

УДК 546.719, 546.05

Некоторые технологические приемы выделения и очистки рения из жаропрочных сплавов

В. А. ШИПАЧЕВ

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: schipvl@niic.nsc.ru

(Поступила 14.10.11; после доработки 02.12.11)

Аннотация

Представлены два варианта гидрометаллургического извлечения рения из растворов сложного состава, полученных при переработке отходов многокомпонентного жаропрочного сплава марки ЖС-32. В результате применения обеих схем образуется NH_4ReO_4 марки AP-0. Выход металла составляет 99.2 % от его начального содержания в сплаве. Используемые приемы позволяют отделить рений от металлов примесей в одну стадию и исключить каналы его безвозвратных потерь.

Ключевые слова: жаропрочный сплав, гидрометаллургия, цветные металлы, рений, выделение, разделение, очистка

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее масштабная область использования всего добываемого в мире рения – производство бинарных платинорениевых катализаторов риформинга нефтяных фракций и высокотемпературных сплавов. Эти специальные сплавы находят применение при изготовлении лопаток газовых турбин и других видов жаропрочных композитов для атомной энергетики, ракетной и авиационной техники. Их вторичная переработка поможет снять существующий в мире разрыв между спросом и предложением на этот не только самый редкий, но и крайне рассеянный элемент. Разрабатываемые при этом современные оригинальные способы выделения рения из вторичных материалов предполагают увеличение чистоты и номенклатуры его соединений по сравнению с его добычей из первичного сырья. Эти вещества могут быть успешно использованы, например, в порошковой металлургии рения для улучшения эксплуатационных характеристик различных изделий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известна способность рения быстро и количественно растворяться в окислительных средах, создаваемых H_2O_2 или HNO_3 [1]. Подобное чисто химическое травление данных сплавов происходит крайне медленно даже при использовании агрессивной царской водки. Исходные растворы для выделения рения получены в азотнокислых средах с начальной концентрацией HNO_3 3.9–4.7 моль/л при наложении переменного электрического тока ($I = 9 \text{ A}$, $U = 60 \text{ В}$). Подобные способы перевода Re, Mo и W в растворимое состояние путем анодного окисления под действием постоянного тока в щелочных электролитах известны в литературе [2, 3]. При этом авторы отмечают некоторые неудобства метода, связанные с невысокой производительностью процесса растворения ввиду низкой электрической проводимости аммиачных сред.

В нашем случае исходными растворами для выделения и очистки рения служили фильтраты от выщелачивания образцов ло-

патов турбин, выполненных из сплава ЖС-32. Сплав ЖС-32 имеет следующий состав, мас. %: Re 4.0, Ta 4.0, Al 10.0, Co 6.5, W 10.0, Cr 5.0, Mo 1.5, Nb 2.0, Ni 40.0. В результате обработки в жидкую фазу переходит около 2/3 массы образца, которая содержит в больших количествах нитраты Ni(II), Co(III), Cr(III) и Al(III) на фоне остаточного содержания свободной HNO_3 (около 0.1 моль/л). Химический анализ образующегося при этом шлама показывает, что в него переходят почти весь исходный W, Nb, Mo и Ta. В зависимости от условий проведения эксперимента среднее содержание Re в полученных рабочих растворах, по данным атомно-адсорбционного определения, составляет не менее 7.0 г/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе описаны разнообразные способы технологического выделения рения и его глубокой очистки: ионообменные, экстракционные, осадительные, цементационные, адсорбционные, электролитические, электромембранные и др. Главная их особенность заключается в большей направленности на очистку рения от сопутствующего ему молибдена. В нашем случае номенклатура примесных элементов значительно шире, что требует применения удобных способов группового отделения основной массы металлических примесей. Как следует из схемы сульфидного процесса извлечения рения (рис. 1), после получения фильтрата проводится стандартная реакция сульфидирования рения твердым кристаллогидратом Na_2S с образованием нерастворимого Re_2S_7 , которая протекает с максимальным выходом в кислых растворах. Все остальные металлы, принадлежащие к третьей аналитической группе, образуют легко растворимые в HCl сульфиды [4]. Именно такая химическая обработка позволяет реализовать на практике различия в химическом поведении гептасульфида рения и сульфидов других металлов. Дальнейшие стадии растворения образованного и тщательно промытого водой осадка Re_2S_7 с получением HReO_4 и выделения нужных солей и их очистки представляются тривиальными процедурами. Подобное концентрирование и отделение рения в на-

чале процесса путем образования нерастворимого в воде гептасульфида проводится во многих промышленно освоенных технологических схемах с помощью широкого набора сульфидирующих реагентов: H_2S , Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ или $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$. При этом отмечается увеличение полноты выделения рения в виде Re_2S_7 при проведении данного процесса в среде реагентов-восстановителей типа $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ или $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ [5], однако объяснения этого явления не приводится. Современное научное обоснование данного факта основано на более детальном изучении зарядового состояния рения и серы, входящих в состав Re_2S_7 . Авторы [6], используя результаты экспериментов по EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), доказали полимерное строение Re_2S_7 с участием в его составе ионов Re(VII), бисульфидной серы (S-S) и Re(V). Таким образом, главный вывод их исследования состоит в том, что для количественного извлечения Re в форме Re_2S_7 в реакционном растворе должен присутствовать восстановитель, способный понизить степень окисления части атомов рения до 5+. Самый подходящий восстановительный реагент для работы в подобных реакционных средах, по данным авторов [7], – сернокислый гидроксиламин. Следовательно, основной принцип выделения рения в первом варианте метода – селективное выведение его в твердую фазу в начале процесса. Основные металлические примеси при этом остаются в растворе.

Второй вариант предполагает получение сначала коллективного осадка гидроксидов Ni(II), Cr(III), Co(III), Al(III) и удержание рения в растворенном состоянии. Для этого исходный полиметаллический раствор при нагревании нейтрализуется сухим NaHCO_3 до значения pH ~ 9. Образовавшийся осадок после коагуляции отфильтровывается и тщательно промывается дистиллированной водой от способных к адсорбции и находящихся в растворе ионов $[\text{ReO}_4]^-$. Затем из фильтрата и промывных вод количественно выделяют ReO_2 путем восстановления $[\text{ReO}_4]^-$ навеской NaBH_4 в слабокислой среде. Эта реакция количественного получения ReO_2 проводится в соответствии с условиями [8], которые обеспечивают ее большую скорость, хорошую фильтрацию образующегося осадка и его вы-

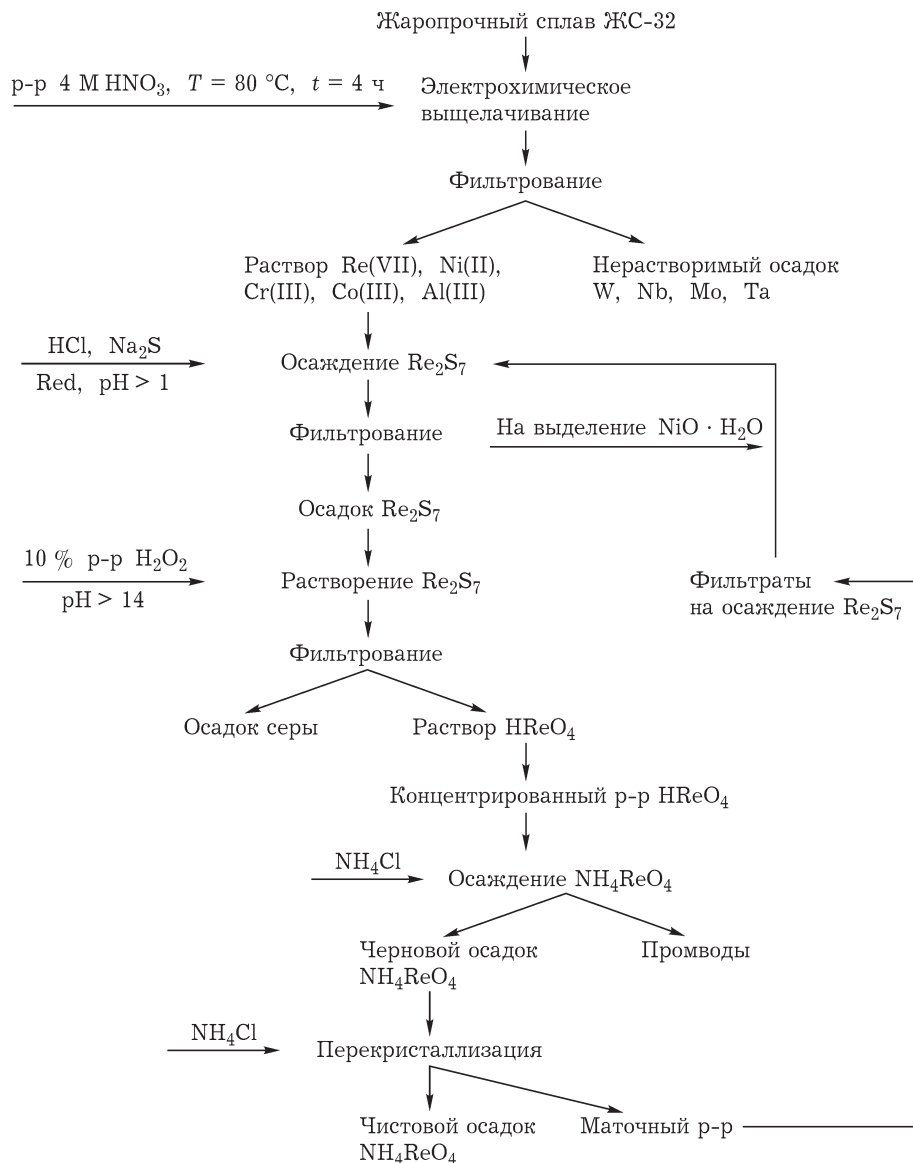


Рис. 1. Схема сульфидного процесса извлечения рения.

сокую чистоту. Использование NaBH_4 в двухкратном избытке от стехиометрии не приводит к загрязнению продукта реакции бором благодаря реакции его последующего гидролиза. Однако необходимо, чтобы реакция восстановления проводилась при pH 1. В случае превышения заданной кислотности ReO_2 способен заметно растворяться с образованием $\text{H}_2[\text{ReCl}_6]$, что придает раствору характерный зеленовато-коричневый цвет.

Таким образом, в результате использования данных способов из сплава извлекаются рений в виде NH_4ReO_4 , который по свойствам

удовлетворяет ТУ 48-7-1-90, а также коллективный концентрат тугоплавких металлов (W, Mo, Ta и Nb). Раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ высокой концентрации (~360 г/л) с примесью аналогичной соли кобальта (~33 г/л) легко переводится подщелачиванием в товарный $\text{Ni}(\text{OH})_2$, который по нормам контролируемых примесей соответствует ТУ 48-3-63-90 и может быть направлен на изготовление электродов щелочных аккумуляторов. Отметим, что для достижения показателей качества NH_4ReO_4 высшей марки AP-0 необходимо проводить некоторые специальные операции. Так, со-

держание Mo в данной соли не должно превышать 0.0005 мас. %. Для достижения такой чистоты необходимо строгое соблюдение двух экспериментальных условий.

Первое касается создания в конечной фазе растворения сплава минимально возможной концентрации азотной кислоты. Это ограничение способствует значительно меньшему содержанию в растворе загрязняющих примесей Mo, W, Nb и Ta. Наблюдаемый на практике их переход в нерастворимый остаток связан с резким падением растворимости их комплексных кислот. Например, концентрация H_2MoO_4 уменьшается с 14.3 до 1 г/л при изменении концентрации HNO_3 от 6 до 0.3 моль/л. Аналогичным образом ведут себя и кислоты других указанных металлов.

Второе относится к конкретным условиям синтеза Re_2S_7 . Как отмечалось, его получение возможно с использованием целого ряда сульфидирующих реагентов в твердом или газообразном состоянии. Между тем отмечается, что для аналитических целей наилучший реактив – тиоацетамид, применение которого не приводит к загрязнению осадка сульфида рения элементной серой или к искажению результатов весового анализа. Несмотря на это, удобный в работе $CH_3C(S)NH_2$ заменяют сульфидом натрия [9], в результате чего очистка Re проходит эффективно благодаря образованию в щелочных, нейтральных или слабокислых химических средах легкорастворимых в воде тиосолей Mo и W.

По нашему мнению, предлагаемые процессы, в результате которых образуется NH_4ReO_4 нужной чистоты, могут составить конкуренцию применяемым в настоящее время ионообменным технологиям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, создание новых способов выделения и очистки рения из вторичных материалов с получением высокочистых перренатов позволит не только ликвидировать его дефицит, но и существенно расширить современную сферу использования этого металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Лебедев К. Б. Рений. М.: Metallurgizdat, 1960. С. 19.
- 2 Палант А. А., Брюквин В. А., Левин А. М. // Институту металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова 60 лет: Сб. науч. тр. М.: Элиз, 1998. С. 90–101.
- 3 Палант А. А., Брюквин В. А. // Металлы. 2004. № 2. С. 79–82.
- 4 Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Госхимиздат, 1957. С. 77.
- 5 Палант А. А., Трошкина И. Д., Чекмарев А. М. Металлургия рения. М.: Наука, 2007. С. 111.
- 6 Schwarz D., Frenkel A., Nuzzo R., Rauchfuss T., Vairavamurthy A. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 151–158.
- 7 Пат. 2270172 РФ, 2004.
- 8 Хаин В. С., Андигина Н. Н. // Журн. неорган. химии. 1977. Т. XXII, Вып. 11. С. 2987–2989.
- 9 Борисов Л. В., Ермаков А. Н. Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974. С. 319.