用离子交换树脂法从金堆城钼冶炼废酸中回收铼的工业应用

符新科[1]，刘红召[2,3,4]，王寒飞[1]，张博[2,3,4]

1. 金堆城钼业股份有限公司，陕西 华县 714104；
2. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所，河南 郑州 450006；
3. 自然资源部多金属矿综合利用评价重点实验室，河南 郑州 4500063；
4. 河南省黄金资源综合利用重点实验室，河南 郑州 450006

中图分类号：X758　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001－0076(2021)03－0060－06
DOI：10.13779/j.cnki.issn1001－0076.2021.03.009

摘要　从钼冶炼废酸中高效回收铼一直是研究的热点，本文结合金堆城钼矿中铼回收相关研究，分析了用强碱性阴离子交换树脂和弱碱性阴离子交换树脂吸附回收铼的工艺流程、技术指标和优缺点。目前采用弱碱性阴离子交换树脂直接吸附法，从钼精矿焙烧废酸中回收铼，粗铼酸铵产品经2～3次溶解结晶，制备出合格铼酸铵产品，废酸中铼含量平均为17.86 mg/L，离子交换过程铼吸附率为97.5%，解吸附率为99.7%，总回收率为91.6%，高铼酸铵产品纯度可达99.99%。该生产工艺具有流程简单、生产稳定、技术指标好的特点，具有较好的推广应用前景。

关键词　铼；离子交换；废酸；钼精矿；蒸发结晶；高铼酸铵

1　前言

铼是一种稀有高熔点金属，基于其特殊的物化性质，在国防、航天航空和石油化工等高科技领域具有重要用途[1,2]。铼具有优异的高温性能，约70%的铼被用于制造各种超级合金[3,4]，在航空发动机和蒸汽轮机用镍基铼合金中，金属铼具有不可替代的作用。此外，石油裂解加氢催化剂中[5]，铼也发挥着重要的作用。随着我国航空发动机生产技术的日趋完备以及高新技术产业的快速发展，未来我国对铼资源的需求，将会有较大幅度的提高。

铼没有独立矿床，多与辉钼矿或硫化铜矿物伴生或者共生，我国铼资源主要分布在德兴铜钼矿、宝山钼矿、金堆城钼矿和栾川钼矿等矿石中[6-8]，除德兴铜钼矿外，大部分矿石中铼含量不高，钼精矿中铼含量普遍在15～40 g/t之间。由于含量低，铼多作为钼冶炼或者铜冶炼的副产品综合回收。金堆城钼矿是我国最重要的钼矿山之一，探明钼金属储量29.3万t，矿石中伴生铼占钼的0.00004%，折合铼金属量11.7t。

金堆城钼业股份有限公司（以下简称金堆城钼业）长期都非常重视共伴生资源的综合回收，特别是对钼伴生铼的回收，经长期持续的技术攻关，获得了一系列技术成果[9-14]。早期，金堆城钼业钼炉料产品部主要研究用强碱性阴离子交换树脂综合回收铼，实现技术突破并建成了铼回收生产线，成功产出铼酸铵产品。但长期生产发现在原有工艺中，所用的强碱性阴离子交换树脂在循环使用性能、解吸效果、铼酸铵产品纯度方面，还有待于进一步提升。2017年，金堆城钼业和中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所共同研发了从钼冶炼废酸中回收铼的新技术，在树脂的选型和工艺上，均取得新的进展，克服了以上技术问题，实现了钼冶炼废酸中铼的高效回收，技术指标优异，铼酸铵产品纯度可以达到99.99%。

本文主要综述了金堆城钼业钼炉料产品部原有的和现阶段的铼综合回收生产工艺和技术指标，并分析了现阶段与钼伴生的铼综合利用存在的问题，为后续与钼伴生和铼资源高效综合回收提供参考。

收稿日期：2021－05－07
基金项目：国家重点研发计划课题，黄河流域中原城市群重点行业固废资源环境属性与综合解决方案（2020YFC1908801）
作者简介：符新科（1971－），男，汉族，陕西宝鸡人，本科，高级工程师，长期从事钼焙烧冶炼过程中金属回收技术研究，Email：Xk6201012@163.com。

2　回收铼的原料

目前,金堆城钼业钼炉料产品部主要采用两台多膛炉和两台回转窑进行钼精矿焙烧,1 号多膛炉用于生产高溶性氧化钼,2 号多膛炉用于生产钼铁用氧化钼,两台回转窑主要用于生产钼铁用氧化钼产品。两台多膛炉焙烧烟气经电收尘后合并,两台回转窑烟气经散热器降温后,进布袋收尘,布袋收尘后的烟气和多膛炉收尘后烟气合并,进入制酸系统。烟气进入制酸前,需要进行喷淋处理,脱除颗粒物,同时除掉烟气中的氟,避免后续制酸系统设备的腐蚀。在烟气喷淋过程中,铼也进入到废酸中,得以富集,该废酸是现阶段金堆城钼业回收铼的最主要原料。

不同班次钼冶炼废酸的铼含量如表 1 所示,可以看出,铼平均含量为 17.86 mg/L。废酸中主要杂质元素含量如表 2 所示,可以看出,废酸中主要杂质元素是钼和硫,含量分别为 1.13 g/L 和 105 g/L,其他杂质元素如 Si、Cl、Na、Al 和 Fe 等含量较低,Se 含量为 4.2 mg/L。

表 1　金堆城钼业钼炉料产品部钼冶炼废酸铼含量

Table 1　Rhenium content in waste acid from molybdenum smelting in sulphuric acid plant

编号	1	2	3	4	5
铼含量/(mg · L^{-1})	16.75	17.47	15.90	17.00	13.97
编号	6	7	8	9	均值
铼含量/(mg · L^{-1})	18.70	20.93	21.40	18.65	17.86

表 2　金堆城钼业钼炉料产品部钼冶炼废酸主要杂质元素含量

Table 2　Content of main impurity elements in waste acid from molybdenum smelting in sulphuric acid plant

成分	Mo	S	Cl	Si	Na	Al	Fe	Mg	Se*
含量/(g · L^{-1})	1.13	105	0.20	1.24	0.11	0.06	0.10	0.03	4.2

备注:标记“ * ”的单位为 mg/L。

3　金堆城铼回收工艺流程

3.1　强碱性阴离子交换树脂吸附技术

3.1.1　主要工艺流程

金堆城钼业是国内比较早开展了从钼冶炼废酸中回收铼的企业,早期采用中和 - 离子交换工艺回收铼,主要工艺流程如图 1 所示。

中和 - 离子交换工艺回收铼,首先将废酸打入到搅拌桶,加入石灰乳,控制终点 pH 5 ~ 8,脱除废酸中大部分的硫酸根离子,采用板框压滤机过滤后,将滤液打入到装有强碱性阴离子交换树脂的离子交换柱进行吸附,待离子交换柱吸附饱和后,用去离子水冲洗至中性,然后先用氨水解吸钼,解吸完毕后用 2N 的硫氰酸铵溶液解吸铼,采用大量的氯化铵溶液洗涤解吸后的离子交换柱,使其再生,再生后的离子交换树脂,经去离子水充分洗涤后,进入下一轮吸附环节。

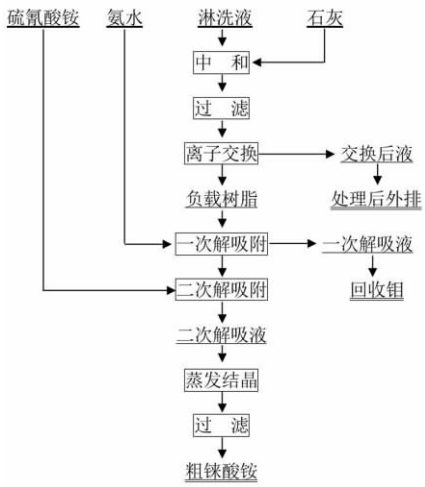

图 1　中和 - 离子交换法从废酸回收铼的工艺流程

Fig. 1　Technology flowsheet of rhenium recovery of from waste acid by neutralization - ion exchange method

3.1.2　主要技术指标

根据实验室试验结果,中和 - 离子交换工艺回收铼的主要技术指标如表 3[15],可以看出,在中和过程中,铼损失率控制在 10% 以下,离子交换吸附阶段,铼吸附率为 92.5%,解吸率 92.5%,铼总回收率控制在 79% 以上。

表 3　中和 - 离子交换法主要技术指标

Table 3　Main technical indexes of neutralization - ion exchange method

工序	中和铼损失率	铼吸附率	解吸率	铼总收率
回收率/%	10	92.5	92.5	77.0

3.1.3　工艺特点及存在问题

金堆城钼业建成中和 - 离子交换工艺生产线后,能够顺利生产出高铼酸铵产品,但经长时间的运行后,发现了树脂循环使用性能差的问题。在对含铼浓度为 20 ~ 30 mg/L 的废酸吸附时,装有新树脂的离子交换柱运转 20 ~ 30 d,流出液铼浓度达到 1 mg/L,而吸附 - 解

吸－再生操作5次以上的离子交换柱,运转仅2～3 d,流出液铼浓度就达到5 mg/L以上,吸附效果变差。

为量化离子交换树脂的衰减情况,在生产过程中,对使用次数不同的树脂开展了吸附性能测试。测试采用静态吸附法,具体试验方法为:将不同使用次数的离子交换树脂再生完毕后,用量筒准确量取10 mL湿树脂,将其加入到2 L废酸中,在25 ℃搅拌条件下进行静态吸附24 h后,分析吸附后液中铼含量,以计算出铼的吸附量,将其与新树脂的吸附量对比。从图2中结果可以看出,经过5次使用后,离子交换树脂的吸附率变为新树脂的80.9%,吸附率衰减明显。

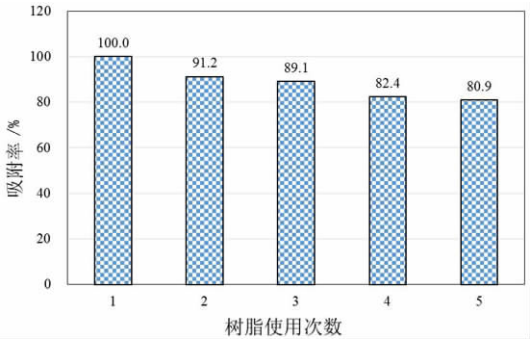

图2 强碱性阴离子交换树脂吸附率衰减情况

Fig. 2 Attenuation of adsorption rate of strong basic anion exchange resins

结合文献[16]的研究结果,对于强碱性阴离子交换树脂,采用2N硫氰酸铵溶液解吸附后,树脂上负载了SCN^-离子。解吸附后的树脂经过碱洗、酸洗进行再生,但其树脂上负载的SCN^-离子不能够完全被洗脱,这可能是树脂经多次使用后,性能衰减的最主要原因。

3.2 弱碱性阴离子交换树脂吸附技术

3.2.1 工艺流程

基于上述工艺存在的技术问题,金堆城钼业和中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所开展了提高铼回收率的相关研究工作,根据研究结果,对早期的铼回收工艺进行了改造,改用弱碱性阴离子交换树脂吸附铼,具体工艺流程如图3所示。

弱碱性阴离子交换树脂回收铼工艺,是将废酸冷却至室温,并放置24 h后,过滤掉颗粒物,之后经板框压滤机和精密过滤机过滤后,将滤液通入离子交换柱进行吸附,吸附饱和后,采用质量浓度为2.5%的氨水进行解吸,解吸液量约为树脂体积的2～3倍,解吸附完成后,将离子交换柱通入去离子水,洗涤至接近中性后,通入低浓度硫酸溶液,将树脂转化为硫酸根型,即可进入下一轮吸附。解吸液通过蒸发－冷却结晶,可以得到粗铼酸铵产品。

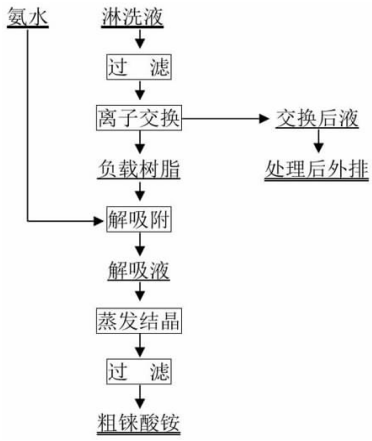

图3 弱碱性阴离子交换树脂回收铼的工艺流程

Fig. 3 Process flowsheet of rhenium recovery by weakly basic anion exchange resin

3.2.2 主要技术指标

在铼回收生产过程中,以完成吸附、解吸附和铼酸铵蒸发结晶操作为一个周期,统计了不同物料中铼的金属量,具体结果如表4所示。以生产周期2为例,进入离子交换柱的废酸中铼总金属量为21.7 kg,吸附到离子交换柱上的铼金属量为20.9 kg,折合吸附率为96.3%;解吸后得到的解吸液中的铼金属量为19.9 kg,对比上柱金属量20.9 kg,折算解吸附率为99.0%;通过蒸发结晶,得到粗铼酸铵产品中的铼金属量为19.8 kg,对比废酸中的铼金属量,折合铼的总收率为91.2%。通过表4可以看出,三个生产周期,平均铼吸附率为97.5%,解吸附率为99.7%,铼总回收率为91.6%。需要说明的是,在蒸发结晶过程中,还有部分铼保留在蒸发母液中,目前,蒸发母液集中存放,未进行进一步的回收,因此,该统计过程未将其中的铼统计在内。

表4 铼回收过程主要技术指标

Table 4 Main technical indexes of rhenium recovery process

编号	不同物料中铼金属量/kg				吸附率/%	解吸率/%	总收率/%
	废酸	离子交换柱	解吸液	铼酸铵			
1	27.2	26.8	27.1	25.3	98.5	101.1	93.0
2	21.7	20.9	20.7	19.8	96.3	99.0	91.2
3	22.5	22.0	21.8	20.4	97.8	99.1	90.7
平均值					97.5	99.7	91.6

3.2.3 工艺特点

弱碱性阴离子交换树脂法回收铼具有收率高、工艺简单、成本低和生产稳定等优点。回收率高主要表现在未计入蒸发母液中铼情况下,铼总收率达到

91.6%;相比于原有的中和 - 离子交换工艺,采用将废酸过滤后直接离子交换吸附的方案,省去了中和过程,既节约了成本,又避免了铼在中和过程的损失,工艺得到简化;生产成本低主要表现在生产过程中,仅需要低浓度氨水等便宜易得原材料,另外,相比于强碱性阴离子交换树脂工艺,解吸液中铼浓度高,大幅度降低了蒸发液量,也降低了生产成本。自生产线改造后,经过三年的运转,离子交换树脂具有很好的吸附和解吸附性能,生产稳定性好。

3.3　粗铼酸铵蒸发结晶提纯工艺

一次蒸发结晶得到的粗铼酸铵产品,呈棕红色,经分析主要成分如表 5 所示,可以看出其中的主要杂质元素为 Mo、S、Se、Pb 和 Ca 等,需要进行脱除后,方可得到高纯铼酸铵产品。对于其中的不溶性杂质元素,主要通过热过滤的形式脱除,对于其他少量可溶性杂质,通过蒸发浓缩结晶脱除,形成了粗铼酸铵蒸发浓缩结晶提纯工艺。

3.3.1　工艺流程

对粗铼酸铵产品,经过热溶解和热过滤操作,过滤掉不溶性杂质,滤液经蒸发后,进行冷却结晶,冷却过程中补充少量氨水,待铼酸铵产品结晶完毕后,过滤即可得到提纯后的铼酸铵产品,结晶母液返回到粗铼酸铵热溶解过程,具体的工艺流程如图 4 所示。由于一次蒸发浓缩结晶,无法得到合格的铼酸铵产品,该工艺流程需要重复 2 次以上,产品各杂质元素含量方可达标。

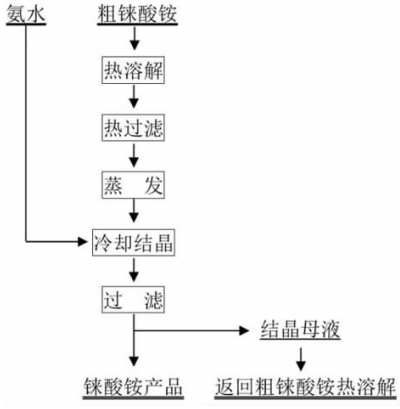

图 4　粗铼酸铵重溶结晶工艺流程

Fig. 4　Process flowsheet recovery of crude ammonium perrhenate by recrystallization

表 5 中列出了粗铼酸铵产品经过两次浓缩结晶操作,热过滤得到滤渣的主要化学成分。可以看出,一次热溶解过程,脱除的不溶性杂质主要是 Se,还有一定量的 Ca、F、S、Si,以及少量的 Mo、Na、Mg 和 Fe 等。

表 6 列出了经过两次蒸发结晶得到的铼酸铵产品的主要化学成分,可以看出,主要杂质元素的含量总计小于 100 g/L,纯度达到 4N 以上。这也说明,粗铼酸铵中其他的杂质元素,主要通过溶解到蒸发母液中的形式,得到深度脱除。

表 5　粗铼酸铵和滤渣主要化学组成

Table 5　Main chemical composition of crude ammonium perrhenate and filter residue

主要成分	Mo	S	Si	Se	K	Pb
粗铼酸铵/%	0.33	1.08	0.35	1.77	0.037	0.15
一次过滤渣/%	0.76	5.04	4.73	84.16	0.023	0.048
二次过滤渣/%	0.39	12.08	3.77	91.54	0.021	0.41
主要成分	**Ca**	**Fe**	**Na**	**Cu**	**Mg**	**F**
粗铼酸铵/%	0.21	0.037	0.076	0.0065	0.045	0.32
一次过滤渣/%	6.22	0.46	0.047	0.023	0.62	6.11
二次过滤渣/%	6.60	0.37	0.036	0.026	0.35	5.73

表 6　高铼酸铵产品的化学分析结果

Table 6　Chemical analysis results of ammonium perrhenate products

成分	Na	Mg	Al	Ti	Fe	Si	Ba	Mn	Sb	W	Pb	Mo	Cu	Ta
含量/(g·L^{-1})	<20	<1	<1	<1	<5	0	<1	<1	<2	<5	<1	<5	<1	<1
成分	**Pt**	**P**	**Sn**	**Zn**	**Ca**	**Cr**	**K**	**Be**	**V**	**As**	**Co**	**Zr**	**Cd**	**Ni**
含量/(g·L^{-1})	<5	<5	<1	<2	0	<1	0	<1	<1	<1	<1	<1	<2	<1

3.3.2　主要技术指标

目前,企业经过 2 ~ 3 次溶解 - 蒸发 - 冷却结晶操作,制备出铼酸铵产品。产品的 XRD 分析结果如图 5 所示,可以看出,产品中仅有高铼酸铵晶体,无其他杂

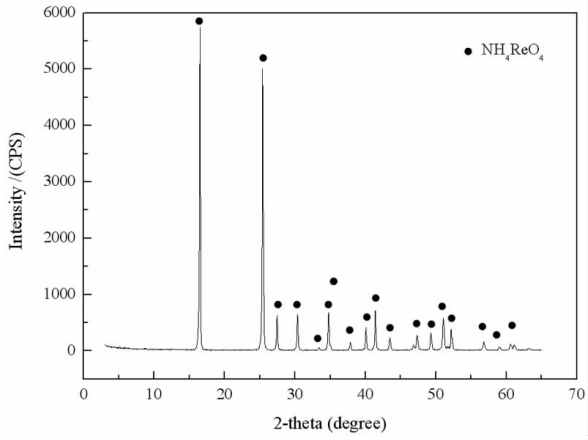

图 5　高铼酸铵产品的 XRD 分析

Fig. 5　XRD pattern of ammonium perrhenate products

质晶体存在;化学分析结果如表 5 所示,可以看出,金堆城钼业生产的高铼酸铵产品纯度可达到 99.99%,纯度达到了有色行业标准《铼酸铵》(YS/T 894—2018)的质量要求。

3.3.3 主要特点

采用的蒸发浓缩结晶工艺流程,充分结合粗铼酸铵产品中的杂质元素类型,采用物理过滤的方式脱除不溶性杂质,采用适度浓缩的方式将可溶性杂质留在蒸发母液中,同时,将母液返回到上一级溶解工艺,实现了杂质元素的高效脱除,进而得到高纯铼酸铵产品,达到了相关行业标准要求。

4 结论及展望

(1)生产采用的弱碱性阴离子交换树脂法从钼冶炼废酸中综合回收铼的技术,经生产实践验证,具有工艺简单和生产稳定的特点,对于铼平均含量为 17.86 mg/L 的废酸,离子交换过程铼吸附率为 97.5%,解吸附率为 99.7%,总回收率为 91.6%,高铼酸铵产品纯度可达到 99.99%。

(2)解吸液蒸发结晶后,产生了铼含量比较高的蒸发母液,由于硫酸根和钼酸根等杂质离子含量较高,直接蒸发难以得到高品质铼酸铵产品,直接返回离子交换系统,会将大量的铵根离子带入废酸,后续处理难度大,需要研发合适的处理途径。

(3)金堆城钼业长期都非常重视资源综合利用,通过持续的技术研发和生产实践,建成了从钼冶炼废酸中综合回收铼的生产线,为钼伴生铼资源综合回收水平的提升提供了很好的示范作用,提升了战略性稀有稀散元素铼的国内保障能力。

参考文献:

[1] LIU EZ, GUAN XR, ZHENG Z. Effect of rhenium on solidification and segregation of nickel - based superalloy[J]. Rare Metals. 2011, 30(1): 320 - 322.

[2] GIAMEI AF, ANTON DL. Rhenium additions to a Ni - base superalloy: Effects on microstructure[J]. Metallurgical Transactions A. 1985, 16(11): 1997 - 2005.

[3] HUANG M, ZHU J. An overview of rhenium effect in single - crystal superalloys[J]. Rare Metals. 2016, 35(2):127 - 139.

[4] HU H, SUN LL, JIANG BQ, et al. Low concentration Re(VII) recovery from acidic solution by Cu - biochar composite prepared from bamboo (Acidosasa longiligula) shoot shell[J]. Minerals Engineering, 2018, 124:123 - 136.

[5] LI YH, YANG LJ, LIU XY, et al. Highly enhanced selectivity for the separation of rhenium and molybdenum using amino - functionalized magnetic Cu - ferrites[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(18): 5960 - 5969.

[6] 吴继烈. 江西铜业公司贵金属及铼、钼生产评述[J]. 贵金属,2003,23(1):57 - 59.

[7] 龚益彬. 新技术公司钼精矿加工生产综述及发展对策[J]. 铜业工程,2008(4):18 - 20.

[8] 张燕红,崔延遂. 三道庄多金属共生矿综合利用浅析[J]. 矿产保护与利用,2003(6):27 - 31.

[9] 王志诚,杜小晖. 金堆城钼精矿焙烧烟气中回收铼的生产实践探讨[J]. 中国钼业,2016,40(2):7 - 9,25.

[10] 廖秋玲,高竹青. 离子交换法从烟道灰中提取铼的工艺研究[J]. 中国资源综合利用,2011,29(12):18 - 21.

[11] 符新科,尹孝刚. 金堆城精矿提取铼金属方法探讨[J]. 中国钼业,2004(4):36 - 38.

[12] 符新科,董文裕. 反射炉焙烧含铼烟尘的挥发率测定试验[J]. 中国钼业,2003(5):22 - 23,29.

[13] 杜小晖,王寒飞,李卫昌,等. 钼精矿焙烧烟气淋洗液中回收铼的试验研究[J]. 中国钼业,2021,45(1):39 - 42.

[14] 徐元博,王萍,周永星,等. 烟气洗涤液铼回收系统氨氮废水处理及利用[J]. 硫酸工业,2020(11):38 - 40.

[15] 于志伟. 金堆城钼精矿焙烧烟气中铼回收技术研究及工业试验项目设计[J]. 有色矿冶,2017,33(2):35 - 37.

[16] 刘红召. 铼在辉钼矿焙烧过程中的逸出及淋洗液吸附机理研究[D]. 北京:北京有色金属研究总院,2019.

Industrial Application of Rhenium Comprehensive Recovery from Spraying Water by Ion Exchange Resin Method in Jinduicheng Molybdenum Company

FU Xinke, LIU Hongzhao, WANG Hanfei, ZHANG Bo

1. *Jinduicheng Molybdenum co. ,Ltd. , Huaxian 714101, Shaanxi, China*;
2. *Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China*;
3. *Key Laboratory for Polymetallic Ores´Evaluation and Utilization, MNR, Zhengzhou 450006, China*;
4. *Comprehensive utilization key laboratory of gold resource in Henan province, Zhengzhou 450006, China*

Abstract: The efficient recovery of rhenium had always been a research hotspot. Combined with the related research results of Jinduicheng Molybdenum Company, the differences in technological process, index and technological features of strong basicity resin process and weak basicity resin process are compared and analyzed in this article. At present the direct ion exchange process using weak base resin was adopted for rhenium recovery from molybdenum roasting spraying water. The ammonium perrhenate product was obtained by 2 – 3 times heat dissolution and cooling crystallization process using crude ammonium perrhenate. The rhenium recovery process was characterized by its simplicity, stabilization and efficiency. According to production statistics the average content of rhenium in spraying water was 17.86 mg/L, the adsorption rate of rhenium was 97.5% in ion exchange process, the elution rate of rhenium was 99.7% and the overall recovery of rhenium was 91.6%. The product purity of ammonium perrhenate reached 99.99%.

Key words: rhenium; ion exchange; spraying water; molybdenum concentrates; evaporative crystallization; ammonium perrhenate

引用格式:符新科,刘红召,王寒飞,张博. 用离子交换树脂法从金堆城钼冶炼废酸中回收铼的工业应用[J]. 矿产保护与利用,2021,41(3):60 – 65.

Fu XK, Liu HZ, Wang HF, and Zhang B. Industrial application of rhenium comprehensive recovery from spraying water by ion exchange resin method in Jinduicheng molybdenum company[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(3): 60 – 65.

投稿网址:http://kcbh.cbpt.cnki.net　　E – mail:kcbh@chinajournal.net.cn