

## ПОВЫШЕНИЕ ЧИСТОТЫ РАСТВОРОВ ПЕРРЕНАТА АММОНИЯ ПО МОЛИБДЕНУ (VI) ПРИ СОРБЦИОННОМ ИЗВЛЕЧЕНИИ РЕНИЯ (VII) ИЗ Мо-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

© 2017 г. **Е.Е. Мальцева, А.А. Блохин, Ю.В. Мурашкин, М.А. Михайленко**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)  
(СПбГТИ (ТУ))

Представительство компании «Purolite Ltd.» в СНГ, г. Москва

*Статья поступила в редакцию 22.02.17 г., доработана 05.04.17 г., подписана в печать 10.04.17 г.*

Рассмотрена возможность дополнительной очистки аммиачных ренийевых десорбатов от молибдена в ходе сорбционного извлечения рения из Мо-содержащих растворов с помощью слабоосновных анионитов Purolite A170 и Purolite A172. В статических условиях на фоне 1 М раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  изучена зависимость сорбции Re(VII) и Mo(VI) на этих анионитах от значений pH раствора. Показано, что диапазон значений pH, при котором аниониты сохраняют способность к сорбции Re(VII), распространяется и на слабощелочную область. Существенное уменьшение поглощения Re(VII) начинается при увеличении pH сверх 7,5. Емкость анионитов по Mo(VI) начинает заметно снижаться при повышении pH растворов более 5,0, и уже при достижении pH ~ 7,0 молибден практически перестает сорбироваться обоими анионитами. С целью снижения содержания Mo(VI) в ренийевых десорбатах при сорбционном извлечении Re(VII) из Мо-содержащих растворов на слабоосновных анионитах предложена следующая схема. Вначале десорбируется основное количество сорбированного Mo(VI) путем контактирования насыщенного анионита с раствором сульфата аммония при перемешивании смеси и поддержании постоянных значений pH раствора в пределах 7,0–7,5 за счет добавления дозированных количеств раствора аммиака. После этого анионит отделяется от раствора сульфата аммония, содержащего Mo(VI), промывается водой и десорбируется Re(VII) раствором аммиака в динамических условиях. Проверка предлагаемого способа на анионитах, насыщенных сорбцией из модельного раствора, состава, г/л: 98  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4 Mo(VI), 0,5 Re(VII), показала, что в ходе обработки анионитов раствором сульфата аммония происходит десорбция не менее 90 % сорбированного молибдена. При этом соотношение концентраций Re(VII) : Mo(VI) в аммиачных ренийевых десорбатах при использовании анионита A170 повышается в 11 раз, а анионита A172 – в 20 раз по сравнению с тем, что достигалось без проведения дополнительной операции отмывки от Mo(VI). Потери Re(VII) с Мо-содержащим десорбатом (обратимые) не превышают 5,2 % от количества сорбированного Re(VII).

**Ключевые слова:** рений (VII), молибден (VI), перренат аммония, аниониты, сорбция, десорбция, растворы, аммиак, сульфат аммония.

**Мальцева Е.Е.** – инженер кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе СПбГТИ (ТУ) (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26). E-mail: maltseva.k@mail.ru.

**Блохин А.А.** – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: blokhin@list.ru.

**Мурашкин Ю.В.** – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: murashkin-1@mail.ru.

**Михайленко М.А.** – канд. хим. наук, руководитель направления гидрометаллургии представительства компании «Purolite Ltd.» в СНГ (113096, г. Москва, Люсиновская ул., 36). E-mail: purolite\_mm@co.ru.

**Для цитирования:** Мальцева Е.Е., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В., Михайленко М.А. Повышение чистоты растворов перрената аммония по молибдену (VI) при сорбционном извлечении рения (VII) из Мо-содержащих растворов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 4. С. 30–38. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-4-30-38.

*Maltseva E.E., Blokhin A.A., Murashkin Yu.V., Mikhaylenko M.A.*

### **Purity upgrade of ammonium perrhenate solutions in respect of molybdenum (VI) at sorption recovery of rhenium (VII) from solutions containing molybdenum (VI)**

The study covers the method of additional cleaning of ammonium perrhenate desorbates from molybdenum through sorption recovery of rhenium from Mo-containing solutions with Purolite A170 and A172 weak base anion exchange resins. The dependence of Re(VII) and Mo(VI) sorption using these resins on solution pH was studied under static conditions with the 1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  solution. It was found that the pH range at which the resins retain the ability of Re(VII) sorption extends to a weak-alkaline area. A significant decrease in Re(VII) adsorption begins when pH exceeds 7,5 Mo(VI) capacity of the resins decreases significantly when solution pH exceeds 5,0, and both anion exchange resins practically stop molybdenum sorption at above pH ~ 7,0. Reduction of Mo(VI) content in

rhenium desorbates obtained in sorption recovery of Re(VII) from Mo-containing solutions with weak base anion exchange resins can be achieved as follows. First, major quantity of adsorbed Mo(VI) is desorbed from the loaded resin by ammonium sulfate solution when stirring the mixture and keeping pH constant in the 7,0–7,5 range by dosing the ammonia solution. Then the resin is separated from the Mo(VI)-containing ammonia solution, washed with water, and Re(VII) is desorbed by the ammonia solution in dynamic conditions. The proposed method was verified with anion exchangers loaded in sorption from the model solution with the following composition, g/L: 98 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4 Mo(VI), 0,5 Re(VII). It was shown that resin treatment with the ammonium sulfate solution removes at least 90 % of adsorbed molybdenum. A ratio of Re(VII) to Mo(VI) concentrations in ammonium perrhenate desorbates increases by 11 times with Purolite A170 resin, and by 20 times with Purolite A172 resin compared to the results obtained without an additional Mo(VI) washing. Re(VII) losses (reversible) with the Mo-containing desorbate are below 5,2 % of the adsorbed Re(VII) amount.

**Keywords:** Rhenium (VII), Molybdenum (VI), ammonium perrhenate, anion exchange resins, adsorption, desorption, solutions, ammonia, ammonium sulfate.

**Maltseva E.E.** – Engineer, Department of technology of rare elements and nanomaterials on their base, St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University) – SPbSTI (190013, Russia, St. Petersburg, Moscow av., 26). E-mail: maltseva.k@mail.ru.

**Blokhin A.A.** – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of technology of rare elements and nanomaterials on their base, SPbSTI. E-mail: blokhin@list.ru.

**Murashkin Y.V.** – Cand. Sci. (Chem.), Associate professor, Department of technology of rare elements and nanomaterials on their base, SPbSTI. E-mail: murashkin-1@mail.ru.

**Mikhaylenko M.A.** – Cand. Sci., Hydrometallurgy manager, Representative office of «Purolite Ltd.» in CIS (113096, Russia, Moscow, Lyusinovskaya str, 36). E-mail: purolite\_mm@co.ru.

**Citation:** Maltseva E.E., Blokhin A.A., Murashkin Yu.V., Mikhaylenko M.A. Povyshenie chistoty rastvorov perrenata ammoniya po molibdenу (VI) pri sorbtionnom izvlechenii reniya (VII) iz Mo-soderzhashchikh rastvorov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 4. P. 30–38. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-4-30-38.

## Введение

Одним из наиболее богатых сырьевых источников рения являются молибдениты, из которых Re(VII) извлекают попутно при их переработке на целевой компонент [1–7]. Независимо от метода переработки молибденитовых концентратов рений, доступный для последующего извлечения, переходит в растворы, в состав которых входит молибден в концентрациях, на 1–3 порядка превосходящих концентрацию рения. К числу наиболее эффективных технологий извлечения рения из Mo-содержащих растворов относится сорбционный способ, основанный на применении некоторых селективных к Re(VII) слабоосновных ионитов, из которых рений должен легко десорбироваться растворами щелочных реагентов, в частности аммиака [8–14].

Из аммиачных десорбатов рений выделяют в виде перрената аммония. Однако и при использовании избирательных ионитов полное отделение Re(VII) от Mo(VI) обычно не происходит, и рениевые десорбаты могут содержать заметные количества Mo(VI). Между тем его содержание в перренате аммония — конечном продукте гидрометаллургического передела Re(VII) — жестко регламентируется. Так, содержание молибдена в перренате аммония марок AP0 и AP1 не должно превышать  $5 \cdot 10^{-4}$  и  $5 \cdot 10^{-2}$  мас.% соответственно.

Цель настоящей работы заключалась в разработке способа, обеспечивающего снижение содержания Mo(VI) в рениевых десорбатах, получаемых в ходе сорбционного извлечения Re(VII) из растворов, в состав которых входит Mo(VI).

## Методика исследований

Объектом исследования явились слабоосновные аниониты Purolite A170 и Purolite A172 (далее обозначаемые как A170 и A172), способные согласно [15–19] к избирательному извлечению Re(VII) из Mo-содержащих растворов различного состава. Эти аниониты имеют одни и те же функциональные группы — вторичные аминогруппы, но различаются морфологией матрицы. У анионита A172 она представляет собой гелевый, а у анионита A170 — макропористый сополимеры стирола и дивинилбензола. Оба анионита имеют практически равную полную массовую анионообменную емкость — 3,6 мг-экв./г сухого анионита. Значения их полной объемной анионообменной емкости составляют 1,6 и 1,4 мг-экв./мл набухшего анионита в депротонированной форме (форме свободного основания) для A172 и A170 соответственно.

Эксперименты в статических условиях проводили по следующей методике. Навески анионитов

0,2 г в пересчете на массу абсолютно сухого ионита помещали в колбы, содержащие 20 мл раствора, и перемешивали в шейкере Memmert ONE 14 в течение 90 ч. Предварительные опыты показали, что такая продолжительность контакта более чем достаточна для установления равновесия. По истечении указанного времени растворы отделяли от анионитов и проводили их анализ на рений или молибден. Массовую емкость анионитов ( $E$ , ммоль/г) по Re(VII) или Mo(VI) определяли по изменению их концентраций в растворах после их контакта с анионитами с учетом навески анионита (в пересчете на массу абсолютно сухого ионита) и объема раствора. Значения логарифмов эффективных констант диссоциации функциональных групп оценивали из кривых потенциометрического титрования анионитов.

Потенциометрическое титрование осуществляли методом отдельных навесок. Навески анионитов в депротонированной форме приводили в контакт с растворами с одинаковой концентрацией хлорида натрия (1 моль/л) и переменной — соляной кислоты (от 0 до 0,1 моль/л). После установления равновесия растворы отделяли от анионитов, измеряли pH, и в пробах с высокими или низкими значениями pH уточняли концентрации  $H^+$ - или  $OH^-$ -ионов путем кислотно-основного титрования 0,1 М растворами NaOH или HCl соответственно. Затем строили кривые зависимости количества поглощенного хлорид-иона (емкости анионитов по хлорид-иону) от pH равновесных растворов. Значения логарифмов эффективных констант диссоциации функциональных групп анионитов оценивали из равенства  $pK = 14 - pH_{0,5}$ , где  $pH_{0,5}$  — значение pH раствора, при котором емкость анионита по хлорид-иону достигает 50 % от его полной обменной емкости (ПОЕ) [20].

Эксперименты в динамических условиях осуществляли в стеклянных колонках, снабженных рубашками для подачи горячей воды из проточного термостата, рабочим объемом по 20 мл при отношении высоты слоя сорбента к внутреннему диаметру колонки 10:1. Скорость пропускания растворов при сорбции колебалась от 1 до 1,5 уд. об./ч (удельных объемов, т. е. объемов пропущенного раствора, отнесенных к объему ионита в колонке), при десорбции — от 0,5 до 0,75 уд. об./ч.

Условия проведения опытов по отдельной десорбции Re(VII) и Mo(VI) приведены ниже.

Значения коэффициента разделения Re(VII) и Mo(VI) ( $K_{Mo}^{Re}$ ) рассчитывали как частное от деле-

ния соотношения их концентраций  $C_{Re(VII)}/C_{Mo(VI)}$  в десорбате на соотношение их содержаний в исходном растворе, подаваемом на сорбцию.

Концентрации рения и молибдена в растворах определяли с помощью фотоколориметрических методов [21] на фотоэлектроколориметре КФК-2МП. Измерение значений pH растворов проводили на pH-метре pH-410.

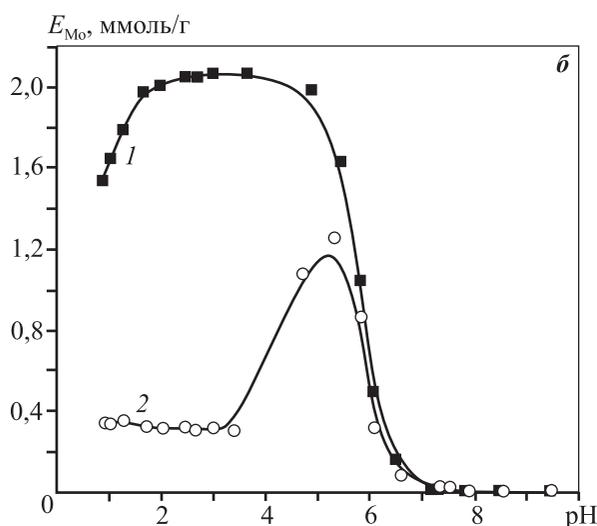
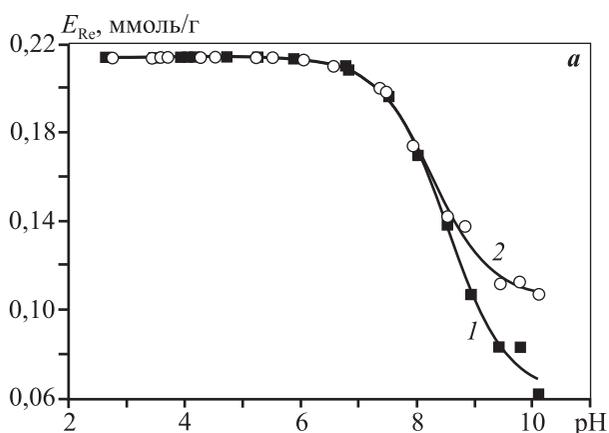
## Результаты и их обсуждение

Одним из основных факторов, влияющих на избирательность ионов к присутствующим в растворах ионам, является кислотность среды. От этого параметра зависят как степень диссоциации (протонирования) функциональных групп ионов, так и состояние ионов (в рассматриваемом случае — Mo(VI)) в растворах. Поэтому с целью нахождения условий отделения Mo(VI) от Re(VII) на начальном этапе была изучена зависимость поглощения рения и молибдена на анионитах A170 и A172 от значений pH растворов.

Сорбцию Re(VII) и Mo(VI) проводили из их индивидуальных растворов с равной концентрацией сульфата аммония — 1 моль/л. Значения pH растворов изменяли путем добавления дозированного количества раствора аммиака или серной кислоты. Исходная концентрация Re(VII) составляла 0,4 г/л, Mo(VI) — 2 г/л. Экспериментальные результаты представлены на рис. 1.

Из приведенных данных следует, что диапазон значений pH, в котором аниониты сохраняют способность к сорбции Re(VII), распространяется и на слабощелочную область. Наибольших значений емкость обоих анионитов по рению достигает при  $pH = 2,5 \div 6,5$ , причем в этом интервале она остается практически постоянной (при концентрации Re(VII) в исходном растворе 0,4 г/л). При повышении pH растворов от 6,5 до 7,5 емкость анионитов по рению начинает постепенно уменьшаться, а при  $pH > 7,5$  наблюдается резкое снижение поглощения Re(VII).

Полезным представлялось более детально охарактеризовать свойства анионитов A170 и A172 как макромолекулярных оснований. С этой целью были сняты кривые потенциометрического титрования анионитов соляной кислотой (рис. 2). Из представленных на рисунке данных видно, что, как и следовало ожидать, исходя из того, что аниониты A170 и A172 относятся к классу слабоосновных, их анионообменная емкость зависит от кислотности

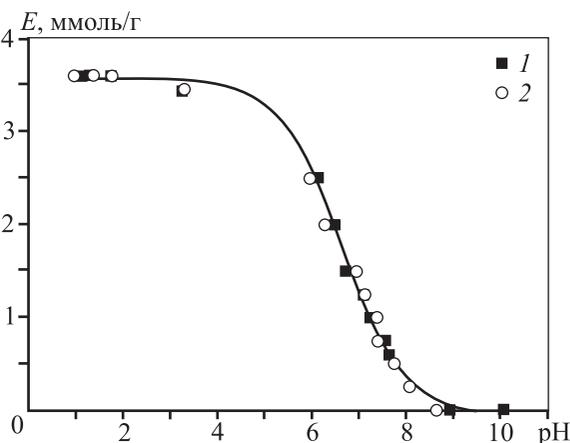


**Рис. 1.** Зависимости сорбции Re(VII) (а) и Mo(VI) (б) от pH 1 М раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на анионитах А170 (1) и А172 (2)

Исходная концентрация Re(VII) – 0,4 г/л, Mo(VI) – 2 г/л

растворов и повышается при снижении pH, достигая максимального значения, равного полной анионообменной емкости, при pH ~ 2. Кривые потенциометрического титрования обоих анионитов практически совпадают, что и естественно, поскольку в их состав входят одни и те же функциональные группы. Логарифмы эффективных констант диссоциации их функциональных групп составили ~ 7,4. Оказались равными и значения их полной анионообменной емкости.

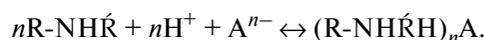
При сравнении рис. 1, а и рис. 2 видно, что ход обеих кривых схож. В то же время зависимости емкости анионитов по Re(VII) от pH раствора сдвинуты относительно кривых потенциометрического титрования в щелочную область. Так, согласно данным потенциометрического титрования аниониты теряют способность к сорбции хлорид-иона при достижении pH ~ 9, в то время как при том же



**Рис. 2.** Кривые потенциометрического титрования анионитов А170 (1) и А172 (2) 0,1 М раствором соляной кислоты на фоне 1 М NaCl

значении pH оба анионита еще сохраняют способность к сорбции рения (перренат-иона) в количестве, составляющем ~48±60 % от их максимальной емкости по Re(VII).

Эти расхождения обусловлены прежде всего большим сродством анионитов к перренат-иону по сравнению с хлорид-ионом. В самом деле степень протонирования функциональных групп и, следовательно, способность слабоосновных анионитов к сорбции анионов при том или ином значении pH раствора, зависят от природы аниона. Реакцию протонирования слабоосновного анионита, например со вторичными аминогруппами, как это имеет место в рассматриваемом случае, можно выразить как



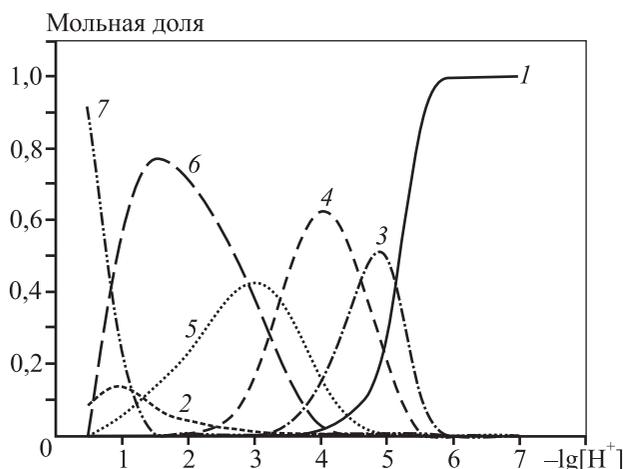
Из этого уравнения следует, что чем выше селективность анионита к противоиону, тем больше равновесие реакции сдвинуто вправо.

Что касается молибдена, то зависимости его сорбции как на гелевом, так и на макропористом анионитах от pH растворов имеют экстремальный характер, однако положение максимума в первом случае сдвинуто в область более высоких значений pH. Так, максимальных значений емкость по молибдену макропористого анионита А170 при сорбции из раствора с исходной концентрацией Mo(VI) 2 г/л достигает в интервале pH = 1,5÷4,5, и область этих значений относительно оси pH размыта (наблюдается практически полное поглощение Mo(VI)), а емкость гелевого анионита А172 по молибдену достигает максимума при pH ~ 5,0. При повышении pH растворов сверх 5,0 емкость обоих

анионитов резко снижается, и уже при достижении  $\text{pH} = 7,0$  молибден на них перестает сорбироваться. В целом емкость макропористого анионита по  $\text{Mo(VI)}$  существенно выше по сравнению с гелевым.

Для объяснения полученных результатов на основании значений констант устойчивости анионных форм  $\text{Mo(VI)}$  [22] и его катионной формы [23] были построены диаграммы состояния молибдена в зависимости от кислотности при его концентрации 2 г/л (рис. 3). Из приведенных на рисунке данных следует, что в интервале  $\text{pH} = 1,5 \div 5,0$ , в котором макропористый анионит наиболее эффективно сорбирует молибден (VI), последний присутствует в форме октамолибдат- ( $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ) и гептамолибдат- ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ ,  $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ ) ионов, имеющих наиболее высокое сродство к аниониту. Снижение сорбции  $\text{Mo(VI)}$  макропористым анионитом из растворов с  $\text{pH} < 1,5$  может быть обусловлено началом перехода молибдена в катионную форму с одновременным образованием ацидокомплекса  $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ , сродство которого к аниониту значительно ниже, чем октамолибдат- и гептамолибдат-ионов. При  $\text{pH} \sim 5,0$ , при котором гелевый анионит имеет максимальную емкость по молибдену, последний присутствует частично в форме гептамолибдат-иона, частично в форме мономолибдат-иона.

Снижение сорбции  $\text{Mo(VI)}$  гелевым анионитом из растворов с  $\text{pH} < 5,0$ , по-видимому, обусловлено началом перехода гептамолибдат-иона



**Рис. 3.** Кривые распределения мольных долей различных форм существования  $\text{Mo(VI)}$  в растворе с его концентрацией 2 г/л в зависимости от кислотности

1 –  $\text{MoO}_4^{2-}$ , 2 –  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , 3 –  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  
4 –  $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ , 5 –  $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ , 6 –  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ,  
7 –  $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$  – (в оригинале  $\text{H}_6(\text{MoO}_4)_2^{2+}$  [23])

в более крупный октамолибдат-ион, который не может проникнуть внутрь зерен гелевого анионита за счет ситового эффекта. При повышении  $\text{pH}$  сверх 5,0 начинается деполимеризация гептамолибдат-иона и происходит переход  $\text{Mo(VI)}$  в форму мономолибдат-иона  $\text{MoO}_4^{2-}$ . При  $\text{pH} = 7,0$  молибден полностью находится в форме мономолибдат-иона, имеющего низкое сродство к анионитам.

Кроме того, при повышении  $\text{pH}$  происходит депротонирование функциональных групп анионитов, и они теряют способность к удерживанию анионов. Последнее обуславливает уменьшение сорбции как  $\text{Mo(VI)}$ , так и  $\text{Re(VII)}$  при сравнительно высоких значениях  $\text{pH}$ .

С точки зрения разделения рения и молибдена важным является то, что в диапазоне  $\text{pH} = 7,0 \div 7,5$  емкость анионитов по  $\text{Re(VII)}$  имеет достаточно высокие значения, в то время как  $\text{Mo(VI)}$  в этих условиях уже практически не сорбируется. Это позволяет надеяться на то, что при контакте насыщенных обоими металлами анионитов с раствором, имеющим  $\text{pH} = 7,0 \div 7,5$ , будет происходить десорбция  $\text{Mo(VI)}$ , в то время как  $\text{Re(VII)}$  останется в фазе анионитов.

В связи с вышеизложенным разделение рения и молибдена было решено проводить путем избирательной десорбции последнего из насыщенных анионитов раствором сульфата аммония с  $\text{pH} = 7,0 \div 7,5$ . Вначале предполагалось разделить их на стадии десорбции в динамических условиях:  $\text{Mo(VI)}$  десорбировать раствором сульфата аммония с  $\text{pH} = 7,0 \div 7,5$ , а  $\text{Re(VII)}$  — раствором аммиака. В этом эксперименте был использован образец анионита А170, насыщенного рением и молибденом до емкости 62 и 66 мг/мл анионита соответственно. Однако попытка реализовать этот способ в динамических условиях оказалась неудачной. Даже после пропускания большого объема раствора сульфата аммония с  $\text{pH} = 7,2$  десорбция  $\text{Mo(VI)}$  оказалась далеко не полной. При пропускании первых ~15 уд. об. раствора содержание в нем молибдена на выходе из колонки не превысило 0,05 г/л. При дальнейшем пропускании раствора концентрация  $\text{Mo(VI)}$  постепенно повышалась и после пропускания ~60 уд. об. она достигла ~0,6 г/л, и при этом десорбировалось не более 40 % сорбированного молибдена.

Причиной неполной десорбции  $\text{Mo(VI)}$  является подкисление растворов сульфата аммония после контакта с находящимся в колонке анио-

## Результаты раздельной десорбции Re(VII) и Mo(VI)

Способ	Анионит	Сорбировано Re(VII), мг/мл набухшего анионита		Обработка насыщенного анионита 1 М раствором (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			Десорбция 6 М раствором аммиака			$K_{Mo}^{Re}$
				рН	Десорбировано, мг/мл набухшего анионита (% десорбции)		Десорбировано, мг/мл анионита (% десорбции от количества, оставшегося в анионите)		$\frac{C_{Re(VII)}}{C_{Mo(VI)}}$	
					Re(VII)	Mo(VI)	Re(VII)	Mo(VI)		
Предлагаемый в наст. работе	A170	64,0	67,3	7,4	3,3 (5,1)	61,5 (91,4)	59,2 (97,5)	5,84 (100)	10,1	80,8
	A172	97,3	17,4	7,3	3,0 (3,1)	16,3 (93,7)	87,3 (92,6)	1,1 (100)	79,4	635
Без обработки раствором (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и корректировки рН	A170	64,1	68,7	–	–	–	63,0 (98,3)	68,7 (100)	0,92	7,34
	A172	98,9	23,5	–	–	–	94,4 (95,4)	23,5 (100)	4,02	32,1

Примечание. Десорбция рения из анионита A170 проводилась при температуре 22 °С, а из анионита A172 – при 50 °С.

нитом. Действительно, в процессе пропускания раствора через колонку его значение рН на выходе снижалось до 5,1 в первых 28 уд. об. пропущенного раствора и постепенно повышалось, но только до рН = 6,0 в следующих 32 уд. об. раствора, а при такой кислотности растворов анионит A170 еще сохраняет способность к сорбции Mo(VI) (см. рис. 1, б).

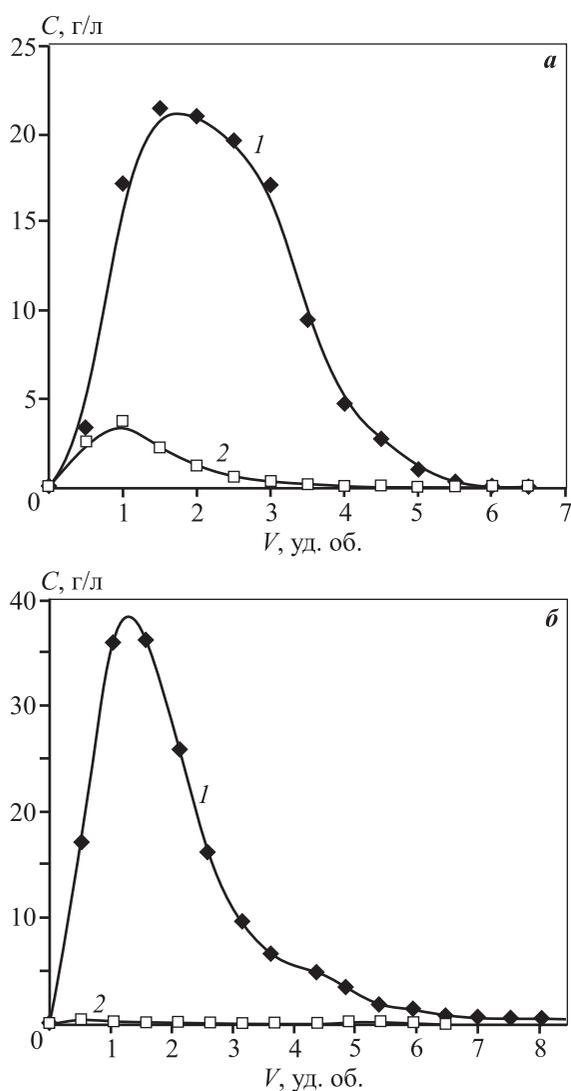
Поэтому было решено проводить десорбцию молибдена в статических условиях путем контактирования насыщенного анионита с раствором сульфата аммония при перемешивании смеси и поддержании постоянных значений рН раствора в пределах 7,0–7,5 путем добавления дозированных количеств раствора аммиака (постоянный контроль рН), после чего отделить анионит от раствора сульфата аммония, содержащего Mo(VI), промыть водой и провести десорбцию Re(VII) раствором аммиака в динамических условиях.

Насыщение анионитов A170 и A172 проводили в динамических условиях из модельного раствора, соответствующего по концентрации основных компонентов промывной серной кислоте систем мокрого пылеулавливания молибденового производства, состава, г/л: 98 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4 Mo(VI), 0,5 Re(VII) (соотношение  $C_{Re(VII)} : C_{Mo(VI)} = 0,125$ ). После насыщения рением и молибденом аниониты были отмыты дистиллированной водой от

исходного раствора, затем с каждым из них были проведены следующие операции.

Насыщенный анионит выгружали из колонки, переносили в стакан и добавляли 100 мл 1 М раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В смесь вводили стеклянный и хлорсеребряный электроды, подсоединенные к рН-метру, и начинали ее перемешивание при помощи лопастной мешалки. При этом происходило подкисление раствора. К смеси по каплям добавляли концентрированный (25 %-ный) раствор аммиака. При установлении значений рН раствора, равных 7,4 и 7,3 при десорбции молибдена из анионитов A170 и A172 соответственно, которые не изменялись в течение 1 ч перемешивания, мешалку отключали, анионит отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр и промывали на фильтре 100 мл дистиллированной воды. Растворы после фильтрования и после промывки объединяли, их суммарный объем доводили до 250 мл, после чего производили анализ объединенного раствора на Re(VII) и Mo(VI). Затем аниониты переносили в колонки, и через них для десорбции Re(VII) был пропущен 6 М водный раствор аммиака: через анионит A170 при комнатной температуре (22 °С), через A172 при  $t = 50$  °С.

Полученные результаты по десорбции рения и молибдена представлены на рис. 4 и в таблице,



**Рис. 4.** Выходные кривые десорбции Re(VII) (1) и Mo(VI) (2) 6 М водным раствором аммиака при комнатной температуре (22 °С) из анионита А170 (а) и при 50 °С из анионита А172 (б) после отмывки от основных количеств молибдена

в которой для сравнения приведены данные о десорбции этих металлов раствором аммиака из анионитов, насыщенных из раствора того же состава, но не отмытых от Mo(VI) предлагаемым способом.

Как видно из приведенных данных, разработанный способ последовательной десорбции: вначале основных количеств молибдена раствором сульфата аммония при поддержании pH = 7,3÷7,4, затем рения раствором аммиака, позволяет многократно повысить соотношение концентраций Re(VII) и Mo(VI) в аммиачных десорбатах, уменьшив в них содержание молибдена при минимальных потерях рения на стадии десорбции Mo(VI), что должно упростить переработку Re-содержа-

щих десорбатов и обеспечить выделение из них чистого по молибдену перрената аммония.

Так, общий коэффициент разделения Re(VII) и Mo(VI), достигаемый при сорбционном извлечении рения на анионитах А170 и А172 с последующей десорбцией раствором аммиака и проведении предварительной отмывки от молибдена, соответственно в 11 и 20 раз выше, чем без отмывки. При этом потери Re(VII) с Mo-содержащим десорбатом не превышают 5,2 % от количества сорбированного рения и являются обратимыми. Рений, перешедший в молибденовый десорбат, может быть возвращен в процесс путем избирательной сорбции Re(VII) из Mo-содержащего десорбата на одном из опробованных анионитов с последующей его десорбцией.

## Выводы

1. Показано, что в интервале pH = 7,0÷7,5 слабоосновные аниониты А170 и А172 имеют высокую емкость по Re(VII), в то время как Mo(VI) в этих условиях уже практически не сорбируется.

2. С целью снижения содержания Mo(VI) в рениевых десорбатах предложено проводить последовательно вначале десорбцию основных количеств молибдена из насыщенного анионита раствором сульфата аммония при поддержании pH = 7,0÷7,5 и лишь затем — рения раствором аммиака.

## Литература

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. *Металлургия рения*. М.: Наука, 2007.
2. Blazy P., Jdid E. A., Floreancig A., Mottet B. Selective recovery of rhenium from gas-scrubbing solutions of molybdenite roasting using direct precipitation and separation on resins // *Separat. Sci. Technol.* 1993. Vol. 28. No. 11-12. P. 2073—2096.
3. Juneja J.M., Singh S., Bose D.K. Investigations on the extraction of molybdenum and rhenium values from low grade molybdenite concentrate // *Hydrometallurgy*. 1996. Vol. 41. No. 2-3. P. 201—209.
4. Shariat M.H., Hassani M. Rhenium recovery from Sarcheshmeh molybdenite concentrate // *J. Mater. Process. Technol.* 1998. Vol. 74. No. 1-3. P. 243—250.
5. Tarasov A.V., Besser A.D., Gedgagov E.I. Integrated technology for processing rhenium-containing molybdenite concentrates to recover molybdenum and rhenium into commercial products // *Miner. Process. Extract. Metall. Rev.* 2001. Vol. 22. No. 2. P. 509—517.

6. *Anderson C.D., Taylor P.R., Anderson C.G.* Extractive metallurgy of rhenium: a review // *Miner. Metall. Process.* 2013. Vol. 30. No. 1. P. 59–73.
7. *Kim H.S., Parka J.S., Seo S.Y., Trana T., Kima M.J.* Recovery of rhenium from a molybdenite roaster fume as high purity ammonium perrhenate // *Hydrometallurgy.* 2015. Vol. 156. P. 158–164.
8. *Лебедев К.Б., Розманов В.М., Пономарев В.Д.* О выборе сорбента для извлечения рения из водных растворов // *Журн. прикл. химии.* 1971. Т. 44. No. 3. С. 296–300.
9. *Румянцев В.К., Вольдман С.Г., Кулакова В.В.* Попутное извлечение рения при переработке молибденовых концентратов // *Цвет. металлы.* 1991. No. 3. С. 33–39.
10. *Kholmogorov A.G., Kononova O.N., Kachin S.V., Ilyichev S.N., Kiyuchkov V.V., Kalyakina O.P., Pashkov G.L.* Ion exchange recovery and concentration of rhenium from salt solutions // *Hydrometallurgy.* 1999. Vol. 51. No. 1. P. 19–35.
11. *Пеганов В.А., Молчанова Т.В.* Сорбционные процессы в гидрометаллургии тугоплавких металлов // *Атомная энергия.* 2001. Т. 90. No. 3. С. 192–199.
12. *Парецкий В.М., Бессер А.Д., Гедгагов Э.И.* Пути повышения производства рения из рудного и техногенного сырья // *Цвет. металлы.* 2008. No. 10. С. 17–21.
13. *Jermakowicz-Bartkowiak D., Kolarz B.N.* Poly(4-vinylpyridine) resins towards perrhenate sorption and desorption // *React. Funct. Polymer.* 2011. Vol. 71. No. 2. P. 95–103.
14. *Laatikainen M., Virolainen S., Paatero E., Sainio T.* Recovery of  $\text{ReO}_4^-$  by weakly basic anion exchangers: Modeling of sorption equilibrium and rate // *Separat. Purificat. Technol.* 2015. Vol. 153. P. 19–28.
15. *Блохин А.А., Мальцева Е.Е., Панчишина Л.Б., Мурашкин Ю.В.* Ионообменное извлечение рения из молибденосодержащих сернокислых растворов // *Цвет. металлы.* 2009. No. 7. С. 53–56.
16. *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 // *Цвет. металлы.* 2012. No. 7. С. 57–61.
17. *Nebeker N., Hiskey J.B.* Recovery of rhenium from copper leach solution by ion exchange // *Hydrometallurgy.* 2012. Vol. 125–126. P. 64–68.
18. *Мальцева Е.Е., Блохин А.А., Плешков М.А., Мурашкин Ю.В., Михайленко М.А.* Сорбционное извлечение рения при переработке молибденовых концентратов по гидрометаллургической технологии с помощью слабоосновных анионитов Purolite А170 и Purolite А172 // *Цвет. металлы.* 2014. No. 6. С. 52–58.
19. *Virolainen S., Laatikainen M., Sainio T.* Ion exchange recovery of rhenium from industrially relevant sulfate solutions: Single column separations and modeling // *Hydrometallurgy.* 2015. Vol. 158. P. 74–82.
20. *Гельферих Ф.* Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
21. *Бусев А.И., Тупцова В.Г., Иванов В.М.* Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978.
22. *Aveston J., Anacker E.W., Johnson J.S.* Hydrolysis of molybdenum (VI). Ultracentrifugation, acidity measurements, and Raman spectra of polymolybdates // *Inorg. Chem.* 1964. Vol. 3. No. 5. P. 735–746.
23. *Olazabal M.A., Orive M.M., Fernández L.A., Madariaga J.M.* Selective extraction of vanadium (V) from solutions containing molybdenum (VI) by ammonium salts dissolved in toluene // *Solvent Extract. Ion Exchang.* 1992. Vol. 10. No. 4. P. 623–635.

## References

1. *Palant A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M.* Metallurgy of rhenium [Metallurgy of rhenium]. Moscow: Nauka, 2007.
2. *Blazy P., Jdid E. A., Floreancig A., Mottet B.* Selective recovery of rhenium from gas-scrubbing solutions of molybdenite roasting using direct precipitation and separation on resins. *Separat. Sci. Technol.* 1993. Vol. 28. No. 11-12. P. 2073–2096.
3. *Juneja J.M., Singh S., Bose D.K.* Investigations on the extraction of molybdenum and rhenium values from low grade molybdenite concentrate. *Hydrometallurgy.* 1996. Vol. 41. No. 2-3. P. 201–209.
4. *Shariat M.H., Hassani M.* Rhenium recovery from Sarcheshmeh molybdenite concentrate. *J. Mater. Process. Technol.* 1998. Vol. 74. No. 1-3. P. 243–250.
5. *Tarasov A.V., Besser A.D., Gedgagov E.I.* Integrated technology for processing rhenium-containing molybdenite concentrates to recover molybdenum and rhenium into commercial products. *Miner. Process. Extract. Metall. Rev.* 2001. Vol. 22. No. 2. P. 509–517.
6. *Anderson C.D., Taylor P.R., Anderson C.G.* Extractive metallurgy of rhenium: a review. *Miner. Metall. Process.* 2013. Vol. 30. No. 1. P. 59–73.
7. *Kim H.S., Parka J.S., Seo S.Y., Trana T., Kima M.J.* Recovery of rhenium from a molybdenite roaster fume as high purity ammonium perrhenate. *Hydrometallurgy.* 2015. Vol. 156. P. 158–164.

8. *Lebedev K.B., Rozmanov V.M., Ponamarev V.P.* О выборе сорбента для извлечения рения из водных растворов [On the choice of sorbent to recovery rhenium from aqueous solutions]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1971. Vol. 44. No. 3. P. 296–300.
9. *Rumyantsev V.K., Vol'dman S.G., Kulakova V.V.* Poputnoe izvlechenie reniya pri pererabotke molibdenitovykh kontsentratov [Passing recovery of rhenium in the processing of molybdenum concentrates]. *Tsvet. metall.* 1991. No. 3. P. 33–39.
10. *Kholmogorov A.G., Kononova O.N., Kachin S.V., Ilyichev S.N., Kiyuchkov V.V., Kalyakina O.P., Pashkov G.L.* Ion exchange recovery and concentration of rhenium from salt solutions. *Hydrometallurgy*. 1999. Vol. 51. No. 1. P. 19–35.
11. *Peganov V.A., Molchanova T.V.* Sorbtsionnye protsessy v gidrometallurgii tugoplavkikh metallov [Sorption processes in hydrometallurgy of refractory metals]. *Atomnaya energiya*. 2001. Vol. 90. No. 3. P. 192–199.
12. *Paretskii V.M., Besser A.D., Gedgagov E.I.* Puti povysheniya proizvodstva reniya iz rudnogo i tekhnogenogo syr'ya [Ways to improve the production of rhenium from ore and technogenic raw materials]. *Tsvet. metall.* 2008. No. 10. P. 17–21.
13. *Jermakowicz-Bartkowiak D., Kolarz B.N.* Poly(4-vinylpyridine) resins towards perchlorate sorption and desorption. *React. Funct. Polymer*. 2011. Vol. 71. No. 2. P. 95–103.
14. *Laatikainen M., Virolainen S., Paatero E., Sainio T.* Recovery of  $\text{ReO}_4^-$  by weakly basic anion exchangers: Modeling of sorption equilibrium and rate. *Separat. Purificat. Technol.* 2015. Vol. 153. P. 19–28.
15. *Blokhin A.A., Mal'tseva E.E., Panchishina L.B., Murashkin Yu.V.* Ionoobmennoe izvlechenie reniya iz molibdenosoderzhashchikh sernokislykh rastvorov [Ion exchange recovery of rhenium from molybdenum containing sulfuric acid solutions]. *Tsvet. metall.* 2009. No. 7. P. 53–56.
16. *Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N., Bekturganov N.S., Osipanov E.A., Osipov N.A.* Issledovanie sorbtsii reniya iz proizvodstvennykh rastvorov promyvnoi sernoi kisloty Balkhashskogo medeplavil'nogo zavoda na anionite A170 [Study of sorption of rhenium from industrial solutions of wash sulfuric acid of Balkhash copper-smelting plant on the anion exchanger A170]. *Tsvet. metall.* 2012. No. 7. P. 57–61.
17. *Nebeker N., Hiskey J.B.* Recovery of rhenium from copper leach solution by ion exchange. *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 125–126. P. 64–68.
18. *Mal'tseva E.E., Blokhin A.A., Pleshkov M.A., Murashkin Yu.V., Mikhaylenko M.A.* Sorbtsionnoe izvlechenie reniya pri pererabotke molibdenitovykh kontsentratov po gidrometallurgicheskoi tekhnologii s pomoshch'yu slaboosnovnykh anionitov Purolite A170 i Purolite A172 [Sorption recovery of rhenium in the hydrometallurgical processing of molybdenite concentrates by weakly basic anion exchange resins Purolite A170 and Purolite A172]. *Tsvet. metall.* 2014. No. 6. P. 52–58.
19. *Virolainen S., Laatikainen M., Sainio T.* Ion exchange recovery of rhenium from industrially relevant sulfate solutions: Single column separations and modeling. *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 158. P. 74–82.
20. *Helferich F.* Ionenaustauscher. Band I. Grundlagen Struktur – Herstellung-Theorie. Weinheim: Verlag Chemie GMBH, 1959.
21. *Busev A.I., Tiptsova V.G., Ivanov V.M.* Rukovodstvo po analiticheskoi khimii redkikh elementov [Manual of analytical chemistry of rare elements]. Moscow: Khimiya, 1978.
22. *Aveston J., Anacker E.W., Johnson J.S.* Hydrolysis of molybdenum (VI). Ultracentrifugation, acidity measurements, and Raman spectra of polymolybdates. *Inorg. Chem.* 1964. Vol. 3. No. 5. P. 735–746.
23. *Olazabal M.A., Orive M.M., Fernández L.A., Madariaga J.M.* Selective extraction of vanadium (V) from solutions containing molybdenum (VI) by ammonium salts dissolved in toluene. *Solvent Extract. Ion Exchang.* 1992. Vol. 10. No. 4. P. 623–635.