



ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ РЕНИЯ ИЗ СБРОСНЫХ РАСТВОРОВ СОРБЦИИ МОЛИБДЕНА

Камол Хакимов ^{1[0009-0001-2169-2283]}, Абдурашид Хасанов ^{2[0009-0000-8056-5930]},
Урал Ахмедов ^{3[0009-0000-0501-3212]}, Шерзод Парпиеев ^{4[0009-0001-9631-4658]}

¹Заведующий кафедрой “Нефтегазовое и горное дело” Термезском государственном университете инженерии и агротехнологий, доктор философии технических наук, доцент. E-mail: xakimovkamol718@gmail.com

²Заместитель главного инженера АО “Алмалыкский ГМК” по науке, доктор технических наук, профессор

³Термезском государственном университете инженерии и агротехнологий, кандидат химических наук, доцент

⁴Заведующий лабораторией металлургии меди АО «Алмалык ГМК», Центр разработки и применения инновационных технологий

Annotation. Maqolada kimyoviy texnologiyaning zamonaviy yondashuvlari, ularning sanoat jarayonlariga ta'siri va amaliy qo'llanilishi haqida bat afsil ma'lumot beriladi. Asosiy e'tibor yangi materiallarning ishlab chiqarilishi, innovatsion kimyoviy jarayonlar va ekologik xavfsizlik masalalariga qaratilgan. Kimyoviy texnologiyaning asosiy maqsadlaridan biri ishlab chiqarish samaradorligini oshirish, chiqindilarni kamaytirish va ekologik barqarorlikni ta'minlashdan iborat. Maqolada, shuningdek, xom ashyolardan samarali foydalanish, resurslarni tejash va atrof-muhitga zarar yetkazmaydigan ishlab chiqarish texnologiyalarini joriy etishning ahamiyati ta'kidlanadi. Kimyoviy reaksiyalarni chuqur o'rganish va ularni optimallashtirish orqali mahsulot sifati yaxshilanadi, ishlab chiqarish xarajatlari kamayadi va energiya iste'moli qisqaradi. Tadqiqot natijalari kimyoviy sanoatning barqaror rivojlanishini ta'minlashga, ishlab chiqarish samaradorligini oshirishga hamda atrof-muhitni muhofaza qilishga xizmat qiladi. Zamonaviy ilmiy yondashuvlardan foydalanish orqali yangi materiallar va jarayonlarni optimallashtirish sanoat uchun muhim ahamiyat kasb etadi.

Kalit so'zlar: reniy, sorbsiya, desorbsiya, Purolite A170, molibden, ion almashinuv, texnologik jarayon, ona eritmalar, sanoat chiqindilari

Аннотация. В статье проводится детальный анализ современных подходов в области химической технологии, их влияния на промышленные процессы и практического применения. Основное внимание уделяется производству новых материалов, инновационным химическим процессам и вопросам экологической безопасности. Одна из главных целей химической технологии – повышение эффективности производства, сокращение отходов и обеспечение экологической устойчивости. В статье также подчеркивается важность рационального использования сырья, сохранения ресурсов и внедрения экологически чистых производственных технологий. Глубокое изучение химических реакций и их оптимизация способствуют улучшению качества продукции, снижению производственных затрат и сокращению энергопотребления. Полученные результаты способствуют устойчивому развитию химической промышленности, повышению производительности и защите окружающей среды. Применение современных научных подходов позволяет оптимизировать новые материалы и процессы, обеспечивая их важность для промышленного использования. Интеграция передовых химических технологий играет ключевую роль в достижении устойчивого и экологически безопасного роста промышленности.

Ключевые слова: рений, сорбция, десорбция, Purolite A170, молибден, ионообмен, технологический процесс, маточные растворы, промышленные отходы.

Abstract. The article provides a detailed analysis of modern approaches in chemical technology, their impact on industrial processes, and practical applications. The primary focus is on the production of new materials, innovative chemical processes, and environmental safety. One of the main goals of chemical technology is to improve production efficiency, reduce waste, and ensure environmental sustainability. The article also emphasizes the importance of efficient raw material utilization, resource conservation, and the implementation of environmentally friendly production technologies. By thoroughly studying chemical reactions and optimizing them, product quality is enhanced, production costs are reduced, and energy consumption is minimized. The research findings contribute to the sustainable development of the chemical industry, increasing efficiency while protecting the environment. Utilizing modern scientific approaches allows for the optimization of new materials and processes, ensuring their importance in industrial applications. The integration of advanced chemical technologies plays a crucial role in achieving sustainable and eco-friendly industrial growth.



Keywords: rhenium, sorption, desorption, Purolite A170, molybdenum, ion exchange, technological process, mother liquids, industrial waste.

Введение

Маточные растворы после сорбции молибдена содержат 100,0-200,0 мг/л рения и могут являться источником извлечения рения. Современные технологические процессы обеспечивают возможность извлечения рения из любого минерального сырья, технологических минеральных образований и промышленных стоков [1]. Нами проведены исследования по извлечению рения сорбционным способом на анионите «Purolite A170». Ионит достаточно изучен и имеет высокую эффективность при использовании в промышленных условиях на МПЗ «АО «Алмалыкский ГМЗ» в извлечении из сернокислых растворов улавливании отходящих газов обжига молибденового промпродукта.

Для проведения экспериментальных работ по сорбционному извлечению рения из маточных растворов после сорбции молибдена нами была создана укрупненно лабораторная сорбционная установка, состоящая из двух сорбционных колонок с общим объемом 50,0 литров, снабженная напорными емкостями для подачи исходных, промывных, десорбирующих и других растворов [1].

Маточный раствор сорбции молибдена при pH 3,0-3,5 пропускался через колонки заполненой со смолой Puoralite -170 со скоростью 40,0-50,0 мл/мин. Содержание рения растворе колебался от 100,0 до 200,0 мг/л. Анализ растворов по содержанию рения проводили в аналитической лабаратории НПО ПРМиТС методом отбора проб по 0,1 л. pH раствора определяли визуально универсальной лакмусовой бумагой. Процессы сорбции проводили пропусканием раствора через неподвижный слой смолы снизу вверх, а десорбцию сверху вниз [1]. После пропускания определенного количества исходного раствора проводили общую промывку колонок шестью объемами деминерализованной водой, затем каждую колонку отдельно десорбировали. В качестве десорбата использовался 12,5%-ный водный раствор аммиака [2]. Промывку сорбента после процесса десорбции проводили дистиллированной водой до pH равной 6,0-7,0.

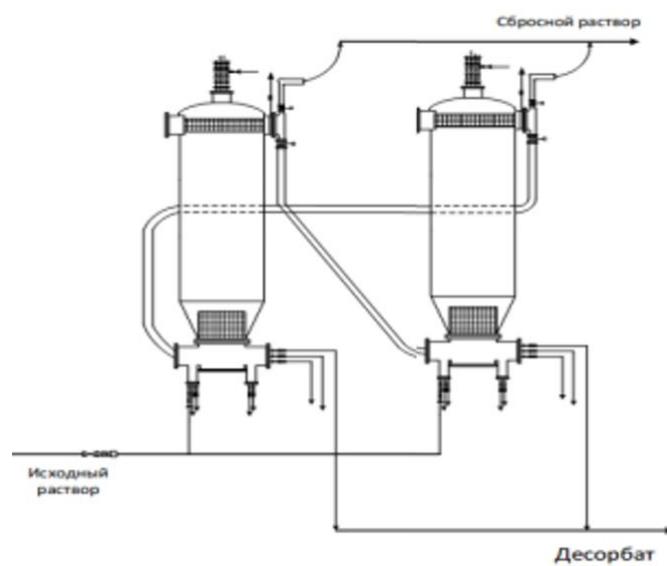


Рис. 1. Каскад ионнообменных колон для извлечения рения из сбросных растворов сорбции молибдена.



Последовательным выпариванием, объединив элюата с промывным раствором, в каждом цикле получали соли перрената аммония, дальнейшим просушеванием его



при температуре 200,0-250,00 С получали товарный продукт перрената аммония. За расчетный период для определения влияния pH раствора и кратности циклов сорбции-десорбции на сорбционную способность смолы Puoralite -170 было проведено 20 циклов сорбции-десорбции. Результаты испытаний представлены на таблицах 1.1, 1.2, 1.3

Таблица 1.1.
Влияние pH маточного раствора на полную динамическую объемную емкость (ПДОЕ) смолы Puoralite -170 (V емкость=250 мл)

pH раствора	Полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) по $\text{ReO}_4\text{-1}$ и Re в расчете на 1 мл смолы			
	$\text{ReO}_4\text{-1}$	Re	ПДОЕ по Re мг/мл	Примечание
2,5	69,0	46,0	184,0	Re со временем частично выпадает в осадок
3,0	68,0	45,3	181,2	Re со временем частично выпадает в осадок
3,5	65,0	43,3	173,2	Re не выпадает в осадок
4,0	64,0	42,6	170,4	Re не выпадает в осадок

Сред. Знач 66,5 44,3 177,0 ПДОЕ на 1 мл смолы составляет 177,0 мг/мл. Из таблицы 1.1 видно, что с уменьшением pH раствора обменная емкость смолы по рению увеличивалась, чем в других растворах, имеющих высокое значение pH, а с увеличением pH раствора (pH->5) обменная емкость смолы уменьшается. Поэтому, сорбция ионов ReO_4 из раствора, имеющая pH – 4,0 считается оптимальной.

Из представленных данных таблицы 1.2 видно, что смола Puoralite A-170 после двадцатикратной сорбции-десорбции показывает хорошую ПДОЕ по рению. На основе полученных результатов по изучению влияния pH среды и кратности сорбции-десорбции на обменную емкость ионитов установлено, что pH раствора подаваемый на сорбцию должно быть равным 3,0-4,0 и при этих условиях смола Puoralite A-170 имеет среднее значение ПДОЕ равным 78 мг/мл.

Таблица 1.2.
Влияние кратности циклов сорбции-десорбции на полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ) смолы Puoralite -170. (Vемкость=250 мл, pH-3,5)

№ опыта	Объем смолы, мл	Объем техн раствора, мл	Масса олибденового ангидрида, гр.	Масса молибдена гр.	ПДОЕ, мг/мл
1	1000	1300			
1к			68	45	181
2к			35	23	93
3к			9	6	24
4к			-	-	-
2:	1000	1300			
1к	250		68	45	181
2к	250		47	31	124
3к	250		8	5	21



4к	250		-	-	-
3:	1000	1300			
1к	250		64	42	170
2к	250		31	21	84
3к	250		3	2	8
4к	250		-	-	-
4:	1000	1300			
1к	250		65	43	173
2к	250		29	19	77
3к	250		6	4	16
4к	250		-	-	-
Среднее значение ПДОЕ, мг/мл			176		

На основе полученных результатов проведенных экспериментов по извлечению рения из маточных растворов сорбции молибдена установлены технологические параметры извлечения рения из маточных растворов после сорбции молибдена [2]. Вторичные маточные растворы после сорбции рения направляются на утилизацию с выпуском из них готовой продукции натриевой селитры.

Известно несколько способов очистки перрената аммония от примесей. Это широко известный способ дробной перекристаллизации после сорбции молибдена чернового перрената аммония. Дробную кристаллизацию перрената аммония (для очистки от калия рекомендуется проводить в четыре серии. В каждой серии выделяется 10% соли. Это соответствует удалению 55% калия. Данный процесс является многостадийным и энергоёмким, и, как следствие, сопровождается значительными потерями рения, а также требует значительных производственных площадей и не всегда обеспечивает уровень чистоты конечного продукта, удовлетворяющий требованиям мирового рынка. [2].

Как правило, черновой перренат аммония содержит примеси перренатов калия, цинка, кадмия и др., причём из всех этих солей менее растворимым чем перренат аммония, является только перренат калия. Поэтому конечными продуктами перекристаллизации перрената аммония являются содержание калия в перренате аммония. В таблице 1.3 показан примерный состав чернового перрената аммония.

Таблица 1.3
Состав чернового перрената аммония, %

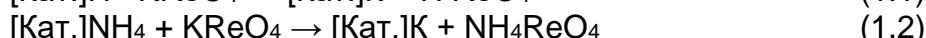
Re	S	Na	K	Ca	Mg	Mn	Mo	Fe	Al	Si	Ni	Cu
64,3	5.95	0.1	0.2	0.05	0.0015	0.0003	0.0005	0.0036	0.0007	0.04	0.0008	0.005

Поскольку радиусы ионов K^+ и NH_4^+ очень близки, даже при очень низком содержании перрената калия при перекристаллизации очень трудно добиться достаточной глубины очистки от калия по причине окклюзии ионов калия кристаллами перрената аммония. Калий уже при содержании 0,002-0,003% при спекании рениевых штапиков тормозит спекание и придаёт хрупкость штапику. Исследования возможности замены данного способа на более надёжные и современный электродиализный метод позволяет перечищать черновые и некондиционные соединения рения на получения рения высокой степени чистоты. Однако, проведение процесса осложнено необходимостью частых остановок аппарата и промывкой мембран кислотой, а также низкая износостойчивость дорогостоящих ионитовых мембран и, как следствие,



образовавшиеся разрывы приводящие проскоки рения в щелочной перренат, и его значительным потерям ограничивает использование данного процесса в промышленности.

Наиболее универсальным, простым и надёжным способом получения чистых соединений рения является ионный обмен. Очистку перрената аммония от примесей можно проводить двумя способами – применением анионного обмена и с применением катионного обмена:



Таким образом, в результате обменной сорбции на катионите можно получить либо раствор рениевой кислоты, либо непосредственно раствор перрената аммония.

Как известно перренат калия менее растворим, чем перренат аммония, поэтому при перекристаллизации он всегда первым начинает выпадать в осадок, что не позволяет избавиться от ионов калия, загрязняющих товарный продукт – перренат аммония. Поэтому исследовано селективное сорбирование из раствора перрената аммония ионов калия на катионите.

Результаты

Исследования показали, что при использовании катионита в NH_4^+ -форме достигнута весьма низкая емкость до проскока калия. Объясняется это тем, что ионы K^+ удерживаются ионитом сильнее, чем ионы NH_4^+ (по причине близости их радиусов). Исходя из вышеизложенного был сделан вывод, что использование катионита в H^+ -форме является более предпочтительным.

Испытанию были подвергнуты иониты, выпускаемые фирмой «Purolite». Проведение очистки с помощью анионного обмена с использованием анионитов «Purolite A-170» и «Purolite A-100» мало эффективно вследствие значительных потерь рения, происходящих как в результате циклической нагрузки, так и в результате образования бедных по содержанию рения растворов. Поскольку перренат калия менее растворим, чем перренат аммония, то при перекристаллизации он всегда первым начинает выпадать в осадок, что не позволяет избавиться от ионов калия, загрязняющих товарный продукт – перренат аммония. Поэтому, анализируя существующие методы очистки перрената аммония, разработана технология по селективному сорбированию не ионов рения, а ионов калия на катионите [3].

Были проведены лабораторные исследования по сорбции ионов калия из растворов перрената аммония на различных смолах. В начале сорбент зарядили в H^+ и NH_4^+ формы. В NH_4^+ форме калий не сорбировался, происходил быстрый проскок катионов калия. В дальнейшем опыты на сорбентах проводились в H^+ форме.

Нами были испытаны три марки катионообменной смолы: «Purolite C100E», «Purolite C100», «Purolite C100H».

В таблице 1.4 приведены данные по химическому составу образцов перрената аммония, полученных после сорбционной очистки с использованием этих смол.

Таблица 1.4
Химический состав образцов перрената аммония, полученных в результате ионообменной перечистки

№ п/п	Элемент	Концентрация, %		
		Исходный ПРА	Purolite C100H	Purolite C100
1	Zn	0,05	< 0,005	< 0,005



2	Pb	0,0005	0.0003	0.0003	0.0005
3	Cd	0,01	0.001	< 0.001	< 0.001
4	Al	0,0007	0.0007	0.0005	0.0005
5	Mg	0,0015	0.00025	0.00025	
6	Mo	0,0005	< 0.0002	< 0.0002	< 0.0002
7	K	0,2	0.0003	0.005	0.005
8	Si	0,04	0.001	0.001	0.001
9	Cu	0,005	0.00005	0.00005	0.00003
10	Na	0,1	0.0015	0.0005	0.0015
11	Fe	0,036	0.0005	0.0005	0.0005
12	Mn	0,0003	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
13	Re	64.3	69.4	69.4	69.4

Сравнение результатов анализа позволяет сделать вывод, что после одноступенчатой сорбции происходит очистка ионов калия до чистоты, требуемой нормативными документами. При этом наилучшие показатели получены при использовании смолы «Purolite C100H».

Проведены эксперименты по очистке перрената аммония с последовательным пропусканием раствора через три ионообменных колонки с сорбентом «Purolite C100H».

Установлено, что требуемая степень чистоты по всем ионам гарантированно достигается только после трехступенчатой очистки, результаты которой приведены в таблице 1.5. В результате проведённых исследований предложена следующая принципиальная технологическая и аппаратурная схемы процесса очистки перрената аммония методом ионного обмена.

Таблица 1.5
Содержание элементов-примесей в перренате аммония после трехкратной очистки

Элемент						
	Zn	Pb	Cd	Al	Mg	Mo
Конц-я в %, масс.	< 0.002	0.0002	< 0.001	0.0002	0.00025	< 0.0002
Элемент						
	K	Si	Cu	Na	Fe	Mn
Конц-я в %, масс.	0.0005	0.001	0.00002	0.0001	0.0002	< 0.0001

Заключение

Результаты исследования показали, что применение ионообменной смолы Purolite A170 позволяет эффективно извлекать рений из маточных растворов. Оптимальный диапазон pH для сорбции составляет 3,0–4,0. Для десорбции рения наиболее эффективным оказался 12,5%-ный водный раствор аммиака. Для повышения чистоты получаемых соединений рения были проанализированы различные методы ионного обмена, в результате чего предложены наиболее эффективные технологические решения. Проведённые исследования вносят вклад в развитие технологий



извлечения и переработки рения, а также расширяют возможности утилизации промышленных отходов с целью извлечения редких и ценных металлов.

Список использованной литературы

- [1]. Пирматов Э.А., Хасанов А.С., Шодиев А.Н., Азимов О.А. Research of technology for extraction of rare and noble metals from reset cues and sludge field solutions // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ)- Москва, 2020. № 6. С. 13-18.
- [2]. Пирматов Э.А., Хасанов А.С., Шодиев А.Н., Туробов Ш.Н., Хамидов С.Б. Современное оборудование, применяемое в гидрометаллургической переработке редких металлов. // universum: технические науки - Москва, 2019. - №11 С. 33-39.
- [3]. Шодиев А.Н., Хужакулов А.М., Олимов Ф.М., Ахмедова Д.А., Туробов Ш.Н. Исследование Возможности извлечения Редких металлов из отходов металлургического производства // вестник науки и образования - Москва, 2020 - №13. С. 26-31.
- [4]. Шодиев А.Н., Туробов Ш.Н., Намазов С.З., Хамидов М.Б., Шукиров О.М., Яндашев А.А. Извлечение редких металлов из технологических растворов, образующихся при выщелачивании огарка. XII International correspondence scientific specialized conference «International scientific review of the technical sciences, mathematics and computer science» Boston. (USA). October10-11, 2019 г. С. 22-28.
- [5]. Хасанов А.С., Шодиев А.Н., Туробов Ш.Н., Каршибоев Ш.Б., Рахимов К.Х., Ахматов А.А. Способы извлечения редких металлов из техногенных отходов металлургического производства. XIII International correspondence scientific specialized conference «International scientific review of the technical sciences, mathematics and computer science» Boston. (USA). December 29-30, 2019 г. С. 17-23.
- [6]. Санакулов К.С., Мухиддинов Б.Ф., Хасанов А.С. Химические Элементы свойства, получение, применение. Тошкент «Турон замин зиё» 2016 г. 493с.
- [7]. Хакимов К.Ж., Ражабов Ш.Х. Методы извлечения, обработки и обогащения рения // Цифровые технологии в промышленности - Қарши, 2024 - №1 С. 54-59.