

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.05.011

铼的分离富集与提取回收技术研究进展

康帅¹, 秦身钧^{1,2}, 王倩¹, 郝龙龙¹, 庞薇¹, 李神勇^{1,2}

(1. 河北工程大学 材料科学与工程学院, 河北 邯郸 056038;

2. 河北省资源勘测研究重点实验室, 河北 邯郸 056038)

摘要:铼是一种极其稀少的稀散金属,在国防、航空航天、石油催化等领域发挥着至关重要的作用。对铼的地球化学性质进行了概述,重点对一次资源和二次资源中铼的分离富集和提取回收技术的分类、原理及优缺点进行了总结。有助于更好地理解铼的分离富集和提取回收过程,提高铼生产的可持续性。

关键词:铼;一次资源;二次资源;提取;研究进展

中图分类号:TF841.8

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2023)05-0066-09

Research Progress on Separation Enrichment and Extraction Technology of Rhenium

KANG Shuai¹, QIN Shen-jun^{1,2}, WANG Qian¹, HAO Long-long¹,
PANG Wei¹, LI Shen-yong^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, Hebei, China;

2. Key Laboratory of Resource Exploration Research of Hebei Province, Hebei University
of Engineering, Handan 056038, Hebei, China)

Abstract: Rhenium is an extremely rare metal and is widely used in national defense, aerospace and petroleum catalysis. The geochemical property of rhenium was reviewed. The classification, principle, advantages and disadvantages of separation, enrichment, extraction and recovery of rhenium from primary and secondary resources were summarized. It is helpful to better understand the separation, enrichment, extraction and recovery process of rhenium and improve the sustainability of rhenium production.

Key words: rhenium; primary resources; secondary resources; extraction; research progress

铼属于稀散金属,因具有催化性、极高的电子发射性能、耐高温、耐腐蚀等优异特性,主要应用于石油冶炼催化剂、电子管、航空航天特殊合金等领域。全球铼已探明总储量大约 2 500 t,智利的铼资源量最为丰富(1 300 t),其次为美国(390 t)、俄罗斯(310 t)、哈萨克斯坦(190 t),中国铼资源储量大概在 237 t,位居世界第四位^[1]。铼矿的资源储量相对其他金属较少,主要是因为铼在地壳中极少存在

独立矿床,多存在于辉钼矿和铜矿中,因此,铼主要是钼矿、铜矿的开发利用过程中的副产品^[2-5]。生产铂铼催化剂及钨铼、钼铼等合金约占铼总消费量的 15%,航空发动机和工业燃气轮机的高合金涡轮机部件是铼最大的终端市场,超过铼总消费量的 80%^[6-8]。尽管过去几年铼的供求量出现了波动,但铼的未来市场预计将更加乐观,由于工业发动机数量的不断增加,对铼的需求量也会稳步提升。

收稿日期:2023-01-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(42172191);河北自然科学基金资助项目(D2021402013)

作者简介:康帅(1998-),男,硕士研究生;通信作者:李神勇(1986-),男,博士,副教授,硕士生导师

目前对于铼的资源化回收已有一些报道,但关于富集回收方法的系统性总结较少。本文概述了铼的地球化学性质,对一次资源及二次资源中铼的富集与回收方法进行了总结,分析和对比了各类提取方法的优点及不足,最后对铼的回收利用前景进行了展望。

1 铼的地球化学性质

铼(Re)在元素周期表中属于第六周期过渡金属,其化学性质与锰和锆相似,不溶于水、盐酸、硫酸,易溶于硝酸,生成高铼酸。铼是地球上最稀有的元素之一,其地壳、地幔和地核的平均丰度分别在 0.63×10^{-9} 、 0.27×10^{-9} 和 291×10^{-9} 左右^[9]。由于 Re^{4+} 与 Mo^{4+} 离子半径相近,铼以类质同象形式存在于辉钼矿、铜矿等硫化物矿床中^[10]。故辉钼矿、铜矿中铼含量相对较高,且具有一定的经济回收价值,从这些矿石中提取、回收并利用铼元素成为人们研究的重点(图1)。此外,随着国家在经济、国防、科技等领域不断发展,对铼的需求日益增加,但矿产资源属于不可再生资源,仅仅对于矿产资源中的铼进行提取利用,并不能满足发展的需求,这就使得人们将目光放在了从二次资源中回收金属铼(图2)。二次资源中回收铼具有具有节能、环保、经济价值高等优点,在资源保护、循环利用等方面具有重要的意义。

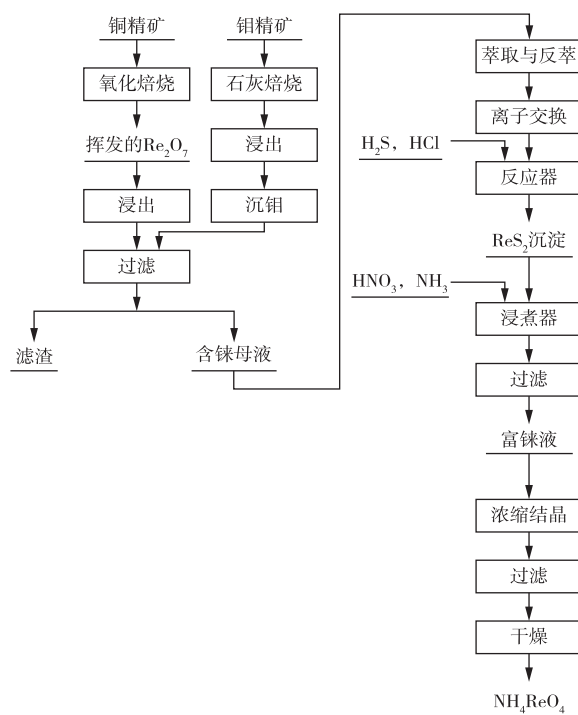


图1 精矿中铼的回收流程(改自文献[11])

Fig. 1 Recovery process of rhenium in concentrate (Modified from literature [11])

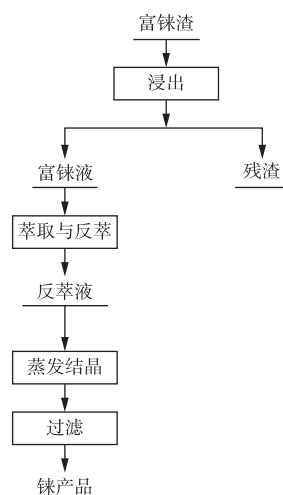


图2 现行工业下富铼渣中铼的回收流程(改自文献[12])

Fig. 2 Recovery process of rhenium from rhenium-rich slag in current industry (Modified from literature [12])

2 铼的分离富集技术

在铼元素回收工艺前期,浸出法是一种比较常见的方法,对铼进行富集以及简单分离。通常采用焙烧浸出法、碱焙烧浸出法、氧化浸出法、电氧化浸出法等对一次资源中的铼进行分离富集,而对二次资源中铼的富集则采用加压浸出法、置换浸出法、氧化浸出法等。

2.1 一次资源中铼的分离富集

2.1.1 焙烧浸出法

焙烧浸出法通常是含铼矿石(以辉钼矿为例)在高温下进行焙烧,低价态的 ReS_2 等硫化物转化为高价态的 Re_2O_7 , Re_2O_7 具有较强的挥发性,容易形成烟道气从焙烧产物中剥离出来,而 MoO_3 等物质很难挥发出来,从而实现铼的高效富集及钼、铼初步分离^[13]。再对灰分进行水浸处理,灰分中的 Re_2O_7 极易与水反应生成高铼酸,而灰分中的其他物质难溶于水,从而达到分离富集铼元素的目的。焙烧浸出法具有流程简单、操作简便、成本低,收益高,经过一次富集的灰分,再进行二次富集收率高等优点,但存在浸出产物高铼酸具有较强的腐蚀性、对设备耐腐蚀性要求较高、焙烧过程产生废气,污染环境等不足。无论是在实验室阶段,还是现行工业体系下,焙烧浸出法都具有明显优势及广泛的应用。

在焙烧阶段,采取一些工艺或辅助手段相较于传统焙烧工艺在很大程度上能够实现低耗能及铼的

高挥发,对此一些学者也做了很多研究。LI等^[14]对富铅辉钼矿进行酸浸预处理,去除了富铅辉钼矿中93.6%铅和97.4%钙,在550℃下焙烧100 min,铼的挥发率可达98.0%。同时采取了直接氧化焙烧,结果表明,在600℃条件下焙烧120 min后仅挥发了89.3%的铼。相较于直接氧化焙烧,酸浸-氧化焙烧铼挥发效果更好,并且提前除杂有利于其他元素的分离提取。JIANG等^[15]采用微波辅助手段辅助焙烧辉钼矿,在微波1300 W功率焙烧1.5 h,铼的挥发率达到88.12%,而钼的挥发率仅为5.15%。较之传统焙烧方法,微波辅助能够有效缩短加热时间,提升加热效率,这为辉钼矿精矿中的钼和铼的分离提供了新的途径。

在浸出阶段,赵恒勤等^[16]采用了水浸、焙烧后水浸、焙烧后氧化浸出、加氧化剂水浸等方法对辉钼矿焙烧烟尘进行浸出处理,结果表明,在焙烧后水浸条件下浸出效果最好,在200℃焙烧4 h后,在L/S=2、室温条件下浸出2 h,铼浸出率达到94%以上,钼浸出率降低到10%以下,且能实现钼和铼的有效分离。SUN等^[17]采用共挥发水浸法经纯化处理、构建骨架、焙烧挥发、浸出处理等步骤对辉钼矿精矿中的铼进行浸出分离(图3)。I段焙烧温度1050℃,焙烧时间30 min,99.9%的铼和90.4%的钼共挥发进入烟尘中;II段以500℃为临界,高于500℃收集产品为高纯度MoO₃(99.9%),收集500℃以下烟尘;III段在25℃,L/S=5条件下水浸低温烟尘30 min,最终铼浸出率高达98.6%。相较于传统焙烧水浸法,工艺流程较为完备、铼浸出率更高,且能够得到高纯度的MoO₃产品,缺点是焙烧温度过高、耗能较大。对于灰分,除中性水浸外,一些学者对于酸浸、碱浸也有一定研究,但普遍面临成本高、后期提纯阶段困难等问题^[18]。

2.1.2 碱焙烧浸出法

碱焙烧浸出法通常采用钙添加剂(如熟石灰)与含铼精矿发生反应,生成易溶于水或酸的Ca(ReO₄)₂和CaMoO₄,从而实现铼的选择性浸出。碱焙烧浸出法生成难挥发的Ca(ReO₄)₂和CaMoO₄,可以有效抑制钼和铼硫化物的挥发;该法原料廉价易获得,操作简单,成本低;较之传统焙烧浸出法,钙添加剂能与硫化物反应,实现固硫,消除焙烧过程中产生的环境问题。范晓慧等^[19]采用CaO、Ca(OH)₂、CaCO₃等不同钙添加剂对含铼钼精矿进行焙烧酸浸,结果表明,3种钙添加剂对铼的挥发均有较好的抑制作用。在相同焙烧温度下,Ca(OH)₂比CaO和CaCO₃

的固硫率高,固硫效果更好。在熟石灰/精矿=1,625℃条件下焙烧2 h,焙烧产物在90℃,L/S=5条件下用70 g/L的H₂SO₄浸出2 h,可得铼综合回收率79.51%。

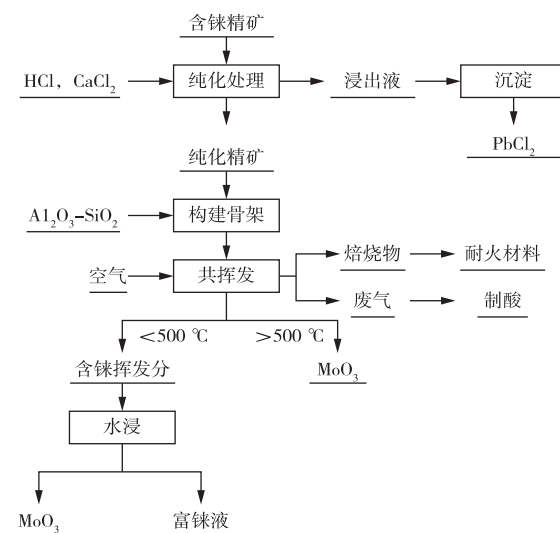


图3 共挥发水浸法示意图

Fig. 3 Sketch map of co-volatile water immersion method

2.1.3 氧化浸出法

氧化浸出法是含铼精矿、含铼硫化物烟尘等与氧化剂反应,将铼由低价态化合物转化为高价态离子态,使铼溶于H₂O₂等氧化剂溶液中,达到浸出目的。徐文芳等^[20]对铜生产过程中产出含铼中间尾料进行H₂O₂氧化浸出研究,结果表明,在80℃,终点pH=1.0,L/S=4条件下浸出5 h,铼浸出率81.72%,再经萃取与反萃、蒸发结晶等操作得到粗铼酸铵产品。对含铜浸出渣进行了硫化还原冶炼,得到铜产品,将最终浸出渣固化处理,作为矿山填充。工艺完备,废弃物能得到很好处理,绿色环保。HELBIG等^[21]对原铜页岩亚硫化粉尘进行氧化浸出研究,在酸与碱不同条件下采用KMnO₄、O₃等氧化剂进行浸出操作,分析对比不同环境下铼的浸出效果,结果表明,在1 mol/L NaOH,70 L/h O₂+95 g/m³ O₃,室温,固液比40 g/L条件下浸出7 h,铼浸出率84%。ABDOLLAHI等^[22]采用了Na/KClO₃溶液对辉钼矿中的钼和铼进行浸出试验,在酸性条件下浸出4 h,铼浸出率可达100%。

总之,利用氧化剂对含铼矿物进行浸出操作,铼的浸出效果较好。用H₂O₂溶液、O₃等氧化剂在浸出效果上低于Na/KClO₃等氧化剂,但其可作为清洁氧化剂与目标金属反应后可自然降解,无新增杂

质,产物较为环保,成本低,适合大规模工业化生产。用Na/KClO₃等氧化剂进行浸出操作,效果极佳,但成本偏高,产物对环境产生影响,且生成产物有强酸存在,对设备的耐腐蚀性有一定要求。

2.1.4 电氧化浸出法

NaClO作为氧化剂对辉钼矿浸出铼效果较好,但同样存在一些问题,NaClO在常温下容易分解,不便运输贮存,且浸出过程中NaClO消耗极大,工艺成本较高,很难用于工业化大生产中。现采用电氧化浸出法则可以很好地解决这一问题,通过电解NaCl溶液获得NaClO溶液与含铼精矿反应,使铼的硫化物转化为高铼酸钠进入溶液,达到电氧化浸出的目的。虽然电氧化浸出法存在耗能大、设备成本高等不足,但具有选择性强、电位易调控、反应条件温和、资源利用率高等优点。

MOLAEI等^[23]运用电氧化浸出法对辉钼矿进行浸出试验,结果表明,在一定范围内,混合物的pH、温度的升高对铼的浸出起到促进作用,但pH较于温度对铼的浸出影响不大,控制pH为8。除此之外,温度过高会使ClO⁻稳定性降低,转化为ClO₃⁻和Cl⁻,导致ClO⁻生成量减少,不利于浸出反应的进行,故控制温度为45℃。得到最佳电氧化浸出条件,在 $I=40\text{ A}$, $U=40\text{ V}$,45℃,pH=8条件下对混合物电解8 h,铼的浸出率达93%。曹占芳等^[24]采用了Na₂CO₃-NH₄HCO₃缓冲体系对辉钼矿中的钼和铼进行电氧化试验,在最佳条件下,钼、铼的浸出率分别为99.35%和99.79%,较之传统非缓冲体系钼、铼的浸出率分别提高了23.86%和26.50%。Na₂CO₃-NH₄HCO₃缓冲体系对辉钼矿的电氧化浸出具有较高的选择性、浸出效果好、pH更便于调节,操作更简单、浸出渣可直接作为铜冶炼原料,可实现多金属综合利用、对环境也更加友好。

2.2 二次资源中铼的分离富集

二次资源中铼浸出法通常是对废弃铂铼催化剂及含铼合金等固体废弃物物质中的铼进行富集回收的手段,包括加压浸出法、置换浸出法、氧化浸出法等^[25-26]。

2.2.1 加压浸出法

加压浸出法是目前较为先进的湿法冶金技术,通过加压手段强化化学反应过程,在二次资源中铼的浸出方面有一定的应用,具有浸出率高、流程简单、对环境友好等优点,同时存在成本高及对设备的耐压性有一定的要求等问题^[27]。

张焕然等^[28]对富铼砷滤饼进行加压浸出,酸性条件下,氧分压1.0 MPa,铼浸出率98.2%,硫残余

率94.5%。FAN等^[29]对废弃铂铼催化剂进行加压酸浸浸出铂、铼,在5 MPa,140℃,初始H₂SO₄浓度10%,L/S=4,350 r/min条件下浸出3 h,铼、铂的浸出率分别为98.11%和83.59%。李勇等^[30]在相对低压(0.5 MPa)下对失效铂铼催化剂进行加压浸出研究,在160℃,L/S=4,500 r/min,浸出剂Na₂CO₃用量为物料量的8%条件下反应150 min,铼浸出率98.5%。

2.2.2 氧化浸出法

郭瑞等^[31]用Na₂S₂O₈作为氧化剂对含钨、铼阳极泥进行氧化浸出试验,酸性条件下,铼浸出率大于99%。CHEN等^[32]采用H₂O₂作为氧化剂对废热电材料中的钨、铼进行氧化浸出,钨和铼的浸出效果较好,均为99.9%。郭建辉等^[33]对镍基含铼废合金进行氧化酸浸,结果表明,废合金粒度较小的情况下回收效果较好,采用粒度为71~100 μm的废合金作为浸出原料,铼、镍的浸出率均超过99%,而钨、钼几乎不浸出,初步实现了铼的有效富集。氧化浸出法具有适用范围广、设备简单、浸出率高等优点,在工业化大生产中同时存在操作有一定危险性、药品运输,保存方面成本高等问题。

2.2.3 置换浸出法

XU等^[34]对废弃砷钨滤饼在酸性条件下进行置换浸出试验,在2 mol/L H₂SO₄,初始Cu²⁺ 30 g/L,90℃,400 r/min,固液比100 g/L的条件下浸出4 h,铼浸出率93.18%。置换浸出法相较加压浸出法和氧化浸出法具有反应条件温和、方法简单、综合成本低等优点,同时还可以提高萃取剂和离子交换树脂的效率和寿命。

3 铼的提取回收方法

经分离富集阶段后铼主要以ReO₄⁻形式存在于溶液中,在纯化回收阶段,目前常用的方法是溶剂萃取法与离子交换法,此外沉淀法在工业回收方面有一定的应用,但其他如活性炭吸附法、萃淋树脂法等均在实验室研究阶段,基于技术、成本等方面原因未大规模应用,国内外众多学者开展了对铼的提取回收方法及相关新材料的研究。

3.1 溶剂萃取法

溶剂萃取法是利用溶质在两种互不相溶的溶剂中溶解度或分配系数的不同,使溶质从一种溶剂转移到另一种溶剂的方法,广泛应用于铼的萃取分离。溶剂萃取法具有选择性高、设备简单、成本低、处理量大、萃取剂易于回收,可重复利用等优点。所选用的萃取剂可分为酸性萃取剂、中性络合萃取剂、碱性

萃取剂^[35],对于不同金属离子,萃取剂萃取性能是不相同的,常用磷酸三丁酯(TBP)、三丁胺(TOA)、三烷基胺(N235)等作为富铼液中铼的萃取剂(图4)。

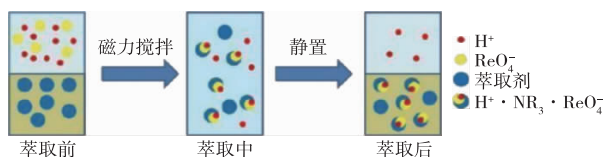


图4 溶剂萃取法回收铼的示意图

Fig. 4 Sketch map for recovery of rhenium by solvent extraction

CHEEMA等^[36]以TBP为萃取剂在高酸条件下对浸出液中的铼进行萃取试验,结果表明,在0.65 mol/L TBP、30℃、pH=-0.3、O/A=1:1的条件下萃取10 min,铼的萃取率大于99.6%。SALEHI等^[37]采用了溶剂萃取法分阶段从含铼浸出液中提取铼。I段采取D2EHPA-TBP体系对钼进行萃取,钼萃取率高达99.8%。II段萃取铼的最佳萃取条件为:体积分数10% TOA和10%癸醇为修饰剂、298 K、15 min、pH=-0.3、O/A=1:20,铼的萃取率99.6%。III段反萃铼最佳条件为:32%的NH₄OH溶液、O/A=2:1,铼反萃率99.7%,最终得到9.955 g/L铼的纯化液,钼浓度小于5 mg/L。较之传统萃取方法,分阶段对钼和铼进行萃取优势较为明显,工艺更加完备、萃取效果更好、产品纯度高。房孟钊等^[38]对污酸中的铼进行萃取研究,用N235为萃取剂直接进行萃取试验,铼萃取率相对较低,仅88.42%,并且对污酸处理量较大,不利于后续元素的分离。采取NH₄SCN+聚丙烯酰胺溶液、Na₂S、N12(具有还原性的硫化物)三种沉淀剂对铼先进行沉淀,发现N12沉淀效果最好,再将沉淀物溶解,并对溶解液进行萃取,最终铼萃取率达98%,以10%~12% NH₃·H₂O作为反萃取剂,铼反萃率99%。

3.2 离子交换法

离子交换法是利用离子吸附树脂从溶液中吸附铼,再经洗脱步骤得到较为纯净的铼溶液,具有处理量大、工艺成熟、效果稳定等优点,同时存在洗脱困难,且洗脱过程易产生大量废水、效率低等不足,回收成本方面相对有机溶剂萃取法较高,在对铼的回收方面通常与溶剂萃取法联用。

LAN等^[39]研究了201×7和D216两种离子交换树脂对含铼浸出液中铼和钼的吸附性能,结果表明,201×7整体性能较好,在铼的吸附方面,二者相

差并不大,但201×7对钼的吸附能力低于D216,这是由于D216的孔径更大,不仅能吸附铼,对钼的吸附性能要强于201×7,不利于钼和铼的分离。用8 mL树脂吸附2 h,201×7对铼的吸附率达95%,对树脂再经两段洗脱,最终洗脱液的铼浓度达到4.7 g/L。CAO等^[40]用D301树脂对钼精矿电氧化浸出液中的铼进行吸附试验,结果表明,当温度为30℃,pH=8,吸附时间为1 h时,铼和钼的吸附率分别为93.46%和3.57%,D301树脂对铼和钼的分离系数为169.56。陈昆昆等^[41]运用静态吸附法对比分析了D296、D318、370、717、711、D302-II等6种阴离子交换树脂对含铼合金废料浸出液中的铼的吸附性能,发现D296吸附效果最好。通过改善吸附条件进行动态吸附,铼吸附率高达97.91%。ZHANG等^[12]相较于传统废弃物回收铼工艺省略了沉淀、浸出步骤,直接对废酸进行阴离子交换树脂吸附。由于废酸中铼含量较少,其他杂质含量较多,采用沉淀剂沉淀、浸出一方面铼会损失约30%,另一方面沉淀剂价格昂贵,且有沉淀剂的存在不利于其他元素回收。直接离子交换工艺展现优良的回收性能,铼吸附率大于90%,在铜冶炼过程产生的废酸中铼的回收方面已有一些应用。

3.3 活性炭吸附法

活性炭具有大量细小孔隙,其表面积巨大,可应用于含铼溶液中铼的吸附。活性炭吸附法具有低价、低耗能、耐酸碱、耐热以及很高的化学稳定性等优点,经济环保,具有较强耐受性,在这些方面强于溶剂萃取法和离子交换法,但在吸附回收效果上,不如溶剂萃取法和离子交换法。活性炭吸附量较小,在实际应用中往往存在对活性炭需求量较大、多次重复利用较为困难等问题。对于将活性炭应用于铼的提取回收方面,国内外已有一些研究报道。

周迎春等^[42]模拟了钼精矿浸出液中的钼和铼成分,探究了活性炭粒径、溶液温度及酸度对活性炭吸附铼性能,结果表明,温度、酸度相同时,相同质量活性炭的粒径越小,对铼的吸附性能越好,可能是接触面积增大导致的;随着温度升高,活性炭吸附性能降低;酸度的改变对铼的吸附影响不大,但对钼的吸附产生一定影响。在酸性条件下,对钼有一定的吸附能力,但pH较高时对钼基本不吸附,最佳吸附条件下,对铼的吸附率达96.1%,分离系数大于3 000,这就为钼铼分离提供了很好的条件。SEO等^[43]采用活性炭吸附法对辉钼矿浸出液中的铼进行吸附中试试验,在20℃,pH=6~8条件下吸附8 h,得到

14.4 mg/g 铈和 4.2 mg/g 钼的负载炭,再对负载炭进行洗脱操作,选取 NaOH 与 NH_4OH 溶液作为洗脱剂,结果表明, NH_4OH 溶液洗脱效果优于 NaOH 溶液,在 1 mol/L NH_4OH ,95 °C 条件下洗脱 4 h,得到 2.8~3.2 g/L 铈和 0.6~0.8 g/L 钼。

3.4 沉淀法

沉淀法是一种高效分离金属离子,尤其是较低浓度离子的可靠方法^[44]。对于大多数富铈液(30~400 mg/L)中铈的回收,通常采用溶剂萃取法和离子交换法,而对于铈浓度较低(15 mg/L 以下)且成分复杂的溶液,相比以上两种方法,采用沉淀法提取回收具有一定优越性^[45]。沉淀法可分为加碱沉淀法、硫化物沉淀法、铁氧化物沉淀法等方法,通常采用硫代硫酸钠作为从含铈溶液中沉铈的沉淀剂。化学沉淀法具有工艺流程简单、工艺成熟、效率高、反应稳定、不需外界添加设备,工业化生产中成本相对较低等优点。

陈杭^[46]对铜冶炼废液进行沉铈研究,最佳条件下,铈的沉淀率分别为 99.95%,沉淀效果较好,富铈渣中铈占比 2.3%,极大提高了铈在产物中的占比,有利于下一步铈的分离提纯。HONG 等^[47]采用硫化物沉淀法对铜冶炼废酸中的铜、铈进行研究,结果表明, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 对铈的回收效果较佳,反应过程中加入一定量的絮凝剂可以有效缩短沉淀时间,在添加质量分数 0.01% 的 PA 絮凝剂(聚丙烯酰胺)后,沉淀时间由 90 min 缩短到 15 min,铈沉淀率 98.89%。李静^[48]利用铜的硫化物、铈的硫化物和砷的硫化物溶度积不同采取 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分步沉淀法对含铈废液进行研究。I 段铜的硫化物溶度积最小,控制条件优先沉铜,II 段铈的硫化物溶度积次之,控制条件进行沉铈操作,接近 100% 的铈沉淀出来,砷基本不沉淀。分步沉淀法相对于直接沉淀法可以很好地实现铜、铈分离,在铈的回收利用方面有着明显的优势。

3.5 溶剂浸渍树脂法

溶剂浸渍树脂是将离子交换树脂浸泡在萃取剂中,使树脂交联的骨架内含有萃取剂^[49]。溶剂浸渍树脂法具有溶剂萃取法、离子交换法的优点,也是一种分离回收效果较好的溶剂萃取技术。GUO 等^[50]制备了由惰性树脂 LS-300、Alamine304-1 和 PVA 薄膜组成的新型包覆溶剂浸渍树脂 304-csirs 用于高酸条件下铈的回收,其中 PVA 薄膜可以提高 Alamine304-1 在 LS-300 树脂内的稳定性。在配制的钼、铈溶液中,经过五次验证性吸附-解吸,发现其

对铈的吸收率稳定在 97.79%,用 304-csirs 从一个铜冶炼厂产生的废酸中回收了 99.87% 的铈,展现了其优异的吸附性能。

3.6 萃淋树脂法

萃淋树脂又称萃取剂浸渍树脂,是以苯乙烯-二乙烯苯为骨架具有大孔结构和含有一种选择性萃取剂的共聚物的总称^[51]。它是采用悬浮聚合原理由萃取剂通过干、湿法等手段加入多孔材料制得。萃淋树脂法在操作方面类似于离子交换法,作用机理方面与溶剂萃取法一致,既具有萃取剂选择性分离效果好的优点,又具备离子交换树脂操作较简单的特点,适用于铈的回收,但同时存在相对于溶剂浸渍树脂合成成本较高等问题^[52]。利用萃淋树脂法对从含铈溶液中回收铈,已有一些相关研究报道。蒋克旭等^[53]采用多孔 SiO_2 粉末与萃取剂 N235 混合,再与环状树脂缩合,成功设计合成了一种新型三烷基胺萃淋树脂(L-N235)。将其应用于铈、钼的分离,酸度较低时,钼、铈都能被很好的吸附,并不能实现分离,但 pH 在 6~8 时对铈的提取率达 70%,对钼基本不吸附。结果表明,通过调节合适酸度,L-N235 可实现钼、铈的分离。

4 结论与展望

随着国防、科技、航空航天等领域的不断发展,铈作为战略性金属元素,具有优异的理化性能,在很多领域起到了至关重要的作用,预计至 2030 年,我国铈需求量可能达到 2~3 倍增长。铈资源清洁、高效的富集回收利用已成为亟需解决的问题,对于推动资源可持续利用及国家长远发展具有重要的战略意义。基于上述对于铈富集、回收方法作用原理及优缺点的总结,提出今后应关注的几点研究建议。

1) 焙烧浸出法作为从矿产资源中富集铈主流的工艺手段,尽管运用酸浸-焙烧、微波等工艺或辅助手段在一定程度上能够提高挥发率、减少杂质,但同时存在成本过高、技术不成熟等问题,大部分处理手段仅存在于实验室阶段,因此,更新工艺及烟尘回收设备,减少成本、扩大生产规模成为亟需解决的问题。

2) 萃淋树脂法、溶剂浸渍法分离回收效果较之传统回收手段具有一定的优势,由于合成成本相对较高等原因,在实际生产回收中应用并不广泛。目前对于新型吸附复合材料及生物质吸附材料的研究也取得了一定的成果,开发新型清洁、低成本、高效的分离材料是一条较好的途径,在铈的富集与回收方面具有重要意义。

3)全球每年有20%以上的铼来源于二次资源,从二次资源中回收铼,在资源重复利用、环境保护方面有着重要意义,对于二次资源中铼的回收要给予更多的关注。回收过程中主要面临的问题为铼的溶解,反应条件较为苛刻,探究反应条件温和的浸出新工艺应该成为日后研究的方向。

参考文献

- [1] U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2018[R]. New York: U. S. Geological Survey, 2018.
- [2] 李来平,刘燕,曹亮,等. 铼技术研究进展[J]. 中国钼业, 2020, 44(4): 1-6.
LI L P, LIU Y, CAO L, et al. Research progress of rhenium technology[J]. China Molybdenum Industry, 2020, 44(4): 1-6.
- [3] 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. Talking about the enrichment law and comprehensive utilization of rhenium[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2018, 36(11): 70-72.
- [4] 李红梅,贺小塘,赵雨,等. 铼的资源应用和提取[J]. 贵金属, 2014, 35(2): 77-81.
LI H M, HE X T, ZHAO Y, et al. Resources, application and extraction status of rhenium[J]. Precious Metals, 2018, 36(11): 77-81.
- [5] 罗明标,席群丽,程雪萌,等. 从砂岩型铀矿中综合回收铼研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(8): 20-27.
LUO M B, XI Q L, CHENG X M, et al. Research progress on comprehensive recovery of rhenium from sandstone type uranium deposit[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(8): 20-27.
- [6] 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.
- [7] 卢晓锋,朱纪念,卢苏君,等. 高温合金中铼金属回收制备高纯铼酸铵研究[J]. 稀有金属, 2021, 45(8): 972-979.
LU X F, ZHU J N, LU S J, et al. Preparation of high purity ammonium perrhenate from waste superalloys[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2021, 45(8): 972-979.
- [8] Focus on Catalysts Group. Catalysts. rhenium: market outlook to 2020, 10th edition 2015 [J]. Focus on Catalysts, 2015(8): 2. DOI: 10. 1016/j. focat. 2015. 07. 050.
- [9] 廖仁强,刘鹤,李聪颖,等. 从铼的地球化学性质看我国铼找矿前景[J]. 岩石学报, 2020, 36(1): 55-67.
LIAO R Q, LIU H, LI C Y, et al. Rhenium resource exploration prospects in China based on its geochemical properties[J]. Acta Petrologica Sinica, 2020, 36(1): 55-67.
- [10] 周成胶,张刚阳,张丁川. 铼金属矿床类型、元素赋存形式和富集机制[J]. 地质科技通报, 2021, 40(4): 115-130.
ZHOU C J, ZHANG G Y, ZHANG D C. Types, element occurrence forms and enrichment mechanisms of rhenium metal deposits[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2021, 40(4): 115-130.
- [11] 齐笑晨,杨淑敏,梁坤豪,等. 矿产资源和二次资源中铼的提取与回收技术[J]. 化工时刊, 2022, 36(4): 19-24.
QI X C, YANG S M, LIANG K H, et al. Extraction and recovery of rhenium from mineral resources and secondary resources [J]. Chemical Industry Times, 2022, 36(4): 19-24.
- [12] ZHANG B, LIU H Z, WANG W, et al. An innovative technique for recycling dissipated metal rhenium from the waste acid in copper smelting process[J]. China Geology, 2020, 3(2): 350-352.
- [13] 党晓娥,孟裕松,王璐,等. 铜钼矿冶炼过程铼的行为研究与工业应用实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(6): 45-52.
DANG X E, MENG Y S, WANG L, et al. Behavior of rhenium during smelting of copper-molybdenum ore and its industrial practice[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(6): 45-52.
- [14] LI G H, YOU Z X, SUN H, et al. Separation of rhenium from lead-rich molybdenite concentrate via hydrochloric acid leaching followed by oxidative roasting [J]. Metals, 2016, 6(11): 282. DOI: 10. 3390/met6110282.
- [15] JIANG T, ZHOU L F, PENG Z W, et al. Separation of rhenium and molybdenum from molybdenite concentrate by microwave-assisted roasting [C]//HWANG J Y, PISTORIUS P C, GERARDO R F, et al. 7th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. The Minerals, Metals & Materials Society, 2016: 69-76.
- [16] 赵恒勤,井小静,刘红召,等. 钼精矿焙烧烟尘中回收铼和钼的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(2): 47-50.
ZHAO H Q, JING X J, LIU H Z, et al. Study on recovery of rhenium and molybdenum from roasting dust of molybdenum concentrate[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(2): 47-50.
- [17] SUN H, YU J J, LI G H, et al. Co-volatilizing-water leaching process for efficient utilization of rhenium-

- bearing molybdenite concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2020, 192: 105284. DOI: 10. 1016/j. hydromet. 2020. 105284.
- [18] 井小静,赵恒勤,刘红召,等. 钼精矿焙烧烟尘中回收铼的研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(11): 42-46,55.
- JING X X, ZHAO H Q, LIU H Z, et al. Progress on rhenium recovery from roasted dust of molybdenum concentrate[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(11):42-46,55.
- [19] 范晓慧,汪国靖,甘敏,等. 钙化焙烧-酸浸工艺提取钼精矿中铼的研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(6): 71-75.
- FAN X H, WANG G J, GAN M, et al. Extraction of rhenium from molybdenum concentrates by calcification roasting and acid leaching[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2017, 37(6): 71-75.
- [20] 徐文芳,张鹏,张妮,等. 铜生产过程中产出含铼中间尾料的浸出研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(3): 44-48.
- XU W F, ZHANG P, ZHANG N, et al. Study on leaching of rhenium-bearing tailings in copper production[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(3): 44-48.
- [21] HELBIG T, GILBRICHT S, LEHMANN F, et al. Oxidative leaching of a sulfidic flue dust of former copper shale processing with focus on rhenium[J]. Minerals Engineering, 2018, 128: 168. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2018. 08. 028.
- [22] ABDOLLAHI H, NOAPARAST M, SHAFAEI S Z, et al. Acidic leaching with chlorate as oxidizing agent to extract Mo and Re from molybdenite flotation concentrate in a copper plant[J]. Separation Science and Technology, 2015, 50(15): 1059348. DOI: 10. 1080/01496395. 2015. 1059348.
- [23] MOLAEI R, SHARIAT M H, ZAKERI A R, et al. Rhenium(VII) recovery via electro-oxidation process[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2011, 14(1): E1-E3.
- [24] 曹占芳,钟宏,姜涛,等. 德兴铜矿辉钼矿精矿的选择性电氧化浸出与分离过程[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(8): 2290-2295.
- CAO Z F, ZHONG H, JIANG T, et al. Selective electric-oxidation leaching and separation of Dexing molybdenite concentrates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(8): 2290-2295.
- [25] 李进,郭瑞,王靖坤,等. 含铼渣处理工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(7): 41-43,57.
- LI J, GUO R, WANG J K, et al. Process study on treatment of rhenium-bearing slag [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(7): 41-43,57.
- [26] 陈昆昆,操齐高,张卜升,等. 高温合金酸浸液回收高纯铼酸铵试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(9): 45-48.
- CHEN K K, CAO Q G, ZHANG B S, et al. Experimental study on recovery of high purity ammonium rhenate from acid leaching solution of superalloy[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(9): 45-48.
- [27] 王海北,李贺,王玉芳. 稀贵金属加压浸出技术现状及展望[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(6): 1-9.
- WANG H B, LI H, WANG Y F. Status and prospect on pressure leaching technologies for rare and precious metals[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(6): 1-9.
- [28] 张焕然,刘晓英,袁水平,等. 富铼神滤饼加压浸出工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2015, 44(5): 59-62.
- ZHANG H R, LIU X Y, ZHONG S P, et al. Study on pressure leaching process of arsenic-rhenium filter cake[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2015, 44(5): 59-62.
- [29] FAN X X, YANG J Z, YANG N, et al. Experimental research on the pressure oxygen leaching rhenium of waste platinum-rhenium catalyst with low acid[C]// IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019, 218(1). 012066. DOI: 10. 1088/1755-1315/218/1/012066.
- [30] 李勇,吴喜龙,赵雨,等. 加压浸出法从失效重整催化剂中分离铂铼[J]. 贵金属, 2021, 42(3): 41-46.
- LI Y, WU X L, ZHAO Y, et al. Separation of Pt and Re from spent reforming catalysts by pressure leaching[J]. Precious Metals, 2021, 42(3): 41-46.
- [31] 郭瑞,许万祥,王靖坤,等. 含钨含铼阳极泥处理工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(10): 55-57,85.
- GUO R, XU W X, WANG J K, et al. Study on the treatment process of anode slime containing Ruthenium and rhenium [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(10): 55-57,85.
- [32] CHEN X, TAN Z, WU Y F, et al. Eco-friendly H_2O_2 leaching for noble-metals Re and W selective recovery from waste thermoelectric materials [J]. Thermal Science and Engineering Progress, 2020, 19: 100563. DOI: 10. 1016/j. tsep. 2020. 100563.
- [33] 郭建辉,苏涛,刘刚,等. 镍基含铼废合金氧化酸浸工艺[J]. 过程工程学报, 2015, 15(3): 406-411.
- WU J H, SU T, LIU G, et al. Oxidizing acid leaching of nickel-based waste superalloys containing rhenium[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2015, 15(3): 406-411.
- [34] XU S H, SHEN Y K, YU T N, et al. High-efficiency

- oxidant-free leaching of rhenium from arsenic-rhenium filter cake[J]. JOM, 2021, 73(3): 913-922.
- [35] 朱华芳, 高洁, 郭亚飞, 等. 溶剂萃取法提锂的研究进展[J]. 广东微量元素科学, 2010, 17(11): 25-30.
ZHU H F, GAO J, GUO Y F, et al. Progresses on solvent extraction for lithium recovery from brines[J]. Guangdong Trace Elements Science, 2010, 17(11): 25-30.
- [36] CHEEMA H A, ILYAS S, MASUD S, et al. Selective recovery of rhenium from molybdenite flue-dust leach liquor using solvent extraction with TBP[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 191: 116-121.
- [37] SALEHI H, TAVAKOLI H, ABOUTALEBI M R, et al. Recovery of molybdenum and rhenium in scrub liquors of fumes and dusts from roasting molybdenite concentrates[J]. Hydrometallurgy, 2019, 185: 142-148.
- [38] 房孟钊, 李伟. 从污酸中萃取铼的工艺试验研究[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(6): 103-107.
FANG M Z, LI W. Process tests of extracting rhenium from waste acid [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(6): 103-107.
- [39] LAN X, LIANG S, SONG Y. Recovery of rhenium from molybdenite calcine by a resin-in-pulp process[J]. Hydrometallurgy, 2006, 82(3/4): 133-136.
- [40] CAO Z F, ZHONG H, JIANG T, et al. Separation of rhenium from electric-oxidation leaching solution of molybdenite[J]. Journal of Central South University, 2013, 20(8): 2103-2108.
- [41] 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 K K, WU X, WANG Z J. Study on rhenium adsorption from rhenium-bearing acidic solution by D296 resin[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(7): 43-46.
- [42] 周迎春, 冯世红, 周艳军. 活性炭吸附法分离铼钼的研究[J]. 化工生产与技术, 2003, 10(5): 7-9, 51.
ZHOU Y C, FENG S H, ZHOU Y J. Study on the separation of rhenium and molybdenum by the method of active carbon adsorption [J]. Chemical Production and Technology, 2003, 10(5): 7-9, 51.
- [43] SEO S Y, CHOI W S, YANG T J. Recovery of rhenium and molybdenum from a roaster fume scrubbing liquor by adsorption using activated carbon[J]. Hydrometallurgy, 2012, 129-130: 145-150.
- [44] LIU X H, ZHONG M L, CHEN X Y, et al. Separating lithium and magnesium in brine by aluminum-based materials[J]. Hydrometallurgy, 2018, 176: 73-76.
- [45] ABISHEVA Z S, ZAGORODNYAYA A N, BEKTURGANOV N S. Review of technologies for rhenium recovery from mineral raw materials in Kazakhstan[J]. Hydrometallurgy, 2011, 109(1/2): 1-8.
- [46] 陈杭. 废酸选择性沉铼试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(11): 49-53.
CHEN H. Study on rhenium selective precipitation from waste acid [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(11): 49-53.
- [47] HONG T, ZHENG T, LIU M B, et al. Investigation on the recovery of rhenium in the high arsenite wash acid solution from the copper smelting process using reducing sulfide precipitation method [J]. Hydrometallurgy, 2020, 195(1): 105402. DOI = 10. 1016/j. hydromet. 2020. 105402.
- [48] 李静. 化学沉淀法分离铜冶炼废酸中的铜和铼[J]. 湿法冶金, 2016, 35(5): 440-443.
LI J. Separation of copper and rhenium from copper smelting waste acid by chemical precipitation [J]. Hydrometallurgy of China, 2016, 35(5): 440-443.
- [49] 陈晓亮, 刘军深, 袁延旭, 等. 溶剂浸渍树脂稳定化研究进展[J]. 鲁东大学学报(自然科学版), 2014, 30(3): 231-236.
CHEN X L, LIU J S, YUAN Y X, et al. Research progress in stabilization of solvent impregnated resins[J]. Journal of Ludong University (Natural Science Edition), 2014, 30(3): 231-236.
- [50] GUO X Y, MA Z C, LIU G W, et al. Adsorption of Re(VII) by coated solvent-impregnated resins containing Alamine 304-1 from sulfuric acid solutions [J]. Rare Metals, 2020, 39(8): 942-950.
- [51] 刘郁, 陈继, 陈厉. 离子液体萃淋树脂及其在稀土分离和纯化中的应用[J]. 中国稀土学报, 2017, 35(1): 9-18.
LIU Y, CHEN J, CHEN L. Preparation of supported ionic liquids and their applications in rare earths separation and purification [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2017, 35(1): 9-18.
- [52] 王松泰, 谈定生, 刘书祯. 萃淋树脂在有色金属分离中的研究和应用[J]. 中国有色冶金, 2008, 37(1): 27-30.
WANG S T, TAN D S, LIU S Z. Study and application on solvent impregnated resins technique in separation of nonferrous metals [J]. China Non-Ferrous Metallurgy, 2008, 37(1): 27-30.
- [53] 蒋克旭, 翟玉春, 熊英, 等. 新型三烷基胺萃淋树脂合成及提取分离铼钼研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2010(2): 35-37.
JANG K X, ZHAI Y C, XIONG Y, et al. Study on the extraction and separation of rhenium and molybdenum by levetrel resins containing trialkyl amine [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2010(2): 35-37.