

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 23483

(13) С1

(46) 2021.08.30

(51) МПК

C 01G 47/00 (2006.01)

C 22B 34/00 (2006.01)

(54)

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РЕНИЯ

(21) Номер заявки: а 20190276

(22) 2019.09.26

(43) 2021.04.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого" (ВУ)

(72) Автор: Шабловский Ярослав Олегович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого" (ВУ)

(56) RU 2171785 C1, 2001.

RU 2437836 C1, 2011.

RU 2511549 C1, 2014.

RU 2291840 C2, 2007.

KZ 15026 B, 2007.

CA 2792414 A1, 2011.

(57)

1. Способ получения металлического рения, при котором получают ренийсодержащий раствор посредством обработки ренийсодержащего сырья минеральной кислотой, концентрируют рений в этом растворе, получают водный раствор рениевой кислоты, фильтруют его, пропускают монооксид азота через полученную кислую реакционную смесь, одновременно подвергая ее воздействию постоянного магнитного поля с напряженностью $h > 16,21$ кЭ, после прекращения образования твердого рениевого продукта прекращают пропускание монооксида азота, осуществляют нейтрализацию смеси, отключают постоянное магнитное поле и удаляют из полученной нейтральной реакционной смеси металлический рений.

2. Способ получения металлического рения по п. 1, отличающийся тем, что нейтрализацию кислой реакционной смеси осуществляют введением гидрата аммиака.

3. Способ получения металлического рения по п. 1, отличающийся тем, что в качестве минеральной кислоты используют серную кислоту.

4. Способ получения металлического рения по п. 1 или 3, отличающийся тем, что рений концентрируют в растворе путем осаждения в нем сульфида рения, а водный раствор рениевой кислоты получают, растворяя этот осадок в перексиде водорода.

5. Способ получения металлического рения по п. 1, отличающийся тем, что в качестве минеральной кислоты используют азотную кислоту.

6. Способ получения металлического рения по п. 1 или 5, отличающийся тем, что рений концентрируют в растворе путем жидкостной экстракционной обработки этого раствора, а водный раствор рениевой кислоты получают воздействием азотной кислоты на продукт экстракции.

Изобретение относится к химической технологии получения редких и рассеянных металлов, а именно к способам получения рения.

ВУ 23483 С1 2021.08.30

Рений не образует собственных минералов, поэтому сырьем для его получения служат металлургические отходы, а именно растворы выщелачивания шламов и конденсата возгонов обжиговых газов от переработки руд цветных металлов (как правило, медных или молибденовых).

Промышленный способ получения металлического рения [1] включает концентрирование рения в растворе путем экстракции третичными аминами, аммиачную реэкстракцию, очистку реэкстракта от примесей меди и молибдена, упаривание фильтрата и формирование твердого рениевого продукта в виде перрената калия с последующим выделением из него металлического рения. Недостатком способа является получение твердого рениевого продукта в виде перрената калия, не допускающего одноступенчатое выделение из него высокочистого рения.

Известен способ получения металлического рения [2], включающий концентрирование рения в растворе осаждением перрената калия, выделение из него чернового металлического рения, его растворение в смеси жидкого неорганического окислителя с аммиаком и формирование в полученной реакционной смеси твердого рениевого продукта в виде перрената аммония с последующим выделением из него металлического рения восстановлением. Недостатком способа является значительная потеря рения на переделах.

Известен способ получения металлического рения [3], включающий концентрирование рения в растворе осаждением сульфида рения, получение реакционной смеси совместным действием аммиака и перекиси водорода на сульфид рения и формирование в этой смеси твердого рениевого продукта в виде перрената аммония с последующим выделением из него металлического рения восстановлением. При этом твердый рениевый продукт формируют упариванием до сухого остатка, образующегося в реакционной смеси раствора перрената аммония. Недостатком способа является значительная потеря рения из-за летучести твердого рениевого продукта и необходимости его очистки от примесей солей, сокристаллизующихся при упаривании.

Наиболее близок к заявляемому техническому решению способ получения металлического рения [4], включающий концентрирование рения в растворе, получение рениевой кислоты, ее фильтрацию, получение реакционной смеси и формирование в этой смеси твердого рениевого продукта в виде перрената аммония с последующим выделением из него металлического рения восстановлением. При этом рений концентрируют в виде сульфида, рениевую кислоту получают растворением сульфида в перекиси водорода, реакционную смесь получают нейтрализацией рениевой кислоты аммиаком, а твердый рениевый продукт формируют упариванием до сухого остатка, образующегося в реакционной смеси раствора перрената аммония.

Способ-прототип имеет следующие недостатки.

Твердый рениевый продукт получают в виде перрената аммония, обладающего сильной летучестью, а формируют упариванием до сухого остатка раствора перрената аммония, образующегося в реакционной смеси. Упаривание загрязняет рениевый продукт примесями сокристаллизующихся солей, отделение которых ведет к дополнительным потерям рения. В результате осуществление способа-прототипа сопряжено со значительными потерями рения из-за летучести твердого рениевого продукта и необходимости его очистки от примесей.

Задачей изобретения является минимизация потерь рения на переделах за счет получения твердого рениевого продукта в устойчивой форме, допускающей одноступенчатое выделение из него металлического рения высокой чистоты.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения металлического рения обработкой ренийсодержащего сырья минеральной кислотой получают ренийсодержащий раствор, концентрируют рений в этом растворе, получают водный раствор рениевой кислоты, фильтруют его, пропускают через него монооксид азота, одновременно воздействуя на полученную кислоту реакционную смесь постоянным магнитным полем

напряженностью $h > 16,21$ кЭ, после прекращения образования твердого рениевого продукта прекращают пропускание монооксида азота, осуществляют нейтрализацию смеси, отключают магнитное поле и удаляют из полученной нейтральной смеси металлический рений. Нейтрализацию кислой реакционной смеси осуществляют введением гидрата аммиака. Используя в качестве минеральной кислоты серную кислоту, рений концентрируют в растворе путем осаждения в нем сульфида рения, а водный раствор рениевой кислоты получают, растворяя этот осадок в перексиде водорода. Используя в качестве минеральной кислоты азотную кислоту, рений концентрируют в растворе путем жидкостной экстракционной обработки этого раствора, а водный раствор рениевой кислоты получают воздействием азотной кислоты на продукт экстракции.

Заявляемый способ основан на осуществлении реакции:



которая возможна только при воздействии на реакционную смесь постоянного магнитного поля с напряженностью $h > 16,21$ кЭ. При осуществлении этой реакции твердый рениевый продукт образуется в форме черного металлического рения, из которого легко выделить высокочистый рений электронно-лучевой или плазменной плавкой, вакуумной дистилляцией и т.д.

Отключение постоянного магнитного поля инициирует в кислой реакционной смеси обратный химический процесс, то есть растворение черного рения в азотной кислоте. По этой причине удаление черного рения из реактора должно производиться после нейтрализации реакционной смеси без прерывания воздействия магнитного поля на реакционную смесь до достижения рН 7,0. В качестве нейтрализующего реагента предпочтительно использовать гидрат аммиака, эффективно нейтрализующий азотную кислоту, но не взаимодействующий с рением.

Благодаря парамагнитным свойствам рения воздействие постоянного магнитного поля на реакционную смесь обеспечивает высокую компактность получаемого твердого рениевого продукта, тем самым минимизируя потери рения.

Предлагаемый способ позволяет получать рений из любого доступного ренийсодержащего сырья с минимальными потерями. Для иллюстрации ниже описаны примеры осуществления заявляемого способа, возможности применения которого представленными примерами не ограничиваются.

Пример 1.

Ренийсодержащий раствор получали воздействием 70 % водного раствора серной кислоты при температуре 80 °С на конденсат возгонов обжиговых газов и шламы от переработки медных руд. Полученный раствор отстаивали и декантировали, после чего в течение 1 ч концентрировали в нем рений осаждением сульфида рения (VII) посредством 20 %-ного раствора тиосульфата натрия при температуре 70 °С. Полученный сульфидный осадок промывали теплой дистиллированной водой и растворяли в перекиси водорода, добавляемой небольшими порциями. Полученный водный раствор рениевой кислоты отфильтровывали, помещали в реактор и пропускали через него монооксид азота, одновременно подвергая полученную кислую реакционную смесь воздействию постоянного магнитного поля с напряженностью $h = 16,7$ кЭ. После прекращения образования в реакторе металлического рения прекращали подачу монооксида азота и, не прерывая воздействие постоянного магнитного поля, подавали в реактор гидрат аммиака для получения нейтральной реакционной смеси. После достижения рН 7,0 прекращали подачу гидрата аммиака, отключали магнитное поле, удаляли из реактора черновой рений и выделяли из него высокочистый рений вакуумной дистилляцией при 2500 °С и остаточном давлении ~1 мПа в течение 4-6 ч. Чистота полученного металлического рения составила 99,991 %, что соответствует требованиям ТУ 48-1911-73 (ТУР-6-4).

Пример 2.

Ренийсодержащий раствор получали воздействием 4,5 н. раствора азотной кислоты при температуре 80 °С на конденсат возгонов обжиговых газов и шламы от переработки молибденовых руд. Для концентрирования рения полученный раствор направляли на жидкостную экстракцию. В качестве экстрагента использовали 30 %-ный раствор триалкиламина марки Mextral 336А (производства "Hallochem", Китай) в 2-октаноне марки "Ч" (производства ЗАО "Вектон", Россия). Из полученного экстракта реэкстрагировали рений азотной кислотой, реэкстракт фильтровали и перегоняли при температуре 360-370 °С, доводя массовую долю рениевой кислоты в кубовом остатке до значений 0,2÷0,6. Полученный водный раствор рениевой кислоты отфильтровывали, помещали в реактор и пропускали через него монооксид азота, одновременно подвергая полученную кислую реакционную смесь воздействию постоянного магнитного поля с напряженностью $h = 17$ кЭ. После прекращения образования в реакторе металлического рения прекращали подачу монооксида азота и, не прерывая воздействие постоянного магнитного поля, подавали в реактор гидрат аммиака для получения нейтральной реакционной смеси. После достижения рН 7,0 прекращали подачу гидрата аммиака, отключали магнитное поле, удаляли из реактора черновой рений и выделяли из него высокочистый рений зонной электронно-лучевой плавкой. Чистота полученного зонно-очищенного металлического рения составила 99,989 %, что соответствует требованиям ТУ 48-19-11-73 (ТУР-6-4).

Таким образом, заявленный способ позволяет минимизировать потери рения на переделах за счет получения твердого рениевого продукта в форме чернового металлического рения, допускающего одноступенчатое выделение из него металлического рения высокой чистоты.

Источники информации:

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения. - М.: Наука, 2007. - 298 с.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть 3. Под ред. К.А. Большакова. -М.: Высшая школа, 1976. 320 с. С. 303-313.
3. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: Галлея-Принт, 2015. 329 с.
4. Способ получения изотопно-обогащенного металлического рения: пат. RU 2 171785 С1, МПК⁷ С 01G 47/00// С 22В 61/00 / опубл. 10.08.2001. Бюл. № 20.