

С. К. КИЛИБАЕВА¹, А. Н. АЛТЕНОВА¹, З. С. АБИШЕВА¹, Л. Я. АГАПОВА^{1*},
Л. У. АМАНЖОЛОВА¹, Л. А. БЕКЕТАЕВА²

¹АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, **rm.303.imo@mail.ru*

²Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ПЕРЕНОСА ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА РЕНИЙ-МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

В статье представлены результаты исследований процесса электродиализа Re-Mo-содержащих модельных растворов в зависимости от изменения значений pH исходного раствора (0,5; 1,0; 2,0), плотности тока (100; 200; 300 А/м²), температуры (30; 40; 50 °С). В процессе электродиализа в камере концентрирования образуется ренийевая кислота. Установлено, что наиболее высокая скорость переноса в камеру концентрирования ионов рения и молибдена наблюдается при pH 0,5 и плотности тока 100 А/м², но скорость переноса ионов рения на 2-3 порядка выше. Самая низкая скорость переноса ионов Re и Mo в растворе с pH 0,5 при температуре 40 °С. Методом кондуктометрии установлено, что в этих условиях электропроводность раствора резко снижается. В целом электропроводность Re-Mo-содержащих растворов с ростом температуры увеличивается, а с ростом значений pH – понижается. Изучение структуры растворов методом ИК-спектроскопии показало, что уменьшение значения pH приводит к образованию в этих растворах сульфатных комплексов молибденила, имеющих больший радиус и, соответственно, более низкую подвижность по сравнению с ионами ReO_4^- и MoO_4^{2-} . Установлено, что более высокая степень разделения Re и Mo в процессе электродиализа Re-, Mo-содержащего раствора достигается при значении pH исходного раствора 2,0; плотности тока 100 А/м²; температуре 50 °С.

Ключевые слова: рений, молибден, растворы, электродиализ, скорость переноса ионов, степень разделения.

Введение. В настоящее время производство первичного рения во всем мире несколько снижается, зато непрерывно возрастает доля рения, полученного при переработке вторичного ренийсодержащего сырья. При переработке ренийсодержащих отходов чаще всего используют гидрометаллургические методы: выщелачивание растворами минеральных кислот, анодное растворение в электролитах различного состава. Электрохимические способы переработки подобных отходов наиболее перспективны, так как при удачном подборе электролита позволяют переводить металлы в раствор с достаточно высокими технологическими показателями [1-3]. Наибольшим спросом пользуются рений высокой степени чистоты, поэтому выделенные при переработке вторичных отходов соединения рения подвергают более глубокой очистке различными известными способами.

Одним из методов, используемых на производствах первичного рения наряду с методом перекристаллизации его солей, является электродиализный метод, который позволяет провести глубокую очистку соли перрената аммония от примесей. Принцип электродиализной очистки ренийсодержащих растворов основан на разделении анионов рения и сопутствующих катионов-примесей [4]. Однако при переработке некоторого вторичного ренийсодержащего сырья выделенные соединения рения содержат примеси тугоплавких редких металлов, таких как, например, молибден.

Сложный состав растворов и слабая освещенность в литературе вопросов электрохимического извлечения и разделения рения и таких тугоплавких редких металлов, как вольфрам и молибден, из растворов при их совместном присутствии потребует проведения исследований по

выявлению физико-химических закономерностей разделения рения и тугоплавких металлов с переменной валентностью электродиализным методом.

Ранее нами проведены исследования процесса электродиализа Re-W-содержащих модельных растворов [5] с целью определения скорости переноса ионов Re и W в камерах электродиализатора в зависимости от различных параметров процесса. Сравнивая скорости переноса ионов исследуемых металлов в камерах электродиализатора, определены условия процесса, при которых можно достичь достаточно глубокое отделение рения от вольфрама.

С целью выявления физико-химических закономерностей разделения рения и молибдена электродиализным методом была проведена серия опытов по определению скорости переноса ионов этих металлов в камерах электродиализатора в зависимости от состава исходного раствора и параметров электродиализа.

Одними из основных факторов, определяющих успешное проведение процесса электродиализа, являются электропроводность и температура растворов. Чем выше электропроводность растворов и их температура, тем более подвижными под действием электрического поля становятся ионы в мембранной системе электродиализатора. Однако следует отметить, что температуру растворов в камерах электродиализатора не следует повышать более 50 °C, так как при этом снижается механическая прочность мембран и может нарушиться их селективность.

Проведены исследования по изучению влияния pH и температуры Re-содержащих растворов с примесями Mo на электропроводность растворов, их ИК-спектроскопические характеристики.

Экспериментальная часть. В процессе исследований использовали методы электродиализа, кондуктометрии, ИК-спектроскопии.

Электродиализный метод. Объект исследований – модельные ренийсодержащие растворы с примесями молибдена (10,0 г/дм³ Re и 2,0 г/дм³ Mo), близкие по составу растворам, получаемым при переработке некоторых техногенных отходов. Растворы готовили растворением солей перрената и молибдата аммония в воде. Значения pH раствора устанавливали добавлением раствора серной кислоты. Квалификация молибдата аммония, соляной, серной кислот

соответствовали маркам «ХЧ» и «ЧДА», перрената аммония – марке AP-0. Для каждого опыта использовали по 0,3 дм³ модельного раствора. Процесс электродиализа проводили в лабораторном 8-камерном электродиализаторе с графитовым анодом и стальным катодом. В анодную и катодную камеры подавали растворы соляной кислоты с концентрацией 10 и 1 г/дм³ соответственно. В работе использовали ионитовые гетерогенные мембраны марок МК-40 и МА-40 промышленного производства России. Электрическое питание электродиализатора осуществляли от лабораторного выпрямителя тока. Напряжение и силу тока контролировали вольтамперметром. Процесс электродиализа осуществляли непрерывно в гальваностатическом режиме. Конечным продуктом процесса электродиализа являлась рениевая кислота, образующаяся в камере концентрирования.

Сущность электродиализного получения рениевой кислоты заключается в следующем. В камеру обессоливания электродиализатора подают раствор рениевой соли. Содержащиеся в растворе катионы соли и примеси мигрируют под действием электрического тока через катионообменные мембраны в катодное пространство, а перренат-ионы через анионообменные мембраны – в камеру концентрирования. Для получения рениевой кислоты применено встречное движение ионов рения и водорода [6].

Кондуктометрический метод. Измерение электропроводности растворов проводили с помощью кондуктометра ОК-102/1; измерительный диапазон – $0,1 \times 10^{-3} - 0,5 \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$. Сосуд для измерения ополаскивали дистиллированной водой и 2-3 раза исследуемым раствором. После этого в сосуд с помещенной в него измерительной ячейкой (платинированные электроды которой имеют развитую поверхность из платиновой черни) заливали раствор, уровень которого на 3-5 мм превышал верхний электрод ячейки. Затем сосуд с ячейкой помещался в термостат и выдерживался в течение 5-10 мин для установления постоянной температуры. По истечении этого времени ячейка подключалась к кондуктометру. Зная постоянную измерительной ячейки, вычисляли удельную электропроводность раствора χ по формуле: $\chi = k \times 1/R$, где k – постоянная измерительной ячейки (см⁻¹); $1/R$ – электропроводность раствора (Ом⁻¹).

Метод ИК-спектроскопии. Спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре «Avatar 370 CSI» в спектральном диапазоне 4000-250 см⁻¹ от капиллярных слоев растворов в окнах KRS-5. Приставка для эксперимента: Transmission E.S.P.

Результаты и их обсуждение. Исследован процесс электродиализа Re-Mo-содержащих модельных растворов в зависимости от изменения значений pH исходного раствора, плотности тока, температуры.

Влияние pH исходного раствора изучали в процессе электродиализа растворов, содержащих, г/дм³: 10,0 Re; 2,0 Mo, при температуре 50 °C, продолжительности 18 ч и плотности тока 100 А/м². Через 9 ч после начала процесса периодически отбирали пробы раствора из камеры концентрирования для анализа на рений и молибден. Значения скорости переноса ионов рения и молибдена в камеру концентрирования электродиализатора в зависимости от значения pH растворов (0,5; 1,0; 2,0) и продолжительности процесса электродиализа показаны в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Изменение скорости переноса ионов рения в процессе электродиализа в зависимости от pH раствора и продолжительности процесса

pH исходного раствора	Скорость переноса ионов рения, мг/ч				
	Продолжительность электродиализа, ч				
	9	11	13	15	17
0,5	3,25	39,73	17,5	11,56	5,00
1,0	0,69	4,37	2,19	1,87	2,18
2,0	2,57	14,68	12,19	6,87	4,69

Таблица 2 – Изменение скорости переноса ионов молибдена в процессе электродиализа в зависимости от pH раствора и продолжительности процесса

pH исходного раствора	Скорость переноса ионов молибдена, мг/ч				
	Продолжительность электродиализа, ч				
	9	11	13	15	17
0,5	0,080	0,280	0,090	0,840	0,125
1,0	0,014	0,125	0,062	0,031	0,031
2,0	0,007	0,125	0,094	0	0

Как следует из данных таблиц наиболее высокая скорость переноса ионов рения и молибдена наблюдается при pH 0,5. Ионы молибдена имеют более низкую скорость переноса, чем рений. В начале процесса электродиализа исследуемых растворов (от 9 до 11 ч) независимо от значения pH раствора скорость переноса ионов

рения и молибдена повышается. Далее с ростом продолжительности процесса электродиализа наблюдается снижение скорости переноса ионов металлов за счет обеднения исходного электролита.

Установлено, что по окончании электродиализа (через 18 ч) в зависимости от pH (0,5; 1,0; 2,0) перерабатываемого раствора в камеру концентрирования перешло от исходного количества соответственно 0,53; 0,17; 0,02 % молибдена.

Влияние плотности тока. Изучено влияние плотности тока (100; 200; 300 А/м²) в процессе электродиализа Re-Mo-содержащих растворов (г/дм³: 10,0 Re; 2,0 Mo) со значением pH=0,5. Процесс электродиализа проводили при температуре 50 °C в течение 18 ч. Значения скорости переноса ионов рения и молибдена в камеру концентрирования в зависимости от плотности тока и продолжительности процесса электродиализа показаны в таблицах 3 и 4.

С увеличением плотности тока от 100 до 200 А/м² через 9 ч процесса электродиализа скорость переноса ионов рения повышается от 3,25 до 11,80 мг/ч, а при 300 А/м² резко снижается до 0,104 мг/ч. Скорость переноса ионов молибдена с ростом плотности тока снижается от 0,08 до 0,007 мг/ч. Наибольшая скорость переноса ионов рения и молибдена наблюдается при плотности тока 100 А/м².

Таблица 3 – Изменение скорости переноса ионов рения в процессе электродиализа в зависимости от плотности тока и продолжительности процесса

Плотность тока, А/м ²	Скорость переноса ионов рения, мг/ч				
	Продолжительность электродиализа, ч				
	9	11	13	15	17
100	3,25	39,73	17,50	11,56	5,00
200	11,80	0,94	4,37	2,50	7,87
300	0,104	7,97	19,69	1,56	6,56

Таблица 4 – Изменение скорости переноса ионов молибдена в процессе электродиализа в зависимости от плотности тока и продолжительности процесса

Плотность тока, А/м ²	Скорость переноса ионов молибдена, мг/ч				
	Продолжительность электродиализа, ч				
	9	11	13	15	17
100	0,080	0,280	0,090	0,840	0,125
200	0,063	0,094	0	0	0,031
300	0,007	0,125	0,406	0,125	0,063

После окончания процесса (через 18 ч) в зависимости от плотности тока (100; 200; 300 А/м²) в камеру концентрирования перешло от исходного количества в перерабатываемом растворе соответственно 0,53; 0,14; 0,28 % молибдена.

Влияние температуры. Проведены исследования по изучению влияния температуры (30; 40; 50 °С) на процесс электродиализа Re-Мо-содержащих растворов (г/дм³: 10,0 Re; 2,0 Мо, рН=0,5) при плотности тока 100 А/м², продолжительности процесса 18 ч. Закономерности влияния температуры на скорость переноса ионов рения и молибдена в процессе электродиализа представлены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5 – Изменение скорости переноса ионов рения в процессе электродиализа в зависимости от температуры и продолжительности процесса

Т, °С	Скорость переноса ионов рения, мг/ч				
	Продолжительность электродиализа, ч				
	9	11	13	15	17
30	0,063	27,530	0,625	1,250	2,500
40	0,076	0,940	0,190	0,031	0,031
50	3,250	39,730	17,500	11,560	5,000

Таблица 6 – Изменение скорости переноса ионов молибдена в процессе электродиализа в зависимости от температуры и продолжительности процесса

Т, °С	Скорость переноса ионов молибдена, мг/ч				
	Продолжительность электродиализа, ч				
	9	11	13	15	17
30	0,014	0,063	0	0	0
40	-	0,008	0,016	0,006	0,006
50	0,080	0,280	0,090	0,840	0,125

Как видно из таблиц 5 и 6, с ростом температуры от 30 до 40 °С скорости переноса в камеру концентрирования как ионов рения, так и молибдена резко снижаются. Повышение температуры до 50 °С повышает скорость переноса ионов металлов, особенно значительно для ионов рения. По окончании электродиализа (через 18 ч) в зависимости от температуры перерабатываемого раствора (30; 40; 50 °С) в камеру концентрирования перешло от исходного количества соответственно 0,24; 0,06; 0,53 % молибдена.

С целью выяснения подобного поведения ионов металлов в Re-Мо-содержащих растворах проведены исследования по изучению влияния

рН и температуры этих растворов на их электропроводность и характеристики ИК-спектров. Результаты измерения электропроводности изучаемых электролитов представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Значения электропроводности Re-Мо-содержащих электролитов в зависимости от рН и температуры*

№ п/п	рН	Электропроводность растворов, $\times 10^3, \text{Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$		
		30 °С	40 °С	50 °С
1	0,5	181	155	374
2	1,0	82	89	98
3	2,0	50	53	59

*Состав электролита, г/дм³: 10,0 Re; 2,0 Мо.

Из таблицы 7 видно, что с увеличением рН Re-Мо-содержащих растворов их электропроводность значительно снижается. С ростом температуры электропроводность растворов со значениями рН 1,0 и 2,0 повышается. В электролите с рН 0,5 при температуре 40 °С наблюдается заметное снижение значения электропроводности электролитов, что можно объяснить образованием в этих условиях свойственных для молибдена полимолибдат-ионов с большим радиусом и низкой подвижностью в растворе [7, 8]. Повышение температуры до 50 °С, вероятно, приводит к разрушению этих полимолибдат-ионов, в результате чего электропроводность растворов повышается более чем в 2 раза.

Протекание электрохимических процессов значительно зависит от строения участвующих в них растворов. В этой связи нами были исследованы методом ИК-спектроскопии структуры модельных сернокислых Re-Мо-содержащих растворов (состав, г/дм³: 10,0 Re; 2,0 Мо) с разными значениями рН (растворы: № 1 – 0,5; № 2 – 1,0; № 3 – 2,0).

В спектре раствора № 1 (рН=0,5) зафиксированы полосы поглощения валентных $\nu(\text{OH})$ – 3419 см⁻¹, деформационных δHOH – 1651 см⁻¹ и либрационных $\nu_L \text{H}_2\text{O}$ с максимумом при волновом числе 734 см⁻¹ колебаний молекул воды [9]. Гидросульфат-ион – HSO_4^- – 1200, 1052, 883, 597 см⁻¹ [10]. В спектре раствора № 2 (рН=1,0) зафиксированы полосы поглощения

валентных $\nu(\text{OH}) - 3419 \text{ см}^{-1}$, деформационных $\delta\text{HOH} - 1645 \text{ см}^{-1}$ и либрационных $\nu_{\text{L}} \text{H}_2\text{O}$ с максимумом при волновом числе 727 см^{-1} колебаний молекул воды [9]. Гидросульфат-ион $-\text{HSO}_4^- - 1199, 1052 \text{ см}^{-1}$ [10]. Группа $[\text{SO}_4]^{2-} - 1115 \text{ см}^{-1}$ [9]. В спектре раствора № 3 ($\text{pH}=2,0$) зафиксированы полосы поглощения валентных $\nu(\text{OH}) - 3416 \text{ см}^{-1}$, деформационных $\delta\text{HOH} - 1651 \text{ см}^{-1}$ и либрационных $\nu_{\text{L}} \text{H}_2\text{O}$ с максимумом при волновом числе 729 см^{-1} колебаний молекул воды [9]. Гидросульфат-ион $-\text{HSO}_4^- - 1200, 1052 \text{ см}^{-1}$ [10]. Группа $[\text{SO}_4]^{2-} - 1110 \text{ см}^{-1}$ [9].

В спектре раствора с $\text{pH}=0,5$ зафиксированы полосы симметричных валентных колебаний связи $\text{S}=\text{O}$: $\nu_2(\text{SO}_3) - 1052 \text{ см}^{-1}$ и ассимметричных валентных колебаний связи $\text{S}=\text{O}$: $\nu_4(\text{SO}_3) - 1200 \text{ см}^{-1}$ гидросульфат-иона [10]. В растворах со значением $\text{pH}=1,0$ и $\text{pH}=2,0$ отмечается появление в спектрах полосы поглощения, характеризующей колебание $\nu_3(\text{F}_2)$ сульфат-иона, при волновых числах 1115 и 1110 см^{-1} соответственно. Эта полоса могла быть обусловлена осуществлением второй ступени диссоциации серной кислоты, но сдвиг максимума в высокочастотную область спектра в сравнении со значением 1105 см^{-1} для свободных сульфат-ионов [9, 10] на 10 и 5 см^{-1} , вероятно означает образование в системе сульфатных комплексов молибдена, что согласуется с исследованиями [11-13]. Состав комплексного иона может быть следующим [12]: $[\text{Mo}_m\text{O}_n(\text{OH})_p\text{SO}_{4(x)}]^{x-}$.

При сопоставлении спектров свежих растворов № 1 ($\text{pH}=0,5$), № 2 ($\text{pH}=1$), № 3 ($\text{pH}=2$) наблюдается относительная стабильность положения максимума полосы поглощения валентных колебаний воды $\nu(\text{OH}) - 3419 \text{ см}^{-1}$ для растворов № 1, № 2, и 3416 см^{-1} для раствора № 3. Отмечается колебание значений оптической плотности растворов в максимуме полосы поглощения валентных колебаний воды $\nu(\text{OH})$: № 1 ($1,363$); № 2 ($1,528$); № 3 ($1,525$) в спектрах свежих растворов.

Для выдержанных растворов, которые сняты через некоторое время, наблюдается увеличение интенсивности и сдвиг полосы поглощения валентных колебаний воды $\nu(\text{OH})$ в длинноволновую область при увеличении значения pH . $\nu(\text{OH}) - 3441, 3417, 3400 \text{ см}^{-1}$, соответственно для растворов № 1а, № 2а, № 3а. Оптическая плотность растворов в максимуме полосы поглощения валентных колебаний воды $\nu(\text{OH})$: № 1а ($1,302$); № 2а ($1,431$); № 3а ($1,455$) в спек-

трах выдержанных растворов, соответственно отмечается снижение интенсивностей полосы поглощения валентных колебаний воды $\nu(\text{OH})$ во всех растворах, в сравнении со свежими растворами.

Варьирование положения максимума и интенсивности полосы поглощения валентных колебаний воды $\nu(\text{OH})$ можно связать с процессом ее участия в образовании сульфатных комплексов молибдена.

В спектрах всех исследуемых растворов (свежих и выдержанных) после математической обработки (вычитания спектра воды) зафиксировано присутствие полос поглощения с максимумом при волновом числе в пределах $921-928 \text{ см}^{-1}$, относящихся к валентному колебанию $\nu_3(\text{F}_2)$ тетраэдрического иона $[\text{ReO}_4]^-$ [9].

Таким образом, изменение скорости переноса ионов рения и молибдена в процессе электролиза Re-Mo -содержащих растворов в зависимости от значений pH исходного раствора, плотности тока, температуры можно объяснить образованием в этих растворах сульфатных комплексов молибдена, имеющих больший радиус и соответственно более низкую подвижность по сравнению с тетраэдрическими ионами ReO_4^- и MoO_4^{2-} .

Для определения оптимальных условий электролиза разделен рений и молибден проведен анализ результатов исследований электролиза Re-Mo -содержащих растворов при различных параметрах процесса. В процессе электролиза этих растворов важным фактором является не только количество ионов молибдена, перенесенных в камеру концентрирования, но и более значительным фактором является количество перенесенных в камеру концентрирования ионов рения. Соотношение содержания рения и молибдена в растворе камеры концентрирования ($C_{\text{Re}} : C_{\text{Mo}}$) является показателем чистоты полученной рениевой кислоты. Чем выше соотношение содержания рения и молибдена в растворе рениевой кислоты, тем более свободен раствор кислоты от примесей молибдена.

На основании результатов химического анализа растворов рениевой кислоты в камере концентрирования в зависимости от параметров процесса электролиза установлено, что наиболее высокие соотношения содержания рения и молибдена в растворах рениевой кислоты наблюдаются при значении pH исходного раство-

ра 2,0 ($C_{\text{Re}} : C_{\text{Mo}} = 370$), при плотности тока 100 А/м² ($C_{\text{Re}} : C_{\text{Mo}} = 354$), при температуре 50 °С ($C_{\text{Re}} : C_{\text{Mo}} = 354$).

Выводы. Проведены исследования по определению скорости переноса ионов рения и молибдена в процессе электродиализа Re-Mo-содержащих модельных растворов (г/дм³: 10,0 Re; 2,0 Mo) в зависимости от pH исходного раствора, плотности тока, температуры.

Наиболее высокая скорость переноса ионов рения и молибдена наблюдается при pH=0,5 и плотности тока 100 А/м². С ростом температуры от 30 до 40 °С скорости переноса в камеру концентрирования как ионов рения, так и молибдена резко снижаются. Повышение температуры до 50 °С повышает скорость переноса ионов металлов, особенно значительно для ионов рения. Ионы молибдена имеют более низкую скорость переноса, чем ионы рения.

По окончании электродиализа (через 18 ч) в камеру концентрирования в зависимости от pH (0,5; 1,0; 2,0) перерабатываемого раствора перешло от исходного количества соответственно 0,53; 0,17; 0,02 % молибдена; в зависимости от плотности тока (100; 200; 300 А/м²) – соответственно 0,53; 0,14; 0,28 % молибдена; в зависимости от температуры (30; 40; 50 °С) перерабатываемого раствора – соответственно 0,24; 0,06; 0,53 % молибдена.

Методом кондуктометрии установлено, что с ростом температуры независимо от значений pH исходных Re-Mo-содержащих растворов их электропроводность увеличивается, а при увеличении значений pH растворов – снижается. Изучение структуры растворов методом ИК-спектроскопии показало, что уменьшение значения pH приводит к образованию в этих растворах сульфатных комплексов молибденила, имеющих больший радиус и соответственно более низкую подвижность по сравнению с ионами ReO_4^- и MoO_4^{2-} .

Установлено, что более высокая степень разделения Re и Mo в процессе электродиализа Re-Mo-содержащего раствора достигается при значении pH исходного раствора 2,0; плотности тока 100 А/м²; температуре 50 °С.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Касиков А.Г., Петрова А.М. Рециклинг рения из отходов жаропрочных и специальных сплавов // Технология металлов. – 2010. – № 2. – С 2-12.
- 2 Палант А.А., Грачева О.М., Брюквин В.А. Электрохимическая переработка металлических отходов

дов вольфрама, молибдена и рения в аммиачных электролитах под действием переменного тока // Сборник трудов конференций и семинаров. – М.: ВНИИМЕТМАШ, 2007. – С. 433-437.

3 Айтекеева С.Н., Агапова Л.Я., Пономарева Е.И., Абишева З.С. Электрохимическая переработка рений-, вольфрамсодержащих отходов и получение вольфрам-ренийевых покрытий // Комплексное использование минерального сырья. – 2000. – № 5-6. – С. 27-30.

4 Абишева З.С., Пономарева Е.И., Агапова Л.Я., Бикинцев А.М., Абдрахманова З.Т. Электродиализ в технологии получения соединений рения из жезказганских медных концентратов // Горный журнал, Цветные металлы. спец. выпуск. – 2005. – № 5. – С. 73-75.

5 Агапова Л.Я., Абишева З.С., Килибаева С.К., Алтенова А.Н. Изучение скорости переноса ионов металлов в процессе электродиализа рений-вольфрамсодержащих растворов // Комплексное использование минерального сырья. – 2013. – № 4. – С. 81-86.

6 Agapova L.Ya., Ponomareva E.I., Abisheva Z.S. Production of concentrated rhenium acid by electro-dialysis of rhenium salts solutions // Hydrometallurgy. – 2001. – 60. – P. 117-122.

7 Зеликман А.Н. Молибден. М.: Металлургия. 1970. 440 с.

8 Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Бутуханов В.Л. Двойные молибдаты и вольфраматы. – Новосибирск: Наука, 1981. – 137 с.

9 К. Накамото Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 412 с.

10 Farmer V.C. Mineralogical Society Monograph 4: The Infrared Spectra of minerals. – London: The Mineralogical Society, 1974. – 539 p.

11 Кунаев А.М., Дадабаев А.Ю., Тарасова Э.Г. Ионнообменные процессы в гидрометаллургии цветных металлов. – Алма-Ата: Наука, 1986 г., 248 с.

12 Бабко А.К., Набиванец Б.И. Изучение состояния молибдатов в растворе. I. Движение ионов при электролизе. Растворимость молибденового ангидрида // Журн. неорг. хим. – 1957. – № 11. – С. 111-117.

13 Петренко Л.С., Копылова Е.А., Желудкова Л.В., Федюлов О.В., Ключников Ю.Ф., Кальков А.А. ИК-спектры системы $\text{H}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ // Труды Казахского политехнического института. Металлургия и металловедение. Вып. 2. Алма-Ата: КазПТИ, 1975. – С. 61-65.

REFERENCES

- 1 Kasikov A.G., Petrova A.M. *Tekhnologiya metall-ov*. 2010, 2, 2-12 (in Russ.).
- 2 Palant A.A., Gracheva O.M., Bryukvin V.A. *Ehlektrokhimicheskaya pererabotka metallicheskih otkhodov vol'frama, molibdena i reniya v ammiachnykh ehlektrolitakh pod dejstviem peremennogo toka. Sbornik trudov konferentsij i seminarov*. M.: VNIIMET-MASh. 2007, 433-437 (in Russ.).
- 3 Ajtekeeva S.N., Agapova L.Ya., Ponomareva E.I.,

Abisheva Z.S. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*, **2000**, 5-6, 27-30 (in Russ.).

4 Abisheva Z.S., Ponomareva E.I., Agapova L.Ya., Bikineev A.M., Abdrakhmanova Z.T. *Gornyy zhurnal, Tsvetnye metally. Spets. vypusk*, **2005**, 5, 73-75 (in Russ.).

5 Agapova L.Ya., Abisheva Z.S., Kilibaeva S.K., Altenova A.N. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*, **2013**, 4, 81-86 (in Russ.).

6 Agapova L.Ya., Ponomareva E.I., Abisheva Z.S. *Hydrometallurgy*, **2001**, 60, 117-122 (in Eng.).

7 Zelikman A.N. *Molibden. M. Metallurgiya*, **1970**, 440 (in Russ.).

8 Mokhosoev M.V., Alekseev F.P., Butukhanov V.L. *Dvoynye molibdaty i vol'framaty. Novosibirsk. Nauka*, **1981**, 137 (in Russ.).

9 Nakamoto K. *Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy*, M. Mir, **1966**, 412 (in Russ.).

10 Farmer V.C. *Mineralogical Society Monograph 4. The Infrared Spectra of minerals*, London. The Mineralogical Society, **1974**, 539 (in Eng.).

11 Kunaev A.M., Dadabaev A.Yu., Tarasova E.H. *Ionoobmennyye processy v gidrometallurgii tsvetnykh metallov*. Alma-Ata: Nauka, 1986. 248 (in Russ.).

12 Babko A.K., Nabivanets B.I. *Zhurnal. neorganicheskoy khimii*, **1957**, 11, 111-117 (in Russ.).

13 Petrenko L.S., Kopylova E.A., Zheludkova L.V., Fedulov O.V., Klyuchnikov Yu.F., Kal'kov A.A. *Trudy Kazakhskogo politekhnicheskogo instituta. Metallurgiya i metallovedenie. 2*. Alma-Ata: KazPTI. **1975**. 61-65 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада электродиализ үрдісімен зерттелген құрамында Re-Mo-ні бар модельді ерітінділер бастапқы pH мәнінен (0,5; 1,0; 2,0), тоқ тығыздығынан (100; 200; 300 А/м²), температурадан (30; 40; 50 °C) өзгеру тәуелдігі нәтижесі көрсетілген. Электродиализ үрдісінде топталу камерасында рений қышқылы пайда болады. Топталу камерасында рений мен молибден иондарын өткізу жылдамдығы анақұрлым жоғары pH 0,5 және тоқ тығыздығы 100 А/м² кезінде, бірақ рений иондарының өткізу жылдамдығы 2-3 сатыға жоғары екені анықталды. Re мен Mo иондарын өткізу жылдамдығы pH 0,5 және 40 °C температура кезінде ерітіндіде ең төмен болып табылады. Ерітінділердің электрөткізгіштігі осы жағдайда күрт төмендейтіні кондуктометрлік әдісі арқылы анықталды. Жалпы алғанда құрамында Re мен Mo-ні бар ерітінділерде температура жоғарылаған сайын электрөткізгіштік ұлғайады, ал pH мәні жоғарылаған сайын төмендейді. Ерітінділердің құрылымын ИК-спектроскопия әдісімен зерттеуі, осы ерітінділерде pH мәнісінің азаюы молибденилдің сульфатты кешені пайда болуына әкелетіні, ReO₄⁻ және MoO₄²⁻ иондарымен салыстырғанда сәйкесінше төменірек жылжымалығы және үлкен радиусы бар екенін көрсетті. Re мен Mo құрамды ерітінділердің электродиализ үрдісінде аса жоғары дәрежеде бөлінуі, бастапқы ерітінділердің pH мәнісі 2,0; тоқ тығыздығы 100 А/м²; температурасы 50 °C кезінде жететіні анықталды.

Түйінді сөздер: рений, молибден, ерітінділер, электродиализ, иондардың өту жылдамдығы, бөліну дәрежесі.

Summary

The results of research of Re-Mo-containing model solutions electrodialysis depending on the initial solution pH values (0.5; 1.0; 2.0), current density (100, 200, 300 A/m²) and temperature (30; 40; 50 °C) are presented in the article. The rhenium acid is formed in the chamber of concentration in the process of electrodialysis. It is established that the highest speed of rhenium and molybdenum ions migration into the chamber of concentration is observed at pH 0.5 and current density 100 A/m², but the speed of rhenium ions migration on 2-3 orders of magnitude higher. The lowest speed of rhenium and molybdenum ions migration was in a solution with pH 0.5 at temperature of 40 °C. By method of conductometry it is found that under these conditions the conductivity decreases dramatically. The electrical conductivity of Re-Mo-containing solutions in general increases with increasing temperature, and decreases with increasing pH-value. The study of the structure of solutions by IR spectroscopy showed that the electrolyte pH values decrease leads to the formation in these solutions of sulphate complexes of molybdenil with a larger radius and correspondingly a lower mobility in comparison with ions of ReO₄⁻ and MoO₄²⁻. It is established that a higher degree of separation of Re and Mo in the process of electrodialysis of Re-, Mo-containing solutions is reached at pH of solutions 2,0, at current density 100 A/m², at temperature of 50 °C.

Key words: rhenium, molybdenum, solutions, electrodialysis, ions migration speed, degree of separation.

Поступила 12.11.2014

