
К.Б. ЛЕБЕДЕВ

РЕНИЙ

МЕТАЛЛУРГИЗДАТ • 1960

Канд. техн. наук К. Б. ЛЕБЕДЕВ

РЕНИЙ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Москва 1960

Рецензенты: Проф. докт. техн. наук А. Н. ЗЕЛИКМАН и
Канд. техн. наук В. И. БИБИКОВА

АННОТАЦИЯ

В книге обобщены сведения о свойствах, применении, источниках получения, методах производства и аналитической химии рения.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников металлургии редких и рассеянных элементов.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В семилетнем плане развития народного хозяйства СССР на 1959—1965 гг. особое значение придается расширению производства редких металлов. Один из наиболее редких металлов — рений, необходимость в получении которого диктуется его некоторыми специфическими свойствами.

Систематическое промышленное производство рения, по существу, началось лишь после второй мировой войны. Трудность получения рения состоит в чрезвычайно большой его рассеянности в природе и отсутствии собственных минералов и месторождений. Неотложная задача металлургов — расширение сырьевой базы для промышленного производства рения и разработка экономичных технологических схем извлечения рения из различного сырья.

Этим вопросам и посвящается в основном настоящая монография, в которой обобщены отечественные и зарубежные материалы, опубликованные до 1959 г. Однако монография не претендует на всеобъемлющее освещение вопросов, касающихся металлургии рения.

В настоящее время особое внимание обращено на выявление промышленных источников сырья для получения рения и разработку технологических схем промышленного производства. Этим объясняется необходимость в монографии по металлургии рения.

Я выражаю глубокую благодарность проф. докт. техн. наук А. Н. Зеликману и докт. техн. наук В. И. Бибиковой, которые при рецензировании настоящей работы дали ряд ценных замечаний и рекомендаций, а также канд. техн. наук Л. В. Беляевской, которая при редактировании книги проделала большую работу, выходящую за рамки обязанностей редактора.

Автор

ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Предсказанный гениальным русским химиком Д. И. Менделеевым элемент № 75 периодической системы [1, 2, 3], названный в 1872 г. тримарганцем, а в 1905 г. — двимарганцем, официально был признан открытым в природной русской платине В. Ноддак и И. Такке (впоследствии Ноддак) [4] в 1925 г. и назван ими реением по имени Рейнской области Германии.

Еще задолго до сообщения В. и И. Ноддак имелись работы, претендующие на открытие этого нового элемента. В 1877 г. появилось сообщение русского химика С. Керна [6] об открытии в платиновых остатках нового элемента. Раствор, получавшийся после удаления платины, иридия и родия, был сконцентрирован с хлоридом и нитратом аммония, при этом выделился темно-красный осадок, а после его прокалывания получилась серая пористая масса, которая при сплавлении в кислородном пламени образовала серебристый слиток нового металла. Керн назвал его дэвием (Да) в честь английского химика Дэви. Сначала Керн предполагал, что дэвий должен занять пустое место в менделеевской периодической таблице между молибденом и рутением; в этом случае он должен был иметь атомный вес около 100. Но позднее, когда был предварительно определен его атомный вес, равный около 154 [7], стало очевидно, что дэвий не может быть экамарганцем, а должен занять место двимарганца.

В 1898 г. Мале [8] повторил работу Керна и, в частности, проверил реакции, открытые Керном. Важно отметить, что эти реакции в основном были сходны с реакциями, характерными для реения. Особого внимания заслуживает реакция с роданид-ионом и образования тиосолей.

Определенный интерес представляет работа другого русского химика — Германа [9] о новом металле, найденном им в ильмените и названном ильмением (И). Атомный вес этого металла 104,6. Германом были описаны соли ильменистой и ильмениевой кислот, белый хлорид и некоторые двойные хлориды.

В 1872 г. он в «Бюллетене Московского императорского общества» поместил сообщение о выделении тантала, ниобия и иль-

меня из колумбита дробной кристаллизацией натриевых солей и двойных калиевофтористых солей. Через пять лет [10], в 1877 г., Герман выдвинул целый ряд доказательств элементарной природы ильменита, опровергнув критику некоторых исследователей: металл выделялся в виде черного порошка, легко загорящегося на воздухе, что согласовывалось с поведением рения.

Сообщения Германа в свое время не вызвали большого интереса и были забыты.

Было сделано несколько сообщений, претендующих на открытие элемента с атомным номером 75. Возможными предвестниками димарганца могли являться: уральский с ат. в. 187 (Гияр, 1869 г.), плюраций и рутений (Осанн, 1928 г.).

Как уже указывалось, о достоверном открытии димарганца впервые заявили Ноддак, Такке и Берг в июне 1925 г. [4]. Несколько месяцев спустя последовали сообщения Друце и Лоринга [11], а также Гейровского и Долейжека [12]. Немецкие ученые обнаружили димарганец в платиновых рудах, а чешские — в пиролюзите и марганцевых соединениях. Друце [5] неоднократно оспаривал приоритет немцев в открытии элемента № 75 периодической системы Д. И. Менделеева, указывая на то, что в 1925 г. почти одновременно в разных странах (Англии, Чехословакии и Германии) появились статьи об открытии этого элемента.

Многие вопросы распространения димарганца — рения в природе со времени его открытия служили предметом острой дискуссии между немецкими и английскими учеными. В этой дискуссии принимали участие и русские ученые [13]: рению был посвящен ряд работ Звягинцева, Корсунского и Селякова [14, 15, 16].

Позднее один из крупнейших в мире геохимиков — русский академик А. Е. Ферсман [17], исходя из положения рения в периодической системе элементов, на основании своей геохимической теории суммировал все имеющиеся данные об известном и предполагающемся распространении рения в природных месторождениях.

В. и И. Ноддак обнаружили элемент, названный ими рений, в образцах уральской платиновой руды, 80 г которой они получили из России. В. и И. Ноддак писали, что из 80 г уральской платиновой руды они извлекли около 1 мг рения; но русские химики нашли эти данные совершенно необоснованными, так как, переработав несколько килограммов уральской платины, Звягинцев, Черняев, Корсунский и Селяков [14, 15, 16] не обнаружили в ней новых элементов.

Из многих килограммов уральской платиновой руды по методике, описанной И. и В. Ноддак [18], было получено несколько килограммов нерастворимого в царской водке остатка, несколько граммов «сублимата», в котором, по указанию Ноддак, концентрируются новые элементы, а также тринадцать различных образцов продуктов переработки руды, в которых мог бы скон-

центрироваться рений. Ни в одном из тринадцати исследованных образцов «концентратов» русские исследователи не обнаружили новых элементов ни химическими, ни спектроскопическими, ни рентгенографическими методами.

На основании своих исследований русские ученые [16] пришли к выводу, что теоретические предпосылки и опытные данные В. Ноддак и его сотрудников о нахождении повышенного содержания элемента № 75 в сырой платиновой руде ошибочны.

После проведенных русскими авторами исследований дискуссия по вопросам геохимии рения не закончилась и продолжается в настоящее время. Однако вопрос о том, имеется ли рений с повышенным содержанием против своего кларка в природных платиновых рудах, с точки зрения его промышленного извлечения не представляет интереса, так как найдены другие материалы, содержащие рений в более значительных количествах (например молибдениты).

Вопрос об установлении приоритета в открытии рения до сих пор еще не решен.

В период открытия рения, в 1925—1928 гг., исследователям приходилось работать с очень малым количеством рения, исчисляемым десятками миллиграммов. Лишь в 1929 г. был получен [19] первый грамм рения в результате очень сложной химической переработки 660 кг молибденита, который содержал около 0,0002% рения, 58% молибдена и 39,8% серы. Сначала был получен концентрат, содержащий около 1% рения, из которого методом сублимации в токе кислорода получили возгон семиоксида рения. Возгон растворяли и из раствора, содержащего рениевую кислоту, осаждали сульфид рения, который затем восстанавливали до металла в токе водорода при 1000°. Выход рения из молибденита составлял около 77%.

Первое промышленное производство рения было организовано уже в начале тридцатых годов по методу, разработанному Файтом [20].

В течение нескольких лет после открытия рения было опубликовано шесть обзорных работ: [21, 22, 23, 24, 25 и 26]*.

За истекшие годы изучение элемента № 75 и его соединений шло настолько быстро, что к настоящему времени насчитывается более 500 опубликованных исследований по химии рения, в том числе более 100 работ на русском языке.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ I

1. Д. И. Менделеев. Основы химии. Изд. 8, СПб. стр. 263—264, 1906.
2. Д. И. Менделеев. *Ann. d. Chemie*, 8 Suppl., 183, 1872.
3. Д. И. Менделеев. Научный архив, т. I, Периодический закон, изд. АН СССР, стр. 446, 1953.

* Уже после составления настоящей монографии в СССР была получена работа С. Трибала (издание 1957 г., Париж), посвященная химии рения. Материалы указанной работы нами не использованы.

4. W. Noddack, I. Tacke. Naturwiss., 13, 567, 1925.
5. И. Друце. Рений. Изд. ин. лит., 1951.
6. С. Керн. С. R. Acad. Sci., Paris, 85, 72, 1877.
7. С. Керн. Chem. News., 36, 114, 1877.
8. J. W. Mallet. Am. Chem. J., 20, 776, 1898.
9. Герман. J. prakt. Chem., 38, 91, 1846.
10. Герман. Bulletin de la Société Imperiale de Moscou, 15, 105, 1877.
11. Loring, Druce. Chem. News, 131, 273, 337, 1925.
12. Нейговский, Дольжск. Nature, London, 116, 782, 1925.
13. В. Г. Тронеv. Вклад русских ученых в химию дvимарганца—рения. Химия редких элементов, вып. 1, изд. АН СССР, 1954.
14. О. Е. Звягинцев, М. И. Корсунский, Н. Я. Селяков. Z. angew. Chem., 40, 256, 1927.
15. О. Е. Звягинцев. Nature, 118, 262, 1926.
16. О. Е. Звягинцев, М. И. Корсунский, Н. Я. Селяков. Изв. института платины, 5, 193, 1927.
17. А. Е. Ферсман. Геохимия, т. IV, Л., Госхимиздат, 252, 1939.
18. I. u. W. Noddack. Z. anorg. Chem., 215, 129, 1933.
19. I. u. W. Noddack. Z. anorg. Chem., 183, 353, 1929.
20. Feit. Z. angew. Chem., 43, 459, 1930.
21. P. W. Tyler. Rhenium (and Masurium), U. S. Bureau of Mines, 17, 1931.
22. W. Schrotter. Das Rhenium, Stuttgart, 59, 1932.
23. О. Т. Кронман. Рений. М., 86, 1932.
24. I. u. W. Noddack. Das Rhenium, Leipzig, 86, 1933.
25. Gmelins Handbuch der Anorg. Chem., № 70, Das Rhenium, Berlin, 1941.
26. I. G. F. Druce. Rhenium, Cambridge of the University Press, 115, 1948.

Глава II

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА РЕНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ¹

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ РЕНИЙ

Рений — элемент VII группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. По ряду физических свойств рений приближается к тугоплавким металлам VI группы (молибдену, вольфраму), а также металлам платиновой группы (платине, рутению, осмию). По химическим свойствам рений стоит ближе к металлам VII группы, в первую очередь к марганцу.

Физические свойства рения. Рений — тугоплавкий тяжелый металл, по внешнему виду похожий на сталь. Основные физические свойства его приведены в табл. 1 [6, 7, 8] (для сравнения в табл. 1 приведены свойства вольфрама и молибдена).

Данные о влиянии температуры на некоторые электрические свойства рениевой проволоки (диаметром 0,234 мм, уд. вес 19,7 г/см³) приведены ниже.

| | | | | | | |
|--|------|------|------|-------|-------|-------|
| Температура, °С | 0 | 20 | 120 | 2022 | 2217 | 2712 |
| Удельное электросопротивление, 10 ⁻⁶ ом·см | 19,8 | 21,1 | 26,1 | 125,0 | 130,0 | 134,0 |
| Средний температурный коэффициент электросопротивления, 10 ⁻³ | 3,11 | 3,11 | — | 2,23 | 2,14 | 1,98 |

Рений обладает парамагнитными свойствами, практически не зависящими от температуры.

Механические свойства рения. Рений обладает высокой прочностью, твердостью и высоким сопротивлением деформации. При обработке на холоду его твердость сильно возрастает из-за наклепа, но после обжига в защитной атмосфере водорода или инертного газа рений вновь приобретает пластичность. Горячая обработка на воздухе для рения невозможна, так как он обладает красноломкостью, вызываемой образованием по границам зерен низкоплавкой семиокси рения. Механические свойства проволоки, полученной из металлокерамического рения [7], приведены в табл. 2.

¹ Более подробно сведения по химии рения освещены в работах Гмелина [5] и Друце [2].

Таблица 1

Физические свойства рения, молибдена и вольфрама

| Свойства | Рений | Молибден | Вольфрам |
|---|--|--|--|
| Атомный номер | 75 | 42 | 74 |
| Атомный вес | 186,31 | 95,95 | 183,92 |
| Атомный объем, см ³ /г-атом | 8,9 | 9,41 | 9,63 |
| Удельный вес (при 20°) | 21,02 | 10,2 | 19,3 |
| Температура плавления, °C | 3180±20 | 2625±50 | 3415±20 |
| Температура кипения, °C | 5870 | 4800 | 5000 |
| Коэффициент линейного расширения(20—1917°C) × 10 ⁻⁶ | 12,45 (параллельно оси С) 4,67 (перпендикулярно оси С) | 4,9 | 4,3 |
| Средний коэффициент термического расшире- ния (20—1000°), × 10 ⁻⁶ | 6,8 | 5,3 | 4,4 |
| Удельная теплоемкость (20°), кал/г °C | 0,0322 | 0,060 | 0,032 |
| Удельное электроспро- тивление (20°), ом·см, × 10 ⁻⁶ | 19,14 | 5,17 | 5,5 |
| Температурный коэффи- циент электроспротив- ления (0—100°), × 10 ³ | 3,11 | 4,33 | 4,82 |
| Удельная магнитная вос- приимчивость при 20°, × 10 ⁻⁶ | +0,35 | +0,04 | +0,28 |
| Кристаллическая решет- ка | Гексагональная плотная упаковка | Кубическая объемноцен- трированная | Кубическая объемноцен- трированная |
| Параметры решетки, Å | a = 2,755—2,76 c = 4,4493—4,458 c/a = 1,614—1,615 | 3,140 | 3,158 |
| Изотопы | 185 (38,2%) 187 (61,8%) | 92, 94, 96 97, 98, 100 | 180, 182, 183 184, 186 |
| Удельная электропровод- ность ом ⁻¹ ·см ⁻¹ , × 10 ⁻⁴ | 16,4 | — | — |
| Модуль упругости | 47000 | 29200 | 36500 |
| Температура рекристал- лизации, °C | 1300—1500 | — | — |
| Радиус атома, Å | 1,371 | 1,390 | — |

Таблица 2

Механические свойства [проволоки из металлокерамического рения

| Свойства | Отожженная проволока | Деформиро- ванная на 15% прово- лока |
|---|----------------------|---|
| Предел прочности, кг/мм ² , при: | | |
| 20° | 115 | 240 |
| 1000° | 56 | 84 |
| 1500° | 28 | 28 |
| 2000° | 14 | 14 |
| Предел текучести, кг/мм ² | 32 | — |
| Удлинение при 20°, % | 24 | — |
| Сужение площади поперечного сечения, % | 20 | — |

Твердость по Бринеллю для рения составляет 250 кг/мм², предел прочности и удлинение при растяжении наращенной проволоки диаметром 0,25 мм (деформированной и отожженной) $\sigma_b = 50$ кг/мм², $\delta = 24\%$ [6].

Химические свойства рения. Компактный рений устойчив на воздухе при обычных температурах. При температурах выше 300° наблюдается окисление металла, интенсивно окисление идет при температурах выше 600°. Рений более устойчив против окисления, чем вольфрам, не реагирует непосредственно с азотом и водородом; порошок рения лишь адсорбирует водород. При нагревании рений взаимодействует с фтором, хлором и бромом. Рений почти не растворим в соляной и плавиковой кислотах и лишь слабо реагирует с серной кислотой даже при нагревании, но легко растворяется в азотной кислоте [2, 6, 7]. Со ртутью рений образует амальгаму.

СПЛАВЫ РЕНИЯ [8, 9]

Данные о сплавах рения весьма ограничены. Имеются работы по изучению диаграмм состояния сплавов рения с железом, кобальтом, хромом, никелем, вольфрамом и некоторыми другими металлами.

Система рений—вольфрам [10]. Сплавы этой системы приготавливались металлокерамическим способом и изучались рентгенографическим и микроструктурным методами. Температура плавления определялась оптическим пирометром. Установлено существование соединения Re₃W₂ (рис. 1), плавящегося при 3007° и образующего с обоими компонентами две эвтектики: при 50% (атомн.) рения (2892°) и при 67% (атомн.) рения (2822°). Это соединение гомогенно в некотором интервале, т. е., по-видимому, образует область твердых растворов с вольфрамом и рением. Рентгенографически установлена растворимость соединения в вольфраме и отсутствие растворимости в рении.

Система рений — железо [11]. Диаграмма состояния (рис. 2) установлена термическим, микроскопическим и рентгенографическим анализами. Найдены соединения Fe_3Re_2 (ϵ) и твердый

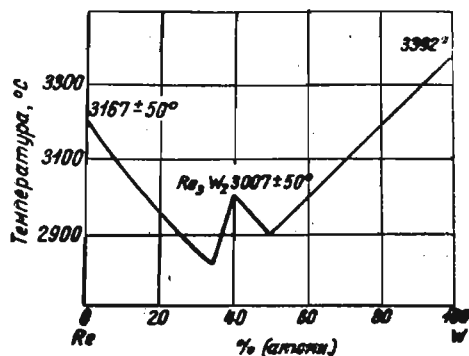


Рис. 1. Диаграмма состояния системы рений — вольфрам

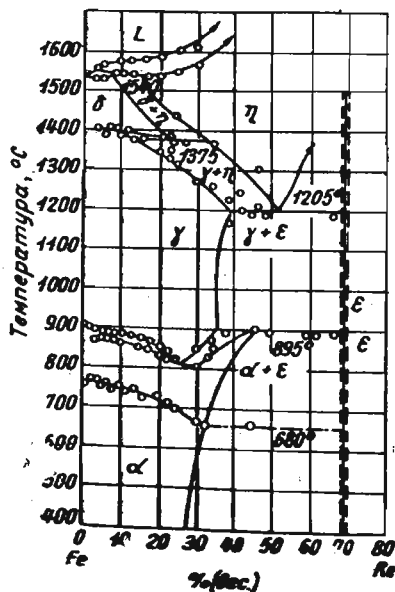


Рис. 2. Диаграмма состояния системы рений — железо

раствор η (Fe_3Re), стабильный выше 1205° . Температура перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ падает до 810° при 27% (вес.) Re и повышается снова до 895° при температуре равновесия γ , α и ϵ . Область твердых растворов γ доходит до 40% рения. Температура плавления δ -железа с добавкой рения повышается до 1540° , до перитектического равновесия жидкости и η -кристаллов. Соединение

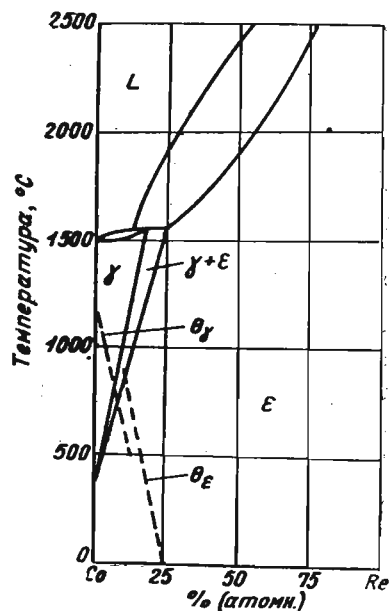


Рис. 3. Диаграмма состояния системы рений — кобальт

Fe_3Re (η) очень хрупко и не обрабатывается. Тип структур соединений не известен.

Система рений — кобальт [12]. Эта система (рис. 3) исследована до 70% рения микроструктурным, рентгенографическим, дилатометрическим и магнитометрическим методами. Установлен непрерывный ряд твердых растворов с гексагональной решеткой между кобальтом и рением. Температура полиморфного превращения кобальта повышается и достигает температуры перитектики. Установлено влияние содержания рения в сплаве на точку Кюри (Θ_1 и Θ_2).

В литературе имеются указания [13] на способ получения сплавов рений-кобальт и рений-железо электроосаждением из ванн, состоящих из растворов $CoSO_4 \cdot 7H_2O + KReO_4$ (для получения сплавов рений-кобальт) и $FeSO_4 \cdot 7H_2O + KReO_4$ (для осаждения сплавов рений-железо). Указаны также режимы процессов.

Система рений — хром [14]. Оба металла образуют между собой ограниченные твердые растворы (рис. 4). Температуры плавления сплавов расположены между температурами плавления хрома и рения. Участок около хрома не ясен; возможно наличие перитектики или эвтектики. Растворимость со стороны рения окончательно не установлена.

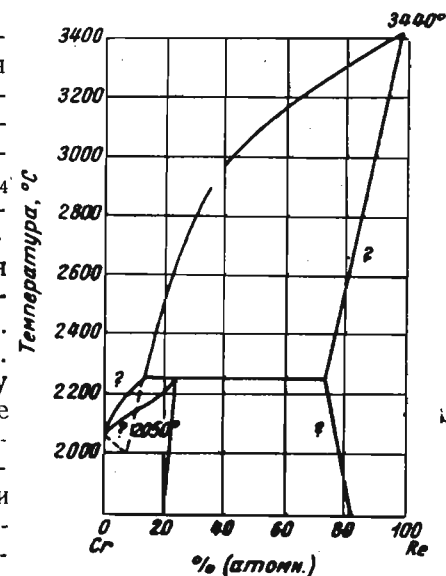


Рис. 4. Диаграмма состояния системы рений — хром

Система рений — никель [15]. Методами термического, микроструктурного и рентгенографического анализа Погодиным и Скрябиной построена диаграмма состояния этой системы, представленная на рис. 5. Оба металла образуют между собой ограниченные твердые растворы. Кривая ликвидуса состоит из двух ветвей, отвечающих первичному выделению двух кристаллических фаз переменного состава: твердого раствора рения в никеле (α -фаза) и твердого раствора никеля в рении (β -фаза). Обе ветви пересекаются в перитектической точке, лежащей около 63% (вес.) Re и 1600° . Границы двухфазной области $\alpha + \beta$ при 1200° лежат между 40 и 75% (вес.) Re. Высказано предположение о возможности старения твердых растворов рения в никеле.

Сплавы рения с платиной [16, 16a]. Сплавы неоднократно изучались, чтобы применять их для термопар, которые изготов-

лялись из тройного сплава 4,5% (вес.) рения, 5% (вес.) палладия, остальное платина.

Рудницким и Поляковой изучены твердость, электросопротивление и его температурный коэффициент, термоэлектродвижущая сила и микроструктура сплавов платины с рением до 16% (вес.) Re. Установлено, что рений с платиной (до 16% Re) образует твердые растворы. Чем больше в сплаве рения, тем выше твердость, удельное электросопротивление и термоэлектродвижущая сила.

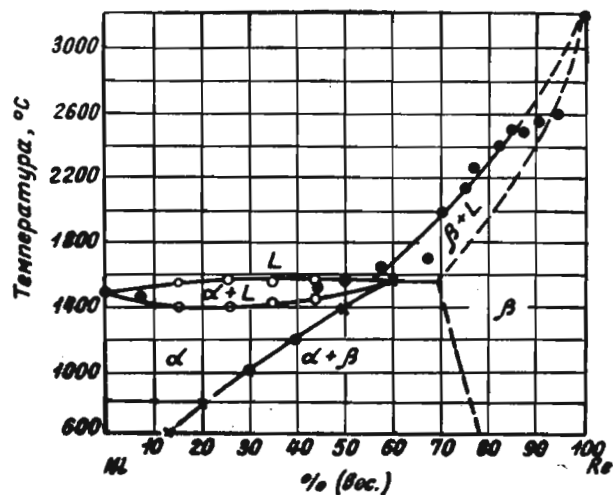


Рис. 5. Диаграмма состояния системы рений — никель

Термографические, микроскопические и рентгенографические исследования системы платина — рений, проведенные Тжебтовским и Берак, указывают, что в области 0—40% и 60—100% рения образуются твердые растворы с разрывом в пределах 40—60% рения. Перитектической точке отвечает температура $2450 \pm 30^\circ$.

Сплавы рения с палладием [17]. Видусова анализировала сплавы палладия с рением (до 45% Re) микроскопическим и рентгенографическим методом, а также определяла твердость, термоэлектродвижущую силу и удельное электросопротивление этих сплавов. Граница растворимости рения в палладии находится примерно при 20% рения.

Имеются сведения [18] об изучении магнитных свойств сплавов, содержащих до 30% рения.

Сплавы рения с молибденом [8]. Сплавы рения с молибденом изучали Савицкий и Тылкина. Данные микроструктурного и рентгеновского анализов и ход кривых твердости и пластичности позволяют утверждать об образовании в области, богатой

рением, химического соединения состава, близкого к Re_3Mo_2 с 74,5% (вес.) Re или Re_2Mo с 79,5% (вес.) Re, и о наличии областей ограниченной взаиморастворимости компонентов.

Область твердых растворов со стороны молибдена значительно шире, чем со стороны рения, доходит примерно до 50% (вес.) рения в молибдене и менее 10% молибдена в рении.

Значительный интерес представляют сплавы с 75 и 90% рения. Высокая твердость этих сплавов может позволить применять их либо самостоятельно, либо в качестве упрочнителей в многокомпонентных сплавах. Сплав с 90% рения, обладающий твердостью 550 кг/мм^2 при комнатной температуре, сохраняет твердость до $390\text{—}340 \text{ кг/мм}^2$ в интервале $400\text{—}800^\circ$ и 220 кг/мм^2 при 1150° . Этот сплав обладает также пластичностью как на холоду, так и при высоких температурах.

По данным Кнаптона [19], растворимость рения в молибдене при 2400 и 1000° составляет 42 и 27% (атомн.) соответственно. G-фаза образуется по перитектической реакции между твердым раствором рения и расплавом при 2500° . Фаза со структурой $\alpha\text{-Mn}$ образуется по перитектической реакции между G-фазой и рениевым раствором при 1850° и около 80% (атомн.) рения. Максимальная растворимость молибдена в рении составляет 14% (атомн.). Предполагается [19], что G-фаза стабильна только выше 1200° , а ниже этой температуры выделяется соединение со структурой $\alpha\text{-Mn}$.

Сплавы рения с азотом [20, 21]. Получить соединения рения с азотом, пропуская азот над металлическим рением при $200\text{—}1000^\circ$, не удастся. Нитрид $\text{ReN}_{0,43-x}$ получен пропусканием аммиака над солями рения NH_4ReO_4 и ReCl_3 при $300\text{—}350^\circ$.

Соединение $\text{ReN}_{0,43-x}$ имеет гранецентрированную кубическую решетку с $a = 3,92 \text{ \AA}$. Нитрид не стабилен и распадается в вакууме при 280° . Рентгеновские исследования сплавов с содержанием азота ниже 1% показывают наличие гексагональной решетки.

В литературе [21, 22, 23] имеются указания об образовании соединений рения с другими элементами, например с цирконием — $\text{ZrRe}_{2 \pm x}$, бериллием — ReBe_2 , кремнием — ReSi_2 и ReSi , серой — $\text{ReS}_{3 \pm x}$, $\text{ReS}_{2 \pm x}$ и $\text{Re}_2\text{S}_{7 \pm x}$, мышьяком — $\text{ReAs}_{2,1-2,3}$, фосфором Re_2P , $\text{ReP}_{1 \pm x}$, $\text{ReP}_{2 \pm x}$ и $\text{ReP}_{3 \pm x}$ и углеродом ReC_x .

В институте металлургии АН СССР имени А. А. Байкова продолжают изучать строение и свойства сплавов рения с хромом, кремнием, алюминием, титаном, цирконием, танталом, марганцем и другими элементами.

В результате исследования [8, 9] установлено, что металлы с кубической объемноцентрированной решеткой (молибден, тантал, хром, β -титан, β -цирконий, вольфрам), а также никель (гранецентрированная решетка) образуют с рением, обладаю-

шим гексагональной кристаллической структурой, широкие области растворимости в твердом состоянии, несмотря на различные кристаллического строения, причем во всех случаях область твердых растворов на основе рения невелика.

В ряде систем с рением образуются G-фаза или фаза типа α-Mп, которые характеризуются высокой твердостью и хрупкостью (системы Re—Ti, Re—Mo, Re—Ta, Re—Cr, Re—Zr, Re—W).

В сплавах с хромом, титаном, цирконием, молибденом, вольфрамом и танталом при содержании рения, соответствующем образованию химического соединения, наблюдается общая тенденция к повышению твердости сплавов и образованию максимума на кривой состав—твердость. В системах рения с никелем и кобальтом кривые твердости имеют плавный ход, типичный для систем с твердыми растворами. В исследованных системах не обнаружено более тугоплавких сплавов, чем рений.

ОКИСЛЫ РЕНИЯ

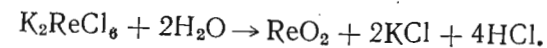
Имеются сведения о существовании восьми окислов рения [2, 24, 25, 26, 27, 28]. В свободном состоянии выделены бесцветный окисел—Re₂O₈, светло-желтый—Re₂O₇, красный—ReO₃ и черный—ReO₂. Наиболее вероятны и устойчивы семиокись, трехокись и двуокись рения.

Семиокись рения Re₂O₇ получается при нагревании рения или его низших окислов при температуре выше 160° в атмосфере воздуха или кислорода. Она легко реагирует с водой, образуя рениевую кислоту; на воздухе семиокись рения быстро гидратируется. Температура ее плавления оценивается различными авторами в 220—300°. В атмосфере сухого кислорода или азота при температуре более 300° семиокись рения испаряется и конденсируется в виде тонких пластинок. Окисью углерода и сернистым газом семиокись рения можно восстановить до низших окислов, до металла семиокись рения можно восстановить водородом при температуре выше 400° (при 480—500° восстановление протекает полностью).

Трехокись рения ReO₃ может быть получена при неполном сгорании в воздухе металлического рения или других его соединений (например, сульфидов). Трехокись рения—красное мелкокристаллическое вещество с металлическим блеском. Известна также синяя разновидность трехокси рения [5]. Плотность трехокси рения составляет от 6,9 до 7,4. Трехокись легко окисляется с образованием семиокиси; при нагревании в вакууме до 400° трехокись рения разлагается на семиокись и двуокись.

Двуокись рения ReO₂ может быть получена восстановлением высших окислов в атмосфере водорода, а также при уларивании рениевой кислоты с гидразином. При гидролизе хлорре-

натов (например, калия) протекает реакция с образованием двуокиси рения



Безводная двуокись рения—темно-бурое, почти черное твердое вещество, принимающее иногда синеватый оттенок. Его плотность определена равной 11,4.

При нагревании в токе водорода двуокись рения можно восстановить до металла; при нагревании в вакууме выше 750° она разлагается с образованием металлического рения и семиокиси, которая сублимирует. При спекании со щелочами, в частности с окисью кальция, двуокись рения, как семиокись и трехокись, образует перренат соответствующего металла.

Растворимость окислов рения. Растворимость окислов рения в различных растворителях мало изучена. В табл. 3, составленной нами по литературным данным, приведены качественные показатели растворимости окислов и сульфидов рения в различных растворителях.

Растворимость окислов и сульфидов рения

Таблица 3

| Окисел, сульфид | Растворитель | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|--------------|-----------------|----------------|-----------------|------------|----------------|-----------------|--------|--------------------------|-----------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|---|
| | вода | азотная кислота | серная кислота | соляная кислота | едкое кали | этиловый спирт | метиловый спирт | ацетон | четырёххлористый углерод | абсолютный эфир | перекись водорода | хлорная вода | бромная вода | щелочной раствор хромагата | окисное сернокислое железо | сульфиды щелочных металлов | бромисто-водородная кислота | йодисто-водородная кислота | |
| Семиокись | Р | Р | — | — | — | Р | Р | Р | Н | Н | Р | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Трехокись | Н | Р | Н | Н | Н | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | Р | — | — |
| Двуокись | Н | Р | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Семисульфид | Н | Р | Н | Н | Н | — | — | — | — | — | — | Р | Р | Р | С | С | — | Р | Р |
| Бисульфид | Н | Р | Н | Н | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | С | — | — | — |

Условные обозначения: Р — растворим; Н — нерастворим; С — слабо растворим.
Прочерк — нет данных.

Упругость паров окислов рения. Далее, а также на рис. 6 приведены данные по упругости паров окислов рения (для сравнения приведена упругость паров трехокси молибдена).

Упругость паров восьмиокиси рения Re₂O₈ [29]

| | | | | | | | |
|-----------------|-----|------|------|------|------|------|------|
| t, °C | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 200 | 220 |
| P, мм рт. ст. | 6,6 | 11,7 | 18,7 | 25,6 | 31,8 | 39,2 | 46,6 |

Упругость паров семиокиси рения Re₂O₇ [29]

| | | | | | | | | | | |
|-----------------|-----|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| t, °C | 330 | 250 | 265 | 280 | 295 | 300 | 310 | 325 | 340 | 360 |
| P, мм рт. ст. | 3,0 | 10,9 | 26,5 | 61,2 | 135 | 160 | 210 | 312 | 449 | 711 |

Упругость паров трехокси рения ReO_3 [30]

| | | | | | | | |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| $t, ^\circ\text{C}$ | 300 | 335 | 360 | 400 | 420 | 440 | 480 |
| $P, \text{мм рт. ст.}$ | 0,12 | 0,40 | 1,89 | 2,33 | 3,61 | 5,06 | 17,29 |

Упругость паров двуокси рения ReO_2 [30]

| | | | | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t, ^\circ\text{C}$ | 480 | 515 | 570 | 580 | 630 | 660 |
| $P, \text{мм рт. ст.}$ | 0,109 | 0,216 | 0,532 | 0,606 | 1,108 | 1,830 |

Упругость паров трехокси молибдена MoO_3

| | | | | | | | | |
|-----------------------------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| $t, ^\circ\text{C}$ | 600 | 610 | 625 | 650 | 680 | 700 | 720 | 750 |
| $P, \text{мм рт. ст.}$ [31] | 0 | 0,009 | 0,018 | 0,05 | — | 0,30 | 0,60 | 1,75 |
| $P, \text{мм рт. ст.}$ [32] | — | — | — | — | — | — | — | — |
| $t, ^\circ\text{C}$ | 800 | 820 | 850 | 860 | 900 | 950 | 1000 | 1050 |
| $P, \text{мм рт. ст.}$ [31] | 10,1 | — | 23,4 | — | 53,9 | 105,1 | 179,8 | 288,3 |
| $P, \text{мм рт. ст.}$ [32] | 12,6 | 16,6 | — | 28,8 | 51,3 | 94,8 | 167,5 | — |
| | | | | | | | | 1100 |
| | | | | | | | | 1155 |
| | | | | | | | | 476,2 |
| | | | | | | | | 760,0 |
| | | | | | | | | 457,0 |

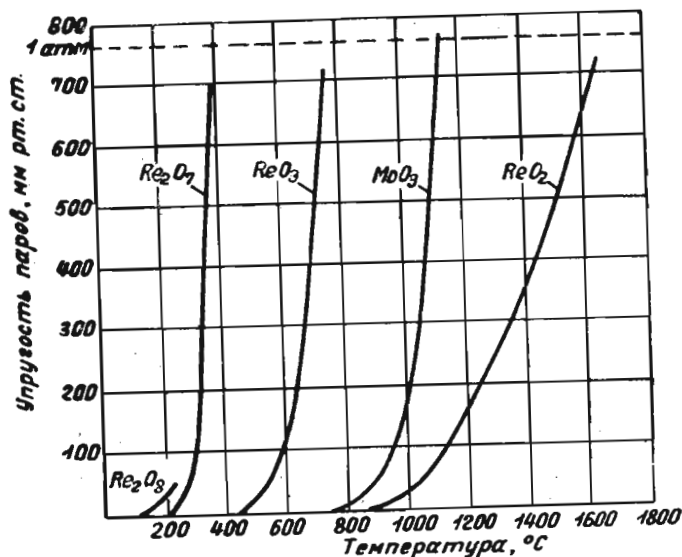


Рис. 6. Упругость паров окислов рения и молибдена

Определить упругость паров трехокси рения выше 440° трудно, так как равновесие реакции



значительно сдвигается вправо. На основании проведенных экспериментов [30] было выведено уравнение зависимости упругости паров ReO_3 от температуры

$$\lg P_{\text{ReO}_3} = 7,745 - \frac{4966}{T}$$

Упругость паров ReO_3 достигает значения 760 мм рт. ст. при 747° .

Для упругости паров двуокси рения было найдено следующее выражение

$$\lg P_{\text{ReO}_2} = 5,345 - \frac{4742}{T}$$

Согласно этому уравнению, давление пара в 760 мм рт. ст. будет достигнуто при 1651° .

РЕНИЕВАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

Рениевая кислота. Ее можно получить при растворении семиокси рения в воде, при окислении металлического рения азотной кислотой, а также при воздействии азотной кислоты, перекиси водорода или других окислителей на низшие окислы и сульфиды рения.

Рениевая кислота HReO_4 — сильная одноосновная кислота; она бесцветна и достаточно устойчива. Окислительные свойства рениевой кислоты в отличие от марганцевой слабо выражены. Ниже приведены удельные веса растворов рениевой кислоты [1].

| | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|------|------|------|
| Концентрация $\text{HReO}_4, \text{г/л}$ | 30 | 60 | 90 | 120 | 180 | 240 |
| Уд. вес . . . | 1,025 | 1,050 | 1,075 | 1,10 | 1,15 | 1,20 |
| Концентрация $\text{HReO}_4, \text{г/л}$ | 305 | 370 | 480 | 490 | 550 | 610 |
| Уд. вес . . . | 1,25 | 1,30 | 1,35 | 1,40 | 1,46 | 1,50 |
| Концентрация $\text{HReO}_4, \text{г/л}$ | 670 | 735 | 795 | 855 | 920 | 980 |
| Уд. вес . . . | 1,55 | 1,60 | 1,65 | 1,70 | 1,75 | 1,80 |
| Концентрация $\text{HReO}_4, \text{г/л}$ | 1040 | 1160 | 1220 | 1280 | 1340 | 1400 |
| Уд. вес . . . | 1,85 | 1,90 | 2,00 | 2,05 | 2,10 | 2,15 |

Рениевая кислота растворяет металлический магний, железо и цинк с выделением водорода. Она действует также на окислы многих металлов, гидроокиси и карбонаты с образованием соответствующих перренатов.

Из солей рениевой кислоты получены и рассмотрены в литературе соли натрия, калия, рубидия, цезия, аммония, меди, серебра, неодима, лантана, марганца и никеля, а также целый ряд аминокислотных производных, соли нитрона и других органических оснований.

Из солей рениевой кислоты наименьшей растворимостью обладают перренаты таллия, цезия, рубидия, а также калия. В табл. 4 сопоставлена растворимость в воде различных перренатов.

Перренат калия KReO_4 . Калиевую соль рениевой кислоты можно получить при нейтрализации нагретого раствора рениевой кислоты поташом или едким кали, а также при добавлении в раствор хлористого калия.

Теплота образования соли равна 263 ккал, температура плавления 550° . Соль кипит без разложения при 1370° ; растворимость

Таблица 4

Растворимость перренатов в воде, г/л

| Соль | Температура, °С | | | | | | | | | |
|------------------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| | 18 | 19 | 20 | 21,5 | 24,6 | 28 | 30 | 80 | 89,5 | 93 |
| TlReO ₄ | — | — | 1,6 | 1,7 | 2,1 | — | — | — | — | 15,4 |
| CsReO ₄ | — | 7,8 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| PbReO ₄ | — | 10,5 | — | — | 14,6 | — | — | — | — | — |
| KReO ₄ | 9,52 | — | — | 10,7 | — | 17,2 | — | — | 94,6 | — |
| Ba(ReO ₄) ₂ | — | — | 53,2 | — | — | 85,9 | — | — | — | — |
| NH ₄ ReO ₄ | — | — | 62,3 | — | — | — | 86,4 | 323,4 | — | — |
| NaReO ₄ | — | — | 1000 | — | — | — | — | — | — | — |
| Mg(ReO ₄) ₂ | — | — | 1679 | — | — | — | 1798 | 3141 | — | — |
| Ca(ReO ₄) ₂ | — | — | 1776 | — | — | — | 1876 | 2600 | — | — |

ее в воде сравнительно низка (см. табл. 4). Присутствие избытка ионов калия понижает растворимость перрената калия, что позволяет очищать его от калиевых солей других металлов (молибдатов, хроматов и др.). В кислых растворах перренат калия растворим лучше, в том числе и в растворе самой ренийевой кислоты.

В технологии производства рения перренат калия является наиболее важной солью.

Перренат натрия NaReO₄. Натриевая соль получается тем же способом, что и калиевая, в основном нейтрализацией ренийевой кислоты едким натром. Нагревание при этом не обязательно благодаря большой растворимости натриевой соли. Соль гигроскопична и расплывается на воздухе; температура ее плавления 300°.

Перренат аммония NH₄ReO₄. Эта соль получается при нейтрализации ренийевой кислоты гидроокисью аммония. Соль растворима в воде, при нагревании разлагается с образованием возгона в виде семиокси рения и черного остатка в виде двуокси рения. При нагревании перрената в токе водорода образуется металлический рений; это один из лучших методов получения чистого металла.

Товарной солью чаще всего является перренат калия, из которого перренат аммония может быть получен восстановлением перрената калия водородом с последующей отмывкой полученного перрената от окиси калия водой, сушкой порошка, окислением его для более полной очистки до Re₂O₇, растворением окиси в воде и нейтрализацией образующейся кислоты аммиаком для перевода рения в перренат аммония.

Ковыриным [33] показана возможность получения перрената аммония из перрената калия методом ионного обмена на ионообменных смолах эспатит КУ-1 или ЭДЭ-10П (детально см. гл. V).

Перренаты кальция и бария. Ca(ReO₄)₂ и Ba(ReO₄)₂ получают при растворении гидроокисей кальция и бария в ренийевой кислоте. Соли хорошо растворимы в воде.

Из других солей ренийевой кислоты наибольший интерес представляет перренат нитрона C₂₀H₁₆N₆·HReO₄, который получается в виде очень труднорастворимого осадка при добавлении уксуснокислого нитрона к уксуснокислому раствору какого-либо

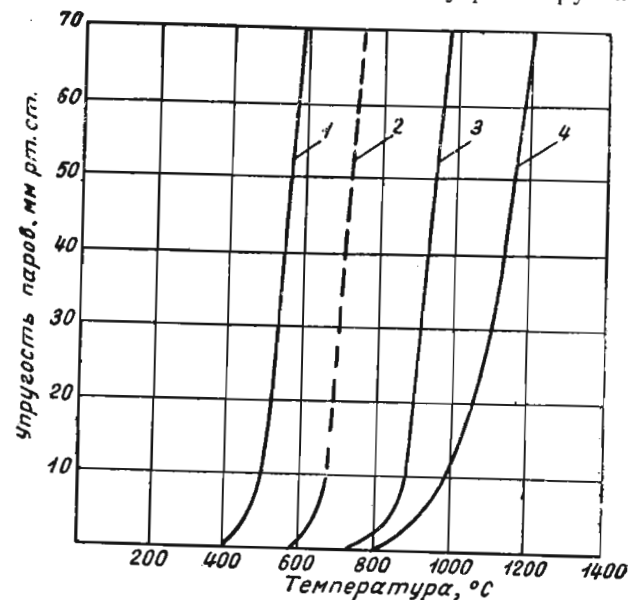


Рис. 7. Упругость диссоциации перренатов:

- 1 — $2\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{Fe}_2\text{O}_3$;
- 2 — $\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2 \rightleftharpoons \text{Re}_2\text{O}_7 + \text{CuO}$;
- 3 — $2\text{KReO}_4 \rightleftharpoons \text{Re}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{O}$;
- 4 — $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \rightleftharpoons \text{Re}_2\text{O}_7 + \text{CaO}$.

перрената. Растворимость его составляет лишь 0,018 г в 100 мл воды при 15°, а в 3%-ном растворе уксуснокислого нитрона падает почти до нуля. Образование перрената нитрона используется для количественного определения рения.

Упругость диссоциации перренатов. Будоном [34] были проведены исследования упругости диссоциации перренатов, данные которых представлены ниже и графически изображены на рис. 7.

Упругость диссоциации перрената калия

| | | | | | | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| t, °С | 740 | 760 | 790 | 800 | 860 | 900 | 960 | 1000 | 1633 |
| P, мм рт. ст. | 0,176 | 0,351 | 0,981 | 1,15 | 5,75 | 15,39 | 59,71 | 137,1 | 708,0 |

Упругость диссоциации перрената кальция

| | | | | | | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| t, °С | 720 | 740 | 760 | 780 | 820 | 900 | 960 | 1000 | 1040 |
| P, мм рт. ст. | 0,157 | 0,186 | 0,392 | 0,485 | 0,861 | 2,78 | 6,01 | 9,66 | 15,1 |

Упругость диссоциации перрената меди

$t, ^\circ\text{C}$ 400 460 510 615 650
 $P, \text{ мм рт. ст.}$ 0,036 0,139 0,337 1,63 3,49

Упругость диссоциации перрената железа

$t, ^\circ\text{C}$ 360 400 450 500 600 700
 $P, \text{ мм рт. ст.}$ 0,103 0,451 2,74 10,35 108,2 700

Им же были выведены уравнения логарифмической зависимости упругости диссоциации от температуры:

$$\lg P_{\text{KReO}_4} = 13,282 - \frac{14188}{T} \text{ (для расплавленной соли);}$$

$$\lg P_{\text{Ca(ReO}_4)_2} = 7,332 - \frac{8080}{T} \text{ (для твердой соли);}$$

$$\lg P_{\text{Cu(ReO}_4)_2} = 5,667 - \frac{4780,9}{T} \text{ (для твердой соли);}$$

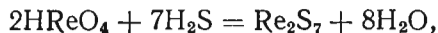
$$\lg P_{\text{Fe(ReO}_4)_2} = 9,921 - \frac{6885,4}{T} \text{ (для расплавленной соли).}$$

Приведенные данные показывают, что перренаты калия и кальция при 600° имеют настолько низкую упругость диссоциации, что практически не разлагаются. Это свойство перрената кальция используется в аналитической химии при определении рения в твердых продуктах методом спекания с окисью кальция.

СУЛЬФИДЫ РЕНИЯ

Рений образует два сульфида: семисернистый и двусернистый рений.

Семисернистый рений Re_2S_7 . Этот сульфид можно получить при длительном пропускании сероводорода через кислый (1—4-н. HCl) раствор перрената



а также кипячением смеси растворов перрената калия и тиосульфата натрия. Семисернистый рений — темно-бурое, почти черное вещество, плотность его 4,866. Re_2S_7 почти не растворим в воде, но легко поддается действию азотной кислоты, образуя рениевую кислоту и серу, или сернистый газ, или даже серную кислоту. Семисернистый рений поглощает некоторые органические растворители, в том числе бензол и толуол, и сильно набухает при этом.

При нагревании без кислорода, например, в азоте или в окиси углерода, часть серы улетучивается и остается двусернистый рений



Р. А. Исаковой (Институт металлургии и обогащения АН КазССР) динамическим и статическим методами были определены величины упругости диссоциации семисернистого рения. Зависимость упругости диссоциации от температуры выражается уравнением

$$\lg P = - \frac{4800}{T} + 8,86;$$

в интервале температур $260\text{—}410^\circ$ она изменяется от 0,624 до 64,74 мм рт. ст.

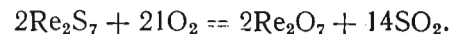
Температурная зависимость изменения свободной энергии образования Re_2S_7 из ReS_2 на основании этих данных может быть выражена уравнением, найденным методом средних значений

$$\Delta Z^\circ = 21\,394 - 39,7T.$$

Свободная энергия при 25° примерно равна 9584 кал.

Из приведенных данных видно, что высший сульфид рения относится к легко диссоциирующим соединениям и уже при $300\text{—}400^\circ$ диссоциирует с выделением элементарной серы.

При красном калении семисернистого рения в токе водорода можно получить свободный рений. При нагревании на воздухе семисернистый рений воспламеняется с образованием белого дыма семиоксида рения и сернистого газа:



Двусернистый рений ReS_2 . Рений при обычной температуре взаимодействует с серой с образованием двусернистого рения. Это соединение получается также и в результате разложения семисернистого рения в атмосфере инертного газа, как упоминалось выше. При высоких температурах двусернистый рений снова разлагается на элементы. Теплота его образования 42 ккал.

Двусернистый рений — черное вещество с плотностью 7,5; на воздухе он устойчив, но при нагревании в нем сгорает с образованием окислов рения и серы. В водных растворах двусернистый рений окисляется с трудом, но горячая азотная кислота, даже разбавленная, действует на него. При сильном нагревании в токе водорода двусернистый рений восстанавливается до металла. Данные о растворимости сульфидов рения приведены выше (см. стр. 17). Буденом [34] изучалась кинетика окисления дисульфида рения. Температура начала окисления ReS_2 определена в $180\text{—}200^\circ$, температура воспламенения (точка перегиба) в $275\text{—}300^\circ$.

Качественные опыты [34], проведенные для выяснения характера протекающих реакций в различные периоды окисления сульфида рения показали, что при 290° образуется легко возгорающийся окисел рения — семиокись. При 340° сульфид рения окисляется до трехоксида рения, которая имеет невысокую упру-

гость паров и почти не возгоняется при этой температуре. При 400° сульфид рения окисляется с образованием двуокиси рения, а также частично может образоваться и трехокись.¹

Трехокись и двуокись рения при 300° в атмосфере воздуха быстро окисляются до семиокиси.

С. Б. Давидянц (ИОНХ АН СССР) изучал процесс хлорирования сульфидов рения газообразным хлором и смесью хлора и кислорода. Было установлено, что взаимодействие двусернистого рения с газообразным хлором начинается при 150° и интенсивно протекает при 400—500°. В результате хлорирования образуется возгон, состоящий из пятихлористого рения и хлористой серы. Твердый остаток после хлорирования двусернистого рения по составу приближается к тиохлориду (ReSCl_2), который хлорируется с трудом, но при продолжительном воздействии хлора при 400—500° полностью переходит в пятихлористый рений. Тиохлорид в чистом виде получить не удалось ни одним из обычных методов.

При 450—500° пятихлористый рений как продукт взаимодействия сульфида рения с хлором сам становится хлорирующим реагентом, способным взаимодействовать с сульфидом рения. Вследствие этого реакция хлорирования представляется сложным процессом последовательных превращений, приводящих к образованию целого ряда промежуточных соединений, из которых наиболее прочным является тиохлорид рения. Образование треххлористого рения при хлорировании дисульфида рения не наблюдается.

Семисульфид рения при хлорировании газообразным хлором при повышенных температурах ведет себя аналогично двусернистому рению.

При хлорировании двусернистого рения смесью хлора и кислорода образуются оксихлориды рения; при избыточной подаче кислорода (объемное отношение хлора к кислороду 1:7) основным продуктом хлорирования является триоксихлорид рения, при избыточной подаче хлора (1 : 1,25) — окситетрахлорид рения. Смесь хлора и кислорода при соотношении 1 : 3 приводит к образованию 40% окситетрахлорида и 60% триоксихлорида рения.

ГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Рений образует целый ряд галогенидов и оксигалогенидов.

Фториды. Известны ReF_6 и ReF_4 , а также оксифториды ReO_3F , ReO_2F_2 и ReOF_4 .

¹ Наличие семиокиси рения в продуктах окисления сульфида рения при низших температурах (~290°), а при более высоких температурах (340 и 400°) — трехокиси и двуокиси рения подтверждает предположение об образовании низших окислов рения в результате вторичных реакций взаимодействия семиокиси с сульфидом рения. *Прим. ред.*

Гексафторид получается при воздействии фтора на металлический рений при 125°; при обычной температуре он представляет собой желто-бурую жидкость. Температура его плавления 18,8°, температура кипения 47,6°. В воде ReF_6 гидролизуеться.

Тетрафторид ReF_4 — темно-зеленое твердое вещество; получается при восстановлении ReF_6 водородом; температура его плавления 124,5°, температура кипения около 795°. При действии ReF_6 на кварц образуются бесцветные ReOF_4 с температурой плавления 40° и ReO_2F_2 с температурой плавления 156°.

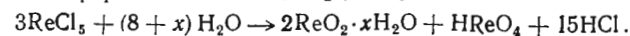
Хлориды. Наиболее изучены ReCl_5 и ReCl_3 . Пятихлористый рений получается при воздействии сухого хлора на металлический рений при нагревании. Он представляет собой твердое вещество коричневого цвета. По приближенным данным, ReCl_5 плавится при 260° и кипит при 330°; на воздухе дымит, в воде гидролизуеться.¹ При нагревании в присутствии кислорода ReCl_5 образует оксихлорид ReOCl (с температурой плавления 5° и температурой кипения 131°) и ReOCl_4 (с температурой плавления 29° и температурой кипения 229°).

При нагревании без кислорода воздуха пятихлористого рения он диссоциирует с образованием треххлористого рения ReCl_3 . Последний может быть получен также и при восстановлении ReCl_5 водородом. ReCl_3 — красновато-черное твердое вещество с температурой плавления около 727°, возгоняющееся при 500—550°.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ II

1. Е. С. Кронман. Рений. Цветметиздат, 1932.
2. И. Друце. Рений. ИЛ, 1951.
3. Е. С. Кронман. Успехи в области изучения рения, Успехи химии, т. I, вып. 6, 705—712, 1932.
4. В. и И. Ноддак. Рений и его применение в современной технике. Сб. Рассеянные металлы, № 1, 64—68, 1953.
5. Gmelins Handbuch der Anorg. Chem., № 70, Das Rhenium, Berlin, 1941.
6. М. А. Филянд, Е. И. Семенова. Свойства редких металлов. Справочник, 1953.
7. Sh. T. Sims, C. M. Graigheat, R. I. Jaffe. Физические и механические свойства рения, J. of Metals, 7, № 1, 168—179, 1955.
8. Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина. Рений и его сплавы, Сб. Исследования по жаропрочным сплавам, АН СССР, 1956.
9. Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина. Сплавы рения с тугоплавкими металлами. ЖНХ, т. III, вып. 3, 820, 1958.
10. K. Becker и K. Moers. О точках плавления сплавов рений-вольфрам. Metallwirtsch., т. 9, № 52, 1063—1066, 1930.

¹ При гидролизе протекает реакция диспропорционирования с образованием гидратированной двуокиси рения, выпадающей в осадок рениевой и соляной кислот. Кроме того, в растворе может содержаться в незначительном количестве хлорорениевая кислота H_2ReOCl_5 .



Эта реакция используется в технологии производства рения. *Прим. ред.*

11. H. Eggert, Диаграмма Fe—Re. Mitt. Kais. Wilh. Inst. Eisenforsch, Bd 20, 147—152, 1938.

12. W. Köster, E. Horn. Диаграммы состояния и постоянные решетки сплавов кобальта с рением и другими металлами. Zeits. f. Metallkunde, Bd 43, Hf. 12, 444—449, 1952.

13. L. E. Netherton, M. L. Holt. Электроосаждение Re-Co и Re-Fe-сплавов. J. Electroch. Soc., vol. 99, 44—47, 1952.

14. E. Jänecke. Диаграмма рений—хром. Справочник по сплавам, 77, 1949.

15. С. А. Погодин, М. А. Скрябина. Исследование системы рений—никель. Изв. сектора физ.-хим. анализа, т. 25, 81—87, 1954.

16. А. А. Рудницкий, Р. С. Полякова. О сплавах платины с рением. Изв. сектора платины, вып. 27, 223—226, 1952.

16а. В. Тжебятковский и И. Берак. Система платина—рений, Бюл. польск. АН, отд. 3; 2 № 1, 35—38, 1954.

17. Т. А. Видусова. Исследование сплавов палладия с рением. Изв. сектора платины, вып. 28, 252—255, 1954.

18. J. Wucher, N. Perakis. Магнитные свойства сплавов рения с палладием. Compt. rend., vol. 235, 419—421, 1952.

19. A. G. Knapton. J. Inst. Metals, 85, № 7, Bull., 161, 1957.

20. A. Hahn, A. Konrad. Система азот—рений. Zeits. anorg. Chemie 264, 177—180, 1951.

21. П. И. Крипьякевич и Е. Е. Черкашин. Систематика двойных интерметаллических фаз. Изв. сектора физ.-хим. анализа, т. 24, 59—123, 1954.

22. H. J. Wallbaum. О соединениях циркония с элементами переходных групп. Naturw., 30, 149, 1942.

23. A. W. Searcy, R. A. M. Nees. Силициды рения. J. Amer. Chem. Soc., vol. 75, 1578—1580, 1953.

24. I. u. W. Noddack. Chem. News, 143, 66, 1931.

25. Briscoe, Robinson, Rudge. Nature, London, 129, 618, 1932.

26. Hagen, Sieverts. Z. anorg. Chem., 208, 367, 1932.

27. Geilmann, Wrigge, Biltz. Z. anorg. Chem., 214, 239, 1933.

28. Young, Irving. J. Am. Chem. Soc. 59, 2648, 1937.

29. E. Ogawa, Bulletin of the Chem. Soc. of Japan, № 7, 28, 1932.

30. В. Д. Будон, А. Л. Цефт. Упругость паров низших окислов рения. Изв. АН КазССР, серия металлургическая, вып. 3, 49, 1958.

31. I. Feiser. Metall und Erz, vol. 12, 297, 1931.

32. А. И. Зеликман, Н. Н. Горовиц, Т. Е. Просенкова. Давление пара трехоксида молибдена при высоких температурах, ЖНХ, т. 1, вып. 4, 332, 1956.

33. В. Г. Ковыршин. Получение перрената аммония и других солей рениевой кислоты из перрената калия, Цветные металлы, № 10, 43, 1958.

34. В. Д. Будон, К вопросу извлечения рения из медно-молибденовых концентратов Балхашского медьзавода. Диссертация, Алма-Ата, 1951.

Глава III

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНИЯ И ОБЪЕМ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНИЯ

В последнее время рений начинает находить все большее применение в промышленности, однако оно пока еще ограничено. Рений и его соединения могут применяться при изготовлении кислотоупорных и жаропрочных сплавов, в качестве защитных покрытий металлов, в контактах, нагревательных элементах, термоэлементах, в качестве катализаторов, реагентов в аналитической химии, в ювелирном деле и др. Ниже приведены сведения о существующих и намечающихся областях применения рения.

Кислотоупорные и жаропрочные сплавы [1, 2, 3]. Кислотоупорными и жаропрочными свойствами обладают содержащие рений сплавы, в состав которых входят никель, хром, молибден и титан. Имеются жаропрочные сплавы рения, обладающие очень высокой твердостью и пластичностью до 1150° [1]. По всей вероятности, будет положительно разрешен вопрос о применении сплавов рения в реактивной технике.

Износоустойчивые и антикоррозионные сплавы. Добавки рения сообщают износоустойчивость платине, не снижая ее антикоррозионных свойств. Сплав рения с платиной нашел применение для изготовления фильера в производстве искусственного шелка, а также для изготовления наконечников перьев автоматических ручек. Для этой цели могут применяться и коррозионностойкие сплавы, содержащие от 10 до 60% рения [4, 5]. Для наконечников перьев можно применять сплавы, содержащие около 2% рения и состоящие на 50—90% из вольфрама, хрома или тантала и на 30% из железа, никеля или кобальта [6].

Добавки рения способствуют улучшению механических свойств иридиородиевых сплавов: из таких сплавов можно прокатать очень тонкую фольгу и проволоку.

Сплавы рения с железом, кобальтом, никелем, молибденом с добавкой бериллия, бора и кремния — твердые, обладающие большой прочностью материалы, применяющиеся при изготовлении стрелок компасов, весов и других подобных изделий.

Некоторые рениевые сплавы можно вплавлять в стекло.

Рениевые покрытия. Рений и многие его сплавы обладают большой химической устойчивостью к кислотам и щелочам. Это свойство рения используют для изготовления рениевых покрытий, применяющихся для защиты металлов от действия кислот, щелочей, морской воды и соединений серы. К тому же осаждение рения на меди, латуни, никеле и других металлах из водных растворов не вызывает особых осложнений. Блестящие твердые покрытия могут быть получены как из кислых, так и из щелочных ванн.

Рениевые покрытия, в частности, могут быть использованы для защиты серебра; рением можно покрывать также вольфрамовые нити накаливания в электронных трубках и электролампах, пропуская пары семиоксида рения в токе инертного и восстанавливающего газов (смесь азота и водорода) над вольфрамовой нитью, раскаленной до 2000°. Возможно нанесение рениевых покрытий на вольфрамовые нити разложением карбонила рения [7].

В электронных трубках, электролампах и других электровакуумных приборах рений может применяться как конструкционный материал для изготовления нитей накала, катодов и ряда других деталей «горячей арматуры». По сравнению с вольфрамом, который обычно применяется для этих целей, рений обладает большей прочностью при высокой температуре и меньшей летучестью. Известно, что незначительные примеси кислорода и водяных паров в инертных газах — аргоне и азоте, применяемых в электролампах, снижают силу свечения и длительность действия вследствие распыления вольфрамовых нитей и образования возгонов из летучих окислов вольфрама [8]. Это объясняется так называемым круговоротом воды в лампах. Накаленная нить вольфрама взаимодействует с парами воды, образуя водород и летучие окислы вольфрама, осаждающиеся на стенках ламп. Водород восстанавливает возгоны окислов вольфрама с образованием паров воды. От такого круговорота разрушаются вольфрамовые нити. Рениевые покрытия на вольфрамовых нитях и особенно рениевые нити в электронных трубках более устойчивы в присутствии паров воды, чем вольфрамовые. Например, установлено, что при нагревании вольфрамовой и рениевой проволоки сечением 0,25 мм в атмосфере смеси азота и водорода в присутствии паров воды рений в 2—3 раза устойчивей вольфрама при температуре до 2000—2500°.

Контакты и другие детали электроаппаратуры. Наряду с высокой устойчивостью по отношению к газам в широком интервале температур рений обладает большой твердостью, пластичностью, высоким сопротивлением эрозии в условиях дугообразования. Важное промышленное применение рений находит в контактах динамомашин, устанавливаемых на морских судах, ввиду его устойчивости против воздействия воздуха, насыщенно-

го морской водой. Большое значение имеет применение рения как материала для электроконтактов, работающих в аппаратах вибрационного типа. В 1953 г. в США применили контакты рениево-вольфрамового сплава в паре с платинорениевым сплавом и нашли, что предельный ток разрыва в этом случае равен 8 а [9]. После тысячи замыканий рениевый сплав не потерял своих свойств, в то время как другие металлы подверглись коррозии и эрозии. Имеются сведения об использовании рения в качестве электрических контактов в электронных трубках.

Сплавы платины с рением (менее 10% рения) обладают лучшими механическими свойствами, чем сплавы платины с иридием, применяемые в электроконтактах, прерывателях тока, компасах и других приборах.

Сочетание высокой твердости, высокой температуры плавления и хорошей ковкости при комнатной температуре позволяет применять рений для изготовления щеток динамомашин; рений может быть использован также и как основной элемент так называемого «насыщенного» катода.

Сплавы рения применяются для производства нагревательных элементов печей для возгонки металлов. В довоенной Германии применялись нагревательные спирали из вольфраморениевых и молибденорениевых сплавов; срок их службы в 5—10 раз больше, чем известных вольфрамомолибденовых спиралей.

Термоэлементы. Перспективной областью применения рения является производство термоэлементов. Термопары, изготовленные с использованием рения, работают до 2000° и имеют в 3—4 раза большую термоэлектродвижущую силу, чем обычные платиновые термопары [1, 10, 11]. Например, термопара платина-платинородий с 8% родия дает при 1900° электродвижущую силу около 12 мв, в то время как термопара платина-платинорений с 8% рения — около 30 мв.

В настоящее время изучены термоцепи Pt—Re/Pt, Pt—Re/Pd, Pt—Re/Rh, Rh—Re/Rh, Ir—Re/Ir.

Катализаторы. Рений и его соединения могут быть использованы в качестве катализаторов. Каталитическое действие металлического рения и его соединений было изучено на целом ряде химических процессов.

Положительные результаты получены при использовании рения и его соединений в качестве катализаторов при окислении аммиака и метана (катализатор — тонкоизмельченный рениевый порошок), при гидрировании этилена в этан (катализатор — рений и сплавы рения с медью), при восстановлении смеси углерода и водорода до метана (катализатор — сплав рения с медью), при дегидрировании спиртов для получения альдегидов и кетонов (катализатор — металлический рений и сульфиды рения), при дегидрировании в процессе получения хлороформа (катализатор — рений и его сплавы), в процессе образования серного

ангидрида из сернистого газа (катализатор — окислы рения), при гидрировании ненасыщенных углеводородов в производстве антидетонаторов (катализатор — рений и его соединения) и т. д.

Наиболее эффективный катализатор — порошкообразный рений, обладающий способностью поглощать значительные количества водорода и других газов [12].

Использование рения и перренатов в качестве катализаторов окислительных процессов не всегда дает положительные результаты вследствие большой летучести его окислов в окислительной среде.

Наиболее эффективно применение рения и его сульфидов при каталитическом дегидрировании спиртов для получения альдегидов и кетонов, в частности, формальдегида и ацетона.

Исследования каталитической способности рения и его соединений проведены в СССР Анисимовым [13, 14], Платоновым [15—21] и др.

Аналитическая химия. Рений и его соединения, по всей вероятности, найдут достаточное применение в качестве реагентов в аналитической химии. Перрениевая кислота и перренаты применяются для обнаружения и осаждения калия, для разделения некоторых алкалоидов, а также для фракционной кристаллизации элементов редких земель [22].

Изготовленные из металлического рения тигли могут с успехом заменять в лабораториях платиновые. В тиглях из рения можно проводить плавку под вакуумом таких металлов, как цинк, олово, медь и серебро [9].

Прочие области применения. Блеск, устойчивость против действия кислот и твердость литого рения делают его пригодным для изготовления ювелирных изделий. Распылением с одновременным восстановлением рения из перрената аммония можно изготовить рениевые зеркала, обладающие большой отражательной способностью [23].

Перренат натрия предложено применять в медицине в качестве препарата против раковых опухолей [22]; хлорренат калия можно применять в качестве сенсibiliзатора в цветной фотографии.

По некоторым сведениям [24], рений может быть использован как полупроводниковый элемент.

ОБЪЕМ ПРОИЗВОДСТВА РЕНИЯ

В настоящее время масштабы производства рения невелики, извлечение рения из ренийсодержащего сырья незначительно.

Первое промышленное производство рения было организовано в Мансфельде (Германия) в 1930 г. с годовой производительностью 120 кг в виде перрената калия [25]. В 40-х годах Мансфельдский завод выдавал уже 200 кг металлического рения в год [26], а мировое производство рения составляло в 1940 г. более 400 кг [27].

В период второй мировой войны производство рения в Германии было приостановлено, в настоящее время оно возобновлено в Мансфельде и масштабы его все более возрастают [28].

Начиная с 1950 г., научно-исследовательские организации США усиленно занимаются изучением свойств рения и методов его получения.

Возросший интерес к рению привел к тому, что уже в 1955 г. мировое производство его (без СССР) составляло 1 т в год. Новая оценка запасов показала, что в США к 1960 г. можно будет получать до 5 т рения, а мировое производство (без СССР) составит 10 т рения в год [24].

В США рений чистотой 99,9% получают на установке в Ноксвилле, принадлежащей университету штата Теннесси. Мощность установки в 1955 г. составляла 50—60 кг в год. В больших масштабах исследуется извлечение рения из руд в Солт Лейк штат Юта (Кеннекот Коппер Корпорейши), а также обработка и плавка рения в Уотерберри штат Коннектикут (Чез Брас Энд Копер) [29].

Кроме того, имеются данные о производстве рения в ФРГ на заводе в Госларе и Филлипталле, однако масштабы производства не известны [30].

Изучением возможности промышленного производства рения в Советском Союзе стали заниматься в 1932 г. [31, 32, 33, 34].

Первое промышленное получение рения в Советском Союзе было налажено в 1948 г. из пылей от обжига бедных молибденовых концентратов.

Несмотря на то, что рений является очень редким рассеянным элементом (содержание рения в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-7} \%$), себестоимость его получения сравнительно невелика, так как его получают в виде побочных продуктов при переработке молибденитовых концентратов или отходов производства меди и цинка. Цена же рения очень высока из-за малого объема его производства. Она примерно такая же, как и платины. В 1953—1955 гг. технический рений в США и Англии стоил 2000 долларов за 1 килограмм, в то время как золото, например, — 1124 доллара за 1 килограмм [27].

Цена рения и его соединений за 1956 г., по данным университета штата Теннесси (США), приведена ниже, доллар/кг:

| | |
|--|------|
| Перренат калия | 1000 |
| Семиокись рения | 1600 |
| Рений металлический из перрената калия | 1750 |
| Перренат аммония | 2500 |
| Рений металлический из перрената аммония | 3800 |

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ III

1. Е. М. Савицкий и М. А. Тылкина. Сборник по жаропрочным сплавам, изд. АН СССР, 33—47, 1956.

2. А. А. Рудницкий и Р. С. Полякова. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 27, 223, 1952.
3. С. А. Погодин и М. А. Скрыбина. Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 25, 81, 1954.
4. В. Тжебятковский и И. Берак. Система платина—рений, Бюлл. польск. АН, отд. 3, 2, № 1, 35—38, 1954.
5. K. Ruthardt, G. Raupesker. Pat. ФРГ № 931375, 8/VIII—1955.
6. H. I. Wallbaum. Zirconium rhenide. Naturw., 30, 149, 1942.
7. О производстве металлов высокой чистоты карбонильным способом и их применении. Информ. бюлл. ГНТК КазССР, № 13(18), 8, 1958.
8. E. M. Sherwood. Less Common Metals, Industr. and Engng. Chem., 47, № 9, part 2, 1955.
9. Ch. T. Sims. Rhenium, Metals Industry, v. 87, № 19, 1955.
10. Ch. T. Sims. Materials and Methods, 41, 109, 1955.
11. В. и И. Ноддак. Рассеянные металлы, № 1, 64—68, 1953.
12. Требования промышленности к качеству минерального сырья, Справочник для геологов, вып. 61, Галлий и рений, Госгеолгиздат, 1948.
13. С. Б. Анисимов. Труды Ленинградского химико-технологического института им. Ленсовета, т. XI, 1935.
14. С. Б. Анисимов, В. М. Крашенникова и И. С. Платонов. Журнал общей химии, т. 5, 1059, 1935.
- 15—21. М. С. Платонов и др. Журнал общей химии № 6, 1936; № 3—4, 1937; № 9, 1937; № 12, 1937; № 8, 9 и 11, 1941.
22. В. Г. Тронев. Рений, Химическая наука и промышленность, т. 1, № 5, 1956.
23. Д. Г. Кочергина. Цветные металлы, № 8, 93, 1957.
24. Ch. T. Sims. Materials and Methods, 43, 84, 1956.
25. О. А. Сонгина. Редкие металлы, Металлургиздат, 1951.
26. И. С. Степанов. Цветные металлы, № 5, 66, 1946.
27. Б. И. Коган. Промышленность редких элементов за рубежом, Химическая наука и промышленность, т. 1, № 5, 1956.
28. G. Lindemann. Neue Hütte, 2, 2—3, 200—203, 1957.
29. Редкие металлы капиталистических стран. Стат. справочник ЦИИИ ЦМ, 1958.
30. Mineral facts and problems, Washington, p. 745, 1956.
31. Е. С. Кронман. Рений, Цветметгиздат, 1932.
32. Е. С. Кронман, В. И. Бибилова, М. А. Аксенова. Извлечение рения из молибденита, ЖПХ, т. 7, вып. 1—2, 47, 1934.
33. Е. С. Кронман, В. И. Бибилова, М. Акимов, Zeitschr. anorg. allg. Chemie, т. 214, 143—144, 1933.
34. В. И. Бибилова. Рений в процессе получения молибденовокислого аммония, Редкие металлы, № 5, 25, 1936.

Глава IV

ИСТОЧНИКИ ПОЛУЧЕНИЯ РЕНИЯ

ГЕОХИМИЯ РЕНИЯ

Насколько известно в настоящее время, собственных минералов рений не образует, а лишь сопутствует минералам молибдена, меди, свинца, цинка, платины, ниобия и др. Исследованиями установлено, что силикаты, ниобаты, вольфраматы, сульфиды, селениды и другие минералы различных месторождений также могут содержать от $0,001 \cdot 10^{-4}$ до $21 \cdot 10^{-4}\%$ рения.

В настоящее время вопрос о распространении рения в горных породах изучен даже более полно, чем о распространении многих других химических элементов.

По современным геохимическим представлениям, рению отводится несколько обособленных областей преимущественного накопления.

По мнению академика Ферсмана [1], низкое содержание рения во внешней оболочке земного шара объясняется скоплением его при застывании магмы в зонах, прилегающих к центру земного шара, — в металлическом ядре земли и в сульфидной оболочке. В глубинной силикатной магме, в минералах ранней кристаллизации, богатых железом и магнием, содержание рения значительно снижается: рений отсутствует в хромитах, магнетитах, оливинах. Рений снова накапливается в остаточных граничных расплавах; весьма характерен уход рения в пневматолиты с молибденитом и очень раннее его выпадение в геофазы В—С—D пегматитового процесса (например, в редкоземельном минерале гадолините), особенно в соединениях эрбиевых и иттербиевых земель, а также в альвите [2].

При современной изученности вопроса наиболее интересными носителями рения являются высокотемпературные сульфиды.

Близость рения к молибдену по размерам ионов, а также по летучести хлоридов и способности образовывать сульфиды объясняет наиболее высокую концентрацию рения в молибденитах. Однако даже в одной рудной жиле отношение рения к молибдену неодинаково, что было обнаружено на одной из пневматолитических молибденовых жил в Норвегии.

В низкотемпературных сульфидах содержание рения значительно падает, иногда до нуля. Примерно такие же показатели содержания рения установлены для минеральных образований гипергенной геофазы, где рений чаще всего не обнаруживается вовсе. Заслуживает внимания предположение о переходе рассеянного рения в океаны в виде легко растворимого иона (ReO_4^-), а также о возможной его адсорбции почвенным покровом.

Таким образом, сырьевыми ресурсами рения в настоящее время можно считать высокотемпературные сульфидные руды, в особенности молибденовые и медно-молибденовые, в том числе и такие, где содержание молибдена не имеет промышленного значения; кроме того, сюда можно присоединить также титановые, редкоземельные и платиновые руды.

Ниже приведены сведения о содержании рения в некоторых минералах, по данным 1931 г., г/т [3].

| | |
|------------------------------|--------|
| Молибденит | 21,0 |
| Гадолинит | 1,1 |
| Осмистый иридий | 1,0 |
| Селенистый свинец | 0,8 |
| Самородная платина | 0,8 |
| Торвентит | 0,6 |
| Альбит | до 0,6 |

Как следует из этих данных, наиболее высокое содержание рения наблюдается в молибденитах. Молибденовые месторождения Норвегии, Германии, Африки, Японии, Австралии и других стран, по данным 1929 г. [3, 4], содержат рений в широких пределах: от 0,6 до 21 г/т. Ниже приведены данные Ноддак о содержании рения в молибденитах различных месторождений, г/т [4].

| | |
|---------------------------|------|
| Норвегия | |
| Телемаркен | 21,0 |
| Драмен | 7,5 |
| Лир | 2,0 |
| Кнабен | 1,4 |
| Бандаколи | 1,2 |
| Мосс | 0,6 |
| Япония 10,0 | |
| США | |
| Клаймакс | 1,8 |
| Новый Юж. Уэльс | 2,5 |
| СССР | |
| Чикой | 0,6 |

В 1940—1950 гг. рений был обнаружен в молибденовых рудах целого ряда месторождений различных штатов США (Невада, Нью-Мексико, Аризона и Юта) [5].

В молибденитах месторождения Лайнеяур (Северная Швеция) содержание рения было определено равным $0,25 \pm 0,05\%$ [6]. Насколько известно, такое высокое содержание рения до сих пор не было обнаружено ни в одном минерале.

Еще в начале 30-х годов рений был обнаружен в медистых сланцах Мансфельдских месторождений. В последнее время весьма значительное содержание рения было обнаружено в некоторых месторождениях медно-порфировых руд.

В Советском Союзе рений найден в целом ряде месторождений Казахстана, Сибири и Армении.

Благодаря тому, что рений изоморфно замещает молибден в молибдените, при флотационном обогащении он ведет себя аналогично молибдену и в большей степени переходит в концентрат. Этим объясняется значительное увеличение концентрации рения в концентратах по сравнению с его содержанием в руде.

Содержание рения в руде не зависит от содержания в ней молибдена. Для примера можно назвать два Коунрадских месторождения (СССР). В молибденовых рудах Восточно-Коунрадского месторождения рений практически не обнаружен. Получаемый из этих руд кондиционный молибденовый концентрат (около 50% молибдена) содержит рения 5—10 г/т. По более ранним данным [7], содержание рения в этом концентрате достигало 150 г/т. Содержание рения в медно-молибденовых рудах Коунрада, определенное расчетным путем, 0,1—0,2 г/т; коллективный медно-молибденовый концентрат, полученный методом флотационного обогащения этих руд, содержит рения уже 4—5 г/т. В результате селективного обогащения этого медно-молибденового концентрата получают медные концентраты, содержащие рения 4—5 г/т, и бедные некондиционные молибденовые концентраты (около 20% молибдена), содержащие рения 300—600 г/т.

Примерно до 1949 г. считалось, что рений в Советском Союзе присутствует лишь в молибденосодержащих рудах.

В 1950—1951 гг. В. Г. Ковыршиным был обнаружен рений в медных джезказганских концентратах, причем его содержание в несколько раз превышало содержание в медных коунрадских концентратах. Еще в 1946 г. было сообщение С. И. Калинина [8] о наличии рения, определенного спектральным методом, в медных рудах Бошекульского месторождения.

Характерно отметить, что спектральным методом до 1957 г. рений в джезказганских рудах не был обнаружен. Проведенная в 1956—1957 гг. в Академии наук КазССР (С. И. Калинин, К. Б. Лебедев, С. А. Абубакиров) ориентировочная оценка количества рения, выдаваемого фабриками с концентратами, показала, что в Джезказганском месторождении имеются значительные запасы рения.

Установлено, что в медно-молибденовых рудах Коунрада рения содержится больше, чем в чисто молибденовых рудах Восточного Коунрада, и что в чисто медных месторождениях Джезказгана (содержание молибдена до 10 г/т) рения содержится значительно больше, чем в медно-молибденовых рудах. Исследованием состава руд Джезказганского месторождения, проведенным в Академии наук КазССР Сатпаевой [9], установлена

высокая концентрация рения на отдельных участках чисто-медных месторождений — до 40 г/т. Поэтому в значительной степени возрос интерес к промышленным продуктам и отходам переработки медных руд.

Содержание рения в молибденовых рудах, молибденовых и медных концентратах различных месторождений Советского Союза приведено в табл. 5 по данным работ Академии наук КазССР и Гиредмета (К. Б. Лебедев, С. И. Калинин, С. А. Абубакиров, В. И. Бибикина и др.).

Таблица 5

Содержание рения в некоторых рудах и концентратах СССР

| Месторождение | Характер пробы | Год | Содержание рения, г/т |
|----------------------|-------------------------|------|-----------------------|
| Тырны-Ауз | Руда | 1939 | 2 |
| » | Молибденовый концентрат | 1939 | 10 |
| Чикой | » | — | 1 |
| Умальты | » | — | 5 |
| Восточный Коунрад | » | 1945 | 150 |
| Коунрад | » | 1943 | 100 |
| » | » | 1950 | 400 |
| » | » | 1957 | 620 |
| » | Медный концентрат | 1957 | 4 |
| Джезказган | » | 1957 | 38 |
| Бошекуль | Руда | 1946 | Около 1 |
| Каджаран | Молибденовый концентрат | 1951 | 250 |

В табл. 6 приведено содержание рения в молибденитах различных месторождений Советского Союза, по данным ВИМСа (Н. А. Хрущов, В. Г. Круглова, В. М. Пенсионерова и др.).

Из табл. 5 следует, что по более поздним данным содержание рения в тех же материалах выше. Это объясняется, по всей

Таблица 6

Содержание рения в молибденитах различных месторождений Советского Союза

| Месторождение | Район | Содержание рения, г/т |
|-----------------------------|-----------------|-----------------------|
| Джида | Забайкалье | 7 |
| Умальты | ДВК | 7 |
| Тырны-Ауз | Северный Кавказ | 11 |
| Восточный Коунрад | Казахстан | 25 |
| Восточная Шахтама | Забайкалье | 77 |
| Каджаран | Кавказ | 330—1200 |

вероятности, совершенствованием методов аналитического определения рения.

Содержание рения в рудах и концентратах различных месторождений Советского Союза очень низкое, поэтому извлекать из них рений нужно попутно, из продуктов переработки этих руд и концентратов на основные металлы (молибден, медь).

В настоящее время выявлены следующие источники промышленного получения рения: молибденитовые концентраты и продукты их переработки, медные и медно-молибденовые концентраты и продукты их переработки, отходы переработки медистых сланцев и промышленные воды.

По опубликованным данным, рений извлекается из пылей от обжига молибденитовых концентратов (СССР, США), из свинцово-цинковых возгонов при шахтной плавке медистых сланцев (ГДР) и из сбросных растворов, получаемых при гидрометаллургической переработке обожженных молибденитовых концентратов (СССР).

Вероятными источниками получения рения могут служить и отходы металлургической переработки цинковых, титаномагнетитовых и других руд, что в настоящее время недостаточно изучено [10].

МОЛИБДЕНИТОВЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

В настоящее время богатые молибденитовые концентраты перерабатывают либо на ферромолибден, либо на чистые химические соединения, из которых далее получают металлический молибден. Бедные молибденитовые концентраты перерабатывают на молибдат кальция, который используется аналогично ферромолибдену, для легирования стали. Во всех случаях первой стадией переработки молибденитовых концентратов является окислительный обжиг при 550—650°. Обжиг концентратов ведут в подовых печах с ручным перегревом, трубчатых вращающихся печах, многоподовых или в печах кипящего слоя.

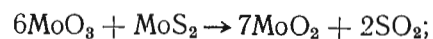
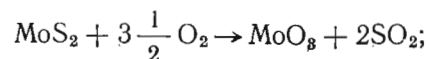
Исследования, проведенные в СССР [11, 12], показали, что наиболее совершенный агрегат для обжига молибденитовых концентратов — печь кипящего слоя.

В последние годы в Гинцветмете (С. И. Соболев, В. М. Спиридонова) разрабатывают чисто гидрометаллургический способ переработки молибденитовых концентратов, по которому концентрат вскрывают автоклавным выщелачиванием растворами соды. При выщелачивании рений полностью переходит в раствор. Удовлетворительные результаты получены для бедных молибденитовых концентратов [25].

ПОВЕДЕНИЕ РЕНИЯ ПРИ ОБЖИГЕ МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Рений в молибденитовых концентратах находится в решетке молибденита, поэтому поведение его при обжиге тесно связано с поведением молибдена. Следовательно, процесс перевода рения в газовую фазу следует рассматривать как процесс совместного окисления сульфидов молибдена и рения при преобладающем количестве сульфида молибдена.

Изучению процесса обжига молибденитовых концентратов посвящен целый ряд работ [11—17], в результате которых установлено, что при обжиге молибденитовых концентратов протекают три группы реакций с участием сульфида молибдена [12, 14]:

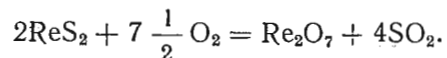


где *Me* — Ca, Cu, Fe, Zn.

Химизм процесса окисления изоморфной примеси сульфидов рения при обжиге молибденитовых концентратов еще недостаточно изучен.

В продуктах обжига ренийсодержащих молибденитовых концентратов обнаружены три окисла рения: семиокись Re_2O_7 , трехокись ReO_3 и двуокись ReO_2 .

Процесс окисления сульфида рения может быть выражен следующей суммарной реакцией



В период обжига, когда выгорела еще не вся сера, может протекать восстановление образующейся семиокиси рения сернистым газом:



Вполне возможно взаимодействие Re_2O_7 с MoS_2 с образованием низших окислов рения (на первой стадии обжига) и взаимодействие ReS_2 с MoO_3 с образованием ReO_2 (на более поздних стадиях обжига), по аналогии с взаимодействием MoS_2 и MoO_3 при окислении молибденита [14]. Низшие окислы рения неустойчивы и при повышении парциального давления кислорода в обжиговых газах окисляются.

Реакция окисления сульфида рения начинает протекать при температуре загорания молибденита. При температуре обжига молибденитовых концентратов окислы рения сублимируют в газовую фазу.

Нашими исследованиями [18] было установлено, что в процессе обжига молибденитовых концентратов в муфельных печах рений на 75—85% переходит в газовую фазу. Из этого количества рения улавливается электрофильтром лишь немногим более половины. Причины неполной возгонки рения при обжиге концентратов в муфельных печах — недостаточно интенсивная окислительная атмосфера в печи, частичное спекание и комкование концентрата в процессе обжига, а также образование некоторых перренатов [16]. При обжиге молибденитовых концентратов в печи кипящего слоя степень возгонки рения составляет 92—96% [19].

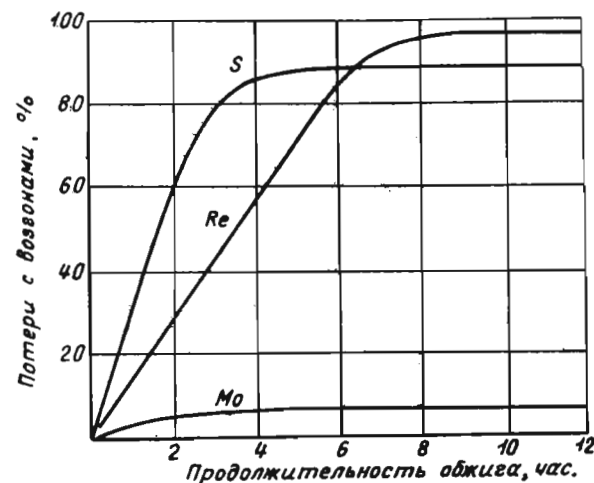


Рис. 8. Скорость отгонки рения и молибдена и окисления серы при обжиге молибденитовых концентратов

Проведенные исследования [17] скорости отгонки молибдена и рения и окисления серы из молибденитовых концентратов показали, что в первые часы обжига скорость окисления серы высокая, а рения низкая (рис. 8)¹.

Кривая скорости выгорания серы выпуклая, а кривая скорости улетучивания рения — прямая или в некоторых опытах — вогнутая. При условии одновременного окисления всех сульфидов концентрата, а также образования высшего окисла рения характер кривых скорости улетучивания рения и серы должен быть одинаковым. Фактический ход кривых указывает на то, что степень возгонки рения ниже степени окисления MoS_2 . Это, вероятно, объясняется тем, что процесс восстановления семиокиси рения сернистым газом протекает до низших малолетучих со-

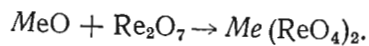
¹ В патенте № 2809092 (США), взятом С. Р. Циммерлей и Е. Е. Малоф, имеются данные, подтверждающие, что при обжиге молибденитовых концентратов на поду печи окисление серы опережает возгонку рения. *Прим. ред.*

единений¹. Стало быть для полного возгона рения в газовую фазу необходимо достаточно полное удаление серы. Кроме того, для полной отгонки рения из молибденовых концентратов недостаточно удалить серу из огарка, необходимо время для перевода низших окислов в более летучий высший окисел.

Согласно изложенному, наиболее интенсивный возгон рения будет наблюдаться к концу обжига, когда уже выгорела значительная часть серы. В этот период обжига для полной отгонки рения необходим избыток воздуха, при этом имеется возможность проводить отгонку при пониженных температурах, например при 450—500°.

Газоходные пыли должны содержать рений в основном в виде семиоксида и частично трехоксида, так как при температуре обжига ~600° трехокись имеет уже значительную упругость пара. Непосредственное выщелачивание газоходных пылей водой показало, что в раствор переходит всего 50—60% рения. Учитывая плохую растворимость ReO_3 в воде, можно этот факт считать косвенным подтверждением присутствия в возгонах трехоксида рения.

При окислительном обжиге молибденового концентрата имеется контакт между парами семиоксида рения и окислами железа, меди, кальция и калия, в результате которого при обжиге, очевидно, могут протекать процессы образования перренатов кальция, меди, железа и др.:



Не исключена возможность, что на определенной стадии обжига в процессе образования перренатов будут принимать участие низшие окислы рения.

Возможность образования перренатов в некоторой степени подтверждается малой упругостью диссоциации солей при температуре обжига.

Данные об упругости диссоциации некоторых перренатов были приведены ранее (см. стр. 21, рис. 7).

Рассматривая условия разложения перрената меди, следует учитывать, что температура его плавления равна 640°. Возможность образования и устойчивость перренатов при обжиге молибденовых концентратов определяется величиной упругости диссоциации перренатов и парциальным давлением семиоксида рения в обжиговых газах. Однако знание упругости диссоциации перренатов еще не дает исчерпывающего ответа на их поведение при окислительном обжиге молибденового концентрата; существенное значение при этом оказывают присутствующие в концентрате сульфаты, сульфиты, молибдаты, силикаты и алюминаты.

При температуре обжига молибденового концентрата (550—600°) упругость диссоциации перренатов составляет, мм рт. ст.:

| | |
|-------------------------------|--------|
| для перрената калия | —0,001 |
| » » кальция | —0,03 |
| » » меди | —0,8 |
| » » железа | —108,2 |

Заметное разложение перренатов наблюдается для перрената калия при 740, кальция 760, меди 460 и железа 400°.

Расчетом установлено, что при расходе воздуха на окисление сульфидов концентрата в двукратном количестве против теоретически необходимого и на окисление сульфида рения только до семиоксида парциальное давление паров этого окисла в отходящих газах составит 0,08 мм рт. ст.

Так как давление паров семиоксида рения от диссоциации перренатов меди и железа больше, чем возможное парциальное давление паров семиоксида рения от окисления сульфида, то, естественно, образование перренатов меди и железа исключается.

Перренаты кальция и калия, упругость диссоциации которых ниже парциального давления паров семиоксида рения в обжиговых газах, при температуре обжига концентрата могут образовываться, практически не диссоциируют и должны полностью оставаться в огарке.

УСЛОВИЯ УЛАВЛИВАНИЯ РЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Как выше указывалось, при обжиге молибденовых концентратов в отходящие газы переходит от 50 до 98% рения, в зависимости от условий обжига. В настоящее время на отечественных предприятиях при обжиге молибденовых концентратов из всего рения, переходящего в газовую фазу, улавливается различными пылеулавливающими устройствами от 30 до 70%.

Условия улавливания рения из газовой фазы недостаточно изучены. При каких условиях соединения рения находятся в газообразном состоянии или в мелкодисперсном твердом состоянии, каковы условия конденсации газов и осаднения — все эти вопросы требуют экспериментального исследования и промышленной проверки.

При соответствующих благоприятных условиях окислы рения могут конденсироваться в виде газовой суспензии с образованием частиц крупностью до 10^{-4} — 10^{-5} см, т. е. в виде тумана и дыма. Очистка газа от таких частиц методами, основанными на законе силы тяжести (пылевые камеры) и на законе центробежной силы (циклоны) совершенно не эффективна; лучшие результаты дают методы очистки, основанные на фильтрации газа, электроосаждении пыли или барботировании газа через растворы.

В отходящих обжиговых газах концентрация паров семиоксида рения, а также и трехоксида очень низка. Вследствие этого

¹ Восстановление Re_2O_7 до низших окислов возможно за счет взаимодействия с MoS_2 . Прим. ред.

температура фактической конденсации окислов рения из обжиговых газов (точка росы) значительно ниже температуры кипения их и лежит, очевидно, ниже 100° . Это затрудняет улавливание возгонов рения сухими методами (сухие электрофильтры, мешочные фильтры), так как при температуре ниже 100° конденсируются пары сернической кислоты, находящейся в газах.

Барботированием отходящих газов через различные мокрые поглотители (водные, кислотные или щелочные) удаётся почти

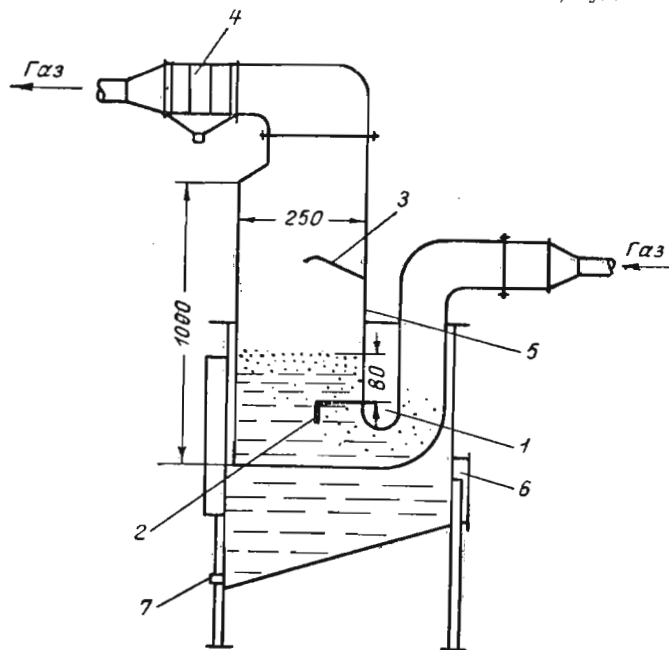


Рис. 9. Схема барботера ВСПУ конструкции Гинцветмета:
1 — распределительная решетка; 2 — отбойная полка; 3 — отбойный козырек; 4 — жалюзийный каплеуловитель; 5 — корпус барботера; 6 — люк для чистки; 7 — отверстие для слива пульпы

полностью уловить рений из газовой фазы. Одна часть рения переходит в раствор, а другая концентрируется в шламе.

Работниками Гиредмета и Минцветметзолота [19] на одном из отечественных заводов была опробована барботажная установка ВСПУ конструкции Гинцветмета, схема которой представлена на рис. 9.

Газы от обжига стандартных молибденовых концентратов в печи кипящего слоя после очистки от пыли в горячем циклоне ($\sim 400^{\circ}$) подводятся к входному патрубку, проходят по закругленному газоходу и поступают под распределительную решетку с расположенными рядами отверстиями диаметром 6 мм. Чтобы газ не проходил вне решетки, на ней установлена вертикальная отбойная полка; масса жидкости возвращается отбойным ко-

зырьком. Для улавливания брызг, образующихся при барботаже, установлен жалюзийный каплеуловитель. Очищенный газ после отделения брызг выбрасывается вентилятором в атмосферу, пульпа из уловленной пыли выпускается через патрубок, расположенный в нижней части бака-бункера.

Температура газа на входе в барботер составляла $110-140^{\circ}$, на выходе — $35-46^{\circ}$, температура раствора колебалась от 30 до 45° .

В описанном барботере улавливается $89-96\%$ рения, поступающего с газами.

Содержание рения в пульпе барботера постоянно возрастает, одновременно с этим повышается кислотность раствора. Поскольку значительное увеличение кислотности затрудняет дальнейшее выделение рения из раствора, авторы [19] рекомендуют выводить пульпу из барботера при достижении концентрации рения $0,15-0,30$ г/л и кислотности раствора $30-60$ г/л.

Большая часть рения ($75-92\%$) в пульпе барботера находится в растворе, очевидно, в виде растворимой в воде ренийевой кислоты. Добавка в раствор хлористого калия для перевода рения в осадок, по мнению авторов, нецелесообразна, так как при последующей переработке рений желательнее иметь в растворе.

Испытанная установка ВСПУ конструкции Гинцветмета имеет достаточно высокий к. п. д. по рению и может быть рекомендована для его улавливания.

Ю. А. Никифоровым (Институт металлургии и обогащения АН КазССР) экспериментально была доказана возможность поглощения окислов рения из газовой фазы окисью кальция.

Газы, содержащие окислы рения, пропускали через специальную колонку, наполненную окисью кальция крупностью $1-5$ мм. При скорости газов до 30 см/сек и нагреве колонки до $500-600^{\circ}$ рений из газовой фазы практически полностью поглощается окисью кальция. Степень насыщения окиси кальция рением (содержание рения в окиси кальция) высока — достигает 10% . Метод нуждается в промышленной проверке.

Как показывает работа сухих электрофильтров на отечественных заводах, перерабатывающих молибденитовые концентраты, сухое электроосаждение для улавливания возгонов рения неэффективно.

На одном из отечественных заводов для улавливания пыли из газов от обжига молибденового концентрата установлен 19-трубный электрофильтр типа Р-15. При очистке неувлажненных газов при скорости их в электрофильтре, равной 12 м/сек, и температуре выше 100° , количество рения, улавливаемого электрофильтром, не превышает 50% от количества рения, содержащегося в отходящих газах. Коэффициент полезного действия электрофильтра составляет 83% [20].

Снижение температуры газов в электрофильтре ниже 100° для

МЕДНЫЕ И МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Поведение рения при переработке медных руд

Как уже указывалось выше, большая часть рения, присутствующего в рудах в сульфидной форме, при обогащении их переходит в концентраты. Например, при переработке джезказганских руд, содержащих, по нашим данным, до 5 г/т рения, он в основном переходит в медные концентраты, где его содержание составляет 35—40 г/т. При обогащении медных руд, содержащих молибден (коунрадские руды), рений в большей степени

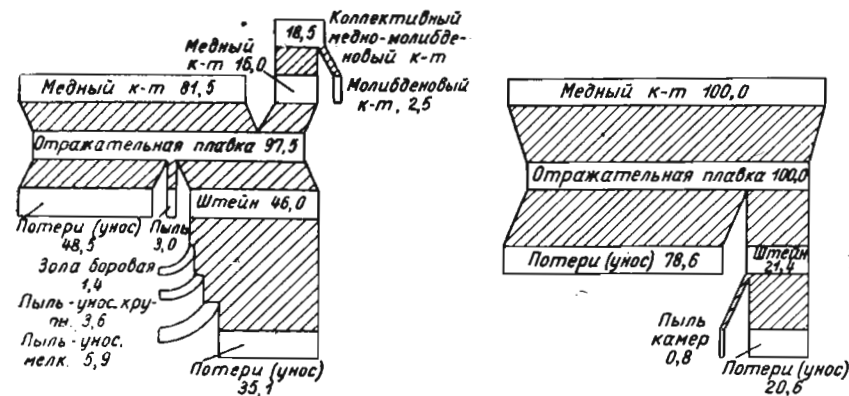


Рис. 10. Баланс распределения рения по продуктам медеплавильного завода, перерабатывающего медные и медно-молибденовые концентраты

Рис. 11. Баланс распределения рения по продуктам медеплавильного завода, перерабатывающего чисто медные концентраты

концентрируется в молибденовом концентрате и в меньшей степени — в медном. Однако ввиду большой разницы в выходах концентратов в количественном отношении большая часть (80—90%) рения переходит в медный концентрат и меньшая часть — в молибденовый.

На рис. 10 показан баланс распределения рения по продуктам одного из отечественных медеплавильных заводов, перерабатывающего медные и медно-молибденовые концентраты, а на рис. 11 — баланс распределения рения по продуктам медеплавильного завода, перерабатывающего чисто медные концентраты.

За 100% на этих рисунках принято все количество рения, поступающего на завод с концентратами. На рисунках видно, что при отражательной плавке рений на 50—75% возгоняется и теряется с отходящими газами, остальная часть рения переходит в штейн. Неполная возгонка рения в газовую фазу при высоких температурах отражательной плавки объясняется, очевидно, недостаточностью окислительной атмосферой в печи.

полной конденсации окислов рения приводит к конденсации паров серной кислоты и резко снижает коэффициент полезного действия электрофилтра¹.

СОСТАВ ПЫЛЕЙ

В табл. 7 в качестве примера приведен состав бедных молибденитовых концентратов и пылей, оседающих в газовом тракте, и пылей электрофилтра, получающихся при обжиге этих концентратов в муфельных печах.

Таблица 7
Состав бедных молибденитовых концентратов и пылей, полученных при их обжиге в муфельных печах

| Компонент | В концентрате | В пыли из газового тракта | В пыли из электрофилтров |
|------------------------|---------------|---------------------------|--------------------------|
| Молибден общий, % | 18—22 | 7—10 | 3,5—7,5 |
| Молибден окисленный, % | 0,2—0,4 | Не определяли | Не определяли |
| Железо, % | 3—7 | 7—10 | 6—8 |
| Медь, % | 2—5 | 0,5—2,0 | 0,5—2,0 |
| Сера общая, % | 19—23 | 8—13 | 11—15 |
| Сера сульфатная, % | 0,2—0,3 | 3—9 | Не определяли |
| Кремнезем, % | 21—24 | 7—8 | 3—4 |
| Глинозем, % | 10—12 | Не определяли | 2—3 |
| Оксид кальция, % | 0,8—1,2 | 2—5 | 0,2—0,4 |
| Оксид магния, % | 0,2—0,6 | Не определяли | Не определяли |
| Углерод, % | 9—11 | » | » |
| Рений, г/т | 300—600 | 1000—2000 | 2000—4000 |
| Германий, г/т | 30—50 | Не определяли | 4 |
| Селен, г/т | 60—80 | » | 320 |
| Галлий, г/т | Около 10 | » | 26 |
| Теллур, г/т | 7—8 | » | » |
| Осмий, г/т | Не определяли | » | Следы |
| Влажность, % | Около 20 | 13—16 | 10—20 |

Обследование различных продуктов переработки богатых молибденитовых концентратов показало, что в обожженном концентрате обнаруживаются лишь следы рения, но при отсутствии специальной системы улавливания возгонов пыли обжиговых печей содержат рения от 0,3 до 2,5 г/т, что составляет менее 1% рения от содержания его в исходном концентрате.

После установки соответствующей пылеуловительной аппаратуры на ферросплавных заводах и в цехах производства молибдата кальция и молибдата аммония пыли от обжига стандартных и бедных молибденитовых ренийсодержащих концентратов будут служить важным сырьем для получения рения.

¹ По всей вероятности, эффективно улавливать рениевые возгоны можно мокрыми электрофилтрами, однако данных об улавливании ими возгонов окислов рения не имеется. *Прим. ред.*

Незначительное содержание рения в пылях отражательного передела от следов до 2 г/т (до 3% от исходного, см. рис. 10) объясняется высокой температурой отходящих газов, покидающих вытяжную трубу.

При конвертировании ренийсодержащих штейнов рений практически полностью переходит в газовую фазу. В конвертерном шлаке и черновой меди рений не обнаруживается.

В настоящее время на медеплавильных заводах практически отсутствует для газов конвертерного передела пылеуловительная система. Пыли, осаждающиеся в газоходах, содержат от 6 до 200 г/т рения, причем абсолютное количество рения в них от исходного составляет ~1%.

В балансе распределения рения, приведенном на рис. 10, показано количество улавливания рения из газов конвертерного передела (в пыль крупную — 3,6 и мелкую — 5,9%) специальной лабораторной установкой, состоящей из циклона и мешочного фильтра из перхлорвиниловой ткани, через которую просасывалась часть газов из газохода. Содержание рения, по нашим данным, в этих фракциях приведено в табл. 8, где дано также содержание рения в различных продуктах переработки коунрадских и джезказганских медных руд.

Таблица 8

Содержание рения в продуктах переработки коунрадских и джезказганских медных руд, г/т

| Сырье, продукт переработки | Коунрадская руда | Джезказганская руда |
|---|------------------|---------------------|
| Коунрадская руда (расчетно) | 0,2 | — |
| Джезказганская руда | — | 2—5 |
| Медно-молибденовый концентрат | 4,6 | — |
| Молибденовый концентрат | 620 | — |
| Медный концентрат | 4 | 30—40 |
| Пыль боровая отражательного передела Штейн | Не обнаружено | Следы |
| Пыль боровая конвертерного передела | 8,5 | 5—10 |
| Пыль из камер | 6,4 | — |
| Пыль из циклон-аппарата опытной установки | — | 50—200 |
| Пыль из мешочного фильтра опытной установки | 44 | 120—300 |
| | 170 | 80—100 |

Приведенные данные свидетельствуют о том, что пыли конвертерных переделов медеплавильных заводов могут служить сырьем для получения рения. Значение их возрастет после установки на газовом тракте конвертерного передела соответствующих пылеуловительных аппаратов: циклонов, мешочных и электри-

ческих фильтров. Мы имели пробы различных пылей с отечественных медеплавильных заводов. Почти во всех пылях были обнаружены следы рения. В пыли мешочного фильтра отражательного передела Красноуральского завода обнаружено рения 4,3 г/т и в пыли газосмесителя Медногорского завода—4,4 г/т.

Однако следует отметить, что в конвертерные пыли переходит относительно небольшое количество рения, поэтому целесообразней извлекать его непосредственно из медных концентратов перед отражательной плавкой.

Состав конвертерных пылей

Состав пылей конвертерного передела некоторых отечественных медеплавильных заводов приведен в табл. 9. Цифровые данные взяты из отчетов Института металлургии и обогащения АН КазССР, Гинцветмета и Балхашского медеплавильного завода (К. Б. Лебедев, Н. П. Озолит, В. Г. Ковыршин).

Отходы металлургической переработки медистых сланцев

Крупные месторождения медистых сланцев имеются в Германской Демократической Республике в районе г. Эйсleben. Медистые сланцы Мансфельдского месторождения содержат 1,8—2,0% меди, 150—180 г/т серебра и небольшое количество рения. Руды Мансфельдского месторождения содержат мало серы, поэтому не нуждаются в обжиге. Руда подвергается непосредственно восстановительной плавке в шахтной печи на богатый штейн, содержащий меди 40—45%.

При восстановительной плавке мансфельдских медистых сланцев на стенках шахтной печи образуются печные настывы («жуки»). Количество этих настывов составляет 5—6% от количества медного штейна. Настывы содержат железо, медь, никель, кобальт, цинк, молибден, серебро, рений и галлий. Рений переходит в настывы из молибденовых минералов, присутствующих в медистых сланцах, а также из содержащихся в сланцах сульфидных медных минералов. Содержание рения в печных настывах составляет примерно 50 г/т [21].

С 1916 г. печные настывы перерабатывали для извлечения из них молибдена. В 1930 г. по методу, предложенному В. Файтом, из них попутно стали извлекать и рений. Это промышленное производство рения в то время было единственным в мире. Во время второй мировой войны производство рения было прекращено. В настоящее время получение рения из печных настывов не возобновлено из-за экономических соображений, так как найден более богатый рением продукт переработки медистых сланцев — свинцово-цинковые пыли шахтной плавки. Ниже приведен

Состав пылей конвертерного передела при переработке коунрадских и джезказганских медных руд

| Пыли | Основные компоненты, % | | | | | | | | | | | Редкие и малые металлы, г/т | | | | | | | | | | | |
|---|------------------------|------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------|------|-----|-----------------------------|----|---------------|----|----|----|----|-----|------|------|----|----|
| | Cu | Pb | Zn | Fe | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | S | Re | Ge | Se | Te | Ga | Ch | Tl | Sn | Mo | Sb | Pb | As | Λ | |
| Коунрадская руда: | 10,6 | 2,7 | — | 6,3 | 44,0 | 13,7 | 2,4 | 1,0 | 4,8 | 6,4 | 1,0 | 50 | 8 | 8 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| пыль боровая | 14,8 | 1,0 | 0,1 | 7,6 | 47,8 | 11,0 | 1,9 | — | 5,1 | 44,0 | 4,4 | 70 | 7 | 7 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| пыль из циклона опытной установки | 5,4 | 10,3 | 1,5 | 4,3 | 29,5 | 12,5 | 3,1 | — | 8,0 | 170 | 10 | 10 | 10 | 5 | 15 | 3 | — | — | — | — | — | — | — |
| пыль из мешочного фильтра опытной установки | 36,0 | 13,7 | 1,1 | 3,9 | 7,7 | 6,4 | 1,4 | 1,0 | 12,7 | 20 | 5 | 4 | 4 | Следы | 20 | 23 | 10 | 5 | 40 | — | — | — | — |
| Джезказганская руда: | 21,3 | 28,7 | 1,1 | 2,2 | 5,8 | 7,0 | 1,1 | 1,1 | 11,9 | 40 | 10 | 9 | 3 | Следы | 25 | 45 | 10 | 5 | 50 | — | — | — | — |
| пыль № 1 | 15,5 | 32,7 | 1,3 | 2,0 | 4,0 | 4,6 | 1,1 | 2,4 | 12,6 | 70 | 8 | 8 | 3 | Не обнаружено | 30 | 70 | 20 | 5 | 30 | — | — | — | — |
| пыль № 2 | 22,1 | 24,6 | 3,3 | 2,7 | 4,4 | 14,4 | 3,6 | 2,5 | 12,8 | 50 | 19 | 6 | 6 | То же | 22 | 32 | 30 | 7 | 40 | — | — | — | — |
| пыль № 3 | 12,9 | 29,4 | 2,9 | 2,2 | 10,0 | 11,6 | 1,8 | 3,1 | 12,0 | 160 | 9 | 4 | 7 | » | 32 | 20 | 30 | 9 | 70 | — | — | — | — |
| пыль из циклона опытной установки | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | » | 35 | 25 | — | — | — | — | — | — | — |
| пыль из мешочного фильтра опытной установки | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | » | 15 | 40 | 50 | 6 | 350 | 3600 | 9400 | 45 | 45 |

Примечание. В таблице указаны разовые анализы 1957 г. Проверк указывает на то, что данный компонент не определяли.

состав пылей, получаемых при шахтной плавке мансфельдских медистых сланцев [26], %:

| | | | |
|--------------|--------|-----------------|--------|
| Zn | 21,7 | Ga | 0,0013 |
| Pb | 18,02 | Ag | 0,0738 |
| Cu | 0,81 | J | 0,015 |
| Cd | 0,12 | S | 17,2 |
| Se | 0,06 | Cl | 0,92 |
| Re | 0,043 | Битум | 6,67 |
| Ge | 0,0073 | | |

Промышленные воды

При флотационном обогащении ренийсодержащих руд (медномolibденовых и молибденовых) рений частично может переходить в растворы и теряться со сбросными водами флотации. Переход рения в раствор обуславливается применением

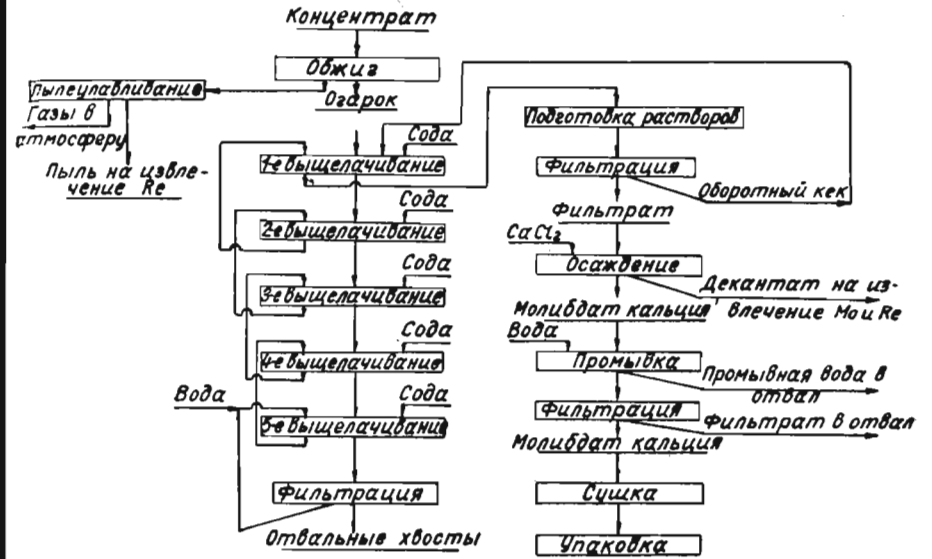


Рис. 12. Схема переработки бедных молибденитовых концентратов

активных флотореагентов, действующих на сульфидные соединения рения как растворители, и наличием в рудах окисленного рения, высшие окислы которого легко растворимы даже в воде.

Вопрос о наличии рения во флотационных водах еще недостаточно изучен. По нашим данным, сухой остаток фильтрата молибденового концентрата содержит рения до 1 г/т.

Другим источником сырья могут явиться рудничные воды ренийсодержащих месторождений, в частности, медных. О наличии рения в рудничных водах данные в литературе отсутствуют.

В настоящее время промышленным источником получения рения служат сбросные воды гидрометаллургической переработки

4 К. В. Лебедев

бедных молибденитовых концентратов, схема которой приведена на рис. 12 [23].

Как отмечалось выше, ввиду относительно низкой температуры обжига (550°) и недостаточно окислительной атмосферы в печи при обжиге молибденитовых концентратов, часть рения остается в огарках. При содовом выщелачивании огарков значительное количество рения переходит в раствор, при осаждении из которого молибдата кальция рений остается в маточных растворах ввиду высокой растворимости перрената кальция. Содержание рения в маточных растворах составляет 15—40 мг/л, молибдена 400—900 мг/л.

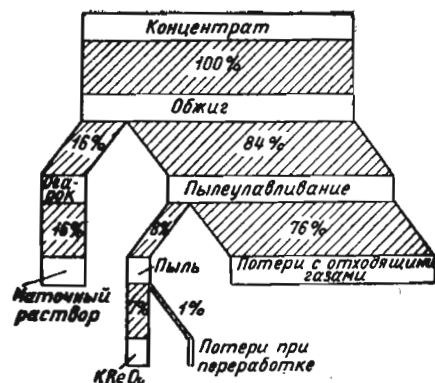


Рис. 13. Баланс распределения рения по продуктам переработки бедных молибденитовых концентратов

Проведенный в ноябре 1954 г. автором книги и Ю. Н. Менжулиным баланс распределения рения по продуктам переработки бедных молибденитовых концентратов показан на рис. 13. Из приведенного баланса видно, что с маточными растворами теряется 16% рения. По более поздним данным [23], эти потери достигают 25%.

Примерный состав маточных растворов производства молибдата кальция приведен ниже, г/л [23]:

| | |
|------------------------|-------------|
| Рений | 0,015—0,040 |
| Молибден | 0,4—0,9 |
| Хлор-ион | 27—30 |
| Сульфат-ион | 15—35 |
| Хлорит-ион | 0,7—1,3 |
| Натрий | 28—35 |
| Общее количество солей | 95—110 |
| pH | 8,5—8,7 |

При переработке богатых молибденитовых концентратов на парамолибдат аммония оставшийся в огарке рений переходит в аммиачный раствор и далее концентрируется в последних маточных растворах после кристаллизации парамолибдата аммония [24]. Эти маточные растворы также могут служить источником сравнительно легкого получения рения.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ IV

1. А. Е. Ферсман. Геохимия, т. IV, НКХП СССР, 252, 1939.
2. Э. П. Либман. Требования промышленности к качеству минерального сырья, Справочник для геологов, вып. 61, Галлий и рений, Госгеолыздат, 1948.

3. I. und W. Noddack. Z. physical Chem., 154, 207, 1931.
4. I. und W. Noddack. Z. anorgan. Chem., 183, 353, 1929.
5. Ch. T. Sims. Rhenium. Metal Industry, vol. 87, № 19, 381—383, 1955.
6. Chemical Abstracts, vol. 40, № 22, 7044, 1946.
7. В. И. Бибилова. Рений в пылях молибденового цеха Балхашского завода, Цветные металлы, № 4, 44, 1946.
8. С. К. Калинин. Работа спектрографической лаборатории института астрономии и физики АН КазССР, Вестник АН КазССР, № 9 (18), 40, 1946.
9. Т. А. Сатпаева. Минералогические особенности месторождений типа медистых песчаников. Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1958.
10. И. С. Степанов. Рений—промышленный металл, Цветные металлы, № 5, 66, 1946.
11. А. И. Зеликман, Л. В. Беляевская, О. Е. Крейн. Изучение процесса обжига молибденитовых концентратов в кипящем слое, Цветные металлы, № 8, 1956.
12. А. Н. Зеликман. Теория и практика окислительного обжига молибденитовых концентратов, Минцветметзолото, диссерт. М., 1957.
13. А. Н. Зеликман, Л. В. Беляевская. Изучение реакции окисления молибденита, ЖНХ, т. I, вып. 10, 1956.
14. А. Н. Зеликман. Реакции в твердой фазе с участием трехокси молибдена, ЖНХ, т. I, вып. 12, 1956.
15. А. Н. Зеликман, Л. В. Беляевская. Исследование условий образования молибдатов при взаимодействии в твердом состоянии окислов кальция, меди и железа с трехокисью молибдена, ЖПХ, № 11, 1191, 1954; № 10, 1956.
16. К. Б. Лебедев. Исследование процессов производства молибдата кальция из бедных молибденосодержащих концентратов. Диссертация. Институт металлургии и обогащения АН КазССР, Алма-Ата, 1953.
17. К. Б. Лебедев, В. Д. Пономарев. Исследование процесса обжига бедных молибденитовых концентратов. Изв. АН КазССР, серия металлургическая, вып. 6, 1956.
18. К. Б. Лебедев, Ю. Н. Менжулин. Извлечение молибдена и рения методом спекания молибденитового концентрата с мирабилитом, Изв. АН КазССР, серия металлургическая, вып. 1, 43, 1958.
19. А. Н. Зеликман, В. И. Бибилова, В. М. Петров и др. Изучение поведения и улавливания рения при обжиге молибденитовых концентратов в печи кипящего слоя, Цветные металлы, № 11, 47, 1958.
20. И. Л. Пейсахов, П. И. Воскресенский. К вопросу о работе электрофильтров на газах обжига молибденовых концентратов. Сб. научных трудов Гинцветмета, № 9, 23—27, 1955.
21. Цветная металлургия Центральной и Восточной Германии, под ред. В. А. Флорова, Металлургияиздат, 1947.
22. G. Lindemann. Neue Hütte, 2, № 2—3, 200—203, 1957.
23. В. Г. Ковыршин, В. К. Апполонов. Доизвлечение молибдена и рения из маточных растворов производства молибдата кальция, Цветные металлы, № 8, 67, 1957.
24. В. И. Бибилова. Рений в процессе получения молибденовокислого аммония. Редкие металлы, № 5, 25, 1936.
25. С. И. Соболев. Бюллетень ЦИИИ ЦМ, № 20, 1958.
26. Л. С. Гецкин. Цветные металлы, № 3, 22, 1957.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ

ОБЩИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ

В зависимости от состава ренийсодержащих продуктов применяются различные методы извлечения из них рения. Однако при всем многообразии технологических схем переработки в них можно выделить две основные стадии:

- 1) перевод соединений рения в растворы и
- 2) выделение рения из растворов.

Значительное место при переработке ренийсодержащих продуктов отводится процессам отделения рения от сопутствующих элементов.

Для перевода в раствор соединений рения из пылей, полученных при обжиге молибденовых концентратов, используются следующие методы:

- 1) непосредственное водное выщелачивание;
- 2) непосредственное водное выщелачивание с добавками окислителей;
- 3) спекание с известью и последующее водное выщелачивание;
- 4) повторный окислительный обжиг пыли с возгонкой Re_2O_7 и последующим водным выщелачиванием;
- 5) хлорирование с возгонкой хлоридов рения.

Непосредственное водное выщелачивание применимо к пылям, в которых рений находится в виде растворимой семиокиси. Однако рений в пылях от обжига чаще находится не только в семивалентной форме, но и в форме труднорастворимых трехоксида и двуокиси, а также сульфида. Установлено [8], что при выщелачивании пылей от обжига бедных молибденовых концентратов в муфельной печи водными растворами с добавкой серной или соляной кислот степень перехода рения в растворы составляет 20—60%.

Водное выщелачивание с добавками окислителей. Для окисления нерастворимых соединений рения, содержащихся в пыли, могут использоваться хлор, гипохлорит, хлорная или бромная во-

да, азотная кислота, пиролюзит. Выщелачивая водой содержащую низшие окислы рения пыль от обжига бедных некондиционных концентратов, при пропускании через раствор газообразного хлора или добавлении гипохлорита удается перевести в раствор 85—90% рения.

Спекание с известью с последующим водным выщелачиванием спека. Установлено, что при наличии в шихте 0,5—1,0% свободной окиси кальция рений практически полностью связывается в нелетучий при 600° перренат кальция. При последующем выщелачивании полученного спека водой рений практически полностью переходит в раствор, а молибден полностью остается в нерастворенном осадке.

Повторный окислительный обжиг пыли с возгонкой семиокиси рения и последующим выщелачиванием возгонов рения водой. При повторном окислительном обжиге рений концентрируется в возгонах при этом не растворимые в воде низшие окислы рения и сульфид рения переводятся в растворимую семиокись рения.

Хлорирование пыли с возгонкой хлоридов рения изучалось Давидяцем (ИОНХ) применительно к ренийсодержащим молибденовым концентратам. Установлены оптимальные условия возгонки и разделения хлоридов рения и молибдена, позволяющие извлечь 95% рения. Применительно к молибденовым концентратам метод нельзя признать целесообразным, но его можно использовать для извлечения рения из пылей от обжига концентратов.

Для извлечения рения из пылей медеплавильных заводов могут быть использованы методы, аналогичные разработанным для пылей от обжига молибденовых концентратов.

В настоящее время рений выделяют из растворов по методам, которые могут быть подразделены на четыре группы.

1. Методы осаждения малорастворимых соединений рения (перренаты калия, сульфиды, металлоорганические соединения рения и др.).

2. Цементационные методы.

3. Адсорбционные методы и методы ионного обмена.

4. Электролитическое осаждение.

Ниже будут рассмотрены конкретные примеры технологических схем извлечения рения в виде чистых химических соединений из различных промышленных ренийсодержащих продуктов.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ ПЫЛЕЙ ОТ ОБЖИГА МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ВОДНЫМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ

По этому методу с 1942 г. пыли от обжига молибденитовых концентратов перерабатывают в США на установке университета штата Теннесси в Ноксвилле [5, 6, 7]. Из 17 т пыли различных заводов, накопленной за десятилетний период, на этой установке было получено около 108 кг рения.

Аппаратурная схема установки по переработке пыли от обжига молибденовых концентратов приведена на рис. 14, принципиальная схема на рис. 15. Пыль подвергают водному выщелачиванию в двух сообщающихся баках, каждый из которых разделен на две части пористой перегородкой — фильтром. Величина

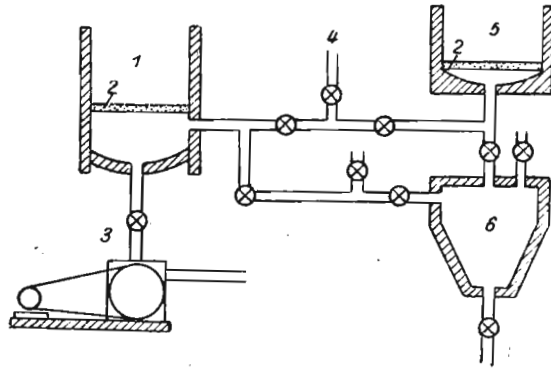


Рис. 14. Аппаратурная схема установки водного выщелачивания пылей:

1 — бак для выщелачивания; 2 — пористое дно; 3 — насос; 4 — линия подачи воздуха; 5 — бак для осаждения; 6 — бак для маточного раствора

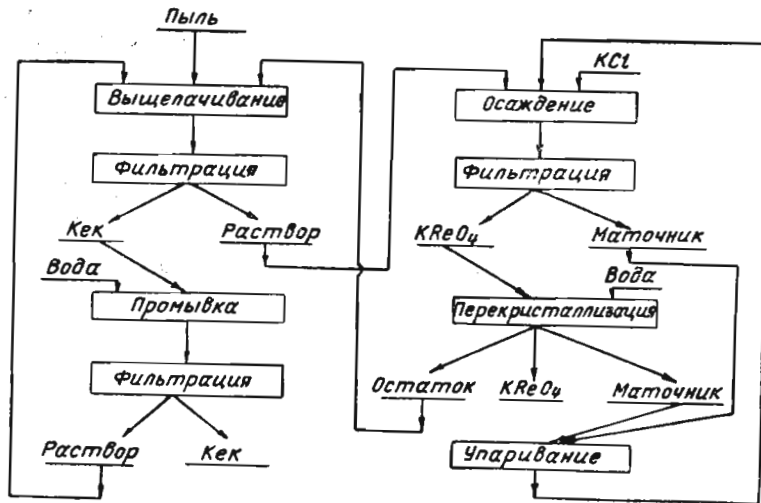


Рис. 15. Схема водного выщелачивания пылей

одной загрузки пыли 40 кг, отношение ж : т = 1 : 1, продолжительность выщелачивания 1 час. Перемешивание осуществляют воздухом, подаваемым снизу через пористую перегородку. Когда подача воздуха прекращается, начинается фильтрование под вакуумом, и фильтрат из нижней части бака направляется в от-

стойник. Раствор, содержащий ренийевую кислоту, после отстаивания и отделения от осадка переводят в бак для осаждения. Перренат калия осаждают раствором хлористого калия, расход которого составляет 200 г на 7,5 л раствора ренийевой кислоты. При перемешивании воздухом обменная реакция с образованием перрената калия заканчивается через 30—60 мин. Перренат калия отфильтровывают и направляют на перекристаллизацию — обработку осадка водой при 100°; нерастворимый осадок отфильтровывают и направляют в оборот; из охлажденного до 7° фильтрата рений кристаллизуется в виде перрената калия. Полученные белые кристаллы перрената вновь направляют на перекристаллизацию.

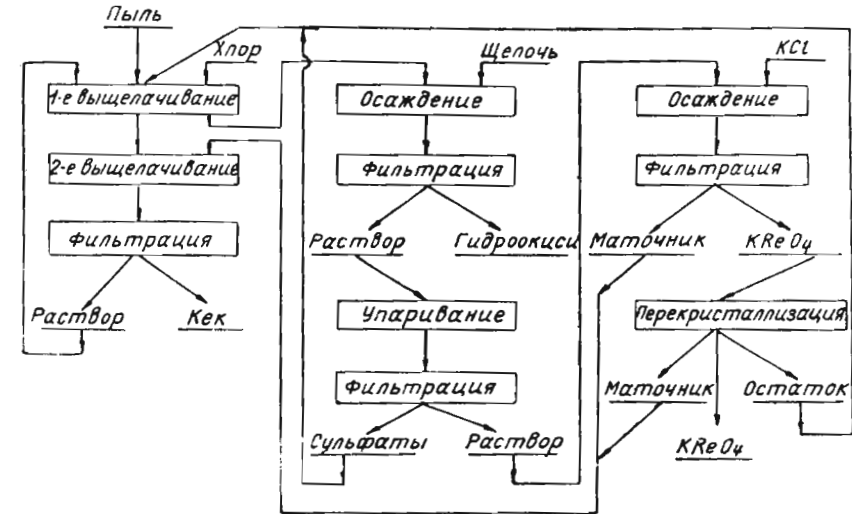


Рис. 16. Схема водного выщелачивания пылей с применением окислителей

Эту операцию повторяют 5—6 раз до получения кристаллов $KReO_4$ чистотой 99,9%. Маточники после перекристаллизации и осаждения упаривают, а затем направляют на повторное осаждение.

Для выщелачивания свежей порции пыли обычно применяют воды от промывки кек предшествующей загрузки пыли.

Описанная выше схема пригодна лишь для пылей, образовавшихся в результате интенсивного окислительного обжига. Однако рений в пылях от обжига молибденовых концентратов может находиться не только в семивалентной форме, но и в форме труднорастворимых соединений трехоксида и двуоксида рения, а также сульфида рения. Для подобных пылей может быть применено водное выщелачивание с добавками окислителей (хлор, гипохлорит).

На рис. 16 приведена схема водного выщелачивания пылей с

применением окислителей. При этом на 1 кг переработанной пыли расходуется 60 л хлора или 4—5 кг гипохлорита натрия. Растворы после выщелачивания содержат рения порядка 0,2 г/л и значительное количество примесей. Растворы обрабатывают едкой щелочью для осаждения гидроокиси железа и меди. После фильтрации очищенные растворы упаривают до содержания в них рения 15—20 г/л. В процессе упаривания выпадают кристаллы сульфатов, которые отфильтровывают.

Из упаренных растворов добавлением хлористого калия осаждают черновой перренат калия с содержанием 19—20% рения (при теоретическом содержании 64,36%), который подвергают многократной перекристаллизации.

Извлечение рения при переработке пылей по схеме с применением водного выщелачивания с окислителями составляет: 70% в черновой перренат калия, 10—15% в кеки после водного выщелачивания, 4—5% в гидратные осадки, 5% в кристаллы сульфатных осадков и 5% в маточки после осаждения (оборот).

На одном из отечественных заводов нашла применение схема водного выщелачивания пылей с добавкой в качестве окислителя тонкоизмельченного пиролюзита.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ ПЫЛЕЙ ОТ ОБЖИГА МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ПО МЕТОДУ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО СПЕКАНИЯ ПЫЛИ С ИЗВЕЩЬЮ

Схема переработки пылей от обжига молибденитовых концентратов по методу спекания с известью была разработана сотрудниками Института металлургии и обогащения АН КазССР совместно с работниками Балхашского медеплавильного завода (О. А. Суворова, П. В. Бурдуков, Б. Н. Ранский и др.)

Технологическая схема получения рения из пылей от обжига молибденитовых концентратов методом спекания с известью приведена на рис. 17.

Для приготовления шихты тщательно смешивают пыль с гашеной известью (пушонкой) в соотношении 3:2. Во избежание пыления при перемешивании шихту смачивают водой. Обжиг ведут в электрической муфельной печи с площадью пода около двух квадратных метров при периодическом перемешивании. Температура обжига 570—670°, продолжительность 2—4 часа.

Полученный спек после охлаждения отдельными порциями загружают в железные баки для выщелачивания. Отношение ж:т при выщелачивании составляет 3:1, продолжительность 2 часа, температура 60—80°. Раствор нагревается глухим паром по змеевикам. Нагревание до 100° нерационально ввиду возможности вскипания раствора. После выщелачивания пульпу фильтруют через ткань на вакуум-фильтре. Кек дополнительно подвергают 2—3-кратной промывке водой при отношении ж:т=1:1. Раствор

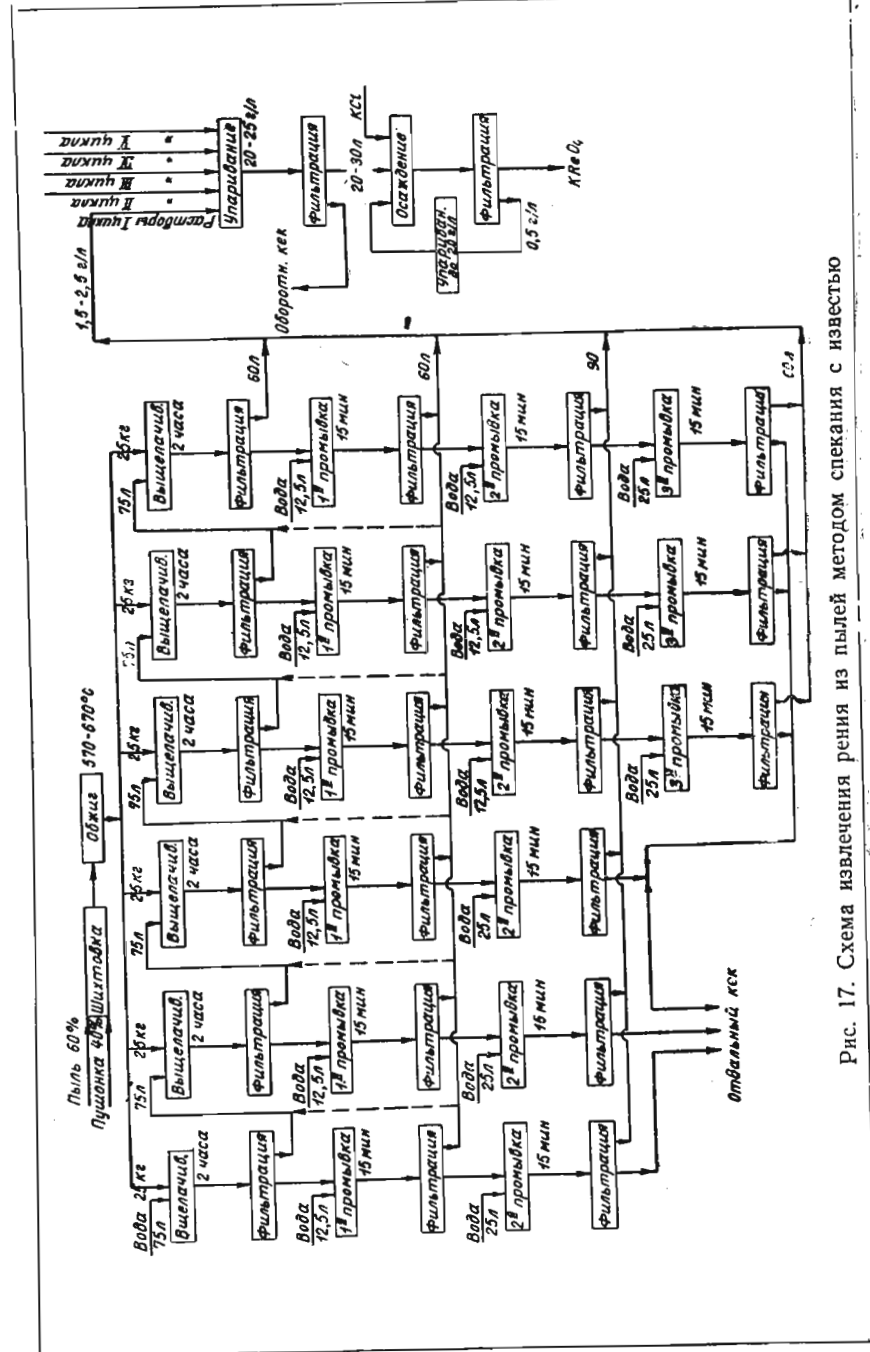


Рис. 17. Схема извлечения рения из пылей методом спекания с известью

после выщелачивания с целью обогащения рением поступает на выщелачивание свежей порции спека. Промывные воды являются оборотными.

Растворы, полученные при выщелачивании спека, имеют примерно следующий состав, г/л:

| | | | |
|---------------------------|---------|--------------|-----------|
| Re | До 0,3 | Se | 0,05—0,08 |
| Ca | 1,0—1,5 | Cu | Следы |
| Mo | 0,1—0,2 | Fe | Следы |
| Сера сульфатная | 0,3—0,5 | As | Следы |

Выводимые из цикла выщелачивания и промывки растворы поступают на упаривание, которое осуществляется в фарфоровых чашах, обогреваемых глухим паром через змеевики. Упариванием объем растворов сокращается примерно в 100—200 раз до получения растворов, содержащих рения 20—30 г/л.

Упаренный горячий раствор фильтруют и полученный осадок, состоящий в основном из кальциевых солей, вторично выщелачивают. Раствор охлаждают и осаждают из него перренат калия твердым порошком хлористого калия. Расход осадителя примерно 2 г на 1 г рения.

После осаднения раствор фильтруют в холодном состоянии; осадок на фильтре промывают фильтратом, который затем направляют на упаривание или на осаждение со следующей порцией раствора, так как он содержит избыток хлористого калия.

Полученный черновой перренат калия (более 60% рения) сушат, растирают и подвергают перекристаллизации. Перренат калия в количестве примерно 300 г растворяют при кипячении в 3 л воды с добавлением 5—10 мл концентрированной серной кислоты; при достижении почти полного растворения перрената раствор фильтруют в горячем состоянии. Осадок подают в оборот, а фильтрат охлаждают, иногда добавляя порошок хлористого калия. Выпавший осадок перрената калия отфильтровывают, а вторичный маточник подают в общую схему на упаривание.

В зависимости от условий переработки пыли перренат калия перекристаллизуют от 1 до 6 раз. Полученный перренат калия содержит до 64% рения или в пересчете на перренат калия — до 99,4%.

Общее извлечение рения из пыли в перренат калия составляет 80—87%. Потери с кеками после выщелачивания составляют 7—10%; потери при осаждении и перекристаллизации — 5—8%.

Эта схема проста, поэтому нашла широкое практическое применение.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ПО МЕТОДУ СПЕКАНИЯ С МИРАБИЛИТОМ

Одним из методов извлечения рения из молибденитовых концентратов может явиться метод, основанный на обжиге концентратов в условиях, препятствующих возгонке рения. Рений, остав-

шийся в огарке, при дальнейшем выщелачивании вместе с молибденом переходит в раствор; при последующем выделении из раствора молибдена рений остается в маточных растворах, из которых может быть выделен одним из ниже описанных методов.

Нами [10] были проведены опыты спекания молибденитового концентрата с различными добавками в муфельной печи при 700° в течение 3—4 час. Некоторые из полученных данных приведены в табл. 10.

Данные таблицы свидетельствуют о том, что при спекании концентрата с обожженным природным известняком, карбонатом кальция и кристаллическим сульфатом натрия рений переходит в газовую фазу в небольших количествах. Наиболее дешевым материалом является кристаллический сульфат натрия (мирабилит), с которым и проводились дальнейшие исследования.

Таблица 10

Влияние различных добавок на степень улетучивания рения при обжиге молибденитового концентрата ($t = 700^\circ$)

| Добавка | Весовое отношение добавки к концентрату, % | Степень улетучивания рения, % |
|---|--|-------------------------------|
| Без добавок | 0 | 100 |
| Молибдат кальция | 200 | 100 |
| Хлористый кальций | 200 | 100 |
| Сульфат кальция | 100 | 80 |
| Смесь сульфата и карбоната кальция (1:1) | 100 | 40 |
| Сульфат натрия, безводный (тенардит) | 80 | 73 |
| Карбонат натрия | 100 | 68 |
| » | 120 | 51 |
| » | Избыток | 61 |
| Известковая вода | 200 | 70 |
| Хлористый натрий | 200 | 60 |
| Сернистый натрий | 200 | 38 |
| Сульфат натрия | 100 | 43 |
| Природный известняк | 100 | 10 |
| Обожженный известняк | 100 | 1 |
| Карбонат кальция | 80 | 1 |
| Сульфат натрия, кристаллический (мирабилит) | 80 | 1 |

Лабораторными исследованиями было установлено, что при подшихтовке мирабилита в количестве 120 и более весовых процентов по отношению к весу концентрата рений практически полностью остается в спеке, по всей вероятности, связываясь в нелетучий перренат натрия. При водной обработке спека рений полностью переходит в раствор, а молибден на 25—45%, причем увеличение количества мирабилита в шихте при спекании повышает степень извлечения молибдена в раствор, что объясняется определенной растворимостью соединений молибдена в растворе сульфата натрия.

Обработка полученных спеков растворами соды также приводит к практически полному извлечению рения в раствор; извлечение молибдена в раствор при этом повышается до 98,9%.

Были проведены балансовые опыты по проверке поведения рения по всей технологической схеме: обжиг со спеканием с мирабилитом — противоточное содовое выщелачивание — осаждение и промывка молибдата кальция. Извлечение рения в маточные и промывные воды после осаждения молибдата кальция составило 93,5% от рения, находящегося в концентрате. При этом был получен молибдат кальция высокого качества. Маточные растворы после осаждения молибдата кальция содержали рения от 40 до 70 мг/л.

Метод может быть применен не только к молибденитовым концентратам, но и к другим ренийсодержащим материалам.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ИХ ПО МЕТОДУ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Одним из методов, устраняющих возгонку рения при переработке молибденитовых концентратов, является метод автоклавного выщелачивания.

Молибденитовые концентраты непосредственно обрабатывают в автоклавах растворами соды, едкого натра или аммиака под давлением кислорода. Лучшие показатели получены при применении раствора соды.

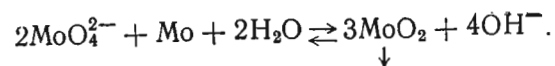
Для переработки бедных молибденитовых концентратов был установлен следующий оптимальный режим: отношение $t : ж = 1 : 6$, температура 170—200° (давление кислорода около 50 атм), концентрация соды порядка 170 г/л, продолжительность обработки 3—4 часа, расход кислорода около 600 г на 1 кг концентрата. Извлечение молибдена в раствор составляет около 95%, извлечение рения — более 90%.

Из полученных растворов ($pH = 8-9$) молибден может быть выделен в виде молибдата кальция при помощи хлористого кальция; рений при этом остается в растворе. Маточники после осаждения молибдата кальция содержат рения 20—40 мг/л, молибдена 0,5—0,8 г/л и сульфатной серы 100—150 г/л. Из этих растворов рений может быть извлечен на адсорбционных фильтрах, заполненных активированным углем типа КАД или МСК-1.

Недостаток этого метода — значительный переход сульфатной серы в растворы, что затрудняет получение высококачественного молибдата кальция; загрязненный сульфатом кальция молибдат кальция необходимо подвергать дополнительно переработке.

С. И. Соболев (Гинцветмет) предлагает другой вариант извлечения молибдена из растворов после автоклавного выщелачивания молибденитовых концентратов: сначала растворы очи-

стить от примесей (меди, железа, мышьяка) при помощи сульфата окиси железа, а затем в раствор задать металлический молибден, который высадит из раствора молибден в виде двуокиси:



↓

Рений при этом останется в растворе.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ ПЫЛЕЙ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ЗАВОДОВ

Как известно, методы, пригодные для извлечения рения из пылей от обжига молибденитовых концентратов, можно использовать для извлечения рения из пылей медеплавильных заводов.

Нами изучалась степень перехода рения в раствор из пылей конвертерного передела одного из отечественных медеплавильных заводов при обработке различными растворителями (растворами аммиака, соды, едкого натра, сернистого натра и соляной кислоты).

В результате лабораторного исследования предложена технологическая схема извлечения рения из пылей конвертерного передела: трехкратная обработка пыли 3—5%-ными содовыми растворами по принципу противотока. При отношении $t : ж = 1 : 5$, температуре, близкой к кипению, и продолжительности выщелачивания около 2 час. удается извлечь в раствор более 80% рения и получить растворы с содержанием рения 30—50 мг/л. Общий расход соды составляет 25% от веса пыли. Из полученных растворов рений практически полностью извлекается в адсорбционных угольных фильтрах (см. стр. 70). Схема проста, но требует промышленной проверки. И. Ф. Поповым (Балхашский медеплавильный завод) предложен метод обработки предварительно измельченных медных концентратов щелочными растворами (3%-ный раствор извести и 1%-ный раствор кальцинированной соды). Этим способом удается перевести в раствор до 90% рения. Метод очень перспективен, но нуждается в тщательном лабораторном изучении и промышленной проверке.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ ПЕЧНЫХ НАСТЫЛЕЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ШАХТНОЙ ПЛАВКЕ МЕДИСТЫХ СЛАНЦЕВ [11, 12, 13]

Выше указывалось, что в настоящее время печные настывы, образующиеся в процессе шахтной плавки медистых сланцев, не перерабатываются с целью извлечения рения. Однако немецкие ученые считают целесообразным возобновить производство рения из печных настывей [14].

Схема переработки печных настывей, применявшаяся на заводе Леопольдсгале (Германия), приведена на рис. 18 [13]. Куски печных настывей весом в 100 кг кладут в выложенные свинцом ящики и заливают 3,5—4-кратным количеством серной

Обработка полученных спеков растворами соды также приводит к практически полному извлечению рения в раствор; извлечение молибдена в раствор при этом повышается до 98,9%.

Были проведены балансовые опыты по проверке поведения рения по всей технологической схеме: обжиг со спеканием с мирабилитом — противоточное содовое выщелачивание — осаждение и промывка молибдата кальция. Извлечение рения в маточные и промывные воды после осаждения молибдата кальция составило 93,5% от рения, находящегося в концентрате. При этом был получен молибдат кальция высокого качества. Маточные растворы после осаждения молибдата кальция содержали рения от 40 до 70 мг/л.

Метод может быть применен не только к молибденитовым концентратам, но и к другим ренийсодержащим материалам.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ИХ ПО МЕТОДУ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Одним из методов, устраняющих возгонку рения при переработке молибденитовых концентратов, является метод автоклавного выщелачивания.

Молибденитовые концентраты непосредственно обрабатывают в автоклавах растворами соды, едкого натра или аммиака под давлением кислорода. Лучшие показатели получены при применении раствора соды.

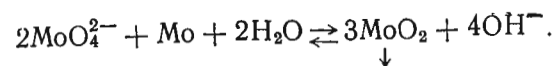
Для переработки бедных молибденитовых концентратов был установлен следующий оптимальный режим: отношение $t : ж = 1 : 6$, температура 170—200° (давление кислорода около 50 атм), концентрация соды порядка 170 г/л, продолжительность обработки 3—4 часа, расход кислорода около 600 г на 1 кг концентрата. Извлечение молибдена в раствор составляет около 95%, извлечение рения — более 90%.

Из полученных растворов ($pH = 8—9$) молибден может быть выделен в виде молибдата кальция при помощи хлористого кальция; рений при этом остается в растворе. Маточники после осаждения молибдата кальция содержат рения 20—40 мг/л, молибдена 0,5—0,8 г/л и сульфатной серы 100—150 г/л. Из этих растворов рений может быть извлечен на адсорбционных фильтрах, заполненных активированным углем типа КАД или МСК-1.

Недостаток этого метода — значительный переход сульфатной серы в растворы, что затрудняет получение высококачественного молибдата кальция; загрязненный сульфатом кальция молибдат кальция необходимо подвергать дополнительно переработке.

С. И. Соболев (Гинцветмет) предлагает другой вариант извлечения молибдена из растворов после автоклавного выщелачивания молибденитовых концентратов: сначала растворы очи-

стить от примесей (меди, железа, мышьяка) при помощи сульфата окиси железа, а затем в раствор задать металлический молибден, который высадит из раствора молибден в виде двуокиси:



↓

Рений при этом останется в растворе.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ ПЫЛЕЙ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ЗАВОДОВ

Как известно, методы, пригодные для извлечения рения из пылей от обжига молибденитовых концентратов, можно использовать для извлечения рения из пылей медеплавильных заводов.

Нами изучалась степень перехода рения в раствор из пылей конвертерного передела одного из отечественных медеплавильных заводов при обработке различными растворителями (растворами аммиака, соды, едкого натра, сернистого натра и соляной кислоты).

В результате лабораторного исследования предложена технологическая схема извлечения рения из пылей конвертерного передела: трехкратная обработка пыли 3—5%-ными содовыми растворами по принципу противотока. При отношении $t : ж = 1 : 5$, температуре, близкой к кипению, и продолжительности выщелачивания около 2 час. удается извлечь в раствор более 80% рения и получить растворы с содержанием рения 30—50 мг/л. Общий расход соды составляет 25% от веса пыли. Из полученных растворов рений практически полностью извлекается в адсорбционных угольных фильтрах (см. стр. 70). Схема проста, но требует промышленной проверки. И. Ф. Поповым (Балхашский медеплавильный завод) предложен метод обработки предварительно измельченных медных концентратов щелочными растворами (3%-ный раствор извести и 1%-ный раствор кальцинированной соды). Этим способом удается перевести в раствор до 90% рения. Метод очень перспективен, но нуждается в тщательном лабораторном изучении и промышленной проверке.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ ПЕЧНЫХ НАСТЫЛЕЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ШАХТНОЙ ПЛАВКЕ МЕДИСТЫХ СЛАНЦЕВ [11, 12, 13]

Выше указывалось, что в настоящее время печные настывы, образующиеся в процессе шахтной плавки медистых сланцев, не перерабатываются с целью извлечения рения. Однако немецкие ученые считают целесообразным возобновить производство рения из печных настывей [14].

Схема переработки печных настывей, применявшаяся на заводе Леопольдсгале (Германия), приведена на рис. 18 [13]. Куски печных настывей весом в 100 кг кладут в выложенные свинцом ящики и заливают 3,5—4-кратным количеством серной

кислоты. При нагревании до 40° в раствор переходят с выделением водорода железо, кобальт, никель и цинк. Наличие сульфидной серы в печных настылях препятствует образованию мышьяковистого водорода.

Раствор, содержащий сульфаты упомянутых металлов, в случае необходимости дополнительно нейтрализуют железным скрапом и пропускают через фильтрпресс. Из полученного фильтрата кобальт, никель, цинк и частично железо осаждают сернистым натрием. Фильтрат после отделения сульфидов перерабатывают на

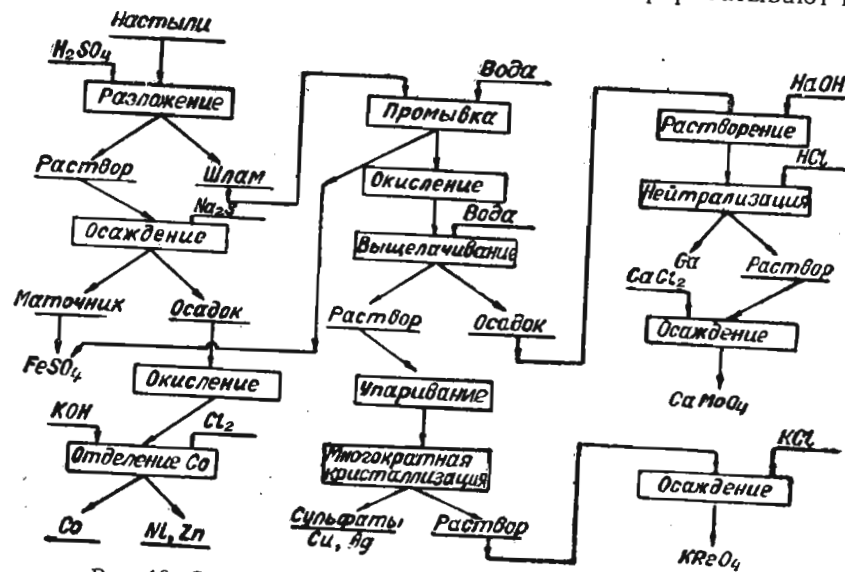


Рис. 18. Схема извлечения рения из печных настылей (ГДР)

железный купорос. Сульфиды, окисляясь на воздухе, переходят в сульфаты; кобальт отделяют от никеля и цинка, как обычно, едкой щелочью и хлором. Оставшееся после обработки серной кислотой небольшое количество шлама, в котором содержится рений, молибден, медь, серебро, галлий и частично железо, промывают на фильтрпрессе. Собранный шлам после промывки водой складывают в кучи для окисления на воздухе.

При промывке водой для удаления железного купороса следует по возможности избегать большого доступа воздуха, чтобы рений не окислился до высшей валентности, так как это влечет за собой потери его при промывке. При дальнейшем окислении шлама следует остерегаться разогрева выше 100°, иначе шлам может возгореться и рений частично улетучится. При окислении

При последующем выщелачивании водой растворяются лишь нейтральные (средние) сульфаты, а также перренаты, не образующие основных солей. Полученный раствор, который при правильном выщелачивании почти насыщен сульфатами, упаривают и подвергают кристаллизации. При этом выкристаллизовываются сульфаты, а легко растворимые перренаты остаются в растворе. Маточный раствор снова упаривают и кристаллизуют. То же проделывают и со вторым маточником, а в отдельных случаях, когда конечный маточник недостаточно обогащен рением, упаривание и кристаллизацию проводят еще раз.

Выделившиеся кристаллизацией соли промывают водой или, что еще лучше, растворяют в воде и снова кристаллизуют. Полученные таким образом маточники содержат рений, поэтому их прибавляют к первым упаренным маточникам. Выделенные сульфаты свободны от рения.

Обогащенные маточники содержат так много рения в виде перрената, что могут быть непосредственно использованы для осаждения рения хлористым калием или, что предпочтительнее, бисульфатом калия. Перренат калия выделяется в виде белого тяжелого осадка. При избытке калиевых солей осаждение происходит количественно. Полученный таким образом, перренат представляет собой относительно чистый продукт, содержащий лишь немного сульфатов и молибдена. Осадок быстро промывают, а промывные воды используют при последующем осаждении. Повторной перекристаллизацией с прибавлением небольшого количества карбоната калия получают чистую соль. Карбонат калия прибавляют для того, чтобы предварительно осадить следы посторонних металлов и удержать молибден в растворе.

Осадок после извлечения рения содержит весь молибден в виде молибдатов тяжелых металлов. Для извлечения молибдена этот осадок обрабатывают избытком раствора едкого натра; одновременно с молибденом извлекается и галлий. Полученный раствор строго нейтрализуют соляной кислотой; при этом выпадает осадок, содержащий весь галлий с весьма незначительной примесью молибдена. Из фильтрата осаждают молибден при нагревании с раствором хлористого кальция. Выделенный молибдат отфильтровывают, сушат и прокаливают.

Схема завода Леопольдсгале по переработке мансфельдских печных настылей — пример комплексной переработки сырья.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ ПЫЛЕЙ ШАХТНОЙ ПЛАВКИ МЕДИСТЫХ СЛАНЦЕВ

Свинцово-цинковые пыли, образующиеся при шахтной плавке медистых сланцев и содержащие до 15% битумов, улавливают-

калия рений из раствора выделяют в осадок в форме трудно-растворимого перрената калия.

При прокаливании нерастворимого остатка может образоваться труднорастворимый перренат таллия, поэтому после обработки щелочными растворами осадок окисляют бромной водой и, обрабатывая аммиаком, переводят рений в легкорастворимый перренат аммония. Из раствора перрената аммония рений точно так же осаждают хлористым калием в форме перрената калия.

Получаемый перренат калия настолько чист, что почти не нуждается в перекристаллизации.

ЦЕМЕНТАЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ МОЛИБДЕНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Исследования по извлечению рения из растворов методом цементации на железе и цинке впервые были начаты в Институте металлургии и обогащения АН КазССР в 1950 г. под руководством О. А. Суворовой. Итоги работ освещены в диссертационной работе Б. Н. Зуева [15].

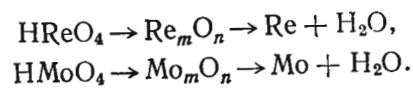
По мнению Б. Н. Зуева, механизм восстановления перрената может быть представлен в следующем виде: в растворе перренат диссоциирует; анион ReO_4^- гидратируется ионами гидроксония и другими катионами с образованием сложной частицы, несущей положительный заряд $[\text{ReO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} + y\text{K}^+]^+$. Такая частица силами диффузии или миграции подводится к границе двойного слоя и сильным электростатическим полем втягивается в него, дегидратируется и деформируется. Положительно заряженная часть (Re^+) аниона ReO_4^- притягивается к поверхности катода, а отрицательно заряженная (O^-) отталкивается; связь рений — кислород ослабляется.

На катоде в первую очередь выделяется водород, который разрывает ослабленную связь рений — кислород и восстанавливает перренат.

При достаточном количестве активных водородных атомов восстановление идет до металлического рения, при недостатке их оно заканчивается на промежуточной стадии выделения низших кислородных соединений. При значительном избытке ионов водорода (по сравнению с рением) основным катодным процессом может оказаться разряд ионов водорода: при недостатке ионов водорода цементация может прекратиться.

Анализ цементных осадков показал, что на цинке выделяются преимущественно гидратированные окислы типа $\text{Re}_m\text{O}_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а на железе — и окислы и металл.

Б. Н. Зуев предполагает, что при одинаковых условиях цементация молибдена протекает аналогично цементации рения:



Рениевая кислота устойчива и трудно восстанавливается, молибденовая же кислота в условиях данного процесса восстанавливается значительно легче.

Основные выводы из исследований, сделанные Б. Н. Зуевым применительно к чистым синтетическим растворам, следующие:

1) цементация рения на железе протекает во времени равномерно; при любых концентрациях рения в исходном растворе скорость цементации определяется скоростью диффузии;

2) на полноту цементации рения заметно влияет кислотность исходного раствора; выяснено, что для растворов с концентрацией рения порядка 175 мг/л оптимальная кислотность составляет около 0,06 г экв серной кислоты на литр;

3) заметное возрастание скорости цементации наблюдается при увеличении скорости перемешивания до 1000 об/мин; при более высоких скоростях резко возрастает расход серной кислоты и железа;

4) повышение температуры процесса в определенной степени способствует ускорению цементации;

5) выяснена возможность практически полной цементации рения на железе из богатых и бедных растворов при определенных оптимальных условиях;

6) цементный осадок при цементации на железе состоит на 60—75% из металлического рения и на 25—40% из гидратированной двуокиси рения $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, причем увеличение скорости перемешивания растворов приводит к возрастанию в осадке содержания $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

7) перколяционная цементация недостаточно эффективна вследствие уплотнения железной стружки, кратковременности контакта раствора и интенсивного разряда ионов водорода в верхнем слое металла-осадителя.

В 1955 г. в Институте металлургии и обогащения АН КазССР (К. Б. Лебедев, Т. Д. Горина) проводились исследования по выяснению влияния основных промышленных примесей в растворе, в частности хлористого натрия и молибдата натрия, на процесс цементации рения и выявлению оптимальных условий цементации из сложных по составу промышленных растворов на железной стружке.

Было установлено, что при наличии хлористого натрия оптимальной кислотностью раствора при цементации следует считать 0,04—0,06 г экв серной кислоты на литр. Повышение концентрации хлористого натрия в растворе приводит к заметному замедлению скорости цементации рения. Так, при концентрации хлористого натрия 20 г/л за 3 часа при 20° рений процемнтировался на 35% против 95% при тех же условиях без хлористого натрия.

Повышение температуры раствора с 20 до 80—85° позволяет увеличивать перевод рения в осадок с 35 до 90%. Однако рекомендуемая температура раствора не выше 60°, при более вы-

сокой температуре хотя и повысится скорость цементации, но могут увеличиться потери ренийевой кислоты с парами воды.

Опыты с растворами, содержащими рений и молибден в различных соотношениях позволили установить, что из растворов, где отношение молибдена к рению более 5, первоначально цементуется только молибден. При снижении этого отношения до 1—4 к 1 начинает протекать совместная цементация обоих металлов. Подбирая соответствующие продолжительность цементации и кислотность раствора, можно восстановить только один молибден со значительным снижением отношения молибдена к рению. При вторичной цементации обедненного молибденом раствора можно получить цементный осадок, обогащенный рением. В процессе цементации кислотность заметно снижается примерно с $\text{pH} = 1,5$ до $\text{pH} = 6$. Постоянное подкисление раствора в процессе цементации до $\text{pH} = 1-2$ позволяет извлекать рений на 90 против 65% при цементации без подкисления при прочих равных условиях.

Расход железной стружки будет зависеть от крупности и величины ее активной поверхности и в каждом конкретном случае должен определяться эмпирическим путем.

Продолжительность цементации является функцией основных параметров процесса. В лабораторных условиях достаточной полноты извлечения молибдена и рения удавалось достичь за 30 мин.

Цементационный метод выделения рения был применен в 1956 г. В. Г. Ковыршиным, В. К. Апполоновым и М. И. Городецким [16] для извлечения рения из маточных растворов, получаемых в процессе переработки бедных молибденитовых концентратов после выделения молибдата кальция. Принципиальная схема извлечения рения и молибдена методом цементации приведена на рис. 20, а схема цепи аппаратов — на рис. 21.

Маточные растворы по мере накопления в чане-сборнике 1 (рис. 21) перекачиваются насосом 2 в чан подогрева и подкисления 3. Здесь растворы нагреваются острым паром до 80—85° и подкисляются технической серной кислотой (уд. в. 1,84) до 0,1-н. Подготовленный таким образом горячий раствор перекачивается в чан цементации 4, куда предварительно загружается губчатое железо из расчета 13—15 кг на 1 м³ раствора.

После заполнения чана цементации раствором включают мешалку, вращающуюся со скоростью 350 об/мин.

Во время перемешивания раствора с губчатым железом при 80—85° ионы ReO_4^- и MoO_4^{2-} восстанавливаются до соответствующих металлов или до нерастворимых в воде окислов. По истечении 10—15 мин., когда выделение водорода несколько замедлится, в чан цементации начинают подавать тонкой струей серную кислоту с таким расчетом, чтобы за 20—30 мин., с момента подачи в бак цементации, расход ее составил бы 15—19 кг на

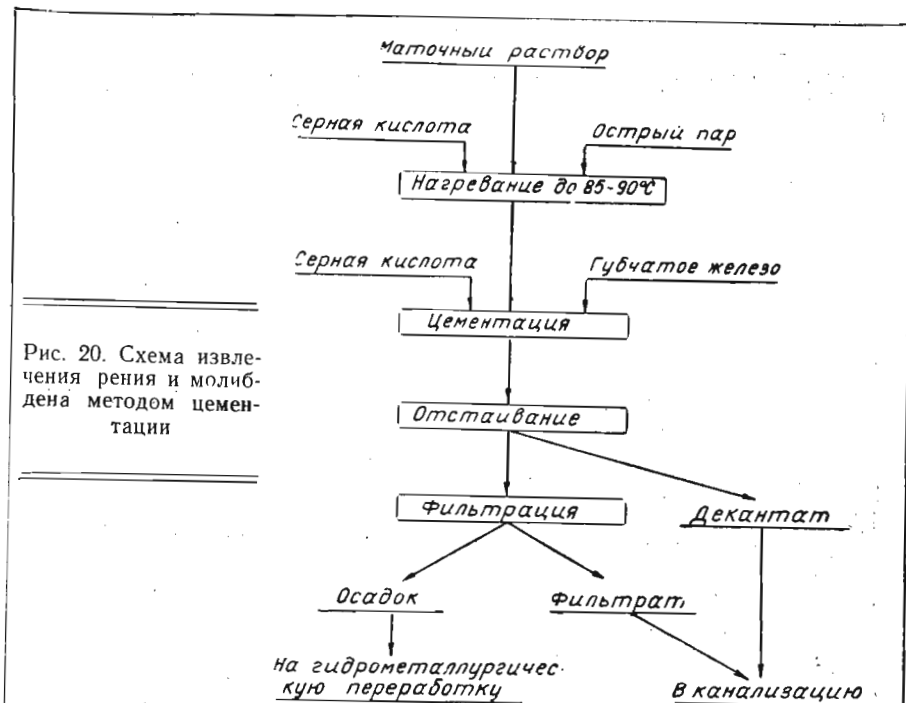


Рис. 20. Схема извлечения рения и молибдена методом цементации

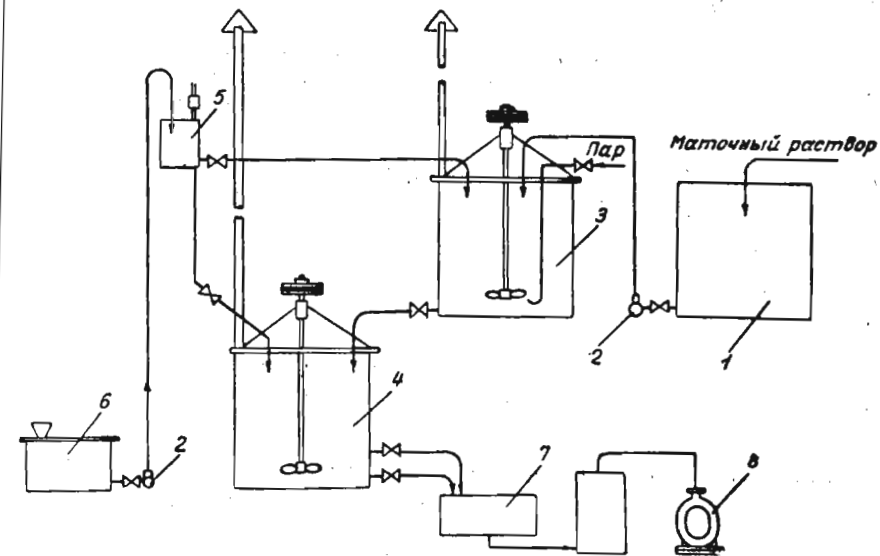


Рис. 21. Схема цепи аппаратов цементационной установки:

1 — чан-сборник; 2 — насосы; 3 — чан подготовки раствора; 4 — чан цементации; 5 — дозатор кислоты; 6 — чан для кислоты; 7 — пуч-фильтр; 8 — вакуум-насос

1 м³ маточного раствора. За скоростью подачи кислоты следят по показанию дозатора.

Через 30 мин. от начала цементации отбирают раствор для определения содержания в нем молибдена и рения. Когда в растворе содержание рения достигнет 1—2 мг/л и молибдена 10—15 мг/л, прекращают подачу кислоты и останавливают мешалку. Раствор в чане отстаивается 10—20 мин. до полного осветления, после чего его фильтруют через нутч-фильтр.

Осадок остается в чане до тех пор, пока содержание рения в нем не достигнет 0,4—0,5% и молибдена 15—18%, для чего проводят последовательно 10—15 операций цементации. После очередной цементации свежего маточного раствора добавляют 13—15 кг губчатого железа на 1 м³ раствора.

По достижении указанного выше состава цементного осадка его выгружают из бака цементации на нутч-фильтр. Химический состав цементного осадка следующий: 0,51% Re; 19,82% Mo; 27,22% SiO₂; 11,20% Fe; 18% Al₂O₃; 1,38% CaO; 0,98% MgO; 1,83% S.

Работа установки в промышленных условиях за ноябрь 1956 г. показала, что из раствора в цементный осадок извлекается 90% рения и 99% молибдена. Расход реагентов на 1 м³ маточного раствора составляет 26,4 кг серной кислоты и 17 кг железа.

Для перевода рения в воднорастворимую форму и отделения его от молибдена цементный осадок шихтуют с известью-пушонкой из расчета 400—500 кг извести-пушонки на 1 т цементного осадка.

Шихту подвергают окислительному обжигу со спеканием в муфельных печах при 600—650°, при этом рений и молибден превращаются в кальциевые соли Ca(ReO₄)₂ и CaMoO₄.

Огарок после обжига выщелачивают водой (температура раствора 90—95°). Перренат кальция при выщелачивании растворяется в воде, а молибдат кальция остается в кеке. Выщелачивание рения из огарка проводят по схеме, приведенной на рис. 22 [16].

Кек после водного выщелачивания, содержащий около 10% молибдена, поступает в молибденовое отделение на содовое выщелачивание.

Из растворов после выщелачивания рения, упаривания и фильтрации осаждают перренат калия обычным методом.

ВЫДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДАМИ ИОННОГО ОБМЕНА И АДСОРБЦИИ [17]

Советским ученым Харламовым [19] впервые была показана возможность хроматографического разделения молибдена и рения с использованием адсорбента — сульфогля марки К.

Известно, что рений и молибден являются элементами с ам-

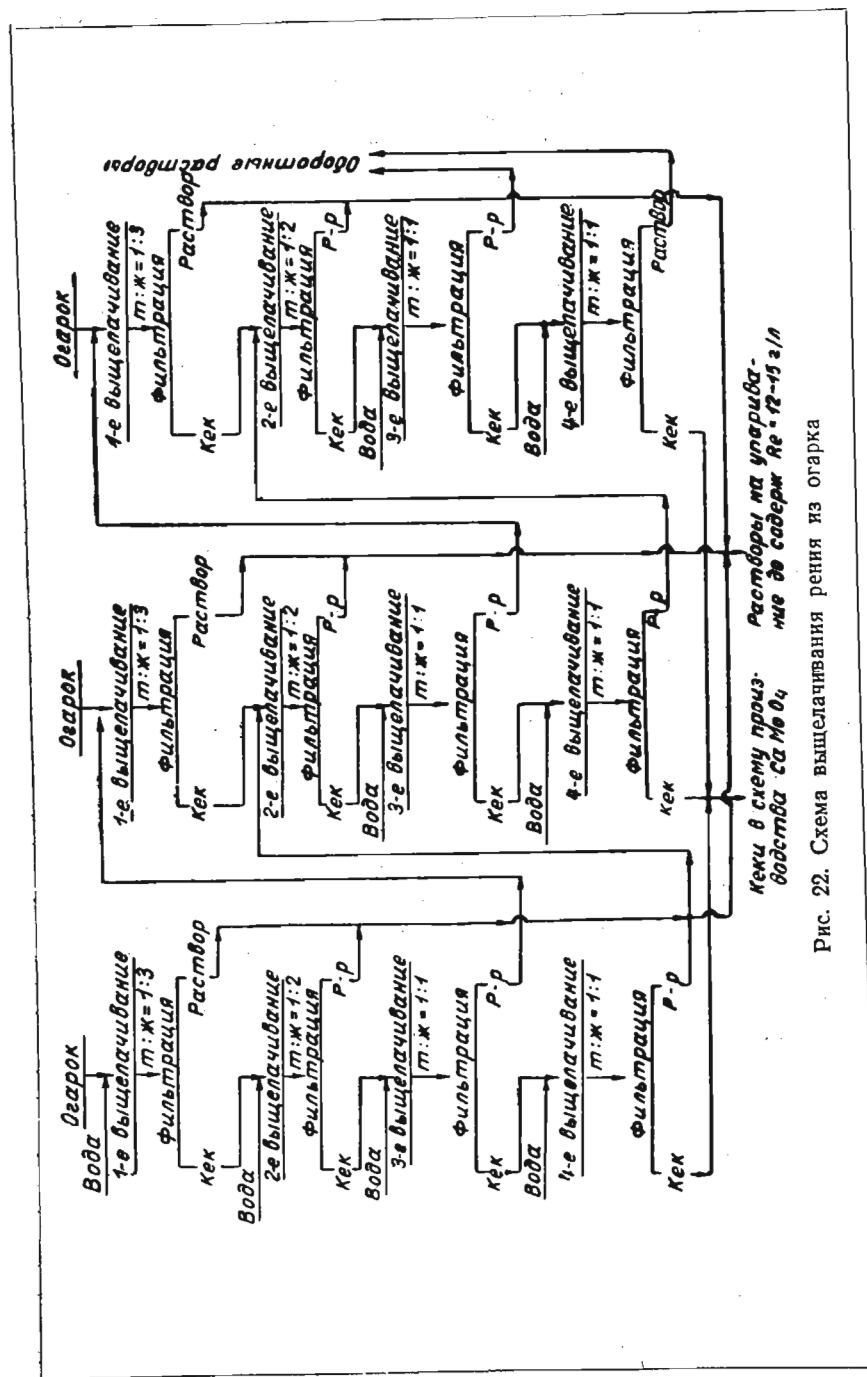
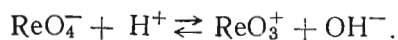
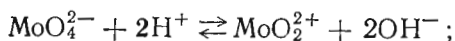


Рис. 22. Схема выщелачивания рения из огарка

фотерными свойствами и их состояние в растворе может быть выражено уравнениями:



Катионы, содержащие молибден и рений, различаются по своему составу и по величине зарядов ионов, что весьма существенно при хроматографическом разделении. Это дало возможность [20] разделять их на отечественной смоле ТМ, обладающей полной объемной емкостью при $\text{pH}=7-0,28 \text{ мг} \cdot \text{экв/г}$ и при $\text{pH} = 1 - 4,45 \text{ мг} \cdot \text{экв/г}$ [18]. При кислотности 0,5-н. по соляной кислоте рений полностью поглощается активными группами смолы, а извлекается из колонки 10%-ным едким натром.

Различная прочность связи анионов молибдена и рения с анионитом IRA-400 была использована Фишером [21] для их разделения. Смесь молибдена и рения в щелочной среде сначала поглощается верхним слоем колонки, наполненной сильноосновным анионитом, затем молибден смывается 10%-ным раствором щелочи, а после промывания колонки водой рений переводится в фильтрат 7-н. раствором соляной кислоты.

При разделении молибдена и рения можно использовать различные знаки зарядов ионов этих элементов в растворе. При определенном значении pH среды молибден полностью переходит в катионную форму, а рений находится в виде аниона. Таким образом разделение молибдена и рения сводится к разделению катионов и анионов. Пропуская через катионит СБС или сульфуголь растворы, содержащие молибден и рений и имеющие $\text{pH} = 2$, можно количественно разделить эти элементы [22]. Метод заключается в количественном поглощении молибдена катионитами и полном прохождении рения с раствором.

Во избежание частичного восстановления молибдена к реакционной смеси добавляют бромную воду. Более рационально применять сульфуголь, так как он поглощает молибдена в 50 раз больше, чем катионит СБС. Применяя указанные катиониты, можно количественно разделить молибден и рений при соотношении этих элементов от 1 : 3 до 300 : 1 [22].

Рябчиков и Лазарев [17,23] занимались хроматографическим разделением молибдена и рения для аналитических целей. Они изучали поглощение этих элементов различными катионитами в зависимости от вида их функциональных групп, кислотности и концентрации растворов. Авторы рекомендуют хроматографический метод разделения молибдена и рения из кислых растворов сульфуголем, переведенным в Н-форму. Мешающие колориметрическому определению рения анионы азотной кислоты, селена и мышьяка сульфуголем не поглощаются. Рений из сульфуголя вымывается дистиллированной водой и полученный раствор для полного отделения от молибдена пропускается через колонку с

окисью алюминия; в фильтрате рений определяется колориметрическим методом.

На одном из отечественных медеплавильных заводов разработан метод извлечения молибдена и рения из маточных растворов, получаемых при переработке бедных молибденитовых концентратов, основанный на ионообмене и адсорбции.

Схема промышленной установки для адсорбционного извлечения молибдена и рения из маточных растворов дана на рис. 23.

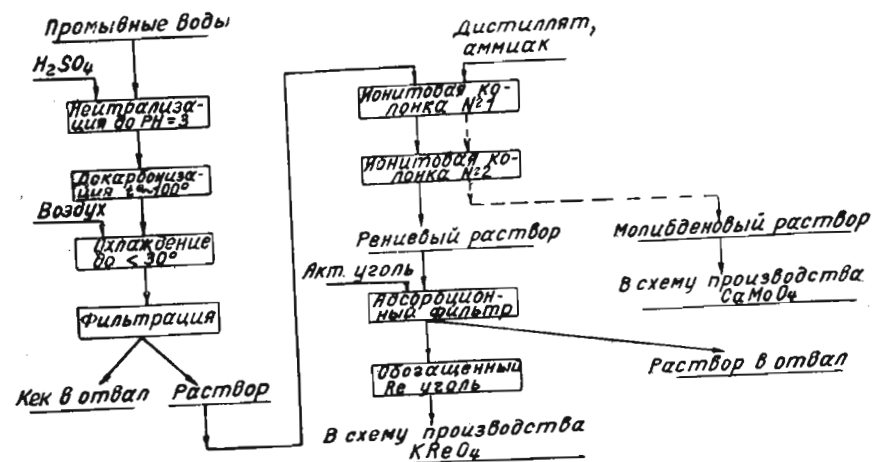


Рис. 23. Схема извлечения молибдена и рения методом ионообмена и адсорбции

Маточные растворы и промывные воды, имеющие щелочную среду (состав растворов см. на стр. 50), собираются в сборный чан, откуда поступают на нейтрализацию серной кислотой до pH порядка 3. Далее растворы прогреваются для удаления углекислого газа, пузырьки которого, попадая в ионитовую колонку, могут расстроить процесс ионообмена. После декарбонизации раствор охлаждается в скрубберах вентиляторным воздухом до 30° . Охлаждение необходимо для высаживания образующихся в результате нейтрализации сульфатов и для предотвращения разрушения ионита. Раствор, охлажденный и отфильтрованный от осадка сульфатов и механических примесей, поступает в две последовательно расположенные ионитовые колонки, заполненные анионитом «Эспатит АН-1» в сернокислой форме (высокомолекулярное соединение меламина — формальдегидный поликонденсат), для извлечения молибдена. Крупность зерен ионита должна быть 0,15—0,6 мм.

Максимальная скорость пропускания раствора через ионит—5 объемов колонки в час. При пропускании первых порций раствора ионит задерживает и рений, но впоследствии рений вытесняется молибденом и переходит в раствор. Ионит улавливает

молибден до 100% по своему весу (100 кг ионита удерживает до 100 кг молибдена).

После прохождения через молибденовые ионитовые колонки растворы, содержащие порядка 10—20 мг/л недоизвлеченного молибдена поступают на адсорбционные фильтры для извлечения рения. Адсорбционные фильтры, заполненные активированным углем типа «КАД», количественно адсорбируют весь молибден и рений. Емкость угля по рению сравнительно невелика (примерно 1%). Активность угля типа «КАД» такова, что он может поглощать рений из растворов с содержанием рения менее 1 мг/л.

Молибден из ионитовых колонок извлекается раствором аммиака. Предварительно колонка промывается конденсатом во избежание потерь аммиака, который может быть затрачен на нейтрализацию кислого раствора. Однонормальный аммиачный раствор переводит молибден в растворимые молибдаты. Обращивая промывные растворы, можно увеличить содержание молибдена в них в 100 раз по сравнению с растворами, поступающими на ионитовые колонки. Для полной регенерации ионитов через ионитовые колонки пропускается серная кислота (концентрация 18 г/л), которая вновь переводит иониты в сернокислотную форму и подготавливает их для дальнейших ионообменных реакций.

Рений из адсорбционных фильтров извлекают, перерабатывая поглотитель, что является большим недостатком. Насыщенный рением уголь выгружают из фильтра, шихтуют с известью, спекают (обжигают) при 600° и спек обрабатывают по технологии переработки пылей от обжига молибденитовых концентратов (см. рис. 17).

Малая активность угля в отношении поглощения рения объясняется отчасти присутствием в промышленных водах производства молибдата кальция ионов ClO_3^- , которые сокращают срок службы угля и уменьшают его адсорбционную способность.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ V И VI

1. Е. С. Кронман. Рений, Цветметиздат, 1932.
2. Е. С. Кронман, В. И. Бибилова, М. А. Аксенова. Извлечение рения из молибденита, ЖПХ, т. 7, вып. 1—2, 47, 1934.
3. Е. С. Кронман, В. И. Бибилова, М. Акимов. Zeitschr. anorg. allg. Chemie, т. 214, 143—144, 1933.
4. В. И. Бибилова. Рений в процессе получения молибденово-кислого аммония, Редкие металлы, № 5, 25, 1936.
5. Hampel. Rare metals Handbook, 347, 1954.
6. В. Г. Тронев. Рений, Химическая наука и промышленность, т. I, № 5, 1956.
7. Д. Г. Кочергина. Производство и применение рения в капиталистических странах, Цветные металлы, № 8, 1957.
8. О. А. Суворова, Г. Д. Маркина. Извлечение рения из молибденитов Казахстана, Вестник Казахского филиала АН СССР, № 5, (14), 1946.
9. А. Н. Зеллиман, В. И. Бибилова, В. М. Петров и др. Изучение поведения и улавливания рения при обжиге молибденитовых концентратов в печи кипящего слоя, Цветные металлы, № 11, 47, 1958.

10. К. Б. Лебедев, Ю. Н. Межулия. Извлечение молибдена и рения методом спекания молибденитового концентрата с мирабилитом. Известия АН КазССР, серия металлургическая, вып. 1, 43, 1958.

11. Feit. Z. angew. Chem., 43, 459, 1930.
12. Feit. Z. angew. Chem., 46, 216, 1933.
13. Цветная металлургия Центральной и Восточной Германии, под ред. В. А. Флорова, Металлургиздат, 1947.
14. G. Lindemann. Neue Hütte, 2, № 2—3, 200—203, 1957.
15. Б. Н. Зуев. Цементация рения из сернокислых растворов перренатов цинком и железом. Диссертация. Институт металлургии и обогащения АН КазССР, Алма-Ата, 1953.
16. В. Г. Ковыршин, В. К. Апполонов. Доизвлечение молибдена и рения из маточных растворов производства молибдата кальция, Цветные металлы, № 8, 67, 1957.
17. Д. И. Рябчиков. Применение ионообменного процесса к извлечению, разделению и очистке редких металлов, Химическая наука и промышленность, т. I, № 5, 1956.
18. Д. И. Рябчиков, М. М. Сенявин, К. В. Филиппова. ЖАХ, 7, 3, 1952; 8, 4, 1953.
19. И. П. Харламов. Применение хроматографического метода в анализе черных металлов. Автореферат диссертации, ВИАМ, 1951.
20. Д. И. Рябчиков, А. И. Лазарев. ДАН СССР, 62, № 4, 1953.
21. S. Fischer, V. Meloche. Analyt. Chem., 24, № 7, 1100, 1952.
22. Л. Б. Гинзбург, Э. П. Шкробот. Разделение молибдена и рения методом ионообменной хроматографии. Сб. научн. трудов Гинцветмета, № 12, 89—93, 1956.
23. Д. И. Рябчиков, А. И. Лазарев. Хроматографическое разделение молибдена и рения. Труды комиссии по аналитической химии АН СССР, VII, (X), 41, 1956.
24. Rare Metals handbook, Edited by Hampel, Washington, 347, 1955.
25. I. und W. Noddack. Z. anorg. Chem., 215, 136, 1933.
26. I. und W. Noddack. Das Rhenium, Leipzig, 1933.
27. G. Heyne, K. Moers. Z. anorg. allgem. Ch., 196, 143, 1931.
28. Hurd, Brimm. Chem. Abstr., vol. 36, № 9, 2492, 1942.
29. Heraldson. Z. anorg. Chem., 221, 398, 1935.
30. В. Г. Тронев, С. М. Бондин. Получение ацидокомплексных соединений рения при восстановлении перренатов водородом под давлением. Сб. Химия редких элементов, вып. I, изд. АН СССР, 1954.
31. C. G. Fink, P. Deren. Trans. electrochem. Soc., 66, 381, 1934; Герм. пат. 626233, 1936.
32. O. Tomisek. Trans. electrochem. Soc., 76, 16, 105, 1939. (Электролитическое определение рения).
33. В. В. Стендер, А. Г. Печерская. ЖФХ, № 7, 1950.
34. L. E. Netherton, W. L. Holt. J. Electrochem., Soc., 98, 106, 1951; 99, 414, 1952.
35. И. И. Гвоздева, А. И. Журин. Электрохимические свойства рения. Сб. Электрометаллургия цветных металлов. Труды Ленингр. политехн. ин-та им. Калинина, № 188, 212, 1957.
36. C. Agte, H. Alterthum, K. Beckers, G. Heyne, K. Moers. Z. anorg. Chem. 196, 129, 1931.
37. С. И. Скляренок. Электролиз в химии и технологии редких элементов. Химическая наука и промышленность, № 4, т. III, 455, 1958.
38. Ch. T. Sims. Materials and Methods, 41, 109, 1955.
39. К. Б. Лебедев. Рений, Бюлл. техн. информ. МЦМ КазССР, № 5, 1957.
40. Ch. T. Sims. Rhenium. Metal Industry, vol. 87, № 19, 381—383, 1955.
41. Mineral facts and problems, Washington, 745, 1956.
42. В. Г. Ковыршин. Получение перрената аммония и других солей рениевой кислоты из перрената калия. Цветные металлы № 10, 43—49, 1958.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РЕНИЯ

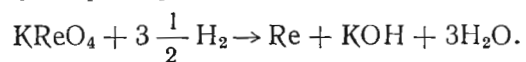
Разработанные методы получения металлического рения можно подразделить на три группы:

- 1) восстановление перрената калия и аммония или других соединений рения водородом;
- 2) электролитическое выделение рения из водных растворов;
- 3) термическая диссоциация галогенидов рения.

При восстановлении соединений рения водородом получается порошок рения. При электрохимическом выделении образуются губчатые или плотные осадки рения. Методом термической диссоциации получают рениевые покрытия.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРРЕНАТОВ КАЛИЯ И АММОНИЯ ВОДОРОДОМ

Восстановление перрената калия водородом. Перренат калия восстанавливается водородом при температурах выше 600° по следующей суммарной реакции:



Обычно восстановление проводят в две стадии. Первая стадия низкотемпературная, ниже температуры плавления KReO_4 , равной 550°, вторая — высокотемпературная.

Предложен целый ряд технологических вариантов восстановления перрената калия водородом.

Файт [11, 12] и Ноддаки [25, 26] предложили получать металлический рений восстановлением перрената калия водородом при температуре красного каления. Для уменьшения действия свободной щелочи на стенки сосуда и увеличения действия водорода они рекомендуют смешивать перренат калия с легко растворимыми, но тугоплавкими хлоридами щелочных металлов — хлористым калием или натрием, взятыми в несколько раз кратном по весу количестве. Вместо хлорида можно примешивать порошок металлического рения, а для получения рениевого

сплава — металл или окись металла, с которым впоследствии рений должен быть сплавлен. Восстановленную смесь промывают горячей водой, затем слабой соляной кислотой и высушивают. Полученный металл содержит десятые доли процента калия, по всей вероятности в виде ренита калия K_2ReO_3 , который не удается полностью удалить ни промыванием, ни даже повторным восстановлением. Это не имеет большого значения, если рений используется для легирования, так как калий при высоких температурах возгоняется.

Гейне и Моерс [27] рекомендуют получать рений медленным нагреванием перрената калия до 1000° в атмосфере водорода в неглазированной лодочке из твердого фарфора. Полученный кристаллический порошок рения также загрязнен калием. Для получения более чистого металла его промывают водой, к которой прибавлено немного уксусной или соляной кислоты, и дополнительно восстанавливают при 1000°.

Хурд и Бримм [28] предлагают измельченный до 60 меш перренат калия, предварительно высушенный в течение часа при 175°, восстанавливать водородом в серебряной лодочке два часа при 250°, а затем при 500° тоже два часа. Восстановленную смесь промыть горячей водой, холодной водой, спиртом и эфиром, сушить на воздухе, а затем в фарфоровой или кварцевой лодочке восстанавливать в токе водорода при 1000°. Полученный металл промывать таким же образом и вновь восстанавливать при 1000° до получения металла нужной чистоты. Чистый металл содержит 99,0—99,8% рения при выходе 85—95%.

На установке университета штата Теннесси в Ноксвилле (США) для получения порошка металлического рения перренат калия загружают в серебряную трубку, которую помещают в печь, наполненную водородом. Температура в печи колеблется от 235 до 350°. По окончании реакции печь медленно охлаждают, смесь удаляют и промывают горячей дистиллированной водой для удаления невосстановившегося рения. Серовато-черный порошок рения отфильтровывают и сушат [7, 24].

На заводе Леопольдсгаде в Германии [13] для получения металлического рения тонкоизмельченный перренат калия перемешивают с двойным по весу количеством хлористого калия и восстанавливают в токе водорода при темно-красном калении. Хлористый калий добавляют для того, чтобы он впитал в себя легкоплавкий перренат калия, в результате чего создалась бы большая поверхность для воздействия водорода. Продукт восстановления промывают водой, горячей разбавленной соляной кислотой, затем снова водой и высушивают. Получается довольно чистый продукт, содержащий в качестве примесей лишь несколько десятых процента калия, очевидно в виде ренита калия K_2ReO_3 .

В. И. Бибиковой, К. В. Олейниковой (Гиредмет) уточнились оптимальные условия получения металлического рения из пер-

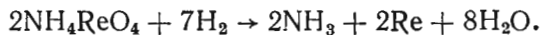
перената калия. Оптимальной температурой восстановления следует считать 480—500°, так как ниже 480° процесс восстановления протекает замедленно, а температура начала плавления перената калия 518—552°. Продолжительность восстановления два часа. Скорость пропускания водорода при восстановлении, например, 20 г перената калия составляет: за первые полчаса—100—110 мл/мин, за вторые полчаса—70—80 мл/мин и в дальнейшем 30—40 мл/мин. При нагревании и охлаждении печи достаточно скорость пропускания водорода, равная 15—20 мл/мин. Наилучшим материалом для лодочки является никель марки 1.

Полученный металлический рений промывают горячей водой и затем 5%-ным раствором соляной кислоты. Выход металла от перената калия 97—98%.

Промывные воды, содержащие рений, утилизируются. Полученный при указанных условиях металлический рений содержал примесей никеля—0,001%, железа—0,005%, меди—0,005%, калия—0,018%, кальция—0,010%, натрия—0,005%, молибдена—0,001%, алюминия—0,005%.

Расход основных материалов на получение 1 кг рения составляет: водорода—1100 л, воды—40 л, соляной кислоты (концентрированной)—0,4 л, перекиси водорода (30%)—0,08 л, едкого кали—0,8 кг.

Восстановление перрената аммония водородом. Значительно более чистый металл получается при восстановлении водородом перрената аммония, так как образующийся аммиак улетучивается:



Описано несколько методов получения перрената аммония, причем в каждом из них исходным продуктом служит перренат калия. Так Херальдсен [29] рекомендует сначала вести восстановление перрената калия водородом в две стадии: при 500—600° в серебряной лодочке и при 1000—1050° в фарфоровой лодочке. Полученный загрязненный металл нагревать в токе кислорода при 500° для образования семиоксида рения, которую растворять в аммиаке и перекиси водорода. Полученный перренат аммония восстанавливать в токе водорода при 1000—1100°. Полученный рений, достаточно чистый от примесей, представляет собой тонко измельченный серый порошок.

Аналогичный метод получения перрената аммония из перрената калия предложен в США. Схема получения металлического рения с применением данного метода приведена на рис. 24.

Перренат калия восстанавливают в две стадии, затем промывают с целью максимального удаления калия в виде гидроксида. Полученный металл окисляют до семиоксида и выщелачивают водой. Раствор нейтрализуют гидроокисью аммония для

получения перрената аммония методом кристаллизации. Перренат аммония измельчают до крупности 44 мк в шаровых мельницах, футерованных резиной, и восстанавливают в атмосфере водорода. Крупность получаемого металлического порошка рения находится в пределах 1—25 мк.

Хурд и Бримм [28] рекомендуют измельченный до 60 меш перренат калия растворять в горячем 10%-ном растворе соляной кислоты и из полученного раствора при помощи сероводорода осаждают семисернистый рений. Полученный осадок растворяют при нагревании до 40° в 10%-ном растворе аммиака и 30%-ном растворе перекиси водорода. Раствор упаривают досуха и

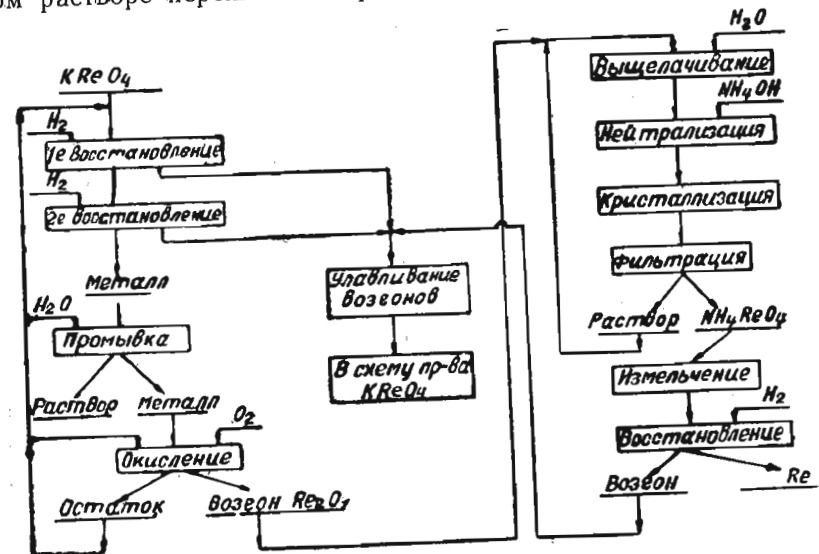


Рис. 24. Схема получения металлического рения из перрената калия

остаток обрабатывать азотной кислотой для удаления SO₂. Затем остаток растворить в аммиаке и вновь упаривать досуха. Полученную смесь перрената аммония и азотнокислого аммония, высушенную при 110°, медленно нагревать в токе водорода до 1100° в кварцевой лодочке в течение двух часов, а затем так же медленно охладить. Выход металлического рения от металла в перренате калия составляет 80—90%. Металл получается очень чистым, но метод слишком сложен.

Содержание примесей в порошке рения, полученного восстановлением перрената аммония, приведено в табл. 11*

* В. Г. Ковыршиным разработан метод превращения перрената калия в перренат аммония с помощью ионообменных смол [42]. При пропускании раствора перрената калия через катионит протекает реакция обмена с получением рениевой кислоты $[\text{Kat}]\text{H} + \text{KReO}_4 \rightarrow [\text{Kat}]\text{K} + \text{HReO}_4$. При и-

Таблица 11

Количество примесей в ренийе порошке, полученном различными способами, %

| Примеси | Содержание примесей в рении, полученном | | |
|--------------------------|---|----------------------|-------------------|
| | из перрената калия | из перрената аммония | хлоридным методом |
| Кремний | 0,005 | 0,028 | 0,015 |
| Железо | 0,050 | 0,024 | 0,012 |
| Алюминий | 0,009 | 0,094 | 0,008 |
| Марганец | 0,007 | 0,002 | 0,007 |
| Магний | 0,002 | 0,038 | 0,005 |
| Кальций | 0,008 | 0,017 | 0,002 |
| Медь | 0,001 | 0,002 | 0,0002 |
| Молибден | 0,150 | Нет | Нет |
| Калий | 0,410 | » | » |
| Натрий | 0,150 | » | » |
| Никель | 0,003 | » | » |
| Хром | 0,004 | » | » |
| Всего примесей | 0,799 | 0,205 | 0,049 |

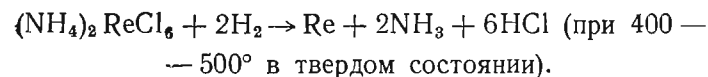
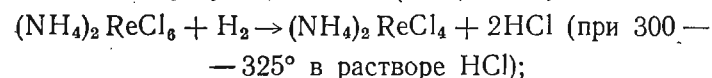
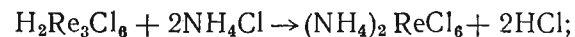
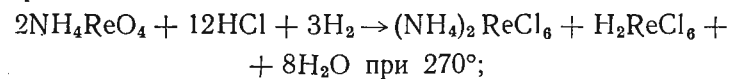
Восстановление перренатов калия и аммония водородом под давлением (в растворах и в твердом состоянии). Установлено [5, 30], что перренаты калия и аммония как в растворах, так и в твердом виде восстанавливаются водородом при сравнительно низких температурах (200—300°) под давлением в 20—100 атм. При восстановлении безводных перренатов калия и аммония водородом под давлением в 50 атм металлический рений получается за один — два часа.

При восстановлении водородом под давлением растворов перренатов калия и аммония в присутствии соляной кислоты, как показано в работе Тронева и Бондина [6, 30], можно получить ряд промежуточных соединений рения низкой валентности, например $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_4$, которые могут быть использованы для получения металлического рения высокой степени чистоты,

пользовании отечественного катионита типа эспатит К4-1 полная обменная емкость ионита составляла ~40, а рабочая емкость ~32%. Выходящий из катионообменной колонки раствор ренийе кислоты нейтрализуют аммиаком, выпаривают и кристаллизуют перренат аммония.

Кроме катионита типа эспатит К4-1, может быть использован сульфоголь, но его обменная емкость значительно ниже. Применение катионита в NH_4^+ -форме нежелательно, так как примерно после 8—9 циклов работы емкость катионита в NH_4^+ -форме снижается на 25%. *Прим. ред.*

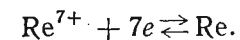
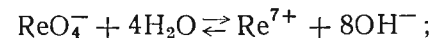
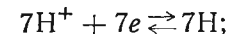
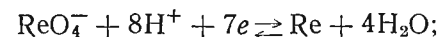
не содержащего кислород. Восстановление протекает по следующим реакциям:



ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ РЕНИЯ

Электролиз ренийсодержащих растворов преследует в основном две цели: получение прочных металлических ренийе покрытий и собственно извлечение рения из растворов в виде металла. Электролитическому получению рения посвящен целый ряд работ, из которых следует отметить работы Финка и Дерена [31], Томишека [32], Суворовой [8], Стендера и Печерской [33], Нетертона и Холта [34] и Гвоздевой и Журина [35]. В настоящее время практически доказана возможность получения рения методом электролиза в виде блестящего металлического осадка или черного порошка в зависимости от условий электролиза.

Процесс катодного выделения рения можно представить себе идущим по следующей схеме:



Несмотря на высокий электроположительный нормальный потенциал рения, равный +0,88 в [36], его электролитическое выделение из водных растворов затруднено двумя обстоятельствами: во-первых, в водных растворах перренатов, применяющихся для электролиза, он входит в состав сложного комплексного аниона; во-вторых, водород на нем выделяется с очень незначительным перенапряжением, которое в 2-н. растворе серной кислоты при катодной плотности тока, равной 0,5 а/дм², оценивается всего в 0,09 в [33].

Поскольку основной промышленной солью рения в настоящее время является перренат калия, естественно, что в большинстве случаев рекомендуются электролиты, в которых основным компонентом и является эта соль. Наибольшее распространение нашла ванна, содержащая, кроме перрената калия, сво-

бодную серную кислоту. Имеется ряд патентов на состав ванны, в частности патент Финка [31]: перрената калия — 11 г/л, серной кислоты — 12 г/л, температура электролита 28—50°.

Согласно более поздним данным, лучшие результаты получаются при более высокой концентрации серной кислоты, до 48 г/л, и температуре электролита 25°.

С целью снижения расхода рения и улучшения качества покрытий было предложено наносить гальванические покрытия сплавами рений-никель, рений-кобальт, рений-железо [34]. Разработан также способ нанесения покрытий сплавом рений-хром. Оказалось, что даже небольшие добавки хрома, порядка 1%, заметно улучшают свойства рениевых покрытий [37].

В качестве анода чаще всего применяется платина; катодом практически может быть любой материал — платина, тантал, медь и ее сплавы, уголь, графит. Потенциал осаждения рения зависит от материала катода, на котором происходит осаждение. Наиболее электроположительным оказался потенциал выделения рения на рении, обладающем наименьшим перенапряжением для выделения водорода [33].

И. И. Гвоздевой и А. И. Журиным [35] были изучены электрохимические свойства рения, связанные с процессом его электролитического получения на катоде. Был определен равновесный потенциал металлического рения в растворе, содержащем перрената калия 10 г/л и серной кислоты 15 г/л при 30°, который оказался равным + 0,353 в. Были измерены катодные потенциалы осаждения рения из растворов, содержащих различные концентрации перрената калия и серной кислоты, при различных температурах и на различных металлических катодах, а также экспериментально установлены оптимальные условия электролитического получения рения. Наилучшие осадки при максимальном выходе по току и минимальном расходе электроэнергии получают из растворов, содержащих перрената калия 15 г/л, серной кислоты 12—15 г/л (рН = 0,9—1,0), при плотности тока 10—15 а/дм² и температуре 85—90°. Выход по току составляет при этом 19—24%. Добавками, увеличивающими выход по току, могут служить сульфат аммония, желатина и др. При кислотности меньше 10 г/л H₂SO₄ осадки получают сажистые, состоящие в основном из окислов.

Баланс продуктов электролиза на электродах свидетельствует о том, что на катоде протекают два процесса — выделение рения и водорода, а на аноде только один — выделение кислорода.

В 1956 г. С. И. Скляренко, З. М. Соминской, А. А. Пахомовой и др. (Гиредмет) в лабораторном масштабе были уточнены основные условия электролитического получения рения. Был выбран электролит следующего состава: перрената калия 50 г/л, сульфата аммония 40 г/л, серной кислоты 75 г/л. В качестве анода применяли платину, катода — тантал. Температуру электролита поддерживали ~ 70°, плотность тока составляла 100

а/дм и выход по току — около 30%. Подводящие контакты изготовляли из тантала и ниобия.

На основании лабораторных исследований в настоящее время построена и работает укрупненная установка, рабочий объем электролизера которой 3 л; скорость циркуляции электролита не менее одного объема в час. На дне винипластовой ванны расположен змеевик для охлаждения. Через каждый час снимают осадок весом 20—30 г и в электролит добавляют 40—50 г сухого перрената калия. Осадок на катоде промывают холодной водой и сушат, затем его счищают с катода, промывают спиртом и сушат под вакуумом. В дальнейшем осадок прокачивают при 800° в токе водорода. Танталовые катоды перед употреблением промывают в пергидроле.

Выход металлического рения от металла в перренате калия составляет примерно 75%, а с учетом возвратимых потерь — около 85%. Чистота металла 99,9%.

Расход основных реагентов на 1 кг металлического рения составляет: перрената калия 2,1 кг, серной кислоты 0,7 кг, сульфата аммония 0,4 кг, водорода 9 м³, воды 42,2 л и электроэнергии 40 квт-ч.

Недостатки электролитического метода — низкое извлечение, получение более крупного порошка металлического рения, чем при водородном восстановлении, более высокая стоимость процесса по сравнению с процессом водородного восстановления.

МЕТОД ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ [1, 5, 7]

Рений при воздействии на него хлора образует целый ряд хлоридов, из которых ReCl₄ и ReCl₆ очень трудно конденсируются; ReCl₇ представляет собой при комнатной температуре твердое вещество. Если пропускать пары хлоридов рения над нагретой (от 1000° и выше) вольфрамовой или другой проволокой при пониженном давлении, то в результате диссоциации хлоридов на проволоке оседает слой металлического рения. Если эту операцию проводить при температуре до 1500°, то слой рения будет не очень плотным, при температуре выше 1800° образуется плотный слой рения с характерным металлическим блеском. При применении «сердечника» из вольфрамовой проволоки толщиной 0,03—0,01 мм толщина наращенной проволоки достигает 0,2—0,3 мм. При наращивании рения на вольфрамовой, платиновой, молибденовой и танталовой проволоке образование сплавов не наблюдается. Сплавы могут образовываться на этих проволоках при температуре, близкой к точке плавления. На никеле уже в процессе разложения хлоридов рения наблюдается образование сплава.

Вместо хлоридов рения можно использовать другие галогениды или высшие окислы рения. В последнем случае качество получаемого осадка на проволоке несколько хуже. Процесс мож-

но осуществлять как в вакууме, так и при обычном давлении в атмосфере смеси азота и водорода.

При наращивании проволоки рений используется на 20%; остальная часть его осаждается на стенках аппарата, а также выводится из аппарата в виде неразложившихся соединений. И то и другое улавливают и регенерируют.

При проведении операции наращивания проволоки следует строго соблюдать температурный режим, так как могут образовываться крупные зерна, которые при дальнейшей обработке будут раскрошиваться.

В настоящее время металлический рений методом термического разложения в промышленном масштабе не получают, этим методом получают покрытия рения на вольфрамовых нитях.

ПОЛУЧЕНИЕ РЕНИЯ ПОВЫШЕННОЙ ЧИСТОТЫ

Схема получения порошка металлического рения, пригодного к механической обработке, с содержанием рения 99,95%, разработана Военно-воздушным ведомством США в институте «Баттель Мемориал» (Колумбо, шт. Огайо) [38].

Неочищенный рений восстанавливают в атмосфере водорода при 1000° для уменьшения содержания окиси, а затем хлорируют при 750°, получая пятихлористый рений (рис. 25).

Уловленный хлорид гидролизуют дистиллированной водой, охлажденной до 10°, для увеличения выхода основного продукта гидролиза — гидратированной двуокиси рения. Выход рения в виде двуокиси составляет примерно 5%.

При гидролизе образуются в небольших количествах перрениевая и хлоррениевая кислоты. Гидрат окиси рения представляет собой труднофильтруемый гель. Фильтрация его может быть ускорена при пропускании через гель перед фильтрованием углекислоты. Отфильтрованную двуокись рения промывают несколько раз дистиллированной водой и сушат.

Для извлечения рения из фильтрата добавляют 30%-ную перекись водорода, при этом весь рений переходит в перрениевую кислоту, которую затем нейтрализуют концентрированным раствором аммиака. Полученные кристаллы перрената аммония отфильтровывают и возвращают в цикл.

Двуокись рения сначала восстанавливают в молибденовой лодочке. В течение первого часа температуру выдерживают приблизительно 400°, в течение второго часа — около 600°. Полученный порошок рения спекают, спек измельчают в агатовой ступке, после чего вновь восстанавливают в течение двух часов в атмосфере водорода при 800°.

Количество примесей в рениевом порошке, полученном хлоридным методом, а также методом восстановления из перрената калия и аммония, приведено в табл. 11 [7].

Металл, полученный хлоридным методом, легко механиче-

ски обрабатывать. Выход рения по указанной схеме составляет 95%.

В. И. Бибилова, С. В. Постникова, Л. Н. Никитина (Гиредмет) исследовали получение рения высокой чистоты водородным восстановлением перрената калия. Прежде всего было выяснено, что необходима тщательная очистка водорода, поступающего на восстановление перрената калия. Увеличение слоя поступаю-

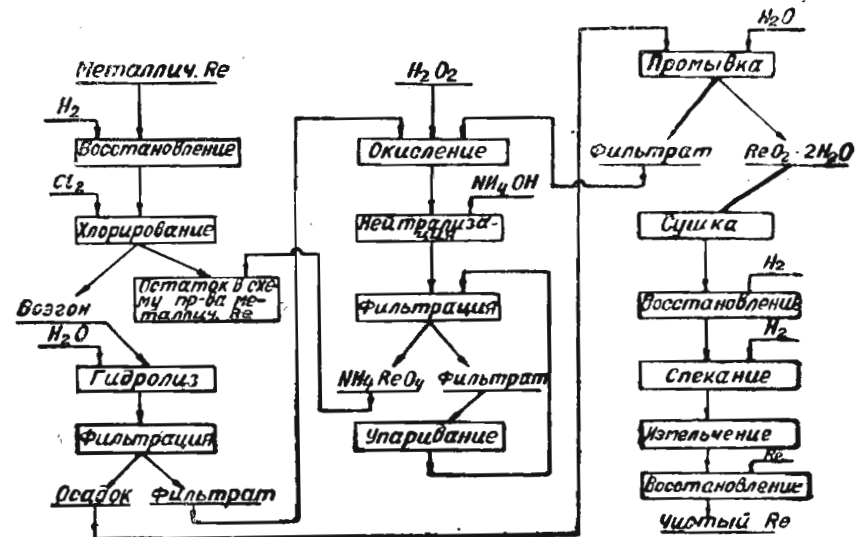


Рис. 25. Схема получения рения повышенной чистоты

щего на восстановление перрената калия более 3 мм ведет к недовосстановлению рения и к увеличению его потерь при последующей отмывке.

Полученный порошок рения в некоторых случаях содержал до 0,002% свинца, 0,0006% олова и менее чем по 0,0001% кадмия, висмута и сурьмы. Дополнительная обработка металла 5%-ным раствором соляной кислоты позволяет уменьшить содержание таких примесей, как железо, никель, кальций и натрий; потери рения при этом составляют 2—3%.

Для очистки металлического рения от свинца, олова, кадмия, висмута и сурьмы Гиредметом предложен метод вакуумного нагрева спрессованного порошка при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. и 2500° в течение двух часов или при 2050° в течение четырех — шести часов. Полученный металл содержит 99,988% рения и пять лимитированных примесей (свинец, олово, кадмий, висмут и сурьму) менее чем по 0,0001% каждой.

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕНИЯ [7]

Основным методом получения компактного рения служит метод порошковой металлургии, состоящий в прессовании порошкообразного рения в заготовки и в последующем их спекании. Возможно получение компактного рения и методом дуговой плавки порошка в медном водоохлаждаемом тигле. Однако литой рений имеет крупнокристаллическую структуру, поэтому механическая обработка его чрезвычайно затруднена.

Порошок металлического рения, полученного тем или иным способом, прессуют в штабики размером $6,3 \times 6,3 \times 152$ мм. Для смазывания стенок матрицы применяют эфирный раствор стеариновой кислоты. Давление, необходимое для максимального уплотнения, составляет 47 кг/мм^2 ; при этом получается материал плотностью 35—40% от теоретической. Штабики металлического рения подвергают двухстадийному спеканию. Первое спекание проводят для повышения механической прочности при 1200° в вакууме (10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст.) в течение двух часов. Повторное спекание (сварка) для получения плотной структуры проводят в атмосфере водорода в аппарате того же типа, что и для спекания вольфрамовых и молибденовых штабиков.

Чтобы довести температуру до 2700° , через штабики пропускают ток силой 1200 а и напряжением 6—8 в. В результате второго спекания получают штабики плотностью 85—93% от теоретической.

С большими предосторожностями такие штабики можно прокатывать, ковать и резать.

Следует учесть, что при холодной обработке рений нагревается быстрее, чем другие известные металлы.

Последние сообщения [38, 39, 40] свидетельствуют о том, что металлический рений может быть обработан как в холодном, так и в горячем состоянии. Однако следует помнить, что он при нагревании может окисляться до семиоксида, которая плавится при 297° , вызывая красноломкость металла. Поэтому при обработке рения в горячем состоянии необходимо применять защитную атмосферу.

Горячая штамповка литого рения не дает положительных результатов. При определенных условиях можно проводить холодную обработку литого рения. Холодная обработка рения, осажденного на проволоку, практически невозможна. Большая сопротивляемость деформации приводит к появлению вторичных напряжений в тех случаях, когда степень обжатия составляет более 10%.

При обработке спеченного штабика его прокатывают с небольшой степенью обжатия, после чего отжигают в атмосфере водорода при 1700 — 1750° , полученные стержни проковывают в несколько проходов. Промежуточные отжиги способствуют со-

хранению низкой твердости металла. Обжатие за каждый проход составляет 10—20%, и после каждого прохода заготовку отжигают при 1700° ; при этом твердость снижается до 300 единиц по Виккерсу.

При достижении диаметра прутка в 1,0—1,5 мм ковку прекращают и начинают протяжку проволоки. Протяжка ее очень трудна. Пруток очищают корундовым кругом и полируют бумагой. С применением смазки из стеарата лития можно получать проволоку диаметром 1,0—0,2 мм. При протяжке металлического рения до проволоки диаметром менее 0,6 мм обычно образуются трещины и рванины.

Для изготовления рениевых листов и фольги толщиной до 0,2 мм, применяемых в производстве электронных ламп и тиглей, используется метод холодного обжатия с промежуточными отжигами.

Если не требуется получить металл высокой чистоты, для увеличения способности рения к обработке к нему добавляют 0,5—1,0% тория. Эта добавка несколько снижает температуру плавления металла.

За последние годы в иностранной печати появились сообщения об исследовательских работах по плавке рения во взвешенном состоянии с применением электронной бомбардировки. В Англии в исследовательской лаборатории электроники (в Болдоке) при плавке рения были получены монокристаллы длиной в несколько сантиметров [41].

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РЕНИЯ

В первые же годы после открытия рения возник вопрос об изыскании физических и химических методов качественного обнаружения и количественного определения этого элемента [1, 2].

В первых научных исследованиях в 1926—1927 гг. применялись как химические, так и физические методы анализа на рений, предложенные В. и И. Ноддак [3], в частности рентгеноспектральный метод обнаружения и количественной оценки содержания рения. Вопрос о чувствительности и применимости рентгеновских спектров для определения рения в течение ряда лет после его открытия многократно обсуждался в иностранной и русской печати. Обзор исследований по рентгеноспектроскопии и спектроскопии рения был дан в 1936 г. в работе С. А. Боровика и Н. М. Гудрис [4], посвященной также описанию исследований спектров рения в присутствии больших количеств молибдена. Авторы работы обратили внимание на наиболее чувствительные последние линии в спектре рения (3451,88Å; 3460,47Å и 3464,72Å).

Рентгеноспектральный и спектральный анализы рения, особенно количественный, до настоящего времени продолжают служить объектами многих исследований [5], но пока еще не достигли точности химических методов анализа. В настоящее время в институте ядерной физики АН КазССР под руководством С. К. Калинина также разрабатывается спектральный количественный метод определения рения [36].

Из методов качественного обнаружения рения следует указать разработанный Б. С. Анисимовым [6] микрометод определения рения в присутствии других элементов. В основу этого метода качественного открытия рения была положена детально изученная реакция образования окрашенного соединения $\text{ReO}(\text{CNS})_4$ при взаимодействии перренатов с роданидами и хлористым оловом в кислой среде. Но при этой реакции в присутствии молибдена образуется также окрашенный комплекс $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CNS})_5]$, который мешает открытию рения.

Б. С. Анисимов показал, что этой реакцией можно обнаружить рений в присутствии молибдена, если обесцветить раствор комплексного соединения молибдена, добавив солянокислый гидроксиламин, с которым комплексное соединение рения не реагирует и остается окрашенным. При помощи этой реакции оригинальным капельным методом можно в насыщенном растворе молибдата аммония обнаружить с полной достоверностью 0,02 μ HReO_4 , что соответствует предельной концентрации 1 : 66000 при соотношении $\text{Re} : \text{Mo} = 1 : 3700$.

Открытие рения по этой реакции возможно в присутствии и таких элементов как Se, Te, Fe, Cu, Co, Bi, Nb, W, Sb и As, причем в присутствии двух последних необходимы определенные условия.

Мешают открыть рений по этой реакции Pt, Pd, Au, перекись водорода, царская водка и другие окислители, обесцвечивающие раствор комплексного роданида рения.

Из качественных реакций, впервые предложенных русскими химиками, следует отметить оригинальные микрохимические реакции, основанные на образовании характерных осадков гексаиодоренатов K, Rb, Cs, Tl, Hg, Ag и других металлов при восстановлении капли раствора перрената иодистоводородной кислотой в присутствии соответствующих катионов. Эти реакции были изучены впервые В. И. Бибиковой, Е. С. Кронманом и Н. Беркманом [7, 8], которые нашли, что обычно применяющиеся кислоты HNO_3 , H_2SO_4 и хлориды не мешают данной реакции.

В настоящее время для определения рения разработан целый ряд химических, физико-химических и физических методов анализа. Из химических методов наибольшее значение имеют колориметрические. Наиболее старым методом, который и до настоящего времени не утратил своего значения, является роданидный. Впервые он был разработан В. Гельманом [9, 10] на основе реакции, предложенной русским ученым С. Керном еще в 1877 г. для открытого им нового элемента дэвия [11], по которой перренаты в кислой среде дают желтое окрашивание с роданидами щелочных металлов при восстановлении хлористым оловом. Окрашенное соединение, имеющее состав $\text{ReO}(\text{CHS})_4$, экстрагируется эфиром. По интенсивности окраски водного раствора или органического слоя определяют концентрацию рения. Этим методом возможно обнаружить до 1 $\mu\text{г}$ рения в 20 мл растворителя.

Роданидный метод определения рения в молибденитах описан также Е. Б. Сенделом [12], А. Н. Груниной [13] и С. И. Баситовой [14].

Присутствие молибдена мешает количественному определению рения, поэтому в ходе анализа предусматривается разделение рения и молибдена. Методы разделения можно разбить на четыре группы:

1) методы, основанные на летучести семиокиси рения из горячих высококипящих кислых растворов;

2) осаждение молибдена или рения органическими и неорганическими реагентами;

3) экстрагирование соединений молибдена или рения;

4) хроматографическое разделение.

Для отделения малых количеств рения от больших количеств молибдена Гейльманом [15] был разработан метод перегонки семиокиси рения в токе хлористого водорода. Сущность метода заключается в отгонке рения в виде семиокиси (или хлорокиси ReO_3Cl) при кипячении раствора, содержащего свободную серную или соляную кислоту. Было установлено, что рений может быть отогнан в течение 1,5—2 часов, если в дистилляционную колбу, содержащую рений в сернокислом растворе, вводить пары соляной кислоты с углекислотой, соблюдая при этом скорость перегонки 120—130 мл в час.

Кронман [16] усовершенствовал этот метод, сконструировав для отгонки рения с парами соляной кислоты и углекислоты специальный прибор, в котором одновременно происходит и разложение руды.

Недостатком метода отгонки является то, что в дистиллят вместе с рением механически увлекаются небольшие количества молибдена, которые в дальнейшем мешают определению рения. Применяв эфирную экстракцию для увеличения интенсивности окрашивания рениевого комплекса, повысили чувствительность и точность определения по этому методу.

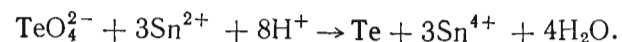
Для отделения рения от малых количеств молибдена Гейльман и Вейбке [17] предложили осаждавать молибден восьмиокси-хинолином; в фильтрате после отделения молибдена определять рений весовым путем в виде перрената нитрона.

Михайлова и др. [18] объединили метод перегонки рения в присутствии хлористого водорода с отделением молибдена от рения. Ими были детально изучены условия осаждения рения нитроном и молибдена ортооксихинолином при проведении микроопределений рения в смесях, что позволило найти быстрый и точный микрометод анализа молибденсодержащих материалов на рений.

Бибикова [19] опубликовала работу с описанием нового оригинального метода полного отделения молибдена от рения при колориметрическом определении рения применительно к молибденсодержащим соединениям. В отличие от известной процедуры, описанной Гейльманом, Фохтом и Бодэ [9, 10], Бибикова предложила после осаждения основной массы молибдена ортооксихинолином удалять оставшиеся небольшие количества молибдена, мешающие дальнейшему определению рения, взбалтывая раствор соединений рения и молибдена с ксантогенатом и хлороформом.

Было показано, что при этом рений не захватывается из раствора осадком молибдена в отличие от процедуры, ранее описанной иностранными авторами [9].

Оригинальный капельный метод качественного и количественного определения рения был разработан Полуэктовым и Комаровским [20, 21, 22]. Этот метод основан на ускоряющем действии перренатов при проведении реакции восстановления теллуридов хлористым оловом



При помощи описанной Полуэктовым методики можно открыть 0,025 γ рения в 0,05 мл раствора в присутствии V, W, As, Se, Os и Mo. Если присутствует молибден, его необходимо маскировать каплей 2-н. раствора винной кислоты. Ag, Hg, Au, Sb и некоторые другие элементы мешают этой реакции. Для определения рения в присутствии мешающих элементов Полуэктовым были разработаны методы отделения от них рения, в частности путем отгонки рения в усовершенствованных автором аппаратах, предложенных ранее Алимариным и Ивановым-Эминым [23]. После отгонки рения из раствора с H_2SO_4 , HBr и Br_2 по методу Полуэктова удается открыть 0,06% рения в молибденсодержащих материалах, 0,02% рения в искусственных смесях рения с окисью ртути, 0,01% рения в Sb_2S_3 и т. п.

Для выделения небольших количеств рения (от 0,002 до 0,000001%) Полуэктовым был предложен метод с добавкой OsO_4 и отгонкой рения с серной кислотой в токе воздуха с последующим осаждением сульфидов, что позволило сократить время осаждения сульфидов и проводить осаждение небольших количеств рения — 0,5 γ в 15 мл, т. е. 0,033 мг рения в 1 л раствора.

Метод концентрации рения, разработанный Алимариным и Ивановым-Эминым [23], заключается в разложении навески сульфидной или окисленной руды азотной кислотой или сплавлении со смесью едкого натра и азотнокислого натрия. Рений отделяют от мешающих элементов дистилляцией семиокиси рения из сернокислого раствора и осаждением сероводородом из 4-н. соляной кислоты в присутствии хлорида ртути или сульфата меди. Открывают рений пирохимической реакцией или спектральным методом.

Малуф и Уайт [24] разработали метод определения рения в молибденитах с предварительным отделением молибдена с помощью этилксантогената. Материал разлагали сплавлением с едким натром и перекисью натрия. Этилксантогенат молибдена извлекали смесью хлороформа и бензола (1:1), остаточный ксантат окисляли бромом. Рений определяли в водной фазе колориметрически в виде роданидного комплекса с извлечением эфи-ром.

Гофман и Люндель [25] отделяли молибден от рения диффе-

ренициальным восстановлением ртутью. Сначала восстанавливали ртуть роданид молибдена до пятивалентного и извлекали его эфиром; семивалентный рений оставался в растворе, а затем восстанавливался хлористым оловом до шестивалентного рения; роданидный комплекс рения извлекали эфиром и проводили колориметрирование.

Грунина [13] разработала ход анализа для определения рения в молибденовых рудах и концентратах, в которых рений определяли этим же методом.

Хискей и Мелох [26] устраняли мешающее действие небольшого количества молибдена на определение рения тем, что колориметрирование роданидного комплекса рения проводили в 9-н. растворе серной кислоты и 4-н. соляной кислоты. В этих условиях роданидный комплекс молибдена неустойчив, и с течением времени окраска его исчезает, в то время как окраска комплекса рения остается неизменной.

Мелавен и Уэтсель [27] для отделения молибдена от рения применили α -бензоинноксид и разработали условия, при которых разделение проходит количественно в 4—7-н. растворе серной кислоты. Авторы установили, что содержание молибдена не должно превышать содержание рения более чем в 10 раз, в противном случае часть рения поглощается осадком α -бензоинноксима.

Трибала в ряде работ [28, 29, 30] для разделения молибдена и рения применяла различные органические осадители. Ей удалось выделить следы рения в виде перрената тетрафениларсония при $\text{pH} = 8-9$ [28]. Осадок количественно экстрагировали хлороформом, хлороформный раствор упаривали, прибавляли к нему роданид калия, восстанавливали хлористым оловом, и окрашенный раствор рения экстрагировали изоамиловым спиртом. Определение рения заканчивали колориметрическим методом. В работе подробно изучены условия разделения молибдена и рения в зависимости от pH раствора, концентрации ионов, объемов водной и хлороформной фазы. Точность метода при содержании рения $10^{-4}\%$ равна $10-15\%$ и при содержании $10^{-6}\%$ равна 50% .

Помимо тетрафениларсония, авторы применяли тетрафенилфосфоний [29] и трифенилбензилфосфоний [30]. Преимущество последнего реактива в том, что он дает с ионами перрената соль, относительно мало растворимую в хлороформе; это позволяет извлекать рений из концентрированных растворов.

Трибала и другие [31] описали колориметрическое определение рения в природных материалах. Они увеличили точность колориметрического определения следов рения в молибденовых рудах, заменив визуальное сравнение окрасок измерением оптических плотностей с помощью абсорбциометра Спеккера.

Анализ проводили следующим путем: навеску молибденита

в 1 г разлагали азотной кислотой уд. в. 1,40, затем добавляли соляную кислоту и проводили отгонку азотной кислоты, раствор упаривали, нейтрализовали бикарбонатом натрия до $\text{pH} = 8-9$ и осаждали тетрафениларсонием. Полученный осадок состава $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsReO}_4$ отфильтровывали и экстрагировали хлороформом. Раствор упаривали, прибавляли к нему соляную кислоту, роданид калия и хлорид олова. Роданид рения экстрагировали изоамиловым спиртом и колориметрировали. Погрешность метода при содержании рения порядка $0,01\%$ менее 2% .

Мейер и другие [32] описали метод фотометрического определения рения и его отделения от молибдена экстракцией куперфонатов хлороформом.

Пешкова и Громова [33] изучили реакции взаимодействия рения с рядом диоксидов в сильноокислой среде и разработали колориметрический метод определения рения с α -фурилдиоксидом. Соединение рения с α -фурилдиоксидом, окрашенное в малиновый цвет, извлекается органическими растворителями. Полученные растворы подчиняются закону Бера, что позволило применить данную реакцию для количественного определения рения. Метод применим в присутствии молибдена. Реакция протекает в сильноокислой среде (9—12-н. H_2SO_4), что ограничивает ее использование.

Рябчиков и Лазарев [34] исследовали комплексные соединения рения с тиомочевинной, тиосемикарбазидом, дифенилтиомочевинной и установили их состав. На основании проведенных исследований ими предложен новый колориметрический метод определения рения с использованием тиомочевинной. Чувствительность метода $10-15 \gamma$ рения в объеме 25 мл . Рениетиомочевинный комплекс не растворяется в органических растворителях, что не позволяет увеличить чувствительность метода.

В последние годы для разделения рения и молибдена применен метод ионнообменной хроматографии. Об этом уже говорилось на стр. 70.

Арефьевой и др. [35] было изучено полярографическое определение рения в растворах. Было исследовано поведение рения на капельном ртутном электроде с применением таких основных индифферентных электролитов, как CaCl_2 , NH_4CNS , HCl , H_2SO_4 , HClO_4 и буферных растворов, имеющих $\text{pH} = 7-8$. Измерения производили на визуальном полярографе системы Гинцветмета с гальванометром чувствительностью 10^{-9} а/мм . Для исследования был взят изолированный анод, а в качестве электрода сравнения — насыщенный каломельный электрод. Перед полярографированием через раствор пропускали водород в течение $20-30$ минут. Рений определяли в растворах, содержащих перренат калия. Наилучшие результаты получаются при полярографировании рения на фоне 4-н. HCl и HClO_4 в присутствии $0,005\%$ желатины и 5-н. H_2SO_4 при содержании ре-

ния 1—2 мг/л. Установлено, что медь, молибден и кальций оказывают наименьшее влияние на полярографирование рения на фоне фосфатного буферного раствора. Для малых концентраций рения 0,5—5 мг/л наилучшим фоном является фосфатный буферный раствор с $\text{pH} = 7\text{—}8$, а для концентрации рения выше 5 мг/л — 5-н. раствор серной кислоты.

При промышленном получении рения для регулирования технологического процесса необходим достаточно точный и, главное, быстрый метод определения рения в твердых и жидких продуктах производства. Такой метод разработан в основном работниками Балхашского медеплавильного завода (Б. Н. Ранский и др.) и заключается в спекании навески твердого материала с окисью кальция с дальнейшим выщелачиванием спека водой. Легкорастворимый перренат кальция переходит в раствор, почти не растворимый в воде молибдат кальция остается в кеке. В растворе рений определяют роданидным методом, о котором говорилось выше.

К. Б. Лебедевым и Ю. Н. Менжулиным изучалось влияние различных факторов на точность определения рения в процессе спекания навески с окисью кальция. Установлено, что количество окиси кальция должно составлять не менее 110% от навески; при увеличении количества окиси кальция уменьшается степень перехода молибдена в раствор, что объясняется более полным связыванием молибдена в молибдат кальция. С увеличением навески от 1 до 10 г степень точности определения рения возрастает, по всей вероятности, за счет увеличения высоты слоя спекаемой шихты, что снижает вероятность улетучивания рения. С другой стороны, молибдат кальция обладает определенной растворимостью в воде и при малых навесках материала его содержание в растворе может превышать содержание рения. При больших навесках относительное содержание рения возрастает.

Далее была установлена оптимальная температура спекания, равная 600—700°, и продолжительность спекания при этой температуре, равная 2—3 часам. Перемешивание шихты в процессе спекания не обязательно.

Полученный спек выщелачивают водой при отношении ж : т не менее 10 : 1 на кипящей водяной бане в течение двух часов. При выщелачивании перемешивают и растирают комочки. После выщелачивания раствор отфильтровывают и осадок на фильтре промывают 50—100 мл горячей воды, затем проводят второе и третье выщелачивание осадка при тех же условиях. Последний осадок промывают особенно тщательно; полученный фильтрат доводят водой до 500 мл. В некоторых случаях при определении рения в относительно богатых по рению материалах отделения от молибдена не требуется, и поэтому раствор сразу берут на колориметрирование. При необходимости отделение рения от молибдена осуществляют с помощью ксантогената натрия и хлороформа.

От полученного рениевого раствора в пробирку для колориметрирования отбирают аликвотную часть в количестве от 1 до 10 мл в зависимости от предполагаемого содержания рения в исследуемом материале. К раствору приливают концентрированную соляную кислоту до получения 3—4-н. раствора и 1 мл 25%-ного раствора роданистого аммония. После взбалтывания к раствору добавляют 3 мл 20%-ного раствора хлористового олова, смесь тщательно взбалтывают 20—30 сек. и раствору в пробирке дают отстояться 20—30 мин. Если в растворе наблюдается розоватая окраска молибденового роданистого комплекса, раствор выдерживают более длительное время, после этого в пробирку вводят 10 мл бутилового спирта и содержимое тщательно взбалтывают. Рений, количественно связанный и окрашенный в желтый цвет комплекс оксироданида рения, переходит в спиртовую вытяжку. Интенсивность окрашивания сравнивается со стандартными растворами, свежеприготовленными аналогичным путем.

Следует отметить, что в силу большой редкости и дороговизны рения рекомендуется при всех лабораторных работах, как и при промышленном производстве, использовать все отходы. Твердые продукты лабораторных отходов можно сплавлять с селитрой и едким кали (1 : 1), растворять сплав в большом количестве воды, упаривать раствор и, добавляя этиловый спирт, часть кристаллы относительно чистого перрената калия [37].

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ VII

1. В. М. Пенсционерова. Методы определения рения. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. Бюлл. № 6 (170), ВИМС, 1957.
2. В. Г. Тронев. Химия редких элементов, вып. I, изд. АН СССР, 1954.
3. W. Noddack, I. Tacke. Naturwiss., 13, 567, 1925.
4. С. А. Боровик, Н. М. Гудрис. ЖПХ, № 9, 937—42, 1936.
5. A. Prevot. J. Chim. Phys., 45, 251, 1948.
6. Б. С. Анисимов. ЖПХ, № 17, 658—659, 1944.
7. Е. С. Кронман, В. И. Бибилова. Microchemie, 12, 187, 1933.
8. Е. С. Кронман, Н. Беркман. Z. anorg. Chem., 211, 277, 1933.
9. W. Geilmann, A. Voigt. Z. anorg. Chem., 193, 311, 1930.
10. W. Geilmann, H. Bode. Z. anorg. Chem., 130, 320, 1950.
11. С. Керн. Chem. News, 36, 4, 1877.
12. Е. Б. Сендел. Колориметрическое определение следов металлов, Госхимиздат, 402, 1949.
13. А. Н. Грунина. Сб. химических, физико-химических и опектральных методов определения редких и рассеянных элементов, вып. 2, ВИМС, 1957.
14. С. И. Баситова. К геохимии рения, диссертация, 1950.
15. W. Geilmann. Z. anorg. Chem., 199, 129, 1931.
16. Е. С. Кронман. Z. anal. Chem., 90, 31, 1932.
17. W. Geilmann, Weibke. Z. anorg. Chem., 199, 347, 1931.
18. О. М. Михайлова, С. М. Певзнер, и Н. В. Архилова. Anorg. Chem., 91, 25, 1932.
19. В. И. Бибилова. Редкие металлы, № 6, 24, 1935.
20. Н. С. Полуэктов. ЖПХ, 11, 534, 1938.
21. А. С. Комаровский, Н. С. Полуэктов. ЖПХ, 9, 159, 1936.
22. Н. С. Полуэктов. ЖПХ, 9, 2312—14, 1936.

ния 1—2 мг/л. Установлено, что медь, молибден и кальций оказывают наименьшее влияние на полярографирование рения на фоне фосфатного буферного раствора. Для малых концентраций рения 0,5—5 мг/л наилучшим фоном является фосфатный буферный раствор с рН = 7—8, а для концентрации рения выше 5 мг/л — 5-н. раствор серной кислоты.

При промышленном получении рения для регулирования технологического процесса необходим достаточно точный и, главное, быстрый метод определения рения в твердых и жидких продуктах производства. Такой метод разработан в основном работниками Балхашского медеплавильного завода (Б. Н. Ранский и др.) и заключается в спекании навески твердого материала с окисью кальция с дальнейшим выщелачиванием спека водой. Легкорастворимый перренат кальция переходит в раствор, почти не растворимый в воде молибдат кальция остается в кеке. В растворе рений определяют роданидным методом, о котором говорилось выше.

К. Б. Лебедевым и Ю. Н. Менжулиным изучалось влияние различных факторов на точность определения рения в процессе спекания навески с окисью кальция. Установлено, что количество окиси кальция должно составлять не менее 110% от навески; при увеличении количества окиси кальция уменьшается степень перехода молибдена в раствор, что объясняется более полным связыванием молибдена в молибдат кальция. С увеличением навески от 1 до 10 г степень точности определения рения возрастает, по всей вероятности, за счет увеличения высоты слоя спекаемой шихты, что снижает вероятность улетучивания рения. С другой стороны, молибдат кальция обладает определенной растворимостью в воде и при малых навесках материала его содержание в растворе может превышать содержание рения. При больших навесках относительное содержание рения возрастает.

Далее была установлена оптимальная температура спекания, равная 600—700°, и продолжительность спекания при этой температуре, равная 2—3 часам. Перемешивание шихты в процессе спекания не обязательно.

Полученный спек выщелачивают водой при отношении ж : т не менее 10 : 1 на кипящей водяной бане в течение двух часов. При выщелачивании перемешивают и растирают комочки. После выщелачивания раствор отфильтровывают и осадок на фильтре промывают 50—100 мл горячей воды, затем проводят второе и третье выщелачивание осадка при тех же условиях. Последний осадок промывают особенно тщательно; полученный фильтрат доводят водой до 500 мл. В некоторых случаях при определении рения в относительно богатых по рению материалах отделения от молибдена не требуется, и поэтому раствор сразу берут на колориметрирование. При необходимости отделение рения от молибдена осуществляют с помощью ксантогената натрия и хлороформа.

От полученного рениевого раствора в пробирку для колориметрирования отбирают аликвотную часть в количестве от 1 до 10 мл в зависимости от предполагаемого содержания рения в исследуемом материале. К раствору приливают концентрированную соляную кислоту до получения 3—4-н. раствора и 1 мл 25%-ного раствора роданистого аммония. После взбалтывания к раствору добавляют 3 мл 20%-ного раствора хлористового олова, смесь тщательно взбалтывают 20—30 сек. и раствору в пробирке дают отстояться 20—30 мин. Если в растворе наблюдается розоватая окраска молибденового роданистого комплекса, раствор выдерживают более длительное время, после этого в пробирку вводят 10 мл бутилового спирта и содержимое тщательно взбалтывают. Рений, количественно связанный и окрашенный в желтый цвет комплекс оксироданида рения, переходит в спиртовую вытяжку. Интенсивность окрашивания сравнивается со стандартными растворами, свежеприготовленными аналогичным путем.

Следует отметить, что в силу большой редкости и дороговизны рения рекомендуется при всех лабораторных работах, как и при промышленном производстве, использовать все отходы. Твердые продукты лабораторных отходов можно сплавлять с селитрой и едким кали (1 : 1), растворять сплав в большом количестве воды, упаривать раствор и, добавляя этиловый спирт, получить кристаллы относительно чистого перрената калия [37].

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ VII

1. В. М. Пенсioenерова. Методы определения рения. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. Бюлл. № 6 (170), ВИМС, 1957.
2. В. Г. Тронев. Химия редких элементов, вып. I, изд. АН СССР, 1954.
3. W. Noddack, I. Tacke. Naturwiss., 13, 567, 1925.
4. С. А. Боровик, Н. М. Гудрис. ЖПХ, № 9, 937—42, 1936.
5. A. Prevot. J. Chim. Phys., 45, 251, 1948.
6. Б. С. Анисимов. ЖПХ, № 17, 658—659, 1944.
7. Е. С. Кронман, В. И. Бибилова. Microchemie, 12, 187, 1933.
8. Е. С. Кронман, Н. Беркман. Z. anorg. Chem., 211, 277, 1933.
9. W. Geilmann, A. Voigt. Z. anorg. Chem., 193, 311, 1930.
10. W. Geilmann, H. Bode. Z. anorg. Chem., 130, 320, 1950.
11. С. Керн. Chem. News, 36, 4, 1877.
12. Е. Б. Сендел. Колориметрическое определение следов металлов, Госхимиздат, 402, 1949.
13. А. Н. Грунина. Сб. химических, физико-химических и спектральных методов определения редких и рассеянных элементов, вып. 2, ВИМС, 1957.
14. С. И. Баситова. К геохимии рения, диссертация, 1950.
15. W. Geilmann. Z. anorg. Chem., 199, 129, 1931.
16. Е. С. Кронман. Z. anal. Chem., 90, 31, 1932.
17. W. Geilmann, Weibke. Z. anorg. Chem., 199, 347, 1931.
18. О. М. Михайлова, С. М. Певзнер, и Н. В. Архипова. Anorg. Chem., 91, 25, 1932.
19. В. И. Бибилова. Редкие металлы, № 6, 24, 1935.
20. Н. С. Полуэктов. ЖПХ, 11, 534, 1938.
21. А. С. Комаровский, Н. С. Полуэктов. ЖПХ, 9, 159, 1936.
22. Н. С. Полуэктов. ЖПХ, 9, 2312—14, 1936.

23. И. П. Алимарин, Б. Н. Иванов—Эмин. ЖПХ, т. 9, 6, 1124, 1936.
24. E. E. Malouf, M. C. White. *Analyt. Chem.*, 23(3), 497, 1951; русский перевод, сб. Рассеянные металлы, ИЛ, 1, 72, 1953.
25. I. Hoffman, E. Lundell, I. Rea. *Nat. Bureau Stand.*, 23, 497, 1939.
26. C. F. Hiskey, V. W. Meloche. *Ind. Eng. Chem.*, 12, 542, 1942.
27. A. Melaven, K. Wethsel. *Chem.*, 20, 1209, 1948.
28. S. Tribalat. *Anal. chem. Acta*, 3, 113, 1949.
29. S. Tribalat. *Anal. chem. Acta*, 4, 228, 1950.
30. S. Tribalat. *Anal. chem. Acta*, 1, 115, 1951.
31. S. Tribalat, J. Pamm, Jungfleisch., *Anal. chem. Acta*, 2, 142, 1952.
32. R. J. Meyer, C. L. Rulfs. *Fresenius, Z. für anal. Chem.*, 151, 444, 1956.
33. В. М. Пешкова и М. И. Громова. Вестник Московского университета. Серия физ.-матем. и естеств. наук, 7, 85, 1952.
34. Д. И. Рябчиков, А. И. Лазарев. ЖАХ, № 10, 4, 228, 1955.
35. Т. В. Арефьева, А. А. Позднякова, Р. Г. Пац. Сб. научных трудов Гинцветмета, № 12, 94—98, 1956.
36. С. К. Калинин. Работа спектрографической лаборатории Института астрономии и физики Академии наук КазССР, Вестник АН КазССР, № 9, (18), 40, 1946.
37. Е. С. Кронман. Рений, Цветметиздат, 1932.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Дополнительная библиография по рению на русском языке

1931

Е. С. Кронман. Минеральное сырье, № 10—11, 945—55, 1931.

1932

И. Я. Башилов. Введение в технологию редких элементов, Химтехиздат, 1932.

Е. С. Кронман. Рений, ЖПХ, 145, 186—7, 1932.

И. и В. Ноддак. Успехи химии, т. I, вып. 6, 692—705, 1932.

1934

В. И. Иверонова. ЖТФ, 4, 459—75, 1934.

1935

В. и И. Ноддак. Геохимия рения. Сб. Основные идеи геохимии. вып. II, 73—109, Ленинград, 1935.

1936

Э. П. Либман. Рассеянные редкие элементы, ОНТИ, 1936.

1937

В. И. Орлов, В. А. Флерова. Редкие металлы, № 2—3, 38, 1937.

М. С. Платонов. ЖОХ, № 7, 1937.

М. С. Платонов. ЖОХ, № 24, 1937.

Б. Н. Меншуткин. Химия и пути ее развития. Изд. АН СССР, 1937.

В. Г. Тронеv. Изд. АН СССР, сер. химическая, № 2, 333, 1937.

1938

О. Н. Морозова. Химия редких элементов, ГОНТИ, НКТП, 1938.

1939

Э. П. Либман. Цветные металлы, № 4—5, 1939.

1940

Г. М. Фельдман. Сырьевые ресурсы редких металлов за границей и их использование, Metallurgizdat, 1940.

1941

Н. С. Полуэктоv. ЖПХ. т. 14, № 4—5, 695—702, 1941.

1943

В. В. Лебединский, Б. Н. Иванов-Эмин. ЖОХ, № 13, 253—255, 1943.

1946

О. А. Суворова, С. К. Калинин. Вестник АН КазССР, № 1, 11, 1946.

1948

Э. П. Либман. Наука и жизнь, № 8, 1948.

1952

В. В. Щербина. ДАН СССР, т. 85, № 4, 839, 1952.
С. Е. Бресслер. Радиоактивные элементы, Гостехиздат, 1952.

1953

Д. И. Рябчиков, М. М. Сенявин, К. В. Филиппова. ЖАХ, 8, 4, 1953.
Малуф, Уайт. Рассеянные металлы, ИЛ, № 1, 72, 1953.

1955

Г. А. Меерсон, А. Н. Зеликман. Metallurgy редких металлов, Metallurgizdat, 1955.
О. А. Сонгина. Редкие металлы, Metallurgizdat, 1955.
А. И. Лазарев. ЖОХ, 12, 2198—2204, 1955.

1956

А. И. Лазарев. ЖОХ, т. 26, № 4, 965—68, 1956.

1957

Т. В. Арефьева. Известия АН КазССР, серия химическая, вып. 1 (11), 85, 1957.
Л. Б. Гинзбург. Известия АН КазССР, серия химическая, вып. 1 (11), 94, 1957.
И. П. Кисляков. Metallurgy редких металлов, Metallurgizdat, 1957.
Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина. Труды Института металлургии АН СССР, вып. 1, 158—161, 1957.

1958

Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, С. И. Ипатов, Е. И. Павлова. Сб. Института металлургии АН СССР, № 4—5, 1958.
В. Д. Будон, А. Л. Цефт. Изв. АН КазССР, серия металлургическая, вып. 3, 45, 1958.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | Стр |
|---|-----------|
| Предисловие | 3 |
| Глава I. Исторические сведения | 5 |
| Литература | 7 |
| Глава II. Основные свойства рения и его соединений | 9 |
| Металлический рений | 9 |
| Славы рения | 11 |
| Окислы рения | 16 |
| Рениевая кислота и ее соли | 19 |
| Сульфиды рения | 22 |
| Галлоидные соединения | 24 |
| Литература | 25 |
| Глава III. Области применения рения и объем его производства | 27 |
| Области применения рения | 27 |
| Объем производства рения | 30 |
| Литература | 31 |
| Глава IV. Источники получения рения | 33 |
| Геохимия рения | 33 |
| Молибденитовые концентраты и продукты их переработки | 37 |
| Поведение рения при обжиге молибденитовых концентратов | 38 |
| Условия улавливания рения из газовой фазы | 41 |
| Состав пылей | 44 |
| Медные и медно-молибденовые концентраты и продукты их переработки | 45 |
| Литература | 50 |
| Глава V. Извлечение рения из ренийсодержащих продуктов | 52 |
| Общий обзор методов извлечения рения | 52 |
| Извлечение рения из пылей от обжига молибденитовых концентратов водным выщелачиванием | 53 |
| Извлечение рения из пылей от обжига молибденитовых концентратов по методу предварительного спекания пыли с известью | 56 |
| Извлечение рения из молибденитовых концентратов по методу спекания с мирабилитом | 58 |
| Извлечение рения из молибденитовых концентратов при переработке их по методу автоклавного выщелачивания | 60 |
| Извлечение рения из пылей медеплавильных заводов | 61 |
| Извлечение рения из печных настелей, образующихся при шахтной плавке медистых сланцев | 61 |

В МАГАЗИНАХ КНИГОТОРГА ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ КНИГИ МЕТАЛЛУРГИЗДАТА

Беляев А. И. Николай Николаевич Бекетов. Очерк о жизни и деятельности выдающегося русского физика-химика и металлурга, 1953, ц. 4 р. 45 к.

Беляев А. И., Жемчужина Е. А. Микроскопический анализ углеродистых материалов и электродов. Для работников лабораторий и инженерно-технического персонала завода. 1957, ц. 2 р. 10 к.

Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Шахов А. С. Химическая термодинамика в цветной металлургии, том I. Для широкого круга инженерно-технических работников, научно-исследовательских институтов и проектных организаций и пособие для студентов металлургических и машиностроительных вузов. 1959, ц. 8 р. 70 к.

Днестровский Н. З., Померанцев С. Н. Краткий справочник по обработке цветных металлов и сплавов. Для инженерно-технических работников металлургических и металлообрабатывающих заводов. 1958, ц. 11 р. 50 к.

Лакерник М. М., Севрюков Н. Н. Металлургия цветных металлов. Учебник для техникумов. 1957, ц. 12 р. 65 к.

Ламсден Дж. Термодинамика сплавов (перев. с англ.). Для инженерно-технических работников предприятий, научно-исследовательских институтов и студентов. 1959, ц. 20 р. 25 к.

Лактин Ю. М. Основы металловедения. Для инженерно-технических работников металлургических и металлообрабатывающих заводов и студентов вузов и техникумов. 1957, ц. 15 р. 20 к.

Максимов В. И. Электрохлоринация как метод комплексного извлечения металлов. Для инженеров цветной металлургии и для студентов металлургических специальностей, 1955, ц. 5 р. 10 к.

Микрюков В. Е. Теплопроводность и электропроводность металлов и сплавов. Для широкого круга инженеров-металловедов, металлургов и научных работников. 1959, ц. 9 р. 35 к.

Мортон К. Смит. Основы физики металлов (перев. с англ.). Для широкого круга инженеров-металлургов и студентов металлургических и машиностроительных вузов. 1959, ц. 21 р. 50 к.

Плаксин И. Н. Металлургия благородных металлов. Учебник для студентов металлургических вузов и практическое руководство для инженерно-технических работников. 1958, ц. 9 р. 40 к.

Поляков А. Ю. Основы металлургии ванадия. Для инженеров-производственников, работников лабораторий и проектных организаций. Может быть полезна студентам вузов. 1959, ц. 4 р. 30 к.

Рафалович И. М. Определение теплофизических свойств материалов цветной металлургии. Для инженерно-технических работников лабораторий и институтов металлургической и химической промышленности. 1957, ц. 3 р. 20 к.

Самсонов Г. Б., Константинов В. И. Тантал и ниобий. Для инженеров, работников научно-исследовательских институтов и студентов. 1959, ц. 9 р. 40 к.

Сборник Гинцветмета № 14. Анализ руд цветных металлов. Для научных работников лабораторий. 1958, ц. 9 р. 65 к.

Сборник статей. Действие ядерных излучений на структуру и свойства металлов и сплавов. Переводы работ зарубежных авторов. Для научных работников, инженеров и студентов вузов. 1957, ц. 8 р. 65 к.

Сборник статей. Металловедение и обработка цветных металлов и сплавов. Для научных и инженерно-технических работников и студентов вузов. 1957, ц. 8 р. 95 к.

Сборник статей. Современные физические методы исследования в металловедении (перев. с англ.). Для широких кругов металлургов и металловедов. 1958, ц. 16 р. 50 к.