Chemical Journal of Kazakhstan Volume 3, Number 87(2024), 145-156

https://doi.org/10.51580/2024-3.2710-1185.40

УДК 543.054

EXTRACTION AND CONCENTRATION OF RHENIUM FROM NITRATE-CONTAINING RHENIUM DESORBATE

E.V. Zlobina ¹, Zh.Zh. Bekishev ^{1*}, A.G. Ismailova ¹, Kh.S. Tassibekov ², Z.A. Iskakov ³, B.Zh. Toksanbayev ³, A.T. Kumarbekova ³, A.S. Fomenko ³

¹ Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan ² 'A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences' JSC, Almaty, Kazakhstan ³ 'Institute of High Technologies' LLP, Almaty, Kazakhstan *E-mail:zhenis.bekishev@gmail.com

Abstract. Introduction. Extraction technology plays a key role in the industrial production of rhenium, accounting for more than 70% of the world's production of this element. In aqueous and alkaline solutions, rhenium is present in the form of the anion ReO₄, which necessitates the use of anion exchange extractants based on tertiary amines. Despite the widespread application and many years of research on rhenium extraction with amines, the obtained data remain contradictory. The extraction of rhenium from aqueous solutions by an amine extractant occurs through an anion exchange mechanism with the formation of the complex TAAHReO4. To increase the solubility of amine salts in the organic phase, high-molecular-weight aliphatic alcohols, such as decyl alcohol, are added, which act as modifiers of the organic phase without extracting rhenium themselves. The aim of this work is to investigate the extraction of rhenium with trialkylamine from a model solution that simulates the composition of nitrate desorbate obtained from the processing of uranium ores. Specifically, various factors affecting the extraction and reextraction of rhenium are studied to determine the optimal parameters of these processes. The study uses trialkylamine as the extractant and decyl alcohol as the modifying additive. The results of the study show that the optimal parameters for rhenium extraction are: an extractant concentration of TAA:DA:kerosene= 40:5:55 (% by volume), an organic to aqueous phase ratio of V_org/aq = 1:5, an extraction time of 5 minutes, and a rhenium extraction rate of up to 75%. Similar results were obtained with an extractant concentration of TAA:DA:kerosene = 30:10:60 and an extraction time of 5 minutes, where the rhenium extraction rate was about 74%. The re-extraction of rhenium is most efficiently carried out using an ammonia solution with a concentration of 114 g/L NH₃·H₂O and a phase contact time of 10 minutes, with a re-extraction rate of 85.5%. Similar results were obtained with the addition of 174 g/L (NH₄)₂SO₄, where the rhenium re-extraction rate was 82%.

Keywords: rhenium, extraction, model solution, anion exchange extractant, modifier, rhenium-containing desorbate

Citation: Zlobina E.V., Bekishev Zh.Zh., Ismailova A.G., Tassibekov Kh.S., Iskakov Z.A., Toksanbayev B.Zh., Kumarbekova A.T., Fomenko A.S. Extraction and concentration of rhenium from nitrate-containing rhenium desorbate. *Chem. J. Kaz.*, **2024**, 3(87), 145-156. (In Russ.). DOI: https://doi.org/10.51580/2024-3.2710-1185.40

Zlobina Elena Viktorovna	Candidate of Chemical Sciences;
Ziovina Liena vikiorovna	•
	E-mail: elena.zlobina@kaznu.kz
Bekishev Zhenis Zhumakhanovich	Master of Technical Sciences;
	E-mail: zhenis.bekishev@gmail.com
Ismailova Akmaral Gazizovna	Candidate of Chemical Sciences;
	E-mail: akmaral.ismailova@kaznu.kz
Tassibekov Khaidar Suleimenovich	Candidate of Chemical Sciences;
	E-mail:kh.tassibekov@ihn.kz
Iskakov Zaken Alisherovich	Master of Chemical Sciences;
	E-mail: z.Iskakov@iht.kazatomprom.kz
Toksanbayev Bolatbek	PhD of Technical Sciences;
Zhakypbekovich	E-mail: b.toksanbaev@iht.kazatomprom.kz
Kumarbekova Almira Tursbekovna	Engineer of Metallurgy;
	E-mail: a.t.kumarbekova@iht.kazatomprom.kz
Fomenko Artyom Sergeevich	Master of Technical Sciences;
	E-mail:a.s.fomenko@iht.kazatomprom.kz

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РЕНИЯ ИЗ НИТРАТНОГО РЕНИЙСОЛЕРЖАШЕГО ЛЕСОРБАТА

Е.В. Злобина¹, Ж.Ж. Бекишев ¹*, А.Г. Исмаилова ¹, Х.С. Тасибеков ², З.А. Искаков ³, Б.Ж. Токсанбаев ³, А.Т. Кумарбекова ³, А.С. Фоменко ³

Резюме. Введение. Экстракционная технология занимает ключевую роль в промышленном производстве рения, обеспечивая более 70% мирового производства этого элемента. В водных и щелочных растворах рений присутствует в форме аниона ReO4-, что обусловливает использование анионообменных экстрагентов на основе третичных аминов. Несмотря на широкое применение и многолетние исследования экстракции рения аминами, полученные данные остаются противоречивыми. Экстракция рения из водных растворов аминовым экстрагентом протекает по анионообменному механизму с образованием комплекса ТААНReO4. Для увеличения растворимости солей аминов в органическую фазу добавляют высокомолекулярные алифатические спирты, такие как дециловый спирт, которые играют роль модификаторов органической фазы, не экстрагируя рений. Целью данной работы является исследование экстракционного извлечения рения триалкиламином из модельного раствора, имитирующего состав нитратного десорбата, получаемого при десорбции рения с ионообменных смол уранового производства. В частности, исследуются различные факторы, влияющие на экстракцию и реэкстракцию рения, для определения оптимальных параметров этих процессов. В исследовании используется триалкиламин в качестве экстрагента и дециловый спирт как модифицирующая добавка. В результате исследования установлено, что оптимальные параметры экстракции рения составляют: концентрация экстрагента ТАА:ДС:керосин = 40:5:55 (% об.), соотношение органической и водной фаз Vорг/водн = 1:5, время экстракции 5 минут, степень извлечения рения достигает 75%. Аналогичные результаты были получены при концентрации экстрагента ТАА:ДС:керосин = 30:10:60 и времени экстракции 5 минут, где степень извлечения рения составила около 74%. Реэкстракция рения наиболее эффективно протекает при использовании раствора аммиака с концентрацией 114 г/л NH3·H2O и временем контакта фаз 10 минут, степень реэкстракции составляет 85.5%. Сходные результаты были получены при добавлении 174 г/л (NH₄)₂SO₄, где степень реэкстракции рения составила 82%.

Ключевые слова: рений, экстракция, модельный раствор, анионообменный экстрагент, модификатор, рений содержащий десорбат.

¹КазНУ имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

² АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

³ ТОО «Институт высоких технологий», Алматы, Казахстан

^{*}E-mail: zhenis.bekishev@gmail.com

Злобина Елена Викторовна	Кандидат химических наук
Бекишев Женис Жумаханович	Магистр технических наук
Исмаилова Акмарал Газизовна	Кандидат химических наук
Тасибеков Хайдар Сулейменович	Кандидат химических наук
Искаков Закен Алишерович	Магистр химических наук
Токсанбаев Болатбек Жакыпбекович	PhD технических наук
Кумарбекова Альмира Турсбековна	Инженер-металлург
Фоменко Артём Сергеевич	Магистр технических наук

1. Введение

Экстракционная технология играет доминирующую роль в промышленном производстве рения, обеспечивая более 70% мирового производства первичного рения, что связано с применением жидкостной экстракции [1, 2]. В водных растворах различной кислотности, а также в щелочных растворах рений присутствует в форме аниона ReO_4 , что делает анионообменные экстрагенты на основе третичных аминов наиболее подходящими для его извлечения [3]. Несмотря на многолетние исследования и широкое применение третичных аминов на практике, данные по их эффективности в экстракции рения противоречивы [4].

Основной экстракционный механизм заключается во взаимодействии перрената рения с триалкиламином (TAA), который в органической фазе присутствует в протонированной форме $[R_3NH]^+$. Этот процесс можно описать следующим уравнением:

$$ReO_4^-$$
 (водн.)+ R_3NH^+ (орг.) $\rightleftharpoons R_3NHReO_4$ (орг.)

Экстракция рения ИЗ водных растворов минеральных происходит по анионообменному механизму с растворами аминов образованием комплекса TAAHReO₄ в органической фазе [5]. Амины в молекулярной форме хорошо растворяются в различных органических растворителях, включая керосин, часто используемый в экстракционных процессах [6]. Такая анионообменная реакция приводит к образованию комплекса [R₃NH]ReO₄ в органической фазе, что способствует высокому уровню извлечения рения из водных растворов. Однако ключевым фактором для успешной экстракции является добавление децилового спирта (ДC), который действует как модификатор органической алифатический спирт Высокомолекулярный улучшает растворимость образующегося комплекса в органической фазе И предотвращает образование третьей фазы — это важно для стабильности системы. Однако соли аминов, образующиеся при контакте с минеральными кислотами, ограниченную растворимость большинстве В органических растворителей, требует добавления что высокомолекулярных

алифатических спиртов, таких как дециловый спирт, для повышения растворимости [7]. Эти спирты служат модификаторами органической фазы и сами практически не экстрагируют рений [8]. Тем не менее, их взаимодействие с аминами снижает концентрацию экстракционного реагента, что может негативно сказаться на извлечении рения. Поэтому концентрация спиртов в составе экстрагента должна быть минимально допустимой, чтобы избежать образования третьей фазы [9].

Известно, что извлечение ReO₄ в органическую фазу уменьшается в ряду кислот: $H_2SO_4 > HCl > HNO_3$ [10]. В литературе также упоминается трибутилфосфата В качестве модификатора, применение $(T \Phi \Phi)$ вылеление прелотвращающего солей аминов снижающего И не коэффициент распределения рения, в отличие от спиртов [11]. Повышение концентрации триалкиламина в органической фазе и увеличение времени контакта фаз напрямую влияют на эффективность экстракции рения. Это связано с тем, что большее количество ТАА создает больше активных центров для связывания перренат-ионов, что увеличивает общую емкость экстрагента. Кроме того, увеличение соотношения органической и водной фаз (V орг/V водн) также улучшает экстракционный процесс, позволяя захватывать большее количество ионов рения.

Такой механизм, подкрепленный оптимальными условиями экстракции, как концентрация экстрагента и добавление модификаторов, обуславливает повышение степени извлечения целевого вещества и успешную переработку ренийсодержащих растворов.

Из органической фазы рений легко реэкстрагируется растворами аммиака. Присутствие в аммиачном реэкстракте сульфатов аммония может способствовать осаждению кристаллов перрената аммония благодаря высаливающему эффекту, что особенно важно при экстракции рения из бедных растворов с концентрацией менее 200-500 мг/л [12].

Целью настоящей работы является исследование экстракционного извлечения рения триалкиламином из модельного раствора, имитирующего состав нитратного десорбата, получаемого при десорбции рения с ионообменных смол уранового производства, а также изучение различных факторов, влияющих на этот процесс, и определение оптимальных параметров экстракции и реэкстракции рения [13].

2. Экспериментальная часть

2.1 Реактивы, оборудование, методика эксперимента

В качестве экстракционного реагента применяли триалкиламин (ТАА), в качестве модифицирующей добавки — дециловый спирт (ДС, деканол-1), в качестве разбавителя — авиационный керосин. Некоторые свойства использованных реагентов приведены в таблице 1.

Название вещества	Формула	Молярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³
Триалкиламин (TAA)	R ₃ N (R: C ₇ -C ₉)	354	0.81
Дециловый спирт (ДС)	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ OH	158.3	0.83
Керосин	C_nH_{2n+2} (C9-C ₁₆)		0.81

Таблица 1- Физико-химические свойства экстрагентов и разбавителя

Растворы экстрагентов готовили следующим образом: с помощью пипет-дозаторов отбирали аликвотные части ТАА, ДС и керосина, полученную смесь перемешивали. Методика эксперимента по жидкостной экстракции состояла в следующем. В круглую плоскодонную колбу с высоким горлом добавляли рассчитанные количества ТАА, ДС, керосина, далее добавляли аликвотную часть 25,0 мл модельного раствора. Экстракцию проводили, встряхивая колбы вручную в течение 5 минут. По окончании экстракции водную и органическую фазы разделяли с помощью делительной воронки. Анализировали только водную фазу. Аналогичным образом проводили реэкстракцию рения: в колбу помещали аликвотную часть ренийсодержащего экстракта, добавляли равную аликвотную часть водного раствора реэкстрагента, органическую И водную фазы перемешивали вручную в течение 10 минут. После расслаивания фазы разделяли с помощью делительной воронки. Анализировали только водную фазу. Содержание рения в растворах после экстракции и реэкстракции определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре Agilent 7500a. Для получения градуировочных характеристик методом ИСП-МС применяли стандартный раствор для ИСП-MC - Multi-Element Calibration Standard – 4 с содержанием рения 10 мг/л Standards, США), из (производство High-Purity которого готовили градуировочные растворы.

Концентрацию рения в органической фазе после экстракции определяли по разности его концентраций в водной фазе до и после экстракции. Коэффициент распределения рения (D) рассчитывали по формуле (1), степень извлечения (R, %) рения рассчитывали по формуле (2), степень реэкстракции (Rrex, %) по формуле (3).

$$D = \frac{C(Re)_{\text{opr}}}{C(Re)_{\text{водн}}}$$

$$R = \frac{D \cdot 100}{D + \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{opr}}}}$$

$$R_{rex} = \frac{\textit{C(Re)}_{\text{водн}} \cdot \frac{\textit{V}_{\text{водн}}}{\textit{V}_{\text{opr}}} \cdot 100}{\textit{C(Re)}_{\text{opr}}} \cdot 100$$

где, $C(Re)_{водн}$ — концентрация рения в водной фазе после экстракции, M; $C(Re)_{opr}$ — концентрация рения в органической фазе после экстракции, M;

 $V_{\text{водн}}/V_{\text{орг}}$ — отношение водной части к органической части.

2.2 Приготовление модельного раствора

В работе был приготовлен модельный раствор, имитирующий состав нитратного ренийсодержащегодесорбата, получаемого десорбцией с сильноосновной макропористой ионообменной смолы.

Для приготовления модельного раствора использовали следующие реактивы:

- перренат аммония NH₄ReO₄,
- нитрат аммония NH₄NO₃, техн.,
- серная кислота (1:1) $\rho = 1.35 \text{ г/см}^3$,
- хлорид железа FeCl₃,
- хлорид натрия NaCl.

Содержание рения и железа в модельном растворе контролировали методом ИСП-МС.

Содержание серной кислоты определяли гравиметрическим методом с хлоридом бария.

Концентрацию нитрата аммония определяли потенциометрически с помощью нитрат-селективного электрода.

Концентрацию хлорид-ионов определяли титрованием хлоридом ртути. Составы рениевогодесорбата и приготовленного модельного раствора приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Состав растворов рениевогодесорбата и модельного раствора

	Re, мг/дм ³	Fe, мг/дм ³	NH4NO₃, г/дм³	H ₂ SO ₄ , г/дм ³	Cl⁻, г/дм³
Состав усреднённого рениевогодесорбата*	50±2	0.30±0.05	250±2	20±1	0.20±0.05
Состав модельного раствора	48	0.57	254	20.8	

^{*}на основании отчёта ТОО «ИВТ».

2.3 Исследование экстракции рения из модельного раствора

Исходя из состава модельного раствора, в котором присутствует значительное количество нитрата аммония, можно предположить протекание процессов, описываемых следующими уравнениями.

А) Полная диссоциация серной кислоты и нитрата аммония: $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$

 $NH_4NO_3 \rightarrow NH_4^+ + NO_3^-$

Б) образование нитрата триалкиламина:

 $H^+ + NO_3 \rightarrow HNO_3$

 $R_3N + HNO_3 \leftrightarrow [R_3NH]NO_3$

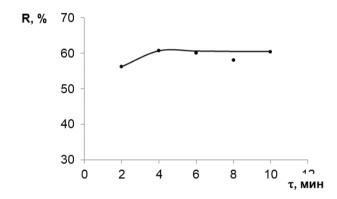
В) экстракция перренат-ионов нитратом триалкиламина:

 $ReO_{4 \text{ BOJH.}} + [R_3NH]NO_{3\text{Opr.}} \leftrightarrow [R_3NH]ReO_{4 \text{ opr.}} + NO_{3 \text{ BOJH.}}$

На эффективность процессов экстракции рения ТАА будет влиять состав экстрагента и соотношение объёмов органической и водной фазы.

2.3.1 Влияние времени контакта фаз на извлечение рения

Исследование влияния времени контакта фаз на извлечение рения из модельного раствора проводили при варьировании времени в интервале 2-10 минут, в качестве экстрагента использовали смесь состава (% об.): TAA:ДС:керосин = 30:10:60, соотношение O:В=1:10. Зависимость степени извлечения рения от времени контакта водной и органической фаз приведена на рисунке 1.



t = 22 °C, O:B = 1:10, ТАА:ДС:керосин = 30:10:60, C(Re) = 48 мг/дм³

Рисунок 1 – Влияние времени контакта фаз на экстракцию рения

Как следует из приведённых данных, равновесие в системе устанавливается в течение 4 минут. Дальнейшее увеличение времени экстракции не влияет на степень извлечения рения. Все последующие эксперименты по экстракции рения проводили при времени контакта фаз 5 минут.

2.3.2 Влияние концентраций триалкиламина и децилового спирта на извлечение рения

Исследовано влияние соотношения концентраций ТАА и ДС в экстрагенте на извлечение рения. В первой серии экспериментов экстракцию рения из модельного раствора проводили, изменяя

концентрацию ТАА, при этом концентрация децилового спирта оставалась постоянной и составляла 10 % об. Экстракцию проводили в течение 5 минут, соотношение органической и водной фаз составляло 1:10 и 1:5. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Экстракция рения из модельного раствора при варьировании концентрации ТАА в составе экстрагента

$t = 22$ °C; $\tau = 5$ мин; $C(Re) = 48$ м

Соотношение ТАА:ДС:керосин, % об.	О:В	D	R, %	О:В	D	R, %
10:10:80		8.33	45.5		3.83	43.4
30:10:60	1:10	14.46	59.1	1:5	13.37	73.6
40:10:50		18.2	64.5		11.19	69.1

Как следует из данных, приведённых в Таблице 3, увеличение степени извлечения рения происходит при увеличении концентрации ТАА в составе экстрагента, а также при увеличении соотношения органической и водной фаз. Максимальной степени извлечения \sim 74 % удаётся достичь при использовании экстрагента состава (% об): ТАА:ДС:керосин = 30:10:60 и соотношении O:B = 1:5. Концентрация ТАА 10 % является недостаточной, даже половину рения не удаётся извлечь в органическую фазу.

Во второй серии экспериментов экстракцию рения из модельного раствора проводили, изменяя концентрацию ТАА, при этом уменьшили концентрацию децилового спирта до 5 % об. Экстракцию проводили также при соотношении органической и водной фаз 1:10 и 1:5. Полученные результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Экстракция рения из модельного раствора при варьировании концентрации ТАА в составе экстрагента

t = 1	22°C	∵ τ =	- 5	мин.	C(Re)	= 48	$M\Gamma/\Pi$

Соотношение ТАА:ДС:керосин,% об.	О:В	D	R, %	О:В	D	R, %
30 : 5 : 65	1:10	11.09	52.6	1:5	9.63	65.8
40 : 5 : 55	1.10	24.6	71.0	1.0	14.95	75.0

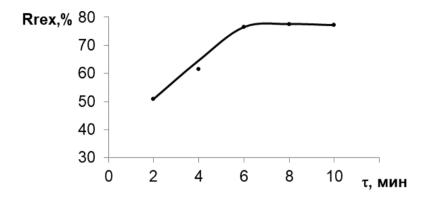
Как следует из данных, приведённых в Таблице 4, уменьшение концентрации децилового спирта в составе экстрагента привело к увеличению степени извлечения рения только в случае использования экстрагента с содержанием ТАА 40 %. Следует также отметить, что значительного увеличения степени извлечения рения даже в этом случае достичь не удалось.

2.4 Исследование реэкстракции рения

В качестве реэкстрагента рения из экстрактов на основе ТАА применяются растворы аммиака, а также смеси аммиака с солями аммония.

2.4.1 Влияние времени контакта фаз на реэкстракцию рения

Исследование влияния времени контакта фаз на реэкстракцию рения проводили из экстракта состава ТАА:ДС:керосин(Re) = 30:10:60(Re) при варьировании времени в интервале 2-10 минут, в качестве реэкстрагента использовали раствор состава 114 г/лNH $_3$ ·H $_2$ O + 200 г/л (NH $_4$) $_2$ SO $_4$. Зависимость степени реэкстракции рения от времени контакта органической и водной фаз приведена на рисунке 2.



t=22 °C, O:B = 1:1, экстракт – ТАА:ДС:керосин(Re) = 30:10:60, C(Re) $_{\text{орг.ф.}}$ = 263 мг/л; реэкстрагент – 114 г/лNH $_3$ ·H $_2$ O + 200 г/л (NH $_4$) $_2$ SO $_4$

Рисунок 2 – Влияние времени контакта фаз на реэкстракцию рения.

Как следует из приведённых данных, равновесие в системе устанавливается в течение 6-7 минут. Дальнейшее увеличение времени экстракции не влияет на степень реэкстракции рения. Все последующие эксперименты по реэкстракции рения проводили при времени контакта фаз 10 минут.

2.4.2 Влияние концентрации сульфата аммония на реэкстракцию рения Проведено исследование влияния концентрации сульфата аммония в реэкстрагенте на степень реэкстракции рения из экстракта состава (% об.) ТАА:ДС:керосин:Re = 30:10:60:Re. Основу реэкстрагента составлял раствор аммиака 114 г/л (или 12 %), в который вводили сульфат аммония. Концентрацию сульфата аммония варьировали в интервале 61,5 г/л – 256 г/л. Полученные данные приведены в таблице 4.

Таблица 5 — Результаты исследования реэкстракции рения экстракт: ТАА:ДС:керосин:Re = 30:10:60:Re, C(Re)_{орг.ф.} = 263 мг/л; O:B = 1:1: $\tau = 10$ мин

Состав реэкстран			
COTH HO) 7/7	C((NH ₄)) ₂ SO ₄ ,	Степень реэкстракции R _{rex} , %
C(NH ₃ ·H ₂ O), г/л	Γ/Π	%	
	-	-	85.5
	61.5	6	79.1
	106.5	10	79.5
114	174.1	16	82.1
	200	18	77.0
	223.3	20	76.5
	256	22.5	76.5

Как следует из приведённых данных,лучших результатов реэкстракции рения удаётся достичь при использовании в качестве реэкстрагента раствора аммиака с концентрацией 114~г/л-степень реэкстракции рения составляет 85.5~%. Введение в состав реэкстракта сульфата аммония приводит к незначительному снижению степени реэкстракции. Зависимость $R_{\text{rex}}(Re)$ от концентрации сульфата аммония проходит через максимум. Максимальная степень реэкстракции рения 82.1~% достигается при использовании реэкстрагента состава 114~г/л $NH_3 \cdot H_2O + 174~\text{г/л}$ $(NH_4)_2SO_4$.

3. Выволы

1.Исследована экстракция рения из модельного раствора, имитирующего состав нитратного десорбата, получающегося при переработке урановых руд, в зависимости от концентрации экстракционного реагента (триалкиламин) и модифицирующей добавки (дециловй спирт) в составе экстрагента; времени экстракции, соотношения органической и водной фаз.

2.Оптимальные параметры экстракции: состав экстрагента (% об.): ТАА:ДС:керосин = 40:5:55; соотношение $V_{\text{орг}}$: $V_{\text{водн.}}$ = 1 : 5; время экстракции 5 минут, степень извлечения рения 75 %.

3.Схожие результаты получены при следующих условиях: состав экстрагента (% об.): ТАА:ДС:керосин = 30:10:60; соотношение $V_{\text{орг.}}$: $V_{\text{водн.}}$ = 1:5; время экстракции 5 минут, степень извлечения рения \sim 74%.

4.Исследована реэкстракция рения в зависимости от времени контакта фаз и состава реэкстрагента. Установлены оптимальные параметры процессов реэкстракции: состав реэкстрагента: 114 г/л (12.5 %) NH3·H2O; время реэкстракции 10 мин; соотношение Vopr: Vводн. = 1:1, степень реэкстракции 85,5 %.

5.Схожие результаты получены при следующих условиях: реэкстрагента: $114 \text{ г/л} (12.5 \%) \text{ NH}3 \cdot \text{H2O} + 174 \text{ г/л} (16 \%) (\text{NH}4)2\text{SO4}$; время реэкстракции 10 мин; соотношение Vopr : Vводн. = 1 : 1, степень реэкстракции 82 %.

Финансирование: работа выполнена по проекту «Разработка технологии попутного извлечения редких элементов (на примере рения) из технологических растворов добычных предприятий АО «НАК «Казатомпром» в рамках программы целевого финансирования научных исследований на 2023-2025 годы, реализуемой Комитетом науки МНВО РК, по программе BR18574219 «Разработка экологически безопасных технологий получения инновационной продукции из природного и техногенного сырья Казахстана».

Конфликт интересов: конфликт интересов между авторами отсутствует

НИТРАТТЫ РЕНИЙ ҚҰРАМДЫ ДЕСОРБАТТАН РЕНИЙДІ ЭКСТРАКЦИЯЛЫҚ АЛУ ЖӘНЕ КОНЦЕНТРАЦИЯЛАУ

Е.В. Злобина 1 ,Ж.Ж. Бекишев $^{1^o}$, А.Г. Исмаилова 1 , Х.С. Тасибеков 2 , З.А. Искаков 3 , Б.Ж. Токсанбаев 3 , А.Т. Кумарбекова 3 , А.С. Фоменко 3

Туйіндеме. Кіріспе. Экстракциялык технология өнеркәсіптік рений өндіруде негізгі рөл аткаралы. бұл элементтің әлемдік өндірісінің 70% -дан астамын қамтамасыз етеді. Рений сулы және сілтілі ерітінділерде ReO4 анионы түрінде болады, бұл үшінші ретті аминдер негізіндегі анион алмастырушы экстрагенттерді пайдалануды талап етеді. Ренийді аминдермен экстракциялау бойынша кеңінен қолданылуы мен көпжылдық зерттеулерге қарамастан, алынған деректер қайшылықты болып қалуда. Ренийдің сулы ерітінділерден аминді экстрагентпен экстракциясы ТААНРСО4 кешенінің түзілуімен анион алмастырушы механизм бойынша жүреді. Амин органикалык фазада ерігіштігін арттыру ушін, органикалык тұздарының модификаторлары рөлін атқаратын, бірақ ренийді экстракцияламайтын, децил спирті сияқты жоғары молекулалық алифатикалық спирттер қосылады. Осы жұмыстың мақсаты - уран өндіруде ион алмастырушы шайырлардан ренийді десорбциялау кезінде алынған нитрат десорбатының құрамын имитациялайтын модельді ерітіндіден триалкиламинмен ренийді экстракциялық алуын зерттеу. Атап айтқанда, ренийді экстракциялау және қайта экстракциялау процестерінің оңтайлы параметрлерін анықтау үшін әртүрлі факторлар зерттеледі. Зерттеуде экстрагент ретінде триалкиламин және модификатор қоспа ретінде децил спирті қолданылады. Зерттеу нәтижесінде ренийді экстракциялаудың оңтайлы параметрлері: экстрагент концентрациясы ТАА:ДС:керосин = 40:5:55 (%), органикалық және сулы фазалардың арақатынасы $V_{\text{opr/cy}} = 1:5$, экстракция уақыты 5 минут, ренийді алу дәрежесі 75%-ға жетеді деп анықталды. Ұқсас нәтижелер экстрагент концентрациясы ТАА:ДС:керосин = 30:10:60 және экстракция уақыты 5 минут болған кезде алынды, мұнда ренийді алу дәрежесі шамамен 74% құрады. Ренийдің қайта экстракциясы ең тиімді турде 114 г/л NH3·H2O концентрациясы бар аммиак ерітіндісін пайдалану және фазалармен 10 минуттық байланысу уақытымен жүзеге асырылады, қайта экстракция дәрежесі 85.5%-ды құрайды. Ұқсас нәтижелер 174 г/л (NH₄)₂SO₄ қосылған кезде алынды, мұнда ренийдің қайта экстракциясы дәрежесі 82% құрады.

Түйінді сөздер: рений, экстракция, модельді ерітінді, анион алмасу экстрагенті, модификатор, рений құрамды десорбат

Злобина Елена Викторовна	Химия ғылымдарының кандидаты
Бекишев Жеңіс Жұмаханұлы	Техника ғылымдарының магистрі
Исмаилова Ақмарал Ғазизқызы	Химия ғылымдарының кандидаты
Тасибеков Хайдар Сүлейменұлы	Химия ғылымдарының кандидаты
Искаков Зәкен Әлішерұлы	Химия ғылымдарының магистрі
Токсанбаев Болатбек Жақыпбекұлы	Техника ғылымдарының PhD
Кумарбекова Альмира Турсбековна	Инженер-металлург
Фоменко Артём Сергеевич	Техника ғылымдарының магистрі

¹ Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

 $^{^{2}}$ «Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

³ «Жоғары технологиялар институты» ЖШС, Алматы қ., Қазақстан

^{*} E-mail:zhenis.bekishev@gmail.com

References

- 1.F. A. Berdikulova and A. T. Ikhlasova. "Study of the process of rhenium extraction from lead slime," *Complex Use Min. Resour.*, **2020**, No. 3 (314), 22–27. https://doi.org/10.1007/s11015-022-01413-7
- 2. C. D. Anderson, P. R. Taylor, and C. G. Anderson. "Extractive metallurgy of rhenium: a review," Miner. Metall. Process., 2013, Vol. 30 (1), pp. 59–73. https://doi.org/10.1007/s11015-021-01524-x
- 3. T. Helbig et al. "Oxidative leaching of a sulfidic flue dust of former copper shale processing with focus on rhenium," *Minerals Engineering*, **2018**, Vol. 128, pp. 168–178. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.014
- 4. J. Mizera et al. "New extraction chromatographic material for rhenium separation," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2006**, Vol. 269, pp. 251–257. https://doi.org/10.1007/s10967-006-0370-8
- 5. K. L.-S. et al. "Hydrometallurgical Technology for Producing Rhenium(VII) and Cobalt(II) from Waste," MDPI, **2024**. https://doi.org/10.3390/met14101456
- 6. T. Helbig, S. Gilbricht, F. Lehmann, et al. "Oxidative leaching of a sulfidic flue dust of former copper shale processing with focus on rhenium," *Minerals Engineering*, **2018**, Vol. 128, pp. 168–178. https://doi/org/10.1016/j.mineng.2018.08.014
- 7. L. Karagiozov, C. Vasilev. "Separation of molybdenum and rhenium by extraction with mixtures of trioctylamine and aliquat 336 followed by selective stripping," *Hydrometallurgy*, **1979**, Vol. 4, pp. 51–55. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)82249-2
- 8. T. L. Zhou, X. Zhong, R. J. Ma, et al. "The amide type extractant A101 and its application to the separation of niobium and tantalum, and molybdenum and rhenium," *Hydrometallurgy*, **1982**, Vol. 8, pp. 379–388. https://doi/org/10.1016/0304-386X(82)90064-1
- 9. S. Q. Yu, J. Y. Chen. "Mechanism of synergistic extraction of rhenium(VII) by primary amines and neutral phosphorus esters," *Hydrometallurgy*, **1985**, Vol. 14, pp. 115–126. https://doi.org/10.1016/0304-386X(85)90063-4
- 10. R. Goddard, J.B. "Recovery of rhenium from uranium in-situ leach liquor," *Society of Mining Engineers Transactions of AIME*, Vol. 274, pp. **1996–2000**. https://doi/org/10.1016/j.mineng.2018.08.014
- 11. M.I. El Guindy "Processing of spent platinum-rhenium catalyst for rhenium recovery," *JOM Proceedings*, **1997**, pp. 89–97. https://doi.org/10.1007/s11015-021-01524-x
- 12. K. A. Morgan "Process for recovering rhenium," US Patent Application, No. 2,414,965, 1947. https://doi/org/10.1021/jacs.6b00857
- 13. Valentine A. Chanturiya, Tamara N. Matveeva, et al. "Substantiation of New Reagent Compositions for the Effective Extraction of Rhenium in the Processing of Complex Molybdenum Ores," Minerals, 2023, Vol. 13(3), 372. https://doi.org/10.3390/min13030372