоянной температуры в 20 °С. Результаты эксперимента, показывающие влияние соотношения объема фаз на степень извлечения меди при экстракции неразбавленным экстрагентом LIX 84-I представлены в таблице 22 [13, 52].

Таблица 22 – Влияние соотношения объемов органической и водной фаз на степень извлечения меди при экстракции неразбавленным экстрагентом LIX 84-I.

α	C_{aq} , моль/дм ³	C_{org} , моль/дм ³	E , %
2:1	0,000	0,223	100,00
1:1	0,000	0,446	100,00
1:2	0,145	0,602	67,54
1:4	0,280	0,661	37,11
1:8	0,339	0,849	23,81

Степень извлечения меди из аммиачного раствора в экстрагент резко снижается при увеличении объема водной фазы более объемного соотношения $V_{org}:V_{aq} = 1:1$. В свою очередь, увеличение объема органической фазы выше данного значения не окажет никакого положительного влияния на процесс экстракции.

Влияние разбавления экстрагента керосином на степень извлечения меди при экстракции представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Степень извлечения меди в экстрагент в зависимости от его концентрации.

$\omega_{\text{LIX}}, \%$	$C_{\text{aq}}, \text{ моль/дм}^3$	$C_{\text{org}}, \text{ моль/дм}^3$	$E, \%$
100	0,000	0,446	100,00
70	0,015	0,430	96,59
40	0,207	0,239	53,61
10	0,374	0,071	16,02

Использование в качестве экстрагента 70 % раствора LIX 84-I в керосине незначительно снижает степень извлечения меди в экстракт, тогда как при использовании 40 % раствора LIX 84-I в керосине показатель извлечения падает почти в 2 раза до 53,61 %.

Эксперимент по определению влияния температуры на степень извлечения меди производили в термостатированных условиях поддерживая постоянное значение pH и концентрации экстрагента. Результаты эксперимента представлены на рисунке 26.

Для получения кинетических характеристик процесса жидкостной экстракции для представленных на рисунке 26 изотерм по методике, описанной в третьей главе, были построены линейные формы кинетических зависимостей, представленные на рисунке 27.

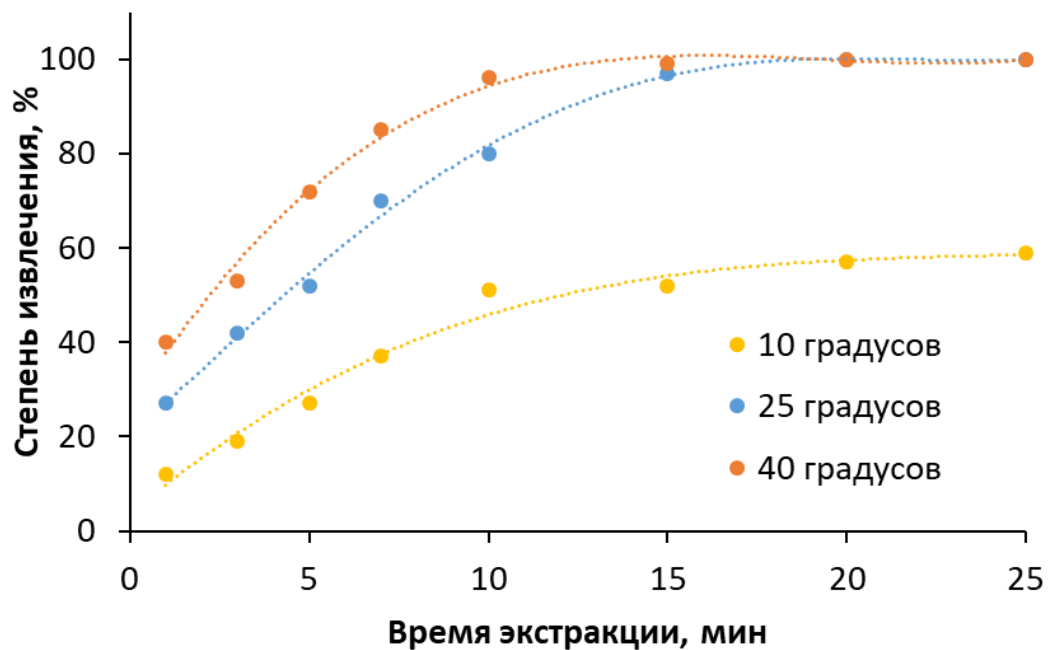


Рисунок 26 – Степень извлечения меди в экстрагент в зависимости от температуры при которой проводилась экстракция.

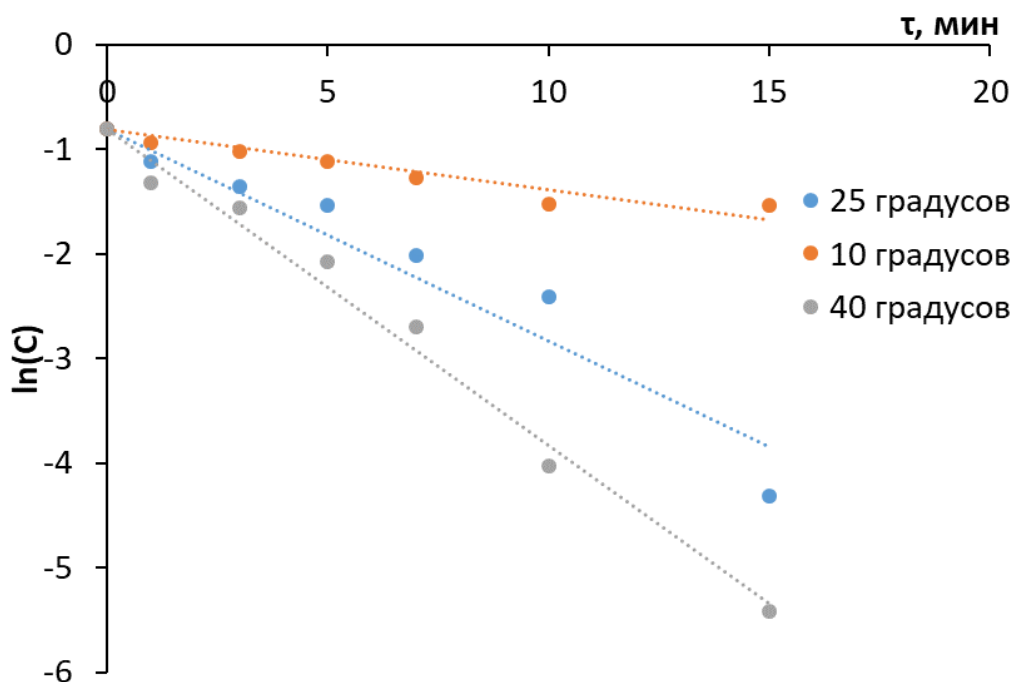


Рисунок 27 – Зависимость логарифма концентрации ионов аммиака меди от времени экстракции при использовании 70 % раствора LIX 84-I в керосине при различных температурах.

Линейные формы уравнений аппроксимации изотерм, представленных на рисунке 27, представленными в таблице 24.

Таблица 24. Линейные формы уравнений аппроксимации изотерм экстракции ионов аммиаката меди при использовании в качестве экстрагента 70 % раствора LIX 84-I в керосине

$T, ^\circ\text{C}$	Уравнение аппроксимации
10	$\ln C = -0,8074 - 0,058 \cdot \tau$
25	$\ln C = -0,8074 - 0,2023 \cdot \tau$
40	$\ln C = -0,8074 - 0,3024 \cdot \tau$

Из линейных форм кинетических зависимостей, представленных в таблице 24 получены значения константы скорости жидкостной экстракции (k) и время полужизни аммиакатов меди для различных температур, представленные в таблице 25.

Обработка зависимости константы скорости реакции процесса экстракции от температуры, показанная на рисунке 28, позволяет определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель реакции экстракции.

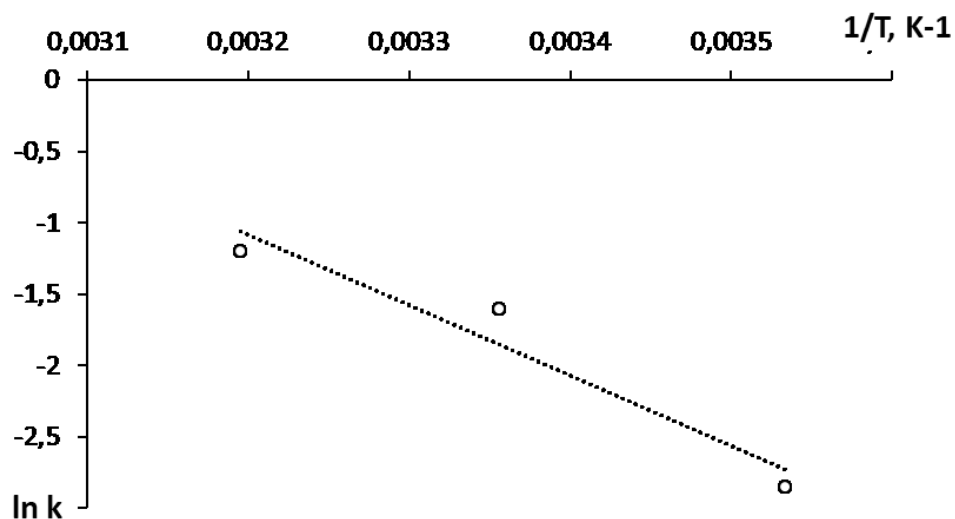


Рисунок 28 – Линейная форма зависимости константы скорости реакции от температуры

Линейная зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры описывает эмпирическое уравнение (22):

$$\ln k = -\frac{4913,5}{T} + 14,636, \quad (22)$$

по угловому коэффициенту которого установлено значение энергии активации равное $40,85 \pm 0,08$ кДж/моль, что указывает на протекание экстракции по диффузионному механизму.

Таблица 25 – Влияние температуры на константы скорости экстракции и время полуэкстракции аммиаката меди при использовании 70 % раствора LIX 84-I в керосине

$T, ^\circ\text{C}$	$k \text{ мин}^{-1}$	$\tau_{1/2} \text{ мин}$
10	0,058	11,95
25	0,2023	3,43
40	0,3024	2,29

Дополнительно, была определена емкость экстрагента LIX 84-I по меди. Для определения максимальной емкости 100 см^3 чистого экстрагента LIX 84-I перемешивали в термостатированном автоматическом реакторе марки “HEL” в течение 20 минут и температуре $20 ^\circ\text{C}$ со 100 см^3 раствора сульфата меди. В результате проведенного эксперимента установлено, что максимальная емкость экстрагента по меди составляет 28 г/дм^3 . Оценка критериев взаимного уноса фаз производилась по данным статьи.

Резкстракцию меди из органической фазы осуществляли водным раствором, содержащим от 150 до 200 г/дм^3 серной кислоты, смешивающимся в равной пропорции с насыщенным экстрагентом. Процесс резкстракции протекает в реакторе при поддержании постоянной температуры в диапазоне от $25 ^\circ\text{C}$ в термостатированном внешнем контуре полное извлечение меди и регенерация экстрагента осуществляется при времени контакта фаз не менее 10 минут. После расслаивания органическую фазу отделяют от водной с помощью делительной воронки. Органическую и водную фазы анализируют на содержание меди. Восстановленную органическую фазу повторно используют в качестве экстрагента. Образовавшуюся водную фазу, представляющую собой водный сернокислый раствор меди, используют для нескольких стадий резкстракции и накопления в ней сернокислой меди до концентрации 125 г/дм^3 . Этот раствор является товарным продуктом и может

быть использован для получения сернокислой меди или для электролитического получения металлической меди.

4.3 Выводы по главе 4

1. Установлены зависимости извлечения меди из модельных растворов аммиачного выщелачивания для различных концентраций экстрагента LIX 84-I и соотношений водной и органической фаз. Показано, что увеличение концентрации экстрагента и его объема приводит к росту извлечения меди в органическую фазу.

2. Установлено соотношение объемов водной и органической фаз которое составило $V_{org}:V_{aq} = 1 : 1$.

3. Произведен подбор концентрации экстрагента в органической фазе, которая составила 70 %.

4. Емкость экстрагента LIX 84-I по меди составила 28 г/дм³.

5. При 10 °С константа скорости экстракции составляет $k = 0,058$ мин.⁻¹, при 25 °С составляет $k = 0,2023$ мин.⁻¹, при 40 °С составляет $k = 0,3024$ мин.⁻¹.

6. При 10 °С время полужизни составляет $\tau_{1/2} = 11,95$ мин., при 25 °С составляет $\tau_{1/2} = 3,43$ мин., при 40 °С составляет $\tau_{1/2} = 2,29$ мин. Таким образом проведение процесса экстракции рекомендовано при температуре от 20 до 30 °С.

7. Реэкстракция меди из органической фазы осуществляется водным раствором, содержащим от 150 до 200 г/дм³ серной кислоты путем смешивания в равных пропорциях кислоты с насыщенным экстрагентом. Процесс реэкстракции протекает в реакторе при поддержании постоянной температуры в 25 °С. Полное извлечение меди и регенерация экстрагента осуществляется при времени контакта фаз не менее 10 минут.

ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ И РЕНИЯ ИЗ АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ

5.1 Обогащение медистых песчаников и автоклавное аммиачное выщелачивание некондиционных концентратов Джекказганской обогажительной фабрики

Химический состав медистых песчаников Джекказганского месторождения характеризуется низким содержанием серы и железа при высокой насыщенности медью [1]. В таблице 26 приводится пример химического состава песчаников этого месторождения.

Таблица 26 – Химический состав медистых песчаников без учета меди [1]

Месторождение	Характеристика пробы	Содержание компонентов, %							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	S	Pb	Zn
Джекказган	Серый среднезернистый песчаник с вкрапленностью халькопирита	71,5	15,5	4	1,6	2,5	0,26	0,05	0,04
	То же, с вкрапленностью халькопирита и борнита	72,8	11,2	3,2	5,3	1,8	0,28	0,05	0,06
	То же, с вкрапленностью халькопирита	75,3	12,6	4,4	3,7	1,7	0,59	0,06	0,07

На рисунке 29 представлена технологическая схема переработки медистых песчаников, реализованная на Джекказганской обогажительной фабрике [1], которая включала в себя трехстадийное дробление до крупности 10-0 мм с замкнутым циклом «дробление-грохочение» на третьей стадии. Одним из отходов данной технологии является некондиционный медный концентрат с содержанием меди – 5-12 %. Столь высокое содержание меди позволяет рассматривать данный концентрат как перспективное техногенное сырье.

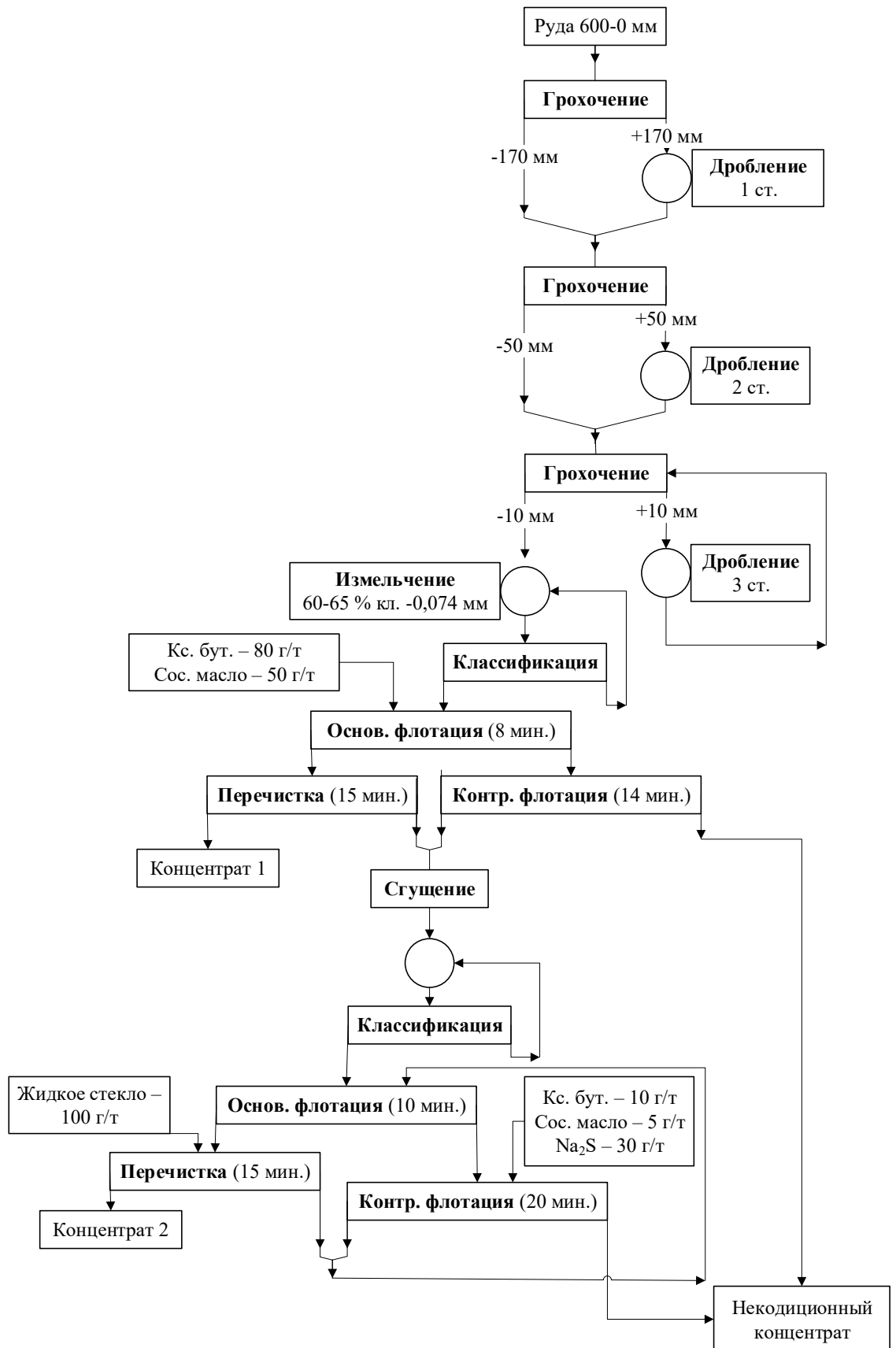


Рисунок 29 – Технологическая схема обогащения медистых песчаников
Джезказганской фабрики

Ежегодно в процессе производства Джекказганской обогатительной фабрикой формируется и складывается порядка 400 000 тонн некондиционного концентрата. Переработка традиционными пирометаллургическими методами данного концентрата нерентабельна, так как содержание цветных металлов в нем находится на относительно низком уровне. Однако, создание технологии на основе гидрометаллургических способов переработки, решит вопрос селективного извлечения меди, серебра и рения, таким образом, повысит рентабельность и сократив количество отходов, занимающих на данный момент огромные площади.

В таблице 27 приведен химический состав пробы концентрата Джекказганского месторождения, полученного по технологии, представленной на рисунке 29.

Таблица 27 – Химический состав исходного концентрата

Шифр концентрата	Содержание, %						
	Cu	Zn	Pb	Fe	S	Ag, г/т	Re, г/т
ЖК-0/1	5,14	1,32	1,01	5,2	6,3	83,9	3,5

Авторами [1, 29] была предложена технология аммиачного выщелачивания данного некондиционного концентрата, представленная на рисунке 30.

В рамках упомянутых исследований было показано, что при использовании раствора гидроксида аммония с концентрацией 2,55 моль/дм³ обеспечивается достаточно полное извлечение меди, серебра и рения в раствор, при минимальном извлечении железа и невысоком расходе реагентов.

При следующих технологических параметрах процесса (удельный расход кислорода ~50 нл/кг концентрата, T=140 °C, P(O₂) = 0,6 МПа, [(NH₄)₂SO₄] = 50 г/дм³) в качестве жидкого продукта выщелачивания был получен аммиачный медьсодержащий раствор, состав которого представлен в таблице 28.

Таблица 28 – Состав растворов после аммиачного выщелачивания

Содержание, г/дм ³				Содержание, мг/дм ³			
NH ₃	Cu	Zn	SO ₄ ²⁻	Fe	Pb	Re	Ag
97,61	16,49	2,30	37,50	<0,1	<0,1	1,0	24,0

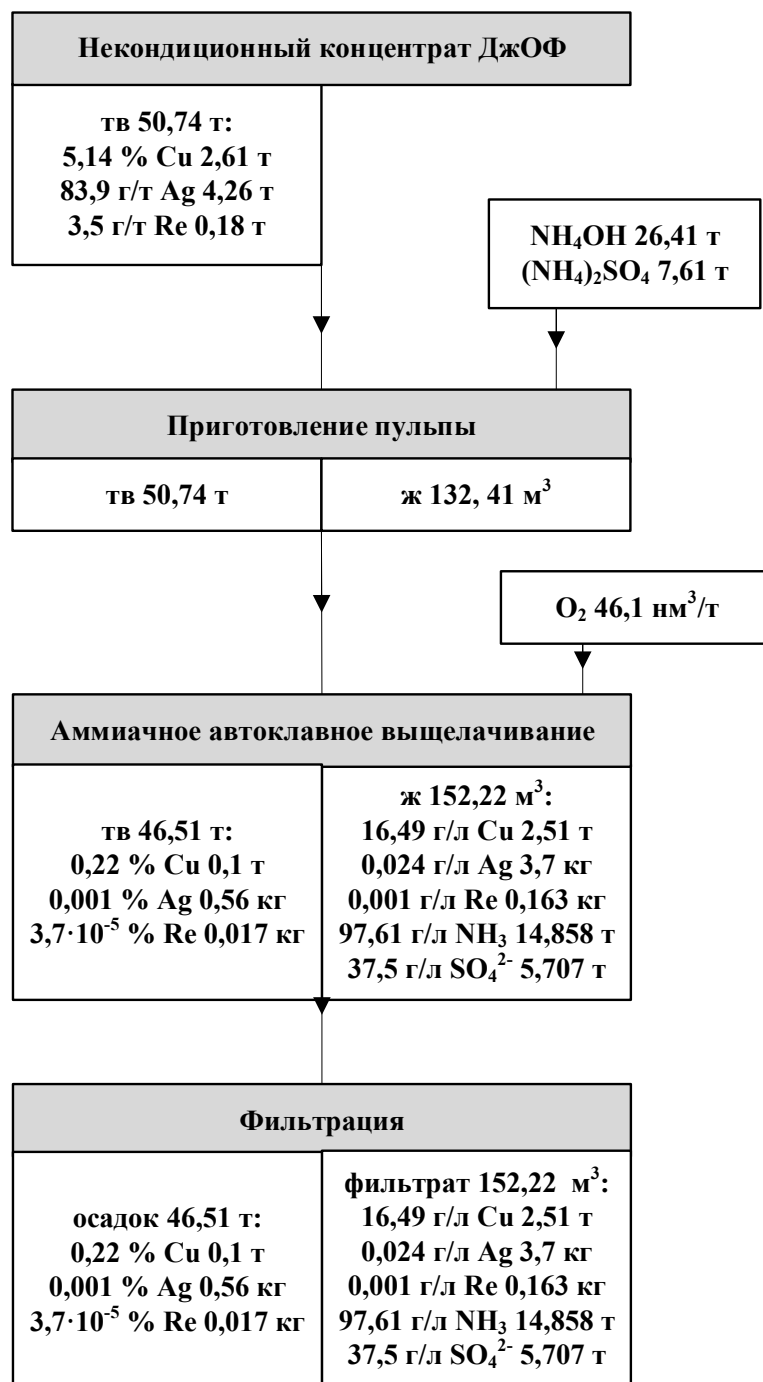


Рисунок 30 – Принципиальная схема материальных потоков при выщелачивании некондиционного концентрата Дзезказганского месторождения

5.2 Переработка раствора выщелачивания некондиционного концентрата джезказганского месторождения с получением товарной продукции

На основании результатов проведенных исследований для переработки раствора аммиачного выщелачивания некондиционного концентрата марки ЖК-0/1 (таблица 26), а также теоретических исследований, предложена следующая принципиальная технологическая схема, представленная на рисунке 31.

Раствор после аммиачного выщелачивания поступает на передел сорбционного извлечения перренат-иона на анионите Purolite PPA100 Plus после насыщения сорбента сорбционная колонна переводится в режим десорбции, а раствор выщелачивания переводят в параллельную колонну. Десорбция осуществляется водным раствором аммиака.

Раствор, прошедший сорбционную колонну, подвергается цементации серебра на металлической меди. Высаженное серебро извлекается с помощью азотнокислой обработки.

Раствор после цементации подвергается экстракционному концентрированию экстрагентом LIX 84-I. Аммиакат меди переходит в органическую фазу, откуда в дальнейшем извлекается многократно оборачиваемым серноокислым раствором, в котором концентрация серной кислоты поддерживается на уровне 200 г/дм^3 , до момента пока концентрация меди в растворе извлечения не достигнет 200 г/дм^3 .

После насыщения медью, раствор реэкстракции отправляется на электролиз меди с нерастворимым свинцовым анодом, в ходе которого получается металлическая медь.

Раствор после электролиза смешивается с водной фазой после экстракционного концентрирования, упаривается с получением товарного сульфата аммония, после чего доводится водным раствором аммиака до необходимой концентрации и возвращается на стадию автоклавного аммиачного выщелачивания концентратов.

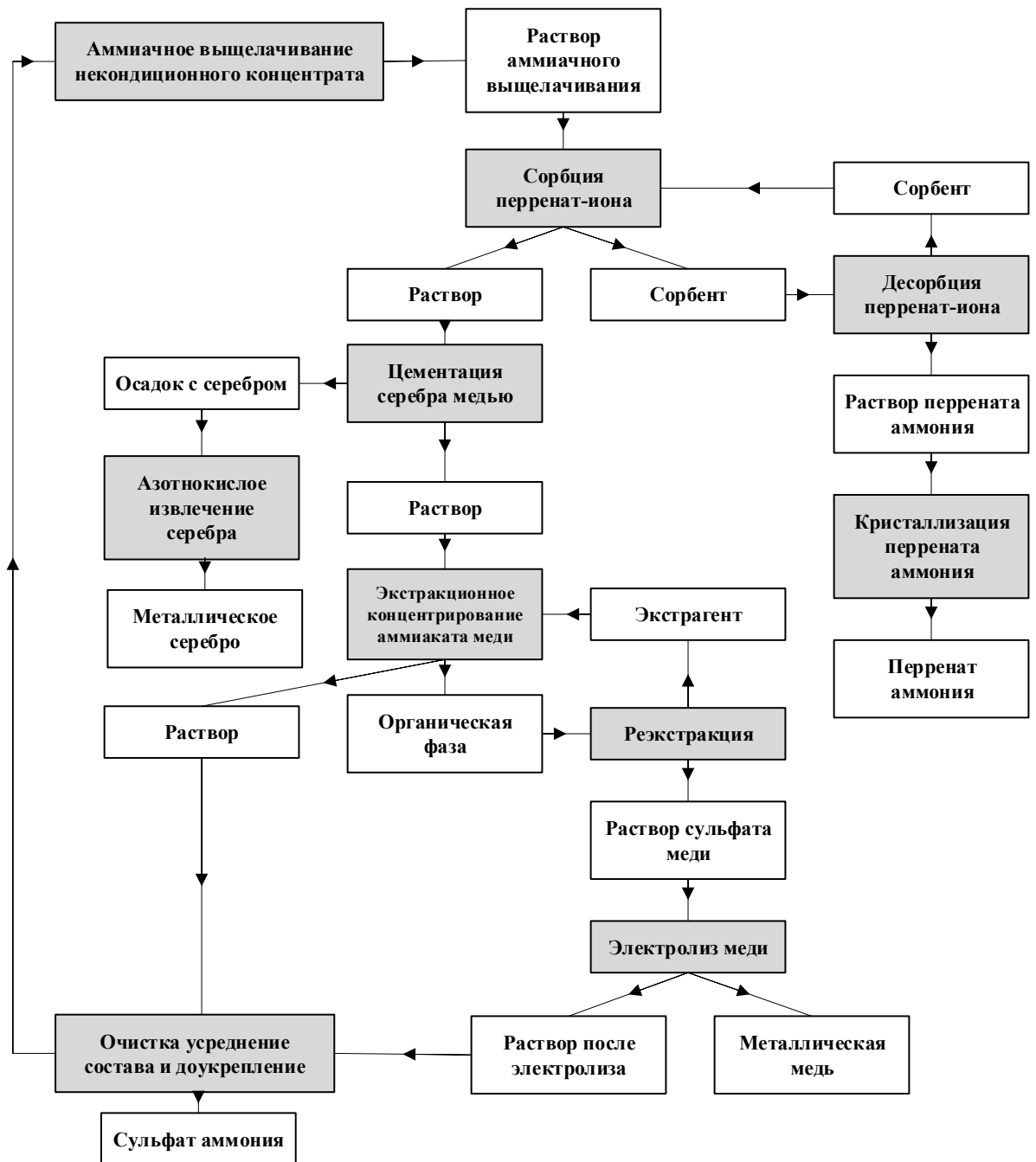


Рисунок 31 – Принципиальная технологическая схема переработки раствора аммиачного выщелачивания некондиционного концентрата

Для предложенной технологии комплексного извлечения меди, рения и серебра из растворов аммиачного выщелачивания некондиционного концентрата была рассчитана схема материальных потоков, которая приведена на рисунке 32.

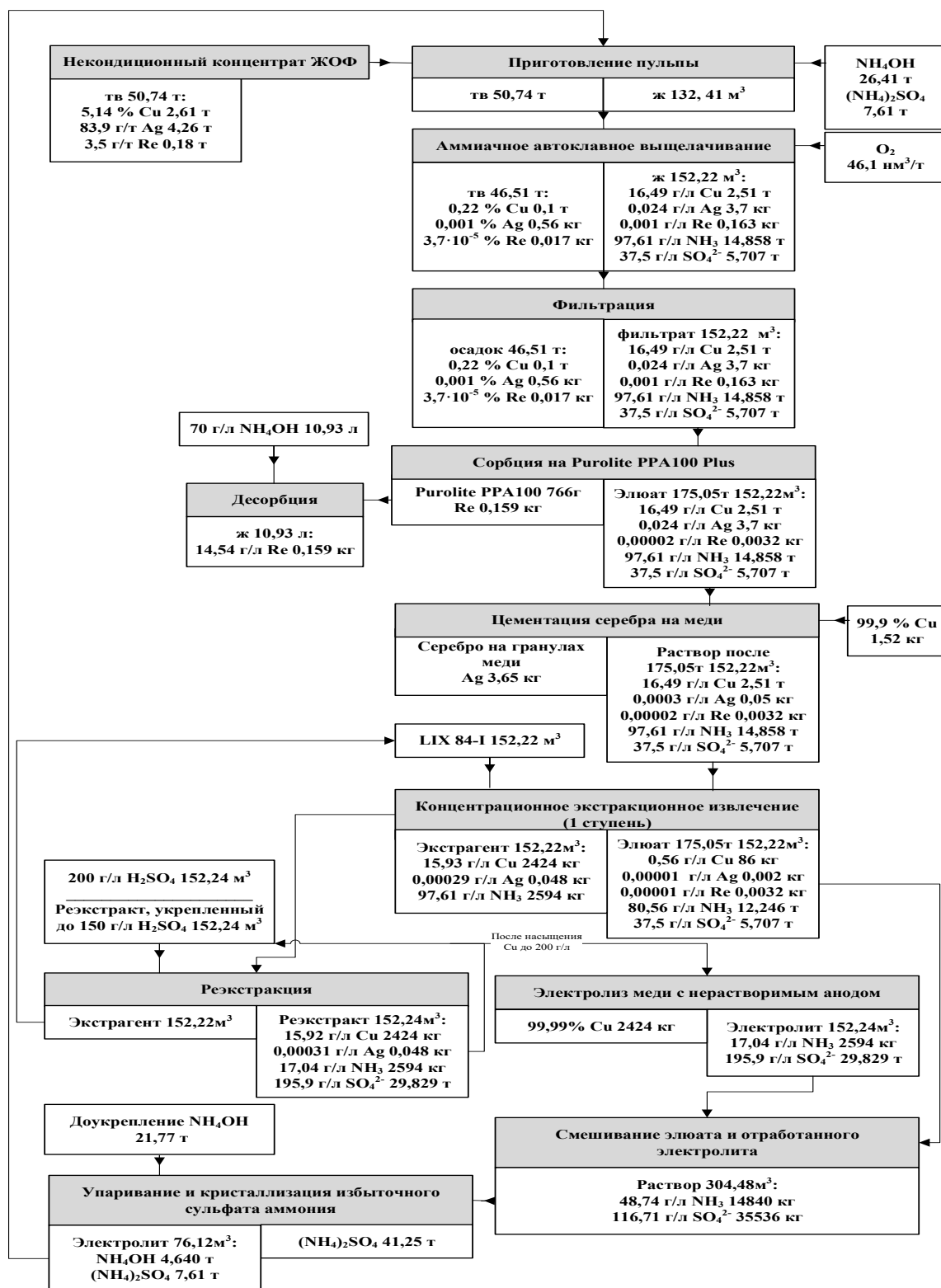


Рисунок 32 – Схема материальных потоков технологии комплексной переработки некондиционного медного концентрата

5.3 Экономическая оценка рентабельности переработки раствора выщелачивания некондиционного концентрата джезказганского месторождения

Были рассчитаны и представлены в таблице 29 основные показатели оценки эффективности разработанного технического решения по переработке медного некондиционного концентрата.

Таблица 29 – Основные показатели оценки эффективности переработки медного некондиционного концентрата

Параметр	Единица измерения	Итого
Объем переработки некондиционного концентрата для выхода на окупаемость предложенной технологии	т	95695
Металла в концентрате	-	-
Медь	т	4918,72
Рений	кг	334,93
Серебро	кг	8028,81
Сквозное извлечение в готовую продукцию:	-	-
Медь	%	98
Рений	%	94
Серебро	%	96
Всего произведено:	-	-
Медь катодная	т	4572
Перренат аммония кристаллический	кг	434
Серебро в гранулах	кг	6886
Сульфат аммония	т	9846
Доход после реализации:	-	-
Медь катодная	тыс. руб	3429712,93
Перренат аммония кристаллический	тыс. руб	455597,18
Серебро в гранулах	тыс. руб	449714,03
Сульфат аммония	тыс. руб	241222,20
Итого	тыс. руб	4576246,36

Продолжение таблицы 29

Параметр	Единица измерения	Итого
Производственные затраты	тыс. руб	1964609,89
Коммерческие затраты	тыс. руб	59064,88
Административные затраты	тыс. руб	451224,58
Итого	тыс. руб	4151899,35
Капитальные затраты	тыс. руб	2100000,00
Итого	тыс. руб	2100000,00
Срок окупаемости с момента запуска	лет	5

Из данных таблицы 29 следует, что при сроке окупаемости в 5 лет, переработка некондиционных медных концентратов Джекказганского месторождения с помощью предлагаемого технического решения, с применением сорбционного извлечения рения, цементации серебра на меди, экстракционном концентрировании меди является экономически эффективной.

5.4 Выводы по главе 5

1. Предложено техническое решение по переработке растворов аммиачного выщелачивания некондиционных медных концентратов, состоящее из этапов сорбционного извлечения перренат-ионов на анионите Purolite PPA100, цементации серебра на меди, экстракционного концентрирования меди при помощи экстрагента LIX84-I с получением ликвидных товарных продуктов;

2. Произведена оценка срока окупаемости предложенных технических решений по переработке некондиционного концентрата в объеме 95695 т/год, по результатам которой срок окупаемости составляет 5 лет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи – извлечения меди и рения из растворов аммиачного медных некондиционных концентратов.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1. Определены принципиальные направления технических решений, применяемых в переработке некондиционных медных концентратов, с целью расширения сырьевой базы за счет включения в переработку низкокачественного природного и техногенного сырья и извлечения меди и рения.

2. Проанализированы особенности сорбции рения из щелочных аммиачных сред на сильноосновных и слабоосновных анионитах. Установлено, что большей селективностью по отношению к рению обладают слабоосновные аниониты Purolite PPA100 и Purolite A103 Plus.

3. Описаны термодинамические характеристики сорбции рения на слабоосновных анионитах Purolite PPA100 и Purolite A103 Plus: определены значения предельной ёмкости 1,114 моль/кг (Purolite PPA100) и 3,185 моль/кг (Purolite A103 Plus), константы равновесия $16,67 \pm 0,04$ (Purolite PPA100) и $5,94 \pm 0,03$ (Purolite A103 Plus). Показано, что Purolite A103 Plus имеет большую предельную емкость.

4. Определены кинетические параметры ионообменной адсорбции перренат ионов на слабоосновных анионитах Purolite PPA100 и Purolite A103 Plus: константы скорости ионообменной адсорбции $0,0072 \pm 0,0002 \text{ мин}^{-1}$ (Purolite PPA100) и $0,0056 \pm 0,0001 \text{ мин}^{-1}$ (Purolite A103 Plus), время полуобмена $96,25 \pm 1,34 \text{ мин}$ (Purolite PPA100) и $123,75 \pm 1,72 \text{ мин}$ (Purolite A103 Plus). Для сорбционного отделения рения по совокупности физико-химических показателей процесса является предпочтительным использование анионита Purolite PPA100.

5. Для извлечения меди рекомендован метод жидкостной экстракции с применением оксимов (экстрагенты марки LIX), устойчивых в сильнощелочной среде и обладающих селективностью по отношению к медно-аммиачным комплексам.

6. Для извлечения меди из щелочных аммиачных сред рекомендован LIX 84-I. Емкость экстрагента LIX 84-I по меди составила 28 г/дм³. Метод жидкостной экстракции позволяет совмещать операции извлечения и концентрирования меди из растворов аммиачного выщелачивания, что особо актуально при переработке растворов с невысокой концентрацией целевого компонента, образующихся при переработке некондиционного сырья.

7. Экспериментально установлены условия проведения процесса: соотношение объемов водной и органической фаз 1 : 1; концентрация экстрагента в органической фазе, которая составила 70 %. Время контакта фаз определяется лимитирующей стадией процесса – внешней диффузией ($E_a = 40,85 \pm 0,08$ кДж/моль) и составляет 20 минут.

8. Предложено техническое решение по переработке растворов аммиачного выщелачивания некондиционных медных концентратов, включающее в себя этап сорбционного извлечения перренат-ионов на анионите Purolite PPA100, цементации серебра на меди, экстракционного концентрирования меди при помощи экстрагента LIX84-I и получение ликвидных товарных продуктов: соединений рения, меди и серебра, и получением попутной продукции широкого спектра назначения: сульфата аммония, востребованного в металлургии и отраслях химической технологии и сельском хозяйстве.

9. Произведена оценка срока окупаемости предложенных технических решений, направленных на переработку растворов аммиачного выщелачивания некондиционных медных концентратов, по данным которой срок окупаемости составил 5 лет при ежегодной переработке 95695 т некондиционного концентрата.

10. Результаты диссертации в дальнейшем могут быть использованы в качестве основы для разработки и проектирования комплексных решений по извлечению меди и цинка из растворов аммиачного выщелачивания некондиционного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бодуэн, А.Я. Аммиачно-автоклавная технология переработки низкокачественных концентратов флотационного обогащения медистых песчаников / А.Я. Бодуэн, С.Б. Фокина, Г.В. Петров, Ю.В. Андреев // Обогащение руд, № 2, 2019. С 33 – 38.
2. Борисова, Л.В. Аналитическая химия рения/ Борисова Л.В. Ермаков А.Н. // М.: Издательство «Наука». - 974. - 161 с.
3. Быков, А.А. Адсорбент на основе целлюлозосодержащих компонентов для очистки воды от ионов тяжелых металлов / А.А. Быков, Д.Е. Захаров, С.В. Натареев // Сб. материалов Международ. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспект Свободный–2016», посвященной Году образования в Содружестве Независимых Государств. – Красноярск, 2016. – С. 12–13.
4. Газалеева, Г.И. Перспективные направления обогащения техногенных отходов [Текст] / Г.И. Газалеева, С.Л. Орлов, А.Г. Савин, В.Н. Закирничный //Экология и промышленность России. – 2013. – №1. – С. 16–21.
5. Гиндин, Ж.М. Экстракционные процессы и их применение / Ж.М. Гиндин // Москва: Наука, 1984. – 144 с.
6. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию.
7. ГОСТ 10898.2-74 Иониты. Метод определения насыпной массы.
8. Захаров, Д.Е. Применение целлюлозосодержащих материалов для очистки растворов от ионов тяжелых металлов / Д.Е. Захаров, А.А. Быков, С.В. Натареев // Вестник науки и образования Северо–Запада России: научное рецензируемое электронное издание. – 2015. – Т. 1, № 2. – С. 1–4.
9. Захарьян, С.В. Исследование и разработка гидрометаллургической технологии переработки бедного медно-сульфидного сырья Жезказганского региона с извлечением меди и сопутствующих ценных компонентов сорбционным методом: Автореф. дис. докт. техн. наук. / УрФУ. Екатеринбург, 2019.

10. Игнатович, А.С. Определение кинетических параметров извлечения рения анионитами из аммиачных растворов выщелачивания некондиционного сырья / **А.С. Игнатович**, Р.Р. Хисматуллин, М.А. Зубакина // Естественные и технические науки. – 2021 – №8 (159) – С.174-178

11. Литвинова, Т.Е. Получение соединений индивидуальных РЗМ и попутной продукции при переработке низкокачественного редкометального сырья. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Санкт-Петербург 2015

12. Луцкий, Д.С. Анализ способов определения концентрации рения в сложных гетерогенных и гомогенных системах / Д.С. Луцкий, **А.С. Игнатович**, Р.Р. Хисматуллин // Научные исследования – 2018. – №4(24). – С.8-11.

13. Луцкий, Д.С. Исследование экстракции меди из растворов аммиачного выщелачивания шлаков медеплавильного производства / Д.С. Луцкий, **А.С. Игнатович**, Р.Р. Хисматуллин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия» . – 2021 – № 3(Т.21) – С. 82–87.

14. Луцкий, Д.С. Особенности фотометрического определения содержания рения в растворах сложного состава / Д.С. Луцкий, **А.С. Игнатович**, Р.Р. Хисматуллин // Научные исследования – 2019. – №3(29). – С.4-7.

15. Луцкий, Д.С. Физико-химическое исследование сорбции рения из технологических растворов на анионите АВ-17-8 / Д.С. Луцкий // Естественные и технические науки – 2019. – 11(137) – с.46-49.

16. Мартиросян, В. А. Извлечение меди из растворов серноокислотного выщелачивания золотомедных сульфидных концентратов Дрмбона методом экстракции / В.А. Мартиросян, Ю.О. Лисовская, М.Э. Сасунцян // Вестник Государственного инженерного университета Армении. Серия «Химические и природоохранные технологии». – 2014. – №1. – С. 1-7.

17. Медведев, А.С. Исследования по гидрометаллургической технологии переработки сульфидных медных концентратов / А.С. Медведев, А. Хамхаш // Технология металлов. – 2007. – №3. – С. 2-7.
18. Меретуков М.А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии.- М.: Металлургия, 1985.- 222 с.
19. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации, Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2013 году», 2014.
20. Набойченко, С. С. Гидрометаллургия меди / С. С. Набойченко. – Москва: Металлургия, 1974. – 254 с.
21. НДТ ИТС 3-2019 «Производство меди», Москва: бюро НДТ – 2019
22. Обзор рынка медной катанки в России // ИнфоМайн – Москва – 2019 – 81 с.
23. Обзор ситуации на рынке меди: производство, потребление, цены [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.metalinfo.ru/ru/news/119564> , свободный
24. Палант, А.А. Металлургия рения / А.А. Палант, И.Д. Трошкина, А.М. Чекмарев // – М.: Наука, 2007. – 298 с.
25. Последние достижения в области жидкостной экстракции / Перевод с англ. ; Под ред. К.М. Хансона .- Химия, 1994.- 448 с. 7.
26. Рентгенофлуоресцентный спектрометр Epsilon-3 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.panalytical.com/Epsilon-3.htm> , свободный
27. Ритчи, Г.М. Экстракция. Принципы и применение в металлургии / Г, М. Ритчи, А. В. Эшбрук. – Москва: Металлургия, 1983. – 409 с.
28. Сабанова, М.Н. Интенсификация процесса флотации медного шлама в условиях водооборота. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Москва 2016
29. Серебряков, М.А. Разработка гидрометаллургической технологии переработки некондиционных медных концентратов обогащения медистых

песчаников. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Санкт-Петербург 2018.

30. Травкин, В.Ф., Заставный А.М. Экстракционные и сорбционные методы переработки окисленных медных руд.- М.: ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1980 .- 47 с.

31. Трошкина, И.Д. Рений в нетрадиционном сырье: распределение и возможность извлечения / И.Д. Трошкина, А.В. Шиляев, Т.Г. Адрахманова [и др.] // Разведка и охрана недр. – 2011. – №6. – С. 87-90.

32. Уральская горно-металлургическая компания. Медь. Мировой рынок меди [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ugmk.com/analytics/surveys_major_markets/copper/ , свободный

33. Чантурия, В.А. Приоритетные направления исследований в области переработки минерального сырья / Чантурия В.А., Вайсберг Л.А, Козлов А.П. //Обогащения руд, 2014. –№2.– С.3–8.

34. Чекмарев, А.М. Исследование закономерностей экстракции ионов меди (II) из медно-аммиачных растворов экстрагентом класса β -дикетонов / А.М. Чекмарев, Е.С. Кондратьева, В.А. Колесников, А.Ф. Губин // ДАН, 2016, №2, с. 181-184

35. Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200018318> , свободный

36. Ягодин, Г.А. Основы жидкостной экстракции / Г.А. Ягодин, С.З. Каган, В.В. Тарасов [и др.]. // Москва: Химия, 1981. – 400 с.

37. A Study on LIX84-I Extraction Copper from Ammoniac Leach Solution of Copper Oxidized Ore / M. Yingbo, F. Jianjun, W. Ya, W. Shan, Z. Tiemin, Z. Wenjuan // Applied Mechanics and Materials – 2013 – Vol. 281 – pp 457-460.

38. Amore, M. Past, present and future of solvent extraction of copper / M. Amore, K. Severs, R. Volzev // Miner. Process and Extr. Met. Pap. Int. Conf. Kunning. – 1984. – P. 261-273.

39. Bernard, A. Volatile transport and deposition of Mo, W and Re in high temperature magmatic fluids / Bernard A., Symonds R.B., Rose W.I. // *Applied Geochemistry* 5 – 1990 – P. 317–326.

40. Bernard, A. Dumortier, P. Identification of natural rhenium sulfide (ReS₂) in volcanic fumaroles from the Usu volcano, Hokkaido, Japan. Proceedings of the XIth International Congress on Electron Microscopy (Kyoto) / A. Bernard, P. Dumortier // – 1986 – P. 1691–1692

41. Besser, A.D. The perspectives of the development of the rhenium's production in Russia. In: Bryskin, D.D. (ed.) *Rhenium and Rhenium Alloys.* / Besser A.D., Peredereev A.V., Tarasov A.V. // The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA – 1997 – P. 59–65.

42. Chekmarev, A.M. Rhenium recovery from non-traditional resource. In: Bryskin, D.D. (ed.) *Rhenium and Rhenium Alloys.* / Chekmarev, A.M., Troshkina I.D. // The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA - 1997 – P. 99–107.

43. Chekmarev, A.M. Associated rhenium extraction in complex processing of productive solutions of underground uranium leaching / A.M. Chekmarev, I.D. Troshkina, Y.V. Nesterov, A.B. Maiboroda, O.N. Ushanova, N.S. Smirnov // *Chemistry for Sustainable Development* 12 – 2004 – P. 113–117.

44. Copper Statistics and Information [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/copper-statistics-and-information>, свободный

45. Dare, S.A.S. Chalcophile and platinum-group element (PGE) concentrations in the sulfide minerals from the McCreedy East deposit, Sudbury, Canada, and the origin of PGE in pyrite. / Dare, S.A.S., Barnes S.J., Prichard H.M., Fisher P.C. // *Mineralium Deposita* 46 – 2011 – P. 381–407.

46. Dare, S.A.S. The timing and formation of platinumgroup minerals from the Creighton Ni-Cu-platinumgroup element sulfide deposit, Sudbury, Canada: early crystallization of PGE-rich sulfarsenides. / Dare S.A.S., Barnes S.J., Prichard H.M., Fisher P.C., // *Economic Geology* 105 – 2010 – P. 1071–1096.

47. Fraser, R.D., Giroux, G.H., Form 43–101 Technical Report on the Anna Lake Uranium Project, Central Mineral Belt, Labrador, Canada; Prepared for Bayswater Uranium Corp. – 2009 - pp. 94.

48. Genkin, A.D. New data on dzhezkazganite – rhenium-molybdenum-copper-lead sulfide – from the Dzhezkazgan deposit (Kazakhstan). / Genkin A.D., Poplavko E.M., Gorshkov A.I., Tsepina A.I., Sivtsov A.V. // *Geology of Ore Deposits* 36 – 1994 – P. 481–489.

49. Habashi, F., Rhenium Seventy Years Old, In: Bryskin, B.D (ed.) *Rhenium and Rhenium Alloys*// TMS, Warrendale, PA, USA. – 1996

50. Hitzman, M. The sediment-hosted stratiform copper ore system / Hitzman M., Kirkham R., Broughton D., Thorson J., Selley D. // *Economic Geology 100th Anniversary Volume* – 2005 – P. 609–642.

51 Hu, H. High sensitivity thiocyanate spectrophotometric method for determination of perrhenate, an analogue of radioactive pertechnetate, under acidic condition / H. Hu, L.L. Sun, Y.L. Gao, T. Wang, Y.F. Zhang, H.X. Wu, X.H. Chen. // *Chemical Papers* May 2019, Volume 73, Issue 5, pp 1093–1101.

52. Ignatovich, A. Extraction of copper and silver from ammoniacal leaching solutions of copper smelting slag / **A.S. Ignatovich** // *Scientific Reports on Resource Issues*. – Freiberg, Germany: IUR Office, 2018. – Volume 1. – P.203-209

53. Ignatovich, A.S. Extraction of rhenium from ammoniacal leaching solutions of copper smelting slag and model solutions / **A.S. Ignatovich**, D.S. Lutskiy, R.R. Khismatullin // *Journal of mining and geological sciences*. – 2019 – 62(2) – P.129-131

54. Knutton, S. Copper the enduring metall / S. Knutton // *Education in Chemistry*. – 1986. – Vol. 23. – № 5. – P. 135-137.

55. Kojonen, K.K. Tarkianite, (Cu,Fe) (Re,Mo)₄S₈, a new mineral species from the Hitura mine, Nivala, Finland. / Kojonen K.K., Roberts A.C., Isomäki O.P., Knauf V.V., Johanson B., Pakkanen L., // *The Canadian Mineralogist* 42 – 2004 – P. 539–544.

56. Kolaric, Z. Separation potential of solvent extraction in the recovery of metals / Z. Kolaric // 1st International conference. Separation Science and Technology. – 1986. – P. 241-257.

57. Korzhinsky, M.A. Discovery of a pure rhenium mineral at Kudriavy Volcano / M.A. Korzhinsky, S.I. Tkachenko, K.I. Shmulovich, Y.A. Taran, G.S. Steinberg, // Nature 369 – 1994 – P. 51–52.

58. Kucha, H. Geochemistry of the Kupferschiefer, Poland. Geologische Rundschau 79 – 1990 – P. 387–389.

59. Leonhardt, T. Processing and Properties of Tungsten 25% Rhenium with and without Hafnium Carbide, W-Re 2009 Plansee, Seminar Proceedings, Reutt/Tirol – 2009.

60. Lipinski, M. Trace metal signatures of Jurassic/Cretaceous black shale from Norwegian Shelf and the Barents Sea. / Lipinski, M., Warning B., Brumsack H.J. // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 190 – 2003 – P. 459–475.

61. Lippmaa, E. Resources, production and processing of Baltoscandian multimetal black shales. / Lippmaa E., Mareme E., Pihlak A.T. // Oil Shale 28 – 2011 – 68–77.

62. Lutskiy, D.S. Determination of the sorption characteristics of ammonium perrenate ions on anion exchange resin AV-17-8 / D.S. Lutskiy, **A.S. Ignatovich**, M.A. Sulimova // Journal of Physics: Conference Series – 2019. – 1399 (5). – №055069

63. Maier, W.D. The composition of magmatic Ni–Cu–(PGE) sulfide deposits in the Tati and Selebi-Phikwe belts of eastern Botswana. / Maier, W.D., Barnes S.J., Chinyepi G., Barton J.M., Eglington B., Setshedi I. // Mineralium Deposita 43 – 2008 – P. 37–60

64. Millensifer, T.A. Rhenium Background and Markets. // Bryskin D.D. (ed.) Rhenium and Rhenium Alloys. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA – 1997 – P. 37–47.

65. Min, M. Mineral paragenesis and textures associated with sandstone-hosted roll-front uranium deposits, NW China. / Min M., Chen J., Wang J., Wei G., Fayek M. // *Ore Geology Reviews* 26 – 2005 – P. 51–69.

66. Minor Metals Trade Association, Metal and assaying norms [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mmta.co.uk/metals/Re/> , свободный

67. Minor Metals Trade Association, Rhenium Supply and Demand [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mmta.o.uk/rhenium-market-overview> , свободный

68. Morris, D.F.C. Rhenium. / Morris, D.F.C., Short E.L. // Wedepohl, K.H. (ed.) *Handbook of Geochemistry*, Vol. II/5. Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K. – 1969

69. National Petroleum Council, Working Document of the NPC Global Oil and Gas Study, Topic Paper #9, Gas to Liquids - 2007.

70. Naumov, A.V. Rhythms of rhenium. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals* 48 – 2007 – P. 418–423

71. Noddack, I., Noddack, W., Die Geochemie des Rheniums. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)* 154 – 1931 – P. 207–244.

72. Northern Dynasty Minerals Ltd News Release, February 23, 2011. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.northerndynastyminerals.com/ndm/NewsReleases.asp?numCols=1andpage=2>

73. Petersen, R.G. An occurrence of rhenium associated with uraninite in Coconino County, Arizona. / Petersen, R.G., Hamilton J.C., Myers A.T. // *Economic Geology* 54 – 1959 – P. 254–267.

74. Purolite® - Пьюролайт А845 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.purolite.com/product/ru/a845> , свободный

75. Purolite® - Пьюролайт А847 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.purolite.com/product/ru/a847> , свободный

76. Purolite® - ПьюролайтА103Plus [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.purolite.com/product/ru/a103plus> , свободный

77. Puropack®PPA100Plus [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.purolite.com/product/ru/ppa100plus> , свободный

78. Ritsey, G.M. Hydrometallurgy its development and future / G. M. Ritsey // 1st International conference. Separation Science and Technology. – 1986. P. 257-284.

79. Sinclair, W.D., Jonasson I.R., Kirkham R.V., Soregaroli A.E., Rhenium and other platinumgroup metals in porphyry deposits. Geological Survey of Canada, Open File 6181 - 2009 - 1 sheet.

80. SRK Consulting, Independent Technical Report on the Merlin Project, Queensland. 43–101 Report on Merlin. SRK Consulting (Australasia) Pty Ltd. – 2010 - pp. 168.

81. Stefanova, V. Copper (II) extraction from multicomponent sulfuric-acid solutions by means of LIX84I / V. Stefanova, P. Iliev, W. Mroz, B. Stefanov // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 45, 1, 2010, p. 99-104

82. Townsend, B. The solvent extraction of copper a perspective / B. Townsend, K.J. Severs // Mining magazine. – 1990. – Vol. 162. – № 1. – P. 26-27.

83. Treichel, P.M. Rhenium and rhenium compounds. In: Encyclopedia of Chemical Technology, posted online December 4, 2000

84. Venatovskij, I.V. Study of the geotechnical conditions of uranium deposits of Uzbekistan during exploration work. In: Uranium in situ leaching. Proceedings of a Technical Committee Meeting held in Vienna, 5–8 October, 1992. International Atomic Energy Agency, TECDOC-720 – 1993 – P. 95–103.

85. Voudouris, P.C. Rhenium-rich molybdenite and rheniite in the Pagoni Rachi Mo-Cu-Te-Ag-Au prospect, northern Greece: implications for the Re geochemistry of porphyry style Cu-Mo and Mo mineralization. / Voudouris, P.C., Melfos V., Spry P.G. // The Canadian Mineralogist 47 – 2009 – P. 1013–1036

86. Walker, R.J. The role of the Re-Os system in deciphering the origin of magmatic sulfide ores: A tale of three ores. / Walker, R.J., Morgan J.W., Hanski E., Smolkin V.F. // Proceedings of the Sudbury-Noril'sk Symposium. Ontario Geological Survey, Special Volume 5 – 1994 – P. 343–355.

87. Walker, R.J. Re-Os isotopic evidence for an enriched mantle source for the Noril'sk-type, ore-bearing intrusions, Siberia. / Walker, R.J., Morgan J.W., Horan M.F., Czamanske G.K., Krogstad E.J., Fedorenko V.A., Kunilov V.E. // *Geochemica et Cosmochimica Acta* 58 (19) – 1994 – P. 4179–4197.

88. Warren, G.W. Hydrometallurgy a review and preview / G.W. Warren // *Journal of metals*. – 1984. – Vol. 36 – № 4. – P. 61-66.

89. Wooten, D.J.R., Lanshaw, P.T. Proceedings Joint Army-Navy-NASA/Air Force Publication (JANNAP) Propulsion Meeting, Laurel, Maryland. – 1989

СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА

РИСУНКИ

Рисунок 1 – Структура производимой меди

Рисунок 2 – Кристаллы рениита, ReS_2

Рисунок 3 – Содержание рения в молибдените по сравнению с содержанием молибдена в порфириновых месторождениях

Рисунок 4 – Основные источники производства первичного рения в 2019 году (в тоннах)

Рисунок 5 – Содержание рения в зависимости от размеров значительных ренийсодержащих месторождений; диагональные линии представляют тонны содержащегося рения

Рисунок 6 – Тенденция изменения стоимости рения на протяжении 1971-2012 гг.

Рисунок 7 – Динамика объемов добычи и цены рения

Рисунок 8 – Типичный процесс извлечения рения с помощью экстракции и ионообменной сорбции

Рисунок 9 – Краткий цикл производства рения и продуктов.

Рисунок 10 – Основные отрасли потребления рения в 2012 году (в тоннах)

Рисунок 11 – Спектр поглощения роданидного комплекса рения

Рисунок 12 – Корреляция калибровочных кривых при различных длинах волн

Рисунок 13 – Изотерма сорбции рения из модельного раствора на анионите АВ-17-8 и зависимость обратной величины Гиббсовской адсорбции ($1/\Gamma$) от обратной величины ($1/C$) концентрации рения в водной фазе исходного раствора.

Рисунок 14 – Изотерма сорбции рения из модельного раствора на анионите Purolite A103Plus и зависимость обратной величины адсорбции Гиббса ($1/\Gamma$) от обратной величины ($1/C$) концентрации рения в водной фазе исходного раствора.

Рисунок 15 – Изотерма сорбции рения из модельного раствора на анионите Purolite PPA100 и зависимость обратной величины Гиббсовской адсорбции

(1/Г) от обратной величины (1/С) концентрации рения в водной фазе исходного раствора.

Рисунок 16 – Изотерма сорбции рения из модельного продуктивного раствора выщелачивания шлаков переработки медно-сульфидного концентрата Джезказганского комбината на анионите АВ-17-8 в логарифмических координатах $\lg \Gamma = f(\lg C_{aq})$.

Рисунок 17 – Изотерма сорбции рения из модельного продуктивного раствора выщелачивания шлаков переработки медно-сульфидного концентрата Джезказганского комбината на анионите Purolite A103Plus в логарифмических координатах $\lg \Gamma = f(\lg C_{aq})$.

Рисунок 18 – Изотерма сорбции рения из модельного продуктивного раствора выщелачивания шлаков переработки медно-сульфидного концентрата Джезказганского комбината на анионите Purolite в логарифмических координатах $\lg \Gamma = f(\lg C_{aq})$.

Рисунок 19 – Зависимость степени насыщения анионита АВ-17-8 при сорбции перренат ионов из модельного продуктивного раствора выщелачивания некондиционного концентрата от времени сорбции.

Рисунок 20 – Зависимость степени насыщения анионита Purolite A103Plus при сорбции перренат ионов из модельного продуктивного раствора выщелачивания Джезказганского некондиционного концентрата от времени сорбции.

Рисунок 21 – Зависимость степени насыщения анионита Purolite PPA100 при сорбции перренат ионов из модельного продуктивного раствора выщелачивания Джезказганского некондиционного концентрата от времени сорбции.

Рисунок 22 – Логарифмическая зависимость концентрации перренат ионов от времени сорбции на анионите АВ-17-8 из модельного продуктивного раствора выщелачивания Джезказганского некондиционного концентрата.

Рисунок 23 – Логарифмическая зависимость концентрации перренат ионов от времени сорбции на анионите Purolite A103Plus из модельного продуктивного раствора выщелачивания Джезказганского некондиционного концентрата.

Рисунок 24 – Логарифмическая зависимость концентрации перренат ионов от времени сорбции на анионите Purolite PPA100 из модельного продуктивного раствора выщелачивания Джезказганского некондиционного концентрата.

Рисунок 25 – Выходные кривые десорбции перренатат-ионов на анионите Purolite PPA100

Рисунок 26 – Степень извлечения меди в экстрагент в зависимости от температуры при которой проводилась экстракция.

Рисунок 27 – Зависимость логарифма концентрации ионов аммиаката меди от времени экстракции при использовании 70 % раствора LIX 84-I в керосине при различных температурах.

Рисунок 28 – Линейная форма зависимости константы скорости реакции от температуры

Рисунок 29 – Технологическая схема обогащения медистых песчаников Джезказганской фабрики

Рисунок 30 – Принципиальная схема материальных потоков при выщелачивании некондиционного концентрата Джезказганского месторождения

Рисунок 31 – Принципиальная технологическая схема переработки раствора аммиачного выщелачивания некондиционного концентрата

Рисунок 32 – Схема материальных потоков технологии комплексной переработки некондиционного медного концентрата

ТАБЛИЦЫ

Таблица 1 – Производство и потребление меди в мире, тыс. тонн

Таблица 2 – Некоторые свойства рения

Таблица 3 – Рений-содержащие минералы

Таблица 4 – Химический состав исходного концентрата

Таблица 5 – Состав раствора-продукта аммиачного выщелачивания

Таблица 6 – Паспортные характеристики LIX 84-I

Таблица 7 – Физические и химические характеристики Purolite A845

Таблица 8 – Физические и химические характеристики Purolite A847

Таблица 9 – Физические и химические характеристики Purolite PPA100

Таблица 10 – Физические и химические характеристики Purolite A103Plus

Таблица 11 – Физические и химические характеристики АВ-17-8

Таблица 12 – Физические и химические характеристики АН-31

Таблица 13 – Результаты предварительного анализа эффективности сорбентов по отношению к перренат ионам

Таблица 14 – Зависимость адсорбции рения от концентрации рения в водной фазе при сорбции на анионите АВ 17-8

Таблица 15 – Зависимость Гиббсовской адсорбции рения от концентрации рения в водной фазе при сорбции на анионите Purolite A103Plus.

Таблица 16 – Зависимость Гиббсовской адсорбции рения на анионите Purolite PPA100 от концентрации рения в водной фазе

Таблица 17 – Уравнения линейной аппроксимации изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха.

Таблица 18 – Емкости адсорбционного мономолекулярного слоя (Γ_{∞}) и константы адсорбционного равновесия (K), и коэффициенты уравнений изотерм Фрейндлиха для анионитов АВ-17-8, Purolite A103Plus и Purolite PPA100

Таблица 19 – Линейные формы кинетических зависимостей

Таблица 20 – Константы скорости ионообменной адсорбции и время полуобмена для анионитов АВ-17-8, Purolite A103Plus и Purolite PPA100

Таблица 21 – Коэффициенты диффузии процессов сорбции рения ионитами АВ-17-8, Purolite A103Plus и Purolite PPA100

Таблица 22 – Влияние соотношения объемов органической и водной фаз на степень извлечения меди при экстракции неразбавленным экстрагентом LIX 84-I.

Таблица 23 – Степень извлечения меди в экстрагент в зависимости от его концентрации.

Таблица 24. Линейные формы уравнений аппроксимации изотерм экстракции ионов аммиаката меди при использовании в качестве экстрагента 70 % раствора LIX 84-I в керосине

Таблица 25 – Влияние температуры на константы скорости экстракции и время полуэкстракции аммиаката меди при использовании 70 % раствора LIX 84-I в керосине

Таблица 26 – Химический состав медистых песчаников без учета меди

Таблица 27 – Химический состав исходного концентрата

Таблица 28 – Состав растворов после аммиачного выщелачивания

Таблица 29 – Основные показатели оценки эффективности переработки медного некондиционного концентрата