

УДК 669.27.054.85

ИССЛЕДОВАНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ КАРБОНАТА АММОНИЯ И РАСЧЕТ ЕЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ¹

©2023 г. О.Г. Кузнецова, А.М. Левин, А.О. Больших, О.М. Левчук, М.А. Каплан

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: otyakolya@mail.ru

Поступила в редакцию 15 мая 2023 г.

После доработки 28 июля 2023 г. принята к публикации 30 августа 2023 г.

Кондуктометрическим методом исследованы зависимости удельной электропроводности водных растворов карбоната аммония и растворов системы карбонат аммония—перренат аммония от содержания реагентов в диапазоне их концентрации 0,1—1,8 моль/л для $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 0,01—0,1 моль/л для NH_4ReO_4 и температур растворов в интервале 20—50 °С. Выявлено линейное увеличение электропроводности с повышением температуры электролитов и нелинейное с ростом концентрации реагентов. Рассчитаны величины температурных коэффициентов электропроводности и значения энергии активации электропроводности в исследованном диапазоне концентраций и температур. Отмечено снижение энергии активации электропроводности с повышением температуры раствора. Полученная расчетом величина энергии активации электропроводности указывает на диффузионный характер переноса заряда.

Ключевые слова: удельная электропроводность; перренат аммония; карбонат аммония; температурный коэффициент электропроводности; энергия активации.

Рений — очень востребованный металл в современной промышленности, особенно в авиакосмической отрасли и в производстве специальных сталей и сплавов. Он также применяется в катализаторах процессов нефтехимического синтеза [1—3]. В условиях отсутствия собственных промышленно освоенных источников для производства первичного рения в РФ практически все образующиеся ренийсодержащие отходы представляют значительный интерес для переработки. При этом особую важность имеют отходы производства рения и его двойные сплавы с молибденом, вольфрамом и никелем, поскольку позволяют извлекать ценные компоненты с применением упрощенных технологических схем по сравнению с переработкой многокомпонентных жаропрочных и тяжелых сплавов [1, 3—6].

В настоящее время для переработки вторичного ренийсодержащего сырья наиболее эффективны гидрометаллургические техно-

логии. Применительно к отходам из чистого рения и его двойных сплавов с вольфрамом и молибденом перспективны электрохимические процессы с использованием аммиачных электролитов, поскольку при этом практически напрямую можно получать соответствующие растворимые аммиачные соединения указанных металлов, в том числе перренат аммония NH_4ReO_4 (далее ПРА), который является важнейшим прекурсором в процессах получения металлического рения методами порошковой металлургии [7—9]. В то же время широкому применению такого распространенного электролита, как гидроксид аммония, препятствует низкая электропроводность его растворов [10, 11]. Улучшение данной технологической характеристики может быть достигнуто посредством его оборота, т.е. использования в качестве электролита растворов системы NH_4OH -ПРА.

Ранее электропроводность растворов ПРА и растворов системы NH_4OH -ПРА была изучена в зависимости от состава и температуры [5, 12]. При этом показано, что величина

¹Работа выполнена по Государственному заданию № 075-01176-23-00.

удельной электропроводности (УЭП) этих растворов существенно выше таковой для чистых растворов гидроксида аммония. При 20 °С она не превышает значения 17—18 мСм/см, а при 50 °С достигает 30 мСм/см. Вместе с тем установленные величины значительно ниже электропроводности щелочных и содовых растворов, применение которых, однако, нецелесообразно вследствие присутствия в растворе посторонних ионов (катионы щелочных металлов) и проблем, возникающих при выделении соответствующих перренатов из электролита и конверсии их в ПРА.

С учетом указанного значительный интерес для процессов рециклинга рения представляют растворы карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — достаточно распространенного в химической технологии и гидрометаллургии реагента, но весьма редко применяемого в процессах электрохимической переработки техногенных отходов. Следует также отметить, что сведения о свойствах растворов карбоната аммония применительно к электрохимической переработке металлических лома, скрапа и отходов тугоплавких редких металлов в научной периодике весьма незначительны, тогда как этот реагент обладает рядом ценных для гидроэлектрохимической технологии качеств. Прежде всего следует отметить его достаточно большую растворимость в воде при невысоких температурах [13]. При этом он гидролизуеться как по аниону, так и по катиону, создавая достаточно щелочную среду, высвобождая одновременно ионы OH^- и NH_4^+ . Весьма важным свойством является термическая неустойчивость карбоната аммония. При температуре выше 60 °С он разлагается как в водном растворе, так и в твердой фазе с образованием в качестве конечных продуктов газообразных CO_2 , NH_3 , H_2O [14]. Из этого следует, что упариванием водного раствора карбоната аммония, содержащего перренат-анионы, можно напрямую осадить ПРА, свободный от содержания карбоната аммония и катионов щелочных металлов, что особенно важно при последующем получении металлического рения.

Таким образом, можно предположить, что растворы карбоната аммония перспективны для использования в электрохимических технологиях рециклинга рения из вторичного сырья и техногенных отходов, хотя сведений

о физико-химических свойствах и, в частности, о электропроводности водных растворов карбоната аммония и растворов системы карбонат аммония—ПРА в научной периодике не обнаружено. В нашей работе исследовалась зависимость УЭП водных растворов карбоната аммония и растворов системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ПРА от концентрации реагентов и температуры.

Материалы и методика эксперимента. Исследования проводили в диапазоне концентраций индивидуального раствора карбоната аммония 0,1—1,8 моль/л (далее — М), а для раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ПРА в диапазонах концентраций рения 0,01—0,1 М (в пересчете на металл) и карбоната аммония 0,5 и 1 М. Температура варьировалась в диапазоне 20—50 °С. По полученным данным определены значения УЭП при 20 °С, рассчитаны температурные коэффициенты электропроводности и величины энергии активации УЭП.

Измерения УЭП проводили с помощью кондуктометра Анион 7020 производства «Инфраспек-Аналит» в закрытой термостатируемой ячейке без использования автоматической температурной компенсации. Заданную температуру в ячейке поддерживали с помощью термостата ТW-2.03 с точностью 0,1 °С. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, карбонат аммония квалификации «ХЧ» и перренат аммония состава NH_4ReO_4 марки АР-0.

Аппроксимацию выявляемых зависимостей УЭП от температуры в случае их линейности проводили по методике, описанной в работе [15], получая эмпирическое уравнение:

$$\chi = at + b, \quad (1)$$

где χ — УЭП, мСм/см; t — температура, °С; a , b — коэффициенты в уравнении линейной регрессии.

По уравнению (1) рассчитывали величину УЭП при 20 °С (χ_{20}). Взаимосвязь УЭП раствора и его температуры описывается также формулой Кольрауша [10], которая в случае линейной зависимости представляется в виде уравнения первой степени:

$$\chi_2 = \chi_1[1 + \alpha(t_2 - t_1)], \quad (2)$$

где χ_1 , χ_2 — УЭП раствора соответственно при температурах t_1 и t_2 , мСм/см; α — температурный коэффициент электропроводности, 1/°С.

Величина α в подавляющем большинстве случаев в справочной литературе приводится для температур 20 или 25 °С (α_{20} или α_{25} соответственно). Используя уравнение (2), по методике, представленной в работе [16], можно рассчитать величину УЭП при 20 °С (χ_{20}) и соответствующий ей температурный коэффициент электропроводности α_{20} .

Величина энергии активации УЭП ($E_{\text{акт}}$) может быть рассчитана по уравнению из работ [17, 18]:

$$E_{\text{акт}} = \frac{RT_2^2}{T_3 - T_1} \frac{\chi_3 - \chi_1}{\chi_2}, \quad (3)$$

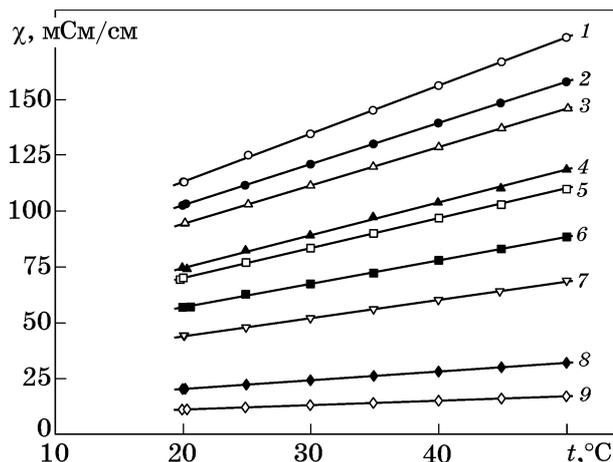
где $E_{\text{акт}}$ — энергия активации УЭП при температуре T_2 , кДж/моль; R — универсальная газовая постоянная; χ_1, χ_2, χ_3 — значения УЭП, См/м, соответствующие температурам T_1, T_2, T_3 , К.

При линейной зависимости УЭП от температуры для преобразования уравнения (3) возможно применение полученного эмпирического уравнения (1), что, как показано в работе [16], существенно упрощает расчет, использующий полученные ранее коэффициенты a и b в уравнении линейной регрессии.

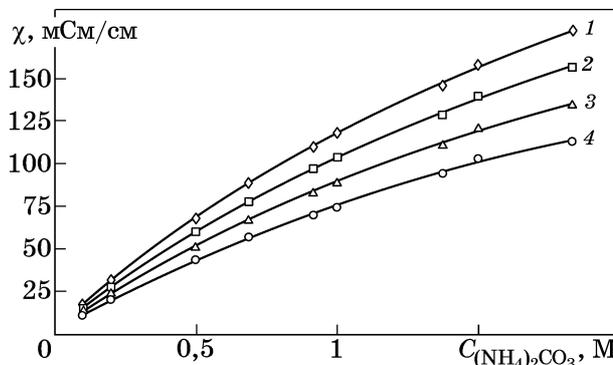
При этом следует отметить, что авторы работ [17—20] под энергией активации УЭП подразумевают энергию, необходимую для того, чтобы ион-носитель заряда мог преодолеть взаимодействие с окружающими ионами и переместиться в соседнюю вакансию, обеспечивая перенос заряда.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Удельная электропроводность растворов карбоната аммония. На фиг. 1 приведены температурные зависимости УЭП растворов карбоната аммония при разных концентрациях реагента. Установлено, что УЭП исследованных растворов линейно возрастает с повышением температуры во всем диапазоне концентраций $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При этом, как следует из фиг. 2, зависимость УЭП растворов карбоната аммония от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в электролите линейной не является, особенно в области низких концентраций.

Приведенные на фиг. 1 линейные зависимости аппроксимировали по уравнению (1) с получением коэффициентов a и b , на основании которых по уравнению (2) рассчитаны величины УЭП при 20 °С (χ_{20}) и темпе-



Фиг. 1. Температурные зависимости УЭП растворов карбоната аммония разной концентрации $C_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}$, М: 1 — 1,83; 2 — 1,5; 3 — 1,37; 4 — 1,0; 5 — 0,92; 6 — 0,69; 7 — 0,5; 8 — 0,2; 9 — 0,1



Фиг. 2. Зависимость УЭП раствора карбоната аммония от его концентрации при температуре, °С: 1 — 50; 2 — 40; 3 — 30; 4 — 20

ратурных коэффициентов электропроводности (α_{20}). В табл. 1 приведены эти значения, а также соответствующие величины достоверности аппроксимации R^2 .

Видно, что температурный коэффициент электропроводности заключается в диапазоне 0,018—0,019, что может быть использовано в кондуктометрах с автоматической компенсацией температуры при измерении электропроводности растворов карбоната аммония.

Представляет интерес сопоставление полученных данных по электропроводности карбоната аммония с известными справочными данными по УЭП щелочных растворов, особенно для наиболее распространенных в процессах электрохимической переработки металлических отходов рения (а также вольфрама и молибдена) растворов гидроксида и карбоната натрия. В работах [10, 11]

Значения параметров a , b , R^2 уравнения (1) и величин χ_{20} и α_{20} в растворах карбоната аммония

$C_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}$, М	Параметр			χ_{20} , мСм/см	α_{20} , 1/°С
	a	b	R^2		
0,1	0,202	7,0712	0,9999	11,11	0,0182
0,2	0,3856	12,812	0,9996	20,52	0,0188
0,5	0,8113	27,556	0,9998	43,78	0,0185
0,69	1,051	35,928	0,9993	56,95	0,0185
0,92	1,3295	43,481	0,9997	70,07	0,0190
1,0	1,4679	45,162	0,9990	74,56	0,0197
1,37	1,7101	60,217	0,9999	94,42	0,0181
1,5	1,8321	66,224	0,9996	102,8	0,0178
1,83	2,1567	70,106	0,9998	113,2	0,0190

приведены данные при температуре 25 °С, которые были дополнительно пересчитаны по концентрации реагентов, а полученные нами результаты соответственно были приведены к температуре справочных данных.

Пересчитанная УЭП для 1 и 2 М растворов гидроксида натрия составляет 164 и 289 мСм/см соответственно, в то же время значения χ_{25} для разных растворов карбоната аммония следующие: для 1М — 81,9 мСм/см, для 1,37 М — 103,0 мСм/см, для 1,5 и 1,83 М — 112,0 и 124,0 мСм/см. Сравнение 1 М растворов показывает, что УЭП раствора карбоната аммония примерно в 2 раза ниже, чем УЭП раствора гидроксида натрия. По данным тех же авторов [10, 11] при 25 °С значения УЭП 0,962 и 1,906 М растворов карбоната натрия составляют соответственно 52,1 и 80,3 мСм/см, что примерно в 1,55 раза ниже электропроводности растворов карбоната аммония в сопоставимых концентрациях.

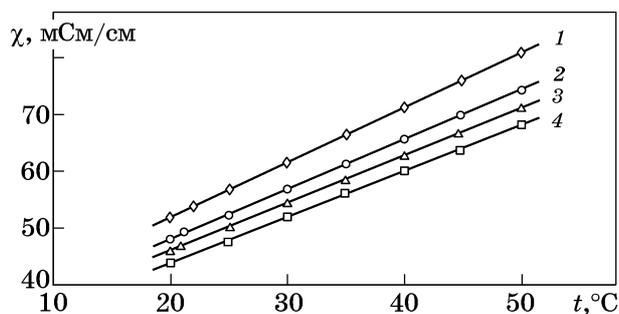
Таким образом, следует вывод, что по сравнению с растворами карбоната натрия растворы карбоната аммония более предпочтительны для электрохимической переработки металлических отходов рения, вольфрама, молибдена вследствие их более высокой электропроводности. В отношении растворов гидроксида натрия следует отметить, что, несмотря на более низкую, чем у растворов NaOH, электропроводность, растворы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ не вносят в получаемые соединения постороннего

иона натрия, а избыток карбоната аммония легко удаляется при упаривании электролита и кристаллизации соответствующих аммонийных солей перерабатываемых металлов.

Удельная электропроводность ренийсодержащих растворов карбоната аммония. Прежде всего следует отметить, что ПРА переходит в водный раствор до концентрации 0,2 М [5], при этом присутствие в электролите карбоната аммония снижает растворимость реагента. Исходя из этого, диапазон исследуемых концентраций NH_4ReO_4 был ограничен следующими значениями: 0,1 М для раствора с постоянной концентрацией $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,5 и 0,075 М для раствора с постоянной концентрацией $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 М.

Температурные зависимости УЭП ренийсодержащих растворов исследованы для растворов с концентрацией $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,5 и 1,0 М. Полученные данные на примере раствора с концентрацией карбоната аммония 0,5 М представлены на фиг. 3. При этом для улучшения визуального представления зависимости при концентрациях Re(VII) 0,025 и 0,075 М не приведены.

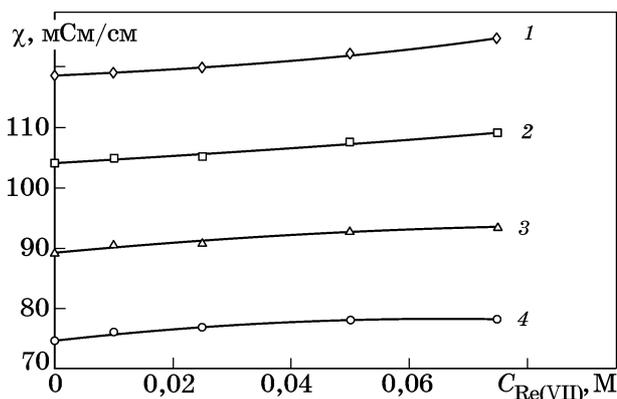
Видно, что, как и для чистых растворов перрената аммония [5] и карбоната аммония, характер полученных зависимостей линейный, при этом наблюдается существенное увеличение УЭП при повышении температуры раствора. Аналогичные линейные зависимости получены и для растворов с концен-



Фиг. 3. Температурные зависимости УЭП растворов $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,5 М + Re(VII) при концентрации $C_{\text{Re(VII)}}$, М: 1 — 0,1; 2 — 0,05; 3 — 0,01; 4 — 0

трацией $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 М. Кроме того, величина УЭП незначительно повышается с возрастанием содержания рения в растворе, что иллюстрируется на фиг. 4 на примере раствора с концентрацией $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 М.

Линейный характер зависимостей позволяет их аппроксимировать с получением эмпирического уравнения (1), которое описывает связь УЭП с температурой, а рассчитанные при этом коэффициенты a и b позволяют определить величину УЭП при любой температуре в пределах исследованного диапазона, в том числе УЭП при 20 °С (χ_{20}) и температурный коэффициент электропроводности (α_{20}).



Фиг. 4. Влияние концентрации Re(VII) на электропроводность раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 М + Re(VII) при температуре, °С: 1 — 50; 2 — 40; 3 — 30; 4 — 20

В табл. 2 приведены значения коэффициентов a и b уравнения (1), соответствующие величины достоверности аппроксимации R^2 , а также значения χ_{20} и α_{20} для растворов $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + Re(VII). Получен диапазон значений температурного коэффициента электропроводности от 0,018 до 0,020, что близко к значениям, полученным для чистых растворов карбоната аммония, и может быть использовано в кондуктометрах с автоматической компенсацией температуры при измерении электропроводности растворов системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ППА.

Таблица 2

Значения параметров a , b , R^2 уравнения (1) и величин χ_{20} , α_{20} в растворах карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + Re(VII)

$C_{\text{Re(VII)}}$, М	Параметр			χ_{20} , мСм/см	α_{20} , 1/°С
	a	b	R^2		
Растворы системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,5 М + Re(VII)					
0	0,8113	27,556	0,9998	43,8	0,01852
0,01	0,8364	29,287	0,9998	46,01	0,01818
0,025	0,8769	28,691	0,9999	46,2	0,01898
0,05	0,8765	30,493	0,9998	48,02	0,01825
0,075	0,9160	30,404	0,9999	48,7	0,01881
0,1	0,9691	32,445	0,9999	51,8	0,01871
Растворы системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 М + Re(VII)					
0	1,4679	45,162	0,9990	74,56	0,01969
0,01	1,4008	48,769	0,9999	76,8	0,01824
0,025	1,4570	46,810	0,9998	75,95	0,01918
0,05	1,4623	48,957	0,9999	78,2	0,01870
0,075	1,5579	46,742	0,9998	77,9	0,01999

Таким образом, исследованиями показано существенное линейное увеличение УЭП при повышении температуры растворов системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ПРА, тогда как величина УЭП с возрастанием концентрации рения в растворе при постоянной температуре меняется весьма незначительно. Определены температурные коэффициенты электропроводности указанных растворов, которые могут быть использованы как в кондуктометрических исследованиях, так и в технологических расчетах процессов электрохимического растворения рения в аммиачно-карбонатных электролитах, содержащих перренат аммония.

Расчет энергии активации удельной электропроводности растворов карбоната аммония и растворов системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ПРА. Важной характеристикой термодинамических процессов является их энергия активации, которая для процесса переноса зарядов в растворе может быть представлена в виде энергии активации электропроводности. При этом расчет термодинамических характеристик растворов, и в частности энергии активации УЭП, основанный на использовании экспериментально определенных величин, сопровождается некоторыми сложностями, связанными с точностью измерений. Согласно данным [17–20] погрешность расчета энергии активации зависит в основном от природы электролита, концентрации реагентов в растворе и его температуры. Кроме того, она связана с ошибкой измерения величины УЭП. Так, по данным [17, 18] относительная погрешность расчета энергии активации при температурах 10–20 °С составляет 5–10%, а при температуре электролита 80–90 °С она возрастает до 15–20%. Это связывают, в том числе, с погрешностью определения величины разности УЭП $\chi_3 - \chi_1$ в уравнении (3) при соответствующих значениях температуры в случае проведения расчета по оригинальной формуле авторов работы [18]. Однако доработка этого уравнения с учетом линейной зависимости УЭП от температуры и применения полученной эмпирической зависимости (1) позволяет нивелировать данную ошибку. Вместе с тем необходимо учитывать мнение авторов [21, 22], которые прямо указывают, что вне зависимости от природы электролита и численного значения энергии активации УЭП ошибка в определении ее абсолютной величины может достигать $\pm 0,8$ кДж/моль.

Сведения об УЭП растворов перрената аммония и величинах ее энергии активации приведены в работе [5], а на основании данных табл. 1 рассчитаны значения энергии активации УЭП некоторых растворов карбоната аммония, которые приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что во всем исследованном диапазоне концентраций $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ полученные значения энергии активации УЭП указывают на диффузионный характер переноса зарядов в растворах, что коррелирует с данными работ [17, 18]. На это же указывает и уменьшение энергии активации при повышении температуры раствора, что находится в соответствии с данными работы [20].

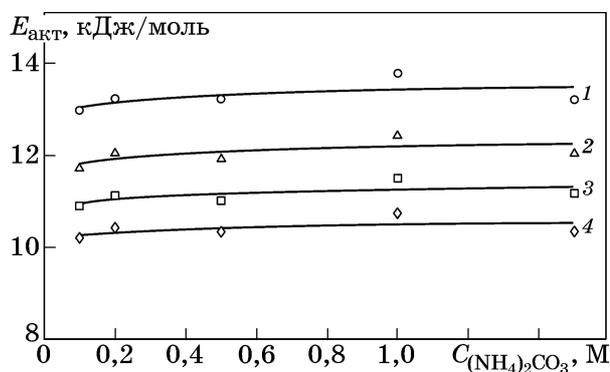
Таблица 3

Энергия активации УЭП ряда растворов $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, кДж/моль, при разных температурах

$C_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}$, М	Температура, К			
	293	303	313	323
0,1	12,97	11,74	10,90	10,20
0,2	13,40	12,07	11,12	10,42
0,5	13,22	11,93	11,01	10,33
1,0	14,05	12,56	11,50	10,73
1,5	12,71	11,53	10,69	10,06
1,83	13,59	12,21	11,23	10,51

На фиг. 5 представлено изменение величины энергии активации УЭП в зависимости от концентрации карбоната аммония в растворе при разных температурах.

Видно, что для растворов карбоната аммония характерным является крайне незначительное изменение величины энергии ак-



Фиг. 5. Энергия активации УЭП растворов карбоната аммония в зависимости от концентрации реагента при температуре, °С: 1 — 20; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 50

тивации УЭП в сторону ее увеличения при повышении концентрации реагента в растворе. Следует отметить, что для растворов гидроксида аммония по данным [17, 18] изменение величины энергии активации УЭП характеризуется более явным ее возрастанием при увеличении концентрации NH_4OH в растворе.

В табл. 4 представлены результаты расчетов величины энергии активации УЭП растворов системы карбонат аммония—ПРА с разной концентрацией реагентов. Из приведенных данных видно, что во всем исследованном интервале концентраций реагентов величина энергии активации УЭП снижается с повышением температуры раствора.

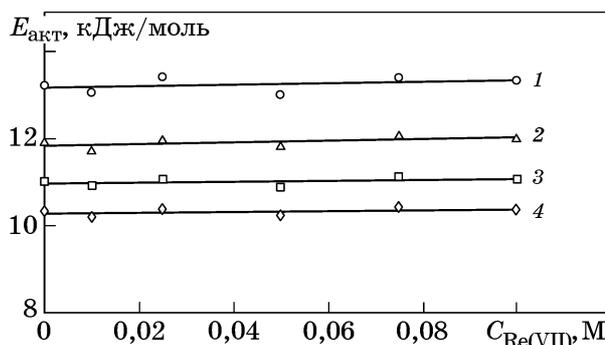
Для исследованных растворов на фиг. 6 и 7 представлены зависимости величины энергии активации УЭП от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и рения в электролите при разных температурах.

Из представленных данных следует, что во всем исследованном диапазоне концентраций реагентов полученные значения энергии активации УЭП указывают на диффузионный характер переноса зарядов в растворах карбоната аммония и растворах системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ПРА, что коррелирует с дан-

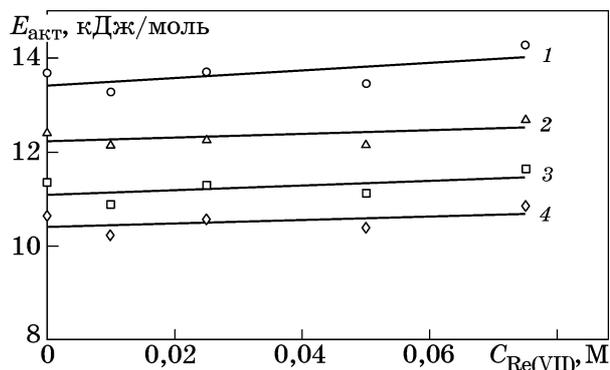
Таблица 4

Значения энергии активации УЭП растворов системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ПРА, кДж/моль, при разных температурах

$C_{\text{Re(VII)}}, \text{M}$	Температура, К			
	293	303	313	323
Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,5 М				
0	13,22	11,93	11,01	10,33
0,01	12,97	11,73	10,83	10,20
0,025	13,53	12,16	11,20	10,48
0,05	13,02	11,78	10,88	10,23
0,075	13,41	12,07	11,12	10,42
0,1	13,34	12,02	11,08	10,38
Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 М				
0	14,05	12,66	11,50	10,73
0,01	13,01	11,77	10,88	10,22
0,025	13,69	12,28	11,29	10,56
0,05	13,34	12,02	11,08	10,39
0,075	14,27	12,71	11,63	10,84



Фиг. 6. Изменение энергии активации электропроводности раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,5 М + Re(VII) в зависимости от концентрации Re(VII) и температуры, °С: 1 — 20; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 50



Фиг. 7. Изменение энергии активации электропроводности раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 М + Re(VII) в зависимости от концентрации Re(VII) и температуры, °С: 1 — 20; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 50

ными авторов [17, 18]. На это же указывает и снижение величины энергии активации при повышении температуры раствора, что подчеркивают авторы [19—22] на примере сильных электролитов.

Следует отметить, что, с учетом указанной в работах [17—19] относительной погрешности расчета значений энергии активации ее величина весьма незначительно связана с концентрацией рения в растворе. Однако представленные зависимости указывают на некоторую тенденцию к увеличению при возрастании концентрации металла в электролите.

При этом авторы [20] отмечают, что снижение энергии активации УЭП растворов при повышении их температуры может быть вызвано, в том числе, явлением разрушения собственной структуры раствора, в частности с разрывом водородных связей, что облегчает миграцию ионов под действием внешнего электрического поля. Кроме того, по данным

[19] в случае проводимости воды уменьшенные энергии активации с повышением температуры обусловлено также облегчением процесса разориентации молекул, а для водных растворов неорганических соединений и с облегчением движения молекул, усилением трансляционного движения ионов, что способствует образованию «дырок» в структуре раствора, необходимых для передвижения носителей заряда. Увеличение же энергии активации УЭП раствора при повышении содержания в электролите гидроксида аммония, судя по выводам авторов [21, 22], может быть обусловлено возрастанием вязкости системы, усилением межионного взаимодействия и активизацией процессов межмолекулярной ассоциации.

Выводы. 1. Кондуктометрическим методом исследована удельная электропроводность (УЭП) растворов карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в диапазоне концентраций реагента 0,1—1,8 моль/л (далее М). Изучено влияние состава раствора и его температуры на величину УЭП и выявлено ее линейное возрастание с повышением температуры электролита и увеличением концентрации реагента. Установлено, что в сопоставимых по составу и температуре условиях величина УЭП раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ примерно в 2 раза ниже электропроводности раствора гидроксида натрия, однако на 50% превышает такую для карбоната натрия.

2. Показано линейное возрастание УЭП с повышением температуры растворов двойной системы карбонат аммония—перренат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ПРА) и выявлено, что при постоянных температурах и концентрациях $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ УЭП электролита нелинейно повышается с увеличением содержания ПРА $(\text{NH}_4\text{ReO}_4)$.

3. Для исследованных растворов на основании полученных зависимостей рассчитаны температурные коэффициенты электропроводности, их значения находятся в следующих диапазонах: 0,018—0,019 для растворов $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; 0,018—0,020 для растворов двойной системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - NH_4ReO_4 . Эти значения могут быть использованы как в кондуктометрических исследованиях, так и в технологических расчетах процессов электрохимического растворения рения в аммиачно-карбонатных электролитах, содержащих ПРА.

4. Определены величины энергии активации УЭП для растворов карбоната аммония и растворов системы карбонат аммония—ПРА и показано их уменьшение с повышением температуры электролитов. Полученные значения энергии активации указывают на диффузионный характер переноса зарядов в растворах исследуемой системы. Выявлено весьма незначительное влияние на величину энергии активации УЭП содержания реагентов в растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петухов, О.Ф. Рений / О.Ф. Петухов, К. Санакулов, М.А. Курбанов, У.З. Шарафутдинов. — Навои: Типография НГМК, 2020. 388 с.
2. Werner, T.T. Rhenium mineral resources : A global assessment / T.T. Werner, G. M. Mudd, S. M. Jowitt, D. Huston. // Resources Policy. 2023. V.82. Art.103441, ISSN 0301-4207. DOI : 10.1016/j.resourpol.2023.103441.
3. Shen, L. Review of rhenium extraction and recycling technologies from primary and secondary resources / L. Shen, F. Tesfaye, X. Li, D. Lindberg, P. Taskinen // Minerals Eng. 2021. V.161. Art.106719. DOI : 10.1016/j.mineng.2020.106719.
4. Agapova, L.Ya. Complex electrochemical processing of technogenic wastes of rhenium-containing heat-resistant nickel alloys / L.Ya. Agapova, S.K. Kilibaeva, Z. Abisheva, A.S. Shari-pova // Non-ferrous Metals. 2020. V.48. №1. P.24—30.
5. Кузнецова, О.Г. Исследование удельной электропроводности растворов перрената аммония и расчет ее энергии активации / О.Г. Кузнецова, А.М. Левин, О.И. Цыбин, А.О. Больших, В.Г. Леонтьев // Металлы. 2022. №5. С.9—16. — (О.Г. Kuznetsova, A.M. Levin, O.I. Tsybin, A.O. Bol'shikh, V.G. Leont'ev. «Electrical conductivity of ammonium perrenate solution and the calculation of its activation energy». Russian Metallurgy (Metally). 2022. №9. P.990—995.)
6. Палант, А.А. Технология рения / А.А. Палант, И.Д. Трошкина, А.М. Чекмарев, А.И. Костылев. — М.: ООО «Галлея-Принт». 2015. 329 с.
7. Касиков, А.Г. Рециклинг рения : монография / А.Г. Касиков, А.М. Петрова. — М. : ИЦ РИОР, НИЦ ИНФРА-М, 2014. 95 с.
8. Колобов, Г.А. Рециклинг рения из отходов суперсплавов / Г.А. Колобов, В.В. Павлов, А.К. Печерица, А.Д. Прохорова // Металлургия. 2019. №2 (40). С.44—50.
9. Загородняя, А.Н. Современное состояние производства перрената аммония в Казахстане / А.Н. Загородняя, З.С. Абишева, А.С. Шарипова // Сб. матер. междунар. науч.-практ. конф. «Рений, Вольфрам, Молибден — 2016. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение» (Москва, 24—25 марта 2016 г.) — М. : ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ». 2016. С.27—31.
10. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. — Л. : Химия, 1981. 488 с.
11. Добош, Д. Электрохимические константы : справочник для электрохимиков / Д. Добош ; пер. с англ. и венгр. — М. : Мир, 1980. 365 с.

12. *Левин, А.М.* Исследование удельной электропроводности ренийсодержащих растворов гидроксида аммония / А.М. Левин, О.Г. Кузнецова, М.А. Севостьянов // «Перспективные направления взаимодействия науки и общества в целях инновационного развития» (Воронеж, 09.03.2020 г.) : сб. статей Междунар. науч.-практ. конф. — Уфа : OMEGA SCIENCE, 2020. С.17—20. DOI : 10.13140/RG.2.2.15397.01767.
13. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. — СПб. : АНО НПО «Профессионал», 2004. 998 с.
14. *Кнунянц, И.Л.* Химическая энциклопедия : в 5 т. / И.Л. Кнунянц, Н.Н. Кулов, Н.С. Зефилов. — М. : Советская энциклопедия. 1988. Т.1. 625 с.
15. *Афифи, А.* Статистический анализ : Подход с использованием ЭВМ / А. Афифи, С. Эйзен ; пер. с англ. — М. : Мир, 1982. 488 с.
16. *Кузнецова, О.Г.* Исследование электропроводности аммиачно-щелочных растворов и определение ее энергии активации. / О.Г. Кузнецова , А.М. Левин, М.А. Севостьянов, О.И. Цыбин , А.О. Больших // *Металлы*. 2019. №5. С.93—97. — (O.G. Kuznetsova, A.M. Levin, M.A. Sevost'yanov, O.I. Tsybin, A.O. Bol'shikh. «Electrical conductivity of ammonia-alkali solution and its activation energy». Russian Metallurgy (Metally). 2019. №9. P.921—925)
17. *Щербаков, В.В.*, Электропроводность системы аммиак-вода / В.В. Щербаков, Ю.М. Артемкина, Т.Н. Пономарева, А.Д. Кириллов // *ЖНХ*. 2009. Т.54. №2. С.321—323.
18. *Щербаков, В.В.* Электропроводность и диэлектрическая проницаемость водных растворов аммиака / В.В. Щербаков , З. Салем , В.И. Ермаков, А.Ф. Воробьев // *Электрохимия*. 1992. Т.28. С.283—286.
19. *Влаев, Л.Т.* Энергия активации электропроводности водных растворов серной кислоты, селеновой кислоты и теллурата калия / Л.Т. Влаев, В.Г. Георгиева // *Электрохимия*. 2004. Т.40. №6. С.768—772.
20. *Машина, А.Н.* Температурная зависимость энергии активации электропроводности водных растворов сильных электролитов. / А.Н. Машина, Ю.М. Артемкина, В.В. Щербаков // *Успехи в химии и химической технологии*. 2017. Т.31. №4. С.49—51.
21. *Иванов, А.А.* Электропроводность водных растворов кислот в бинарных и тройных водно-электролитных системах / А.А. Иванов // *ЖНХ*. 2008. Т.53. №12. С.2081—2097.
22. *Щербаков, В.В.* Электропроводность концентрированных водных растворов пропионовой кислоты, пропионата натрия и их смеси / В.В. Щербаков, Ю.М. Артемкина, Т.Н. Пономарева // *Электрохимия*. 2008. Т.44. №10. С.1275—1280.