



Purolite A172 树脂对铼和钼的静态分离

刘 伟^{1,2}, 丁留亮^{1,2}, 朱鹏飞^{1,2}, 李继文¹, 魏世忠^{2,3}

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471023;

2. 河南省耐磨材料工程技术研究中心, 洛阳 471003;

3. 河南省高温结构与功能材料重点实验室, 洛阳 471003)

摘 要: 针对目前溶液体系中铼和钼分离困难的问题, 通过树脂选型确定选用中强碱性阴离子交换树脂 Purolite A172 分离铼和钼, 研究 A172 树脂对铼的吸附性能和对铼-钼的分离性能。结果表明: A172 树脂吸附铼的反应为放热反应, 而且吸附速率很大, 吸附速率常数 $k_{298K}=7.719 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 受内扩散控制, 树脂对铼的静态饱和和吸附容量达到 340.13 mg/g 湿树脂; 当铼溶液 pH=9、摇床往复震荡速率 110 r/min、摇床水浴温度 25 °C、吸附时间 1 h 时, 树脂对铼的吸附量最大; 当以浓度为 2 mol/L 硫氰酸铵为解吸剂, 在溶液 pH=5、摇床往复震荡速率 150 r/min、摇床水浴温度 50 °C 下解吸 5 h 时, 铼的解吸率最高, 达到 99.19%。大量的钼会阻碍铼的吸附, 但随着吸附时间的延长, 被吸附的钼逐渐被铼取代, 铼和钼的分离因数最大值达到 1192; 解吸时, 负载的钼对铼的解吸也有抑制作用, 随着钼铼质量比的增加, 铼的解吸率降低。

关键词: 铼; 钼; Purolite A172; 离子交换

文章编号: 1004-0609(2019)-07-1519-09

中图分类号: TF804.3

文献标志码: A

铼属于稀散金属, 在地壳中的丰度仅有 1.0×10^{-9} , 美国地调局数据^[1]显示, 目前已探明的铼储量约 2500 t, 而我国的铼资源储量仅 237 t。然而, 铼具有优异的高温性能和催化活性, 是高温合金和石油化工领域不可或缺的金属元素, 被广泛应用于国防、航空航天、核能以及化工等行业^[2-6]。

铼的回收方法主要有沉淀法、萃取法和离子交换法等^[7-9], 由于离子交换法适合于从离子浓度低的溶液中回收铼, 且环境友好, 可重复利用, 再加上主要杂质元素钼和铼具有很相似的性质, 使得离子交换法回收铼越来越受到研究者的青睐^[10-13]。而目前制备的弱碱性阴离子交换树脂中, Purolite A170(A170)和 Purolite A172(A172)树脂表现出对铼的明显选择性, 因此, 对 A170 和 A172 树脂的研究成为近些年的研究热点。BLOKHIN 等^[11]通过静态实验研究了 A170 和 A172 树脂在不同的酸体系以及它们的铵盐中对铼的吸附性能, 指出不同酸对铼吸附的负效应由小到大依次为 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 , 这也解释了一般将 A170 和 A172 树脂处理成硫酸型的原因。MAL'TSEVA 等^[12]

通过静态实验分别从树脂的粒径、搅拌强度和温度 3 个角度研究了 A170 和 A172 树脂在硫酸体系下对铼的吸附动力学, 得出吸附过程均受颗粒内扩散控制的结论。VIROLAINEN 等^[13]对 A170 和 A172 树脂吸附铼的柱实验和模型进行了研究, 发现 A172 对铼的选择性比 A170 的好, 更适合于从含钼溶液中回收铼。

目前, 针对 A170 和 A172 树脂吸附铼的研究仍然不够充分, 尤其对高钼铼比体系研究较少, 缺乏对实际生产的工艺指导。本文通过对 4 种树脂吸附铼性能的比较, 确定以 Purolite 公司生产的 A172 树脂为吸附剂, 采用静态实验研究 A172 树脂对铼的吸附性能以及对铼和钼的分离性能。

1 实验

1.1 主要原料与仪器

主要原料: 高铼酸铵(NH_4ReO_4 , 99.99%); 钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 优级纯); 树脂(凝胶型阴离子交换

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1404511); 河南省重点科技攻关项目(132102210250)

收稿日期: 2018-05-25; 修订日期: 2018-12-20

通信作者: 刘 伟, 副教授, 博士; 电话: 13608463235; E-mail: liuweimse@163.com

树脂 201×7 和 A172, 大孔型阴离子交换树脂 D201 和 A170, 201×7 和 D201 出厂为氯型, A170 和 A172 出厂为氢氧型)。主要仪器: 101-A-2 型恒温干燥箱, SHZ-D(III)型循环水式真空泵, FA2004N 型电子天平, SHZ-B 数显水浴恒温振荡器, Cary 60 UV-Vis 紫外-可见分光光度计, PerkinElmer Optima 7300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。

1.2 实验方法

称量一定量抽滤后的溶胀树脂, 放于一定体积的含铈(或铈和钼)溶液中, 在振荡器上震荡吸附一段时间, 取样分析铈(或铈和钼)质量浓度; 解吸时, 将负载已知量铈(或铈和钼)的树脂放入一定体积解吸剂中, 震荡一定时间后取样测定铈(或铈和钼)的质量浓度。吸附量 Q_t 、铈和钼的分离因数 β 、解吸率 R 的计算公式分别如下:

$$Q_t = \frac{V_0\rho_0 - V_t\rho_t}{m} \quad (1)$$

$$\beta = \frac{Q_{11}/\rho_{11}}{Q_{12}/\rho_{12}} \quad (2)$$

$$\eta = \left(\frac{m_0 - V_t\rho_t}{m_0} \right) \times 100\% \quad (3)$$

式中: Q_t 为吸附 t 时间时树脂对铈(钼)的吸附量, mg/g; ρ_0 和 ρ_t 为吸附前和吸附 t 时间时溶液中铈(钼)的质量浓度, mg/L; m 为充分溶胀树脂的质量, g; V_0 、 V_t 为吸附前后溶液的体积, L; β 为铈和钼的分离因数; η 为解吸率, %; m_0 为负载的铈(钼)质量, mg; 下标 1 和 2 分别代表铈和钼。

1.3 分析方法

铈的分析方法: 纯铈的测定采用国标法^[14], 铈在 0~50 mg/L 内遵循比尔定律, 最佳吸收波长为 430 nm, 铈配合物吸光度(A)和铈质量浓度(ρ , mg/L)的回归方程 $A=0.19736\rho+0.02634$, 相关系数 $R^2=0.9985$; 当有可比量的钼存在时, 采用 ICP-OES 对铈进行测定。

钼的分析方法: 钼的分析方法采用硫氰酸盐光度法^[15], 钼在 0~10 mg/L 范围内遵循比尔定律, 最大吸收波长为 460 nm, 络合物的吸光度(A)和钼质量浓度(ρ , mg/L)的回归方程为 $A=0.11978\rho+0.18845$, 线性系数 $r^2=0.9996$ 。

2 结果与讨论

2.1 树脂的选择

首先将 D201 和 201×7 树脂转化为氯型^[16], 将 A170 和 A172 树脂转化为硫酸型^[17], 然后各取适量抽滤至无水滴, 并各称量 2 份 1.000 g 的树脂, 一份放于 50 mL 6.900 g/L 铈铵溶液中, 另一份放于 50 mL 10.000 g/L 的钼酸钠溶液中, 在温度 25 °C、摇床往复震荡速率 110 r/min 下震荡吸附, 每隔一段时间取样 0.5 mL, 测定铈和钼质量浓度, 并计算吸附量。图 1 所示为 4 种树脂吸附铈和钼的吸附曲线。

从图 1 可以看出: 在选定条件下, A170 对铈和钼的吸附量很小, 且一直处于吸附和脱附的波动状态, 说明 A170 对铈和钼基本没有吸附能力; D201 对铈的吸附量约为 185 mg/g, 但随着时间的延长, 树脂对钼的吸附量也逐步增加, 使得树脂对铈的选择性降低; 201×7 和 A172 对铈的吸附速率均较大, 但 A172 对铈的吸附量较 201×7 更大, 达到 300 mg/g, 而且对钼的吸附量小(约 50 mg/g), 说明 A172 对铈的选择性最好。所以, 选择树脂 Purolite A172 进行铈的吸附性能研究。经多次吸附^[16], 直至吸附余液中铈浓度和初始铈浓度一致, 测得每克溶胀 A172 树脂的静态饱和吸附容量为 340.13 mg。

2.2 A172 树脂对铈的静态吸附性能

2.2.1 吸附速率

称量 0.500 g 树脂, 放于 50.0 mL 5.0 g/L 的含铈溶液中, 于温度 25 °C、摇床速率 110 r/min 下震荡吸附, 得铈的静态吸附曲线如图 2(a)所示。由图 2(a)可以看出, 树脂对铈的吸附速率很大, 60 min 时即达到较大吸附量(约 302 mg/g), 之后, 随着时间的延长, 吸附量波动不明显, 吸附容量 $Q_m=305.0$ mg/g。为研究吸附动力学, 令树脂饱和率 $F(t)=Q_t/Q_m$, 针对 $F>0.7$ 的数据以 $-\ln(1-F)-t$ 作图, 经拟合得图 2(b)所示的直线, 拟合方程为 $y=1.3263+7.719\times 10^{-4}t$, 线性系数 $r^2=0.9953$, 可知在此实验条件下的吸附过程受树脂内的胶扩散(即内扩散)控制^[18], 这和 MAL'TSEVA 等^[12]的结果一致。由直线斜率得表观吸附速率常数 $k_{298\text{ K}}=7.719\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$, 取树脂平均粒径 r_0 为 0.6 mm, 由吸附速率常数 $k=\bar{\alpha}_D\pi^2/r_0^2$ 求得离子在树脂内的扩散系数 $\bar{\alpha}_D=2.82\times 10^{-7}\text{ cm}^2/\text{s}$ 。

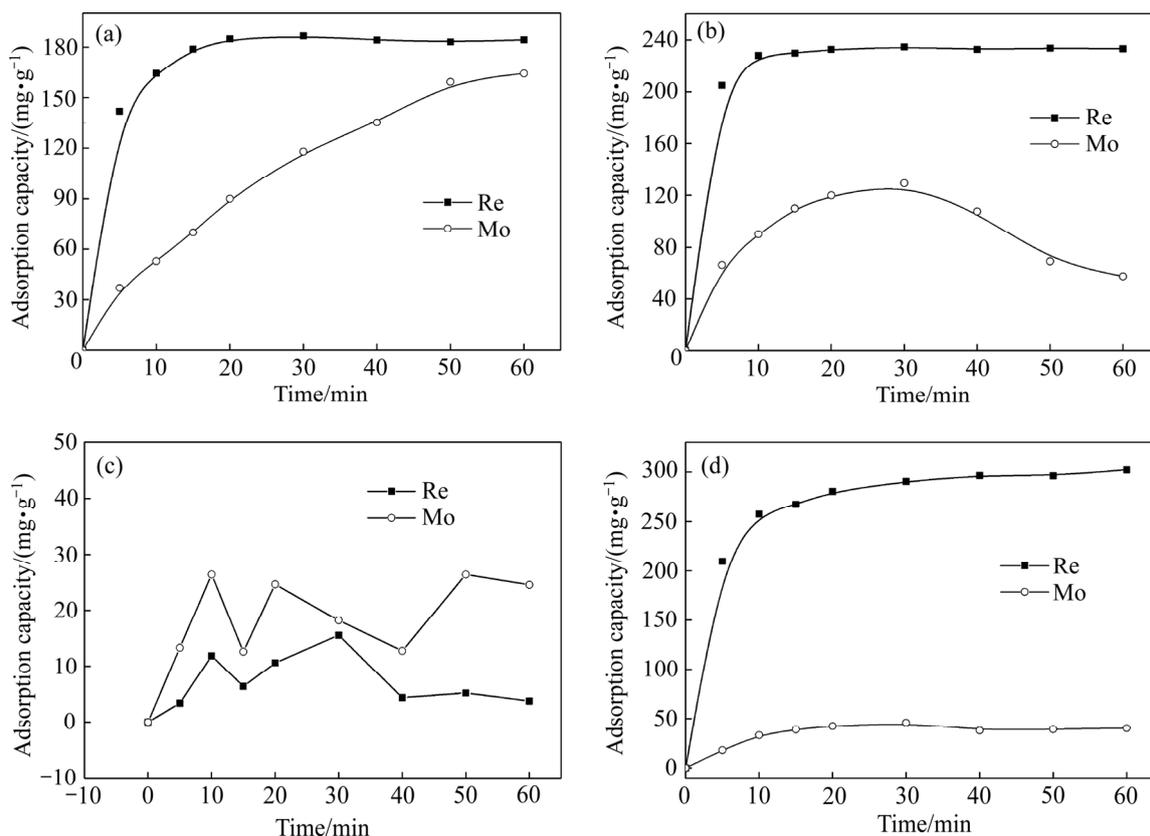


图1 D201、201×7、A170和A172树脂对铼和钼的吸附曲线

Fig. 1 Adsorption curves of Re and Mo with D201(a), 201×7(b), A170(c) and A172(d) resins

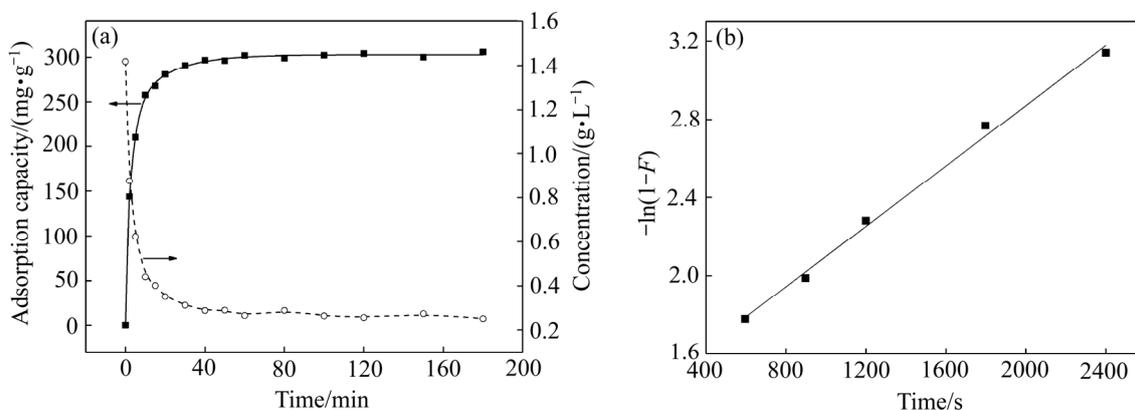


图2 铼的吸附曲线及颗粒内扩散拟合曲线

Fig. 2 Adsorption curves (a) of Re and linear fitting curve (b) of intraparticle diffusion of particles

2.2.2 吸附温度的影响

称取 0.100 g 树脂数份, 放于 50 mL 1.0 g/L 的含铼溶液中, 于摇床往复震荡速率 110 r/min 下震荡 1 h, 考察吸附温度对树脂饱和率的影响, 结果见图 3(a)。由图 3(a)可知, 随着吸附温度的升高, 树脂饱和率逐渐减小, 推测铼的吸附反应为放热反应。为探究吸附热力学, 将数据计算为分配比(D), 并以 $\ln D$ 和 $1/T \times 10^3$ 作图^[10], 结果见图 3(b)。由图 3(b)可知, $\ln D$ 和 $1/T \times 10^3$ 为直线关系, 拟合方程为 $y=0.7145x-2.0154$, $r^2=0.996$ 。由以下 2 个热力学式

$$\ln D = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \tag{4}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{5}$$

式中: D 为分配比; H 为焓, J/mol; S 为熵, J/(mol·K); R 为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为温度, K; G 为吉布斯自由能, J/mol。求得 $\Delta H_{298K} = -5.94$ kJ/mol, $\Delta S_{298K} = -16.76$ J/mol, $\Delta G_{298K} = -0.946$ kJ/mol, $\Delta H < 0$, 说明吸附反应为放热反应, 所以提高温度不利于铼的吸附, 故可在室温下进行反应。

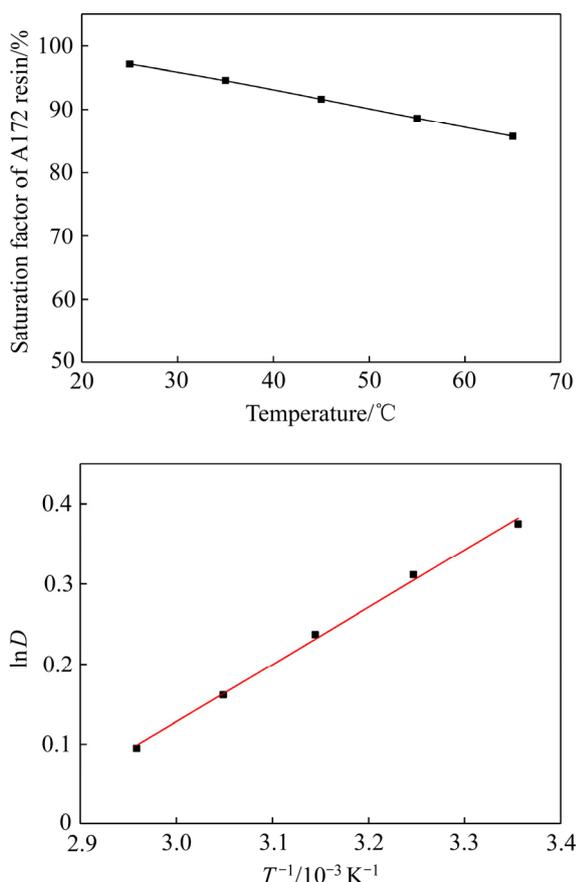


图3 吸附温度对树脂吸附铈的影响及 $\ln D \sim 1/T$ 关系曲线
Fig. 3 Effect of temperature on adsorption rate of Re (a) and relation curve of $\ln D \sim 1/T$ (b)

2.2.3 摇床速率的影响

称量 0.100 g 树脂数份, 放于 50 mL 1.0 g/L 的含铈溶液中, 于温度 25 °C 下震荡吸附 1 h, 考察摇床往复震荡速率对树脂饱和率的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 随着摇床震荡速率的增大, 树脂吸附铈的饱和率先增大后减小, 当震荡速率为 110 r/min 时, 树脂的饱和率最大, 达到 98.92%。因为当震荡速率较小时, 交换过程往往受到离子从溶液穿过边界层的扩散控制, 而增大震荡速率可以使边界层厚度减小, 扩散加快, 单位时间内将有更多的铈离子和树脂接触并参与交换反应, 从而增强铈的吸附效果。但进一步增大震荡速率时, 外扩散速率逐渐增大并超过内扩散速率, 反应过程受内扩散控制, 由于凝胶树脂内部微孔阻力较大, 大的摇床速率会使铈离子倾向于从阻力更小的外边界流过, 使内部接触不充分, 导致树脂饱和率降低, 故选择震荡速率为 110 r/min 为宜。

2.2.4 溶液酸度的影响

称量 0.100 g 树脂数份, 放于 50 mL 1.0 g/L 的含铈溶液中, 于水浴温度 25 °C、摇床往复震荡速率 110

r/min 下吸附 1 h, 考察溶液酸度对树脂饱和率的影响, 结果如图 5 所示。从图 5 可以看出: 树脂的饱和率随着溶液 pH 的增大呈现增大的趋势, 并在 pH=9 时达到最大值, 继续增加 pH 值, 树脂饱和率又略有降低。ZAGORODNYAYA 等^[19]的研究显示, A172 的官能团因为仲铵基、季铵基以及大量的叔铵基, 是一种中强碱性凝胶树脂, 所以其在弱碱性体系中仍具有较强的交换能力。从趋势上可以推测, 在 pH=9 时, 铈的离子状态更易被吸附。因为在 pH 较低时, 铈酸根离子可能会发生聚合, 形成半径较大的多铈酸根离子, 而 A172 是凝胶型树脂, 内部微孔的空隙小, 在一定程度上增大了聚合离子自由通过的阻力, 从而阻碍了离子间的交换反应。故最佳溶液酸度为 pH=9, 此时树脂饱和率达到 99.55%。

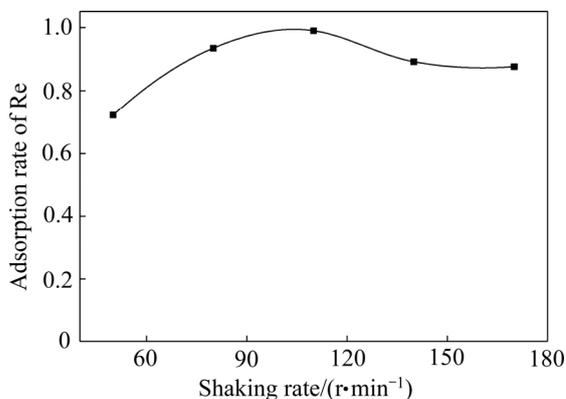


图4 摇床速率对树脂吸附铈饱和率的影响
Fig. 4 Effect of shaking rate on resin saturation adsorption rate of Re

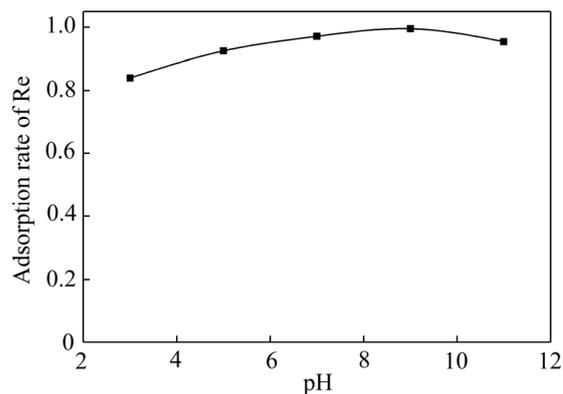


图5 溶液酸度对树脂吸附铈饱和率的影响
Fig. 5 Effect of solution acidity on resin saturation adsorption rate of Re

2.3 铈的静态解吸

2.3.1 解吸剂的选择

离子交换过程不仅需要高的吸附性, 还需要易于解吸, 所以选择合适的解吸剂尤为重要。本研究选择

4 mol/L 硫酸溶液、2 mol/L 硫氰酸铵溶液^[20]和 6 mol/L 氨水+50%(体积分数)乙醇溶液^[21]在震荡速率 150 r/min、水浴温度 50 °C 下往复震荡负载铈树脂 5 h, 得铈的一次解吸率分别为 90.97%、99.19%和 46.39%, 硫酸溶液和硫氰酸铵溶液都可以较好地解吸铈, 但鉴于硫氰酸铵解吸时的解吸率较硫酸溶液高, 且可以获得高铈酸铵, 故选择硫氰酸铵作为负载树脂的解吸剂。

2.3.2 解吸曲线

图 6 所示为 0.100 g 负载铈树脂在 50 mL 2 mol/L 的硫氰酸铵溶液中, 于温度 50 °C、摇床速率 150 r/min 下震荡时铈的静态解吸曲线。由图 6 可知, 解吸刚开始时曲线斜率很大, 随着震荡时间的延长, 解吸曲线斜率变缓, 但解吸率仍在不断增大, 其中解吸 60 min 时, 铈解吸率为 89.47%, 解吸 300 min 时, 解吸率达到 99.19%。类似于吸附过程, 解吸过程包括解吸剂穿越液体薄膜边界层和进入树脂的交联网孔, 在充分搅拌的情况下, 解吸过程受内扩散控制。所以, 从解吸曲线可以推测, 起初较大的解吸速率应该归因于负载在树脂表面附近的铈被解吸, 之后解吸率逐渐增大是内部微孔中的铈逐渐解吸的结果, 故解吸完全需要较长的时间。但考虑实验研究效率, 后续实验选择解吸 60 min。

2.3.3 解吸温度的影响

图 7 所示为 0.100 g 负载铈树脂在 50 mL 2 mol/L 硫氰酸铵溶液、摇床往复震荡速率 150 r/min、震荡解吸 60 min 条件下铈的解吸率和温度的关系。由图 7 可以看出, 随着体系温度的升高, 铈的解吸率呈逐渐增大趋势, 即提高温度有利于铈的解吸, 可以推测铈的解吸反应为吸热反应。依据考察吸附温度时的方法, 可求得 $\Delta H_{298K}=19.28 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H>0$, 说明吸附反应为吸热反应, 所以升高温度有利于解吸反应的进行, 但由于树脂耐热温度限制, 选择解吸温度为 50 °C。

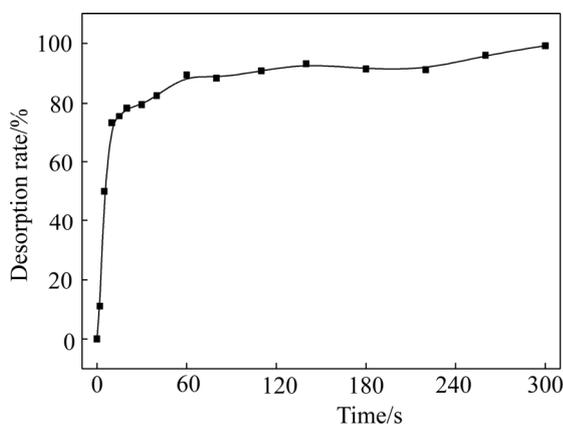


图 6 铈的静态解吸曲线

Fig. 6 Static desorption curve of Re

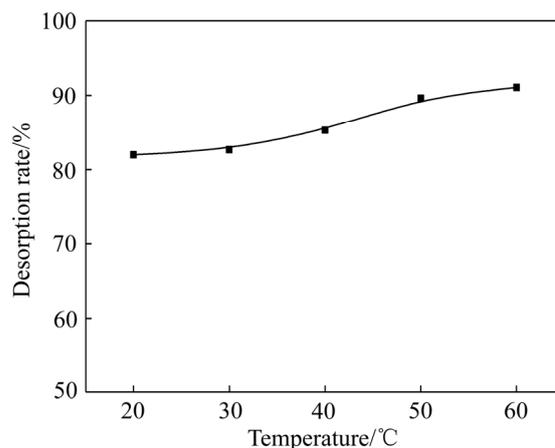


图 7 铈解吸率和温度的关系

Fig. 7 Relationship between temperature and desorption rate of Re

同时, 通过单因素实验考察了解吸剂浓度、解吸剂酸度和摇床震荡速率对铈解吸的影响, 得到最佳的工艺参数为 2 mol/L 的硫氰酸铵、pH=5、震荡速率为 150 r/min。

2.4 A172 树脂对钼-铈二元的静态分离性能

2.4.1 静态吸附实验

称量 0.100 g 树脂 4 份, 放于铈浓度为 0.5 g/L 的 2 mL 溶液中, 然后依次加入 2 倍、20 倍、200 倍和 2000 倍于铈量的钼, 在最佳静态吸附铈工艺参数下吸附, 考察钼含量对铈吸附的影响, 结果如图 8 所示。由图 8 可以看出, 随着钼含量(质量)的不断增大, 铈的吸附率略有减小, 但铈和钼的分离因数显著增大, 当钼的加入量为铈含量的 2000 倍时, 铈和钼的分离因数达到 1192。由于铈的含量均为 1.0 mg, 所以吸附铈后的树脂远远没有达到饱和, 当钼含量较低时(见图 8(a)), 钼的吸附率与铈接近, 导致铈和钼的分离因数很小。当加大钼含量时(见图 8(b)), 随着吸附时间的延长, 钼的吸附率先增大后减小, 相对应地, 铈的吸附率在逐渐增大, 而且这个规律随着钼含量的增大而愈加显著(见图 8(d)), 在吸附 180 min 时钼的吸附率只有 0.28%。所以, 大量的钼会阻碍铈的吸附, 使铈的吸附率减小, 但是随着吸附的进行, 被吸附的钼将逐渐被铈取代, 这应该归因于树脂对铈的吸附力大于钼。

因为阴离子和树脂中固定阳离子的静电交互作用能不大, 对选择性强弱起决定性作用的是离子由外部溶液转入树脂时水化程度的高低^[18]。阴离子半径越大, 携带电荷越少, 则其水化程度越低, 而阴离子交

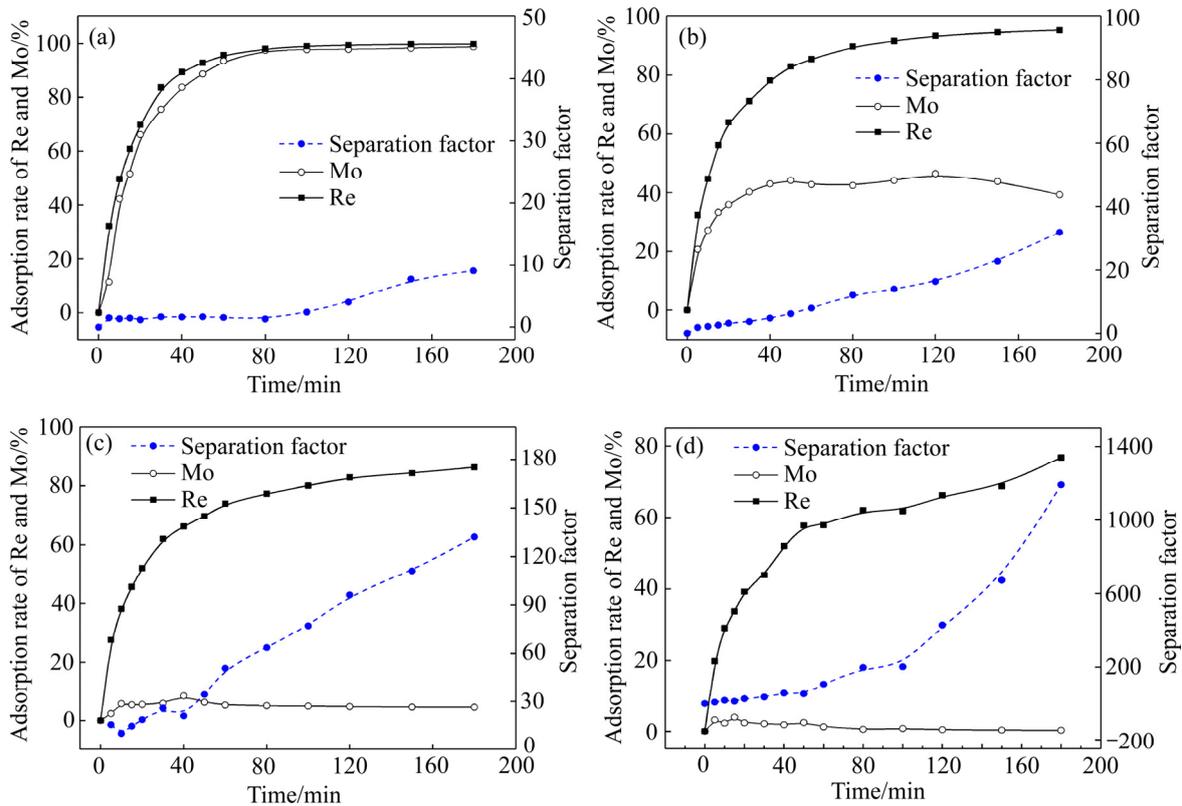


图8 2、20、200和2000倍钼含量下铼和钼的吸附曲线及分离因数

Fig. 8 Adsorption curves and separation factors of Re and Mo under Mo content of 2(a), 20(b), 200(c) and 2000(d) times that of Re

换树脂中含有疏水性阳离子对,水化程度低的离子将更容易被吸附^[11],由此可以推测A172树脂内部对铼(ReO_4^-)的吸附力强于钼(MoO_4^{2-})。但是当钼的浓度远大于铼时,钼被吸附的概率明显增大,使得树脂表面的功能基团因与钼结合而被占用,并出现钼包覆层,从而阻止了铼的吸附。VIROLAINEN等^[13]认为,由于凝胶型树脂内部微孔小,半径较大的钼只能够在树脂表面进行反应。如此一来,吸附在树脂表面的钼将增大铼进入树脂内部微孔的阻力,进而降低铼的交换率。MOHAMMAD等^[22]的研究显示,与A172具有相同官能团的A170树脂在分离铼和钼时,钼的存在亦对铼具有抑制作用。

为验证A172树脂对铼的吸附性强于钼,设置1组含有足量铼的吸附实验,即称量0.100g抽滤后的树脂放于30mL pH为9的含铼和钼的水溶液中,其中铼和钼的质量浓度均为1.70g/L,在摇床往复震荡速率110r/min、摇床水浴温度25℃下进行吸附试验,每隔一定时间取样分析铼和钼质量浓度,结果如图9所示。从图9可以看出,在充足的铼和钼体系下,A172树脂对铼的吸附能力大于钼。吸附30min之后钼的吸

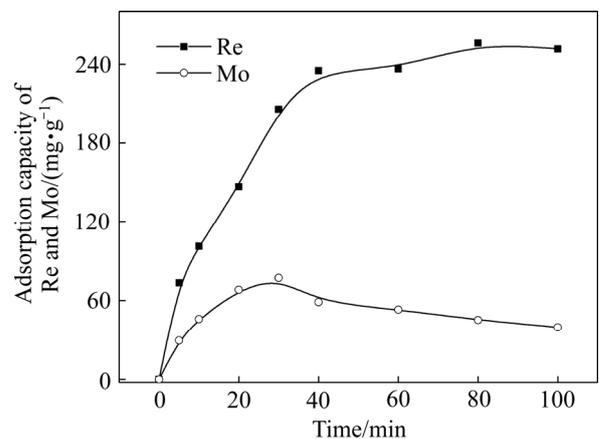


图9 树脂对足量铼和钼的吸附性能

Fig. 9 Adsorption properties of resin A172 on sufficient Re and Mo

附量逐渐减小,而铼的吸附量则逐渐增大,这应该归因于被吸附的钼逐渐被铼取代。

2.4.2 静态解吸实验

将2.4.1中吸附铼和钼后的树脂用蒸馏水洗涤,然后以2mol/L硫氰酸铵为解吸剂,在最佳静态解吸参数下解吸,各负载树脂解吸后铼和钼的解吸率如表1

所示。从表1可以看出,随着负载钼量的增加,铼的解吸率逐渐减小,而钼的解吸率则逐渐增大。原因是在吸附实验中,随着钼加入量的不断增大,虽然钼的吸附率逐渐减小,但钼的吸附量呈增大趋势,使树脂表面层包覆的钼增加,并对铼的解吸产生抑制作用,且钼量越大,抑制作用越明显。这种抑制作用应该归因于负载的钼被优先解吸,所以可通过增加解吸时间来增大铼的解吸率,同时,由图6也可得出同样的结论。

表1 铼和钼的静态解吸率

Table 1 Static desorption rates of Re and Mo

$m(\text{Mo})/m(\text{Re})$	Desorption rate of Re/%	Desorption rate of Mo/%
2	79.1	85.8
20	75.8	88.1
200	70.5	92.6
2000	67.5	94.6

3 结论

1) 从树脂对铼的选择性吸附和吸附容量方面考虑,优选 Purolite A172 树脂,每克湿树脂的饱和和吸附容量为 340.13 mg; 吸附铼的反应为放热反应,而且吸附速率很大,吸附速率常数 $k_{298\text{K}}=7.719 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 受内扩散控制。

2) A172 静态吸附铼的最佳工艺参数为: 铼液 pH=9、摇床往复震荡速率 110 r/min、摇床水浴温度 25 °C、吸附时间 1 h。解吸铼的最佳工艺参数为: 以浓度为 2 mol/L 的硫氰酸铵为解吸剂、溶液 pH=5、摇床往复震荡速率 150 r/min、摇床水浴温度 50 °C、解吸时间 5 h, 在此条件下铼的一次解吸率达到 99.19%。

3) 在钼-铼二元静态吸附体系中,随着钼含量的增大,铼的吸附率逐渐减小,即大量的钼会阻碍铼的吸附,但随着吸附时间的延长,被吸附的钼逐渐被铼取代,分离因数逐渐增大,最大值达到 1192,解吸时,负载的钼对铼的解吸也有抑制作用,且钼铼质量比越大抑制作用越明显,但延长解吸时间可以增大解吸率。总的来说, A172 树脂可以用于铼和钼的分离。

REFERENCES

[1] US Geological Survey. Mineral commodity summaries[R]. Reston: United States Geological Survey, 2016: 136–137.

[2] XU Kuang-di, REN Zhong-ming, LI Chuan-jun. Progress in application of rare metals in superalloys[J]. Rare Metals, 2013, 33(2): 111–126.

[3] 程挺宇,熊宁,彭楷元,杨海兵,殷晶川. 铼及铼合金的应用现状及制造技术[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(2): 373–376.

CHENG Ting-yu, XIONG Ning, PENG Kai-yuan, YANG Hai-bing, YIN Jing-chuan. The application and preparation technology of rhenium and rhenium alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(2): 373–376.

[4] 郑欣,白润,王东辉,蔡晓梅,王峰,夏明星,喻吉良. 航天航空用难熔金属材料的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(10): 1871–1875.

ZHENG Xin, BAI Run, WANG Dong-hui, CAI Xiao-mei, WANG Feng, XIA Ming-xing, YU Ji-liang. Research development of refractory metal materials used in the field of aerospace[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(10): 1871–1875.

[5] CHMIELEWSKI M, PIETRZAK K, BASISTA M, WEGLEWSKI W. Rhenium doped chromium alumina composites for high temperature applications[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, 54: 196–202.

[6] JAMES P, AYSEGUL C, VERHOEVEN M W G M, HENSEN E J M, PIDKO E A. Supported Pt-Re catalysts for the selective hydrogenation of methyl and ethylesters to alcohols[J]. Catalysis Today, 2017, 279: 10–18.

[7] 董海刚,刘杨,范兴祥,赵家春,陈家林,李博捷,吴跃东. 铼的回收技术研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013, 6: 30–33.

DONG Hai-gang, LIU Yang, FAN Xing-xiang, ZHAO Jia-chun, CHEN Jia-lin, LI Bo-jie, WU Yue-dong. Research progress on recovery technology of rhenium[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013, 6: 30–33.

[8] 王海东,王送荣,甘敏,范晓慧,邓琼,郭慧. N₂₃₅ 选择性萃取烟气淋洗液中的铼[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(6): 1302–1309.

WANG Hai-dong, WANG Song-rong, GAN Min, FAN Xiao-hui, DENG Qiong, GUO Hui. Selective extraction Re by N₂₃₅ in eluent of flue gas[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(6): 1302–1309.

[9] 刘伟,丁留亮,郭明宜,李继文,魏世忠. 钼合金中铼的综合提取研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2017, 45(5): 1–6.

LIU Wei, DING Liu-liang, GUO Ming-yi, LI Ji-wen, WEI

- Shi-zhong. Research development of the comprehensive recovery of rhenium from molybdenum metallurgy[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2017, 45(5): 1–6.
- [10] 蒋小辉, 罗明标, 花榕, 宋金茹. D_{302-II}树脂吸附铼的性能研究及应用[J]. *稀有金属*, 2012, 36(4): 10–16.
- JIANG Xiao-hui, LUO Ming-biao, HUA Rong, SONG Jin-ru. Application and characteristics of adsorption rhenium with D_{302-II} resin[J]. *Rare Metals*, 2012, 36(4): 10–16.
- [11] BLOKHIN A A, AMOSOV A A, MURASHKIN Y V, EVDOSHENKO S A, MIKHAILENKO M A, NIKITIN N V. Sorption of rhenium (VII) on gel and macroporous anion exchangers of different basicities from solutions of mineral acids and their ammonium salts[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2005, 78(9): 1411–1415.
- [12] MAL'TSEVA E E, BLOKHIN A A, MURASHKIN Y V. Kinetics of rhenium sorption from weakly basic macroporous and gel anion exchangers Purolite A170 and Purolite A172 from sulfuric acid solutions[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, 85(7): 1029–1033.
- [13] VIROLAINEN S, LAATIKAINEN M, SAINIO T. Ion exchange recovery of rhenium from industrially relevant sulfate solutions: Singlecolumn separations and modeling[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 158: 74–82.
- [14] GB/T 14352.18—2010. 钨矿石、钼矿石化学分析方法第18部分: 铼量的测定[S].
- GB/T 14352.18—2010. Methods for chemical analysis of tungsten ores and molybdenum ores-Part 18: Determination of rhenium content[S].
- [15] 蒋克旭. 钼冶炼二次资源中钼与铼提取研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2011: 19–25.
- JIANG Ke-xu. Study on extraction of molybdenum and rhenium from secondary resources of molybdenum metallurgy[D]. Shenyang: Northeastern University, 2011: 19–25.
- [16] 张济祥. 钼精矿焙烧尘中铼回收的工艺研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2005: 6–11, 36.
- ZHANG Ji-xiang. Study on the process of recovering rhenium from calcination fume of molybdenum concentrate[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2005: 6–11, 36.
- [17] JOOS H, KIM Y U, KANG J G, KUMAR J R, YOON H S, PARHI P, SHIN S M. Recovery of rhenium and molybdenum from molybdenite roasting dust leaching solution by ion exchange resins[J]. *Materials Transactions*, 2012, 53: 2034–2037.
- [18] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 240–245.
- FU Chong-shuo. Principle of nonferrous metallurgy[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993: 240–245.
- [19] ZAGORODNYAYA A N, ABISHEVA Z S, AMANZHOLOVA L U, SADYKANOVA S E, SHARIPOVA A S. Desorption of rhenium from weakly basic anion exchangers[J]. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2016, 50(5): 872–877.
- [20] 陈昆昆, 吴贤, 王治钧. D296树脂从含铼酸性溶液中吸附铼的研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2015(7): 43–46.
- CHEN Kun-kun, WU Xian, WANG Zhi-jun. Study on rhenium adsorption from rhenium-bearing Acidic Solution by D296 Resin[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2015(7): 43–46.
- [21] MAL'TSEVA E E, BLOKHIN A A, MURASHKIN Y V. Specific features of rhenium desorption from weakly basic anion exchangers Purolite A170 and Purolite A172 with ammonia solutions[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, 85(7): 1034–1040.
- [22] MOHAMMAD B F, BAHRAM R, ESKANDAR K A. Competitive adsorption characteristics of rhenium in single and binary(Re-Mo) systems using Purolite A170[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, 169: 1–6.

Static separation of rhenium and molybdenum by Purolite A172 resin

LIU Wei^{1,2}, DING Liu-liang^{1,2}, ZHU Peng-fei^{1,2}, LI Ji-wen¹, WEI Shi-zhong^{2,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China;

2. Henan Engineering Research Center for Wear of Material, Luoyang 471003, China;

3. Henan Key Laboratory of High-temperature Structural and Functional Materials, Luoyang 471003, China)

Abstract: In order to solve the separation problem of rhenium(Re) and molybdenum(Mo) in aqueous solution system, the medium basic anion exchange resin Purolite A172 was used to separate Re and Mo through the resin selection experiment. The adsorption characteristics of Re and separation behavior for Re-Mo system using A172 resin were studied respectively. The results show that the adsorption of Re by A172 resin is an exothermic reaction, the adsorption rate is very fast and the constant is $k_{298\text{K}}=7.719 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. The adsorption reaction is limited by internal diffusion, and the static saturated adsorption capacity of A172 on Re reaches 340.13 mg/g swollen resin. The maximum adsorption capacity are obtained at pH=9, reciprocating concussion rate of 110 r/min, bath temperature of 25 °C and adsorption time of 1 h. Meanwhile, the desorption rate of Re can reaches 99.19% when the desorption reaction are using ammonium thiocyanate as desorption agent with concentration of 2 mol/L, pH=5, reciprocating concussion rate of 150 r/min, bath temperature of 50 °C, and desorption time of 5 h. A large amount of Mo will hinder the adsorption of Re. However, with the extension of adsorption time, adsorbed Mo will gradually be replaced by Re, therefore, the separation factor of Re and Mo increases gradually and reaches the maximum value of 1192. In desorption experiment, the loaded Mo inhibit the desorption of Re, and the greater the Mo content, the more obvious the inhibition effect.

Key words: rhenium; molybdenum; Purolite A172; ion exchange

Foundation item: Project(U1404511) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (132102210250) supported by Science and Technology Development Program of Henan Province, China

Received date: 2018-05-25; **Accepted date:** 2018-12-20

Corresponding author: LIU Wei; Tel: +86-13608463235; E-mail: liuweimse@163.com

(编辑 龙怀中)