国内外铜冶炼污酸提铼技术研究应用发展现状及展望

胥国龙[1,2,3],易爱飞[2,4],田　野[1],原　渊[1],张　翀[1],曹鸣谦[1]

(1.核工业北京化工冶金研究院,北京　101149;
2.中核矿业科技集团有限公司,北京　101149;
3.铀资源探采与核遥感全国重点实验室,北京　100010;
4.中核集团共伴生放射性资源综合利用工程研究中心,北京　100822)

摘要:铼作为全球性战略性关键金属之一,常以伴生形式存在于铜矿中。而铜冶炼污酸作为铼资源的重要载体,具有高酸、高杂质、低铼浓度的复杂特性,给铼回收工艺带来了严峻挑战。系统梳理了从污酸中回收铼的关键技术,并着重介绍了以浸出液为核心对象的深度提纯技术进展。深入剖析了溶剂萃取法与离子交换法的工作原理、工艺优化路径及其工业应用实效,对比了全球主要铜冶炼企业基于浸出液提纯的差异化技术路线。并在此基础上,从分离材料创新、过程强化、工艺集成及二次污染控制等多个维度,探讨了该领域未来发展的关键技术瓶颈与突破口,旨在为实现污酸中铼资源的高效、绿色、高值化回收提供深入的理论参考与实践指引。

关键词:铜冶炼污酸;铼;提取;回收;高铼酸铵;研究现状;展望

中图分类号:TF841.8　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)02-0142-10

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.02.002

铼具有稀散性、高熔沸点优异特性,作为战略性金属,主要应用于航空航天、石油化工等重要领域[1-2]。作为稀散金属,铼主要伴生于斑铜矿中,通常在铜矿开采过程中以副产品形式综合回收。在铜精矿火法冶炼的高温生产中,铼以 Re_2O_7 形态进入烟气,经酸液淋洗形成含铼污酸,其中铼质量浓度为 5～70 mg/L。结合当前中国铜冶炼的实际生产情况来看,以年处理 20 万 t铜冶炼规模的冶炼厂为例,其污酸产量约为300 m^3/d,若按铼平均质量浓度 10 mg/L 计,全年生产日按 330 d 估算,该冶炼厂污酸中含铼量为 0.99 t。2015 年,中国精炼铜产量达 800 万 t,据此推算,当年该类污酸中含铼量约为 39.4 t。而目前铼年产量仅为 2 t 左右,提取利用率仅为 5%[3]。因此,从铜冶炼污酸回收铼具有十分重要的意义和价值。

当前,工业上从污酸中回收铼普遍采用“初步富集—浸出转化—深度提纯”的技术路径。一般通过化学沉淀等方法获得富铼渣,再采用浸出法将铼浸出进入溶液,将浸出液作为后续所有精炼工序的原料。由于浸出液具有成分复杂的特性,因此开发高效、高选择性的深度提纯技术,成为了制备高纯铼产品的核心与关键环节。

本文系统梳理了从铜冶炼污酸中提铼并制备高纯铼化合物的技术发展现状。以浸出液深度提纯为重点,对相关技术的核心原理、研究进展、工程应用瓶颈及未来创新方向进行了总结与展望,以期不断开辟高效的提铼新方法和新工艺,实现铼资源高效利用和绿色发展。

收稿日期:2024-12-10;**修订日期**:2025-11-16

基金项目:铀资源探采与核遥感全国重点实验室基金项目(NKLUR-2024-QN-015);中国核工业集团有限公司研发平台稳定支持科研项目(WDZC-2024-(KYKJ-01))。

第一作者简介:胥国龙(1988—),男,本科,高级工程师,主要研究方向为铼资源综合回收。

通信作者简介:易爱飞(1987—),女,博士,高级工程师,主要研究方向为铼资源综合回收。E-mail:yiaifei2017_dr@163.com。

1　铜冶炼污酸提铼技术研究进展

1.1　铼的初步富集技术

由于直接处理原始污酸经济性较差，因此首要目标是通过低成本手段将铼进行初步富集。在铼的初步富集方法中，化学沉淀法因具有流程简单、操作便捷、成本较低等优点，成为了主流方法。该方法基于铼的亲硫性地球化学特征，常选用硫代硫酸钠等硫基沉淀剂进行选择性沉淀。近年来，研究人员通过优化工艺条件，有效提升了富集效果。如王永斌等[4]研究表明，在特定絮凝剂和硫代硫酸钠用量下反应 15 min，可获得铼质量分数为 1.66%的富铼渣；鲁兴武等[5]在 70 ℃条件下处理污酸，使铼的沉淀率超过 99%，但富铼渣中砷、铅杂质含量较高；葛素志等[6]通过精准控制沉淀剂用量和温度，将铼沉淀率提升至 99.95%，富铼渣中铼质量分数增至 2.3%；而刘永龙等[7]采用分步沉淀工艺，进一步将铼总回收率提升至 95%以上，富铼渣中铼质量分数超过 3%。但目前，硫化物沉淀剂对铼的选择性仍普遍不足，易同时共沉淀砷、铅、铜等杂质[8-13]，给后续除杂带来困难；此外，硫代硫酸钠等试剂在酸性环境中可能生成二氧化硫和硫化氢等有毒气体，存在安全与环境方面的隐患。因此，开发高选择性、环境友好的新型沉淀试剂仍是该领域的重要研究方向。

1.2　浸出转化技术

富铼渣中的铼主要以硫化物形式存在，须通过氧化处理使其转化为可溶性离子（如 ReO_4^-）并迁移至浸出液，从而实现高效提取。当前工业应用的浸出技术主要包括常压氧化浸出、加压氧化浸出和氯化浸出 3 类方法，其选择依赖于富铼渣的成分、经济成本及操作可行性。

1.2.1　常压氧化浸出法

常压氧化浸出法是以双氧水（H_2O_2）为主要氧化剂，在温和的温度和酸度条件下实现铼的浸出。但由于砷滤饼的砷/铼物质的量比较低，因此需二次浸出实现铼的高效回收。王智友[14]针对铼质量分数为 0.2%的砷滤饼提出“氢氧化钠碱浸—双氧水二次浸出”工艺，铼浸出率可达99.9%，砷浸出率为 99.0%。邵传兵等[15]在双氧水/富铼渣用量比 400 mL/100 g、70 ℃下浸出2 h，铼浸出率超过 90%，铋、砷杂质质量浓度大幅降低，铋从110～150 mg/L 降至 33.62 mg/L，砷从 260～400 mg/L 降至 14.35 mg/L。衷水平等[16]进一步优化液固体积质量比（2/1）、双氧水用量（体积为水 2 倍）和硫酸浓度（20 g/L），并在常温下浸出，铼浸出率达 96.5%，砷浸出率为 92.4%。

常压氧化浸出法主要依靠添加大量双氧水氧化溶解硫化物浸出铼，要求的反应温度和酸度都较低。但双氧水在浸出过程中易分解，造成试剂损耗较大，同时双氧水氧化性强，对反应设备防腐要求较高。

1.2.2　加压氧化浸出法

加压氧化浸出法是通过高温高压强化氧化，提升铼浸出率并实现杂质分离。张焕然等[17-18]研究表明：对于铼质量分数为 0.59%的富铼砷滤饼，在液固体积质量比 8/1、初始酸度80 g/L、氧分压 1 MPa、温度 160 ℃下反应 3 h，铼和砷浸出率分别达 98.2%和 99.6%；对于铼质量分数为 2.30%的富铼渣，在液固体积质量比 5/1、相同氧分压和温度下反应 2 h，铼浸出率超 97%。在加压氧化过程中，砷、铼分别以 AsO_4^{3-}、ReO_4^- 形式进入浸出液，硫、铅、铋留在渣中，从而实现砷、铼与其他元素的高效分离。

加压氧化浸出法的铼浸出率较高，但在反应过程中，部分杂质元素与铼具有相似化学浸出行为[19-22]。随着反应进行，反应釜中化学环境不断发生变化，稳定控制氧分压难度较大，导致氧化不足或过度氧化。氧化不足则导致滤渣含铼偏高，铼直收率偏低；过度氧化则会使 As、Cu 等杂质进入液相，造成液相杂质多元化分离困难等问题。此外，高压环境导致反应设备的制造和维护成本较高，且操作安全风险较大。

1.2.3　氯化浸出法

氯化浸出法是以氯酸盐等氯化剂为浸出剂，在酸性介质中通过氧化与配位双重作用，使铼从富铼渣中选择性浸出的方法。该法可在常压、中温（70～80 ℃）条件下实现高效浸出，并能够通过调控氧化电位增强反应选择性。李静[23]研究了从质量分数为 0.51%的富铼渣中回收铼，结果表明，在 NaCl/铼渣质量比为 2、$NaClO_3$/铼渣质量比为 1.8、硫酸浓度 1.5 mol/L、液固体积质量比 15 mL/1 g、温度 70 ℃条件下反应 4 h，铼浸出率达 99.31%。张龙军等[24]研究了以 $NaClO_3$ 为氧化剂（用量为渣质量 1.8 倍），从质量分数为2.1%～3.0%的富铼渣中回收铼，结果表明，在硫酸质量浓度

15%、液固体积质量比 4/1、温度 70 ℃、反应时间 60 min条件下，铼浸出率为 98.3%。张晓星等[25]进一步引入电位控制策略，将溶液氧化电位稳定在 700～750 mV，在硫酸质量浓度15%、温度70 ℃、反应时间 60 min 条件下，铼浸出率提升至 98.612%。张焕然等[26]通过单因素试验对试验条件进行了优化，结果表明，在 $NaClO_3$ 添加量为原料的 0.4 倍、硫酸浓度 1.5 mol/L、液固体积质量比 5/1、温度80 ℃、反应时间 1 h 优化条件下，铼平均浸出率为98.32%，较短时间内即可实现高效提取。

氯化浸出的反应机制主要依赖两方面作用：在酸性环境中，$NaClO_3$作为强氧化剂将铼硫化物转化为可溶的高铼酸盐（ReO_4^-）；同时氯化钠（NaCl)提供的氯离子可与金属离子形成氯配位化合物，增强铼的浸出动力。但该工艺须严格控制 $NaClO_3$用量，过量试剂可能导致氯气逸出，带来安全与环境污染方面的风险；此外，体系中引入的钠离子易形成可溶性铼酸钠，使得后续沉淀高铼酸铵时结晶析出率降低，影响最终回收效率。因此，优化氧化剂用量并开发替代氯化体系是提升工艺经济性与安全性的关键方向。

1.3 深度提纯技术

1.3.1 溶剂萃取法

溶剂萃取法是目前从含铼溶液中深度提纯铼的主流技术。铼在溶液中通常以高铼酸根阴离子（ReO_4^-）形态存在，该法主要采用三辛胺（N235）等胺类萃取剂高效选择性富集铼，其作用机制为阴离子交换（静电吸引）与螯合配位。

王俊娥等[27]研究了用 30%N235＋10%仲辛醇从铼质量浓度 4.07 g/L、酸度 150 g/L 的浸出液中萃取铼。结果表明：在相比 V_O/V_A＝1/2、混合时间 1 min 条件下，铼单级萃取率可达 99.98%，而铜、砷共萃率仅约为 2%、8%；负载有机相经 pH＝2～3 的洗涤液净化后，再用7 mol/L 氨水在 V_O/V_A＝2/1 下反萃 1 min，铼反萃率超过 99%，反萃液中铼质量浓度高于 16 g/L，实现了高效分离。高志正[28]则针对低浓度铼溶液（4.07 mg/L），在 N235 质量分数 20%、相比 V_O/V_A＝1/30 条件下进行三级逆流萃取与三级逆流反萃，反萃液中铼质量浓度可提升至 2.7 g/L。张晓兵[29]针对 N12 沉淀剂预处理后的富铼溶液，采用 V（N235）：V（仲辛醇）：V（煤油）＝20：20：60的有机相萃取铼，之后用 10%～12%的氨水进行反萃，反萃液中铼质量浓度可由 3.0～6.0 mg/L 升至 1.2 g/L。针对铼钼共存体系，Kim 等[30]研究了用 10%叔胺＋10%异癸醇的有机相萃取铼质量浓度为 0.26～0.28 g/L、钼质量浓度为 80～90 mg/L 的溶液，之后用 30%氨水进行反萃，反萃液中铼质量浓度显著提升至29.9 g/L，富集效果较好。

总体而言，溶剂萃取法具有工艺成熟、操作简便、成本较低及处理容量大等优点，因此目前为工业上应用较为广泛的铼分离富集手段；但该法仍面临一些挑战，如常用胺类萃取剂（如 N235）存在易挥发、有毒、易燃等风险；在处理成分复杂的铜冶炼污酸时易形成第三相，导致萃取效率下降和试剂损耗增加。因此，研发低毒性、高选择性且能抑制三相形成的新型绿色萃取剂，是提升铼萃取提纯技术环境友好性与经济效益的关键研究方向。

1.3.2 树脂离子交换法

树脂离子交换法是一种高效深度提纯铼的技术，适用于从成分复杂的冶铜污酸中选择性吸附低浓度铼。该法是通过阴离子交换树脂与溶液中高铼酸根离子（ReO_4^-）之间的静电相互作用实现分离富集，具有操作简便、选择性高、树脂可再生等优点。

舒增年等[31]研究采用大孔型强碱性苯乙烯阴离子交换树脂 D296 直接从铼质量浓度为 0.12 g/L的冶铜污酸中回收铼，结果表明，该树脂可耐受初始铼质量浓度高达 5 g/L 的溶液，且无须预先去除其他杂质金属离子，仅须调节酸度至 1.5 mol/L，再以 2.5 mol/L NH_4SCN 溶液解吸，即可实现铼的有效解吸，解吸率达 99%[32]。张小林等[33]研究表明，经预处理的 D990 树脂对铼具有良好的吸附选择性，在流速 4 cm/min、吸附8 h 条件下，铼吸附率达 90.4%，饱和吸附容量为 0.1 g/g。陈昆昆等[34]用 D269 树脂处理铼质量浓度为 22.06 mg/L 的酸洗液，该树脂吸附铼的穿透容量和饱和容量分别为1.308和1.773 g/L，树脂利用率为 73.77%。王乾坤[35]进一步优化树脂离子交换工艺流程，通过调节污酸 pH 至 0.6～1.2 沉淀除砷，再采用一种阴离子交换树脂吸附铼，铼吸附率可达 99.4%，说明预处理可有效提升吸附效果。

几种典型的树脂对铼的最大吸附容量见表 1。

表 1　几种典型的树脂对铼的最大吸附容量

Table 1　Maximum rhenium adsorption capacity of several typical resins

树脂型号	原液中 ρ(Re)/(mg·L^{-1})	溶液 pH	最大吸附容量/(mg·g^{-1})	文献
D301R	333	2.7	715.0	[36]
4-ATR	170	2.6	354.0	[37]
D318	400	5.4	351.4	[38]
F3	100	0.7	259.7	[39]
D302-Ⅱ	460	2.0	166.0	[40]

树脂离子交换法回收铼具有操作简便、环保等优势；但该法仍存在一定局限，如树脂对铼的吸附容量有限，对低浓度铼溶液的富集效率较低；树脂的离子交换选择性不高，易使杂质离子与铼共同被吸附，导致铼吸附容量降低。因此，开发具有高选择性、高吸附容量的新型功能化树脂，是提升该法在铜冶炼污酸提铼中经济性与适用性的关键。

1.4　小结

针对铜冶炼污酸浸出液的铼回收技术体系主要由“浸出转化”与“深度提纯”两大核心环节构建。该体系的目标是高效地将富铼渣中的铼转移至液相，并最终获得高纯度产品。但该技术体系在实际应用中还面临着诸多严峻挑战，如铼质量浓度极低，通常为 5～40 mg/L；酸度较高，硫酸质量浓度达 50～150 g/L；杂质元素种类多、含量大，特别是砷质量浓度可达 8～15 g/L 等。

在浸出转化环节，核心是通过氧化手段将富铼渣中的铼转化为可溶性的高铼酸根离子(ReO_4^-)。常压氧化浸出法(如采用双氧水)条件相对温和，但氧化剂易分解且对设备防腐要求较高；加压氧化浸出法在高温高压下能实现较高的铼浸出率(可达 98%以上)，并能有效分离部分杂质，但对设备要求苛刻且操作控制复杂；氯化浸出法(如采用氯酸钠)在常压和中温(70～80 ℃)条件下即可实现高效浸出(铼浸出率可达 99%)，但须精确控制氧化剂用量以防止氯气产生，并关注钠离子引入对后续工序的潜在影响；选择浸出方法须综合考量富铼渣特性、投资与运营成本以及安全性要求。

在深度提纯环节，目标是从成分复杂的浸出液中进一步富集和纯化铼。溶剂萃取法是目前工业应用最广泛的技术，优势在于高选择性、大处理容量和可连续化操作。典型工艺如采用 N235 等胺类萃取剂，经多级逆流萃取和氨水反萃，可获得高浓度的铼溶液。但该法所用萃取剂可能具有毒性和挥发性，在处理高杂质溶液时还易发生乳化而形成第三相。离子交换法依赖于功能化树脂对 ReO_4^- 的选择性吸附，操作条件温和且环境友好，尤其适用于低浓度铼溶液的深度富集。但其吸附容量通常有限，树脂易受杂质污染导致性能下降，不仅需频繁再生，处理通量也不及萃取法。有研究通过集成工艺流程，如“富铼渣浸出—预处理—萃取—反萃—结晶”，使铼总回收率提升至 98%以上，并有效分离砷等杂质。

总体而言，铜冶炼污酸提铼技术正朝着绿色环保、短流程、高选择性的方向发展。未来的研究重点应集中在开发低毒、高效的新型萃取剂和高吸附容量、高选择性的新型功能树脂方面，同时可通过优化工艺组合，提高铼回收率和产品纯度，从而进一步提升工艺的经济性和环境友好性。

2　国内外企业污酸提铼技术概况

2.1　国内企业

2.1.1　江西铜业集团贵溪冶炼厂

江西铜业集团的德兴铜矿是我国重要的铼资源基地，其铼金属储量约为 1 000 t，约占全球总储量的 10%，占国内储量的 80%以上，资源量突出，具有重要的战略地位[41]。该公司的贵溪冶炼厂构建了较为完整的从污酸中回收铼的工艺体系，其核心工艺流程如图 1 所示。首先通过硫化沉淀法对污酸原液中的铼进行初步富集，生成含铼的砷滤饼。该砷滤饼经氧化、还原使约三分之二的铼进入氧化残渣，约三分之一的铼富集于还原终液中。目前，贵溪冶炼厂主要从含铼浓度较高(200～300 mg/L)的还原终液中回收铼。在深度提纯阶段，采用 N235 萃取剂进行二次萃取，结合浓缩、结晶、重结晶等工序，能生产纯度为 99%及 99.99%的高铼酸铵产品，并进一步加工制得铼粉。该工艺处理能力较强，设计处理还原终液能力可达 80 L/min，铼回收率约为 83%，年产铼盐超过 1 t。纯度分别为 99%及 99.99%的铼盐生产成本分别为销售均价的 1/5 和 1/2 左右，具有较好的经济效益[41]。

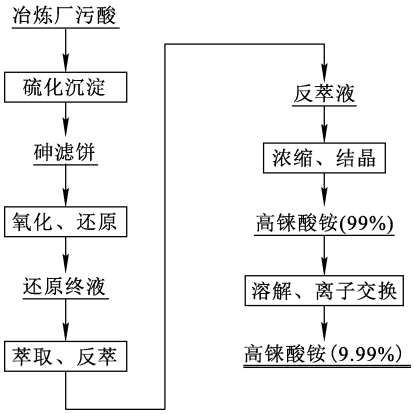


图 1 江西铜业集团贵溪冶炼厂污酸铼回收工艺流程

Fig. 1 Principle flowchart for recovery of rhenium from wastewater acid by Guixi Smelter of Jiangxi Copper Industry

2.1.2 白银有色集团铜业公司

白银有色集团铜业公司采用两步法分离富集技术从污酸中提铼，有效解决了污酸中多金属共存环境中铼的选择性回收，工艺流程如图 2 所示。

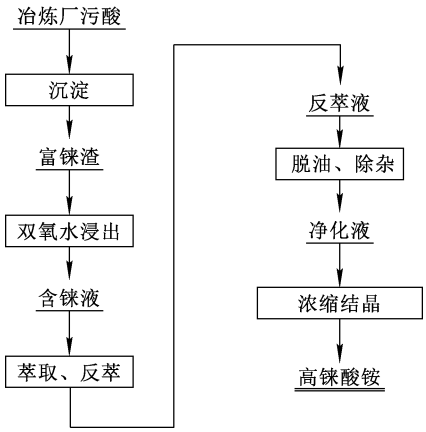


图 2 白银有色集团铜业公司污酸铼回收工艺流程[15]

Fig. 2 Principle flowchart for recovery of rhenium from wastewater acid by Baiyin Nonferrous Copper Company

该工艺首先采用新型高效环保 6S 试剂选择性沉淀，优先分离铜、铋等主要金属杂质；然后基于铼的亲硫特性，通过精确控制氧化还原电位，并利用硫代硫酸钠的协同沉淀作用，实现铼的高效富集，得到富铼渣；富铼渣再采用双氧水浸出—溶剂萃取—反萃的联合工艺路线提纯。在优化条件下（如双氧水用量 400 mL/100 g 渣，温度 70 ℃），铼浸出率可稳定在 90%以上。该过程中浸出温度是精确控制的关键参数之一。负载铼有机相经反萃得到的反萃液须经过脱油除杂工序处理，以去除可能夹带的微量有机相及残余杂质。最后，通过三段蒸发结晶结合干燥处理制得高铼酸产品。该工艺不仅能提高铼的回收率和产品纯度，也体现了在复杂物料中高效回收稀散金属的技术进步[15]。

2.1.3 中国有色集团大冶有色冶炼厂

中国有色集团大冶有色冶炼厂的铼资源主要源于丰山铜矿和铜山口矿，其主要形态为铜钼铼伴生矿。目前该冶炼系统每天可产生 800～1 200 m^3 的污酸，其中的铼质量浓度为 3～20 mg/L，平均质量浓度为 5.5 mg/L，估算年产铼金属总量为 1.5～2.0 t，其主要工艺流程如图 3 所示[32]。

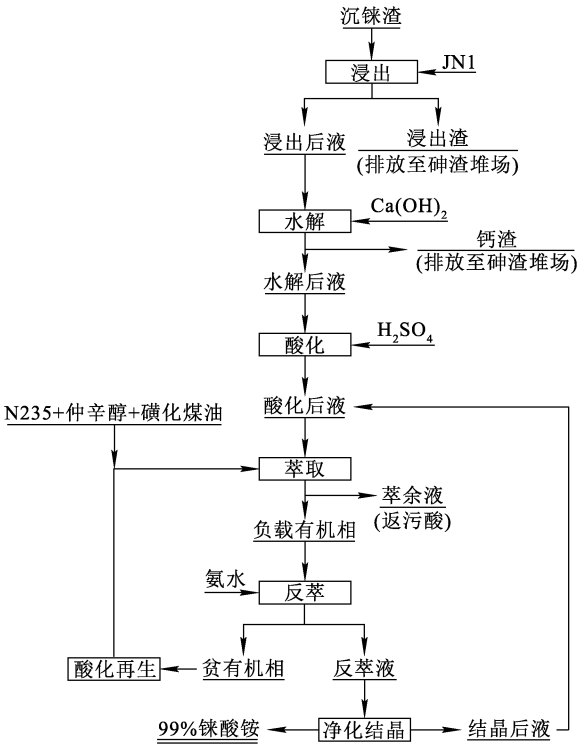


图 3 大冶有色冶炼厂污酸铼回收工艺流程[32]

Fig. 3 Principle flowchart for recovery of rhenium from wastewater acid by Daye Nonferrous Metals Smelter [32]

针对原有直接萃取工艺在处理低铼浓度（3～20 mg/L）、高杂质污酸时暴露出的适应性差及回收率不稳定等问题，该厂进行了系统工艺优化，新工艺放弃了原有的直接萃取路径，转而采用更为稳健的阶梯式纯化策略，形成了以“沉淀富集—浸出转化—深度纯化“为核心的全流程回收铼新工艺。该工艺首先利用专用沉淀剂 N12 在最优条件（N12 用量2.5 g/L、温度 65 ℃、时间 1.5 h）下实现铼的高效沉淀富集，富集沉淀率达 92.86%；

随后通过浸出剂 JN1(用量 2.9 L/kg、温度70 ℃、时间 3 h)将富铼渣中的铼浸出转化，浸出率为92.43%；在深度纯化阶段，通过水解除杂(pH＝8.5、时间 2.5 h)有效去除 96.78% 的铜和95.87%的砷，再经酸化净化(pH＜1、时间 6 h)去除 97.28%的钙杂质；最后采用优化配比的 N235萃取体系(萃取率 96.1%)和 12%的氨水反萃(反萃率为 98.6%)，结合－4 ℃低温结晶工艺，成功制备出纯度稳定在 99%的高纯铼酸铵产品。工业应用实践结果表明，该工艺在处理成分复杂、浓度波动的含铼污酸方面具有高效性与可靠性[42]。

2.2　国外企业污酸提铼工艺概况[43]

2.2.1　波兰格洛沃夫(Glogow)铜冶炼厂

波兰格洛沃夫铜冶炼厂采用的是以离子交换技术为核心的铼回收工艺，该工艺由 KGHM Polska Miedz S. A. 公司开发并应用于工业生产中，主要工艺流程如图 4 所示。在冶炼阶段，初始得到的含铼水洗吸收液中铼初始质量浓度约为 0.02 g/L，对溶液进行选择性沉淀处理，以去除铅和硒，之后进行固液分离得到含铼滤液。用树脂对含铼滤液进行吸附处理，之后用氨水(浓度 5%～10%)对载铼树脂进行解吸处理，得富铼液。富铼液经蒸发结晶可制备出粗高铼酸铵，再通过重结晶处理得到精制高铼酸铵，产品纯度达 99.95%。目前，该生产线生产规模为 4～5 t/a。

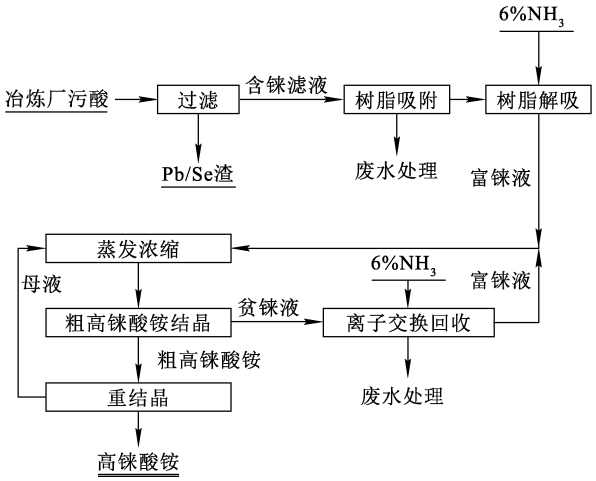


图 4　波兰格洛沃夫铜冶炼厂污酸铼回收工艺流程

Fig. 4　Principle flowchart for recovery of rhenium from wastewater acid by Glogow Copper Smelter in Poland

2.2.2　哈萨克斯坦杰兹卡兹甘(Jezkazgan)冶炼厂

哈萨克斯坦杰兹卡兹甘冶炼厂利用全球铼含量最高的铜矿资源(30 g/t)，开发了以溶剂萃取法为主的铼回收工艺，其核心在于高效分离与萃取剂的循环利用，工艺流程如图 5 所示。在铜精矿冶炼过程中，铼以 Re_2O_7 形式挥发进入烟气。这些烟气经 10%～15%的稀硫酸洗涤后会形成酸性溶液，溶液 pH 为 1～2，其中铼质量浓度约为 0.25 g/L。由于该溶液中含有铜、铁、钼等金属离子杂质，因此须加入氧化剂(如双氧水)将低价态杂质氧化成易于分离形式。除杂后溶液进入溶剂萃取系统，该系统以三烷基胺(TAA)为萃取剂、煤油为稀释剂，在混合澄清器中完成铼的萃取。为优化萃取效果，须控制萃取相比(V_O/V_A)在1/1～1/2范围内，搅拌时间控制在 10～15 min，这样既能提高铼的分配系数，又能抑制杂质共萃。萃取后得到的负载铼有机相，须先用稀酸进行洗涤，以去除其中残留杂质，之后再用 10%～15%的氨水进行反萃，使铼转移至水相，形成铼酸铵溶液。对反萃液依次进行蒸发浓缩和冷却结晶处理(结晶温度控制在 0～5 ℃)，可得到粗铼酸铵产品。将粗铼酸铵产品溶解后进行重结晶提纯，最终得到纯度大于 98.5%的铼酸铵产品。

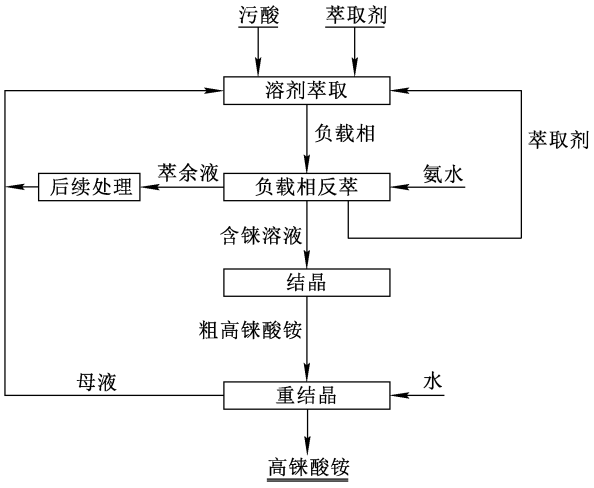


图 5　杰兹卡兹甘冶炼厂污酸铼回收工艺流程

Fig. 5　Principle flowchart for recovery of rhenium from wastewater acid by Jezkazgan Smelter in Kazakhstan

表 2 为国内外铜冶炼企业污酸铼回收方法及产品纯度对比结果。这些企业均能生产纯度98.50%以上的高铼酸铵，经过精制处理能制备纯度 99.99%以上(4N)的高铼酸铵，但在实现低成本 4N 高铼酸铵的批量稳定生产方面，还在持续探索。

表 2 国内外铜冶炼企业污酸铼回收方法及产品纯度对比

Table 2 Comparison of recovery methods and product purity of rhenium from wastewater acid in copper smelting enterprises at home and abroad

国家	企业	回收工艺	产品纯度/%	优点	缺点
中国	江西铜业	沉淀—浸出—萃取—离子交换—结晶	99.99		处理流程长，有机相易乳化，树脂选择性低微孔易堵塞
	大冶有色	硫化沉淀—浸出—N235 萃取—结晶	99.00	铼与杂质金属深度分离	沉淀铼回收率低，产品易引入有机物
	白银有色	硫化沉淀—浸出—N235 萃取—结晶	99.00		沉淀铼回收率低，产品易引入有机物
波兰	格洛沃夫铜冶炼厂	离子交换树脂吸附—解吸—浓缩—结晶—重结晶	99.95	工艺简单，易实现连续生产，无有机相引入	树脂选择性低，树脂微孔易堵塞，铼回收率低
哈萨克斯坦	杰兹卡兹甘冶炼厂	萃取—反萃—重结晶	≥98.50	工艺简单，萃取有机相循环使用，降低成本	再生有机相易产生高酸废水，铼与杂质金属分离效率低，需要提高产品纯度

3 污酸提铼技术存在的问题及改进方向

3.1 浸出

在富铼渣的浸出转化阶段，目前主要采用加压氧化浸出和常压氧化浸出 2 种工艺路线。加压氧化浸出法虽能获得较高的铼浸出率，但其反应过程控制难度较大，易出现氧化不足或过度氧化现象。过度氧化会导致砷、铜等杂质元素大量浸出，增加后续分离工序困难，同时高压反应条件对设备材质和安全操作要求较高，投资与维护成本也较高。相较而言，常压氧化浸出法（通常以双氧水为氧化剂）反应更稳定，操作安全性较好，但其铼浸出率相对较低。双氧水作为氧化剂存在易分解、损耗量大等问题，且其强氧化性对设备防腐性能要求较高，导致运行成本增加。未来应着力开发新型绿色浸出体系，探索更稳定的氧化剂替代方案，优化反应条件参数，在保证过程可控性的同时有效提升铼浸出率。

3.2 深度提纯

在含铼溶液的深度提纯方面，目前工业应用以树脂离子交换法和溶剂萃取法为主，二者各具特点但也存在明显技术瓶颈。树脂离子交换法工艺相对简单，操作便捷，但树脂材料在长期运行过程中易发生微孔堵塞和中毒现象，导致吸附容量逐步下降，须频繁进行再生处理，无法连续稳定运行。溶剂萃取法（工业上普遍采用 N235 等胺类萃取剂）技术成熟度较高，但运行中存在有机相易乳化、分相困难等问题，同时部分萃取剂具有一定毒性和挥发性，可能带来环境和安全风险。值得注意的是，无论采用离子交换法还是溶剂萃取法，最终所得富铼液经浓缩结晶制备出的高铼酸铵产品中，通常仍含有微量甚至痕量的难处理杂质元素，影响最终产品纯度等级。因此，开发高选择性分离提纯技术是提升产品质量的关键，包括研制新型功能材料、优化结晶工艺参数、探索耦合纯化技术等创新方向。

4 结语

在当前国际形势复杂多变、产业链供应链不稳定性增加的背景下，关键战略金属资源的安全保障已成为支撑国家经济安全与产业竞争力的核心议题。铼作为航空航天、半导体、新能源等高技术产业不可或缺的稀散金属，其战略储备与高效回收利用意义重大。面对资源约束趋紧和绿色低碳转型的双重挑战，铜冶炼企业亟须开展污酸绿色高效提铼新技术研发，推动铼资源从“二次资源”向“高价值产品”转化，实现资源循环利用。这不仅是提升铼产业链和供应链韧性和安全水平的必然要求，也是响应国家“双碳”目标、践行绿色发展理念的具体行动。通过技术创新强化产业链薄弱环节，延伸价值链，能够有效助力经济社会高质量发展，为构建现代化产业体系和安全稳定的资源供应体系提供坚实支撑。

参考文献：

[1] 贾新云，黄朝晖，谭永宁，等. 铼(Re)对定向高温合金组织与性能的影响[J]. 航空材料学报，2010，30(6)：7-10.
JIA Xinyun，HUANG Zhaohui，TAN Yongning，et al. Effect of Re content on microstructure and mechanical property of directionally solidified superalloy[J]. Journal of Aeronautical Materials，2010，30(6)：7-10.

[2] 张文钲. 铼的生产与应用研究进展[J]. 中国钼业，2008，32(4)：5-12.
ZHANG Wenzheng. Progress of research on production and application of rhenium[J]. China Molybdenum Industry，2008，32(4)：5-12.

[3] 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 Hang. Study on rhenium selective precipitation from waste acid[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)，2017(11)：49-53

[4] 王永斌，黄建芬，栗威，等. 硫代硫酸钠沉淀法富集铜冶炼废酸中铼的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志，2015，34(1)：110-116.
WANG Yongbin，HUANG Jianfen，LI Wei，et al. An experimental study of the enrichment of rhenium from copper smelting waste acid by the sodium thiosulfate precipitation method[J]. Acta Petrologica et Mineralogica，2015，34(1)：110-116.

[5] 鲁兴武，李守荣，张恩玉，等. 铜冶炼污酸中铼富集工艺技术研究[J]. 有色金属(冶炼部分)，2020(4)：47-50.
LU Xingwu，LI Shourong，ZHANG Enyu，et al. Study on enrichment technology of rhenium in waste acid from copper smelting[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)，2020(4)：47-50.

[6] 葛素志，吴星琳，罗仁昆，等. 选择性沉铼工艺回收铜冶炼废酸中的铼研究[J]. 有色冶金设计与研究，2018，39(6)：25-27.
GE Suzhi，WU Xinglin，LUO Renkun，et al. Study on recovery of rhenium from copper smelting waste acid with selective rhenium precipitation process[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research，2018，39(6)：25-27.

[7] 刘永龙，郭庆民. 铜冶炼污酸提铼技术改进与应用[J]. 硫酸工业，2020(12)：24-26.
LIU Yonglong，GUO Qingmin. Improvement and application of rhenium extraction technology from copper smelting waste acid[J]. Sulphuric Acid Industry，2020(12)：24-26.

[8] 高峰，贾永忠，孙进贺，等. 锌冶炼废渣浸出液硫化法除砷的研究[J]. 环境工程学报，2011，5 (4)：812-814.
GAO Feng，JIA Yongzhong，SUN Jinhe，et al. Study on arsenic removal from acid-leaching solution of zinc smelter slag with sulfide precipitation process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering，2011，5(4)：812-814.

[9] 古小超，梅鹏蔚，张震，等. 含铅废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理，2020，40(12)：14-19.
GU Xiaochao，MEI Pengwei，ZHANG Zhen，et al. Research progress on treatment technology of lead-bearing wastewater [J]. Industrial Water Treatment，2020，40(12)：14-19.

[10] 何绪文，胡建龙，李静文，等. 硫化物沉淀法处理含铅废水[J]. 环境工程学报，2013，7(4)：1394-1398.
HE Xuwu，HU Jianlong，LI Jingwen，et al. Treatment of wastewater containing lead by sodium sulfide precipitation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering，2013，7(4)：1394-1398.

[11] 石玉臣，赵中伟，陈爱良，等. 金川镍阳极液硫化除铜的研究[J]. 有色金属(冶炼部分)，2010(2)：9-12.
SHI Yuchen，ZHAO Zhongwei，CHEN Ailiang，et al. Study of removing copper from nickel anode electrolyte by sulfide method[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)，2010(2)：9-12.

[12] 肖祈春. 铜冶炼污酸二级硫化分步除铜、砷工艺研究[J]. 矿冶工程，2020，40(6)：68-70.
XIAO Qichun. A two-step sulfurization for stepwise removal of copper and arsenic from copper smelting waste acid[J]. Mining and Metallurgical Engineering，2020，40(6)：68-70.

[13] HU B，YANG T Z，LIU W F，et al. Removal of arsenic from acid wastewater via sulfide precipitation and its hydrothermal mineralization stabilization[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China，2019，29(11)：2411-2421.

[14] 王智友. 从砷滤饼中提取高铼酸钾的试验研究[J]. 湖南有色金属，2015，31(2)：28-30.
WANG Zhiyou. Experimental study on extracting potassium perrhenate from arsenic filter cake[J]. Hunan Nonferrous Metals，2015，31(2)：28-30.

[15] 邵传兵，腾志功，鲁兴武，等. 富铼渣浸出工艺改进试验研究[J]. 中国有色冶金，2021，50(3)：91-94.
SHAO Chuanbing，TENG Zhigong，LU Xingwu，et al. Experimental research on improvement of leaching process of rich rhenium slag[J]. China Nonferrous Metallurgy，2021，50(3)：91-94.

[16] 衷水平，吴馨璇，王俊娥，等. 富铼渣常压浸出工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分)，2018(9)：44-47.
ZHONG Shuiping，WU Xinxuan，WANG Jun'e，et al. Study on leaching process of rhenium rich slag under normal pressure[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)，2018(9)：44-47.

[17] 张焕然，刘晓英，衷水平，等. 富铼砷滤饼加压浸出工艺研究[J]. 中国有色冶金，2015，44(5)：59-62.
ZHANG Huanran，LIU Xiaoying，ZHONG Shuiping，et al. Study on pressure leaching process of arsenic-rhenium filter cake[J]. China Nonferrous Metallurgy，2015，44(5)：59-62.

[18] 张焕然，衷水平，刘晓英，等. 铜冶炼废酸提铼制备高铼酸

钾的工艺研究[J]. 中国有色冶金,2018,47(1):54-57.
ZHANG Huanran,ZHONG Shuiping,LIU Xiaoying,et al. Study on potassium perrhenate preparation by rhenium extraction from copper smelting waste-acid[J]. China Nonferrous Metallurgy,2018,47(1):54-57.

[19] 胡滔,魏海彬. 砷滤饼加压浸出生产实践[J]. 铜业工程,2014(6):36-37.
HU Tao,WEI Haibin. The productive practice on pressure leaching of As-filter cake[J]. Copper Engineering,2014(6):36-37.

[20] 欧阳辉. 贵溪冶炼厂亚砷酸工艺综述[J]. 有色金属(冶炼部分),1999(4):10-13.
OUYANG Hui. Review of arsenous acid process in Guixi Smelter[J]. Nonferrous Metals,1999(4):10-13.

[21] 祁聪海,邓志敢,陈先友,等. 湿法炼锌铜砷渣加压浸铜及同步固砷[J]. 有色金属工程,2023,13(9):71-78.
QI Conghai,DENG Zhigan,CHEN Xianyou,et al. Pressure leaching of copper and synchronous solidificating arsenic from copper-arsenic precipitation in zinc hydrometallurgy[J]. Nonferrous Metals Engineering,2023,13(9):71-78.

[22] 王海北,蒋开喜,王玉芳,等. 重金属加压浸出技术现状及展望[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(9):1-11.
WANG Haibei,JIANG Kaixi,WANG Yufang,et al. Status and prospect on pressure leaching technologies for heavy metals[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2021(9):1-11.

[23] 李静. 富铼渣中铼的浸出试验研究[J]. 山西冶金,2017,40(3):28-30.
LI Jing. Leaching experiments of rhenium in rich rhenium slag[J]. Shanxi Metallurgy,2017,40(3):28-30.

[24] 张龙军,王军辉,梁富明,等. 从富铼渣中浸出铼的工艺研究[J]. 世界有色金属,2022(8):167-169.
ZHANG Longjun,WANG Junhui,LIANG Fuming,et al. Study on leaching rhenium from rhenium rich slag[J]. World Nonferrous Metals,2022(8):167-169.

[25] 张晓星,鲁兴武,殷勤生,等. 富铼渣中铼浸出试验[J]. 有色金属(冶炼部分),2024(2):107-110.
ZHANG Xiaoxing,LU Xingwu,YIN Qingsheng,et al. Leaching experiment of rhenium from rhenium-rich slag[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2024(2):107-110.

[26] 张焕然,衷水平,刘晓英,等. 富铼渣常压氧化浸出工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2016(11):32-34.
ZHANG Huanran,ZHONG Shuiping,LIU Xiaoying,et al. Study on oxidation leaching of rhenium slag under normal pressure[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2016(11):32-34.

[27] 王俊娥,张焕然,衷水平,等. 从富铼渣中回收铼并制备高铼酸铵[J]. 有色金属(冶炼部分),2017(10):57-60.
WANG Jun'e,ZHANG Huanran,ZHONG Shuiping,et al. Rhenium recovery from rhenium slag and preparation of ammonium perrhenate[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2017(10):57-60.

[28] 高志正. 从净化洗涤污酸中提取金属铼的试验研究[J]. 中国有色冶金,2008(6):68-70.
GAO Zhizheng. Experimental reseaching of extraction rhenium from waste acid washing[J]. China Nonferrous Metallurgy,2008(6):68-70.

[29] 张晓兵. 从废酸中萃取铼的工艺优化[J]. 有色矿冶,2022,38(1):47-51.
ZHANG Xiaobing. Optimization of extracting process for rhenium from waste acid[J]. Nonferrous Mining and Metallurgy,2022,38(1):47-51.

[30] KIM H S,PARK J S,SEO S Y,et al. Recovery of rhenium from a molybdenite roaster fume as high purity ammonium perrhenate[J]. Hydrometallurgy,2015,156:158-164.

[31] 舒增年,熊春华,沈秋仙. XSD-296 树脂对铼(Ⅶ)的吸附性能及机理[J]. 矿物学报,2011,31(2):302-306.
SHU Zengnian,XIONG Chunhua,SHEN Qiuxian. Properties and mechanism of Re(Ⅶ) adsorption onto XSD-296 resin[J]. Acta Mineralogica Sinica,2011,31(2):302-306.

[32] 秦玉楠. 离子交换法提取铼酸铵新工艺[J]. 中国钼业,1998,22(5):39-41.
QIN Yunan. New technology for extracted NH_4ReO_4 with ion exchanging method[J]. China Molybdenum Industry,1998,22(5):39-41.

[33] 张小林,李伟,宁瑞,等. 用 D990 从污酸中吸附回收铼的试验研究[J]. 中国有色冶金,2017,46(1):65-67.
ZHANG Xiaolin,LI Wei,NING Rui,et al. Experimental study of rhenium recovery by adsorbed it from the waste acid using D990 ion exchange[J]. China Nonferrous Metallurgy,2017,46(1):65-67.

[34] 陈昆昆,李林波,操齐高,等. 从铜冶炼烟气酸洗液中分离富集铼[J]. 稀有金属材料与工程,2023,52(1):345-350.
CHEN Kunkun,LI Linbo,CAO Qigao,et al. Separation and enrichment of rhenium from acid washing solution of copper smelting flue gas[J]. Rare Metal Materials and Engineering,2023,52(1):345-350.

[35] 王乾坤. 从铜冶炼污酸中回收铼的方法:CN201910836756.2[P]. 2019-11-19.

[36] WU Xiangmei,SHU Zengnian. Adsorption of rhenium(Ⅶ) with D301 resin[J]. 无机化学学报,2009,25(7):1227-1232.

[37] XIONG C H,YAO C P,WU X M. Adsorption of rhenium(Ⅶ) on 4-amino-1,2,4-triazole resin[J]. Hydrometallurgy,2008,90(2/3/4):221-226.

[38] SHU Z N,YANG M H. Adsorption of rhenium(Ⅶ) with anion exchange resin D318[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering,2010,18(3):372-376.

[39] 刘峙嵘,刘欣萍,彭雪娇,等. 阴离子交换树脂 F3 吸附铼的研究[J]. 稀有金属,2002,26(3):221-224.
LIU Zhirong,LIU Xinping,PENG Xuejiao,et al. Adsorp-

tion of rhenium by F3 anion exchange resin[J]. Chinese Journal of Rare Metals，2002，26(3)：221-224.

[40] 蒋小辉，罗明标，花榕，等. D302-Ⅱ树脂吸附铼的性能研究及应用[J]. 稀有金属，2012，36(4)：610-616.
JIANG Xiaohui，LUO Mingbiao，HUA Rong，et al. Application and characteristics of adsorption rhenium with D302-Ⅱ resin[J]. Rare Metals，2012，36(4)：610-616.

[41] 吴继烈. 江西铜业公司贵金属及铼、钼生产评述[J]. 贵金属，2002，23(1)：57-61.
WU Jilie. A review on production of rhenium，molybdenum and precious metals in Jiangxi Copper Company[J]. Precious Metals，2002，23(1)：57-61.

[42] 宁瑞，房孟钊，李伟. 从污酸中制备铼酸铵全流程工艺优化研究[J]. 中国钼业，2022，46(3)：46-52.
NING Rui，FANG Mengzhao，LI Wei. Optimization of the whole process for preparing ammonium rhenate from contaminated acid[J]. China Molybdenum Industry，2022，46(3)：46-52.

[43] WANG Y，WANG C G. Recent advances of rhenium separation and enrichment in China：industrial processes and laboratory trials[J]. Chinese Chemical Letters，2018，29(3)：345-352.

Recovery of Rhenium from Copper Smelting Acidic Wastewater：Global Research，Application，and Outlook

XU Guolong[1,2,3]，YI Aifei[2,4]，TIAN Ye[1]，YUAN Yuan[1]，ZHANG Chong[1]，CAO Mingqian[1]

(1. *Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy，CNNC，Beijing* 101149，*China*；
2. *China Nuclear Mining Science and Technology Corporation，CNNC，Beijing* 101149，*China*；
3. *National Key Laboratory of Uranium Resources Exploration-Mining and Nuclear Remote Sensing，Beijing* 100010，*China*；
4. *Engineering Research Center for Comprehensive Utilization of Co-associated Radioactive Resources of China National Nuclear Corporation，Beijing* 100822，*China*)

Abstract：As one of the globally strategic critical metals，rhenium often exists in copper ores in an associated form. Copper smelting waste acid，an important carrier of rhenium resources，exhibits complex characteristics including high acidity，high impurity content，and low rhenium concentration. The characteristics pose formidable challenges to the rhenium recovery process. The key technologies for rhenium recovery from waste acid，with a particular emphasis on the progress of advanced purification technologies targeting the leaching solution are systematically summarized. The working principles，process optimization approaches，and industrial application effectiveness of solvent extraction and ion exchange methods are analyzed in depth. Moreover，the differentiated technical routes for leaching solution purification employed by major copper smelting enterprises worldwide are compared. Based on this，the key technical bottlenecks and potential breakthroughs for future development in this field are explored from multiple perspectives，including innovation of separation materials，process intensification，process integration，and secondary pollution control. The aim is to offer in-depth theoretical references and practical guidelines for the efficient，environmentally friendly，and high-value recovery of rhenium resources from waste acid.

Key words：copper smelting waste acid；rhenium；extraction；recovery；ammonium perrhenate；research status；outlook