



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) U (11) 3311
(51) C22B 11/00 (2006.01)
C01G 55/00 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21) 2018/0402.2

(22) 07.06.2018

(45) 02.11.2018, бюл. №41

(72) Абыкаев Нуртай Абыкаевич; Школьник Владимир Сергеевич; Жарменов Абдурасул Алдашевич; Кульчиков Жазылкан Ахметжанович; Баймуханов Бакытжан Ерсайынович; Кындыбаев Ануар Ильясович; Ефремова Светлана Владимировна; Шалгымбаев Серикбол Тлеулесович; Ишкенов Анвар Рахимович; Чумаченко Светлана Михайловна; Арыспаев Болат Жомартович; Ахметтаев Темирлан Алмасович; Жарменов Айдос Жамбулович

(73) Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан" Комитета индустриального развития и промышленной безопасности Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан

(56) KZ 11418, 15.06.2005

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОСМИЯ

(57) Полезная модель относится к способу получения платиноида - металлического осмия из осмийсодержащих промпродуктов.

Техническим результатом предлагаемой полезной модели является разработка способа получения металлического осмия из бедных источников с содержанием металла менее 0,010%, а также снижение энерго- и материалоемкости процесса получения металлического осмия.

Технический результат полезной модели достигается предлагаемым способом получения металлического осмия из осмийсодержащих материалов, включающим принцип топохимического процесса переработки исходного сырья, перевод осмия в газовую фазу в виде OsO₄ с последующим поглощением её щелочными растворами (20% NaOH), выделение осмия из растворов в виде восстановленного соединения Os(IV): OsO₂·2H₂O-диоксида дигидрата и его перевод в металл в автоклаве под давлением водородом из суспензии NH₄Cl.

(19) KZ (13) U (11) 3311

Полезная модель относится к способу получения платиноида - металлического осмия из осмийсодержащих промпродуктов.

Известен способ получения порошка осмия (Патент РФ №2175020, Оpubл. 20.10.2001, бюл. №29). Согласно изобретению сырье, содержащее 53,95% осмия подвергают окислительному обжигу. Нагрев сырья в печи проводят с подъемом температуры на 50°C каждые 24 часа, начиная с 150°C до достижения 500°C. Возгоны оксидов осмия улавливают щелочными растворами с концентрацией 200г/л. Осмийсодержащие растворы подвергают электролизу с получением катодного осадка, который обрабатывают раствором гидразингидрата, промывают водой и восстанавливают в среде водорода при 700-730°C, полученный осмиевый порошок обрабатывают растворами сначала соляной, а затем - плавиковой кислот, промывают водой отдельно после каждой проварки при температуре 90-95°C и повторно восстанавливают в среде водорода с получением высокочистого осмиевого порошка марки не ниже ОсА-2.

Известная технология позволяет получить осмий высокой чистоты из материалов с содержанием осмия 10-80%, но не применим для сырья содержащих ниже 0,01% осмия.

Известен способ получения и аффинажа осмия из осмийсодержащих материалов (Плаксин И.Н., Металлургия благородных металлов, М., Металлургиздат, 1958, с. 355-356). Способ включает спекание осмийсодержащего материала с окислителями и последующее выщелачивание спека в царской водке. Отходящие газы, образующиеся при выщелачивании, пропускают через щелочной раствор, в котором происходит поглощение осмия, затем щелочной раствор последовательно обрабатывают гипосульфитом, хлористым аммонием. Щелочной раствор последовательно обрабатывают гипосульфитом, хлористым аммонием и получают соль тетрамин осмилхлорид $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, соль далее прокачивают в восстановительной среде.

Осадок промывают, фильтруют и прокачивают в восстановительном пламени, после этого губчатый осмий обрабатывают фтористоводородной и соляной кислотами и восстанавливают в электрической печи в струе водорода.

Недостатком известной технологии является сложность применения ее в промышленных условиях из-за ее высокой экологической вредности.

Известен способ получения металлического осмия (Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985, с. 1844). Металлический осмий получают восстановлением осмата калия водородом. Тонко измельченный продукт, содержащий осмий, сплавляют со смесью КОН и KNO_3 при массовом соотношении 5:3. Плав растворяют в воде и раствор переносят в прибор для перегонки (на шлифах). Перегонная колба снабжена капельной воронкой, трубкой для ввода газа и дефлегматором. В колбу добавляют по каплям

HNO_3 до кислой реакции. Выделяющийся газообразный OsO_4 перегоняют в токе воздуха или кислорода в приемник, где он поглощается 10%-ным раствором КОН. В конце процесса нагревают раствор до кипения, чтобы отогнать последние остатки OsO_4 . Полученный раствор $\text{K}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$ слегка нагревают и медленно высаливают $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ 96%-ным спиртом. Раствор оставляют на ночь для завершения кристаллизации. Осадок осмата (VI) переносят на фильтр, промывают небольшим количеством спирта, отсасывают досуха и сушат при температуре ниже 100°C, восстанавливают водородом при высокой температуре до порошка металлического осмия. Его промывают горячей водой и еще раз прокачивают в токе водорода.

Недостатками способа являются то, что:

- данный способ применим только для целей анализа в лабораторных условиях;

- применение этой методики к углерод- и серу содержащему сырью грозит взрывом уже на первой стадии.

По технической сущности наиболее близким к предлагаемой полезной модели является способ получения металлического осмия из осмийсодержащих продуктов (патент РК №11418, опубл. 15.06.2005, бюл. №6).

Способ заключается в термической обработке исходного сырья в атмосфере углекислого газа при 300-400°C, обжиге гранул на второй стадии в смеси углекислоты и диоксида азота при 900-950°C и отгонке осмия в атмосфере, обогащенной кислородом при 1000-1100°C. Осмийсодержащие возгоны поглощают раствором щелочи с сульфидом натрия. Сульфид осмия обрабатывают бихроматом калия и хромовым ангидридом в среде серной кислоты трижды, а образовавшиеся возгоны поглощают растворами едкого натра, а затем калия до перосмата калия. Калийсодержащий щелочной раствор восстанавливают этанолом, получают осмат калия, затем концентрированной соляной кислотой высаживают диоксид дигидрата осмия. Последний восстанавливают при 900°C смесью водорода и гелия (0,5:9,5) до металлического осмия. Охлаждают металл в атмосфере гелия и отмывают от примесей последовательно растворами соли аммония, соляной кислоты, плавиковой кислоты, вновь раствором соли аммония и водой. Вновь восстанавливают при 500°C смесью водорода и гелия и охлаждают в атмосфере гелия.

Недостатками известного способа являются многостадийность, большие энерго- и материалозатраты, также способ не предусматривает переработку бедного сырья, содержащего осмий ниже 0,02%.

Техническим результатом предлагаемой полезной модели является разработка способа получения металлического осмия из бедных источников с содержанием металла менее 0,010%, а также снижение энерго- и материалоемкости процесса получения металлического осмия.

Способ заключается в использовании топохимических процессов на границе твердых

веществ: между включениями осмийсодержащих кристаллических решёток минерала (или промпродукта) и твёрдого окислителя.

Окислительную функцию последнего выполняют ряд веществ, а именно: перекись натрия, гипохлорит кальция и др. Перспективно также использование смесей реагентов, продуцирующих необходимый окислитель (активные в момент выделения O_2 , Cl_2 и др.) в процессе топохимического процесса, например смесь хлорида натрия и нитрата кальция.

Окислительный процесс проводят при температуре 450-500°C в токе атмосферного кислорода в герметичной печи специальной конструкции, что приводит к выносу образующегося тетраоксида OsO_4 .

Газообразный тетраоксид OsO_4 поступает в реактор с мешалкой и восстанавливающим щелочным раствором сульфида натрия Na_2S , что приводит к образованию нерастворимого чёрного осадка смеси низших степеней окисления осмия - сульфидов осмия. При этом полностью исключается потеря осмия при переходе из газовой фазы в восстанавливающий раствор.

Осадок смеси сульфидов отделяют центрифугированием и переносят в колбу из боросиликатного стекла, содержащий сильный окислитель - раствор нитрата натрия с серной кислотой для перевода сульфидов осмия вновь в летучий тетраоксид. Процесс отгонки тетраоксида проводят при нагревании в токе химически чистого кислорода. Отгоны осмия сорбируются раствором высокоочищенного $NaOH$ (марки ОСЧ) в абсорберах из боросиликатного стекла. Процедуру отгонки проводят несколько раз, что приводит к предварительной очистке осмия от примесей (калий, железо, кремний).

Полученный коричневый раствор перосмата натрия $Na_2[OsO_4(OH)_2]$ восстанавливают раствором изопропанола до выпадающего в осадок фиолетового осмата натрия $Na_2[OsO_2(OH)_4]$. Осмат отделяют центрифугированием, промывают слабым раствором изопропанола и вновь центрифугируют. Далее осмат натрия обрабатывают раствором соляной кислоты (ОСЧ) для перевода осмия в нерастворимое соединение $OsO_2 \cdot 2H_2O$ - диоксида дигидрат, который промывают 0,1М раствором хлорида аммония для предотвращения перехода $OsO_2 \cdot 2H_2O$ в золь.

Растворы, содержащие следы Os , после изолирования главных осмийсодержащих форм, собирают и обрабатывают сульфидом натрия Na_2S в присутствии $NaOH$ для количественного перевода следов осмия в нерастворимую форму OsS_2 и возвращают в начало технологического процесса - стадию отгонки с нитратом натрия и серной кислотой.

Промытый и влажный $OsO_2 \cdot 2H_2O$ переносят в тигель из стеклогрфита объёмом 500 мл и заполняют на 75% его объёма 0,02М раствором NH_4Cl . Тигель, в свою очередь помещают в лабораторный автоклав из нержавеющей стали объёмом 1-1,5 литра так, чтобы газоподводящий

патрубок автоклава доходил до дна тигля с суспензией $OsO_2 \cdot 2H_2O$.

Автоклав с содержимым нагревают до 60°C; (поддерживают эту степень нагрева до окончания процесса).

В автоклав через патрубок медленно подают в течение 0,5 часа химически чистый гелий для освобождения раствора и всего объёма автоклава от кислорода и лишь после этого подают химически чистый водород для восстановления диоксида дигидрата $OsO_2 \cdot 2H_2O$ до металлического осмия. Процесс восстановления проводят из раствора в слабокислой среде.

Давление водорода в автоклаве при восстановлении поддерживают не ниже 9-12 атм. Процесс заканчивается в среднем за 1,5-2 часа.

Автоклав охлаждают и вновь продувают химически чистым гелием или аргоном для обязательного удаления остатков водорода. Полученный таким образом металл многократно промывают свободным от кислорода бидистиллятом, осмий сушат от влаги в вакуум-эксикаторе над цеолитовыми ситами.

Полученный таким образом металлический осмий - Os (или $Os-187$) не содержит основные примеси - кремний, калий и железо. Выход осмия составляет более 99,2% масс. Химическая чистота металла по этой технологии не ниже, чем 99,99% масс. Если технология направлена на получение стабильного радиогенного осмия-187, то содержание осмия-187 не ниже, чем $99,40 \pm 0,20\%$ масс, при той же химической чистоте.

Технология позволяет получить металлический осмий с высокой степенью извлечения из сырья с низким содержанием металла.

Технический результат полезной модели достигается предлагаемым способом получения металлического осмия из осмийсодержащих материалов, включающим принцип топохимического процесса переработки исходного сырья, перевод осмия в газовую фазу в виде OsO_4 с последующим поглощением её щелочными растворами (20% $NaOH$), выделение осмия из растворов в виде восстановленного соединения $Os(IV)$: $OsO_2 \cdot 2H_2O$ -диоксида дигидрата и его перевод в металл в автоклаве под давлением водородом из суспензии NH_4Cl .

Предлагаемый способ получения металлического осмия позволяет эффективно перерабатывать бедное сырьё с содержанием металла менее 0,010%, снизить энергозатраты за счет исключения трехстадийной высокотемпературной термообработки сырья, за счет исключения двустадийного восстановления диоксида дигидрата осмия и снизить материалоемкость процесса получения металлического осмия за счет исключения многократной отмывки металлического осмия от примесей.

Пример 1

120 кг сырья с содержанием осмия 0,0028% масс. (28 грамм на тонну) измельчили до размеров 2-3 мм и перенесли в трубчатую вращающуюся печь. В печь ввели 30 кг сухого гипохлорида кальция в

смеси с кальция гидроксидом. Содержание активного хлора во введённом окислителе составило 2,3 кг или 7,75% масс. Полученную смесь зашихтовали непосредственно в печи, так как гипохлорид кальция окисляет и выделяет осмий в виде OsO_4 уже при комнатной температуре в токе воздуха. Температуру в печи довели до 500°C и прокаливали смесь в течение 1-го часа, пропуская воздух с такой скоростью, чтобы предотвратить вынос тетраоксида с фронтальной стороны печи. Газы из печи пропускали через реактор, содержащий раствор Na_2S (10%) и NaOH (5%). При этом образовался чёрный осадок сульфидов осмия, который отделяли центрифугированием. Осадок перенесли в трёхгорлую колбу из боросиликатного стекла, ввели натрия нитрат и серную кислоту, нагревали содержимое колбы до $100\text{-}120^\circ\text{C}$, через раствор пропускали кислород из баллонов. При этом выделялся OsO_4 , тетраоксид поглощали 20% раствором NaOH (ОСЧ). Полученный раствор перосмата натрия восстанавливали изопропанолом до осмата. Осмат натрия отделяли на центрифуге, затем соляной кислотой (ОСЧ) осаждали $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Последний промыли хлоридом аммония и перенесли в стеклографитовый тигель с раствором NH_4Cl . Тигель поместили в автоклав, через раствор в течение 30 минут пропускали гелий, а затем водород при температуре 60°C под давлением 12 атм, затем вновь гелий. Металлический осмий извлекли из автоклава, промыли и сушили в инертной атмосфере над молекулярным ситом до постоянного веса. Вес металлического осмия составил 3,30 г, выход 98,21% масс.

Пример 2

90 кг. свинцового кека с содержанием осмия 0,0058% масс. (58 граммов на тонну) перенесли в трубчатую печь, ввели в печь гипохлорид кальция в весовом отношении кек:окислитель=1:0,25.

Последовательность дальнейших процедур как и в Примере 1.

Вес металлического осмия равен 5,19 г, выход 99,42% масс.

Пример 3

140 кг. свинцового шлама с содержанием осмия 0,0047% масс. (47 гр. на тонну сырья) поместили в печь, ввели гипохлорид кальция в весовом

соотношении 1:0,3. Проводили окислительный обжиг в течение часа при 600°C . Последовательность дальнейших действий как и в Примере 1.

Масса полученного осмия - 6,55 г, выход составил 99,50% масс.

ФОРМУЛА ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ

1. Способ получения металлического осмия из бедного сырья, включающий термическую обработку исходного сырья с окислителем, поглощение осмийсодержащих возгонов сульфидно-щелочным раствором с получением сульфидного концентрата осмия, обработку сульфидного концентрата в растворе окислителя, перевод осмия в щелочной раствор, восстановление высшего оксида осмия до промежуточной степени окисления с выделением из него диоксида дигидрата осмия и его последующее водородное восстановление до металлического осмия, **отличающийся** тем, что восстановление диоксида дигидрата осмия проводят в автоклаве.

2. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что обработку сульфидного концентрата осмия проводят в растворе нитрата натрия и серной кислоты в токе химически чистого кислорода.

3. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что высший оксид осмия восстанавливают раствором изопропанола.

4. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что выделенный из щелочного раствора диоксид дигидрат осмия промывают 0,1М раствором хлорида аммония.

5. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что восстановлению подвергают суспензию диоксида дигидрата осмия в 0,02М растворе хлорида аммония.

6. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что восстановление диоксида дигидрата осмия проводят в автоклаве под давлением водорода не ниже 9-12 атм.

7. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что восстановление диоксида дигидрата осмия проводят в автоклаве при температуре 60°C .