

УДК 621.357.035.48

В.А.ПЕТРОВИЧ, Л.В.ТАБУЛИНА,
С.И.АРЖАНКОВ (МРТИ)

РЕГЕНЕРАЦИЯ СОЛЕЙ РЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПЕРРЕНАТОВ

В связи с возрастающими масштабами применения рения и сплавов на его основе в электротехнике, электронике, авиа- и ракетостроении все большее значение приобретают вопросы его рационального использования и регенерации уже отработанного технологического сырья, поскольку рений относится к группе редких и рассеянных элементов.

Разработанные ионообменные и экстракционные методы извлечения рения

из его водных растворов трудоемки, чувствительны к самым незначительным технологическим отклонениям и поэтому малопримемлемы в научно-технической и лабораторной практике [1, 5, 6]. В связи с этим в данной работе рассматривается вопрос извлечения рения в виде оксидов из водных растворов перренатов, являющихся отходами процесса электрохимического восстановления рения тетраборогидритом натрия (ТБГН). Даются рекомендации по очистке полученных оксидов от сопутствующих примесей и последующему переводу оксидов рения в его соли.

Выбор в качестве реагента ТБГН был обусловлен его способностью восстанавливать перренат-ион из водных растворов до нерастворимого диоксида рения [2].

Следует отметить, что сведения о характере восстановления перренат-иона ТБГН, приведенные в [2], не конкретизируют полноту извлечения рения из растворов, неоднозначно регламентируют состав конечного продукта восстановления, зависящий от условий проведения процесса восстановления и методов последующей обработки выделенного осадка оксидов. Это создает значительные трудности при применении способа восстановления перринатона ТБГН [2] в прикладной области.

Рекомендуемый нами метод регенерации солей рения заключается в следующем. Вначале готовится щелочной раствор перренат-иона путем введения в регенируемый раствор, имеющий концентрацию перренат-иона порядка 10–20 г/л, гидроокиси натрия до $\text{pH} = 10$. Выпадающие в данных условиях гидроксиды металлов (меди, алюминия, магния, железа и т.д.) отфильтровываются после предварительного кипячения щелочного раствора в течение 25–30 мин.

Восстанавливающий раствор готовится в виде 5 %-ного раствора ТБГН в 40 %-ном гидроксиде натрия. В таком состоянии он может храниться в закрытом стеклянном сосуде в течение нескольких недель [3]. Полученный регенируемый щелочной раствор смешивается с восстанавливающим раствором в объемном соотношении 1:1.

В процессе введения в щелочной раствор соляной кислоты за счет гидролиза ТБГН [3] образуется атомарный водород, который осуществляет восстановление перренат-иона по реакции: $2\text{ReO}_4 + \text{H} = \text{ReO}_2 + \text{ReO}_3 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$. Она протекает более эффективно и полно при медленном введении соляной кислоты и использовании интенсивного перемешивания раствора. Восстановление практически полностью заканчивается, когда pH раствора достигает значения 3. В результате восстановления получается осадок черного цвета, представляющий смесь оксидов рения. Эти окислы могут быть отделены от маточного раствора либо с помощью воронки Бюхнера, либо путем центрифугирования. После просушивания до постоянного веса при температуре не выше 40°C [4] состав полученного порошка можно выразить формулой $\text{ReO}_2 \cdot \text{Re}_2\text{O}_5$. Этот состав был установлен методами ИК-спектроскопии, рентгеновского анализа, электронного парамагнитного резонанса, а также путем изучения спектров поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, термохимических и химических его свойств.

Вследствие того что оксиды ReO_2 и Re_2O_5 нерастворимы в воде и устойчивы в разбавленной соляной кислоте, полученный осадок легко освободить от большинства сопутствующих рению ионов металлов: натрия, калия, лития, железа и т.д.

Очищенные оксиды рения для перевода в желаемые соли (перренаты калия, натрия, лития или аммония) обрабатываются азотной кислотой или перекисью водорода до полного растворения осадка с последующей нейтрализацией раствора соответствующими гидроокисями: КОН, NaOH и т.д. Полученный при этом водный раствор соответствующей соли может быть упарен для извлечения собственной соли рения. Исходя из этого для приготовления щелочной смеси исходных растворов (регенерируемого и восстанавливающего) целесообразно применять гидроксиды тех металлов, перренаты которых необходимо получить регенерацией.

Контрольные опыты с перренатом аммония (NH_4ReO_4 концентрации 10 г/л) показали, что при использовании описанной методики извлечения рения в виде оксидов состава $\text{ReO}_2 \cdot \text{Re}_2\text{O}_5$ эффективность достигает 75 %. Для более полного его извлечения следует после первого этапа восстановления и отделения осадка повысить концентрацию перренат-иона путем выпаривания фильтрата и затем подвергнуть его повторной обработке с помощью ТБГН. Целесообразно аналогично поступать и с растворами, полученными в результате промывки водой и разбавленной соляной кислотой.

Таким образом, описанная выше методика регенерации солей рения по сравнению с известными обладает достаточной простотой, не требует сложной технологии и оборудования, дорогих реактивов, больших затрат времени (весь процесс восстановления и регенерации занимает около 1 ч по каждому этапу). Методика может найти применение в лабораторной и научно-исследовательской практике, а при дальнейшем совершенствовании, — возможно, и в производственных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. М е к л е р Л.И., Л е б е д е в К.Б. Извлечение рения из водных растворов. — В сб.: Ионнообменные материалы и их применение. М., 1968, с. 151.
2. А н ц ы г и н а Н.Н., Х а и н В.С. Реакции тетраборгидрида натрия с перренатом натрия. — Ж. Всесоюзн. хим. общества им. Менделеева, 1974, 19, № 3, с. 348.
3. М о ч а л о в К.Н., Х а и н В.С., Г и л ь м а н ш и н Г.Г. Обобщенная схема гидролиза борогидридиона и диборана. — Докл. АН СССР, 1965, 162, № 3, с. 613.
4. Е р м а к о в а М.И., Г у к о в а Ю.Л. Получение и свойства различных форм ReO_3 и ReO_2 . — В сб.: Рений. Химия, технология, анализ: Тр. IV Всесоюзн. совещ. по проблеме рения. М., 1976, с. 39.
5. B o c k R., H e r r m a n n M. Die Verteilung anorganischer Fluoride zwischen wässriger HF — Lösungen und organischen Lösungsmitteln. — Z. für anorganische und allgemeine chemie, 1956, 284, N 4—6, 288.
6. V a t i r a j a m V. Die extraktire Abtrennung des Rheniums aus schneefelsauren Lösungen und ihre analytische Anwendung. — Z. für analytische Chemie, 1966, 219, N 1, s. 128.