

самородного и покрытого кварцем. Проведено трехстадийное гравитационное обогащение руды, максимальное извлечение золота в концентрат составило 47,2 %. При флотационном обогащении в замкнутом цикле (3 перемычки) извлечение золота в концентрат составило 64,7 %. Прямое цианидное выщелачивание исходной руды, измельченной до крупности класса –0,071 мм (80 % и 90 %), позволило перевести в раствор от 86,3 до 90,9 % золота.

Ключевые слова: окисленная золотосодержащая руда, флотация, гравитация, гравикоцентрат, флотоцентрат, цианирование

Received 01.06.2017

УДК 662.2.01

**Комплексное использование
минерального сырья. № 3. 2017.**

А. В. БАЛИХИН, О. Э. БАРКОВСКАЯ*

*Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва, Россия,
e-mail: andrefrenc@gmail.com

ПЕРСПЕКТИВЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ГАЗОВ. ОБЗОР

Резюме: В статье рассмотрены проблемы извлечения рения и других редких металлов из фумарольных газов вулкана Кудрявый на острове Итуруп. Дан обзор разработанных и запатентованных технологий извлечения ReS_2 из высокотемпературных вулканических газов, а также описано первое в мире месторождение рения, представленное фумарольным полем с действующими источниками глубинных флюидов. На основе комплексных физико-химических исследований газовых струй вулкана показан их стационарный характер, дана характеристика фумарольных кор, описан и подтвержден состав первого собственного минерала рения – рениита, дана оценка выноса металлов вулканическими газами, который может достигать 20-36 т/год. Основной вклад в валовый расход газов на вулкане составляет эмиссия с парящих площадок, достигающая 20000 – 30000 т/сут. при скорости 0,12–0,7 м/с, в то время как скорости газов мощных фумарол 8–120 м/с. Приведен обзор сорбционного метода выделения рения из сернокислых растворов ионитами различных марок. Сделан вывод о целесообразности извлечения рения, индия, германия и других металлов из единственного в России и мире месторождения, а фумарольные парогазовые выбросы вулкана можно рассматривать как новый тип уникального комплексного минерального сырья. Причем объем извлеченного рения может полностью удовлетворить потребности страны и исключить зависимость ее промышленности от импорта. Получать рений в промышленных масштабах планируется в 2020 году. Риски вложений в производство редкометалльного концентрата из газов экспертами считаются оправданными.

Ключевые слова: рений, фумарольные газы, улавливание, извлечение, сорбция, иониты, вулкан Кудрявый, остров Итуруп

Введение. Высокотемпературная редкометалльная парогазовая система вулкана Кудрявый на острове Итуруп уже четверть века привлекает внимание исследователей, с момента обнаружения в продуктах фумарол редкометалльной минерализации. Крупнейший специалист в области редких тугоплавких металлов Е.М. Савицкий писал: «Многие редкие элементы пока еще мало применяются в промышленности из-за недостаточного знания их свойств. У рения же открыто так много положительных качеств, что он стал остродефицитным металлом. Любые его количества будут поглощены промышленностью. Рений – это надежность, прочность, качество» [1]. С развитием высокотехнологичных отраслей промышленности рений все больше используется в электронике и электротехнике, авиакосмической и ракетной технике, химической промышленности.

В связи с развитием ракетной техники на гиперзвуковых скоростях возможно использование рения как одного из конструкционных материалов для покрытий и создания жаропрочных и жаростойких сплавов. Хорошо известно, что в нашей стране и других наиболее развитых странах мира, идут интенсивные работы над созданием гиперзвуковых летательных аппаратов (ГЗЛА), развивающих скорость до 2 км/с в плотных слоях атмосферы, в связи с чем температура на обтекателях может достигать нескольких тысяч градусов. В ядерных боевых блоках, атакующих цели из космоса, эта проблема решается путем абляции или испарения «жертвенного слоя», о чём говорил Генеральный конструктор АО «ВПК НПО машиностроения» Г.А. Ефремов [2]. Но управляемые ГЗЛА должны сохранять аэродинамическую форму. Нельзя «затуплять» изделие, чтобы у него

обгорали носок и кромки крыльев. На «Шаттлах» и «Буране» использовались в качестве теплозащиты графитовые материалы. Для двигателей ГЗЛА также необходимы новые материалы.

Использование рения в лопатках турбин авиационных двигателей позволит сжигать топливо при более высоких температурах, что приведет к увеличению мощности силовой установки и снижению расхода горючего. Разработанные во Всероссийском научно-исследовательском институте авиационных материалов монокристаллические жаропрочные сплавы нового поколения марок ВЖМ4 и ВЖМ8, содержащие рений, % мас. (6-6,3) и рутений (4-6), имеют повышенные характеристики высокотемпературной длительной прочности и отличаются высоким температурным уровнем работоспособности, примерно на 50-80 °С выше, чем у жаропрочного сплава ЖС32, применяемого для изготовления монокристаллических лопаток серийных авиационных ГТД. Для авиационной промышленности могут представлять интерес сплавы на основе рения, которые используются в качестве лигатуры, состава, мас. %: Mo 13-17, Ni 9-12, Al 0,4-5, Re – остальное. Его характеристики: степень выхода рения в слиток при изготовлении лигатуры 91,3-93,7 %; степень усвоения при выплавке жаропрочных Ni-сплавов 100 %, при этом прочность сплавов повышается на 13-15 %, пластичность – на 8 % [3].

Конструкционные материалы с содержанием W-Re (BP 5, BP 20, BP 27ВП, BAP 5, BAP10, BP10T2, BP20T2), Mo-Re (MP 47ВП), Ni-Re и Fe-Ni-Re (HP 10 ВП, 40Н 10 РВП) нашли применение в электронике и электротехнике. Сплав BP 15 (W+15 % Re) используется в производстве электрических контактов, в приборостроении применяются сплавы BP 5, BP 20 (термопарная проволока), также 40 КНХМР с содержанием Re 7%. В микроэлектронике, например, применяется для получения прецизионных термостабильных тонкопленочных резисторов в соотношении, %: Re 65-80, Si 20-35, V 1-10 [4]. Это расширяет диапазон в сторону увеличения электрического сопротивления и повышает термостойкость резисторов. Работы проводились в Федеральном научно-производственном центре «НИИПИ» «Кварц» им. А.П. Горшкова (ранее ЦНИИ-11), который в настоящее время осваивает ряд высоких технологий.

Pt-Re-сплавы используются в нефтехимическом оборудовании.

Рений встречается в порфириновых медных рудах как металл, сопутствующий молибдену. Например, в чилийских рудах содержится около 0,025 % мас.

Re. В Иране на меднорудном месторождении Sar Cheshmeh MoS₂ содержит 0,065 мас. % Re. В США и Канаде встречались более богатые рениевые руды, но эти месторождения уже отработаны.

В США рений производит фирма «Phelps Dodge» (около 4 т в год) как побочный продукт обогащения медно-молибденовой руды месторождения Sierrita [5].

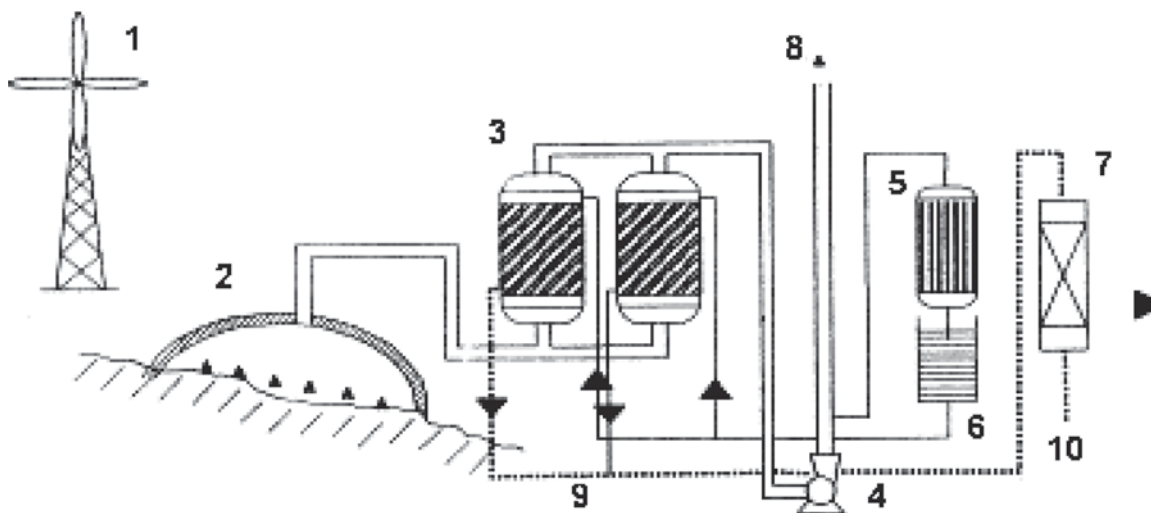
Связь рения с молибденом обусловлена изоморфизмом MoS₂ и ReS₂. Содержание рения в молибденидах различных месторождений составляет от 10⁻⁵ до 10⁻¹ мас % [6].

В Германии сырьем для извлечения рения служили свинцово-цинковые возгоны после вельцевания пылей, полученных при шахтной плавке сланцев. Рений в них находился в составе Re₂O₇ и при выщелачивании переходил в раствор с содержанием металла около 10 г/дм³ [7, 8].

Подтвержденные мировые запасы рения, по оценкам USGS, составляют 10-15 тыс. т. Общие запасы, извлечение которых рентабельно при существующих ценах, оцениваются всего в 2,5 тыс. т, из которых 1,3 тыс. т приходится на Чили, занимающей 53 % в мировых запасах. Второй страной по объему запасов является США, с долей 16 %. Россия занимает в мировых показателях 12 %. Казахстан занимает четвертое место с долей 8 %. Заметными владельцами запасов являются Армения, Перу и Канада [9].

Основными сырьевыми источниками промышленного производства рения являются молибденовые и медные концентраты, при пирометаллургической переработке которых он возгоняется в виде Re₂O₇. Из газовой фазы его извлекают адсорбцией в растворы серной кислоты (промывная кислота) или растворы сульфитов щелочных металлов [10, 11]. Из сернокислых растворов рений извлекают методами ионного обмена или экстракции с последующим выделением конечного продукта (в основном перрената аммония NH₄ReO₄) [7].

В Казахстане перренат аммония получали до настоящего времени попутно на двух медных заводах (Балхаш, Жезказган) и Шымкентском свинцовом заводе при переработке собственного минерального сырья на целевые металлы. Суммарное производство соли рения 3-х заводов Казахстана вывело его в одного из крупных производителей в мире. Однако с конца прошлого столетия ситуация с выпуском перрената аммония на заводах Казахстана существенно изменилась. В связи с пуском медного завода в Жезказгане и внедрением экстракционной технологии извлечения рения из промывной серной кислоты поступление жезказ-



1 – ветроэнергетическая установка, 2 – бетонный купол для сбора вулканического газа в газоход, 3 – блок адсорберов, 4 – вентилятор- регулятор давления в адсорберах, 5 – конденсатор-холодильник, 6 – сборник кислотного конденсата, 7 – ионообменная колонна, 8 – сброс отработанного газа, 9 – регенерация цеолита с получением бедного раствора, 10 – насыщенная смола на переработку

Рисунок 1 – Технологическая схема процесса концентрирования дисульфида рения

ганского концентрата на Балхашский горно-металлургический комбинат постепенно сокращалось, а затем вообще прекратилось. Кроме того, ренийсодержащие месторождения Коунрад, Саяк, руды которых перерабатывались на этом комбинате, были выработаны. Отсутствие сырья привело к прекращению выпуска перрената аммония в Балхаше (1990 г.) и Шымкенте (2008-2010 гг.). А исторические перемены в экономике Казахстана – к передаче этих предприятий в частные руки. И как следствие, к потере редкометалльного цеха и высококвалифицированных специалистов [12].

Перспективы извлечения рения из природного сырья в России. Фумарольные газы как сырьевой источник. В России на сегодня отсутствует минерально-сырьевая база для получения рения в промышленных масштабах. Поэтому исключительно важным является открытие, сделанное в 1992 г. российскими вулканологами под руководством Г.С. Штейнберга на острове Итуруп, суть которого состоит в том, что в фумарольных газах вулкана Кудрявый содержатся рений, селен, теллур, индий, германий и другие редкие элементы, а также принципиальная возможность их извлечения. В результате произведенных в 1989-2002 годах поисково-оценочных работ Института вулканологии и геодинамики РАН было выдано свидетельство Министерства природных ресурсов РФ № ЮСХ02МЕТ 10006 от 19.07.2002 об открытии первого в мире месторождения рения, представленного фумарольным полем с действующими источниками высокотемпературных глубинных

флюидов, что означает, что месторождение формируется до сих пор.

Описанные выше технологии получения рения не могут быть применены для извлечения этого металла из вулканических газов из-за низких концентраций в серноокислых растворах, являющихся недостаточно рентабельными для промышленного получения металла.

В 1999 г. сотрудниками Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов была разработана и запатентована технология извлечения ReS_2 из высокотемпературных вулканических газов [13]. По этому способу газы, имеющие температуру $600\text{ }^\circ\text{C}$ и ниже, пропускают через фильтрующий слой в течение 1-30 сут. с последующей заменой носителя, а поглотитель, содержащий сульфиды рения и других металлов, направляют на гидрометаллургическую переработку. Технологическая схема процесса концентрирования дисульфида рения представлена на рисунке 1 [14].

В качестве носителя предложено использовать минеральную вату, активированный уголь, гранулированный оксид алюминия, углеткань или предпочтительно природный цеолит фракции 1-8 мм. Алумосиликаты очень пористые. Их внутренняя адсорбирующая поверхность – около 2 м^2 на 1 г цеолита. Крупное месторождение цеолитов (Лютоторское) есть на Сахалине, откуда их можно доставлять на вулкан Кудрявый. Сравнительные характеристики фильтрующего слоя представлены в таблицах 1-3.

Таблица 1 - Содержание металлов в природном цеолите (г/т) после пропускания вулканического газа через фильтрующий слой

Время контакта, сут	18	18	17	17	17	10	2
Температура газа, °С	580	600	610	761	761* (550 °С)	550	550
Re	550	475	200	150	640	110	12
Mo	200	75	350	200	200	5	4
As	175	100	75	100	180	100	50
Bi	85	400	40	3	100	150	100
Zn	70	320	550	100	250	80	60
Pb	350	10000	250	50	300	100	20
Cd	200	190	230	200	230	40	10
Tl	7	7	15	5	10	4	2
In	<1	<1	15	<1	<1	<1	<1
Ge	15	20	55	7	25	10	7
V	5	40	15	5	10	5	3
Ag	22	18	50	7	30	15	1
Au	5	4	**н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	1

*) Газ с начальной температурой 761 °С был предварительно охлажден до 550 °С.

**) «н.д.» - нет данных.

Таблица 2 – Содержание металлов в углеткани (г/т) после пропускания через неё вулканического газа в течение 12 сут

Элементы	Начальная температура газа, °С					
	550			760		
	Средняя температура слоя, °С					
	450	150	30	550	200	30
Re	50	20	<1	Угле-ткань выгорела В течение 24 ч	15	<1
Ti	1500	4000	7300		450	300
Zn	нет	нет	нет		44	нет
Pb	1800	12800	11800		нет	нет
As	1100	600	400		110	60
Se	5	нет	320		160	54
Bi	2600	2600	1300		нет	202
Ga	нет	28	нет		нет	нет
V	нет	нет	нет		134	нет

Таблица 3 – Содержание металлов (г/т) в нецеолитных поглотителях после пропускания вулканического газа при постоянной температуре

Материал	АУ*)	МВ**)	АУ	АУ	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Температура, °С	339	550	610	610	600	610	761
Время, сутки	18	10	18	17	18	17	17
Re	5	38	3	5	75	60	<1
Mo	1	2	3	50	15	75	350
As	350	50	100	<1	2000	3000	50
Pb	175	30	500	55	600	300	75
Cd	1	10	30	<1	35	48	500
Tl	7	1	10	10	5	10	3
V	<1	5	<1	<1	0,3	0,5	0,1
Ag	7	5	85	15	50	30	25
Bi	1	40	75	<1	85	10	25
Zn	<1	10	350	<1	500	1,5%	1%
In	<1	1	25	<1	5	7	20
Ge	<1	2	50	<1	15	10	20
Sn	<1	20	60	10	80	20	20

АУ*) - активированный уголь;

**) МВ - минеральная вата.

За счет селективного улавливания ReS₂ и частично соединений других элементов уменьшается порозность слоя поглотителя, что ведет к повышению сопротивления слоя и, как следствие, снижению расхода газа, изменению температурного режима, и необходимости частичной замены слоя. Его заменяют по достижении содержания Re 0,3-1,0 кг/т (0,03-0,1 мас. %). При этом, наиболее полное улавливание дисульфида рения цеолитом происходит при охлаждении газа до 550 °С (рисунок 2).

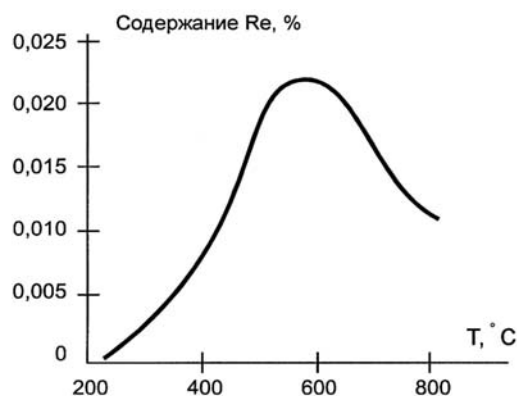


Рисунок 2 – Содержание рения в природном цеолите после 10 сут. пропускания вулканического газа с различными исходными температурами

Газ из вулкана выходит под очень низким давлением, недостаточным для прокачивания через поглотитель. Для этого в конце трубы необходим вентилятор-дымосос. Агрессивная среда (вода в сочетании с кислотообразующими газами HCl, HF, SO₂) не позволяет рассчитывать на эффективную механизацию процесса при частой замене носителя вследствие сильной коррозии механизмов.

Заслуживает внимания способ сбора вулканического газа, предусматривающий охлаждение его до 130-150 °С за счет испарения воды, подаваемой в виде распыления в газоход и, как следствие, перевод соединений рения и других редких металлов в твердое состояние [15]. При охлаждении газа происходит выделение жидкой элементной серы, которую используют для улавливания рения и других металлов в скоростном турбулентном пылеуловителе и в циклоне. Для дополнительной очистки газа можно пропускать его через орошаемый водой скруббер. Более эффективное улавливание происходит в виброскрубберах с подвижной насадкой за счет создания равномерного виброкипящего слоя [16]. Однако сложности в их эксплуатации не делают их более предпочтительными перед обычными. Перед охлаждением в го-

рячий вулканический газ дополнительно подают элементарную серу в количестве, необходимом для коагуляции пыли с каплями жидкости в скоростном турбулентном пылеуловителе. Техническим результатом является комплексное извлечение ценных металлов в коллективный концентрат. Была попытка запатентовать способ улавливания металлов из газов с помощью электрофильтра [17], заключающийся в охлаждении газа до 300-400 °С за счет испарения воды, подаваемой в распыленном виде в газодход перед электрофильтром. Однако из-за дороговизны оборудования и большого расхода электроэнергии этот способ оказался за пределами внимания исследователей.

В работе [18] на основе комплексных физико-химических исследований газовых струй вулкана Кудрявый показан их стационарный характер, определены составы газа, конденсата, изотопные соотношения, редокс-условия и температурные зональности осаждения минералов. Доказано, что высокотемпературный магматический газ является средой современного рудообразования.

Следует отметить, что стационарные высокотемпературные газовые струи, не связанные с заметным повышением магматической активности, сегодня известны лишь на двух объектах мира: вулкане Сатсума Иводзима (Япония) и вулкане Кудрявый (Россия). Российский вулкан характеризуется наивысшими из измеренных температур (940°С) фумарольных газов, выделяемых в стационарном режиме. Еще в 90-х годах была разработана методика и проведены измерения газовых струй в фумаролах с высоким и низким расходом газов на вулкане Кудрявый [19].

В работе [20] на основе комплексного изучения минерального вещества эксгальций, состава фумарольных газов и температурного режима дана минералого-геохимическая характеристика редкометалльных фумарольных кор вулкана Кудрявый, описан и установлен состав первого собственного минерала рения – рениита (рисунок 3).

Вынос металлов газами вулкана Кудрявый может быть оценен на основе данных по концентрациям металлов в исследованных пробах, а также известных данных по площадям фумарольных полей и величине среднего расхода газа [21].

Скорости газов мощных фумарол 8-120 м/с, скорость газовой эмиссии с парящих площадок 0,12-0,7 м/с. Основной вклад в валовый расход газов на вулкане составляет эмиссия с парящих площадок, которая достигает 20000-30000 т/сут. Доля магматических газов не превышает 10 % от общего газового выброса вулкана. Показано, что

тепловой баланс фумарольной системы вулкана Кудрявый определяется смешением высокотемпературных газов с метеорными водами, которое происходит на глубине порядка 120 м от уровня грунтовых вод в теле вулкана [19].



Рисунок 3 – Кристаллы рениита в вулканической породе

По некоторым экспертным оценкам, вынос рения с вулканическими газами достигает 20-36 т/год и образуется в полиминеральных возгонах с температурами 560-900 °С. По другим данным вынос рения несколько меньше. Собственно, редкометалльная минерализация приурочена к высокотемпературным (> 400 °С) площадкам кратера (в скобках: площадь, м²; средние/максимальные температуры, °С): «Поле Рениевое» (1048; 481/620); «Трещина» (322; 528/750); «Купол» (980; 620/940); «Седловина» (106; 566/723); «Поле-605» (396; 586/784) [22]. С учетом максимальной встречаемости отдельных элементов и температурных характеристик рудообразования выделены следующие ассоциации: Bi, Pb, As – при температурах 320-480 °С, с преобладанием Pb-Bi – сульфосолей; Re, In, Cd, Sn, Zn – при температурах 460-610 °С, с преобладанием сульфидов этих металлов; Mo, W, Cu, Ge, Zn- при температурах 600-760 °С, с преобладанием сульфидов и оксидов Mo, W, Zn. При конденсации вещества парогазовых струй образуются ультракислые растворы с pH<1. На дне кальдеры также имеются выходы слабоминерализованных, гидрокарбонатных, теплых (38 °С) источников с дебитом до 100 дм³.

Способы извлечение рения. Из кислых растворов извлечение рения целесообразно проводить сорбционными методами. На практике применяют слабоосновные аниониты АН-21, АН-105, КЭП-200, ВП-14КР [23]. В последнее время внимание исследователей сосредоточено на слабоосновном анионите А170, который апробирован и рекомен-

дован для извлечения рения из промышленных растворов с низкой его концентрацией [24]. Проблеме десорбции рения из указанного анионита раствором аммиака посвящена работа [25]. Авторами было изучено влияние концентрации аммиака ($0,5-2$ моль/дм³), температуры процесса ($20-60$ °С, с шагом 10 °С), скорости пропускания элюента на процесс десорбции рения из анионита, насыщенного из производственного раствора.

Исследования сорбционного метода выделения рения из сернокислых растворов низкоосновными анионитами Cybber отражены в работе [26]. Наиболее высокие емкостные характеристики принадлежат макропористым анионитам ALX220 и SX002 с третичными аминами в качестве функциональных групп, которые были выбраны для дальнейшего опробования. Анионит SX002 проявляет повышенную емкость при сорбции из растворов с низким содержанием рения. Ионит ALX220 применим для извлечения рения при его высоких концентрациях в растворе. Оба ионита имеют повышенную емкость при сорбции рения из растворов с меньшей кислотностью. Аниониты характеризуются высокой скоростью сорбции, при этом более 70 % извлекаемого рения концентрируется на протяжении первых 30-35 минут сорбции. При изучении кинетических характеристик установлено, что процессы сорбции на ионитах лимитируются внутренней диффузией. Присутствующие в технологическом растворе хром и селен снижают емкость пористых анионитов. Данные экспериментов по десорбции рения свидетельствуют о высокой элюирующей способности 8 %-ного раствора аммиака. Более 70 % рения вымывается за один контакт. Повышение концентрации аммиачного раствора практически не влияет на извлечение. За один цикл сорбции–десорбции удалось повысить концентрацию рения в растворе в 8-10 раз. Проверка ионитов на технологических хром-содержащих растворах свидетельствует о возможности применения анионитов ALX220 и SX002 для извлечения рения.

В соответствии с договором с ООО «Институт вулканологии и геодинамики» в 2015 г., АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» выдал исходные данные для проектирования опытных установок для отработки технологий получения концентрата рения и других редких металлов из вулканических газов вулкана Кудрявый. Компания «ИНТЕРФОС» спроектировала и изготовила две опытные установки. Производительность каждой по фумарольным газам – 500 нм³/ч с начальной температурой

$550-600$ °С [27].

Для испытаний был выбран участок рениевого поля с температурой 514 °С, что соответствует содержанию рения в газах $0,5$ г/т газа. Расход газов – 500 нм³/ч (рения – $0,214$ г/ч). Температура газов на входе в полочный фильтр составляла 350 °С, в рукавный фильтр – 250 °С.

Проведенные по полученным результатам расчеты показали, что в полочном фильтре улавливается примерно 9-10 % рения. В рукавном фильтре уловлен коллективный концентрат, содержащий 2100 г/т рения и другие рассеянные элементы.

Получение коллективного концентрата на основе серы оказалось неэффективным из-за медленного образования серы.

Выводы. В результате многочисленных исследований по геохимии и рениевой минерализации высокотемпературных газовых потоков вулкана Кудрявый на острове Итуруп, которые надо рассматривать как новый тип уникального комплексного минерального сырья, можно сделать вывод о целесообразности извлечения рения, индия и германия из единственного в нашей стране и мире месторождения. Объем извлеченного рения может полностью удовлетворить потребности России и исключить зависимость ее промышленности от импорта.

Получать рений в промышленных масштабах планируют в 2020 году. Риски проекта заключаются в том, что вулкан Кудрявый за 250 лет извергался в 1779 и 1883 годах, а в 1946 и 1999 годах происходили фреатические взрывы. Однако вложения в производство редкометалльного концентрата из газов экспертами считается оправданным.

В федеральной целевой программе «Социально-экономическое развитие Курильских островов (Сахалинская область) на 2016-2025 годы» по развитию горно-промышленного комплекса запланировано производство рениевого концентрата, достаточного для получения $39,6$ т. рения в год. Предусмотрена разработка опытных образцов для внедрения в промышленную практику технологий экстрагирования редких металлов из вулканических газов, создание безотходного, экологически чистого производства по выпуску рениевого, германиевого и индиевого концентратов [28].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Савицкий Е.М., Клячко В.С. Металлы космической эры. – М.: Metallurgia, 1978. – 120 с.
- 2 Ефремов Г.А. В США не создано ни одного реального гиперзвукового аппарата. // Газета Известия. – 11.01.2017.
- 3 Патент 1804141 RU. Сплав на основе рения / Шаталов

В.В., Паршин А.П., Юшкин М.П.; опубл. 27.05.96. Бюл. № 15.
 4 А.С. 533661 СССР. Сплав на основе рения / Кондратов Н.М., Рогова И.В., Савицкий Е.М.; опубл. 30.10.76. Бюл. № 40.
 5 Балихин А.В., Барковская О.Э., Ганина Н.И., Петрова Г.Г. Рений из вулканических газов // Депонированные научные работы ВИНТИ РАН. № 61-В2017 от 25.05.2017. Аннотированный библиографический указатель. – 2017. – № 4. – 13 с.
 6 Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1980. – 328 с.
 7 Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть III. Под ред. Большакова К.А. – М.: Высшая школа, 1976. – 320 с.
 8 G.Lindeman. Rhenium // Neue Hutte. – 1957 – № 2. – P. 200.
 9 Гончаров Г.В. Краткий анализ мировых рынков рения и молибдена. // Рений, вольфрам, молибден: матер. междунар. науч.-практ. конф., – Москва, Россия, 2016. – С. 12-26.
 10 Патент 3723595 США. Process for recovering volatilized rhenium oxides and sulfur oxides from gas streams. / Spedden H., опубл. 27.03.1973. Бюл. № 11.
 11 Патент 3783158 США. Process for recovering volatilized metal oxides from gas streams / Platzke R., Spedden H., опубл. 01.01.1974. Бюл. № 1.
 12 Загородняя А.Н., Абишева З.С., Шарипова А.С., Современное состояние производства перрената аммония в Казахстане. // Рений, вольфрам, молибден: матер. междунар. науч.-практ. конф., Москва, Россия, 2016. – С. 27-30.
 13 Патент 2159296 RU. Способ извлечения рения и других металлов / Шадрман Ф.И., Кременецкий А.А., Штейнберг Г.С.; опубл. 20.11.2000. Бюл. № 17.
 14 Кременецкий А.А. Завод на вулкане. // Наука и жизнь. – 2000 – № 11. – С. 24-25.
 15 Патент 2312158 RU. Способ извлечения рения и других элементов / Синегрибов В.А., Сотсков К.В., Штейнберг Г.С.; опубл. 10.12.2007. Бюл. № 43.
 16. А.С. 1368008 СССР. Виброскруббер для очистки газовоздушных смесей / Новиков А.И., Скворцов А.Н., Балихин А.В.; опубл. 22.09.1987. Бюл. № 3.
 17 Заявка 2002111876/02RU. Способ извлечения рения и других элементов / Синегрибов В.А., Бочкарев В.М.; опубл. 27.01.2014. Бюл. № 2.
 18 Ткаченко С.И. Высокотемпературные фумарольные газы, конденсаты и сублиманты вулкана Кудрявый острова Итуруп: автореф. дис. канд. геолого-минералогич. наук: 04.00.08. / Институт экспериментальной минералогии РАН и Геологический факультет МГУ. – Черноголовка, 1996. – 204 с.
 19 Бочарников Р.Е. Физико-химические аспекты магматической дегазации на вулкане Кудрявый: автореф. дис. канд. геолого-минералог. наук: 25.00.04. / Институт экспериментальной минералогии РАН. – Черноголовка, 2002. – 178 с.
 20 Чаплыгин И.В. Рудная минерализация высокотемпературных фумарольных газов вулкана Кудрявый: автореф. дис. канд. геолого-минералогических наук: 25.00.11. / Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН). – Москва, 2009. – 186 с.
 21 Бочарников Р.Е., Князик В.А., Штейнберг А.С., Штейнберг Г.С. Эмиссия газов, рудных и петрогенных элементов на вулкане Кудрявый, остров Итуруп, Курильские острова // Доклады РАН. – 1998. – Т. 361. № 5 – С. 671-674.
 22 Хабиров В.В., Хабирова М.В. Предложения по технологиям извлечения рения и сопутствующих металлов на вулкане Кудрявый (о.Итуруп). // Цветная металлургия. – 2016. – №2. – С. 19-22.
 23 Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения. – М.: Наука, 2007. – 298 с.
 24 Блохин А.А., Мурашкин Ю.В. Амосов А.А. Оценка воз-

можности сорбционного извлечения рения из промывной серной кислоты систем мокрой очистки медно-никелевого производства // Цветные металлы. – 2006. – № 8.– С. 94-98.

25 Садыканова С.Э., Загородняя А.Н., Абишева З.С., Шарипова А.С. Десорбция рения раствором аммиака из слабоосновного анионита А170 // Комплексное использование минерального сырья. – 2013. – № 3. – С. 9-14.

26 Петров Г.В., Бодуэн А.Я., Фокина С.Б. Извлечение рения из многокомпонентных серноокислых растворов анионитами Cybber. // Фундаментальные исследования. – 2014.– № 11. – С. 2604-2609.

27 Кольцов И.Ю., Синегрибов В.А., Калашников А.В., Захаров А.А. Извлечение рения из фумарольных газов. // ВНИИХТ-65 лет: сб. науч. тр. – М.: ВИНпресс, 2016. – 368 с.

28 Собрание Законодательств Российской Федерации. Постановление Правительства РФ от 29 декабря 2016 г. № 1539 «О внесении изменений в федеральную целевую программу «Социально-экономическое развитие Курильских островов (Сахалинская область) на 2016-2025 годы». [Электрон. ресурс]. – 2016. – URL: <http://government.ru/docs/all/110010> (дата обраб. 17.05.2017).

REFERENCES

1 Savitskij E.M., Klyachko V.S. *Metally kosmicheskoy ehry.* (Metals of cosmic era) Moscow: Metallurgy, **1978**. 120. (in Russ.)
 2 Efremov G.A. *V USA ne sozdano ni odnogo real'nogo giperzvukovogo apparata.* (There has not been created a single real hypersonic apparatus in the USA) *Gazeta Izvestiya = newspaper The News* 11.01.**2017**. (in Russ.)
 3 Pat. 1804141 RU. *Splav na osnove reniya.* (Rhenium-based alloy). Shatalov V.V., Parshin A.P., Yushkin M.P.; opubl. 27.05.**1996**. 15. (in Russ.)
 4 A.S. 533661 USSR. *Splav na osnove reniya.* (Rhenium-based alloy). Kondratov N.M., Rogova I.V., Savickij E.M.; opubl. 30.10.**1976**. 40. (in Russ.)
 5 Balikhin A.V., Barkovskaya O.Je., Ganina N.I., Petrova G.G. *Renij iz vulkanicheskikh gazov* (Rhenium extracted from volcanic gases). *Deponirovannyye nauchnyye raboty VINITI RAN. Annotirovannyj bibliograficheskij ukazatel* (depositing in VINITI RAN sci. works. Annotated bibliography) . **2017**, 4,13. (in Russ.)
 6 Zelikman A.N. *Metallurgiya redkikh metallov.* (Metallurgy of rare metals). Moscow: Metallurgy. **1980**, 328. (in Russ.)
 7 Khimiya i tekhnologiya redkikh i rasseyannykh ehlemen-tov. Chast 3. (Chemistry and technology of rare and scattered elements. Part 3) Editorship Bolshakov K.A. Moscow: Vysshaya shkola. **1976**, 320. (in Russ.)
 8 G. Lindeman. *Rhenium. Neue Hutte.* **1957**, 2, 200. (in Germ.)
 9 Goncharov G.V. *Kratkij analiz mirovykh rynkov reniya i molibdena.* (A brief analysis of the world markets of rhenium and molybdenum). *Renij, wolfram, molibden – 2016: mater. mezhdunar. nauch-prakt. konf.* (Rhenium, tungsten, molybdenum – 2016: proceedings of Internation. Sci. and Pract. Conf.) Moscow, Russia. **2016**. 12-26 (in Russ.)
 10 Pat. 3723595. USA. Process for recovering volatilized rhenium oxides and sulfur oxides from gas streams. Spedden H.; opubl. 27.03.**1973**. 11. (in Eng.)
 11 Pat. 3783158. USA. Process for recovering volatilized metal oxides from gas streams. Platzke R., Spedden H.; opubl. 01.01.**1974**. 1. (in Eng.)
 12 Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sharipova A.S. *Sovremennoe sostoyanie proizvodstva perrenata ammoniya v Kazahstane* (Current status of production of ammonium perrenate in Kazakhstan). *Renij, wolfram, molibden – 2016: mater. mezhdunar.*

nauch.-prakt. konf. (Rhenium, tungsten, molybdenum -2016: proceedings of Internation. Sci. and Practice. Conf.). Moscow. Russia. **2016.** 27-30 (in Russ.)

13 Pat. 2159296. RU. *Sposob izvlecheniya reniya i drugikh metallov.* (The method for extraction of rhenium and other metals). Shaderman F.I., Kremeneckij A.A., Shtejnberg G.S.; opubl. 20.11.2000. 17. (in Russ.)

14 Kremeneckij A.A. *Zavod na vulkane .* (Experimental installation on the volcano). *Nauka i zhizn' = Science and life.* **2000.** 11. 24-25. (in Russ.)

15 Pat. 2312158. RU. *Sposob izvlecheniya reniya i drugih ehlementov* (The method for extracting rhenium and other elements). Sinigribov V.A., Sotskov K.V., Shtejnberg G.S.; opubl. 10.12.2007. 43. (in Russ.)

16 A.S. 1368008. USSR. *Vibroskrubber dlya ochistki gazovozdushnyh smesey.* (Vibration scrubber for cleaning gas-air mixtures). Novikov A.I., Skvortsov A.N., Balikhin A.V.; opubl. 22.09.1987. 3. (in Russ.)

17 Zayavka (Invention Application) 2002111876/02. RU. *Sposob izvlecheniya reniya i drugih ehlementov* (The method for extracting rhenium). Sinigribov V.A., Bochkharjov V.M.; opubl. 27.01.2014. 2. (in Russ.)

18 Tkachenko S.I. *Vysokotemperaturnye fumarolnye gazy, kondensaty i sublimaty vulkana Kudryavyj ostrova Iturup* (High-temperature fumarolic gases, condensates and sublimates of Kudryavy volcano, Iturup Island): *Dissert..... cand. nauk* (Thesis for cand. of Geological-mineralogy sci.) 04.00.08. Institute of Experimental Mineralogy RAS and Geological Faculty of Moscow State University. Chernogolovka. **1996.** 204. (in Russ.)

19 Bocharnikov R.E. *Fiziko-nhimicheskie aspekty magmaticheskoy degazacii na vulkane Kudryavyj* (Physicochemical aspects of magmatic degassing on Kudryavy volcano, Kuril Islands): *Dissert..... cand. nauk* (Thesis for cand. of Geological-mineralogy sci.) 25.00.04 Institute of Experimental Mineralogy RAS. Chernogolovka. **2002.** 178. (in Russ.)

20 Chaplygin I.V. *Rudnaya mineralizatsiya vysokotemperaturnykh fumarolnykh gazov vulkana Kudryavyj* (Ore mineralization of high-temperature fumaroles of Kudryavy volcano): *Dissert. cand. nauk* (Thesis for cand. of Geological-mineralogy sci.) 25.00.11. Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS (IGEM RAS). Moscow. **2009.** 186. (in Russ.)

21 Bocharnikov R.E., Knyazik V.A., Shtejnberg A.S., Shtejnberg G.S. *Ehmissiya gazov, rudnykh i petrogennykh ehlementov na vulkane Kudryavyj, ostrov Iturup, Kurilskie ostrova.* (Emission of gases, ore and petrogenic elements on Kudryavy volcano, Iturup Island). *Doklady RAN= Reports of RAS.* **1998.** 361. 5. 671-674. (in Russ.)

22 Khabirov V.V., Khabirova M.V. *Prelozheniya po tekhnologiyam izvlecheniya reniya i soputstvujushchih metallov na vulkane Kudryavyj.* (Proposals on technologies of rhenium and related metals recovery in Kudryavy volcano) *Tsvetnaya metallurgiya = Nonferrous metallurgy.* **2016.** 2. 19-22. (in Russ.)

23 Palant A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M. *Metallurgiya reniya* (Rhenium metallurgy) Moscow: Nauka. **2007,** 298. (in Russ.)

24 Blohin A.A., Amosov A.A., Murashkin Ju.V. *Otsenka vozmozhnosti sorbcionnogo izvlecheniya reniya iz promyvnoj sernoj kisloty system mokroj ochistki medno-nikelevogo proizvodstva* (Estimation of the possibility of sorption extraction of rhenium from washing sulfuric acid of wet gas cleaning systems of copper-nickel process). *Tsvetnye metally = Nonferrous metals.* **2006.** 8. 94-98. (in Russ.)

25 Sadykanova S.Je., Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sharipova A.S. *Desorbtsiya reniya rastvorom ammiaka iz slaboosnovnogo anionita A170.* (Desorption of rhenium with a solution of ammonia from weakly basic anionite A170) *Kompleksnoe ispolzovanie mineralnogo syriya = Complex use of mineral resources.* **2013.** 3. 9-14 (in Russ.)

26 Petrov G.V., Bodujen A.Ya., Fokina S.V. *Izvlechenie reniya iz mnogokomponentnykh semokislykh rastvorov anionitami Cybber.* (Extraction of rhenium from multicomponent sulfuric acid solutions by anion exchangers Cybber). *Fundamental'nye issledovaniya = Fundamental researches.* **2014.** 11. 2604-2609. (in Russ.)

27 Kolcov I.Ju., Sinigribov V.A., Kalashnikov A.V., Zaharov A.A. *Izvlechenie reniya iz fumarolnykh gazov.* (Rhenium extracted from volcanic gases) VNIKhT-65 let: *Sbornik nauchnyh trudov (VNIKhT-65 years: Proceedings of the Institute.).* Moscow: Vinpress. **2016.** 368. (in Russ.)

28 *Sobranie Zakonodatelstv Rossijskoj Federatsii* (Russian Federation Laws collection). Postanovlenie Pravitelstva RF № 1539 (Russian Federation Government Regulation from 29.12.2016 № 1539). [Electron resource]**2016.** URL: <http://government.ru/docs/all/110010>. (Date of access 17.05.2017). (in Russ.)

ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада Итуруп аралындағы Кудрявый жанартауының фумарол газдарынан рений және басқа сирек металдарды алу мәселелері қаралған. Жоғары температуралы жанартаулық газдардан ReS_2 -ны алудың жасалған және патенттелген технологияларына шолу жасалған, сонымен қатар терең флюидтердің әрекеттегі көздерінің фумарол алқабы түріндегі ренийдің өлемдегі бірінші кенорны жүйелеп баяндалған. Жанартаудың газды ағыншаларын кешенді физика-химиялық зерттеулер негізінде олардың тұрақты сипаттары көрсетілген, фумарол қыртыстарына сипаттама берілген, ренийдің бірінші минералы – ренииттің құрамы дәлелденген және сипатталған, жылына 20-36 тоннаға дейін жанартаулық газдармен шығатын металдар шығымына баға берілген. Жанартаудағы газдардың жалпы шығынына буланатын алаңқайлардың эмиссиясы үлес қосады, олар 0,12–0,7 м/с жылдамдықпен тәулігіне 20000 – 30000 тоннаға жетеді, ал сол екі арада күшті фумарол газдарының жылдамдығы 8–120 м/с болады. Мақалада әртүрлі маркалы иониттердің күкірт қышқылды ерітінділерінен ренийді сорбциялық бөліп алу әдісітеріне шолу жасалған. Ресей және өлемдегі жалғыз кенорнынан ренийді, индийді, германийді және басқа металдарды алудың пайдалығы туралы қорытынды жасалған, ал жанартаудың фумаролды бу газды шығарылымдарын кешенді минералды шикізаттың бірегей жаңа түрі деп қарастыруға болады. Және де алынған ренийдің көлемі елдің қажеттілігін толық қанағаттандырады және өнеркәсіптің шеттен әкелінетін ренийге қажеттілігі жойылады. Ренийді өнеркәсіптік масштабта алу 2020 жылға жоспарланып отыр. Сирек металды концентратты газдардан алуға жұмсалған шығындардың мөлшерін сарапшылар толық ақталады деп есептейді.

Түйін сөздер: рений, фумарол газдары, ұстап қалу, алу (бөліп алу), сорбция, иониттер, Кудрявый жанартауы, Итуруп аралы.

ABSTRACT

The article covers the problems of rhenium and other rare metals extraction from fumarolic gases of volcano Kudryavyj of Island Iturup. There is revue about developed and patented extraction technologies for ReS_2 recovery from high temperature volcano gases. It is presented the only one in the world deposit of rhenium presented by fumarol field with active sources of deep fluids. Physicochemical research of gas flows showed their stationary character. It is presented the characteristics of fumarolic crusts. The structure of the first mineral of rhenium - rheniite is confirmed and described. Ejection of volcano gases is estimated as equal to 20-36 ton per year. Emission from steaming areas is 20000- 30000 ton per day with speed 0,12 – 0,7 m/s and it contributes basic volume into gross consumption of gases on the volcano, whereas speed of powerful fumarol gases is 8 – 120 m/s. The review of sorption methods for rhenium separation from sulfuric acid solutions by ionites of different brands is presented. Conclusion is expediently to extract rhenium, indium, germanium and other rare metals from fumarolic gases of volcano Kudryavyj of Island Iturup. Fumarol steam and gas emissions can be considered as a new type of unique complex raw materials. Moreover volume of the extracted rhenium can fully meet the needs of the country and exclude the dependence of industry on imports. Production of rhenium in an industrial scale is planned in 2020 year. Risks of investment into rare metal concentrate production from the gases are reasonable by opinion of experts.

Keywords: rhenium, fumarolic gases, recovery, extraction, sorption, ion-exchanger, volcano Kudryavyj, Island Iturup

Поступила 21.05.2017