DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

# PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **268 166 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **B 01 D 15/04**

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 D / 311 635 0 (22) 29.12.87 (44) 24.05.89

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD
(72) Pfrepper, Gerd, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kreklow, Burkhard, Dipl.-Chem., DD

## (54) Verfahren zur Abtrennung von Rhenium aus sauren Lösungen

(55) Rhenium, Molybdän, Wolfram, saure Lösung, Anionenaustauscher, Heteropolysäurebildner, Phosphorsäure

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung und damit Gewinnung von Rhenium aus sauren Lösungen, die Makromengen verschiedener Fremdmetalle, vor allem Molybdän und Wolfram, enthalten, mittels Anionenaustausch. Der Lösung wird vor der Rheniumsorption am Anionenaustauscher ein Heteropolysäurebildner, z. B. Phosphorsäure, zugesetzt.

**ISSN 0433-6461**

3 Seiten

## Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Abtrennung von Rhenium aus sauren Lösungen, die Makrokonzentrationen an Molybdän und Wolfram enthalten, mittels Anionenaustauscher vom Geltyp, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Lösung vor der Rheniumsorption am Anionenaustauscher ein Heteropolysäurebildner zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Trennung in salpetersauren Lösungen erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet,** daß als Heteropolysäurebildner Phosphorsäure zugesetzt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Heteropolysäurebildner in für die Bildung von Molybdato- und Wolframatoheteropolysäure stöchiometrischen Mengen zugegeben wird.
5. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Trennung als Säulenverfahren oder als batch-Prozeß durchgeführt wird.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung und damit Gewinnung von Rhenium aus sauren Lösungen, die Makromengen verschiedener Fremdmetalle, vor allem Molybdän und Wolfram, enthalten, mittels Anionenaustausch.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Gewinnung von Rhenium spielen wegen der geringen Rheniumgehalte der meisten Ausgangs- und Zwischenprodukte Trennverfahren eine besondere Rolle. Das gilt für die Abtrennung und Gewinnung sowohl aus Erzkonzentraten als auch aus Sekundärrohstoffen, wo Molybdän und Kupfer bzw. Molybdän und Wolfram die begleitenden Makrokomponenten sind.
Beim oxidativen Rösten von sulfidischen Konzentraten bzw. von rheniumhaltigen Metallegierungen kann der Rheniumanteil bei Temperaturen von 900–1 000°C mit Ausbeuten von über 90% verflüchtigt werden (A. G. Wasilewa, „Renij — chimija, technologija, analiz", Moskau 1976, Seiten 138–140; Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nr. 54, Ergänzungsband A 1, Metall, Technologie, Springer-Verlag 1979). Der Nachteil eines solchen Verfahrens besteht in einem hohen Energieaufwand sowie darin, daß ein beträchtlicher Anteil des Molybdäns zusammen mit dem Rhenium bei Temperaturen oberhalb 700°C übergeht.
Die in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Abtrennung von Rhenium aus salpetersauren Lösungen mit Makrogehalten an Molybdän durch Sorption an Aktivkohle sowie durch Extraktion haben gegenüber den Trennverfahren auf Ionenaustauscherbasis den Nachteil der geringen Kapazität bzw. des höheren technologischen Aufwandes (A. G. Cholmogorov, M. V. Mochosoev, E. L. Zonchoeva, „Modificirovannye ionity v technologii molibdena i volframa", Nowosibirsk, 1985).
Für die Rheniumgewinnung aus molybdän- und wolframhaltigen technologischen Zwischenprodukten ist eine Vielzahl von Anionenaustauschervarianten beschrieben worden. Die Besonderheit des Trennproblems besteht darin, daß die Sorption von Molybdän und Wolfram sehr stark von der $H^+$-Konzentration der Lösung und dem Typ des Anionenaustauschers abhängig ist. Die günstigsten Trennfaktoren für Rhenium und Molybdän werden im *p*H-Bereich von 2–4 beobachtet, wo Molybdän in Form von Isopolysäureanionen vorliegt, die durch Anionenaustauscher vom Geltyp infolge eines Siebeffektes nur mit geringen $K_d$-Werten aufgenommen werden. Auf diese Weise kann eine weitgehende Trennung des Rheniums vom Molybdän bereits beim Sorptionsschritt realisiert werden. Mit zunehmender Säurekonzentration verschlechtern sich die Sorptionsbedingungen für beide Elemente infolge Erhöhung der Gegenionenkonzentration und Übergang der Isopolymolybdationen in kationische Molybdänspezies, die vom Anionenaustauscher nicht sorbiert werden.
Im Falle von Anionenaustauschern mit makroporöser Struktur treten die günstigsten Trennfaktoren bei *p*H-Werten von 6–8 auf, allerdings muß insbesondere bei molybdän- und wolframreichen Vorlauflösungen aufgrund der merklichen Aufnahme von Molybdän und Wolfram der Ionenaustauscher mit Wasser oder verdünnter Natronlauge gewaschen werden, wobei je nach der Natronlaugekonzentration etwa 1–15% Rhenium gemeinsam mit Molybdän und Wolfram aus dem Ionenaustauscher eluiert werden.
Die wesentlichsten Nachteile der genannten Anionenaustauscherverfahren sind die Notwendigkeit, einen relativ engen *p*H-Bereich einzuhalten sowie die langsame Einstellung der Gleichgewichte, an denen Isopolysäureanionen des Wolframs bzw. des Molybdäns beteiligt sind.

### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Verbesserung der für eine Rheniumabtrennung von Makromengen Molybdän und Wolfram beschriebenen Anionenaustauschverfahren.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die genannten Verfahren so zu modifizieren, daß sie bei gleichen oder höheren Werten für die Trennfaktoren in einem erweiterten *p*H-Bereich insbesondere in sauren Lösungen angewandt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß der dem Anionenaustausch zu unterwerfenden Lösung ein Heteropolysäurebildner wie z. B. Phosphorsäure zugesetzt wird. Überraschend wurde gefunden, daß dadurch die Sorptionseigenschaften der vom Rhenium abzutrennenden Elemente Molybdän und Wolfram ohne Beeinflussung des Sorptionsverhaltens des Rheniums selbst so verändert werden, daß der Siebeffekt bei der Sorption von Molybdän und Wolfram durch Anionenaustauscher vom Geltyp verstärkt werden kann. So nimmt der $K_d$-Wert von Molybdän an stark basischen Anionenaustauschern mit quaternären Trimethylammoniumgruppen, wie z. B. Wofatit SBW mit 8% DVB, im Konzentrationsbereich von 0,05–2 mol/l Salpetersäure bei Zugabe von für die Bildung von Molybdatophosphorsäure stöchiometrischer Mengen Phosphorsäure etwa auf die Hälfte bis ein Drittel ab, während der $K_d$-Wert von $ReO_4^-$-Ionen dadurch nicht verändert wird. Auf diese Weise kann bei der Abtrennung von Rhenium aus molybdän- und wolframhaltigen salpetersauren Lösungen mittels starkbasischer Anionenaustauscher mit quaternären Triethylammoniumgruppen oder Dimethylhydroxoethylammoniumgruppen und > 4% DVB der Trennfaktor des Sorptionsschrittes erhöht und damit der Molybdän- und Wolframanteil im Ionenaustauscher auf etwa ein Drittel reduziert werden.
Weitere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, daß der Anwendungsbereich des Verfahrens vom *p*H-Bereich 2–4 infolge der Stabilität der Heteropolysäuren in einem weiten Bereich der Säurekonzentration in den stärker sauren Bereich bis zu Salpetersäurekonzentrationen von 1–2 mol/l ausgedehnt werden kann und daß die Bildung von Heteropolysäuren eine schnellere Kinetik besitzt.
Die Zugabe von Phosphorsäure schränkt die Gewinnung von Molybdän und Wolfram aus der nicht auf dem Anionenaustauscher sorbierten Heteropolysäurefraktion nicht ein. Die genannten Metalle können z. B. nach vorheriger Abtrennung der Phosphorsäure aus ammoniakalischer Lösung in Form von Magnesiumammoniumphosphat als Calciummolybdat bzw. Calciumwolframat gefällt werden.
Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird auch die Elution des Rheniums aus dem Anionenaustauscher nicht verändert; sie kann nach bekannten Verfahren, z. B. mit $HClO_4$, $HNO_3$, $NH_4SCN$ oder durch Gemische von Mineralsäuren wie $HNO_3$ mit geeigneten organischen Lösungsmitteln, erfolgen.

**Ausführungsbeispiel**

100 ml einer rheniumhaltigen salpetersauren Natriummolybdatlösung mit Gehalten von 0,2 mg Re/ml, 10 mg Mo/ml und 0,1 mol $HNO_3$/l werden mit 1 g des starkbasischen Anionenaustauschers Wofatit SBW in der Nitratform und einem Vernetzungsgrad von 8% DVB durch Schütteln über Nacht ins Gleichgewicht gebracht. Dabei werden 89% des Rheniums und 32% des Molybdäns vom Ionenaustauscher aufgenommen, was $K_d$-Werten von 760 ml/g für Rhenium bzw. 46 ml/g für Molybdän und einem Trennfaktor von 17 entspricht.
Wird der Lösung vor Beginn der Anionenaustauschsorption 1 ml einer zweimolaren Phosphorsäure zugesetzt, verändert sich die Sorptionsrate des Rheniums von 88% nicht, während die des Molybdäns auf 8% abnimmt. Das entspricht einem $K_d$-Wert für Molybdän von 9,3 ml/g und einem Trennfaktor von 82. Die Molybdänkonzentration im Anionenaustauscher reduziert sich dabei von 320 mg/g auf 80 mg/g.