

[42] Shirbin S.J., Boughton B.A., Zammit S.C., Zanatta Sh.D., Marcuccio S.M., Hutton C.A., Williams S.J. /Copper-free palladium-catalyzed Sonogashira and Hiyama cross-couplings using aryl imidazol-1-ylsulfonates. *Tetrahedron Lett.*, 2010. v.51. - p.2971-2974.

[43] Wu D.F., Yang M.J., Wang Y., Gao G.W., Men J. /A facile and efficient synthetic method for 4-phenylethynylphthalic anhydride. *Chin. Chem. Lett.*, 2011. v.22. - p.159-162.

[44] Sawant D.N., Tambade P.J., Wagh Y.S., Bhanage B.M. /FeCl<sub>3</sub>/PPh<sub>3</sub>-catalyzed Sonogashira coupling reaction of aryl iodides with terminal alkynes. *Tetrahedron Lett.*, 2010. v.51. - p.2758-2761.

[45] Thakur K.G., Jaseer E.A., Naidu A.B., Sekar G. / An efficient copper(I) complex catalyzed Sonogashira type cross-coupling of aryl halides with terminal alkynes. *Tetrahedron Lett.*, 2009. v.50. - p.2865-2869.

[46] Chen H.-J., Lin Z.-Y., Li M.-Y., Lian R.-J., Xue Q.-W., Chung J.-L., Chen S.-C., Chen Y.-J. / A new, efficient, and inexpensive copper(II)/salicylic acid complex catalyzed Sonogashira-type cross-coupling of haloarenes and iodoheteroarenes with terminal alkynes. *Tetrahedron*. 2010. v.66. - p.7755-7761.

Минбаев Б.О., Егембердиева З.М.

#### Терминалдық ацетилендердің бірігу реакциялары

**Түйіндеме:** Мақалада соңғы жылдары жарыққа шыққан терминалдық ацетилендердің кросс-бірігу Соногашира және Сузуки типті реакциялары бойынша жүргізілген кейбір зерт-теулердің нәтижелері қорытылған, реакция механизмі келтірілген. Қарастырылған реакция-лардың жоғары синтетикалық потенциалы мен мүмкіндіктері атап көрсетілген.

**Түйін сөздер:** Терминалдық ацетилендер, реакции кросс-бірігу реакциялары, палладий және мыс катализаторлары, палладий-фосфиндік комплекстер, Соногашира және Сузуки реакциялары.

Minbayev B.O., Yegemberdieva Z.M.

#### The coupling reactions of the terminal acetylenes

**Summary.** The article briefly summarizes the results of studies which had emerged in recent years in the field of Sonogashira and Suzuki coupling reactions of terminal acetylenes, the reaction mechanism was considered. The high synthetic potencial and possibilities of the considered reactions are noted in the article.

**Key words:** Terminal acetylenes, cross-coupling reaction, palladium and copper catalysts, palladium-phosphine complexes, Sonogashira and Suzuki reactions.

УДК 66.087:669.243.27

Л.Я. Агапова<sup>1</sup>, С.К. Килибаева<sup>1</sup>, З.С. Абишева<sup>2</sup>, А.Н. Алтенова<sup>1</sup>,  
Ж.Е. Яхияева<sup>1</sup>, П.А. Байсакалова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Центр наук О Земле, металлургии и обогащения,

<sup>2</sup>Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева,  
Алматы, Республика Казахстан, gm.303.imo@mail.ru)

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ И НИКЕЛЯ ПО ПРОДУКТАМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВСКРЫТИЯ ОТХОДОВ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

**Аннотация.** Отходы обработки и эксплуатации жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС), содержащие до 9 % рения, 50-75 % никеля, других цветных и редких металлов, являются одним из наиболее перспективных видов вторичного рениевого сырья. В Казахстане переработка такого сырья отсутствует. Извлечение ценных металлов из этих отходов представляет значительные сложности. Разработка эффективных технологий переработки отходов ЖНС на сегодняшний день остается актуальной задачей. Представлены результаты исследований по анодному растворению отходов ЖНС в виде лома рабочих лопаток роторов турбин двигателей. Изучено распределение рения и никеля по продуктам электрохимического вскрытия отходов. При электрохимическом вскрытии отходов сплавов в серноокислом электролите практически весь рений и более 50 % никеля переходят в раствор. Другая часть никеля остается в шламе. Из объединенных растворов от вскрытия отходов ЖНС и шлама рений выделили методом экстракции, а никель после извлечения рения полностью осадил раствором аммиака в никелевый концентрат.

**Ключевые слова:** отходы жаропрочных никелевых сплавов, электрохимическое вскрытие, рений, никель, распределение, экстракция, осаждение никелевого концентрата

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) обладают высоким сопротивлением пластической

деформации и разрушению при действии высоких температур и окислительных сред. Наиболее широкое применение эти сплавы получили в авиационных двигателях для изготовления рабочих и сопловых лопаток, дисков ротора турбины, деталей камеры сгорания и т.п. Жаропрочные никелевые сплавы способны работать до температур 1050-1100 °С в течение сотен и тысяч часов при высоких статических и динамических нагрузках

Своими особыми свойствами сплавы обязаны включению в их состав редких и дорогих элементов, таких, например, как рений. Отходы обработки и эксплуатации сложнoleгированных жаропрочных никелевых сплавов, содержащих до 9 % рения, являются одним из наиболее перспективных видов вторичного рениевого сырья [1-2]. Доля рения, получаемого из вторичного сырья, составляет в мире 15-20 % от объема его производства. В США ежегодно из вторичного сырья регенерируется до 2 т рения, в России – 1 т. В Казахстане переработка подобного вторичного сырья отсутствует. В основном жаропрочные никелевые сплавы содержат от 50 до 75 вес.% никеля, от 3 до 15 вес.% таких металлов, как кобальт, хром и, при необходимости, алюминий, а также от 1 до 10 вес.% одного или нескольких элементов из ряда тантал, ниобий, вольфрам, молибден, рений, платина и гафний [3]. Поэтому наряду с дорогостоящим рением представляет интерес извлечение и других ценных цветных и редких металлов в плане комплексной переработки отходов ЖНС.

Извлечение ценных металлов из этих отходов представляет значительные сложности. Для кусковых отходов чаще всего предлагают использовать электрохимические методы, основанные на анодном растворении материала под действием постоянного или переменного токов с переводом в раствор либо рения, либо никелевой основы сплава с концентрированием рения в анодном шламе [3-7].

Несмотря на достаточно большое число предлагаемых схем рециклинга рения и других ценных металлов из отходов жаропрочных никелевых сплавов, разработка эффективных технологий переработки отходов этих материалов на сегодняшний день остается актуальной задачей.



В данной работе представлены результаты исследований по анодному растворению отходов жаропрочных никелевых сплавов, представляющих собой компактные куски лома рабочих лопаток роторов турбин двигателей (рисунок 1), и изучению распределения рения и никеля по продуктам электрохимического вскрытия отходов.

**Рис. 1.** Рабочая лопатка ротора турбины двигателя из литейного никелевого жаропрочного сплава, бывшая в эксплуатации

Химический и фазовый состав отходов ЖНС определяли с использованием атомно-эмиссионного спектрального, рентгенофлуоресцентного (таблица 1) и рентгенофазового методов анализа.

**Таблица 1. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа отходов жаропрочных никелевых сплавов, (мас.) %**

Элементы	Содержание, (мас.) %	Элементы	Содержание, (мас.) %	Элементы	Содержание, (мас.) %
Re	2,997	Co	11,544	P	2,684
W	4,381	Fe	0,238	Si	1,925
Ta	3,936	Cr	6,265	Cl	0,317
Hf	1,476	Al	7,252	S	0,154
Mo	0,982	Mg	0,810		
Ni	54,038	Ca	1,002		

По результатам РФА отходы сплавов представляют собой в качестве основы твердый раствор Re, W, Ta в никеле, имеющий кубическую решетку (параметр  $a = 0,3585$  нм,  $Ni_{\text{эт.}} = 0,3524$  нм). Также обнаружены TaC и W в очень-очень малых количествах.

**Методика проведения эксперимента.** Опыты по анодному растворению отходов жаропрочных никелевых сплавов проводили в специально сконструированном лабораторном электролизере без разделения анодных и катодных пространств с использованием титановых электродов. Отходы ЖНС в виде компактных кусков массой 20-44 г подвергали воздействию анодного постоянного тока в сернокислых растворах ( $100 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) при плотности тока  $1000\text{-}2000 \text{ А/м}^2$ , температуре  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  при перемешивании в течение 23-50 час до их полного растворения.

Результаты химического анализа растворов, полученных после вскрытия отходов ЖНС, показали, что содержание металлов в этих растворах может достигать,  $\text{г/дм}^3$ : 0,60-1,14 рения, 7,02-10,98 никеля, 1,52-2,54 кобальта.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа шламы от вскрытия отходов ЖНС содержат (мас. %) рения в пределах 0,54-0,96; никеля – 51-59; кобальта – 3,9-6,3; вольфрама – 10,5-16,4; тантала – 7,1-11,2; молибдена – 1,5-2,8; алюминия – 2,9-4,8; гафния – 1,7-3,4; кислорода – 4,8-18,7.

Распределение рения и никеля в раствор составило 100,94 и 53,95 %, в шлам 8,41 и 50,09 %. Невязка, соответственно, 9,35 и 4,04 %.

Таким образом, при электрохимическом вскрытии отходов жаропрочных сплавов в сернокислом электролите ( $100 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) в раствор переходит практически весь (около 100 %) рений, свыше 50% никеля, молибдена и кобальта, около 80% хрома. Вольфрам, тантал, гафний и, частично, молибден и кобальт остаются в шламе.

Проведенные исследования по выбору способа вскрытия шлама показали, что достаточно эффективными способами являются химические способы вскрытия шламов в растворах серной кислоты с добавками пероксида водорода или концентрированной азотной кислоты. При этом степень перехода в раствор в зависимости от условий вскрытия составляет, %: 69 - ~ 100 рения; 43 – 90 никеля; 2 – 4 вольфрама; 64 – 82 молибдена; 36 – 90 кобальта.

Из объединенных растворов после анодного вскрытия отходов сплавов и химического вскрытия шламов экстракционным методом извлекали рений.

Исследования по экстракции рения проводили с раствором, содержащим,  $\text{г/дм}^3$ : 0,35 рения; 3,93 никеля; 0,73 кобальта; 0,56 хрома; 0,49 алюминия, 0,14 молибдена; 0,02 вольфрама. В качестве экстрагента использовали триалкиламин с керосином и 2-этилгексанолом. Экстракцию рения проводили при О:В=1:5, продолжительности контакта фаз 5 мин, температуре  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Расслоение фаз произошло быстро без образований взвеси. Содержание рения и примесей в экстракте составило,  $\text{г/дм}^3$ : 1,48 Re, 0,003 Ni, 0,05 W, степень извлечения рения в экстракт - 98,17 %. Рэкстракцию рения проводили раствором аммиака (с концентрацией 4 моль/л) при соотношении О:В = 2:1. Степень извлечения рения в рэкстракт составила 98,96%.

Полученный из рэкстракта черновой перренат аммония далее может быть переработан методом электролиза для получения марочного перрената аммония.

Также проводили экстракцию рения из более концентрированных по рению, никелю и другим элементам растворов. В целом можно отметить, что экстракция рения из сернокислого раствора после электрохимического растворения отходов жаропрочных сплавов протекает достаточно хорошо.

Из сернокислого рафината, оставшегося после экстракции рения, раствором аммиака осаждали соединения никеля. Раствор рафината содержал,  $\text{г/дм}^3$ : 7,60 Ni; 1,86 Co; 1,41 Cr; 0,07 Mo; 0,48 Al; 0,05 Fe; 0,12 Si. После добавления в раствор рафината аммиака и отстаивания раствора из него выпал осадок темно-серого цвета. По данным рентгенофазового анализа осадок представляет собой рентгено-аморфную фазу. Химический состав осадка, полученного из рафинатов после экстракции рения осаждением аммиаком, приведен в таблице 2.

**Таблица 2. Химический состав осадка, полученного из рафинатов после экстракции рения осаждением концентрированным аммиаком**

Элементы	Содержание, (мас.) %	Элементы	Содержание, (мас.) %	Элементы	Содержание, (мас.) %
Ni	30,37	Hf	0,23	Si	0,12
Co	10,27	Mo	0,16	S	4,73
Cr	7,53	Fe	0,09	O	41,70
Al	2,46	W	0,08		

Таким образом, по данным химического анализа из рафината в осадок перешли практически полностью никель, кобальт, хром, алюминий, 57% молибдена, 40 % железа и некоторое количество кремния и серы. Полученный осадок является никелевым концентратом с повышенным содержанием кобальта и хрома и может быть направлен на дальнейшую переработку с целью извлечения из него цветных металлов.

**Выводы.** Результаты исследований показали, что при анодном растворении компактных кусков отходов жаропрочных никелевых сплавов под действием постоянного тока в растворах серной кислоты ( $100 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) при плотности тока  $1000\text{-}2000 \text{ А/м}^2$  и температуре  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  рений может быть переведен в раствор практически полностью. Никель при этом более чем на 50% переходит в раствор, а оставшаяся часть переходит в шлам. Из объединенных растворов от вскрытия отходов жаропрочных сплавов и шламов рений может быть извлечен известным экстракционным методом в виде черного перрената аммония. Никель из раствора рафината после экстракции из него рения может быть полностью осажден раствором аммиака в никелевый концентрат с повышенным содержанием кобальта и хрома.

Работа выполнена по гранту № 4351/ГФ4.

#### 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] Патент 2313589 RU Способ выделения ценных металлов из суперсплавов / Штоллер В., Ольбрих А., Меезе-Марктшеффель Ю., Мати В., Ерб М., Нитфельд Г., Гилле Г. (DE - Германия). Патентообладатель: Х. К. ШТАРК ГМБХ (DE - Германия). Заявл. 14.11.2001 DE 10155791.4 Оpubл. 10.08.2004.
- [4] Патент 5776329 US. Method for the decomposition and recovery of metallic constituents from superalloys / Krynitz U., Olbrich A., Kummer W., Schloh M.; publ. 07.07.98.
- [5] Патент 2401312, Россия, Способ электрохимической переработки металлических отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений. МПК С 22 В 23/00, С 22В 61/00. ИМЕТ РАН. Палант А.А., Брюквин В.А., Левчук О.М., Палант А.В., Левин А.М. заявл. 09.04.2009. Оpubл. 10.10.2010.
- [6] 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 серноокислых электролитах // Электromеталлургия. 2010. №7. С. 29-33. (ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТMET»)
- [7] Патент 2330900, Россия, Способ извлечения рения (VII) из кислого раствора / Касиков А.Г., Петрова А.М. ИХТРЭМС КНЦ РАН. заявл. 04.12.2006. Оpubл. 10.08.2008. Бюл. №22.

Агапова Л.Я., Килибаева С.К., Әбішева З.С., Алтенова А.Н., Яхияева Ж.Е., Байсакалова П.А.

**Ыстыққа төзімді никель қорытпаларының қалдықтарын электрохимиялық ашу кезінде өнімдеріне рений мен никелдің бөлінуі**

**Түйіндеме.** Ыстыққа төзімді никель қорытпаларының (БТНҚ) қалдықтарын электрохимиялық ашу кезінде күкіртқышқылды электролите ток тығыздығы  $1000\text{-}2000 \text{ А/м}^2$ , температурасы  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ -та ренийдің барлығы және 50 % никель ерітіндіге өтеді. Никельдің басқа бөлігі шламда қалады. БТНҚ қалдықтарын ашуда біріктірілген ерітінділерден және шламнан ренийді экстракция әдісімен бөліп алдық (экстрактқа ренийдің бөліну дәрежесі - 98,17 %, ал реэкстракта - 98,96%), ал никельді аммиак ерітіндісімен ренийді толық бөліп алғаннан кейін никель концентратын тұндырдық.

**Түйін сөздер:** ыстыққа төзімді никель қорытпаларының қалдықтары, электрохимиялық ашу, рений, никель, бөліну, экстракция, никель концентратын тұндыру.

Agapova L.Ya., Kilibayeva S.K., Abisheva Z.S., Altenova A.N., Yakhyaeva Zh.E., Baysakalova P.A.

**Distribution of rhenium and of nickel on products of electrochemical opening of waste of nickel superalloys**

**Abstract.** At electrochemical opening of waste of alloys in sulfuric acid electrolyte at  $1000\text{-}2000 \text{ A / m}^2$  current density and a temperature of  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  almost all rhenium and 50% nickel goes into solution. Another part of nickel remained in the slag. From the combined solutions after opening of the waste of HNS and of slag the rhenium isolated by extraction (degree of extraction of rhenium in the extract - 98.17%, in reextract - 98.96%) and after extraction of rhenium is precipitated by ammonia solution the nickel completely to in the nickel concentrate.

**Key words:** waste of heat-resistant nickel alloys, electrochemical opening, rhenium, nickel, distribution, extraction, precipitation of nickel concentrate