

НАУЧНАЯ МЫСЛЬ

Электронно-  
Библиотечная  
Система  
znanium.com



DOI 10.12737/3285

*А.Г. Касиков, А.М. Петрова*

# РЕЦИКЛИНГ РЕНИЯ

А.Г. Касиков, А.М. Петрова

# РЕЦИКЛИНГ РЕНИЯ

*Монография*

Электронно-  
Библиотечная  
Система  
znanium.com

Москва  
РИОР  
ИНФРА-М

**УДК 669.849(075.4)**

**ББК 34.33**

**K28**

ФЗ  
№ 436-ФЗ

Издание не подлежит маркировке  
в соответствии с п. 1 ч. 2 ст. 1

*Печатается с разрешения Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Института химии  
и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
Кольского научного центра Российской Академии наук  
(экспертное заключение от 22.01.2014 г.)*

**Рецензенты:**

*А.А. Блохин* — д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе СПбГТИ(ТУ);

*П.М. Соложенкин* — д-р техн. наук, профессор, академик АН Республики Таджикистан, действительный член Российской академии естественных наук (РАЕН)

**Касиков А.Г., Петрова А.М.**

**K28**

Рециклинг рения: Монография. — М.: РИОР: ИНФРА-М, 2014. — 95 с. — (Научная мысль). — DOI 10.12737/3285 ([www.doi.org](http://www.doi.org)).

ISBN 978-5-369-01341-0 (РИОР)

ISBN 978-5-16-009914-9 (ИНФРА-М, print)

ISBN 978-5-16-101511-7 (ИНФРА-М, online)

В монографии обобщены результаты исследований и практический опыт рециклинга рения из вторичного ренийсодержащего сырья, в том числе из дезактивированных катализаторов нефтепереработки и отходов обработки и эксплуатации суперсплавов на никелевой основе. Приведена краткая характеристика современного состояния и перспектив рынка рения, а также областей его применения — источников образования вторичного ренийсодержащего сырья. Описаны и систематизированы отечественные и зарубежные наработки в области создания технологий извлечения рения из вторичного ренийсодержащего сырья, предложена классификация существующих технологий.

Книга предназначена для научных и инженерных работников, занимающихся вопросами химии, анализа и технологии рения, а также утилизацией вторичного сырья; может быть полезна аспирантам и студентам вузов.

**УДК 669.849(075.4)**

**ББК 34.33**

© Касиков А.Г., Петрова А.М., 2014

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, 2014

ISBN 978-5-369-01341-0 (РИОР)

ISBN 978-5-16-009914-9 (ИНФРА-М, print)

ISBN 978-5-16-101511-7 (ИНФРА-М, online)

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В последнее время рециклингу металлов из вторичного сырья уделяют все большее внимание, что связано как с экологическими проблемами, так и с истощением запасов природного сырья. Поэтому в развитых странах доля металлов, получаемых из отходов и вторичного сырья, велика. Россия пока существенно отстает от других стран в рециклинге металлов, что во многих случаях связано с наличием собственных богатых запасов природного сырья. Однако в случае рения, добыча которого возможна только попутно при переработке руд и концентратов других металлов, его рециклинг выходит на первый план. Необходимость глубокого извлечения рения из вторичного сырья связана также с его очень высокой ценой, которая сравнима с ценами на платиновые металлы.

Несмотря на важность проблемы рециклинга рения, количество публикаций по данной теме относительно невелико, а специальные монографии отсутствуют. Небольшой обзор технологий рециклинга рения из вторичного сырья приведен в книге В.И. Букина и соавторов «Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы», опубликованной в 2002 г. В монографии А.А. Паланта, И.Д. Трошкиной, А.М. Чекмарева «Металлургия рения» 2007 г. вопрос рециклинга рения также изложен очень кратко.

С учетом этого, а также в связи с появлением в последние годы ряда новых публикаций авторы сочли возможным обобщить имеющиеся в литературе и собственные данные в виде отдельной монографии. Она состоит из двух глав. Первая посвящена извлечению рения из отработанных катализаторов. Во второй главе приводятся литературные данные и результаты авторов, полученные в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, по переработке ренийсодержащих металлических отходов и отработанных изделий. При этом наибольшее внимание уделено извлечению рения из жаропрочных сплавов на никелевой основе, которые являются незаменимыми материалами в авиационной и ракетной технике.

За внимательное прочтение рукописи авторы выражают искреннюю признательность рецензентам — заведующему кафедрой редких элементов и наноматериалов на их основе, доктору технических наук, профессору А.А. Блохину и главному научному сотруднику ИПКОН РАН, академику АН Республики Таджикистан, профессору П.М. Соложенкину.

## ВВЕДЕНИЕ

Рений — самый редкий рассеянный металл в земной коре. Разведанные общемировые запасы данного металла оцениваются примерно в 11 тыс. т, а ежегодная добыча на сегодняшний день не превышала 56.5 т, полученных в 2008 г. [1] За последние 30 лет структура потребления рения сильно изменилась: если ранее рений в основном был востребован нефтехимической промышленностью, то в последние годы более 80% рения используется в производстве жаропрочных сплавов для аэрокосмических и промышленных газовых турбин (рис. 1) [2; 3].



Рис. 1. Структура мирового производства (*а*) и потребления (*б*) рения в 2013 г. [3]

Развитие новой области потребления металла послужило причиной дисбаланса производства-потребления и, как следствие, привело к значительному росту цен на рынке рения (до 10 тыс. долл. за кг на пике в 2008 г.). Последние несколько лет рынок рения демонстрировал

относительную стабильность, в 2009–2012 гг. цены находились на уровне 6.4 тыс. долл. за кг [4] (на спотовом рынке — ниже 5 тыс. долл. за кг [5]). Однако с начала 2013 г. наметилась тенденция к их снижению, и к ноябрю цены на рений на спотовом рынке заметно упали — до ~2.5 тыс. долл. за кг, — на фоне полного покрытия спроса поставками металла по долгосрочным контрактам от крупнейших производителей (*Molymet*, Чили; *KGHM Ecoren*, Польша; *Climax*, США). Цены на рений в виде перрената аммония каталитического качества снизились до 3.0–3.2 тыс. долл. за счет нерегулярных закупок на спотовом рынке со стороны производителей катализаторов.

При этом по данным *Lipmann Walton & CO LTD* в 2013 г. выпуск первичного рения составил порядка 50.0 т при суммарном запросе со стороны производителей сплавов, катализаторов и прочих потребителей в 65 т [2; 3]. Очевиден дефицит порядка 23% (рис. 1). Таким образом, снижение цен в 2013 г. связано, по-видимому, с общемировыми кризисными явлениями в мировой экономике.

Снижения спроса на рений вряд ли можно ожидать. Со стороны авиапромышленности спрос на металл постоянно растет за счет потребности гражданской и военной авиации в новых, высокоэффективных по расходу топлива двигателях в самолетах последних поколений. Перспективным направлением использования рениевых сплавов является производство промышленных турбин, космической техники, электроники. Со стороны нефтеперерабатывающей промышленности спрос на перренат аммония каталитического качества остается более-менее постоянным (~5–6 т в год).

Дефицит и высокая стоимость металла сдерживает рост его потребления, поэтому несколько лет назад ведущие зарубежные компании-производители авиадвигателей предприняли ряд мер по снижению зависимости собственного производства от внешних поставок рения. В частности, *General Electric Aviation* с 2006 г. реализует программу снижения зависимости от редких металлов, включая рений [6]. В рамках данной программы поставлены цели разработки способов эффективного рециклинга ренийсодержащих сплавов, их повторного использования и создания суперсплавов с пониженным содержанием дефицитных редких металлов или не содержащих их, что позволит снизить затраты. В 2011 г. *Pratt & Whitney* и *Rolls-Royce* заявили о создании совместного предприятия с целью разработки новых двигателей с пониженным содержанием рения для перспективного поколения самолетов [1].

Несмотря на приложенные усилия, рений остается незаменимым компонентом суперсплавов. Разрабатываемые безрениевые сплавы пока не способны в полной мере заменить ренийсодержащие (хотя и удалось заметно снизить содержание рения в последних), полностью отказаться от использования рения в турбинных двигателях на сегодняшний день не представляется возможным.

При этом существенно увеличить производство первичного рения практически невозможно, поскольку он является «дважды попутным», и его выпуск зависит от производства меди и молибдена (соответственно, от спроса на них). В условиях сырьевой базы России вопрос дефицита рения стоит особенно остро, поскольку действующие производства первичного рения с распадом СССР отошли союзным государствам (Казахстан, Узбекистан, Армения). И несмотря на то что именно в России находится единственное собственное рениевое месторождение, третье в мире по запасам этого металла, — фумарольные поля вулкана Кудрявый, о. Итуруп Курильской гряды [7; 8], — отечественная промышленность в большой степени зависима от импорта рения. Это связано с отсутствием на сегодняшний день промышленных технологий, позволяющих извлекать рений «из вулкана».

Хотя среднее содержание рения в вулканических породах месторождения ~30 г/т (на отдельных участках до 1000 г/т) [7; 8], что является промышленно значимой концентрацией, породы фумарольных полей находятся вблизи кратера действующего вулкана. Также рений присутствует в горячих парогазовых выбросах из кратера вулкана. Извлечение металла из таких источников является нетривиальной задачей. Предложенные российскими учеными технологии улавливания рения из парогазовых выбросов вулкана пока находятся на стадии пилотных испытаний [9–11].

В таких условиях наиболее надежным перспективным источником рения для конечных потребителей является вторичное рениевое сырье, главным образом дезактивированные катализаторы оргсинтеза (для производителей катализаторов) и отходы обработки и эксплуатации ренийсодержащих сплавов (для продуцентов сплавов).

Очевидно, что переработка вторичного сырья в технологии рения занимает особое место, и ее необходимость связана в первую очередь с ограниченностью запасов данного металла.

## Глава 1

# РЕЦИКЛИНГ РЕНИЯ

# ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

### 1. Краткий исторический экскурс

Каталитические свойства рения были установлены вскоре после открытия этого элемента в 1925 г. В начале 1930-х гг. были изучены реакции гидрирования этилена в этан и получения метана из СО и водорода на медно-рениевых катализаторах. Было установлено, что введение рения значительно увеличивает их активность. В 1935 г. была показана более высокая эффективность рениевых катализаторов в реакциях дегидрогенизации спиртов по сравнению с платиной, никелем, цинком и медью. В 1950-е гг. широко изучались каталитические свойства О-, S- и Se-содержащих соединений рения в условиях жидкофазного гидрирования более 100 органических соединений. Во многих случаях была установлена более высокая активность рениевых катализаторов по сравнению с традиционными — содержащими платину, никель, цинк или медь [12].

К концу 1950-х гг. были проведены исследования по возможности применения нанесенных рений-угольных и алюмо-рениевых катализаторов в процессах гидрогенизации и риформинга углеводородов, установлена их эффективность при повышенных температурах и давлениях. Поскольку активность чисто рениевых катализаторов в процессах риформинга при атмосферном давлении оказалась ниже, чем алюмоплатиновых, дальнейшие усилия были направлены на исследование биметаллических систем, что привело к открытию в 1960-х гг. промотирующего действия рения, введенного в нанесенные алюмопалладиевый (1962) и алюмо-платиновый (1968) катализаторы риформинга бензиновых фракций [12]. В мае 1968 г. в США начал работать первый завод, на котором использовался эффективный и стабильный биметаллический катализатор R-16, содержащий платину (0.38%) и рений (0.38%) на оксидном носителе [12; 13].

Первые биметаллические катализаторы, содержащие платину и рений (R-16, R-19, R-22, E-500 и E-501), были внедрены в промышленность американскими фирмами *Universal Oil Products*, *Chevron Research Co*, *Engelhard Minerals and Chemicals Co* в конце 1960-х гг., процесс получил название «рениформинг» [12; 14]. На биметаллических платино-рениевых катализаторах за рубежом работало 9 заводов: в США — 4, в Канаде — 2, в Европе — 1, в Японии — 2.

В нашей стране полиметаллические ренийсодержащие катализаторы серии КР были разработаны в конце 1970-х гг. НПО «Леннефтехим». Первая промышленная партия катализатора КР-104, содержавшего 0.36% платины и 0.20% рения, была выпущена в 1976 г., позднее



были внедрены катализаторы КР-108, КР-110 на модифицированном носителе [12; 15]. Срок службы катализаторов с регенерациями достигал 7 лет, а по каталитическим свойствам они не уступали лучшим мировым образцам. В 1990 г. в СССР на полиметаллических катализаторах марки КР работало 44 завода и 99 установок. По данным США в 1997 г. на долю платино-рениевых катализаторов приходилось более 30% от общего количества используемых в мире катализаторов риформинга [12].

По сравнению с катализаторами, содержащими только платину, ренийсодержащие катализаторы имеют ряд преимуществ: они более активны и стабильны, что позволяет повысить температуру процесса и снизить давление. Это дает возможность поднять выход углеводородов  $C_5$  и выше, увеличить октановые числа бензина. Модифицирование платиновых катализаторов рением позволяет осуществить селективное гидрирование наиболее нежелательных углеводородов, присутствующих в средних фракциях нефтей, — бициклических ароматических углеводородов и полизамещенных алкилбензолов. При этом биметаллический катализатор инертен к углеводородам других классов — алканам и изоалканам, особенно в отношении их крекинга. Кроме того, платино-рениевый катализатор не теряет своей селективности даже при отложении на его поверхности до 20% кокса, что продлевает сроки его службы без замены в 2 раза по сравнению с платиновыми катализаторами. Объясняется это тем, что рений в отличие от платины, которая склонна науглероживаться (закоксовываться), в условиях рениформинга с углеродом не взаимодействует [16]. Имеются данные, что в процессах риформинга алюмо-платино-рениевые катализаторы способны работать до 12–16 лет с регенерациями [17].

Основными преимуществами платино-рениевых катализаторов являются высокая селективность, термическая стабильность, легкость регенерации, большая продолжительность действия (до 9 месяцев и более), а также простой и дешевый способ изготовления методом пропитки [18].

Внедрение в 1970-х гг. в нефтепереработку платино-рениевых катализаторов послужило резкому росту потребления рения, которое в 1972 г. в капиталистических странах составило 2,7 т, причем 87% от этого количества использовалось в нефтяной промышленности [19]. В 1978 г. потребление этого металла достигло уже 6 т, но затем несколько снизилось из-за начала внедрения в нефтехимическую промышленность платино-оловянных катализаторов в связи с лёгкостью их регенерации. Однако в последующие годы вновь стало расти потребление платино-рениевых катализаторов из-за их более высоких каталитических характеристик [19].

В последнее время нефтехимическая отрасль ежегодно потребляет порядка 5 т рения, что составляет около 11% общемирового потребления этого металла [2]. Следует отметить, что указанная цифра не

включает объемы регенерированного из отработанных катализаторов риформинга металла (по некоторым оценкам, до 15 т в год [2]), которые обычно используются в обороте и поступают на производство тех же катализаторов. Дополнительные количества рения, запрашиваемые отраслью, необходимы для производства новых катализаторов риформинга, а также других ренийсодержащих катализаторов оргсинтеза [12; 15].

Как следует из приведенных цифр, исходя из усредненного содержания рения в 0.3%, ежегодно промышленностью перерабатывается порядка 5 тыс. т отработанных платино-рениевых катализаторов. Необходимость вывода платино-рениевых катализаторов на глубокую переработку связана с тем, что в процессе длительной эксплуатации происходит их отравление контактными ядами. Традиционная активация катализаторов путем обработки водородом при нагревании не всегда дает желаемые результаты, поэтому периодически катализаторы приходится заменять на новые, а отработанные отправлять на переработку.

Поскольку ренийсодержащие катализаторы риформинга содержат платиновые металлы, отработанные катализаторы всегда утилизируются и перерабатывались для возвращения ценных компонентов в технологическую цепочку. Предприятия по переработке дезактивированных платино-рениевых катализаторов работают во многих странах. Ведущие компании базируются во Франции, Германии и США. Например, мощности предприятий немецкого концерна *W.C. Heraeus GmbH & Co. KG* (на сегодняшний день рециклингом рения занимается его подразделение *Heraeus Precious Metals* [20]) по производству рения на 2008 г. оценивались в 3.6 т в год [18].

В России в конце 1980-х – начале 1990-х гг. сложилась особая ситуация с переработкой отработанных катализаторов рениформинга. Государство передало переработку этого сырья в частные руки, которые не были заинтересованы в извлечении рения [21]. В последние годы рост цен на этот металл заставил перерабатывающие предприятия направить усилия на максимально эффективное извлечение из катализаторов не только платины, но и рения. В разные годы отработанные платино-рениевые катализаторы перерабатывались на Кыштымском медно-электролитном заводе (ОАО «Русская медная компания»), в ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань), в ОАО ЕЗОЦМ (г. Верхняя Пышма), в ОАО «Красцветмет» (г. Красноярск), на комбинате «Североникель» (ОАО Кольская ГМК) [7; 22]. Объемы рения, получаемого в России в результате рециклинга оценить довольно сложно, по разным данным они составляют от нескольких десятков килограммов до 1.4 т рения в год [18].

За довольно длительный период эксплуатации технологий рециклинга отработанных платино-рениевых катализаторов накоплен обширный опыт, технологии постоянно совершенствуются. В насто-

ящей работе представлен аналитический обзор публикаций, посвященных разработке технологий рециклирования из отработанных катализаторов.

## **2. Извлечение рения из отработанных ренийсодержащих катализаторов**

По масштабу использования среди ренийсодержащих катализаторов оргсинтеза лидирующие позиции занимают работающие в нефтехимии нанесенные платино-рениевые катализаторы на подложке из оксида алюминия. Соответственно, основная часть отработанных катализаторов, поступающих на переработку, содержит как минимум два ценных компонента — платину и рений, которые необходимо извлекать.

Тем не менее, состав такого сырья не постоянен. Носители, применяемые при изготовлении катализаторов, могут различаться по составу; также могут быть использованы различные методы нанесения металлов. Специальные катализаторы могут содержать другие каталитически активные металлы. Например, катализатор КР-104 содержит кроме оксида алюминия в основном только платину и рений, а катализатор КР-110 кроме этих металлов содержит также 0.25% Cd и 1.35% Cl [23]. В некоторых катализаторах встречаются добавки до 2%  $\text{TiO}_2$  [24]. Кроме того, в процессе использования катализаторов в том или ином процессе может меняться содержание в них примесей серы, кокса и железа. Поэтому при переработке отработанных катализаторов в каждом конкретном случае необходим индивидуальный подход и подбор окислительной системы для извлечения ценных компонентов. Систематизация накопленного на сегодняшний день опыта значительно облегчит решение данной задачи.

Все существующие способы переработки отработанных платино-рениевых катализаторов можно условно разделить на две основные группы [25]:

- 1) с разложением алюмооксидной основы катализатора;
- 2) с селективным извлечением ценных компонентов (без разложения основы).

Оба подхода, как правило, сочетают пиро- и гидрометаллургические операции на различных этапах технологического процесса.

### **2.1. Переработка отработанных платино-рениевых катализаторов с разложением основы**

Для глубокого вскрытия инертной алюмооксидной матрицы отработанных катализаторов необходимы довольно агрессивные условия. В технологической практике для этого используют спекание измельченного катализатора со щелочными реагентами с последующим рас-

творением спека (термохимическое вскрытие) или прямое выщелачивание основы щелочными или кислотными агентами, в том числе — в жестких условиях (под воздействием микроволнового облучения, под давлением).

#### 2.1.1. Платино-рениевые катализаторы и рений в катализаторах

В 1986 г. сотрудники Института химии и химической технологии СО АН СССР [25] предложили способ комплексной переработки алюмо-платино-рениевых катализаторов с полным разложением катализатора. Способ заключается в термической обработке шихты катализатора пероксидом натрия при повышенной температуре, растворении полученного спека в воде, нейтрализации и подкислении раствора соляной кислотой с последующим осаждением платины и рения из раствора. В оптимальных условиях по данному способу в раствор переходит до 98% основы катализатора и сопутствующих металлов.

При спекании платино-рениевого катализатора со щелочью в восстановительной среде с последующим кислотным выщелачиванием основы получают коллективный платино-рениевый концентрат в виде шлама. В работах [23; 26; 27] на примере катализатора КР-110 были подобраны оптимальные условия вскрытия основы. Согласно предложенной схеме, измельченный катализатор тщательно перемешивали со щелочью (NaOH) и активированным углем при соотношении компонентов катализатор : щелочь : уголь = 1 : 1.4 : 0.5 и постепенно нагревали без доступа воздуха до 950°C. В условиях спекания в восстановительной среде платина и рений в катализаторе переходят в металлическую форму, а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — в водорастворимую форму. После охлаждения спек измельчали и выщелачивали слабокислым (0.5 моль/л) раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании до 90°C для перевода основы катализатора в раствор. Кислотное выщелачивание выбрано для предотвращения окисления рения на стадии растворения спека, так как этот металл окисляется значительно сильнее в щелочной среде. В таких условиях степень растворения основы достигает 98%, степень извлечения в шлам рения — 98.9%, платины — 99.9%.

Полученный платино-рениевый концентрат использовали для производства новых катализаторов по следующему способу [26]: остаток выщелачивания подвергают выщелачиванию соляной кислотой в присутствии окислителя ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), что приводит к переходу основного количества платины и рения в раствор, откуда металлы далее совместно извлекают электролизом. Для эффективного электроосаждения платины и рения к растворам солянокислотного выщелачивания предложено добавлять  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , электролиз проводить при плотности тока 30 А/дм<sup>2</sup>,  $T=70^\circ\text{C}$  в течение 5 часов. В этих условиях платина извлекается на 99.7%, а рений — на 99.1%. Полученный раствор использовали для приготовления пропиточных растворов в производстве новых катализаторов.

## 2.1.2. □□□□□□□□ □□□□□□□□ □□□□□□□□

Поскольку дезактивированные катализаторы оргсинтеза, поступающие на переработку, загрязнены органическими примесями (закоксованы), во многих случаях перед гидрометаллургической переработкой их подвергают *обжигу* для удаления таких примесей. В отдельных случаях (например, при переработке отработанных ренийсодержащих катализаторов процесса Фишера-Тропша, когда содержание кокса в сырье может достигать 95%) разработаны специальные методы обезуглероживания [28]. В частности, в упомянутом патенте для этого предложен метод сверх- или околоскритической флюидной экстракции углеводородами при температуре ниже 600°C. В типовых же случаях для удаления сажи с поверхности платино-рениевых катализаторов достаточно обжигать при температуре от 500 до 850°C в зависимости от технологии дальнейшей переработки. Иногда — в случае использования для вскрытия катализатора концентрированных сильных кислот, — сырье можно перерабатывать, минуя стадию высокотемпературной декарбонизации.

Для выщелачивания основы отработанных катализаторов применяют как *щелочные*, так и *кислотные реагенты*.

Вариант *автоклавно-щелочного* вскрытия катализаторов описан в патенте ГДР [29]. По данному способу катализатор выщелачивают в автоклаве концентрированным раствором NaOH при 160–200°C. При этом рений и алюминий переходят в раствор, а платина концентрируется в остатке. Платина, частично перешедшая в раствор, осаждается введением в систему металлического алюминия, гидразина, формалина или FeSO<sub>4</sub>. Платиновый концентрат далее перерабатывается известными способами. Рений из алюминатного щелочного раствора (150–300 г/л NaOH, 100–200 г/л Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) предложено извлекать на сильноосновном макропористом анионите. Элюирование со смолы при этом возможно концентрированными (4–8 моль/л) растворами HCl при повышенной температуре (70–110°C).

В отечественной литературе описана подобная схема [30], но процесс ведут в более мягких условиях — при температуре 120–130°C, давлении 0.5 МПа, используя 4–5 моль/л раствор NaOH (рис. 2).

Платиновый концентрат перерабатывают путем солянокислотного выщелачивания в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при 70°C с последующей цементацией платины металлическим алюминием. Полученный осадок, содержащий 65–80% платины, направляют на аффинаж. Раствор выщелачивания, содержащий рений, алюминий и щелочь, направляют на сорбцию рения на анионообменной смоле АВ-17. Десорбцию рения осуществляют 1 моль/л раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Из сернокислого раствора рений осаждают в виде перрената калия. Извлечение рения в товарную соль составило 95–96%, платины в концентрат — 98.8%. В схеме также предусмотрено получение алюминия в виде товарного продукта — Al(OH)<sub>3</sub>.



(98%) достигается при использовании растворов 50 мас.% NaOH при  $T : Ж = 1 : (3-5)$  и температуре 160–180°С за 1–2 часа. Снижение температуры до 140–120°С существенно замедляет кинетику процесса, а уменьшение концентрации щелочи и соотношения  $T:Ж$  приводит к снижению степени вскрытия и затруднениям на стадии фильтрации. Для эффективного предотвращения перехода платины и рения в раствор необходимо введение до 0.3–0.4% от массы катализатора гидразина. Определенным недостатком предлагаемого способа является образование в условиях эксперимента перенасыщенных метастабильных алюминатных растворов, которые необходимо разбавлять для предотвращения выпадения осадка.

Технология переработки платино-ренийевых и палладий-содержащих катализаторов, основанная на *автоклавном растворении* основы в *щелочной среде*, была внедрена на ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань) [33]. При переработке катализаторов по данной технологии получают коллективный 5–25%-ный концентрат драгоценных металлов и раствор алюмината натрия, который используется для производства носителей катализаторов, осушителей и адсорбентов. Остаток, содержащий драгметаллы, растворяют и перерабатывают на растворы металлов, которые далее используются для производства новых катализаторов. Сообщается, что степень извлечения драгоценных металлов по данной технологии достигает 99.8%.

Общим недостатком методов, основанных на выщелачивании основы катализаторов щелочными растворами, является образование вязких щелочных алюминатных растворов. Этот недостаток можно преодолеть, используя для растворения подложки катализатора *минеральные кислоты*.

Для вскрытия основы дезактивированных алюмо-платино-ренийевых катализаторов часто применяют *серную кислоту* [25–27, 31–34]. В [34] предложен способ *сернокислотного* выщелачивания рения и алюминия из дезактивированных платино-ренийевых катализаторов. По данной технологии предлагается сначала вести обработку катализатора 10–20%  $H_2SO_4$  при 100–104°С в течение 10–12 ч, затем, снизив температуру до 45–50°С, порциями вводить 30%  $H_2O_2$  (0.7–0.3 мл на 1 г катализатора) в течение 3–5 ч. При этом достигается перевод в раствор основной части алюминия, рения на 94–96%, а платина концентрируется в остатке выщелачивания. Рений из раствора может быть выделен экстракцией аминами.

В работе [35] изучалась возможность вскрытия отработанного катализатора КР-110 *сернокислыми* растворами, а также путем сульфатизации. В результате проведенных экспериментов установлено, что процесс сульфатизации при 280°С не приводит к достаточному растворению основы катализатора. Для эффективного выщелачивания алюминия (на 98.3%) и рения (на 99.2%) из катализатора рекомендовано использование 60%  $H_2SO_4$  при 70°С в течение 4 ч ( $T : Ж = 1 : 10$ ).



Платина при этом практически полностью (99.9%) концентрируется в нерастворимом остатке.

В публикациях [30; 36] описан *автоклавный способ* выщелачивания катализатора *концентрированными растворами серной кислоты*. Деактивированные катализаторы перед гидрометаллургической обработкой обжигают при 500–600°C для удаления угольных отложений. Далее проводят выщелачивание 35–75%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при повышенной температуре (145°C) и давлении (0.4–0.5 МПа). В большинстве случаев упорная алюмосиликатная подложка в таких условиях растворяется в течение 3 часов. В указанных условиях в раствор переходит до 92–95% рения и 10–15% платины. Из полученного раствора платину выделяют цементацией на алюминиевом порошке (остаточная концентрация платины менее  $5 \cdot 10^{-4}$  г/л). Очищенный серноокислый раствор, содержащий 0.3–0.4 г/л рения, 10–15 г/л алюминия, 50–75 г/л сульфат-ионов, направляют на селективную сорбцию рения низкоосновным анионитом АН-251 [30] (рис. 3). В этом случае степень извлечения рения при сорбции 98%, десорбция 3 моль/л раствором аммиака проходит также на 98%.

По варианту [36] предлагается использовать для выделения рения из алюминатного раствора сильноосновные анионообменные смолы с функциональными группами четвертичных аммониевых оснований типа *Dowex 20x8* и *Amberlite IRA 410* в сульфатной форме. Элюирование рения с этих смол возможно при использовании концентрированной  $\text{HCl}$  (5–7 моль/л). Извлечение рения в этих условиях достигает >99%.

Согласно способу [37], алюминатный раствор после выщелачивания платино-рениевого катализатора концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащий весь рений, пропускают через сильноосновной анионит в  $\text{Cl}^-$ -форме. Сорбированный рений элюируют с помощью смеси  $\text{HClO}_4$  со спиртом. Спиртовой солянокислый раствор, содержащий  $\text{HReO}_4$ , выпаривают до содержания рения 0.05–0.5%, после чего металл осаждают с помощью  $\text{H}_2\text{S}$ . Способ обеспечивает извлечение 92% рения в форме  $\text{Re}_2\text{S}_7$  высокой чистоты.

Также возможно извлечение рения из серноокислых алюминатных растворов экстракционными способами [38; 39] — с помощью 50%-го раствора третичных аминов в органическом растворителе, предпочтительно тридециламина или хлорида метилтридециламмония в керосине [38]. Реэкстракцию в этом случае можно проводить растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  или  $\text{HNO}_3$ .

Фирмой *American Cyanamid Co* (США) для извлечения рения из серноокислых растворов после вскрытия катализаторов предложен способ селективной экстракции смесью третичного фосфина [39; 40].

Технологическая схема переработки катализатора с *серноокислым растворением* основы с 2002 г. внедрена на ОАО «Красцветмет», где для извлечения рения из растворов успешно используются слабоосновные макропористые аниониты [41].



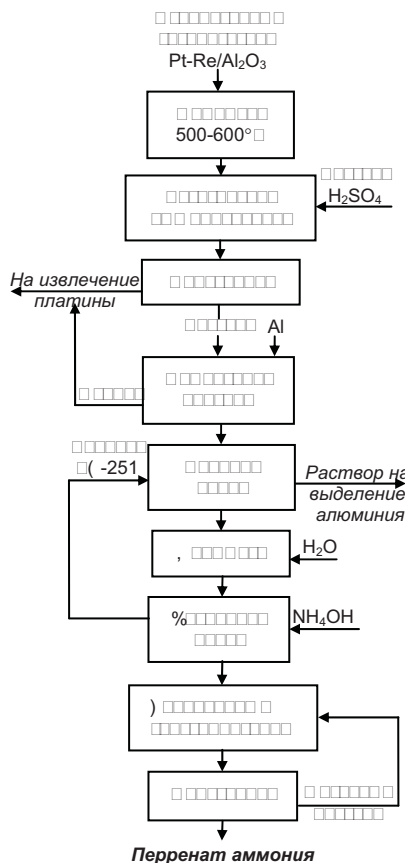


Рис. 3. Схема сернокислотной переработки отработанного алюмо-платино-рениевого катализатора [30]

В 2006 г. ОАО «Красцветмет» запатентована усовершенствованная схема *сернокислотного вскрытия* катализаторов, содержащих платиновые металлы и рений на алюмооксидной подложке [42]. Суть изобретения сводится к введению в пульпу, образовавшуюся в процессе выщелачивания огарка катализатора в серной кислоте, концентрата пыли электрофильтров основного производства в количестве 30–60 кг/м<sup>3</sup>, что ведет к изменению агрегативной устойчивости коллоидной системы и облегчению процесса фильтрации.

Следует отметить, что по сернокислотной технологии отработанные катализаторы, содержащие до 5–7% органических примесей, могут перерабатываться без предварительного обжига как при атмо-

сферном давлении, так и в автоклавах [36]. При нейтрализации серно-кислых алюминатных растворов щелочными реагентами образуются осадки гидроксида алюминия, которые могут быть отгружены на предприятия алюминиевой промышленности.

Для глубокого выщелачивания основы платино-ренийевых катализаторов возможно использование *соляной кислоты*. Один из вариантов солянокислотной технологии переработки катализаторов заключается в растворении дезактивированного алюмо-платино-ренийевого катализатора 9 моль/л раствором HCl с добавлением  $H_2O_2$  при 95–100°C (рис. 4) [30].

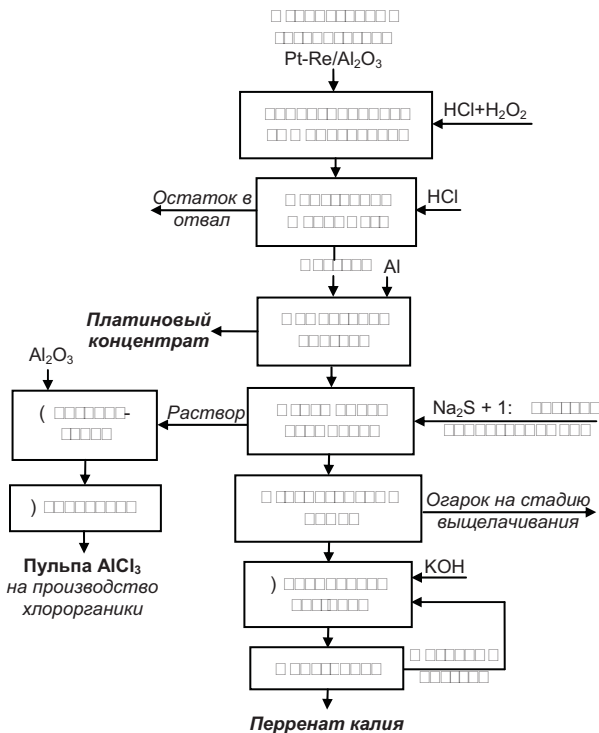


Рис. 4. Схема солянокислотной переработки алюмо-платино-ренийевых катализаторов [30]

В результате в раствор переходит до 99% рения, а в твердом остатке может оставаться до 2.5% платины от исходного количества. В этом случае его возвращают на стадию растворения. Из раствора выщелачивания платину селективно извлекают цементацией металлическим алюминием при соотношении Pt : Al = 1 : 5. При этом получают концентрат, содержащий 60–80% платины. Далее осаждают рений

и остатки платины в виде сульфидов, для чего к горячему раствору (60–70°C) добавляют твердый сульфид натрия или сероводород. При этом в осадок переходит более 99% рения и платины. Для улучшения отстаивания мелкодисперсного осадка сульфидов в раствор вводят 1%-ный раствор флокулянта (полиакриламида).

Полученный сульфидный продукт подвергают окислительному обжигу при 650–700°C в токе воздуха. Сульфид рения окисляется до рениевого ангидрида и переходит в газовую фазу. Из газовой фазы рений улавливают 10–12% раствором КОН или NH<sub>4</sub>ОН. По мере концентрирования перрената калия происходит его кристаллизация. После фильтрации маточный раствор возвращают на стадию поглощения ангидрида рениевой кислоты. Твердый остаток после окислительного обжига сульфидов возвращают на стадию растворения катализаторов. Полное извлечение рения в товарный продукт по данной технологии составляет 96–97%. Извлечение платины в концентрат и огарок — 98%. Данная технология также позволяет утилизировать оксид алюминия — получить AlCl<sub>3</sub>, который может быть использован в производстве хлорорганических соединений или в качестве коагулянта.

Извлечение рения и платины из растворов от солянокислотного выщелачивания отработанных катализаторов риформинга возможно проводить с помощью сильноосновного ионита в ОН-форме [43]. Для эффективного сорбционного извлечения элементов растворы предварительно необходимо нейтрализовывать аммиаком до pH~3.5. Сорбированные платину и рений из ионита извлекают путем последовательной десорбции сначала раствором 0.1–1 моль/л KNO<sub>3</sub>, затем 2–10 моль/л HCl.

Перспективным методом извлечения рения и отделения его от платины из солянокислых растворов является метод жидкостной экстракции высокомолекулярными алифатическими спиртами [44–46]. Изучение влияния строения спиртов на их экстракционную способность по отношению к рению и платине показало, что максимальное разделение элементов обеспечивается при использовании в качестве экстрагента вторичных спиртов, например — 2-октанола (табл. 1). Для дополнительной очистки экстракта от соэкстрагировавшихся платины и HCl проводят его водную промывку с возвращением промывной воды на стадию экстракции. Для реэкстракции рения используют растворы NH<sub>4</sub>ОН, что позволяет выделить металл после упарки и кристаллизации в виде перрената аммония.

Системы на основе *соляной кислоты* нашли применение для полного растворения платино-рениевых катализаторов в аналитических целях [47; 48]. В [47] описан метод *автоклавного растворения* катализатора R-98 солянокислыми растворами в присутствии MnO<sub>2</sub>. Установлено, что исходный катализатор в условиях эксперимента растворялся полностью за 1 час отработанный катализатор в таких условиях растворяется не полностью, в остатке выщелачивания обнаружено 1.5% α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 1

**Влияние кислотности водной фазы на коэффициенты распределения и разделения рения и платины при экстракции октиловыми спиртами из солянокислых растворов**

$C(Re)_{исх} = 0.2$  з/л,  $C(Pt)_{исх} = 0.2$  з/л,  $O : B = 1 : 1$ ,  $\tau = 5$  мин.

$C(HCl)$ , моль/л	Октанол-1			Октанол-2		
	Коэффици- енты рас- пределения		Коэффици- ент раз- деления $K_{Re/Pt}$	Коэффици- енты рас- пределения		Коэффици- ент раз- деления $K_{Re/Pt}$
	$Re$	$Pt$		$Re$	$Pt$	
2.0	0.79	0.12	6.58	2.55	0.14	18.21
3.0	1.51	0.31	4.87	5.10	0.14	36.43
4.0	2.44	0.52	4.69	7.61	0.23	33.08
5.0	2.95	0.85	3.47	8.03	0.42	19.12
6.0	2.60	1.08	2.41	8.21	0.51	16.10
7.0	2.03	1.21	1.68	6.79	0.55	12.34

В работе [48] для экспрессного растворения отработанного алюмоплатино-рениевого катализатора использовали систему нагреваемых закрытых пробирок *HotBlock*, катализатор предварительно обжигали при 850°C для удаления отложений. Выщелачивание вели в две стадии, сначала смесью *соляной* и *плавиковой кислот* при температуре 110°C, потом добавляли *азотную кислоту* для образования в растворе «царской водки» и выдерживали при 110°C. Такая процедура обеспечивала, по-видимому, полное растворение катализаторной массы.

Для растворения основы катализатора возможно использование *плавиковой кислоты* [49]. Согласно способу, перед обработкой плавиковой кислотой ренийсодержащий катализатор обжигают при 300–450°C в течение 2–3 часов. Потом его растворяют в плавиковой кислоте, после чего в раствор вводят сухой тиацетамид в количестве 2–3 г/л при температуре 30–60°C для осаждения металлов в виде сульфидов. Осадок отделяют и проводят выделение из него платины и рения известными методами. Алюмосодержащий фторидный раствор от выщелачивания основы катализатора нейтрализуют гидроксидом алюминия до образования кристаллического осадка трифторида алюминия, который после фильтрации и сушки можно использовать в производстве алюминия.

Для полного разложения катализатора иногда сочетают гидро- и пирометаллургические операции. В частности, *комбинированный способ* переработки платино-рениевых катализаторов, основанный на глубоком выщелачивании основы кислотой, реализован промышленной группой «Редмет» (г. Новосибирск) [50]. В основе технологии

лежит первоначальное растворение алюмооксидной основы катализаторов в *кислоте*. Полученный платино-рениевый концентрат затем *спекают с едким натром*, спек выщелачивают водой. Растворы водного выщелачивания концентрата направляют на сорбционное извлечение рения. Нерастворимый остаток, в котором концентрируется платина, выщелачивают соляной кислотой, насыщенной хлором. Из раствора от выщелачивания осаждают малорастворимый хлороплатинат, подвергают его очистке и получают платиновую чернь. Технология обеспечивает 98%-ное извлечение платины при 80%-ном попутном извлечении рения.

По запатентованному в последние годы способу [51] спекание платино-рениевого концентрата с NaOH может быть проведено в присутствии окислителя при 700–800°C в течение 4 часов. При этом в качестве окислителя рекомендованы бисульфат или пиросульфат натрия, не образующие при термической диссоциации горючих соединений. В этом случае при выщелачивании плава водой в раствор переходит до 99.6% рения.

В последнее время развиваются технологии переработки вторичных материалов с использованием *микроволнового излучения*. Так, в работе [52] установлено, что облучение микроволнами в значительной степени интенсифицирует процесс кислотного растворения катализаторной массы. При выщелачивании обожженных при 350°C отработанных платино-рениевых катализаторов, содержащих 0.2% платины и 0.43% рения, царской водкой при  $T : Ж = 1 : 2$  и микроволновом излучении мощностью 150 Вт разложение основы катализатора проходит за 5 минут. Далее платину из раствора выделяют в виде гексахлорплатината аммония, рений — в виде перрената калия. Степень извлечения составляет, %: Pt — 98.3, Re — 98.9.

В работе [53] описаны пилотная и полупромышленная СВЧ-установки для переработки платино-рениевых катализаторов с выходными мощностями СВЧ-излучения 1 и 5 кВт, обеспечивающие производительность по катализатору 0.7 и 31.3 кг/сутки соответственно. В ходе пилотных и полупромышленных испытаний переработки платино-рениевого катализатора КР-108 на установках степень извлечения платины составила 98%, рения — 95%.

Как видно из приведенного обзора кислотных методов вскрытия подложки катализатора, рений и платину из алюминатных растворов зачастую выделяют в виде *коллективных или селективных концентратов* (главным образом — сульфидных). Для этих целей в последние годы разработан ряд усовершенствованных технологий.

Так, авторами [54] для *осаждения коллективного платино-рениевого концентрата* из растворов  $H_2SO_4$ , HCl, смесей  $H_2SO_4$  и HCl,  $H_2SO_4$  и HBr предложены следующие серосодержащие реагенты: тиосульфат натрия или калия, сульфиды щелочных металлов, 2-меркапто-N-2-нафтилацетомид. Предлагается введение многократ-

ного избытка серосодержащего реагента (26–5:1 по массе по отношению к содержанию осаждаемых металлов) в горячий раствор, последующая фильтрация и восстановление металлов в концентрате путем обработки его газовой фазой, содержащей  $O_2$ ,  $CO$  или их смесь. Из примеров, приведенных в патенте, следует, что извлечение в концентрат рения и платины составляет соответственно 96–98.7% и 96.6–99.1%.

В патенте [55] описан способ получения *индивидуальных концентратов платины и рения* из кислых растворов ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ , смесей  $H_2SO_4$  и  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  и  $HBr$ ). Для чего в целях осаждения платины в раствор выщелачивания вводят комплексообразователи — 1,2-бис-(пергидро-1,3,5-дитиазин-5-ил)этан, 1-окси-2-(пергидро-1,3,5-дитиазин-5-ил)этан, 2-(пергидро-1,3,5-дитиазин-5-ил)уксусную кислоту, (пергидро-1,3,5-дитиазин-5-ил)метан, полидитиопропан, а для осаждения рения после фильтрации раствора вводят серосодержащие реагенты — 1,2-бис-(пергидро-1,3,5-дитиазин-5-ил)этан. Для осаждения платины достаточно отношения масс осадительных реагентов к металлу (1–6):1, а для рения — (21–72):1. Из материалов патента следует, что в результате получают коллективный платино-рениевый концентрат, обогащенный платиной, и сульфидный рениевый концентрат, который может быть восстановлен в токе водорода,  $CO$  или их смеси. Степень извлечения в концентраты по данному способу составляет 97.2–98.5% для рения и 98.1–99.0% для платины.

В [56] предложен оптимальный способ подачи серосодержащего осадителя в процессе выделения платино-рениевого концентрата из раствора выщелачивания, заключающийся в непрерывной равномерной подаче раствора тиосульфата в горячий кислый металлосодержащий раствор. Такое усовершенствование способа позволяет заметно сократить расход осадителя (до соотношения масс осадителя к сумме металлов 15–23:1) при высоком извлечении платины и рения в концентрат.

*Сульфидные платино-рениевые концентраты могут быть переработаны* на индивидуальные соли по аммиачной технологии [57]. По предлагаемому способу коллективный сульфидный концентрат обрабатывают разбавленным раствором  $NH_4OH$  при нагревании до 45–50°C, после чего в смесь постепенно вводят концентрированную  $H_2O_2$  и выдерживают некоторое время при указанной температуре. После фильтрации проводят корректировку pH серной кислотой до  $pH = 1–0$  и выдерживают при температуре 80–90°C в течение 2 часов. В результате платина, частично перешедшая в раствор, осаждается в сульфидный остаток, а рений полностью остается в растворе, что позволяет эффективно разделить элементы.

На ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» платино-рениевые концентраты перерабатывали по технологии, включающей азотнокислое выщелачивание рения [58–60] (рис. 5).

Процесс азотнокислого выщелачивания позволяет извлекать до 98% рения. Из раствора выщелачивания сначала выделяют примеси железа и цветных металлов в виде гидратов, далее осаждают рений в виде перрената калия с последующей его двойной перекристаллизацией и очисткой методом электродиализа. При нейтрализации полученной  $\text{HReO}_4$  аммиаком получают перренат аммония марок AP-1 и AP-2.

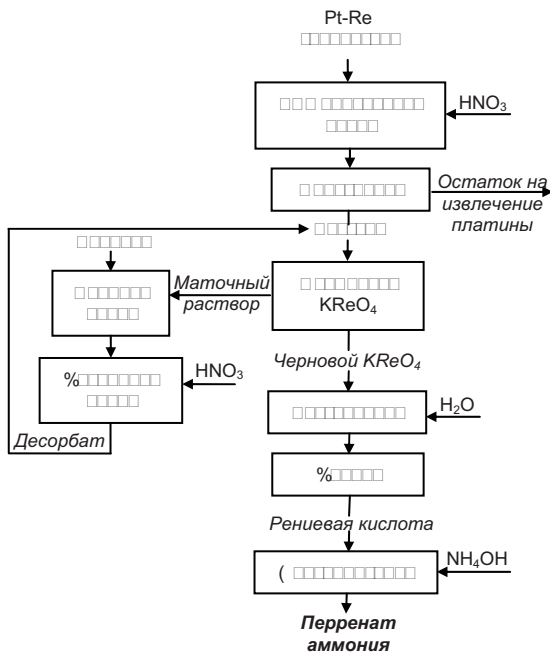


Рис. 5. Технологическая схема получения перрената аммония из платино-рениевых концентратов [22]

Из маточных растворов, отличающихся сложным солевым составом и содержащих, г/л:  $\leq 0.5 \text{ Re}$ ,  $\leq 0.8 \text{ Pt}$ ,  $0.4 \text{ Al}$ , рений извлекают на анионите на основе полиэтиленполиамина и эпихлоргидрина. При этом платина практически не сорбируется, и ее извлекают из раствора обычными методами. Рений со смолы элюируют 2–3 моль/л  $\text{HNO}_3$  и выделяют в виде черного  $\text{KReO}_4$ , который перерабатывают в основной схеме.

Хотя степень извлечения рения в процессе выщелачивания концентратов велика, до 5% рения может переходить в платиновую ветвь аффинажа и концентрироваться в маточных солянокислых растворах осаждения хлорплатината аммония [60]. Растворы осаждения платины отличаются сложным солевым составом, содержат, в г/л:  $0.5 \text{ Re}$ ,

0.8 Pt, 10 Fe, 10 Cu, 30 Al, 20 NH<sub>4</sub>Cl, 200 HCl. Из такого раствора рений может быть извлечен с применением современных ионообменных смол, например, *Purolite A170*. Сорбцию рекомендовано проводить в две стадии с последующим элюированием рения растворами аммиака. Содержание рения в сбросных растворах — не более 5 мг/л.

В целом следует отметить, что заметными недостатками способов извлечения платины и рения в концентрат, основанных на глубоком растворении основы, является значительный расход реагентов и получение больших объемов алюминатных растворов, переработка которых иногда затруднена. Для фильтрации таких растворов в отдельных случаях приходится применять специальные методы. В частности, в патенте [61] для повышения эффективности отделения нерастворимого остатка предложено перед фильтрацией в пульпу вводить раствор флокулянта катионного типа на основе полиакриламида, после декантации осветленного раствора в сгущенную пульпу вводить бумажную массу в количестве 10–20 кг/м<sup>3</sup> и только затем проводить операцию фильтрации. Поэтому многие авторы пытались уйти от глубокого разложения основы и старались проводить селективное извлечение платины и рения.

## 2.2. Переработка отработанных платино-рениевых катализаторов без разложения основы

Для селективного извлечения металлов из отработанных платиновых катализаторов применяют как пиро-, так и гидрометаллургические методы. В частности, рений может быть отделен из катализаторов путем отгонки легколетучего гептаоксида  $\text{Re}_2\text{O}_7$  при высокотемпературном обжиге в окислительных условиях. Оба металла могут быть переведены в раствор при выщелачивании растворами кислот, или методом гидрохлорирования. Кроме того, ряд технологических схем основан на электрохимическом выщелачивании ценных компонентов.

[illegible]

Одним из наиболее простых селективных методов выделения рения из ренийсодержащих отходов является его *высокотемпературная отгонка в виде гептаоксида  $Re_2O_7$*  при 700–1200°C [8].

На *высокотемпературной окислительной отгонке* основан способ извлечения рения, изученный в работе [25]. Авторами установлено, что повышение температуры обжига от 900 до 1250°C и времени до 4 часов, а также уменьшение слоя катализатора позволяет значительно повысить извлечение рения в возгоны и довести его до 94.3%. Добавка к катализатору окислителей ( $\text{MnO}_2$  или  $\text{NaNO}_3$ ) позволяет увеличить переход рения в возгоны до 98.5% при снижении температуры обжига до 1100°C, однако увеличение концентрации окислителя >15% приводит к переводу в возгоны 20–30% платины.



В работе [62] установлено, что скорость нагрева значительно влияет на эффективность окислительной отгонки рения из отработанных платино-рениевых катализаторов КР-104, и при нагреве со скоростью 20°С/мин до 1300°С в течение 3 часов отгоняется 99.0% из образца в виде  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Платину из обожженного катализатора далее извлекают кислотным методом. Получающийся в результате остаток  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  содержит по 0.02% платины и рения, сквозное извлечение элементов по данной схеме (рис. 6) достигает 95–99%. Растворимость алюмооксидной основы при этом не превышает 3–6%.

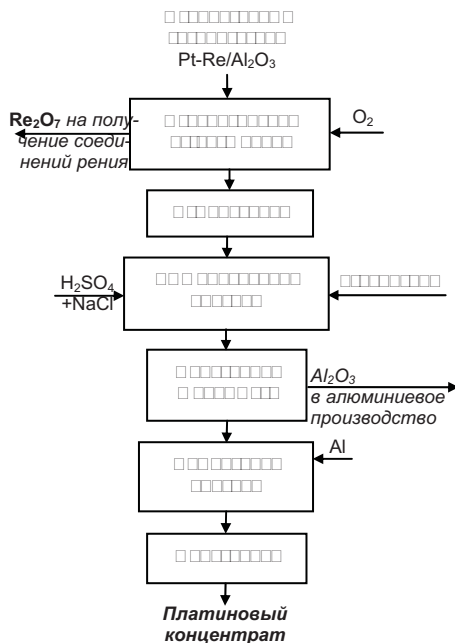


Рис. 6. Принципиальная схема окислительной отгонки рения из отработанных платино-рениевых катализаторов [62]

Выщелачивание платины из огарка после отгонки рения также можно проводить раствором соляной кислоты с концентрацией 100–150 г/л в присутствии окислителя — раствора гипохлорита натрия, элементарного хлора или перекиси водорода [63].

В патенте [64] предложен способ извлечения рения из различных катализаторов оргсинтеза, основанный на окислении и сублимации рения из дезактивированных катализаторов при температуре 250–400°С в окислительных условиях. Авторы утверждают, что при нагревании отработанного катализатора в окислительной атмосфере при

температуре выше температуры сублимации  $\text{Re}_2\text{O}_7$  ( $250^\circ\text{C}$ ), но ниже температуры разрушения низших оксидов рения ( $\text{ReO}_3$ ,  $400^\circ\text{C}$ ), в форме которых рений находится в дезактивированных катализаторах, происходит эффективная отгонка рения в форме его гептаоксида. По альтернативной схеме отгонку рения предлагается проводить в два этапа: на первой стадии катализатор нагревают в окислительной атмосфере до  $250\text{--}400^\circ\text{C}$  для окисления рения, затем охлаждают до температуры окружающей среды и далее отгоняют  $\text{Re}_2\text{O}_7$  сублимацией при  $250^\circ\text{C}$ . Способ позволяет перевести в оксид как минимум 25% рения, содержащегося в катализаторе. Сопутствующие каталитические металлы предложено извлекать из обожженного остатка кислотными методами.

*Улавливание гептаоксида рения* является достаточно сложной задачей из-за особых физико-химических свойств этого соединения, поэтому этому вопросу в литературе уделялось особое внимание [63; 65–71]. Высший оксид рения  $\text{Re}_2\text{O}_7$  довольно трудно выделить из газовой фазы из-за его склонности к конденсации в виде ультратонкой газовой суспензии с крупностью частиц до  $10^{-4}\text{--}10^{-5}$  см [65]. Очистка газа от таких частиц гравитационными методами (циклоны, рукавные фильтры) не эффективна. Несколько лучшие результаты дают методы, основанные на фильтрации газа и электроосаждении пыли. Еще более эффективны «мокрые» методы улавливания — барботирование газа через растворы в скрубберах и барботерах, но и они зачастую не дают достаточно полного улавливания рения [66]. Так, в [67] для повышения степени извлечения рения в газовый поток, выходящий из пирометаллургического передела, вводят водяной пар, после чего парогазовую смесь промывают в барботере 15%-ным раствором известкового молока. Выходящие газы, содержащие 4–16% рения, пропускают через колонку с сухим плавленным хлористым кальцием. Такой способ в лабораторных условиях обеспечивал извлечение 94–98% рения из газовой фазы.

В патенте [68] заявлено 100% извлечение рения при пропуске охлажденного до  $250\text{--}550^\circ\text{C}$  ренийсодержащего газа через слой твердого углеродсодержащего реагента (кокса), где происходит восстановление летучего  $\text{Re}_2\text{O}_7$  до низших нелетучих оксидов ( $\text{ReO}_2$ ) и их осаждение. Далее рений предполагается десорбировать водными растворами и выделять традиционными методами.

В [69] рассмотрены различные варианты оформления системы газоочистки ренийсодержащих газов, и сделан вывод, что для эффективного улавливания семиоксида рения необходима цепочка из нескольких типовых аппаратов. Например, при последовательном пропуске газа через сухой циклон, скруббер и мокрый электрофильтр степень улавливания рения составляла 86.2%, включение в цепочку барботажно-пенного аппарата перед электрофильтром увеличило улавливание  $\text{Re}_2\text{O}_7$  в условиях укрупненного опыта до 97.2%.

Для эффективного улавливания семиоксида рения могут быть использованы скоростные турбулентные промыватели (трубы Вентури).

В патенте [70] отмечается, что эффективность очистки ренийсодержащих газов в трубах Вентури не превышает 65%. Поэтому авторами предложено проводить как минимум 2-стадийную мокрую очистку газов с оборотом промывных растворов: промывку газа в трубах Вентури на первой стадии и его фильтрацию на тканых многослойных орошаемых водой фильтрах из синтетических или металлических волокон с размером ячеек 10–200 микрон на второй стадии.

Согласно описанному в [71] способу, при последовательной промывке и охлаждении ренийсодержащих газов в скруббере и улавливании возгонов в двух последовательных трубах Вентури КПД установки по улавливанию пыли достигает 97.3%, извлечение рения в промывной раствор 81.4%, в шламы — 1.4%. Авторами патента данный способ был усовершенствован. В частности, предлагается подавать на газоочистку в трубы Вентури парогазовую фазу с температурой на 30–80°C выше точки росы паров семиоксида рения и серной кислоты. Кроме того, растворы в трубы Вентури подают под углом 45–90° к направлению движения газового потока, при этом за счет высокой скорости и температуры потока удается осуществить дробление капель водного раствора до 5–10 мкм, что интенсифицирует их взаимодействие с тонкодисперсными возгонами семиоксида рения. Конденсация и улавливание капель происходит в каплеуловителе и электрофильтре. Извлечение рения из парогазовой фазы по усовершенствованной схеме достигает 94%. Помимо аппаратного оформления, важное значение имеет состав раствора-поглотителя. Так, для эффективного улавливания семиоксида рения рекомендовано использовать щелочные растворы в присутствии органического экстрагента [63], например, раствор NaOH в присутствии трибутилфосфата. При этом в лабораторных условиях достигается степень извлечения рения в раствор до 99%.

Следует отметить, что перечисленные методы преимущественно разрабатывались для улавливания гептаоксида рения из газовой фазы, образующейся при переработке промпродуктов первичной металлургии (пыли и концентраты медно-молибденовой промышленности), с высоким содержанием примесей и низким — рения, и для улавливания возгонов в технологии отработанных платино-рениевых катализаторов, вероятно, используются более простые схемы.

Процесс быстрой окислительной отгонки рения из отработанных катализаторов по существу реализовывался на комбинате «Североникель» ОАО Кольская ГМК в 1980–90-х гг. при переработке вторичного сырья в технологической цепочке основного производства — в печах «кипящего слоя». При этом рений вместе с газами рафинировочного цеха поступал в серноокислотный цех, где практически полностью улавливался растворами мокрого пылегазоулавливания (МПУ), а платина выделялась в технологической схеме совместно с платиноидами, поступающими с медно-никелевым сырьем. Степень перехода рения в промывные серноокислые растворы оценивали на уровне 98%.

Из промывной серной кислоты рений планировалось осаждать тиосульфатом натрия по способу, предложенному Т.Н. Грейвер [25]. Для реализации этого способа на комбинате «Североникель» ОАО Кольская ГМК была создана специальная установка по получению концентратов рения, и были проведены опытно-промышленные испытания. Однако они не дали положительных результатов, т.к. в результате из растворов был получен только 2% концентрат рения, содержащий большое количество меди, а также примеси серы, селена, свинца и мышьяка.

В то же время экстракционное извлечение рения из промывной кислоты позволяют обеспечить высокую степень его извлечения с получением концентратов этого элемента [44; 72]. Так, сотрудниками ИХТРЭМС КНЦ РАН предложена схема комплексной экстракционной переработки промывных сернокислых растворов системы МПУ комбината «Североникель» ОАО Кольская ГМК с извлечением и концентрированием рения [44; 73] (рис. 7). Технология включает совместную экстракцию серной кислоты, рения, и осмия из раствора МПУ экстрагентом, содержащим 30 об.% третичного амина (ТиОА) в октиловом спирте с последующей реэкстракцией кислоты водой. При этом рений совместно с осмием накапливается в экстрагенте в цикле «экстракция-реэкстракция», поскольку водой из амина не реэкстрагируется. При достижении достаточных концентраций рения в органической фазе экстрагент выводят на глубокую щелочную регенерацию с получением черного осмий-рениевого концентрата.

Углубленные испытания данной технологии на лабораторном каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа (рис. 8) показали возможность регенерации до 70%  $H_2SO_4$  и извлечение более 80% рения.

Внедрение предложенной схемы в производство позволило бы не только перерабатывать отработанные платино-рениевые катализаторы в основной схеме комбината «Североникель», но и утилизировать проблемные отходы предприятия с получением дополнительной товарной продукции — концентратов осмия, рения и технической серной кислоты.

В последнее время в прессе появились сообщения об организации в Екатеринбурге в ближайшем будущем предприятия по переработке дезактивированных катализаторов нефтяной промышленности по способу [74], включающему предварительный обжиг катализатора при 600–850°C с последующим окислительным обжигом при 1200–1300°C при постоянном перемешивании (во вращающейся печи) и однонаправленном потоке воздуха. Технологией предусмотрена система мокрого улавливания возгонов, включающая охлаждаемый барботер, батарею абсорбционных колонн, холодильник-конденсатор и колонну с силикагелем. Платину из огарка предполагается выделять солянокислотным выщелачиванием в присутствии окислителя ( $HNO_3$ ). Степень извлечения рения в товарный продукт по данной схеме достигает 95–98%, платины — 99%.

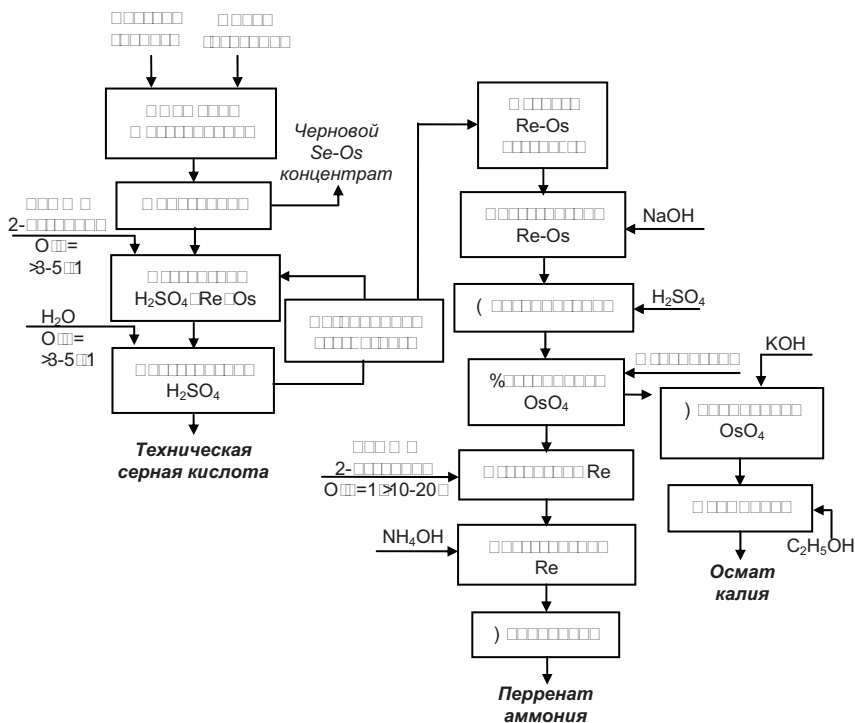


Рис. 7. Схема комплексной экстракционной переработки растворов МПУ комбината «Североникель» ОАО Кольская ГМК с извлечением рения

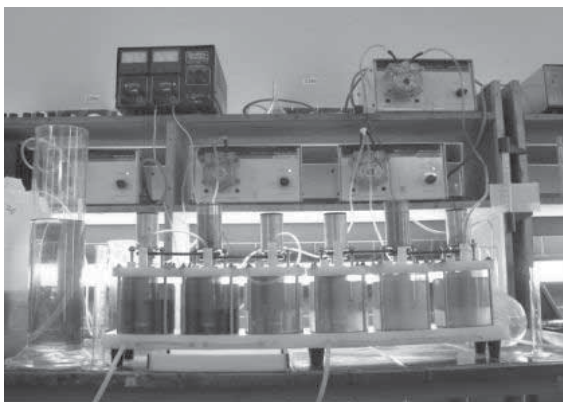


Рис. 8. Лабораторный каскад экстракторов смесительно-отстойного типа конструкции и производства ИХТРЕМС КНЦ РАН

## 2.2.2. $\text{Pt-Re/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов

Для селективного выделения каталитических металлов из отработанных платино-рениевых катализаторов обычно применяют *кислотные методы*. Тем не менее, в отдельных случаях для этой цели использовали *щелочные реагенты*. Так, в [75] авторами для переработки катализаторов риформинга марки КХ-120 (Сeanamid-Ketjen), содержащих, в %: 0.3 Pt, 0.3 Re, 0.02 Fe, 0.002 Cu, 0.91 Cl, предложено селективное выщелачивание рения слабощелочными растворами  $\text{NaHCO}_3$ . В результате выщелачивания измельченного катализатора *слабыми растворами соды* (0.1 моль/л, pH~8) при 40-60°C и T : Ж = 1 : 5 за 2 часа достигается степень извлечения рения порядка 97%. По результатам лабораторных испытаний в перколяционной колонне из неизмельченного катализатора 0.05 моль/л раствором  $\text{NaHCO}_3$  в стандартных условиях удалось извлечь до 82–95% рения в зависимости от скорости подачи реагента. Анализ полученных растворов показал отсутствие примесей железа и меди, что свидетельствует о селективности предлагаемого метода. Принципиальная технологическая схема процесса, предложенного авторами, представлена на рис. 9.

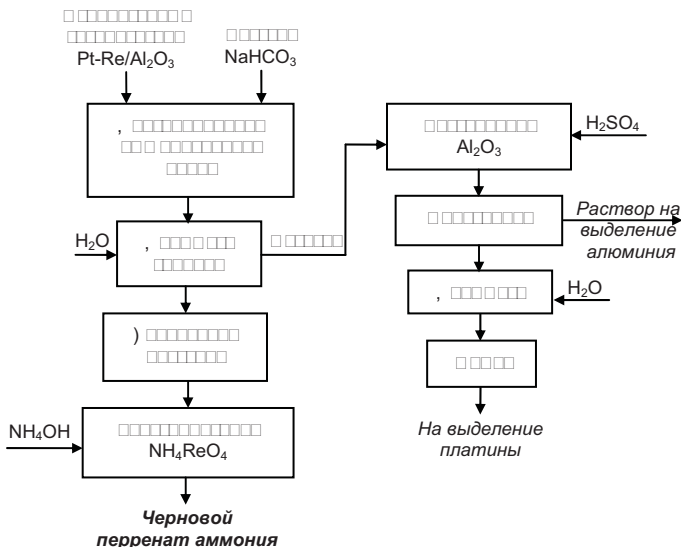


Рис. 9. Принципиальная технологическая схема селективного содового выщелачивания рения из деактивированных платино-рениевых катализаторов [75]

Для эффективного выделения и концентрирования рения из слабощелочных содовых растворов могут быть использованы разрабатываемые в последнее время, в том числе в ИХТРЭМС КНЦ РАН, си-

нергетические экстрагенты — смеси на основе алифатических аминов [76–78]. В частности, смеси три-изо-октиламина (ТиОА) с октиловым кетоном в отличие от экстрагентов традиционного состава способны эффективно извлекать рений из слабощелочных растворов, что позволяет выделить и сконцентрировать металл без нейтрализации и подкисления раствора выщелачивания [77]. В то же время, в отличие от четвертичных аммониевых оснований, также способных экстрагировать рений из щелочных растворов, рекстракция из синергетических смесей на основе третичных аминов возможна с применением растворов  $\text{NH}_4\text{OH}$ , что позволяет после упарки и кристаллизации получать рений в виде перрената аммония.

Тем не менее, чаще для селективного выщелачивания ценных компонентов из отработанных платино-рениевых катализаторов используют минеральные кислоты [21; 62; 79; 80]. При этом для предотвращения значительного растворения алюмооксидной основы катализатора в процессе гидрохимического выщелачивания катализаторы либо *прокаливают* при высоких температурах [62], либо используют *разбавленные растворы минеральных кислот* [21; 79; 80].

В работе [62] описано несколько вариантов селективного извлечения ценных компонентов из отработанных платино-рениевых катализаторов марки КР-104, включающих предварительное *высокотемпературное прокаливание*. По одному из вариантов предусматривается прокаливание катализатора при температуре 1100–1150°C в течение 2 часов *в восстановительной атмосфере*, создаваемой выгорающим углеродом. Проведение процесса в таких условиях позволяет перевести основу  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в химически стойкую  $\alpha$ -форму и одновременно восстановить оксид платины до менее упорной металлической формы. Результаты экспериментов по выщелачиванию прокаленного катализатора показали, что в этом случае разделение платины и рения может быть осуществлено на стадии выщелачивания. Обработка катализатора на первой стадии *слабой кислотой* без окислителя позволяет перевести рений в раствор на 91–92% при использовании  $\text{HCl}$  и на 96–97% при использовании  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , платина при этом остается в остатке.

На второй ступени платину переводят в раствор выщелачиванием концентрированными кислотами (6–8 М  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ ), при этом в раствор переходит 98–99% платины.

Из слабокислых сульфатных растворов платина может быть выделена цементацией, а рений — экстракционными методами или сорбцией. Например, в [79] показаны преимущества слабоосновной анионообменной смолы *Purolite A170* для извлечения рения из слабокислых растворов выщелачивания катализаторов. Сообщается, что концентрация рения в десорбате после элюирования из A170 более чем в 3 раза выше, чем в элюате из ВП-14П, ранее используемой на некоторых отечественных предприятиях.

В патенте [80] предложена модификация технологии, основанной на выщелачивании ценных компонентов из отработанных платино-рениевых катализаторов *разбавленной серной кислотой*, заключающаяся во введении в кислый раствор выщелачивания 0.002–0.01 моль/л тиосульфата натрия, что приводит к осаждению платины из растворимых комплексов в виде сульфидных соединений уже на стадии выщелачивания. Таким образом, можно предотвратить переход платины в раствор выщелачивания, и избежать необходимости разделения рения и платины на стадии его переработки.

Способ извлечения рения из катализаторов типа КР-104, основанный на выщелачивании *слабыми растворами  $H_2SO_4$* , использовался на комбинате «Североникель» ОАО Кольская ГМК с 1987 по 1995 г. [21; 79]. При этом в раствор переходил преимущественно рений (~85%), а платина оставалась в остатке, который далее перерабатывался в технологической цепочке комбината в печах КС рафинировочного цеха, извлечение платины составляло более 98%. Рений из раствора извлекали сорбционным способом на слабоосновном слабосшитом винилпиридиновом анионите ВП-14П. Десорбцию проводили раствором аммиака. Полученный раствор с содержанием рения 7–12 г/л подвергали двухстадийной выпарке с получением на второй стадии кристаллов перрената аммония. Извлечение рения в перренат составляло по данным комбината «Североникель» 60–75%.

Подобная технология использовалась также при получении перрената аммония из отработанных алюмо-платино-рениевых катализаторов в 2003 г. на Кыштымском медно-электролитном комбинате (ОАО «Российская медная компания»). Только в отличие от «Североникеля» здесь для сорбции рения применялся селективный низкоосновный анионит макропористой структуры *Purolite A170* [21].

Для селективного совместного извлечения рения и платины в раствор использовали также *солянокислотное выщелачивание в присутствии окислителя* ( $H_2O_2$ ,  $Cl_2$ ). В этом случае платину и рений из растворов гидрохлоридного выщелачивания осаждают в виде коллективного платино-рениевого концентрата, который далее разделяют пирометаллургическими способами, либо растворы перерабатывают с помощью ионообменной сорбции [81]. При пирометаллургической переработке платино-рениевого концентрата удастся получить обогащенный платиновый концентрат и рений в виде его высшего оксида или перрената аммония. Степень извлечения рения достигает ~92%, платины ~99%.

Гидрометаллургическое окончание схемы заключается в сорбционном извлечении платины и рения из раствора от гидрохлоридного выщелачивания катализаторов на слабоосновном анионите, последующей десорбции раствором NaOH и выделении платины из десорбата в виде металла под действием восстановителя. При этом рений, содержащийся в растворе, сорбируется-десорбируется совместно с платиной и накапливается в щелочном десорбате.



Для разделения платины и рения в щелочных растворах может быть использован сильноосновный анионит гелиевой структуры *Puro-lite* A600 [81], способный селективно извлекать рений в присутствии более чем 10-кратного количества платины. Десорбцию рения из анионита осуществляют 9 моль/л раствором HCl. Степень извлечения рения на стадии десорбции составляет 90–91.5%. Потери платины при извлечении рения не превышают 0.08%, при этом в процессе сорбции-десорбции происходит значительное концентрирование рения (~26 раз). Далее солянокислый раствор упаривают и нейтрализуют раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ . При охлаждении нейтрализованного раствора кристаллизуется черновой перренат аммония, который далее очищают перекристаллизацией. Одно- или двукратная перекристаллизация обеспечивает получение перрената аммония квалификации AP-1 или AP-0. При переработке солянокислого десорбата на перренат аммония выход рения в кристаллы составил 81%, и после перекристаллизации получали продукт, соответствующий по примесному составу марке AP-1, а по отдельным примесям — AP-0.

Для увеличения эффективности очистки черного перрената аммония от платины авторами [82] предложено в процессе перекристаллизации в нагретый до 90–95°C насыщенный раствор вводить сульфит натрия, который образует хорошо растворимые в воде комплексы платины, и нерастворимые — с некоторыми примесями (Fe, Cu, Al, Mo). Таким образом, путем горячего фильтрования удастся отделить основные примеси, а при кристаллизации  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  примеси платины остаются в растворе и не переходят в товарный продукт.

Авторами [83] предложено проводить очистку черного перрената аммония, содержащую примеси платины и калия, сорбционным методом. Изучены сорбционные свойства слабоосновных анионитов, производимых зарубежными фирмами *Dow Chemical*, *Purolite* и *Bayer*, при извлечении рения из растворов с его концентрацией 10–15 г/л. Установлено, что все исследованные образцы смол обеспечивают извлечение 96–99% рения из растворов.

Сотрудниками Омского филиала Института катализа СО РАН запатентован способ селективного извлечения платины и/или рения из прокаленных отработанных катализаторов, основанный на выщелачивании *слабокислым раствором смеси кислот* [84]. Согласно способу катализатор сначала обрабатывают раствором с суммарной концентрацией  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  0.1–1 моль/л при температуре 70–90°C в течение 1–3 часов. Далее температуру повышают до 150–300°C, выдерживают катализатор в парах, представляющих собой продукт испарения HCl и  $\text{HNO}_3$ , в течение 1–3 часов. Затем катализатор обрабатывают соляной кислотой с концентрацией 0.025–1.0 моль/л при 30–90°C в течение 0.5–3.0 ч. Извлечение платины и рения по данной технологии достигает 99.0–99.8%. Выделение платины и рения из солянокислого раствора проводят на анионообменных колонках, а также путем осажде-

ния водородом или сероводородом. Преимуществами данного способа является сокращение расходов сырья и реагентов, уменьшение отходов и стоков переработки, возможность повторного использования матрицы носителя в качестве товарного продукта (например, в качестве осушителя газов).

Авторами [85] запатентован *автоклавный* способ селективного извлечения платиновых металлов и рения из отработанных катализаторов *слабокислыми растворами в присутствии окислителя*. Согласно этому способу выщелачивание платины и рения проводят при температуре от 50°C до 300°C растворами аммоний-галогенидных солей (йодид, бромид) в присутствии O<sub>2</sub> или других окислителей и/или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Концентрация бромидов в растворе 0.01–2 г/л, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 0.001–1.0 моль/л, длительность выщелачивания — 0.5–5 часов, начальное парциальное давление кислорода — от 207 до 8970 кН/м<sup>2</sup>. Преимуществом способа является получение слабокислых или нейтральных растворов с pH = 1–8.

В патенте [86] описан способ селективного кислотного выщелачивания рения и кобальта из катализатора для *GTL*-процесса на титановой подложке. Согласно способу, рений в отработанном катализаторе должен находиться в восстановленной форме. Для чего его предварительно выдерживают в атмосфере водорода. Например, по одному из вариантов суспензию отработанного рений-кобальтового катализатора на титановой подложке в жидких углеводородах, образовавшихся в процессе Фишера-Тропша, отделяют от углеводородов в разделительной катализаторной зоне. Затем катализатор обрабатывают водородом или смесью водорода и инертного газа при температуре 250–550°C и давлении 1–40 атм. в течение времени, достаточного для перевода рения в восстановленную форму. По другому предлагаемому авторами варианту, дезактивированный катализатор восстанавливают в присутствии жидких углеводородов путем контактирования взвешенного в жидкости катализатора с H<sub>2</sub> и CO в молярном соотношении 1.5:4.0 при давлении от 1 до 100 атм. и температурах 175–450°C, т.е. фактически в условиях проведения синтеза. Для выделения каталитических металлов из восстановленного катализатора могут быть использованы сильные минеральные кислоты — серная, соляная, азотная, а также царская водка. Тем не менее, предпочтительно использование *азотнокислых* растворов с концентрацией от 0.5 до 2 моль/л. В процессе выщелачивания через раствор можно барботировать воздух. Из результатов, представленных в патенте, следует, что при обработке по описанному способу (1 моль/л HNO<sub>3</sub>) восстановленного катализатора, содержащего 10.6% Co и 1.2% Re, степень извлечения металлов составила соответственно 99.9% и 87.5%. После фильтрации нерастворимого остатка, металлы из раствора могут быть выделены известными способами: электролизом, ионообменной сорбцией или пироме-

таллургическим выделением рения из смеси оксидов, полученных при упаривании и сушке раствора выщелачивания.

В последнее время в гидрометаллургии развивается *сольвометаллургическое* направление, которое также нашло применение в разработке технологии переработки отработанных катализаторов. Авторами [87; 88] предложен сольвометаллургический метод извлечения рения и платины из отработанных платино-рениевых катализаторов *хлорированием газообразным хлором в среде диметилформамида* и хлороводородной кислоты. Хлорирование при повышенной температуре (55–60°C) в течение 5 часов позволяет извлечь в раствор до 90% рения и 52% платины. Увеличить степень извлечения платины до 70–94% и рения до 91–96% возможно при проведении процесса в две стадии с обжигом остатка первого этапа хлорирования.

Также запатентован способ [89] селективного извлечения рения из дезактивированных ренийсодержащих катализаторов окисления этилена, содержащих серебро и другие металлы на оксидном носителе, основанный на селективном выщелачивании *полярным некислотным низкокипящим безводным органическим растворителем, содержащим атомы O, N и/или галогена и углеводородный радикал C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>*. В качестве растворителей могут быть использованы спирты (пропанол, изопропиловый спирт, бутанол и т.д.), сложные эфиры (метилформиат, этилацетат и т.д.), кетоны (ацетон, метилэтилкетон и т.д.), галогенпроизводные (хлороформ, метиленхлорид и др.), амины (этиламин, триэтиламин и др.), фосфорорганические соединения (триметилфосфат и др.), амиды (формамид и др.), нитрилы (ацетонитрил и др.), сульфоксиды (диметилсульфоксид и др.) и др., а также любые их смеси. Согласно способу, органический растворитель, насыщенный рением в процессе выщелачивания, отделяют от катализатора и выделяют рений либо методом отгонки растворителя, либо осаждением из органической фазы. В примерах, приведенных в патенте, из катализатора, содержащего Re, Cs, Li, W и S, при использовании в качестве растворителя этанола или ацетона путем непрерывной экстракции в аппарате Сокслета были достигнуты степени извлечения рения 96.0% и 99.0% соответственно при соэкстракции только цезия на уровне 18–19%.

[illegible]

Одним из способов интенсификации перехода в раствор ценных металлов в гидрометаллургии является наложение электрического тока, что нашло применение и в технологии отработанных платиновых катализаторов. В частности, В.Ф. Курбатовым с сотрудниками еще в 1982 г. получено авторское свидетельство [90] на *электрохимический способ* извлечения рения из гранулированного отработанного алюмо-платино-рениевого катализатора. Сущность способа заключается в том, что катализатор подвергают электрохимической об-

работке в электролизере в среде раствора *хлористого натрия*. При этом основа катализатора — гранулированная окись алюминия, практически не растворяется, а рений переходит в раствор в виде  $\text{ReO}_4^-$ . Платина, содержащаяся в катализаторе, остается на поверхности гранул. После окончания цикла электролиза раствор отделяют от твердой фазы, содержащей окись алюминия и платину, и направляют на сорбцию на анионообменном сорбенте на основе 2-метил-5-винилпиридина и дивинилбензола, предварительно обработанным в автоклаве перекисью водорода при 60–80°C и переведенным в хлоридную форму. Десорбцию рения проводят раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Степень извлечения рения на стадии сорбции достигает 99.7%.

Запатентован способ совместного *электрохимического извлечения* платины и рения из отработанных платино-рениевых катализаторов *с одновременным катодным осаждением платины и рения* [91]. Согласно способу отработанный платино-рениевый катализатор подвергают *кислотному выщелачиванию* при наложении *постоянного тока* плотностью 25–30 А/дм<sup>2</sup> в течение 7–8 ч в соляно-сернокислом растворе при 65–70°C. При этом основа катализатора (окись алюминия) практически не растворяется, а платина и рений переходят в раствор в виде  $\text{PtCl}_6^{2-}$  и  $\text{ReO}_4^-$  за счет получаемого на аноде активного хлора, осаждаясь затем на катоде в виде чистых металлов. Для уменьшения затрат процесс может быть осуществлен ступенчато, т.е. при известных условиях и плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup> в течение 6 ч, а затем в течение 2 ч при плотности тока 30 А/дм<sup>2</sup>. Способ обеспечивает извлечение платины на 99%, рения — 93%. Такая схема переработки позволяет исключить многостадийные операции выделения платины и рения из отработанных катализаторов, и их последующего аффинажа, что приводит к снижению потерь ценных металлов.

В работе [92] для селективного перевода ценных металлов в раствор предложена технология электрохимического гидрохлорирования и установка для проведения данного процесса. Установка (рис. 10) представляет собой комбинацию из электролизера, реактора, фильтра, теплообменника, насоса, источника питания и вспомогательных устройств, которые обеспечивают непрерывный процесс растворения платины, палладия и рения из катализатора и выделения их на катоде электролизера.

Процесс растворения платины и рения из катализатора происходит в реакторе, в нижней части которого имеется опорная решетка; ниже установлен фильтр, предотвращающий просыпание катализатора. На крышке реактора расположены штуцеры для заливки системы электролитом и отвода электролита и газов в фильтр, дыхательный клапан для отвода воздуха при заливке системы, сальник вала мешалки. Внизу реактора установлен штуцер, через который в него подается смесь электролита с хлором и водородом из электролизера. Мешалка пропеллерного типа приводится во вращение при помощи мотор-

редуктора. Из реактора электролит с непрореагировавшими газами попадает в фильтр, в котором происходит их разделение и эвакуация в систему газоочистки. В крышке фильтра имеются два штуцера — для подвода электролита и отвода газовой смеси; внизу фильтра установлен штуцер для отвода электролита в теплообменник. Теплообменник представляет собой емкость, заполненную водой, с рубашкой, по которой циркулирует электролит. В емкости установлен термометр и электронагреватель мощностью 1000 Вт. Далее электролит перекачивается в электролизер, корпус которого изготовлен из фторопласта и разделен на анодную и катодную камеры мембраной. Электролизер подключен к источнику стабилизированного тока НУ3010. В качестве электролита применяли 10%-ный раствор соляной кислоты, процесс вели при 80–90°C. В результате проведенных исследований установлено, что предварительный обжиг катализатора ухудшает кинетику выщелачивания рения и платины, а измельчение катализатора увеличивает степень их извлечения в раствор. В эксперименте платина и рений, перешедшие в раствор электролита, осаждались на катоде в виде мелкодисперсного порошка. При переработке катализатора КР-108 при плотности тока 5.0 А/см<sup>2</sup> в течение 40–48 ч. получен осадок состава, %: 64.2 Pt, 10.2 Re, 2.5 Mo, 4.3 Fe, 10.8. Сообщается, что по данной технологии при переработке измельченного необожженного катализатора может быть достигнута степень извлечения, %: Re 91.4, Pt 98.2. Растворение основы катализатора при этом составило 28.4%.

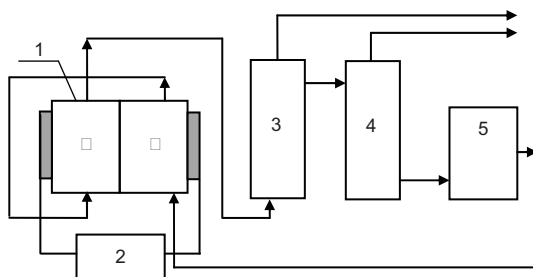


Рис. 10. Общий вид установки электрохимического гидрохлорирования отработанных платино-рениевых катализаторов [92]: 1 — электролизер с разделенным анодным (А) и катодным (К) пространством; 2 — источник питания; 3 — реактор; 4 — фильтр; 5 — теплообменник

Преимуществом предложенной технологии (рис. 11) является совмещение в одном технологическом переделе операций растворения и выделения ценных компонентов, а также получение концентрата в виде металлического сплава. Относительным недостатком является заметное выщелачивание основы катализатора, что ведет к накоплению алюминия в электролите.

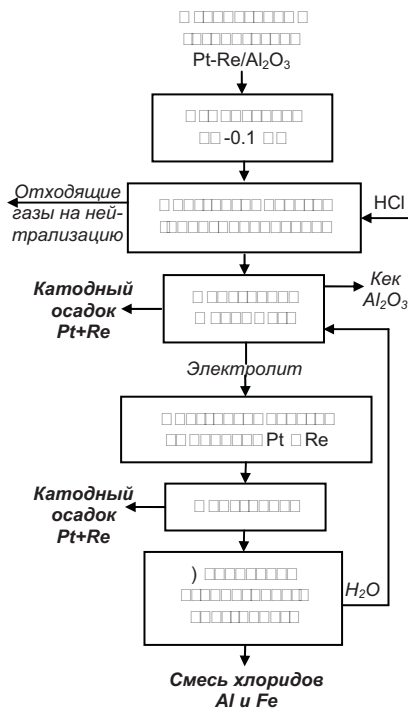


Рис. 11. Технологическая схема переработки отработанных катализаторов методом электрохимического гидрохлорирования [92]

Таким образом, на сегодняшний день разработан широкий спектр технологий для извлечения рения из ренийсодержащих катализаторов, ряд которых эксплуатируется в промышленном масштабе, что обеспечивает рециклинг ценных каталитических металлов внутри отрасли и в значительной степени обеспечивает производство новых партий катализаторов, снижая зависимость производителей от внешних поставок рения.

## Глава 2

# ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ

### 1. Краткий исторический экскурс

Ренийсодержащие сплавы начали использовать в 1960-х гг., первоначально — для нужд электротехники, точного приборостроения и специальной металлургии. Соответственно, сначала наибольшее распространение получили сплавы рения с вольфрамом и молибденом, отличающиеся максимальными прочностными характеристиками среди всех металлических материалов. Уникальные свойства таких сплавов обусловлены так называемым *«рениевым эффектом»* — особым влиянием рения на металлы VI группы Периодической системы элементов, ведущим к одновременному повышению прочности, пластичности, свариваемости сплавов, снижению температуры перехода в хрупкое состояние и отсутствию охрупчивания после рекристаллизации.

Механизм *«рениевого эффекта»* до сих пор достоверно не установлен. Одной из основных причин, вызывающих этот эффект, считается повышенная растворимость углерода в бинарных сплавах молибден- и вольфрам-рений. В таких системах образуется тройная карбидная фаза, обладающая высокой прочностью и пластичностью, в отличие от хрупких карбидов вольфрама и молибдена [8]. Легирование рением также меняет структуру оксидных примесей за счет образования двойных оксидов  $W(Re)O_3$  и  $Mo(Re)O_3$ , характеризующихся сферической формой, вместо индивидуальных  $WO_3$  и  $MoO_3$ , располагающихся в виде пленок по границам зерен этих металлов [93]. Установлено [8], что в результате легирования рением изменяется механизм деформирования сплавов. В сплавах на основе твердых растворов рения в молибдене или вольфраме с ОЦК-решеткой при деформации имеет место не только скольжение, как это свойственно металлам с такой решеткой, но и двойникование, что более характерно для металлов с ГПУ-решеткой. Такой дополнительный механизм деформации приводит к повышению пластичности сплавов молибден-рений и вольфрам-рений.

Уникальные свойства молибден- и вольфрам-рениевых сплавов нашли широкое применение для производства ответственных деталей точных приборов (сплавы типа МР-47ВР: Мо-47Re, до 47% Re) — подогреватели катодов электровакуумной аппаратуры, плоские подогреватели катодов импульсных водородных тиратронов, автоэлектронных эмиттеров [18]; для изготовления термопар, электронных ламп и мишеней, контактов электровакуумных приборов (сплавы типа ВР-5, ВР-20, ВР-27ВР: 5, 20 и 27% Re соответственно) [94]; жаропрочный сплав W-26Re (26% Re) применялся в качестве конструкционного материала для оболочек ТВЭЛ. Сплав Ta — 8% W – 2.5% Re применяют для изготовления теплозащитных экранов возвращаемых космических аппаратов. Сплавы рения успешно применяются в дета-



лях мощных и сверхмощных магнетронов — источников сверхвысокочастотной энергии. Сплав молибдена с 50% рения признан лучшим материалом для изготовления тончайших и очень прочных нитей для торсионов сверхточных навигационных приборов, используемых в военно-морской и авиакосмической технике [18].

В конце 80-х гг. XX в. рений стали применять для легирования специальных жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС, суперсплавов), используемых для изготовления турбинных лопаток и дисков газотурбинных двигателей (ГТД) авиа- и космической техники, что значительно увеличило объемы потребления этого металла в производстве сплавов. В 1986–1987 гг. ряд ведущих зарубежных фирм авиакосмической отрасли стали использовать ренийсодержащие ЖНС для турбин реактивных двигателей 1-го поколения (*Rolls-Royce*, *General Electric* и *Pratt&Whitney*), что вызвало резкое увеличение спроса и цен на рений. Примерно в это же время в СССР аналогичные сплавы использовались в турбинах реактивных самолетов СУ-27 [21].

За последние годы в России ФГУП ВИАМ разработан ряд уникальных сверхжаропрочных ренийсодержащих сплавов ВЖМ1, ВЖМ2, ВЖМ4, ЖС32У, ВКНА25, ВЖ175, не имеющих аналогов за рубежом. Из них могут быть изготовлены рабочие лопатки и диски авиационных ГТД 5-го и 6-го поколений и энергетических газовых турбин с повышенными эксплуатационными характеристиками [18].

Использование суперсплавов для изготовления ГТД привело к изменениям в электроэнергетике. Использование турбин с сердечниками и/или лопастями из ренийсодержащих сплавов в наземных газогенераторных станциях качественно изменяет характеристики установок и доводит ресурс их работы до 100 000 часов [18].

С момента начала применения рения в составе суперсплавов колебания спроса и цен на рынке рения определяются научно-техническим прогрессом в конструировании турбин авиадвигателей и газовых турбин, а сам металл приобрел статус стратегически-важного.

Современный газотурбинный двигатель представляет собой сложную механическую систему, подвергающуюся в процессе эксплуатации значительным и одновременно действующим газодинамическим, тепловым и вибрационным нагрузкам [95]. Турбинные лопатки являются самыми термонагруженными деталями ГТД, они должны работать в широком диапазоне температур и напряжений в течение десятков тысяч часов. Помимо газодинамических требований, к рабочим лопаткам предъявляются жесткие требования по сопротивлению ползучести, статическому, мало- и многоцикловому разрушению, стойкости к высокотемпературному окислению [96]. На сегодняшний день данная задача решается созданием охлаждаемых лопаток из суперсплавов с направленной и монокристаллической структурами, а также специальными видами защитных покрытий [97]. Несмотря на заметные успехи в области разработки высокотемпературных композици-



онных материалов для ГТД [98], монокристаллические никелевые суперсплавы пока остаются практически безальтернативным материалом для лопаток ГТД 5-го и 6-го поколений [99].

Повышение эффективности ГТД связано с повышением рабочей температуры газа. За последние 50 лет развития реактивной авиации температура газа на входе в турбину возросла с 1200 К в двигателях второго поколения до 1800–1950 К в двигателях пятого поколения. Примерно 70% этого прироста было получено за счет совершенствования систем воздушного охлаждения лопаток газовых турбин, а 30% — в результате улучшения механических свойств ЖНС, используемых для литья монокристаллических лопаток [100; 101].

ЖНС представляют собой сложнолегированные сплавы с гетерофазной структурой, главные элементы которой — дисперсные ( $<0.5$  мкм) частицы  $\gamma'$ -фазы на основе упорядоченного интерметаллического соединения  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и сложнолегированный никелевый  $\gamma$ -твердый раствор. Упрочнение в ЖНС происходит в основном за счет дисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы. Эти частицы, имеющие кубовидную форму, образуются при распаде пересыщенного  $\gamma$ -твердого раствора в процессе охлаждения (когда температура становится ниже температуры  $\gamma'$ -солвус), их объемная доля в структуре сплавов достигает 60–70%. Обе фазовые составляющие имеют изоморфные ГЦК-решетки с незначительно ( $<0.3\%$ ) отличающимися периодами [101].

В конце 1980-х было установлено, что из всех легирующих элементов рений наиболее эффективно повышает длительную прочность никелевых сплавов; введение в сплав 1% рения обеспечивает повышение его жаропрочности на 15 МПа [102]. Развитие этого направления в ФГУП «ВИАМ» привело к разработке высокотемпературных жаропрочных сплавов, в которых концентрация рения возрастает до 9–12% [101].

Химические составы некоторых ЖНС различных поколений для литья лопаток с монокристаллической структурой приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, совершенствование легирования ЖНС первоначально осуществляли за счет все больших добавок рения как основного твердорастворного упрочнителя  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз, что обеспечивало улучшение физико-химических (температуры  $\gamma'$ -солвус и солидус) и структурно-фазовых (периоды кристаллических решеток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз и их размерное несоответствие, объемная доля  $\gamma'$ -фазы) характеристик сплавов. Кроме того, в сплавах увеличивали суммарное содержание тугоплавких (Mo, Ta, W) и  $\gamma'$ -образующих (Al, Ta) металлов, снижали концентрации хрома, титана и гафния, а также был исключен ниобий. В результате были получены монокристаллические ренийсодержащие ЖНС с высоким уровнем оптимизируемых параметров. При этом была в основном решена проблема их фазовой нестабильности, проявляющаяся в образовании при длительном воздействии высоких ( $>1000^\circ\text{C}$ ) температур значительного количества ТПУ-фаз различного типа [101].

Таблица 2

Химический состав (мас. %) монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов [101]

Сплав	Легирующие добавки										
	Cr	Ti	Mo	W	Re	Ta	Al	Co	Nb	Hf	Другие
Первое поколение											
ЖС40	6.1	–	4.0	6.9	–	7.0	5.6	0.5	0.2	–	0.02 Y; 0.02 Ce; 0.02 La
PWA-1480	10.0	1.5	–	4.0	–	12.0	5.0	5.0	–	–	–
CMSX-2	8.0	1.0	0.6	8.0	–	6.0	5.6	5.0	–	–	–
CMSX-3	8.0	1.0	0.6	8.0	–	6.0	5.6	4.6	–	0.1	–
MC2	8.0	1.5	2.0	8.0	–	6.0	5.0	5.0	–	–	–
AM1	7.8	1.1	2.0	5.7	–	7.9	5.2	6.5	–	–	–
AM3	8.0	2.0	2.25	5.0	–	3.5	6.0	5.5	–	–	–
DD3	9.5	2.0	4.0	5.5	–	–	5.8	5.0	–	–	–
Второе поколение											
ЖС36	4.0	1.1	1.6	11.0	2.0	–	5.8	7.0	1.1	–	–
CMSX-4	6.5	1.0	0.6	6.0	3.0	6.5	5.6	9.0	–	0.1	–
Rene N5	7.0	–	2.0	5.0	3.0	7.0	6.2	8.0	–	0.2	0.05 C; 0.004 B
SMP14	4.8	–	1.0	7.6	3.9	7.2	5.4	8.1	1.4	–	–
PWA-1484	5.0	–	2.0	6.0	3.0	8.7	5.6	10.0	–	0.1	–
TMS-71	6.0	–	6.4	–	2.5	8.4	5.7	6.0	–	–	–
TMS-82+	4.9	0.5	1.9	8.7	2.4	6.0	5.3	7.8	–	0.1	–
DD6	4.3	–	2.0	8.0	2.0	7.5	5.6	9.0	0.5	0.1	–

	Composition (wt. %)									
	Cr	Ti	Mo	W	Re	Al	Co	Nb	Hf	
Rene N6	4.2	□	1.4	6.0	5.4	7.2	5.75	12.5	□	0.15
Alloy 5A	4.5	□	□	5.75	6.25	7.0	6.25	12.5	□	0.15
CMSX-10	2.0	0.2	0.4	5.0	6.0	8.0	5.7	3.0	0.1	0.03
TMS-75	3.0	□	2.0	6.0	5.0	6.0	6.0	12.0	□	0.1
□ □ 47	2.5	□	2.0	1.3	9.3	8.8	5.75	11.0	□	0.02 Y; 0.02 Ce; 0.02 La
MC-NG	4.0	0.5	1.0	5.0	4.0	5.0	6.0	□	□	4.0 Ru; 0.1 Si
TMS-138	2.9	□	2.9	5.9	4.9	5.6	5.9	5.9	□	2.0 Ru
TMS-139	2.9	□	2.9	5.8	4.9	5.5	5.8	5.8	□	3.0 Ir
TMS-162	2.9	□	3.9	5.8	4.9	5.6	5.8	5.8	□	6.0 Ru
EPM-102 (MX-4, PWA 1497)	2.0	□	2.0	6.0	5.95	8.25	5.55	16.5	□	0.15
□ □ □ 4	2.7	□	4.0	4.0	6.0	4.5	6.0	6.0	□	0.008 □; 4.0 Ru

В сплавах четвертого поколения, появившихся после запуска программ по снижению зависимости от рения, исследователи добивались улучшения характеристик суперсплавов путем введения новых легирующих компонентов, главным образом — рутения. Рутений стабилизирует фазовый состав сплава, снижает вероятность образования ТПУ-фаз и тем самым повышает жаропрочность, а также имеет почти в два раза меньшую плотность [101; 103; 104]. Тем не менее, рутений — редкий и дорогой платиновый металл, его ежегодное мировое производство не превышает 30 т. Поэтому сплавы 4-го поколения не решают проблему снижения зависимости производителей ГТД от редких металлов, а также обязывает производить обязательную утилизацию отходов таких сплавов с извлечением ценных металлов.

Тем не менее, в последние годы были достигнуты некоторые успехи в рамках программы по разработке низкоренийых ЖНС, соответствующих требованиям современного авиастроения. В частности, *General Electric Aviation* разработаны сплавы с пониженным содержанием рения — Rene N515 (1.5% Re), — и безренийый — Rene N500, — по свойствам мало уступающие Rene N5 (3% Re) [6]. Сплав Rene N515 был сертифицирован согласно Federal Aviation Requirements в 2008 г. и был зарегистрирован Коммерческой службой доходов в 2009 г. под маркой CFM56 для турбинных лопаток высокого давления.

Таким образом, на сегодняшний день разработан целый ряд специальных ЖНС, содержащих значительные количества рения, являющихся уникальным конструкционным материалом для производства лопаток ГТД последних поколений. Из аналитических обзоров следует [105], что эти сплавы востребованы промышленностью. Например, компания *Rolls-Royce Plc* в 2012 г. закупала оборудование для производства литых лопаток из сплавов последних поколений, что свидетельствует об использовании сплавов, содержащих и 3, и 6% рения. Аналогичной долгосрочной стратегии придерживаются и другие компании — *Pratt&Whitney* и *General Electric*.

Кроме того, можно ожидать расширения области применения рений-содержащих сплавов в атомной промышленности и космической технике. Следовательно, спрос на рений на мировом рынке в обозримом будущем будет увеличиваться. При этом остается неопределенность с поставками первичного металла, производство которого заметно увеличить невозможно. Соответственно, цены на металл могут расти.

В этих условиях очевидна необходимость рециклинга рения из отходов ренийсодержащих сплавов как наиболее богатого источника этого металла. Содержание рения в отходах обработки и эксплуатации специальных сплавов может достигать десятков процентов, поэтому вопросы извлечения рения из такого вторичного сырья особенно важны.

Понимая это, *General Electric Aviation* еще в 2007 г. запустила на собственных мощностях технологию рециклинга рения из отслуживших лопаток турбин высокого давления. Компания наладила сбор от-

работавшего оборудования у своих потребителей по всему миру. Таким образом, благодаря замкнутому циклу переработки отходов, *General Electric* сбалансировала собственные потребности в рении, снизила капитальные затраты на производство новой продукции и к 2009 г. вышла на лидирующие позиции по переработке отходов ренийсодержащих сплавов [106].

Данные по действующим производствам, занимающимся рециклингом рения из отходов сплавов в литературе ограничены. Известно, что скрап вольфрам- и молибден-рениевых сплавов перерабатывается в небольших количествах в США, в Эстонии (компания *Toma*), Германии (*Heraeus Precious Metals*) [18], отходы суперсплавов перерабатываются — в Чехии [107], США и Канаде (компания *Neo Materials*) [3].

В России скрап вольфрам- и молибден-рениевых сплавов обычно перерабатывается на собственных мощностях предприятий-производителей (например, в ОАО «Победит»), отходы суперсплавов (главным образом, собственные) перерабатывает ФГУП ВИАМ, в разные годы организовывались и эксплуатировались опытно-промышленные малотоннажные производства на Кыштымском медьэлектродлитном заводе (ЗАО «Русская медная компания») [18], на ОАО СМК «Металлург» (г. Скопин), на Рошальском химкомбинате; по последним данным [108] рециклинг рения из отходов сплавов в России может осуществляться на предприятиях ОАО «Гиредмет» (г. Москва), ЗАО НПП «Метокс» (г. Екатеринбург), ЗАО «Завод редких металлов» (г. Новосибирск), ООО «Молирен» (г. Рошаль). Однако количественно оценить масштабы производства рения из отходов сплавов не представляется возможным.

Разработка эффективных технологий рециклинга из специальных сплавов в свете вышеперечисленного является весьма актуальной задачей. Поэтому этому вопросу посвящено большое количество научных работ отечественных и иностранных исследователей. Настоящий обзор посвящен анализу имеющихся публикаций на данную тему.

## **2. Классификация и характеристика отходов ренийсодержащих сплавов**

Отходы ренийсодержащих сплавов в зависимости от происхождения из различных областей применения и технологических операций могут быть представлены: *проволокой* различного диаметра, *ломом* мелких деталей (преимущественно, сплавы Mo/Re и W/Re), *порошками* различной крупности (отходы металлообработки — шлифования и полирования), *кусковыми фрагментами* механизмов (отработанные лопажки ГТД, брак деталей и др.).

По химическому составу отходы ренийсодержащих сплавов можно условно разделить на две группы: *2–3-компонентные* (вольфрам

и/или молибден-рениевые) и *многокомпонентные* (сложнолегированные сплавы, как правило, на никелевой основе).

Отходы *вольфрам и/или молибден-рениевых сплавов* в общем объеме лома ренийсодержащих сплавов составляют небольшой процент, однако за счет повышенного содержания рения являются ценным сырьем. При производстве компонентов электронной техники до 50% сплавов может уходить в обрезки и брак. Кроме того, срок их службы невелик и редко составляет более 5 лет [109]. Благодаря продолжительному использованию изделий из молибден- и вольфрам-рениевых сплавов наработан большой опыт рециклинга рения из отходов таких сплавов, некоторые варианты используются в промышленности в течение многих лет [8; 109].

В последние годы наиболее массовым видом отходов ренийсодержащих сплавов являются отходы производства и эксплуатации *специальных жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС)*. По данным «ВИАМ» [21] на 2008 год ежегодное количество отходов сплавов на основе никеля (типа ЖС-32) только по России составляло порядка 25–35 т. Такие отходы представлены преимущественно изделиями — лопатками ГТД (браком производства, поврежденными или выработавшими ресурс) из ЖНС ранних поколений, а также отходами металлообработки. Следует отметить, что с совершенствованием методов производства лопаток ГТД доля мелкодисперсных отходов обработки постоянно снижалась. Современные изделия, полученные методом точного литья, уже не требуют механической обработки: точность изготовленной детали  $\pm 0.05$  мм [110].

Особенностью отходов ЖНС является большое количество лома, практически не содержащего загрязнений, который может быть переплавлен в тот же сплав — так называемых *кондиционных отходов (первого сорта)* [111–115]. Это *отработавшие свой ресурс детали механизмов* (в основном лопатки ГТД, а также диски и др. — рис. 12), *отходы производства шихтовых заготовок* (головная и донная обрезь; отходы, образующиеся при отливке шихтовых заготовок — недоливки, скрапина, сплесы), *отходы литейного производства монокристаллических изделий* (прибыли; литники; бракованные отливки), *отходы механической обработки поверхности отливок* (стружка обработки шихтовых заготовок, отходы полирования заготовок и изделий и т.п.).

В то же время *отходы* литейного производства могут быть *некондиционными (второго сорта)* — загрязненными примесями (керамика, смазочные материалы и др.). В большей степени это относится к *материалам, образующимся при механической обработке поверхности* заготовок и деталей — отходам в виде стружки от обработки литых прутковых заготовок, а также отходам полирования литых деталей (шлиф-отходам); *дисперсным отходам литья* (сметки плавильной камеры, гарнисаж с плавильного тигля, промежуточного ковша и ли-

тейной оснастки, скрап, сплеса и корольки металла и т.п.); кроме того, к некондиционным отходам может быть отнесен *брак отливок изделий, имеющих в теле остатки керамики*. Такие отходы проблематично перерабатывать традиционной прямой переплавкой, и для их утилизации с извлечением рения разработано достаточно большое количество технологических схем, включающих как пиро-, так и гидрометаллургические операции.

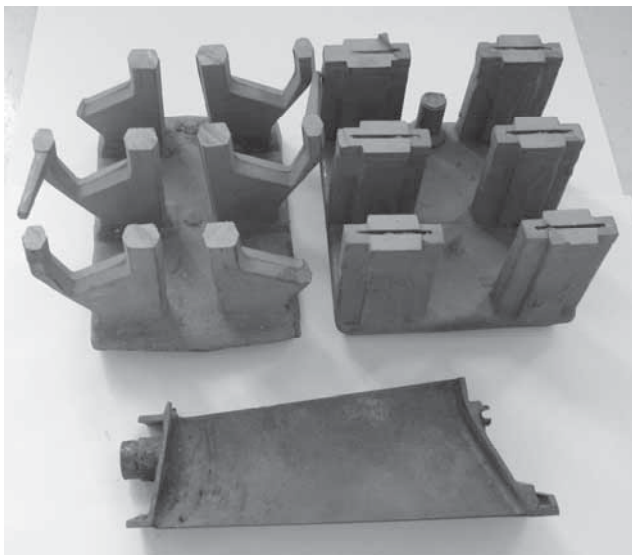


Рис. 12. Лом лопаток турбомашин, изготовленных из никелевых ренийсодержащих суперсплавов

### 3. Утилизация отходов ренийсодержащих сплавов методом переплавки

Прямой переплавкой без особых затруднений могут быть переработаны отходы сплавов, не загрязненные большим количеством примесей. Например, бракованные или бывшие в употреблении детали различного оборудования.

Отходы молибден- и вольфрам-рениевых сплавов могут быть переработаны переплавкой в вакууме, однако этот способ больше подходит для молибден-рениевых сплавов; в этом случае добавлением небольшого избытка молибдена, как более летучего компонента, удастся получить сплав с тем же содержанием обоих металлов. Применение метода переплавки к вольфрам-рениевым сплавам менее целесообразно, поскольку более летучим компонентом является рений [109]. Поэтому чаще отходы таких сплавов перерабатывают с извлечением

рения методом высокотемпературной окислительной отгонки либо гидрометаллургическими методами.

Отходы ЖНС также могут быть утилизированы путем их переплавки в заготовки для производства новых изделий. В России разработан и применяется ряд технологий, предусматривающих использование отходов ЖНС (литников, литниковых чаш, бракованных и отслуживших лопаток) для выплавки шихтовых заготовок для литья изделий с помощью вакуумной плавки [112–116]. В частности, сотрудниками ФГУП ВИАМ разработан способ [114], согласно которому в шихту выплавки добавляют до 70% кондиционных отходов безуглеродистых литейных ЖНС, процесс проводят в вакуумной индукционной печи. Сначала плавят исходные шихтовые материалы в тигле под вакуумом, затем в две стадии проводят обезуглероживающее рафинирование в атмосфере инертного газа и вводят хром, после чего в расплав присаживают отходы безуглеродистых литейных ЖНС. После расплавления отходов в металл вводят активные легирующие элементы (Ti, Ta, Nb, Al и др.). Далее расплав перегревают до температуры выше температуры ликвидуса сплава не менее, чем на 250°C, в атмосфере инертного газа вводят 0.1% кальция и выдерживают при такой температуре не менее 10 минут, после чего в расплав вводят редкоземельные элементы. В результате удается получить качественный безуглеродистый литейный ЖНС при одновременной утилизации отходов сплава.

По другому способу [115] отходы ЖНС плавят в вакуумно-индукционной печи и заливают в металлическую трубу, получая слиток диаметром 170–190 мм и длиной 2000–2500 мм. Далее его переплавляют в установках электрошлакового кокильного литья с последующим получением шихтовых заготовок со стандартными показателями по кислороду и азоту. По данному способу могут перерабатываться отходы литниковой системы литья по выплавляемым моделям, не содержащие керамики, литниковые чаши, бракованные лопатки, содержащие керамику. Таким образом, по предложенной схеме отходы ЖНС, в том числе и содержащие примеси керамики, которая согласно способу выводится в шлак, эффективно перерабатывают в качественные шихтовые заготовки для литья изделий.

В патенте [113] описан способ переработки различных типов кондиционных отходов (литейные отходы, отработанные лопатки и т.п.), включающий их расплавление и рафинирование в вакууме при температуре 1500–1700°C, и присадку РЗМ в количестве 0.015–0.20% от массы шихты; рафинирование проводят при введении 0.001–0.05% углерода и циклической обработке расплава путем охлаждения и нагревания; перед присадкой РЗМ вводят кальций и магний. Следует отметить, что при переработке утилизированных лопаток, длительное время работавших в контакте с продуктами сгорания топлива, проводят дополнительную чистку поверхности отходов путем пескоструй-



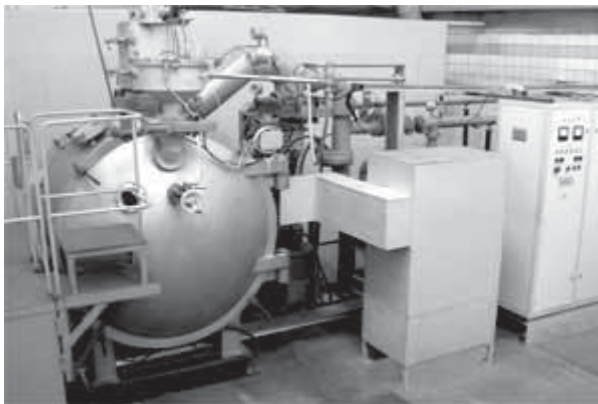
ной или дробеструйной обработки. Данная технология позволяет получить высококачественные (ультрачистые) шихтовые заготовки современных ЖНС, в том числе рений-рутенийсодержащих, из отходов литейного производства и/или утилизированных деталей для изготовления отливок монокристаллических лопаток.

Другим вариантом использования загрязненных неметаллическими примесями отходов ЖНС для выплавки заготовок является фильтрация расплава. В [116] показана возможность использования до 100% отходов ренийсодержащего никелевого сплава для производства литых прутковых заготовок при использовании пенокерамических фильтров в процессе разливки металла. Пенокерамические фильтры характеризуются высокой открытой пористостью и развитой поверхностью, что позволяет эффективно задерживать неметаллические включения, содержащиеся в фильтруемом металле при условии смачивания расплавленным металлом поверхности фильтра. В ходе испытаний технологии разливки с применением фильтра из пенокерамики проводили переплавку в вакуумной индукционной печи 20 кг 100% отходов сплава, содержащего Ni, Co, Mo, W, Re, Ta, Cr, Al, собственного производства ФГУП ВИАМ и отходов литейного производства (литники, литниковые чаши). Металл заливали в стальную трубу с установленной на ней утеплительной вставкой, в которую был вмонтирован фильтр. В результате фильтрации в металле в 2–2.5 раза понизилось содержание серы и кислорода, содержание C, N<sub>2</sub>, P и Si практически не изменилось. Отмечается, что в результате фильтрации также устраняется загрязнение расплава материалом плавильного тигля и промежуточной воронки. Таким образом, применение разработанной авторами технологии позволяет получать сплав с низким содержанием примесей C, S, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и Si при использовании в шихте до 100% отходов ЖНС.

В недавней публикации [112] показана возможность переплавки некондиционных отходов рений-рутенийсодержащих ЖНС, загрязненных керамикой и смазочными материалами по технологии, предусматривающей фильтрацию расплава. Проведение промывки и обезжиривания некондиционных отходов и заливка расплавленного металла в форму через пенокерамический фильтр с активной поверхностью позволяет получить из шихты, содержащей до 100% отходов сплава ВЖМ4-ВИ, качественные марочные заготовки сплава для литья изделий, соответствующих требованиям ТУ. При этом может быть достигнуто снижение стоимости сплава на 20–80% в зависимости от количества вводимых отходов, без снижения их качества.

Для осуществления описанных процессов переплавки отходов жаропрочных суперсплавов во ФГУП ВИАМ разработаны и производятся специальные установки. Например, опытно-промышленная вакуумная плавильно-заливочная установка ВИАМ-2002 (рис. 13), оснащенная системами пробоотбора и фильтрации расплава, обеспечи-

вающая ультравысокий вакуум и минимальную величину натекания, что позволяет получать сверхчистые сплавы со стабильным химическим составом и узким интервалом легирования [117].



*Рис. 13. Опытная промышленная вакуумная плавильно-заливочная установка ВИАМ-2002 [117]*

Таким образом, основные количества отходов ренийсодержащих сплавов могут быть утилизированы без разделения на компоненты и использованы повторно. Тем не менее, в ряде случаев такая утилизация отходов ренийсодержащих сплавов невозможна или нецелесообразна. Тогда рений выделяют в селективный продукт пиро-, а чаще — гидрометаллургическими методами.

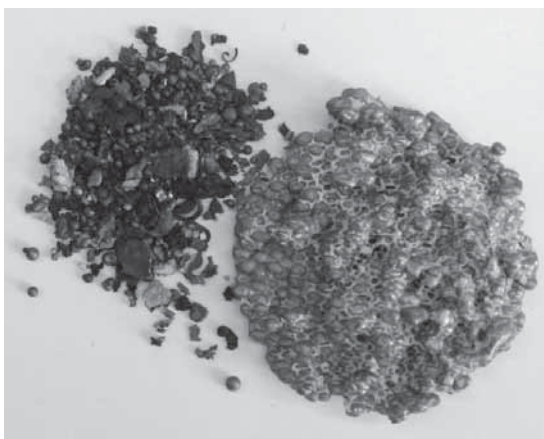
## **4. Извлечение рения из отходов ренийсодержащих сплавов**

### **4.1. Измельчение отходов ренийсодержащих сплавов**

Как правило, для эффективного выделения рения из сплава необходима развитая поверхность исходного материала, и при недостаточной дисперсности отходы необходимо измельчать, что в случае отходов ЖНС является сложной технологической задачей.

Отходы ЖНС могут поступать на утилизацию в виде кусковых отходов — лома или брака лопаток, а также отходов литейного производства — гарнисажа, сплесов и др. недостаточной для рециклинга рения дисперсности (рис. 14). В литературе, касающейся измельчения суперсплавов, преимущественно описаны приемы измельчения безренийевых сплавов на основе никеля. Тем не менее, эти методы в той или иной степени могут быть применимы и к ренийсодержащим ЖНС. Жаропрочные никелевые сплавы довольно трудно поддаются механической обработке. Для измельчения подобного сырья необходимо

энергозатратное оборудование: мельницы с мелющими телами (баранные вращающиеся, вибрационные, планетарные мельницы); ударного действия (вихревые, струйные, центробежные); с вращающимися частями (атриторы, дисковые, кавитационные, молотковые, роторные). Также могут быть использованы пульверизационные методы (распыление расплавленного сплава струей жидкости или газа высокого давления) [118; 119] или методы, предусматривающее охрупчивание сплава перед помолом.



*Рис. 14.* Внешний вид некондиционных отходов рений-рутенийсодержащего ЖНС (раскрошившийся гарнисаж, остатки металла из фильтрующих элементов)

Способ диспергирования отходов жаропрочных сплавов, основанный на распылении расплава при 1200–1500°C, описан в патентах [120; 121]. В случае жаропрочных рениевых сплавов проведение подобного процесса затрудняется не только высокой температурой плавления материала, но и возможностью образования в присутствии кислорода легко летучего соединения  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Последнее требует проведения всех операций в инертной атмосфере.

Более простыми являются технологии, предусматривающие сплавление скрапа никелевого суперсплава с охрупчивающим компонентом с последующим измельчением полученного плава. Например, в патенте [122] предложен способ сплавления отходов ЖНС с металлическим алюминием в дуговой или индукционной печи под вакуумом. Рекомендуемое содержание алюминия в плаве составляет не менее 15%. Опробование данной технологии на ломе авиационных турбинных лопаток массой 1–2 кг, изготовленных из сплава ЖС-32У (4.1% Re), проведенное в ИХТРЭМС КНЦ РАН, показало возможность применения способа для ренийсодержащих сплавов. Сплавление проводили в индукционной печи при температуре 1600–1700°C. Плав по-

сле остывания удалось измельчить до крупности 100–630 мкм с помощью лабораторной щековой дробилки и дискового истирателя.

В аналогичных условиях проводили сплавление с алюминием некондиционных отходов рений-рутенийсодержащего ЖНС (рис. 14). Установлено, что для обеспечения достаточной для измельчения на стандартном оборудовании хрупкости в сплав необходимо вводить порядка 25–30% алюминия.

Другой вариант охрупчивания отходов суперсплавов с помощью металлической компоненты заключается в обработке материала парами цинка при 800–1000°C с последующей вакуумной дистилляцией цинка [123; 124]. Способ обеспечивает получение хрупкого материала при практически полной регенерации цинка. Относительными недостатками способа является длительность (8–12 часов) и нестандартное аппаратное оформление процесса. Кроме того, в отличие от алюминия, который обычно содержится в ЖНС (5–6%), цинк является дополнительной примесью, которую необходимо удалять при последующей переработке.

Известно несколько способов охрупчивания, основанных на плавлении суперсплавов с неметаллическими добавками (C, S) [125; 126]. Так, метод карбонизирующей плавки отходов суперсплавов на основе никеля и/или кобальта защищен патентом США [125]. Согласно способу, материал сначала подвергают окислительной плавке для окисловывания окисляющихся примесей, затем вводят в плав 0.5–6.0 мас.% углерода. Процесс проводят при 1450–1700°C. Расплав диспергируют либо во время, либо после разливки. Карбиды никеля и кобальта при последующем кислотном выщелачивании (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) легко переходят в раствор, в то время как хром, молибден и вольфрам концентрируются в остатке выщелачивания. Подобная технология к ренийсодержащим сплавам может быть применена лишь при исключении окислительной стадии, так как проведение последней приведет к неизбежным потерям рения с газовой фазой в виде Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Кроме того, твердые растворы рения с углеродом придают сплаву большую пластичность [93], и соответственно хрупкость карбонизированного плава в таком случае будет меньшей, чем при переработке безрениевых сплавов.

По другому способу отходы суперсплава в процессе плавки насыщают серой, а затем полученный фэйнштейн гранулируют и измельчают на стандартном оборудовании. Далее компоненты сплава предложено выщелачивать соляной кислотой в присутствии хлора и хлорида меди [126]. При переработке ренийсодержащих сплавов по последним двум способам значительных потерь рения с газовой фазой не ожидается, так как процесс плавления проводится преимущественно в восстановительных условиях.

После измельчения по одному из описанных вариантов, отходы ренийсодержащих сплавов могут быть далее переработаны подходя-

щими пиро- или гидрометаллургическим методами. Следует отметить, что отдельные технологии позволяют перерабатывать кусковые отходы ренийсодержащих ЖНС без доведения до мелкодисперсного состояния — это ряд электрохимических и термохимических способов разложения сплавов.

В целом существующие на сегодняшний день *технологии переработки отходов ренийсодержащих сплавов* можно условно разделить на 3 группы [127]:

- окислительно-термические технологии (основанные на пирометаллургической обработке сырья с целью перевода рения в окисленную водорастворимую форму с дальнейшим разделением металлов гидрометаллургическими способами);
- электрохимические технологии;
- гидрохимические технологии.

## 4.2. Окислительно-термические методы извлечения рения из отходов сплавов

### 4.2.1. Окислительно-термические методы извлечения рения из отходов сплавов

Наиболее простым в технологическом и экономическом отношении окислительно-термическим процессом регенерации рения из отходов сплавов является его высокотемпературная окислительная отгонка при 700–1000°C в присутствии *кислорода* с отгонкой и конденсацией оксида рения  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Подобные технологии нашли широкое применение для переработки отходов сплавов типа Mo-Re и W-Re, при этом степень извлечения рения составляет порядка 93% [8].

Вольфрам-рениевые и молибден-рениевые сплавы ведут себя при окислении различно, поэтому при проведении процесса используют разные конструкции реакторов [109]. Для переработки молибденовых сплавов предложен вертикальный кварцевый реактор, имеющий внутренний сборник жидкой фазы. При окислении молибден-рениевых сплавов на поверхности образуется жидкая оксидная пленка, удаление которой из зоны реакции, обеспечиваемое в реакторе подобной конструкции, необходимо для интенсификации процесса окисления. Стоит также отметить, что за счет экзотермических реакций окисления в процессе происходит самопроизвольное повышение температуры, что также способствует повышению скорости процесса окисления. Так, при 800°C скорость окисления отходов сплава МР-20 в полтора раза, а МР-47 почти в 3 раза выше скорости окисления отходов индивидуального молибдена. Поэтому в производственных условиях процесс окисления сплавов с высоким и низким содержанием рения рекомендуется проводить при 820–850°C и 920–950°C соответственно в вертикальных реакторах. Так, при скорости потока кислорода 300 л/ч степень извлечения рения составляет 87%, при этом с оксидами молибдена теряется 3–4% рения, а в возгонах содержится 1–3% молибдена.

Полученный  $\text{Re}_2\text{O}_7$  очищали ректификацией при  $362^\circ\text{C}$  с выходом чистых фракций 92%, при этом достигается очистка от примесей на 1–1.5 порядка [30; 109].

Окисление вольфрам-рениевых сплавов можно проводить как в горизонтальных, так и в вертикальных реакторах. Описано большое количество вариантов окислительной переработки отходов таких сплавов [30; 109]. Обычно окисление ведут при  $900\text{--}950^\circ\text{C}$  и высокой интенсивности подачи кислорода более длительное время, чем при переработке молибденовых сплавов (рис. 15).

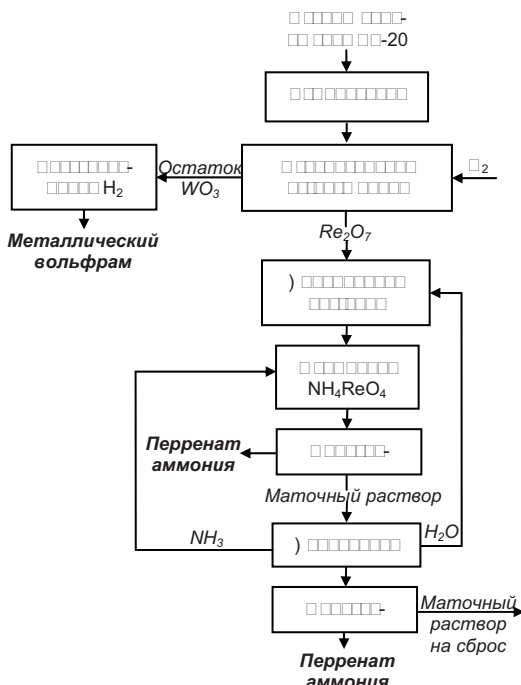


Рис. 15. Принципиальная технологическая схема окислительной отгонки  $\text{Re}_2\text{O}_7$  из отходов вольфрам-рениевого сплава

Так, при окислении отходов сплава W-25R в течение 8 часов при  $950^\circ\text{C}$  и скорости подачи кислорода 1.5 л/мин степень извлечения рения в виде  $\text{Re}_2\text{O}_7$  составила более 96% [109]. Сконденсировавшиеся возгоны могут быть дополнительно очищены повторной возгонкой при  $350\text{--}400^\circ\text{C}$  [30].

Для более эффективной отгонки рения из вольфрам-рениевых отходов, содержащих до 10% рения, предложен способ двухстадийного обжига [128]. По данному способу предусмотрен первоначальный окислительный обжиг сырья при температуре 650–1100°C с отгонкой основной части рения в виде  $\text{Re}_2\text{O}_7$  и переводом вольфрама в окисленную форму. Обожженный материал далее подвергают измельчению с целью увеличения площади поверхности до 7–14 м<sup>2</sup>/г и обжигают повторно в описанных ранее условиях. В результате получают оксид вольфрама 99.9% чистоты. Рений практически нацело отгоняется в газовую фазу, откуда улавливается и выделяется известными методами.

Как правило, для выделения товарных солей проводят гидрометаллургическую очистку полученного  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Из относительно чистых возгонов гептаоксида рения по ионообменной технологии может быть получен перренат аммония высших марок для производства особо чистых порошков рения [129]. Согласно предложенной схеме, растворы водного выщелачивания возгонов  $\text{Re}_2\text{O}_7$  пропускают через слой катионообменной смолы для очистки от примесей железа и щелочных металлов. Очищенный раствор рениевой кислоты нейтрализуют высокочистым  $\text{NH}_4\text{OH}$  или  $\text{NH}_3$ , после чего упаривают и кристаллизуют особо чистый  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . Маточный раствор предложено упаривать досуха и возвращать на стадию окислительной отгонки рения. Порошок рения получают восстановлением перрената аммония в токе кислорода.

По другому варианту [39] возгоны растворяют в воде в присутствии  $\text{KCl}$  при кипячении для осаждения  $\text{KReO}_4$ , полученную соль восстанавливают водородом до порошка металла. Рений из раствора также может быть выделен в виде перрената аммония. При высоком содержании примесей в сырье гидрометаллургическое окончание схемы усложняется (рис. 16).

Для окислительного вскрытия многокомпонентных ренийсодержащих сплавов (ЖНС и т.п.), содержащих, как правило, никель, алюминий, вольфрам, тантал, хром, кобальт и другие элементы, необходимы более жесткие условия. Например, для этих целей предложен способ [130], согласно которому термообработку диспергированных отходов ЖНС ведут при температуре 1100–1250°C под давлением 1.1–1.3 атм. с подачей предварительно прогретого до 1000–1100°C кислорода в течение 2.0–2.5 часа. При этом рений из отходов возгоняется практически количественно. Из материалов патента сложно оценить степень чистоты получаемых возгонов. Однако авторы отмечают, что при несоблюдении температурного режима обработки ( $T > 1250^\circ\text{C}$ ) возгоны загрязняются молибденом.

Для эффективного протекания процесса окисления необходима большая поверхность взаимодействия фаз, поэтому метод окислительной отгонки применим только к мелкодисперсному сырью. В описании изобретения [118; 119] для переработки отходов сплавов типа Rene N5, Rene N6, MX4, R142, CMSX-10, CMSX-4, TMS-75 предложено

проводить дополнительную доводку до крупности частиц до 50–80 микрон и плоской геометрии («чешуйки» с толщиной 1–5 микрон) для эффективной окислительной отгонки  $\text{Re}_2\text{O}_7$  с применением высокоэнергетического оборудования (планетарной, шаровой или воздушно-реактивной мельниц, атриттора, пульверизационных методов или их комбинаций), причем во время помола вводят контролирующий агент для предотвращения налипания частиц на элементы мельницы (стеариновую кислоту, стеарат цинка и т.п.) в количестве 0.1% от массы отходов ЖНС.

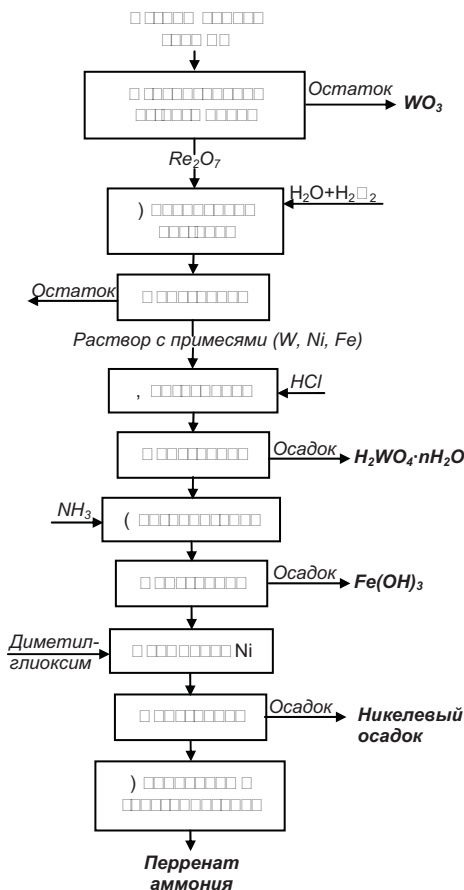


Рис. 16. Принципиальная технологическая схема окислительной отгонки  $\text{Re}_2\text{O}_7$  из отходов вольфрам-рениевого сплава с гидрометаллургической очисткой возгонов [30]



Подготовленный таким образом продукт обжигают в окислительной атмосфере при 600–1000°C в течение времени, необходимого для перевода рения в форму  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , который улавливают в системе мокро-го пылегазоулавливания. Из раствора рений может быть извлечен любыми подходящими гидрометаллургическими методами.

Методом окислительной отгонки удобно перерабатывать мелко-дисперсные отходы механической обработки заготовок и готовых изделий из ЖНС (шлиф-отходы и др.). Однако в некоторых случаях такое сырье может содержать заметные количества неметаллических примесей — керамики, смазочных материалов и т.п., которые целесообразно удалять перед термической обработкой. Для этого разработаны специальные приемы.

Например, для отходов полирования деталей из ЖНС, содержащих до 60–65% войлочно-шлифовальных материалов, 30-35% масел, и только до 2% металлических включений сплава состава, %: Ni — 62.1, Co — 10.0, Ta — 8.2, Cr — 5.2, W — 5.7, Al — 3.1, Mo — 1.9, Ca — 0.7, Si — 0.3, Ti < 0.1, Re — 2.7, предложена следующая процедура подготовки [131]: сначала материал подвергают механическому обезмасливанию (отжиму), обеспечивающему удаление до 80% содержащихся в нем масел; далее проводят термическую обработку водяным паром при температуре не более 300°C для полного отгона и частичного пиролиза органической составляющей. Подготовленный таким образом материал может быть переработан по стандартной технологии окислительной отгонки  $\text{Re}_2\text{O}_7$  при ~1000°C. Возгоны предложено улавливать щелочными растворами, откуда рений можно осадить в виде перрената или, после подкисления раствора HCl, в виде сульфидов.

Помимо кислорода для окислительной термической отгонки рения из отходов сплавов в качестве окислителей могут быть использованы галогены [30; 109]. Процесс *хлорирования* отходов вольфрам-рениевых сплавов элементарным  $\text{Cl}_2$  проводят при 650–750°C (рис. 17).

В этих условиях степень хлорирования достигает 98-99%. При переработке сплава BP-20 образуется конденсат, содержащий, в %: 13.7–18.5%  $\text{ReCl}_5$  и 81.5-88%  $\text{WCl}_6$ . Для разделения вольфрама и рения конденсат обрабатывают водой в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В результате до 97% рения переходит в раствор в виде  $\text{HReO}_4$ , а  $\text{WCl}_6$  гидролизуетсся с образованием осадка вольфрамовой кислоты. В маточном растворе содержится 9 г/л Re и 0.5-1.0 г/л W. Рений из солянокислого маточного раствора можно селективно выделить методом жидкостной экстракции. Например, при использовании в качестве экстрагента ТБФ общее извлечение рения достигает 92%.

В последнее время опубликован патент [132], согласно которому, отходы сплавов тугоплавких металлов, содержащих рений, могут быть переработаны методом возгонки и ректификации *йодидов* металлов. По этому способу отходы сплава йодируют при нагревании и затем разделяют фракционной перегонкой или конденсацией, после

чего йодиды металлов восстанавливают водородом (в плазменной печи либо в вертикальной печи с внешним обогревом) с получением нанопорошков металлов и обратного йода. В патенте также указано, что металлы из металлических отходов аналогично могут быть выделены в форме хлоридов, бромидов и фторидов.

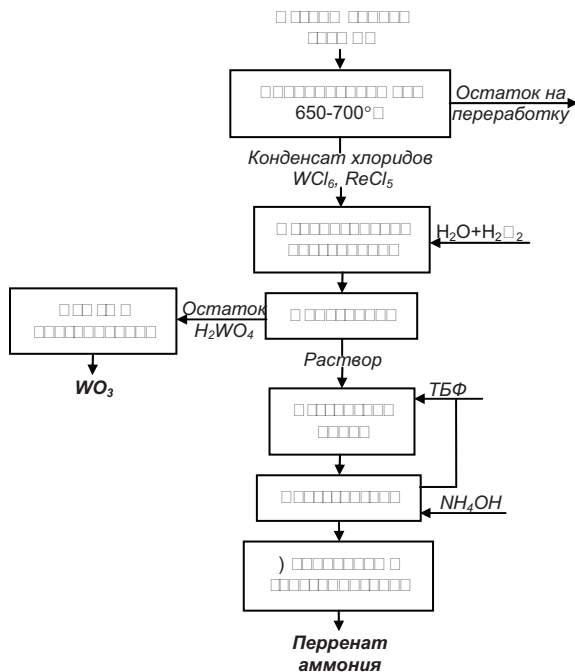


Рис. 17. Принципиальная технологическая схема переработки отходов вольфрам-рениевых сплавов хлорированием [30]

#### 4.2.2. Оксидационно-термические технологии переработки отходов ренийсодержащих сплавов

Отдельную группу можно выделить окислительно-термические технологии переработки отходов ренийсодержащих сплавов, предусматривающие спекание металлического скрапа с флюсом, содержащим окисляющий реагент, для перевода отдельных компонентов сплава в водорастворимую форму.

Такие технологии разработаны для переработки вольфрам-рениевых сплавов [133; 134]. В частности, авторами [133] предложен способ извлечения рения из отходов вольфрамовых сплавов, заключающийся в спекании скрапа с *натриевой селитрой* при 500–600°C с последующим выщелачиванием плава горячей водой (рис. 18). Из раствора выщелачивания сразу может быть осажден вольфрам, рений выделяют из раство-

ра в виде перрената кальция [8]. Так же из раствора выщелачивания может быть выделен сначала рений — осаждением  $KCl$  в виде  $KReO_4$ , при этом вольфрам полностью остается в маточном растворе.

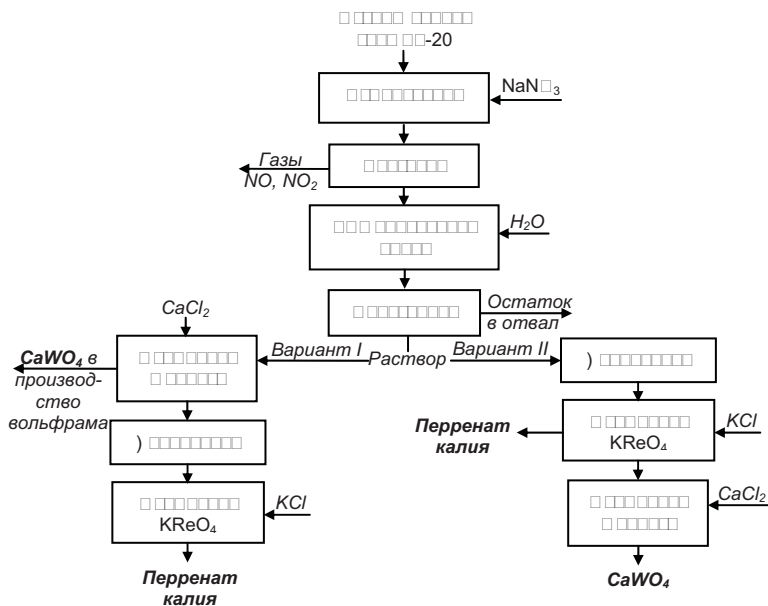


Рис. 18. Принципиальная технологическая схема переработки отходов вольфрам-рениевого сплава спеканием с натриевой селитрой [30]

По другому варианту [134], отходы вольфрам-рениевого сплава, содержащего до 10% Re, спекают с шихтой, состоящей из  $NaOH$  и окислителя ( $NaNO_3, NaNO_2, NaClO_3, Na_2O_2$ ). Растворы водного выщелачивания плава содержат порядка 50–150 г/л W и 0.5–15 г/л Re,  $pH = 10–14$ . Рений из раствора селективно сорбируют на сильноосновной анионообменной смоле с активными группами класса четвертичных аммониевых оснований (например, *IWT A 284, Dowex 1-X8*). Емкость по рению у подобных смол составляет 0.18–0.26 г/см<sup>3</sup>. Сорбция  $ReO_4^-$  при высоких  $pH$  высокоселективна по отношению к вольфраму, остаточная концентрация рения в рафинате не превышает 0.1 г/л, извлечение на стадии сорбции составляет 99.0–99.5%. Десорбция рения из смолы возможна при использовании растворов минеральных кислот. При использовании в качестве десорбата 4 моль/л  $HNO_3$  степень извлечения рения достигает 75–90%, концентрация металла в растворе — 20–40 г/л. Для повышения степени извлечения на стадии десорбции рения может быть использован органический рас-

творитель, содержащий трибутилфосфат (4.5–35 об.% ТБФ) и соляную кислоту (37 мас.%) [135].

Рений из вольфраматно-нитратных растворов может быть селективно выделен на слабоосновном непористом анионите АН-82-14Г или АН-105-14Г при pH 2.5–5.0, при этом эффективная десорбция возможна 7–10% растворами аммиака [8].

Технология спекания со щелочным флюсом предложена для переработки многокомпонентных сплавов на основе никеля, кобальта, хрома или алюминия, содержащих до 12% Re, а также Nb, Ta, W, Mo, Pt, Hf [121; 136]. Согласно способу, отходы сплава спекают при 800–1200°C с шихтой, состоящей из смеси 60–95% NaOH, 5–40% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5–10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 5–25% окислителя (*нитраты, пероксодисульфаты, пероксиды щелочных металлов или их смесь*), во вращающейся печи с подачей кислорода или воздуха. После преимущественного окисления сплава в конце процесса на некоторое время задают восстановительные условия. В результате Re, Mo, W, Al переходят в форму оксиметаллатов щелочных металлов, которые могут быть переведены в раствор выщелачиванием горячей водой. Ni, Co, Fe, Cr, Mn, а также окисленные соединения Nb, Ta, Hf остаются в нерастворимом остатке. Остаток выщелачивания предложено разделять магнитной сепарацией на концентраты цветных (Co, Ni, Fe, Cr, Mn) и тугоплавких металлов (Nb, Ta, Hf). Рений из раствора может быть выделен одним из известных способов, например, ионообменной сорбцией. Принципиальная технологическая схема описанного способа представлена на рис. 19.

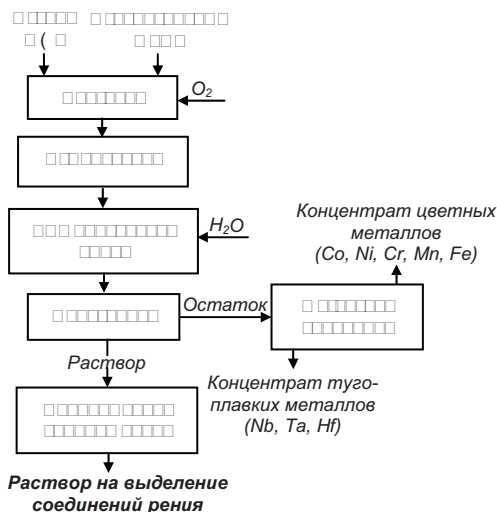


Рис. 19. Принципиальная технологическая схема переработки отходов никелевых сплавов сплавлением со щелочным флюсом

Общим недостатком технологий, использующих пирометаллургическую обработку отходов сплава, являются значительные энергетические затраты на головной операции и, зачастую, необходимость сложного герметичного оборудования для улавливания ценных и/или токсичных летучих компонентов, выделяющихся во время технологического процесса. Тем не менее, различные модификации технологии, использующей отгонку рения в виде  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , длительное время использовались в промышленности для переработки отходов специальных сплавов, не содержащих большого количества компонентов, как удобный инструмент для выделения и разделения металлов.

### 4.3. Гидрометаллургические методы извлечения рения из отходов сплавов

#### 4.3.1. Электрохимические методы извлечения рения из отходов сплавов

Электрохимические методы, основанные на анодном окислении и растворении рения, в последние годы вызывают все больший интерес при разработке технологии переработки отходов ренийсодержащих сплавов. Связано это с относительно высокой скоростью процесса и простотой аппаратного оформления, а также с возможностью переработки отходов с минимальной предварительной подготовкой. Что особенно касается измельчения сырья, поскольку электрохимические методы не сильно чувствительны к дисперсности материала. В то же время, мелкодисперсное сырье (порошки, проволока и т.п.) при необходимости также может быть переработано электрохимическим способом после предварительного брикетирования или при использовании насыпных анодов.

Электрохимические процессы удобно использовать для переработки отходов электронной промышленности из вольфрам-молибден-рениевых сплавов, поскольку их объемы незначительны. На сегодняшний день разработано довольно много вариантов электрохимической технологии таких отходов [8; 30].

Традиционно в процессах электрохимического растворения металлов большее распространение нашли технологии с применением *постоянного электрического тока*. При этом растворение электронного лома — двух-трех ренийсодержащих компонентных сплавов, — целесообразно проводить в *щелочных растворах* ( $\text{NaOH}$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), так как при этом образуются хорошо растворимые соли рения, вольфрама, молибдена. Электролиз обычно проводят на постоянном токе при температуре 70–80°C, напряжении 30–40 В и силе тока 50–120 А. Анодом являются отходы сплава, помещенные в корзину из нержавеющей стали. Порошкообразные отходы и проволоку предварительно брикетируют, отходы прутков и штабиков обычно рубят на куски, размеры которых не превышают 400 мм. При компоновке анода брикеты из проволоки и порошкообразных материалов чередуют с отходами компактного металла [30].

На предприятиях электронной промышленности в качестве электролита используют главным образом *аммиачный раствор* [8; 30], что обеспечивает более короткий технологический процесс получения смеси аммонийных солей. Однако в этом случае для повышения электропроводности в электролит необходимо вводить *токопроводящие добавки* (например,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) или *аммонийные соли растворимых металлов*. По одному из вариантов электролиз вольфрам-рениевого сплава проводят при *постоянном токе* напряжением 30 В (сила тока до 1.5 кА) и плотности тока 3000–4000 А/см<sup>2</sup>. В таких условиях можно получить раствор, содержащий до 10–40 г/л рения и 95–110 г/л вольфрама. Далее вольфрам и рений осаждают в виде смеси их аммонийных солей, сушат и восстанавливают в токе водорода с получением порошка, который используют для приготовления шихты вольфрам-рениевых сплавов (рис. 20).

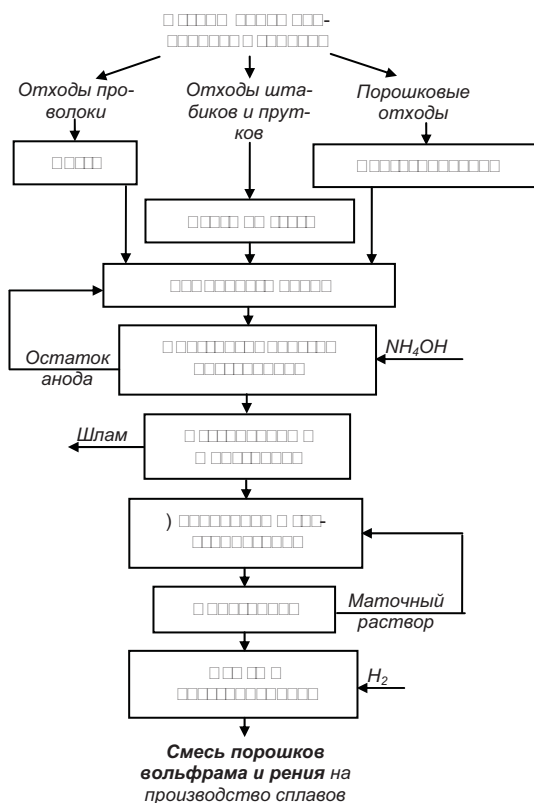


Рис. 20. Принципиальная технологическая схема электрохимической переработки отходов вольфрам-рениевых сплавов в аммиачном электролите [30]

Фирмой «Кливленд рефрактори металз» (США) предложен способ электрохимического окисления отходов, содержащих рений, в электролите  $\text{NH}_4\text{OH}$  или  $\text{NaOH}$  при  $80^\circ\text{C}$  и постоянном токе напряжением 38 В [8].

Отходы сплавов типа ВР (5% Re) можно эффективно перерабатывать в содовом (10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) или щелочном (5%  $\text{NaOH}$ ) электролите [8; 30]. Выход по току при этом составляет 90–99%. Электролит после растворения сплава профильтровывают и осаждают рений в виде  $\text{KReO}_4$ . Из маточного раствора хлоридом кальция осаждают искусственный шеелит ( $\text{CaWO}_4$ ).

В работе [137] изучался процесс электрохимического растворения сплава ВР 20 (78% W, 2% Mo, 20% Re) в *растворах NaOH* различной концентрации. Установлено, что наиболее эффективно процесс протекает в концентрированном растворе  $\text{NaOH}$  (10 моль/л) при температуре  $40\text{--}50^\circ\text{C}$  и анодной плотности тока  $100\text{--}150\text{ А/дм}^2$ . В таких условиях выход по току составляет 95–98%. Процесс можно вести до полного срабатывания щелочи, при этом получается раствор с высоким содержанием вольфрама, рения и молибдена. Увеличение содержания продуктов растворения в электролите несколько снижает скорость растворения, поэтому электролит целесообразно периодически заменять на новый.

В [30] отмечено, что при растворении вольфрам/молибден-рениевых сплавов использование в качестве электролита *раствора NaOH* позволяет достигать почти 100% выход по току рения, вольфрама или молибдена в независимости от исходной концентрации  $\text{NaOH}$  и температуры; электролиз можно вести до полного использования  $\text{NaOH}$ . При этом получают концентрированные растворы солей рения, вольфрама или молибдена, максимальная концентрация которых лимитируется их растворимостью и может достигать  $\sim 400\text{ г/л}$ . Из полученных растворов вольфрам осаждают гидроксидом кальция в виде  $\text{CaWO}_4$ , либо в виде более технологичной  $\text{H}_2\text{WO}_4$  путем обработки 20%-ной  $\text{HNO}_3$  (избыток 250% от стехиометрического) при  $90^\circ\text{C}$ . В осадок переходит не менее 98,0% вольфрама. Рений осаждают в виде  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . Извлечение рения 96–97% (рис. 21).

Рений может быть также селективно выделен из растворов электрохимического выпщелачивания отходов вольфрам-рениевых сплавов в среде 4–5 моль/л  $\text{NaOH}$  жидкостной экстракцией. Для этих целей авторами [138] предложено использовать в качестве экстрагента органический растворитель, содержащий гетероатом (пиридин или ацетон), с последующей отгонкой экстрагента. Полученный в результате перренат натрия может быть переведен в форму  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  ионообменным способом.

В работе [139] изучено влияние природы осадителя на выделение рения и вольфрама из электролитов, полученных при анодном растворении сплавов ВР-5, ВР-20 и ВАР-5 в аммиачно-щелочном электроли-

те, а также из отработанных серноокислых электролитов от получения покрытий ( $\text{pH} = 2$ , 3–5 г/л Re, 0.3–1.2 г/л W). Установлено, что использование KOH и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  для осаждения черного  $\text{KReO}_4$  из вольфрам-содержащих растворов обеспечивает более эффективное разделение металлов, чем KCl и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

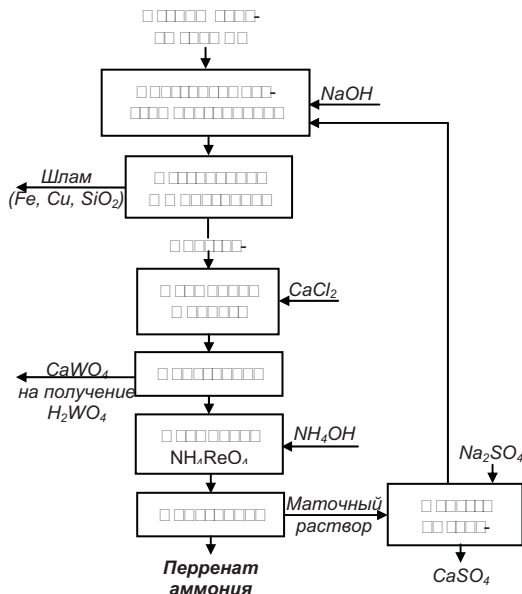


Рис. 21. Принципиальная технологическая схема электрохимической переработки отходов вольфрам-рениевого сплава в щелочном электролите [30]

В последнее время изучается возможность использования для электрохимического растворения отходов вольфрам-рениевых сплавов *переменного тока* промышленной частоты. Разработанные методы, по сравнению со стандартными электрохимическими методами, позволяют упростить технологическую схему и аппаратное оформление процесса (нет необходимости в выпрямителях переменного тока), а также сократить продолжительность переработки вторичного сырья, поскольку при использовании переменного тока достигается значительная интенсификация анодного окисления металлов, что позволяет осуществлять процесс при высоких плотностях тока, вплоть до искрового разряда [140].

В публикации [140] исследованы процессы растворения металлических отходов рения, молибдена и вольфрама в *аммиачном электролите* под действием *переменного тока* частотой 8–200 Гц при силе



тока 99.5–452 мА. Установлено, что растворение отходов рения при переменном токе возможно при более высоких силах тока, чем при постоянном токе. Оптимальные условия для анодного окисления металлических отходов рения под действием переменного тока: температура 30°C, частота тока 50 Гц, плотность тока  $>10 \text{ кА/м}^2$ , при этом выход по току составляет порядка 60–80%. Как упоминалось ранее, для обеспечения необходимой электропроводности электролита необходимо использовать аммиачные растворы, содержащие 10–20 г/л рения.

В последние годы установлено, что электропроводность аммиачного электролита можно повысить *физическими методами*. В частности, при выдержке раствора перед электролизом в магнитном поле. Согласно патенту [141], выдержка растворов *аммиачных солей в поле постоянного магнита* с напряженностью магнитного поля не менее 600 Э в течение 24–48 часов позволяет повысить его электропроводность и тем самым значительно (в 4–6 раз) сократить время первоначального накопительного электролиза при анодном растворении рениевых отходов под действием симметричного переменного тока промышленной частоты. Отмечается, что эффект от обработки аммиачных растворов магнитным полем длительный, и сохраняется по крайней мере в течение 60 суток в случае аммиачного раствора, содержащего 50 г/л вольфрама.

Изучено электрохимическое выщелачивание при *переменном синусоидальном токе* вольфрам-рениевых сплавов ВР-5 и ВР-20 в *содово-щелочном электролите* (3.5% NaOH и 15%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) [140; 142] (рис. 22). Процесс ведут при повышенной температуре (40–50°C для ВР-5 и 70–80°C для ВР-20), силе тока 2–4 А и плотности тока  $1.9\text{--}6.5 \text{ кА/м}^2$  в накопительном режиме. При этом достигается выход по току до 97%, в электролит содержит  $>80 \text{ г/л } \text{WO}_3$  и 10–15 г/л Re. Вольфрам выделяют из раствора в виде шеелита (введением 10% избытка CaO), после чего осаждают рений в виде перрената калия. Прямой выход рения в товарный продукт в балансовом эксперименте с отходами ВР-5 составил 68.7% и 82% при переработке отходов ВР-20. Общая степень извлечения рения на переделе с учетом доизвлечения его из маточных растворов в обоих случаях превышала 99%.

В ИОНХ АН Республики Узбекистан разработана электрохимическая технология отходов вольфрам- и молибден-рениевых сплавов [107], предусматривающая анодное растворения отходов сплавов в 1–7 моль/л растворах KOH при плотности тока  $>0.7 \text{ А/см}^2$ , температуре 40–85°C и скорости тока электролита относительно поверхности анода до 1 м/с. При этом выход по току достигает 95–98%. Далее раствор охлаждают до 2–4°C, вводят калиевую соль, и отфильтровывают осадок черногого  $\text{KReO}_4$ . Затем соль растворяют в горячей (50°C) воде и переводят в форму  $\text{HReO}_4$  на катионообменной смоле Purolite A100 в  $\text{H}^+$ -форме. Десорбцию рения проводили противотоком 6.5%

$\text{HNO}_3$ . Ренийевую кислоту нейтрализовали аммиаком с получением товарного перрената аммония чистоты 99.8%.

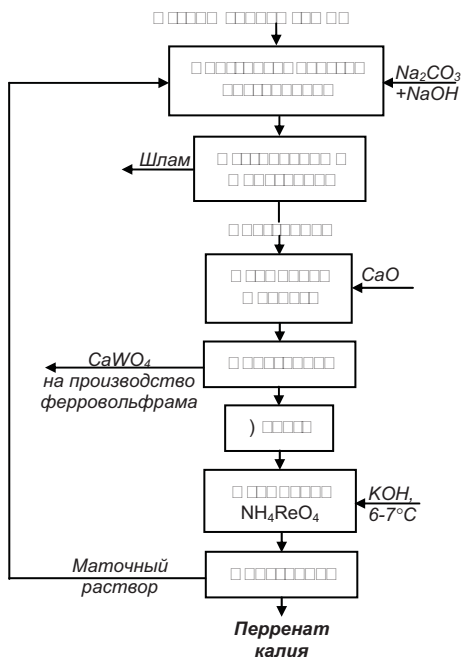


Рис. 22. Принципиальная технологическая схема электрохимической переработки отходов вольфрам-рениевых сплавов в щелочном электролите под действием переменного тока [142]

Для анодного окисления вольфрам-рениевых сплавов могут применяться и *кислые электролиты* [8]. В частности, при проведении процесса при плотности тока  $1000\text{--}2000\text{ А/см}^2$  в *слабокислых* растворах можно одновременно получать катодные покрытия.

С помощью анодного окисления в *кислых средах* удобно перерабатывать отходы многокомпонентных ренийсодержащих суперсплавов на никелевой основе [8]. В этом случае в качестве электролита целесообразно использовать *растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или других сильных неорганических кислот*, последующее селективное извлечение рения из растворов которых не представляет проблем.

Изучалась возможность анодного растворения сплава, содержащего 4.0% Re и 60.0% Ni (а также Nb, Ta, W, Mo, Co, Cr, Al и др.), на *постоянном токе* в кислых электролитах [143; 144]. Методом математического планирования эксперимента по плану Бокса В2 получены

адекватные математические модели в виде уравнений регрессии, связывающих скорость растворения сплава, выход по току и удельный расход энергии с плотностью тока и концентрацией *азотной кислоты* в электролите. Установлено, что для азотнокислого электролита в интервале силы тока 1.0–5.0 кА/м<sup>2</sup> и концентраций HNO<sub>3</sub> 50–150 г/л максимальные выходы по току (82.2%) и скорость растворения рения из сплава (0.257 кг/(м<sup>2</sup>·ч)) достигаются при высоких плотностях тока (5.0 кА/м<sup>2</sup>) и концентрациях HNO<sub>3</sub> 50–110 г/л. Минимальный расход энергии достигается при более низких плотностях (1.0 кА/м<sup>2</sup>) и более высокой кислотности электролита (140 г/л HNO<sub>3</sub>).

Исследование процесса в *сернокислотном* электролите в интервале силы тока 1.0–5.0 кА/м<sup>2</sup> и концентраций H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50–150 г/л с применением методов математического моделирования показало, что максимальная скорость перехода рения из анодного сплава в раствор (0.093 кг/(м<sup>2</sup>·ч)) достигается при плотности тока 5.0 кА/м<sup>2</sup> и концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 г/л. Получена адекватная математическая модель в виде уравнения регрессии, связывающая скорость ионизации рения с плотностью тока и концентрацией H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в электролите. Установлено, что скорость ионизации рения в серной кислоте почти в 3 раза ниже, чем в азотной.

Запатентован электрохимический способ переработки отходов ренийсодержащих жаропрочных сплавов в смешанном кислом электролите под действием постоянного тока [145]. Согласно способу анодное окисление кусковых отходов сплава ЖС-32 (фрагменты, обломки лопаток газовых авиационных турбин длиной до 7.5 см и шириной до 4.5 см), содержащих, в %: 8.5 W, 1.15 Mo, 3.6 Re, 0.75 Si, 3.2 Ta, 1.35 Nb, 4.75 Cr, 5.15 Al, 0.15 C, 7.0 Co, остальное — Ni, ведут в электролите, содержащем 250 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 50 г/л HCl при температуре 20–40°C и плотности тока 250–300 мА/см<sup>2</sup>. При реализации процесса в таком режиме основная часть рения (>80%), вольфрама, тантала и ниобия (~99%) переходит в анодный кек, а никель, кобальт и ряд других цветных металлов (алюминий, хром) накапливаются в кислом электролите (извлечение ≥90%). Скорость растворения отходов при этом может достигать 250–313 мг/(см<sup>2</sup>·ч).

При переработке отходов суперсплавов в *кислых водных электролитах* под действием *постоянного тока* иногда сталкиваются с *пассивацией анодов*. С этим процессом можно бороться *переполусовкой электродов* [121; 146]. Например, в патенте [146] предложено электрохимическое растворение никелевого суперсплава (50–75% Ni, 3–15% одного из группы элементов Co, Cr, Al, 1–10% одного или нескольких из группы элементов Ta, Nb, W, Mo, Re, Pt, Hf) вести при *постоянном токе* в среде неорганической кислоты, используя отходы сплава в качестве обоих электродов, как анода, так и катода, при изменении полярности тока с частотой от 0.005 до 5 Гц. Установлено, что при таких низких частотах кажущийся выход по току может дос-

титать 150%, что связано, по-видимому, с активацией химического разложения сплава. В качестве электролита предпочтительно использовать 15–25%  $HCl$ , но можно также использовать смесь соляной и серной кислот. Электролиз проводят при плотности тока от 80 до 600  $mA/cm^2$  (при этом напряжение составляет от 2 до 6 В) и температуре 60–80°C. Полученный раствор фильтруют от шлама, содержащего Ta, Hf, Pt, а также часть рения и немного молибдена. Далее шлам перерабатывают известными способами. Например, путем окислительного выщелачивания растворами  $NaOH$  в присутствии  $H_2O_2$  при 65–90°C. При этом в раствор переходят вольфрам, молибден, часть рения и немного платины, которые далее выделяют с помощью сильноосновных ионообменников. Остаток, содержащий Ta, Hf и Pt, обрабатывают плавиковой кислотой для удаления гафния и тантала, которые далее делят экстракцией МИБК. Также получают твердофазный платиновый концентрат. Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рис. 23.

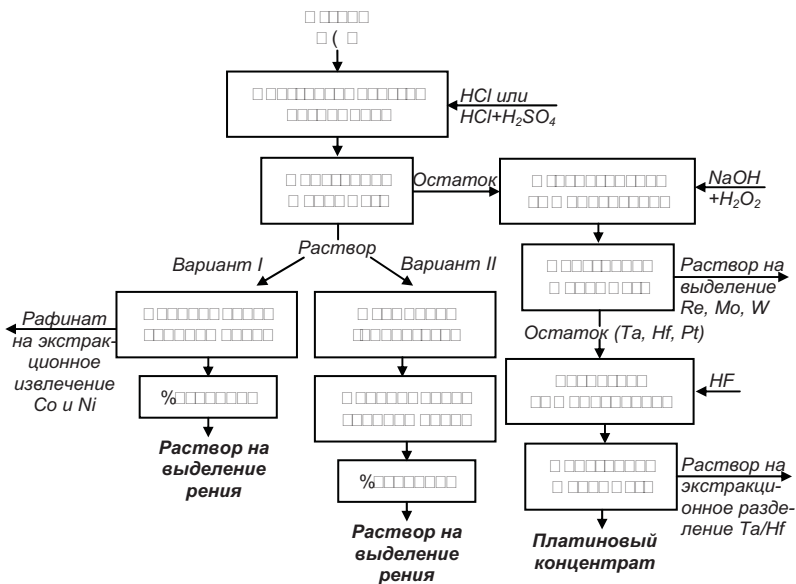


Рис. 23. Принципиальная технологическая схема электрохимической переработки отходов никелевых суперсплавов под действием постоянного тока низкой частоты в солянокислом электролите [146]

Для переработки солянокислотного электролита, содержащего никель, кобальт, хром, алюминий, основную часть молибдена и часть рения, предложено 3 варианта: по первой схеме сначала из раствора выделяют рений ионообменной сорбцией, после чего методом жидко-

стной экстракции делят никель и кобальт; по второму варианту из электролита проводят фракционное осаждение алюминия и хрома в виде гидроокисей, затем из фильтрата извлекают рений ионнообменной сорбцией; раствор после отделения рения представляет собой никель-кобальтовый концентрат; в соответствии с вариантом 3, проводят коллективное осаждение цветных металлов в виде гидроксидов, а из фильтрата выделяют рений ионнообменными способами.

Сотрудниками ИМЕТ РАН [8; 147–151] разработано несколько вариантов электрохимической переработки отходов сплава ЖС-32 *в кислых растворах* под действием *переменного тока промышленной частоты* (50 Гц). Установлено, что при использовании *симметричного синусоидального переменного тока* выход по току снижается на 9% по сравнению с постоянным током, что связано с побочными процессами восстановления оксидных продуктов на поверхности электрода в анодном полупериоде. Этот недостаток можно преодолеть при использовании *однополупериодного асимметричного переменного тока*, создаваемого путем применения катода из тантала или ниобия. В этом случае электрохимическая ячейка работает как преобразователь переменного тока, значительно подавляющий катодный период на рабочем электроде, что нивелирует побочные процессы, связанные с частичным восстановлением продуктов анодного окисления. При этом все преимущества использования переменного тока, такие как работа при высоких плотностях тока без заметной пассивации электрода и возможность использования обычных трансформаторов взамен выпрямляющих устройств, остаются. Оптимальные условия для электрохимического выщелачивания сплава ЖС-32 под действием однополупериодного асимметричного переменного тока следующие: 120–130 г/л  $H_2SO_4$ , 30–50°C, сила тока 2.8 А, напряжение 14.8 В; в качестве второго электрода используют пластины из тантала или ниобия.

В таких условиях в балансовом эксперименте было переработано 122 г отходов сплава, скорость растворения составила 0.06 г/(ч·см<sup>2</sup>). При этом рений на 70% сконцентрировался в анодном шламе, в электролит перешло основное количество цветных металлов (Ni, Co, Al, частично Re).

Анодный шлам, представляющий собой первичный рениевый концентрат, содержащий основное количество рения, перерабатывают выщелачиванием растворами аммиака при температуре 50–60°C. При этом в раствор переходят вольфрам, молибден и рений, а тантал и ниобий концентрируются в остатке. Из раствора выщелачивания, содержащего, г/л: 18 W, 2.8 Mo, 7.6 Re, вольфрам и молибден могут быть выделены в виде кальциевых солей с образованием искусственного шеелита в качестве товарного продукта. Рений может быть далее осажден в виде  $KReO_4$ .

Недостатком описанной схемы является довольно высокий переход рения в раствор при электролитическом растворении сплава. Для



выделений. Разделение компонентов сплава по разным фазам происходит уже на первом этапе электрохимического передела: в анодный кек (осадок) выпадают оксиды вольфрама, молибдена, тантала и ниобия, а в кислом электролите накапливаются основные цветные металлы (Ni, Co, Al, Cr) и до 95% рения. Из насыщенного электролита рений и другие ценные компоненты извлекаются известными методами. Например, рений из раствора может быть селективно выделен экстракцией солями четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) с последующей реэкстракцией растворами HCl или  $\text{NH}_4\text{CSN}$  [148].

В работе [152] также изучалась возможность электрохимической переработки отходов жаропрочных сплавов типа ЖС-32 в *азотнокислом* электролите под действием *переменного тока*. Процесс вели при наложении переменного тока с  $I = 9\text{ А}$ ,  $U = 60\text{ В}$  при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 4 часов, исходная концентрация  $\text{HNO}_3$  3.9–4.7 моль/л. В результате обработки в раствор переходило около 2/3 массы образца в виде нитратов Ni(II), Co(III), Cr(III), Al(III), остаточное содержание кислоты в растворе порядка 0.1 моль/л. В шламе концентрировались вольфрам, молибден, ниобий и тантал. В зависимости от условий содержание рения в растворе составляло не менее 7.0 г/л. Для выделения рения из раствора предложено два пути.

Согласно первому, рений из электролита может быть осажден после отделения матричных элементов из раствора — Ni(II), Cr(III), Co(III), Al(III), — в виде гидроксидов. Для этого раствор нейтрализуют сухим  $\text{NaHCO}_3$  до значения  $\text{pH} \sim 9$ , осадок отфильтровывается и тщательно промывается водой. Из фильтрата и промывных вод рений выделяют в виде  $\text{ReO}_2$  путем восстановления навеской  $\text{NaBH}_4$  в слабокислой среде ( $\text{pH} = 1$ ).

Более предпочтительным, по мнению авторов, является способ [153], по которому из раствора выделяют коллективный сульфидный концентрат, включающий  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , путем осаждения сульфидом натрия (также могут быть использованы  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$ ) в присутствии серноокислого гидроксилamina (восстановителя, обеспечивающего полноту осаждения рения). Концентрация вводимого в раствор гидроксилamina составляет 0.1–0.2 моль/л, процесс восстановления ведут при  $70\text{--}90^\circ\text{C}$ , а количество вводимого сульфида натрия берут от 0.6 до 0.8 моль/л. Образовавшийся осадок сульфидов промывают водой и обрабатывают 1 моль/л HCl. При этом сульфиды примесных металлов, в отличие от рения, легко растворяются в солянокислом растворе, что позволяет получить селективный концентрат  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в осадке, который после отделения тщательно промывают водой. Полученный концентрат рения может быть переработан в перренат аммония, который по свойствам удовлетворяет требованиям ТУ 48-7-1-90 (рис. 25).

Одним из вариантов перевода рения из сульфидного концентрата в товарную соль является его растворение в 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$  с получением

концентрированного раствора  $\text{HReO}_4$ , который далее нейтрализуют аммиаком [154].

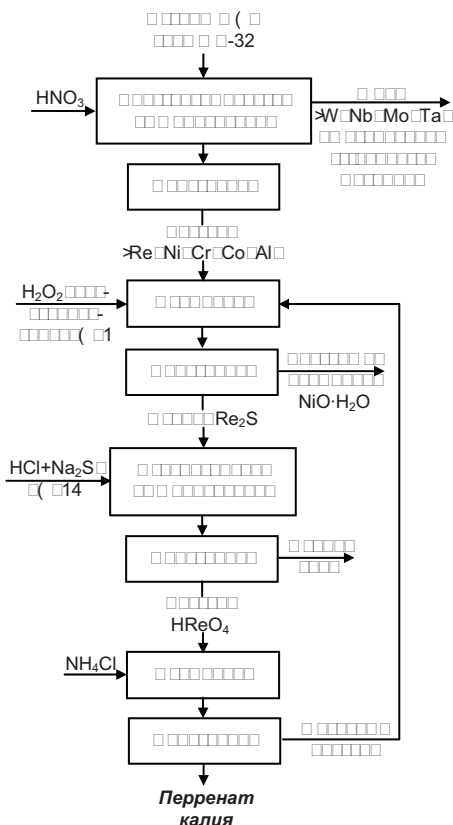


Рис. 25. Принципиальная технологическая схема электрохимической технологии извлечения рения из ЖНС с использованием азотнокислого электролита [151]

Одновременно по описанной схеме получают коллективные концентраты тугоплавких металлов, а также никелевый концентрат (в форме гидроокисей), который по нормам контролируемых примесей соответствует ТУ 48-3-63-90 и может быть направлен на изготовление электродов щелочных аккумуляторов. По мнению авторов, предлагаемая осадительная технология может составить конкуренцию ионообменным технологиям.

Также был изучен процесс электрохимического выщелачивания отходов сплава ЖС-32ВИ в азотнокислом электролите при контроли-



руемом катодном потенциале [155; 156]. Установлено, что при проведении процесса при потенциале  $-0.76$  В в растворе  $100$  г/л  $\text{HNO}_3$  получают металлический никелевый концентрат чистотой  $95\text{--}97\%$ . При введении в электролит добавки хлорид-ионов ( $20$  г/л) и потенциале  $-0.56$  В может быть получен никель-ренийевый осадок с содержанием рения от  $8$  до  $12\%$ . Таким образом, использование электрохимического процесса с контролируемым потенциалом открывает возможности для создания гибких технологий переработки отходов ренийсодержащих никелевых сплавов.

В патенте [120] предложен способ электрохимического разложения суперсплава, содержащего, в %: Ni —  $60.1$ , Co —  $11.6$ , Cr —  $6.7$ , Al —  $6.1$ , Ta —  $6.0$ , W —  $4.3$ , Mo —  $1.32$ , Hf —  $1.23$ , Re —  $2.45$ , в водно-органичесоком электролите. В качестве органической добавки к электролиту предложено использовать протонные органические растворители класса спиртов или  $\beta$ -дикетонов (метанол, этанол, изопропанол, бутанол, фенол, ацетилацетон). Содержание воды в электролите не должно превышать  $50\%$ . Для повышения электропроводности раствора в электролит также необходимо вводить не менее  $0.1$  моль/л проводящей соли из группы галогенидов аммония; галогенидов, сульфатов или нитратов щелочных, щелочноземельных или переходных металлов. Электролитическое растворение можно проводить как при *постоянном*, так и при *переменном токе* при обеспечении минимального перенапряжения. Для облегчения механического отделения шлама и образовавшихся при электролизе полимерных алкоксидов металлов рекомендовано использовать ультразвуковое излучение. Осадок, полученный после фильтрации электролита, может быть переработан известными способами. Например, авторами патента [120] предложено 2 варианта: 1 — окислительный обжиг при  $500\text{--}1200^\circ\text{C}$  с возгоном и мокрым улавливанием  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ; 2 — спекание с избытком гидроксида кальция с последующим выщелачиванием перрената кальция водой. Остаток после удаления рения в обоих случаях может быть переработан известными гидрометаллургическими способами с получением растворов, содержащих основную часть цветных металлов (Ni, Co, Mo) и твердофазного концентрата тугоплавких металлов (Ta, W, Hf).

Электрохимический способ переработки ренийсодержащих отходов обладает рядом преимуществ, основным из которых является возможность переработки кускового сырья умеренной крупности без предварительного доизмельчения до тонкодисперсного состояния. Однако стоит отметить, что и для электрохимической переработки не желательна крупность кускового материала более  $400$  мм [30].

Для интенсификации процесса электрохимического растворения отходов сплавов, содержащих тугоплавкие редкие металлы, может быть использован электролизер с *подвижными насыщенными анодами*. Показано, что при переходе от компактных и насыпных анодов к под-

вижным насыпным анодам скорость растворения сплавов возрастает в 4–5 раз и при этом в процессе электролиза остается практически постоянной [30].

Также одним из перспективных преимуществ электрохимических методов растворения ренийевых отходов является то, что в процессе их растворения под действием электрического тока в кислых электролитах может быть получена рениевая кислота, обладающая высокой растворимостью в водной фазе ( $>1000$  г/л при  $22^\circ\text{C}$ ). В работе [156] показана возможность получения  $>120$  г/л  $\text{HReO}_4$  при растворении ренийевых отходов в *слабокислом* электролите (5 г/л  $\text{HNO}_3$ ) при наложении *переменного тока* (7–8 А, до  $1.5 \text{ кА/м}^2$ ,  $80\text{--}90^\circ\text{C}$ , 10 ч). После нейтрализации электролита аммиаком получен перренат аммония марки AP-0.

Данные об использовании электрохимических технологий в промышленности ограничены. В работах [107; 158] сообщается, что электрохимическая технология использовалась на одном из предприятий Чехии, где перерабатываются отходы сплавов CSMX-4 (3% Re) CSMX-10 (6% Re). Производительность промышленной установки достигала 500–700 кг сплава в месяц, обеспечивая извлечение рения на уровне 75–80%. Применялась технология анодного растворения с последующей сорбцией рения из раствора на смоле *Purolite A170* с получением в виде конечного продукта перрената аммония марки AP-0, а также коллективного концентрата тугоплавких металлов (шлам) и кека, состоящего из гидроксидов никеля, кобальта и примесей. Всего было переработано 3 тонны отходов.

#### 4.3.2.

Технологии переработки отходов ренийсодержащих сплавов, основанные на прямом выщелачивании, являются наиболее простыми с точки зрения аппаратного оформления головной части процесса. Однако прямое выщелачивание применимо только для мелкодисперсного или предварительно измельченного сырья, так как для эффективного протекания процесса необходима большая поверхность взаимодействия фаз. Кроме того, как упоминалось выше, при прямом выщелачивании отходов сплава в некоторых случаях необходима предварительная очистка материала от органических загрязнений. Таким образом, химическому выщелачиванию отходов сплавов часто предшествует стадия подготовки сырья.

Первые «мокрые» методы растворения отходов ренийсодержащих сплавов появились с началом их использования в 1960-х гг. и разрабатывались в основном для аналитического применения. Такие лабораторные наработки впоследствии легли в основу гидрометаллургических технологий выделения рения из отходов сплавов. Например, в работе [159] изучалось растворение отходов вольфрам-рениевых сплавов в присутствии перекиси водорода. Установлено, что в щелочной среде ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) разложение сплава  $\text{H}_2\text{O}_2$  не эффективно. Наиболее

целесообразно для растворения сплава использовать смесь концентрированной *азотной кислоты* и *перекиси водорода* (при соотношении объемов 2:5) при нагревании. Раствор выщелачивания, содержащий  $\text{HReO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_5$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , далее кипятят для удаления избытка пероксида водорода и перевода вольфрамовой кислоты в труднорастворимую форму, выпадающую в осадок. После фильтрации и отделения осадка, из маточного раствора рений может быть выделен в виде  $\text{KReO}_4$  или  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . По другому варианту пероксидный раствор нагревают до кипения, осаждают вольфрам гидроксидом кальция в виде  $\text{CaWO}_4$ . Маточный раствор, содержащий  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{ReO}_4^-$  пропускают через ионообменную колонку с катионитом КУ-2 для извлечения  $\text{Ca}^{2+}$ . Ренийсодержащий раствор нейтрализуют гидроксидом калия или аммония и осаждают  $\text{KReO}_4$  или  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . Выход рения по предлагаемым способам достигает более 99%.

В работе [160] предложен экстракционный способ разделения рения и вольфрама из кислых перекисных растворов. Согласно способу, рений из раствора выщелачивания вольфрам-рениевых сплавов селективно извлекают экстракцией аминами. Вольфрам в пероксидной среде образует пероксвольфрамовую кислоту  $\text{H}_2\text{WO}_5$ , которая амином экстрагируется хуже. В предложенных условиях удается селективно извлечь рений из растворов, содержащих большой избыток вольфрама по отношению к рению ( $C_W : C_{\text{Re}} > 5 : 1$ ). Авторами была достигнута степень извлечения рения 98%, при соэкстракции только 10% вольфрама. Соотношение концентраций вольфрама и рения в аммиачном экстракте составило 1:17. По-видимому, организация технологического процесса с использованием эффективного экстракционного оборудования, оптимизацией операции промывки экстракта, может повысить коэффициент разделения металлов, и получить более чистые растворы перрената аммония.

*Азотнокислотное* вскрытие отходов вольфрам-молибден-рениевых сплавов целесообразно проводить в присутствии *фосфорной кислоты* [161]. Добавка фосфорной кислоты предотвращает образование пассивирующей оксидной пленки на поверхности сплава. Вольфрам и молибден переходят в раствор в форме хорошо растворимых гетерополикислот.

*Азотная кислота* также эффективна для вскрытия отходов многокомпонентных суперсплавов. В обзоре [21] сообщается о нескольких вариантах разложения отходов ренийсодержащих суперсплавов, предложенных институтом ГИНЦВЕТМЕТ, среди которых наиболее перспективным является *азотнокислотное вскрытие*. Согласно технологии проводят кислотное разложение порошкообразных отходов сплава типа ЖС-32 с переводом рения в никель-кобальтовый раствор. Расход азотной кислоты на этой операции составляет 180–200% от теоретически необходимого для связывания никеля и кобальта в растворимые нитраты. Обязательной частью технологии является вакуумная

отгонка избытка кислоты до достижения избыточной кислотности в пределах 10–20 г/л по  $\text{HNO}_3$ . В процессе разложения выделяются оксиды азота, которые улавливаются с последующей регенерацией в 45% кислоту, возвращаемую на выщелачивание. В остатке выщелачивания концентрируются W, Mo, Nb, Ta, а в раствор практически количественно переходят никель, кобальт и рений. Рений из раствора выделяют сорбционными методами.

Описанная технология прошла полупромышленные испытания на Рошальском химкомбинате. Извлечение рения в товарную соль составило 94,2%, металлов в коллективные концентраты: в вольфраммолибденовый — 88–91%, в никель-кобальтовый — 88–89%, в тантало-ниобиевый — 75–77%. Расход  $\text{HNO}_3$  на вскрытие составил 4–5 кг/кг Re в  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , а стоимость переработки 1 кг Re в  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  — 170–210 долл. США.

Одна из разработанных гидрометаллургических схем была внедрена на данном предприятии (ОАО «Молирен», г. Рошаль) для переработки отходов суперсплавов [162].

Никелевые ренийсодержащие сплавы удобно переводить в раствор путем *серно-* и *солянокислотного* выщелачивания. В ИОНХ АН Республики Узбекистан разработана гидрометаллургическая технология извлечения рения из отходов сплава Fe-Ni-Re состава, масс. %: Fe-основа, Ni — 42,5, Re — 11,1, включающая растворение сплава в *серной кислоте* в присутствии *окислителя* [107;163]. Согласно способу, выщелачивание проводят 4,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании в условиях, обеспечивающих концентрацию никеля и рения в растворе 40 и 10 г/л соответственно. Для активации процесса разложения сплава в кипящий раствор небольшими порциями добавляют концентрированную  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ) в количестве 20% объема реакционной смеси. Раствор выщелачивания нейтрализуют аммиаком до кислотности 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и отделяют никель в виде никель-аммонийных квасцов  $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Наиболее полное осаждение никеля (97%) достигается при 5-кратном избытке по массе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  по отношению к никелю. Рений из маточного раствора после нейтрализации аммиаком до  $\text{pH} = 1$  извлекают сорбцией на сильноосновном анионите Lewatit M 500 в  $\text{SO}_4^{2-}$  форме (аналог смолы АВ-17). Десорбция до 98% рения с анионита возможна с применением растворов 5 моль/л  $\text{HNO}_3$ . После упаривания и нейтрализации элюата аммиаком выделяют чистый перренат аммония. Общее извлечение рения в товарную соль составляет 90%. Неполнота извлечения рения из растворов обусловлена присутствием в них ионов  $\text{NO}_3^-$ , затрудняющих сорбционное извлечение рения.

В работах ИХТРЭМС КНЦ РАН [164–166] предложены два подхода к извлечению рения из отходов многокомпонентных ЖНС, которые могут быть использованы как для переработки мелкодисперсных отходов полирования (шлиф-отходов), так и для кускового лома (рис. 26).

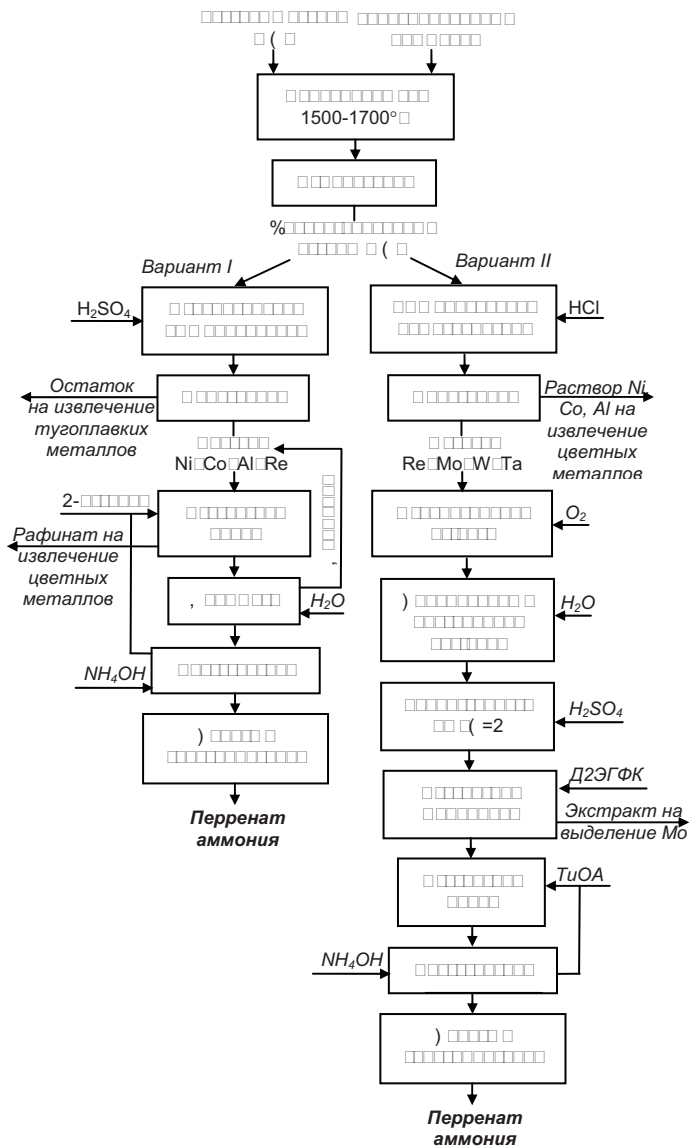


Рис. 26. Принципиальная технологическая схема гидрохимической технологии отходов ЖНС с извлечением рения [164]

Мелкодисперсные отходы полирования изделий из ЖНС могут подвергаться гидрохимической переработке сразу. Для измельчения кусковых отходов использовано высокотемпературное сплавление материала с металлическим алюминием при 1500–1700°C при массовом соотношении сплава к алюминию 5:1. В результате такой обработки образуется достаточно хрупкий  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , который измельчали на стандартном оборудовании до необходимой крупности.

По первому варианту гидрохимической переработки мелкодисперсные отходы ЖНС (шлиф-отходы) выщелачивали раствором 5–6 моль/л *серной кислоты* в присутствии окислителя ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). При этом в раствор переходят практически нацело цветные металлы (Ni, Co, Cr), а также 98.2% рения и 75.0% молибдена, в остатке выщелачивания концентрируются Nb, Ta, W. Для селективного извлечения рения из полученных растворов эффективно применение экстракции вторичными алифатическими спиртами [46].

При использовании в качестве экстрагента октанола-2 за 1 ступень экстракции из раствора выщелачивания удастся извлечь 98% Re, при соэкстракции только ~20% Mo и ~10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , причем содержание соэкстрагировавшихся примесей легко снизить путем промывки экстракта водой. Так, за один цикл «экстракция — водная промывка — аммиачная реэкстракция» соотношение  $\text{C}_{\text{Mo}}:\text{C}_{\text{Re}}$  в растворах удалось снизить с 1:3.4 до 1:550. Аммиачный реэкстракт упаривали и кристаллизовали  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . Сквозное извлечение рения в перренат с учетом возврата промывных вод на стадию экстракции составило ~96%. Укрупненные лабораторные испытания данной схемы подтвердили эффективность предложенной технологии, которая защищена патентом РФ [167].

Аналогично могут быть переработаны некондиционные отходы рений-рутениевых ЖНС [168]. Установлено, что наиболее эффективным методом перевода рения и рутения в раствор является гидрохлоридное выщелачивание — выщелачивание *солянокислыми* растворами в присутствии *хлора* при поддержании ОВП системы не менее 750 мВ. Рутений может быть выделен из раствора выщелачивания после подкисления концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  путем его окислительной дистилляции в виде легколетучего  $\text{RuO}_4$ , который улавливали растворами HCl. Рений выделяли из маточных растворов экстракцией алифатическими спиртами.

По другому варианту отходы ЖНС подвергают *кислотному* выщелачиванию *без окислителя*, в результате чего в раствор переходит основная часть цветных металлов, а рений и тугоплавкие металлы концентрируются в остатке.

По такой схеме изучалась возможность *солянокислотного* вскрытия ренийсодержащего никелевого сплава [169]. В результате выщелачивания без окислителя получали растворы, содержащие 70–100 г/л Ni, 0.5 г/л Re и 150 г/л HCl. Рений из твердофазного концентрата да-

лее извлекали в раствор с помощью смеси  $HCl$  и  $HNO_3$  с получением азотно-солянокислых растворов, содержащих до 1.3 г/л Re и <1 г/л Ni. Рений из раствора выделяли экстракцией ТБФ. После промывки экстракта и щелочной реэкстракции рений выделяли в виде  $KReO_4$ . Сообщается, что содержание примесей в полученном продукте не превышало 0.015%.

В публикации [170] описана комбинированная схема переработки шлиф-отходов сплава состава, мас. %: Ni — 43.6, Co — 5.1, Cr — 4.3, Nb — 0.5, W — 5.9, Al — 3.5, Mo — 0.7, Re — 1.2, основанная на *серноокислотном* выщелачивании без окислителя. Авторами установлено, что при обработке отходов 3 моль/л раствором  $H_2SO_4$  при  $T : Ж = 1 : 10$  и  $T = 95–100^\circ C$  в течение 1 часа растворяется 56% массы образца, в раствор переходит 72% никеля и основная часть кобальта при извлечении рения не более 1.5%. Из остатка выщелачивания рений предложено извлекать путем спекания со смесью  $Na_2CO_3 + NaOH$  (1:1) при  $800^\circ C$  с последующим выщелачиванием водой. Извлечение рения на стадии вскрытия остатка не превышало 50–70%, поэтому рекомендуется проводить процесс в две стадии. Для извлечения рения из растворов использовали экстракционные методы (после подкисления раствора).

В работе [164] описана подобная схема предусматривающая на первом этапе выщелачивание отходов ЖНС 2.5–3.0 моль/л растворами *серной кислоты* для перевода в раствор основного количества никеля (94.2–95.4%) при незначительном соизвлечении рения (~2%). При этом в нерастворимом остатке концентрируются тугоплавкие металлы и рений. Рений из концентрата предложено отделять методом высокотемпературной окислительной отгонки. При прокаливании остатка при  $950^\circ C$  в течение 3 часов в токе кислорода достигается извлечение рения 99.8%.

Предложены и достаточно специфические варианты гидрохимической переработки отходов ренийсодержащих сплавов. В частности, в работах [171; 172] описан способ выщелачивания отходов вольфрам-рениевых и вольфрам-молибден-рениевых сплавов неводным растворителем (или в смеси с водой) в присутствии газообразного хлора. Проведение процесса в подобных условиях позволяет снизить температуру и энергию активации процесса взаимодействия хлора с тугоплавкими металлами (по сравнению с окислительно-термическим процессом). При использовании газообразного хлора в качестве хлорирующего агента и диметилформамида (ДМФА) или  $ДМФА + H_2O$  в качестве жидкой фазы хлорирование сплава проходит при комнатной температуре. Показано, что при жидкофазном хлорировании в среде ДМФА механических смесей, моделирующих состав сплавов ВР-5 (W — 95%, Re — 5%) и ВР-20 (W — 80%, Re — 20%) удастся достигнуть сравнительно селективного извлечения рения при температурах 26–55 $^\circ C$ . Однако при проведении эксперимента с техническими об-

разцами вольфрам-ренийевых и вольфрам-молибден-ренийевых сплавов было зафиксировано снижение степени извлечения рения в раствор, а также снижение селективности процесса. Данные результаты авторы объясняют изменением структуры поверхности, а также активирующим действием молибдена и рения на процесс хлорирования вольфрама.

Таким образом, на сегодняшний день предложено достаточно много способов рециклинга рения из ренийсодержащих специальных и жаропрочных сплавов. Выбор той или иной технологической схемы в каждом отдельном случае зависит от вида сырья, типа сплава, имеющегося технологического оборудования. По представленным в литературе данным не всегда возможно оценить эффективность предлагаемого способа. Однако в связи с высокой ценой на рений, при выборе технологии утилизации отходов ренийсодержащих сплавов необходимо использовать способы, обеспечивающие в первую очередь максимальную степень извлечения этого редкого элемента в готовую продукцию.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из изложенного материала следует, что рений является одним из наиболее ценных и востребованных элементов Периодической системы Менделеева, однако значительно увеличить его производство не представляется возможным вследствие того, что он практически не образует собственных месторождений и извлекается только попутно. В этой связи актуальным становится его глубокое извлечение из вторичного ренийсодержащего сырья, которое в основном представлено отработанными платино-рениевыми катализаторами и отходами производства и эксплуатации сложнолегированных жаропрочных сплавов на никелевой основе. Именно вопросам рециклинга рения из этих видов вторичного сырья посвящена настоящая книга, которая включает две соответствующие главы.

Описание технологических схем переработки катализаторов и отходов металлических ренийсодержащих сплавов предваряют разделы о начале производства данных материалов и их роли в промышленности.

На сегодняшний день для извлечения рения из отработанных платино-рениевых катализаторов разработано большое количество технологий, которые в монографии разделены на методы с разложением основы катализатора и методы, основанные на селективном извлечении рения. Выбор технологий, основанных на растворении основы катализатора, предусматривает очень большой расход реагентов и возможен, как правило, при последующем использовании алломинатных растворов в качестве коагулянтов или для производства металлического алюминия.

Во второй главе представлена классификация и характеристика отходов ренийсодержащих сплавов, а также описаны способы их переработки в зависимости от содержания примесных компонентов. Показано, что наиболее эффективно кондиционные отходы могут быть переработаны по технологии вакуумной переплавки с последующим использованием полученного материала для производства суперсплавов. Некондиционные металлические отходы требуют проведения их глубокой переработки с извлечением рения в отдельный продукт.

В настоящей работе описаны методы переработки металлических отходов, основанные на термической отгонке рения в виде его гептаоксида, выщелачивании рения кислотами в присутствии окислителя, переводе рения в раствор после его сплавления со щелочами, а также приведен ряд электрохимических методов.

При проведении рециклинга рения выбор конкретной технологической схемы в каждом отдельном случае зависит от вида и состава отходов, а также имеющегося технологического оборудования, но, в связи с высокой ценой на рений, в первую очередь должен учитывать степень его извлечения в готовую продукцию.

Представленные технологические схемы и описание литературных источников могут быть полезны специалистам, связанным с получением редких и благородных металлов из вторичного сырья.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. На мировом и американском рынках рения. URL: [www.metalbulletin.ru/publications/3945](http://www.metalbulletin.ru/publications/3945) (дата обращения: 05.06.2013).
2. Lipmann A. Metal Statistics — Rhenium — an overview (2012?). URL: [www.lipmann.co.uk/metal-matters](http://www.lipmann.co.uk/metal-matters) (дата обращения: 10.06.2013).
3. Rhenium — updated. URL: [www.lipmann.co.uk/articles/metal-matters/rhenium-updated](http://www.lipmann.co.uk/articles/metal-matters/rhenium-updated) (дата обращения: 06.12.2013).
4. Metal Price History Charts. Rhenium. URL: [www.apps.catalysts.basf.com](http://www.apps.catalysts.basf.com) (дата обращения: 10.06.2013).
5. Minor and light metals. Rhenium: global industry markets and outlook, 9<sup>th</sup> edition, 2013. URL: [www.roskill.com/reports/minor-and-light-metals/rhenium](http://www.roskill.com/reports/minor-and-light-metals/rhenium)
6. Fink P.J., Miller J.L., Konitzer D.G. Rhenium reduction — alloy design using an economically strategic element // JOM. 2010. V. 62. № 1. Pp. 55–57.
7. Петрова А.М., Касиков А.Г. Без рения ракеты не летают // Редкие земли. 2013. № 1. С. 24–27.
8. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения. М.: Наука, 2007. 298 с.
9. Пат. 2299255 РФ. Устройство для извлечения рения и сопутствующих металлов из фумарол вулканов / Кременецкий А.А., Спиридонов И.Г., Гуськов А.Ю. № 2005116129/02; заявл. 27.05.2005; опубл. 20.05.2007.
10. Пат. 2312158 РФ. Способ извлечения рения и других элементов / Синегрибов В.А., Сотсков К.В., Штейнберг Г.С. № 2006116935/02; заявл. 18.05.2006; опубл. 10.12.2007.
11. Ряшенцева М.А. Катализатор из вулкана // Химия и жизнь. 2006. № 7. С. 53.
12. Ряшенцева М.А. Ренийсодержащие катализаторы в реакциях органических соединений // Успехи химии. 1998. Т. 66. Вып. 2. С. 175–196.
13. Риформинг. Химический состав полиметаллических катализаторов риформинга. URL: [www.e-him.ru](http://www.e-him.ru) (дата обращения: 15.08.2013).
14. Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности (органический синтез на основе нефтяного и газового сырья) / Кн. 2, под ред. П. Эммета. М.: Гос. науч.-техн. изд-во нефтяной и горно-топл. лит-ры, 1961. 662 с.
15. Ряшенцева М.А. Ренийсодержащие катализаторы в нефтехимии и органических реакциях // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 2. С. 12–26.
16. Крейн О.Е. Отходы рассеянных редких металлов. М.: Metallurgia, 1985. 103 с.
17. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1983. 246 с.

18. Редкие металлы на мировом рынке. Кн. 2. Металлы попутного производства / под ред. Т.Ю. Усова. М.: ИМГРЭ, 2008. 162 с.
19. Millensifer T.A. Rhenium // *Metals and Miner. Annu. Rev.* 1996. P. 78.
20. Extra Core Competence: Rhenium. URL: [http://heraeus-recycling.com/en/key\\_markets/metal/Rhenium.aspx](http://heraeus-recycling.com/en/key_markets/metal/Rhenium.aspx) (дата обращения: 25.12.2013).
21. Парецкий В.М., Бессер А.Д., Гедгагов Э.И. Пути повышения производства рения из рудного и техногенного сырья // *Цветные металлы*. 2008. № 10. С. 17–21.
22. Лавров А.А. и др. Извлечение рения из отработанных катализаторов нефтехимии с получением товарных продуктов // *Цветные металлы*. 2007. № 10. С. 66–68.
23. Борбат В.Ф., Корнеева И.Н., Адеева Л.Н., Белый А.С. Совместное извлечение платины и рения из отработанных платинорениевых катализаторов риформинга // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1999. Т. 42. Вып. 2. С. 46–49.
24. А.с. 202766 ЧССР. Способ регенерации платино-рениевого катализатора / Oldřich Š., Karel V. № PV 5215-78; заявл. 10.08.1978; опубл. 01.06.1983.
25. Касиков А.Г., Петрова А.М. Переработка дезактивированных платино-рениевых катализаторов // *Химическая технология*. 2008. Т. 9. № 8. С. 376–385.
26. Борбат В.Ф., Корнеева И.Н., Борисенко И.П., Адеева Л.Н. Исследование возможности совместного электроосаждения платины и рения из растворов при переработке отработанных катализаторов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2000. Т. 43. Вып. 2. С. 17–20.
27. Пат. 2100072 РФ. Способ извлечения платины и рения из отработанных платинорениевых катализаторов / Борбат В.Ф., Адеева Л.Н. № 96119021/04; заявл. 25.09.1996; опубл. 27.12.1997.
28. Int. Appl. WO 2007/099365. Catalyst reprocessing / McKenna M. № PCT/GB2007/050073; appl. 20.02.2007; publ. 07.09.2007.
29. А.с. 923956 СССР. Способ рекуперации рения из отработанных катализаторов / Р. Херинг, К. Беккер, Х.-Д. Неубауер и др. № 7770270/23-04; заявл. 09.08.1978; опубл. 30.04.1982.
30. Букин В.И., Игумнов М.С., Сафонов В.В., Сафонов Вл.В. Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы. М.: Деловая столица, 2002. 224 с.
31. Лобанов В.Г., Радионов Б.К., Семина И.Н. и др. Сорбция платины и рения из высокощелочных растворов // *Сб. тез. XIX Междунар. Черняевской конф. по химии, анализу, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 4–8 окт. 2010 г.)*. Ч. 2. С. 59.
32. Белоусов О.В., Дорохова Л.И., Мамонов С.Н. Автоклавная переработка алюмоплатинорениевых катализаторов // *ЖПХ*. 2010. Т. 83. Вып. 6. С. 1032–1034.

33. Трифонов С.В., Сыров И.В. Переработка дезактивированных платинорениевых и палладийсодержащих катализаторов // Тез. докл. XVIII Междунар. Черняевской конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 9–13 окт. 2006 г.). Ч. II. С. 125.
34. А.с. 954473 СССР. Способ переработки платинорениевых катализаторов / Копанев А.М., Ермакова Л.Г. № 3227719/22-02; заявл. 30.12.1980; опубл. 30.08.1982.
35. Борбат В.Ф., Корнеева И.Н., Адеева Л.Н. Извлечение платины и рения из отработанных платинорениевых катализаторов риформинга // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. № 2. С. 42–44.
36. Pat. 3672874 US. Recovery of rhenium values from a spent catalyst / Wiley C.L. № 88993; appl. 12.11.1970; publ. 27.10.1972.
37. Пат. 87632 СРР. Извлечение и очистка рения из отработанных катализаторов / Popolu S., Blidisel F. М. № 111937; заявл. 21.08.1983; опубл. 30.09.1985.
38. Pat. 3855385 US. Recovery of rhenium from a spent catalyst / Derosset A.J., Hill C., Morgan K.A., Estates H. № 415063; appl. 12.11.1973; publ. 17.12.1974.
39. Шабалина Г.И., Милютин М.А., Азанова Т.А. О переработке ренийсодержащего сырья за рубежом // Комплексное использование минерального сырья. 1987. № 2(104). С. 61–65.
40. Pat. 0113912 EP. Selective extraction of rhenium from aqueous sulfuric acid solutions / Bright J.H. № 83113029; appl. 23.12.1983; publ. 25.01.1989.
41. Плечкина С.И., Темеров С.А., Мамонов С.Н. Технология серно-кислотной переработки отработанных катализаторов на основе оксида алюминия // Тез. докл. XVIII Междунар. Черняевской конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. М., 2006. Ч. II. С. 212–213.
42. Пат. 2306347 РФ. Способ переработки катализаторов, содержащих платиновые металлы и рений на носителях из оксида алюминия / Темеров С.А., Ефимов В.Н. № 2005140135; заявл. 21.12.2005; опубл. 20.09.2007.
43. А.с. 248521 ЧССР. Выделение платины и рения из растворов после обработки отработанных катализаторов риформинга / Kálalová E., Mastný L., Bumbová M. № PV 4441-85; заявл. 18.06.1985; опубл. 01.07.1988.
44. Петрова А.М., Касиков А.Г. Экстракционное извлечение рения из модельных и технологических растворов третичными аминами и спиртами различного строения // Вестник МИТХТ. 2006. Т. I. Вып. 6. С. 60–68.
45. Касиков А.Г., Петрова А.М., Кшуманева Е.С. О разделении платины и рения при переработке дезактивированных катализаторов





- [illegible]

82. 2355640 \_Q. 2355640 2355640 2355640 2355640 / 2355640 2355640., 2355640 2355640 2355640. J 2007125335/15; 2355640 04.07.2007; 2355640 20.05.2009.
83. 2355640 2355640., 2355640 2355640. 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 // 2355640 2355640 XVIII 2355640 2355640 ? 2355640 2355640. 2355640 2355640, 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640., 2006. ? . II. 2355640 2355640 2355640.
84. 2088532 \_Q. 2088532 2088532 2088532 2088532 / 2088532 2088532 2088532 2088532 2088532 2088532 2088532 2088532 / K 2088532 2355640., 2088532 2355640., F 2088532 2355640. 2355640 J 93053714/25; 2088532 29.11.1993; 2088532 27.08.1997.
85. Pat. 5542957 mS. Reqovery of zlatinup xrouz p etals anh rjeniup fro p aterials usinx j aloxen reaxents / 2355640.N. Han, Xinxi ui Menx. J 379809; azzl. 27.01.1995; zukl. 06.09.1996.
86. Pat. 8057572 mS. Metal reqovery / Maulhin Cj . H. J 12/322792; azzl. 06.02.2009; zukl. 10.09.2010.
87. c 2355640 2355640., 2355640 2355640., 2355640 2355640., Q 2355640 2355640. 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 // F 2355640 2355640 2008. 2355640 9. J 6. 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 / c 2355640 2355640., 2355640 2355640., 2355640 &. 2355640., 2355640 2355640. J 2007110979/02; 2355640 27.03.2007; 2355640 20.01.2009.
88. 2344184 \_Q. 2344184 2344184 2344184 2344184 2344184 2344184 2344184 2344184 2344184 2344184 / c 2344184 2344184., 2344184 2344184., 2344184 &. 2344184., 2344184 2344184. J 2007110979/02; 2344184 27.03.2007; 2344184 20.01.2009.
89. 2478721 \_Q. 2478721 2478721 2478721 / 2478721 2355640., 2478721 2355640. J 2010145307/02; 2478721 06.05.2009; 2478721 20.06.2012.
90. 973483 2355640. 973483 973483 973483 973483 973483 973483 973483 973483 973483 973483 / 973483 2355640., 973483 2355640., 973483 Z.b . 2355640. J 2820827/23-26; 973483 30.12.1980; 973483 15.11.1982.
91. 2167213 \_Q. 2167213 2167213 2167213 2167213 2167213 2167213 2167213 2167213 2167213 2167213 / K 2167213 2355640., 2167213 Z. 2355640., 2167213 2355640. J 99124472/02; 2167213 22.11.1999; 2167213 20.05.2001.
92. ? 2355640 &. 2355640., ? 2355640 2355640. 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 // 2355640 2355640. 2013. J 1. 2355640 71 75.
93. K 2355640 D. 2355640., 2355640 2355640. 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 // 2355640 2355640. 2002. 2355640 72. J 8. 2355640 692 697.
94. K 2355640 Z. 2355640., 2355640 2355640. 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640. 2355640., 1974. 320 2355640
95. Z 2355640 2355640., 2355640 2355640 b . 2355640. 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 (2355640 2355640). 2355640.: 2355640 2355640 2355640, 2013. 264 2355640
96. 2355640 2355640 b . 2355640., D 2355640 2355640. 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 D c // 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 2355640 D c //



- [illegible]

110. [1] [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9] [10] [11] [12] [13] [14] [15] [16] [17] [18] [19] [20] [21] [22] [23] [24] [25] [26] [27] [28] [29] [30] [31] [32] [33] [34] [35] [36] [37] [38] [39] [40] [41] [42] [43] [44] [45] [46] [47] [48] [49] [50] [51] [52] [53] [54] [55] [56] [57] [58] [59] [60] [61] [62] [63] [64] [65] [66] [67] [68] [69] [70] [71] [72] [73] [74] [75] [76] [77] [78] [79] [80] [81] [82] [83] [84] [85] [86] [87] [88] [89] [90] [91] [92] [93] [94] [95] [96] [97] [98] [99] [100] [101] [102] [103] [104] [105] [106] [107] [108] [109] [110] [111] [112] [113] [114] [115] [116] [117] [118] [119] [120] [121] [122] [123] [124]

- [illegible]



150. 2401312 \_Q. 2009. 11. 3255/02; 09.04.2009; 10.10.2010.
151. 2171785 \_Q. 2001. 10. 16311/05; 23.04.2010; 27.12.2011.
152. 2437836 \_Q. 2001. 10. 104720/12; 28.02.2000; 10.08.2001.
153. K 2005. 11. 128130.
154. D 2008. 11. 3116326.
155. Pat. 269632 g g. Varfaj ren 2up alalifreien aufsqlik von W-Mo-Re-j altixen p etallexierunxen / Pfrezzer G., 2re2low B. J 3116326; 29.12.1987; 05.07.1989.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ .....</b>	<b>3</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>4</b>

<b>Глава 1. РЕЦИКЛИНГ РЕНИЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ .....</b>	<b>7</b>
---	----------

1. Краткий исторический экскурс.....	7
2. Извлечение рения из отработанных ренийсодержащих катализаторов .....	10
2.1. Переработка отработанных платино-ренийевых катализаторов без разложения основы .....	10
2.1.1. Термохимическое разложение катализатора .....	11
2.1.2. Химическое растворение катализатора .....	12
2.2. Переработка отработанных платино-ренийевых катализаторов без разложения основы.....	23
2.2.1. Селективная высокотемпературная окислительная отгонка рения.....	23
2.2.2. Селективное выщелачивание ценных компонентов .....	29
2.2.3. Селективное электрохимическое выщелачивание ценных компонентов.....	34

<b>Глава 2. ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ.....</b>	<b>38</b>
--	-----------

1. Краткий исторический экскурс.....	38
2. Классификация и характеристика отходов ренийсодержащих сплавов.....	44
3. Утилизация отходов ренийсодержащих сплавов методом переплавки .....	46
4. Извлечение рения из отходов ренийсодержащих сплавов.....	49
4.1. Измельчение отходов ренийсодержащих сплавов.....	49
4.2. Окислительно-термические методы извлечения рения из отходов сплавов.....	52
4.2.1. Высокотемпературная окислительная отгонка.....	52
4.2.2. Термохимическое окислительное разложение .....	57
4.3. Гидрометаллургические методы извлечения рения из отходов сплавов.....	60
4.3.1. Электрохимическая переработка отходов ренийсодержащих сплавов .....	60
4.3.2. Химическая переработка отходов ренийсодержащих сплавов.....	73

<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>80</b>
-------------------------	-----------

<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>81</b>
-------------------------------	-----------

*По вопросам приобретения книг обращайтесь:*  
**Отдел продаж «ИНФРА-М» (оптовая продажа):**

127282, Москва, ул. Полярная, д. 31В, стр. 1

Тел. (495) 380-4260; факс (495) 363-9212

E-mail: [books@infra-m.ru](mailto:books@infra-m.ru)

•

**Отдел «Книга—почтой»:**

тел. (495) 363-4260 (доб. 232, 246)

---

*Научное издание*

**Касиков А.Г., Петрова А.М.**

# **РЕЦИКЛИНГ РЕНИЯ**

Монография

Подписано в печать 20.03.2014. Формат 60х88/16.

Гарнитура Newton. Бумага офсетная

Усл. печ. л. 5,88. Уч.-изд. л. 6,65.

Тираж 100 экз. Заказ №

Цена свободная.

ТК 284500 – 13152 – 200314

ООО «Издательский Центр РИОР»

127282, Москва, ул. Полярная, д. 31В.

Тел.: (495) 363-92-15. Факс: (495) 363-92-12

Email: [info@rior.ru](mailto:info@rior.ru) <http://www.rior.ru>

ООО «Научно-издательский центр ИНФРА-М»

127282, Москва, ул. Полярная, д. 31В, стр. 1.

Тел.: (495) 380-05-40, 380-05-43.

Факс: (495) 363-92-12

E-mail: [books@infra-m.ru](mailto:books@infra-m.ru)

<http://www.infra-m.ru>

Отпечатано по технологии «печатать по требованию»

[www.rior.ru](http://www.rior.ru)

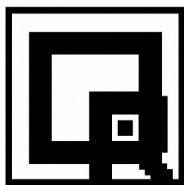
Email: [info@rior.ru](mailto:info@rior.ru)

Тел.: (495) 363-92-15



В монографии обобщены результаты исследований и практический опыт рециклинга рения из вторичного ренийсодержащего сырья, в том числе из дезактивированных катализаторов нефтепереработки и отходов обработки и эксплуатации суперсплавов на никелевой основе. Приведена краткая характеристика современного состояния и перспектив рынка рения, а также областей его применения — источников образования вторичного ренийсодержащего сырья. Описаны и систематизированы отечественные и зарубежные наработки в области создания технологий извлечения рения из вторичного ренийсодержащего сырья, предложена классификация существующих технологий.

Книга предназначена для научных и инженерных работников, занимающихся вопросами химии, анализа и технологии рения, а также утилизацией вторичного сырья; может быть полезна аспирантам и студентам вузов.



Текст книги для чтения доступен также в электронно-библиотечной системе ZNANIUM по адресу: [www.znanium.com](http://www.znanium.com).

Для быстрого доступа воспользуйтесь QR-кодом с обложки книги.

ISBN 978-5-369-01341-0



9 785369 013410 >