

А.М. Петрова¹, А.Г. Касиков¹

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ ОТХОДОВ ОБРАБОТКИ И ЭКСПЛУАТАЦИИ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СУПЕРСПЛАВОВ

Представлены результаты изучения возможности регенерации рения из отходов ЖНС. Предложено две схемы, включающие кислотное вскрытие отходов. По первому варианту предусмотрен перевод основы сплава в раствор с концентрированием рения в остатке выщелачивания. Для извлечения рения из остатка опробован способ высокотемпературной окислительной отгонки Re_2O_7 . По второму варианту вскрытие проводят в окислительных условиях, что обеспечивает перевод в раствор основы сплава и рения. Селективное извлечение рения из раствора обеспечивается методом жидкостной экстракции вторичным октиловым спиртом. По последнему варианту получены образцы перрената аммония, очищенные от основного количества примесей.

Ключевые слова: рений, никелевые сплавы.

A.M. Petrova¹, A.G. Kasikov¹

RHENIUM EXTRACTION OUT OF WASTES AFTER THE TREATMENT AND SERVICE OF NI-BASE SUPERALLOYS

The study results in the field of rhenium regeneration out of Ni-base superalloy wastes are given in the paper. Two schemes, including the acid treatment of wastes were suggested in this case. The first variant envisaged the transfer of the alloy base into the solution and Re concentration in the leached residue. In order to extract Re out of the residue, the high-temperature oxidation method was tested for Re_2O_7 skimming. The second variant was carried out under the oxidation conditions, which ensured the transfer of the alloy base and rhenium into the solution. The selective rhenium extraction out of solution was performed by the liquid extraction method with the use of secondary octyl alcohol. Due to the last variant the specimens of ammonia perrenate refining from the basic quantity of impurities were obtained.

Keywords: rhenium, Ni-base alloys.

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук [I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Russian Academy of Sciences Kola Science Center]
E-mail: office@chemy.kolasc.net.ru

Рений является одним из наиболее редких и рассеянных металлов, объемы его производства в мире не превышают 50 т в год. Тем не менее, в силу уникальных физико-химических свойств данный элемент нашел широкое применение в производстве важнейших катализаторов оргсинтеза (крекинга бензина, ожижения газа), а также новейших конструкционных материалов. В настоящее время основной областью применения данного металла (до 70%) является производство жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) для нужд авиакосмической отрасли [1]. Именно вследствие возрастающего спроса на рений со стороны производителей сплавов цены на него за последние 10 лет возросли почти на порядок, достигли максимума (10,5 тыс. долларов за кг) в 2008 году и по состоянию на июнь 2012 г. находятся на достаточно высоком уровне (6,6 тыс. долларов за кг) [2].

Ренийсодержащие ЖНС используются для изготовления наиболее ответственных деталей авиакосмической техники – лопаток и некоторых элементов газотурбинных двигателей (ГТД). Для создания деталей из таких сплавов используют преимущественно метод монокристаллического литья [1]. При этом для доводки формы изделий, зачастую отличающихся сложной геометрией, используют специально разработанные методы механической обработки (метод глубинного шлифования и др.) [3]. Очевидно, что образующиеся в процессе литья и механической обработки металлические отходы обогащены рением, и их необходимо перерабатывать с целью рециклинга этого весьма дорогостоящего металла. Кроме того, поскольку даже самые современные авиационные ГТД имеют ограниченный ресурс, в результате их эксплуатации также образуются отходы – ренийсодержащий лом, требующий переработки с возвращением ценных металлов в производство [4].

По оценке ВИАМ общее количество отходов ренийсодержащих ЖНС в России составляет порядка 25–35 т в год, причем основное количество приходится на лом деталей ГТД. Для утилизации последнего в ВИАМ разработана и успешно используется ресурсосберегающая технология рафинирующего переплава отходов ЖНС в вакуумных индукционных печах с получением прутковых заготовок [5]. Тем не менее, для рециклинга рения из некондиционных мелкодисперсных отходов механической обработки и литья, содержащих значительное количество неметаллических примесей (абразив, керамика и др.) – шлиф-отходов, гарнисажа, остатков фильтрации сплава, – перспективно применение гидрометаллургических методов [6].

В данной работе приведены результаты создания технологии переработки отходов ренийсодержащих ЖНС типа ЖС32, обеспечивающих селективное извлечение рения.

В работе использовали отходы полирования изделий из сплава ЖС32 (шлиф-отходы), представляющие собой мелкодисперсный порошок с размером частиц преимущественно <0,16 мм (>95% по массе). Также эксперименты проводили с мелкодисперсным материалом с размером частиц <0,35 мм (95% по массе), полученным при измельчении кускового лома экспериментального сплава типа ЖС32 после его сплавления с Al по разработанной авторами методике [7]. Химический состав мелкодисперсных отходов представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исходных мелкодисперсных отходов ЖНС

Продукт	Содержание элементов, % (по массе)								
	Ni	Al	Co	W	Cr	Ta	Nb	Mo	Re
Шлиф-отходы	61	18,2	6,8	4,3	3,4	1,6	1,1	0,9	2,3
Измельченный сплав с Al	48	32	6,3	6,5	3,1	1,1	0,7	0,9	1,5

На основе обзора литературы [6] для переработки мелкодисперсных многокомпонентных металлических отходов такого состава был выбран гидрометаллургический метод кислотного вскрытия. Опробовано несколько вариантов кислотной переработки.

По первому варианту предусмотрена кислотная обработка мелкодисперсных отходов ЖНС с целью преимущественного перевода основы сплава (Ni, Co, Al) в раствор с концентрированием рения в остатке выщелачивания. Для этих целей опробованы растворы HCl и H₂SO₄. Установлено, что при использовании 2–5 моль/л H₂SO₄ или HCl при Т:Ж=1:15 (Т и Ж – твердая и жидкая фазы соответственно), температуре 80°С в течение 3–6 ч в раствор удается перевести 92–99% никеля при незначительном извлече-

нии рения (~5–7%). При этом достигается 80–90% (по массе) сокращение твердой фазы, что позволяет значительно сконцентрировать рений в остатке выщелачивания, где его содержание достигает ~10% (по массе).

Для извлечения рения из остатка выщелачивания, содержащего преимущественно Re, W, Ta и Nb, в лабораторных условиях опробован способ высокотемпературной отгонки Re_2O_7 в потоке кислорода. По результатам серии экспериментов найдены оптимальные условия отгонки: при температуре 950°C за 1–3 ч достигается извлечение рения на 99,1–99,8%. Совместно с рением в продукты возгонки переходит до 15% молибдена, поэтому их далее необходимо рафинировать. В частности, предложено проводить экстракционную очистку растворов, полученных после растворения продуктов возгонки, от молибдена экстракцией ди-2-этилгексилфосфорной кислотой.

Более короткая и менее энергоемкая схема может быть реализована при гидрометаллургической переработке отходов ЖНС, включающей сернокислотное вскрытие в присутствии окислителя. Проведение кислотной обработки отходов в окислительных условиях обеспечивает преимущественный перевод в раствор не только материала основы (Ni, Co, Al), но и рения. Оптимизация основных параметров выщелачивания (концентрации H_2SO_4 , отношения Т:Ж, температуры, продолжительности, а также вида и расхода окислителя) позволила найти оптимальные условия проведения процесса. Установлено, что для достижения максимального извлечения в раствор рения выщелачивание следует проводить раствором H_2SO_4 (5–6 моль/л) при Т:Ж=1:(10–20) и температуре 80°C в течение 5–6 ч с использованием перекисного окислителя (H_2O_2) в два этапа. На первом этапе (в течение 2–3 ч) – без окислителя, поскольку взаимодействие мелкодисперсного материала с H_2SO_4 сопровождается интенсивным выделением H_2 (особенно при выщелачивании измельченного после плавки с Al сплава). После преимущественного окончания реакции металлических компонентов с кислотой в реакционную смесь подают раствор H_2O_2 в количестве, достаточном для поддержания ОВП системы на уровне 0,55–0,75 В в течение 2–3 ч. Проведение процесса в таком режиме позволяет извлечь до 99,8% рения в кислый никельсодержащий раствор. При этом в остатке выщелачивания концентрируются тугоплавкие металлы – W, Ta, Nb. Данный концентрат может быть переработан в индивидуальные соединения известными способами.

Для селективного извлечения рения из раствора выщелачивания предложен и опробован метод жидкостной экстракции с применением в качестве экстрагента вторичного октилового спирта [8]. Данный экстрагент является доступным, относительно недорогим и селективным по отношению к рению при экстракции из сернокислых растворов в присутствии цветных металлов и молибдена. По результатам укрупненных лабораторных испытаний, проведенных на каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа конструкции и производства ИХТРЭМС КНЦ РАН, была подтверждена эффективность предложенного метода. В результате испытаний наработаны растворы перрената аммония. Кристаллизацией из упаренных растворов получены образцы черновой соли, после их перекристаллизации получен очищенный от основного количества примесей перренат аммония технической чистоты, пригодный для производства лигатур ЖНС. Химический состав полученных солей представлен в табл. 2. В табл. 3 показаны сравнительные данные по содержанию нормированных примесей в полученных образцах с требованиями ГОСТ 301411–2009.

Таблица 2

Содержание примесей сопутствующих металлов в образцах перрената аммония, полученных при переработке отходов ЖНС по гидрометаллургической схеме

Продукт	Содержание примесей, % (по массе)							
	Ni	Co	Al	Cr	Fe	Mo	W	Ta
Техническая соль	0,0042	0,0004	0,0004	0,0010	0,004	0,0132	1,3	0,0012
Соль после перекристаллизации	0,0016	0,0001	0,0002	0,0002	0,004	0,0013	0,057	<0,0001

Таблица 3

Содержание примесей, нормируемых по ГОСТ 301411–2009, в образцах перрената аммония, полученных при переработке отходов ЖНС по гидрометаллургической схеме

Примеси	Содержание примесей, % (по массе), в перренате аммония		
	марки AP-1	черновом	техническом
Al	0,002	0,0004	0,003
Fe	0,001	0,004	0,004
K	0,01	0,004	0,004
Ca	0,003	0,021	0,020
Si	0,002	0,020	0,009
Mg	0,002	0,0016	0,001
Mn	0,002	0,0001	<0,0001
Cu	0,001	0,0005	0,0004
Mo	0,01	0,0132	0,001
Na	0,002	0,031	0,015
Ni	0,002	0,0042	0,002

Как видно из данных табл. 2 и 3, полученная техническая соль по химическому составу близка к требованиям к перренату аммония марки AP-1 и при необходимости может быть очищена до соответствующей чистоты. Тем не менее, при использовании данного продукта для производства лигатур ЖНС возможно использовать перренат аммония технической чистоты, поскольку повышенное содержание примесей металлов, входящих в состав ЖНС, по мнению авторов, не критично.

Таким образом, в результате проведенной работы разработано несколько вариантов технологии переработки отходов ренийсодержащих ЖНС, пригодных для переработки некондиционных мелкодисперсных отходов. На гидрометаллургический способ переработки отходов ЖНС с экстракционным извлечением рения получен патент РФ [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kablov E.N., Petrushin N.V., Sidorov V.V. Rhenium in nickel-base superalloys for single crystal gas turbine blades /Сайт 7th International Symposium on Technetium and Rhenium Science and Utilization, 2012. URL: <http://www.technetium-99.ru/Presentations/Kablov.pdf>.
2. Metal Price History Charts /Сайт BASF, 2012. URL: <http://apps.catalysts.basf.com/apps/eibprices/mp/DPCharts.aspx?MetalName=Rhenium>.
3. Елисеев Ю.С. Перспективные технологии производства лопаток ГТД //Двигатель. 2001. №5(17). С. 4–7.
4. Парецкий В.М., Бессер А.Д., Гедгагов Э.И. Пути повышения производства рения из рудного и техногенного сырья //Цветные металлы. 2008. №10. С. 17–21.
5. Технология переработки литейных отходов жаропрочных и интерметаллидных никелевых сплавов /<http://www.viam.ru>.

6. Касиков А.Г., Петрова А.М. Рециклинг рения из отходов жаропрочных и специальных сплавов //Технология металлов. 2010. №2. С. 2–12.
7. Касиков А.Г., Петрова А.М., Калинин В.Т. Извлечение рения из отходов сложнолегированных жаропрочных сплавов на основе никеля /Сб. докл. II Междунар. конгресса «Цветные металлы–2010». Красноярск: ООО «Версо». 2010. С. 798–803.
8. Способ извлечения рения (VII) из кислого раствора: пат. 2330900 Рос. Федерация; опубл. 10.08.08. Бюл. №22.
9. Способ извлечения рения из металлических отходов никельсодержащих жаропрочных сплавов: пат. 2412267 Рос. Федерация; опубл. 20.02.2011. Бюл. №5.

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N., Petrushin N.V., Sidorov V.V. Rhenium in nickel-base superalloys for single crystal gas turbine blades /Сайт 7th International Symposium on Technetium and Rhenium Science and Utilization, 2012. URL: <http://www.technetium-99.ru/Presentations/Kablov.pdf>.
2. Metal Price History Charts /Сайт BASF, 2012. URL: <http://apps.catalysts.basf.com/apps/eibprices/mp/DPCharts.aspx?MetalName=Rhenium>.
3. Eliseev Ju.S. Perspektivnye tehnologii proizvodstva lopatok GTD [Advanced Manufacturing Technology GTE blades] //Dvigatel'. 2001. №5(17). S. 4–7.
4. Pareckij V.M., Besser A.D., Gedgagov Je.I. Puti povysheniya proizvodstva reniya iz rudnogo i tehnogennogo syr'ya [Ways to improve the production of rhenium from ore and man-made materials] //Cvetnye metally. 2008. №10. S. 17–21.
5. Tehnologija pererabotki litejnyh othodov zharoprochnyh i intermetallidnyh nikel'evykh spлавov [Casting technology for processing waste heat-resistant nickel alloys and intermetallic] /<http://www.viam.ru>.
6. Kasikov A.G., Petrova A.M. Recikling reniya iz othodov zharoprochnyh i special'nykh spлавov [Rhenium recovery from waste heat resistant and special alloys] //Tehnologija metallov. 2010. №2. S. 2–12.
7. Kasikov A.G., Petrova A.M., Kalinnikov V.T. Izvlechenie reniya iz othodov slozhnolegированных zharoprochnyh spлавov na osnove nikel'ya [Rhenium extraction from waste complexly superalloys based on nickel] /Сб. докл. II Mezhdunar. kongressa «Cvetnye metally–2010». Krasnojarsk: ООО «Версо». 2010. С. 798–803.
8. Sposob izvlecheniya reniya (VII) iz kislogo rastvora [The method of rhenium (VII) of an acid solution]: пат. 2330900 Рос. Федерация; опубл. 10.08.08. Бюл. №22.
9. Sposob izvlecheniya reniya iz metallicheskikh othodov nikel'soderzhashhih zharoprochnyh spлавov [The method of extraction of rhenium metal waste nickel superalloys]: пат. 2412267 Рос. Федерация; опубл. 20.02.2011. Бюл. №5.