

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Тарганов Игорь Евгеньевич

**СОРБЦИЯ РЕНИЯ И КОБАЛЬТА ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ
ШЛИФОТХОДОВ НИКЕЛЕВЫХ СУПЕРСПЛАВОВ**

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Трошкина И. Д.

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1.1. Отходы ренийсодержащих суперсплавов и методы их переработки.....	11
1.2. Гидрометаллургические методы извлечения рения.....	25
1.2.1. Экстракционные методы извлечения рения	25
1.2.2. Сорбционные методы извлечения	29
1.3. Гидрометаллургические методы извлечения кобальта.....	40
1.4. Заключение к литературному обзору	47
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	50
2.1. Исходные вещества и реактивы	50
2.1.1. Химические вещества	50
2.1.2. Характеристики сорбентов.....	51
2.1.3. Характеристика проб шлифотходов	53
2.1.4. Методика получения импрегнатов	54
2.2. Методики анализов и экспериментов.....	57
2.2.1. Анализ растворов на содержание рения.....	57
2.2.2. Анализ растворов на содержание кобальта	57
2.2.3. Анализ растворов на содержание никеля.....	57
2.2.4. Определение содержание рения, никеля, кобальта и других элементов в технологических растворах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	57
2.2.5. Методика растворения шлифотходов в минеральных кислотах	58
2.2.6. Методика изучения кинетики выщелачивания рения и никеля из шлифотходов.....	59
2.2.7. Методика растворения шлифотходов в присутствии окислителя.....	59
2.2.8. Методика изучения сорбции и десорбции в статических условиях.....	60
2.2.9. Методика изучения кинетики сорбции	61
2.2.10. Методика определения потерь экстрагента из импрегнатов и ТВЭКСов в циклах сорбции-десорбции	61
2.2.11. Методика изучения динамики сорбции.....	62

2.2.12. Методика изучения динамики десорбции.....	62
2.2.13. Методика ИК–спектроскопических исследований	62
2.3. Обработка экспериментальных данных	63
2.3.1. Математическая обработка данных изотерм сорбции	63
2.3.2. Математическая обработка кинетических данных	64
2.3.3. Математическая обработка данных выщелачивания по кинетическим и диффузионным моделям.....	65
ГЛАВА 3. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РЕНИЯ И НИКЕЛЯ ИЗ ШЛИФОТХОДОВ НИКЕЛЕВОГО СУПЕРСПЛАВА	67
3.1. Выщелачивание цветных металлов из шлифотходов растворами серной кислоты	67
3.1.1. Влияние концентрации раствора серной кислоты на выщелачивание никеля из шлифотходов суперсплава	67
3.1.2. Влияние температуры раствора серной кислоты на извлечение никеля из шлифотходов ренийсодержащего суперсплава	68
3.1.3. Влияние соотношения фаз на сернокислотное растворение никеля из шлифотходов	69
3.1.4. Кинетика выщелачивания никеля растворами серной кислоты из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов	70
3.2. Окислительное извлечение рения из шлифотходов суперсплава растворами минеральных кислот в присутствии пероксида водорода	75
3.2.1. Влияние концентрации соляной кислоты на окислительное извлечение рения из шлифотходов ренийсодержащего суперсплава ...	76
3.2.2. Кинетика выщелачивания никеля раствором соляной кислоты из шлифотходов ренийсодержащего суперсплава	78
3.2.3. Кинетика солянокислого окислительного выщелачивания рения из шлифотходов суперсплава.....	80
3.3. Выводы к главе 3	82

ГЛАВА 4. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ СОЛЯНОКИСЛОГО РАСТВОРА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ РЕНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СПЛАВА	83
4.1. Влияние кислотности раствора на сорбцию рения экстрагентсодержащими материалами.....	84
4.2. Изучение равновесных характеристик сорбции рения экстрагентсодержащими материалами из солянокислого раствора выщелачивания шлифотходов суперсплавов	85
4.3. Кинетика сорбции рения экстрагентсодержащими материалами из солянокислого раствора.....	88
4.4. Изучение фазовой стабильности экстрагентсодержащих материалов.....	91
4.5. Изучение сорбции рения из солянокислых растворов ТВЭКСом-ДИДА в динамических условиях	94
4.6. Изучение десорбции рения раствором аммиака из ТВЭКСа-ДИДА в динамических условиях	98
4.7. ИК-спектроскопические исследования ТВЭКСа-ДИДА.....	99
4.8. Извлечение рения из маточного раствора осаждения никель-кобальтового концентрата углеродным композитом	103
4.9. Выводы к главе 4	108
ГЛАВА 5. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛИФОТХОДОВ РЕНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СУПЕРСПЛАВА	110
5.1. Изучение равновесных и кинетических характеристик сорбции кобальта из солянокислых растворов анионитами различного типа	110
5.1.1. Влияние концентрации соляной кислоты на сорбцию кобальта при повышенной температуре.....	111
5.1.2. Изотермы сорбции кобальта из солянокислых растворов выбранными анионитами.....	112

5.1.3. Предполагаемый механизм сорбции кобальта анионитом Indion 850.....	116
5.1.4. Изучение кинетики сорбции кобальта анионитами из солянокислых растворов	121
5.2. Сорбция кобальта из смешанного никель–кобальтового раствора выбранными анионитами.....	124
5.2.1. Влияние концентрации кислоты на сорбцию кобальта из смешанного никель-кобальтового раствора.....	125
5.2.2. Изотерма сорбции кобальта из смешанного никель-кобальтового раствора анионитом Indion 850	125
5.2.3. Изучение сорбционных характеристик анионитов в циклах	127
5.3. Выводы к главе 5	128
ГЛАВА 6. УКРУПНЕННЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ	
СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ И КОБАЛЬТА ПРИ	
КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ШЛИФОТХОДОВ	
НИКЕЛЕВЫХ СУПЕРСПЛАВОВ.....	
6.1. Укрупненные лабораторные испытания сорбции рения и кобальта из растворов выщелачивания шлифотходов	130
6.2. Принципиальная технологическая схема переработки шлифотходов никелевых суперсплавов с сорбционным выделением рения и кобальта	137
6.3. Техничко-экономическая оценка предлагаемой технологии переработки шлифотходов с сорбционным извлечением рения и кобальта	140
Заключение.....	141
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	145

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена необходимостью обеспечения сырьевой базы Российской Федерации критически важным редким металлом – рением, который применяется при производстве специальных жаропрочных сплавов для авиакосмической отрасли, производстве катализаторов риформинга в нефтеперерабатывающей промышленности, электронике. При прогнозной потребности России в 22 т/г к 2032 г., отсутствии на ее территории традиционных сырьевых источников первичного рения – молибденовых и медных сульфидных руд и зависимости от импортных поставок становится более востребованной переработка вторичного рениевого сырья. Поскольку ~80 % рения используется в виде суперсплавов, объем отходов при изготовлении или утилизации изделий из них значителен.

Наибольшее распространение получили суперсплавы на основе никеля, в которых кобальт – второй по массовой доле элемент. Исторически важным сектором его потребления было их производство. В настоящее время основное потребление кобальта (70 %, 2022 г.) связано с изготовлением для автомобильной промышленности литий-ионных аккумуляторных батарей с катодным материалом кобальтом.

Экономика замкнутого цикла требует создания и оптимизации уже существующих технологий переработки вторичного сырья. Поскольку рений и кобальт востребованы на рынке и имеют высокую стоимость, то выделение их из отходов актуально.

Степень разработанности темы. Имеющиеся технологические схемы извлечения рения и других металлов из отходов суперсплавов, разработанные в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН (Палант А.А., Левин А.М.), Кольском научном центра РАН (Касиков А.Г., Петрова А.М.), АО «Институт «Гинцветмет» (Гедгагов Э.И.), ИОНХ АН РУз (Гуро В.П.), ИМиО Республика Казахстан (Агапова Л.Я., Абишева З.С.), основаны на анодном разложении кусковых отходов и

гидрометаллургических методах извлечения и разделения металлов из образующихся растворов, в основном, жидкостной экстракции.

Наряду с кусковыми отходами при полировании заготовок лопаток турбин образуются шлифотходы, которые целесообразно растворять без применения электрохимического метода. Поскольку экстракция – пожаровзрывоопасный процесс, актуально использование вместо нее сорбции. Сведения по сорбционному извлечению рения, кобальта и других металлов из растворов выщелачивания шлифотходов суперсплавов на основе никеля с использованием ионитов, углеродных материалов, импрегнатов и ТВЭКСов практически отсутствуют.

Цель работы – сорбционное извлечение рения и кобальта при комплексной переработке шлифотходов рений-никелевого суперсплава.

Задачи работы:

1. Установление основных закономерностей окислительного выщелачивания рения растворами минеральных кислот из шлифотходов рений-никелевого суперсплава.

2. Получение сорбционных характеристик импрегнатов и ТВЭКСов, при извлечении рения из растворов комплексной переработки отходов рений-никелевого суперсплава.

3. Определение условий сорбции кобальта из солянокислых растворов анионитами различного состава и его отделения от никеля.

4. Проведение укрупненных лабораторных испытаний комплексообразующего сорбента ТВЭКС-ДИДА для извлечения рения и слабоосновного анионита Indion 850 для извлечения кобальта из солянокислых растворов выщелачивания шлифотходов рений-никелевого суперсплава с получением перрената аммония и оксида кобальта.

Научная новизна диссертационной работы.

1. Впервые изучены сорбционно-десорбционные характеристики комплексообразующего ионита ТВЭКСа-ДИДА, содержащего диизододециламин, и макропористого анионита марки Indion 850 с функциональными группами третичных и четвертичных аминов при извлечении рения и кобальта,

соответственно, из растворов комплексной переработки шлифотходов никелевых суперсплавов.

2. Определены кинетические характеристики сорбции рения ТВЭКСом-ДИДА из раствора выщелачивания рения при комплексной переработке шлифотходов никелевых суперсплавов: время полусорбции – $9,90 \cdot 10^2$ с, константа скорости $6,70 \cdot 10^{-3}$ г·мг⁻¹·мин⁻¹, эффективный коэффициент диффузии – $7,57 \cdot 10^{-12}$ м²/с.

3. Определены кинетические характеристики сорбции кобальта при температуре 70 °С из модельного раствора выщелачивания цветных металлов из шлифотходов никелевых суперсплавов с помощью макропористого анионита марки Indion 850 с функциональными группами третичных и четвертичных аминов: время полусорбции – $2,64 \cdot 10^3$ с, константа скорости $6,97 \cdot 10^{-5}$ г·мг⁻¹·мин⁻¹, эффективный коэффициент диффузии – $2,56 \cdot 10^{-12}$ м²/с.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Определены оптимальные условия окислительного выщелачивания рения растворами соляной кислоты из шлифотходов рений-никелевого суперсплава.

2. Показана возможность количественного извлечения рения комплексообразующим сорбентом ТВЭКС-ДИДА и кобальта макропористым анионитом Indion 850 из солянокислых растворов комплексной переработки шлифотходов рений-никелевого суперсплава.

3. Предложена блок-схема сорбционного извлечения рения и кобальта при комплексной переработке шлифотходов рений-никелевого суперсплава.

4. Проведены укрупненные лабораторные испытания сорбционного извлечения рения и кобальта из солянокислых растворов выщелачивания шлифотходов рений-никелевого суперсплава с получением продуктов: перрената аммония и оксида кобальта, что позволяет рекомендовать выбранные в работе сорбенты для комплексной переработки шлифотходов рений-никелевых суперсплавов.

Методология и методы исследований. Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы и

общепринятыми методами проведения лабораторных экспериментов. В работе для анализа растворов применяли методы титриметрии, фотометрии, масс-спектрометрии; для изучения свойств сорбентов – ИК-Фурье спектрометрию.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности окислительного выщелачивания рения растворами минеральных кислот из шлифотходов рений-никелевого суперсплава.

2. Сорбционные характеристики ионов при извлечении рения и кобальта из растворов комплексной переработки отходов рений-никелевого суперсплава.

3. Результаты математической обработки равновесных, кинетических и динамических данных по сорбции рения и кобальта выбранными материалами (ТВЭКСом-ДИДА и макропористым анионитом Indion 850, соответственно) из солянокислых растворов выщелачивания шлифотходов рений-никелевого суперсплава.

4. Результаты укрупненных лабораторных испытаний сорбции рения и кобальта из солянокислых растворов выщелачивания шлифотходов рений-никелевого суперсплава с получением перрената аммония и оксида кобальта.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ (Москва, 2019, 2021, 2022, 2023 гг.), VI и VII Всероссийских конференциях с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2019, 2022 г.), XIX Всероссийской конференции-конкурсе студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, 2021 г.), 1 и 2-ой международных научно-практических конференциях «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение», Сажинские чтения (Москва, 2021 г., 2022 г.), Республиканской научно-практической конференции с международным участием «Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов» (Ташкент, РУз, 2022 г.), VI международная научная конференция «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2022 г.), XX Российской ежегодной конференции

молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2023 г.).

Личный вклад автора. Автор работы принимал непосредственное участие в планировании, постановке методик эксперимента, аналитическом контроле содержания цветных и редких элементов, выборе выщелачивающих агентов, сорбентов, изучении их характеристик и проведении лабораторных испытаний выщелачивания рения из шлифотходов, сорбции рения и кобальта, подготовке и оформлении материалов исследований для публикации в научных изданиях и представлении результатов исследований в виде докладов на конференциях.

Исследовательская работа проведена в течение обучения в очной аспирантуре в период 2020–2024 гг. в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, в том числе в изданиях из перечня ВАК – 1 статья, в журналах, входящих в базы данных научного цитирования Scopus – 2 статьи, в материалах и тезисах конференций – 13.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 32 таблицы, 62 рисунка. Список литературы включает 141 работу отечественных и зарубежных авторов.

Обоснованность научных положений и выводов и достоверность полученных данных базируется на применении комплекса современных методов исследований (фотометрии, масс-спектрометрии, ИК-Фурье спектрометрии и др.), результаты которых подтверждают и взаимно дополняют, а также согласованностью результатов с результатами других авторов.

Автор выражает благодарность АО «Галион» за предоставление образцов шлифотходов и ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в выполнении анализов продуктов физико-химическими методами.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Отходы ренийсодержащих суперсплавов и методы их переработки

Рений – чрезвычайно редкий металл (кларк $7 \cdot 10^{-8}$ %), был открыт в 1925 г. немецкими химиками Вальтером Ноддаком, Идой Такке и Отто Бергом. Среди металлов только вольфрам имеет большую температуру плавления (3422 °С), чем рений (3180 °С). Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам рений широко используется при производстве высокотехнологичных материалов и изделий. Две наиболее важные области использования рения – производство жаропрочных суперсплавов и платиново-рениевых катализаторов [1]. Суперсплавы на основе никеля (ЖНС) применяются при изготовлении лопаток турбин для реактивных двигателей и энергетики. Эта область машиностроения потребляет около 80 % производимого в мире рения, на долю катализаторов в нефтехимической промышленности приходится ~15 %, а остальное количество используется при производстве вольфрам- и молибден-рениевых сплавов для изготовления контактных элементов в электронике, нагревательных элементов, вакуумных трубок, рентгеновских трубок и мишеней и др. [2, 3]. Замена рения в тех областях промышленности, где он находит свое применение, без потери существенных характеристик изделий ограничена.

Общие запасы рения в мире составляют ~2500 тонн, в основном они расположены в Чили (>50 %, ~1300 т), США, России (310 т) и Казахстане [4]. Годовое мировое производство первичного рения оставалось стабильным и составляло ~50 тонн, несмотря на небольшие колебания, вызванные политическими и экологическими особенностями. В 2023 г. основной вклад в производство рения вносили – Чили (53,57 %) и США (16,25 %) и Польша (11,25 %) [4].

Рений не образует собственных месторождений, а его добыча осуществляется попутно при производстве молибдена, меди и урана. Известно лишь два минерала рения: джезказганит (CuReS_4) (до 77 % Re) [1], (Джезказганское

месторождение), а также рений (ReS₂) (до 80 % Re), обнаруженный на вулкане Кудрявый (Сахалинская обл., Итуруп) [5]. По прогнозам, первичные ресурсы рения будут истощены в течение следующих 130 лет [6].

Рений преимущественно находится в молибдените, за счет изоморфного замещения, а основные его ресурсы содержатся в Cu-Mo-Au-порфировых месторождениях [3, 7]. Содержание рения в молибденовых концентратах обычно находится в пределах 200–800 г/т, а в медных – около 10–50 г/т [8, 9].

После распада СССР освоенные месторождения, в которых попутно добывали рений в промышленных масштабах, остались за пределами Российской Федерации, поэтому в настоящее время первичный рений в нашей стране не производится, а потребности закрываются за счет импорта.

Однако помимо природных ресурсов производство рения может осуществляться с использованием вторичного сырья, что способствует снижению потребности в первичном рении и затрат на добычу полезных ископаемых, утилизацию отходов горнодобывающей промышленности, а также нивелирует серьезные экологические проблемы при переработке полезных ископаемых [10, 11].

Ежегодно в мире из отходов производится не менее 10 т рения [3, 12]. Переработка вторичного рениевого сырья в РФ позволяет получить 0,5–1,5 т/г [13]. Наиболее массовый источник вторичного рения – отходы ренийсодержащих жаропрочных сплавов, используемых в аэрокосмической отрасли и энергетике, содержащие 3–6 мас. % Re. Средний цикл работы турбинных лопаток ~10 лет [3], значительное количество лопаток, отработавших срок службы, поступает на переработку для изготовления новых изделий [12]. Рений извлекают вместе с платиной и другими ценными металлами из отработанных катализаторов, содержащих около 0,3 мас. % Re, а также при переработке сплавов W-Re и Mo-Re, содержащих 3–5 мас. % рения.

Переработка вторичного рениевого сырья имеет огромный потенциал, поскольку степень рециклинга рения может достигать >80 % [6].

Методы переработки металлических ренийсодержащих отходов во многом определяются его типом, а также степенью их загрязнения. Не загрязненные кондиционные отходы могут подлежать прямой переплавке [16–19]. Некондиционные отходы, в том числе отходы механической обработки литых заготовок – шлифотходы, зачастую загрязненные керамическими включениями, остатками смазочных материалов и ветошью, не пригодны для переработки этим методом [20]. Однако и из некондиционных отходов возможно производство сплавов [21].

Все существующие методы вскрытия вторичного некондиционного ренийсодержащего сырья можно разделить на три вида [22]:

- пирометаллургические методы (окислительно-термические с целью отгонки водорастворимого легколетучего гептаоксида рения Re_2O_7),
- электрохимические методы (анодное растворение),
- гидрометаллургические методы.

Независимо от метода вскрытия, дальнейшая переработка отходов осуществляется гидрометаллургическими методами.

Окислительно-термические методы, подразумевающие отгонку Re_2O_7 , пригодны только для мелкодисперсных отходов. Измельчение кусковых отходов является сложной задачей из-за прочностных характеристик сплавов, наиболее простое решение этой задачи – охрупчивание сплава путем сплавления его с металлическим алюминием в количестве не менее 20 % от массы сплава при температуре не ниже 1600 °C [23].

Помимо метода охрупчивания путем сплавления с алюминием также известно о диспергировании расплавленного сплава при температуре выше 1200 °C [24–27], обработке отходов сплава парами цинка при температуре 1000 °C [28–29], либо плавлении отходов вместе с углеродом или серой [30–31]. Очевидным недостатком этих методов является возможность окисления рения до Re_2O_7 , в случае диспергирования расплава, а также

добавлением примесей, которые осложняют дальнейшую переработку отходов суперсплавов.

При переработке отходов суперсплавов также может быть применен селективный процесс извлечения никеля с использованием расплавленного магния в качестве экстракционной среды. Принципиальная схема установки, описанной в работе [32], представлена на рисунке 1.

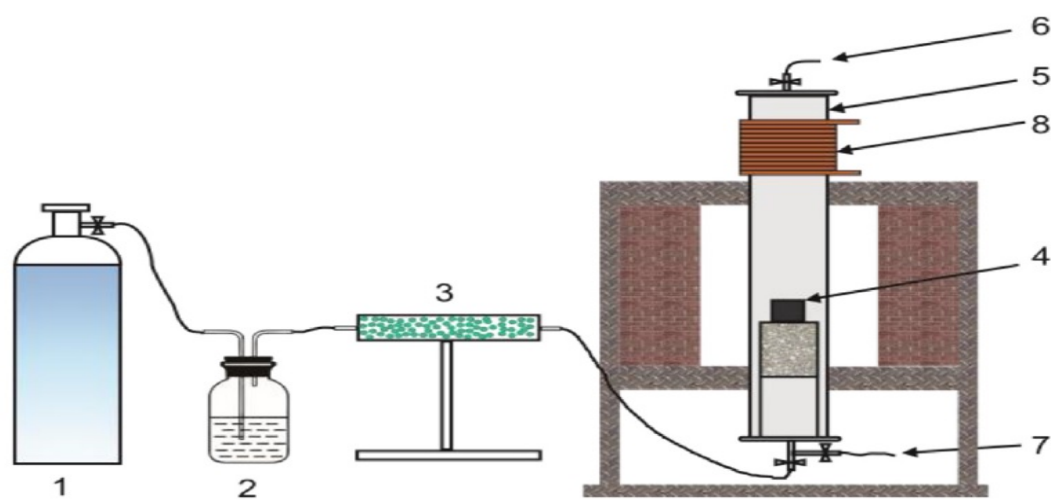


Рисунок 1 – Принципиальная схема экспериментальной установки (1 – баллон с аргоном, 2 – концентрированная серная кислота, 3 – трубка для удаления кислорода, 4 – графитовый тигель, 5 – трубка из нержавеющей стали, 6 – выход газа, 7 – выход для вакуумирования, 8 – медная водоохлаждаемая система)

В оптимальных условиях (температура 800 °С, время нагрева 4 ч, массовое соотношение отходов сплава к магнию – 1:5) степень извлечения никеля и железа составила 97,2 % и 9,8 %, соответственно. Значения степени извлечения хрома, ниобия, молибдена и других элементов в жаропрочный сплав оказались незначительными. Железо, хром и тугоплавкие металлы (ниобий, молибден, титан) концентрируются в остатке, содержание никеля в нем составляет 3,18 мас. % (при его исходном содержании в сплаве – 52,6 мас. %). Магний на 99,99 мас. % удаляется при его дистилляции из насыщенной никелем фазы, содержание никеля в остатке

составляет 95,5 мас. %. Отмечается, что остаток после экстракции никеля легко подвергается измельчению, что облегчает дальнейшую переработку.

При последующей вакуумной дистилляции сплава Mg в остатке от перегонки было получено 95,5 мас. % Ni, а в летучих веществах – 99,9 мас. % магния. Хотя для выявления механизма процесса экстракции и оптимизации процесса разделения необходимы подробные эксперименты, можно сделать вывод, что магний обладает высокой селективностью и способностью извлекать никель из суперсплава на его основе.

Анодное растворение крупнокусковых отходов считается эффективным способом их вскрытия [33–44]. В патенте [33] описан процесс электролитического разложения рениевых суперсплавов, в котором используются титановые корзины, выполняющие роль электродов и содержащие отходы суперсплава, электролизер, выполненный из полипропилена, в качестве электролита – 18 % раствор HCl. Электролитическое растворение проводят в течение 25 ч при частоте 0,5 Гц, силе тока 50 А, напряжении 3–4 В и температуре 70 °С. Оставшийся анодный шлам отделяют от насыщенного рением раствора и направляют на дальнейшее растворение в растворе NaOH/H₂O₂.

В работах [34, 35] изучали анодное растворение фрагментов турбин из сплава ЖС 32. Анодное окисление (растворение) сплава проводили без перемешивания в электрохимической ячейке из тефлона, в качестве электролитов использовали раствор H₂SO₄ (44–200 г/л), либо HNO₃ (47–257 г/л) в диапазоне температур 30–50 °С при следующих условиях электрического воздействия:

- симметричный синусоидальный переменный ток промышленной частоты (50 Гц) (оба электрода изготовлены из сплава ЖС 32);
- несимметричный полупериодный синусоидальный переменный ток промышленной частоты (противоэлектрод изготовлен из тантала);
- постоянный ток (противоэлектрод был изготовлен из графита);
- без электрического поля (только химическое растворение).

Наибольшие значения скорости растворения отходов сплава отмечаются при использовании первых двух вариантов электрического воздействия – 0,046 и 0,058 г/ч·см², соответственно.

Концентрация электролита оказывает некоторое влияние на скорость окисления сплава, достигая максимальных значений при кислотности 120–130 г/л, что вероятно связано с ее повышенной реакционной способностью в этом диапазоне концентраций. Температура проведения процесса не оказывает существенного влияния на скорость растворения. Оптимальные параметры электрохимического растворения сплава следующие: воздействие полупериодного асимметричного синусоидального переменного тока промышленной частоты, электролит – 120–130 г/л H₂SO₄, температура – 30 °С.

При проведении укрупненных испытаний электрохимической переработки отходов сплава ЖС-32 в накопительном режиме в течение 59 ч, среднем значении силы тока 2,8 А и напряжении 14,8 В было растворено 122 г отходов при скорости растворения 0,06 г/ч·см², при этом компоненты сплава количественно распределяются по различным продуктам электрохимической обработки. Сернокислый электролит содержит основное содержание цветных металлов (Ni, Co, Al, частично Re), тогда как редкие тугоплавкие металлы (W, Ta, Nb, Re) концентрируются в анодном кеке (~70 %). Учитывая это, анодный шлам выщелачивают раствором аммиака при соотношении фаз Т:Ж 1 : 10 в течение 1 ч и температуре 50–60 °С с переводом W, Mo и Re в раствор. В остатке концентрируются Ta и Nb. Принципиальная схема электрохимической переработки представлена на рисунке 2.

Напротив, при использовании раствора азотной кислоты рений до 95 % накапливается в электролите, а Mo, W, Ta и Nb концентрируются в анодном кеке. Извлечение рения из образовавшегося кислого раствора возможно с помощью сорбционно-экстракционных процессов [1].

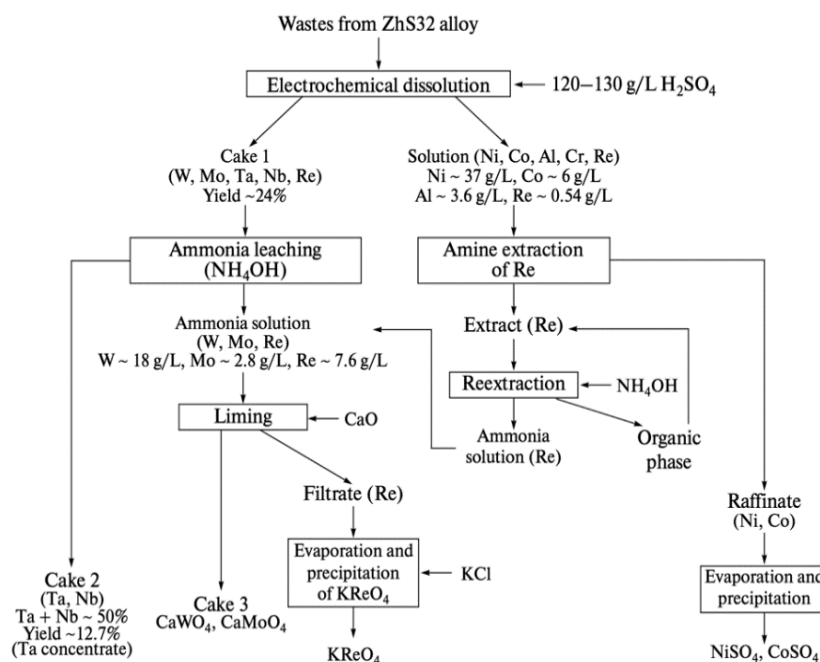


Рисунок 2 – Принципиальная схема переработки отходов ренийсодержащих сплавов [34]

Сотрудниками Института металлургии и обогащения НАН Республики Казахстан в докладах на конференциях [41–43] было описано влияние состава электролита на степень растворения отходов ренийсодержащего сплава методом анодного растворения. В сернокислый электролит добавляли соли сульфата аммония и натрия, хлорида натрия, соляную и азотную кислоты. Процесс проводили в термостатированной ячейке при катодной плотности постоянного тока 1000 A/m^2 , температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительности 3 ч.

Соотношение массы растворенного сплава к массе получаемого шлама важный параметр, характеризующий эффективность анодного растворения, наибольшие значения этого соотношения наблюдались при использовании электролитов состава, г/л:

- 100 – H_2SO_4 (состав 1)
- 20 – H_2SO_4 , 20 – HCl , 90,7 – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (состав 5).

Однако наибольшие значения концентрации рения и никеля в электролите отмечаются при использовании раствора азотной кислоты с концентрацией 20 г/л (рисунок 3, состав 10).

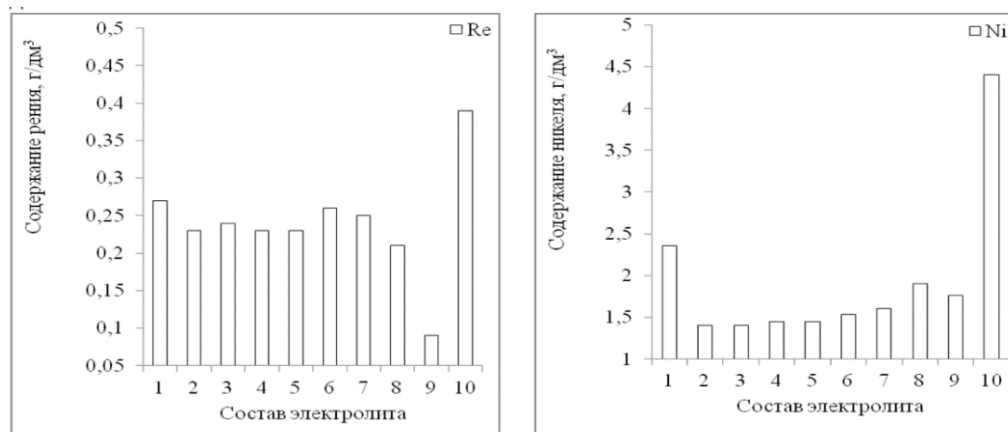


Рисунок 3 – Зависимость содержания рения и никеля в растворах после анодного растворения отходов ЖНС от исходного состава электролитов [41]

В последующей работе [44] описана возможность электрохимического вскрытия кусковых отходов ЖНС со степенью извлечения рения 80–100 %. В качестве электролита применяли смесь из раствора H_2SO_4 (100 г/л) и HNO_3 (20 г/л), катод – титановый, значение плотности тока находилось в диапазоне 500 – 1000 А/м². При проведении процесса в описанных условиях в течение 31 ч был получен сернокислый раствор с концентрациями элементов, г/л: 0,78 Re; 23,53 Ni; 3,30 Co; 2,50 Al; 1,86 Cr; 0,10 W; 0,05 Mo; 0,002 Ta; и анодный шлам, после промывки которого методом РФЛА был определен его состав, мас. %: 1,89 Re; 6,9 Ni; 0,58 Co; 0,47 Al; 1,24 Cr; 12,44 Ta; 34,19 W; 1,34 Mo; 3,33 Hf; 0,05 Si; 33,4 O.

Неполнота извлечения Re и цветных металлов при электрохимическом растворении была решена химическим растворением анодного шлама 2М раствором H_2SO_4 в присутствии окислителя (15 г/л H_2O_2 , либо 50 г/л HNO_3), масса нерастворенного осадка после промывки и сушки до постоянной массы составила 77 % от массы исходного анодного шлама. По данным РФА основа кека после химического растворения анодного шлама – WO_3 . Принципиальная

технологическая схема переработки отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов представлена на рисунке 4.

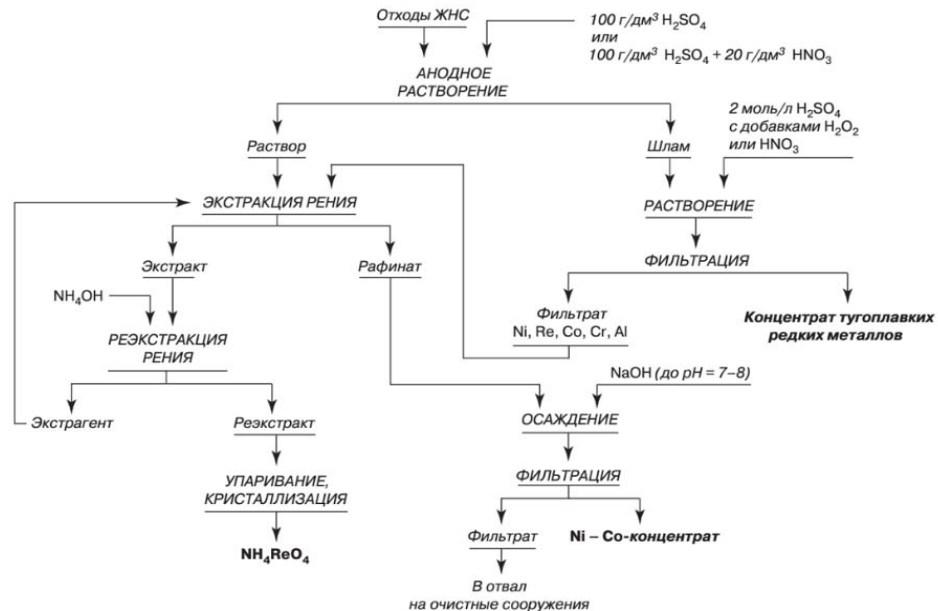


Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема переработки отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов [43]

Помимо электролитов на основе растворов кислот также могут применяться и растворы щелочей. Например, в работе [45] описана возможность анодного растворения кусковых отходов сплавов CMSX-4 и CMSX-10 в растворе гидроксида калия в диапазоне концентраций 1–7 М при температуре 40–85 °С и плотности тока 0,7 А/см², выход по току составил 95–98 %. Полученный раствор перрената калия переводили в перренат аммония с помощью ионного обмена на слабоосновном анионите марки Purolite С 100 в аммонийной форме.

Гидрометаллургические методы вскрытия отходов ренийсодержащих сплавов применимы для переработки мелкодисперсных порошков, среди которых шлифотходы (отходы механической обработки литых заготовок) и порошки, получаемые при измельчении сплавленных с алюминием кусковых деталей. Сотрудниками ИХТРЭМС КНЦ РАН [46] описана возможность переработки таких отходов путем растворения с помощью растворов соляной и серной кислот. При

соотношении фаз твердое : жидкое (Т:Ж), равном 1:15, температуре 80 °С растворами кислот в диапазоне концентраций 2–5 М в течение 3–6 ч в раствор удалось перевести 92–99 % никеля. Содержание рения при этом соответствует степени его извлечения ~5–7 %. Авторы отмечают, что при растворении без окислителя удастся сконцентрировать рений в твердом остатке, где его содержание достигает 10 мас. %.

Извлечение рения из твердого остатка выщелачивания было осуществлено применением окислительно-термического метода. В потоке кислорода за 1–3 ч отгонки при температуре 950 °С степень конверсии в водорастворимый гептаоксид рения (Re_2O_7) составила 99,1–99,8 %. Помимо рения в продуктах возгонки обнаружен Мо, массовая доля которого достигает 15 %.

Альтернативным способом извлечения рения является вскрытие исходных отходов растворами кислот в присутствии окислителя. Степень извлечения рения в 99,8 % может быть достигнута при выщелачивании раствором серной кислоты с концентрацией 5–6 М и Т:Ж = 1 : (10–20) и температуре 80 °С. Поскольку в течение первых 2–3 ч происходит интенсивное взаимодействие металлических компонентов с раствором кислоты, сопровождающееся выделением водорода, то добавление окислителя осуществляют после 3 ч проведения эксперимента. В качестве окислителя был использован раствор пероксида водорода, его подача осуществлялась в режиме, обеспечивающем ОВП системы на уровне 0,55–0,75 В.

В публикации [47] показана возможность концентрирования рения в твердом остатке выщелачивания при переработке шлифотходов суперсплава, содержащего помимо рения и рутений в том числе. Наличие рутения в составе сплава позволяет характеризовать его, как монокристаллический суперсплав 4-го или выше поколения. Состав шлифотходов, использованного в работе, сплава был определен методом оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, содержание элементов в нем, %: 50,20 Ni, 7,04 Cr, 6,87 Co, 17,23 Mo, 1,54 Ti, 7,10 Al, 0,68 Fe, 0,59 Re, 0,19 Ir, 0,14 V, 0,08 Ru, 0,07 Ca. При изучении состава оптимального выщелачивающего агента были использованы серная, соляная, азотная кислоты и их смеси. Наибольшее значение степени извлечения никеля

(93,8 %) отмечается при использовании смеси 3М H_2SO_4 и 0,3 М HCl за 220 ч растворения при комнатной температуре. Но из-за коррозионной активности соляной кислоты для дальнейшего исследования применяли 3М раствор H_2SO_4 .

Температура оказывает значительное влияние на скорость процесса, нагревание растворов от 25 до 70 °С в течение первых 6 ч позволяет увеличить концентрацию никеля с 2–3 г/л до 30–50 г/л. В то время как при повышении температуры до 100 °С концентрация ионов никеля в растворе возросла до 56 г/л за первые 4 ч растворения; спустя 6 ч взаимодействия концентрация ионов никеля достигает 64 г/л, что соответствует его количественному извлечению в фазу раствора. Схожая концентрация никеля в растворе выщелачивания была достигнута за время >36 ч при температуре 70 °С. Авторы отмечают, что с точки зрения временных и энергетических затрат процесс следует проводить при температуре кипения. Внедрение автоклавного выщелачивания при 130 °С позволило сократить время процесса до 2 ч при сохранении количественного извлечения никеля в раствор. Изучено влияние соотношения фаз Т : Ж на степень извлечения никеля. Закономерно с увеличением отношения массы порошка к объему раствора концентрация никеля увеличивалась более чем в два раза и достигала 146 г/л при соотношении Т : Ж – 3:10 и концентрации кислоты 3 М, а использование разбавленной кислоты (1,5 М) в тех же условиях позволило получить в два раза меньшую концентрацию (67 г/л) никеля в растворе. Концентрация ионов металлов, переходящих в раствор, увеличилась в ~2,5 раза. Однако степень их извлечения снизилась примерно до 75 %. Размер используемой фракции шлифотходов также влияет на процесс выщелачивания. Чем больше размер частиц порошка, тем ниже концентрации основных элементов в растворе за определенный период. Так, при растворении фракции 0,063–0,1 мм в течение 5 ч проведения процесса концентрация Ni достигала 65 г/л. При использовании фракции с размером частиц 0,5–1 мм в течение аналогичного времени концентрация никеля достигает 53 г/л. Кинетические данные выщелачивания никеля из шлифотходов были обработаны с использованием уравнений Грея-Веддингтона, Гистлинга-Броунштейна и Казеева-Ерофеева. В результате

линеаризации кинетических данных выщелачивания по приведенным выше уравнениям авторами установлено, что процесс протекает в переходной области и лимитируется как скоростью химической реакции, так и внутридиффузионным торможением, о чем свидетельствует значение кажущейся энергии активации (28 кДж/моль).

При переработке лома жаропрочного сплава на основе никеля PWA 1484 (состава, %: 60,3 Ni, 4,70 Cr, 1,98 Mo, 4,54 W, 2,68 Re, 6,90 Ta, 6,11 Al, 9,41 Co, 0,096 Hf) авторами [48] предложена концепция селективного многоступенчатого извлечения, которая включает:

- сплавление лома суперсплава PWA 1484 и алюминия с образованием интерметаллических соединений и их измельчение;
- выщелачивание полученного порошка соляной кислотой с концентрированием рения и тантала в твердом остатке;
- выщелачивание рения электрогенерированным хлором из твердого остатка предыдущей стадии.

Лом после предварительного сплавления с алюминием при температуре 1500 °С был измельчен до размеров частиц <150 мкм с помощью ступки. На первом этапе выщелачивания раствором соляной кислоты с концентрацией 4 М при 90 °С и соотношении фаз твердое : жидкое – 40 г/л раствора степень извлечения никеля, алюминия, кобальта и хрома составила < 95 % за 60 мин, тогда как 97,6 % рения находилось в остатке вместе с танталом. Увеличение соотношения фаз твердое : жидкое на первой стадии выщелачивания от 40 до 200 г/л приводит к увеличению степени извлечения рения в раствор от 2,4 до 25 %, соответственно.

Вторую стадию – выщелачивание рения из остатка проводили в 4М растворе HCl при соотношении фаз 10 г/л и температуре 80 °С, в качестве окислителя использовали электрогенерированный хлор со скоростью подачи 0,43 ммоль/мин. Таким образом, за 20 мин. проведения процесса степень извлечения рения превысила 99 %, тантал концентрировался в твердом остатке.

В качестве выщелачивающего агента для вскрытия отходов ренийсодержащих суперсплавов на никелевой основе могут применяться растворы царской водки. В работе [49] приведена возможность переработки отходов суперсплава второго поколения – CMSX-4. Было изучено влияние концентрации царской водки, соотношения фаз, скорости перемешивания, эффект ультразвукового озвучивания и кинетика выщелачивания рения из отходов суперсплава. Оптимальные условия вскрытия, по мнению авторов, следующие: Т : Ж – 53,8 г : 1000 мл раствора концентрированной царской водки, скорость перемешивания – 200 об/мин. В работе не указано точное значение степени извлечения рения в раствор, однако исходя из кинетической кривой извлечения рения в приведенных условиях за 100 ч степень его извлечения составила немногим более 50 %. Содержание элементов в растворе выщелачивания, определенное методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, составило, мг/л: 592,2 Re, 157 Ti, 68,6 Ta, 129,4 Mo, 1906 Cr, 12754 Ni, 1043 Al, 2414 Co, 2 Hf; W в растворе не был обнаружен. Ультразвуковое озвучивание позволило увеличить степень извлечения рения на 7,83 % при обработке реакционной колбы в течение 8 ч.

Исходя из результатов математической обработки кинетических данных выщелачивания рения с использованием моделей «сжимающейся сферы» (Грея-Веддингтона) и Гистлинга-Брунштейна, авторами сделан вывод, что с момента начала проведения процесса и до 420 мин. выщелачивание рения протекает в кинетической области реагирования. Дальнейшее падение скорости выщелачивания рения связано с образованием слоя продуктов реакции, что затрудняет диффузию выщелачивающего агента к поверхности суперсплава.

Принципиальная схема переработки отходов ренийсодержащего сплава CMSX-4 включает в себя несколько стадий:

- вскрытие отходов 100% раствором царской водки;
- фильтрация раствора от твердого остатка выщелачивания, который, в основном, представлен W-Hf – концентратом;

- осаждение Al, Cr – концентрата 50 % раствором NaOH при pH – 5,0, вместе с которым соосаждаются Ti, Ta и Mo;
- осаждение Ni-Co – концентрата 50 % раствором NaOH при pH – 8,0;
- дальнейшая переработка раствора перрената натрия с получением товарного продукта.

Ультразвуковое озвучивание реакционной смеси может применяться и при окислительном выщелачивании рения из отходов суперсплавов на никелевой основе. В работе [50] была исследован метод ультразвукового выщелачивания с двухстадийным осаждением цветных металлов из отходов суперсплавов. В качестве отхода был использован лом суперсплава, содержащий, мас. %: 62,7 Ni, 7,6 Co, 3,1 Re, 6,6 Ta, 6,9 Cr и 6,2 Al. Наибольшие значения степени извлечения, %: 92,3 Re, 95,2 Ni, 98,5 Co, 98,7 Al, 97,5 Cr были получены при выщелачивании в условиях – температура 80 °С, соотношение фаз Т : Ж – 1 : 10, концентрация соляной кислоты – 8М, объемная доля H₂O₂ – 4,8 %, мощность ультразвуковой ванны – 600 Вт, время выщелачивания – 60 мин. Авторы отмечают, что без воздействия ультразвука степень извлечения рения при проведении выщелачивания в описанных условиях составила 65,6 %, а увеличение степени извлечения металлов из отходов суперсплавов в раствор при ультразвуковом озвучивании может быть объяснено ультразвуковой кавитацией, которая предотвращала образование пассивационного слоя и интенсифицировала процесс выщелачивания.

Двухстадийное осаждение включает:

- осаждение смешанных гидроксидов Al и Cr корректировкой кислотности раствора выщелачивания добавлением раствора NaOH до значения pH – 4,5, что позволило перевести в твердую фазу 94,6 % Al и 82,1 % Cr;
- последующее осаждение смешанных гидроксидов Ni и Co при pH 7,5, что на 99,5 % и 98,3 % позволяет очистить раствор от никеля и кобальта, соответственно.

Щелочной раствор перрената натрия может быть переработан с получением товарных продуктов известными методами.

Процесс выщелачивания с применением ультразвука позволяет добиться высокой производительности выщелачивания за более короткое время. При извлечении металлов из сплава состава, мас. %: 7,6 Co, 6,9 Cr, 6,6 Ta, 5,3 W, 3,1 Re, 6,2 Al, основа – Ni наибольшие значения степени извлечения рения, никеля, кобальта, алюминия, хрома и вольфрама за время выщелачивания, равного 60 мин., раствором HCl с концентрацией 8 моль/л в присутствии 16 % раствора H₂O₂, при скорости перемешивания 300 об/мин и температуре выщелачивания 80 °C составили 92,3 %, 95,2 %, 98,5 %, 98,7 %, 97,5 % и 27,2 %, соответственно [51]. Авторы отмечают, что ультразвуковая кавитация постоянно воздействует на поверхность лома суперсплава, что приводит к удалению слоя, препятствующего растворению, а также увеличению площади контакта с выщелачивающим агентом и способствует повышению скорости выщелачивания стратегических металлов из лома суперсплавов.

Ультразвуковая кавитация может вызвать распад воды с образованием окислителей, таких как ·OH и H₂O₂. Гидроксильные радикалы способствуют ускорению реакции окисления металлического рения до перренат-иона в системе выщелачивания.

1.2. Гидрометаллургические методы извлечения рения

1.2.1. Экстракционные методы извлечения рения

Жидкостная экстракция – развитая технология, часто используемая в гидрометаллургии для селективного извлечения металлов из водных растворов. Основной продукт экстракционного передела при извлечении рения – перренат аммония (NH₄ReO₄). Это химическое вещество уже является готовым товарным

продуктом и может быть преобразовано в металлический рений путем его восстановления водородом [1].

Наиболее используемые экстрагенты для извлечения рения – третичный амин, трибутилфосфат, жирные спирты, кетоны и этиловые эфиры или их смеси.

Для разделения молибдена и рения экстракцией применяют Д2ЭГФК и бис(2-этилгексил)фосфината триоктилметиламмония в качестве экстрагентов, а в качестве разбавителей – керосин и бис(трифторметилсульфонил)имид 1-октил-3-метилимидазол [52]. Для экстракции рения из раствора мокрого пылегазоулавливания обжига молибденита использовали (ТБФ) в качестве органического экстрагента в керосине [53, 54], что также возможно с применением смеси ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и ТБФ [54]. Различные механизмы экстракции Re и Mo с использованием ТБФ в качестве экстрагента обеспечивают возможность их разделения. Экстракция Re снижается с увеличением pH; в то время как экстракция Mo максимальна при pH 1,2. Используя этот факт, двухэтапный процесс жидкостной экстракции позволяет отделить Re от Mo. Во-первых, из раствора выщелачивания при pH – 2 извлекается почти весь Mo, а затем Re количественно экстрагируется с небольшим количеством Mo при значении pH, близком к 0 [56].

Для эффективного разделения рения и молибдена используют экстрагенты амидного типа, например A101 [57]. Селективная экстракция перренат-иона из азотнокислого раствора успешно проводится с использованием 2,2'-(имино)бис(N,N'-диоксилацетамид) в качестве экстрагента [58].

При экстракционном извлечении тугоплавких элементов (рений, молибден, вольфрам) из раствором часто применяют третичные алкиламины, содержащие алкильные радикалы с длиной цепи C₇-C₉. Реэкстракцию проводят щелочными реагентами, зачастую водным аммиаком. Особенностью применения третичных аминов для жидкостной экстракции является необходимость добавления модификаторов (жирных спиртов) с целью улучшения разделения фаз при использовании керосина в качестве разбавителя, что оказывает отрицательное

влияние на извлечение металлов, а также повышает стоимость переработки в ~1,5 раза [59].

Разделение рения и молибдена жидкостной экстракцией возможно с использованием смеси триоктиламина (ТОА) и Aliquat 336 [60]. В щелочных растворах отделение Re(VII) от Mo(VI) можно осуществлять экстракцией синергетной смесью первичного амина и нейтрального эфира [61], либо смесью трибутилфосфата (ТБФ) и ТОА [62]. Из солянокислых растворов Re(VII) успешно экстрагируется с применением ТБФ и триоктилфосфиноксида (ТОФО) с ТОА и хлоридом триоктилметиламмония (ТОМАС) [63], а также с использованием Суапех 923, разбавленного керосином [64]. Достаточно эффективное разделение Re(VII) и Mo(VI) можно проводить с помощью смесей триалкиламина (N235) и ТБФ, растворенных в гептане [65]. Экстракционная синергетная смесь, состоящая из триоктиламина (Alamine 336) и ТБФ может успешно применяться для выделения перренат-ионов из промышленных кислых растворов выщелачивания концентратов, полученных в процессе плавки меди [66]. Ограниченность сырьевой базы Российской Федерации приводит к необходимости импортных поставок третичных алкиламинов.

Вторичные алкиламины не менее эффективны в качестве экстрагентов для извлечения рения. Одним из перспективных вторичных алкиламинов является диизододециламин (ДИДА), который обладает следующими преимуществами перед третичными алкиламинами:

- отсутствию необходимости использования модификаторов в системе с керосином;
- себестоимость синтеза в 2–3 раза дешевле, чем экстрагента ТАА.

В работах [67, 68] изучено отделение рения из кислых молибден-вольфрамовых растворов изучено с использованием ДИДА, а также проведено его сравнение с двумя другими экстрагентами: ТОА и диоктиламином (ДОА).

Для экстракции рения из раствора, содержащего 260–280 мг/л рения и 80–90 мг/л молибдена, используют экстрагент, состоящий из 10 об. % третичного амина (Аламин 304-1), 10 об. % изодеканола и 80 % анизола-150 [70].

Из солянокислых сред экстракция рения(VII) изучена смесями триизооктиламина (ТИОА), жирного спирта (2-октанол), кетона (2-октанон) и этилового эфира фенола (фенетол) [71]. Экстракцию Re(VII) из солянокислых растворов в присутствии Mo также можно проводить с использованием систем TritonX-100/N235/ИУК/н-гептан/NaCl или N263/ТБФ/н-гептан/NaCl, а также микроэмульсий на основе имидазолиевой ионной жидкости [68, 72–74].

Для извлечения рения из растворов переработки отходов ЖНС наиболее часто применяют триалкиламин (ТАА) в смеси с керосином и модификатором. В работе [33] для экстракции рения из сернокислого электролита с исходной концентрацией рения 3,3 г/л использовали ТАА, деканол и керосин в объемном соотношении 20 : 15 : 65. Соотношение фаз на стадии экстракции (О:В) составило 1 : 2. Полученный экстракт промывали водой, затем осуществляли реэкстракцию рения раствором аммиака, содержание рения в реэкстракте составило – 17,2 г/л.

Помимо деканола в качестве модификатора органической фазы при экстракции рения триалкиламином из растворов переработки отходов ренийсодержащих суперсплавов вскрытия может быть использован 2-этилгексанол [43]. Из объединенных растворов после анодного вскрытия отходов и химического растворения шламов состава, г/л: 0,70 Re; 21,85 Ni; 3,28 Co; 2,29 Al; 0,07 W; 0,07 Mo; 2,08 Cr проводили экстракцию смесью ТАА, 2-этилгексанола и керосина в объемном отношении 10 : 10 : 80. Соотношение органической и водной фаз О:В составило 1:8. Для реэкстракции использовали раствора аммиака с концентрацией 2,5 М. Соотношение фаз О:В на реэкстракции составило 4:1, концентрация рения в полученном аммиачном реэкстракте – 21 г/л. Этот раствор подвергали упариванию, после его охлаждения был обнаружен мелкокристаллический осадок перрената аммония. Этот осадок был проанализирован методами РФА и РФЛА, содержание рения и примесей составило,

мас. %: 68,9 Re, 0,001 Ni; 0,001 Co; 0,001 Al; 0,005 W; 0,002 Mo; 0,001 Cr, что соответствует черновому перренату аммония хорошего качества.

Помимо ТАА для экстракции рения из растворов переработки ренийсодержащих жаропрочных сплавов на никелевой основе может быть успешно использован вторичный октиловый спирт [75]. Его применение обеспечивает селективное извлечение рения в присутствии молибдена и цветных металлов из сернокислых растворов. Перренат аммония, полученный кристаллизацией из упаренного реэкстракта, отличается хорошим качеством близким к марке AP-1.

Применение экстракции при извлечении рения из растворов различного состава позволяет получать высокую степень его извлечения. Селективную реэкстракцию рения, зачастую, проводят раствором аммиака или минеральных кислот в зависимости от разделяемых элементов, объема раствора и используемых экстрагентов. Преимущества жидкостной экстракции заключаются в простоте эксплуатации и высокой эффективности. Среди недостатков экстракционного передела стоит отметить большой расход кислотных или щелочных реагентов и воды, что приводит к накоплению больших объемов жидких отходов. Кроме того, экстракция сопряжена с пожаровзрывоопасностью, особенно при взаимодействии органической фазы с сильными окислителями (например HNO_3), а также токсичностью и опасностью для окружающей среды органических экстрагентов и разбавителей.

1.2.2. Сорбционные методы извлечения

С начала 50-х годов прошлого века началось использование сорбционных материалов для извлечения рения из различных растворов. В основном сорбцию рения проводили с помощью активированных углей марок БАУ и КАД [76, 77]. Аппаратурное исполнение процесса было реализовано с использованием колонн и

фильтров с неподвижным слоем, десорбцию осуществляли нагретыми до 90 °С растворами 1–3 % Na_2CO_3 , либо 2 н. NH_4OH .

Механизмом сорбции рения активированными углями принято считать молекулярную адсорбцию, что объясняет увеличение ёмкостных показателей при сорбции из растворов с большей концентрацией по рению. Наличие SO_4^{2-} -ионов в растворе не оказывает влияние на сорбционную активность, а наличие окислителей (ClO_4^- , NO_3^-) снижает ее. При $\text{pH} < 6$ вместе с рением количественно сорбируется и молибден.

При извлечении рения из нейтральных растворов с низкой его концентрацией существует способ концентрирования с применением метиленового голубого в качестве комплексообразователя [77].

В щелочных растворах значение сорбционной обменной ёмкости по рению активным углем марки КАД составляет ~6 мг/г, оно растёт с понижением pH среды вплоть до 49 мг/г в кислых растворах при исходной концентрации рения 30 мг/л. Понижение исходной концентрации рения в растворе до 8 мг/л закономерно приводит к снижению значения ёмкости этого угля до 10 мг/г. Даже из растворов с содержанием рения < 1 мг/л активированные угли способны доизвлекать рений.

Активированные угли, в отличие от ионообменных смол, обладают высокой химической стойкостью и устойчивостью к осмотическому шоку, что делает их подходящим сорбентом для извлечения рения. При изучении сорбции рения активированным углем марки ORGANOSORB из модельного раствора в присутствии селена(VI) авторы отмечают два последующих процесса – физическую адсорбцию рения (VII) и его восстановление до Re(VI) на поверхности угля [78]. В работе сделан вывод, что окисление значительно медленнее скорости восстановления. Таким образом, после адсорбции наблюдается стационарное состояние концентрации Re(VII) в растворе. Селективность процесса адсорбции рения может быть объяснена тем, что рений обладает сильными кислотными свойствами, а селен – слабыми основными. Кислородсодержащие функциональные группы на поверхности обладают сильными основными свойствами, поэтому взаимодействие между активированным углем и рением гораздо сильнее, чем с

селеном. В качестве сырья, применяемого для получения сорбента на рений из кислых растворов, могут быть использованы побеги бамбука [77].

Очевидными недостатками использования активированных углей принято считать заметное снижение их характеристик после ~5–10 сорбционно-десорбционных циклов, а также, в сравнении с синтетическими ионообменными смолами, меньшую сорбционную ёмкость.

Основной проблемой извлечения Re является его низкая концентрация при переработке первичного сырья и взаимодействие с другими ионами в технологических растворах, полученных из вторичных сырьевых источников. К ним относятся, в частности, ионы Mo и W. Эти металлы присутствуют в технологических растворах в виде их оксианионов ReO_4^- , MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} , а также могут существовать в виде изо- или гетеро- полианионов. Их похожее химическое поведение в водных растворах затрудняет разделение. Таким образом, ионообменные технологии имеют преимущества при извлечении рения, поскольку этот метод можно применить к его вторичным сырьевым источникам [78, 81].

В первоначальных исследованиях использовали сильноосновные анионообменные смолы, которые продемонстрировали отличную селективность по рению. Однако его десорбция оказалась проблематичной. Используемые элюенты были дорогими, а процесс получения перрената аммония высокой чистоты сложным [82].

Существующие технологии извлечения рения в настоящее время основаны на применении слабоосновных анионообменных смол. В процессах, проводимых с этими смолами, в качестве элюента используется водный раствор аммиака, в результате чего получается перренат аммония высокой чистоты [82–84]. Таким образом, слабоосновные анионообменные смолы особенно важны при переработке вторичных источников Re.

Сотрудниками ИХХТ СО РАН совместно с сотрудниками КГУ были синтезированы слабоосновные аниониты АН-82-14Г и АН-105-14Г, в качестве матрицы применяли сополимер стирола и дивинилбензола для извлечения рения из растворов солей [85]. Лан и др. использовали сильноосновные аниониты для

поглощения Re из раствора, содержащего Mo-Re [86]. Сюн применял 4-амино-1,2,4-триазольную смолу (4-ATR) для разделения Re(VII) [87]. Небекер и Хиски извлекали рений из раствора выщелачивания меди путем ионного обмена с использованием слабоосновной анионообменной смолы марки Purolite A170 [88]. Загородняя и др. разделяли уран и рений из концентрированных растворов с помощью слабоосновной анионообменной смолы АН-21 и сильноосновной анионообменной смолы Ambersep A920U соответственно [89, 90]. Лаатикайнен и др. исследовали извлечение рения из нитратных, хлоридных и сульфатных растворов с помощью слабоосновных анионитов гелевого типа IRA-67 и WP-1 [92]. Виролайнен и др. исследовали извлечение Re из сульфатных растворов, содержащих Mo и As, слабоосновными анионитами: макропористым анионитом Purolite A170 и гелевым A172 [93]. Чжан и др. использовали слабоосновную смолу ZS70 с комплексным амином в качестве функциональной группы для извлечения рения из растворов выщелачивания меди [94]. Цыгановский и др. применяли микроволновый метод синтеза Re-селективных анионообменных смол для адсорбции перренат-ионов (ReO_4^-) из кислых растворов, содержащих Re(VII), Mo(VI), V(V) и Cu(II) [99].

Этими функциональными возможностями обладают различные продукты, среди которых ключевую роль играет макропористый слабоосновный анионит с двумя функциональными аминными группами, а именно, Puromet MTA1701 (ранее Purolite A170/4675) и гелевый анионит марки Puromet MTA1721 (ранее Purolite A172/4635). Слабоосновные аниониты с такими функциональными группами в настоящее время являются основными сорбционными материалами ионообменных технологий рения.

Выпускаемый слабоосновный анионит марки АМБ считается аналогом анионита MTA1701, производимого компанией Purolite [95].

Для селективного разделения рения использовали смолы, содержащие поли(4-винилпиридин) [96], твердофазный носитель (смола Меррифилда) для иммобилизации соединений с карбоксильными и спиртовыми группами, функционализированный метилимидазолием [97], 4-амино-1,2,4-триазол [98] или

1-(3-аминопропил)имидазол [99]. В качестве сорбентов для извлечения рения могут применяться коммерческие смолы, такие как ZS15 [100], ZS70 [82] и Ambersep A920U [90]. Однако информация об использовании их для промышленного извлечения рения отсутствует. Авторами [101] сообщается об извлечении рения из отработанной кислоты, полученной на медеплавильном заводе в Китае. Они описали метод использования ионного обмена с использованием слабоосновной анионообменной смолы для переработки Re из промывной серной кислоты при выплавке меди.

Технология извлечения Re, разработанная институтом цветных металлов (Гливице, Польша), была внедрена в производство компании «KGHM S.A.» (Польша). Предлагаемая ионообменная технология позволяет получать перренат аммония высокой чистоты из местных медных и цинк-свинцовых руд, а также из ренийсодержащих отходов. Эта технология расширила ассортимент соединений Re, производимых в Польше за счет производства HReO_4 и AgReO_4 высокой чистоты. Однако отсутствует информация об используемой смоле.

Среди сорбционных материалов следует выделить комплексообразующие иониты, в числе которых особое положение занимают материалы с подвижной фазой экстрагента – ТВЭКсы (твердые экстрагенты или Levextrel-смолы) и импрегнаты (Solvent Impregnated Resins – SIRs). Эти материалы изготавливаются путем полимеризации стирола и дивинилбензола в присутствии экстрагента, либо пропитки пористого носителя с помощью жидких экстрагентов [102]. Они сочетают преимущества методов жидкостной экстракции и ионного обмена: обладают высокими кинетическими характеристиками и низкими показателями набухаемости. Среди недостатков стоит отметить снижение ёмкости, связанного с уменьшением содержания экстрагента в матрице при использовании в сорбционных циклах, что зависит от растворимости экстрагента в используемых водных системах [105].

В отличие от импрегнированных смол ТВЭКсы характеризуются оптимальной, хорошо развитой мезо- и макропористой структурой, что обеспечивает высокую скорость диффузии ионов металлов в гранулы. Они

отличаются от ионообменных смол простотой производства, низкой стоимостью, определяемой в основном стоимостью экстрагента, морозостойкостью и отсутствием специальных процедур хранения и транспортировки. В отличие от экстрагентов процессы с их использованием пожаробезопасны из-за отсутствия растворителя, имеется возможность извлечения целевых компонентов непосредственно из пульпы, не наблюдается эмульгирование органической фазы, снижаются потери экстрагента.

ТВЭКСы представляют собой макропористые сополимеры стирола и дивинилбензола, содержащие металлоселективный экстрагент, который был добавлен непосредственно в смесь мономеров в процессе полимеризации гранул. Количество экстрагента и степень сшивки в конечном изделии могут варьироваться. Условия полимеризации можно варьировать, компенсируя таким образом любые различия в свойствах отдельных экстрагентов. Как правило, с помощью этого способа могут быть достигнуты оптимальные условия для введения соответствующего экстрагента, который удерживается в смоле структурой, а не путем химического связывания. Синтез ТВЭКСов проводят в реакторе с водяной рубашкой с перемешиванием [103]. После загрузки реактора 0,5 % раствором крахмала в качестве стабилизатора эмульсии реакционную смесь, содержащую стирол, дивинилбензол (сшивающий агент), экстрагент и пероксид бензоила в качестве инициатора радикальной сополимеризации, подают в реактор при температуре 50 °С. После 8 ч полимеризации получают гранулы ТВЭКС, которые затем промывают водой и классифицируют по размеру. Хотя в процессе синтеза смолы в качестве активных компонентов могут быть использованы экстрагенты разного типа, производство ТВЭКСов основано на применении нейтральных и кислых фосфорорганических соединений, их синергетических смесей, четвертичных аммониевых солей и краун-эфиров.

В СССР выпускали ТВЭКСы, содержащие ТБФ, ФОР (фосфиноксид разнорадикальный), ДИОМФ (диизооктилметилфосфонат), Д2ЭГФК (ди-2-этилгексилфосфорную кислоту) [104].

В работе [106] была исследована сорбция рения и молибдена ТВЭКСами на основе ТБФ и ДИОМФ из сернокислых растворов. Отмечается, что ТВЭКС-ТБФ может быть использован для разделения рения и молибдена в концентрированных растворах H_2SO_4 . Значение коэффициента распределения (K_d) рения между ТВЭКСом и раствором составило – 700 мл/г, а молибдена – 1,5–2,0 мл/г; коэффициент разделения ($\beta_{Re/Mo}$) рения и молибдена – 350–400.

В публикации [107] описана сорбция рения из нитратно-сульфатных растворов при помощи ионита ТВЭКС-ФОР с содержанием экстрагента 50 %. Как и в случае применения жидкостной экстракции, присутствие NO_3^- снижает эффективность сорбента по целевому компоненту, десятикратное увеличение концентрации нитрат-ионов в растворах приводит к снижению K_d рения в ~ 7 раз. В то время как повышение концентрации SO_4^{2-} в среде со значением кислотности, соответствующей рН 2, не оказывает существенного влияния на сорбционную ёмкость сорбента по рению.

Из-за физических свойств (площади поверхности, механической прочности, размера пор, термической стабильности) в качестве матрицы для синтеза сорбционных материалов может быть использован кремнезем (SiO_2). Он пригоден для функционализации поверхности пор [108, 109].

В работе [108] силикат натрия смешивали с 10 % раствором H_2SO_4 до нейтрального значения рН, полученную смесь оставляли при комнатной температуре на двое суток для получения осадка – пористого диоксида кремния. Затем его промывали дистиллированной водой для вымывания Na_2SO_4 , сушили при температуре 100 °С в течение суток и измельчали до получения мелкодисперсного порошка. Полученный кремнезем смешивали с ТАА и перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре, после чего добавляли эпоксидную смолу при перемешивании в течение 2 ч. Смесь фильтровали и высушивали до постоянной массы.

Этот импрегнат был опробован для сорбции рения из раствора, исходная концентрация рения в котором составляла 0,05 моль/л, время установления сорбционного равновесия составило 30 мин.

Наибольшее значение степени десорбции рения (93 %) было достигнуто при использовании 12 %-го раствора NH_4OH в качестве элюента. Элюирование рения растворами 4М NaOH и 4М Na_2CO_3 позволило получить значения степени десорбции, равные 27 % и 5 %, соответственно.

При использовании импрегната для сорбции Mo(VI) и Re(VII) из модельного раствора с содержанием 31,25 ммоль/л и 1,604 ммоль/л, соответственно, значительное влияние оказывает кислотность среды. Так, при значении рН 1 степень извлечения рения и молибдена из раствора составило 96 % и 99 %, соответственно, а при сорбции из растворов со значением рН в диапазоне 6–10 извлечение молибдена не наблюдается, в то время как степень извлечения рения составила ~ 70 %.

Импрегнат на основе ТАА обладает стабильностью фазового состава, за три цикла сорбции-десорбции он не теряет емкость по рению.

В качестве материала с мезопористой структурой в работе [109] применяли: M41S, SBA-n, MCM-41 и Aerosil. Поверхность предварительно высушенного при температуре 220 °С в течение 2 ч диоксида кремния пропитывали 5 мас. % раствором триалкилфосфиноксида (ТОФО) в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при соотношении (носитель : раствор экстрагента), равном 1:12, и перемешивали в течение 8 ч при температуре 50 °С. Отгонка растворителя (этилового спирта) была осуществлена медленным выпариванием в вакууме при 60 °С в течение 5 ч. После охлаждения сорбент измельчали, промывали дистиллированной водой и сушили в вакууме.

Отмечаются лучшие кинетические характеристики полученного импрегната в сравнении с другими коммерческими сорбентами [110]. Так, при сорбции рения равновесие было достигнуто за 5 мин. контакта с 1М раствором серной кислоты, исходное содержание рения в котором – 1,34 ммоль/л. Оптимальное количество экстрагента составило 50 %, при этом рений количественно извлекается из исходного раствора. Значение кислотности растворов оказывает влияние на сорбцию, кислотность в диапазоне 1–2,5 М по серной кислоте является оптимальной для извлечения рения. Степень десорбции рения из импрегната 2 % раствором аммиака составляет 98,8 % за 30 мин. Стабильность фазового состава

импрегната подтверждается постоянством сорбционных характеристик после 20 эксплуатационных циклов.

Для синтеза импрегната на основе ТБФ в качестве носителя использовали смолу LS-300 со следующими характеристиками: площадь поверхности 600–700 м²/г, размер пор – 10 нм, размер гранул – 20–60 меш [111]. Смолу пропитывали этиловым спиртом с последующей промывкой разбавленной H₂SO₄ для удаления органических и неорганических остатков. Затем обработанные смолы добавляли в раствор ТБФ в C₂H₅ОН в соотношении Т:Ж – 1:20. Полученную смесь перемешивали в течение 24 ч при температуре 40 °С. Пропитанный ТБФ импрегнат отделяли от оставшегося органического раствора, промывали дистиллированной водой и высушивали. Затем к нему добавляли раствор поливинилового спирта (ПВС) с концентрацией 3 мас. % и встряхивали в течение 18 ч при 40 °С для покрытия пленки ПВС на поверхности сорбента. Для повышения стабильности пленки импрегнаты обрабатывали насыщенным раствором борной кислоты при 25 °С в течение 8 ч.

Было изучено влияние концентрации органического раствора, применяемого для синтеза импрегната, на их сорбционную емкость по рению Так, при сорбции из модельного серноокислого раствора (0,5 моль/л) с концентрацией рения 100 мг/л в течение 12 ч при комнатной температуре наибольшее значение сорбционной емкости (12,07 мг/г) наблюдается при использовании материала, импрегнированного 70 % раствором ТБФ. При использовании 40 % раствора ТБФ на стадии импрегнирования значение сорбционной емкости полученного материала составило 6,75 мг/г, а увеличение концентрации раствора ТБФ до 80 % на той же операции приводит к снижению емкости сорбента по рению до 10,68 мг/г.

Температура проведения сорбции оказывает значительное влияние на константу равновесия и адсорбционную ёмкость [112]. Эксперименты по сорбционному равновесию проводили при 15, 25 и 35 °С, повышение температуры приводит к снижению сорбционной ёмкости, что может быть объяснено экзотермическим характером сорбции Re(VII). Значения предельной сорбционной емкости, рассчитанные по уравнению Ленгмюра, составляют

24,48, 17,35 и 12,49 мг/г, соответственно, что близко к экспериментальным значениям.

Изучена селективность этого импрегната по отношению к рению, наличие примесей As, Cu, Fe, Zn и Ni в растворе не влияет на сорбционную ёмкость импрегната по рению. Десорбцию рения может осуществить с помощью 5М раствора NH_4OH , степень десорбции составила 95 %. Кроме того, полученный импрегнат на основе ТБФ характеризуется постоянством фазового состава и сохраняет свойства после 5 циклов сорбции-десорбции.

Высокая селективность четвертичных аминов по отношению к перренатиону – достоинство, которое позволяет использовать этот тип экстрагентов в качестве основы для импрегнатов [113]. Так, экстрагент Aliquat 336 использовали для импрегнирования смолы LS-300, предварительно обработанной этиловым спиртом, с последующей обработкой 1М раствором H_2SO_4 при соотношении фаз Т : Ж – 1 : 20. После этого смесь встряхивали в течение 22 ч при температуре 40 °С. Затем смолу промывали дистиллированной водой и сушили при 60 °С до постоянной массы. После чего к 30 г импрегната добавляли 3 % раствор ПВС в объеме 300 мл и встряхивали при скорости 120 об/мин в течение 18 ч при 25 °С. Было изучено влияние количества экстрагента на сорбцию рения, при увеличении концентрации экстрагента от 2,5 до 15 % наблюдается увеличение емкости от 30 до 60 мг/г. Однако, при 20 % содержании экстрагента емкость уменьшается до 50 мг/г. Сорбционное равновесие достигается за 6 ч с максимальной емкостью 75 мг/г. С высоким значением коэффициента детерминации (R^2 0,996) кинетические данные линеаризуются по модели псевдо-второго порядка, что указывает на влияние химической реакции на сорбцию рения. Изучение влияния температуры на сорбцию рения позволило установить экзотермический характер сорбции, при увеличении температуры от 15 до 35 °С, значение емкости снижается с 68 до 59 мг/г. Наиболее адекватно равновесные данные описываются по модели Ленгмюра со значениями предельной адсорбционной емкости 73, 68 и 65 мг/г при температуре 15, 25 и 35 °С, соответственно. Десорбцию рения можно проводить с помощью 3,5 М раствора KCl, степень элюирования составила 99 %. Отмечается

постоянство фазового состава при проведении 4–5 циклов сорбции–десорбции. Наличие примесей Cu(II), Fe(III), Zn(II) и As(V) в растворе не оказывает влияния на сорбцию рения.

Сорбционная способность аминогрупп по рению уменьшается в ряду: четвертичные > третичные > вторичные; тогда как селективность по рению возрастает в обратном порядке [114].

В качестве сорбента для извлечения рения из растворов был предложен хитозан – легкодоступный, недорогой и экологически чистый биополимер, модифицированный первичными, вторичными, третичными и четвертичными аминогруппами [115]. Наибольшее значение сорбционной емкости (742 мг/г) было получено при использовании хитозана, модифицированного вторичным амином при сорбции рения из раствора со значением pH, равным 2.

В качестве ионообменных материалов также могут быть использованы ионно-ковалентные органические каркасы [116]. Они обладают большой адсорбционной способностью, селективностью, высокой стабильностью и четко выраженной пористой структурой. С помощью реакции Цинке получены два высокоупорядоченных ионно-ковалентных органических каркаса (TABD-COF и TAPB-COF). Авторы отмечают, что их морфологию и кристалличность можно регулировать, изменяя условия проведения синтеза и структуру прекурсоров. Анализ методами порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии подтверждает, что синтезированные образцы демонстрируют высокоупорядоченные кристаллические структуры с многослойной укладкой, они обладают относительно хорошей термической стабильностью и высокой химической стабильностью как в кислых, так и в щелочных средах. При извлечении рения ни обладают высокими адсорбционными (714 и 633 мг/г для TABD-COF и TAPB-COF, соответственно) и кинетическими (степень извлечения рения 98 % была достигнута за 3 и 5 мин. для TABD-COF и TAPB-COF) характеристиками.

1.2. Гидрометаллургические методы извлечения кобальта

Среди элементов, входящих в состав ренийсодержащих ЖНС, наибольшие значения массовой доли приходятся на никель и кобальт. При комплексной переработке отходов этих сплавов они могут быть извлечены совместным осаждением в виде гидроксидов [48, 106, 112, 117], либо восстановлены на катоде из электролита при электрохимической переработке [119].

Схожесть физико-химических свойств этих элементов затрудняет их разделение. Гидрометаллургическое извлечение кобальта из сернокислых растворов в присутствии никеля экстракцией освещено в работах [120–122].

В работе [120] осуществлено количественное разделение кобальта и никеля из модельного раствора с равными их концентрациями (1 г/л) при рН – 5 с помощью 0,2 М раствора экстрагента (2,4,4-триметилпентил) фосфиновой кислоты (Суанех-272) в алифатическом разбавителе Shell GS215 при соотношении фаз О:В, равному 1:1. Степень экстракции кобальта, рассчитанная как отношение массы кобальта в равновесной органической фазе к общему количеству кобальта в системе, закономерно снижается от 97 % до 16 % с понижением концентрации экстрагента с 0,2 М до 0,015 М. Природа разбавителя может оказывать влияние на извлечение никеля в органическую фазу. Так, при использовании ароматического разбавителя (толуола) соэкстракция никеля на 10 % больше, чем при использовании алифатического (Shell GS270).

В патенте [121] описано экстракционное разделение кобальта и никеля синергетной смесью ди(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты (Суанех 301) и триалкилфосфиноксида (ТАФО) при их мольном соотношении 1:0,25÷1:1,5 в алифатическом разбавителе. Разделение кобальта и никеля основано на кинетическом эффекте, комплексообразование никеля в этой системе медленнее, чем кобальта. Оптимальное время экстракции кобальта из раствора состава: ~6 г/л Ni, ~0,75 г/л Co и 50 г/л H₂SO₄ при соотношении О:В, равном 1:1 находится в интервале 2–3 мин., что соответствует коэффициентам разделения кобальта и

никеля 57,5–81,5. Уменьшение времени контакта фаз до менее чем 2 мин. сопряжено с относительно низким извлечением кобальта в органическую фазу (60,5 %). Превышение времени контакта фаз >3 мин. приводит к значительному извлечению никеля в органическую фазу, что снижает коэффициенты разделения Co и Ni до 48,63.

В публикации [122] проведено сравнение экстракционных способностей по кобальту моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты (MEXTRAL 507P), (2,4,4-триметилпентил) фосфиновой кислоты (Cyanex 272) и диалкилфосфиновой кислоты (INET-3). Их структурные формулы приведены на рисунке 5.

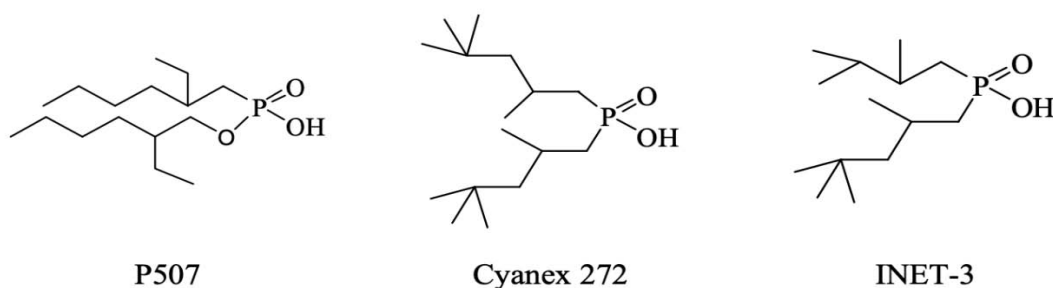


Рисунок 5 – Структурные формулы P507, Cyanex 272 и INET-3 [122]

Авторы отмечают эффективность INET-3 для селективного извлечения кобальта из систем с высоким концентрационным соотношением Ni/Co. Для растворов с соотношением $\text{Ni/Co} \leq 81:1$ коэффициенты разделения Co/Ni превышали 130. Экстракционная способность INET-3 по кобальту была меньше, чем у Cyanex 272 и MEXTRAL 507P при тех же начальных условиях, что согласуется с результатами влияния соотношения фаз на степень извлечения кобальта в органическую фазу. При экстракции кобальта 0,01 М растворами экстрагентов в н-октане из модельного раствора кобальта с концентрацией 51,29 мг/л и значением pH исходного раствора, равного 5,96, по мере уменьшения соотношения О:В концентрация кобальта в растворе экстрагента убывала в ряду: MEXTRAL 507P > Cyanex 272 > INET-3. Для MEXTRAL 507P и Cyanex 272 значения концентрации кобальта в органической фазе при О:В, равном 1:3,

составили 91,33 мг/л и 78,62 мг/л, соответственно; в то время как для INET-3 при отношении фаз 1:2 концентрация кобальта в органической фазе составила 68,39 мг/л. Это может быть объяснено большими растворимостью INET-3 в водной фазе и способностью к диссоциации, чем у экстрагентов Cyanex 272 и MEXTRAL 507P. Экстрагируемость ионов цветных металлов при использовании INET-3 находится в ряду: $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Mg^{2+} \approx Ni^{2+} > Ca^{2+}$. Процесс экстракции кобальта и никеля с использованием INET-3 сопряжен с эндотермическим эффектом, увеличение температуры способствует повышению извлечения кобальта и никеля, а высокие концентрации анионов SO_4^{2-} и Cl^- в растворах препятствуют разделению этих элементов. Наиболее эффективно реэкстрагировать кобальт можно растворами соляной кислоты, эффективность реэкстракции кобальта снижается в ряду: $HCl > H_2SO_4 > HNO_3$. Селективная реэкстракция соэкстрагированного никеля протекает при использовании разбавленной серной кислоты.

Экстракционное разделение никеля и кобальта как из сернокислых, так и из нитратных растворов, можно осуществить с использованием экстрагента, содержащего карбоксилаты в смеси с нехелатирующими альдоксимами [123]. В патенте описан способ экстракции никеля из кислых растворов и отделение его от кобальта при помощи алифатических альдоксимов $((C_6-C_{12})-CH=N-OH)$ при кислотности раствора до 6,0 н. и концентрации $Cl^- > 1$ М. При переработке отходов ренийсодержащих ЖНС, основой которых является никель, очевидным недостатком приведенного способа разделения кобальта и никеля является необходимость извлекать в органическую фазу никель, что приводит к увеличению объема экстрагента, числа ступеней экстракции, а также расхода реагентов на промывку и реэкстракцию.

Сорбционное извлечение кобальта может быть осуществлено с применением импрегната Lewatit TP-272 [124]. Основа импрегната – экстрагент Cyanex 272, предполагаемое схематическое уравнение катионного обмена представлено на рисунке 6.

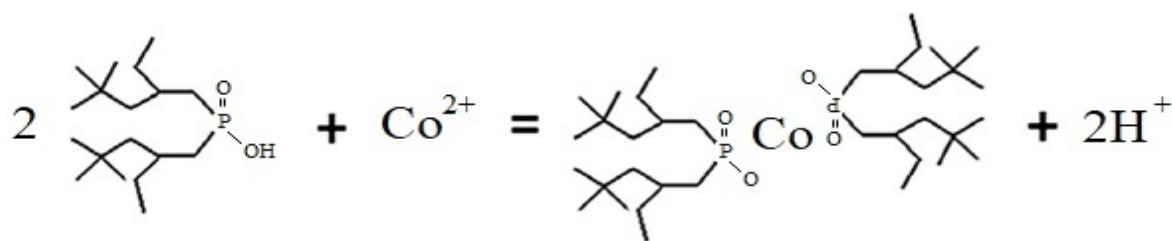


Рисунок 6 – Схема катионного обмена при сорбции кобальта импрегнатом Lewatit TP272 [124]

Этот сорбционный материал отличается высокими характеристиками, за время 15 мин. было достигнуто равновесие. Оптимальный диапазон для извлечения кобальта находится в интервале pH 4,8÷6,0. Стоит отметить, что значение pH 6,0 является максимальным рекомендуемым рабочим для этого импрегната, воздействие на смолу растворами с pH в диапазоне 7–10 привело к значительному снижению его сорбционной ёмкости. Дальнейшее увеличение pH раствора до 11–12 сопровождается потерей большей части ёмкости смолы. Поскольку наибольшее значение сорбционной ёмкости импрегната по кобальту (18 ± 1) мг/г соответствует pH 5,5, близкому к граничным рабочим условиям его эксплуатации, то требуется контроль за значением pH. После разложения смолы под воздействием растворов с pH 12 большая часть сорбционной способности была восстановлена путем повторной пропитки матрицы контактированием с раствором Суанех 272-С₂Н₅ОН-Н₂О. Оптимальная концентрация экстрагента при такой регенерации составляет ~0,4 М.

Склонность кобальта к образованию анионных комплексных соединений в хлоридных средах может быть использована для его извлечения анионитами [125]. В патенте описан способ извлечения кобальта анионитами гелевым сильноосновным АМП с функциональными группами пиридина и макропористым среднеосновным АМ-2Б с функциональными группами вторичных и третичных аминов из кислых хлоридных растворов при повышенной температуре. Помимо соляной кислоты в растворах присутствовали NH₄Cl, NaCl, KCl и CaCl₂. Наибольшее значение сорбционной обменной ёмкости (СОЕ) по кобальту (265

мг/г) наблюдается при сорбции из раствора с его концентрацией 21 г/л при совместном присутствии NaCl (60 г/л) и 2 н. HCl за 60 мин.

Экстракционное извлечение анионных комплексных соединений кобальта описано в патенте [126]. В одном из примеров экстракцию осуществляли смесью триалкиламина, изооктанола и разбавителя марки "Эскейд" в объемном соотношении 3:1:6 из раствора состава (г/л) ~45 Co, ~200,2 Ni, ~22,5 Fe, ~2·10⁻² Cu, ~0,2 Mn, ~0,1 Pb, ~2·10⁻³ Zn, ~310 Cl. Экстракцию осуществляют в противоточном режиме (3 ступени) при соотношении О:В, равном 3:1. Извлечение кобальта составило 77,6 %, концентрация кобальта в органической фазе – 14,9 г/л и 0,4 г/л по сумме Ni и примесных металлов. Рафинат содержит 10 г/л по Co, большую часть которого корректируют по концентрации хлорид-иона. Остальную часть рафината отправляют на вторую стадию экстракции, при соотношении О:В, равном 1:1, для доизвлечения кобальта и получения насыщенной органической фазы (4 ступени). Полученный кобальтовый экстракт промывают кобальтовым реэкстрактом, содержащим 120 г/л Cl, при О:В, равном 50:1 с получением промытой органической фазы с содержанием 14,5 г/л кобальта и 0,2 г/л по сумме Ni и примесных металлов и промывного хлоридного раствора, содержащего 120 г/л Co и 10 г/л примесей Ni, Mn, Pb и Fe(II). Промытый экстракт реэкстрагируют при соотношении О:В, равном 7:1 (6 ступеней) с использованием в качестве реэкстрагента деионизированной воды. При этом образуется раствор CoCl₂ с концентрацией 101 г/л по кобальту и до 70 мг/л примесных металлов (мг/л, Ni – 20, Fe – 30, Cu – 10, Mn – 3, Pb – 2, Zn – 1). Сквозная степень извлечения Co с учетом оборота кобальтсодержащих растворов составила >99,5 %.

Селективное извлечение Co из растворов кобальта и никеля может быть осуществлено с использованием полимерных мембран на основе триацетата целлюлозы, импрегнированных экстрагентом хлоридом триоктилметиламмония (Aliquat 336) [127]. В качестве модификатора использовали ТБФ, а пластификатора 2-нитрофенилпентиловый эфир. В качестве комплексообразующего реагента использовали тиоцианат аммония. Оптимальные условия извлечения кобальта были получены при следующих условиях: рН исходного раствора 4, скорость

перемешивания исходной фазы 900 об/мин, реэкстрагент – раствор 1 М NH_3 + 1 М триэаноламина, концентрация комплексообразователя (NH_4SCN) 0,5 М и модификатора ТБФ 25 об. %. Коэффициент извлечения кобальта из раствора с концентрациями кобальта и никеля 300 мг/л составил $\sim 100\%$ за 4 ч.

Извлечение хлоридных анионных комплексов кобальта с помощью импрегнированных мембран изучено в работах [128]. Предложен гибридный процесс, основанный на экстракции кобальта на импрегнированной раствором три-*n*-октиламином или хлоридом триалкилбензиламмония в 1,2-дихлорэтано мембране. Процесс включает извлечение анионных хлоркомплексов кобальта из растворов соляной кислоты с концентрацией 3–6 М через жидкие мембраны в ходе гальваностатического электродиализа. Принципиальная схема мембранного извлечения кобальта приведена на рисунке 7.

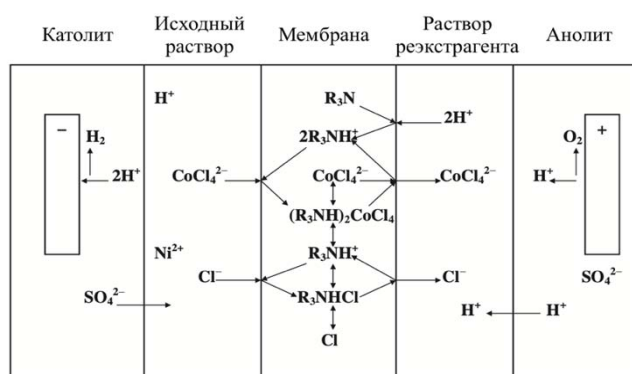


Рисунок 7 – Принципиальная схема мембранной экстракции кобальта триоктиламином при электродиализе [128]

Автор отмечает, что скорость мембранного транспорта анионов кобальта, как правило, увеличивается с увеличением плотности тока, концентрации соляной кислоты и кобальта в исходном растворе, в то же время незначительно зависит от концентрации никеля в исходном растворе и экстрагента в жидкой мембране. При извлечении кобальта из раствора с равным содержанием металлов максимально достигаемый коэффициент разделения $\beta_{\text{Co/Ni}}$ 145; при десятикратном избытке никеля – 330, а при десятикратном избытке кобальта >400 . Тип кислоты, используемой в качестве реэкстрагента, не существенно влияет на скорость и

селективность мембранной экстракции. Перенос анионов кобальта, сопровождающийся отделением от никеля, происходит примерно с одинаковой скоростью в разбавленные растворы серной, соляной, азотной и хлорной кислот.

В работе [129] исследовали извлечение кобальта с использованием жидкой мембраны из поливинилидендифторида (ПВДФ), импрегнированной неразбавленной гидрофобной ионной жидкостью – хлоридом три(гексил)тетрадецилфосфония ([P66614][Cl]). Предварительные исследования показали эффективность этой мембраны, импрегнированной ионной жидкостью для извлечения кобальта из модельного раствора в статическом режиме. При контактировании мембраны площадью $9,8 \text{ см}^2$ в 5 мл раствора кобальта с концентрацией $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль в 9 М растворе HCl в течение часа и перемешивании со скоростью 100 об/мин степень извлечения кобальта достигает 86 %. При изучении кинетики экстракции кобальта в статических условиях отмечается, что равновесие наступает спустя 30 мин. Концентрация соляной кислоты в исходном растворе оказывает значительное влияние на степень извлечения кобальта, которая линейно возрастает до ~ 70 % в 9 М HCl. Размер пор мембраны не оказывает влияние на извлечение кобальта. Отмечается фазовая стабильность мембраны, проведение трех циклов экстракции – реэкстракции не снижает её характеристик.

В работе также изучена возможность использования импрегнированной мембраны в непрерывном режиме, в качестве реэкстрагента использовали деионизированную воду. Фотографии мембранного контактора в начале процесса (а) и спустя 36 ч (б) приведены на рисунке 8.

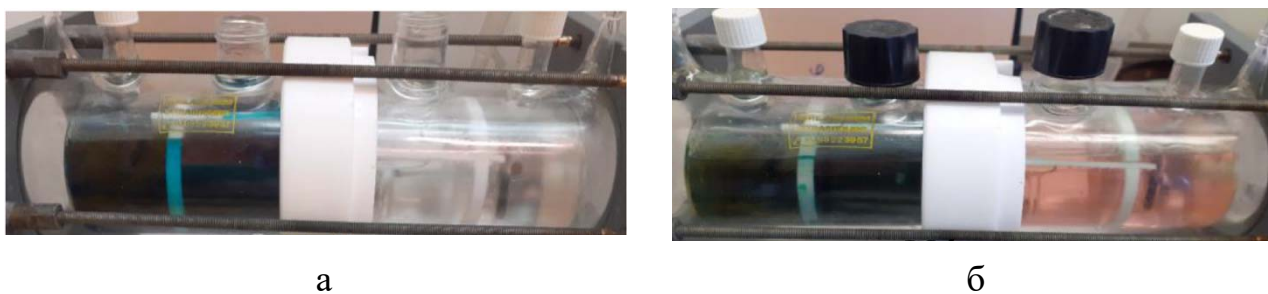


Рисунок 8 – Мембранный контактор в начале процесса (а) и спустя 36 ч (б) [129]

Значение рН реэкстракта уменьшается со временем, за 25 ч проведения экстракции кобальта из солянокислого раствора (9 М) значение рН снизилось с 7 до < 1. Коэффициент разделения $\beta_{\text{Co/Ni}}$ достигает значения 208 при использовании гидрофильного полимера. При использовании гидрофобной мембраны не происходит перенос никеля в реэкстракт, что улучшает разделение, но не позволяет рассчитать коэффициент разделения.

1.3. Заключение к литературному обзору

Технологии переработки вторичного ренийского сырья могут сочетать в себе пиро- и гидрометаллургические методы. Выбор той или иной технологии во многом зависит от типа такого сырья. Многокомпонентный состав вторичных ренийских ресурсов предполагает учет возможности извлечения других ценных металлов при выборе процесса извлечения рения.

Кусковые отходы ренийсодержащих сплавов на основе никеля, зачастую, перерабатывают с помощью анодного растворения. Полученный ренийсодержащий раствор подлежит экстракционному переделу с получением товарных продуктов рения (в основном, перрената аммония) из экстракта и других ценных компонентов из рафината экстракции и шлама анодного растворения.

Мелкодисперсные порошки, в том числе шлифотходы и тонкие частицы, получаемые измельчением сплавленных с алюминием кусковых отходов, из-за высокой удельной поверхности подлежат гидрометаллургической переработке с использованием растворов кислот и их смесей. Выщелачивание этих отходов можно проводить с предварительным отделением цветных металлов, либо с переводом их в раствор совместно с рением. В первом варианте рений может быть извлечен из твердого остатка окислительно-термическим методом с возгонкой легколетучего гептаоксида рения, что требует специфического оборудования; также может быть

использовано щелочное вскрытие твердого ренийсодержащего остатка выщелачивания, либо вскрытие растворами кислот в присутствии окислителя.

Извлечение рения из растворов выщелачивания отходов может быть осуществлено с помощью экстракционных или сорбционных методов.

В соответствии с проведенным анализом литературных сведений при переработке отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов никель и кобальт совместно осаждаются в виде гидроксидов с получением никель-кобальтового концентрата.

В настоящее время ~50 % внутренней потребности нашей страны в рении – стратегическом металле закрывается за счет импортных поставок, поэтому разработка безопасной и эффективной технологии рециклинга рения из вторичного сырья актуальна. Кроме того, технология переработки вторичного рениевого сырья должна быть реализована с использованием отечественной производственной и сырьевой базы.

Извлечение рения из растворов комплексной переработки отходов суперсплавов на основе никеля может быть осуществлено с использованием вторичных алкиламинов, одним из таких экстрагентов является диизододециламин. Это относительно недорогой и селективный по рению экстрагент, синтез которого может быть организован на отечественных предприятиях. Нивелировать риск пожаровзрывоопасности экстракционного передела можно с применением сорбционных материалов с подвижной фазой экстрагента на основе диизододециламина – импрегнатов и ТВЭКСа.

Кобальт, как его часто называют, металл 21-го века – один из основных и наиболее дорогостоящий компонент литий-ионных батарей. Переход мировой энергетики к возобновляемым источникам энергии определяет неуклонный рост потребления кобальта, который также может быть выделен из отходов суперсплавов на основе никеля. Растущие цены на кобальт и относительно высокое его содержание в отходах суперсплавов (~9 масс. %) обуславливают необходимость их комплексной переработки. Доступные в литературе методы переработки отходов ренийсодержащих суперсплавов предполагают совместное осаждение никель-

кобальтового концентрата, что не всегда предпочтительно, поскольку качество товарных продуктов кобальта жестко лимитирует содержание никеля, как и качество никелевых продуктов – кобальта. Разделение этих близких по физико-химическим свойствам элементов может быть также осуществлено с помощью сорбционных технологий.

Цель работы – сорбционное извлечение рения и кобальта при комплексной переработке шлифотходов рений-никелевого суперсплава.

На основании проведенного литературного обзора были сформулированы следующие задачи исследования:

1. Установление основных закономерностей окислительного выщелачивания рения растворами минеральных кислот из шлифотходов рений-никелевого суперсплава.

2. Получение сорбционных характеристик ионитов, импрегнатов и ТВЭКСов, углеродного композита при извлечении рения из растворов комплексной переработки отходов рений-никелевого суперсплава.

3. Определение условий сорбции кобальта из солянокислых растворов анионитами различного состава и его отделения от никеля.

4. Проведение укрупненных лабораторных испытаний выбранных в работе сорбентов для извлечения рения и кобальта из солянокислых растворов выщелачивания шлифотходов рений-никелевого суперсплава с выдачей технологических параметров сорбции для проведения пилотных испытаний.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества и реактивы

2.1.1. Химические вещества

Для проведения экспериментальных исследований и аналитического сопровождения работы были использованы вещества и реагенты:

1. Серная кислота H_2SO_4 марки ч.д.а.
2. Соляная кислота HCl марки ч.д.а.
3. Азотная кислота HNO_3 марки х.ч.
4. Хлорид натрия $NaCl$ марки х.ч.
5. Муркесид марки ч.д.а.
6. Аммиак водный NH_4OH марки ч.д.а.
7. Хлорид аммония NH_4Cl марки х.ч.
8. Трилон Б марки ч.д.а.
9. Перренат аммония NH_4ReO_4 марки AP-0
10. Хлорид никеля $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ марки м
11. Хлорид кобальта $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ марки ч.д.а.
12. Хлорид хрома $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ марки ч.
13. Хлорид алюминия $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (CAS № 7784-13-6)
14. Хлорид железа 6-ти водный $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ марки ч.
15. Нитрозо-Р-соль марки ч.
16. Ацетат натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ марки ч.д.а.
17. Роданид аммония NH_4SCN марки х.ч.
18. Хлорид олова $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ марки ч.
19. Перекись водорода H_2O_2 , ГОСТ 177-88
20. Триалкиламин технический R_3N ($R - C_nH_{(2n-2)+1}$), $n = 8 \div 10$,
ТУ 2413-003-48590531-2009
21. Диизододециламин технический

2.1.2. Характеристики сорбентов

Характеристики сорбентов, используемых для сорбции кобальта, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики используемых для сорбции кобальта сорбентов

Характеристика	Марка ионита						
	Lewatit MonoPlus MP 800	Lewatit K 6367	Lewatit MonoPlus M 800	ТОКЕМ 400	ТОКЕМ 845	Indion 830	Indion 850
1	2	4	5	5	6	7	8
Производитель	Lanxess Deutschland GmbH (Германия)			НПО «ТОКЕМ» (РФ)		Ion Exchange Ltd. (Индия)	
Структура	Гелевая					Макропористая	
Функциональная группа	Четвертичный амин тип I			Третичный амин	Четвертичный амин тип I		Третичные и четвертичные амины
Массовая доля влаги, %	63–68	45–50	60–65	54–64	45–65	57–66	47–55
ПОЕ по хлорид-иону, мг-экв/г, не менее	1,0	1,4	1,2	1,6	1,2	0,8	1,5
Механическая прочность, %, не менее	95	95	95	95	98	88	90
Форма поставки	Cl ⁻		OH ⁻			Cl ⁻	OH ⁻

Продолжение таблицы 1.

1	2	3	4	5	6	7
Характеристики	Axionit VPA G.2.4	Ambersep 920U	АМП	Purolite A600	Purolite A500U	АМ-2Б
Производитель	«Аксион РДМ» (РФ)	DuPont, Inc (США)	ООО ГП «СМОЛЫ» (РФ)	Purolite Ltd. (Великобритания)		ООО ГП «СМОЛЫ» (РФ)
Структура	Гелевая			Макропористая		
Функциональная группа	Пиридиновая	Третичный амин	Бензилпиридиновая	Четвертичный аммоний типа I	Четвертичный аммоний типа I	Бензилдиметиламинные и дибензилдиметиламинные
Массовая доля влаги, %	35–65	45–60	50–55	43–48	54–65	48–55
ПОЕ по хлорид-иону, мг-экв/г, не менее	4,0	1,25	3,1	1,4	1,2	3,3
Механическая прочность, %, не менее	95	99	98	98	90	98
Форма поставки	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻				

Помимо анионитов в работе были использованы:

– комплексообразующий сорбент ТВЭКС-ДИДА (изготовитель АО «ВНИИХТ»), его характеристики представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики ТВЭКСа-ДИДА

Параметры	Показатель
Функциональная группа	Вторичный амин
Матрица	Сшитый полистирол
Структура	Макропористая
Содержание ДИДА, %	50
Размер гранул, мм	0,4-0,6

– углеродный фторопласт-содержащий композит на основе активированного угля ВСК (ОАО «ЭНПО «Неорганика»), полученный в РХТУ им. Д.И. Менделеева [130].

2.1.3. Характеристика проб шлифотходов

Отобранный материал представлен металлическим порошком серебристого цвета. Пробу дроблению не подвергали. Фракционный состав шлифотходов представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Фракционный состав шлифотходов суперсплава ЖС32-ВИ

Класс крупности, мм	Выход, масс. %
+2	3,1
-2 +1,2	0,7
-1,2 +1	2,0
-1 +0,5	1,1
-0,5 +0,1	24,7
-0,1 +0,071	19,2
-0,071	49,2

В работе использовали фракцию шлифотходов (-0,071 мм) с наибольшей массовой долей (49,2 масс. %).

Расчётное средневзвешенное содержание рения в пробе (по результатам анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой) составляет 1,84 % масс (таблица 4).

Таблица 4 – Состав шлифотходов, использованных в работе

Элемент	Ni	Co	Cr	Ta	Nb	W	Re	Mo
Содержание, %	47,50	6,70	4,75	2,00	1,04	6,17	1,84	1,89

2.1.4. Методика получения импрегнатов

В работе использовали импрегнаты на основе вторичного (ДИДА) и третичного (ТАА) аминов.

Были получены две партии импрегнатов с различным содержанием экстрагента. При получении первой партии на аналитических весах Sartorius (модель TE214S) отбирали навески носителя массой 3 г и переносили в

стеклянные пробирки. В пробирки с полимерным носителем приливали 3 мл раствора экстрагента триалкиламин в хлороформе в объемном соотношении 1:3, и 3 мл раствора экстрагента диизододециламин в хлороформе в объемном соотношении 1:3. При получении второй партии отбирали навески носителя массой 3 г и переносили в стеклянные пробирки. В пробирки с полимерным носителем приливали 1 мл раствора экстрагента триалкиламин в хлороформе в объемном соотношении 1:9, и приливают 1 мл раствора экстрагента диизододециламин в хлороформе в объемном соотношении 1:9. Пробирки закрывают пробкой и оставляют для пропитывания матрицы при периодическом перемешивании в течение 24 ч. По окончании импрегнирования пропитанную раствором экстрагента полимерную матрицу промывают 20 мл дистиллированной воды. Сушку отмытого от избытка экстрагента импрегната проводят в сушильном шкафу при 50 °С. Высушенный импрегнированный образец взвешивают. По массе полученного импрегната рассчитывают количество экстрагента в матрице носителя.

$$\omega = \frac{m_{\text{импр}} - m_{\text{исх}} \cdot (1 - \mu)}{m_{\text{импр}}} \cdot 100 \% \quad (1)$$

где ω – процентное содержание экстрагента в образце, масс. %; $m_{\text{импр}}$ – масса образца после импрегнирования, г; $m_{\text{исх}}$ – исходная масса полимерной основы, г; μ – массовая доля влажности образца.

Содержание экстрагентов ТАА и ДИДА составило 57 и 21 % для первой и второй партии, соответственно.

Внешний вид импрегната, содержащего триалкиламин, отражает рисунок 9.



И-ДИДА 21 %



И-ДИДА 57 %



И-ТАА 21 %



И-ТАА 57 %

Рисунок 9 – Внешний вид импрегнатов, содержащих диизододециламин (ДИДА) и триалкиламин (ТАА)

2.2. Методики анализов и экспериментов

2.2.1. Анализ растворов на содержание рения

Содержание рения в растворах определяли фотометрическим методом анализа с использованием роданида аммония [131].

2.2.2. Анализ растворов на содержание кобальта

Содержание кобальта в растворах определи фотометрическим методом анализа с использованием нитрозо-Р-соли [131].

2.2.3. Анализ растворов на содержание никеля

Содержание никеля в растворах определи титриметрическим методом анализа с использованием мурексида [131].

2.2.4. Определение содержание рения, никеля, кобальта и других элементов в технологических растворах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Элементный анализ образцов методом ICP-MS проводили с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ICPMS-2030 (Shimadzu, Япония). Вскрытие твердых образцов проводили с

использованием системы микроволнового разложения проб МС-10 в следующих условиях: температура – 220 °С; давление – 10–12 атм.; продолжительность пробоподготовки – 45 мин.; среда для разложения проб – концентрированная азотная кислота с добавлением фтороводородной кислоты, предварительно очищенные перегонкой без кипения.

2.2.5. Методика растворения шлифотходов в минеральных кислотах

Навеску шлифотхода определенной массы помещали в стеклянную колбу, добавляли раствор выщелачивающего агента – раствора кислоты, в количестве заданном соотношением фаз (Т : Ж) (г : мл), и устанавливали на орбитальный шейкер LOIP LS-210 (АО «Лабораторное Оборудование и Приборы», РФ). Время контакта фаз при комнатной температуре задавали в каждом эксперименте, при проведении опытов в течение длительного времени время контакта при перемешивании составляло не менее 5 ч в сутки, скорость перемешивания – 200 мин⁻¹.

По истечении времени контактирования пульпу отстаивали, раствор отбирали на анализ. Пробы растворов помещали в герметичную тару из полимерного материала, так, чтобы над раствором не было воздуха.

2.2.6. Методика изучения кинетики выщелачивания рения и никеля из шлифотходов

Навеску промытых шлифотходов помещали в емкость для растворения, приливали раствор минеральной кислоты в соответствии со значением Т:Ж и проводили выщелачивание никеля/рения при заданной температуре, через определенные временные отрезки отбирали пробу раствора и анализировали в соответствии с п. 2.2.1 – 2.2.3.

2.2.7. Методика растворения шлифотходов в присутствии окислителя

Навеску промытых шлифотходов помещали в емкость для растворения. Затем заливали двукратный избыток минеральной кислоты и перемешивали в течение 4 ч. После этого через равные промежутки времени добавляли одинаковое количество концентрированного раствора пероксида водорода до более чем двукратного избытка и перемешивали до полного перехода в раствор рения и никеля. Полноту перехода элементов в раствор определяли по степени извлечения (α , %), рассчитанной по уравнению:

$$\alpha = \frac{C_{\text{эл-та}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{\omega_{\text{эл-та}} \cdot m_{\text{нав}}} \cdot 100, \quad (2)$$

где $C_{\text{эл-та}}$ – концентрация элемента в растворе, г/л; $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л; $\omega_{\text{эл-та}}$ – массовая доля элемента в шлифотходах, %; m – масса навески шлифотходов, г.

2.2.8. Методика изучения сорбции и десорбции в статических условиях

Сорбенты контактировали с раствором, имеющим аналогичную исходному раствору для сорбции концентрацию кислоты, в течение часа. Перемешивание осуществляли на орбитальном шейкере марки LOIP LS-210 (АО «Лабораторное Оборудование и Приборы», РФ) до сорбционного равновесия. После чего раствор декантировали и определяли в нем содержание элементов по методика, приведенным в пп. 2.2.1– 2.2.4.

Сорбционную емкость сорбента по металлу рассчитывали по уравнению:

$$CE = (C_{исх} - C_{равн}) \cdot V / m, \quad (3)$$

где $C_{исх}$ – исходная концентрация металла в растворе, мг/л; $C_{равн}$ – равновесная концентрация металла в растворе; V – объем раствора на сорбцию, мл; m – масса сорбента, г.

Коэффициент распределения металла в сорбенте рассчитывали по уравнению:

$$K_d = (CE_{равн} / C_{равн}) \cdot 1000, \quad (4)$$

где $CE_{равн}$ – равновесная сорбционная емкость, мг/г; $C_{равн}$ – равновесная концентрация металла в растворе, мг/л.

Степень десорбции металла (γ) рассчитывали по уравнению:

$$\gamma = \frac{C_{эл-та} \cdot V}{CE_{равн} \cdot m} \quad (5)$$

2.2.9. Методика изучения кинетики сорбции

Кинетику сорбции при различных температурах изучали методом ограниченного объема раствора. Сорбенты контактировали с растворами на орбитальный шейкер LOIP LS-210 (АО «Лабораторное Оборудование и Приборы», РФ) или в термостатируемой ячейке при перемешивании мешалкой, отбирая пробу раствора через определенные временные интервалы для определения концентрации элементов по методикам, приведенным в пп. 2.2.1. – 2.2.4. Изменение объема раствора при отборе проб на анализ не превышало 5 %.

2.2.10. Методика определения потерь экстрагента из импрегнатов и ТВЭКСа в циклах сорбции-десорбции

Определение фазовой стабильности экстрагентсодержащих материалов изучали в 9 циклах, соотношение фаз составляло Т:Ж=1:40. Навески массой 0,5 г контактировали в течение 30 мин в 0,8 М растворе HCl, после контакта раствор декантировали и промывали дистиллированной водой. Затем контактировали в течение 30 мин с 5 % раствором аммиака, после декантировали и промывали дистиллированной водой. Навески сорбентов высушивали при температуре 50° С до постоянной массы. Затем измеряли массу и по полученным данным определяли снижение массы экстрагента в импрегнате.

2.2.11. Методика изучения динамики сорбции

Динамику сорбции рения изучали в стеклянных колонках при соотношении высоты слоя сорбента к его диаметру 10 : 1. Подачу раствора осуществляли снизу вверх с помощью перистальтического насоса, регулируя скорость его пропускания. Для отбора проб использовали универсальный коллектор фракций Eldex R (U-200) (США). В отобранных пробах раствора определяли концентрации элементов по методикам, описанным в пп. 2.2.1– 2.2.4.

2.2.12. Методика изучения динамики десорбции

Через колонку, наполненную насыщенным сорбентом, снизу вверх подавали элюент – 8 % раствор NH_4OH для элюирования рения или раствор соляной кислоты (рН – 2) для элюирования кобальта с линейной скоростью 0,5 м/ч. Для отбора проб использовали универсальный коллектор фракций Eldex R (U-200) (США). В отобранных пробах раствора определяли концентрации элементов по методикам, описанным в разделах 2.2.1 – 2.2.4.

2.2.13. Методика ИК–спектроскопических исследований

Образцы сорбентов анализировали методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc., США) с встроенной приставкой НПВО в ЦКП им. Д.И. Менделеева.

Образцы сушили до постоянной массы, тонко измельчали в агатовой ступке, смешивали с бромидом калия и прессовали смеси под давлением в диски

толщиной 0,8–1,0 мм. Содержание ионита в таблетке находится в пределах 1–2 %. Расшифровку ИК спектров осуществляли с использованием данных, приведенных в литературных источниках [94, 132, 133].

2.3. Обработка экспериментальных данных

2.3.1. Математическая обработка данных изотерм сорбции

Модель Генри считается простейшим уравнением изотермы адсорбции, применимое при малом давлении и минимальном заполнении поверхности сорбционного материала. Уравнение Генри имеет вид (6):

$$CE = K_{\Gamma} \cdot C \quad (6)$$

где CE – сорбционная емкость; K_{Γ} – константа адсорбционного равновесия в модели Генри; C – равновесная концентрация сорбтива.

Модель Ленгмюра предполагает образование мономолекулярного слоя сорбата на поверхности сорбента и наличие на ней адсорбционных центров. Линеаризованное уравнение Ленгмюра имеет вид (7):

$$\frac{C}{CE} = C \frac{1}{CE_{\infty}} + \frac{1}{CE_{\infty} K_L} \quad (7)$$

где C – равновесная концентрация элемента в растворе; CE – сорбционная ёмкость; CE_{∞} – ёмкость сорбционного монослоя; K_L – константа адсорбционного равновесия.

Модель Фрейндлиха, в которой предполагается энергетическая гетерогенность поверхности сорбента и экспоненциальное распределение поверхностных центров адсорбции по величине их свободной поверхностной энергии. Линеаризованное уравнение Фрейндлиха имеет вид (8):

$$\log CE = \frac{1}{n} \log C + \log K_F \quad (8)$$

где CE – сорбционная емкость; C – равновесная концентрация элемента в растворе; K_F – константа равновесия в модели Фрейндлиха; n – константа, характеризующая интенсивность взаимодействия сорбат-сорбент.

2.3.2. Математическая обработка кинетических данных

Кинетические данные сорбции рения и кобальта были обработаны с использованием следующих математических моделей:

Модель псевдо-первого порядка, предложенная Лагергреном, в которой процесс адсорбции рассматривается как квазихимическая реакция первого порядка с постепенным уменьшением концентрации адсорбционных центров на поверхности сорбента (уменьшение емкости сорбента) [134]. Уравнение модели Лагергрена в линейной форме имеет вид (9):

$$\log(Q_e - Q_\tau) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} \tau \quad (9)$$

где Q_e – равновесная сорбционная емкость; Q_τ – сорбционная емкость в момент времени τ ; k_1 – константа скорости псевдо-первого порядка; τ – время.

Модель псевдо-первого порядка, предложенная Хо, в которой предполагается лимитирование адсорбции поверхностной химической реакцией между сорбатом и сорбционным центром сорбента в отношении 1 к 1 (квазихимической реакцией 2-го порядка) [135]. Уравнение модели Хо в линейной форме имеет вид (10):

$$\frac{\tau}{Q_\tau} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \tau \quad (10)$$

где Q_e – равновесная сорбционная емкость; Q_τ – сорбционная емкость в момент времени τ ; k_2 – константа скорости псевдо-второго порядка; τ – время.

Модель внутренней диффузии (Вебера-Морриса) в которой предполагается, что при лимитировании процесса сорбции внутренней

диффузией емкость сорбента пропорциональна квадратному корню от времени [136] (11):

$$Q_{\tau} = k_{ID}\sqrt{\tau} + C \quad (11)$$

где k_{ID} – константа скорости внутренней диффузии; C – константа, связанная с толщиной пограничного слоя.

Модель Еловича или модель Зельдовича-Чена-Клейтона, в которой адсорбция рассматривается не как однонаправленный процесс, а также учитывается возможность десорбции сорбата с поверхности сорбента. В этой модели предполагается, что скорость адсорбции экспоненциально уменьшается, обладая максимальным значением в самом начале процесса [137, 138]. Уравнение модели Зельдовича-Чена-Клейтона в линейной форме имеет вид (12):

$$Q_{\tau} = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(\tau) \quad (12)$$

где α – максимальная скорость адсорбции, при полностью свободной поверхности сорбента от сорбата; β – константа десорбции, не зависящая от степени заполнения поверхности сорбента сорбатом, рассматривается в качестве постоянной величины.

2.3.3. Математическая обработка данных выщелачивания по кинетическим и диффузионным моделям

Для определения лимитирующей стадии процесса выщелачивания никеля и рения растворами серной и/или соляной кислоты кинетические данные были обработаны с привлечением следующих кинетических и диффузионных математических моделей:

Модель «сжимающейся сферы», так называемое уравнение Грея-Веддингтона [139], описывает процессы, когда реакция протекает на

поверхности сферического твердого тела, которое теряет массу и уменьшается в размере в ходе реакции с образованием нерастворенного пористого слоя продукта. Это уравнение хорошо применимо для процессов, протекающих в кинетической области реагирования, и имеет вид:

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = k \cdot \tau, \quad (13)$$

где α – степень извлечения, доля; k – константа скорости реакции, мин^{-1} ;
 τ – время, мин.

В случае образования плотного непористого слоя продукта используют уравнение Гинстлинга-Броунштейна [140]:

$$1-(2/3)\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = k\tau \quad (14)$$

Применение обобщенного кинетического уравнения Казеева-Ерофеева позволяет выявить лимитирующую стадию процесса, оценивая значения показателя n в уравнении:

$$\alpha = 1 - \exp(-K\tau^n), \quad (15)$$

где K и n – кинетические параметры.

Это уравнение представляет собой функцию вероятности степени превращения, как в топахимических реакциях, так и в реакциях иной природы.

В дважды логарифмированном виде уравнение (15) линеаризуется:

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = n \cdot \ln\tau + \ln(k\tau) \quad (16)$$

ГЛАВА 3. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РЕНИЯ И НИКЕЛЯ ИЗ ШЛИФОТХОДОВ НИКЕЛЕВОГО СУПЕРСПЛАВА

3.1. Выщелачивание цветных металлов из шлифотходов растворами серной кислоты

3.1.1. Влияние концентрации раствора серной кислоты на выщелачивание никеля из шлифотходов суперсплава

В целях оптимизации такого важного технологического параметра, как расход кислоты, был осуществлен его теоретический расчет по уравнениям реакций с теми компонентами сплава, которые по литературным данным реагируют с серной кислотой. В пересчете на 1 кг шлифотходов в соответствии с их составом, приведенным в таблице 4, раздел 2.1.3.

$$\Sigma (\text{H}_2\text{SO}_4) = 2210,2 \text{ г H}_2\text{SO}_4 \text{ на 1 кг шлифотхода}$$

Минимальный избыток от теоретически необходимого количества кислоты в 20 %

$$1,2 \cdot 2210,2 \text{ г} = 2,653 \text{ кг H}_2\text{SO}_4.$$

Таким образом, оптимальный расход кислоты составил 27 М H_2SO_4 или 54 М HCl на 1 кг шлифотхода.

Исследование влияния концентрации серной кислоты проводили в следующих условиях: Т:Ж = 1:10 = 30:300 (г : мл), скорость перемешивания составила 200 мин⁻¹, время проведения процесса – 4 ч.

Полученные данные представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Влияние концентрации серной кислоты на степень извлечения никеля

$C(\text{H}_2\text{SO}_4)$, М	$C(\text{Ni})$, г/л	α , %
3	8,6	14,3
5	11,1	18,5
7	11,9	19,8

Из данных таблицы 5 следует, что повышение концентрации кислоты более 5 М не является оправданным, поскольку концентрация никеля в растворе и степень его извлечения 5 и 7 М раствором соляной кислоты находятся в пределах погрешности измерения.

3.1.2. Влияние температуры раствора серной кислоты на извлечение никеля из шлифотходов ренийсодержащего суперсплава

Температура проведения процесса – важный технологический параметр. С одной стороны, её увеличение оказывает положительный вклад на степень извлечения, с другой, слишком высокое его значение может привести к повышенному расходу энергии без значительного увеличения степени извлечения.

Эксперименты по оптимизации температуры при извлечении никеля раствором серной кислоты проводили в статических условиях при соотношении фаз Т:Ж=1:10 (30 г : 300 мл), концентрации кислоты 3М и скорости перемешивания 200 мин⁻¹ (рисунок 10). Процесс осуществляли в течение 6 ч.

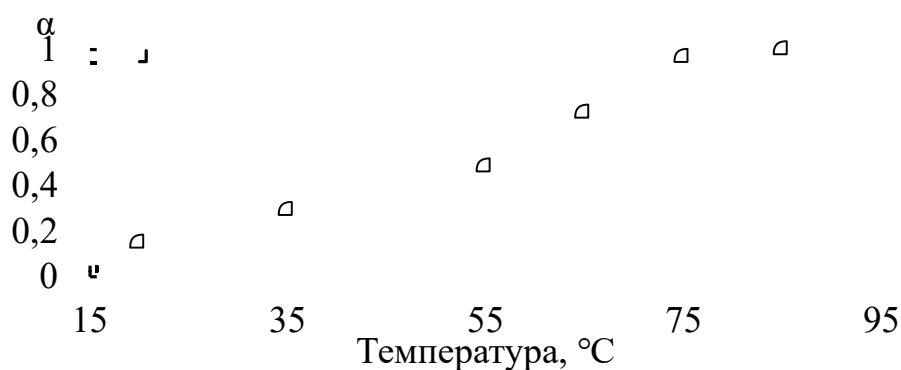


Рисунок 10 – Влияние температуры на степень извлечения никеля

Таким образом, повышение температуры проведения процесса выше, чем 85 °С не является оправданным, поскольку уже при этой температуре достигается количественное извлечение никеля в раствор.

3.1.3. Влияние соотношения фаз на сернокислотное растворение никеля из шлифотходов

Исследование влияния соотношения фаз на сернокислотное растворение никеля из шлифотходов проводили в следующих условиях: температура 60 °С, скорость перемешивания составила 200 мин⁻¹, время проведения процесса 4 ч, концентрация кислоты – 5 М. Полученные данные представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Влияние соотношения фаз на степень извлечения никеля

Соотношение фаз	Концентрация никеля, г/л	Степень извлечения, %
1:2,5	73,7	55,2
1:3	44,6	65,4
1:5	45,8	83
1:7	62,3	65,7
1:10	58,5	84,9

Таким образом, оптимальными значениями соотношения фаз являются 1:5 и 1:10, однако пульпа, получаемая при использовании соотношения фаз менее, чем 1:10 плохо фильтруется на бумажном фильтре в воронке Бюхнера, забивая поры фильтра (рисунок 11).



а

б

Рисунок 11 – Кек сернокислотного растворения шлифотходов при соотношении фаз Т:Ж, равного 1:3.

Решением этой проблемы может быть разбавление пульпы раствором соответствующего пульпе рН или предварительный нагрев воронки Бюхнера и колбы Бунзена.

3.1.4. Кинетика выщелачивания никеля растворами серной кислоты из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов

Стоит отметить, что без растворения основы сплава – никеля, количественно перевести кобальт в раствор не представляется возможным.

По методике, описанной выше (п. 2.2.7), получены кинетические кривые выщелачивания никеля при разных температурах в координатах α - τ (рисунок 12).

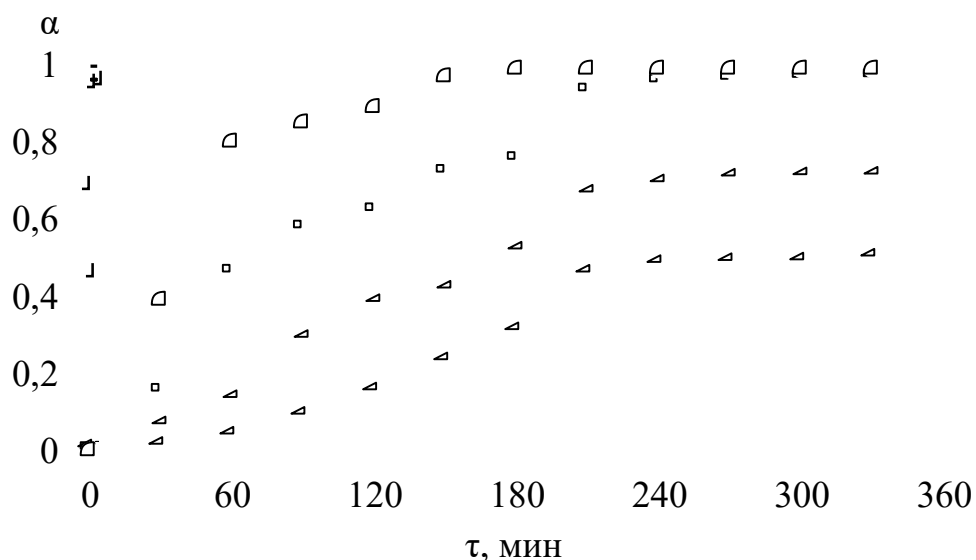


Рисунок 12 – Зависимость извлечения никеля в раствор от времени при температуре, °С: 55 (◆), 65 (▲), 75 (■), 85 (●)

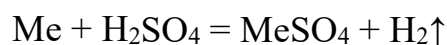
Из представленных на рисунке 12 данных следует, что температура оказывает сильное влияние на процесс выщелачивания: при изменении температуры от 55 до 85 °С время до прекращения выщелачивания уменьшается с 220 до 140 мин, а извлечение никеля в раствор увеличивается с 45 до 99 %.

Таким образом, проведение выщелачивания никеля раствором серной кислоты при температуре 85 °С в указанных условиях и времени 220 мин позволяет перевести ~98 % кобальта в раствор, что соответствует его концентрации в растворе выщелачивания – 6,6 г/л.

Скорость выщелачивания, как и скорость любой гетерогенной реакции, определяется скоростью диффузионного массопереноса и скоростью химической реакции. Процесс включает следующие основные стадии: 1) диффузионный перенос реагента из объема раствора к поверхности твердой фазы через слой жидкости, непосредственно прилегающий к твердой частице, – внешний диффузионный слой; 2) диффузионный перенос реагента через слой твердого продукта реакции или внутри пор твердой фазы – внутренний диффузионный слой; 3) химическая реакция на поверхности выщелачиваемого вещества; 4) диффузионный перенос растворенного вещества от поверхности

реакции к контурной поверхности частицы через слой твердого продукта реакции или внутри пор; 5) диффузионный перенос растворенного вещества через слой жидкости, прилегающий к твердой частице, в объем раствора.

При взаимодействии никеля с раствором серной кислоты по реакции:



происходит выделение водорода. Образующиеся пузырьки могут, с одной стороны, блокировать часть поверхности частиц, с другой, вследствие их роста, отрыва и всплытия, способствовать перемешиванию раствора серной кислоты вблизи поверхности и интенсифицировать процесс внешнего массообмена. Стадии 1 и 5 при выбранной скорости перемешивания с учетом газовыделения могут быть исключены из рассмотрения.

Для определения скоростьопределяющей стадии выщелачивания никеля из шлифотходов обработку кинетических данных проводили с использованием уравнений, описывающих процессы, протекающие в кинетической и диффузионной областях реагирования.

Линеаризацию данных кинетических кривых выщелачивания никеля из шлифотходов, полученных при разных температурах (рисунок 13), по уравнению «сжимающейся сферы» отражает рисунке 13.

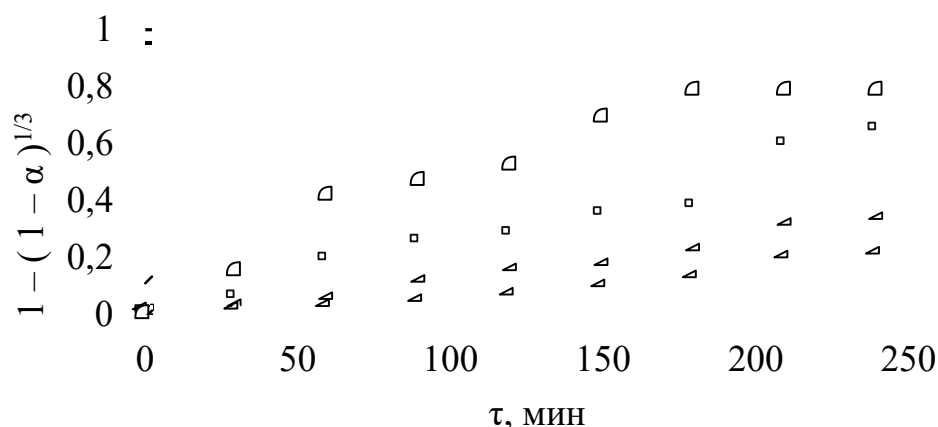


Рисунок 13 – Линеаризация кинетических данных выщелачивания никеля из шлифотходов по уравнению «сжимающейся сферы».

Температура, °C: 55 (◆), 65 (▲), 75 (■), 85 (●)

Константы скорости выщелачивания, полученные при обработке экспериментальных кинетических данных (таблица 7), использовали для расчета кажущейся энергии активации $E_{акт}$ по уравнению Аррениуса (16).

$$k = A \cdot \exp^{-E_a/R \cdot T}, \quad (16)$$

где: k – константа скорости реакции; A – коэффициент пропорциональности; E_a – энергия активации, Дж/моль; R – молярная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

В интервале температур 328–358 К она составила $47,5 \pm 0,5$ кДж/моль.

Линеаризованные кинетические данные по выщелачиванию никеля из шлифотходов в координатах уравнения Гистлинга - Броунштейна $1 - (2/3)\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} - \tau$ представлены на рисунке 14.

Исходя из значений коэффициентов детерминации (таблица 7), можно констатировать, что уравнение «сжимающейся сферы» более адекватно описывает процесс выщелачивания никеля, входящего в состав суперсплава.

Таблица 7 – Кинетические характеристики выщелачивания никеля из шлифотходов, полученные при использовании различных моделей

Уравнение «сжимающейся сферы»		Уравнение Гистлинга - Броунштейна		Уравнение Казеева - Ерофеева	
$k \cdot 10^3$, 1/мин	R^2	$k \cdot 10^4$, 1/мин	R^2	n	R^2
55 °С					
0,9	0,9274	2	0,8143	1,24	0,9753
65 °С					
1,4	0,9760	4	0,9029	1,28	0,9779
75 °С					
2,6	0,9591	11	0,9018	2,00	0,9635
85 °С					
3,7	0,9428	2	0,8054	1,05	0,9574

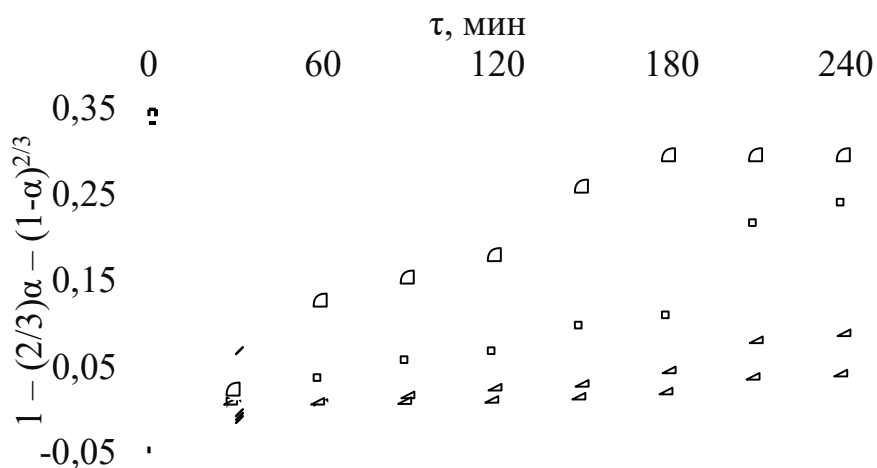


Рисунок 14 – Линеаризация кинетических данных выщелачивания никеля из шлифотходов по уравнению Гистлинга-Броунштейна.

Температура, °С: 55 (◆), 65 (▲), 75 (■), 85 (●)

Следовательно, образование твердого слоя продукта не оказывает существенного диффузионного торможения.

Кинетические данные выщелачивания никеля из шлифотходов в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln(\tau)$ представлены на рисунке 15.

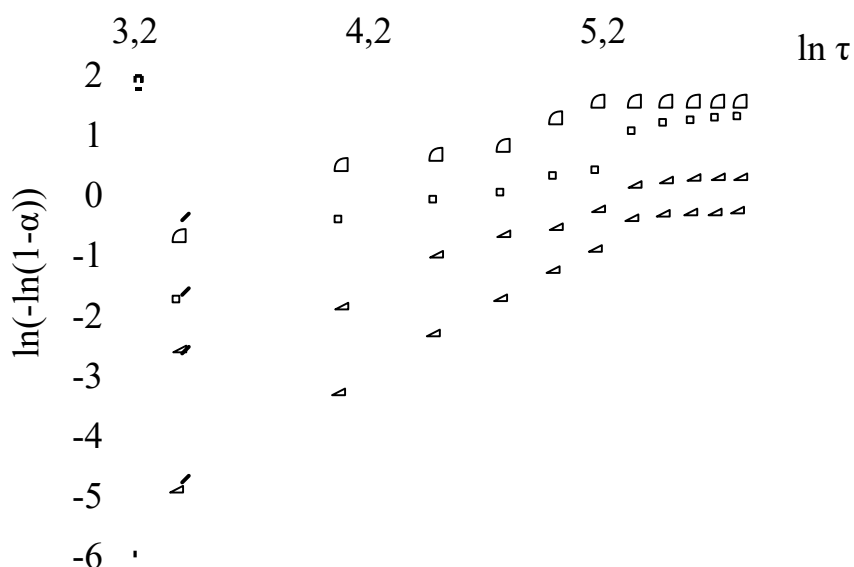


Рисунок 15 – Линеаризация кинетических данных выщелачивания никеля из шлифотходов по уравнению Казеева-Ерофеева

Температура, °С: 55 (◆), 65 (▲), 75 (■), 85 (●)

Значение коэффициента n при температурах 55, 65, 75 и 85 °С, составило 1,25, 1,28, 2,00 и 1,05 соответственно (таблица 7). Поскольку значение коэффициента n превышает 1, процесс выщелачивания контролируется химической реакцией. Этот факт, наряду со значением кажущейся энергии активации, рассчитанной по температурным коэффициентам констант скоростей при линейзации кинетических данных по уравнению «сжимающейся сферы», свидетельствует о большой роли кинетической области реагирования¹.

3.2. Окислительное извлечение рения из шлифотходов суперсплава растворами минеральных кислот в присутствии пероксида водорода

Растворение шлифотходов проводили по методике, изложенной в разделе 2.2.7. Анализ растворов на рений осуществляли фотоколориметрическим методом по методике, описанной в разделе 2.2.1.

В качестве окислителя был использован 30 % раствор H_2O_2 , который вносили по 2 мл через каждые 30 мин проведения выщелачивания для поддержания окислительно-восстановительного потенциала системы в диапазоне 600–800 мВ, время выщелачивания составило – 12 ч. Перемешивание осуществляли с помощью вращающегося в магнитном поле якоря с частотой вращения – 200 мин⁻¹.

Полученные значения приведены в таблице 8.

¹ Тарганов И.Е., Трошкина И.Д. Кинетика серно-кислотного выщелачивания никеля из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. Т. 27, № 4. С. 24–31. DOI: [dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-24-31](https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-24-31).

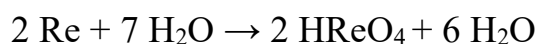
Таблица 8 – Результаты окислительного выщелачивания рения серной кислотой из шлифотходов

Смесь	V, мл	Условия	Т:Ж	C _(Re) , мг/л	α _(Re) , %
H ₂ O ₂ + H ₂ SO ₄	20+0,5	Перемешивание 4 ч	1:100	100	29,1
H ₂ SO ₄ (5M)+H ₂ O ₂	40+10	Кипячение 40 мин	1:100	255	73
H ₂ SO ₄ (3M)+H ₂ O ₂	40+10	Кипячение 40 мин	1:100	244	69,7
H ₂ SO ₄ (3M)+H ₂ O ₂	35+15	Перемешивание 4 ч	1:50	240	34,3
H ₂ SO ₄ (5M)+H ₂ O ₂	40+10	Перемешивание 4 ч	1:100	130	37,1

Расчетные значения степени извлечения рения из шлифотходов ЖНС при использовании раствора смеси серной кислоты и пероксида водорода оказались меньше, чем при использовании соляной кислоты в аналогичной смеси. Высокие значения степени извлечения рения наблюдаются при предварительном кипячении реакционной смеси перед добавлением окислителя.

3.2.1. Влияние концентрации соляной кислоты на окислительное извлечение рения из шлифотходов ренийсодержащего суперсплава

Металлический рений реагирует с пероксидом водорода с образованием рениевой кислоты по реакции:



В предварительных экспериментах было установлено, что без удаления никеля – основы суперсплава количественно извлечь рений в раствор только раствором пероксида водорода не представляется возможным.

В таблице 9 приведены данные по окислительному выщелачиванию рения из предварительно промытых шлифотходов ренийсодержащего суперсплава в растворах соляной кислоты с использованием пероксида водорода в качестве окислителя при различных методах и условиях выщелачивания.

Таблица 9 – Солянокислое окислительное выщелачивание рения

Начальная концентрация HCl, М	Условие проведения	Мольное соотношение $\nu(\text{HCl}) : \nu(\text{H}_2\text{O}_2)$	Соотношение фаз, г : мл	$\alpha_{(\text{Re})}$, %
8	I	2,7:1	1:130	91,0
6	I	2:1	1:130	83,5
6	I	1,4:1	1:50	71,4
6	II	2,4:1	1:100	68,5
8	II	6,6:1	1:50	47,0

Наибольшее значение степени извлечения рения наблюдается при нагреве отходов в растворе кислоты с добавлением окислителя после охлаждения смеси до комнатной температуры. По-видимому, удаление основной массы сплава предварительным нагревом в растворах соляной кислоты до 100 °С в течение 1 ч позволяет облегчить доступ окислителя к рению в сплаве.

Увеличение концентрации раствора соляной кислоты с 6 до 8 М при предварительном нагреве и выдержке раствора выщелачивания приводит к росту степени извлечения рения на 7,5 % при последующем добавлении окислителя.

3.2.2. Кинетика выщелачивания никеля раствором соляной кислоты из шлифотходов ренийсодержащего суперсплава

Зависимость степени выщелачивания никеля – основы суперсплава от времени 6 М раствором соляной кислоты при температуре 70 °С представлена на рисунке 16.

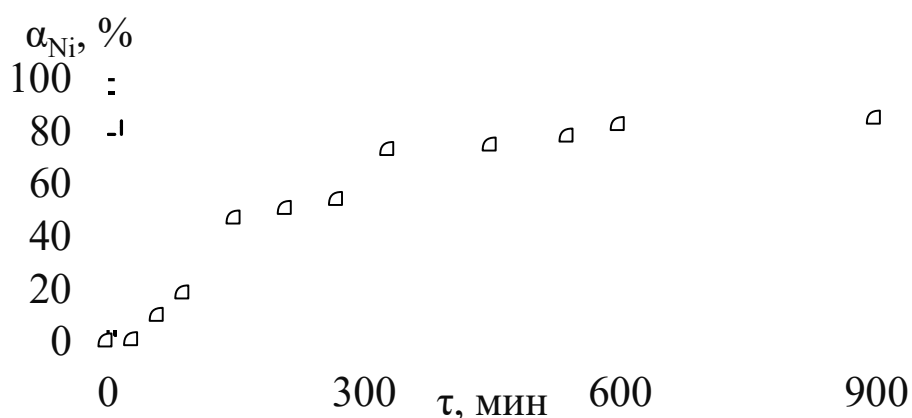


Рисунок 16 – Зависимость степени выщелачивания Ni солянокислым раствором (6 М) от времени. Температура – 70 °С

Как видно из рисунка 16 равновесие наступает через ~600 мин.

Для определения лимитирующей стадии процесса выщелачивания никеля раствором соляной кислоты кинетические данные были обработаны с привлечением кинетических и диффузионных математических моделей (рисунок 17).

Результаты математической обработки данных солянокислого выщелачивания никеля представлены в таблице 10. Адекватно данные линеаризуются по уравнению «сжимающейся сферы».

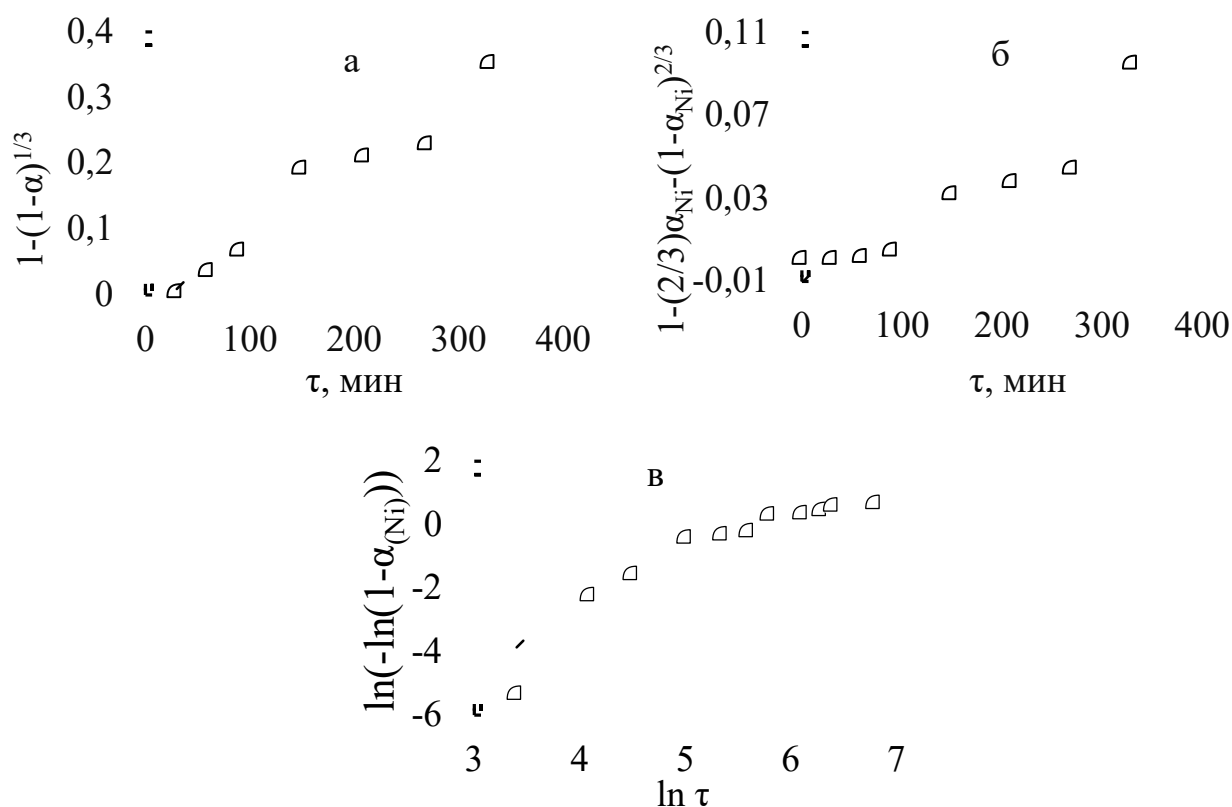


Рисунок 17 – Линейризация кинетических данных выщелачивания Ni солянокислым раствором (6M) при температуре 70 °С из шлифотходов с использованием математических моделей: а – «сжимающейся сферы», б – Гинстлинга-Броунштейна, в – Казеева-Ерофеева.

Таблица 10 – Кинетические характеристики солянокислого выщелачивания никеля из шлифотходов, полученные при использовании различных моделей

Уравнение «сжимающейся сферы»		Уравнение Гинстлинга-Броунштейна		Уравнение Казеева-Ерофеева	
$k \cdot 10^4$, 1/мин	R^2	$k \cdot 10^4$, 1/мин	R^2	n	R^2
8	0,933	3	0,883	1,56	0,849

Анализ математической обработки кинетических данных по уравнению Казеева-Ерофеева позволил определить значение показателя n , равного 1,56, что указывает на протекание процесса выщелачивания никеля в кинетической области реагирования.

3.2.3. Кинетика солянокислого окислительного выщелачивания рения из шлифотходов суперсплава

Выщелачивание рения из концентрата, образующегося после удаления никеля – основы суперсплава, проводили с использованием раствора пероксида водорода в присутствии соляной кислоты. Зависимость степени выщелачивания рения из концентрата при добавлении раствора соляной кислоты с концентрацией 2 М и периодическом введении пероксида водорода во времени (рисунок 18) имеет характерную выпуклую форму и выходит на плато за время, равное ~ 1 ч². Степень извлечения рения в раствор при этом составила ≥ 99 %.

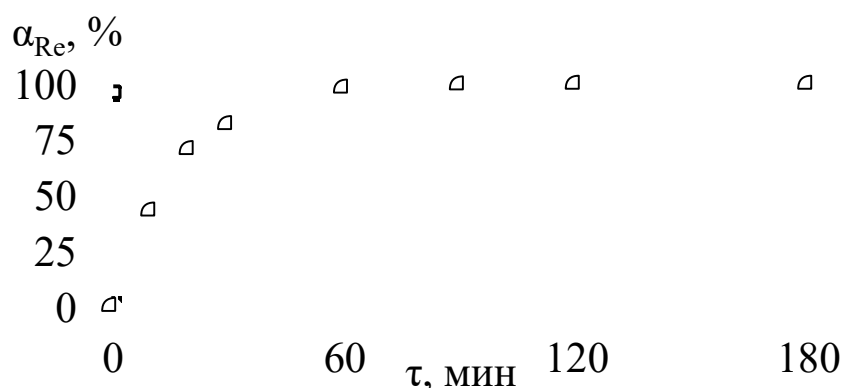


Рисунок 18 – Зависимость степени выщелачивания рения пероксидом водорода (30 %) в присутствии соляной кислоты (2 М) от времени

Кинетические данные выщелачивания рения были обработаны с привлечением математических уравнений (рисунок 19, таблица 11). С наибольшим значением коэффициент детерминации линеаризуются с помощью уравнения Гинстлинга-Броунштейна, которое описывает процессы в диффузионной области реагирования.

² Тарганов И.Е., Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Окислительное выщелачивание рения из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2023. Т. 29. № 5 С. 25–33. DOI: 10.17073/0021-3438-2023-5-25-33

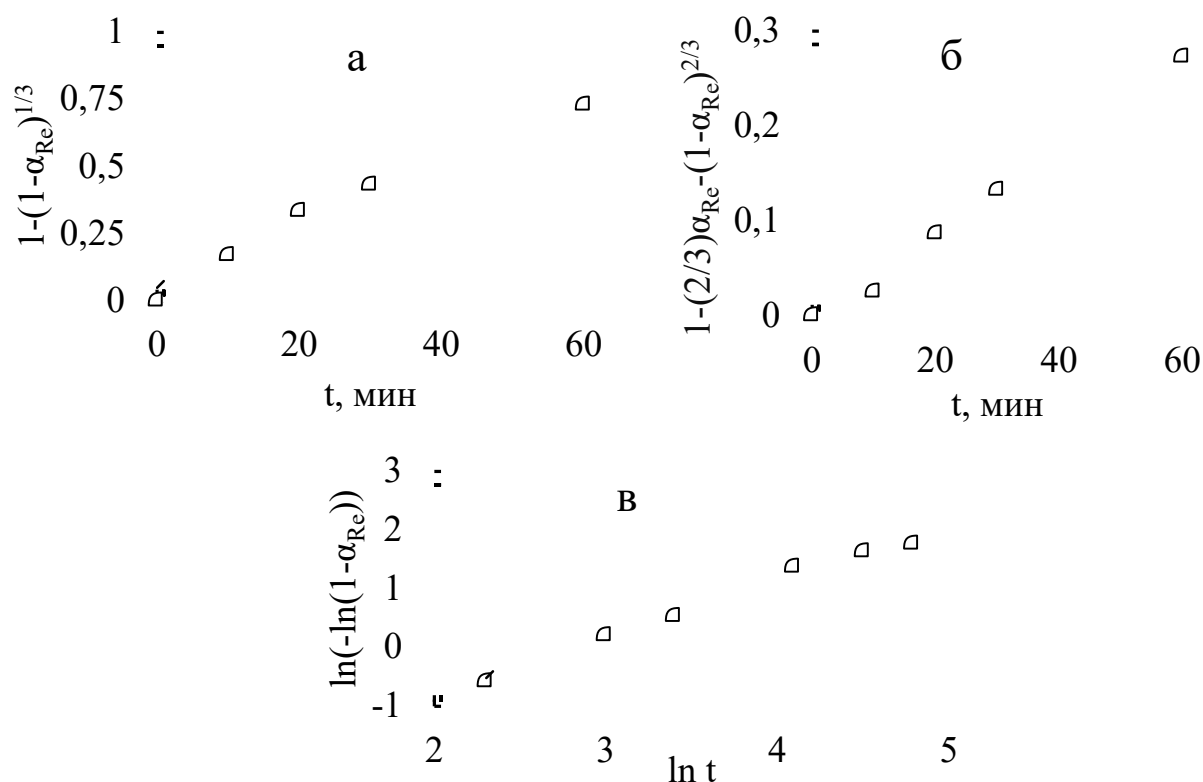


Рисунок 19 – Линеаризация кинетических данных выщелачивания Re из концентрата с использованием математических моделей:

а – «сжимающейся сферы», б – Гинстлинга-Броунштейна,
в – Казеева-Ерофеева

Таблица 11 – Кинетические характеристики выщелачивания рения из концентрата, полученные при использовании различных моделей

Уравнение «сжимающейся сферы»		Уравнение Гинстлинга-Броунштейна		Уравнение Казеева-Ерофеева	
$k \cdot 10^2$, 1/мин	R^2	$k \cdot 10^3$, 1/мин	R^2	n	R^2
1,2	0,488	4,7	0,986	0,9	0,958

Значение показателя n , рассчитанное при обработке кинетических данных по уравнению Казеева-Ерофеева, составило менее 1, что подтверждает результаты обработки по уравнению Гинстлинга-Броунштейна о лимитировании процесса диффузией пероксида водорода в твердом концентрате.

3.2. Выводы к главе 3

1. В результате исследования закономерностей окислительного солянокислого выщелачивания рения из шлифотходов суперсплава (фракция – 0,071 мм) установлено, что наибольшее значение степени извлечения рения (91,0 %) наблюдается при проведении процесса с предварительным перемешиванием шлифотходов в 8 М растворе HCl в течение 1 ч при температуре ~100 °С, последующем охлаждении реакционной смеси и порционным добавлением пероксида водорода. Показано, что повышение концентрации соляной кислоты с 6 до 8 М позволяет увеличить степень извлечения рения на 7,5 %.

2. В результате экспериментального исследования кинетики процесса выщелачивания никеля из шлифотходов никелевых суперсплавов (фракция – 0,071 мм) в растворе серной кислоты (3 М) получены кинетические данные, свидетельствующие о том, что в выбранных условиях проведения процесса (Т:Ж=1:10) при изменении температуры от 55 до 85 °С время до его прекращения уменьшается с 220 до 140 мин, а извлечение никеля в раствор увеличивается от 45 до 99 %.

3. Обработка кинетических данных выщелачивания никеля из шлифотходов раствором соляной кислоты (6 М) при температуре 70 °С с применением уравнений «сжимающейся сферы», Гинстлинга-Брунштейна и Казеева-Ерофеева позволяет утверждать, что процесс протекает в кинетической области реагирования.

4. Анализ математической обработки кинетических данных выщелачивания рения раствором пероксида водорода в соляной кислоте (2М) из твердого остатка солянокислого выщелачивания никеля из шлифотходов по диффузионным и кинетическим моделям показал, что скорость выщелачивания лимитирует диффузия пероксида водорода в твердом концентрате.

ГЛАВА 4. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ СОЛЯНОКИСЛОГО РАСТВОРА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ РЕНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СПЛАВА

Строгие требования к пожаровзрывобезопасности предприятий, использующих экстракционный передел, все чаще делают предпочтительными сорбционные процессы. В качестве материалов для извлечения рения, в основном, используют сильно- и слабоосновные аниониты, активные угли, комплексообразующие сорбенты.

На основании проведенного анализа литературных сведений по извлечению рения можно утверждать, что функциональные группы третичных аминов, наиболее эффективны для извлечения перренат-иона из раствора. Однако в ряду селективности вторичные амины находятся перед третичными, что в некоторых случаях позволяет получать сопоставимые показатели по извлечению перренат-ионов [109]. Один из вторичных аминов – диизододециламин (ДИДА) по эффективности извлечения перренат-ионов не уступает триалкиламину (ТАА), что подтверждено результатами экстракции металлов из реальных технологических растворов, получаемых при переработке молибденового и вольфрамового рудного сырья, где степень извлечения металлов в органическую фазу составила ~99 %. К тому же меньшая конкурирующая экстракция минеральных кислот вторичными аминами способствует повышению потенциала их использования.

Важное научное и практическое значение имеет создание материалов с улучшенными сорбционными свойствами по отношению к перренат-иону. Таким материалом могут стать ТВЭКсы и импрегнаты – сорбенты с подвижной фазой экстрагента, сочетающий преимущества как экстрагента: быструю скорость извлечения, селективность, так и сорбента – отсутствие пожаровзрывоопасности.

4.1. Влияние кислотности раствора на сорбцию рения экстрагентсодержащими материалами

Эксперимент проводили согласно методики, описанной в разделе 2.3.3. В качестве сорбентов использовали экстрагентсодержащие материалы – ТВЭКС-ДИДА и импрегнаты на основе вторичного (ДИДА) и третичного аминов (ТАА) с содержанием экстрагента 57 %, характеристики которых представлены в разделах 2.2.1 и 2.2.4. Навеску массой 0,1 г предварительно кондиционировали с раствором соляной кислоты с концентрацией аналогичной ее концентрации в растворе для сорбции.

На рисунке 20 представлены емкостные характеристики сорбционных материалов в зависимости от кислотности раствора при исходной концентрации рения в модельном растворе 100 мг/л.

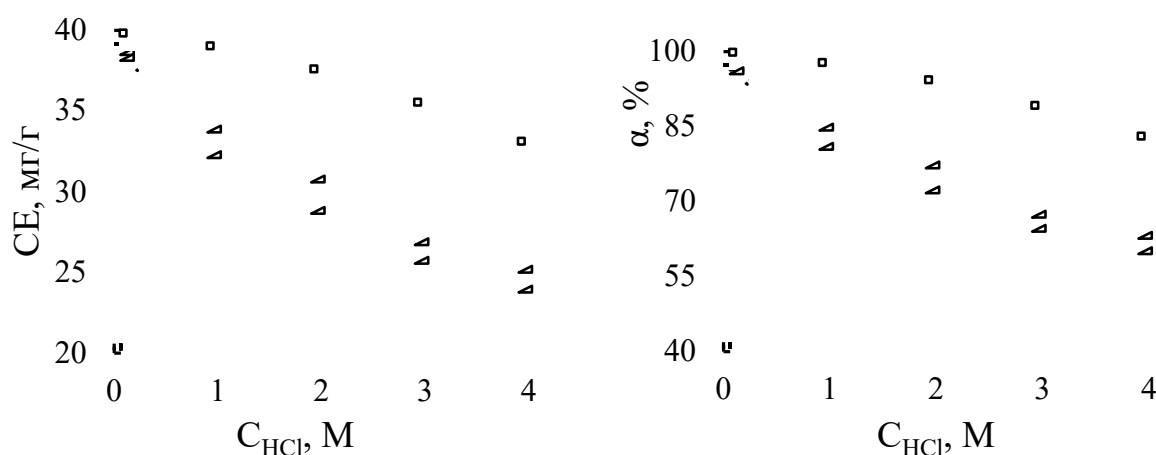


Рисунок 20 – Зависимость сорбционной емкости сорбентов по рению и степени извлечения рения от кислотности раствора:

▲ – И-ДИДА 57 %, ■ – И-ТАА 57, ◆ – ТВЭКС-ДИДА

Коэффициенты распределения рения при сорбции выбранными материалами, содержащими диизододециламин, в зависимости от концентрации соляной кислоты приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Зависимость коэффициента распределения от концентрации соляной кислоты

Кислотность, М	И-ДИДА 57 %	И-ДИДА 21 %	И-ТАА 57 %	И-ТАА 21%	ТВЭКС- ДИДА
0,16	8816	3299	10874	1313	7287
1	2047	755	9574	980	1575
2	982	570	5228	597	1273
3	785	446	2883	567	693
4	652	379	1792	470	574

На основании полученных результатов можно утверждать, что импрегнат на основе ТАА с содержанием 57 % отличается наибольшим значением сорбционной емкости, степени извлечения и коэффициента распределения среди рассматриваемых сорбентов. Следует отметить, что при соразмерном процентном содержании экстрагента (21 %) импрегнат на основе ДИДА проявляет лучшие сорбционные свойства при низкой кислотности по сравнению с импрегнатом на основе ТАА.

4.2. Изучение равновесных характеристик сорбции рения экстрагентсодержащими материалами из солянокислого раствора выщелачивания шлифотходов суперсплавов

Сорбцию рения проводили из солянокислого раствора переработки шлифотходов ренийсодержащего сплава. Концентрация рения в растворе составляла ~1 г/л, кислотность раствора – 0,16 М по HCl. Результаты эксперимента отражены на рисунке 21.

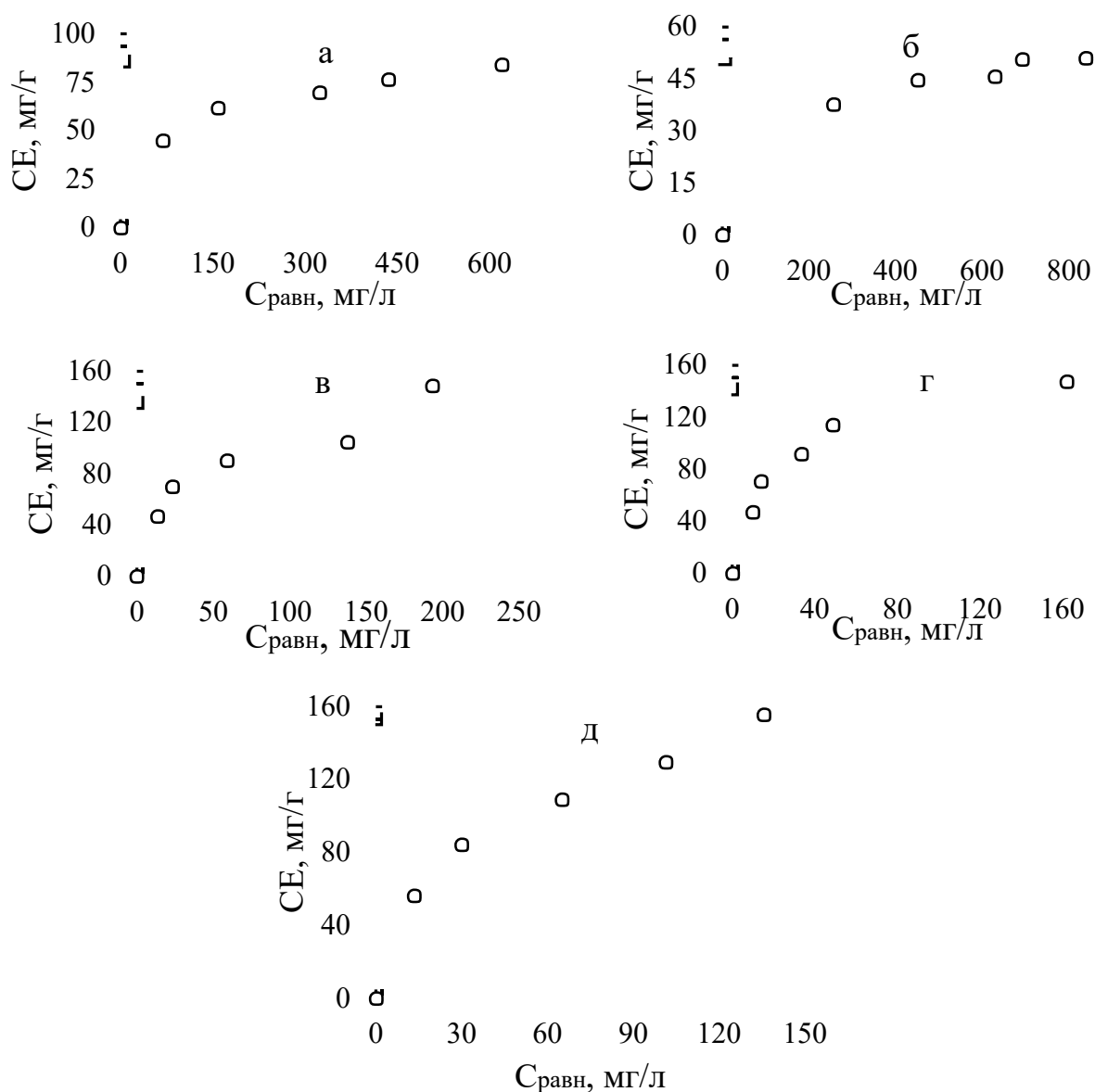


Рисунок 21 – Изотермы сорбции рения из раствора комплексной переработки шлифотходов никелевого суперсплава:

а – И-ДИДА 21 %, б – И-ТАА 21 %, в – И-ДИДА 57 %, г – И-ТАА 57 %, д – ТВЭКС-ДИДА

Учитывая выпуклый характер изотерм сорбции рения из солянокислого раствора переработки шлифотходов ренийсодержащего сплава, обработку проводили по моделям Ленгмюра.

Анаморфозы изотерм сорбции по модели Ленгмюра в координатах (С/СЕ) – С представлены на рисунке 22.

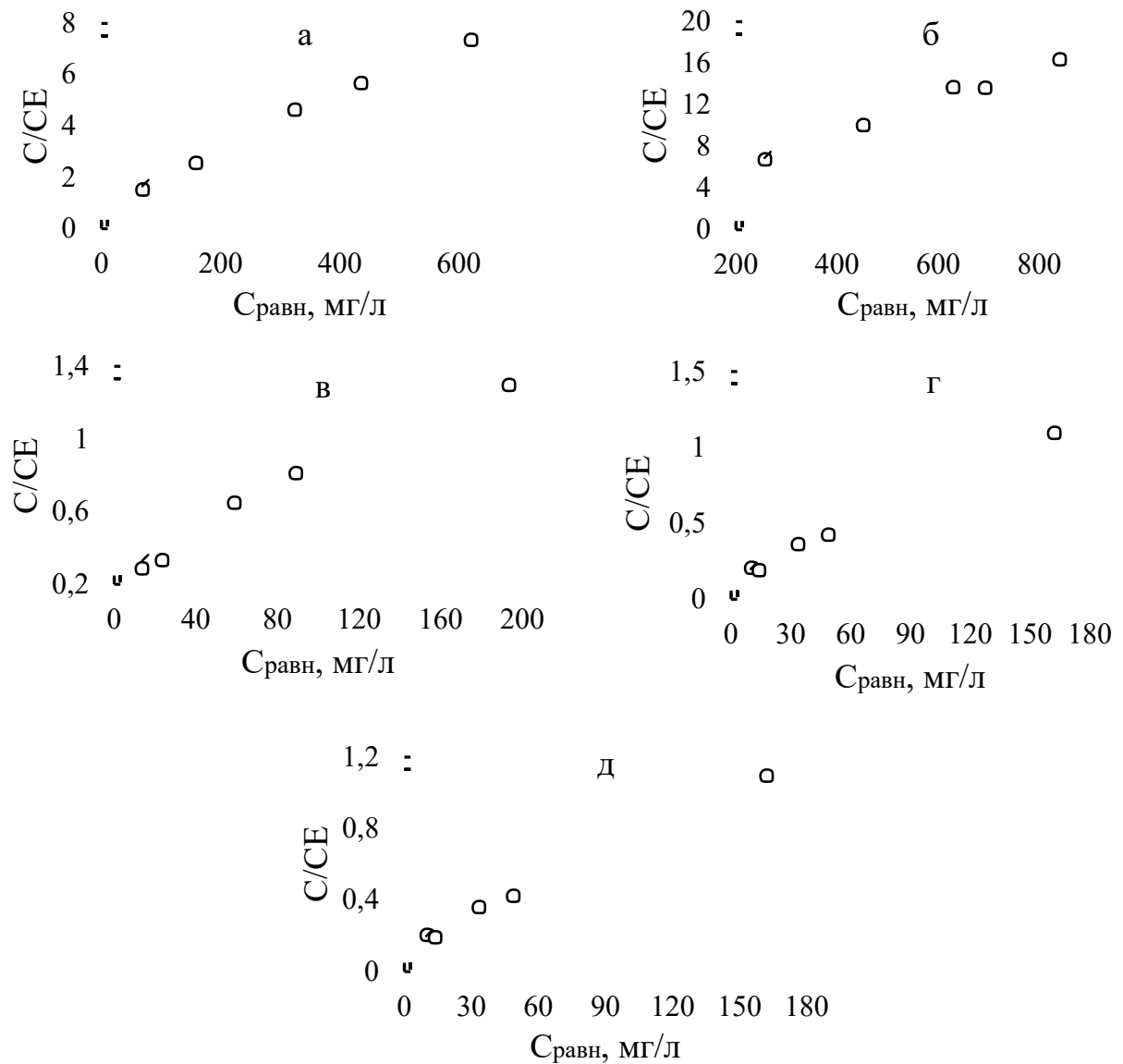


Рисунок 22 – Анаморфозы изотерм сорбции рения из солянокислого раствора переработки шлифотходов ренийсодержащего сплава по уравнению Ленгмюра:

а – И-ДИДА 21 %, б – И-ТАА 21 %, в – И-ДИДА 57 %, г – И-ТАА 57 %, д – ТВЭКС-ДИДА

Обработка изотерм сорбции рения по уравнениям Ленгмюра позволила определить константы равновесия с оценкой коэффициентов детерминации, представленных в таблице 13.

Таблица 13 – Константы уравнения Ленгмюра и коэффициенты детерминации линейаризованных прямых

Сорбент	Константа Ленгмюра, л/г	CE_{∞} , мг/г	R^2
И-ДИДА 21 %	0,012	93,5	0,994
И-ТАА 21 %	0,0062	60,6	0,988
И-ДИДА 57 %	0,022	179	0,980
И-ТАА 57 %	0,042	169	0,997
ТВЭКС-ДИДА	0,026	189	0,972

Результаты обработки показывают, что изотермы сорбции описываются уравнением Ленгмюра рения с коэффициентами детерминации 0,972–0,994. Значение констант Ленгмюра, полученных при линейаризации изотерм сорбции рения в координатах Ленгмюра материалами ТВЭКС-ДИДА, И-ДИДА 21 %, И-ТАА 21 %, И-ДИДА 57 %, И-ТАА 57 % составили 0,026, 0,012, 0,0062, 0,022 и 0,042 л/г, соответственно. Значения предельной адсорбционной емкости CE_{∞} – 189, 93,5, 60,6, 179 и 169 мг/г, соответственно.

4.3. Кинетика сорбции рения экстрагентсодержащими материалами из солянокислого раствора

Данные по кинетике позволяют не только определить, с какой скоростью протекает реакция и как быстро устанавливается равновесное состояние, но также полезны для оценки механизма сорбции.

Эксперименты по изучению кинетических характеристик проводили методом ограниченного объема при комнатной температуре по методике п. 2.3.7. Содержание рения в растворе составляло ~1 г/л, кислотность раствора – 0,16 М по HCl.

По экспериментальным данным были построены интегральные кинетические кривые сорбции рения (рисунок 23) из солянокислого раствора переработки шлифотходов ренийсодержащего сплава.

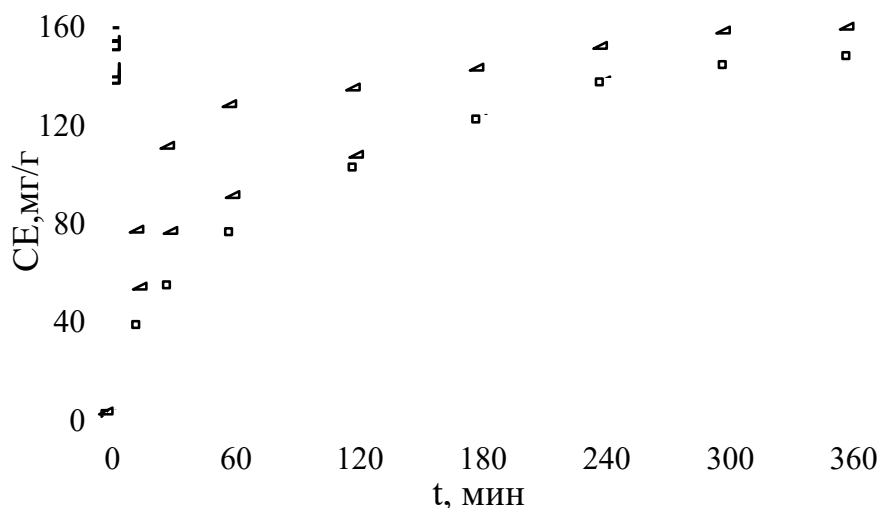


Рисунок 23 – Интегральные кинетические кривые сорбции рения из солянокислого раствора переработки шлифотходов суперсплава (▲ – И-ДИДА 57 %, ■ – И-ТАА 57 %, ◆ – ТВЭКС-ДИДА)

Математическую обработку кинетических данных сорбции рения из солянокислого раствора переработки шлифотходов никелевого суперсплава проводили в соответствии с методикой (раздел 2.3.2).

Графическое изображение линеаризованных по моделям кинетических данных сорбции рения представлено на рисунке 24.

Значения констант скоростей, рассчитанных для приведенных моделей по линеаризованным зависимостям, приведены в таблице 14.

Наибольшие значения коэффициентов детерминации при линеаризации экспериментальных данных наблюдаются при использовании модели псевдо-второго порядка. На основании работы [136] следует полагать, что соответствие линейности кинетических данных сорбции при использовании уравнения псевдо-первого и псевдо-второго порядка не позволяет определить вклад тех или иных процессов, влияющих на скорость сорбции.

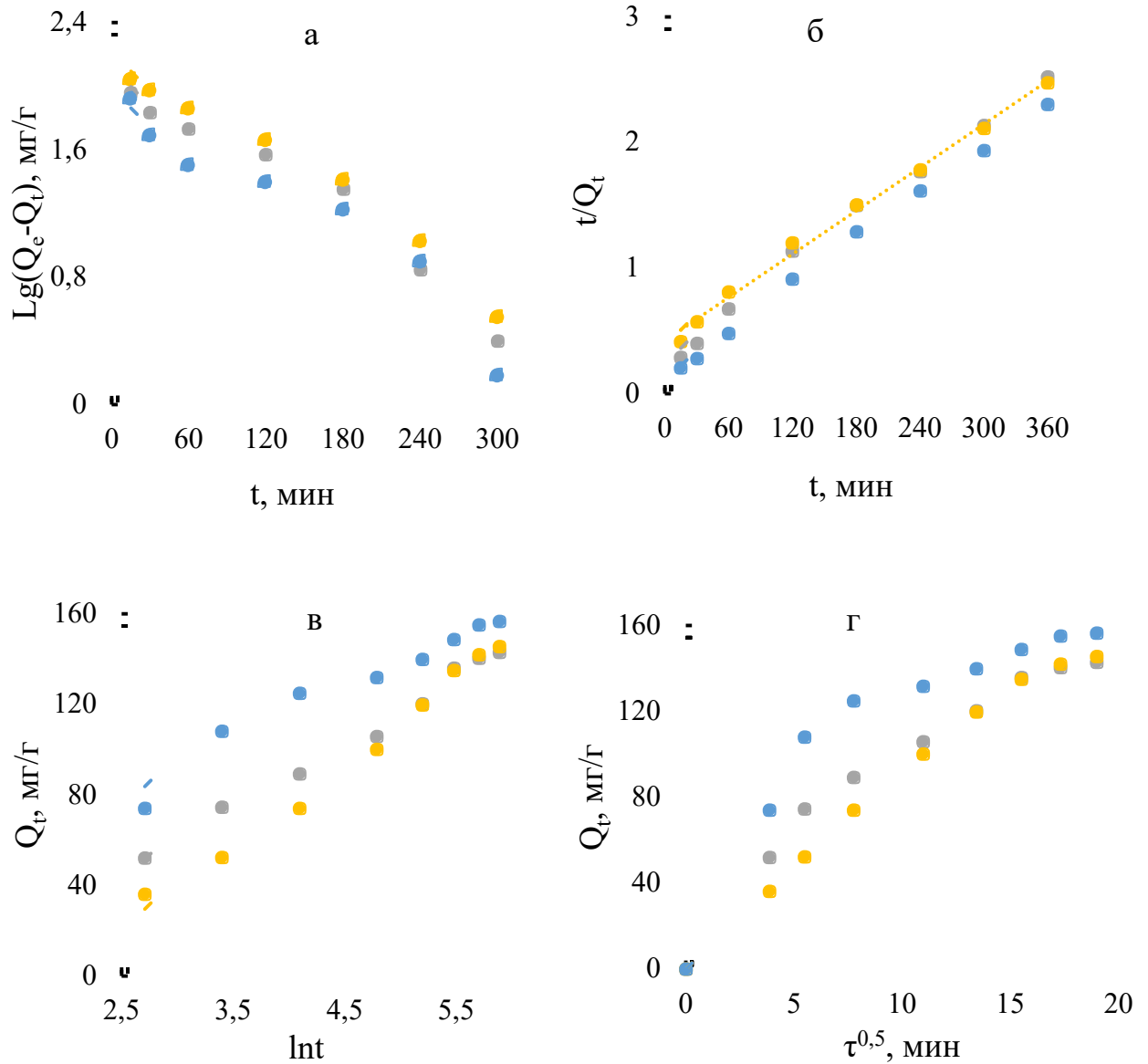


Рисунок 24 – Линеаризованные кинетические данные по моделям:
 а – псевдо-первого порядка, б – псевдо-второго порядка, в – Еловича,
 г – внутренней диффузии

● – И-ДИДА 57 %, ● –И-ТАА 57 %, ● – ТВЭКС-ДИДА

Уравнение внутридиффузионной модели, в отличие от модели псевдо-второго или псевдо-первого порядка, позволяет провести идентификацию механизма сорбции.

Таблица 14 – Кинетические характеристики сорбции рения из солянокислого раствора переработки шлифотходов никелевого суперсплава, рассчитанные по математическим моделям

Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель внутренней диффузии		Модель Еловича	
$k_1 \cdot 10^{-3}$ мин ⁻¹	R^2	$k_2 \cdot 10^{-3}$ г·мг ⁻¹ ·мин ⁻¹	R^2	k_{id} , мг·г ⁻¹ ·мин ^{-0,5}	R^2	β , г·мг ⁻¹	R^2
И-ДИДА 57%							
11,7	0,958	7,80	0,994	6,31	0,979	0,035	0,987
И-ТАА 57%							
11,3	0,972	8,60	0,994	7,71	0,991	0,025	0,993
ТВЭКС-ДИДА							
11,7	0,920	6,70	0,998	5,05	0,867	0,042	0,949

При линейризации кинетических данных по модели Вебера-Морриса прямые проходят через начало координат, что может указывать на то, что процесс сорбции рения экстрагентсодержащими материалами на основе ДИДА и ТАА лимитирует внутренняя (гелевая) диффузия.

4.4. Изучение фазовой стабильности экстрагентсодержащих материалов

Фазовая стабильность материалов с подвижной фазой экстрагента – важная эксплуатационная характеристика сорбционных материалов с подвижной фазой экстрагента. Снижение содержания экстрагента в фазе сорбента приводит к уменьшению емкостных свойств ТВЭКСов и импрегнатов.

Изменение массового содержания экстрагента в импрегнатах на основе ДИДА и ТАА при различном их содержании, а также ТВЭКС-ДИДА изучали по методике, описанной в разделе 2.2.12. Данные по содержанию экстрагента в

сорбентах в зависимости от цикла сорбции-десорбции представлены на рисунке 25.

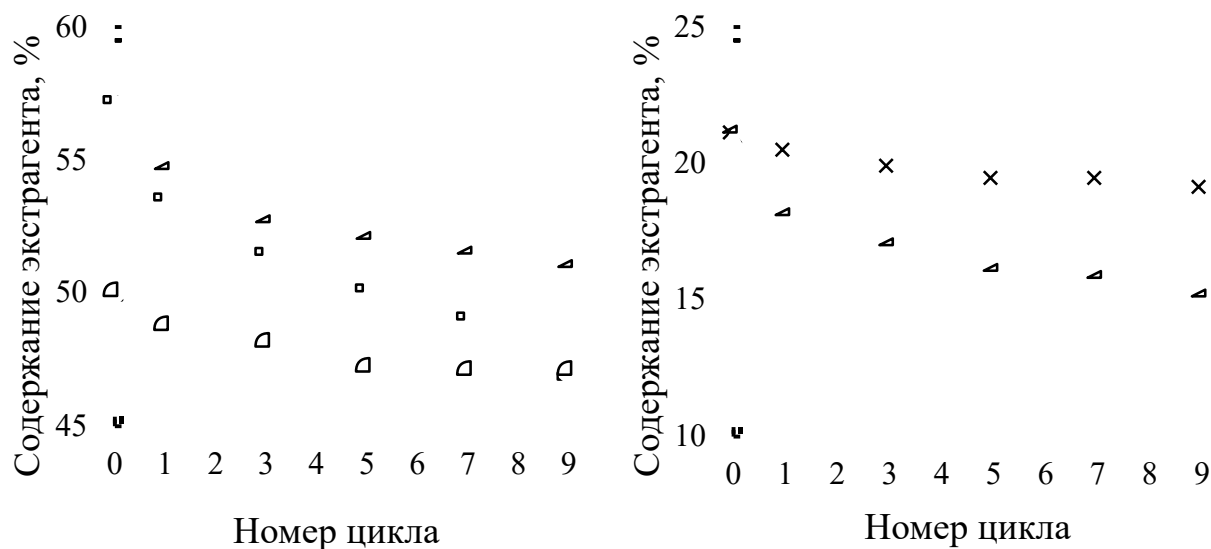


Рисунок 25 – Содержание экстрагента в циклах сорбции-десорбции
 (▲ – И-ДИДА 57 %, × – И-ДИДА 21 %, ■ – И-ТАА 57 %, ◆ – ТВЭКС-ДИДА, ● – И-ТАА 21 %)

При сравнении фазовой стабильности импрегнатов на основе экстрагентов ДИДА и ТАА стоит отметить стабильность фазового состава импрегнатов на основе ДИДА. Так, содержание ТАА в импрегнате с исходным его содержанием 57 % за 9 циклов сорбции-десорбции снизилось до 47 %, что соответствует снижению в 34 % относительно исходного содержания экстрагента в импрегнате. В то же время в импрегнате И-ДИДА 57 % содержание экстрагента после 9 циклов составило ~51 %, что соответствует снижению его содержания 22,1 %. Это может быть объяснено разветвленной структурой вторичного амина ДИДА (рисунок 26), благодаря которой он менее подвержен вымыванию из пор матрицы в циклах сорбции-десорбции.

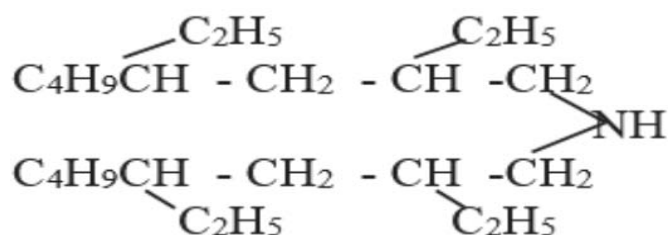


Рисунок 26 – Структурное изображение диизододециламина (ДИДА)

Графическая интерпретация данных по снижению содержания экстрагента в сорбентах относительно исходного в зависимости от цикла сорбции-десорбции представлено на рисунке 27.



Рисунок 27 – Снижение содержания экстрагента в циклах сорбции- десорбции от его исходного содержания

(▲ – И-ДИДА 57 %, × – И-ДИДА 21 %, ■ – И-ТАА 57 %, ◆ – ТВЭКС-ДИДА, ● – И-ТАА 21 %)

Полученные результаты подтверждают доступную информацию о том, что фазовая стабильность ТВЭКСов выше, чем импрегнатов. Эта особенность связана с процессом синтеза ТВЭКСов и, видимо, более равномерным распределением экстрагента в порах матрицы.

Таким образом, наиболее стабильным фазовым составом отличаются ТВЭКС-ДИДА и импрегнат на основе ДИДА (21 %), относительные потери экстрагента которых составили 11,2 и 11,8 %, соответственно, за 9 циклов

сорбции-десорбции, что в таком интервале содержаний экстрагента свидетельствует о постоянстве относительных потерь и независимости их от исходного содержания в материалах.

4.5. Изучение сорбции рения из солянокислых растворов ТВЭКСом-ДИДА в динамических условиях

Исходя из полученных в разделах 4.1–4.3 результатов для проведения сорбции рения из солянокислого раствора выщелачивания рения из твердого остатка выщелачивания цветных металлов при комплексной переработке шлифотходов никелевых суперсплавов в качестве сорбента был выбран ТВЭКС-ДИДА. Среди всех рассматриваемых сорбентов снижение содержания экстрагента в ТВЭКСе-ДИДА за 9 циклов сорбции-десорбции составило 11,2 % от исходного содержания экстрагента в 50 % (таблица 15).

Кроме того, при теоретической сорбционной емкости по перренат-иону, рассчитанной исходя из реакции обмена Cl^- -иона, связанного с функциональной группой ДИДА, на ReO_4^- -ион в мольном соотношении 1 : 1 ТВЭКС-ДИДА проявляет большую сорбционную способность по рению (65,5 %) при сорбции из раствора выщелачивания рения, получаемого при комплексной переработке никелевых суперсплавов.

Таблица 15 – Сравнение характеристик экстрагентсодержащих материалов

Параметры сравнения	И-ДИДА 21 %	И-ТАА 21 %	И-ДИДА 57 %	И-ТАА 57 %	ТВЭКС- ДИДА
Вымывание за 9 циклов, %	11,8	33,6	22,2	34,0	11,2
$\alpha_{\text{мод}}$, %	89,2	76,7	95,7	98,5	94,8
Теоретическая емкость, мг/г	99,4	100	273	275	238
Практическая емкость, мг/г	84	51	149	148	155,8
$\alpha_{\text{реал}}$, %	84,5	51	54,6	53,8	65,5

В динамическом режиме была исследована сорбция рения из солянокислого раствора переботки шлифотходов никелевого суперсплава (согласно методике, п. 2.3.6). Для эксперимента отобрали навеску 5 г ТВЭКСа-ДИДА, исходная концентрация рения – 1 г/л. Выходная кривая сорбции рения представлена на рисунке 28.

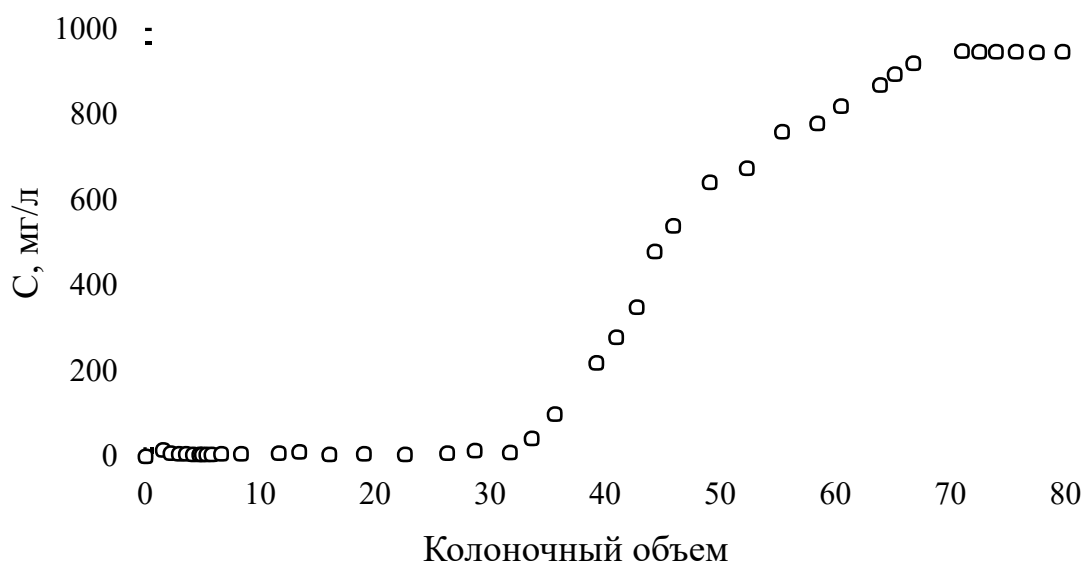


Рисунок 28 – Выходная кривая сорбции рения из солянокислых растворов ТВЭКСом-ДИДА

Значение полной динамической обменной емкости ТВЭКСа-ДИДА по рению составило 55 мг/л или 105 мг/г. До полного насыщения комплексообразующего ионита ТВЭКС-ДИДА пропущено 70 колоночных объемов раствора.

Выходная кривая сорбции рения позволяет определить не только полную динамическую объемную емкость смолы, но и кинетический коэффициент сорбции β . Кинетический коэффициент сорбции определяли по формуле (17):

$$\beta = \frac{\Delta t}{k_k \cdot \ln \left(\frac{C_{\text{исх}}}{C_{\text{сбр}}} \right)} \quad (17)$$

где: k_k – отношение объемной емкости смолы к исходной концентрации элемента в растворе (коэффициент концентрирования); $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация элемента в растворе, мг/л; $C_{\text{сбр}}$ – концентрация элемента в растворе при проскоке, мг/л; Δt – рабочее время сорбции, ч.

Рабочее время сорбции – время от появления проскока с концентрацией, определяемой, как сбросная, до выхода раствора с исходной концентрацией на выходной кривой сорбции составило 11,8 ч, коэффициент концентрирования – 55, значение кинетического коэффициента β – 0,05 ч.

Полученный кинетический коэффициент сорбции рения ТВЭКСом-ДИДА может быть использован для расчета оборудования при заданной скорости пропускания раствора.

Экспериментальные данные были обработаны с использованием наиболее распространенных моделей для математической обработки выходных кривых сорбции – Томаса, Юна-Нельсона и времени работы толщины слоя (BDST), линеаризованные прямые представлены на рисунке 29. Результаты обработки экспериментальных данных по моделям приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Параметры моделей динамики сорбции

Модель	Параметры	Значение	R ²
Томаса	$K_T, \text{см}^3/(\text{мг} \cdot \text{мин})$	0,0088	0,903
	$q_0, \text{мг/г}$	106	
Юна-Нельсона	$K_{YN}, 1/\text{мин}$	0,0091	0,916
	$\tau, \text{час}$	11,3	
BDST	$K, \text{см}^3/(\text{мг} \cdot \text{мин})$	0,0096	0,903
	$N_0, \text{мг/см}^3$	0,845	

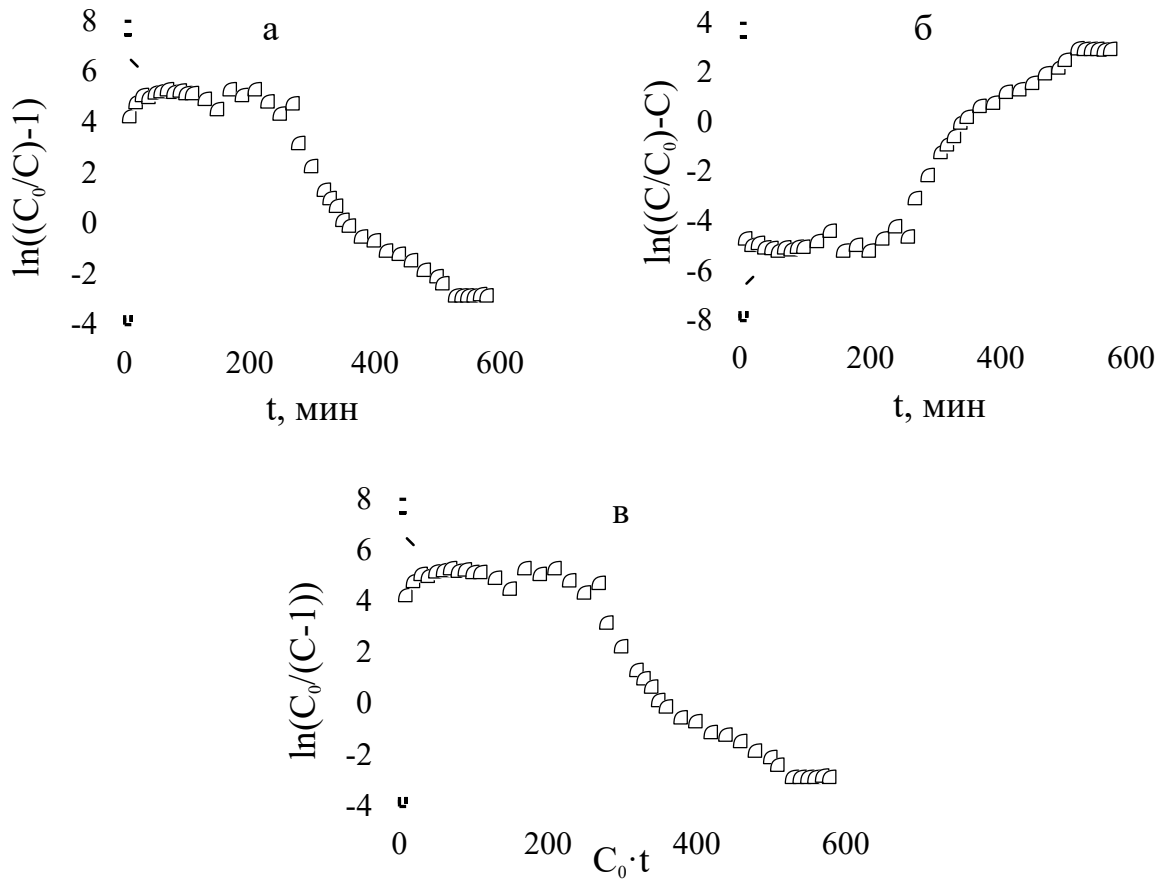


Рисунок 29 – Графическое изображение математической обработки выходной кривой сорбции рения ТВЭКСом-ДИДА по уравнениям: а – Томаса, б – Юна-Нельсона, г – времени работы толщины слоя (BDST)

Наибольшее значение коэффициента детерминации при обработке выходной кривой сорбции рения отмечается при использовании модели Юна-

Нельсона. На основе этих значений можно определять параметры сорбции рения в динамических условиях из солянокислого раствора переработки шлифотходов ренийсодержащего сплава.

4.6. Изучение десорбции рения раствором аммиака из ТВЭКСа-ДИДА в динамических условиях

Данные выходной кривой элюирования – неотъемлемая часть массива данных, требуемых для проектирования сорбционных аппаратов.

В динамическом режиме была исследована десорбция рения раствором 8 % NH_4OH из ТВЭКСа-ДИДА, насыщенного до 105 мг/г (раздел 4.3), при скорости пропускания раствора 1 м/ч. Выходная кривая десорбции рения представлена на рисунке 30.

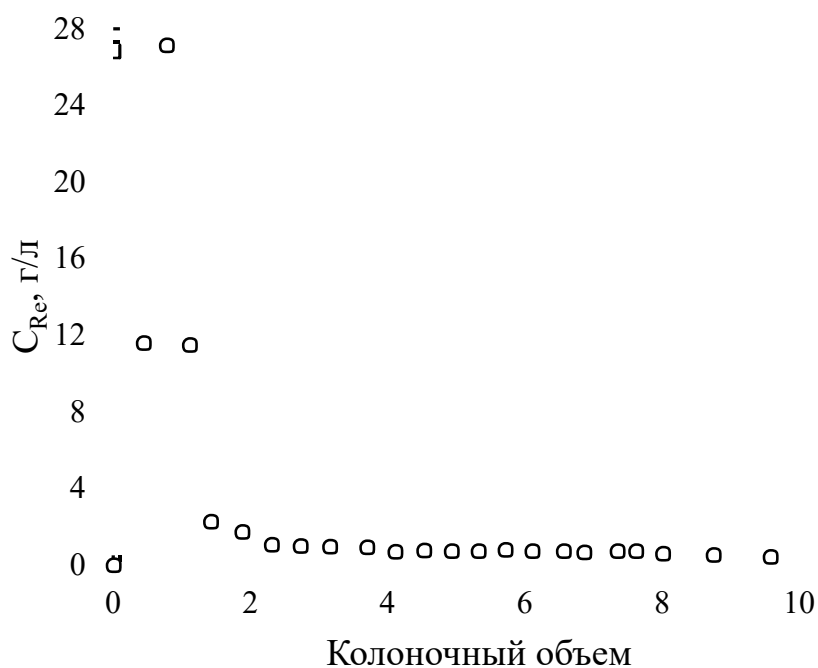


Рисунок 30 – Выходная кривая десорбции рения раствором 8 % NH_4OH с ТВЭКСа-ДИДА

Максимальная концентрация рения в элюате составила 27 г/л, средняя концентрация рения в элюате – 2 г/л, 80 % рения переходит в 2 колоночных объема элюата. Степень концентрирования рения, рассчитанная как отношение концентрации рения в «пиковой» фракции к концентрации рения в исходном растворе составила 27.

4.7. ИК-спектроскопические исследования ТВЭКСа-ДИДА

Для установления состава сорбируемого соединения рения были получены ИК спектры образцов ТВЭКСа-ДИДА и ТВЭКСа, насыщенного рением из модельного раствора с его содержанием – 1 г/л. Образцы готовили по методике, описанной в разделе 2.3.11. ИК спектры исходного (красного) и насыщенного (синего) рением ТВЭКСа-ДИДА представлены на рисунке 31, насыщенного Cl^- ионами – на рисунке 32. Отнесение полос в последнем спектре приведено в таблице 16. ИК спектр образца ТВЭКСа-ДИДА, насыщенного только рением, представлен на рисунке 33, отнесение полос в этом спектре приведено в таблице 17.

При насыщении рением ТВЭКСа-ДИДА наблюдается полоса поглощения $925,61 \text{ см}^{-1}$ отнесенная к валентным колебаниям перренат-ионов. В ИК-спектре ТВЭКСа-ДИДА в Cl^- – форме присутствует полоса поглощения $1678,07 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к деформационным колебаниям N-H аминогрупп. При насыщении рением в спектре ТВЭКСа-ДИДА наблюдается смещение полосы деформационных колебаний N-H аминогрупп с $1678,07 \text{ см}^{-1}$ до $1653,13 \text{ см}^{-1}$. Кроме того в ИК-спектре ТВЭКСа-ДИДА в Cl^- – форме присутствует полоса поглощения $3419,52$, относящаяся к валентным колебаниям =NH аминогрупп. При насыщении рением в спектре ТВЭКСа-ДИДА наблюдается смещение полосы колебаний =NH аминогрупп с $3419,52 \text{ см}^{-1}$ до $3388,08 \text{ см}^{-1}$.

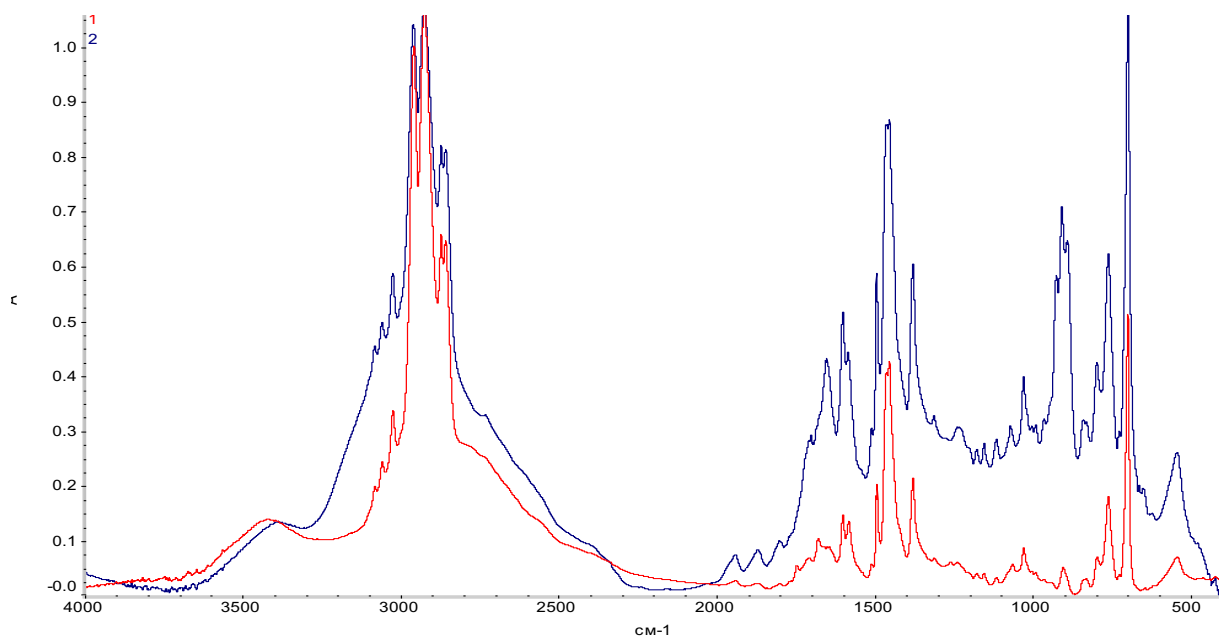


Рисунок 31 – ИК спектры исходного и насыщенного рением ТВЭКСа–ДИДА

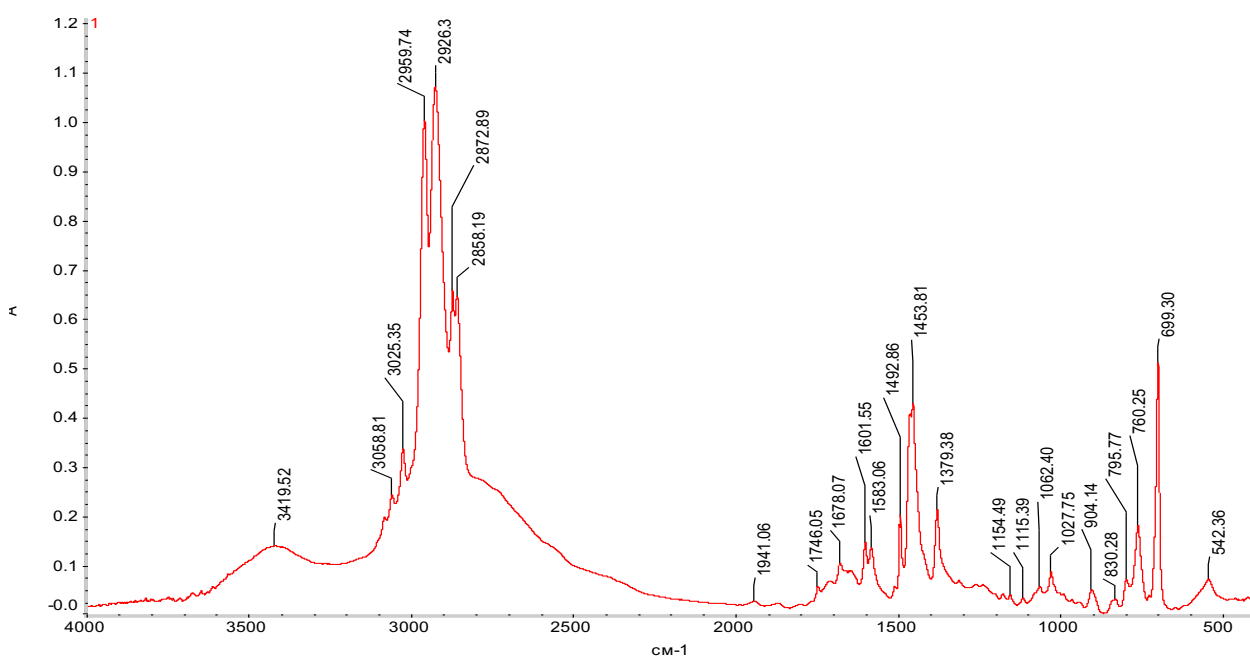


Рисунок 32 – ИК-спектр ТВЭКСа–ДИДА в C1-форме

Таблица 17 – Отнесение основных полос в ИК-спектре ТВЭКС-ДИДА в С1-форме

Частота, см ⁻¹	Отнесение полос	Интенсивность
542,36	Полосы конформационной упорядоченности полимерных цепей матрицы	0,0689
699,30	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н монозамещенного бензольного кольца	0,517
760,25	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н дизамещённого бензольного кольца	0,179
795,77		
830,28	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н паразамещенных бензольных колец в ионитах на полистирольной основе	0,0291
1154,49	Колебания N-O	0,0386
1453,81	Колебания С=C бензольного кольца в ионитах на полистирольной основе	0,426
1492,86	Валентные колебания С=C и С=N в ионитах на полистирольной основе	0,200
1583,06		0,135
1601,55		0,146
1678,07	Деформационные колебания N-H аминогрупп	0,101
2858,19	Валентные колебания СН ₂ -групп	0,646
2872,89		0,658
2926,35		1,070
2959,74		1,003
3025,35	Валентные колебания СН-групп	0,336
3058,81		0,241
3419,52	Валентные колебания =NH	0,137

Таблица 18 – Отнесение основных полос и ИК-спектре ТВЭКС-ДИДА, насыщенного рением

Частота, см ⁻¹	Отнесение полос	Интенсивность
541,49	Полосы конформационной упорядоченности полимерных цепей матрицы	0,0588
698,86	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н монозамещенного бензольного кольца	0,241
760,21	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н дизамещённого бензольного кольца	0,140
838,90	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н паразамещенных бензольных колец в ионитах на полистирольной основе	0,0722
925,61	Валентные колебания перренат-иона	0,131
1237,80	Колебания N-O	0,0690
1313,70		0,0737
1454,01	Деформационные С-Н колебания СН ₂ групп в ионитах на полистирольной основе	0,194
1493,10	Валентные колебания С=C и С=N в ионитах на полистирольной основе	0,132
1584,37		0,100
1601,75		0,116
1653,13	Деформационные колебания N-H аминогрупп	0,0970
2858,20	Валентные колебания СН ₂ - групп	0,182
2872,92		0,184
2927,33		0,240
2960,83		0,233
3388,08	Валентные колебания =NH	0,0305

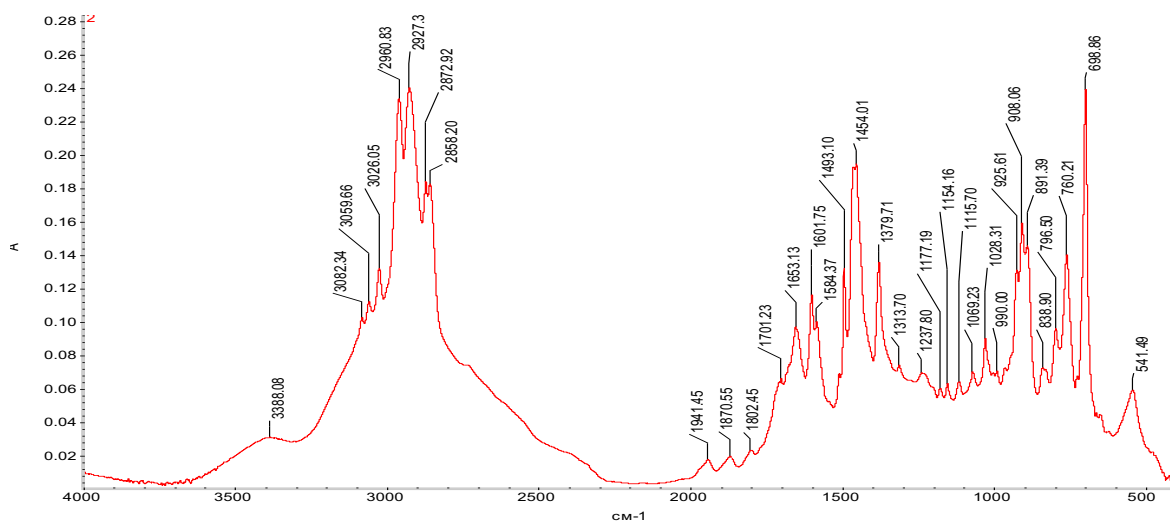


Рисунок 33 – ИК-спектр ТВЭКСа-ДИДА, насыщенного рением

На основании полученных данных составлена предположительная реакция ионного обмена перренат-иона на хлорид-ион, связанный с аминогруппой, входящей в состав диизододециламина.

4.8. Извлечение рения из маточного раствора осаждения никель-кобальтового концентрата углеродным композитом

Насыщенные рением растворы, образуемые при переработке отходов никелевых сплавов, могут быть переработаны экстракционными или сорбционными методами, а из рафината экстракции или раствора после сорбции рения выделяют никелевый или никель-кобальтовый концентрат осаждением при pH 7–8.

Состав образующегося маточного раствора осаждения никеля или никель-кобальтового концентрата включает рений и макропримеси, не перешедшие в никелевый или никель-кобальтовый концентрат. Концентрация рения в маточных растворах осаждения определяется содержанием рения в исходных

отходах, режимом их вскрытия и, в основном, условиями осуществления экономически выгодного процесса извлечение рения.

Маточный раствор был получен осаждением никель-кобальтового концентрата раствором Na_2CO_3 при $\text{pH} \sim 8,0$ из раствора после экстракции рения. Эксперименты по сорбции рения из маточного раствора проводили в статических условиях при кислотности, соответствующей $\text{pH} 2$ [1]. Исходный маточный раствор имел следующий состав по основным элементам, мг/л: $\text{Re} - 8,36$, $\text{Ni} - 1,06$, $\text{Co} - 0,1$, $\text{W} - 0,1$, $\text{pH} - \sim 8,0$.

Изотерма сорбции рения из маточного раствора (рисунок 34) имеет линейный характер и описывается уравнением Генри со значением константы (2100 ± 600) мл/г (коэффициент детерминации $R^2 0,911$).

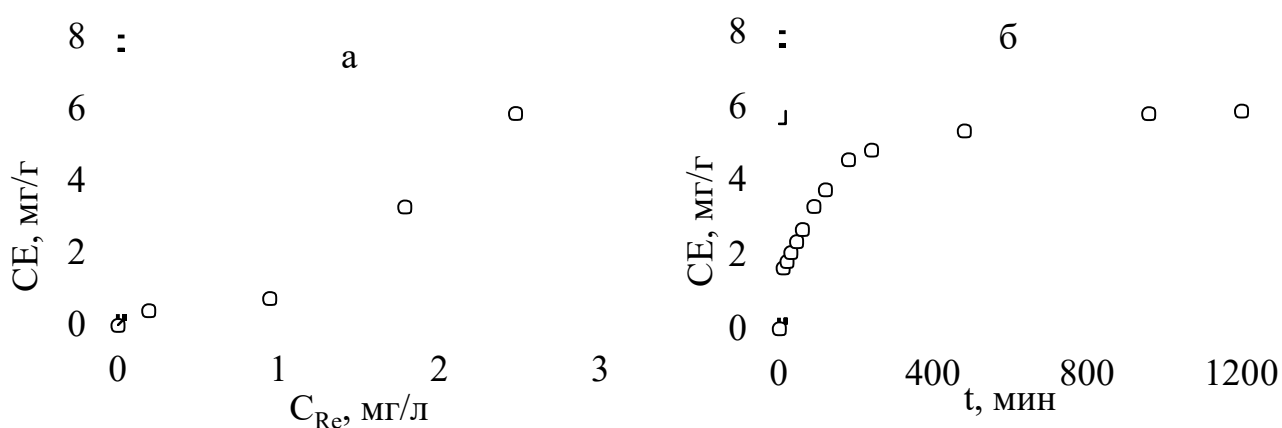


Рисунок 34 – Изотерма (а) и интегральная кинетическая кривая (б) сорбции рения углеродным фторопласт-содержащим композитом из маточного ($\text{pH} 2$) раствора

Ход интегральной кинетической кривой сорбции рения углеродным композитом (рисунок 35 б) свидетельствует о высокой скорости поглощения рения в начальный период времени, за 180 мин. степень завершенности процесса сорбции (параметр F) достигает значения 0,785. Наибольшее значение коэффициента детерминации $R^2 \geq 0,999$ при обработке кинетических данных по модели псевдвторого порядка (таблица 19).

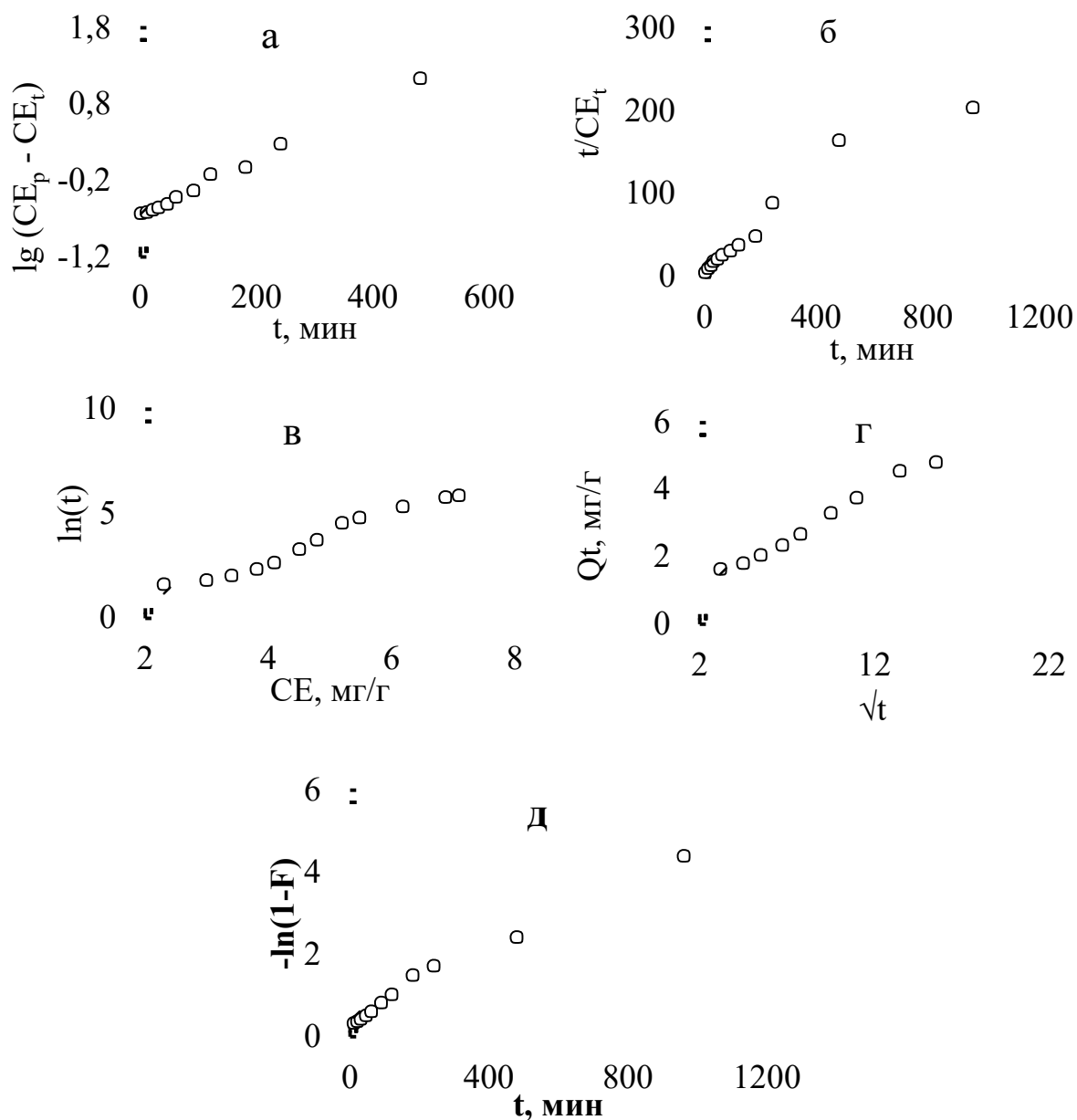


Рисунок 35 – Кинетические кривые сорбции рения из маточного (C_{Re} 8,36 мг/л) сернокислого (рН 2) раствора углеродным композитом, линейаризованные по моделям: а – псевдопервого порядка, б – псевдвторого порядка, в – Еловича, г – внутренней диффузии, д – внешней диффузии.

Кинетические данные по сорбции рения не линейаризуются функцией, описывающей закономерности внешнедиффузионной кинетики, таким образом, пленочная (внешняя) диффузия не является скоростьопределяющей стадией сорбционного процесса рения.

Таблица 19– Кинетические параметры сорбции рения углеродным композитом из маточного раствора осаждения никель-кобальтового концентрата

Модель псевдопервого порядка		Модель псевдвторого порядка		Модель внутренней диффузии		Модель Еловича		Модель внешнедиффузионной кинетики	
$k_1, \text{мин}^{-1} \cdot 10^3$	R^2	$k_2, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot 10^3$	R^2	$k_p, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$	R^2	$\beta, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$	R^2	$B, \text{мг/г} \cdot 10^5$	R^2
1,60	0,964	2,80	0,999	1,70	0,989	0,55	0,975	1,14	0,767

Зависимость, представленная в координатах $Q_t - \tau^{1/2}$, не проходит через начало координат (рисунок 35 г), что указывает на влияние толщины пограничного слоя, то есть внешней диффузии, на скорость процесса сорбции. По-видимому, процесс сорбции рения углеродным фторопласт-содержащим композитом протекает по смешанно-диффузионному механизму с возрастающей, по мере увеличения концентрации ионов ReO_4^- на поверхности пор композита, долей внутренней диффузии³.

При проведении экспериментов по оценке стабильности сорбционных свойств углеродного фторопласт-содержащего композита в сорбционно-десорбционных циклах и сравнении со стабильностью свойств слабоосновного анионита Puromet MTA1701 – селективного сорбента, широко используемого для извлечения рения, отмечено увеличение степени сорбции на втором цикле (76,7 %) (таблица 20), что может быть связано с обновлением поверхности пор сорбента.

³ Тарганов И.Е., Бардыш А.В., Трошкина И.Д. Сорбция рения из маточных кобальт-никелевых растворов комплексной переработки отходов ренийсодержащих суперсплавов // Журн. прикладн. химии. 2022. Т. 95. Вып. 11–12. С. 1439–1447. DOI: 10.31857/S0044461822110081; EDN: GQZVJH.

Таблица 20 – Сорбционные свойства сорбентов при извлечении рения из маточного раствора в последовательных циклах сорбции-десорбции

Сорбент	Цикл	Сорбционная ёмкость, мг/г	Коэффициент распределения, мл/г	Степень извлечения, %
Углеродный композит	1	2,30	647	55,5
	2	3,18	967	76,7
	3	1,95	451	46,9
Puromet МТА1701	1	3,17	1620	76,5
	2	3,55	2960	85,6
	3	2,64	868	63,6

Снижение сорбционной емкости и степени сорбции рения углеродным композитом на третьем цикле, вероятно связано с наличием органических примесей (экстрагента, разбавителя и других), оставшихся в маточном растворе, так как осаждению кобальт-никелевого концентрата предшествовала операция экстракции рения. Сопутствующие компоненты раствора могут адсорбироваться углеродным композитом, конкурируя с адсорбцией ионов ReO_4^- .

Этот фактор, видимо, имеет меньшее влияние при сорбции рения композитом на втором цикле: освобождение активных центров угля от остатков гидрофобного полимера способствует и удалению части адсорбированных ими органических соединений.

Выбранный композит отличается значительным постоянством сорбционно-десорбционных характеристик в циклических исследованиях.

4.9. Выводы к главе 4

1. В статических условиях изучена сорбция рения комплексообразующими ионитами на основе экстрагентов ДИДА и ТАА из солянокислого раствора выщелачивания шлифотходов ренийсодержащего сплава. Методом переменных объемов получены изотермы сорбции рения комплексообразующими ионитами из солянокислых растворов выщелачивания шлифотходов ренийсодержащего сплава, которые с наибольшими коэффициентами детерминации описываются уравнением Ленгмюра. Значение констант Ленгмюра материалами ТВЭКС-ДИДА, И-ДИДА 21 %, И-ТАА 21 %, И-ДИДА 57 %, И-ТАА 57 % составили 0,026, 0,012, 0,0062, 0,022 и 0,042 л/г, соответственно. Значения предельной адсорбционной емкости SE_{∞} – 189, 93,5, 60,6, 179 и 169 мг/г, соответственно.

2. Повышение концентрации соляной кислоты приводит к снижению сорбционной емкости комплексообразующих ионитов на основе вторичного (ДИДА) и третичного (ТАА) аминов по рению.

3. Методом ограниченного объема получены интегральные кинетические кривые сорбции рения из солянокислых растворов ТВЭКСом-ДИДА и импрегнатами (И-ДИДА 21 %, И-ТАА 21 %, И-ДИДА 57 %, И-ТАА 57 %). Кинетические данные сорбции рения были обработаны с помощью кинетических (псевдо-первого, псевдо-второго порядка, Еловича) и диффузионной модели (Вебера-Морриса). Наибольшее значение коэффициента детерминации (R^2) наблюдается при использовании модели псевдо-второго порядка для материалов (И-ДИДА 21 %, И-ТАА 21 %, И-ДИДА 57 %, И-ТАА 57 %, ТВЭКС-ДИДА) со значением 0,992, 0,993, 0,994, 0,994, 0,998 соответственно, и с константой скорости 12,5, 21,3, 7,80, 8,60, 6,70 г·мг⁻¹·мин⁻¹. С помощью диффузионной модели Вебера-Морриса определено, что сорбцию рения лимитирует внутренняя диффузия.

4. Исследована фазовая стабильность материалов с подвижной фазой экстрагента. Установлено, что стабильность фазового состава комплексообразующих ионитов на основе экстрагента ДИДА выше, чем на основе экстрагента ТАА. При этом фазовая стабильность ТВЭКСов выше, чем импрегнатов. Относительное снижение содержания экстрагента в комплексообразующих ионитах И-ДИДА 21 %, И-ТАА 21 %, И-ДИДА 57 %, И-ТАА 57 %, ТВЭКС-ДИДА за 9 циклов сорбции-десорбции составило 11,8, 33,6, 22,2, 34,0, 11,2 %, соответственно.

5. Исследованы динамические характеристики сорбции рения ТВЭКСом-ДИДА из солянокислых растворов выщелачивания шлифотходов ренийсодержащего сплава. Полная динамическая обменная емкость ТВЭКСа-ДИДА по рению составила 105 мг/г, значение кинетического коэффициента сорбции рения при значении сбросной концентрации 15 мг/л составило 0,05 ч.

6. Изучены динамические характеристики десорбции рения 8 % аммиаком с ТВЭКСа-ДИДА при скорости пропускания раствора 1 м/ч. Максимальная концентрация рения в элюате составила 27 г/л. Основное количество рения (80 %) концентрируется в 2 удельных объемах элюата.

7. Методом ИК-спектроскопии показано, что при насыщении рением в спектре ТВЭКСа-ДИДА наблюдается смещение полосы деформационных колебаний N-H аминогрупп с 1678,07 до 1653,13 см^{-1} .

8. Сорбция рения из маточного раствора осаждения никеля или никель-кобальтового концентрата с помощью углеродного композита протекает с высоким коэффициентом распределения – (2100 ± 350) мл/г по смешанно-диффузионному механизму с возрастающей, по мере увеличения концентрации ионов ReO_4^- на поверхности пор композита, долей внутренней диффузии.

ГЛАВА 5. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛИФОТХОДОВ РЕНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СУПЕРСПЛАВА

5.1. Изучение равновесных характеристик сорбции кобальта из солянокислых растворов анионитами различного типа

На основании данных, приведенных в литературном обзоре, сорбцию кобальта из модельных растворов с концентрацией Co 5 г/л проводили в 4 М HCl при температуре 70 °С.

Сорбцию кобальта проводили в статических условиях по методике, приведенной в п. 2.2.9, при соотношении фаз сорбент : раствор 1:15 (г : мл) с использованием анионообменных смол различной основности (п. 2.1.2):

- сильноосновных – Purolite A500U, Lewatit MonoPlus MP 800, Lewatit MonoPlus M 800, Lewatit K 6367, АМП, Indion 830, Indion GS 400, Axionit VPA G.2.4, Tokem 845, Purolite A600, Ambersep 920U;
- среднеосновного – АМ-2Б
- слабоосновных – Indion 850, Tokem 400.

Значения сорбционных емкостей анионитов по кобальту при сорбции из солянокислого раствора отражены на рисунке 36.

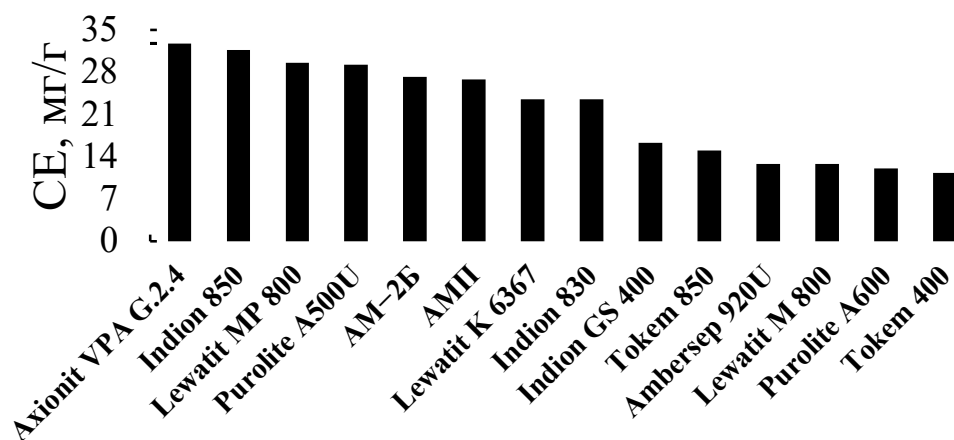


Рисунок 36 – Сорбционная емкость анионообменных смол по кобальту

Емкость анионитов по кобальту увеличивается в ряду сорбентов: Tokem 400 < Purolite A600 < Lewatit MonoPlus M 800 < Ambersep 920U < Tokem 850 < Indion GS 400 < Indion 830 < Lewatit K 6367 < АМП < АМ-2Б < Purolite A500U < Lewatit MonoPlus MP 800 < Indion 850 < Axionit VPA G.2.4.

При этом наибольшее значение емкости наблюдается для анионитов Axionit VPA G.2.4, Indion 850 и Lewatit MonoPlus MP 800 из-за большего сродства функциональных групп этих анионитов к комплексным анионам кобальта.

5.1.1. Влияние концентрации соляной кислоты на сорбцию кобальта при повышенной температуре

С целью оптимизации условий извлечения кобальта в статических условиях изучали влияние кислотности на сорбционную емкость смол в диапазоне концентраций 2–5 М HCl из модельных растворов с концентрацией кобальта 5 г/л при температуре 70 °С по методике, приведенной в п. 2.2.5. (таблица 21 и рисунок 37) на аниониты, выбранные в разделе 5.1.

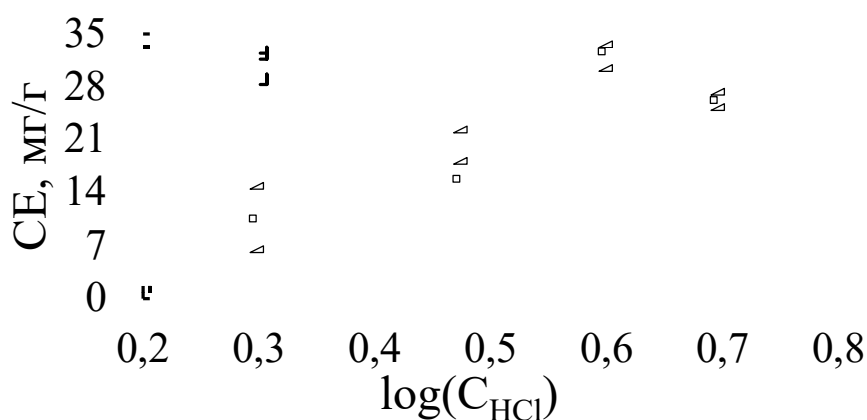


Рисунок 37 – Зависимость сорбционной емкости анионитов по кобальту от концентрации соляной кислоты

■ – Indion 850, ◆ – Lewatit MP 800, ▲ – Axionit VPA G2.4

Таблица 21 – Сорбционные характеристики выбранных анионитов по кобальту из солянокислых растворов

Сорбент	Концентрация $C_{\text{равн}}$, г/л	СЕ, мг/г	Степень извлечения, α , %	K_d , мл/г
Концентрация HCl – 2 М				
Axionit VPA G.2.4	4,77	5,6	7,2	1,1
Indion 850	4,50	9,6	12,5	1,9
Lewatit MP 800	4,21	14,0	18,2	3,6
Концентрация HCl – 3 М				
Axionit VPA G.2.4	4,08	17,3	22,4	3,5
Indion 850	4,24	14,9	19,3	3,9
Lewatit MP 800	3,80	21,5	28,0	5,6
Концентрация HCl – 5 М				
Axionit VPA G.2.4	3,24	26,5	34,5	5,3
Indion 850	3,33	25,3	32,9	5,1
Lewatit MP 800	3,39	24,4	31,8	4,9

Емкость сорбентов по кобальту из растворов с концентрацией соляной кислоты 5М ниже, чем из растворов с оптимальной концентрацией 4М, что может быть связано с преобладанием образования комплексного двухзарядного аниона состава CoCl_4^{2-} по отношению к однозарядному комплексному аниону CoCl_3^- .

5.1.2. Изотермы сорбции кобальта из солянокислых растворов выбранными анионитами

Изотерма сорбции – одна из основных равновесных характеристик сорбционного процесса, определяющих концентрирование элемента, объем

оборудования, его производительность. В работе изотермы сорбции получали методом переменных объемов по методике, описанной в разделе 2.2.3, для раствора кобальта с концентрацией 5 г/л, выбранной концентрации соляной кислоты – 4 М и температуре 70 °С. Равновесные данные по сорбции кобальта при разных соотношениях фаз представлены на рисунках 38–40.

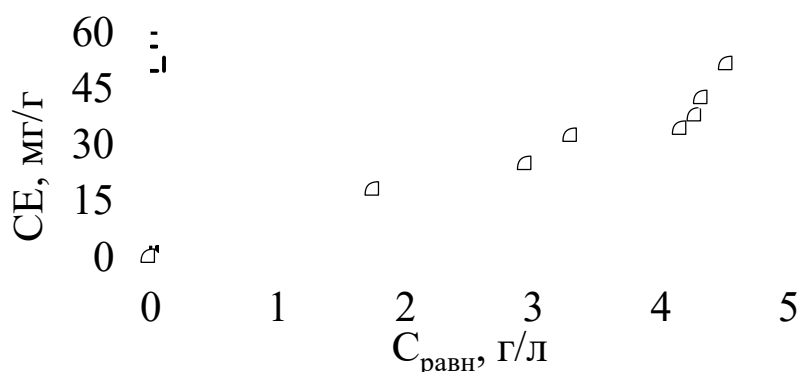


Рисунок 38 – Изотерма сорбции кобальта из раствора соляной кислоты (4 М) анионитом Axionit VPA G.2.4

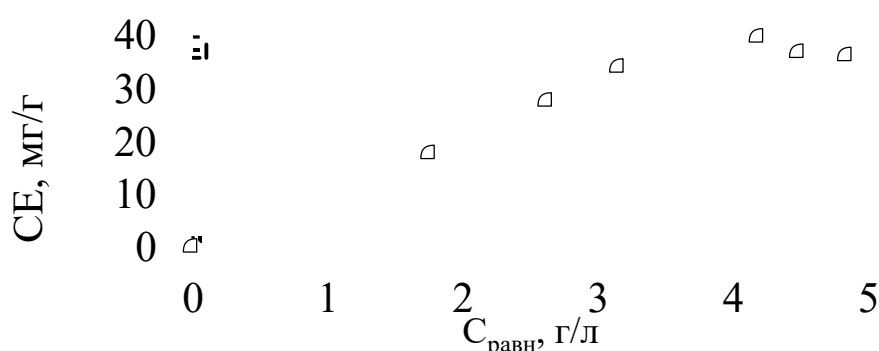


Рисунок 39 – Изотерма сорбции кобальта из раствора соляной кислоты (4 М) анионитом Lewatit MonoPlus MP 800

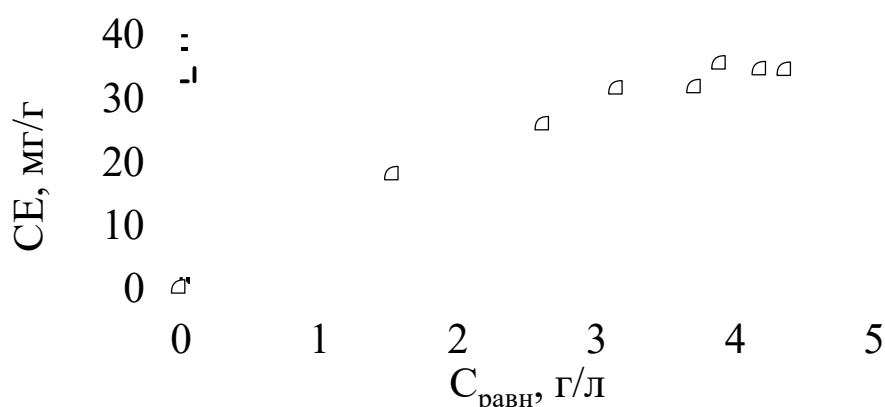


Рисунок 40 – Изотерма сорбции кобальта из раствора соляной кислоты (4 М) анионитом Indion 850

Учитывая не прямолинейный характер изотерм сорбции кобальта, математическую обработку экспериментальных данных проводили по моделям Фрейндлиха и Ленгмюра по методике, приведенной в п. 2.3.1. При вогнутом характере изотермы сорбции кобальта сильноосновным анионитом Axionit VPA G.2.4 обработку осуществляли только по модели Фрейндлиха.

Анаморфозы изотерм сорбции по модели Ленгмюра в координатах $(C/CE) - C$ представлены на рисунке 41.

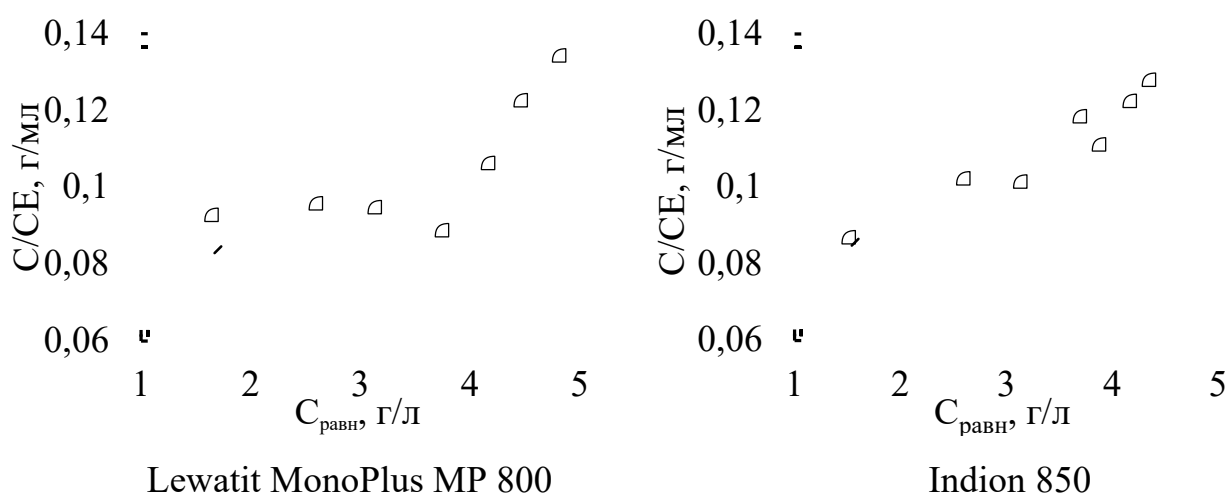


Рисунок 41 – Анаморфозы изотерм сорбции кобальта из раствора соляной кислоты с концентрацией 4 М анионитами по уравнению Ленгмюра

Анаморфоза изотермы сорбции кобальта анионитом марки Axionit VPA G.2.4 в координатах $\lg(CE) - \lg(C)$ по модели Фрейндлиха представлена на рисунке 42.

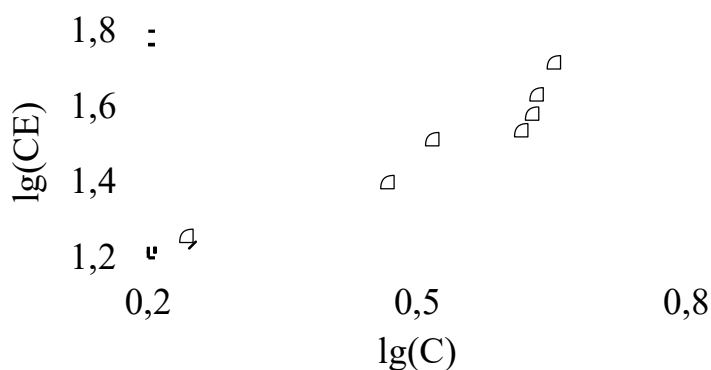


Рисунок 42 – Анаморфоза изотермы сорбции кобальта из раствора соляной кислоты с концентрацией 4 М анионитом марки Axionit VPA G2.4. по уравнению Фрейндлиха

Обработка изотерм сорбции кобальта анионитами Axionit VPA G.2.4, Lewatit MonoPlus MP 800 и Indion 850 по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха позволила определить константы равновесия с оценкой коэффициентов детерминации (таблица 22).

Таблица 22 – Равновесные характеристики сорбции кобальта из солянокислых растворов (4М) выбранными анионитами

Сорбент	Константа Фрейндлиха, мг/г	n	R ²	Константа Ленгмюра, л/мг	CE _∞ , мг/г	R ²
Axionit VPA G.2.4	9,64	0,511	0,9511	–	–	–
Lewatit MP 800	–	–	–	0,077	105	0,6264
Indion 850	–	–	–	0,206	74,1	0,9065

Результаты обработки показывают, что изотерма сорбции кобальта анионитом марки Axionit VPA G.2.4 с наибольшими коэффициентами детерминации описываются уравнением Фрейндлиха со значением константы 9,64 мг/г и параметра n 0,511. Изотермы сорбции кобальта анионитами марок Lewatit MP 800 и Indion 850 обрабатываются по уравнению Ленгмюра со значением констант 0,077 и 0,206 л/мг, соответственно. Значение предельной адсорбционной емкости сорбции кобальта анионитом марки Indion 850 составило 74,1 мг/г⁴.

⁴ Targanov I.E., Buintseva E.A., Troshkina I.D. Sorption of cobalt by anion exchangers from solutions for complex processing of rhenium-containing superalloys waste // Journal of Advanced Materials and Technologies. 2023. Vol. 8. № 3. P. 217–226. DOI: 10.17277/jamt.2023.03.pp.217-226

5.1.3. Предполагаемый механизм сорбции кобальта анионитом Indion 850

Для выявления взаимодействия ионов кобальта с функциональными группами анионита Indion 850 были сняты его ИК-спектры в исходном состоянии (сульфатная форма), в хлоридной форме и после насыщения кобальтом из раствора состава: $C(\text{Co}) - 5$ г/л, $C(\text{HCl}) - 4$ М, соотношение фаз Т:Ж – 1:15. ИК-спектроскопические исследования проводили в соответствии с методикой (п. 2.2.14.).

Результаты представлены в таблицах 24–26 и на рисунках 43–45.

В ИК – спектрах исходного анионита Indion 850 присутствуют полосы поглощения $1097,12$ и $1146,67$ см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям $\text{S}=\text{O}$ в анионах SO_4^{2-} , HSO_4^- , алкилсерной кислоты.

При переводе анионита Indion 850 из сульфатной формы в хлоридную наблюдается снижение интенсивностей полос поглощения в области $1097,12 - 1146,67$ см^{-1} и появление полосы $943,83$ см^{-1} .

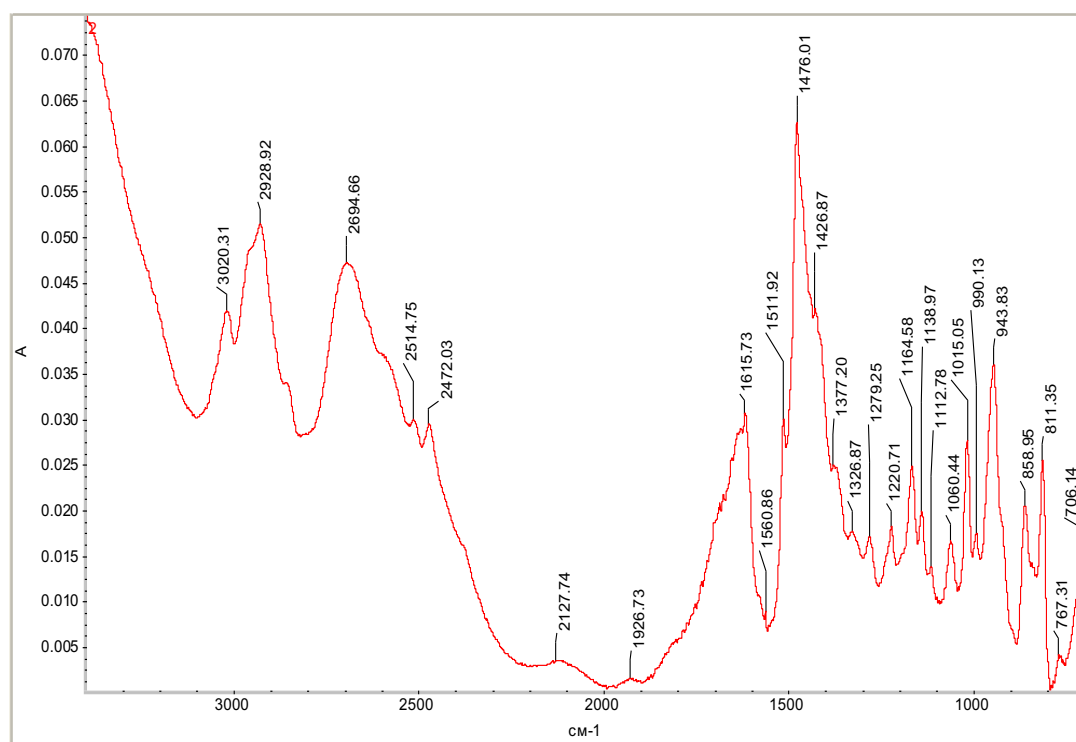


Рисунок 43 – ИК спектр анионита Indion 850 в хлоридной форме

Таблица 23 – Отнесение основных полос в ИК – спектре анионита Indion 850 в сульфатной форме

Частота, см ⁻¹	Отнесение полос
762,09	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н дизамещенного бензольного кольца в ионитах на полистирольной основе
891,25	Колебания N ⁺ (CH ₃) ₃ -групп в сильноосновных анионитах с алифатическими аминогруппами
1097,12 1146,67	Колебания ионов SO ₄ ²⁻ и HSO ₄ ⁻ в анионитах (сульфатная и бисульфатная формы)
1174,14	Колебания ионов HSO ₄ ⁻ в анионитах (бисульфатная форма)
1419,95	Деформационные колебания С-Н в СН ₂ -группах в ионитах на полистирольной основе
1455,64	Колебания С=С бензольного кольца и деформационные С-Н колебания СН ₂ -групп в ионитах на полистирольной основе
1493,74 1510,18 1573,66 1608,69	Валентные колебания С=С и С=N ароматических бензольных колец в ионитах на полистирольной основе
1681,18	Деформационные колебания ОН молекул воды, N-H аминогрупп в низкоосновных анионитах
2770,13	Колебания диметиламиногрупп в низкоосновных анионитах
2934,60	Валентные колебания СН ₂ -групп
3015,86	Валентные колебания С-Н бензольных колец

Таблица 24 – Отнесение основных полос в ИК – спектре анионита Indion 850 в хлоридной форме

Частота, см ⁻¹	Отнесение полос
767,31	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н дизамещенного бензольного кольца в ионитах на полистирольной основе
891,25	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н паразамещенных бензольных колец в ионитах на полистирольной основе
1138,97 1112,78 1164,58	Колебания ионов SO ₄ ²⁻ и HSO ₄ ⁻ в анионитах (сульфатная и бисульфатная формы)
1426,87	Деформационные колебания С-Н в СН ₂ -группах в ионитах на полистирольной основе
1476,01 1511,92 1615,73	Валентные колебания С=С и С=N ароматических бензольных колец в ионитах на полистирольной основе
2694,66	Валентные колебания N ⁺ -Н протонированных низкоосновных аминогрупп в анионитах
2928,92	Валентные колебания СН ₂ -групп
3020,31	Валентные колебания С-Н бензольных колец

Таблица 25 – Отнесение основных полос в ИК – спектре анионита Indion 850, насыщенного кобальтом

Частота, см ⁻¹	Отнесение полос
705,81	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н монозамещенного бензольного кольца в ионитах на полистирольной основе (при неполном полимераналогичном превращении полистирола)
767,31	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н дизамещенного бензольного кольца в ионитах на полистирольной основе
891,25	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н паразамещенных бензольных колец в ионитах на полистирольной основе
1112,91 1137,16 1163,14	Колебания ионов SO ₄ ²⁻ и HSO ₄ ⁻ в анионитах (сульфатная и бисульфатная формы)
1427,31	Деформационные колебания С-Н в СН ₂ -группах в ионитах на полистирольной основе
1474,95 1511,95 1615,64	Валентные колебания С=С и С=N ароматических бензольных колец в ионитах на полистирольной основе
2700,37	Валентные колебания N ⁺ -Н протонированных низкоосновных аминогрупп в анионитах
2930,68	Валентные колебания СН ₂ -групп
3022,31	Валентные колебания С-Н бензольных колец

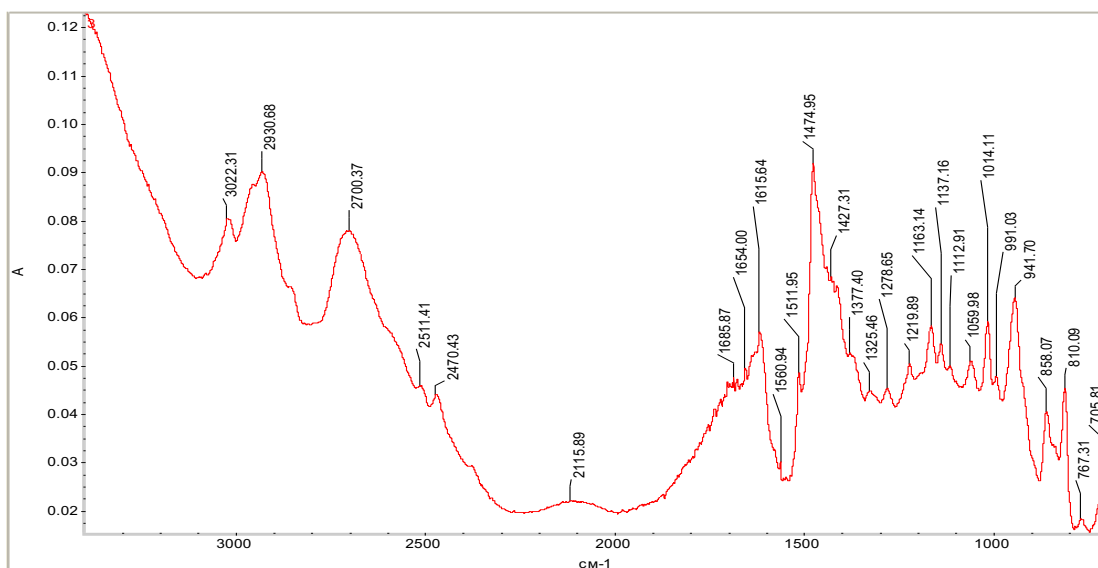


Рисунок 44 – ИК спектр анионита Indion 850, насыщенного кобальтом

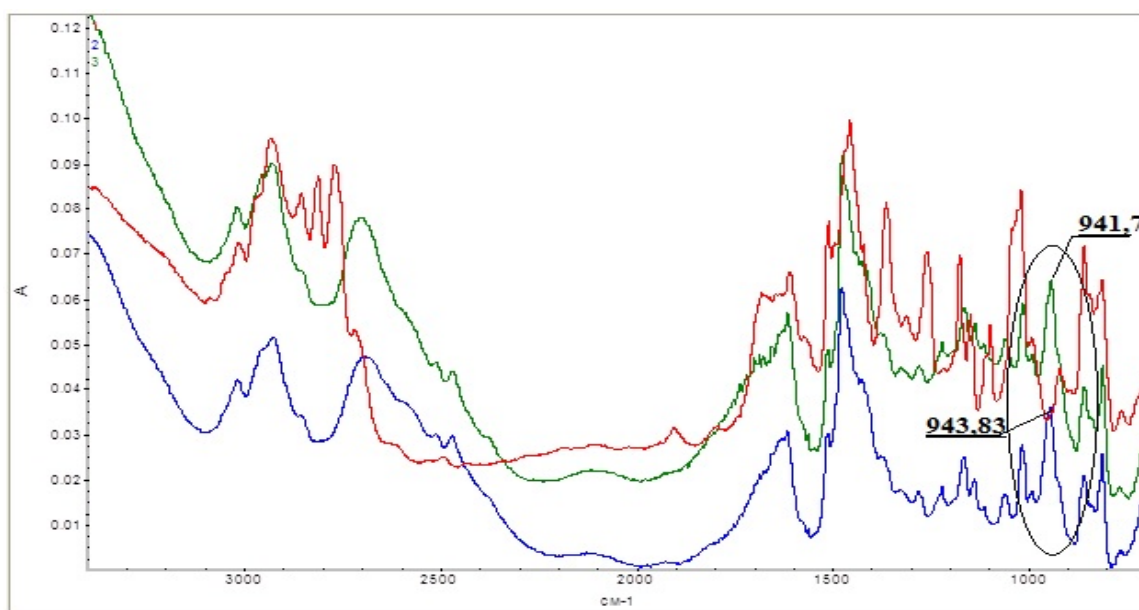
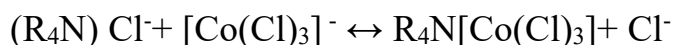
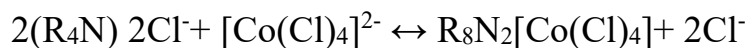
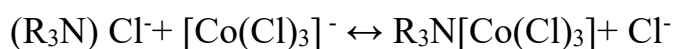
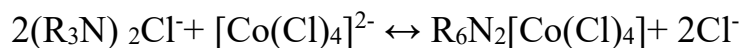
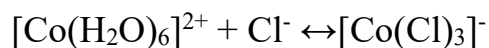
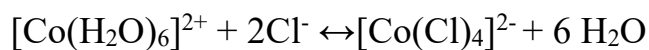


Рисунок 45 – ИК спектр анионита Indion 850:

исходный вид (сульфатная форма) —, хлоридная форма —, анионит, насыщенный кобальтом —

Стоит отметить, что функциональными группами анионита Indion 850 являются третичные и четвертичные амины, поэтому наблюдаемые изменения в ИК-спектрах при сорбции кобальта анионитом Indion 850 позволяют предположить механизм ионного обмена анионов этого элемента в соответствии с реакциями:



5.1.4. Изучение кинетики сорбции кобальта анионитами из солянокислых растворов

Данные по кинетике позволяет не только определить, с какой скоростью протекает реакция и как быстро устанавливается равновесное состояние, но также полезны для оценки лимитирующей стадии сорбции.

Кинетические характеристики изучали в статических условиях при температуре 70 °С по методике, описанной в п. 2.2.7. Были построены интегральные кинетические кривые сорбции кобальта из солянокислых растворов (рисунок 46).

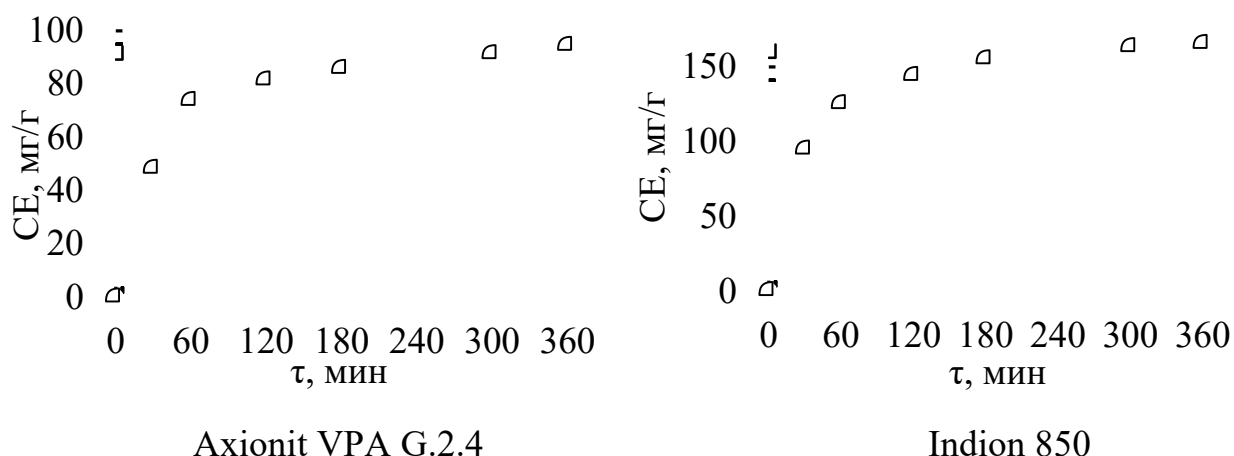


Рисунок 46 – Интегральные кинетические кривые сорбции кобальта из солянокислых растворов анионитами

Линеаризованные кинетические кривые сорбции кобальта анионитами Indion 850 и Axionit VPA G.2.4. из солянокислых растворов представлены на рисунках 47–50.

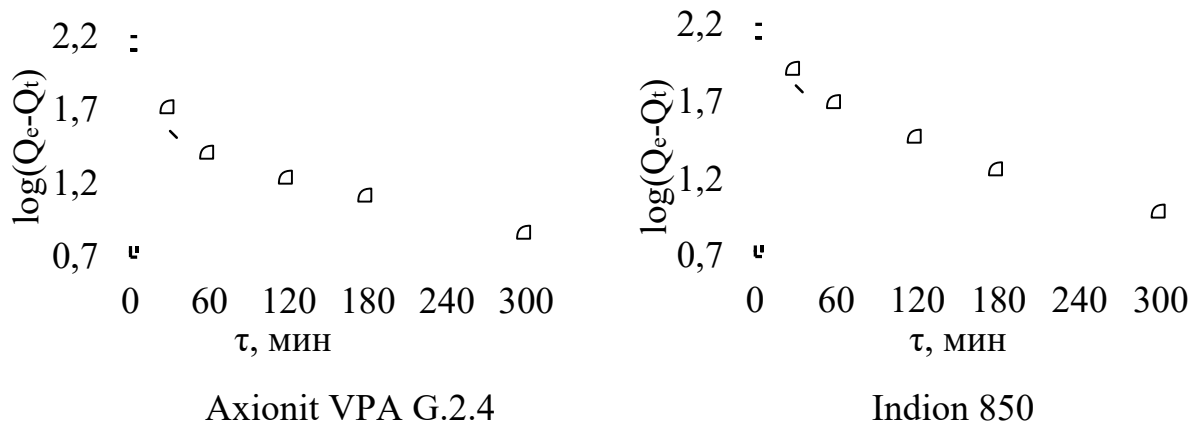


Рисунок 47 – Линеаризация кинетических данных сорбции кобальта из солянокислых растворов анионитами по модели псевдо-первого порядка

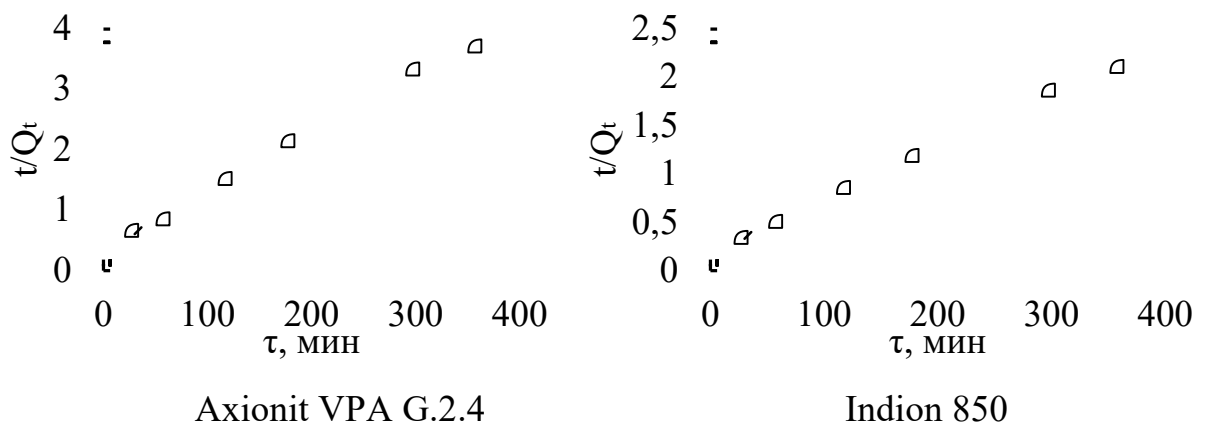


Рисунок 48 – Линеаризация кинетических данных сорбции кобальта из солянокислых растворов анионитами по модели псевдо-второго порядка

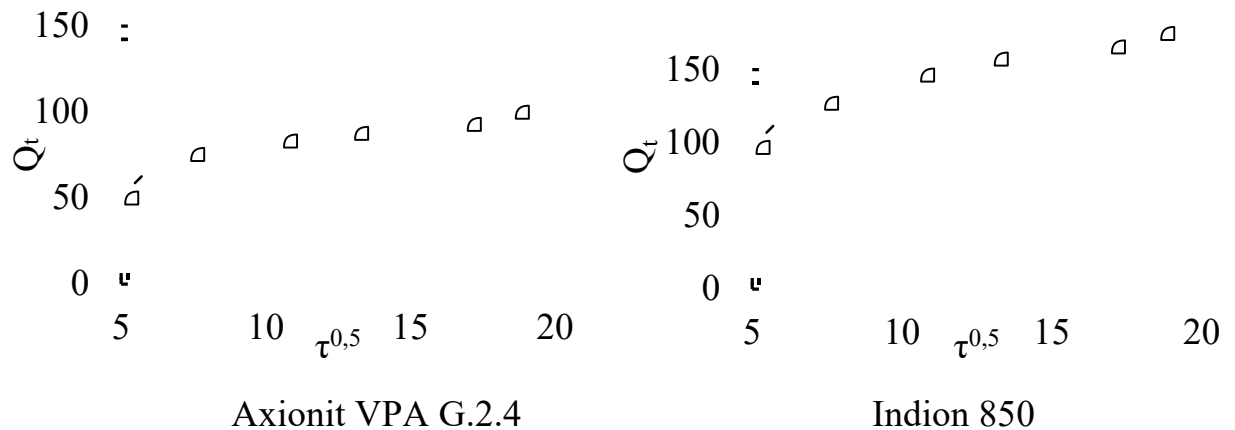


Рисунок 49 – Линеаризация кинетических данных сорбции кобальта из солянокислых растворов анионитами по модели внутренней диффузии

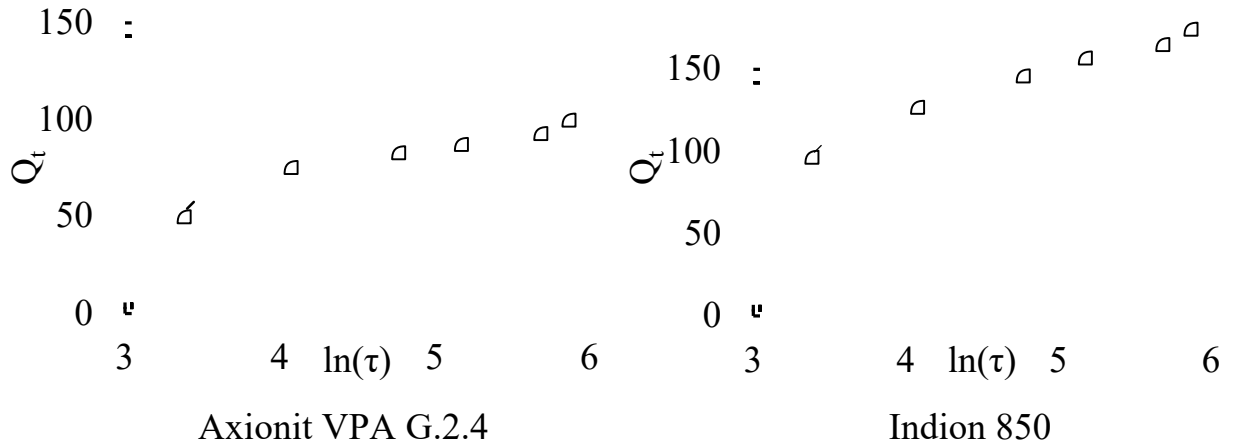


Рисунок 50 – Линеаризация кинетических данных сорбции кобальта из солянокислых растворов анионитами по модели Еловича

Наибольшие значения коэффициентов детерминации наблюдаются при использовании модели псевдо-второго порядка (таблица 26).

Таблица 26 – Константы скорости сорбции кобальта из солянокислых растворов анионитами Indion 850 и Axionit VPA G.2.4

Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель внутренней диффузии		Модель Еловича	
$k_1 \cdot 10^{-3}$ мин ⁻¹	R^2	$k_2 \cdot 10^{-4}$ г·мг ⁻¹ ·мин ⁻¹	R^2	k_{id} , мг·г ⁻¹ ·мин ^{-0,5}	R^2	β , г·мг ⁻¹	R^2
Indion 850							
6,5	0,9093	1,7	0,9963	5,17	0,8479	0,03	0,9791
Axionit VPA G.2.4							
7,6	0,9637	2,9	0,9985	3,05	0,9125	0,05	0,9294

Уравнение внутридиффузионной модели, в отличие от модели псевдовторого или псевдопервого порядка, позволяет провести идентификацию механизма сорбции. Если линеаризованная по модели Вебера-Морриса прямая не проходит через начало координат, что

наблюдается при изучении кинетики сорбции кобальта анионитами Indion 850 и Axionit VPA G.2.4, то процесс сорбции лимитирует внешняя диффузия.

5.2. Сорбция кобальта из смешанного никель–кобальтового раствора выбранными анионитами

Три марки анионитов, проявивших наибольшую сорбционную способность по кобальту использовали для его извлечения из смешанного Ni–Co раствора. Сорбцию проводили при повышенной температуре (70 °С) из раствора с содержанием соляной кислоты 4 М, никеля 40 г/л и кобальта 9 г/л.

В таблице 27 представлены сорбционные характеристики анионитов по кобальту, рассчитанные по методике (п. 2.2.8).

Таблица 27 – Сорбционные характеристики анионитов по кобальту при сорбции из смешанного Ni–Co раствора

Сорбент	$C_{равн}$, г/л	Сорбционная емкость, мг/г	Степень извлечения, α , %	K_d , мл/г
Axionit VPA G.2.4	4,16	60,2	49,1	6,7
Indion 850	3,86	64,7	52,8	7,2
Lewatit MP 800	5,21	44,6	36,4	5,0

Сорбционная емкость анионитов по кобальту увеличивается в ряду: Lewatit MonoPlus MP 800 < Axionit VPA G.2.4 < Indion 850 (таблица 28 и рисунок 54). Наибольшая емкость (64,7 мг/г) наблюдается для слабоосновного анионита Indion 850. Анионит Lewatit MonoPlus MP 800 в последующих экспериментах не использовали, так как он обладает наименьшей сорбционной емкостью по кобальту среди выбранных.

5.2.1. Влияние концентрации кислоты на сорбцию кобальта из смешанного никель-кобальтового раствора

Данные по влиянию кислотности смешанного раствора на емкость анионитов Axionit VPA G.2.4 и Indion 850 представлены в таблице 28.

Таблица 28 – Сорбционные характеристики анионитов по кобальту из никель-кобальтовых солянокислых растворов

Сорбент	$C_{равн}$, Г/Л	Сорбционная емкость SE, мг/г	Степень извлечения, α , %	K_d , мл/г
Концентрация HCl – 2 М				
Indion 850	6,14	42,33	31,50	4,72
Axionit VPA G.2.4	7,44	22,81	16,97	2,55
Концентрация HCl – 3 М				
Indion 850	5,56	32,88	28,27	4,24
Axionit VPA G.2.4	6,64	16,64	14,31	2,15
Концентрация HCl – 4 М				
Indion 850	3,86	64,73	52,8	7,2
Axionit VPA G.2.4	4,16	60,21	49,1	6,7
Концентрация HCl – 5 М				
Indion 850	4,78	30,41	29,78	4,47
Axionit VPA G.2.4	6,23	8,63	8,45	1,27

Наибольшая емкость наблюдается при сорбции из растворов соляной кислоты с концентрацией 4 М, как и при сорбции кобальта анионитами из растворов в отсутствии никеля.

5.2.3. Изотерма сорбции кобальта из смешанного никель-кобальтового раствора анионитом Indion 850

По данным результатов, приведенных в разделах 5.1 и 5.2 анионит Indion 850 обладает более высокой емкостью по кобальту из различных по составу растворов.

Изотерму сорбции кобальта этим анионитом получали по методике, описанной в разделе 2.2.6, для бинарной системы (раствора кобальта и никеля) с концентрациями элементов ~ 9 и ~ 40 г/л, соответственно, при температуре 70°C . Данные по сорбции кобальта при разных соотношениях фаз представлены на рисунке 51.

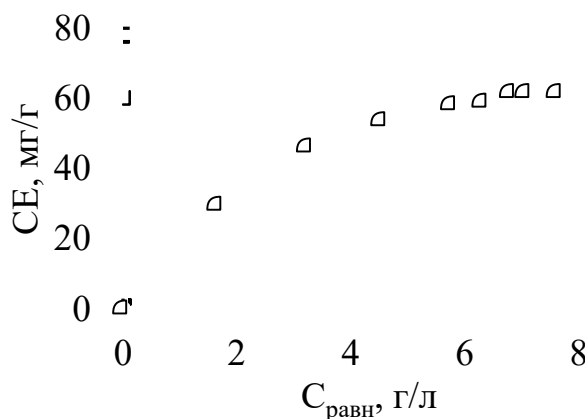


Рисунок 51 – Изотерма сорбции кобальта из смешанного никель-кобальтового раствора анионитом Indion 850

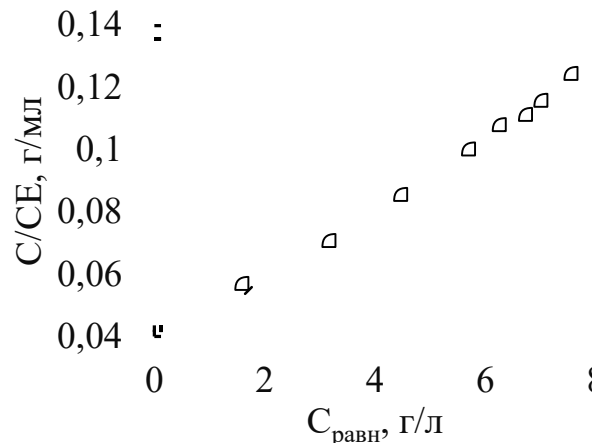


Рисунок 52 – Анаморфоза изотермы сорбции кобальта анионитом Indion 850 по уравнению Ленгмюра

Учитывая выпуклый характер изотермы (рисунок 51), обработку проводили по модели Ленгмюра. Анаморфоза изотермы сорбции по этой модели в координатах (С/СЕ) – С представлена на рисунке 52.

Обработка изотермы сорбции кобальта анионитом Indion 850 по уравнению Ленгмюра позволила определить константу Ленгмюра – 0,31 л/мг (R^2 0,9968) и максимальную сорбционную емкость CE_{∞} – 91 мг/г.

5.2.5. Изучение сорбционных характеристик анионитов в циклах

Испытания сорбентов в циклах проводили с использованием анионитов Axionit VPA G.2.4 и Indion 850. Сорбцию проводили в статических условиях в течение 5 ч при температуре 70 °С из солянокислого раствора (4 М), содержащего элементы в соотношении Ni:Co:Fe:Al:Cr, г/л: 40:9:4:4:7. После декантации раствора осуществляли десорбцию кобальта дистиллированной водой, затем смолу промывали раствором 6 М HCl и направляли на следующий цикл сорбции. Результаты представлены на рисунках 53 и 54.

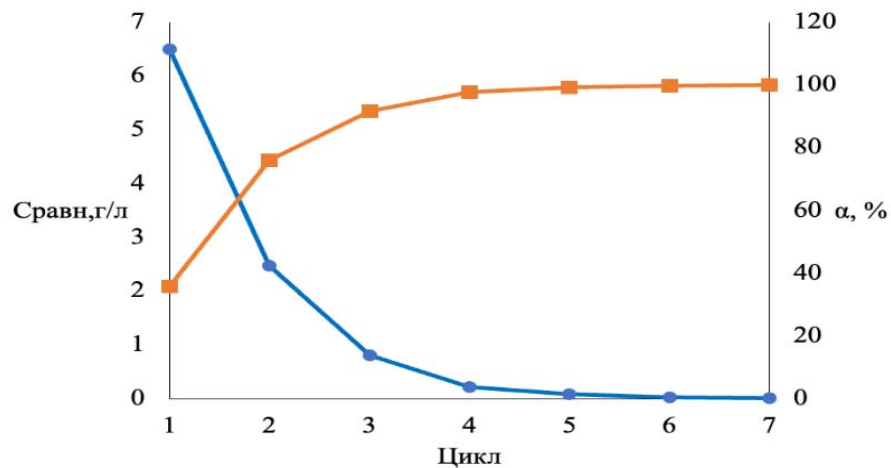


Рисунок 53 – Зависимость $C_{равн}$ (●) и K_d (■) от циклов для экспериментальных данных по сорбции кобальта анионитом Indion 850 из солянокислых растворов

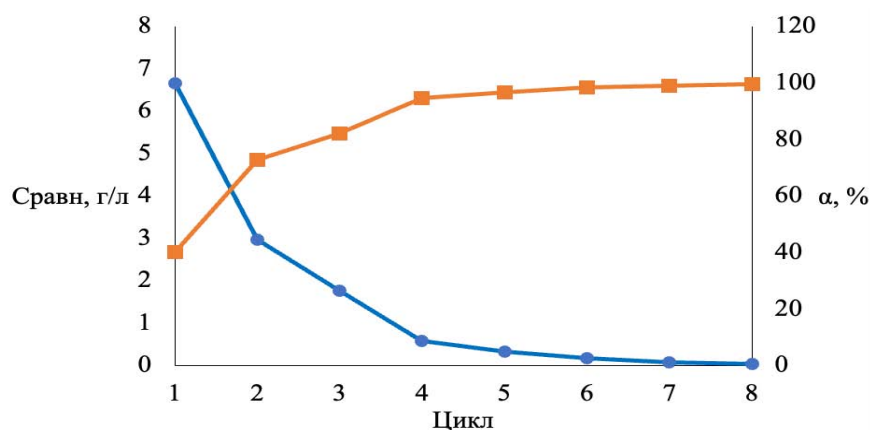


Рисунок 54 – Зависимость $C_{\text{равн}}$ (●) и K_d (■) от цикла для экспериментальных данных по сорбции кобальта Axionit VPA G.2.4 из солянокислых растворов

Для полного извлечения кобальта из смешанного раствора анионитом Indion 850 потребовалось 7 циклов, анионитом Axionit VPA G.2.4 – 8.

5.3. Выводы к главе 5

1. В статических условиях изучена сорбция кобальта сильно-, средне- и слабоосновными анионитами из солянокислых растворов при повышенной температуре. Емкость анионитов увеличивается в ряду сорбентов: Tokem 400 < Purolite A600 < Lewatit MonoPlus M 800 < Ambersep 920U < Tokem 850 < Indion GS 400 < Indion 830 < Lewatit K 6367 < АМП < АМ-2Б < Purolite A500U < Lewatit MonoPlus MP 800 < Indion 850 < Axionit VPA G.2.4.

2. Установлено, что наибольшая емкость сорбентов по кобальту наблюдается при концентрации соляной кислоты в растворе 4М и температуре 70 °С.

3. Изотерма сорбции кобальта анионитом марки Axionit VPA G.2.4 с наибольшими коэффициентами детерминации описываются уравнением изотермы Фрейндлиха со значением константы – 9,6 мг/л, значение параметра

$n = 0,51$. Изотерма сорбции кобальта анионитом марки Indion 850 из смешанных с никелем растворов описываются уравнением изотермы Ленгмюра со значением константы – 0,31 л/мг. Значение максимальной сорбционной емкости составило 91 мг/г.

4. Установлено, что наибольшие коэффициенты детерминации наблюдаются при линейаризации кинетических данных по сорбции кобальта анионитами марки Axionit VPA G.2.4 и Indion 850 при использовании модели псевдо-второго порядка. Наибольшие коэффициенты детерминации при линейаризации кинетических данных по сорбции из смешанного никель-кобальтового раствора наблюдаются при использовании уравнения внутренней диффузии и псевдо-второго порядка с константами 1,7 и 2,9 г·мг⁻¹·мин⁻¹, соответственно.

5. Установлено, что при использовании анионита Indion 850 за 8 циклов из модельного смешанного никель-кобальтового раствора, образующегося при комплексной переработке отходов ренийсодержащих суперсплавов, можно извлечь кобальт со степенью извлечения 99,9 %.

ГЛАВА 6. УКРУПНЕННЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ И КОБАЛЬТА ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ШЛИФОТХОДОВ НИКЕЛЕВЫХ СУПЕРСПЛАВОВ

6.1. Укрупненные лабораторные испытания сорбции рения и кобальта из растворов выщелачивания шлифотходов

На основании полученных в главах 3–5 данных по выщелачиванию ценных компонентов из шлифотходов никелевого суперсплава, а также сорбции рения и кобальта из образующихся растворов проведены укрупненные лабораторные испытания сорбционного извлечения рения и кобальта при комплексной переработке этого вторичного рениевого сырья.

Во время проведения испытаний апробированы следующие операции.

Выщелачивание. Для растворения цветных металлов 105 г шлифотходов ренийсодержащего суперсплава фракции (-0,071 мм) внесли в стеклянную трехгорлую колбу объемом 2 л, к которой подключены обратные холодильники с хладоагентом – проточной водой и помещен ртутный термометр. К навеске шлифотходов прилили 1 л соляной кислоты с концентрацией 6 М. Агитационное перемешивание осуществляли с помощью верхнеприводной мешалки из фторопласта. Растворение проводили при температуре ~100 °С в течение 5 ч, подогрев колбы производился с помощью колбонагревателя марки Stegler КН-2000 (Китай). После прекращения растворения и охлаждения раствор фильтровали. Объем раствора составил 970 мл. Твердый остаток был промыт водой объемом 200 мл.

Содержание никеля, кобальта и хрома в растворе выщелачивания составило 60,1, 5,89, 4,12 г/л, в промывном растворе – 6,07, 0,84, 0,67 г/л, соответственно. Концентрация кобальта в растворе выщелачивания, определенная фотометрическим методом, составила 8 г/л. Содержание алюминия и молибдена в промывном растворе – 0,5 и 0,13 г/л, соответственно.

Степень извлечения основных цветных металлов Ni и Co превысила 99 %, для хрома она составила 83 %.

Остаточная кислотность раствора выщелачивания – 1,75 М по HCl была скорректирована концентрированной соляной кислотой до концентрации 4М. Концентрация кобальта составила 6,83 г/л.

Сорбция кобальта. Этот раствор был использован для сорбции кобальта с помощью анионита марки Indion 850. Анионит (10 г) был переведен в Cl⁻ форму раствором соляной кислоты с концентрацией 4 М при соотношении фаз Т:Ж, равном 1:5 (г : мл). Затем анионит был загружен в колонку с рубашкой: диаметр колонки – 1 см, высота сорбционного слоя – 29 см, объем слоя анионита в колонке – 22,8 см³. Сорбцию в динамических условиях проводили при температуре ~70 °С. Для поддержания температуры колба с раствором была закреплена в ванне термостата, температура воды в котором составляла 75 °С, дополнительно был осуществлен подогрев сорбционной колонки через рубашку. Скорость подачи раствора составляла 80 мл/ч. Выходная кривая сорбции кобальта и фотография колонки с анионитом, насыщенным кобальтом, представлены на рисунках 55 и 56.

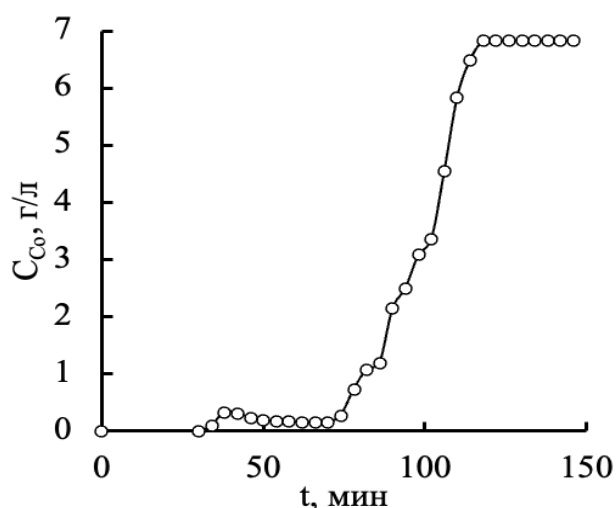


Рисунок 55 – Выходная кривая сорбции кобальта



Рисунок 56 – Сорбционная колонка с анионитом, насыщенным кобальтом

После завершения сорбции кобальта анионит был промыт раствором HCl (9 М) во избежание десорбции кобальта. Объем раствора после промывки анионита составил 50 мл, содержание никеля и кобальта в нем – 1,77 и 0,25 г/л, соответственно.

Десорбция кобальта. Для минимизации возможности протекания гидролиза десорбцию кобальта осуществляли раствором соляной кислоты (рН 2). Скорость подачи элюента составила 41,3 мл/ч. Выходная кривая десорбции кобальта и фотография пробирок с фракциями элюата в универсальном коллекторе Eldex R (U–200) представлены на рисунках 57 и 58.

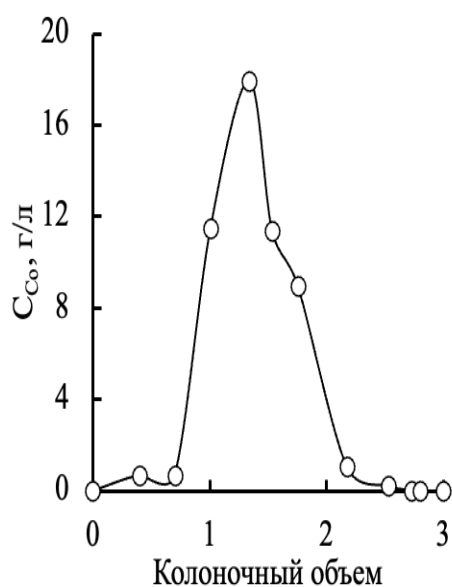


Рисунок 57 – Выходная кривая десорбции кобальта



Рисунок 58 – Фотография пробирок с фракциями элюата, содержащего кобальт

Наибольшая концентрация кобальта составила 18,9 г/л (1,5 К.О).

Осаждение оксалата кобальта. Наиболее концентрированные по кобальту растворы были объединены, из полученного раствора объемом 12 мл с концентрацией кобальта 10,5 г/л был осажден оксалат кобальта с помощью раствора оксалата аммония (50 г/л) при объемном отношении 1:1.

Полученный осадок фильтровали, промывали деионизованной водой и сушили при температуре 60 °С до постоянной массы (рисунок 59 а).



Рисунок 59 – Оксалат (а) и оксид кобальта (б), полученные при сорбционной переработке солянокислых растворов выщелачивания шлифотходов суперсплава

Материальный баланс на стадии осаждения оксалата кобальта приведен в таблице 29.

Таблица 29 – Материальный баланс на стадии осаждения оксалата кобальта

Раствор	Маточный раствор	Промывной раствор	Оксалат кобальта	Невязка
Содержание, %	9,72	2,01	80,12	8,15

Получение оксида кобальта и его качество

Высушенный осадок оксалата кобальта массой 316,6 мг прокаливали в муфельной печи при температуре 350 °С в течение часа. При массе полученного Co_3O_4 (рисунок 59 б) 136 мг степень конверсии составила 99,85 %. Содержание кобальта в полученном оксиде составило 64 %, при теоретическом содержании – 73,41 %.

Из кобальтового элюата раствором щавелевой кислоты был осажден оксалат кобальта(II), прокаливанием которого был получен оксид кобальта(II, III) состава, %: Ca – $4,59 \cdot 10^{-2}$, Cu – $1,28 \cdot 10^{-2}$, Fe – $4,26 \cdot 10^{-2}$, Ni – $4,37 \cdot 10^{-1}$,

Со – 63,97. В соответствии с ГОСТом 18671-73 качество полученного оксида кобальта по содержанию кобальта (не менее 65 %) на 98,4 % соответствует марке КО-2.

Повышение качества полученного продукта может быть достигнуто за счет использования большего объема раствора на стадии промывки насыщенного ионита перед десорбцией, а также применения деионизованной воды для приготовления элюента.

Выщелачивание рения. Кек, образующийся при выщелачивании цветных металлов, входящих в состав шлифотходов суперсплава, представляет собой рениевый концентрат. Масса твердого остатка составила 19,73 г. Расчетное содержание рения в нем – 9,84 масс. %. Выщелачивание рения проводили раствором пероксида водорода в соляной кислоте концентрации 2 М при соотношении Т:Ж, равном 1:5 (г : мл). Навеску концентрата массой 10 г переносили в термостатируемую ячейку с рубашкой, добавляли 50 мл раствора HCl (2 М), затем через каждые 10 мин. в систему вводили 2 мл раствора 30 % H₂O₂. Выщелачивание проводили в течение 4 ч. Таким образом, в раствор выщелачивания было добавлено ~50 мл раствора пероксида водорода. Объем раствора выщелачивания составил 157 мл с учетом раствора, образующегося при промывке ячейки. Концентрация рения, определенная фотометрическим методом, составила 5,3 г/л, методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой – 4,87 г/л; содержание кобальта, хрома, молибдена и никеля, г/л – 0,09, 0,14, 0,19 и 0,54, соответственно. Степень извлечения рения в раствор составила 95,7 %.

Сорбция и десорбция рения. Полученный раствор разбавляли дистиллированной водой в 5 раз. Сорбцию рения из этого раствора проводили при комнатной температуре с помощью ТВЭКСа-ДИДА, который предварительно контактировали с раствором соляной кислоты (0,16 М) в соотношении Т:Ж – 1:10 (г :мл). Кондиционированный сорбент загружали в колонку диаметром 1 см и высотой сорбционного слоя 13 см с объемом 10,2 см³. Скорость подачи раствора составляла 66,7 мл/ч. После завершения

сорбции рения сорбент был промыт деионизованной водой объемом 50 мл, содержание рения в промывном растворе – 67 мг/л. Элюирование рения проводили с помощью 8 % раствора NH_4OH со скоростью подачи элюента 42 мл/ч. Выходные кривые сорбции и десорбции рения представлены на рисунке 60 (а, б).

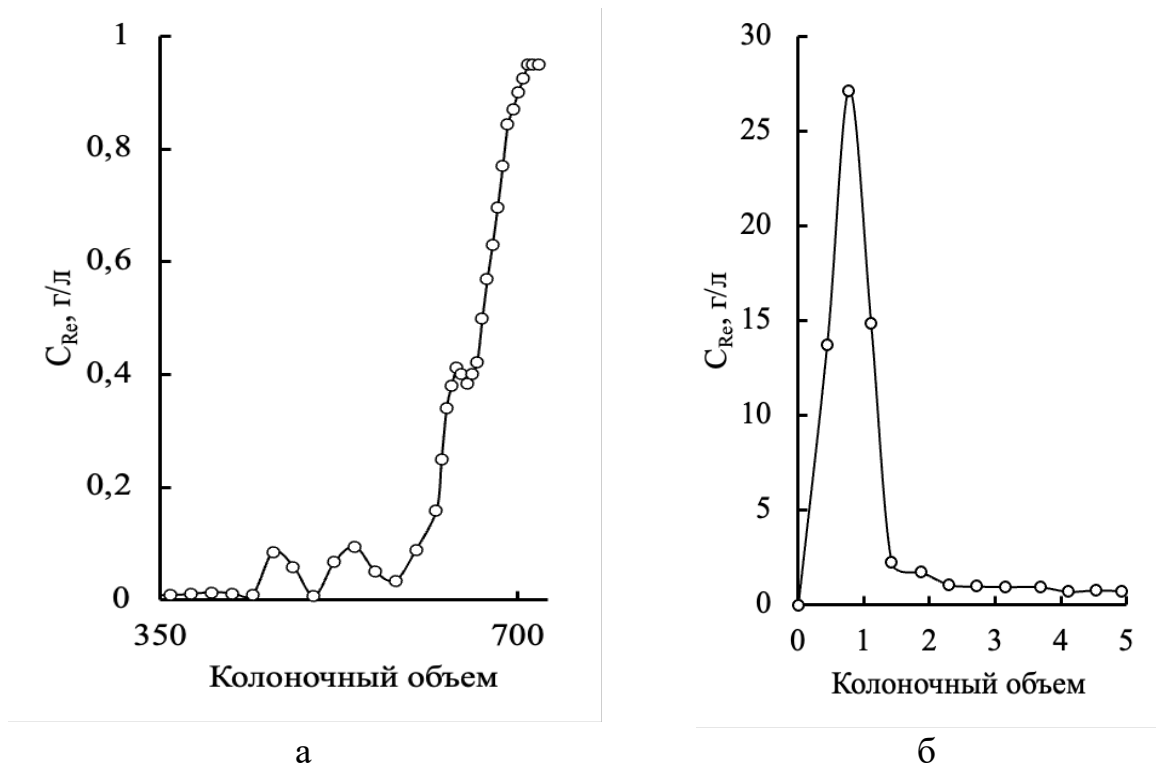


Рисунок 60 – Выходные кривые сорбции рения ТВЭКСом-ДИДА (а) и его десорбции (б)

Наибольшая концентрация рения составила 27,15 г/л. Для кристаллизации перрената аммония из элюата были использованы фракции с наибольшим содержанием рения (2 К.О). Суммарный объем раствора составил 13 мл, содержание рения в нем – 13,4 г/л. Этот раствор был упарен в ~3 раза, для минимизации потерь рения в упариваемый раствор добавляли концентрированный водный аммиак для поддержания рН ~9 [1]. После упаривания термостойкий стакан с раствором был помещен в ванну со льдом. При достижении температуры раствора ~5 °С появившийся осадок белого цвета был отделен от маточного раствора декантацией и просушен при

температуре 60 °С. Масса сухого перрената аммония составила 140,2 мг, объем маточного раствора – 5 мл с концентрацией рения в нем 14,5 г/л. Материальный баланс осаждения перрената аммония из элюата представлен в таблице 30.

Таблица 30 – Материальный баланс на стадии осаждения перрената аммония

Среда	Маточный раствор	Перренат аммония	Невязка
Содержание, %	41,62	55,56	2,82

Для определения содержания рения в полученном перренате аммония (рисунок 62) навеска массой 20 мг была количественно растворена в воде.



Рисунок 61 – Перренат аммония, полученный при сорбционной переработке раствора выщелачивания кека

Определен его примесный состав, %: Re – 65,24; Al – 0,004; Ca – 0,056; K – 0,025, Na – 0,014; Ni – 0,001; Fe – 0,007; Mg – 0,003; Si – 0,136; содержание P, S, Cu, Mn в пробе ниже предела обнаружения. В соответствии с ГОСТом 31411-2009 качество полученного перрената аммония по содержанию рения (не менее 69,0 %) на 94,5 % соответствует марке AP-1.

6.2. Принципиальная технологическая схема переработки шлифотходов никелевых суперсплавов с сорбционным выделением рения и кобальта

На основании полученных данных лабораторных испытаний (раздел 6.1) предложена принципиальная технологическая схема переработки шлифотходов никелевых суперсплавов с сорбционным выделением рения и кобальта (рисунок 62).

В соответствии с этой схемой шлифотходы поступают на стадию промывки от органических примесей, входящих в состав смазочных материалов, применяемых при механической обработке изделий. После промывки шлифотходы поступают на сушку при температуре 60 °С.

Просушенные шлифотходы поступают на стадию растворения цветных металлов раствором соляной кислоты (6 М) при соотношении фаз Т:Ж – 1:10 (кг : л) и температуре ~100 °С в течение 5 ч. По истечении времени охлаждения раствор отделяют от твердого остатка фильтрованием на бельтинг ткани. Полученный твердый остаток промывают водой, промывной раствор отправляют на стадию растворения для разбавления концентрированной соляной кислоты.

Раствор выщелачивания цветных металлов корректируют по содержанию Cl^- - иона добавлением соляной кислоты до концентрации 4 М. Полученный раствор нагревают до 70 °С и направляют в сорбционную колонну, заполненную анионитом марки Indion 850. Анионит предварительно переводят в Cl^- - форму раствором соляной кислоты. После сорбции анионит в колонне промывают раствором 9 М HCl для удаления никеля и других цветных металлов, входящих в состав шлифотходов, с поверхности и пор анионита. Промывной раствор отправляют на доукрепление раствора по содержанию соляной кислоты перед сорбцией.

Раствор после сорбции кобальта отправляют на извлечение никеля, алюминия и хрома известными методами.

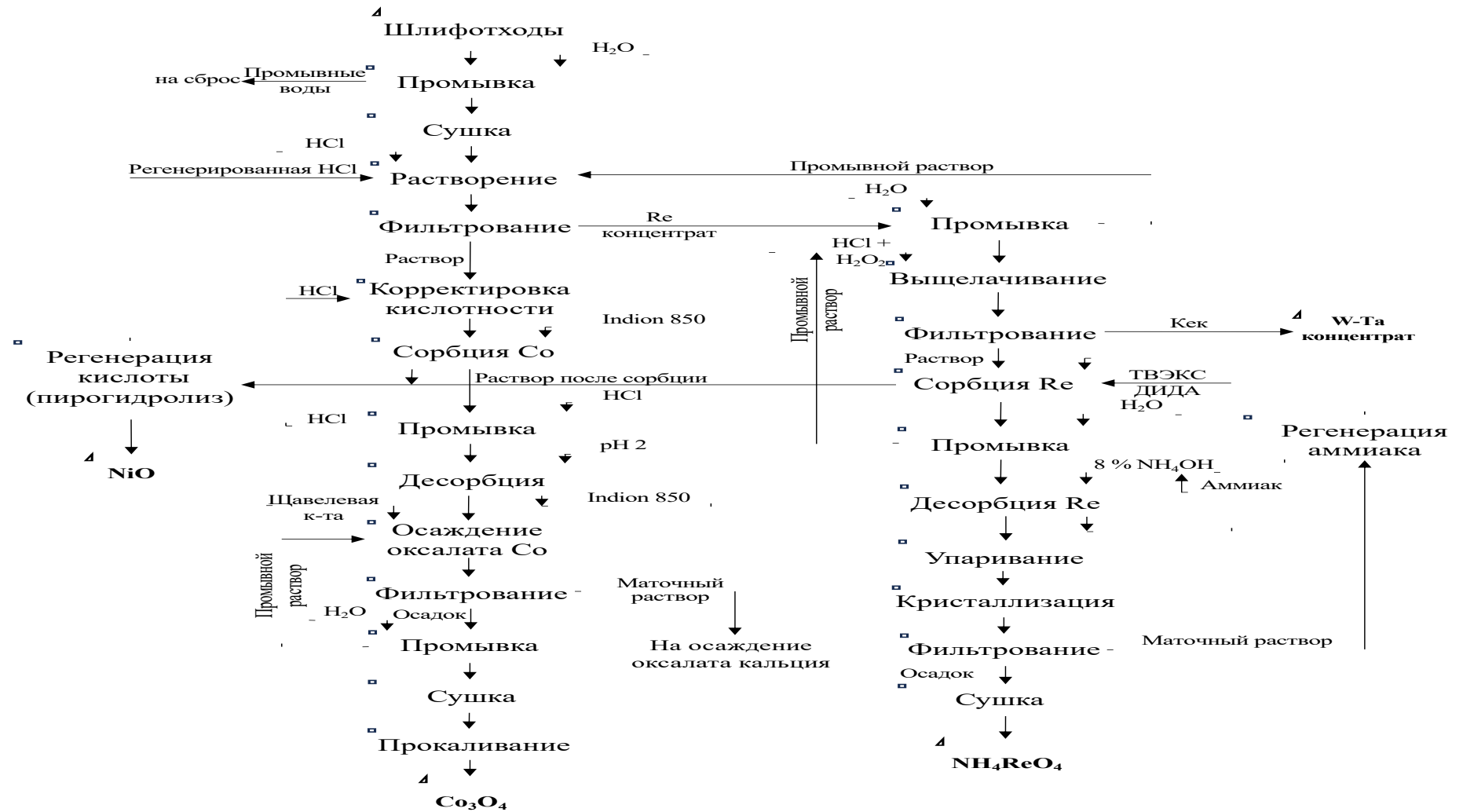


Рисунок 62 – Принципиальная технологическая схема сорбционного извлечения рения и кобальта при комплексной переработке шлифотходов никелевых суперсплавов

Элюирование кобальта с анионита осуществляют с помощью подкисленной воды (рН 2 по HCl). После десорбции анионит переводят в Cl⁻ форму и отправляют на стадию сорбции.

Для осаждения оксалата кобальта в элюат добавляют раствор щавелевой кислоты (50 г/л) в объемном отношении 1:1. Осаждение проводят при перемешивании в течение 6 ч. Затем осадок отделяют от маточного раствора фильтрованием. Содержание примесей в маточном растворе осаждения кобальта контролируют по качеству получаемого оксида кобальта, снижение качества Co₃O₄ свидетельствует о необходимости сброса маточного раствора. Полученный осадок оксалата кобальта промывают дистиллированной водой, после чего сушат и прокаливают до получения оксида кобальта II, III при температуре 350 °С в течение часа. Полученный продукт соответствует квалификации ч.д.а. по содержанию кобальта.

Твердый остаток, образующийся при выщелачивании цветных металлов, входящих в состав шлифотходов суперсплава, представляет собой рениевый концентрат. Выщелачивание рения из него проводят в присутствии 2 М раствора соляной кислоты при соотношении фаз Т:Ж – 1:5 и периодическом добавлении 30 % раствора пероксида водорода так, чтобы его объем соответствовал объему раствора соляной кислоты. Раствор выщелачивания отделяют от твердого остатка фильтрацией. Перед сорбцией рения раствор разбавляют в 5 раз. Твердый остаток выщелачивания рения промывают водой, промывной раствор поступает на стадию разбавления рениевого раствора.

Промытый твердый остаток выщелачивания рения представляет собой W-Ta концентрат.

Рениевый раствор поступает на сорбционную колонну, заполненную ТВЭКСом-ДИДА, который предварительно переводят в Cl⁻ форму раствором соляной кислоты. После сорбции ТВЭКС в колонне промывают дистиллированной водой для удаления примесей с поверхности и пор сорбента. Промывной раствор отправляют на разбавление раствора выщелачивания рения перед сорбцией.

Элюирование рения с ТВЭКСа-ДИДА осуществляют с помощью 8 % раствора аммиака. После десорбции ТВЭКС промывают дистиллированной водой и затем переводят в СГ- форму и отправляют на стадию сорбции.

Содержащий рений элюат поступает на стадию упаривания. Упаривание проводят таким образом, чтобы значение рН раствора составляло ≤ 9 . При достижении концентрации рения в упаренном растворе 35–50 г/л раствор охлаждают до температуры ~ 5 °С. Образующийся белый кристаллический осадок отделяют от маточного раствора и проводят перекристаллизацию по описанному выше способу. Маточный раствор осаждения перрената аммония отправляют на стадию нейтрализации и смешивают с промывным раствором W-Ta концентрата и отправляют на стадию сорбции рения. Перекристаллизованный перренат аммония сушат при температуре 110 °С. Полученный продукт соответствует марке AP-1 по содержанию рения.

6.3. Технико-экономическая оценка предлагаемой технологии переработки шлифотходов с сорбционным извлечением рения и кобальта

При выполнении технико-экономической оценки свозную степень извлечения целевых элементов (рения и кобальта) в товарный продукт принимали равной 90 % (таблица 31).

Таким образом, доход от продажи полученных при переработке 1 тонны шлифоходов продуктов составит $\sim 2,22$ млн. руб. Ориентировочные расходы без учета стоимости оборудования представлены в таблице 32 и составляют 1,02 млн. руб.

Таблица 31 – Оценка дохода от продажи продуктов, полученных при переработке 1 тонны шлифотходов

Металл	Масса Me, кг/т	Продукт	Цена за кг продукта, руб.	Стоимость продуктов при степени извлечения металлов 90 %, млн. руб.
Co	67	Co ₃ O ₄	5227	0,432
Re	18,4	NH ₄ ReO ₄	75000	1,79
Σ, млн рублей				2,22

Рентабельность, рассчитанная как отношение прибыли от переработки шлифотходов к доходу с продажи продуктов составила ~54 %.

Таблица 32 – Оценка расходов на переработку тонны шлифотходов

Реактивы	Цена	Размерность	Количество кг на 1т шлифа	Цена, тыс. руб
Соляная кислота	13000	тонна	8100	105,3
Щавелевая кислота	272	кг	319	86,8
Аммиак водный	12500	тонна	1352	16,9
Пероксид водорода	80000	тонна	1073	85,8
Индион 850	1000	литр	150	150
ДИДа	1000	кг	10	10
ТВЭКС-ДИДА	1680	кг	80	134,4
Электроэнергия				100
Зарплата				300
Материалы				30
Вода				1
Σ, тыс. рублей				1020

В соответствии проведенной технико-экономической оценкой прибыль при переработке 1 тонны шлифотходов без учета стоимости оборудования составит 1,2 млн руб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты работы и выводы

В результате проведенных исследований, направленных на сорбционное извлечение рения и кобальта при комплексной переработке шлифотходов никелевых суперсплавов выявлены сорбенты с лучшими емкостными характеристиками:

- материал с подвижной фазой экстрагента на основе вторичных аминов (ТВЭКС-ДИДА) для сорбции рения;
- слабоосновный макропористый анионит марки Indion 850 с функциональными группами третичных и четвертичных аминов для сорбции кобальта при повышенной температуре (70 °С).

1. Получены кинетические данные выщелачивания никеля из шлифотходов никелевых суперсплавов в растворах серной и соляной кислот, которые обработаны с использованием математических уравнений «сжимающейся сферы», Гинстлинга-Броунштейна и Казеева-Ерофеева. Значение $E_{\text{акт}}$, рассчитанное по уравнению Аррениуса, для выщелачивания никеля серной кислотой – 47,5 кДж/моль свидетельствует о лимитировании процесса в кинетической области реагирования.

2. Анализ математической обработки кинетических данных выщелачивания рения раствором пероксида водорода в соляной кислоте (2М) из твердого остатка солянокислого выщелачивания никеля из шлифотходов по диффузионным и кинетическим моделям показал, что скорость выщелачивания лимитирует диффузия пероксида водорода в твердом концентрате.

3. В статических и динамических условиях изучена сорбция рения экстрагентосодержащими ионитами (ТВЭКСом-ДИДА и импрегнатами содержащими ДИДА и ТАА) из солянокислых растворов (0,16 М) комплексной

переработки шлифотходов никелевых суперсплавов и получены равновесные, кинетические и динамические характеристики.

4. Значение полной динамической емкости ТВЭКСа-ДИДА по рению при сорбции из солянокислых растворов выщелачивания шлифотходов ренийсодержащего сплава составило 105 мг/г, кинетического коэффициента при значении сбросной концентрации 15 мг/л – 0,05 ч. Выходная кривая сорбции рения описывается по модели Юна-Нельсона ($R^2 - 0,916$) со значением константы 0,0091 мин⁻¹. Получены динамические характеристики десорбции рения 8 % аммиаком с ТВЭКСа-ДИДА при скорости пропускания раствора 1 м/ч: максимальная концентрация рения в элюате – 27 г/л, основное количество рения (80 %) концентрируется в 2 удельных объемах элюата.

5. Установлено, что фазовая стабильность ТВЭКСа-ДИДА выше, чем импрегнатов на основе ДИДА и ТАА. Относительное снижение содержания экстрагента за 9 циклов сорбции-десорбции в комплексообразующих ионитах находится в диапазоне 11,2–34,0 %, при этом для ТВЭКС-ДИДА и И-ДИДА 21 % и оно не превышает 12 %.

6. Методом ИК-спектроскопии показано, что взаимодействие рения с функциональными группами ТВЭКСа-ДИДА и кобальта с функциональными группами анионита Indion 850 протекает по механизму ионного обмена.

7. Установлено, что наибольшая сорбционная емкость по кобальту наблюдается при концентрации соляной кислоты 4 М и температуре 70 °С. Сравнением равновесных характеристик сорбции кобальта из солянокислого раствора материалами различного типа (14 марок) выявлен макропористый анионит с функциональными группами третичных и четвертичных аминов марки Indion 850, обладающий лучшими емкостными свойствами.

8. Получены динамические характеристики сорбции кобальта анионитом Indion 850 из солянокислого раствора выщелачивания шлифотходов ренийсодержащего сплава: полная динамическая обменная емкость анионита по кобальту – 38,5 мг/мл, значение кинетического коэффициента сорбции при значении сбросной концентрации 90 мг/л – 0,085 ч. При десорбции

солянокислым раствором (рН 2) максимальная концентрация кобальта в элюате составила 18 г/л, основное его количество (90 %) концентрируется в 2,5 удельных объемах элюата.

9. На основании полученных результатов предложена и апробирована в укрупненном лабораторном масштабе принципиальная схема сорбционного извлечения рения и кобальта при комплексной переработке шлифотходов никелевых суперсплавов с использованием выбранных ренийселективного ТВЭКСа-ДИДА и кобальтселективного анионита Indion 850. Получены перренат аммония с содержанием рения $65,24 \pm 0,14$ % и оксид кобальта Co_3O_4 с содержанием кобальта $64,0 \pm 0,5$ %.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Полученные результаты по выбору и апробации комплексообразующего ионита – ТВЭКС-ДИДА и макропористого анионита – Indion 850 с функциональными группами третичных и четвертичных аминов для извлечения рения и кобальта, соответственно, позволяют рекомендовать эти иониты для комплексной сорбционной переработки отходов никелевых суперсплавов.

Научные перспективы развития темы:

1. Изучение влияния условий проведения синтеза ТВЭКСа-ДИДА с целью повышения стабильности фазового состава.
2. Изучение совместного влияния функционализации, структуры и ионного состава раствора на емкостные и кинетические свойства ионитов, селективных к кобальту и рению.

Технологические перспективы развития темы:

1. Апробация сорбционного извлечения рения из отходов рутенийсодержащих никелевых суперсплавов.
2. Проведение пилотных, полупромышленных и промышленных испытаний разработанной схемы сорбционного извлечения рения и кобальта из шлифотходов никелевых суперсплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-принт», 2015. 329 с.
2. John D. Rhenium – a rare metal critical to modern transportation, USGS Mineral Resources Program // U.S. Department of the Interior, and U.S. Geological Survey. 2015. <https://doi.org/10.3133/fs20143101>.
3. John D.A., Seal R.R. II, Polyak D.E. Rhenium, Chapter P of Critical mineral resources of the United States–Economic and environmental geology and prospects for future supply // U.S. Geological Survey Professional Paper 1802. 2017, p. 1–49, <https://doi.org/10.3133/pp1802P>.
4. USGS, 2024. Rhenium. U.S, Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January, P. 146–147.
5. Знаменский В.С., Коржинский М.А., Штейнберг Г.С., Ткаченко С.И., Якушев А.И., Лапутина И.П., Брызгалов И.А., Самотоин Н.Д., Магазина Л.О., Кузьмина О.В., Органова Н.И., Рассулов В.А., Чаплыгин И.В. Рений, ReS₂ – природный дисульфид рения из фумарол вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские острова) // Записки Российского минералогического общества. 2005. Т. 134. № 5. С. 32–39.
6. Henckens M.L.C.M., Driessen P.P.J., Worrell E. Mineral resources governance: A call for the establishment of an International Competence Center on Mineral Resources Management // Resour. Conserv. Recycl. 2019. Vol. 141, p. 255–263.
7. Millensifer A., Sinclair D., Jonasson I., Lipmann A. Rhenium. In Critical Metals Handbook, G. Gunn (Ed.). 2014. doi:10.1002/9781118755341.ch14.
8. Gabashi F. Handbook of extractive metallurgy. Vol. III. Chapter 33, Rhenium. WILEY-VCH. 1997. pp. 1491-1501.
9. Nadler H.G. Rhenium and Rhenium Compounds. In: Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim. 2012. https://doi.org/10.1002/14356007.a23_199.

10. Bian A.F., Miao X.X., Lei S.G., Chen S.E., Wang W.F., Struthers S. The challenges of reusing mining and mineral-processing wastes // *Science*. 2012. Vol. 337. № 6095. P. 702–703.
11. Beck B.K., Graedel T.E., 2012. Challenges in metal recycling. *Science* 337, 690–695. BGS, 2011. Risk List 2011. British Geological Survey, Keyworth, UK. BGS, 2012. Risk List 2012. British Geological Survey, Keyworth, UK. BGS, 2015. Risk List 2015. British Geological Survey, Keyworth, UK.
12. Kesieme U., Chrysanthou A., Catulli M. Assessment of supply interruption of rhenium, recycling, processing sources and technologies // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. Vol. 87. P. 150–158.
13. Петрова А.М., Касиков А.Г. Без рения ракеты не летают // *Редкие земли*. 2013. № 1. С. 24–27.
14. Shen L., Tesfaye F., Li X., Lindberg D., Taskinen P. Review of rhenium extraction and recycling technologies from primary and secondary resources // *Minerals Engineering*. 2021. Vol. 161. № 8. 106719. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106719>.
15. Касиков А.Г., Петрова А.М. Рециклинг рения // М.: РИОР: ИНФРА-М. 2014. 95 с.
16. Рений на пути роста // Информационно-аналитический журнал «Металлургический бюллетень», 2010. URL: <https://metalbulletin.ru/publications/3591> (дата обращения 22.10.2023).
17. Патент РФ № 2392338. Способ получения линейных жаропрочных сплавов на никелевой основе / Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Ригин В.Е. № 2009121091/02; заявл. 03.06.2009; опубл. 20.06.2010.
18. Патент РФ № 2274671. Способ производства безуглеродистых литейных жаропрочных сплавов на основе никеля / Каблов Е.Н., Сидоров В.Р., Ригин В.Е. № 2004128997/02; заявл. 05.10.2004; опубл. 20.04.2006.
19. Патент РФ № 2302473. Способ переработки отходов жаропрочных сплавов / Пичушкин О.А., Золотилин В.А., Ранич Н.С., Инешин Г.М. № 2005129522/02; заявл. 23.09.2005; опубл. 23.09.2005.

20. Jäger S., Weber S., Röttger A. Potential of the recycling of grinding sludge by various powder metallurgical processes. *Procedia CIRP*. 2021. Vol. 104. P. 893–899.
21. Сидоров В.В., Ригин В.Е., Горюнов А.В. и др. Получение Re-Ru-содержащего сплава с использованием некондиционных отходов // *Металлургия машиностроения*. 2012. № 3. С. 15–17.
22. Касиков А.Г., Петрова А.М. Рециклинг рения из отходов жаропрочных и специальных сплавов // *Технология металлов*. 2010. № 2. С. 2–12.
23. Pat. 2946677 US. Treatment of alloys containing iron group metals / Shelton S.M. № 775705; appl. 24.11.1958; publ. 26.07.1960.
24. Pat 8038764 US. Rhenium recovery from superalloys and associated methods / Dasan B., Palanisamy B., Lipkin D.M. et al. № 12/626973; appl. 30.11.2009; publ. 18.10.2011.
25. Pat. 2339036 EP. Rhenium recovery from superalloys and associated methods / Ajdelsztajn L.N., Miller J.L., Sampath S.N., Lipkin D.M. № 10191754.0; appl. 18.11.2010; publ. 29.06.2011.
26. Pat. 5776329 US. Method for the decomposition and recovery of metallic constituents from superalloys / Krynitz U., Olbrich A., Kummer W., Schlol M. № 817894; appl. 25.10.1995; publ. 07.07.1998.
27. Патент РФ № 2447165. Способ рекуперации ценных металлов из суперсплавов / Ольбрих А., Меезе-Маркшеффель Ю., Ян М., Цертани Р., Штоллер В., Ерб М., Хайне К-Х., Куцлер У. № 2009102948/02; заявл. 29.06.2007; опубл. 10.08.2010. Бюл. № 10.
28. Троценко И.Г. Исследование и разработка технологии регенерации твердого сплава газообразным цинком: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Владикавказ, 2009. 21 с.
29. Pat. 4718939 US. Recycling superalloy scrap by vapor phase zinc embrittlement / Hillard H.E. № 946470; appl. 24.12.1986; publ. 12.01.1988.
30. Pat. 4173467 US. Process for recovering valuable metals from superalloy scrap / Rosof B.H. № 909729; appl. 26.05.1978; publ. 06.11.1979.

31. Патент РФ № 2146720 С1. Способ переработки вторичных материалов / Мироевский Г.П., Ермаков И.Г., Козырев В.Ф., Голов А.Н., Волков Л.В., Одинцов В.А., Хомченко О.А. № 99110457/02; заявл. 27.05.1999; опубл. 20.03.2000.
32. Cui F., Wang G., Yu D., Gan X., Tian Q., Guo X. Towards “zero waste” extraction of nickel from scrap nickel-based superalloy using magnesium, *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 262. 121275. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121275>.
33. Patent US 2008/0110767 A1. Process for electrochemical decomposition of superalloys. Stoller V., Olbrich A., Meese-Marktscheffel J., Mathy W., Erb M., Nietfeld G., Gille G. №11/741,347 fil. 15.06.2007; pub. 16.05.2008.
34. Palant A.A., Levchuk O.M., Bryukvin V.A., Levin A.M., Paretskii V.V. Complex electrochemical processing of the metallic wastes from a rhenium-containing nickel superalloy in sulfuric acid electrolyte // *Elektrokhimiya*. 2010. №. 8. P. 19–23.
35. Palant A.A., Levin A.M., Levchuk O.M., Bryukvin V.A. Electrochemical processing of the metallic wastes of ZhS32 nickel superalloys // *Russ. Metall*. 2013. № 7. P. 497–500. <https://doi.org/10.1134/S0036029513070124>.
36. Чернышова О.В., Дробот Д.В. Варианты электрохимической переработки ренийсодержащего жаропрочного сплава // *Химическая технология*. 2017. Т. 18. № 1. С. 36–42.
37. Патент РФ № 2401312. Способ электрохимической переработки металлических отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений / Палант А. А., Брюквин В. А., Левчук О. М., Палант А. В., Левин А. М.; опубл. 10.10.2010. Бюл. № 28.
38. Палант А.А., Левчук О.М., Брюквин В.А. Комплексная электрохимическая технология переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений // *Цветная металлургия*. 2007. № 11. С. 11–12.
39. Колобов Г.А., Павлов В.В., Печерица А.К., Прохорова А.Д. Рециклинг рения из отходов суперсплавов // *Металлургия*. 2018. Т. 2. № 40. С. 44–50.
40. Колобов Г.А. Рений из вторичного сырья // *Вторичные металлы*. 2014. № 2. С. 42–46.

41. Агапова Л.Я., Абишева З.С., Килибаева С.К., Алтенова А.Н., Яхияева Ж.Е., Рузахунова Г.С., Сапуков И.А., Байсакалова П.А. Электрохимическое вскрытие техногенных отходов жаропрочных никелевых суперсплавов // Матер. XX Межд. научно-техн. конф. «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» 15-16 апреля 2015 г. Екатеринбург 2015. С. 280–285.
42. Килибаева С.К., Абишева З.С., Агапова Л.Я., Яхияева Ж.Е., Алтенова А.Н., Рузахунова Г.С., Сапуков И.А., Байсакалова П.А. Об анодном растворении техногенных отходов жаропрочных никелевых суперсплавов в серноокислых растворах // Матер. Межд. научн. конф. «Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов» 14-17 сентября 2015 г. Алматы: 2015. С. 163–166.
43. Агапова Л.Я., Абишева З.С., Килибаева С.К., Алтенова А.Н., Яхияева Ж.Е., Рузахунова Г.С., Сапуков И.А., Байсакалова П.А. Вскрытие отходов жаропрочных никелевых суперсплавов электрохимическим методом // Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии: Матер. XI Межд. научно-практ. конф. М.: ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», 2015. С. 58–61.
44. Агапова Л.Я., Абишева З.С., Килибаева С.К., Яхияева Ж.Е. Электрохимическая переработка техногенных отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов в серноокислых растворах // Цветные металлы. 2017. № 10. С 69–74. <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.10.08>
45. Гуро В.П., Белов А.А. Переочистка перрената аммония и извлечение рения из отходов ренийсодержащих сплавов. Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: материалы 11-й междунар. конф. 17-21 сентября 2012 г. Москва-Усть-Каменогорск: 2012. С. 165–166.
46. Петрова А.М., Касиков А.Г. Извлечение рения из отходов обработки и эксплуатации жаропрочных никелевых суперсплавов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 9–13.
47. Ali I., Gaydukova A., Kon'kova T., AlOthman Z.A., Sillanpää M. Kinetics and Optimization of Metal Leaching from Heat-Resistant Nickel Alloy Solid Wastes // Molecules. 2023. Vol. 28. № 14. С. 5545.

48. Kim M.S., Lee J.C., Park H.S., Jun M.J., Kim B.S. A multistep leaching of nickel-based superalloy scrap for selective dissolution of its constituent metals in hydrochloric acid solutions // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 176. P. 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.02.002>
49. Mamo S.K., Elie M., Baron M.G., Simons A.M., Gonzalez-Rodriguez J. Leaching kinetics, separation, and recovery of rhenium and component metals from CMSX-4 superalloys using hydrometallurgical processes // *Separation and Purification Technology*. 2019. Vol. 212. P. 150–160.
50. Wang L., Lu S., Fan J., Ma Y., Zhang J., Wang S., Pei X., Sun Y., Lv G., Zhang T. Recovery of Rare Metals from Superalloy Scraps by an Ultrasonic Leaching Method with a Two-Stage Separation Process // *Separations*. 2022. Vol. 9. № 7. 184. <https://doi.org/10.3390/separations9070184>.
51. Wang L., Sun Y., Wang S., Zhang T., Lu G. Leaching mechanism of strategic metals from superalloy scrap under ultrasonic cavitation // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2023. Vol. 33. № 1. P. 304–314. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)66108-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)66108-9).
52. Quijada-Maldonado E., Allain A., Perez B., Merlet G., Cabezas R., Tapia R., Romero J., Selective liquid-liquid extraction of molybdenum (VI) and rhenium (VII) from a synthetic pregnant leach solution: Comparison between extractants and diluents // *Minerals Engineering*. 2020. Vol. 145. 106060.
53. Cheema H.A., Ilyas S., Masud S., Muhsan M.A. Selective recovery of rhenium from molybdenite flue-dust leach liquor using solvent extraction with TBP // *Separation and Purification Technology*. 2018. Vol. 191. P. 116–121.
54. Aghajani H., Gheshlaghi Soflæi F. Introduction and calculation of interaction coefficients in solvent extraction of rhenium from molybdenite // *Minerals Engineering*. 2022. Vol. 190. 107869. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107869>.
55. Salehi H., Tavakoli H., Aboutalebi M.R., Samim H.R. Recovery of molybdenum and rhenium in scrub liquors of fumes and dusts from roasting molybdenite concentrates // *Hydrometallurgy*. 2019. Vol. 185. P. 142–148.

56. Alamdari E.K., Darvishi D., Haghshenas D.F., Yousefi N., Sadrnezhaad S.K. Separation of Re and Mo from roasting-dust leach-liquor using solvent extraction technique by TBP // *Separation and Purification Technology*. 2012. Vol. 86. P. 143–148.
57. Zhou T.L., Zhong X., Ma R.J., Huang Z.S., Qu M., Zhou Z.H. The amide type extractant A101 and its application to the separation of niobium and tantalum, and molybdenum and rhenium // *Hydrometallurgy*. 1982. Vol. 8. P. 379–388.
58. Ali M.C., Suzuki T., Tachibana Y., Sasaki Y., Ikeda Y. Selective extraction of perrhenate anion in nitric acid solution using 2,2'-(imino)bis(N, N'- dioctylacetamide) as an extractant // *Separation and Purification Technology*. 2012. Vol. 92. P. 77–82.
59. Яценко Н.А. Физико-химические основы жидкостной экстракции тугоплавких металлов диизододециламином: автореф. дис. ... канд. техн наук. М., 1998. 21 с.
60. Karagiozov L., Vasilev C. Separation of molybdenum and rhenium by extraction with mixtures of trioctylamine and aliquat 336 followed by selective stripping // *Hydrometallurgy*. 1979. Vol. 4. P. 51–55.
61. Yu S.Q., Chen J.Y. Mechanism of synergistic extraction of rhenium (VII) by primary amines and neutral phosphorus esters // *Hydrometallurgy* 1985. Vol. 14. P. 115–126.
62. Cao Z.F., Hong Z., Qiu Z.H. Solvent extraction of rhenium molybdenum in alkaline solution // *Hydrometallurgy* 2009. Vol. 97. P. 153–157.
63. Sato T., Sato K. Liquid-liquid extraction of rhenium (VII) from hydrochloric acid solutions by neutral organophosphorus compounds and high molecular weight amines // *Hydrometallurgy*. 1990. Vol. 25. P. 281–291.
64. Srivastava R.R., Kim M.S., Lee J.C., Ilyas S. Liquid–liquid extraction of rhenium (VII) from an acidic chloride solution using Cyanex 923 // *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 157. P. 33–38.
65. Sun H., Yu J.J., Li G.H., Shi D.P., Luo J., Rao M.J., Peng Z.W., Jiang T. Co-volatilizing-water leaching process for efficient utilization of rhenium-bearing molybdenite concentrate // *Hydrometallurgy*. 2020. Vol. 192. 105284.

66. Hong T., Liu M.B., Ma J., Yang G., Li L.B., Mumford K.A., Stevens G.W., Selective recovery of rhenium from industrial leach solutions by synergistic solvent extraction // *Separation and Purification Technology*. 2020. Vol. 236. 116281.
67. Gerhardt N.I., Palant A.A., Dungan S.R. Extraction of tungsten (VI), molybdenum (VI) and rhenium (VII) by diisododecylamine // *Hydrometallurgy*. 2000. Vol. 55. P. 1–15.
68. Gerhardt N.I., Palant A.A., Petrova V.A., Tagirov R.K. Solvent extraction of molybdenum (VI), tungsten (VI) and rhenium (VII) by diisododecylamine from leach liquors // *Hydrometallurgy*. 2001. Vol. 60. P. 1–5.
69. Yi A., Jiang H. Rhenium-molybdenum separation in an alkaline leaching solution of a waste superalloy by N263 extraction, *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 16, № 3, 2023, 104516. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104516>.
70. Kim H.S., Park J.S., Seo S.Y., Tran T., Kim M.J. Recovery of rhenium from a molybdenite roaster fume as high purity ammonium perrhenate // *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 156. P. 158–164.
71. Petrova A.M., Kasikov A.G. Rhenium(VII) solvent extraction with mixtures of tertiary amine and oxygen-containing extractants from sulphate media // *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 165. P. 270–274.
72. Lou Z.N., Guo C.F., Feng X.D., Zhang S.Q., Xing Z.Q., Shan W.J., Xiong Y. Selective extraction and separation of Re(VII) from Mo(VI) by TritonX-100/N235/ iso-amyl alcohol/n-heptane/NaCl microemulsion system // *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 157. P. 199–206.
73. Lou Z.N., Cui X.R., Zhang S.Q., Feng X.D., Shan W.J., Xiong Y. Extraction of Re (VII) from hydrochloric acid medium by N263/TBP/n-heptane/NaCl microemulsion // *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 165. P. 329–335.
74. Qi W., He J., Li M., Zhai M., Zhao L., Efficient extraction of rhenium through demulsification of imidazolium ionic liquid-based microemulsions from aqueous solution // *Separation and Purification Technology*. 2022. Vol. 297. 121574. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121574>.

75. Патент РФ 2330900. Способ извлечения рения (VII) из кислого раствора / Касиков А. Г., Петрова А. М.; опубл. 10.08.08. Бюл. № 22.
76. Лебедев К.Б. Рений. М.: Metallurgizdat, 1963. 208 с.
77. Кобжасов А.А., Палант А.А. Metallургия рения: Учебник для ВУЗов. Алма-Ата, 1992. 161 с.
78. Kołczyk-Siedlecka K., Socha R., Yang X., Eckert K., Wojnicki M. Study on kinetics and mechanism of Re(VII) ion adsorption and desorption using commercially available activated carbon and solutions containing Se(VI) as an impurity // *Hydrometallurgy*. 2023. Vol. 215. 105973. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105973>.
79. Hu H., Yu S., Wang T., Lian H., Lv Ch. Recovery of rhenium, a strategic metal, from copper smelting effluent // *Separation and Purification Technology*. 2024. Vol. 337. 126403. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126403>.
80. Kinas S., Jermakowicz-Bartkowiak D., Pohl P., Dzimitrowicz A., Cyganowski P. On the path of recovering platinum-group metals and rhenium: A review on the recent advances in secondary-source and waste materials processing // *Hydrometallurgy*. 2024. Vol. 223. 106222. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106222>.
81. Mikhaylenko M., Blokhin A. Ion exchange resins tailored for effective recovery and separation of rhenium, molybdenum and tungsten. 2012 SME Annual Meeting and Exhibit 2012. SME 2012. Meeting Preprints. P. 750–756.
82. Zhang B., Liu H., Wang W., Gao Z., Cao, Y. Recovery of rhenium from copper leach solutions using ion exchange with weak base resins // *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 173. P. 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.08.002>
83. Chanturiya V.A., Matveeva T.N., Getman V.V., Karkeshkina A.Yu., Gromova N.K. Substantiation of New Reagent Compositions for the Effective Extraction of Rhenium in the Processing of Complex Molybdenum Ores // *Minerals*. 2023. Vol. 13. № 3. 372. <https://doi.org/10.3390/min13030372>
84. Xinke F., Hongzhao L., Hanfei W., Bo Z. Industrial Application of Rhenium Comprehensive Recovery from Spraying Water by Ion Exchange Resin Method in Jinduicheng Molybdenum Company // *Conservation and Utilization of Mineral*

- Resources. 2021. Vol. 3. P. 60–65. <https://doi.org/10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.03.009>
85. Kholmogorov A.G., Kononova O.N., Kachin S.V., Ilyichev S.N., Kryuchkov V.V., Kalyakina O.P. Ion exchange recovery and concentration of rhenium from salt solutions // *Hydrometallurgy*. 1999. Vol. 51. P. 19–35.
86. Lan X., Liang S., Song Y. Recovery of rhenium from molybdenite calcine by a resin-in-pulp process // *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 82. P. 133–136.
87. Xiong Y., Cui X.R., Zhang P., Wang Y.J., Lou Z.N., Shan W.J. Improving Re(VII) adsorption on diisobutylamine-functionalized graphene oxide // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017. Vol. 5. № 1. P. 1010–1018.
88. Nebeker N., Hiskey J.B. Recovery of rhenium from copper leach solution by ion exchange // *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 125–126. P. 64–68.
89. Zagorodnyaya A., Abisheva Z., Sharipova A., Sadykanova S., Bochevskaya Y., Atanova O. Sorption of rhenium and uranium by strong base anion exchange resin from solutions with different anion compositions // *Hydrometallurgy*. 2013. Vol. 131–132. P. 127–132.
90. Zagorodnyaya A., Abisheva Z., Sharipova A., Sadykanova S., Akcil A. Regularities of Rhenium and Uranium Sorption from Mixed Solutions with Weakly Basic Anion Exchange Resin // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2015. Vol. 36. № 6. P. 391–398.
91. Du J., Dong Zh., Wen D., Yang X., Zhai M., Hua R., Zhao L. Selective recovery of rhenium from the simulating leaching solutions of uranium ore by amino guanidine functionalized microcrystalline cellulose microsphere // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 360. 119399. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119399>.
92. Laatikainen M., Virolainen S., Paatero E., Sainio T. Recovery of ReO₄ by weakly basic anion exchangers: Modeling of sorption equilibrium and rate // *Separation and Purification Technology*. 2015. Vol. 153. P. 19–28.
93. Virolainen S., Laatikainen M., Sainio T. Ion exchange recovery of rhenium from industrially relevant sulfate solutions: Single column separations and modeling // *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 158. P. 74–82.

94. Zhang B., Liu H.Z., Wang W., Gao Z.G., Cao Y.H. Recovery of rhenium from copper leach solutions using ion exchange with weak base resins // *Hydrometallurgy* 2017. Vol. 173. P. 50–56.
95. Korovin V., Pohorielov Yu., Shestak Yu., Valiaiev O., Cortina J. Rhenium recovery from highly concentrated sulfuric media using AMR anionite in column mode. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2023. 1156. 012027. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1156/1/012027>.
96. Jermakowicz-Bartkowiak, D., Kolarz, B.N., 2011. Poly(4-vinylpyridine) resins towards perrhenate sorption and desorption. *React Funct Polym* 71, 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.11.023>.
97. Jia M., Cui H., Jin W., Zhu L., Liu Y., Chen J. Adsorption and separation of rhenium(VII) using N-methylimidazolium functionalized strong basic anion exchange resin // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2013. Vol. 88. P. 437–443. <https://doi.org/10.1002/jctb.3904>.
98. Xiong C., Yao C., Wu X. Adsorption of rhenium(VII) on 4-amino-1,2,4-triazole resin // *Hydrometallurgy*. 2008. Vol. 90. P. 221–226. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.10.011>
99. Cyganowski P., Cierlik A., Lesniewicz A., Pohl P., Jermakowicz-Bartkowiak D. Separation of Re(VII) from Mo(VI) by anion exchange resins synthesized using microwave heat // *Hydrometallurgy*. 2019. Vol. 185. P. 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.01.013>
100. Liu H.Z., Zhang B., Jing X.J., Wang W., Wang L.J. Adsorption and desorption properties for rhenium using a kind of weak-base anion resin // *Rare Metals*. 2018. Vol. 37. P. 707–715.
101. Zhang B., Liu H., Wang W., Jing X., Liu L., Zhang B., Liu H., Wang W., Jing X., Liu L. An innovative technique for recycling dissipated metal rhenium from the waste acid in copper smelting process. *China Geology*. 2020. Vol. 3. P. 350–352. <https://doi.org/10.31035/CG2020012>.

102. Warshawsky A., Cortina J.L., Jeřábek K. Solvent impregnated resin applications on metal separation processes // *Solvent Extraction and Liquid Membranes*. 2008. P. 319–352.
103. Korovin V., Shestak Yu., Pogorelov Yu., Cortina J.-L. Solid Polymeric Extractants (TVEX): Synthesis, Extraction Characterization and Application for Metal Extraction Processes // *Solvent Extraction and Liquid Membranes. Fundamentals and Applications in New Materials*. CRC Press, 2008. P. 261–301.
104. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справочник / Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: ВНИИХТ, 1989. С. 149.
105. Подкидышева И.Д., Савельева В.И., Киреева Г.Н., Ягодин Г.А., Швецов И.К., Коровин Ю.Ф. Особенности ТВЭКСов при извлечении актиноидных элементов из азотнокислых растворов // *Радиохимия*. 1986. Т. 28. № 1. С. 110–112.
106. Зеликман А.Н., Мякишева Л.В. Применение твердых экстрагентов в процессах извлечения и разделения редких металлов // Тез. докл. Всесоюз. конф. по экстракции, Адлер. 1991. С. 107.
107. Софронов С.Н., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Яваев Н.С. Извлечение рения из нитратно-сульфатных растворов нанесенными на пористый носитель экстрагентами // X Конф. по экстракции: Тез. докл. М., 1994. С. 137.
108. Jiang K. X., Zhai Y. C., Shan W. et al. Re (VII) extraction and separation from Mo (VI) by levetrel resins containing trialkyl amine // *Journal of Inorganic Chemistry*. 2011. Vol. 56. № 7. P. 1222–1225.
109. Kasikov A.G., Shchelokova E.A., Dvornikova A.M. Recovery of rhenium from sulfuric acid solution by TOPO-impregnated silica sorbents // *Separation Science and Technology*. 2021. Vol. 56. № 2. P. 242–251.
110. Hudson M.J., Tyler D.J. Extraction of the perrhenate anion using goethite surface-modified with hydrophobic quaternary amines // *Hydrometallurgy*. 1990. Vol. 24. № 1. P. 111–125.

111. Ma Z.C., Guo X.Y., Li D., Tian Q.H. Adsorption of Re (VII) from sulfuric acid solutions by coated impregnated resins containing TBP // *Separation Science and Technology*. 2020. Vol. 55. № 18. P. 3320–3328.
112. Tran H.N., You S.J., Hosseini-Bandegharai A., Chao H.P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review // *Water research*. 2017. Vol. 120. P. 88–116.
113. Guo X., Ma Z., Li D., Tian Q., Xu Z. Recovery of Re (VII) from aqueous solutions with coated impregnated resins containing ionic liquid Aliquat 336 // *Hydrometallurgy*. 2019. Vol. 190. P. 105–149.
114. Silva R.A., Hawboldt K., Zhang Y. Application of resins with functional groups in the separation of metal ions/species—a review // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2018. Vol. 39. № 6. P. 395–413.
115. Lin S., Mao J., Xiong J., Tong Y., Lu X., Zhou T., Wu X. Toward a mechanistic understanding of Rhenium(VII) adsorption behavior onto aminated polymeric adsorbents: Batch experiments, spectroscopic analyses, and theoretical computations // *Chemosphere*. 2023. Vol. 345. 140485. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140485>.
116. Xu H., Sun H., Zhang J., Cao H., Li G., Ni Z. Construction and ReO_4^- adsorption of ionic covalent organic frameworks by solvothermal synthesis based on Zincke reaction // *Separation and Purification Technology*. 2023. 125895. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125895>.
117. Килибаева С.К., Агапова Л.Я., Кенжалиев В.К., Рузахунова Г.С., Байдуисенова А.Е. Переработка шламов, полученных в процессе анодного растворения отходов жаропрочных никелевых сплавов // *Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов: Матер. междунаучно-практ. конф. Алматы, 27–29 сентября 2018 г.* С. 280–285. DOI: 10.31643/2018-7.23.
118. Агапова Л.Я., Кенжалиев В.К., Абишева З.С., Килибаева С.К., Яхиева Ж.Е., Алтенова А.Н., Рузахунова Г.С. Получение никель-кобальтового концентрата из

отходов жаропрочных никелевых сплавов // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. № 2. С. 798–803.

119. Чернышова О.В., Канагатов Д.К., Дробот Д.В. Получение никель-кобальтового концентрата при переработке ренийсодержащего жаропрочного сплава. Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2016. № 6. С. 42–48. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-42-48>.

120. Rodrigues I.R., Deferm C., Binnemans K., Riaño S. Separation of cobalt and nickel via solvent extraction with Cyanex-272: Batch experiments and comparison of mixer-settlers and an agitated column as contactors for continuous counter-current extraction // Separation and Purification Technology. 2022. Vol. 296. 121326. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121326.

121. Патент РФ № 2148668 С1. Способ разделения никеля и кобальта / Флейтлих И.Ю., Сергеев В.В., Копанев А.М., Пашков Г.Л., Холькин А.И., Калинина М.В.; опубл. 10.05.2000. Бюл. № 13.

122. Fu J., Xu W., Yu F., Wang H., Wang J. Evaluation of an unsymmetrical dialkylphosphinic acid INET-3 for cobalt and nickel extraction and separation from sulfate solutions // Minerals Engineering. 2020. Vol. 156. 106499. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106499.

123. Авторское свидетельство СССР №1628547. Способ разделения никеля и кобальта / Флейтлих И.Ю., Лубошникова К.С., Пашков Г.Л., Галанцева Т.В., Ершов С.Ф., Безрукова Н.П., Сергеев В.В., Ткачева Н.А., Тертичная Л.А., Помолов Н.М., Копанев А.М., Андриевский В.Н.; опубл. 30.05.88; МПК С22В 23/00.

124. Vaughan J., Dieters C., Fu W., Byrne K. Properties of Lewatit® TP272, a commercial solvent impregnated cation exchange resin for cobalt recovery // Minerals Engineering. 2016. Vol. 88. P. 2-8. DOI: 10.1016/j.mineng.2015.07.005.

125. Патент РФ № 2514242 С1. Сорбционное извлечение ионов кобальта из кислых хлоридных растворов / Воропанова Л.А., Бедоева Д.Р., Гагиева З.А.; опубл. : 27.04.2014. Бюл. № 12.

126. Патент РФ № 2293129 С1. Способ извлечения кобальта из хлоридных растворов, содержащих никель и примесные металлы / Касиков А.Г., Дьякова Л.В., Багрова Е.Г., Калинин В.Т., Голов А.Н., Демидов К.А., Хомченко О.А., Шелестов Н.А.; опубл. : 10.02.2007. Бюл. № 4.
127. Yıldız Y., Manzak A., Tutkun O. Selective extraction of cobalt ions through polymer inclusion membrane containing Aliquat 336 as a carrier // *Desalination and Water Treatment*. 2014. Vol. 57. № 10. P. 1–8. DOI: 10.1080/19443994.2014.993716.
128. Sadyrbaeva T.Zh. Separation of cobalt(II) from nickel(II) by a hybrid liquid membrane–electrodialysis process using anion exchange carriers // *Desalination*. 2015. Vol. 365. P. 167–175 <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.036>.
129. Zante G., Boltoeva M., Masmoudi A., Barillon R., Trébouet D. Selective separation of cobalt and nickel using a stable supported ionic liquid membrane // *Separation and Purification Technology*. 2020. Vol. 252. 117477. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117477.
130. Патент РФ № 2796348 С1 Способ извлечения рения из водных растворов активным углем / Трошкина И.Д., Бардыш А.В., Руденко А.А.; опубл. 29.05.2023. Бюл. № 16.
131. Малютина Т.М., Конькова О.В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. М.: Металлургия, 1988. 240 с.
132. Семушин А.М., Яковлев В.А., Иванова Е.В. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. Л.: Химия, 1980. 95 с.
133. Угрянская В.А. и др. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: ВГУ, 1989. 205 с.
134. Matović L.L., Vukelić N.S., Jovanović U.D., Kumrić K.R., Krstić J.B., Babić B.M., Đukić A.B. Mechanochemically improved surface properties of activated carbon cloth for the removal of As(V) from aqueous solutions // *Arab. J. Chem*. 2016. V. 12. № 8. P. 4446–4457. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.07.004>.
135. Ho Y.S., McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents // *Trans. Inst. Chem. Eng*. 1998. V. 76. P. 332–340. <http://doi.org/10.1205/095758298529696>.

136. Weber J.G., Asce J.M., Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution // J. Sanit. Eng. Div., Am. Soc. Civ. Engrs. 1963. V. 89. P. 31–59.
137. Зельдович Я.Б. К вопросу о механизме каталитического окисления окиси углерода на двуокиси марганца // Журн. прикл. химии. 1935. Т. 6. С. 234–242.
138. Chien S.H., Clayton W.R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1980. V. 44. P. 265–268. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x>.
139. Дьяченко А.Н., Шагалов В.В. Химическая кинетика гетерогенных процессов: учебное пособие / Томский политехнический университет. Т: Издательство Томского политехнического университета, 2014. 102 с.
140. Гинстлинг А.М., Броунштейн Б.И. О кинетике диффузии реакций в сферических частицах // Журнал прикладной химии. 1950. № 23. С. 1249–1259.
141. Хамизов Р.Х. О кинетическом уравнении псевдо-второго порядка в сорбционных процессах // Журнал физической химии. 2020. № 94. С. 125–130. <https://doi.org/10.31857/S0044453720010148>.