

М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбалян

## Ионообменный метод разделения рения и молибдена

### Сообщение I. Разделение рения от молибдена на катионите КУ-2

Вопрос разделения рения и молибдена из молибденовых руд и концентратов имеет большое значение как для технологических, так и для препаративных и аналитических целей. Для разделения рения и молибдена, помимо методов осаждения и некоторых удачных вариантов экстракционного разделения, в последнее время с успехом применяют и хроматографический метод.

В литературе катионитному ионообменному способу отделения рения от молибдена посвящено ограниченное число работ.

По данным Александера [1], Снайдер, изучая равновесия систем рений—молибден на адсорбенте-угленорит, первым пришел к выводу, что принципиально можно осуществить разделение этих ионов.

Александр предложил отделять рений от молибдена на активированном угленорите в 1,95 н. растворе серной кислоты, при этом рений адсорбируется, а молибден количественно вымывается средой. Адсорбированный рений автор десорбирует 0,1 н. раствором едкого натра. Харламов [2] предложил отделять рений от молибдена на сульфоугле—К в Н-форме в среде 0,1 н. раствора соляной кислоты. Предложенный метод анализа был проверен на чистых растворах, но не был применен на молибденидах или других природных объектах.

Применением одного сульфоугля—К Рябчикову и Лазареву [3] не удалось отделить количественно рений от молибдена: в рениевом фильтрате остается и некоторая часть молибдена, который мешает определению рения. По этой причине авторы предлагают комбинированный вариант разделения с применением сульфоугля—К и кислой окиси алюминия. Этот вариант был применен на молибденовых концентратах, и были получены удовлетворительные результаты. Ранский [4], Гинзбург и Гурьев [5] предложили при анализе молибденидов пропускать растворы, содержащие рений и молибден, через сульфоуголь. Согласно их данным, при  $\text{pH}=4,5-5,0$  молибден количественно поглощается на сульфоугле, а рений переходит в фильтрат.

Все вышеуказанные авторы при отделении рения от молибдена применяют природные сорбенты: угленорит, сульфоуголь и кислую окись алюминия. Эти природные обменники имеют ряд существенных недостатков: нельзя регенерировать их больше 7—8 раз, при работе со щелочами они сильно набухают и практически прекращается вытекание раствора через колонку, имеют низкую емкость поглощения. Сульфоуголь—К имеет восстановительное свойство, вследствие чего

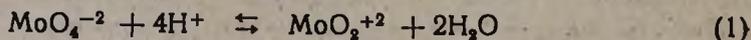
часто требуется окисление фильтрата из колонки бромной водой или другими окислителями. Очень трудна, а иногда почти невозможна очистка сульфогля от железа. Из-за неоднородности этих природных веществ иногда невозможно воспроизвести один и тот же метод разделения ионов. Все это послужило причиной замены этих ионообменников синтетическими смолами, обладающими большой химической и механической стойкостью, значительной емкостью поглощения и способностью регенерироваться иногда даже до ста и более раз.

По применению синтетических катионообменных смол для отделения рения от молибдена в литературе имеется работа Кудрявцевой [6]. По ее данным, если в смеси рения и молибдена количество молибдена не превышает 50 *мкг*, то их разделение можно осуществить двукратным пропусканием растворов через колонку с катионитом дауэкс—50 в Н-форме.

Перед нами была поставлена задача отделения рения от молибдена из молибденовых концентратов на отечественном катионите КУ-2. Для этого вначале нами изучалась сорбция ионов молибдата и перрената на КУ-2 в Н-форме на чистых растворах в статических условиях в среде различных концентраций минеральных кислот: соляной, перхлорной, серной, азотной.

*Методика статического исследования:* 10000 г предварительно обработанного в Н-форме КУ-2 помещают в 50 *мл* плоскодонную колбу, добавляют около 25 *мл* дистиллированной воды и оставляют для набухания смолы. На следующий день декантируют воду и к набухшей смоле добавляют 25 *мл* раствора кислоты соответствующей концентрации с содержанием по 1000 *мкг* молибдена или рения, встряхивают около часа для установления равновесия, после чего в aliquотной части раствора определяют количество непоглощенного молибдена или рения. Полученные данные приведены в таблице 1.

Из данных таблицы видно, что в статических условиях в среде 0,001—0,05 н. соляной, перхлорной, серной и азотной кислот больше 50% молибдена поглощается на КУ-2 в Н-форме. Максимальное поглощение наблюдается при 0,005 н. концентрации этих кислот. Это объясняется, по-видимому, тем, что при этом равновесная система  $\text{MoO}_4^{-2} \rightleftharpoons \text{MoO}_2^{+2}$  передвигается в сторону образования положительно заряженных ионов  $\text{MoO}_2^{+2}$  согласно следующей реакции:



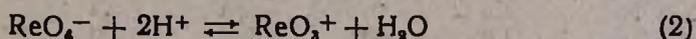
С повышением кислотности раствора уменьшается сорбция вследствие конкурирующего действия ионов водорода. Минимальная сорбция (10—12%) наблюдается в 2 н. солянокислой, перхлорной и азотнокислой средах, а также в 4 н. серной кислоте (около 4%). Что касается рения, то при 0,00001—1,0 н. концентрации этих кислот величина сорбции остается почти постоянной и не превышает 7—8%. С дальнейшим увеличением концентрации кислоты, начиная с 2 н., наблюдается повышение величины сорбции: в концентрированной соля-

Таблица 1

Сорбция рения и молибдена в статических условиях на катионите КУ-2 в Н-форме в среде различных концентраций минеральных кислот (Мо=1000 мкг, Re=1000 мкг, объем раствора 25 мл)

Концентрация кислоты г экв./л	Сорбция в %							
	в соляной кислоте		в перхлорной кислоте		в серной кислоте		в азотной кислоте	
	Мо	Re	Мо	Re	Мо	Re	Мо	Re
дист. вода	36,0	7,2	—	—	—	—	—	—
0,0001	38,7	7,6	37,7	8,0	32,4	7,0	34,4	8,4
0,0001	41,2	7,5	40,5	7,4	33,0	8,2	36,7	9,2
0,001	55,2	8,0	57,7	7,2	50,5	7,6	50,7	10,2
0,005	59,0	7,2	59,0	8,0	50,9	8,2	53,2	8,2
0,01	57,7	7,4	58,2	7,8	50,7	8,3	51,2	8,8
0,05	50,5	7,2	49,2	7,2	42,5	9,0	44,1	9,4
0,1	40,0	7,6	42,0	7,5	37,0	8,8	43,7	8,2
0,2	32,2	7,0	33,1	8,2	30,4	9,6	35,2	8,8
0,5	23,2	7,5	23,5	7,8	20,0	9,2	24,0	9,4
1,0	16,5	7,0	19,5	8,8	16,5	10,0	19,2	8,8
1,5	13,7	9,4	14,1	9,0	13,1	9,0	14,7	9,0
2,0	10,0	12,0	12,0	—	12,0	9,2	10,2	6,2
4,0	12,7	13,4	10,5	—	4,0	12,2	10,2	8,0
6,0	11,7	14,2	—	—	4,2	14,3	12,0	8,5
10,0	—	16,9	—	—	—	14,4	—	—
12,0	—	18,7	—	—	—	14,7	—	—
20,2	—	—	—	—	—	19,2	—	—
35,0	—	—	—	—	—	28	—	—

ной кислоте она достигает 18,7%, а в концентрированной серной кислоте—28%. Это объясняется тем, что сдвиг равновесия  $\text{ReO}_4^- \rightleftharpoons \text{ReO}_3^+$  возможен только в сильно-кислой среде:



Отсюда следует, что отделение рения от молибдена на катионите КУ-2 в Н-форме возможно в интервале кислотности 0,0001—0,1н. Максимальная разность в сорбции получена при 0,005 н. концентрации кислот. Исходя из этих данных, изучалась сорбция молибдат- и перренат-ионов в динамических условиях в зависимости от кислотности раствора, длины колонки и скорости вытекания раствора. Через колонку с катионитом КУ-2 в Н-форме пропускали 25 мл раствора соляной кислоты соответствующей концентрации с содержанием 1000 мкг молибдена или 50 мкг рения со скоростью 0,5—5,0 мл/мин. Смолу промывали 10 мл раствора соляной кислоты этой же концентрации, и в первом и во втором фильтрате определяли рений или молибден роданидным методом. Полученные данные (табл. 2, 3) подтверждают результаты статических опытов: наибольшая сорбция молибдена наблюдается при 0,005 н. кислотности, но все же его поглощение неполное (всего 97,31%).

В следующей серии опытов (таблица 3) было исследовано влияние скорости вытекания раствора и длины колонки.

Полученные данные показывают, что при медленном вытекании раствора через колонку (0,5—1,0 мл/мин) некоторая часть рения также поглощается. Только при сравнительно быстром вытекании раст-

Таблица 2

Влияние кислотности среды на величину сорбции молибдена на КУ-2 в Н-форме в динамических условиях (колонка 1,0×10,0 см, скорость фильтрации 2 мл/мин)

Кислотность среды г экв./л	Взято количество Мо в мкг	Поглощенное количество Мо в %
0,0005	1000	94,92
0,005	1000	97,31
0,05	1000	94,72

Таблица 3

Влияние скорости вытекания раствора и длины колонки на величину сорбции молибдена и рения на катионите КУ-2 в динамических условиях

Кислотность среды г экв./л	Скорость вытекания раствора мл/мин	Длина колонки в см	Взято в мкг		Поглощено в %	
			Мо	Re	Мо	Re
0,005	0,5	10	1000	50	98,99	1,1
0,005	1,0	10	1000	50	98,35	следы
0,005	2,0	10	1000	50	97,31	0,0
0,005	5,0	10	1000	50	93,06	0,0
0,005	2,0	10	1000	50	97,31	0,0
0,005	2,0	20	1000	50	99,95	0,0
0,005	2,0	30	1000	50	99,99	2,8
0,005	2,0	40	1000	50	99,99	6,2

вора (2 мл/мин и больше) рений полностью переходит в фильтрат, но при этом не достигается количественного поглощения молибдена. Для достижения количественного отделения рения от молибдена мы увеличили длину колонки.

Из данных таблиц 2 и 3 следует, что при длине колонки в 20 см, кислотности среды 0,005 н. и скорости вытекания раствора 2 мл/мин 1000 мкг молибдена можно количественно отделить от 50 мкг рения.

С целью выбора лучшего десорбента для молибдена мы исследовали возможность применения разных кислот и щелочей в различных концентрациях, а также некоторых солей. Для десорбции 1000 мкг поглощенного молибдена с катионами КУ-2 через колонку пропускали десорбент со скоростью 5 мл/мин, и в каждой порции фильтрата (5 мл) определяли количество десорбированного молибдена. Полученные данные говорят о том (рис. 1, 2 и 3), что лучшими десорбентами для полной десорбции поглощенного смолой молибдена последовательно являются: 2,5 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$  (85 мл), 5%  $\text{NaOH}$  (90 мл), 4 н.

$H_2SO_4$  (90 мл), 6 н.  $H_3PO_4$  (95 мл) и 2 н. растворы  $HCl$  или  $H_2SO_4$  (по 100 мл).

После уточнения оптимальных условий отделения рения от молибдена мы применили эту методику для анализа сульфидного молибденового концентрата.

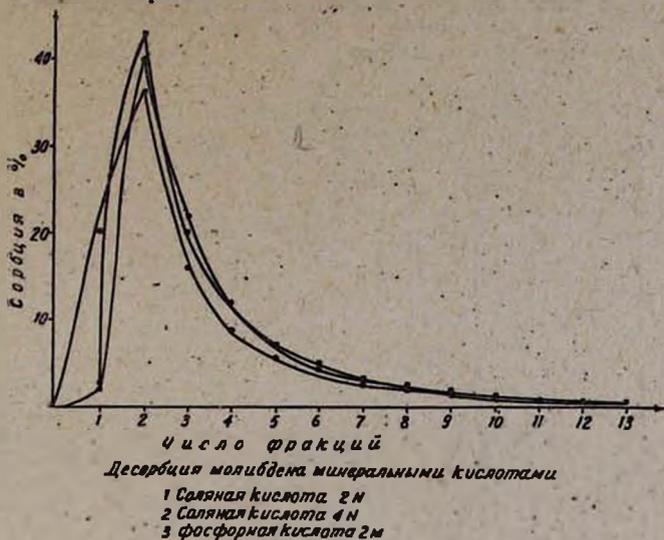


Рис. 1.

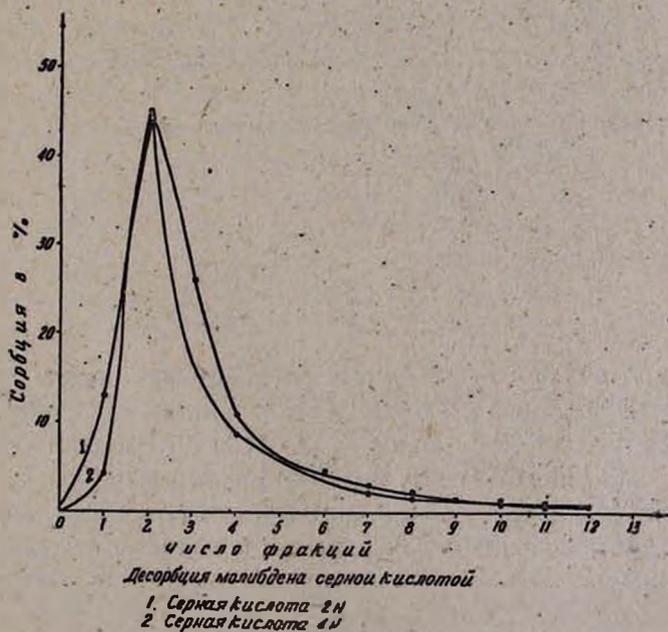


Рис. 2.

**Ход анализа молибденового концентрата:**

Навеску концентрата (0,5—2,0 г) в фарфоровом тигле смешивали с 0,2 г марганцовокислого калия и 3 г окиси кальция. Смесь по-

крывали 1 г окиси кальция и спекали в течение двух часов при 650—700°C. Спек охлаждали, выщелачивали горячей водой, содержащее переносили в стакан, нагревали около 20 минут, фильтровали и промывали 3—4 раза маленькими порциями воды. Объем фильтрата доводили до 100 мл. К 10 мл фильтрата добавляли 10—12 мл воды, подкисляли 3—5 каплями 4 н. соляной кислоты до  $\text{pH}=2,5\text{--}3,0$  (по

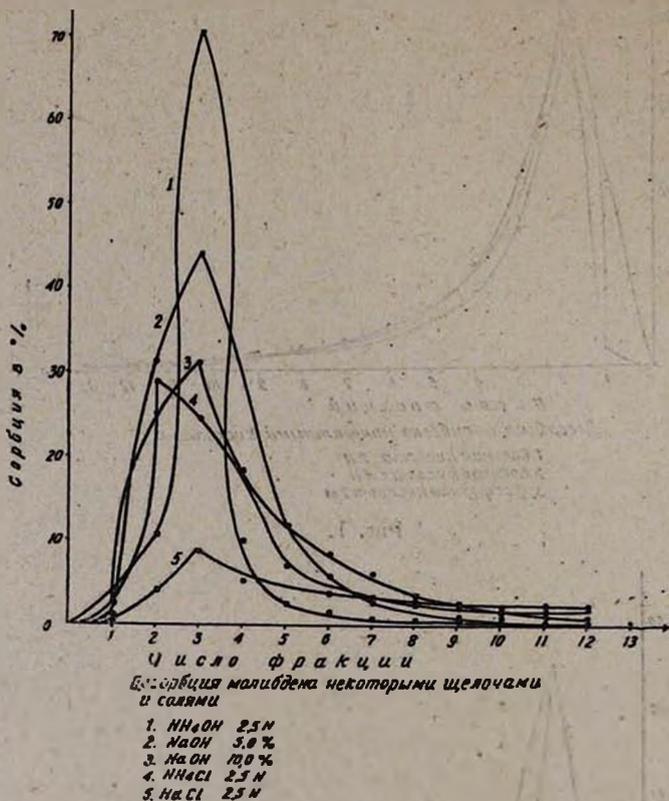


Рис. 3.

универсальной индикаторной бумаге) и объем раствора в мерной колбе на 25 мл доводили до метки. Раствор пропускали через катионит КУ-2 в Н-форме (размер колонки 1,0×20 см, скорость вытекания раствора 2—4 мл/мин), затем колонку промывали 10 мл раствора 0,005 н. соляной кислоты, оба фильтрата собирали в приемнике. При такой переработке рений количественно переходит в фильтрат, а молибден полностью поглощается смолой. В аликвотной части фильтрата определяли рений роданидным методом.

Разработанный метод анализа был проверен на разных образцах молибденовых концентратов. Было проведено также несколько анализов с применением метода добавки. Одновременно те же самые образцы были анализированы на рений известным методом [7]. Во

всех проведенных анализах получены вполне удовлетворительные результаты; относительные ошибки анализов (по сравнению с вышеуказанным известным методом) составляют от  $+2,0\%$  до  $-0,9\%$ . Данные анализов приведены в таблице 4.

Таблица 4  
Результаты определения рения в сульфидно-молибденовых концентратах после отделения молибдена хроматографическим методом

Взято	Добавлено в мкг	Обнаружено Re роданидным методом в мкг	Обнаружено Re после хроматографического отделения Mo в мкг	Относительная ошибка в %
Сульфидно-молибденовый концентрат № 1, 1 г	—	20,3	20,7	+2,0
	—	20,3	20,2	-0,5
	—	19,8	20,0	+1,0
	10	30,4	30,1	-0,9
	20	40,2	40,1	-0,2
Сульфидно-молибденовый концентрат № 2, 1 г	—	32,4	32,6	+0,6
	—	32,0	32,4	+1,2
	—	32,5	32,4	-0,3
	10	42,0	42,2	+0,5
	—	—	—	—

### Выводы

1. Проведено исследование возможности ионообменного разделения рения от молибдена на катионите КУ-2 в Н-форме статическим и динамическим методами в разных условиях.

2. Доказано, что максимальная разность в сорбции рения и молибдена наблюдается на катионите КУ-2 в Н-форме при 0,005 н. растворе кислоты. Выведены оптимальные условия количественного разделения этих ионов в динамических условиях.

3. Изучена возможность применения некоторых растворов кислот, щелочей и солей в качестве десорбента для молибдена и найдено, что наилучшими из апробированных десорбентов последовательно являются растворы: 2,5 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 5%  $\text{NaOH}$ , 4 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 6 н.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 2 н.  $\text{HCl}$ .

4. Разработанный метод хроматографического разделения рения от молибдена на отечественном катионите КУ-2 в Н-форме успешно применен для анализа сульфидных молибденовых концентратов.

Ереванский государственный университет  
Кафедра аналитической химии

Поступило 18 IV 1962

## Մ. Վ. Դարբինյան, Դ. Ս. Գայբախյան

## ՌԵՆԻՈՒՄԸ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՑ ԲԱԺԱՆԵԼՈՒ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ՄԵՅՈՒ

Հաղորդում 1: Ռենիումի բաժանումը մոլիբդենից KУ-2 կատիոնիտով

## Ա մ փ ո փ ու մ

Վերջին ժամանակներս անալիտիկ քիմիայում լայն կիրառություն է ստացել իոնների բաժանման իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիական մեթոդը՝ շնորհիվ իր պարզության և բաժանման լրիվության:

Ռենիումը մոլիբդենից կատիոնիտներով բաժանելու համար զրականության մեջ առաջարկվել են մի քանի ընկան սորբենտներ, որոնք, սակայն, ունեն նկատելի թեթևություններ, իսկ սինթետիկ խեժերից՝ միայն «Դաուէկա 50»-ը:

Մեր աշխատանքում նույն նպատակի համար մենք կիրառել ենք հալորենական KУ-2 կատիոնիտը:

Աշխատանքը կատարվել է մաքուր ռենիումի և մոլիբդենի լուծույթներում ու նրանց արհեստական խառնուրդներում, ուսումնասիրելով նրանց սորբցիան կատիոնիտ KУ-2-ի վրա, ստատիկ և դինամիկ պայմաններում (աղյուսակներ 1—4): Կատարված աշխատանքից հանգել ենք հետևյալ եզրակացություններին՝

1. Ռենիումի և մոլիբդենի սորբցիայի մաքսիմալ տարբերությունը KУ-2 կատիոնիտի H-ձևի վրա գտնվում է 0,005 ն. թթվության պայմաններում:

Այս տվյալների հիման վրա պարզվել են ռենիումը մոլիբդենից բաժանելու օպտիմալ պայմանները:

2. Ուսումնասիրվել է տարբեր թթուների, հիմքերի և աղերի կիրառության հնարավորությունը, որպես դեսորբենտի KУ-2 խեժի կողմից կլանված մոլիբդենի դեսորբցիայի համար (զրաֆիկ 1, 2, 3): Փորձարկված դեսորբենտներից ամենահաջողները հաջորդաբար եղել են՝ 2,5 ն. NH<sub>4</sub>OH (85,0 մլ), 50% NaOH (90 մլ) 4ն. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (90 մլ) 6ն. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (95 մլ) և 2 ն. HCl կամ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100 մլ):

3. Ռենիումը մոլիբդենից բաժանելու իոնափոխանակային այս մեթոդը հաջողությամբ կիրառվել է սուլֆիդական մոլիբդենային կոնցենտրատների անալիզում:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. B. Alexander, J. Am. Chem. Soc. 71, 3043 (1949).
2. И. П. Харламов, Канд. диссертация. Москва, 1951.
3. Д. И. Рябчиков, А. И. Лазарев, Труды комвссии по аналит. химии 7, 41 (1956).
4. Б. И. Ранский, Зав. лаб. 7, 803 (1958).
5. М. Б. Гинзбург, С. Д. Гурьев, Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки 12. Metallurgizdat, Москва, 1956, 89.
6. Е. Ф. Кудрявцев, Методические материалы для лаборатории геологических управлений и экспедиций, Бюлетень 22 (178), 12 (1958).
7. C. F. Hlskey, V. W. Meloche, Ind. and Eng. Chem., Analyt. Ed. 12, 503 (1940).