

as the partial pressure of tellurium vapor represented by similar dependence obtained by integrating the equations of Gibbs-Duhem were determined. Displaying partial and total dependences for temperatures of 550 °C (823 K) and 650 °C (923 K) showed that the total vapor pressure of the components of the alloys based on Se is almost equal to its partial pressure, as well as showed the presence of a minimum on the curves of components' vapor total pressure near the tellurium edge of compositions. Extremum indicates the presence of inseparably boiling liquid - azeotrope at which evaporation melt composition is identical to that of the vapor phase. So, distillation separation of selenium and tellurium is possible to selenium and an azeotrope or tellurium and azeotrope. This is the reason of the difficulties in the separation elements of system by distillation methods.

**Keywords:** selenium, tellurium, binary system, melt, vapor pressure, boiling points method, inseparably boiling liquid, azeotrope.

Поступила 11.04.2016

УДК 669.05.015.5+669.2/.8

Комплексное использование  
минерального сырья. № 3. 2016.

*А. Н. ЗАГОРОДНЯЯ\*, К. А. ЛИННИК, А. С. ШАРИПОВА, З. С. АБИШЕВА*

*АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, \* alinazag39@mail.ru*

### ВЛИЯНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПЕРЕНАСЫЩЕНИЯ НА ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ ПРИ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО ПЕРРЕНАТА АММОНИЯ

В статье представлены результаты исследований поведения элементов-примесей при получении чистого перрената аммония (ЧПА) из технического перрената аммония (ТПА) перекристаллизацией. Изучено влияние коэффициента перенасыщения ( $\alpha$ ) в диапазоне 1,2–4,4 с шагом 0,4, который рассчитывали с учетом растворимости  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  при 95 °C и 20 °C. Традиционная установка проведения экспериментов по перекристаллизации была усовершенствована. В работе использовали производственный ТПА, полученный по экстракционной технологии состава, мас. % : 65,0 Re; 0,088 K; 0,0009 Fe; 0,022 Na; 0,031 Zn; 0,063 Cd; 0,008 Pb; 0,0002 Ni; влажность – 9,8. Другие нормируемые элементы (Al, Ca, Mg, Mn, Mo, Cu) не обнаружены. Цвет соли бледно-желтый, имеются вкрапления черного цвета. По данным рентгенофазового анализа соль представлена в основном  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . Установлено, что при охлаждении перенасыщенных горячих растворов ТПА ( $\alpha=1,2-4,4$ ) возрастают температура осадкообразования (19–51 °C), выход осадка (16,29 – 73,0 %) и извлечение из него следующих элементов, %: K 72,9–99,9; Re 14–75,7; Na 72,9–84,4; Zn 45–60,3; Cd 30–44,6. Основной фазой осадка является  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . Рассчитанные коэффициенты кристаллизации значительно  $> 1$ , коэффициенты распределения увеличиваются в пределах 16,15–400. По мере увеличения  $\alpha$ , равновесная концентрация элементов в маточном растворе изменяется по-разному: Re 44–46 г/дм<sup>3</sup>; остальных элементов, мг/дм<sup>3</sup>: K 19,51–0,2; Na 4,08–8,5; Zn 13,5–36,2; Cd 4,2–13,2; Fe 0,72–2,7; Ni 0,3–0,4. Из маточных растворов сочетанием процессов выпаривания и кристаллизации получены соли ЧПА. От исходного раствора зависят чистота  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  и её выход:  $\alpha = 1,2$  (AP-1, 64,36 %),  $\alpha = 2,0$ ; 2,4 (AP-0, 54,81; 42,28 %),  $\alpha = 2,8-4,4$  (AP-00, 34,41–18,33 %). Выданы рекомендации по учету параметров растворения для получения соли необходимой марки.

**Ключевые слова:** перренат аммония технический, чистый перренат аммония, перекристаллизация, коэффициент перенасыщения.

**Введение.** Развитие приборо-, самолето-, ракетостроения, электроники, энергетики, военной техники дало толчок для создания материалов с уникальными свойствами. Чему способствовали и редкие металлы, в частности рений, который в настоящее время широко применяется в суперсплавах. Из них делают основные детали для авиадвигателей и энергетических турбин. На суперсплавы расходуется от 70 до 80 % рения от его мирового производства [1].

Сырьем для металлического рения является ЧПА, от качества которого зависят свойства рения (Re) [2]. В странах, производящих перренат аммо-

ния ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ), существуют достаточно жесткие технические условия. Причем они значительно различаются по номенклатуре элементов, их содержанию и маркировке товарной продукции. Например, в Польше нормируется 9 элементов, в России и Казахстане – 13 [2, 3].

Чистую соль  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  получают из ТПА, произведенного из техногенных растворов заводов цветной металлургии, предприятий уранодобывающей отрасли и растворов от вскрытия вторичных ренийсодержащих материалов, по сорбционной или экстракционной технологиям [2, 4].

Таблица 1 – Химический состав солей ТПА, полученных из растворов медного и свинцового заводов

№*	Re	K	Na	Al	Fe	Ca	Mg	Mn	Mo	Cu	S	Zn	Cd	Ni
	содержание,													
	мас. %	мас. % • 10 <sup>-3</sup>												
1	62,0	320	3,1		0,9						8,2	386,0	6,6	0,2
2	68,8	24	1,0	нет	0,5			нет			8,2	1,2	1,6	0,2
3	65,0	88	22,0		0,9						9,4	3,1	63,0	0,2

Примечание: 1 – ТПА, растворы свинцового завода  
2 – ТПА (2008 г.) растворы медного завода,  
3 – ТПА (2013 г.) растворы медного завода

Промышленные растворы, как известно, значительно различаются качественным и количественным составами, что отражается на свойствах ТПА (таблица 1).

На практике ЧПА получают из технической соли перекристаллизацией (одноступенчатая – однократная, многоступенчатая – дробная), мембранным электродиализом и очисткой растворов ТПА сорбцией [2, 4-7].

Наиболее распространенным методом получения ЧПА из ТПА является перекристаллизация. Большинство из нормируемых элементов-примесей и их основное количество отделяется на операции получения ТПА из выпаренных аммиачных ренийсодержащих элюатов сорбционной технологии и растворения пульпы (смесь осадка  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , маточного раствора и экстрагента), экстракционной технологии за счет образования гидроксидов (Fe, Zn, Cd, Cu, Al) и различной растворимости аммонийных солей серной, рениевой и молибденовой кислот. Но проблемной примесью является калий. На сегодняшний день публикации по перекристаллизации в открытой печати весьма ограничены: в учебной литературе, статьях, патентах отсутствуют условия проведения перекристаллизации, указываются только её вид и некоторые теоретические положения [8]. В открытой печати имеется единственная публикация, посвященная теоретическим исследованиям по очистке  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  от K перекристаллизацией [5]. Работа выполнена на чистых солях перрената аммония с содержанием K 0,01 – 0,1 мас. % при одинаковом перенасыщении раствора по  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . Калий в раствор  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  вводили добавлением необходимого количества раствора KCl с содержанием 1 мг/дм<sup>3</sup>, время перемешивания 12 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, раствор выпаривали досуха. Оба вида кристаллов высушивали, взвешивали и анализировали на K и Re. При этом внимание акцентировалось на проценте перехода в осадок солей перрената калия и аммония в зависимости от содержания

калия и температуры, а также на коэффициенте кристаллизации. Но нет информации о концентрации K и Re в исходных и маточных растворах, в соли, полученной из маточных растворов выпариванием досуха. Рассчитать их невозможно из-за отсутствия веса солей и объемов растворов.

Так как на практике ТПА получают с содержанием K и других элементов-примесей с незначительными колебаниями, то представляло интерес изучить при его перекристаллизации поведение не только K, но и других элементов и при различном перенасыщении раствора.

**Экспериментальная часть. Реагенты.** Для выполнения исследований у одного из заводов Казахстана был закуплен ТПА (производственная терминология: черновой перренат аммония), полученный по экстракционной технологии из промывной серной кислоты. Состав мас. %: 65,0 Re, 0,088 K, 0,0009 Fe, 0,022 Na, 0,031 Zn, 0,063 Cd, 0,008 Pb, 0,0002 Ni; Al, Ca, Mg, Mn, Mo, Cu не обнаружены; влажность – 9,8. Цвет соли желтовато-коричневый, имеются вкрапления черного цвета. В осадке содержатся отдельные кристаллы и конгломераты различного размера. По данным рентгенофазового анализа соль представлена в основном  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  ( $d=3,50 \cdot 10^{-10}$  м,  $I=100$ ;  $d=5,36 \cdot 10^{-10}$  м,  $I=70$ ;  $d=2,58 \cdot 10^{-10}$  м,  $I=20$ ). Но на дифрактограмме зафиксировано незначительное смещение линий, что, вероятно, свидетельствует и о наличии других соединений. Но количественное содержание их находится за пределами чувствительности прибора.

Деминерализованная вода, содержащая, мг/дм<sup>3</sup>: 0,1 K, 0,1 Na, 0,07 Ca, 0,03 Mg, 0,004 Mn, 0,004 Zn. Другие элементы, нормируемые в  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  ГОСТом 31411-2009 (далее ГОСТ) [3], не обнаружены.

**Методы анализа.** ТПА, осадки, выпавшие из его перенасыщенных растворов при охлаждении; ЧПА анализировали на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре Axios фирмы

PANalytical. Содержание элементов, нормируемых ГОСТом в ТПА, ЧПА и в маточных растворах определяли в соответствии с этим же ГОСТом. Рений – титриметрическим методом, металлы – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV (США, PerkinElmer). Вещественный состав твердых фаз – рентгенофазовым методом анализа (РФА), рентгенограммы снимали на дифрактометре D8 Advance (BRUKER), излучение  $\alpha$ -Cu. Идентификацию соединений проводили по [9].

*Методика проведения экспериментов.* Традиционная методика и установка проведения экспериментов по кристаллизации [10-12] были усовершенствованы. Установка включает 2 равноценных блока оборудования и химической посуды, предназначенных для растворения ТПА и кристаллизации соли из горячего раствора (рисунок 1). Каждый блок включает: термостат, ячейку с рубашкой и крышку с отверстиями для мешалки и для подачи соли или раствора сверху. Фильтрацию горячего раствора проводили при атмосферном давлении через химическую воронку, пульпы – под вакуумом через воронку Бюхнера.



1 – термостатированная ячейка со стеклянной мешалкой для растворения ТПА; 2, 6 – термостаты с регуляторами температуры; 3 – химическая воронка со складчатым бумажным фильтром, 4 – термостатированная ячейка для кристаллизации ЧПА; 5 – механическая мешалка с регулируемым числом оборотов.

Рисунок 1 – Установка для проведения экспериментов по очистке ТПА одноступенчатой перекристаллизацией

В воронку (1) заливали 250 см<sup>3</sup> деминерализованной воды, нагревали до заданной температуры с помощью термостата (2). После её достижения засыпали соответствующую навеску ТПА при включенной мешалке. По окончании растворения всего количества ТПА горячий раствор фильтровали в охлаждаемую водопроводной водой термостатированную ячейку с крышкой (4) через химическую воронку (3), (нагретую при 105 °С в сушильном шкафу) и двойной складчатый фильтр, смоченный горячей водой. Охлаждение раствора до 20 °С вели при вращении мешалки со скоростью 250 об/мин до полного выпадения кристаллов соли из раствора (до прозрачного состояния раствора после остановки перемешивания). Затем пульпу тщательно отфильтровывали под вакуумом через воронку Бюхнера. Объем маточного раствора измеряли цилиндром. Осадок на фильтре промывали небольшим количеством деминерализованной воды, охлажденной в холодильнике, высушивали до постоянного веса в сушильном шкафу при 105 °С, взвешивали. Из маточных растворов получали ЧПА. Для этого их выпаривали в три раза и далее как описано выше. Осадки и растворы сдавали на соответствующие виды анализа.

**Результаты и обсуждение.** *Влияние коэффициента перенасыщения.* Изучено влияние на поведение элементов-примесей коэффициента перенасыщения ( $\alpha$ ) в диапазоне 1,2 – 4,4, который рассчитывали по формуле:

$$\alpha = C_1/C_2$$

где  $C_1$  – растворимость  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  при 95 °С,

$C_2$  – растворимость при 20 °С.

$C_1$  рассчитывали при заданном значении  $\alpha$  и максимальной растворимости  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  320 г/дм<sup>3</sup> при 80 °С. (Данные по растворимости соли при разных температурах весьма ограничены). В качестве растворителя выбрана деминерализованная вода, как удовлетворяющая требованиям, предъявляемым к растворителям, и применяемая в производстве ЧПА.

Рассчитан вес ТПА, необходимый для экспериментов, с учетом  $\alpha$ , содержания в соли Re, влаги и температуры охлаждения горячего раствора до 20 °С (таблица 2).

При растворении ТПА с увеличением его веса цвет раствора изменился с темно-коричневого до черного. Раствор мутный за счет взвеси в виде тонкодисперсного осадка черного цвета. При фильтрации горячего раствора на фильтре остался

Таблица 2 – Влияние  $\alpha$  на некоторые параметры в процессе одноступенчатой перекристаллизации ТПА (Условия: объем воды – 250 см<sup>3</sup> температура растворения – 95 °С, температура охлаждения – 20 °С; содержание в ТПА, мас. %: 65,0 Re; 0,088 K; 0,0009 Fe; 0,022 Na; 0,031 Zn; 0,063 Cd; влажность – 9,8).

Коэффициент перенасыщения	1,2	1,6	2,0	2,4	2,8	3,2	3,6	4,0	4,4
Вес сухого ТПА, взятого для опыта, г	19,58	26,45	32,96	39,55	46,15	52,73	59,32	66,79	73,28
Параметры:									
Время растворения, мин	5	5	5	5	5	6	6	6	6
Температура начала образования кристаллов, °С	19	27	31	38	51	51	51	51	51
Время фильтрации пульпы, мин	9	10	8	10	10	12	10	10	10
Объем маточного раствора, см <sup>3</sup>	233	236	238	231	238	234	238	238	237
Выход осадка от исходного веса ТПА, %	16,39	34,82	46,81	56,04	60,43	65,05	68,03	70,0	73,0
Содержание K и Na в осадках, выпавших из растворов, мас. %									
K	0,315	0,213	0,161	0,149	0,145	0,125	0,1090	0,0910	0,085
Na	0,050	0,036	0,032	0,030	0,028	0,027	0,0260	0,020	0,020

осадок черного цвета. Раствор – прозрачный, цвет – от бледно-желтого до ярко-желтого. При охлаждении горячих растворов до 20 °С выпали осадки бледно-желтого цвета, который не менялся с увеличением их выхода. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что время растворения ТПА и фильтрации горячего раствора, объем маточного раствора практически не зависят от  $\alpha$ , т. е. от веса соли, взятой для эксперимента. Но при охлаждении растворов с увеличением  $\alpha$  температура начала образования осадков, их выход возрастают соответственно от 19 до 51 °С и от 16,29 до 73,0 %. Содержание K и Na уменьшается в осадках, выпавших при полном завершении их формирования, соответственно с 0,315 до 0,085 мас. % и с 0,05 до 0,02 мас. % при высокой степени их извлечения (рисунок 2). В осадок извлекается, %: 72,9–99,9 K, 72,9–84,4 Na, 14–75,7 Re, 45–60,3 Zn, 30–44,6 Cd. Снижение содержания элементов-примесей в осадке обусловлено увеличением его выхода; различное извлечение элементов-примесей в осадок – растворимостью солей [4], их содержанием в ТПА и высаливающим эффектом за счет высокой концентрации NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>.

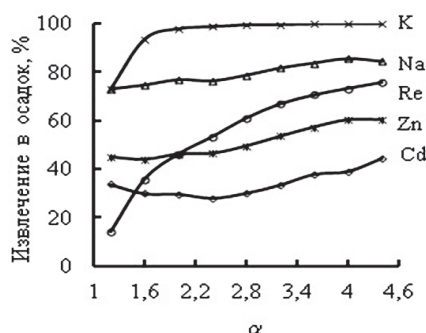


Рисунок 2 – Влияние  $\alpha$  на извлечение в осадок элементов

Изучение осадков методом РФА показало, что их дифрактограммы идентичны и характерны NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>. Однако рефлексы несколько смещены относительно эталонного образца. Смещение рефлексов свидетельствует о наличии в осадках и других соединений (например, перренатов K и Na), но количественное содержание их находится за пределами чувствительности прибора. По содержанию K и Na в осадке, выпавшем из растворов с  $\alpha=1,2$  (самое высокое содержание K в осадке), с допущением, что образуются только перренаты, рассчитали возможное содержание солей. Расчеты показали: в осадке содержится 6,72 % KReO<sub>4</sub> и 0,594 % NaReO<sub>4</sub>, но с увеличением  $\alpha$  содержание солей снизится соответственно до 2,7 % и до 0,3 %. То есть количественное содержание солей находится за пределами чувствительности прибора.

С учетом содержания K, Re в осадках (таблица 2) и растворах (таблица 3) рассчитаны коэффициенты кристаллизации (D), распределения (K<sub>p</sub>) по следующим формулам:

$$D = x(b-y)/y(a-x)$$

где  $x$  – K,  $y$  – Re (содержание в осадке);

$a$  – K,  $b$  – Re (общее содержание);

$$K_p = C_{\text{осадок}} / C_{\text{маточный раствор}}$$

где  $C$  – содержание K в осадке и растворе.

Значения D и K<sub>p</sub> приведены в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что во всем диапазоне изменения  $\alpha$  значения D значительно  $> 1$ , что свидетельствует о переходе K в осадок и обеднении им маточного раствора. Это подтверждают и значения K<sub>p</sub>, возрастающие от 16,15 до 400.

Таблица 3 – Состав маточных растворов от перекристаллизации ТПА при различных  $\alpha$

$\alpha$	Концентрация,						
	г/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>					
	Re,	K	Fe	Na	Zn	Cd	Ni
Расчетные данные по содержанию элементов в исходных горячих растворах ТПА							
1,2	51,48	69,70	0,713	17,42	24,55	6,34	0,175
1,6	68,51	92,75	0,949	23,19	32,67	8,43	0,229
2,0	85,67	116,02	1,186	30,00	40,87	10,55	0,292
2,4	92,30	124,96	1,278	31,24	44,02	11,36	0,351
2,8	120,00	162,45	1,661	32,12	57,23	14,77	0,409
3,2	137,10	185,52	1,898	46,40	65,38	16,87	0,468
3,6	154,23	208,80	2,135	52,20	73,55	18,98	0,526
4,0	173,65	235,10	2,404	58,77	81,10	21,37	0,534
4,4	190,53	257,94	2,638	54,48	90,87	23,45	0,586
Содержание элементов в маточных растворах при одноступенчатой перекристаллизации ТПА							
1,2	44,00	19,51	0,72	4,08	13,5	4,2	нет
1,6	44,00	6,02	0,95	6,29	18,3	5,9	0,3
2,0	46,75	2,49	1,20	6,67	22,0	7,4	0,3
2,4	46,75	1,56	1,25	7,41	26,2	9,3	0,3
2,8	46,75	0,83	1,90	8,15	28,9	10,6	0,4
3,2	45,40	0,83	2,15	8,52	29,2	11,2	0,3
3,6	45,40	0,31	2,40	8,52	33,2	13,0	0,4
4,0	46,40	0,20	2,35	8,52	35,2	13,0	0,4
4,4	46,20	0,20	2,70	8,52	36,2	13,0	0,4

Таблица 4 – Расчетные данные значений D и  $K_p$

K*	Коэффициент перенасыщения												
	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6
D	7,33	7,33	4,24	2,64	3,78	3,49	3,38	3,82	4,20	2,92	2,76	3,00	4,58
$K_p$	16,15	30,0	35,38	64,30	64,65	90,36	95,5	93,56	155,7	150,6	150,6	396,77	251,61

Примечание: K\* - коэффициенты

Наблюдаемый разброс в численных значениях коэффициентов более существен для D. Причина заключается в том, что в формуле расчета D используется содержание K и Re в отличие от  $K_p$ , то есть накладывается погрешность методик определения 2-х элементов.

*Получение солей ЧПА из маточных растворов.*  
 Состав маточных растворов представлен в таблице 3. Из данных таблицы видно, что с увеличением  $\alpha$  содержание в растворах K снижается с 19,51 до 0,2 мг/дм<sup>3</sup>, а Fe, Na, Zn, Cd повышается соответственно с 0,72 до 2,7, с 4,08 до 8,52, с 13,5 до 36,2, с 4,2 до 13,0 мг/дм<sup>3</sup>. Концентрация Re при всех значениях  $\alpha$  практически постоянная и составляет 44,5 г/дм<sup>3</sup>, но она несколько завышена, учитывая растворимость соли при 20 °C (43,722 г/дм<sup>3</sup>). Некоторые расхождения можно объяснить, вероятнее всего, погрешностью при проведении анализа и незначительным изменением объема за счет испарения воды.

Как показано выше, при любом перенасыщении раствора K и Re переходят в твердую фазу.

Поэтому нужно выбрать такое значение  $\alpha$ , при котором концентрация Re и K в маточном растворе позволяли бы получить чистую соль соответствующих марок.

Для этого были выполнены расчеты по нахождению оптимальной концентрации K в растворах (концентрация Re – 44 г/дм<sup>3</sup>), из которых можно получить соль марок AP-00, AP-0, AP-1 сочетанием процессов выпаривания и кристаллизации. Принято во внимание, что в производственной практике получения ЧПА остаточная концентрация Re в маточном растворе – 50 г/дм<sup>3</sup>, K – 0,2 мг/дм<sup>3</sup>.

Расчеты показали, что при выпаривании маточного раствора в три раза, соль AP-00 можно получить с содержанием K 0,53 мг/дм<sup>3</sup>, AP-0 – 2,4 мг/дм<sup>3</sup>; AP-1 – 4,72 мг/дм<sup>3</sup>. Построен график, по которому можно выбрать  $\alpha$  (концентрацию NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>) для перекристаллизации ТПА с получением заданной концентрации K в маточных растворах (рисунок 3).

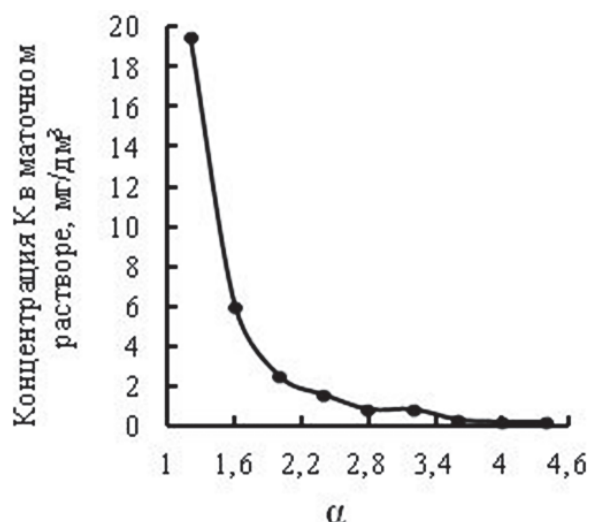


Рисунок 3 – Зависимость концентрации К в маточных растворах от α при перекристаллизации ТПА



Рисунок 4 – Внешний вид ТПА (а) и ЧПА (б)

**Выводы.** Результаты экспериментов показали, что при любом перенасыщении раствора технической соли перрената аммония, калий переходит в твердую фазу – соль перрената аммония, обогащенную калием. С увеличением α степень его перехода в осадок возрастает до 99,92 %. Но при этом и значительное количество рения (76 %) также переходит в твердую фазу в виде перрената аммония.

Учитывая вышесказанное с учетом графических зависимостей (рисунки 2, 3), рассчитали выход солей различных марок при одноступенчатой перекристаллизации ТПА. Выход соли марки АР-00 составил 30 %, АР-0 – 40 %, АР-1 – 50 %. Расчеты подтверждены экспериментальными данными получения солей ЧПА из всех маточных растворов экспериментов (таблица 5).

Из маточных растворов чистую соль перрената аммония можно выделять сочетанием процессов выпаривания растворов в три-четыре раза и кристаллизации из выпаренных растворов соли при 20 °С. Основополагающим фактором, влияющим на качество чистого перрената аммония, является концентрация калия в маточном растворе технической соли. Необходимо ориентироваться на такое значение α, при котором выход осадка и концентрация калия в маточном растворе позволяли бы получить чистую соль. Представлены графические зависимости этих параметров от α, позволяющие найти оптимальные значения концентрации калия в маточном растворе и выход перрената аммония в твердую фазу. Осадок перрената аммония, обогащенный калием, придется направлять на повторное растворение. Поэтому для переработки всего количества технической соли потребуются четыре операции растворения.

Из всех маточных растворов выделены белоснежные соли ЧПА (рисунок 4 б) марок АР-1, АР-0, АР-00. Причем содержание каждого из элементов-примесей в них за исключением К одинаково во всем диапазоне изменения α при растворении ТПА. Содержание калия уменьшается от  $6,6 \times 10^{-3}$  до  $0,6 \times 10^{-3}$ . Необходимо отметить, что содержание элементов-примесей в солях соответствующих марок меньше, предусмотренных ГОСТом.

Таблица 5 – Состав солей ЧПА, полученных из маточных растворов от перекристаллизации ТПА, их марка и выход

Марка	α	Выход, %		Содержание элементов-примесей в солях мас. %. $\times 10^{-3}$													
		ЧПА	осадок	Al	Fe	K	Ca	Si	Mg	Mn	Cu	Mo	Na	Ni	S	P	
ГОСТ																	
АР-00				0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	0,20	0,1	0,05	0,5	0,5	0,2	2,0	1,0	
АР-0				0,5	0,5	5,0	1,0	1,0	0,20	0,1	0,10	0,5	1,0	0,5	2,0		
АР-1				2,0	1,0	10,0	3,0	2,0	2,0	2,0	1,00	10,0	2,0	2,0	5,0		
Соли ЧПА, полученные из маточных растворов от растворения ТПА при различных α																	
АР-1	1,6	64,36	11,55	нет	0,5	6,60	0,7	1,0	0,2	0,1	нет	нет	0,2	2,0	нет		0,30
АР-0	2,0	54,81	25,94		0,4	3,70											0,30
АР-0	2,4	42,28	43,60		0,2	2,10											0,30
АР-00	2,8	34,41	54,00		0,4	0,90											0,31
	3,2	28,50	62,10		0,4	0,77											0,36
	3,6	23,10	69,20		0,4	0,66											0,35
	4,0	19,26	74,30		0,4	0,60											0,30
	4,4	18,33	75,50	0,4	0,60	0,30											

## ЛИТЕРАТУРА

1 Grabowski L. Rhenium: A supply chain overview including, alloy chemistries, component applications and price performance over the last four decades // *By-Product metals in non-ferrous metals industry: Proceedings of International conference.* – Wrocław, Poland, 2013. – С. 27

2 Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. *Металлургия рения.* – М.: Наука. 2007. – 298 с.

3 ГОСТ 31411-2009. Межгосударственный стандарт. Перренат аммония. Технические условия. – М.: Стандартинформ. 2010. – 41 с.

4 Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. *Технология рения.* – М.: Галлея-Принт. 2015. – 329 с.

5 Абашин Г. И. Очистка перрената аммония от примеси калия дробной перекристаллизацией // *Цветная металлургия.* – 1964. – № 12. – С. 26-28.

6 Пирматов Э.А., Чамантаев К.К., Пирматов А.Э., Дуленин А.П. О возможности очистки перрената аммония от примесей ионным обменом // *Проблемы и перспективы развития Прибалхашья: Тр. Респ. научно-практ. конф.* – Балхаш, Казахстан, 2007. – С. 95-98.

7 Ляпин С.Б., Штырлов П.Ю., Хайтмитов А.А., Гуро В.П., Атакузиев А.А., Ионнообменный способ очистки перрената аммония от примеси калия. // *Горный вестник Узбекистана.* – 2004. – № 2 (17). – С. 59-60.

8 Большаков К.А. *Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть 3.* – М.: Высшая школа, 1976. – 320 с.

9 Powder diffraction file-2. – США: International centre for diffraction date. Release. 2009. – 32 с.

10 Ермакова Т.А., Акатьев В.В. *Методы выделения и очистки органических соединений. Методическое пособие.* – Волгоград: ВолГУ, 2007. – 52 с.

11 Володина Г.Б., Якунина И. В. *Лабораторный практикум по органической химии. Учебное пособие.* – Тамбов: ТГТУ, 2004. – 80 с.

12 Чемерис М.М., Коньшин В.В., Люкшова Н.В., Мозуленко Л.М., Беушев А.А. *Лабораторный практикум по органической химии: Учебное пособие.* – Барнаул: АлтГТУ, 2004. – 132 с

## REFERENCES

1 Grabowski L. Rhenium: A supply chain overview including, alloy chemistries, component applications and price performance over the last four decades. *By-Product metals in non-ferrous metals industry: Proceedings of International conference.* Wrocław, Poland, 15-17.05. 2013. 27 (in Eng).

2 Palant A. A., Troshkina I. D., Chekmarev A. M. *Metallurgiya reniya* (Metallurgy of rhenium). Moscow: Nauka, 2007. 298 (in Russ.).

3 GOST 31411-2009. *Mezhhgosudarstvennyj standart. Perrenat ammoniya. Tekhnicheskie usloviya.* (GOST 31411-2009. Interstate standard. Ammonium perrenate. Technical conditions). Moscow: Standartinform. 2010. 41 (in Russ.).

4 Palant A. A., Troshkina I. D., Chekmarev A. M., Kostylev A.I. *Tekhnologiya reniya.* (Technology of rhenium.). Moscow: Galleya-Print. 2015. 329 (in Russ.).

5 Abashin G.I. *Ochistka perrenata ammoniya ot primesi kaliya drobnaj perekristallizatsiej* (Cleaning perrenate of ammonium from the admixture of potassium by fractional recrystallization). *Tsvetnaya metallurgiya= Non-ferrous metallurgy.* 1964. 12. 26-28. (in Russ.).

6 Pirmatov Ye.A., Chamantaev K.K., Pirmatov A.Ye., Dulenin A. P. *O vozmozhnosti ochistki perrenata ammoniya ot primesej ionnym obmenom* (On the possibility purification of ammonium perrenate from impurities by ion exchange). *Problemy i perspektivy razvitiya Pribalhash'ya* (Problems and prospects for development of Balkhash region): Mater. of Intern. science-practical conf. Balkhash, 2007. 95-98. (in Russ.).

7 Lyapin S.B., Shtyrllov P.Yu., Hajtmitov A.A., Guro V.P., Atakuziev A.A., *Ionoobmennij sposob ochistki perrenata ammoniya ot primesi kaliya.* (The method of ion-exchange cleaning of perrenate ammonium from the potassium admixture). *Gornyj vestnik Uzbekistana=Mining bulletin of Uzbekistan,* 2004. 2 (17). 59-60. (in Russ.).

8 Bol'shakov K.A. *Khimiya i tehnologiya redkikh i rassyannykh ehlementov* (Chemistry and technology of rare and scattered elements). Moscow: Vysshaya shkola, 1976. 3. 320. (in Russ.).

9 Powder diffraction file-2, USA: International Centre for diffraction date. Release. 2009. 32 (in Eng.).

10 Ermakova T.A., Akat'ev V.V. *Metody vydeleniya i ochistki organicheskikh soedinenij Metodicheskoe posobie* (Methods of selection and cleaning of organic compounds. Workbook) Volgograd: VolGU. 2007. 52. (in Russ.).

11 Volodina G.B., Yakunina I.V. *Laboratornyj praktikum po organicheskoy khimii. Uchebnoe posobie.* (Laboratory practical work on organic chemistry. Training methodic). Tambov: TGTU. 2004. 80. (in Russ.).

12 Chemeris M.M., Kon'shin V.V., Lyukshova N.V., Mozulenko L.M., Beushev A.A. *Laboratornyj praktikum po organicheskoy khimii. Uchebnoe posobie.* (Laboratory practical work on organic chemistry. Training methodic) Barnaul: AltGTU. 2004. 132. (in Russ.).

## ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада, техникалық аммоний перренатын (ТАМ) қайта кристалдай отырып, таза аммоний перренатын (ТАП) алғандағы кірме-элементтердің жүру тәртібінің зерттеу нәтижелері келтірілді. Яғни 95 °C пен 20 °C –та, NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> ерігіштігін есептей отырып, 0,4 бастап 1,2 - 4,4 аралығындағы қайта қанықтыру коэффициентінің әсері (α) зерттелінді. Қайта кристалдау тәжірибелік жұмыстарын жүргізу үшін, дәстүрлік қондырғылар жетілдірілді. Жұмыста, экстракциялық технологиямен алынған өндірістік ТАМ қолданылды, оның мас. % құрамы: 65,0 Re, 0,088 K, 0,0009 Fe, 0,022 Na, 0,031 Zn, 0,063 Cd, 0,008 Pb, 0,0002 Ni; өрі ылғалдылығы – 9,8 құрайды. Басқа да элементтердің (Al, Ca, Mg, Mn, Mo, Cu) мөлшері табылмады. Тұздың түсі ақшыл-сары, өрі сепкілді қара түстер кіреді. Рентгендіфазалық талдау нәтижелері бойынша, негізгі тұз NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> түрінде көрсетілді. ТАП (α = 1,2 – 4,4) қайта қанығып қыздырылған ерітінділерін салқындату кезінде, тұнбаның түзілу температурасы (19 - 51 °C), тұнбаның шығымы (16,29 - 73,0 %) және ондағы K (72,9 – 99,9 %), Re (14 – 75,7 %), Na (72,9 – 84,4 %), Zn (45 – 60,3 %), Cd (30 – 44,6 %) бөліп алу дәрежесінің жоғарлайтындылығы бекітілді. NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> тұнбаның (шөгіндінің) бастапқы фазасы болып табылады. Кристаллдау коэффициенті (анағұрлым төмен > 1) есептелінді, өрі ондағы таралым 16,15 – 400 жоғарылайды. Өзекті ерітіндідегі элементтердің тепе-теңдік α концентрациясы жоғарлаған сайын, олар әртүрлі өзгеріп отырады, демек: Re (44 – 46 г/дм<sup>3</sup>), мг/ дм<sup>3</sup>: K (19,51 – 0,2 мг/дм<sup>3</sup>), Na (4,08 – 8,5 мг/дм<sup>3</sup>), Zn (13,5 – 36,2 мг/дм<sup>3</sup>), Cd (4,2 – 13,2 мг/дм<sup>3</sup>), Fe (0,72 – 2,7 мг/дм<sup>3</sup>), Ni (0,3 - 0,4 мг/дм<sup>3</sup>). Өзекті ерітінділерден булау және кристаллдау әдістерін бірге қолданғандағы ТАМ тұздары алынды. Қоспасыз таза NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> және оның: α = 1,2 (AP-1, 64,36 %), α = 2,0; 2,4 (AP-0, 54,81; 42,28 %), α = 2,8 - 4,4

(AP-00, 34,41 – 18,33 %) үлесі, бастапқы ерітіндіге тәуелді. Қажетті маркалы тұздарды алу үшін, көрсеткіштердің есептемелік сипаттамасы берілді.

**Түйінді сөздер:** таза, техникалық аммоний перренаты; қайтакристалдау, қайта қанықтыру коэффициенті

#### SUMMARY

Results of impurity elements behavior researches at pure ammonium perrhenate (PAP) obtaining from the technical ammonium perrhenate (TAP) by recrystallization were presented in the article. Influence of coefficient of supersaturation ( $\alpha$ ) in the range 1.2 – 4.4 with a step 0.4, which was calculated taking into account the solubility of  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  at 95 °C and 20 °C, was studied. Conventional equipment for recrystallization experiments was improved. In work used the production TAP obtained by extraction technology with content, by weight % : 65.0 Re; 0.088, K; 0.0009, Fe; 0.022, Na; 0.031 Zn; 0.063, Cd; 0.008, Pb; 0.0002, Ni; humidity – 9.8. Other normalized elements (Al, Ca, Mg, Mn, Mo, Cu) were not found. The salt is maize yellow with impregnations of black color. According to the X-ray phase analysis salt is represented mainly by  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . It was established that at cooling of the hot supersaturated solutions ( $\alpha=1.2-4.4$ ) increasing of precipitation temperature (19-51 °C), a sediment output (16.29–73.0 %) and recovery of following elements in it, by %: K 72.9 – 99.9; Re 14 – 75.7; Na 72.9 – 84.4; Zn 45 – 60.3; Cd 30 – 44.6, is observed. The main phase of sediment is  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . Calculated crystallization coefficients are considerably  $> 1$ , coefficients of distributions increase in range 16.15 – 400. Along with increase  $\alpha$  equilibrium concentration of elements in mother solution changes differently: Re 44–46 g/dm<sup>3</sup>; other elements, mg/dm<sup>3</sup>: K 19,51–0,2; Na 4,08–8,5; Zn 13,5–36,2; Cd 4,2–13,2; Fe 0,72–2,7; Ni 0,3–0,4. From mother solutions by combining processes of evaporation and crystallization salts of PAP were obtained. Purity of  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  and its yield depend on initial solution:  $\alpha=1.2$  (APR-1, 64.36 %),  $\alpha=2.0$ ; 2.4 (APR-0, 54.81; 42.28 %),  $\alpha=2,8-4,4$  (ARR-00, 34.41–18.33 %). It was recommended taking into account parameters of dissolution for obtaining of necessary brand salt.

**Keywords:** technical ammonium perrhenate, pure ammonium perrhenate; recrystallization, supersaturation coefficient.

Поступила 11.05.2016

УДК 662.234.42

Комплексное использование  
минерального сырья. № 3. 2016.

*B. K. KENZHALIYEV<sup>1</sup>, A. N. BERKINBAYEVA<sup>2</sup>, Z. D. DOSYMBAYEVA<sup>2</sup>,  
R. CH. SHARIPOV<sup>2</sup>, M. T. CHUKMANOVA<sup>2\*</sup>*

<sup>1</sup>*“Institute of Metallurgy of Ore Benefication” JSC, Almaty*

<sup>2</sup>*“Kazakh-British Technical University” JSC, Almaty, \*chukmanova\_m@mail.ru*

#### EXTRACTION OF URANIUM FROM URANIUM-CONTAINING RAW MATERIALS

The article represents the results of a study on a comparative sulfuric acid catalytic oxidation of uranium (IV) from uranium-containing ore to uranium (VI) at stationary conditions. In this ore (the content of uranium, recalculated on uranium oxide is 17.18 %) the basic mineral is coffinite  $\text{U}[\text{SiO}_4]$  which presence in the general balance of uranium mineralization is about 95 %. Uranium leaching studies were conducted using a ferric (III) solution, ammonium persulphate (APS) and sodium peroxoborate (SPB). Selectivity of catalyst M-1 on oxidation of uranium was determined. Applying the catalyst M-1 as an enhancer, uranium concentration in the sulfuric solution increases (S:L = 1:4), at which the further increase in the uranium concentration in the solution remains constant and equals to 86 mg/dm<sup>3</sup>. Two aspects were studied such as the increase in extraction of uranium by the sulfuric acid leaching from the poorly soluble uranium ore in the presence of a catalyst, and the possibility to complete its recovery by an increase of the process time. It was concluded that there is a need to conduct a study on the effect of mineralogical features of various uranium deposits on the efficiency of process of uranium extraction into solution. Thermodynamic data show a high probability of simultaneous behaviour of reaction of the uranium oxides with the sulfuric acid and reaction of calcium silicate with the sulfuric acid in the leaching process.

**Keywords:** uranium, sulfuric acid leaching, catalyst, oxidizing agent, thermodynamic analysis.

**Introduction.** The only and effective method of uranium production in Kazakhstan is in-situ leaching. In-situ leaching method has significant advantages over the traditional method of extraction of ore mining and processing them in factories, as it allows to

reduce the cost of uranium ore and make better use of raw uranium. The main advantages of in-situ leaching method include the ability to work on the deposits, confined to heavily watered the layers, including poor and off-balance method for the mining of ore, reduc-