

氧化挥发-离子交换法从低品位钼精矿中提取铼的研究^①

汪国靖^{1,2}, 甘敏², 范晓慧², 陈许玲², 黄康², 王海波²

(1.湖北三峡实验室, 湖北 宜昌 443007; 2.中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 研究了氧化挥发-离子交换法从低品位钼精矿中提取铼的工艺。通过两段高温氧化焙烧将铼氧化为 Re_2O_7 , 挥发进入烟气, 实现钼和铼的有效分离, 焙烧温度 675 °C 时铼挥发率达到了 85.42%。对含铼烟气进行淋洗, 获得含铼溶液, 再利用 D201×7 离子交换树脂实现溶液中铼的选择性分离提取, 在溶液 pH 值为 9、液固比 50 mL/g、吸附温度 35 °C、吸附时间 20 min 时, 铼吸附率达 97.52%, 钼吸附率低于 20%。最后采用分步解吸浓缩结晶法制备了铼酸铵产品, 铼总回收率达 70.68%。

关键词: 钼精矿; 铼; 氧化焙烧; 淋洗; 离子交换; 离子交换树脂; 烟气; 氧化挥发; 解吸

中图分类号: TF111

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2025.05.026

文章编号: 0253-6099(2025)05-0148-06

Extraction of Rhenium from Low Grade Molybdenum Concentrate by Oxidative Volatilization and Ion Exchange Process

WANG Guojing¹, GAN Min², FAN Xiaohui², CHEN Xuling², HUANG Kang², WANG Haibo²

(1. Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang 443007, Hubei, China; 2. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: Extraction of rhenium from low-grade molybdenum concentrate by adopting a process of oxidative volatilization followed by ion exchange was explored in experiments. Firstly, a two-stage high-temperature oxidative roasting was adopted to oxidize rhenium into Re_2O_7 . Rhenium and molybdenum were effectively separated due to rhenium volatilizing into the flue gas. The volatilization rate of rhenium reached 85.42% after roasting process at 675 °C. Then, the rhenium-containing flue gas was eluted to get rhenium-containing solution, in which rhenium was selectively extracted with D201×7 ion exchange resin. With the solution pH of 9, liquid/solid ratio of 50 mL/g, a 20 min adsorption at temperature of 35 °C brought the adsorption rate of Re up to 97.52% and the adsorption rate of Mo less than 20%. Finally, a product of ammonium rhenate was prepared by stepwise desorption followed by concentration and crystallization. By this process, the total recovery of Re can reach 70.68%.

Key words: molybdenum concentrate; rhenium; oxidative roasting; elution; ion exchange; ion exchange resin; flue gas; oxidative volatilization; desorption

铼(Re)是一种稀散金属。含铼合金具有优异的性能(硬度、韧性等),被广泛用于航空航天^[1-2]、核能和化工等领域^[3-4]。自然界中,铼多以辉铼矿(ReS_2)形式赋存于辉钼矿中。因此,实现铼的回收关键在于进行铼与钼的分离和提取。

通过火法处理分离钼和铼是我国的主流工艺。火法处理通过氧化焙烧将辉钼矿、辉铼矿氧化,利用它们

最高价氧化物挥发温度的差异实现两者的分离^[5-8]。氧化焙烧过程中辉铼矿(ReS_2)被氧化成 Re_2O_7 , 挥发进入烟气,通过淋洗捕集,实现铼在淋洗液中的富集,再进行铼的提取。由于低品位钼精矿中杂质含量较高,回收过程中化学反应较为复杂,铼回收率通常较低。目前,溶剂萃取法是提取烟气淋洗液中铼的主要方式,但普遍存在成本高、废液污染等不足^[9-11],尤其

① 收稿日期: 2025-04-20

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFC3207404); 湖南省战略金属矿产资源清洁高效利用协同创新中心资助; 区域开发与环境响应湖北省重点实验室基金项目(2022(C)001)

作者简介: 汪国靖(1991—),男,湖北荆门人,博士,研究员,主要从事矿产资源综合利用的研究。E-mail: 199668293@qq.com

通信作者: 黄康(1996—),男,湖北黄石人,硕士,主要从事铁矿产资源综合利用的研究。E-mail: 235602069@csu.edu.cn

对于低品位钼精矿焙烧所得淋洗液,其分离效果较差。相比而言,离子交换法具有高吸附能力、快吸附速率、好的分离效果及可循环使用的优势^[12-13]。本文开展了低品位钼精矿焙烧过程中强化铼挥发以及离子交换法高选择性分离提取含铼烟气淋洗液中铼的研究,得出了适宜的处理参数,可为低品位钼精矿中铼的回收提供有益的技术支撑。

1 原料与方法

1.1 试验原料

试验所用钼精矿由中国大冶有色金属矿业有限公司提供,其主要化学成分如表1所示。该钼精矿钼品位 39.27%,是典型低品位钼精矿(钼品位低于 45%);该钼精矿中铼品位达 0.034%,具有回收利用价值。

表1 钼精矿的主要化学组成及含量(质量分数)

Table 1 Main chemical compositions and content of molybdenum concentrate %

Mo	Re	S	CaO	SiO ₂	MgO
39.27	0.034	29.73	5.23	9.77	4.29
TFe	Cu	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	
3.04	0.66	0.24	0.1	0.47	

对该低品位钼精矿进行了物相分析,结果如图1所示。该钼精矿中主要物相为辉钼矿(MoS₂),同时还含有少量镁铝硅酸盐以及黄铁矿等。

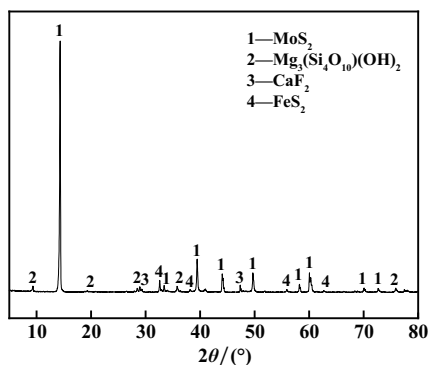


图1 低品位钼精矿 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of low grade molybdenum concentrate

1.2 离子交换树脂的选择

离子交换法具有稳定性好、工艺简单、环保高效及可重复使用等特点,在催化和稀有金属回收等方面应用广泛。目前主要采用离子交换树脂从焙烧钼精矿烟气中提取铼,或从工业冶炼废液中回收铼以及从废催化剂中回收铼等。铼在溶液中基本上以 ReO₄⁻ 阴离子

形式存在,用离子交换法回收铼,应选择阴离子交换树脂。用于吸附 Re 的相关树脂性能如表2所示,D201×7树脂对铼 Re 的吸附和解吸效果均较好,因此选取 D201×7 离子交换树脂作为吸附载体。

表2 几种离子交换树脂吸附-解吸铼的性质对比

Table 2 Properties of adsorption-desorption of rhenium by different ion exchange resins

树脂型号	最佳吸附 pH 值	吸附率/%	解吸剂	解吸率/%
D201×7	3~10	97.0~98.5	2 mol/L HClO 2 mol/L NH ₄ CNS	91.4
D206	3~10	96.0~98.6	2 mol/L HClO 2 mol/L NH ₄ CNS	79.8
D231 * B	3~8	98.0~99.2	2 mol/L HClO 2 mol/L NH ₄ CNS 1 mol/L HNO ₃	53.5
D293	3~10	96.5~98.5	2 mol/L HClO 2 mol/L NH ₄ CNS	54.5

1.3 实验方法

1.3.1 氧化焙烧

在钼精矿中加入质量分数 1% 的膨润土作为黏结剂,制备成 3~5 mm 的球团,在竖式管炉中进行氧化焙烧。将装有 25 g 钼精矿球团的料杯放入 Φ38 mm × 550 mm 石英玻璃管,再将玻璃管放入竖式管炉中加热至设定温度,同时以气体流速 5 L/min 通入空气。氧化焙烧结束后计算钼和铼的挥发率。

1.3.2 含铼烟气的淋洗

铼的最高价氧化物 Re₂O₇ 易溶于水,可采用淋洗的方式对烟气中的铼进行回收。在 6 L 淋洗液中加入曝气石,以气体流速 0.75 m³/h 通入含铼烟气,淋洗后的烟气继续通入 NaOH 溶液中吸收 SO₂。淋洗完成后,检测淋洗液中铼含量。

1.3.3 离子交换吸附试验

利用离子交换法对淋洗液中的钼和铼进行分离。取 100 mL 淋洗液,用超纯水稀释至 200 mL 以降低 pH 值调节过程中的氨水消耗。加入氨水调节溶液 pH 值,然后加入 D201×7 离子交换树脂,开始吸附试验。吸附完成后,将树脂滤出,测定滤液体积,采用 ICP-AES 法分析滤液中 Re、Mo 含量,计算吸附率。

2 实验结果与讨论

2.1 钼精矿中铼的分离

2.1.1 氧化焙烧过程中钼和铼的挥发行为

焙烧时间 2 h,焙烧温度对钼和铼挥发率的影响如图2所示。随着焙烧温度升高,铼挥发率呈先升高后

降低的趋势,675℃铼挥发率达到峰值73.94%;随着焙烧温度升高,钼挥发率呈上升趋势,但675℃时钼挥发率仅2.09%,此时可实现钼和铼的初步分离;继续升高焙烧温度,钼挥发率升高,不利于钼和铼的分离。

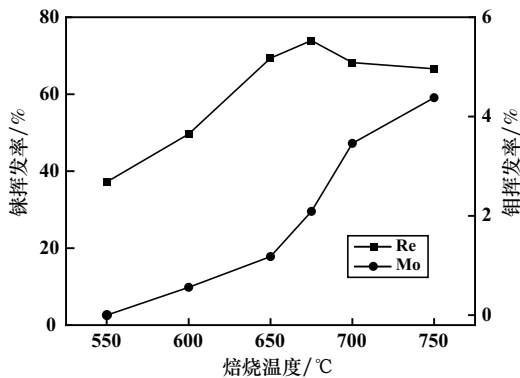


图2 焙烧温度对钼和铼挥发率的影响

Fig.2 Effect of roasting temperature on volatilization rates of Mo and Re

焙烧过程中,料层具有一定高度,因此上中下层钼和铼的挥发率具有差异性。为此,焙烧过程分两段进行,即在675℃条件下,先从下至上通入空气焙烧1h,再改变气流方向焙烧1h,分段焙烧结果如表3所示。通过分段焙烧,铼挥发率可提升至85.42%,虽然钼挥发率提升至2.25%,但相比一段焙烧,分段焙烧更利于钼和铼的分离。

表3 分段焙烧对钼和铼挥发率的影响

Table 3 Effect of staged roasting on volatilization rates of Mo and Re

样品名称	钼挥发率/%	铼挥发率/%
上层	2.04	82.06
中层	2.30	86.32
下层	2.41	88.08
平均	2.25	85.42

2.1.2 含铼烟气的淋洗

钼精矿焙烧过程中,铼被逐级氧化成 Re_2O_7 ,挥发进入烟气。为了强化淋洗过程铼的吸收,淋洗液中加入1%双氧水30mL。通过兑入冷空气来调节淋洗烟气温度,研究了烟气温度对铼回收率的影响,结果如图3所示。铼回收率随着烟气温度降低而降低,主要原因如下:①烟气温度降低,气态 Re_2O_7 冷凝[见式(1)];②少量 Re_2O_7 被 SO_2 还原为低价含铼氧化物[见式(2)~(3)]。保持含铼烟气温度高于300℃,淋洗液中配加双氧水,铼回收率超过96%。

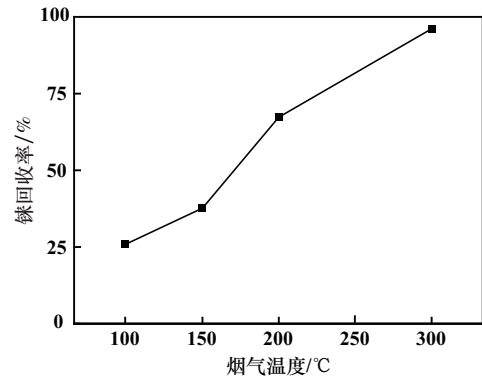
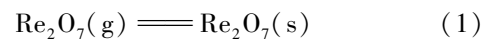


图3 烟气温度对铼回收率的影响

Fig.3 Effect of flue gas temperature on rhenium recovery



淋洗液主要化学成分如表4所示。淋洗液中钼、铼质量浓度分别为3193.58mg/L和28.13mg/L,说明低品位钼精矿中部分钼在高焙烧温度下挥发并进入淋洗液中,主要杂质离子为 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Na^+ 、 Al^{3+} 等。

表4 淋洗液主要化学成分

Table 4 Main chemical compositions of eluent mg/L

Mo	Re	Fe	Mg	Cu	Na	Al	Zn
3193.58	28.13	283.00	172.00	121.00	80.50	77.50	48.60
K	Mn	Ti	As	Cd	Pb	Si	SO_4^{2-}
26.32	4.40	3.12	2.01	0.03	0.10	77.10	180.00

2.2 离子交换法从淋洗液中提取铼

2.2.1 溶液pH值的影响

在液固比36mL/g、温度35℃、搅拌时间60min条件下,研究了溶液pH值对钼和铼吸附率的影响,结果如图4所示。随着淋洗液pH值提升,钼吸附率先降低后升高,pH=8时,钼吸附率最低,为24.67%;随

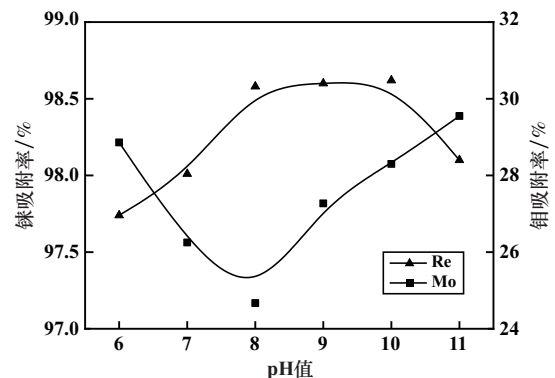


图4 pH值对钼和铼吸附率的影响

Fig.4 Effect of different pH on adsorption rates of Mo and Re

着 pH 值升高,铈吸附率先上升后下降,pH 值 8~9 时,铈吸附率超过了 95%。因此,溶液 pH 值 8~9 为宜。

2.2.2 液固比的影响

pH 值为 9、温度 35 ℃、吸附时间 60 min 条件下,研究了液固比对钼和铈吸附率的影响,结果如图 5 所示。吸附率随着液固比增大而减小。液固比小于 50 mL/g 时,铈吸附率在 98% 以上,表明铈基本能被吸附;液固比 31 mL/g 时,钼吸附率约 35%。试验的核心是在控制树脂用量的情况下获取高的铈吸附率,同时抑制钼的吸附。适宜的液固比为 50 mL/g。

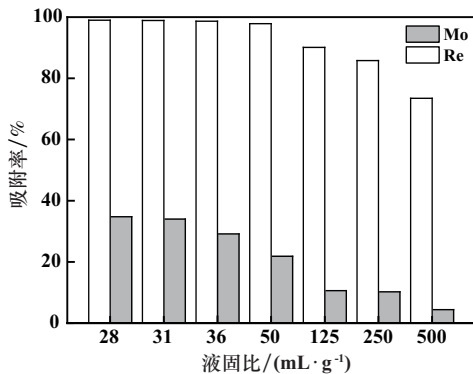


图 5 固液比对钼和铈吸附率的影响

Fig. 5 Effect of solid-liquid ratio on adsorption rates of Mo and Re

2.2.3 吸附时间的影响

pH 值为 9、温度 35 ℃、液固比 50 mL/g 时,吸附时间对钼和铈吸附率的影响如图 6 所示。随着吸附时间延长,铈吸附率持续上升,钼吸附率呈下降趋势。适宜的吸附时间为 20 min。

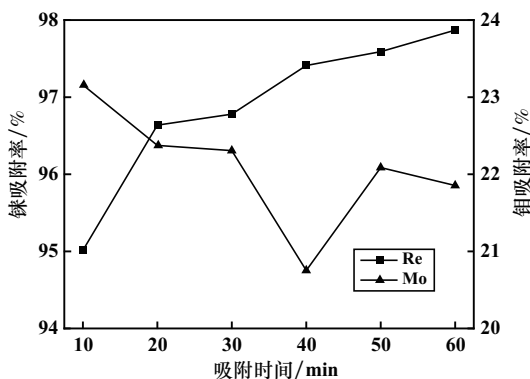


图 6 吸附时间对钼和铈吸附率的影响

Fig. 6 Effect of adsorption time on adsorption rates of Mo and Re

2.2.4 吸附温度的影响

pH 值为 9、液固比 50 mL/g、吸附时间 20 min 条件下,吸附温度对钼和铈吸附率的影响如图 7 所示。

随着吸附温度升高,铈吸附率呈下降趋势,35 ℃ 时钼吸附率相对较低。适宜的吸附温度为 35 ℃,此时铈吸附率为 97.52%、钼吸附率为 19.50%。

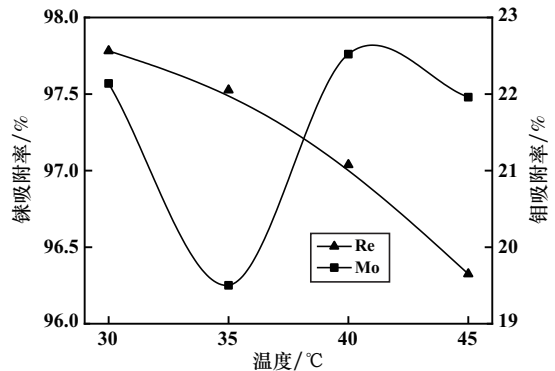


图 7 吸附温度对钼和铈吸附率的影响

Fig. 7 Effect of adsorption temperature on adsorption rates of Mo and Re

2.3 铈的解吸与提取

解吸试验分两步进行:第一步通过不同浓度 NH₄Cl 与不同浓度氨水的混合溶液实现钼的洗脱;第二步通过 10% NH₄SCN 溶液实现铈的解吸。

为减少解吸过程中铈的损失,第一步解吸时间应较短。第一步解吸时间 10 min、解吸温度 65 ℃ 条件下,不同解吸溶液对钼和铈解吸率的影响如表 5 所示。利用 5% NH₄Cl 溶液进行解吸时,钼解吸率达 91.71%,此时铈解吸率仅 4.22%,可实现钼和铈的有效分离。

表 5 不同解吸溶液对钼和铈解吸率的影响

Table 5 Effect of different desorption solution on desorption rates of Mo and Re

解吸溶液种类	Mo 解吸率/%	Re 解吸率/%
5% NH ₄ Cl	91.71	4.22
10% NH ₄ Cl	93.32	15.46
5% NH ₄ Cl+2% NH ₄ OH	88.31	4.18
10% NH ₄ Cl+2% NH ₄ OH	83.99	14.11

在第一步解吸时间 10 min、解吸温度 65 ℃、解吸溶液为 5% NH₄Cl 溶液,第二步解吸时间 20 min、解吸温度 65 ℃ 条件下,不同解吸溶液对钼和铈解吸率的影响如图 8 所示。利用 10% NH₄SCN 溶液进行解吸,铈解吸率达 88.76%,此时钼解吸率仅 4.75%,可实现钼和铈的有效分离。

将离子交换解吸得到的富铈溶液在 35 ℃ 下加热浓缩至结晶生成,结晶沉淀出高铈酸铵晶体,然后离心,用去离子水洗涤两次,得到高铈酸铵。对高铈酸铵产品进行了 XRD 分析和化学成分分析,结果分别如图 9 和表 6

所示。产品主要成分为高铼酸铵,其中铼质量分数达到了68.80%。此过程中铼回收率可达97.01%。

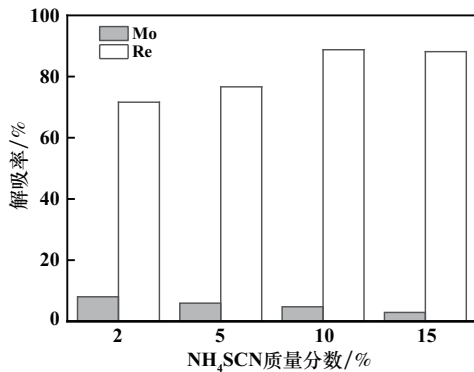


图8 NH₄SCN 浓度对钼和铼解吸率的影响

Fig. 8 Effect of NH₄SCN concentration on desorption rates of Mo and Re

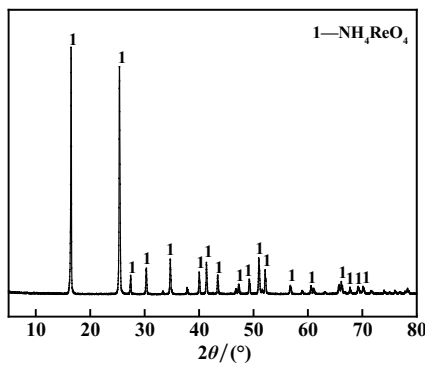


图9 高铼酸铵结晶 XRD 图谱

Fig. 9 XRD pattern of ammonium rhenate

表6 高铼酸铵产品化学成分分析结果

Table 6 Chemical compositions of ammonium rhenate g/t

Mo	Fe	Cu	Zn	Mg	Ca	Al
234	2.95	4.54	3.95	2.34	2.33	2.10

注:Re 质量分数为68.80%,Si 质量分数为0.017%。

图10给出了铼的提取流程图。焙烧过程中,85.42%的铼挥发到烟气中,经洗脱、离子交换、结晶后,铼总回收率为70.68%。

3 结论

1) 采用两段焙烧的方式,强化了上、下料层焙烧的均匀性,铼挥发率由73.94%显著提升至85.42%,实现了低品位钼精矿中铼的有效分离。

2) 保持含铼烟气温度高于300℃,淋洗液中配加双氧水,可以强化含铼烟气淋洗时铼的回收效果,回收率超过96%。

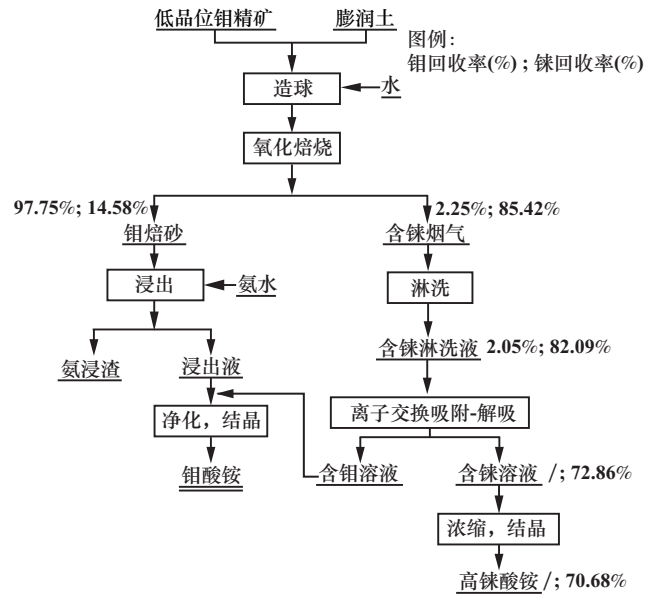


图10 低品位钼精矿提铼的工艺流程图

Fig. 10 Flowchart of rhenium extraction from low-grade Mo concentrate

3) 通过离子交换法实现了含铼淋洗液中钼和铼的有效分离,铼吸附率可达97.52%;采用分段解吸方式,铼的有效解吸率达到了88.76%;通过蒸发结晶的方式,获得了高纯高铼酸铵;铼综合回收率可达70.68%。

参考文献 (References):

- [1] 王玉芳,蒋开喜,秦树辰,等. 非标准钼精矿处理技术进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(10):13-23.
WANG Yufang, JIANG Kaixi, QIN Shuchen, et al. Research progress on treatment of non-standard molybdenum concentrate[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2024(10):13-23.
- [2] 邓琼,范晓慧,甘敏,等. 两段焙烧强化含铼低品位钼精矿的氧化分离[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019,50(8):1778-1786.
DENG Qiong, FAN Xiaohui, GAN Min, et al. Oxidation separation of low-grade molybdenum with rheniumbearing by two-stage roasting[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2019, 50(8):1778-1786.
- [3] 张曙光,简胜,唐鑫,等. 某含钼低品位硫化铜矿综合回收钼的选矿研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(1):48-51.
ZHANG Shuguang, JIAN Sheng, TANG Xin, et al. Comprehensive recovery of molybdenum resource from low-grade molybdenum-bearing copper sulfide ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024, 44(1):48-51.
- [4] 卜显忠,张茜茹,王森,等. 微波预处理对钼精矿制备钼酸铵过程的强化作用研究[J]. 中国钼业, 2023,47(6):23-30.
BU Xianzhong, ZHANG Xiru, WANG Sen, et al. Study on the strengthening effect of microwave pretreatment on the preparation of ammonium molybdate from molybdenum concentrate[J]. China Mo-

- lybdenum Industry, 2023, 47(6):23-30.
- [5] 符新科,孙博,杨猛,等. 钼精矿多膛炉氧化焙烧炉床底料增厚机理分析[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(4):73-80.
- FU Xinke, SUN Bo, YANG Meng, et al. Thickening mechanism of furnace bed bottom material of multi-hearth furnace oxidation roasting for molybdenum concentrate metallurgy[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2023, 52(4):73-80.
- [6] 黄家豪. 钼精矿与高岭土混合造球—氧化焙烧共挥发钼铼的研究[D]. 长沙:中南大学, 2023.
- HUANG Jiahao. Study on the volatilization of molybdenum and rhenium from molybdenum concentrate pellets with Kaolin through oxidizing roasting process[D]. Changsha: Central South University, 2023.
- [7] 康帅,秦身钧,王倩,等. 铼的分离富集与提取回收技术研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(5):66-74.
- KANG Shuai, QIN Shenjun, WANG Qian, et al. Research progress on separation enrichment and extraction technology of rhenium[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2023(5):66-74.
- [8] 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 Xiaohui, WANG Guojing, GAN Min, et al. Extraction of rhenium from molybdenum concentrates by calcification roasting and acid leaching[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37(6):71-75.
- [9] 傅中乔. 钼精矿氧压浸出-树脂吸附提取钼铼的研究[D]. 长沙:中南大学, 2022.
- FU Zhongqiao. Extraction of molybdenum and rhenium via oxygen pressure leaching of molybdenum concentrate followed by resin adsorption[D]. Changsha: Central South University, 2022.
- [10] 杜小暉,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.
- DU Xiaohui, WANG Hanfei, LI Weichang, et al. Recovering rhenium from flue gas leaching solution of molybdenum concentrate[J]. China Molybdenum Industry, 2021, 45(1):39-42.
- [11] 傅中乔,侯艳蕊,黄家豪,等. 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, et al. 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.
- [12] 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), 2019(2):47-50.
- ZHAO Hengqin, JING Xiaojing, LIU Hongzhao, et al. Study on recovery of rhenium and molybdenum from roasting dust of molybdenum concentrate[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(2):47-50.
- [13] 杜小暉,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.
- DU Xiaohui, WANG Hanfei, LI Weichang, et al. Recovering rhenium from flue gas leaching solution of molybdenum concentrate[J]. China Molybdenum Industry, 2021, 45(1):39-42.
- 引用本文:汪国靖,甘敏,范晓慧,等. 氧化挥发-离子交换法从低品位钼精矿中提取铼的研究[J]. 矿冶工程, 2025, 45(5):148-153.
- WANG Guojing, GAN Min, FAN Xiaohui, et al. Extraction of rhenium from low grade molybdenum concentrate by oxidative volatilization and ion exchange process[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025, 45(5):148-153.