

М. В. Дарбинян и Д. С. Гайбакян

## Ионообменный метод отделения рения от молибдена и других элементов

Сообщение III. Ионообменное отделение рения от молибдена,  
селена и теллура в сильно щелочной среде

Вопрос отделения рения от молибдена, селена и теллура является актуальным как для аналитической, так и для препаративной химии и технологии, так как в большинстве молибденовых руд, молибденовых концентратах и других молибденосодержащих продуктах наряду с молибденом и рением в заметных количествах содержатся указанные элементы, а также медь.

Обычно для анализа молибденовых руд и молибденосодержащих продуктов применяются методы кислотной обработки и сплавления со щелочью, а также метод спекания с окисью кальция. Кроме того, в последнее время для технологических целей предложен автоклавный метод переработки в атмосфере кислорода [1]. При этом в сильно щелочной среде молибден, рений, селен и теллур в виде анионов переходят в раствор, а медь оседает в виде гидроокиси. Отделение рения от указанных элементов ионообменным методом в сильнощелочной среде не разработано и представляет значительные трудности.

Некоторые работы по ионообменному отделению рения от молибдена были проведены на анионите УКА—400 в слабощелочной среде (0,05 н.) американскими исследователями [2]. Работы по отделению рения от молибдена, селена и теллура в сильнощелочной среде в литературе не указаны.

Для ионообменного отделения рения от молибдена, селена и теллура в сильнощелочной среде (до 5 н. NaOH) мы испытывали аниониты отечественной марки, из коих сильноосновной анионит АВ—18 дал удовлетворительные результаты.

Исследование анионита АВ—18 как сорбента нами было проведено в среде едкого натра и соляной кислоты различных концентраций, сначала в статических, затем в динамических условиях.

1 г воздушно-сухой смолы поместили в небольшую колбу с водой и оставили на 24 часа для набухания. Раствор декантировали и в колбу влили 25 мл раствора щелочи или кислоты данной концентрации, содержащей по 1000 мкг одного из вышеуказанных элементов (рения, молибдена, селена и теллура). Смесь встряхивали в течение часа. В аликвотной части растворов определяли эти элементы, затем вычисляли процент сорбции (табл. 1).

Таблица 1

Сорбция рения, молибдена, селена и теллура на сильноосновном анионите АВ—18 в среде разных концентраций едкого натра и соляной кислоты в статических условиях (взято рения, молибдена, селена и теллура 1000 мкг)

| Концентрация соляной кислоты или едкого натра | Сорбция в % |           |        |         |
|---|-------------|-----------|--------|---------|
|   | рения       | молибдена | селена | теллура |
| Дистиллированная вода                         | 99,6        | 99,2      | 99,5   | 64,7    |
| 0,00001 HCl                                   | 99,6        | 99,2      | 99,5   | 59,4    |
| 0,0001 .                                      | 99,6        | 99,2      | 92,0   | 55,2    |
| 0,001 .                                       | 99,2        | 98,7      | 91,0   | 56,2    |
| 0,005 .                                       | 98,7        | 98,2      | 90,0   | 52,0    |
| 0,01 .  | 98,7        | 98,0      | 90,0   | 50,0    |
| 0,1 .   | 98,3        | 97,0      | 61,0   | 42,0    |
| 0,5 .   | 97,2        | 33,2      | 2,2    | 1,2     |
| 1,0 .   | 97,2        | 23,0      | 1,0    | 0,5     |
| 2,0 .   | 94,0        | 32,0      | 15,5   | 19,8    |
| 4,0 .   | 77,0        | 78,2      | 36,0   | 93,6    |
| 6,0 .   | 64,5        | 87,2      | 62,0   | 56,0    |
| 8,0 .   | 56,5        | 86,5      | 60,0   | 94,1    |
| 0,05 NaOH                                     | 98,7        | 93,2      | 70,0   | 67,9    |
| 0,1 .   | 98,7        | 90,2      | 52,5   | 59,4    |
| 0,5 .   | 98,3        | 76,0      | 15,6   | 54,0    |
| 1,0 .   | 98,3        | 51,0      | 14,0   | 50,0    |
| 2,5 .   | 98,3        | 28,0      | 12,0   | 42,0    |
| 5,6 .   | 98,3        | 17,0      | 11,0   | 32,0    |

Данные таблицы 1 показывают, что в нейтральной и щелочной среде, а также в интервале кислотности от 0,00001 до 2 н. сорбция рения выше 94%. С увеличением концентрации соляной кислоты выше 2 н. сорбция падает вследствие образования ионов  $\text{ReO}_3^+$ .

Молибден в нейтральной и в слабокислой среде (до 0,1 н.) имеет высокую сорбцию, а с дальнейшим повышением кислотности раствора сорбция резко падает вследствие образования молибденил-ионов ( $\text{MoO}_2^{2+}$ ); выше же 4,0 н. концентрации кислоты сорбция вновь увеличивается, вероятно, вследствие образования хлоридных комплексов молибдена с отрицательным зарядом.

В слабощелочной среде молибден находится в форме анионов  $\text{MoO}_4^{2-}$ , с увеличением концентрации щелочи сорбция уменьшается вследствие конкурирующего действия гидроксильных ионов. Поведение селена и теллура при проведении такого же процесса аналогично поведению молибдена: селен также в слабокислой среде имеет высокую сорбцию. С увеличением концентрации водородных ионов сорбция падает, особенно в интервале 0,5—1,0 н. концентраций.

В сильноокислой среде сорбция селена меньше сорбции молибдена. Сорбция же теллура выше 90% вследствие образования хлоридного комплексного соединения теллура с отрицательным зарядом состава  $\text{TeCl}_5^-$  или  $\text{TeCl}_6^{2-}$ , что подтверждается и другими работами [3]. В сильнощелочной среде селен и теллур плохо сорбируются на данном анионите. Таким образом наблюдается максимальная разность в

сорбции рения по сравнению с сорбцией молибдена, селена и теллура в интервале кислотности от 0,5—2,0 н. и щелочности 2,5—5,0 н.

На основании оптимальных данных, полученных в статических условиях, исследованы условия количественного отделения рения от молибдена, селена и теллура в динамических условиях в зависимости от концентрации элементов, кислотности и щелочности среды, скорости вытекания раствора и формы смолы.

Таблица 2

Сорбция рения, молибдена, селена и теллура на сильноосновном анионите АВ—18 в среде различной концентрации едкого натра— в динамических условиях (взято, Re, Mo, Se и Te по 1000 мкг, V=2 мл/мин.)

| Концентрация едкого натра в г-экв/л | Объем промывной жидкости (NaOH) в мл | С о р б ц и я в % |           |        |         |
|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-----------|--------|---------|
|                                     |                                      | рения             | молибдена | селена | теллура |
| 0,1 NaOH                            | 150                                  | 100               | 42,0      | 12,2   | 14,6    |
| 1,0 "                               | 150                                  | 100               | 12,0      | 2,4    | 4,8     |
| 2,5 "                               | 150                                  | 100               | 0,0       | 0,0    | 0,0     |
| 3,0 "                               | 125                                  | 100               | 0,0       | 0,0    | 0,0     |
| 4,0 "                               | 125                                  | 100               | 0,0       | 0,0    | 0,0     |
| 5,0 "                               | 125                                  | 100               | 0,0       | 0,0    | 0,0     |

Как видно из приведенных данных, при концентрациях щелочи 2,5—5,0 н. рений полностью поглощается. Молибден, селен и теллур при этих концентрациях щелочи после пропускания 125—150 мл промывного раствора количественно вымываются. При уменьшении концентрации щелочи для полного вымывания молибдена, селена и теллура из смеси требуется гораздо больше этого раствора, так как при относительно низких концентрациях щелочи (0,1—1,0 н.) часть молибдена, селена и теллура все-таки сорбируется на смоле.

Таким образом, возможно отделение рения от молибдена, селена и теллура в растворах относительно высоких концентраций щелочи в интервале от 2,5 до 5,0 н.

Для более детального изучения сорбции рения на анионите АВ—18 исследовалась зависимость сорбции от формы анионита: Cl, OH и ClO<sub>4</sub> (для приготовления анионита: в Cl-форме промывали его 100 мл 4,0 н. раствора соляной кислоты, в OH-форме—2,5 н. раствором NaOH, в ClO<sub>4</sub>-форме—1 н. раствором HClO<sub>4</sub>, с последующим промыванием смолы водой).

Результаты анализа показали, что количественное отделение рения от молибдена, селена и теллура следует проводить на анионите в Cl-форме.

В процессе пропускания щелочного раствора через смолу в Cl-форме она, конечно, постепенно переходит в OH-форму, но смола в Cl-форме более удобна как для долгого хранения, так и для непосредственного применения, чем смола в OH-форме.

Таблица 3

Зависимость сорбции рения, молибдена, селена и теллура на анионите АВ—18 от формы анионита (остальные условия те же, что в предыдущих опытах)

| Среда и ее концентрация г-экв/л | Форма анионита   | С о р б ц и я в % |           |        |         |
|---------------------------------|------------------|-------------------|-----------|--------|---------|
|                                 |                  | рения             | молибдена | селена | теллура |
| 2,5 NaOH                        | OH               | 100               | 5,0       | 2,0    | 4,0     |
| 2,5                             | Cl               | 100               | 0,0       | 0,0    | 0,0     |
| 2,5                             | ClO <sub>4</sub> | 54,0              | 0,0       | 0,0    | 0,0     |

В случае ClO<sub>4</sub>-формы анионита рений сорбируется не количественно. Известно, что, чем прочнее сорбирован ион на ионите, тем труднее его вымывание. Наши данные показали, что прочность связи ионов ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> с неподвижной катионной частью анионита очень высока. Это делает невозможным его вытеснение ионом MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, а перрекат-иону частично удается обменяться с ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ионами. Заметная прочность связи иона ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> со смолой подтверждается и тем фактом, что HClO<sub>4</sub> является хорошим десорбентом ReO<sub>4</sub>-иона. Поэтому можно сказать, что в адсорбционном ряду на данном анионите ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> и ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> занимают последние места. Более того, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ион должен занять место после ReO<sub>4</sub>-иона, если ионы расположены в порядке увеличения их сорбируемости.

С целью ускорения процесса разделения нами изучалась зависимость сорбции рения и молибдена от скорости вытекания раствора.

Таблица 4

Сорбция рения, молибдена, селена и теллура на анионите АВ—18 в Cl-форме в зависимости от скорости вытекания раствора

| Среда и ее концентрация | Скорость протекания раствора мл/мин | С о р б ц и я в % |           |        |         |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------|-----------|--------|---------|
|                         |                                     | рения             | молибдена | селена | теллура |
| 5,0 NaOH                | 2                                   | 100               | 0,0       | 0,0    | 0,0     |
| 5,0                     | 5                                   | 100               | 0,0       | 0,0    | 0,0     |
| 5,0                     | 8                                   | 100               | 0,0       | 0,0    | 0,0     |
| 5,0                     | 10                                  | 97,7              | 0,0       | 0,0    | 0,0     |

Наиболее удобной, как видно из таблицы 4, оказалась скорость при  $\approx 8$  мл/мин.

Для большей уверенности в возможности отделения рения от молибдена, селена и теллура в сильнощелочной среде на анионите АВ—18 мы пропускали искусственную смесь этих элементов по 1000 мкг в объеме 25 мл 4—5 н. раствора NaOH через колонку длиной в 10 см, диаметром 1 см с анионитом в Cl-форме со скоростью  $\approx 8$  мл/мин. Затем промывали 5 н. раствором щелочи 4—5 раз (по

25 мл). В фильтрах, собранных в отдельных приемниках, определили количество рения, молибдена, селена и теллура. Те же самые опыты были проведены в сильноокислой среде (1 н.) с дальнейшим промыванием смолы соляной кислотой (1 н.) (таблица 5).

Анализ показал, что рений в растворах отсутствует как при щелочной, так и при кислотной обработке. Для полной промывки смолы как в щелочной, так и в кислой среде от 1000 мкг молибдена, селена и теллура требуется 100—125 мл промывного раствора щелочи или кислоты.

Если в щелочной среде молибден лучше промывается, чем селен и теллур, то в кислой среде имеет место обратное.

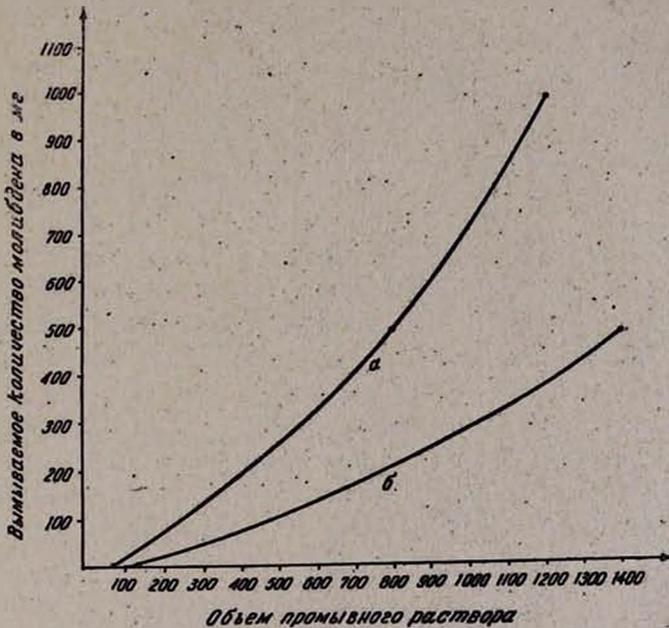


Рис. 1. Зависимость объема промывного раствора: (а) едкого натра и (б) соляной кислоты.

Таким образом, пропуская смесь этих элементов через анионит со скоростью 8 мл/мин. и промывая смолу 3—5 раз растворами 5 н. едкой щелочи или 1 н. соляной кислоты, молибден, селен и теллур полностью промываются, а рений остается сорбированным на смоле.

Так как в молибденидах содержание молибдена всегда гораздо больше 1000 мкг, изучалась зависимость объема промывной щелочи от количества молибдена (рис. 1).

Из рисунка 1 видно, что если для вымывания 1000 мкг молибдена требуется только 75—80 мл раствора щелочи, то для вымывания 500 мкг требуется 800 мл, а для 1,0 г молибдена  $\approx 1200$  мл. Для вымывания же 500 мкг молибдена требуется 1400 мл раствора 1 н. соляной кислоты.

Таблица 5

Результаты анализа растворов искусственной смеси рения, молибдена, селена и теллура, пропущенных через сильноосновной анионит АВ—18 как в щелочной, так и в кислой среде (рений, молибден селен и теллур взяты по 1000 мкг)

| Растворы, пропущенные через смолу                 | Обнаруженное количество (в %) |          |       |        |
|---|-------------------------------|----------|-------|--------|
|   | рений                         | молибден | селен | теллур |
| Смесь Re, Mo Se и Te в 25 мл 5,0 н. раствора NaOH | 0,0                           | 76,0     | 59,3  | 64,8   |
| I промывка по 25 мл 5,0 н. NaOH                   | 0,0                           | 22,0     | 24,0  | 20,8   |
| II " " " "  | 0,0                           | 1,5      | 4,0   | 8,7    |
| III " " " "                                       | 0,0                           | 0,5      | 2,0   | 2,7    |
| IV " " " "  | 0,0                           | 0,0      | 0,7   | 1,8    |
| V " " " "   | 0,0                           | 0,0      | 0,0   | 1,2    |
| VI " " " "  | 0,0                           | 0,0      | 0,0   | 0,0    |
| Смесь Re, Mo, Se и Te в 25 мл 1,0 н. раствора HCl | 0,0                           | 47,6     | 51,0  | 54,7   |
| I промывка по 25 мл 1,0 н. HCl                    | 0,0                           | 43,6     | 39,8  | 42,4   |
| II " " " "  | 0,0                           | 6,4      | 8,2   | 2,2    |
| III " " " "                                       | 0,0                           | 1,4      | 1,0   | 0,7    |
| IV " " " "  | 0,0                           | 1,0      | 0,0   | 0,0    |
| V " " " "   | 0,0                           | 0,0      | 0,0   | 0,0    |
| VI " " " "  | 0,0                           | 0,0      | 0,0   | 0,0    |

Опыты показали, что промыванием смолы раствором 4—5 н. NaOH, объемом до 2200 мл, сорбированный на ионите рений абсолютно не десорбируется, что говорит в пользу применимости данного метода при анализе природных молибденитов и молибденовых концентратов. То же самое можно сказать относительно кислой среды.

С целью вымывания сорбированного рения из анионита АВ—18 мы исследовали возможность применения нескольких веществ в качестве десорбента. Раствор десорбента пропускали через анионит со скоростью 5—6 мл/мин и в каждых 25 мл фильтрата определяли рений (таблица 6).

Таблица 6

Десорбция рения с сильноосновного анионита АВ—18 (рения взято 1000 мкг)

| Десорбент и его концентрация г-экв/л | Объем десорбента, требуемого для полной десорбции Re, в мл |
|--------------------------------------|--|
| 4,0 HCl                              | 1200   |
| 5,0 "                                | 700  |
| 6,0 "                                | 600  |
| 8,0 "                                | 450  |
| 10,0 "                               | 650  |
| 12,0 "                               | 850  |
| 1,0 HClO <sub>4</sub>                | 123  |
| 2,0 "                                | 125  |

Хорошим десорбентом для рения является 1,0 н. раствор перхлорной кислоты.

Ход анализа молибденового концентрата: 1,0 г концентрата в железных тиглях в электромуфеле сплавляли с 10 г NaOH при 500—550° в течение ≈30 минут или же на электроплитке в течение ≈1,5 часа; сплав выщелачивали горячей водой, раствор фильтровали и объем раствора в мерной колбе доводили до 50 мл. Вследствие такой обработки концентрация едкого натра в растворе доходила до 5 н.

Раствор пропускали через анионит АВ—18 (Cl-форма, колонка 1,0×10 см, скорость ≈8мл/мин), колонку промывали 5 н. раствором едкого натра до отрицательной реакции на

молибден, селен и теллур. Следует отметить, что в первых порциях (150—200 мл) фильтрата промывается  $\approx 99\%$  молибдена, а селен и теллур—полностью.

Для удаления последних следов молибдена из смолы следует промывание продолжать до  $\approx 700$  мл объема промывной жидкости. Для удаления избытка щелочи из смолы ее промывали дистиллированной водой ( $\approx 50$  мл).

Рений десорбировали, промывая колонку 1 н. хлорной кислотой ( $\approx 100$ —125 мл); рений полностью проходит в фильтрат и элюат содержит чистый рений.

Методом добавок была подтверждена достоверность результатов анализов (таблица 7).

Таблица 7

Результаты определения рения в сульфидно-молибденовом концентрате

| Взято сульфидно-молибденового концентрата<br>№ 1 в 2 | Добавлено рения в мкг | Обнаружено рения в мкг          |  | Относительная ошибка в % |
|--|-----------------------|---------------------------------|--|--------------------------|
|  |                       | роданидным классическим методом | после отделения молибдена ионообменным методом |                          |
| 1  | —                     | 20,4                            | 20,3   | -0,5                     |
| 1  | —                     | 20,0                            | 20,2   | +1,0                     |
| 1  | —                     | 20,0                            | 20,3   | +1,5                     |
| 1  | 10                    | 30,3                            | 30,1   | -0,6                     |
| 1  | 20                    | 40,2                            | 40,4   | +1,0                     |

### Выводы

1. Изучена сорбция на отечественном анионите АВ—18 как чистых растворов рения, молибдена, селена и теллура, так и их смесей в среде различных концентраций соляной кислоты и едкого натра в статических условиях.

Максимальная разность в сорбции рения по сравнению с молибденом, селеном и теллуром наблюдается в интервале кислотности 0,5—2,0 н. и щелочности 2,5—5,0 н.

2. На основании оптимальных данных, полученных статическим методом, проведены детальные исследования по отделению рения от молибдена, селена и теллура в динамических условиях, в зависимости от концентрации указанных элементов, скорости вытекания растворов и др. Получены оптимальные условия отделения малых количеств рения ( $\approx 1000$  мкг) от малых количеств молибдена, селена и теллура и от больших количеств молибдена.

3. Для десорбции поглощенного на анионите АВ—18 рения были опробованы различные десорбенты. Из них лучшим является разбавленная хлорная кислота (1 н.).

4. Разработанный ионообменный метод отделения рения от молибдена, селена и теллура был успешно применен для анализа молибденовых концентратов после их обработки методом сплавления со щелочью.

## ՌԵՆՏՈՒՍԸ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՑ ԵՎ ԱՅԼ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻՑ ԲԱԺԱՆԵԼՈՒ ԻՌՆԱՓՈՒԱՆԱԿԱՅԻՆ ՄԵԹՈԴ

Հաղորդում III: Ռենտումի բաժանումը մոլիբդենից, սելենից և բելուրից ուժեղ հիմնային միջավայրում

Ա մ փ ո փ ու մ

Մոլիբդենից, սելենից և թելուրից ռենտումի բաժանման հարցը ունի կարևոր նշանակություն ինչպես անալիտիկ քիմիայի, այնպես էլ քիմիական տեխնոլոգիայի համար, քանի որ մոլիբդենային հանքերում, մոլիբդենային կոնցենտրատներում և մոլիբդեն պարունակող ուրիշ նյութերում ռենտումի և մոլիբդենի հետ մեկտեղ գտնվում են նկատելի քանակներով սելեն և թելուր:

Սովորաբար մոլիբդենային կոնցենտրատների և հանքերի քայքայման համար կիրառվում են՝ թթվային մշակման և հիմքով ձուլելու մեթոդները, ինչպես նաև կալցիումի օքսիդով բովելու մեթոդը: Վերջին ժամանակներս տեխնոլոգիական նպատակների համար առաջարկվել է [1] հիմնային մշակման ավտոկլավային մեթոդ՝ թթվածնի մթնոլորտում: Այս պայմաններում ռենտումը, մոլիբդենը, սելենը և թելուրը անիոնների ձևով անցնում են ֆիլտրատ, այս պատճառով էլ ուժեղ հիմնային միջավայրում մոլիբդենից, սելենից և թելուրից իոնափոխանակային մեթոդով ռենտումի անջատումը կունենա գործնական նշանակություն:

Դրականության մեջ հայտնի են միայն սահմանափակ թվով ամերիկացի հետազոտողների աշխատանքներ [2], որտեղ մոլիբդենից ռենտումի բաժանումն իրականացված է թուլլ հիմնային միջավայրում ( $\approx 0,05$  ն, NaOH), իսկ ուժեղ հիմնային միջավայրում այս հարցը չի արծարծվում, թեև այն ունի կարևոր գործնական նշանակություն: Նշված միջավայրում մոլիբդենից, սելենից և թելուրից ռենտումի անջատման համար մենք կիրառել ենք հայրենական ուժեղ հիմնային բնույթի անիոնիտ AB—18-ը:

Կատարված աշխատանքներից հանգել ենք հետևյալ եզրակացություններին:

1. Ստատիկ պայմաններում ադաթթվի և NaOH-ի տարբեր կոնցենտրացիաների միջավայրում AB—18 անիոնիտի վրա ռենտումի, մոլիբդենի, սելենի և թելուրի սորբցիայի մաքսիմալ ասորբությունը եղել է 0,5—2,0 ն. թթվության և 2,5—5,0 ն. հիմնայնության պայմաններում:

2. Ստացված այս օպտիմալ տվյալների հիման վրա մանրամասն ուսումնասիրված է դինամիկ պայմաններում մոլիբդենից, սելենից և թելուրից ռենտումի անջատման հարցը, կախված էլեմենտների կոնցենտրացիայից, լուծույթի հոսման արագությունից և այլն: Որոշված են նշված էլեմենտներից ռենտումի բաժանման օպտիմալ պայմանները:

3. Կլանված ռենտումի դեսորբցիան համար կիրառված դեսորբենտներին ամենահարմարը հանդիսանում է նոսր պերքլորական թթվի լուծույթը ( $\approx 1$  ն.)

4. Ռենտումը մոլիբդենից, սելենից և թելուրից բաժանելու իոնափոխանակային այս մեթոդը հաջողությամբ կիրառվել է մոլիբդենիտային կոնցենտրատների անալիզում, վերջինները հիմքում ձուլելուց հետո:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *М. В. Дарбинян*, Труды всесоюзного совещания по проблеме рения. 26—27 V 1958. Москва, АН СССР, 1961, 67; *С. И. Соболев, В. И. Спиридонова, Е. И. Гуляева*, там же 56.
2. *S. A. Fisher, V. W. Meloche*, *Analit. Chem.* **24**, 1100 (1952); *V. W. Meloche, A. F. Preuss*, *Analit. Chem.* **28**, 1911 (1954).
3. *Sasaki*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **28**, 1, 89 (1955) [РЖХ 23, 55397 (1955)].