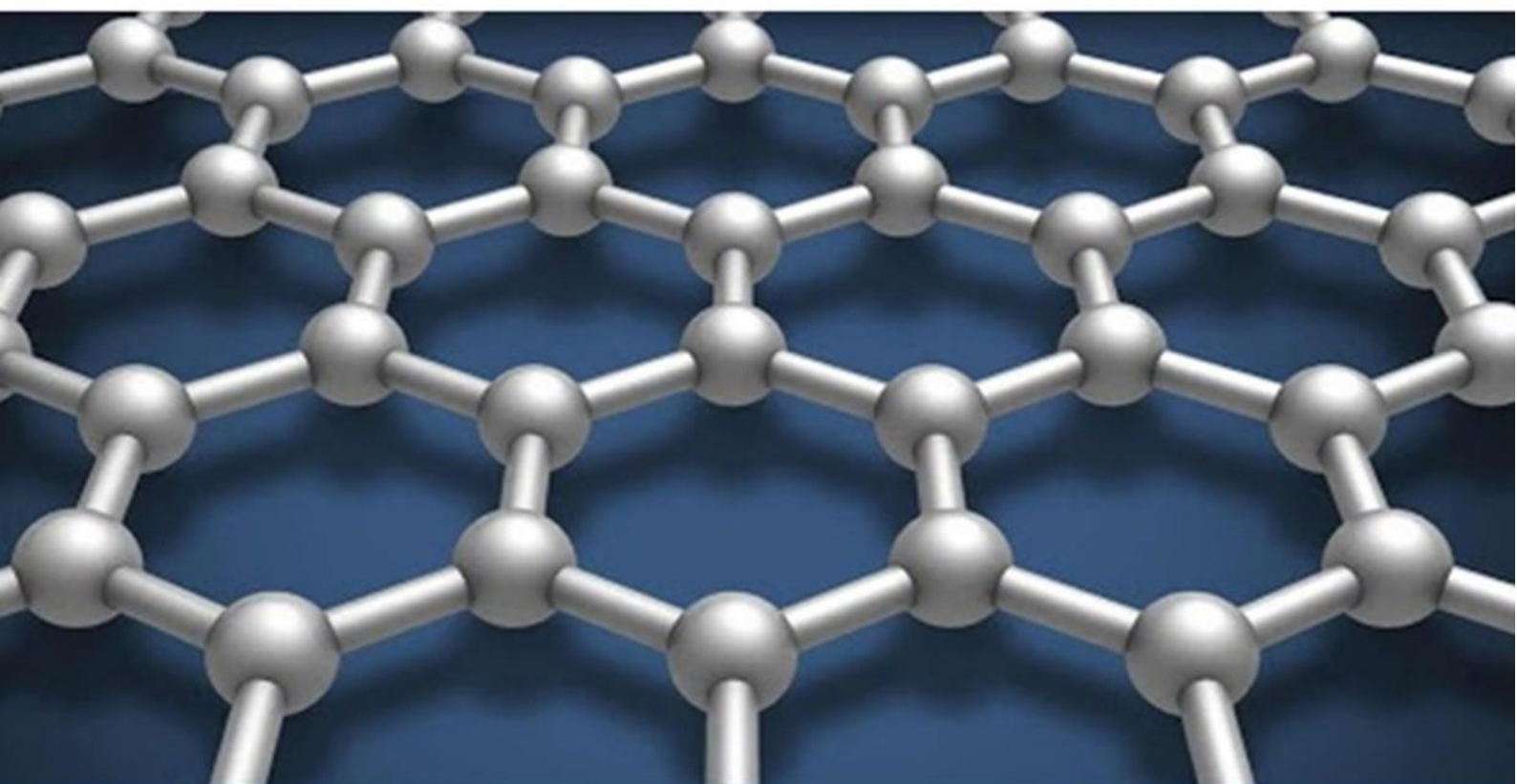


O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ВЫБОРУ ИОННООБМЕННОЙ СМОЛЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ

А.С. Хасанов, А.Н. Шодиев, А.М. Хужакулов

Введение. Как отмечалось выше, основным источником рения служат сернокислые (или азотно-сернокислые) растворы, получаемые в процессе переработки молибденитовых концентратов, и промывная кислота электрофильтров сернокислотных цехов медеплавильных предприятий.

Кроме того, рений извлекают из маточных растворов после осаждения молибдата кальция (при переработке молибденовых промпродуктов) и из маточных растворов после осаждения тетрамолибдата аммония. Растворы содержат 0,01-0,04 г/л рения и 0,2-2 г/л молибдена.

Сорбция на активированном угле. Из сернокислотных растворов рениевая кислота сорбируется на активированном угле в широком интервале кислотности (от $\text{pH}=2+3$ до концентрации кислоты 30-40 %). Емкость углей низкая -2-4 % (при концентрации рения 0,03-0,06 г/л). Вместе с рениевой кислотой сорбируются молибдат-ионы. Это требует предварительной очистки растворов от молибдена до концентраций, соизмеримых с концентрацией рения. С этой целью либо осаждают молибдат кальция, либо избирательно поглощают молибден слабоосновной смолой, например, типа АН-1 в сернокислой форме при $\text{pH} = 2-5-3$. В этих условиях ионы ReO_4 почти не сорбируются на смоле.

Десорбцию с поверхности угля можно проводить избирательно: вначале десорбируют молибден холодным 1 %-ным раствором соды, а затем рений - нагретым до 90°C 1-3 %-ным раствором соды. Сорбцию на углях обычно применяют для извлечения рения из бедных растворов (0,01-0,05 г/л рения). В этом случае получаемые после десорбции растворы содержат 0,2-1 г/л рения. Чтобы получить более концентрированные растворы, повторяют операцию сорбции на угле или используют более эффективное ионообменное концентрирование. Преимущества угля как сорбента - высокая избирательность в отношении рения; недостаток - малая емкость и потеря активности после 4-6 циклов сорбции - десорбции.

Литературный анализ и методы. В области развития производства редких и драгоценных металлов из рудного сырья цветных металлов, а также извлечения их из отходов и вторичного сырья внесли свой значительный вклад такие зарубежные и

отечественные ученые: Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г., Уткин Н.И., Тарасов В.П., Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмараев А.М., Пирматов Э.А., Шарипов Х.Т., Санакулов К.С., Юсупходжаев А.А., Якубов М.М., Хасанов А.С., Хаспулатов В.Ш., Chen T., Меретуков М.А., Dutrizac J., Hoffman J., Cooper W., Набойченко С.С., Степанов В.П., Смирнов М.П., Грейвер Т.Н. и др.

Вместе с тем, существуют проблемы, имеющие важное значение для науки и практики горно-металлургического производства редких металлов, которые связаны с проблемами комплексной переработкой минерального сырья и охраной окружающей среды, в частности, доизвлечением редких и благородных металлов.

Результаты и обсуждение. У слабоосновных анионитов (советские марки АН-2Ф, АН - 21, АН-82 и др.) емкость по рению значительно ниже, чем у сильноосновных, но элюация легко осуществляется растворами аммиака, что существенно упрощает технологию получения перрената аммония.

Ниже в качестве примера приведены варианты технологии извлечения рения и получения перрената аммония из растворов мокрых систем улавливания, содержащих, г/л: Re 0,5-0,7; Mo 7-12; H_2SO_4 120-150.

Вариант 1. Используется слабоосновная смола АН - 21х16 в SO_4^- - или Cl^- - форме. Смола из кислого раствора избирательно сорбирует рений (молибден практически не сорбируется).

Процесс проводится в двух последовательно соединенных колонках с переключением на третью колонку после насыщения смолы в первой.

Вариант 2. Используется сильноосновная смола типа АМ в NO_2^- - или SO_3^- - форме. При сорбции из растворов приведенного выше состава емкость по рению равна 10-15 %, по молибдену - 10 %. Рений и молибден сорбируются совместно. Молибден затем избирательно элюируется 10 %-ным раствором щелочи, затем рений элюируется 4 % HNO_3 . Из элюата (~ 10 г/л Re) после выпаривания до концентрации 100-120 г/л кристаллизуется NH_4ReO_4 (при добавлении NH_4NO_3).

Вариантом этой технологии является сорбция на высокоосновной смоле в роданидной форме (емкость по рению 20-23%), молибден сорбируется в малой степени). Рений элюируют 3%-ным раствором NH_4SCN . При этом получают раствор NH_4ReO_4 , и регенерируется

смола. Из раствора кристаллизуют перренат аммония.

Содержание основных элементов в сбросных азотно-серноокислых растворах ниже (г/л):

Re – 0,05, Mo – 0,02, Fe – 4-5, Cu – 2-4,
Zn – 0,055, W – 6-10⁻³, NO₃ – 25,2, SO₄ – 14,7

Учитывая, что в технологии рения и молибдена в последние годы широко применяют сорбенты фирмы Пьюролайт, нами

были исследованы сорбционные характеристики сорбентов катионита S- 957, анионита А-172. [8-10].

Катионит S-957

Сорбционные характеристики по молибдену ионита S-957 были проведены на маточных растворах сорбции рения и кислых ренийсодержащих растворов до сорбции рения. Химический состав данных растворов приведен ниже (табл.1).

Таблица 1

Химический состав растворов

№	Наименование растворов	Re, мг/л	Mo, г/л	H ₂ SO ₄ , г/л
1	Кислый раствор до сорбции рения	900	5,8	296
2	Маточный раствор после сорбции рения	10	5,8	296

Известно что в составе маточных растворов после сорбции рения Mo присутствует в форме катионов (MoO₂²⁺) в составе нейтральных молекул молибденилсульфата (MoO₂SO₄) и анионов (комплексы типа MoO₂((SO₄)_n)⁻⁽²ⁿ⁻²⁾).

При уменьшении концентрации серной кислоты доля катионной формы увеличивается.

Для определения оптимальных концентраций H₂SO₄, наиболее

благоприятной для сорбции Mo на S- 957, были подготовлены растворы. Растворы готовились с применением реактивов- NaOH, Na₂CO₃ и просто разбавлением водой.

Катионит S- 957 также был подготовлен к процессу сорбции. Для перевода S- 957 в Na - форму навеску гидратированного сорбента весом 1 г. замачивали в 1н растворе NaOH; для перевода в H⁺ - форму замачивали в 2н растворе HCl.

Таблица 2

Результаты сорбции Mo на S- 957 в статических условиях (длительность сорбции 5 часов, Mo- 5,8 г/л, Re- 10 мг/л, H₂SO₄- 296 г/л, H₂SO₄ разбав.- 192 г/л)

№	Наименование продукта	Mo, г/л	Re, мг/л	COE, мг/г сорбента	ε, %	Примеч
1	Маточник после сорбции (S- 957 в H ⁺ - форме)	3,7	2	105	36,2	
2	Маточник после сорбции (S- 957 в Na ⁺ -форме)	3,8	6	100	34,5	
3	Маточник после сорбции (исх. форма)	3,1	7	135	46,5	
4	Маточник после сорбции (S- 957 в H ⁺ - форме)	1,6	5	65	44,8	Разб.1:1
5	Маточник после сорбции (S- 957 в Na ⁺ - форме)	1,5	4	70	48,3	Разб.1:1
6	Маточник после сорбции (исх. форма)	1,2	4	85	58,6	Разб. 1:1

Для определения COE (статическая обменная ёмкость) S- 957 по Mo, работающего в Na⁺- форме, H⁺- форме и в исходной форме, сорбент залили маточным раствором после сорбции рения и тем же маточником, разбавленным водой в соотношении 1:1 в объеме по 50 мл. После проведения сорбции в статических условиях в течении 5 часов, были получены следующие результаты (табл.2).Из данных таблицы 2 видно, что положительные результаты дала сорбция с применением S-957, не переведенного в Na⁺- форму или H⁺-форму.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

– Катионит S- 957 сорбирует Mo только в катионной форме;

– Нейтрализация реагентами кислого маточника сорбции рения с целью повышения катионной доли Mo положительных результатов не дает;

– Многократное разбавление маточника водой также не оправдало себя, поскольку в этом случае образуется большой объем рабочего раствора с низким содержанием Mo, что нецелесообразно;

– Для S- 957 характерна низкая механическая прочность. Это будет отрицательно сказываться на процессе

сорбции, если данный сорбент будет применен в гидрометаллургии Мо;

– Несмотря на то, что S- 957 является катионитом, он сорбирует рений (в растворах ЦПРМ рений присутствует в виде одновалентного тетраэдрического аниона рениевой кислоты). Степень извлечения рения сорбентом S- 957 составляет 11-13%. На основании этого можно полагать, что применение S- 957 до сорбции рения в целях уменьшения содержания Мо, положительных результатов не даст.

Анионит А-172

Слабоосновной анионит А-172 предназначен для сорбции рения. В качестве

функциональных групп содержит комплексные амины. Полимерное строение - полистирол сверхсшитый дивинилбензолом. Структура - гелевая.

Гранулы А-172 представляют собой агрегаты полупрозрачного желтого цвета с специфическим запахом. Насыпной вес- 0,642 г/см³. Удельный вес- 1,07 г/мл. Диапазон pH 0-14.

Для определения изотермы сорбции были взяты навески анионита А-172 объемами 5; 10; 15; 25; 50 мл. В колбы с сорбентом залили ренийсодержащий раствор в объеме по 100 мл. Длительность сорбции - 24 часа. Химический состав исходного раствора приведен в табл.3.

Таблица 3

Химический состав исходного ренийсодержащего раствора

№	Наименование раствора	Re, мг/л	Mo, г/л	H ₂ SO ₄ , г/л
1	Ренийсодержащий раствор	936	7,5	298

После проведения сорбции в статических условиях были получены следующие результаты:

Таблица 4

Результаты сорбции рения в статических условиях на смоле А-172

№	Наименование раствора	Re _{ост.} , мг/л	Mo _{ост.} , г/л	COE _{Re} , г Re/ лс	COE _{Mo} , г Mo/л,	E _{Re} , %	E _{Mo} , %
1	Маточник сорбции (А-172 5 мл)	43	6,9	17,860	12	95,4	8
2	Маточник сорбции (А-172 10мл)	8	6,1	9,280	14	99,1	18,6
3	Маточник сорбции (А-172 15 мл)	2	5,4	6,226	14	99,7	28
4	Маточник сорбции (А 172 25 мл)	<1	3,8	3,740	14,8	99,8	49,3
5	Маточник сорбции (А-172 50 мл)	<1	4,8	1,870	5,4	99,9	28

Отрицательной стороной при сорбции рения из раствора А-172 является то, что этот сорбент сорбирует молибден до определенных концентраций. Согласно данным таблицы 4, молибден сорбируется А-172 в пределах ~ 49%. Видимо, молибден сорбируется А-172 до определенной степени, а далее наблюдается относительно постоянная концентрация молибдена в маточниках сорбции (рис.1).

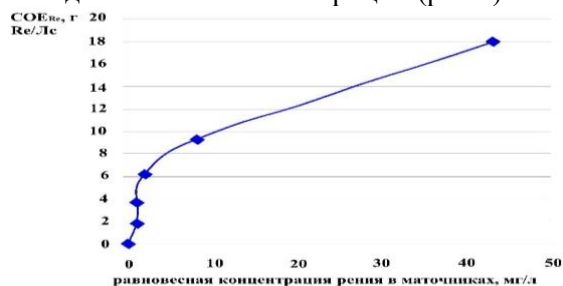


Рис.1. Изотерма сорбции рения на анионите А-172

Закключение. Эксперименты по сорбционному извлечению молибдена и рения из растворов проведены в каскаде, состоящем из четырех лабораторных сорбционных колон с объемом 15,0 литров каждой колонны. Сорбция молибдена из очищенных растворов от меди, кремния, фосфора и мышьяка отработана на смоле «Purolite» А-100 (Мо), а рения на смоле «Purolite» А-170, в статических и динамических режимах. В совокупности из полученных результатов лабораторных экспериментов и проведенных опытно промышленных испытаний локальных технологических процессов впервые разработана новая технология комплексной переработки сбросных отходов и растворов гидрометаллургического производства перената аммония в НПО АО «Алмалыкский ГМК».

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шарипов Х.Т., Борбат В.Ф., Даминова Ш.Ш., Кадилова З.Ч. Химия и технология платиновых металлов. Тошкент «Университет» 2018г. С. 3-5, 14-17, 14-28, 35-40.

ДЕКАБРЬ	№ 4(98)	2023
---------	---------	------

СОДЕРЖАНИЕ

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокompозитов

А.А. Тошов, С.Р. Раззокова, Ш.А. Кадилова. Синтез и исследование комплексных соединений ацетатов, нитратов, хлоридов переходных металлов с 2-аминооксазолом.....	3
Z.M. Chalaboyeva, S.R. Razzoqova, B.S. Torambetov, Sh.A. Kadirova. Bazi 3d - metallarning n-(1h-1,2,4-triazol-il) asetamid asosidagi kompleks birikmalari tadqiqoti.....	5
G.K. Aliyeva. Co(II), Ni(II), Cu(II) VA Zn tuzlarining 2-(2H-benzotriazol-2 -IL) sirka kislotasi bilan kompleks birikmalarini spektroskopik usullar yordamida tadqiq etish.....	9
Ф.М. Наврузов, С.С. Негматов, Н.Н. Абдуллаева, Ж.Н. Тоджиев, Б.И. Мухамедова. Эпоксид полимер ва полиуретаннинг ковшуқок-эластик хусусиятларини ўрганиш.....	11
Н.Х. Кучкарова. Титан (IV) оксидининг кислота эритмалари билан КУ-2-8 катионитини модификациялаш тадқиқи.....	13
D.S. Raxmonova. Co(II), Ni(II), Cu(II) VA Zn tuzlarining 5-nitrobenzimidazol bilan kompleks birikmalari tadqiqoti.....	16
А.А. Оразбаева, Б.С. Закиров, Б.Х. Кучаров, З.К. Джуманова. Физико-химический анализ композиций в системе уротропин-сульфат меди.....	19
J.R. Cho'liyev. 2,7-dimetil-2,7-ditsianid-3,6-diazoaktan va uning hosilalari sintezi hamda tasniflanishi.....	21
Ш.Ш. Шойимов, Т.Ж. Қодиров, Ж.Ш. Азимов, Ф.Ф. Фармонов. Винил мономерлари билан модификацияланган оксил сакловчи полимер асосидаги пленкаларнинг структураси ва хоссалари.....	25
M. Janayev, R. Adilov, M. Alimuxamedov. Monoetanolamin va sirka aldegid reaksiyasi borishiga aldegid miqdorining ta'siri.....	28
M.I. Toxirov, M.G. Alimuxamedov. Fenolospirt va dietilenglikoladipinatol (60:1 mol/mol) nisbatida sooligomerlari hosil bo'lishining tadqiqi.....	31
F.S. Xolmirzayev, A.T. Tillayev, F.N. Nurqulov, A.T. Djaliyov. Butilakrilat va stiroil monomerlarini sopolimerlanishidan olingan sopolimerni termik tavsifi va Iq – spektroskopiya tahlili.....	34
F.Sh. Boboqulova, O.Sh. Kodirov S.E. Nurmanov, A.Sh. Khusenov, Sh.Sh. Hasanov. Polimetilennaftalin karbon kislotasi sintezi natijasida olingan moddalarning tuzilishini o'rganish.....	36
L.M. Qurbanova, H.I. Akbarov, N.B. Eshmamatova, A.J. Xoliqov. Po'lat korroziyasida natriy-karboksimetilselluloza va fosforli birikmalar asosidagi ingibitorlarning fizik-kimyoviy xususiyatlari.....	40
Д.Р. Гулбоева. Таркибида азот тутган комплекс ҳосил қилувчи ионитларни олиш ва физик – кимёвий хоссаларни таҳлил қилиш.....	43
Б.А. Юсупов, У.К. Абдурахманова. Янтар кислотасининг янги ҳосилалари синтези.....	46
М.А. Сиддиқов, М.М. Муродов, А.С. Сиддиқов. Полисахаридлардан юқори алмашишни ва полимерланиш даражаларига эга карбоксиметилли композицияларини синтези.....	49
А.С. Хасанов, А.Н. Шодиёв, А.М. Хужакулов. Исследование по выбору ионнообменной смолы для получения рения из продуктивных растворов.....	53
Х.Ю. Рахимов, З.Т. Карабаева, Н.У. Батирова, Н.А. Ахмедова, С.А. Агзамова. Синтез и получение эмульгаторов на основе продуктов дистилляции хлопкового масла соапстока и аминокислот.....	56
Х.Ю. Рахимов, С.П. Абдурахманова, Х.Б. Ганиева, Ш.Ш. Тожиаматов, Д.Ж. Билалова. Исследование антикоррозионных свойств разработанных композиционных химических реагентов для защиты нефтегазового оборудования от кислотной коррозии и агрессивных сред.....	59
С.А. Бердиев. Алкилбензолсульфокислота, натрий гидроксиди ва этилен оксиди асосидаги қўшимчаларни олиш ва физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш.....	62

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

З.Л. Алимбабаева. Повышение износостойкости и улучшение механических свойств при термической обработке инструментальных сталей.....	66
Э.У. Тешабасева, М.Д. Вапаев, С.А. Ахмаджанов, Э.А. Махсудбаев, М.М. Турсиналиев. Структуры композиционных эластомерных материалов, наполненных модифицированным монтмориллонитом.....	68
Н.А. Исахожаева, З.М. Ахмедова. Лабораторные исследование и показатели свойств композиционных материалов одежды специального назначения.....	72
L.S. Raxmatullaev, M.O'. Karimov, Sh.N. Qiyomov. Qora sajali polietilen masterbachini termomexanik tahlili.....	74
З. Зуфарова, Д.Я. Юлдашов, С.Ш. Ташпулатов. Исследования эластичных свойств и пористости эластомерного композиционного материала.....	77
Н.Х. Махмудова. Исследование водопроницаемости бетонных композиций модифицированных поличетвертичными солями.....	79
А. Иргашев. Моделирование деформации поверхностей трения материалов деталей абразивными частицами, в яйцевидной форме.....	82
B.T. Berdiyarov, Sh.T. Hojiyev, O.U. Nuraliyev, Q.T. Ochildiyev. Temir oksidlarini etilen bilan tiklash jarayonining ba'zi termodinamik jihatlarini o'rganish.....	84
Д.Ф. Ганиева, Р.И. Исмаилов, М.Б. Маматкулова, Р.М. Давлатов. Влияние полимерной композиции на прочностных характеристик модифицированных белковых волокон.....	88