

К.С.Ыбышев¹, Б.Ш.Сәрсембаев²

¹Ж.Н.Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды;

²Қазтұтынуодағы Қарағанды экономикалық университеті
(E-mail: bolat_s@mail.ru)

Стационарлық электролизді жоғары кернеулі импульстық разрядпен қосарластыра жүргізу арқылы аммоний перренатының сулы ертіндісінен металдық ренийді электротұнбаға түсіру

Мақалада математикалық жоспарлау әдісі арқылы металдық ренийдің электролиттік тұнбаға түсуіне әр түрлі факторлардың әсерлері туралы мәліметтер зерттелді. Зерттеу барысында процестің математикалық үлгісі алынды. Электролизді жүргізудің оңтайлы параметрлері анықталды.

Кілт сөздер: металдық рений, электролиз, математикалық жоспарлау, электролиттік тұнба.

Металдық ренийді алудың әдістерінің біріне оның сулы ертінділерінен электролиз арқылы алу әдісін жатқызуға болады. Бұл үрдіс көптеген авторлармен зерттеліп, қазіргі кезде ғылымда едәуір теориялық және практикалық қызығушылық туғызуда [1–4].

Практикалық қызығушылық, бір жағынан, ренийді ертінділерден таза металл түрінде бөліп алуды қамтамасыз етуге негізделсе, екінші жағынан — ренийді арнаулы мақсаттарда қолданылатын гальваникалық жабын ретінде қолдану мүмкіншіліктерін анықтауға негізделген. Ал теориялық тұрғыдан қарастыратын болсақ, электротұнбаға түсіру кезінде рений аниондардан бөлініп шығады, ал металдардың аниондардан тотықсыздану механизмі әлі толық зерттелмеген.

Ренийді электротұнбаға түсіруде мына құрамдағы электролитті ваннаға (рН 0,9–1,0) г/дм³ калий перренаты — 50; аммоний перренаты — 50; күкірт қышқылы — 100; аммоний сульфаты — 60 басымдылық беріледі [5].

Электролиз осы металдың таза ұнтағын алудың бірден бір тәсілі болуына қарамастан, перренат ионын металға дейін электрохимиялық тотықсыздандыру бірқатар қиындықтарға байланысты кең қолданыс таппады.

Осы қиындықтардың біріне бұл металдағы сутегінің асқын кернеулілігінің өте төмендігін жатқызуға болады. Бұл жерде ренийдің ток бойынша шығымдылығы ең ары кеткенде 30 % аспайды [6]. Сондай-ақ бұл процесс баяулығымен, тұнбаны электродтан бөліп алу қиындығымен және электролиттен бөліп алудың толық еместігімен сипатталады. Міне, сондықтан ток бойынша шығымдылығын арттыру мақсатында электролиз процесін қарқындету өте маңызды мәселелердің бірі болып табылады.

Осыған байланысты біз электродтар арасындағы кеңістікте ұшқын разряд түріндегі жоғары кернеулік импульстық әсерді кәдімгі электролиттік тұнбаға түсірумен қосарластыра жүргізу арқылы ерітіндіден электрохимиялық жолмен рений алудың принципті жаңа әдісін ұсындық [7]. Қосарланған электрохимиялық әсердің нәтижесінде процестің жүру жылдамдығы мен толықтығы шұғыл артып, тұнбаның сапасы артады және электродтан тұнбаның бөлінуі жеңілдейді. Мұнда ток бойынша шығымдылық стационарлық электролиздік процесті қарқындету және сутегіні бөлуге кететін ток шығынын азайтуға байланысты айтарлықтай артады.

Қазақстанда металдық ренийді өндіруге жетерліктей шикізат қоры бар, бірақ тиімді технологиялардың жоқтығынан негізінен рений қышқылы тұздарын (аммоний перренаты) шығарумен шектеледі («Жезқазғанредмет» РМК). Міне, осы себептен металдық ренийді алуға бағытталған зерттеулер зор экономикалық басымдықтарға ие.

Зерттеу жұмыстарын жүргізу үшін біз жоғары кернеулі импульстық разрядты, тұрақты токпен жүргізілетін кәдімгі электролизбен қосарластыра жүргізуге мүмкіндік беретін арнаулы қондырғы жасап дайындадық (1-сур. кара).

Перренат-ионды катодтық тотықсыздандыру үшін тәжірибелік жұмыстарды математикалық жоспарлау әдістемесімен жүргіздік [8, 9].

Металдық ренийдің ток бойынша шығымдылығына аммоний перренатының концентрациясы, электролиздің жүру ұзақтығы, жоғары вольтты кернеудің мөлшері, катодтық тығыздық және күкірт қышқылының концентрациясының әсері зерттелді (1-кесте).



1-сурет. Қондырғының сыртқы бейнесі

1 - кесте

Зерттелетін факторлар және олардың деңгейлері

Факторлар	Деңгейлер				
	1	2	3	4	5
X_1 — токтың катодтық тығыздығы, кА/м^2	12	14	16	18	20
X_2 — аммоний перренатының концентрациясы, г/дм^3	10	20	30	40	50
X_3 — процестің журу ұзақтығы, мин	15	30	45	60	75
X_4 — электролиттегі H_2SO_4 концентрациясы, г/дм^3	20	40	60	80	100
X_5 — разряд берушідегі кернеу, кВ	4	6	8	10	12

Тәжірибелер жоғары кернеулі разрядты, стационарлық электролизбен қосарластыра жүргізілетіндіктен, өзіміз дайындаған белгілі бір конструкциялық ерекшеліктері бар арнаулы ұяшықта жүргізілді.

Разрядтық блоктағы электродтық материалдар ретінде платина, вольфрам және тантал таңдалынып алынды. Төменгі тізбекті анод — платина және жоғары вольтты анод — вольфрамнан жасалды. Катод екеуіне де ортақ және ол танталдан жасалып, энергия көзінің теріс полюсына жалғанды.

Қолданылған электролит аммоний перренатының күкіртқышқылды ертіндісіне аммоний сульфатын қосу арқылы дайындалды. Электр мөлшерін мыс кулонометрінің көмегімен анықтадық. Электролиз аяқталғаннан кейін катодтық тұнбаны жуып, кептіргеннен кейін идентификациялап, металдық ренийдің ток бойынша шығымдылығын анықтадық. Жоспарлау матрицасына сәйкес бес факторға әр фактордың бес деңгейіне 25 тәжірибе жүргізілді (2-кесте).

2 - кесте

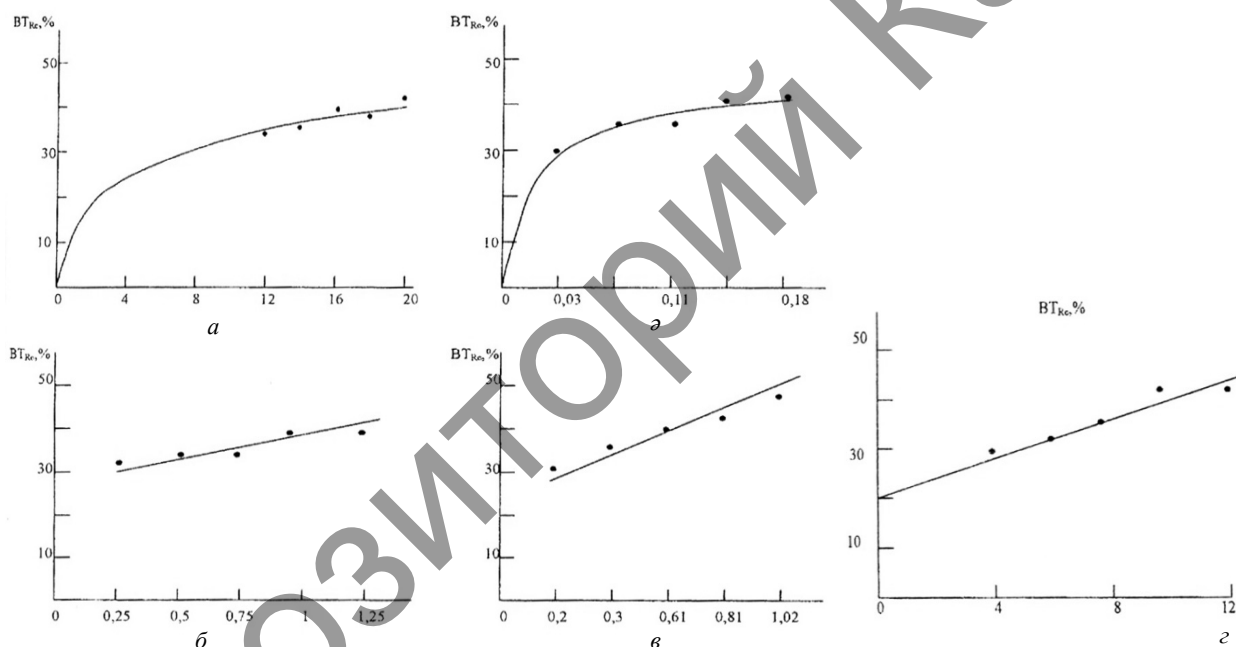
Тәжірибелердің жоспары және нәтижелері

Тәжірибе №	X_1 , А/м^2	X_2 , моль/дм^3	X_3 , сағ	X_4 , моль/дм^3	X_5 , кВ	$Y_{\text{экс}}$	$Y_{\text{п}}$	$Y_3 - Y_{\text{п}}$	$Y_{\text{орт}}$	$Y_3 - Y_{\text{орт}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	12000	10	15	20	4	16,73	16,93	-0,2	16,83	-0,1
2	12000	30	45	60	8	27,05	32,49	-5,44	29,77	-2,72
3	12000	20	30	40	6	23,0	24,55	-1,55	23,77	-0,77
4	12000	50	75	100	12	49,81	50,84	-1,03	50,32	-0,51
5	12000	40	60	80	10	45,37	41,30	4,07	43,33	2,04
6	16000	10	45	40	12	31,43	31,93	-0,50	31,68	-0,25
7	16000	30	30	100	10	47,63	46,16	1,47	46,89	0,74
8	16000	20	75	80	4	32,17	28,13	4,04	30,15	2,02
9	16000	50	60	20	8	35,15	33,03	2,12	34,09	1,06
10	16000	40	15	60	6	34,18	33,86	0,32	34,02	0,16
11	14000	10	30	80	8	29,17	29,75	-0,58	29,46	-0,29

2 - кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
12	14000	30	75	20	6	30,13	25,48	4,65	27,80	2,32
13	14000	20	60	60	12	41,75	38,27	3,48	40,01	1,74
14	14000	50	15	40	10	38,12	38,44	-0,32	38,28	-0,16
15	14000	40	45	100	4	30,16	32,27	-2,11	31,21	1,05
16	20000	10	75	60	10	39,85	33,99	5,86	32,92	2,93
17	20000	30	60	40	4	33,0	27,62	5,38	30,31	2,69
18	20000	20	15	100	8	43,12	41,16	1,96	42,14	1,06
19	20000	50	45	80	6	40,50	41,02	-0,52	40,76	-0,26
20	20000	40	30	20	12	41,40	40,99	0,41	41,19	0,21
21	18000	10	60	100	6	30,08	31,12	-1,04	30,6	-0,52
22	18000	30	15	80	12	37,25	48,87	-11,62	43,06	-5,81
23	18000	20	45	20	10	38,38	31,65	6,73	35,01	3,27
24	18000	50	30	60	4	36,26	32,43	3,83	34,34	1,91
25	18000	40	75	40	8	39,29	36,13	3,16	37,71	1,58

Бірдей деңгейлі факторларға қатысты эксперименттік мәліметтерді сұрыптау арқылы жеке нүктелік тәуелділіктерді алдық. Тәуелділік графигі 2-суретте көрсетілген.



a — катодтық ток тығыздығына, KA/M^2 ; *a* — NH_4ReO_4 концентрациясына, $\text{моль}/\text{дм}^3$; *б* — процестің ұзақтығына, сағ; *в* — H_2SO_4 концентрациясына, $\text{моль}/\text{дм}^3$; *z* — жоғары вольтты кернеудің мөлшері, кВ

2-сурет. Ток бойынша шығымдылыққа зерттелетін факторлардың жеке нүктелік тәуелділіктері

Оларды сипаттайтын теңдеулер, корреляциялық коэффициенттері және коэффициенттердің маңыздылығы 3-кестеде көрсетілген.

Алынған теңдеулердің барабарлығын сызықтық емес, көптік корреляциялық коэффициенттерінің мәні (R) және маңыздылығы (t_R) бойынша анықтадық.

Бұл нүктелік тәуелділіктердің ішінде маңызсыз болғаны процестің ұзақтығы. Ол тәжірибелік нүктелердің орналасуы жоғарыға қарай өсетін сызықтық теңдеумен сипатталады (2б сур.). Ал мұндай сызықтық тәуелділіктің физикалық мәні жоқ, себебі процестің жүру уақытын созған сайын иондардың (перренат-ионның) концентрациясы төмендейді. Металдық ренийдің ток бойынша шығымдылығы да азаю керек. Міне, сондықтан бұл функцияның маңызсыздығы толығымен негізді.

Жеке тәуелділіктің, корреляциялық коэффициенттердің тендеулері

Функцияның тендеуі	R	t_R	Функцияның маңыздылығы
$Y_1 = 14,68 \sqrt[3]{X_1}$	0,970	33,5	Маңызды
$Y_2 = 17,72 \sqrt[3]{X_2}$	0,957	22,89	Маңызды
$Y_3 = 29,71 + 7,93X_3$	0,533	$1,96 < 2$	Маңызсыз
$Y_4 = 26,57 + 0,147X_4$	0,778	3,41	Маңызды
$Y_5 = 20,3 + 1,88X_5$	0,964	27,37	Маңызды

Ток тығыздығының металдық ренийдің катодтық шығымына графикалық тәуелділігі 2-суретте (а) көрсетілген. Алынған эксперименттік нүктелерді алгебралық мағынада түсіндіру үшін майысқан нүктесі координатаның басынан басталатын кубтық параболаның тендеуі таңдалып алынды. Алынған тәуелділікте «жоғарыға қарай өсу» тенденциясы байқалады. Мұндай тәуелділікті былайша түсіндіруге болады. Токтың тығыздығын 16 кА/м^2 дейін көтергенде ренийдің ток бойынша шығымы артады, ал ток тығыздығын одан ары көтеру ешқандай оң нәтиже бермеді, шамасы, бұл сутегінің бөліну реакциясының жылдамдығының артуына байланысты болса керек. Сондай-ақ бұл деполяризатор (перренат-ионның) катодпен жанасуы кезіндегі диффузиялық шектеумен де байланысты болуы мүмкін.

Ренийдің катодтық ток бойынша шығымдылығына перренат аммонийдің концентрациясының әсерін айналмалы параболаның тендеуімен $n = 15$ көрсетімдерімен 2-суретте (ә) сипаттадық. Эксперименттік нүктелердің бытыраңқылығын нақтылап сипаттау үшін сызықты қосымша алтыншы нүкте арқылы координатының басынан бастап жүргіздік. Перренат-ион жоқ болған кезде ток бойынша шығымдылық нөлге тең болғандықтан, бұл заңды нәрсе. Суреттен көріп отырғанымыздай, концентрация $0,18 \text{ моль/дм}^3$ болған кезде тәуелділіктің «жоғарыға қарай өсу» тенденциясы байқалады. Концентрацияны одан әрі өсіру ток бойынша шығымдылыққа ешқандай әсер бермеді.

Тәуелділіктің мұндай сипаты перренат-ионның концентрациясының өсуіне байланысты ертіндінің тұтқырлығының артып, еркін заряд тасудың төмендеуімен байланысты болса керек. Сондай-ақ аммонийдің және калийдің перренатының суда нашар еритіндігін де атап айтуға болады. Атап айтар болсақ, калий перренатының 18°C ерігіштігі — $9,52 \text{ г/дм}^3$, ал 28°C — $17,6 \text{ г/дм}^3$ екен.

Ренийдің ток бойынша шығымдылығының күкірт қышқылының концентрациясына жеке тәуелділігін ең аз квадраттар әдісі бойынша эксперименттік нүктелерді өңдеу арқылы алынған түзудің тендеуі арқылы сипаттадық (2-сурет (в)).

Қышқылдың концентрациясын арттыру ренийдің ток бойынша шығымдылығын сызықтық өсуге әкеледі. Біздің ойымызша, мұндай тәуелділікті былайша түсіндіруге болады. Электролиттің қышқылдығының өсуіне байланысты заряд тасымалдаушылардың үлесі артады, ал бұл өз кезегінде электрөткізгіштік пен ток бойынша шығымдылықтың өсуіне алып келеді. Күкірт қышқылы ерітіндісінің максималдық электр өткізгіштігі концентрация $250\text{--}300 \text{ г/дм}^3$ болған кезде байқалады.

Сондай-ақ 2-суретте (з) жоғары вольтты кернеудің ток бойынша шығымына әсер етудің сызықтық тәуелділігі көрсетілген. Графикте эксперименттік нүктелердің орналасуында анық түрде тәуелділіктің «жоғарыға қарай өсу» тенденциясы байқалғандықтан, оларды алгебралық сипаттауда түзу сызық тендеуін қолдандық. Эксперименттік нүктелер арқылы жүргізілген түзу сызықты ордината осімен қиылысқанша создық. Мұндай ауытқу перренат ерітіндісінің стационарлық электролизін жоғарғы вольтты импульсты разрядпен қосарластыра жүргізгендіктен, толығымен заңды деп санауға болады. Электролиз кезінде жоғарғы вольтты разряд болмаған кезде қалыпты жағдайда ренийдің ток бойынша шығымдылығы $15\text{--}20\%$ аспайды, ал бұл түзудің ордината осімен 20% деңгейінде қиылысуымен толығымен сәйкес келеді.

Алынған тәуелділіктерге жүргізілген талдаулар көрсеткеніндей, жоғарғы вольтты импульсты разрядты қосарластыра жүргізгенде ток бойынша шығымдылық артады. Мұны импульсты разряд жүрген кезде, катод, электродтар арасында түзілген толқындардың қарқынды соққысына ұшырайды және бұл электродтың бетінен рений ұнтағының төмен қарай құйылып катодтың бетінің тұрақты түрде жаңарып отыруына алып келуі нәтижесінде деп түсіндіруге болады деп ойлаймыз. Беткі қабатына металдық рений қабаты тұнбаға түскен катод, сутегі бойынша асқын кернеулігі өте төмен

рений электроды сияқты, жұмыс істейтіндігі белгілі. Ал электродтың беткі қабатының тұрақты түрде жаңарып отыруы ток бойынша шығымдылықтың артуына мүмкіндік береді.

Тағы да бір атап өтетін жағдай, жоғарғы вольтты разрядтың электролитке ерекше әсері, жарық және магниттік сәулелену нәтижесінде разряд каналында қысқа уақыттық температуралық плазма түзіліп қысым градиенті өзгеріп, жүйенің тотығу-тотықсыздандыру потенциалы өзгереді [10].

Маңызы бар жеке функциялардың қатысуымен жүргізілген эксперименттік мәліметтер негізінде металдық ренийдің ток бойынша шығымдылығының көп факторлы қорытылған теңдеуін алдық.

$$Y_n = 5,751 \times 10^{-3} \sqrt[3]{X_1} \cdot \sqrt[3]{X_2} \cdot (26,57 + 0,147X_4) (20,3 + 1,88X_5). \quad (1)$$

Алынған математикалық үлгінің барабарлығы сызықтық емес көптік корреляцияның $R = 0,810$ мәнімен және оның маңыздылығымен $t_R = 10,58$ расталады.

Теңдеудің қателігін мына формула бойынша есептедік:

$$G = \sqrt{\frac{\sum_1^n (Y_{\text{эк}} - Y_{\text{теор}})^2}{N - k - 1}}, \quad (2)$$

бұл жерде N — тексерілетін нүктелердің саны; k — әрекет етуші факторлар саны. Қателік абс. $\pm 4,35$ % құрады.

Қорыта келгенде, математикалық жоспарлау әдісімен стационарлық электролизді жоғары вольтты импульстық разрядпен қосарластыра жүргізу арқылы аммоний перренатының сулы ерітіндісінен электрототықсыздандыру жолымен металдық ренийді алу жолдары зерттеліп, процесті оңтайлы жағдайларда жүргізу шарттарын табу үшін қолданылған ренийдің ток бойынша шығымдылығының көп факторлы теңдеуі алынды. Процесті жүргізудің оңтайлы тиімді жағдайы: ток тығыздығы — 16 кА/м^2 , аммоний перренатының концентрациясы — $0,18 \text{ моль/дм}^3$, күкірт қышқылының концентрациясы — $1,02 \text{ моль/дм}^3$, жоғары вольтты кернеу 12 кВ екендігі анықталды.

Бұл жағдайларда ренийдің ток бойынша есептелген шығымы $53,6$ % құрады. Математикалық үлгінің дұрыстығын тексеру үшін оңтайлы тәртіпте бакылау тәжірибелерін жүргіздік және, бұл тәжірибелер көрсеткендей, ренийдің ток бойынша шығымдылығы $49,81$ % құрап теңдеудің (1) қатесі шегіндегі есептік мәнімен сәйкес келетіндігін көрсетті.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Суворова О.А. Об электроосаждении рения из водных растворов // Рений. — 1961. — С. 81–99.
- 2 Коровин Н.В., Ронжина М.Н. Электроосаждение рения из серноокислого электролита, содержащего сульфат аммония // ЖФХ. — 1961. — Т. 35, № 3. — С. 660–667.
- 3 Салинская З.М., Никитина А.А. Электролитическое выделение рения высокой чистоты // Рений. — 1964. — С. 90–95.
- 4 Суворова О.А., Ипполитова М.В. О выделении рения электролизом // Изв. АН КазССР. Сер. Metallургия. — 1951. — С. 81–103.
- 5 Гвоздева И.И., Жулин А.И. Электрохимические свойства рения // Тр. Ленингр. политех. ин-та. — 1957. — № 88. — С. 212–224.
- 6 Сперанская Е.Ф. Электрохимия рения. — 1990. — 142 с.
- 7 Предпатент РК № 55052. Способ электролитического получения порошка металлического рения / Ибишев К.С., Малышев В.П., Бухарицын В.О., Фигуринене И.В., Исабаев С.М., Каримова Л.М., Кузгибекова Х.М. — Оpubл. 16.06.2008. — Бюлл. № 6.
- 8 Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. — Караганда, 1977. — 37 с.
- 9 Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. — Караганда, 1981. — 117 с.
- 10 Малюшевский П.П. Основы разрядно-импульсной технологии. — 1983. — 268 с.

К.С.Ибишев, Б.Ш.Сарсембаев

Электроосаждение металлического рения из водных растворов перрената аммония в режиме совмещения стационарного электролиза с высоковольтным импульсным разрядом

В статье по методике математического планирования исследовано влияние различных факторов на электролитическое осаждение металлического рения. Получена математическая модель процесса. Определены оптимальные параметры проведения электролиза.

K.S.Ibishev, B.Sh.Sarsembaev

Electro-deposition of metal rhenium from water solutions production of ammonium perrhenate in the mode of combining stationary electrolysis with a high-voltage pulse discharge

The influence of different factors on the electrolytic precipitation of metallic Rhenium was investigated by the method of the mathematical planning. The mathematical model of the process was received. Optimum parameters of carrying out of electrolysis were determined.

References

- 1 Suvorova O.A. *Rhenium*, 1961, p. 81–99.
- 2 Korovin N.V., Ronzhina M.N. *Journal of Physical Chemistry*, 1961, 35, 3, p. 660–667.
- 3 Salinskaya Z.M., Nikitina A.A. *Rhenium*, 1964, p. 90–95.
- 4 Suvorova O.A., Ippolitova M.V. *News of Academy of Sciences of Kazakh SSR, Ser. Metallurgy*, 1951, p. 81–103.
- 5 Gvozdeva I.I., Zhurin A.I. *Proceeding of Leningrad Polytechnic Institute*, 1957, 88, p. 212–224.
- 6 Speranskaya E.F. *Electrochemistry of rhenium*, 1990, 142 p.
- 7 Ibishev K.S., Malyshev V.P., Buharicin V.O., Figurinene I.V., Isabaev S.M., Karimova L.M., Kuzgibekova H.M. *Preliminary patent RK № 55052. Method of electrolytic production of powder metal rhenium*, 16.06.2008, Bull. 6.
- 8 Malyshev V.P. *Mathematical planning of metallurgical and chemical experiment*, Karaganda, 1977, 37 p.
- 9 Malyshev V.P. *Probabilistic-deterministic planning of the experiment*, Karaganda, 1981, 117 p.
- 10 Malyshevskiy P.P. *Basics of discharge-pulse technology*, 1983, 268 p.