

УДК 546.7

## УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ МАРГАНЦА И РЕНИЯ (ПО МАТЕРИАЛАМ ВЫСТАВКИ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ)

© 2025 г. О. П. Лазукина<sup>1</sup>, \*, Е. Н. Волкова<sup>1</sup>,  
К. К. Малышев<sup>1</sup>, М. Ф. Чурбанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Деятовых Российской академии наук,  
ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603137 Россия

\*e-mail: lazukina@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 16.09.2024 г.

После доработки 29.10.2024 г.

Принята к публикации 29.10.2024 г.

В статье рассмотрены уровень чистоты и примесный состав образцов марганца и рения, представленных на Выставке-коллекции веществ особой чистоты. Получены оценки среднего и суммарного содержания элементов-примесей в наиболее чистых образцах. Изучены примесный состав массива элементов 7-й группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева и вклад отдельных групп примесей. Обсуждается уровень чистоты элементов 7-й группы и их соединений, производимых в России и за рубежом.

**Ключевые слова:** Выставка-коллекция веществ особой чистоты, примесный состав, высокочистые металлы, марганец, рений

**DOI:** 10.31857/S0002337X25010069, **EDN:** KEUAMY

### ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–6] рассмотрен современный уровень чистоты элементов 1–6-й групп периодической системы Д. И. Менделеева (ПС). Данная работа посвящена элементам 7-й группы — марганцу и рению, образцы которых представлены на Выставке-коллекции веществ особой чистоты. Состояние вопроса в конце XX века детально представлено в монографии [7]. За 20 лет произошло повышение максимального уровня чистоты марганца, производимого зарубежными фирмами, с 4N до 6N по содержанию примесей металлов, достигнутый уровень чистоты рения — 5N — не изменился [7, 8].

В статье рассмотрен примесный элементный состав образцов марганца и рения Выставки-коллекции. Для установления статистических характеристик примесного состава по неполным данным анализа применен метод, использованный в [1–6] с аналогичным разбиением примесей на классы [9]:

– газообразующие и легкие *p*-элементы (“ГО и легкие”) — H, C, N, O, F, Cl, Br, Al, Si, P, S;

– 13 *p*-элементов 13–16-й групп ПС (*p*-элементы) — Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, Br, I;

– переходные металлы (ПМ) — 26 элементов 4–12-й групп ПС;

– щелочные и щелочноземельные металлы (ЩМ и ЩЗМ) — 10 элементов 1-й и 2-й группы ПС;

– редкоземельные металлы (РЗМ) — 16 элементов 3-й группы ПС.

Приводится информация о достигнутом в настоящее время уровне чистоты элементов 7-й группы в России и мире. Уровень чистоты представлен числом девяток (6N = 99.9999 мас.% основы, 5N5 = 99.9995 мас.% основы и т.д.).

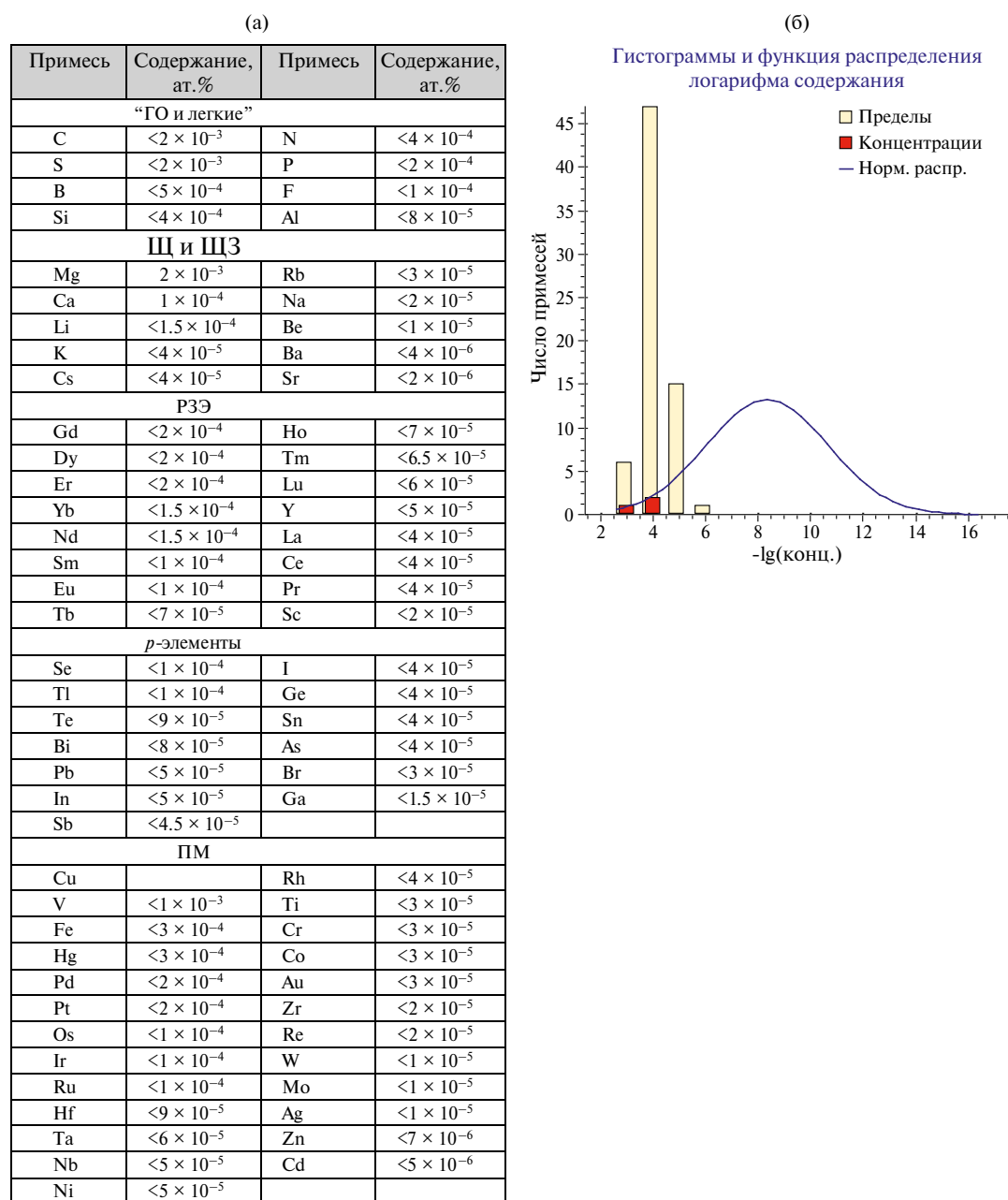
### МАРГАНЕЦ И РЕНИЙ НА ВЫСТАВКЕ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

На Выставке-коллекции в настоящее время 6 образцов элементов 7-й группы. 4 образца поступили в 1974–1987 годах из ННЦ ХФТИ (Харьков, Украина), ИМЕТ АН Грузии (Тбилиси), ИМЕТ РАН (Москва), ИПТМ РАН

(Черноголовка, Московская обл.). В 2009 г. из АО “Гиредмет” (Москва) поступил образец рения, и в 2020 г. из НИИ Материаловедения им. Ю. А. Малинина (Москва, Зеленоград) поступил образец марганца.

Глубокая очистка образцов проводилась методами вакуумной дистилляции, вакуумной сублимации, зонной плавки [7]. Для анализа образцов применялись методы искровой и лазерной масс-спектропии, атомно-эмиссионный, атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой.

**Марганец.** На Выставке-коллекции 3 поликристаллических образца марганца. Образец, поступивший из НИИ Материаловедения им. Ю. А. Малинина (2020), прошел глубокую очистку сублимацией марганца, полученного по электролизной технологии. В образце определялось 67 примесей, установлено содержание трех: Mg ( $2 \times 10^{-3}$  ат.%), Ca ( $1 \times 10^{-4}$  ат.%) и Cu ( $2 \times 10^{-4}$  ат.%); содержание остальных 64 примесей ниже пределов обнаружения ( $< 2 \times 10^{-6}$  –  $< 2 \times 10^{-3}$  ат.%). На рис. 1 приведены примесный состав и распределение примесей по концентрации в данном образце. Оценка суммарного



**Рис. 1.** Примесный состав образца вольфам (а); распределение примесей по концентрации (экспериментальные данные и теоретическая оценка), по оси абсцисс отложено значение  $-\lg(x)$  ( $x$  — концентрация примеси, ат.%), по оси ординат — число примесей, попавших в данный интервал (б).

содержания примесей составляет  $2.4 \times 10^{-3}$  ат.% ( $1.3 \times 10^{-3}$  мас.%) Уровень чистоты данного образца по примесям металлов 5N.

Образец марганца из ИПТМ РАН (1987) получен двойной вакуумной сублимацией промышленного электролитического марганца чистотой 2N8. В образце определялось 60 примесей, установлено содержание 17; образец характеризуется неоднородным распределением технологической примеси Mo, концентрация Mo по сечению и длине образца изменяется от  $n \times 10^{-5}$  до  $n \times 10^{-2}$  ат.% [7]. Оценка суммарного содержания примесей (без учета примеси Mo) составляет  $1 \times 10^{-3}$  ат.% ( $7.5 \times 10^{-4}$  мас.%), основной вклад вносят примеси классов “ГО и легкие” и ПМ. Содержание примесей металлов (без учета примеси Mo) —  $5 \times 10^{-4}$  мас.% — соответствует уровню чистоты 5N5.

**Рений.** На Выставке-коллекции 3 образца рения. Наиболее чистым по сумме примесей является монокристалл, поступивший из ННЦ ХФТИ (1974) [7]. Образец прошел глубокую очистку методом вакуумной плавки с последующей зонной перекристаллизацией. В образце определялось 67 примесей, установлено содержание 17. Оценка суммарного содержания примесей, найденная как сумма классов примесей, составляет  $5 \times 10^{-3}$  ат.% ( $1 \times 10^{-3}$  мас.%), основной вклад вносят примеси классов ПМ и “ГО и легкие”. Уровень чистоты данного образца по примесям металлов составляет 5N.

На Выставке-коллекции представлен образец хлорида марганца(II). Образец поступил из ООО “Ланхит” (1999), получен методом вакуумной дистилляции; его примесный состав

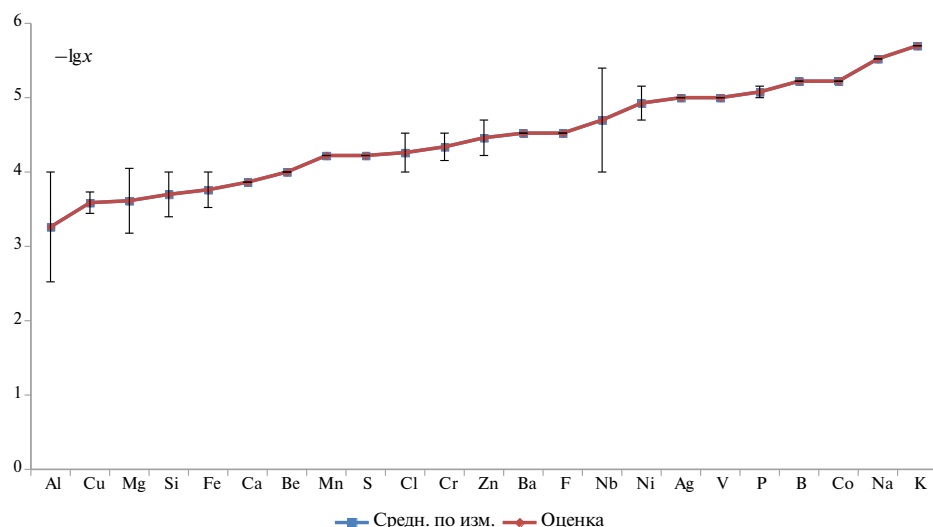
описан в [10]. Уровень чистоты  $MnCl_2$  составляет 4N8 и соответствует мировому.

**Характеристики примесного состава массива образцов элементов 7-й группы.** В массив образцов элементов 7-й группы включены три наиболее чистых образца: два образца марганца и один рения, описанные в предыдущем разделе статьи. Обследованность данного массива на примеси составляет 80% (общая) и 15% (для примесей с измеренной концентрацией). В массиве определялись все примеси за исключением инертных газов и водорода.

На рис. 2 для данного массива образцов приведена оценка среднего содержания 23 примесей с измеренной концентрацией. Средняя концентрация примесей находится в интервале  $2 \times 10^{-6}$ – $5 \times 10^{-4}$  ат.% (без технологической примеси молибдена). Для 52 примесей средние пределы обнаружения лежат в интервале  $2 \times 10^{-6}$ – $1 \times 10^{-3}$  ат.%.

В табл. 1 приведены оценки ( $-\lg$ ) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве образцов элементов 7-й группы. Уточненная оценка ( $-\lg$ ) среднего суммарного содержания примесей в данном массиве, найденная как сумма оценок для всех классов примесей, составляет  $2.68 \pm 0.20$  и ниже, чем оценка, полученная без разбиения примесей на классы —  $2.34 \pm 0.35$ .

Примеси классов ПМ и “ГО и легкие” вносят равный вклад в суммарное содержание примесей — по  $8 \times 10^{-4}$  ат.%. Оценка среднего суммарного содержания примесей класса ЩМ и ЩЗМ —  $3 \times 10^{-4}$  ат.%. Верхняя граница содер-



**Рис. 2.** Среднее содержание примесей в наиболее чистых образцах элементов 6-й группы, для которых есть измеренные значения концентрации; оценки приведены с доверительными интервалами, по оси ординат отложено значение  $-\lg(x)$  ( $x$  — средняя концентрация примеси, ат.%).

**Таблица 1.** Интегральные характеристики примесного состава массива трех наиболее чистых образцов элементов 7-й группы. Разложение на классы примесей,  $(-\lg)$  концентрации, ат.%

Примеси	$X$	$S_X$	$Y$	$S_Y$	$N_X$	$N_Y$	$-\lg Sum_X$	$-\lg Sum_Y$	$-\lg Sum$	$\pm \Delta \lg Sum$
Все примеси массива (без разбиения на классы)	4.32	0.74	4.87	0.84	36	160	2.66	2.61	2.34	0.35
ПМ	4.39	0.64	4.88	0.76	17	55	3.38	3.31	3.11	0.36
“ГО и легкие”	4.23	0.80	3.69	0.69	11	13	2.86	3.40	3.12	0.26
ЩМ и ЩЗМ	4.31	0.95	4.96	0.74	8	20	3.44	3.73	3.49	0.50
<i>p</i> -элементы			5.05	0.63		38		3.85	>3.85	
РЗМ			5.03	0.95		34		4.16	>4.16	
Сумма классов примесей									2.68	0.20

Примечание.  $X, S_X$  — среднее и среднеквадратичное отклонение для величины  $X = -\lg x$  ( $x$  — концентрация примеси);  $Y, S_Y$  — то же для  $Y = -\lg y$  ( $y$  — предел обнаружения);

$N_X$  — число примесей в массиве с установленной концентрацией;

$N_Y$  — число примесей в массиве с установленным пределом обнаружения;

$-\lg Sum_X$  — значение  $(-\lg)$  среднего суммарного содержания примесей с измеренной концентрацией;

$-\lg Sum_Y$  — значение  $(-\lg)$  средней суммы пределов обнаружения примесей;

$-\lg Sum, \pm \Delta \lg Sum$  — оценка  $(-\lg)$  среднего суммарного содержания примесей и ее неопределенность.

жания примесей для классов *p*-элементов и РЗМ составляет  $1 \times 10^{-4}$  и  $7 \times 10^{-5}$  ат.% соответственно. Оценка среднего суммарного содержания примесей как суммы классов в “типичном” образце 7-й группы равна  $2 \times 10^{-3}$  ат.% ( $1 \times 10^{-3}$  мас.%). Среднее суммарное содержание примесей всех металлов в массиве трех наиболее чистых образцов Mn и Re составляет  $9 \times 10^{-4}$  мас.%, что соответствует среднему уровню чистоты 5N.

### СОВРЕМЕННЫЙ УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ ЭЛЕМЕНТОВ 7-Й ГРУППЫ

**Разработка методов получения и глубокой очистки марганца и рения.** В СССР был достигнут высокий уровень разработок методов получения высокочистых марганца и рения, включающих химические и физические методы глубокой очистки исходных соединений и получаемых металлов.

Были созданы отечественные комплексные технологии извлечения Mn, Re и их соединений из концентратов, отходов производства, различных видов вторичного сырья, включающие электрохимическое рафинирование, сорбционную и экстракционную очистки, различные виды кристаллизационной очистки, ректификацию, сублимацию и др. [11–15]. Это позволило получать Mn, Re и их соединения с содержанием лимитируемых примесей на уровне  $n \times 10^{-5}$ – $n \times 10^{-8}$  мас.%.

Получение чистого и высокочистого марганца проводилось электрохимическими, дистилляционными и сублимационными методами, пере-

плавкой в инертной атмосфере, восстановлением чистых оксидов марганца.

Развивались методы получения электролитического марганца (чешуйки, хлопья, гранулы, порошок) электролизом растворов его солей [11, 16, 17]. Электролизом сернокислых растворов марганца производился марганец (чешуйки) чистотой 2N7–2N8; компактный слиток получали переплавом чешуек в индукционных печах [11].

С применением амальгамных катодов электролиз раствора сульфата марганца позволил получить марганец чистотой >6N [18]. Способ получения марганца электрохимическим рафинированием в галогенидно-аммонийном растворе, включающий сорбционную очистку раствора электролита, также позволил достичь чистоты марганца >6N [19, 20].

Вакуумной дистилляцией марганца при температуре 1250–1300°C получен конденсат чистотой 3N6–4N; при повторной дистилляции чистота марганца составила >4N [12]. Дистилляцией через фильтр получен марганец чистотой 4N [21].

Вакуумная сублимация марганца при температуре ниже точки плавления позволяет увеличить степень его чистоты [12]. На Выставке-коллекции представлен поликристаллический образец марганца чистотой 5N5, полученный двойной вакуумной сублимацией электролитического марганца (ИПТМ РАН, 1987 г.).

Были разработаны и внедрены в производство технологии получения соединений марганца (оксидов, солей) различной квалификации (“ч.”, “х.ч.”, “ч.д.а.”, “ос.ч.”) чистотой 2N–4N по примесям металлов [22]. Развивались методы получения диоксида марганца электролизом растворов солей марганца [23–26].

Для глубокой очистки галогенидов марганца применялась вакуумная дистилляция. На Выставке-коллекции представлен образец  $MnCl_2$  чистотой 4N8, полученный данным методом (ООО “Ланхит”, 1999 г.).

Были разработаны методы получения порошка или компактных слоев рения электролитическим выделением рения из водных растворов или расплавов солей, восстановлением соединений рения (перрената аммония, семиоксида рения) водородом, термической диссоциацией галогенидов или карбониллов рения и др. [14, 15, 27–35].

Для получения чистых исходных соединений рения применялись электродиализ, кристаллизация, ректификация, вакуумная дистилляция, возгонка в вакууме и другие методы [14, 15, 27, 28].

Сочетание методов жидкостной экстракции, осаждения малорастворимых соединений и электродиализа обеспечило получение перрената аммония  $NH_4ReO_4$  чистотой  $\geq 4N5$  [14]. Восстановлением водородом  $NH_4ReO_4$ , очищенного методом электродиализа, получен порошок металлического рения чистотой 4N6–4N7 [14, 29]. Уровень чистоты  $NH_4ReO_4$  может быть повышен до 5N за счет введения дополнительной стадии перекристаллизации [14, 15, 30].

Восстановлением водородом перрената натрия, очищенного перекристаллизацией и зонной плавкой, получен порошок металлического рения чистотой 5N [31].

Ректификация  $Re_2O_7$  [32] позволяет получить  $Re_2O_7$  чистотой ~5N. Уровень чистоты  $NH_4ReO_4$ , полученного из высокочистого  $Re_2O_7$ , очищенного ректификацией, не ниже 4N8 [33]. Восстановлением водородом в парогазовой фазе высокочистого  $Re_2O_7$  получен порошок металлического рения чистотой 4N8 [14, 34].

Известно получение компактных слоев и заготовок рения методами порошковой металлургии, химическим осаждением из газовой фазы (CVD) — разложением соединений рения (карбониллов, галогенидов, металлоорганических соединений) на горячей подложке, водородным восстановлением  $ReF_6$ ; чистота рения составляет 4N–5N [35].

Были развиты методы получения высокочистых тугоплавких монокристаллов, в том числе рения, чистотой 4N–5N [36]. Повышение чистоты рения достигалось применением электронно-лучевой вакуумной плавки (ЭЛП) и зонной перекристаллизации (ЗП). ЭЛП порошка рения водородного восстановления с дальнейшей ЗП получены монокристаллы чистотой 5N [7, 37–39]. ЭЛП и ЗП с электропереносом позволили достичь чистоты рения 6N [21].

Таким образом, к концу XX века были разработаны методы глубокой очистки, позволившие достичь уровня чистоты марганца >6N, рения 5N–6N и их соединений до 5N.

В XXI веке продолжены разработка и совершенствование технологий и методов получения чистых металлов 7-й группы и их соединений.

Продолжают развиваться электрохимические, сорбционные, экстракционные и другие методы и технологии извлечения Mn, Re и их соединений из концентратов и вторичного сырья с получением качественных продуктов [35, 40–48]. Разработана технология переработки бедных карбонатных марганцевых руд в высококачественный марганцевый концентрат ( $MnCO_3$ ) для получения электролитического металлического марганца чистотой 2N7 [43]. Исследованы сорбционные методы извлечения рения из промывной кислоты медеплавильного производства и разработана технология получения перрената аммония чистотой 4N8 [45].

Марганцевые соли являются прекурсорами в технологии получения оксидных соединений марганца методами химического осаждения, электрохимического восстановления, термолиза [49–54].

Описан процесс получения электролитического аморфного нанопорошка  $MnO_2$  методом катодного осаждения из основного водного раствора перманганата калия с использованием высокочистых прекурсоров и химреактивов [49].

Предложен способ получения наностержней диоксида марганца осаждением из водных растворов перманганата калия и нитрита натрия [50].

Разработаны научные основы эффективной технологии производства кристаллогидратов нитрата и ацетата марганца, содержание лимитируемых примесей металлов в продуктах составляет  $5 \times 10^{-4}$ – $10^{-5}\%$  каждой, содержание основного вещества 99.9% [51].

Исследованы особенности синтеза  $MnO_2$  при термогидролизе высокочистого нитрата марганца и получении покрытия диоксида марганца на танталовом электроде конденсатора [52, 53].

Предложен способ получения порошка металлического марганца термическим восстановлением в инертной атмосфере соединений марганца ( $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $MnCl_2$ ) высокочистым гидридом лития. Использование оксидов марганца квалификации “ос.ч.” (чистотой  $\sim 3N5$  по примесям металлов) позволяет получать марганец высокой чистоты [55].

Продолжает развиваться метод глубокой очистки марганца вакуумной сублимацией. На Выставке-коллекции представлен поликристаллический образец чистотой 5N, полученный данным методом (НИИ Материаловедения, 2020 г.).

Марганец с максимальной достигнутой чистотой 6N выпускают ООО “Ланхит” [56] и American Elements (США) [57].

Основным промышленным способом получения порошков рения в настоящее время является водородное восстановление перрената аммония [35]. Чистота получаемых порошков в основном определяется качеством исходного  $NH_4ReO_4$ . Получение перрената аммония по схеме:  $NH_4ReO_4$  — электролиз с получением  $HReO_4$  — аммиачное осаждение  $NH_4ReO_4$  позволяет достичь уровня чистоты продукта  $>5N2$  [35].

В России уровень чистоты выпускаемого  $NH_4ReO_4$  составляет  $3N5-4N5$  по примесям металлов [58]. Уровень чистоты различных марок порошка рения, полученного водородным восстановлением перрената аммония, — до  $3N7-4N$  [59, 60].

Предложена усовершенствованная технология водородного восстановления  $NH_4ReO_4$ , позволяющая получать порошок рения чистотой  $4N-5N$  [35, 61].

Развивается технология CVD порошков рения различной дисперсности при восстановлении  $Re_2O_7$  водородом; чистота порошков  $4N$  [35, 62].

Разрабатываются методы получения нанокристаллических порошков рения с размером частиц  $0.01-0.1$  мкм. Применение нанопорошков в процессах экструзии и горячего изостатического прессования позволяет получить компактный рений с плотностью, близкой к теоретической, мелкокристаллической структурой и стойкостью при высокой температуре [35].

Компактный рений чистотой  $4N-5N$  в настоящее время в основном получают методами порошковой металлургии и CVD [35]. Развивается метод электрохимического осаждения рения из растворов или расплавов [35, 63]. Предложен метод получения компактных слоев рения путем электронно-лучевого испарения рения и конденсации паров на поверхности заготовки [64]. Другие методы получения компактного металла (дуговая плавка, зонная вакуумная плавка и т.д.) не нашли широкого применения из-за их сложности, высокой температуры плавления рения, образования крупнокристаллической структуры при плавке [14].

Рений с максимальной в настоящее время чистотой 5N выпускают American Elements (США) [57] и Alfa Chemistry (США) [65].

Получены и производятся высокочистые соединения Mn и Re, относящиеся к двумерным (2D) материалам ( $MnPSe_3$ ,  $Mn_2AlC$ ,  $MoReS_2$ ,  $NbReS_2$ ,  $ReSSe$  и др.), чистотой 6N [57, 66]. Уровень чистоты элементов 7-й группы, достигнутый в конце XX века, до настоящего времени не превзойден.

**Производство марганца и рения в России и за рубежом.** Максимальный уровень чистоты Mn, Re и их соединений, выпускаемых зарубежными фирмами, составляет  $5N-6N$ ; значительное число зарубежных фирм производит продукцию чистотой  $3N-4N$  [57, 65, 67–73].

В конце прошлого века в СССР выпускались металлы 7-й группы и их соединения чистотой  $2N-5N$  [22, 74–76].

В настоящее время добыча марганцевых руд в России практически не ведется [77–80]; в небольшом объеме руду добывает ООО “УГРУ Восток” (г. Магнитогорск, Челябинская обл.) на месторождении “Ниязгулово-1” в Башкирии [80, 81]. Руда и концентраты для нужд металлургии импортируются. Марганец в металлургии применяется в виде ферросплавов. В России работает ряд предприятий, выпускающих ферросплавы, в их числе: АО “Косогорский металлургический завод” (г. Тула) и АО “Саткинский чугуноплавильный завод” (г. Сатка, Челябинская обл.) производят ферромарганец [82, 83], АО “Челябинский электрометаллургический комбинат” выпускает ферромарганец и силикомарганец [84], ООО “Западно-Сибирский электрометаллургический завод” (г. Новокузнецк, Кемеровская обл.) производит ферросиликомарганец [85], ПАО “Ключевский завод ферросплавов” (п. Двуреченск, Свердловская обл.) выпускает ферросиликованадий с марганцем и ферромарганец с титаном [86].

**Таблица 2.** Некоторые производители продукции из марганца и рения в России (указаны отдельные виды продукции и наиболее чистые марки)

ОАО “Победит”, Владикавказ, Северная Осетия — Алания, <a href="https://ao-https://ao-pobedit.ru/products/reniy-metallicheskiy-v-vide-poroshka-i-shtabikov/tu-48-19-92-88">https://ao-https://ao-pobedit.ru/products/reniy-metallicheskiy-v-vide-poroshka-i-shtabikov/tu-48-19-92-88</a>	Re — <b>3N8+</b> по ТУ 48-19-92-88 (порошок, штабики)
АО “Химико-металлургическая компания”, Подольск, <a href="http://www.hmkmet.ru">www.hmkmet.ru</a>	Re металлический в таблетках и слитках. — <b>3N</b>
ООО “Молирен”, Рошаль, Московская обл., <a href="https://www.moliren.ru/">https://www.moliren.ru/</a>	Re — <b>3N8+</b> по ТУ 48-19-92-88 NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> — <b>3N5-4N4+</b> (марки AP-00, AP-0, AP-1 по ГОСТ 31411-2009) HReO <sub>4</sub> по ТУ 38 301-41-137-90
ООО ГК “СпецМеталлМастер”, Москва, <a href="https://specmetal.ru/catalog/tugoplavkie-metally/">https://specmetal.ru/catalog/tugoplavkie-metally/</a>	Re — <b>3N3-3N8+</b> (штабики) Re — <b>3N7-4N3</b> (порошок по ТУ 48-4-195-87) Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> — <b>5N</b> (порошок по ТУ 48-4-401-77)
ООО “Ланхит”, Москва, <a href="http://lanhit.ru/">http://lanhit.ru/</a>	Mn — <b>3N5</b> (порошок) и <b>6N</b> (куски, мет. прим.) MnCl <sub>2</sub> — <b>4N8</b> (мет. прим.) MnI <sub>2</sub> , MnBr <sub>2</sub> — <b>4N</b> , MnCO <sub>3</sub> — <b>3N</b> (мет. прим.) Re — <b>3N</b> (штабик) и <b>4N</b> (порошок, мет. прим.) Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> — <b>4N5</b> (мет. прим.) ReCl <sub>3</sub> , Sr(ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , NaReO <sub>4</sub> , Ca(ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> , Ba(ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KReO <sub>4</sub> — <b>4N</b> (мет. прим.) ReO <sub>3</sub> , ReCl <sub>5</sub> — <b>3N</b> (мет. прим.)
ГК “Новые технологии”, Москва, <a href="https://www.wolframoff.com/">https://www.wolframoff.com/</a>	Re — <b>3N8+</b> по ТУ 48-19-92-88 (порошок, штабики)
ООО “Компонент-реактив”, Москва, <a href="https://www.component-reaktiv.ru/">https://www.component-reaktiv.ru/</a>	Mn — <b>2N8</b> (чешуйки или пластинки)
ООО “Унихим”, Санкт-Петербург, <a href="http://unichim.su">http://unichim.su</a>	Оксиды и соли Mn (“ч.”, “ч.д.а.”) — <b>2N-3N</b>
ООО “ДалХМ”, Нижний Новгород, <a href="https://dalchem.com/ru/prodlist/element">https://dalchem.com/ru/prodlist/element</a>	Металлорганические соединения Mn и Re до 98+%
АО “Гиредмет”, Москва, <a href="https://giredmet.ru/ru/production/renij/">https://giredmet.ru/ru/production/renij/</a>	NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> — <b>3N8+</b> (марка AP-0) HReO <sub>4</sub> по ТУ 38 301-41-137-90
АО “ВНИИХТ”, Москва, <a href="https://vniiht.ru/production/ligatury-tugoplavkih-metallov/">https://vniiht.ru/production/ligatury-tugoplavkih-metallov/</a> Малотоннажное производство лигатур и тугоплавких металлов	Re—Mo—Ni Re

Производство металлического марганца в России в промышленных объемах не осуществляется [77, 78], главным импортером металлического марганца в Россию является Китай. Планируется создать производство металлического марганца на ООО “Троицкий металлургический завод” [87, 88].

Рениевое сырье в России не производится. Основными отечественными производителями рения в виде порошка и металла чистотой 3N–3N8+ являются АО “Победит” (г. Владикавказ, Северная Осетия — Алания) и АО “Химико-металлургическая компания” (г. Подольск, Московская обл.) [89–92]. Предприятия работают на импортном сырье — перенате аммония.

ООО “Молирен” (г. Рошаль, Московская обл.) выпускает рений металлический (штабик, таблетка) чистотой 3N8+, а также NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> чистотой 3N5–4N и HReO<sub>4</sub> [93].

ООО “Группа компаний “СпецМеталлМастер” (г. Москва) производит продукцию из ту-

гоплавких металлов, в том числе рения (порошки, штабики, прутки) чистотой 3N3–4N3, Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> чистотой 5N [94].

Ряд научно-производственных организаций, предприятий и институтов России (ООО “Ланхит” (г. Москва), ООО “Компонент-реактив” (г. Москва) и др.) выпускают Mn, Re и их соединения [56, 95–100] (табл. 2). Максимальный уровень чистоты составляет для Mn 6N, для Re 4N–4N3, для соединений 4N8–5N.

**Таблица 3.** Достигнутый максимальный уровень чистоты элементов 7-й группы и их соединений, производимых в настоящее время в России и мире, в сравнении с образцами Выставки-коллекции

Производитель	Mn	Re
Зарубежные фирмы	<b>6N</b> <i>6N</i>	<b>5N</b> <i>6N</i>
Россия	<b>6N</b> <i>4N8</i>	<b>4N3</b> <i>5N</i>
Выставка-коллекция	<b>5N5</b> <i>4N8</i>	<b>5N</b> -

Примечание. Соединения — курсив.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В конце прошлого века в СССР, затем в России были разработаны методы получения марганца чистотой  $>6N$ , рения  $5N-6N$  и их соединений чистотой до  $5N$ ; выпускалась промышленная продукция чистотой до  $4N-5N$ . Уровень зарубежных фирм в то время также составлял  $4N-5N$  [7, 8].

В настоящее время в России выпускаются элементы 7-й группы и их соединения чистотой до  $4N-6N$  (табл. 2 и 3).

Чистота образцов элементов 7-й группы Выставки-коллекции в форме простого вещества, поступивших в последней четверти XX века, для наиболее чистых образцов сопоставима или превышает достигнутый тогда уровень зарубежных разработок. Структура примесного состава образцов свидетельствует о равном вкладе классов ПМ и "ГО и легкие" в суммарное содержание примесей.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты щелочных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 3. С. 327–332. <https://doi.org/10.31857/X22030101>
2. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты щелочноземельных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 11. С. 1235–1240. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21110099>
3. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты редкоземельных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 8. С. 911–920. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23080109>
4. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты титана, циркония и гафния (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 10. С. 1153–1163. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2310007X>
5. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты ванадия, ниобия и тантала (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2024. Т. 60. № 2. С. 228–238. <https://doi.org/10.31857/S0002337X24020117>
6. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты хрома, молибдена и вольфрама (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2024. Т. 60. № 5. С. 612–626. <https://doi.org/10.31857/S0002337X24050108>
7. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
8. Karпов Yu.A., Churbanov M.F., Baranovskaya V.B., Lazukina O.P., Petrova K.V. High purity substances — prototypes of elements of Periodic Table // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92(8). P. 1357–1366. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1205>
9. Малышев К.К., Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Новая методика оценки среднего и суммарного содержания примесей в образцах высокочистых веществ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 356–366. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1603009X>
10. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Примесный состав высокочистых твердых галогенидов // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 12. С. 1351–1362. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19110095>
11. Гасик М.И. Марганец. М.: Металлургия, 1992. 607 с.
12. Иванов В.Е., Папилов И.И., Тихинский Г.Ф., Амоненко В.М. Чистые и сверхчистые металлы. М.: Металлургия, 1965. 263 с.
13. Бибикина В.И., Бельский А.А. Развитие работ Гиредмета в области металлургии рассеянных элементов // Гиредмет на службе научно-технического прогресса. Сб. статей. М.: Ротапринт Гиредмета, 1981. С. 88–92.
14. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения. М.: Наука, 2007. 298 с.
15. Киндяков П.С., Кисляков И.П., Кориунов Б.Г., Федоров П.И. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть 3. М.: Высш. школа, 1976. 320 с.
16. Арабули И.А., Цкитишвили А.А., Гоциридзе Ш.П. Получение электролитического марганца марки Мр00 // Сталь. 1982. № 2. С. 48–48.
17. Стендер В.В., Лошкарев Ю.М. Опыты электроосаждения марганца из хлористых растворов // Журн. прикл. химии. 1963. Т. 5. № 5. С. 1033–1040.
18. Козин Л.Ф. Амальгамная металлургия. Киев: Техніка, 1970. 270 с.
19. Козин Л.Ф., Манилевич Ф.Д., Машкова Н.В. Электрохимическое рафинирование марганца до высокой чистоты // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 3. С. 400–406.



20. Манилевич Ф.Д., Машкова Н.В., Данильцев Б.И., Козин Л.Ф. Получение высокочистого марганца электрохимическим рафинированием в галогенидно-аммонийных растворах // Укр. хим. журн. 2007. Т. 73. № 9. С. 54–60.
21. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Ковтун Г.П., Неклюдов В.Е. Получение и свойства особо чистых редких металлов // Тез. докл. XIII Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород. 2007. С. 10–11.
22. Каталог паспортов химреактивов. <https://himreactiv.com/catalog/>.
23. Семенов В.Я., Говорин В.А., Кашевский А.В., Литвиненко В.Г., Горбунов В.А. Способ получения электролитического диоксида марганца: Патент РФ № 2105828. 1998.
24. Аюшин Б.И., Семенов В.Я., Говорин В.А., Григорьева Т.Н., Савченко Н.Г. Линия получения электролитического диоксида марганца: Патент РФ № 2107663. 1998.
25. Аникин С.К., Быков Г.П., Васильев Н.П., Киреев С.Г., Мухин В.М., Шевченко А.О. Способ получения электролитического диоксида марганца: Патент РФ № 2108411. 1998.
26. Патрушев В.В., Кононов Ю.С., Остановова С.В. Способ получения диоксида марганца: Патент РФ № 2193527. 2002.
27. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1991. 432 с. <https://reallib.org/reader?file=468129&pg=1> 13
28. Нисельсон Л.А., Титов А.А. Ректификационные методы разделения и очистки редких металлов // Гиредмет на службе научно-технического прогресса. Сб. статей. М.: Ротапринт Гиредмета, 1981. С. 59–69.
29. Агапова Л.Я., Абишева З.С., Абдрахманова З.Т. Получение металлического рения высокой чистоты с предварительной очисткой соединений рения электролизным методом // Благородные и редкие металлы: Тр. IV Междунар. конф. БРМ-2003. (22–26 сент.). Донецк: ДонНТУ, 2003. С. 236–238.
30. Резниченко В.А., Палант А.А., Соловьев В.И. Комплексное использование сырья в технологии тугоплавких металлов. М.: Наука, 1988. 240 с.
31. Постникова С.В., Цориева И.С. Очистка перрената натрия методом зонной плавки // Рений. Химия, технология, анализ. Тр. IV Всесоюз. совещ. по проблеме рения. М.: Наука, 1976. С. 118–120.
32. Нисельсон Л.А., Василевская И.И., Николаев Р.К., Васильева А.Г. Металлургия рения. М.: Наука, 1970. 133 с.
33. Бибикова В.И., Василевская И.И., Васильева А.Г., Нисельсон Л.А. Термическое разложение перрената аммония с получением семиоксида рения // Журн. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 5. С. 1115–1116.
34. Попов В.А. Восстановление рения из его оксида(VII) водородом // Цв. металлы. 1983. № 11. С. 48–49.
35. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО “Галлея-принт”, 2015. 329 с.
36. Бурханов Г.С. Металлические монокристаллы // Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН — 75 лет. Сб. науч. тр. / Под ред. Солнцева К.А. М.: Интерконтакт Наука, 2013. С. 408–412.
37. Амоненко В.М., Ажажа В.М., Ковтун Г.П., Еленский В.А. Получение рения высокой чистоты методом зонной перекристаллизации // Рений. Химия, технология, анализ. Тр. IV Всесоюз. совещ. по проблеме рения. М.: Наука, 1976. С. 121–123.
38. Тихинский Г.Ф., Ковтун Г.П., Ажажа В.М. Получение сверхчистых редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 160 с. <https://reallib.org/reader?file=578965&pg=81> 14
39. Девярых Г.Г., Бурханов Г.С. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. М.: Наука, 1993. 224 с.
40. Чернобровин В.П., Мизин В.Г., Сирина Т.П., Дашевский В.Я. Комплексная переработка карбонатного марганцевого сырья: химия и технология: монография. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2009. 293 с.
41. Минниханова Э.А. Электрохимическое окисление Mn(II) в хлоридных средах: автореф. дис. канд. техн. наук. Уфа. 2005. 24 с.
42. Скопов С.В. Усовершенствованная серноокислотная технология производства диоксида марганца: автореф. дис. канд. техн. наук. Екатеринбург. 2009. 19 с.
43. Непочатов В.М., Колесников В.А., Харламов В.И., Токов М.Ю., Логвиненко И.А. Полупромышленные испытания технологии гидрометаллургической переработки бедных карбонатных марганцевых руд с целью получения электролитического металлического марганца // Химическая промышленность сегодня. 2012. № 8. С. 24–29.
44. Левчук О.М., Палант А.А., Брюквин В.А., Левин А.М., Цыбин О.И. Электрохимическая переработка отходов редких тугоплавких металлов под действием переменного тока // Цветные металлы. 2011. № 5. С. 29–35.
45. Захарьян С.В. Исследование сорбционных методов извлечения рения из промывной кислоты и разработка технологии получения высокочистого перрената аммония: автореф. дис. канд. техн. наук. М. 2012. 22 с.
46. Касиков А.Г., Петрова А.М. Рециклинг рения. М: РИОР:ИНФРА-М, 2014. 95 с.
47. Трошкина И.Д. Комплексная переработка ренийсодержащего первичного нетрадиционного и вторичного сырья // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 1(211). С. 64–65.
48. Шаймерден Ж.Б., Жумакинбай Н., Бердикулова Ф.А., Ондирис Б.Г., Хамидулла А.Г. Обзор способов получения рения из техногенных отходов

- и вторичного сырья // *Металлург.* 2022. № 8. С. 112–118.
49. *Marcos A Cheney, Sang Woo Joo, Arghya Banerjee, Bong-Ki Min.* Efficient production of ultrapure manganese oxides via electrodeposition // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 379. № 1. P. 141–143.
50. *Баранчиков А.Е., Бойцова О.В., Шекунова Т.О.* Способ получения наностержней диоксида марганца: Патент РФ № 2587439. 2016.
51. *Лановецкий С.В.* Физико-химические основы технологии кристаллогидратов нитрата магния, марганца и оксидов на их основе: автореф. дис. докт. техн. наук. Казань. 2014. 32 с.
52. *Старостин А.Г., Кузина Е.О., Федотова О.А.* Прогнозирование продуктов разложения нитрата марганца // *Электронный науч. журн. “Инженерный вестник Дона”*. 2014. № 4. URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n4y2014/2581](http://ivdon.ru/magazine/archive/n4y2014/2581)
53. *Старостин А.Г., Потапов И.С.* Особенности получения покрытия диоксида марганца методом термоллиза на танталовом аноде конденсатора // *Электронный науч. журн. “Инженерный вестник Дона”*. 2014. № 1. URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2270](http://ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2270).
54. *Ергалиев Р.Т., Корзанов В.С., Красновских М.П., Лущиков А.А.* Исследование термоллиза ацетата, оксалата, формиата и диоксида марганца // *Вестн. Пермского ун-та. Сер. Химия.* 2017. Т. 7. № 2. С. 152–158.
55. *Соколов В.В., Стонога Ю.А., Филатова И.Ю.* Способ получения марганца (варианты): Патент РФ № 2393254. 2010.
56. <http://lanhit.ru/>
57. Сайт American Elements (USA) <https://www.americanelements.com/>
58. ГОСТ 31411-2009 “Перренат аммония. Технические условия”.
59. ТУ 48-19-92-88 “Технические условия на рений металлический водородного восстановления в виде порошка и штабиков”.
60. *Аникин В.Н., Коноков Г.Х., Золотарева Н.Н., Анискин А.И., Белокопытова К.Е., Тамбовцева А.А., Лукьянычев С.Ю., Аникин Г.В., Аникина Т.Г., Крючков К.В.* Способ получения металлического рения путем восстановления перрената аммония: Патент РФ № 2511549. 2014.
61. *Воробьева М.В., Едренникова Е.Е., Иванов В.В., Левашов Е.А., Ракова Н.Н.* Способ получения порошков рения: Патент РФ № 2416494. 2011.
62. *Lejun Z., Meng B., Zhiyong L.* The Effect of sintering on the properties of ultrafine rhenium powders prepared by CVD method // *Rare Met. Mater. Eng.* 2011. V. 40. № 10. P. 1699–1702.
63. *Чернышов А.А., Зайков Ю.П., Аписаров А.П., Исаков В.П.* Способ электрохимического получения компактных слоев металлического рения: Патент РФ № 2677452. 2017.
64. *Jogender Singh, Douglas E. Wolfe* Nanostructured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition // *J. Mater. Eng. Perform.* 2005. V. 14. № 4. P. 448–459.
65. Alfa Chemistry (USA) <https://www.alfa-chemistry.com/>
66. *Chaoliang Tan, Xiehong Cao, Xue-Jun Wu.* Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 9. P. 6225–6331.
67. Сайт abcr Gute Chemie (Germany) <https://www.abcr.de/>
68. Сайт Alfa Aesar, part of Thermo Fisher Scientific (Germany) <https://alfaesar.com:4433/en/pure-elements/>
69. Сайт Strem (USA) <https://www.strem.com/catalog/>
70. Сайт Advanced Technology & Industrial Co., Ltd., a key laboratory distributor (Hong Kong) <http://www.advtechind.com/>
71. Сайт International Laboratory Ltd. (USA) [http://intlalab.org/search\\_frame.asp](http://intlalab.org/search_frame.asp)
72. Сайт NOAH Technologies Corp. (USA) <https://noahchemicals.com/>
73. Сайт Chempur (Germany) <https://chempur.de/>
74. <https://ochv.ru/>
75. <https://specmetal.ru/gost-i-tu/na-renij>
76. ГОСТ 6008-90. Марганец металлический и марганец азотированный.
77. *Боярко Г.Ю., Хатьков В.Ю.* Критические товарные потоки марганцевого сырья в России // *Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов.* 2020. Т. 331. № 4. С. 38–53.
78. *Дашевский В.Я., Александров А.А., Жучков В.И., Леонтьев Л.И.* Проблема марганца в российской металлургии // *Изв. вузов. Черная металлургия.* 2020. Т. 63. № 8. С. 579–590.
79. [https://ptk-spark.com/articles/ferrosplavy/proizvodstvo-margantsa-metallicheskogo-v-rossiihttps://metallplace.ru/news150523\\_7/](https://ptk-spark.com/articles/ferrosplavy/proizvodstvo-margantsa-metallicheskogo-v-rossiihttps://metallplace.ru/news150523_7/)
80. <https://ugru-vostok.ru/o-kompanii.html>
81. <http://www.kmz-tula.ru/>
82. <https://shpz.ru/>
83. <https://chemk.ru/>
84. <https://www.sgmkgroup.ru/making/industrial/sgmkf/about/>
85. <http://www.miduralgroup.ru/kzf.htm>
86. <https://www.kommersant.ru/doc/5304432>
87. <http://troickmz.ru/ru/>
88. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 24-20. Производство редких и редкоземельных металлов. М.: Бюро НТД, 2020. 338 с.

89. Стратегия развития промышленности редких и редкоземельных металлов в Российской Федерации на период до 2035 года.  
[https://minpromtorg.gov.ru/docs/#!strategiya\\_razvitiya\\_otrasli\\_redkih\\_i\\_redkozemelnyh\\_metallov\\_rossiyskoy\\_federacii\\_na\\_period\\_do\\_2035\\_goda](https://minpromtorg.gov.ru/docs/#!strategiya_razvitiya_otrasli_redkih_i_redkozemelnyh_metallov_rossiyskoy_federacii_na_period_do_2035_goda)
90. <https://ao-pobedit.ru/catalog/katalog-tugoplavkih-metallov>
91. <https://www.hmkmet.ru>
92. <https://www.moliren.ru/>
93. <https://specmetal.ru/catalog/tugoplavkie-metally/>
94. <https://www.wolframoff.com/>
95. <http://unichim.su>
96. <https://www.component-reaktiv.ru/>
97. <https://dalchem.com/ru/prodlist/element>
98. <https://giredmet.ru/ru/production/renij/>
99. <https://vniiht.ru/production/ligatury-tugoplavkih-metallov/>