

ISSN 0372-2929

# ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ



Братскому алюминиевому заводу — 40 лет

2006-й — год 80-летия  
журнала «ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ»

**7.2006**

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

## Содержание

Экономика и управление производством -----	
<b><u>Мониторинг рынка цветных металлов</u></b> .....	4
Козырев В. С. Некоторые итоги цветной металлургии стран СНГ.....	5
Обогащение	
Соложенкин П. М. Исследования механизма взаимодействия катионов металлов с поверхностью сурьмяных минералов.....	10
Тяжелые цветные металлы -----	
Саргсян Л. Е., Оганесян А. М. Фазовые превращения в медном концентрате с высоким содержанием пирита при политермическом нагреве.....	16
Тарасов А. В. Влияние оксида кальция на потери металлов со шлаком в барботируемой ванне.....	18
Мащенко В. Н., Кобелев В. А., Набойченко С. С, Книсс В. А., Авдеев А. С. Повышение технологических свойств агломерата из окисленной никелевой руды.....	20
Садыков С. Б., Макконали Е., Бэлтон Г. Л., Набойченко С. С. Лабораторные испытания автоклавного выщелачивания низкосортных цинковых концентратов.....	26
Колесников А. В., Казанбаев Л. А., Козлов П. А. Сравнительный анализ скоростей цементации кобальта и никеля с использованием электрохимических расчетов.....	30
Благородные металлы и сплавы -----	
Меретуков М. А. Извлечение золота из поверхностных вод и почв растениями.....	35
Алюминий, глинозем, углеродные материалы -----	
<b><u>Братскому алюминиевому заводу — 40 лет</u></b>	
Ножко С. И., Волянский В. В., Турусов С. Н. Электролизное производство ОАО «БрАЗ» в 2005 г.....	42
Данилов А. В., Бобков И. В. Технология литейного производства.....	45
Богатырев В. Р., Турусов С. Н., Толстокорое А. В., Маслов А. В. Освоение технологии «сухого» анода на ОАО «БрАЗ».....	47
Кузнецов В. А., Антропов В. В. Изгиб подины как фактор снижения ее стойкости.....	50
Сакулин В. Я., Мигаль В. П., Скурихин В. В., Маргишвили А. П. Барьерные и огнеупорные материалы для электролизеров.....	54
Магний, титан, редкие металлы, полупроводники -----	
Жумадилов К. Б., Чесноков А. С, Грищенко Р. В. Влияние температуры электролита и концентрации хлорида магния в нем на выход по току на бездиафрагменных электролизерах.....	58
Соколов В. А. Разложение циркона плавкой в электродуговой печи.....	59
Самойлов В. И. Разработка технологии механоактивации бериллового концентрата и последующего его механохимического вскрытия серной кислотой.....	63
Пестова Г. С, Рынков Г. С, Сырнев Б. В., Горяев Г. В., Кёниг В. К. Метод грануляции расплава фторида бериллия. Часть 3. Установка грануляции фторида бериллия.....	69
Гузеева Т. И., Красильников В. А., Андреев Г. Г., Левшанов А. С, Макаров Ф. В. Восстановление перрената аммония водородом из электролизера для производства фтора.....	71
Металлообработка -----	
Жолнин А. Г., Новичков С. Б. Коалесценция алюминия в вязкой среде.....	77
Боков Н. Ф., Сулицин А. В., Мокеев В. Е., Железняк Л. М., Лончакова О. Ю. Технологии изготовления инструментов для производства фасонных профилей на Каменск-Уральском заводе ОЦМ.....	83
Баранник И. А., Комелин И. М., Сикорская И. Л. Современная технология и оборудование для производства первичных магниевых сплавов.....	87
Рецензии -----	
Рецензия на книгу А. Г. Воробьева «Развитие горно-металлургических предприятий: информационные и организационно-экономические аспекты». Е. Л. Гольдман.....	92
Хроника -----	
В борьбе за будущее алюминия.....	93
Наши юбиляры -----	
ВОЛКОВУ Владимиру Игоревичу — 75 лет.....	94

## Восстановление перрената аммония водородом из электролизера для производства фтора

УДК 669.849.1

© Т. И. Гузеева (Томский политехнический университет), В. А. Красильников (Сибтерм, г. Томск), Г. Г. Андреев, А. С. Левшанов (Томский политехнический университет), Ф. В. Макаров (Северская технологическая академия, г. Северск)

### Введение

Повышенный интерес к проблеме рения, его сплавам и соединениям связан с их уникальными свойствами, благодаря которым решаются многие проблемы материаловедения, органического синтеза и нефтеперерабатывающей промышленности. Рений и сплавы с добавлением рения нашли широкое применение в различных областях современной техники: авиа- и ракетостроении, атомной промышленности, электронике и электротехнике. Высокая температура плавления рения (3186 °С) и механические свойства при высоких температурах ставят его вне конкуренции при производстве жаропрочных сплавов, а малая упругость паров при этих температурах и высокое удельное сопротивление делают незаменимым его при-

менение в электронике и электровакуумной технике [1].

Существующая технология получения полупродуктов рения и концентрата перрената аммония включает длительную и трудоемкую стадию очистки от калия, ухудшающего качество готовых изделий из рения.

Одним из возможных путей совершенствования технологии получения рения является использование газофторидной схемы переработки сырья рения, включающей восстановление перрената аммония (ПРА) водородом из электролизера для производства фтора; фторирование полученного порошка рения элементарным фтором; очистку гексафторида рения от примесей гептафторида и фтороводорода; нанесение рениевых покрытий газофторидным методом — восстановлением гексафторида рения водородом.

Использование в качестве восстановителя водорода из электролизера для производства фтора дает возможность без больших капиталовложений организовать производство тугоплавких металлов на предприятиях атомной промышленности по схеме, совместимой с основной схемой предприятия.

В работах [2–4] приведены результаты исследований по восстановлению парамолибдата аммония водородом из электролизера для производства фтора, согласно которым полученный продукт (порошок молибдена) соответствует по качеству молибдену, полученному при восстановлении чистым сухим водородом. Для получения кондиционного по составу примесей продукта порошок молибдена на заключительной стадии отжигали в токе осушенного водорода (точка росы  $-40...-50^{\circ}\text{C}$ ).

Однако если порошок тугоплавкого металла предназначен для использования в газофторидной металлургии, эта технологическая операция не требуется, так как хемосорбированный фтор на поверхности порошка при последующем фторировании металла способствует более плавному протеканию процесса без локальных перегревов и спекания исходного продукта.

#### Экспериментальная часть

В качестве исследуемых образцов использовали: — ПРА ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ) — марки AP-0 ГОСТ 48-26—80

с содержанием основного вещества 99,98 %, дисперсный состав образцов ПРА 1–10 мкм, фракция 1–2 мкм составляла 80 %, удельная поверхность —  $0,38 \text{ м}^2/\text{г}$ ;

- водород ХЧ;
- аргон ЧДА;
- фтороводород безводный ХЧ;
- водород из электролизера для производства фтора

моделировали смешением  $\text{H}_2$  и  $\text{HF}$  при заданных соотношениях.

Для исследования механизма взаимодействия ПРА с водородом были использованы следующие методы анализа: дифференциально-термический (ДТА) на дериватографе Paulik-Paulik-Erdey; рентгенофазовый (РФА) на приборах ДРОН-2 и ДРОН-3; химический на содержание фтор-иона; нейтронно-активационный по ГОСТ 22720.0—77 на содержание кислорода. Относительная погрешность анализа на кислород составляет  $\pm 1\%$  в пределах обнаружения 15–30 %.

#### Исследование термического разложения ПРА методом ДТА

В литературе имеются сведения по термическому разложению ПРА и восстановлению его водородом [5, 6]. Однако, помимо данных по механизму и кинетике реакций, фазовым переходам процесса восстановления, в статьях нечетко выявлены температурные интервалы фазовых переходов, что затрудняет иден-

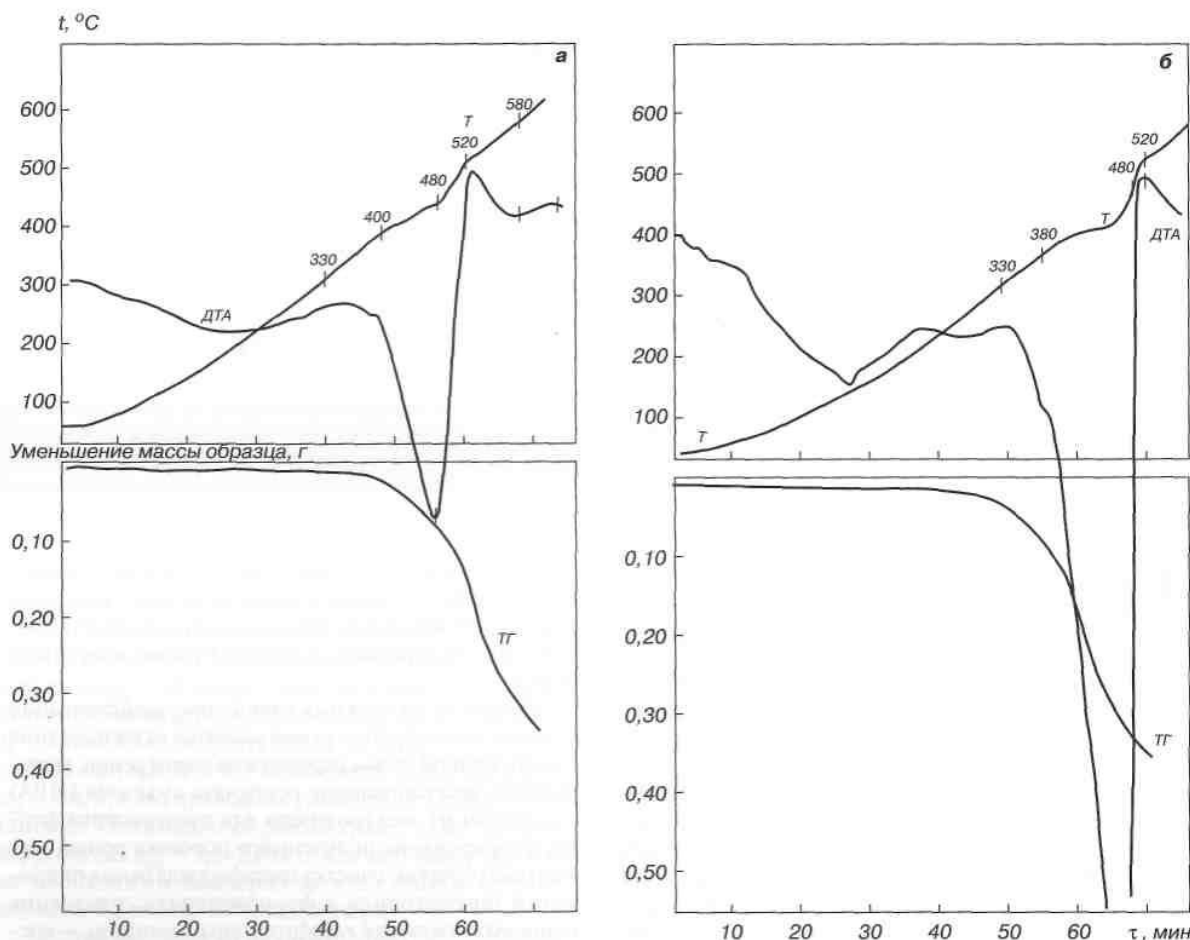


Рис. 1. Дериватограммы термического разложения ПРА в токе аргона (а) и в токе азота (б)



тификацию образующихся промежуточных и конечных продуктов.

Исследование процесса термического разложения ПРА методом ДТА проводили в токе аргона и кислорода. Скорость нагрева составляла 5 °/мин. Масса навески составляла 0,5515 г для разложения в токе аргона и 0,560 г для разложения в токе кислорода. Нагрев осуществляли до 600 °С.

На рис. 1 представлены дериватограммы термического разложения ПРА в токе аргона и кислорода.

Процесс термического разложения ПРА в атмосфере аргона и кислорода (см. рис. 1, 2) не имеет существенных отличий и характеризуется следующими последовательными превращениями: в интервале температур 80–120 °С начинается процесс удаления гигроскопической влаги.

На кривой ДТА это подтверждается незначительным эндоэффектом. Согласно кривым ТГ и ДТА выделение гигроскопической влаги продолжается практически до 180 °С — температуры начала разложения ПРА. При этой температуре начинает выделяться аммиак вследствие частичного разложения соли, что подтверждается появлением на кривой ДТА двойного эндоэффекта в интервале температур 150–330 °С и уменьшением массы образца (см. рис. 1, а).

Температура 330 °С — начало процесса более интенсивного разложения соли, который сопровождается выделением аммиака и образованием триоксида рения. Полностью процесс образования триоксида рения заканчивается при температуре 460 °С (эндоэффект в температурном интервале 330–460 °С) и потере массы образца, равной 12,7 % от исходной.

Температурный интервал 520–580 °С характеризует процесс образования Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, при этом, если судить по кривой ТГ, потеря массы образца происходит даже после образования триоксида рения (температура 480 °С). В этих условиях происходит термическая диссоциация ReO<sub>3</sub> на диоксид и гептаоксид рения [6], причем последний, обладая заметной летучестью, возгоняется и частично удаляется из зоны нагрева. После завершения образования Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (температура 580 °С, кривая ДТА) скорость уменьшения массы образца возрастает вследствие более интенсивного испарения гептаоксида рения.

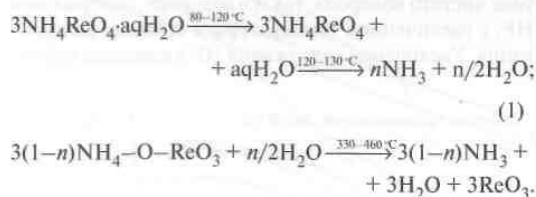
С целью идентификации полученных продуктов был проведен химический анализ проб на содержание кислорода и металла по методикам, приведенным в работах [7, 8]. Результаты элементного анализа подтверждены данными РФА.

Полученные данные химического анализа по содержанию кислорода и рения в продуктах разложения ПРА в атмосфере аргона и кислорода близки значениям содержания кислорода и рения в триоксиде и гептаоксиде рения соответственно. Следовательно, продуктом разложения ПРА в атмосфере аргона при температуре 460 °С является ReO<sub>3</sub>, а при разложении в атмосфере кислорода — гептаоксид рения.

В атмосфере кислорода уже при 460 °С образуется Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Гептаоксид рения, имея высокое давление паров, постепенно возгоняется. Для того чтобы избежать потерь рения в соответствии с приведенной схемой, при восстановлении ПРА целесообразно проводить процесс первоначально при температурах не выше 350 °С. По мере перевода основной массы ПРА

в диоксид рения температуру восстановления водородом можно увеличивать до 800 °С.

Таким образом, схема термического разложения ПРА в атмосфере аргона может быть представлена в следующем виде:



#### Исследование кинетики восстановления ПРА водородом с фтороводородом

Восстановление ПРА водородом и смесью водорода с фтороводородом, содержание последнего 5–10 % (об.), проводили на установке с непрерывной регистрацией изменения массы навески [4], схема которой изображена на рис. 2. Навеску ПРА (0,5 г) в никелевой чашечке помещали в реактор. Систему продували аргоном из баллона в течение 10–15 мин, нагревали реактор до заданной температуры и из баллона подавали водород, предварительно осушенный в поглотительной колонке с гидроксидом калия. Контроль процесса восстановления осуществляли, регистрируя изменение массы навески ПРА (результаты непрерывного взвешивания массы навески дублировали периодическим взвешиванием лодочки с остатком продукта на аналитических весах). Рентгенофазовый и седиментационный анализы показали, что продуктом восстановления является чистый металлический рений с размером зерна от 2 до 70 мкм.

Изучение кинетики восстановления ПРА смесью водорода и фтороводорода (модель газа, образующегося в катодном пространстве электролизера для производства фтора) проводили проточным методом при

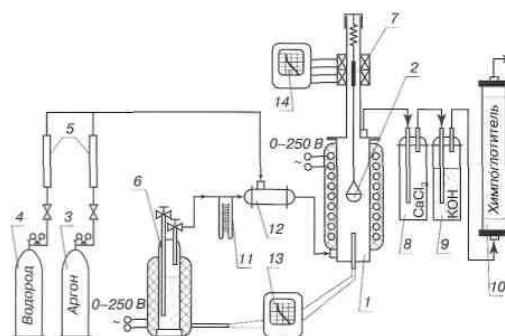


Рис. 2. Схема лабораторной установки для исследования кинетики восстановления ПРА водородом с фтороводородом:

1 — реактор; 2 — чашечка; 3, 4 — баллон с аргоном и водородом; 5 — ротаметр; 6 — баллон с фтороводородом; 7 — катушка индукционная; 8, 9 — поглотительная колонка с CaCl<sub>2</sub> и KOH; 10 — колонка санитарной очистки газа; 11 — дифманометр; 12 — емкость для смешивания газа; 13 — потенциометр КСП-4; 14 — прибор с дифференциально-трансформаторной схемой

постоянным расходе газовой смеси 1 мл/с в интервале температур 300–600 °С.

Результаты кинетических исследований и математической обработки данных представлены на рис. 3–6.

Анализ кинетических данных показывает, что степень восстановления ПРА до рения возрастает как в токе чистого водорода, так и в водороде, содержащем HF, с увеличением температуры и времени реагирования. Увеличение содержания HF в водороде приво-

дит к уменьшению скорости восстановления. Однако несмотря на снижение скорости восстановления ПРА с увеличением концентрации смеси HF она высока (как в случае восстановления чистым водородом) и достигает 95–99 % при времени реагирования 60 мин уже при температуре 300 °С.

Математическая обработка экспериментальных данных проведена по уравнению Гинстлинга—Брунштейна [9]:

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

где  $\alpha$  — степень превращения, доли ед.;  $k$  — константа реакции,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $\tau$  — время, мин.

Линеаризация экспериментальных данных в координатах уравнения (2) косвенным образом указывает на механизм процесса. Согласно данному уравнению процесс восстановления ПРА отождествляется с реакциями, в которых скорость лимитируется диффузией образующегося газообразного продукта через слой твердого продукта реакции.

Влияние HF на процесс восстановления ПРА, вероятно, аналогично действию паров воды [6], и снижение скорости восстановления также может быть объяснено увеличением внешнеллифузионных затруднений при прохождении паров аммиака и воды через слой образующихся оксидов и металлического рения.

Значения энергий активации процесса восстановления ПРА, рассчитанные по уравнению Аррениуса, для чистого водорода и водорода, содержащего 5 % (об.) HF, равны  $(8,8 \pm 0,9)$  кДж/моль и указывают на лимитирование процесса восстановления ПРА диффузией. При увеличении концентрации HF в водороде энергия активации процесса возрастает и составляет, кДж/моль:  $(12,4 \pm 1,1)$  и  $(24,9 \pm 1,3)$  для водорода с концентрацией HF 7,5 и 10,0 % (об.) соответственно.

Таким образом, с увеличением концентрации HF в водороде происходит изменение механизма процесса: при  $C_{\text{HF}} = 7,5$  % (об.) лимитирующей стадией является диффузионная, а при  $C_{\text{HF}} = 10,0$  % (об.) процесс протекает в переходной области, в которой скорости переноса вещества и скорость химической реакции соизмеримы. Изменение лимитирующей стадии от концентрации HF в одном температурном интервале косвенным образом

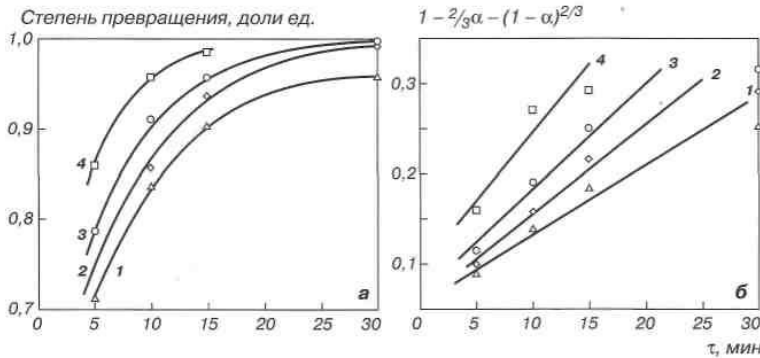


Рис. 3. Зависимость степени превращения ПРА при восстановлении его 100%-ным водородом от времени (а) и математическая обработка кинетических данных (б). Температура, °С: 1 — 300; 2 — 400; 3 — 500; 4 — 600

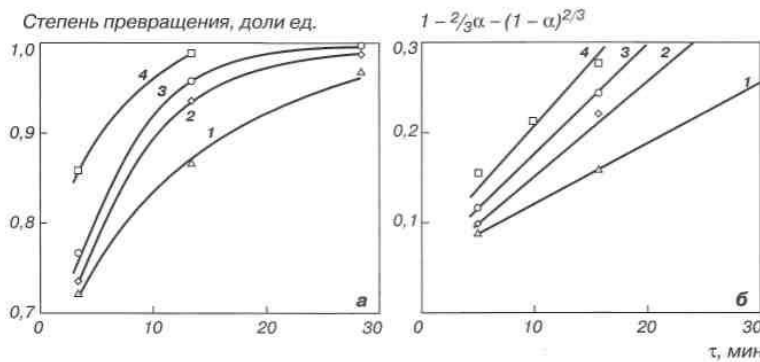


Рис. 4. Зависимость степени превращения ПРА при восстановлении его смесью водорода [95 % (об.)] и фтороводорода [5 % (об.)] от времени (а) и математическая обработка кинетических данных (б). Температура, °С: 1 — 300; 2 — 400; 3 — 500; 4 — 600

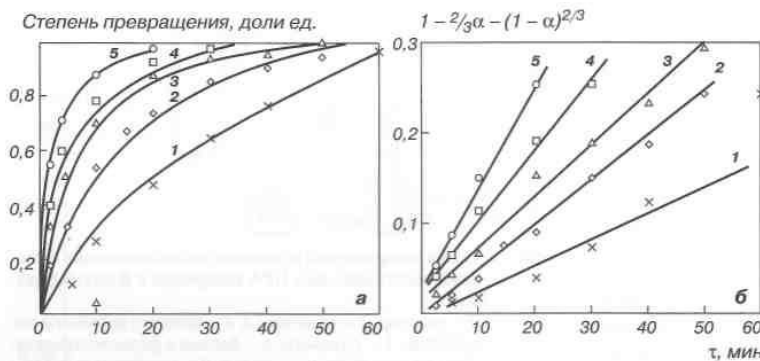


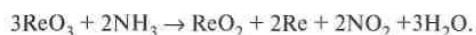
Рис. 5. Зависимость степени превращения ПРА при восстановлении его смесью водорода [95 % (об.)] и фтороводорода [10 % (об.)] от времени (а) и математическая обработка кинетических данных (б). Температура, °С: 1 — 300; 2 — 400; 3 — 500; 4 — 600

указывает на участие фтороводорода в химических реакциях с исходным веществом или продуктами реакции восстановления ПРА.

В ходе исследований было замечено, что при восстановлении ПРА водородом с HF на выходе из реактора в газовой фазе полностью отсутствовал аммиак, наличие которого определяли по окрашиванию раствора метиленового красного в микродрекселе при барботировании через него отходящих из реактора газов. При этом на холодных стенках реактора осаждался налет  $\text{NH}_4\text{F}$ , количество которого не превышало 22 % от теоретически возможного. Так, при температуре восстановления  $300^\circ\text{C}$  сконденсировалось 22 %, а при  $600^\circ\text{C}$  — 5 % фторида аммония от стехиометрического количества.

Вероятно, часть образующегося в процессе восстановления аммиака участвует в самом процессе восстановления, а часть его взаимодействует с HF, образуя  $\text{NH}_4\text{F}$ . Это предположение хорошо согласуется с данными термодинамического расчета [3]. При  $T = 300\text{--}500\text{ K}$  аммиак, кроме участия в реакции восстановления, взаимодействует еще и с HF, содержащемся в водороде, поэтому количество осажденного фторида аммония на выходе из реактора значительно больше, чем при  $T > 550\text{ K}$ . При высоких температурах протекает обратная реакция разложения фторида аммония на исходные компоненты, и практически 95 % аммиака, выделившегося при разложении ПРА, участвует в процессе восстановления.

Реакция восстановления промежуточных оксидов рения аммиаком может быть представлена в следующем виде:



Это предположение требует более строгих количественных доказательств, однако сложность заключается в том, что в процессе восстановления ПРА протекает много параллельных реакций — термическая диссоциация, диспропорционирование продуктов, восстановление промежуточных оксидов водородом. Поэтому выделить реакцию восстановления оксидов рения аммиаком в чистом виде не представляется возможным на данном этапе работы.

Согласно стехиометрическому расчету, проведенному по реакции (1), было определено количество аммиака, выделившегося при восстановлении 0,5 г ПРА, которое составляет 0,032 г. За время ведения процесса восстановления в течение 1 ч в реактор поступает 180 мл или 0,161 г HF [при содержании его в газовой смеси 5 % (об.)]. Для взаимодействия его с выделившимся  $\text{NH}_3$  по реакции



необходимо 0,038 г, т. е. со смесью газов, содержащей 5 % (об.) фтороводорода, вводится 4-кратный избыток HF от стехиометрического количества.

В данном случае, вероятно, скорость процесса лимитируется скоростью возгонки аммиака и паров воды через слой оксидов рения.

В работе [6] показано, что наличие паров воды в водороде снижает скорость восстановления ПРА. Было

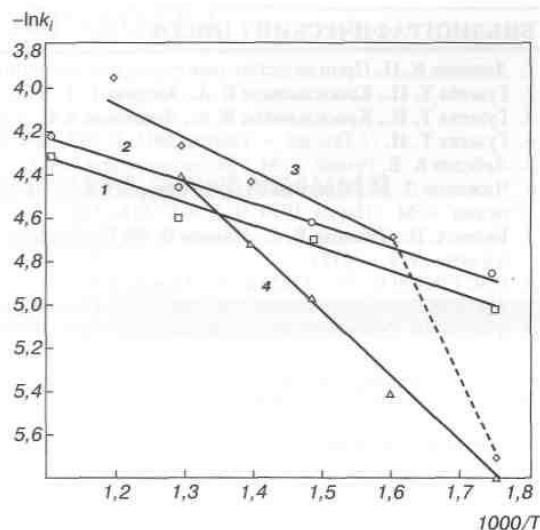


Рис. 7. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры для процесса восстановления ПРА водородом и смесью водорода с фтороводородом. Концентрация, % (об.): 1 — 100 водород; 2 — 95  $\text{H}_2$ , 5 HF; 3 — 92,5  $\text{H}_2$ , 7,5 HF; 4 — 90  $\text{H}_2$ , 10 HF

установлено аномальное увеличение скорости при содержании паров воды в водороде 4,75 % (об.), однако объяснения механизма или причин этого явления не приведено.

Рений, полученный восстановлением водородом с HF, по данным нейтронно-активационного анализа содержал, %: 0,9–2,1 фтора; до 1,5 кислорода. После отжига при  $800\text{--}880^\circ\text{C}$  в токе сухого чистого водорода количество примесей не превышало 0,02 %, в том числе кислорода  $\leq 0,005$  и фтора  $\leq 0,002$  %.

## Выводы

1. Методом ДТА, РФА, химическим элементным и нейтронно-активационным анализами установлено, что при термическом разложении ПРА в токе аргона конечным продуктом является триоксид рения, а в токе кислорода — гептаоксид рения.

2. Кинетические исследования восстановления ПРА водородом, содержащим фтороводород, показали, что увеличение содержания HF приводит к снижению скорости процесса и изменению лимитирующей стадии с диффузионной на переходную.

3. Водород, образующийся в катодном пространстве электролизера для производства фтора, может быть использован для восстановления аммонийных солей тугоплавких металлов без предварительной очистки от фтороводорода, если металлы предназначены для получения высших фторидов.

4. Для получения высокочистых тугоплавких металлов необходимо проводить операцию отжига в чистом сухом водороде.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Денисов В. П. Производство электрических источников света. — М. : Энергия, 1975. — С. 47–86.
2. Гузеева Т. И., Красильников В. А., Андреев Г. Г. и др. // Изв. ТПУ. — Томск, 2003. Т. 307, № 4. С. 108–113.
3. Гузеева Т. И., Красильников В. А., Левшанов А. С. и др. // Там же. — Томск, 2004. Т. 307, № 4. С. 99–101.
4. Гузеева Т. И. // Там же. — Томск, 2003. Т. 307, № 4. С. 95–99.
5. Лебедев К. Б. Рений. — М. : Metallurgizdat, 1963. — 208 с.
6. Чижиков Д. М., Цветков Ю. В., Ратнер Ю. Е. // Metallurgiya reniya : Tr. III Vsesoyuz. sovesh. po probleme reniya. — М. : Nauka, 1970. Ч. 1. — С. 116–119.
7. Бусев А. И., Тишова В. Г., Иванов В. М. Руководство по аналитической химии редких элементов. — М. : Химия, 1978. — 432 с.
8. ГОСТ 22720.0–77–22720.4–77. Редкие металлы и сплавы на их основе. Методы определения кислорода, водорода, азота и углерода. М. : Госком. СССР по стандартам.
9. Хабашин Ф. Основы прикладной металлургии. — М. : Metallurgiya, 1975. Т. 1. — 229 с.

## REDUCTION OF AMMONIUM PERRENETATE BY HYDROGEN FROM ELECTROLYZER FOR FLUORINE PRODUCTION

**T. I. Guzeeva, V. A. Krasil'nikov, G. G. Andreev, A. S. Levshanov, F. V. Makarov**

It was established that rhenium trioxide is the final product in argon flow and rhenium heptaoxide is the final product in oxygen flow, in thermal decomposition of  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . Kinetic investigations of  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  reduction by hydrogen containing hydrofluorine showed that increase of HF content leads to decrease of process speed and variation of limiting stage from diffusive to transitive one.