

改性 D201 树脂从钼精矿氧压浸出液中分离回收铼(VII) 的研究

傅中乔, 侯艳蕊, 黄家豪, 程德, 李光辉

中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410012

中图分类号: TF841.8; TD98 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)06-0115-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.06.015

摘要 为开发一种低成本、环保型离子交换工艺回收铼, 基于钼铼离子在酸性体系中离子形态的差异, 采用改性 D201 阴离子交换树脂从钼精矿氧压浸出液中分离回收铼(VII)。考察了初始 pH 值、转速、树脂用量、吸附温度、吸附时间对铼回收效果的影响, 并利用 Raman、FTIR 和 SEM-EDS 对浸出液和改性树脂进行表征分析。结果表明: 在初始 pH=1.70、转速 300 r/min、吸附温度 20 °C、吸附时间 60 min、树脂用量 0.002 g/mL 的条件下, 铼的吸附率达 98.81%, 而钼、铁、铈的吸附率分别仅为 0.44%、1.04%、1.25%。铼与钼、铁、铈的最大分离系数分别为 262.25、104.60、89.02。实际氧压浸出液中钼、铁、铈主要以 MoO_4^{2-} 、 Fe^{3+} 和 Ce^{3+} 等阳离子形态存在, 铼以 ReO_4^- 阴离子形态存在, 改性 D201 阴离子交换树脂通过静电吸引和螯合作用选择性吸附铼离子, 实现铼与钼、铁、铈的有效分离。

关键词 铼; 钼; 钼铼分离; 吸附; 阴离子交换; D201 树脂

引言

铼是大陆地壳中最稀有的元素之一, 其地壳平均丰度约为 0.4×10^{-9} 。我国约 80% 的铼应用于高温合金领域, 铼所制成的高温合金可用于生产飞机的涡轮叶片和动力装置^[1-4]。我国铼资源十分稀缺, 绝大部分依赖进口。但近年来, 我国先后在陕西省洛南县黄龙铺钼矿床和安徽省泾县湛岭钼矿床探明铼储量 176 t 和 30 t, 伴随着新一代航空发动机研发制造取得实质性突破, 国内对铼的需求将大幅度增长^[5-7]。

铼通常作为钼、铜和其他金属的副产品被提取出来。辉钼矿, 尤其是斑岩铜矿床中的辉钼矿, 是主要的含铼矿物。钼精矿中的铼含量通常在 $2 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4}$ 之间, 铜精矿中的铼含量约为 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5}$ 。除了自然资源外, 从辉钼矿、铜矿、铂族矿、铋矿甚至闪锌矿的冶炼烟尘和渣中以及处理低品位钼矿的废液时, 都可以回收铼^[8-12]。回收铼具有巨大的潜力, 因为铼的最终可回收性超过 80%。

对铼的回收方法主要有溶剂萃取、离子交换、生物炭吸附和液膜法。其中离子交换法对环境友好, 工

艺简单, 回收的离子交换树脂可重复使用, 特别适用于低浓度溶液中铼的回收^[13-18]。

迄今为止, 已使用多种树脂, 如萃取剂浸渍树脂(EIR)、萃取色谱树脂和阴离子交换树脂来分离回收铼(VII), 阴离子交换树脂得到了广泛的研究和应用。有关阴离子树脂选择性吸附铼的文献表明, 在多组分体系中, 由于钼和铼具有非常相似的化学性质, 在阴离子交换树脂吸附铼的过程中, 钼可以很容易地被树脂吸附, 从而降低树脂对铼的吸附率和负载量。因此, 处理含铼废液的过程中, 钼铼分离是主要问题。在 pH 值 1~10 的范围内, 铼一直以高铼酸根的阴离子形式稳定存在, 而钼在不同的 pH 值下会转化成各种形式的阴阳离子。所以, 通过选择功能团更亲和于高铼酸根的阴离子交换树脂和合适的 pH 值范围, 可以实现钼铼的有效分离。

现今已有很多钼铼分离的相关研究, Jia 等^[19]制备出 N-甲基咪唑功能化强碱性阴离子交换树脂, 从含钼(VI)溶液中吸附分离铼(VII), 在 pH 值为 6.25 时, Re(VII)的吸附率高达 93.3%, 而 Mo(VI)的吸附率仅为 5.1%。邱等^[20]使用 D201 树脂对 Mo(VI)、Re(VII)

收稿日期: 2022-06-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(51874355)

作者简介: 傅中乔(1995—), 女, 河南南阳人, 硕士, 主要从事复杂矿物综合利用研究, E-mail: csufzq@163.com。

通信作者: 李光辉(1972—), 男, 湖南益阳人, 教授, 主要从事矿产资源高效清洁利用, E-mail: liguanghuigroup@outlook.com。

二元体系混合溶液进行研究,在 pH=8、吸附温度为 30 ℃、吸附时间为 1 h 的条件下, D201 树脂对铼吸附率为 90.28%, 对钼吸附率为 4.58%。Cyganowski 等^[21]利用微波辅助法合成了 Re(VII) 选择性阴离子交换树脂, 从含 Re(VII)、Mo(VI)、V(V) 和 Cu(II) 的酸性溶液中吸附 ReO_4^- 离子, V(V) 和 Cu(II) 几乎不被吸附, 铼与钼的最大选择性指数为 220。

综上所述, 可以发现, 调节 pH 区间在 6~8 的中碱性范围内, 选用功能化阴离子树脂和商业树脂 D201, 都可以实现钼铼的有效分离, 而在实际的工业应用中, 钼精矿冶炼产生的废液多为强酸性体系, 这意味着要消耗大量的碱来中和酸性废液, 从而造成大量废水排放。而微波法合成的新型树脂能直接在酸性体系中实现钼铼的有效分离, 但缺点在于微波合成法投资费用昂贵。

为开发一种低成本、环保型离子交换工艺回收铼, 选用廉价的 D201 树脂, 进行改性处理, 使其在强酸性环境中也能回收铼。本研究基于钼铼离子在酸性体系中离子形态的差异, 采用改性 D201 阴离子交换树脂从钼精矿氧压浸出液中分离回收 Re(VII)。用氢氧化钠-稀盐酸体系对 D201 树脂进行改性, 通过质子化作用和增加活性位点, 将叔氨基转变为叔胺盐, 增强其在强酸性体系中对 Re 的吸附能力和选择性。以实际钼精矿氧压浸出液(770 mg/L Mo、19.11 mg/L Re、770 mg/L Fe、38 mg/L Ce)为研究对象, 重点考察初始 pH 值、转速、树脂用量、吸附温度、吸附时间对树脂吸附铼离子性能的影响, 并对其进行拉曼红外光谱(Raman)、傅里叶红外(FTIR)和扫描电镜(SEM)等分

析与表征。

1 试验部分

1.1 原料及试剂

试验中使用的钼精矿来自陕西西安, 采用氧压浸出工艺(氧分压为 0.5 MPa, 液固比为 6:1, 催化剂为质量分数 4% 的硝酸, 浸出时间 2 h, 温度为 200 ℃)以获得含有低浓度钼-铼的酸性浸出液, 其主要化学成分见表 1。由表 1 可知, 酸性浸出液中的主要离子为钼、铁、铼、钕和硫酸根等。

表 1 浸出液的主要化学成分
Table 1 Main chemical compositions of the leach solution

元素	Mo	Re	Fe	Ce	SO_4^{2-}
浓度	771	19.11	770	38	1 050

试验使用的氢氧化钠、硫酸(质量分数 95%~98%)、氨水(质量分数 25%~28%)、盐酸(质量分数 36%~38%)和高铈酸铵均为分析纯, 购自国药集团化学试剂公司。

1.2 试验方法

树脂的改性: 取 D201 树脂 10 g, 加入质量分数 5% 的 NaOH 溶液, 浸泡 24 h; 然后用去离子水洗涤至中性, 再加入质量分数 5% 的 HCl 溶液, 浸泡 24 h。最后用去离子水洗涤至中性过滤烘干。改性机理如图 1 所示:

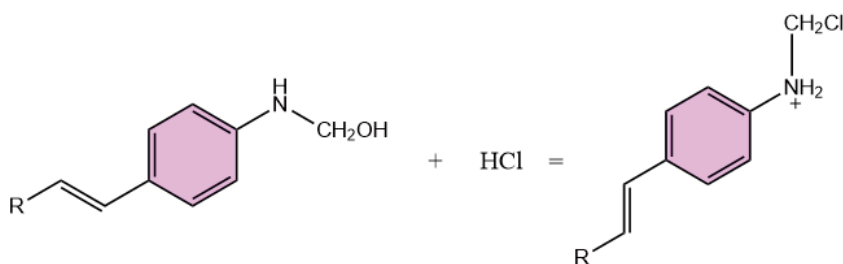


图 1 D201 树脂改性机理

Fig. 1 Modification mechanism of D201 resin

D201 树脂表面的叔氨基被质子化变成叔胺盐, 与氨基相连的甲醇上 -OH 被 -Cl 取代, 从而 D201 树脂由氢氧型变为氯型。

树脂的静态吸附: 取 50 mL 的氧压浸出液于 200 mL 锥形瓶中, 加入磁转子, 设置磁力搅拌器的转速为 300 r/min, 改变初始 pH 值、转速、树脂用量、吸附温度和吸附时间进行吸附研究。分析吸附后浸出液中的 Re 含量, 计算不同条件下的吸附率。本研究根据公式(1)计算

Re 的吸附率。

$$S = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: c_0 —元素起始浓度, mg/L; c_e —元素平衡浓度, mg/L。

分布系数 D (mL/g) 和分离系数 β 通过以下公式(2)和(3)计算。

$$D = \frac{(c_0 - c_e) V}{c_e m} \quad (2)$$

$$\beta_{\text{Re/Mo}} = \frac{D_{\text{Re}}}{D_{\text{Mo}}} \quad (3)$$

式中: V —溶液的体积, L; m —树脂的质量, g。

1.3 分析检测方法

采用激光共聚焦拉曼光谱仪(牛津 MAX20, 日本)对实际氧压浸出液中的主要离子进行分析; 采用傅里叶红外光谱仪(Nicolet 6700, 美国)对改性前后以及吸附上铼的树脂进行观测得到红外谱图; 树脂的微观形貌通过扫描电子显微镜(JSM-7610FPlus, 日本)获取; 采用 pH 计(雷磁 PHSJ-3F, 中国上海)对浸出液的初始 pH 值进行检测; 采用电感耦合等离子体质谱仪(安捷伦 8900 型, 美国)对吸附前后的浸出液中离子浓度进行检测。

2 结果与讨论

2.1 树脂静态吸附试验

2.1.1 初始 pH 值

取 50 mL 的氧压浸出液于 200 mL 锥形瓶中, 经测定原始 pH 值为 1.70, 用一定量的硫酸和氨水将 pH 值分别调整到 0.02、1.01、2.03、4.02、6.01、8.01、10.02。加入磁转子, 设置磁力搅拌器的转速为 300 r/min, 加入 0.002 g/mL 的 D201 干基树脂, 控制吸附温度为 20 ℃、吸附时间为 60 min, 测定不同 pH 值下的铼离子吸附率, 结果如图 2 所示。

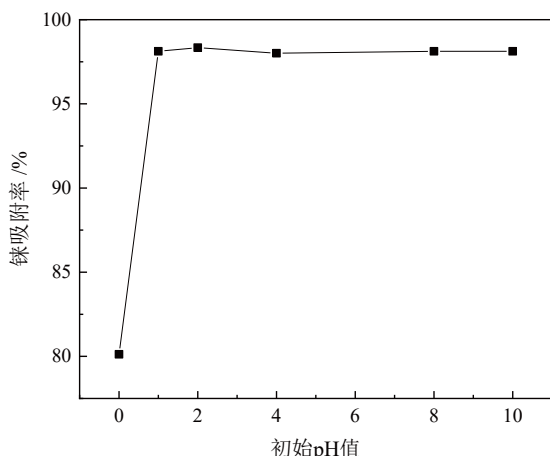


图 2 初始 pH 值对铼吸附率的影响

Fig. 2 Effect of initial pH on the adsorption rate of rhenium

由图 2 可知, 铼的吸附率随着初始 pH 值的增大而提高, 当 pH 值从 0 增加到 2 时, 铼吸附率从 80.12% 提高到 98.34%, 这是由于 pH 在 0~1 区间时, 大量的硫酸根离子和铼酸根离子构成竞争性吸附, 从而影响铼的吸附率, 再继续增大 pH 值, 硫酸根的浓度降低, 对铼酸根的吸附影响减小。而经测定实际氧压浸出液的 pH 值为 1.70, 在最佳 pH 值吸附区间(1~2)。故

后续试验可直接采用实际氧压浸出液进行。

2.1.2 转速

取 50 mL 的氧压浸出液于 200 mL 锥形瓶中, 加入磁转子, 分别设置磁力搅拌器的转速为 116 r/min、300 r/min 和 700 r/min, 控制吸附温度为 20 ℃、吸附时间为 60 min, 测定不同转速下的铼离子随时间变化的吸附率, 结果如图 3 所示。

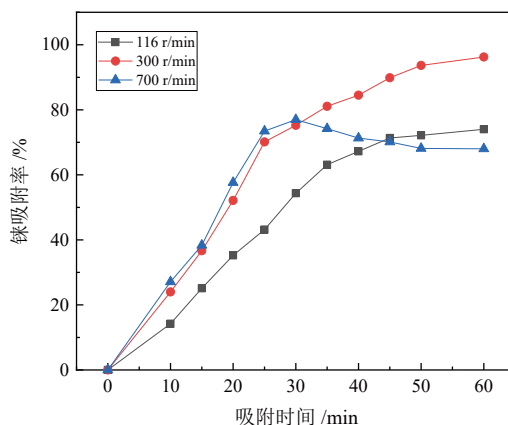


图 3 转速和吸附时间对铼吸附率的影响

Fig. 3 Effects of rotational speed and adsorption time on rhenium adsorption rate

由图 3 可知, 当转速从 116 r/min 增大到 300 r/min 时, 铼的吸附率随时间的变化增加显著, 在 60 min 时, 从 74.02% 增加到 96.24%。而当转速从 300 r/min 增大到 700 r/min 时, 在 0~30 min 时, 铼的吸附率随转速的增大而略有上升。到 30 min 后, 铼的吸附率却随之下降, 这是因为较大的转速将树脂打碎, 使吸附在树脂上的铼又重新进入溶液中, 从而吸附率降低。因此, 后续试验中, 选择 300 r/min 的转速较为适宜。

2.1.3 树脂用量

取 50 mL 的氧压浸出液于 200 mL 锥形瓶中, 加入磁转子, 设置磁力搅拌器的转速为 300 r/min, 控制吸附温度为 20 ℃、吸附时间为 60 min, 测定不同树脂用量下的铼离子吸附率, 结果如图 4 所示。

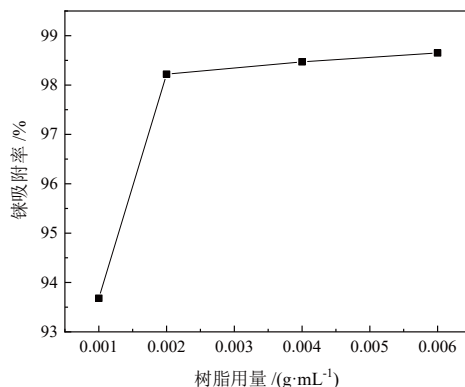


图 4 树脂用量对铼吸附率的影响

Fig. 4 Effect of resin relative dosage on rhenium adsorption rate

由图 4 可知, 铼的吸附率随着树脂用量的增加而增大, 因为随着树脂用量的增大, 导致接触铼酸根离子的树脂数量增加, 使其对铼的吸附量迅速增加。当树脂用量从 0.001 g/mL 增加到 0.002 g/mL 时, 铼的吸附率从 93.68% 提高到 98.22%, 再继续增加树脂用量后, 吸附趋于饱和, 铼的吸附率变化保持平稳趋势。故后续试验采用 0.002 g/mL 树脂用量。

2.1.4 吸附温度

取 50 mL 的氧压浸出液于 200 mL 锥形瓶中, 加入磁转子, 设置磁力搅拌器的转速为 300 r/min, 加入 0.002 g/mL 的 D201 干基树脂, 吸附时间为 60 min, 测定不同吸附温度下的铼离子吸附率, 结果如图 5 所示。

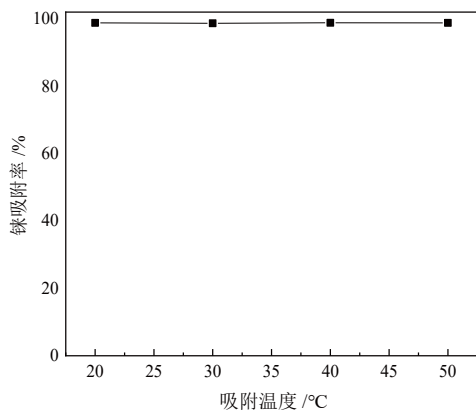


图 5 吸附温度对铼吸附率的影响

Fig. 5 Effect of adsorption temperature on the adsorption rate of rhenium

由图 5 可知, 树脂对铼吸附率随温度的上升而轻微下降, 这表明升温并不利于树脂吸附铼, 但从图中可以看出吸附率变化并不明显, 从实际应用角度考虑, 选择室温条件(20 °C)下进行后续试验。

2.1.5 吸附时间

取 50 mL 的氧压浸出液于 200 mL 锥形瓶中, 加入磁转子, 设置磁力搅拌器的转速为 300 r/min, 加入 0.002 g/mL 的 D201 干基树脂, 控制吸附温度为 20 °C, 测定不同吸附时间下的铼离子吸附率, 结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 当吸附时间从 0 min 到 60 min 时, 铼吸附率随着吸附时间的增加而快速增长, 这是因为树脂表面具有丰富的吸附位点, 反应离子铼酸根只要穿过液膜到达树脂表面即可发生离子交换反应。在 60 min 时, 铼吸附率已达到 96.35%, 这时, 树脂表面的吸附位点被占据大部分, 后面的离子交换反应在穿透液膜外, 还需经过外扩散和内扩散的动力学过程, 才能发生离子交换反应。从 60 min 到 120 min 时, 铼吸附率从 96.35% 上升为 98.9%, 变化趋于平稳, 故将后续试验吸附时间设为 60 min。

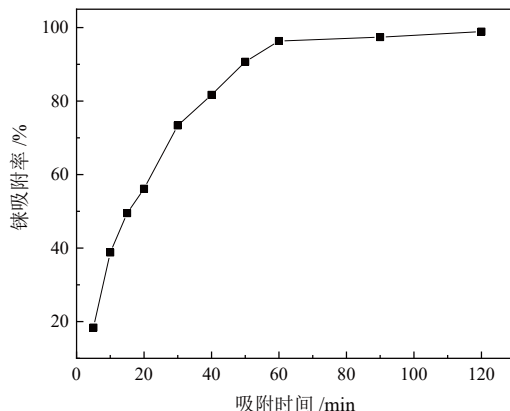


图 6 吸附时间对铼吸附率的影响

Fig. 6 Effect of adsorption time on rhenium adsorption rate

2.2 浸出液中改性 D201 树脂对铼的吸附机理

为了深入探讨改性 D201 树脂对浸出液中的铼离子的吸附机理, 对酸性浸出液中的离子进行拉曼光谱分析, 对改性前后以及吸附上铼的 D201 树脂进行了 FTIR、SEM 和 EDS 等分析与表征。

2.2.1 氧压浸出液的拉曼分析

钼精矿在硝酸催化体系下的化学反应是产酸的过程, 酸性值变化会影响浸出液中钼酸根离子形式的变化, 查阅相关参考文献 [22-23] 可得, 钼酸盐在不同 pH 值条件下的存在形式不同, 如表 2 所示。从表中可知: pH 值在 0~2 的区间时, 主要以阳离子 MoO_2^{2+} 和杂多酸离子的形式存在。由图 7 可知: 浸出液中钼的主要存在形式为 MoO_2^{2+} (915~923 cm^{-1})、铼的主要存在形式为 ReO_4^- (971 cm^{-1})。硫的主要存在形式为 SO_4^{2-} (981 cm^{-1}) 和 HSO_4^- (1 056 cm^{-1})。

表 2 不同 pH 条件下的钼酸盐种类

Table 2 Molybdate species at different pH conditions

pH	钼酸盐形式
0~1	MoO_2^{2+} 、 $\text{H}_6\text{MoO}_8^{8+}$ 、 H_3MoO_4^+ 、
1~2	MoO_2^{2+} 、 $\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$ 、 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$
2~3	$\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$ 、 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 、 $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$
3~4	$\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$ 、 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 、 $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ 、 $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$
4~5	$\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$ 、 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 、 $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$
5~6	$\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 、 $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ 、 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$
>6	MoO_4^{2-}

2.2.2 D201 树脂的红外分析

使用傅里叶红外光谱仪对改性前后以及吸附上铼的树脂进行红外分析, 其结果见图 8。由图 8 可知, 1 218 cm^{-1} 是 C-X(Cl) 的特征峰, 改性前没有出现此峰, 改性后出现这个新峰, 这表明改性过程中, Cl 掺杂在树脂结构上。2 046 cm^{-1} 是叔胺盐的特征峰, 改性前未

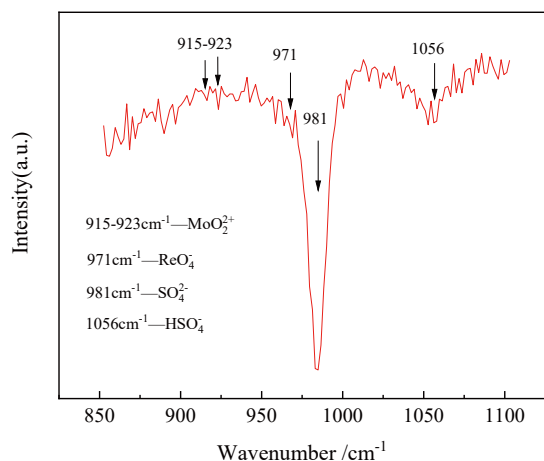


图 7 氧压浸出液的拉曼红外谱图

Fig. 7 Raman spectrum of oxygen pressure leachate

出现此峰, 改性后在在 $2\,046\text{ cm}^{-1}$ 出现该峰, 表明改性过程中叔胺基被质子化变为叔胺盐。在吸附上 Re 后, 此峰位置发生迁移和减小, 这些变化表明叔胺盐通过静电吸引和 ReO_4^- 结合到一起, 同时, 在 885 cm^{-1} 出现

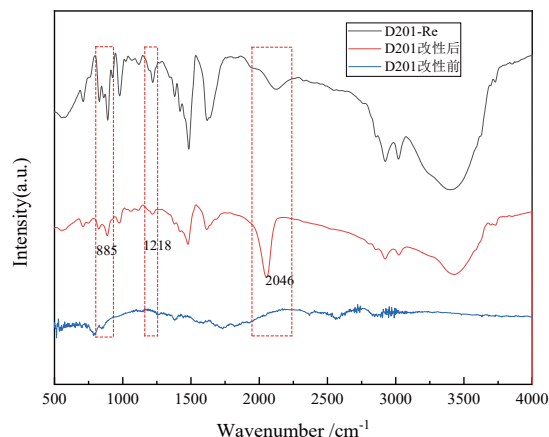


图 8 D201 树脂改性前后以及吸附后的 FTIR 红外光谱图

Fig. 8 FTIR spectra of the D201 resin before and after Re(VII) adsorption

一个 N-O 新峰, 这表明叔胺盐通过螯合作用与 Re=O 接触, 形成 N-O 新键。综上, 吸附机理是 ReO_4^- 与叔胺盐之间的静电吸引和螯合作用。其吸附机理如图 9 所示:

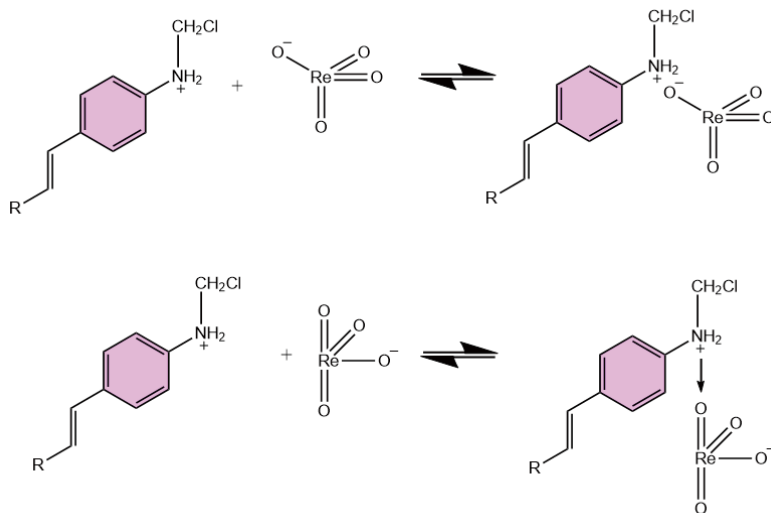
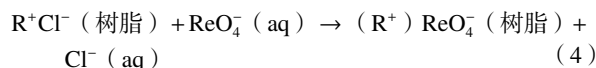


图 9 D201 树脂吸附铼的机理

Fig. 9 Mechanism of rhenium adsorption by D201 resin

2.2.3 扫描电镜分析

改性后和吸附上铼的 D201 树脂的扫描电子显微镜图像分别见图 10(a)和(b)。由图 10(a)可知: 经过改性后的 D201 树脂球体表面均匀布满了颗粒状物质, 粗糙不平。对图 10(a)分析, D201 的粗糙颗粒表面元素多为 Cl 元素。而图 10(b)表明: 吸附后的 D201 树脂, 整个球体表面比较光滑。这是由于在吸附过程中, Cl 被取代下来进入溶液中, 而 ReO_4^- 被吸附上去, 从而使得树脂表面变得光滑。表明 ReO_4^- 在溶液中与树脂的亲合力大于树脂所带阴离子 Cl^- 的亲合力, 铼的离子交换反应方程式如下:



对吸附铼前后的树脂进行元素能谱分析, 从图 11 中可以看出, 吸附铼前的树脂主要含有 C、N、O、Cl、Na 等元素, 这表明改性成功, 该树脂上接枝了胺基和氯基。吸附后的树脂上主要元素变为 C、N、O、Re, 大量的 ReO_4^- 被吸附在树脂表面, 而 Cl 通过与 ReO_4^- 发生离子交换反应进入溶液中。

2.2.4 D201 树脂对铼的吸附选择性

在初始 pH=1.70、转速 300 r/min、树脂用量为 0.002 g/mL、吸附温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 、吸附时间为 60 min 的

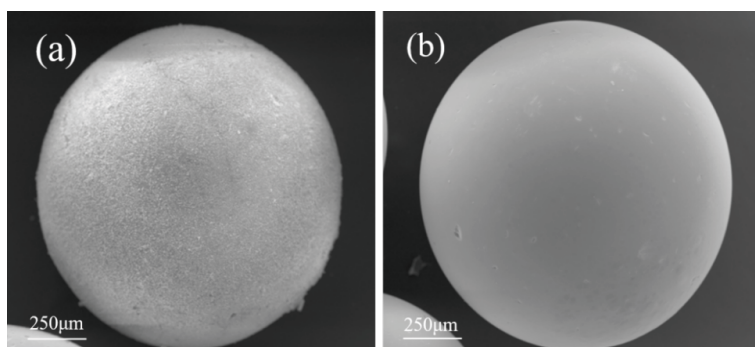


图 10 吸附前(a)与吸附后(b)D201 树脂的 SEM 图像

Fig. 10 SEM images of D201 resin before adsorption (a), after adsorption (b)

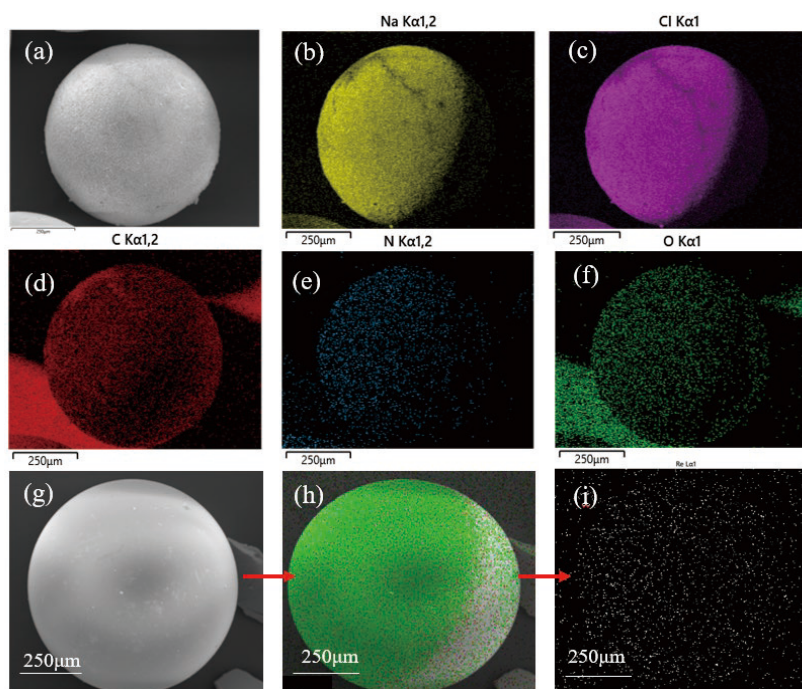


图 11 D201 树脂的 SEM 图像(a)和元素图谱(b)(c)(d)(e)(f), 吸附上 Re(VII) 的 D201 树脂的 SEM 图像 (g) 和 Re 的元素图谱 (h)(i)

Fig. 11 SEM image (a) and element mapping of D201 Resins (b)(c)(d)(e)(f), SEM images of D201 resin containing Re(VII) (g) and elemental mapping of Re (h) (i)

条件下重复试验三次, 作为对照, 其结果如图 12 所示, 可以看出, D201 树脂吸附铼的效率明显, Re 的吸附率高达 98% 以上, 而 Mo、Fe、Ce 的吸附率分别为 0.44%、1.04% 和 1.25%。表明 D201 树脂能有效地选择性吸附铼。由图 13 可知, Re 与 Mo、Fe、Ce 的分离系数分别为 262.25、104.60 和 89.02, 铼与钼分离效果最明显。这是因为经过化学改性后 D201 树脂上叔氨基被质子化变为叔胺盐, 在强酸性环境中, 通过静电吸引与螯合作用加强与 ReO_4^- 的结合。如表 2 和图 7 所示, 不同 pH 值下的钼会以不同的钼酸盐形式存在, 而钼在强酸性体系 ($\text{pH}=0\sim 2$) 中则多以 MoO_2^{2+} 的阳离子形式存在, 同时铁、铈也以 Fe^{3+} 和 Ce^{3+} 等阳离子形式存在。D201 树脂表面携带正电荷的叔氨基官能团与携带属于同种电荷的 MoO_2^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Ce^{3+} 发生排斥作用, 从而降低了吸附率。

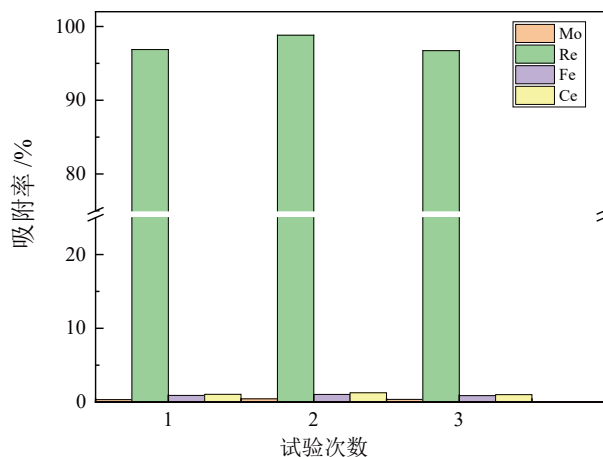


图 12 不同元素的吸附率

Fig. 12 Adsorption efficiency of different elements

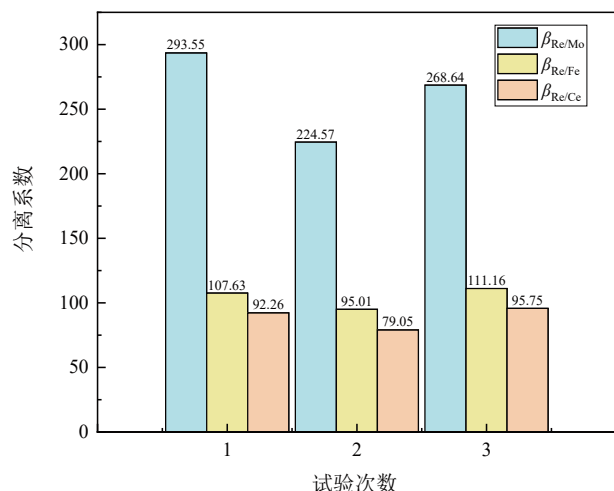


图13 铼与有价元素的分离系数

Fig. 13 Separation factor of rhenium from valued elements

3 结论

(1)静态吸附试验的优选条件: pH=1.70、转速 300 r/min、树脂用量 0.002 g/mL、吸附温度为 20 °C、吸附时间为 60 min。在优选条件下,铼的吸附率仅 98.81%,钼吸附率仅 0.44%,铁吸附率仅 1.04%,铈吸附率仅 1.25%。Re 与 Mo、Fe、Ce 的最大分离系数分别为 262.25、104.60、89.02。

(2)浸出液中改性 D201 树脂对铼的吸附机理:在实际氧压浸出液中, pH=1.7 的条件下,铼以 ReO_4^- 的形式存在,而钼以 MoO_2^{2+} 为主。改性过程中 D201 树脂上的叔氨基被质子化变为叔胺盐,在强酸性环境中,与携带异种电荷的 ReO_4^- 相吸引,而与携带同种电荷的 MoO_2^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Ce^{3+} 相排斥。

(3)改性 D201 树脂能有效处理实际的氧压浸出液,其分离效果良好,成本低廉,无需酸碱调节,可直接适用于工业上过酸性氧压浸出液的处理。

参考文献:

- [1] 方健,吴丹丹,文书明,等. 稀散金属铼资源综合回收利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(5): 62–69.
FANG J, WU D D, WEN S M, et al. Research progress on comprehensive recovery and utilization of rhenium resources[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(5): 62–69.
- [2] 郭娟,崔荣国,王卉,等. 世界铼资源供需现状及展望[J]. 国土资源情报, 2020(10): 67–74.
GUO J, CUI R G, WANG H, et al. Supply and demand situation and outlook of global rhenium resources[J]. Land and Resources Information, 2020(10): 67–74.
- [3] 陈喜峰,陈秀法,李娜,等. 全球铼矿资源分布特征与开发利用形势及启示[J]. 中国矿业, 2019, 28(5): 7–12.
CHEN X F, CHEN X F, LI N, et al. Global rhenium ore resource distribution characteristics and development and utilization situation and inspiration[J]. China Mining, 2019, 28(5): 7–12.
- [4] 王海勇,何亮. 浅谈铼的富集规律和综合利用[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(11): 70–72.
WANG H Y, HE L. Briefly discuss the enrichment law and

comprehensive utilization of rhenium[J]. China Resource Comprehensive Utilization, 2018, 36(11): 70–72.

- [5] 刘红召,王威,曹耀华,等. 世界铼资源及市场现状[J]. 矿产保护与利用, 2014(5): 55–58.
LIU H Z, WANG W, CAO Y H, et al. World rhenium resources and market status[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2014(5): 55–58.
- [6] 黄翀,陈其慎,李颖,等. 2030年全球及中国铼资源需求刍议[J]. 中国矿业, 2014, 23(9): 9–11.
HUANG C, CHEN Q S, LI Y, et al. Rumination on global and Chinese rhenium resource demand in 2030[J]. China Mining, 2014, 23(9): 9–11.
- [7] 吴贤,李来平,张文钰,等. 铼的性质及铼资源分布[J]. 矿业快报, 2008(11): 67–69.
WU X, LI L P, ZHANG W Z, et al. The nature of rhenium and the distribution of rhenium resources[J]. Modern Mine, 2008(11): 67–69.
- [8] HUANG Y, ZHANG B, LIU B, et al. Clean and deep separation of molybdenum and rhenium from ultra-low concentration solutions via rapidly stepwise selective coagulation and flocculation precipitation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 267: 118632.
- [9] HONG T, LIU M, MA J, et al. Selective recovery of rhenium from industrial leach solutions by synergistic solvent extraction[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 236: 116281.
- [10] SHEN L, TESFAYE F, LI X, et al. Review of rhenium extraction and recycling technologies from primary and secondary resources[J]. Minerals Engineering, 2021, 161: 106719.
- [11] ZAGORODNYAYA A N, ABISHEVA Z S, SHARIPOVA A S, et al. Sorption of rhenium and uranium by strong base anion exchange resin from solutions with different anion compositions[J]. Hydrometallurgy, 2013, 131/132: 127–132.
- [12] 刘伟,丁留亮,郭明宜,等. 钼冶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 W, DING L L, GUO M Y, et al. Research progress of comprehensive extraction of rhenium in molybdenum metallurgy[J]. Rare Metal and Cemented Carbides, 2017, 45(5): 1–6.
- [13] 李洪桂. 离子交换技术在钼冶金中的应用[J]. 中国钼业, 1994(3): 1–7.
LI H G. Application of ion exchange technology in molybdenum metallurgy[J]. China Molybdenum Industry, 1994(3): 1–7.
- [14] HUA R, ZHANG Y, LIU F, et al. Study of the ability of 2-AMPR resin to separate Re(VII) from U(VI) in acidic aqueous solutions[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2020, 326(1): 261–271.
- [15] XIONG C, YAO C, WU X. Adsorption of rhenium(VII) on 4-amino-1,2,4-triazole resin[J]. Hydrometallurgy, 2008, 90(2/3/4): 221–226.
- [16] AHMADI M. Breakthrough curves for adsorption and elution of rhenium in a column ion exchange system[J]. Hydrometallurgy, 2007, 85(1): 17–23.
- [17] LESZCZYNSKA-SEJDA G, BENKE A, CHMIELARZ S, et al. Synthesis of perrhenic acid using ion exchange method[J]. Hydrometallurgy, 2007, 89(3/4): 289–296.
- [18] 付云枫. 氧压水浸法分解辉钼矿提取分离钼铼资源的应用基础研究[D]. 北京:中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2018.
FU Y F. Basic research on the application of oxygen-pressure water leaching method to decompose pyromorphite to extract and separate molybdenum and sulfur resources[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2018.
- [19] JIA M, CUI H M, JIN W Q, et al. Adsorption and separation of rhenium(VII) using N - methylimidazolium functionalized strong basic

- anion exchange resin[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2012.
- [20] 邱朝辉. 钼、铼的萃取与离子交换分离研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- QIU Z H. Extraction and ion exchange separation study of molybdenum and rhenium[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [21] CYGANOWSKI P, CIERLIK A, LESNIEWICZ A, et al. Separation of Re(VII) from Mo(VI) by anion exchange resins synthesized using microwave heat[J]. Hydrometallurgy, 2019, 185: 12–22.
- [22] HUANG Y, ZHANG B, LIU B, et al. Clean and deep separation of molybdenum and rhenium from ultra-low concentration solutions via rapidly stepwise selective coagulation and flocculation precipitation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 267(8): 118632.
- [23] FU Y F, XIAO Q G, GAO Y Y, et al. Pressure aqueous oxidation of molybdenite concentrate with oxygen[J]. Hydrometallurgy, 2017, 174: 131–139.

Study on the Separation and Recovery of Re(VII) from Molybdenum Concentrate Oxygen-pressure Leaching Solution by D201 Resin

FU Zhongqiao, HOU Yanrui, HUANG Jiahao, CHENG De, LI Guanghui

School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410012, Hunan, China

Abstract: In order to develop a low-cost and environmentally friendly ion exchange process to recover rhenium, a modified D201 anion exchange resin was used to separate and recover rhenium (VII) from the oxygen-pressure leaching solution of molybdenum concentrate based on the difference in ionic forms of molybdenum-rhenium ions in acidic systems. The effects of initial pH, rotating speed, resin relative dosage, adsorption temperature and adsorption time on the recovery of rhenium were investigated, and the leachate and modified resin were characterized and analyzed by Raman, FTIR and SEM. The results showed that under the conditions of initial pH=1.70, speed 300 r/min, adsorption temperature of 20 °C, adsorption time of 60 min and resin dosage of 0.002 g/mL, the adsorption rate of rhenium reached 98.81%, while the adsorption rates of molybdenum, iron and cerium were only 0.44%, 1.04% and 1.25%, respectively. The maximum separation coefficients of rhenium from molybdenum, iron and cerium were 262.25, 104.60 and 89.02, respectively. In the actual oxygen pressure leaching solution, molybdenum, iron and cerium mainly exist in the form of cations such as MoO_2^{2+} , Fe^{3+} and Ce^{3+} , and rhenium exists in the form of ReO_4^- anion. The modified D201 anion exchange resin selectively adsorbs on rhenium ions through electrostatic attraction and chelation to achieve effective separation of rhenium from molybdenum, iron and cerium.

Keywords: rhenium; molybdenum; molybdenum-rhenium separation; adsorption; anion exchange; D201 resin

引用格式: 傅中乔, 侯艳蕊, 黄家豪, 程德, 李光辉. 改性 D201 树脂从钼精矿氧压浸出液中分离回收铼 (VII) 的研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(6): 115–122.

FU Zhongqiao, HOU Yanrui, HUANG Jiahao, CHENG De, LI Guanghui. Study on the separation and recovery of Re(VII) from molybdenum concentrate oxygen-pressure leaching solution by D201 resin[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(6): 115–122.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn