

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 669.849.087.97 + 669.3.054.8

Комплексное использование
минерального сырья. № 3. 2014

Л. Я. АГАПОВА*, А. Н. ЗАГОРОДНЯЯ, З. С. АБИШЕВА,
С. К. КИЛИБАЕВА, А. Н. АЛТЕНОВА

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ПЕРРЕНАТА АММОНИЯ ИЗ ТЕХНИЧЕСКОЙ СОЛИ

В статье представлены результаты исследований по получению чистого перрената аммония из технической соли, выделенной из сточных растворов от промывки металлургических газов Балхашского медеплавильного завода, методом электродиализа. Метод электродиализа позволяет провести глубокую очистку растворов технических солей перрената аммония, выделенных из различных продуктов цветной металлургии и отходов промышленного производства, содержащих рений. При этом можно получить рениевую кислоту и перренат аммония высокой чистоты. Проведены исследования влияния параметров процесса электродиализа на содержание рения и элементов-примесей в получаемой рениевой кислоте и в осаждаемом из нее перренате аммония. Определены оптимальные условия процесса электродиализа (плотность тока 300 А/м², температура растворов 50 °С), позволяющего получить рениевую кислоту высокой концентрации с низким содержанием элементов-примесей, регламентируемых ГОСТом. Осажденная из этой кислоты соль перрената аммония соответствует марке АР-0, а по содержанию некоторых примесей и марке АР-00.

Ключевые слова: перренат аммония, техническая соль, очистка растворов, электродиализ, рениевая кислота.

Введение. Плавка сульфидных медных и медно-молибденовых концентратов сопровождается выделением большого количества газов, которые направляют на мокрую очистку. Образующаяся при этом промывная серная кислота содержит рений, который извлекают в основном с применением экстракционной или сорбционной технологий [1-2]. Конечным продуктом этих технологий является технический перренат аммония (ТПА), из которого получают чистую соль. К этой соли предъявляются довольно жесткие требования по содержанию в ней элементов-примесей. Соль согласно ГОСТУ 31411 - 2009 [3] регламентируется по 13 элементам, и в зависимости от содержания рения и элементов-примесей в соли ей присваивают соответствующую марку (таблица 1).

В Казахстане и на предприятиях бывшего Советского Союза из ТПА чистую соль (марок АР-1 и АР-0) получали прямой или дробной перекристаллизацией. Метод дробной перекристаллизации довольно трудо- и энергозатратный, кроме того он не позволяет полностью убрать

наиболее трудно выводимую примесь калия. Поэтому до 6 % рения от перерабатываемой технической соли переходит в соль с высоким содержанием калия, которую растворяли и воз-

Таблица 1 – Содержание элементов в различных марках товарной соли перрената аммония

Содержание, % (масс)	Марка товарной соли перрената аммония		
	АР-00	АР-0	АР-1
Рений	69,300	69,100	69,00
Алюминий	0,0005	0,0005	0,002
Железо	0,0005	0,0005	0,001
Калий	0,0010	0,0050	0,010
Кальций	0,0010	0,0010	0,003
Кремний	0,0010	0,0010	0,002
Магний	0,0002	0,0002	0,002
Марганец	0,0001	0,0001	0,002
Медь	0,00005	0,0001	0,001
Молибден	0,0005	0,0005	0,010
Натрий	0,0005	0,0010	0,002
Никель	0,0002	0,0005	0,002
Сера	0,0020	0,0020	0,005
Фосфор	0,0010	0,0010	0,001
Влага	0,0000	0,0000	0,000

вращали в голову сорбционной или экстракционной технологии.

Электродиализный метод очистки и получения чистых соединений рения выгодно отличается от известных способов своей простотой и позволяет провести глубокую очистку от примесей калия. Этот метод был применен для получения чистого перрената аммония из ТПА и аммиачных ренийсодержащих элюатов [4-8]. Однако разработки авторов [4-8] не нашли применения на практике, несмотря на то что они были апробированы в промышленном масштабе, либо из-за конструктивных особенностей аппарата, либо из-за применения в качестве анода платины.

И только конструкция электродиализатора, разработанная в Институте металлургии и обогащения МОН РК (ныне АО "ЦНЗМО"), существенно отличающаяся от известных конструкций, позволила гарантировать получение чистой соли, а также получать новый вид товарной продукции – рениевую кислоту [9-12]. Конструкция семикамерного аппарата позволяет использовать дешевые анодные материалы (графит, сплавы на основе свинца), исключая загрязнение кислоты материалом анода, что является важным условием для получения высокочистых растворов рениевой кислоты, и, следовательно, перрената аммония.

Установлены оптимальные условия электродиализного получения рениевой кислоты из растворов перренатов аммония или калия: плотность тока – 300 А/м², температура растворов в камерах электродиализатора – 50 °С, концентрация рения в исходном растворе – 35-40 г/дм³, скорость потока исходного раствора в камере обессоливания – 0,6-0,9 объем/мин [13]. В этих условиях достигается концентрация рениевой кислоты 300 г/дм³ и выше. Однако получение более концентрированной рениевой кислоты нецелесообразно, так как при этом снижаются селективность и механическая прочность ионитовых мембран [14].

Поскольку содержание элементов-примесей в ТПА, направляемом на электродиализную очистку, может изменяться в довольно широких пределах, то оптимальные условия процесса электродиализа могут несколько изменяться.

Целью данной работы было определение оптимальных условий получения в процессе электродиализа технической соли перрената аммония достаточно концентрированной рение-

вой кислоты с низким содержанием в ней примесей, что позволило бы осадить из этой кислоты перренат аммония марок AP-0 и AP-00.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования использовали ТПА, выделенный из сточных растворов от промывки металлургических газов (промывная серная кислота) БМЗ по сорбционной технологии, разработанной АО "ЦНЗМО" [2]. В этой соли, как установлено РФА, основной фазой является перренат аммония, есть и сульфат аммония, но в незначительных количествах (3-5 %). Содержание рения и элементов-примесей, % (масс.): Re – 68,65; K – 0,030; Na – 0,002; Al – 0,004; Mn – 0,0003; Mg – 0,0013; Si – 0,003; Mo – 0,0001; S – 0,05; Ni – 0,0003; Fe – 0,0012; P – 0,001; Cu – 0,0001; Ca – 0,0005.

Исследования проводили на модельном растворе, близком по содержанию элементов примесей к раствору ТПА.

Реагенты. В исследованиях использовали: дистиллированную воду; соляную кислоту квалификации ХЧ, ГОСТ 3118-77; перренат аммония марки AP-1, ГОСТ 31411-2009; перренаты калия и натрия, синтезированные нами; сульфаты алюминия, марганца, магния, никеля, железа, меди, кальция квалификации ХЧ; гидроксид аммония квалификации ХЧ, ГОСТ 3760-79.

Материалы. Ионитовые гетерогенные мембраны производства России марок: МК-40 (обменная емкость 2,6 мг-экв/г); МА-40 (обменная емкость 3,8 мг-экв/г).

Методы анализа. Содержание гостируемых элементов в растворах рениевой кислоты и перрената аммония определяли в соответствии с ГОСТами [15-16]. Рений – титриметрическим методом, металлы-примеси – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV (США, PerkinElmer), селен – нефелометрическим методом, фосфор – фотометрическим.

Вещественный состав устанавливали рентгенофазовым анализом (РФА). Рентгенограммы снимали на дифрактометре D8 ADVANCE (BRUKER), излучение α – Cu. Идентификацию соединений проводили по [17].

Приготовление растворов. Модельный раствор готовили путем растворения рассчитанных количеств перренатов аммония, калия, натрия и других сульфатных соединений элементов-примесей в дистиллированной воде (раствор № 1). Выбор сульфатных соединений обуслов-

лен содержанием в ТПА, полученном из сточных вод БМЗ, 0,05 % (масс.) сульфатной серы.

Известно, что содержание некоторых примесей в ТПА, таких как натрий и особенно калий, может изменяться в сторону повышения. Поэтому был приготовлен также второй модельный раствор, аналогичный раствору, который бы получился при растворении соли ТПА с содержанием, % (масс.): 0,85 калия и 0,07 натрия (раствор № 2).

Методика экспериментов. Опыты проводили в лабораторном семикамерном электродиализаторе с графитовым анодом и катодом из нержавеющей стали. Рабочая площадь мембран составляла 50 см², объем камер – 50 см³.

Насыщенный раствор ТПА подавали в камеру обессоливания электродиализатора, в анодную и катодную камеры подавали растворы соляной кислоты с концентрацией 10 и 1 г/дм³ соответственно. Содержащиеся в растворе ТПА катионы соли и примеси мигрируют под действием электрического тока в катодное пространство, а перренат-ионы через анионообменные мембраны – в камеру концентрирования ренийевой кислоты (рисунок 1).

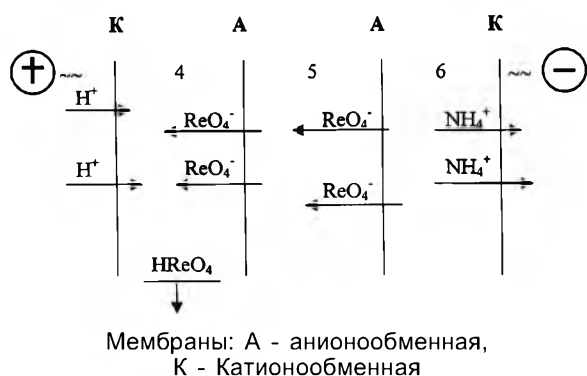


Рисунок 1 – Схема переноса ионов рения из камеры обессоливания (6) через буферную камеру (5) в камеру концентрирования (4)

Процесс проводят непрерывно, образуя ренийевую кислоту с определенной скоростью

постоянно выводили из камеры концентрирования.

При длительной работе электродиализатора большая часть перренат-ионов переходит в камеру концентрирования ренийевой кислоты и в камере обессоливания происходит обеднение раствора по рению. При низких концентрациях рения в растворе возрастает концентрационная поляризация, электросопротивление растворов, возрастает количество выделяемого тепла. Это может привести к нарушению работы ионообменных мембран, снижению их селективности, что приведет к попаданию катионов примесей в буферную камеру и далее в камеру концентрирования ренийевой кислоты.

Продолжительность опытов по определению влияния на скорость концентрирования ренийевой кислоты и содержания в ней примесей значений плотности тока и температуры растворов составляла 60 минут.

После окончания опыта раствор ренийевой кислоты из камеры концентрирования подвергали химическому анализу на рений и элементы-примеси.

На модельном растворе № 1 изучено влияние плотности тока (100-300 А/м² с шагом – 50 А/м²), температуры процесса (30-50 °С с шагом – 10 °С) при плотности тока 300 А/м², состава ренийсодержащего раствора (раствор № 1 и раствор № 2) на содержание рения и элементов-примесей в получаемой ренийевой кислоте и в осажденном из нее перренате аммония.

Обсуждение результатов. Влияние плотности тока. На примере раствора № 1 изучено влияние мембранной плотности тока (100-300 А/м²) на состав получаемой ренийевой кислоты (таблица 2).

Как видно из таблицы 2, с повышением плотности тока концентрация ренийевой кислоты в камере концентрирования возрастает, о чем свидетельствует как рост концентрации рения, так и удельного веса получаемой кислоты. При этом

Таблица 2 – Влияние плотности тока в процессе электродиализа раствора № 1 на состав ренийевой кислоты (продолжительность 60 мин, температура 50 °С)

Плотность тока, А/м ²	Ренийевая кислота								
	содержание, г/дм ³								Удельный вес, кг/дм ³
	Re	K	Na	SO ₄ ²⁻	Cu	Mg	Ni	Fe	
100	64,72	0,0031	0,0647	0,79	0,00041	0,00030	0,00039	0,00105	1,061
150	99,91	0,0030	0,0652	1,21	0,00041	0,00029	0,00039	0,00106	1,086
200	131,69	0,0030	0,0636	1,60	0,00041	0,00029	0,00039	0,00108	1,116
250	154,19	0,0031	0,0647	1,87	0,00042	0,00028	0,00038	0,00105	1,177
300	194,88	0,0030	0,0646	2,37	0,00041	0,00028	0,00037	0,00106	1,218

Таблица 3 – Влияние температуры в процессе электродиализа раствора № 1 на состав рениевой кислоты (продолжительность 60 мин, плотность тока 300 А/м²)

Температура раствора, °C	Рениевая кислота								Удельный вес, кг/дм³
	содержание, г/дм³								
	Re	K	Na	SO ₄ ²⁻	Cu	Mg	Ni	Fe	
30	132,19	0,0030	0,0642	1,53	0,00041	0,00028	0,00038	0,00106	1,106
40	142,77	0,0031	0,0650	1,70	0,00040	0,00029	0,00037	0,00105	1,115
50	194,88	0,0030	0,0646	2,37	0,00041	0,00028	0,00037	0,00106	1,218

наблюдается повышение содержания примесей сульфат-ионов в рениевой кислоте, так как они находятся в анионной форме и также как перренат-ионы под действием электрического поля переносятся в камеру концентрирования. Содержание примесей катионов практически не изменяется. Если пересчитать содержание примесей с учетом удельного веса полученной кислоты в массовых процентах в соответствии с ТУ 38 301-41-137-90, то с ростом плотности тока содержание примесей катионов снижается, а сульфат-ионов возрастает от 0,07 до 0,19 % (масс.). Оптимальной плотностью тока для данного раствора следует считать 300 А/м².

Влияние температуры. Для успешной работы мембран оптимальная температура растворов в электродиализаторах не должна превышать 50 °C, так как при высоких температурах селективность ионитовых мембран падает и резко снижается их механическая стойкость [18]. Поэтому исследования на модельном растворе № 1 проводили в интервале температур 30-50 °C при плотности тока 300 А/м² (таблица 3). Повышение температуры приводит к росту электропроводности растворов, увеличению скорости переноса ионов под действием электрического поля. Кроме того, с ростом температуры повышается растворимость солей. Например, растворимость перрената аммония с ростом температуры от 30 до 50 °C повышается в два раза [19]. Понижение температуры растворов может привести не только к снижению переноса ионов рения в камеру концентрирования, но и к выпадению осадка соли перрената аммония в камере обессоливания электродиализатора вследствие уменьшения его растворимости.

Как видно из таблицы 3, с повышением температуры растворов концентрация рениевой кислоты в камере концентрирования возрастает, о чем свидетельствует как рост концентрации рения, так и удельного веса получаемой кислоты. Содержание примесей катионов практически не

изменяется, а примесей сульфат-ионов возрастает.

Проведенные исследования по переработке модельных ренийсодержащих растворов показали, что в процессе электродиализа следует поддерживать оптимальную температуру растворов 40-50 °C.

Влияние состава раствора. Исследования проводили на модельных растворах, аналогичных растворам, которые бы получились при растворении солей ТПА, выделенных из сточных вод БМЗ. Содержание рения и примесей в приготовленном модельном растворе № 1, мг/дм³: 9,446 K; 0,842 Na; 4,70 Al; 0,36 Мп; 1,40 Mg; 0,379 Ni; 1,10 Fe; 0,40 Cu; 0,588 Ca; 40,23 Re г/дм³. Раствор № 2 отличается от раствора № 1 более высоким содержанием калия и натрия, мг/дм³: 256,0 K, 19,00 Na.

Электродиализ модельных ренийсодержащих растворов № 1 и № 2 проводили при плотности тока 300 А/м² и температуре 50 °C в течение 8 часов непрерывной работы электродиализатора. Были получены растворы рениевой кислоты, содержащие соответственно 20,6 (проба № 1) и 20,8 (проба № 2) % (масс.) рения. По содержанию примесей оба раствора рениевой кислоты соответствуют ТУ 38301-41-137-90 (таблица 4). Однако в рениевой кислоте (проба № 2), полученной из модельного раствора № 2 с более высоким содержанием калия и натрия, содержание примесей калия и натрия несколько выше.

Следует отметить, что качество рениевой кислоты (высокая концентрация рения при минимальном содержании примесей), полученной в процессе электродиализа растворов солей рения, зависит не только от чистоты технической соли и параметров электродиализа, но также и от чистоты используемых воды и соляной кислоты для приготовления раствора анолита. Более высокая степень очистки воды и чистоты соляной кислоты (желательно квалификации ХЧ)

Таблица 4 – Влияние концентрации калия и натрия в модельных ренийсодержащих растворах при их электродиализной переработке на состав полученной рениевой кислоты

№ пробы	Рениевая кислота							Удельный вес, кг/дм³
	содержание, % (масс.)							
	Re	K	Na	Fe	SO ₄ ²⁻	Cl	механич. примеси	
1	20,8	0,0002	0,004	0,0001	0,25	0,05	<0,010	1,339
2	20,6	0,0009	0,010	0,0001	0,28	0,06	<0,010	1,336
ТУ 38301-41-137-90	не менее 20,0	не более 0,001	не более 0,050	не более 0,005	не более 0,500	не более 0,500	не более 0,010	

Таблица 5 – Содержание рения и элементов-примесей в осажденных из рениевой кислоты солях перрената аммония

№ соли	% (масс.)	Содержание примесей, % (масс.) x 10 ⁻⁴												
	Re	K	Na	S	P	Si	Mg	Mn	Al	Fe	Ca	Mo	Ni	Cu
1	69,2	7,0	5,0	20,0	10,0	4,0	0,2	0,2	1,0	1,0	10,0	1,0	0,3	0,5
2	69,2	10,0	10,0	20,0	10,0	4,0	0,4	0,5	1,0	1,0	10,0	1,0	0,3	0,5

позволят получить рениевую кислоту с низким содержанием примесей.

Осаждение перрената аммония из рениевой кислоты. Из полученных растворов рениевой кислоты (пробы № 1 и № 2) раствором аммиака (квалификации ХЧ) осадили соли перрената аммония (№ 1 и № 2).

По содержанию рения и элементов-примесей образцы солей перрената аммония (таблица 5) превосходят технические требования к марке AP-0, а по содержанию таких примесей как Al, Fe, K, Si, Mg, Mn, Mo, Ni даже к марке AP-00 (таблица 1).

Таким образом, проведенные исследования показали, что метод электродиализа гарантирует получение из технической соли, полученной из сточных вод БМЗ по сорбционной технологии, даже с содержанием калия до 1 % (масс.) высокочистых рениевой кислоты и марочного перрената аммония.

Выводы. Проведены исследования по определению возможности получения марочного перрената аммония из технической соли, выделенной из сточных растворов от промывки металлургических газов Балхашского медеплавильного завода, с использованием метода электродиализа.

Определены оптимальные условия электродиализа растворов технической соли перрената аммония (плотность тока 300 А/м², температу-

ра 50 °С), позволяющего получить рениевую кислоту высокой концентрации с низким содержанием элементов-примесей, регламентируемых ГОСТом. Осажденная из нее соль перрената аммония соответствует марке AP-0, а по содержанию некоторых примесей и марке AP-00.

Электродиализный метод позволяет провести глубокую очистку растворов технических солей перрената аммония, выделенных из различных ренийсодержащих продуктов цветной металлургии и отходов промышленного производства, с получением чистых рениевой кислоты и перрената аммония.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Палант А. А., Трошкина И. Д., Чекмарев А. М. Металлургия рения. – М.: Наука, 2007. – 298 с.
- 2 Абишева З.С., Загородняя А.Н., Бектурганов Н.С., Оспанов Е.А., Оспанов Н.А. Исследование сорбции рения из производственных растворов промывной серной кислоты Балхашского медеплавильного завода на анионите А170 // Цветные металлы. – 2012. – №7. – С. 57-61.
- 3 ГОСТ 31411-2009. Межгосударственный стандарт. Перренат аммония. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2010. – 41 с.
- 4 Марунова К. В., Степанова М. А. Применение электродиализа для получения и очистки соединений рения // Тр. IV Всесоюзного совещ. по проблеме рения. – М.: Наука, 1976. – С. 87-89.
- 5 Любман Н. Я., Усков А. И., Лебедев К. Б., Грузо О. М., Богомол М. А., Меклер Л. И. Извлечение рения

из обогащенных растворов методом электродиализа // Тр. Всесоюзного совещ. по проблеме рения. – М.: Наука, 1976. – С. 89-91.

6 Зеликман А. Н., Калинина И. Г., Елков Ю. Г. Переработка рениевых резкстрактов электродиализом с ионитовыми мембранами // Цветные металлы. – 1977. – № 4. – С. 49-51.

7 Марунова К. В., Степанов А. В. Опыт промышленной эксплуатации электродиализной установки получения перрената аммония // Цветная металлургия. – 1977. – № 18. – С. 25-27.

8 А. С. 839085. СССР. Способ выделения рения / Борисова Л. В., Прасолова О. Д., Ермаков А. Н., Заринский В. А., Пономарева Е. И., Рахметов Б. А.; опубл. 23.06.1989. Б.И. №23, 1989.

9 Пономарева Е.И., Бикинцев А.М., Абишева З.С., Агапова Л.Я. Получение рениевой кислоты методом электродиализа // Новости науки Казахстана. Экспресс-информация. Серия: Развитие современной науки. КазНИИТИ, Алматы, 1996, вып. № 3, с. 35-36.

10 Патент 7177. РК. Способ получения рениевой кислоты / Агапова Л.Я., Абишева З.С., Пономарева Е.И., Загородняя А.Н.; опуб. 15.05.01. Бюл. №5, 2001.

11 Патент 20323. РК. Способ получения рениевой кислоты в многокамерном электродиализаторе / Бикинцев А. М., Абишева З. С., Пономарева Е. И., Агапова Л. Я., Боброва В. В.; опуб. 15.11.2010, Бюл. № 11, 2010.

12 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 специальный выпуск. – 2005. – № 5. – С. 73-75.

13 Agapova L. Y., Ponomareva E. I., Abisheva Z. S. Production of concentrated rhenium acid by electrodialysis of rhenium salts solutions // Hydrometallurgy. – 2001. – V. 60. – P.117-122.

14 Деминерализация методом электродиализа / пер. с англ.; под ред. Дж. Вильсона. – М.: Госатомиздат, 1965. – 252 с.

15 ТУ 38 301-41-137-90. Рениевая кислота.

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

17 Powder Diffraction File. Search Manual. Hanawalt Method. Inorganic. 1987. International center for diffraction data.

18 В.Д.Гребенюк. Электродиализ. – Киев: Техника, 1976. – 136 с.

19 Лебедев К. Б. Рений. – М.: Металлургиздат, 1963. – 208 с.

2 Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N., Bekturganov N.S., Ospanov E.A., Ospanov N.A. *Tsvetnye metally*. 2012. 7. 57-61. (in Russ.)

3 GOST 31411-2009. *Mezghosudarstvennyj standart. Perrenat ammoniya. Tekhnicheskie usloviya* M.: Standartinform, 2010. 41. (in Russ.)

4 Marunova K. V., Stepanova M. A. Tr. IV *Vsesoyuznogo soveshch. po probleme reniya*. – M.: Nauka, 1976. 87-89. (in Russ.)

5 Lyubman N. Ya., Uskov A. I., Lebedev K. B., Gruzo O. M., Bogomol M. A., Mekler L. I. Tr. *Vsesoyuznogo soveshch. po probleme reniya*. M.: Nauka, 1976. 89-91. (in Russ.)

6 Zelikman A.N., Kalinina I.G., Erkov Yu.G. *Tsvetnye metally*. 1977. 4. 49-51. (in Russ.)

7 Marunova K. V., Stepanov A. V. *Tsvetnaya metallurgiya*. 1977. 18. 25-27. (in Russ.)

8 А. С. 839085. СССР. Способ выделения рения. Борисова Л. В., Прасолова О. Д., Ермаков А. Н., Заринский В. А., Пономарева Е. И., Рахметов Б. А. опубл. 23.06.1989. Бюл. 3, 1989. (in Russ.)

9 Ponomareva E.I., Bikineev A.M., Abisheva Z.S., Agapova L.Ja. *Novosti nauki Kazakhstana. Ehkspress-informatsiya. Seriya: Razvitie sovremennoj nauki*. KazGNIINTI, Almaty, 1996. 3, 35-36. (in Russ.)

10 Patent 7177. RK. *Sposob polucheniya renievoy kisloty*. Agapova L.Ya., Abisheva Z.S., Ponomareva E.I., Zagorodnyaya A.N.; opub. 15.05.01. Бюл. 5, 2001. (in Russ.)

11 Patent 20323. RK. *Sposob polucheniya renievoy kisloty v mnogokamernom ehlektrodializatore* Bikineev A. M., Abisheva Z. S., Ponomareva E. I., Agapova L. Ja., Bobrova V. V.; opub. 15.11.2010, Бюл. 11, 2010. (in Russ.)

12 Abisheva Z. S., Ponomareva E. I., Agapova L. Ja., Bikineev A. M., Abdrakhmanova Z. T. *Gornyy zhurnal, Tsvetnye metally spetsial'nyy vypusk*. 2005. 5. 73-75. (in Russ.)

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

14 *Demineralizatsiya metodom ehlektrodializa*. per. s eng.; pod red. Dzh. Vil'sona. M.: Gosatomizdat, 1965. 252. (in Russ.)

15 ТУ 38 301-41-137-90. *Renievaya kislota*. (in Russ.)

16 GOST 31411-2009. *Mezghosudarstvennyj standart. Perrenat ammoniya. Tekhnicheskie usloviya*. – M.: Standartinform, 2010. 41. (in Russ.)

17 *Powder Diffraction File. Search Manual. Hanawalt Method. Inorganic*. 1987. International center for diffraction data. (in Eng.)

18 Grebenyuk V. D.. *Ehlektrodializ*. Kiev: Tekhnika. 1976. 136. (in Russ.)

19 Lebedev K. B. *Renij*. M.: Metallurgizdat, 1963. 208. (in Russ.)

REFERENCES

1 Palant A. A., Troshkina I. D., Chekmarev A. M. *Metallurgiya reniya*. – M.: Nauka, 2007. 298 s. (in Russ.)

Түйіндеме

Мақалада Балқаш мыс балқыту зауытының металлургиялық газдарын шаюда шығарылған, ағынды ерітінділерден бөлінген техникалық тұздан таза аммоний перренатын электродиализ әдісімен өндірудегі зерттеулер нәтижелері ұсынылған. Өртүрлі түсті металлургия өнімдерінің және өнеркәсіптік өндірістің қалдықтарынан шығарылатын техникалық аммоний перренаты тұздарының ерітінділерін терең тазаланауына электродиализ әдісі мүмкіндік береді. Аталған әдіспен жоғары дәрежелі таза аммоний перренаты мен рений қышқылын алуға болады. Рений қышқылын алуда рений және элемент-қоспаларының құрамына электродиализ үрдісінің параметрлерінің әсері зерттелді. Рений қышқылын жоғары концентрацияда төмен құрамды элемент-қоспаларымен алу мүмкіндігі ГОСТ-пен регламенттейтін бұл үрдістің тиімді жағдайы (тоқ тығыздығы 300 А/м², ерітіндінің температурасы 50 °С) анықталды. Осы қышқылдан тұндырылған аммоний перренаты AP-0 маркасына, ал кейбір қоспалар құрамымен AP-00 маркасына сәйкес келеді.

Түйін сөздер: аммоний перренаты, техникалық, таза, ерітінділер, электродиализ, рений қышқылы.

Summary

The paper presents the results of research on obtaining pure ammonia perrenate from technical salt extracted from the waste fluids after the flushing of metallurgical gases of Balkhash copper smelting plant, by electrodialysis. Electrodialysis method allows deep cleaning solutions of ammonia perrenate technical salt, isolated from various products of non-ferrous metallurgy and production waste containing rhenium. The rhenium acid and ammonia perrenate of high purity can be obtained by electrodialysis. The influence of parameters of electrodialysis process on the content of rhenium and impurities in rhenium acid and in ammonia perrenate, which precipitated from this acid, has been studied. The optimum conditions of the process (current density 300 A/m², solution temperature 50 °C) for obtaining concentrated rhenium acid with the low content of impurities according to State standard were determined. The salt of ammonia perrenate which precipitated from this acid corresponds to Mark AR-0 and on the content of certain impurities to Mark AR-00.

Key words: ammonia perrenate, technical salt, solutions purification, electrodialysis, rhenium acid.

Поступила 04.07.2014



УДК 541.13:546.19

**Комплексное использование
минерального сырья. № 3. 2014**

М.М.ДОСПАЕВ¹, И.В.ФИГУРИНЕНЕ^{2}, Д.М.ДОСПАЕВ³, В.Ю.КУЛИКОВ³*

¹Химико-металлургический институт им.Ж.Абишева, Караганда

²Карагандинский государственный медицинский университет, electrochimik@mail.ru

³Карагандинский государственный технический университет

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИСПЕРСНОГО ОКСИДА МЕДИ (I) В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Методом вольтамперометрии изучено катодное поведение дисперсного оксида Cu₂O на медном, титановом и стальном электродах в растворе серной кислоты. Установлено, что восстановление Cu₂O протекает на всех исследуемых электродах по твердофазному механизму и через восстановление ионов Cu²⁺, образующихся при частичном растворении навески в электролите. Рассчитаны значения порядка реакции и энергии активации. Методом Зейделя-Гаусса изучено влияние плотности тока, концентрации серной кислоты, ионов титана (IV), продолжительности процесса, температуры электролита на выход по току порошка меди при катодном восстановлении оксида меди (I). Получена математическая модель выхода по току порошка меди, с помощью которой рассчитана номограмма.

Ключевые слова: вольтамперограммы, катодное восстановление, электролиз, оксид меди(I), титан(IV), порошок меди