

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К. И. САТПАЕВА

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ

МАТЕРИАЛЫ

Международной научно-практической конференции
ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦВЕТНЫХ,
РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ



Алматы 2018 Almaty

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К. И. САТПАЕВА
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ**

**Металлургия ғылымы мен өнеркәсібінің мәселелеріне және белгілі
ғалым металлург, ҚР ҰҒА корреспондент мүшесі,
Қазақстан Республикасы Мемлекеттік сыйлығының иегері
Болат Балтақайұлы Бейсембаевті еске алуға арналған
«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары»
атты Халықаралық ғылыми-практикалық конференцияның**

МАТЕРИАЛДАРЫ

МАТЕРИАЛЫ

**Международной научно-практической конференции
«Эффективные технологии производства цветных, редких и
благородных металлов», посвященной проблемам металлургической
науки и промышленности и памяти известного ученого-металлурга,
члена-корреспондента Академии наук РК,
лауреата Государственной премии Республики Казахстан
Булата Балтакаевича Бейсембаева**

PROCEEDINGS

**of International scientific and practical conference
“The Effective Technologies of Non-Ferrous,
Rare and Precious Metals Manufacturing” devoted to the metallurgy
science and industry concerns and in memory of well-known scientist
of metallurgy, Associate Member of the National Academy
of Sciences of Kazakhstan, the honoree of the State Prize of the
Republic of Kazakhstan Bulat Baltakayevich Beisembayev**

Алматы 2018

УДК 669
ББК 34.3
Э94

Ответственный редактор: д.т.н., проф. Кенжалиев Б.К.

Жауапты редактор: т.ғ.д., проф. Кенжалиев Б.К.

Редакционный совет: д.т.н., проф. Кенжалиев Б.К., д.т.н., проф. Загородняя А.Н., д.т.н. Квятковский С.А., к.т.н. Кульдеев Е.И., к.х.н. Темирова С.С., PhD Касымова Г.К.

Редакциялық алқа: т.ғ.д., проф. Кенжалиев Б.К., т.ғ.д., проф. Загородняя А.Н., т.ғ.д. Квятковский С.А., т.ғ.к. Көлдеев Е.И., х.ғ.к. Темирова С.С., PhD Касымова Г.К.

«Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов»: Материалы Межд. научно-практ. конф. / Сост.: к.х.н. Темирова С.С., к.т.н. Кульдеев Е.И., Садыкова Т.С. – Алматы, 2018. – 440 с.

«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары»: Халықар. ғыл. практ. конф. материалдары / Құраст.: х.ғ.к. Темирова С.С., т.ғ.к. Көлдеев Е.И., Садыкова Т.С. – Алматы, 2018. – 440 б.

ISBN 978-601-323-132-7

В Материалах конференции «Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов» представлены результаты фундаментальных и прикладных исследований в области металлургии цветных, редких и благородных металлов, обогащения минерального и техногенного сырья, получения высокочистых металлов и перспективных материалов, а также разработки новых и усовершенствования существующих технологических схем, процессов и аппаратов.

Материалы конференции предназначены для ученых и специалистов, работающих в области переработки минерального сырья и материаловедения.

«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары» атты конференцияның материалдарында түсті, сирек және асыл металдар металлургиясы, минералдық және техногенді шикізаттарды байыту, тазалығы жоғары металдар мен келешегі зор материалдарды алу, сонымен қатар жаңа технологиялық схемаларды, үрдістерді және аппараттарды жасап шығару және олардың бұрыннан келе жатқан түрлерін жетілдіру салаларындағы іргелі және қолданбалы зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Конференция материалдары материалтану және минералды шикізаттарды өңдеу саласында жұмыс жасайтын ғалымдар мен мамандарға арналған.

УДК 669
ББК 34.3

ISBN 978-601-323-132-7

© АО «ИМиО», 2018

ПЕРЕРАБОТКА ШЛАМОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРОЦЕССЕ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ОТХОДОВ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

<https://doi.org/10.31643/2018-7.23>

Килибаева С.К.¹, *Агапова Л.Я.¹, Кенжалиев Б.К.^{1,2}, Рузахунова Г.С.¹,
ORCID: 0000-0002-4188-3642 0000-0001-9180-7296 0000-0003-1474-8354 0000-0002-5843-662X

Байдуисенова А.Е.¹
0000-0001-7408-3572

¹АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, *gm.303.imo@mail.ru
²НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

Аннотация. В работе представлены результаты исследований по определению оптимальных условий переработки анодных шламов в серноокислом растворе с добавкой азотной кислоты с целью повышения степени извлечения в раствор никеля, кобальта и рения. Установлено, что оптимальные условия процесса химического вскрытия анодных шламов следующие: 2 М раствор серной кислоты с добавкой 70 г/дм³ азотной кислоты, соотношение Ж:Т = 20:1, температура 50 °С, продолжительность процесса 4 часа, скорость перемешивания пульпы 200 об/мин. При этом степень извлечения никеля и кобальта в раствор достигает 95-100 %, рения - до 70 %, а в кеке остается наименьшее количество этих металлов.

В последнее время в мире наблюдается рост извлечения ценных металлов из отходов и вторичного сырья. Отходы жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС), которые применяются для изготовления лопастей турбин реактивных двигателей и энергетических турбин, содержат до 9 % рения и являются перспективным видом вторичного рениевого сырья [1-8]. Наряду с дорогостоящим рением также представляет интерес извлечение других ценных цветных и редких металлов из этих отходов.

Известны технологии рециклинга рения из отходов ЖНС, сочетающие пиро- и гидрометаллургические методы [4-8]. Главной проблемой при переработке крупных кусков отходов ЖНС является их вскрытие. Электрохимические способы переработки таких отходов наиболее перспективны, так как при удачном выборе конструкции электролизера и электролита позволяют переводить металлы в раствор с достаточно высокими технологическими показателями.

Проведенные нами исследования [9-12] позволили предложить способ анодного растворения компактных отходов в серноокислом растворе с добавкой азотной кислоты. Никель, кобальт практически полностью, а рений до 80 % переходят в раствор, из которого они могут быть извлечены известными методами. При этом в процессе анодного растворения отходов образуется шлам, основу которого составляют вольфрам и тантал, и который содержит некоторое количество никеля, кобальта и рения.

Целью данной работы являлось химическое вскрытие анодного шлама в серноокислом растворе с добавкой азотной кислоты для наиболее полного перевода в раствор никеля, кобальта и рения.

Методика проведения экспериментов. Объектом наших исследований являлся шлам, образовавшийся при анодном растворении отходов ЖНС в виде крупных кусков лома лопастей турбин и содержащий, мас. %: 2,44 Re; 22,01 Ni; 1,73 Co; 2,09 Mo; 25,21 W; 12,38 Ta; 2,96 Cr; 1,68 Al; 1,76 Ti; 0,12 Nb; 2,06 Hf; 0,02 Pb; 24,50 O.

Химическое вскрытие анодного шлама проводили в термостатированных ячейках в 2 М растворе серной кислоты с добавкой азотной кислоты, при перемешивании пульпы с помощью магнитной мешалки. Исследовано влияние концентрации азотной кислоты в серноокислом растворе, соотношения Ж:Т, температуры, продолжительности процесса и скорости перемешивания на степень извлечения никеля, кобальта и рения из шламов в раствор. По окончании опытов были получены растворы и нерастворимые кеки, которые

отфильтровывали и промывали водой до нейтральной реакции. Химическим методом анализировали фильтраты, рентгенофлуоресцентным - кеки.

Влияние концентрации азотной кислоты. Концентрацию азотной кислоты в 2 М растворе серной кислоты изменяли в интервале 40; 50; 70; 105; 140 г/дм³. Условия проведения опытов: соотношение Ж:Т=20:1; продолжительность 4 часа, температура 50 °С; скорость перемешивания 200 об/мин. Масса шлама в каждом опыте 10 г. Результаты опытов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Влияние роста концентрации азотной кислоты на содержание Ni, Co и Re в растворе и в кеке (объем фильтратов – 170,0; 175,0; 160,6; 158,0; 156,0 мл; масса полученных кеков 6,12; 6,13; 6,16; 5,22; 5,39 г)

Концентрация HNO ₃ , г/дм ³	Содержание в растворе, г/дм ³			Содержание в кеке, %		
	Ni	Co	Re	Ni	Co	Re
40	11,49	1,09	0,997	3,440	0,278	0,894
50	11,37	1,03	0,975	3,518	0,279	0,716
70	13,11	1,24	1,065	2,298	0,198	0,621
105	8,77	0,60	0,56	2,503	0,203	0,653
140	7,22	0,49	0,50	2,675	0,238	0,588

С ростом концентрации азотной кислоты в сернокислом растворе до 70 г/дм³ степень извлечения в раствор Ni, Co и Re несколько возрастает, более заметно для никеля (от 87 до 95 %). Дальнейший рост концентрации азотной кислоты не оказывает заметного влияния на степень извлечения металлов в раствор, поэтому выбрана концентрация азотной кислоты 70 г/дм³. Кеки в целом представляют собой концентрат тугоплавких редких металлов (W, Ta, Mo, Hf, Nb).

Влияние соотношения жидкой фазы к твердой. Соотношение Ж:Т изменяли в пределах: 10:1; 20:1; 30:1; 40:1; 50:1. Условия проведения опытов: вскрытие шлама проводили в 2М растворе серной кислоты с добавкой 70 г/дм³ азотной кислоты; продолжительность процесса 4 часа, температура 50 °С; скорость перемешивания 200 об/мин. Масса шлама в каждом опыте 10 г. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние роста соотношения Ж:Т на содержание Ni, Co и Re в растворе и в кеке (объем фильтратов - 65,0; 160,0; 260,4; 350,0; 435,0 мл, масса полученных кеков 6,45; 6,16; 6,02; 6,40; 6,18 г)

Соотношение Ж:Т	Содержание в растворе, г/дм ³			Содержание в кеке, %		
	Ni	Co	Re	Ni	Co	Re
10:1	30,64	2,82	2,45	2,503	0,239	0,431
20:1	13,11	1,24	1,065	2,298	0,198	0,621
30:1	7,99	0,74	0,64	3,635	0,266	0,786
40:1	6,27	0,56	0,51	2,526	0,213	0,784
50:1	5,26	0,44	0,40	2,004	0,140	0,508

На рисунке 1 показано влияние соотношения Ж:Т на степень извлечения никеля, кобальта и рения в раствор.

Сравнивая результаты химического вскрытия шламов, можно отметить, что рост соотношения Ж:Т незначительно влияет на степень извлечения металлов в раствор. Поэтому оптимальное соотношение выбрали Ж:Т = 20:1.

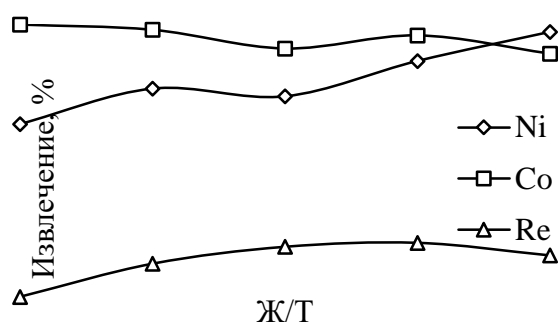


Рисунок 1 – Извлечение Ni, Co и Re в раствор в зависимости от Ж:Т

Влияние температуры процесса. Температуру процесса вскрытия шламов изменяли в пределах 25; 40; 50 °С. Вскрытие шламов проводили в 2 М растворе серной кислоты с добавкой 70 г/дм³ азотной кислоты, при соотношении Ж:Т=20:1; продолжительности процесса 4 часа, скорости перемешивания 200 об/мин. Масса шлама в каждом опыте 10 г. Результаты опытов по влиянию температуры на содержание Ni, Co и Re в растворе и в кеке представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Влияние роста температуры процесса на содержание Ni, Co и Re в растворе и в кеке (объем фильтратов 190,0; 172,0; 160,6 мл, масса кеков 7,65; 5,97; 6,16 г)

Температура, °С	Содержание в растворе, г/дм ³			Содержание в кеке, %		
	Ni	Co	Re	Ni	Co	Re
25	4,51	0,38	0,800	17,330	1,337	0,895
40	11,50	1,01	0,925	4,499	0,350	0,889
50	13,11	1,24	1,065	2,298	0,198	0,621

Зависимость извлечения Ni, Co и Re в раствор от температуры показана на рисунке 2.

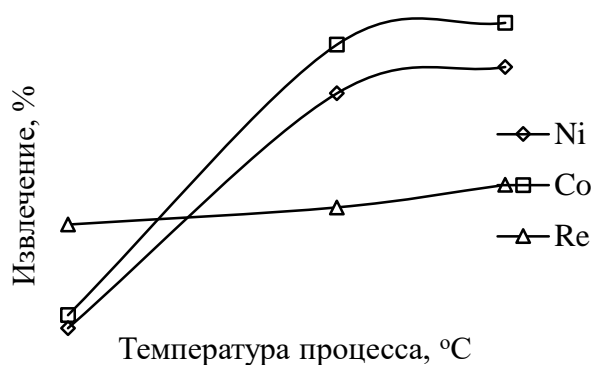


Рисунок 2 – Извлечение Ni, Co и Re в раствор в зависимости от температуры

С ростом температуры процесса степень извлечения металлов в раствор увеличивается. Оптимальная температура для химического вскрытия шламов 50 °С.

Влияние скорости перемешивания. Скорость перемешивания пульпы в процессе химического вскрытия шлама составляла 100; 200; 300 об/мин. Опыты проводили в 2 М растворе серной кислоты с добавкой 70 г/дм³ азотной кислоты; при температуре 50 °С, соотношении Ж:Т=20:1, продолжительности процесса 4 часа. Масса шлама во всех опытах составляла 10 г. Результаты опытов приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Влияние роста скорости перемешивания пульпы на содержание Ni, Co и Re в растворе и в кеке (объем фильтратов – 161,0; 160,6; 168,0 мл; масса полученных кеков 6,07; 6,16; 6,36 г)

Скорость перемешивания, об/мин	Содержание в растворе, г/дм ³			Содержание в кеке, %		
	Ni	Co	Re	Ni	Co	Re
100	12,41	1,07	1,054	4,537	0,376	0,764
200	13,11	1,24	1,065	2,298	0,198	0,621
300	10,96	0,98	0,974	6,172	0,464	0,811

Зависимость извлечения Ni, Co и Re в раствор от скорости перемешивания пульпы показана на рисунке 3. Увеличение скорости перемешивания пульпы от 100 до 200 об/мин повышает содержание металлов в растворе, а дальнейшее увеличение скорости перемешивания - снижает.

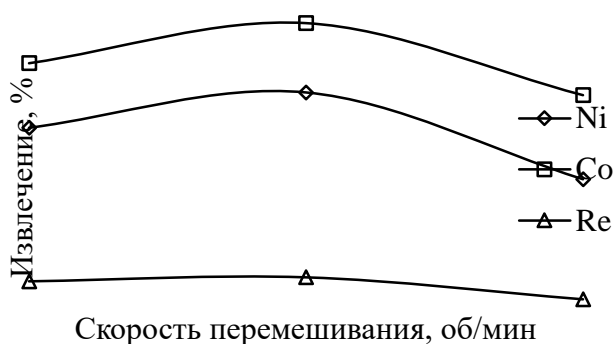


Рисунок 3 – Извлечение Ni, Co и Re в раствор в зависимости от скорости перемешивания пульпы

В интервале скорости перемешивания от 100 до 200 об/мин при химическом выщелачивании шламов, извлечение никеля составляет 90-95 %, кобальта 99-100 %, рения 67-70 %. Оптимальной скоростью перемешивания для вскрытия шламов является 200 об/мин, при этом в кеке остается наименьшее содержание никеля, кобальта и рения.

Влияние продолжительности процесса. Продолжительность процесса варьировали в пределах 2, 3, 4 и 5 часов. Опыты проводили в растворе 2 М серной кислоты с добавкой 70 г/дм³ азотной кислоты при температуре 50 °С, соотношении Ж:Т=20:1, скорости перемешивания 200 об/мин. Масса шламов во всех опытах составляла 10 г. Результаты исследований по изучению влияния продолжительности процесса вскрытия на содержание Ni, Co и Re в растворе и кеке приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Влияние продолжительности процесса на содержание Ni, Co и Re в растворе и в кеке (объем фильтратов с ростом продолжительности процесса – 175,0; 162,0; 160,6; 131,0 мл; масса полученных кеков 5,16; 5,28; 6,16; 5,16 г)

Продолжительность процесса, час	Содержание в растворе, г/дм ³			Содержание в кеке, %		
	Ni	Co	Re	Ni	Co	Re
2	9,83	0,88.	0,911	7,944	0,602	0,832
3	12,28	1,07	0,964	4,049	0,362	0,829
4	13,11	1,24	1,065	2,298	0,198	0,621
5	16,64	1,52	1,320	1,674	0,144	0,740

Из таблицы 5 следует, что с ростом продолжительности процесса увеличивается содержание металлов в растворе, а в кеках, наоборот, содержание металлов снижается. С ростом продолжительности процесса цвет кеков изменяется от темно-серого до светло-серого, а цвет фильтратов от светло-изумрудного до темно-изумрудного.

Зависимость извлечения Ni, Co и Re в раствор от продолжительности процесса показана на рисунке 4.



Рисунок 4 – Извлечение никеля, кобальта и рения в раствор в зависимости от продолжительности процесса

С повышением продолжительности процесса степень извлечения никеля, кобальта и рения в раствор увеличивается. Никель переходит в раствор на 80-99%, кобальт на 90-100 %, рений на 65-70%. Так как рост продолжительности процесса до пяти часов приводит к незначительному увеличению извлечения металлов в раствор, то поэтому нами выбрана оптимальная продолжительность процесса 4 часа.

Выводы. Таким образом, выявлено, что оптимальными условиями переработки шламов, полученных в процессе анодного растворения отходов ЖНС, с целью доизвлечения из них и перевода в раствор никеля, кобальта и рения являются: 2 М раствор серной кислоты с добавкой 70 г/дм³ азотной кислоты, соотношение Ж:Т =20:1, температура 50 °С, скорость перемешивания раствора 200 об/мин, продолжительность процесса 4 часа. При этих условиях наблюдается наибольшая степень перехода металлов в раствор: 95-100 % никеля и кобальта, до 70 % рения, а в кеках остается наименьшее количество этих металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Каблов Е. Н., Петрушин Н. В., Светлов И. Л., Демонис И. М. Литейные жаропрочные никелевые сплавы для перспективных авиационных ГТД // Технология легких сплавов. - 2007. - № 2 - С. 6-16.
- 2 Парецкий В. М., Бессер А. Д., Гедгагов Э. И. Пути повышения производства рения из рудного и техногенного сырья // Цветные металлы. - 2008. - № 10. - С. 17-21.
- 3 Касиков А. Г., Петрова А. М. Рециклинг рения из отходов жаропрочных и специальных сплавов // Технология металлов. - 2010. - № 2. - С. 2-12.
- 4 Петрова А. М., Касиков А. Г., Громов П. Б., Калинин В. Т. Извлечение рения из отходов сложнолегированных жаропрочных сплавов на основе никеля // Цветные металлы. - 2011. - №11. - С. 39-43.
- 5 Петрова А. М., Касиков А. Г. Извлечение рения из отходов обработки и эксплуатации жаропрочных никелевых суперсплавов // Авиационные материалы и технологии. - 2012. - №3. - С. 9-13.
- 6 Палант А. А., Левчук О. М., Брюквин В. А. Комплексная электрохимическая технология переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений // Цветная металлургия. - 2007. - №11. - С. 11-12.
- 7 Палант А. А., Левчук О. М., Брюквин В. А., Левин А. М., Парецкий В. М. Комплексная электрохимическая переработка металлических отходов ренийсодержащего жаропрочного никелевого сплава в сернокислых электролитах // Электрометаллургия. - 2010. - №7. - С. 29-33.

8 Чернышева О. В., Дробот Д. В. Варианты электрохимической переработки ренийсодержащего жаропрочного сплава // Химическая технология. - 2017. - Том 18. - №1. - С. 36-42.

9 Агапова Л.Я., Абишева З.С., Килибаева С.К., Алтенова А.Н., Яхияева Ж.Е., Рузахунова Г.С., Сапуков И.А., Байсакалова П.А. Электрохимическое вскрытие техногенных отходов жаропрочных никелевых суперсплавов // Матер. XX Межд. научно-техн. конф. «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» 15-16 апреля 2015 г. Екатеринбург, - 2015. С. 280-285.

10 Килибаева С.К., Абишева З.С., Агапова Л.Я., Яхияева Ж.Е., Алтенова А.Н., Рузахунова Г.С., Сапуков И.А., Байсакалова П.А. Об анодном растворении техногенных отходов жаропрочных никелевых суперсплавов в серноокислых растворах // Матер. Межд. научн. конф. «Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов» 14-17 сентября 2015 г. Алматы: 2015. С. 163-166.

11 Агапова Л.Я., Абишева З.С., Килибаева С.К., Алтенова А.Н., Яхияева Ж.Е., Рузахунова Г.С., Сапуков И.А., Байсакалова П.А. Вскрытие отходов жаропрочных никелевых суперсплавов электрохимическим методом // Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии: Матер. XI Межд. научно-практ. конф.- М.: ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», 2015. – С. 58-61.

12 Агапова Л.Я., Абишева З.С., Килибаева С.К., Яхияева Ж.Е. Электрохимическая переработка техногенных отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов в серноокислых растворах // Цветные металлы. - 2017. №10. - С 69-74.

PROCESSING OF SLIMES OBTAINED IN THE PROCESS OF ANODIC DISSOLUTION OF WASTES HEAT-RESISTANT NICKEL ALLOYS

Kilibayeva S.K.¹, *Agapova L.Ya.¹, Kenzhaliev B.K.^{1,2}, Ruzakhunova G.S.¹,
ORCID: :0000-0002-4188-3642 0000-0001-9180-7296 0000-0003-1474-8354 0000-0002-5843-662X
Baiduisenova A.E.¹
0000-0001-7408-3572

¹“Institute of Metallurgy and Beneficiation” JSC, Almaty, Kazakhstan,
*rm.303.imo@mail.ru;

²“Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev” NJSC,
Almaty, Kazakhstan

Abstract. *In work results of researches of to determine the optimum conditions of processing of anodic slimes in in sulfuric acid solutions with nitric acid added in order to increase the recovery of nickel, cobalt and rhenium in to solution are presented. It has been established that the optimum conditions for the chemical dissolution of anode slimes are as follows: 2 M sulfuric acid with added of nitric acid 70 g / dm³, a ratio of L:S = 20:1, a temperature of 50 °C, a process time of 4 hours, a pulp mixing rate of 200 rpm. At the same time, the degree of extraction of nickel and cobalt in to solution reaches 95-100%, rhenium - up to 70%, and the least quantity of these metals remains in the cake.*