

САРҚЫНДЫ СУЛАРДАН
РЕНИЙДІ БӨЛУ ӘДІСІ.
ҚҰМДА МЫСТЫ ҚАЙТА
ӨҢДЕУ.

ТЕКСЕРГЕН: КАПРАЛОВА В.

ОРЫНДАҒАН: СУЛЕЙМЕНОВА А. ИМАНБЕК М.

- Рений, бұрын көрсетілгендей, — бұл шашыраған элементтің классикалық үлгісі. Салмағы бойынша жер қабатындағы металдың орташа құрамы жүз миллион пайыз үлесін құрайды. Табиғатта құрамында үш рений бар минерал бар, бұл мыс оксиді, сульфид және сульфуренаттар. Соңғы минерал сондай-ақ Қазақстандағы аттас кен орнының атауы бойынша Жезқазған (Жезқазған) деп аталады. Қоспа, рений ретінде сирек кездесетін жерлердің минералдарында, сондай-ақ басқа да элементтерде кездеседі: колумбит, танталит, цирконаттарда.
- Әсіресе молибдениттегі Re жоғары қоспалы құрамы 0.5% - ға дейін жетеді.



РЕНИЙ ӨНДІРУ



Рений алу мыс және молибден кендерін өңдеуге негізделген. Технология жеткілікті шығынды және еңбекті қажет етеді, себебі металл килограммына 2000 тоннаға дейін кен қажет.

Ре алудың технологиялық процесін төрт кезеңге бөлуге болады:

- Күкірт қышқылының әлсіз ерітіндісімен шаймалау арқылы шламдар мен шаңнан шығару.
- Сілтілі немесе тұз ерітінділерін, сондай-ақ ыстық суды пайдалануға жол беріледі. Қосымша, тотықтырғыш ретінде пиролюзит қолданылады.
- Аммоний перренатын алу. Процесс экстракцияны, сорбцияны, иондық алмасуды, электролизді және тіпті еритін қосылыстарды тұндыруды қоса алғанда, түрлі әдістермен жүзеге асырылады.
- Рений ұнтағын өндіру. Сутекстің қатысуымен перренатты қалпына келтіру әдісімен орындалады. Процедура 8000 температурада түтікті пеш ішінде мүмкін, содан кейін алынған ұнтақ Ұнтақты металлургия әдісін қолдана отырып, металға ауыстырылады. Сондай-ақ, пеште аймақтық балқытуды немесе балқытуды қолдануға болады.

ҚАЛДЫҚТАРДАН РЕНИЙДІ БӨЛУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

- Молибденитті концентраттарды күйдіргенде рения дисульфиді тотығады және пеш газдарымен Re_2O_7 түрінде (қайнау температурасы Re_2O_7 363°) ұшады. Шаң ұстау жүйесінде рениймен байытылған шаң алынады. Рений концентрациясын арттыру үшін ерітінді буланады. Содан кейін ерітіндіге хлорлы калий қосылады. Бұл ретте ақ тұнба түрінде калий перренаты шөгеді. Тазалау үшін перренат қайта кристалданады. Рений, сондай-ақ басқа да бағалы компоненттерді алу мақсатында ұсақталған пеш төсеніштері сұйылтылған күкірт қышқылымен өңделеді. Рений мыспен, молибденмен, никельмен және басқа да бірқатар металдармен бірге ерімейтін қалдықта қалады. Сумен жуғаннан кейін жұқа шлам бірнеше ай бойы ауада табиғи тотығады. Тотығу процесінде суда ерімейтін тотықтар, фосфаттар, молибдаттар және бірқатар металдардың негізгі сульфаттары пайда болады. Рений суда еритін екі валентті металдардың перренаттарын түзеді, олар қышқылданған шламды сілтілеу кезінде ерітіндіге ауысады. Ерітіндіні булау арқылы шоғырландырады және одан калий перренаты тұндырады.



САРҚЫНДЫ СУЛАРДАН РЕНИЙДІ БӨЛУ ӘДІСІ

- Процесс келесі кезеңдерді қамтиды: Реакцияның нәтижесінде ренийдің еритін қосылыстары тұнады. Еритіндіге бір мезгілде немесе негізгі металды, ренийдің шөгінді қосылыстарын жинау үшін мыс пен күмісті қамтитын топтан таңдап алынған коллектор-металл бөлшектерін қосу алдында енгізу;
- коллектор-металл бөлшектерінің ренийдің шөгінді қосылыстарын ұстап тұру және тасымалдау үшін бетінің жеткілікті шамасы болуы тиіс.



МЫС ӨНДІРІСІНІҢ ШАЮ ҚЫШҚЫЛЫН ЭКСТРАКЦИЯЛЫҚ ҚАЙТА ӨНДЕУ ӨНІМДЕРІНЕН РЕНИЙ ШЫҒАРУ

- Жезқазған сульфидті мыс кендерін пирометаллургиялық өңдеу кезінде бастапқы шикізаттағы рений мен осмийдің көп бөлігі күкірт қышқылы цехының жуу қышқылында шоғырланады. Шаю қышқылы-ренияның негізгі шикізат көздерінің бірі. Шаю қышқылынан ренийді алу дәрежесін арттыруға экстракциялық бөліністің фазааралық осмийлік тұнбаларын гидрометаллургиялық өңдеу кезінде пайда болатын шығарынды сульфатты ерітінділерді қосымша өңдеу есебінен қол жеткізуге болады. Мақалада көп компонентті күкіртқышқылды ерітінділерден ренийді сорбциялық әдістің әртүрлі сипаттамалары бар төмен негізді аниониттермен бөліп шығару нәтижелері келтірілген: Purolite A170 аниониті және cybber (EV009, EV011, ALX260, ALX220, SX002) аниониттері.

- 
-
- **Күкіртқышқылды ерітінділерден ренийді сорбциялау кезінде ең жақсы сыйымдылықты қасиеттерге статикалық жағдайларда одан әрі сынамалау үшін таңдалған alx220, SX002 және Purolite A170 макро кеуекті аниониттер ие екендігі анықталды; күкірт қышқылының температурасы мен концентрациясы жоғарылаған кезде сорбенттер сыйымдылығының ренасы бойынша төмендейді. Күкірт қышқылы ортасында sx002, ALX220 және Purolite A170 макропоректі аниониттерде ренияның ионалмасу сорбциясы процесі диффузиялық аймақта өтеді. Құрамында селен бар технологиялық ерітінділердің хромнан сорбция процесінде Purolite A170 аниониті ренияға селективті және ALX220 және SX002 аниониттерінің сыйымдылығынан асып түсетіні анықталды. Орындалған зерттеулер нәтижелері негізінде шаю қышқылынан ренийді 3-4% - ға көбейтуді қамтамасыз ететін осмий бөлінісінің өңделген ерітінділерінен ренийді сорбциялық бөлу технологиясы әзірленді.**
- 

ҚҰМДА МЫСТЫ ҚАЙТА ӨҢДЕУ

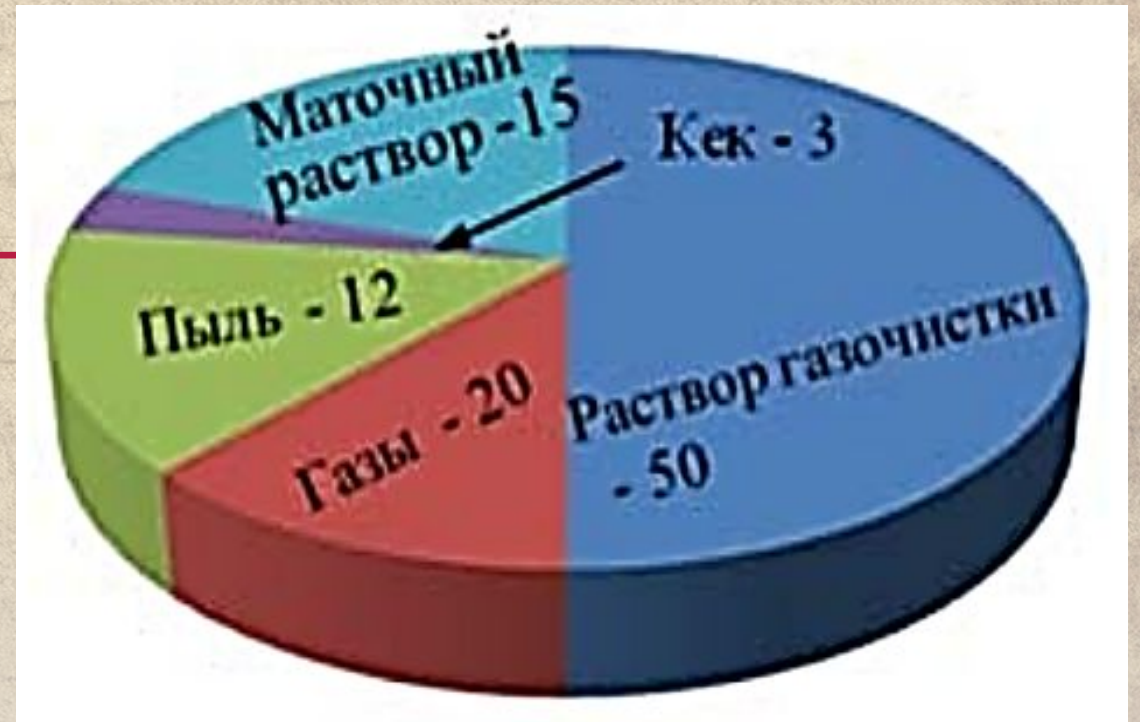
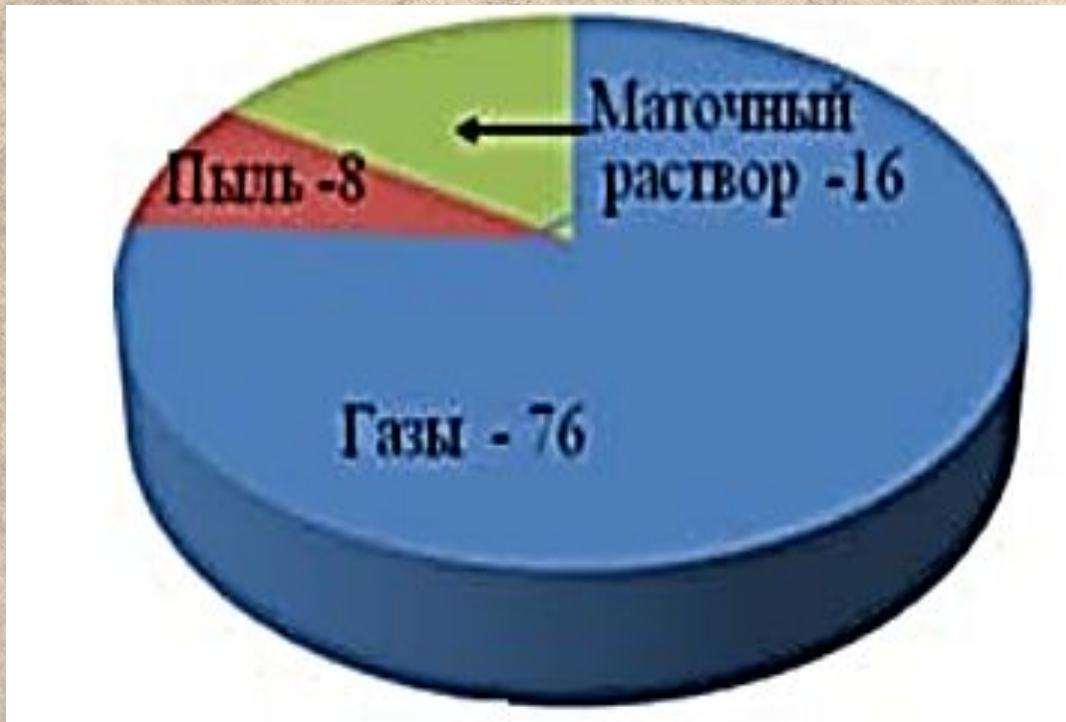


- Мыс құмдары, олардың үлесіне барлық әлемдік мыс қорының шамамен 20% - ы тиесілі, - бұл сульфидті минералдардың бүріккіші бар кендірілген шөгінді жыныстар. Негізінен бұл кендер 85.99% – ға құмтас-кварц, далалық шпаттар, кальцит, хлорит, серицит сияқты жынысты минералдармен қалыптасқан. Кенді минералдар ұсынылған халькозином, борнитом және халькопиритом. Тотыққан және аралас кендердің кен минералдары арасында брошантит, малахит, азурит басым, мұндай кендердегі тотыққан мыстың мөлшері 50% - дан асады.
- Негізгі металл мыс болып табылатын кендер 90...95% - ға флотациялық әдіспен өңделеді және тек 5...10% - ға ғана металлургиялық қайта өңдеуге немесе басқа да байыту әдістеріне ұшырайды. Мыс кендерін флотациялық байытуды кеңінен қолдану Кендегі мыс минералдарының және басқа түсті металдар мен сыйысымды жыныстар минералдарының ілеспе минералдарының қасиеттерімен айқындалады.

БАЛҚАШ МЫС БАЛҚЫТУ ЗАУЫТЫНДА РЕНИЙ ШЫҒАРУ

- . Кондициялық емес концентраттар күйдіру сызбасы бойынша өңделеді –оттықты сілтілеу-кальций молибдатын тұндыру. XX ғасырдың 30-шы жылдарының басында молибден кендерінің құрамында рений бар екені белгілі болғандықтан, ғалымдардың назары мыс концентраттарын өңдеу кезінде пайда болатын өнеркәсіп өнімдеріне, бірінші кезекте шаңдарда шоғырланды. Институтта рения сандық анықтау әдістемелерін іріктеуден бастап, оны қатты өнімдер мен ерітінділерден алу тәсілдерін іздеуден бастап, Технологияны әзірлеумен шыңдалған алғашқы зерттеулер 1944 жылы қызметкер О. А. Суворова жүргізді.Әртүрлі агрегаттардан алынған шаңнан рений алу бойынша (оттегіні токпен күйдіру, кальций гидроксидімен жентектеу), ерітінділерден калий перренатын тұндыру, электролиз ерітінділерінен рений бөлу бойынша технологиялық эксперименттер кешені. Әрбір процестің оңтайлы режимдері пысықталды.

- Айта кету керек, "ГИРЕДМЕТ" институтының қызметкерлері 1941 жылы Молибден концентратында және аулайтын жүйенің түрлі агрегаттарының шаңдарында жарықтың құрамын анықтады. ИМиО, БМЗ және Гиредмет қызметкерлерінің жұмыстары әзірленіп, 1948 жылы кондициялық емес молибден концентраттарын күйдіруден шаңнан калий перренатын алу технологиясы енгізілді. Технология келесі операцияларды қамтыды: қатты сөндірілген әкпен жентектеу, сумен жентектеу, ерітінділерді булау, K_2ReO_4 қара тұзын тұндыру, қайта кристалдау. Шаңнан калий перренатына ренийді шығару дәрежесі 80-87.5% құрады. Іс жүзінде бұл бұрынғы Кеңес Одағындағы ренияның алғашқы өнеркәсіптік өндірісі болды. Алайда, жалпы концентраттардан рений шығару деңгейі 7% - дан аспады.



Кондициялы емес молибдениттік концентраттарды күйдіру өнімдері бойынша ренийді процесті жетілдіруден (а) дейін және (Б) кейін бөлу, %.

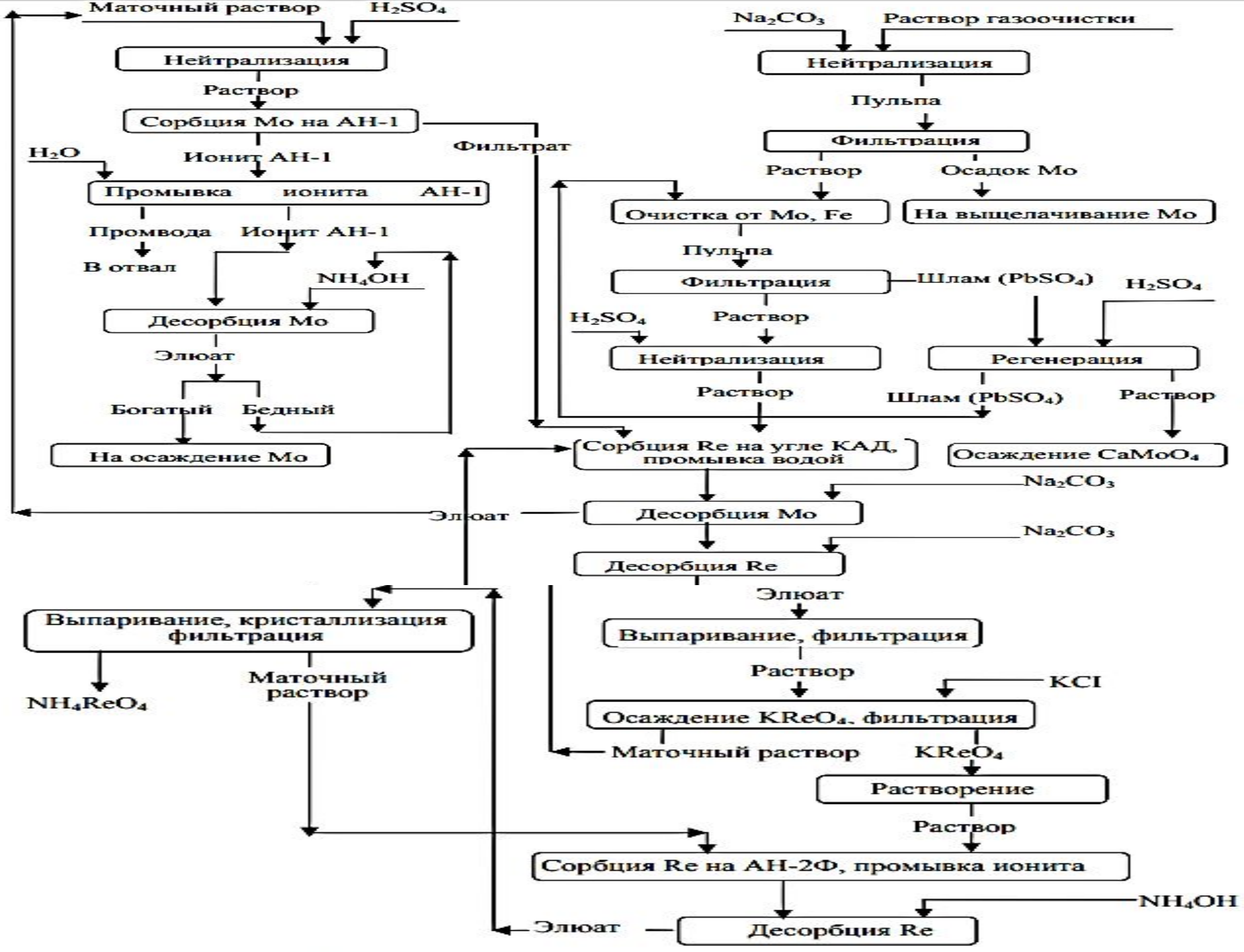
Концентраттарды күйдіру процесін және газ тазалаудың ғажайып жүйесін одан әрі жетілдіру газ тазалаудың ерітінділеріне түсірілген ренийдің көп бөлігін аударуға мүмкіндік берді (сурет.). Сондықтан өткен ғасырдың 60–шы жылдарының соңында шаңнан рений шығару тоқтатылды, ал газ тазарту ерітінділерінен және жатыр ерітінділерінен жаңасы ұйымдастырылды. металл рений өндірісі үшін неғұрлым жарамды nh_4reo_4 – тұздың аммоний перренатын алу

- Дегенмен, айтарлықтай серпіліске қарамастан, әзірленген технология өте үлкен және еңбек сыйымдылығы болды: аммоний перренатыаралық тұздан $KReO_4$ алды және nH_4ReO_4 содан кейін молибденнің құрамы бойынша кондициялық болуы үшін бірнеше рет кристаллизді. ИМиО ғалымдары сорбциялық әдіске негізделген ықшам технологияны әзірлеу міндетін қойды. Молибден мен ренийдің химиялық қасиеттерін, сондай-ақ ион алмастырғыш шайырлардың қасиеттерін есепке ала отырып, сорбция бойынша теориялық зерттеулердің үлкен кешені құрамында дивинилбензол жоғары болатын ан-2I гельді құрылымның әлсіз негіздегі ан-2I анионитіндегі жатыр ерітінділерінің қоспасынан ренийді іріктеп алу технологиясын жасауға мүмкіндік берді[6]. Аталған ионит рений Біріккен ерітінділерден селективті сорбцияланды, ал сүзгілерден молибден ан-I анионитінде сорбциямен бөлінді

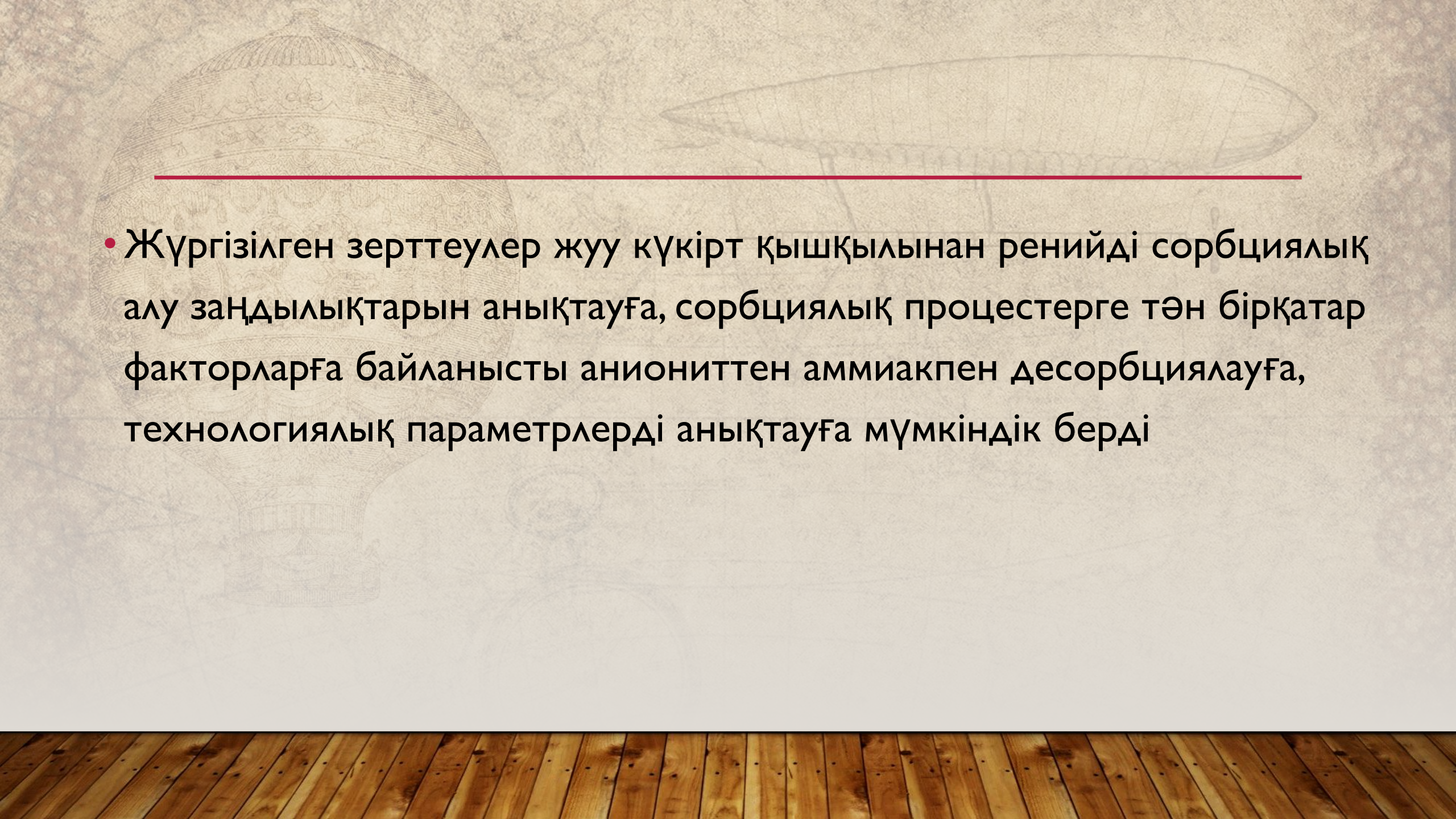
- Кондициялық емес молибдениттік концентраттарды қайта өңдеу ерітінділерінен ренияны селективті бөліп алу технологиясын енгізу ренийдің бөліп алу дәрежесінің жоғарылауына ықпал етті, Na_2CO_3 , H_2SO_4 шығысының үш есе қысқаруына алып келді, қорғасын сульфаты мен КАД маркалы көмірді пайдалануды жоюға мүмкіндік берді. Технология мыс-молибден кендерінің кен орындарын толық игергенге дейін табысты пайдаланды. Қазіргі уақытта БМЗ рений өндірісі тоқтатылды, алайда болашақта "Қазақмыс" корпорациясы" қарамағында БМЗ бар болса да, кендері минералогиялық құрамы бойынша Қоңырат кеніне ұқсас Ақтоғай және Айдарлы кен орындарын әзірлеуді жоспарлап отыр. 1964 жылы БМЗ-да ұйымдастырылған құрамы кестеде келтірілген шайынды күкірт қышқылынан рений өндірісі, nh_4reo_4 -ті суретте келтірілген осыған ұқсас технология бойынша ала отырып.

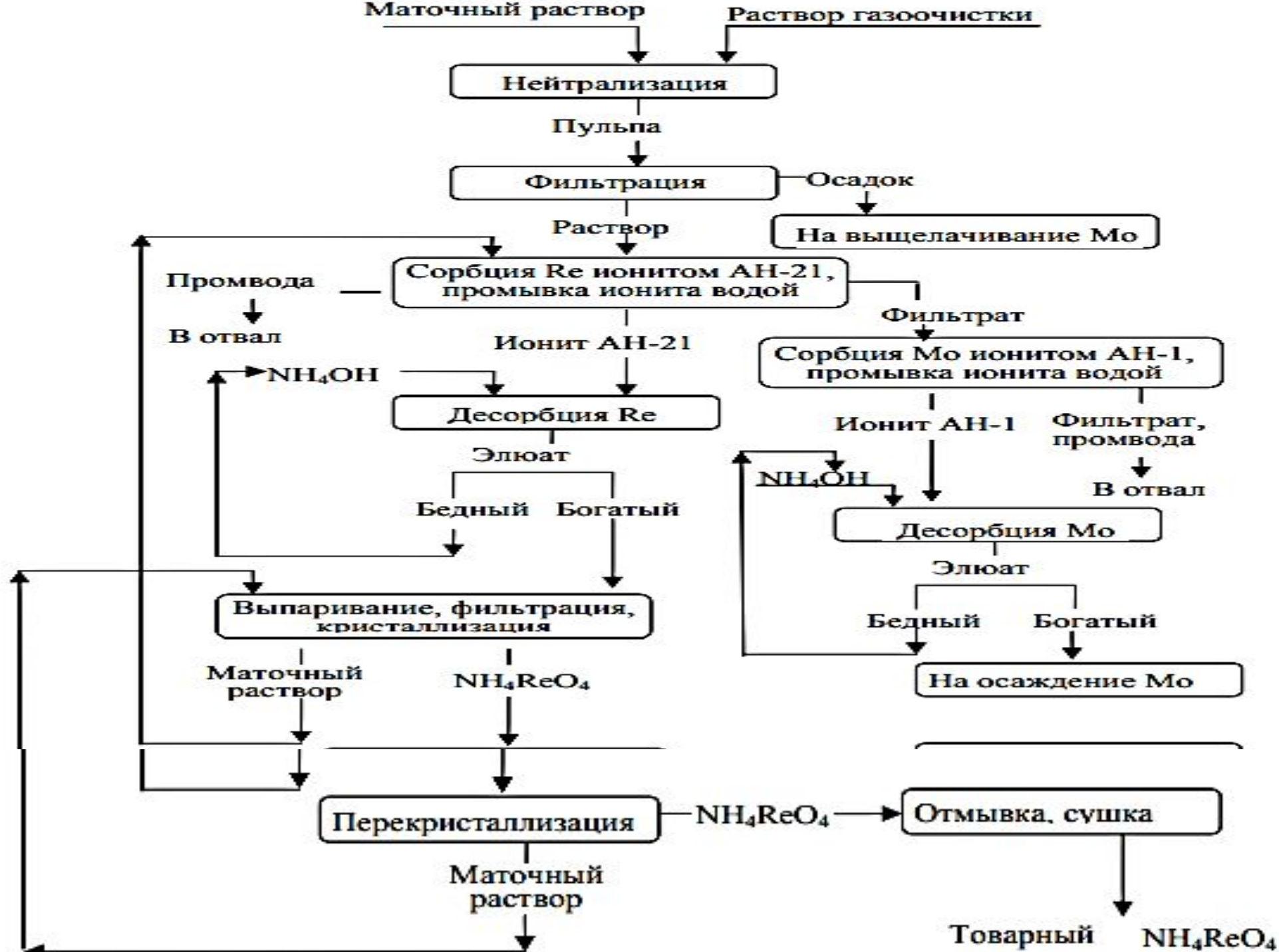
- Алайда тәжірибе рений концентрациясының екі операциясын (шайынды күкірт қышқылынан КАД бұрышында және бейтараптандырылған сода десорбаттарынан АН–2Ф ионитінде сорбция) қамтитын технологияның кемшіліктерін анықтады, атап айтқанда: процестің көпоперационды болуы; КАД және АН–2Ф көмірді ренизациялау бойынша төмен сыйымдылық.; агрессивті орталарда сорбенттің бұзылуы; көмірдің сорбциялық қасиеттерінің тез жоғалуы, оны 3-5 цикл арқылы ауыстыруға тура келеді – демек өнімнің өзіндік құнының артуы; сода десорбаттарын бейтараптандыру үшін тұз қышқылын қолдану қажеттілігі. Сол кезеңде иониттер синтезі бойынша қарқынды зерттеулер басталды. Аммиактың су ерітіндісімен ренийді жуу күкірт және десорбциядан шығаруға жарамды аниониттерді таңдау бойынша үлкен ғылыми-зерттеу жұмысының нәтижесі АН–21 аниониті болды. Бұдан әрі бұрынғы Кемерово химия өнеркәсібі ғылыми-зерттеу институтында арнайы зерттеу үшін құрамында дивинилбензол бар, әртүрлі кеуектілігі және әртүрлі кеуектілігі бар Гельді және кеуекті

модификациялар аН–21 аниониті синтезделді



Ерітінділерден
кондициялық еме
молибдениттік
концентраттарды
өңдеуден ренийді
алудың
технологиялық
сұлбасы.

- 
-
- Жүргізілген зерттеулер жуу күкірт қышқылынан ренийді сорбциялық алу заңдылықтарын анықтауға, сорбциялық процестерге тән бірқатар факторларға байланысты аниониттен аммиакпен десорбциялауға, технологиялық параметрлерді анықтауға мүмкіндік берді



Кондициялы емес молибдениттік концентраттарды өңдеуден ерітіндіден ренияны іріктеп алу технологиясы.

- **АН-21 анионитінің толық динамикалық сыйымдылығы ан–2Ф анионитіне қарағанда 2.5 есе жоғары екені анықталды. Ренияны алу деңгейі бұрынғы технологиямен салыстырғанда 7.8% - ға өсіп, 89.1% - ды құрады. 1975 жылы Ан-21х16 кеуекті модификациядағы анионит сорбцияның екінші сатысында енгізілді. Бұл аммиактың шығынын қысқартуға, буландыруға бағыттталатын элюаттардағы ренияның концентрациясын ұлғайтуға, соның салдарынан энергия шығындарын 2 еседен артық қысқартуға мүмкіндік берді. 90-шы жылдардың басында шикізаттың болмауына байланысты рений өндірісі, ал кейінірек күкірт қышқылы тоқтатылды. "Қазақмыс" корпорациясының " бастамасы бойынша 2006 жылдан бастап БМЗ-ға тағы да Жезқазған концентраты келіп түсе бастады. 2008 жылы күкірт қышқылы, демек, жуу ерітінділері, рений өндірісі қайта басталғанына қарамастан, қазіргі уақытта шығарылмайды. Жылына орташа есеппен 2 тоннадан 3 тоннаға дейін рений жоғалады. Канадалық технология бойынша БМЗ-да күкірт қышқылының өндірісі жабдықпен және технологиялық операциялармен түсті металлургия кәсіпорындарында іске асырумен ерекшеленеді.**

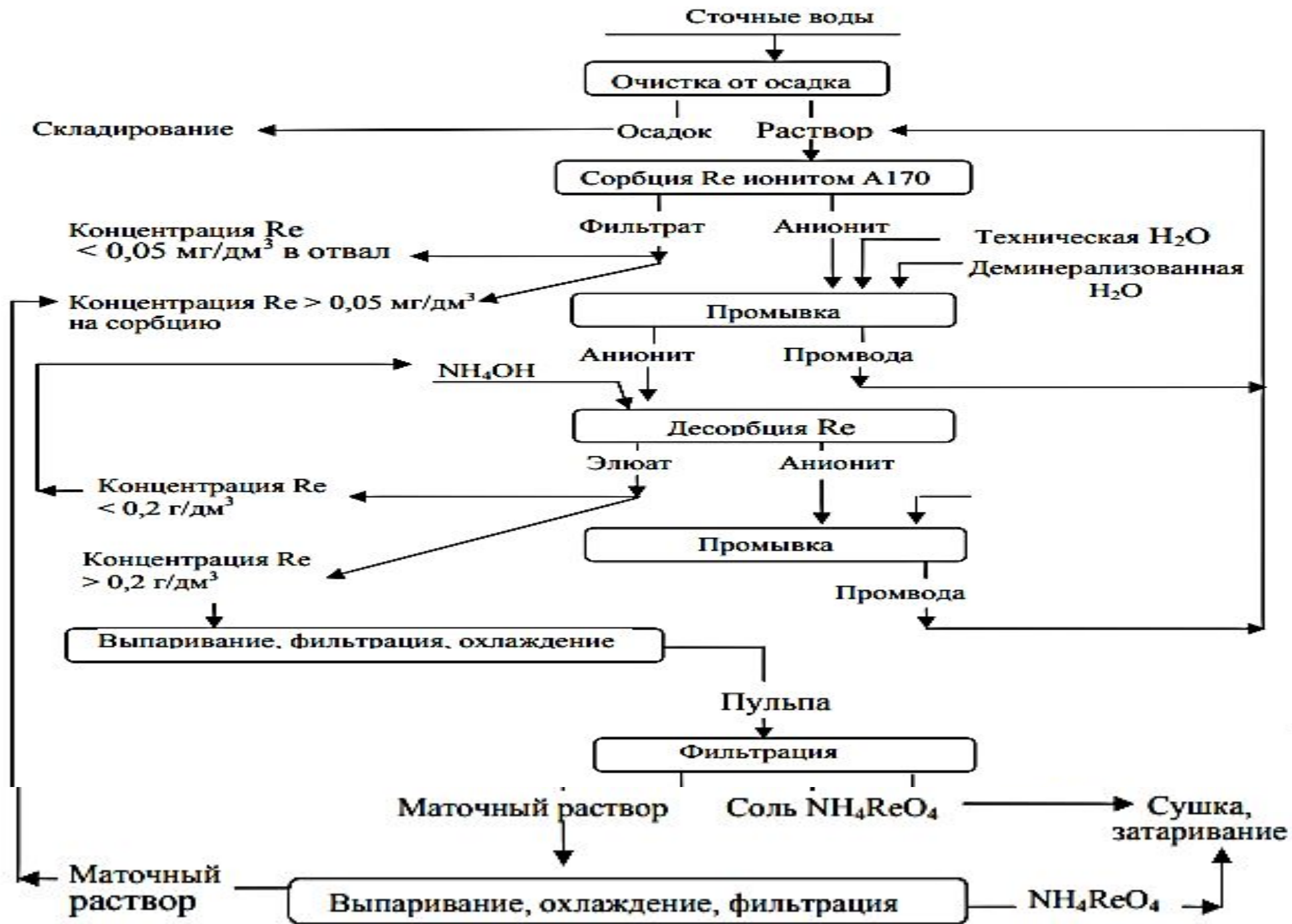
Концентрация, г/дм ³	Промывная серная кислота медных заводов			Растворы от вскрытия пылей ЧСЗ
	БМЗ в советские годы	БМЗ в настоящее время	ДМЗ	
H ₂ SO ₄	124.3 – 286.0	37.66 – 76.44	82 - 153	20.5
Re	0.050 – 0.185	0.0049 – 0.012	0.1 – 0.450	0.08
Zn	1.0 – 5.1	0.053 – 0.38	1.5 – 3.5	100.0
Cu	0.092 – 0.26	0.0005 – 0.0026	0.2 – 0.5	0,02
Cd	0.03 – 0.068	0.0072; 0.04	0.2 – 0.4	23.7
Fe	0.088 – 0.82	0.0012; 0.0072	0.1 – 0.3	0.6
SO ₄ ²⁻				110.5
As	1.14 – 1.3	0.212 – 2.73	0.8 – 2.5	3.2
Se	Сл. – 0.02	0.021 – 0.041	0.0002 – 0.0004	
Pb	0.0 – 0.007	0.0042 – 0.0086	0.005 – 0.007	
Mn	0.0016 – 0.01	0.001		
Sb	0.006 – 0.03	0.0007 - 0.0012		
K	0.0077-0.31	0.007; 0.02	0.05 – 0.09	
Na	0.62 – 1.65	0.25; 0.38	0.3 – 0.5	
Mo	0.0003	0.0002 – 0.0004		
SiO ₂	0,004-0,015	0.48 – 0,63	0.2 – 0.4	
Cl	1.89 – 3.64	0,196 – 0.225	3.6 – 4.5	10.0
F	2.58	0.508 – 0.798	0.5 – 0.8	
Bi	0.016	0,0003; 0,0076		
Te		0.0006; 0, 0.0007	0.001 – 0.008	
Os		0.00012	0.0005 – 0.0008	
Tl				0.2
In				0.1

АКТИЕ

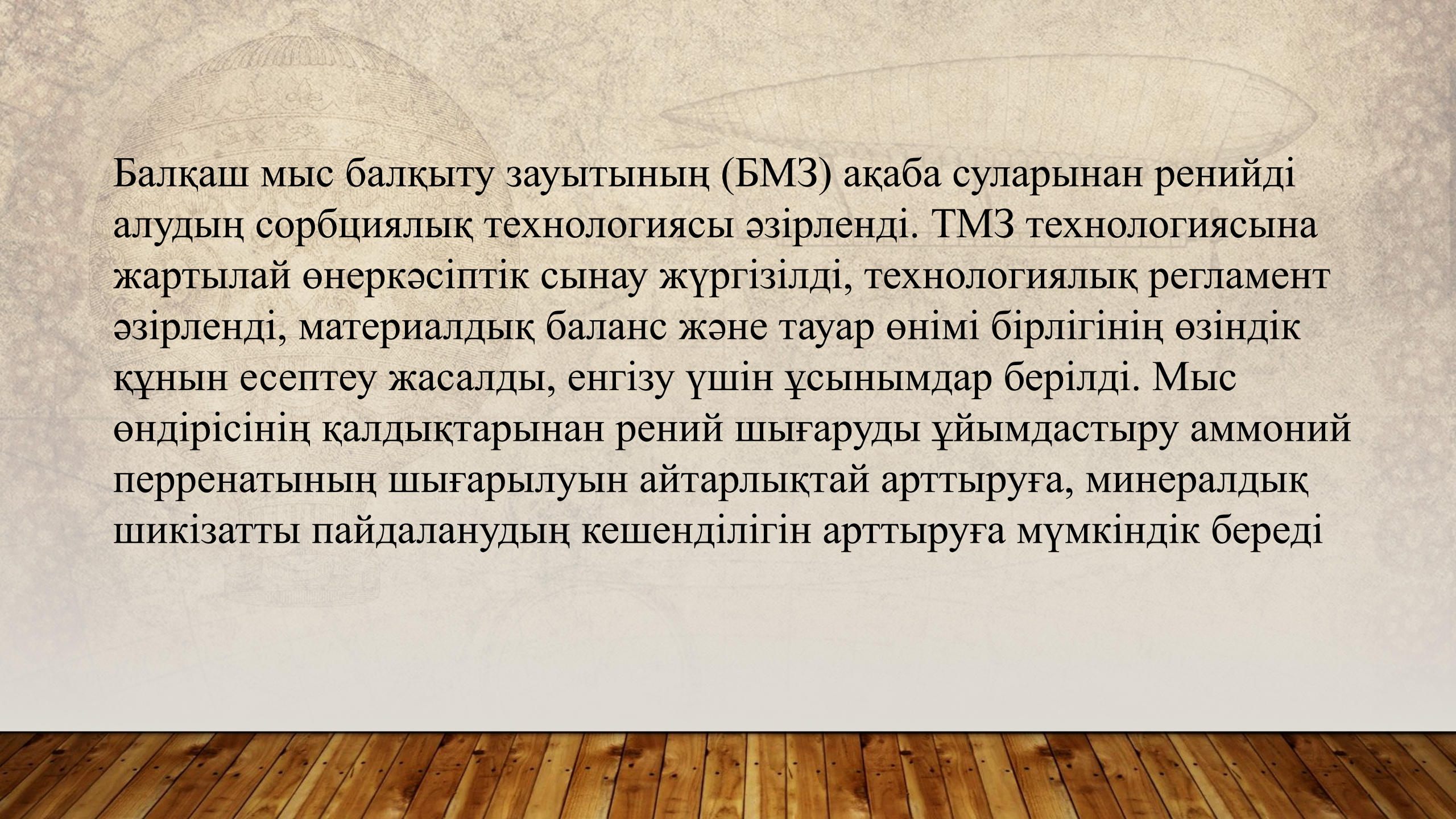
Қазақстанның мыс зауыттары мен қорғасын зауытының ерітінділерінің жуу күкірт қышқылының құрамы

- Атап айтқанда, металлургиялық газдарды шаюдан (шаю күкірт қышқылы) ерітінділер айналмайды және тұндырмайды және нәтижесінде төгілетін ерітінділердің мөлшері тәулігіне 1000 м3 асады. "Жер туралы ғылым, металлургия және байыту орталығы" АҚ бастамасы бойынша кәсіпорында ренияның мінез-құлқына мониторинг жүргізілді. Ерітіндідегі рения концентрациясы тұрақты оңтайлы режимде, біз анықтағандай, 6.5-тен 12 г/дм3-ге дейін ауытқиды, күкірт қышқылының концентрациясы –60 – 80 г/дм3, қатты саны 0.080-ден 0.600 г/дм3 (кесте.). Ерітінділер айналымы және оларды тұндыру кезінде бұрын БМЗ-ға жасалғандай және ДМЗ-ға жасалады, ренийді алуға 100 мг/дм3 және одан жоғары металл, қатты ерітінділер – 20 мг/дм3 тәулігіне 100 м3 ерітіндіден шығарылады. Рений шығарар алдында ерітінділер қатты қоспалардан қосымша тазартылады. Сарқынды сулардың едәуір көлемі және оларда өнеркәсіптік маңызы бар мөлшерде ренияның болуы аммоний перренатын БМЗ өндіруді қайта бастауға негіз болды. Перспективада рений өндірісі Ақтоғай және Бозшакөл кен орындарын игеру есебінен ұлғайтылатын болады. Біздің анықтауымызша, қатты ДМЗ – ға қарағанда, қазіргі БМЗ ағын суларындағы қатты жауын-шашынның екі түрі: жоғары дисперсті қара түсті (аз мөлшерде) және коллоидты қызыл түсті-қызыл модификациялы селен. Мұндай мазмұнмен қатты иренияны алу өте күмәнді

- Қазіргі БМЗ ерітіндісіндегі қатты құрамды ескере отырып, біз қатты және сұйық фазаларды әр түрлі тәсілдермен бөлу бойынша жұмыс жүргіздік: экспозиция, құмды сүзгі арқылы сүзу, Центрифугалау, флокулянттар, коагулянттар тұндыру . (АІ70), элюент (аммиак) маркасы таңдап алынды; технология ұсынылды (сурет. 4). Сонымен қатар мыс және молибден концентраттарынан рений шығару, мыс шихтасын балқытудан шаң алу және штейнді айырбастау бойынша жұмыстар жүргізілді, бірақ өкінішке орай, олар іс жүзінде іске асырылмаған. Зерттеу нәтижелері көптеген мақалалар мен кітап түрінде жарияланды, конференцияларда баяндалды және талқыланды, және экстракциялық процестерге арналған. 1960 жылы К. Б Лебедевтің "Рений" монографиясы басылып шықты, ол ағылшын тіліне аударылып, Лондонда басылып шықты. 1963 жылы қайта өңдеуден және толықтырудан кейін ағылшын тіліне аударылған және Вашингтонда шығарылған екінші басылым шықты. Монография қазіргі уақытқа дейін мамандар үшін үстел кітабы болып табылады



БМЗ ақаба суларынан ренийді алудың технологиялық сұлбасы.



Балқаш мыс балқыту зауытының (БМЗ) ақаба суларынан ренийді алудың сорбциялық технологиясы әзірленді. ТМЗ технологиясына жартылай өнеркәсіптік сынау жүргізілді, технологиялық регламент әзірленді, материалдық баланс және тауар өнімі бірлігінің өзіндік құнын есептеу жасалды, енгізу үшін ұсынымдар берілді. Мыс өндірісінің қалдықтарынан рений шығаруды ұйымдастыру аммоний перренатының шығарылуын айтарлықтай арттыруға, минералдық шикізатты пайдаланудың кешенділігін арттыруға мүмкіндік береді

Технология извлечения рения из отходов медного производства

