

铼的资源、应用和提取

李红梅, 贺小塘, 赵雨, 郭俊梅, 韩守礼, 王欢, 李勇, 谭明亮

(贵研资源(易门)有限公司, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 铼是一种重要的稀有金属, 综述了铼的应用和国内外矿产和二次资源状况。介绍了从矿山和二次资源中生产铼的主要工艺流程, 重点介绍了从 Pt/Re 重整废催化剂中回收铂和铼。

关键词: 有色金属冶金; 铼; 资源状况; 分离提取; 应用; Pt/Re 废催化剂

中图分类号: TF841.8, TF833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)02-0077-05

Resources, Application and Extraction Status of Rhenium

LI Hongmei, HE Xiaotang, ZHAO Yu, GUO Junmei, HAN Shouli, WANG Huan, LI Yong, TAN Mingliang

(Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Rhenium is a important rare metal. The mineral and secondary resources both at home and abroad of rhenium and its main application were summarized. The main processes for recovery of rhenium from mine resources and secondary resources were introduced emphasizing on in the recovery of Re and Pt from spent reforming catalyst.

Key words: nonferrous metallurgy; rhenium; resource status; separation and extraction; application; spent Pt/Re catalyst

铼属于高温难熔稀有金属, 是国防、航空航天、核能以及电子工业等现代高科技领域极其重要的新材料之一, 特别是在航空航天领域的火箭、卫星发动机等超耐热部件的应用, 已经日益引起了各国材料学家的高度重视^[1-3]。此外, 铼的催化活性较高, 其与贵金属铂组成的铂-铼催化剂在石油化工中也有着重要的应用。由于铼资源稀缺, 又具有重要用途, 分析其应用现状, 研究其提取和回收技术, 对铼的应用具有重要的意义。

1 铼的资源

1.1 一次资源

铼是一种稀散金属, 在地壳中的含量仅为

1×10^{-9} , 铼主要分布在斑岩型铜钼矿床的辉钼矿中。已知美国亚利桑那州^[4]的阿霍斑岩铜钼矿床中的辉钼矿含铼最高, 为 2000×10^{-6} , 伊朗的萨尔切什迈斑岩铜钼矿床中的辉钼矿含铼 $(1400 \sim 1800) \times 10^{-6}$ 。智利的 2 个特大型斑岩铜钼矿床埃爾·薩爾瓦多产的辉钼矿和丘基卡马达铜钼矿中的辉钼矿含铼分别为 $(700 \sim 800) \times 10^{-6}$ 和 $(200 \sim 300) \times 10^{-6}$ 。

目前我国铼的保有储量为 237 t, 几乎全部伴生于钼矿床中, 集中分布在陕西金堆城钼矿、河南栾川钼矿、吉林大黑山钼矿、黑龙江多宝山铜(钼)矿等矿床中, 合计占全国铼总储量的近 90%。

全球初级铼的主要供应商有智利的 Molymet, 美国的 Climax, 哈萨克斯坦的 Kazakhmys 公司, 如表 1 所示。

收稿日期: 2013-07-19

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2012AA063204、2012AA063207、2012AA063203), 云南省科技创新强省计划项目(2011AA004), 云南省省院省校科技合作项目(2013IB020)。

第一作者: 李红梅, 女, 博士, 研究方向: 稀贵金属冶金。E-mail: lhmhyq@126.com

表 1 全球金属铼的估计产量^[5-6] / tTab.1 The global estimated production of rhenium^[5-6] / t

生产商	国家	1999 年	2009 年	2011 年
Codelco	智利	-	-	-
Molybmet	智利	14	28	25
Climax	美国	7	10	10
RTZ-Kennecott	美国	-	-	3~5
Kazakhmys	哈萨克斯坦	3	2.5	3
Yuszhpolymetall	哈萨克斯坦	-	0.5	0.5
KGHM-Ecoren	波兰	-	4	5
江西铜业+其它	中国	-	2	2
Navoi+其它	乌兹别克斯坦	0.3	0.7	0.7
Zangezur	亚美尼亚	0.3	0.5	0.5
合计		24.6	48.2	49.7~51.7

智利是世界上最大的铼供应国,拥有全球 50% 的铼产量,2006 年的总产量大约为 50 t,其占据了美国 60% 以上的进口铼制品市场;其它主要生产国家有美国、波兰、哈萨克斯坦、中国等。我国的江西铜业集团在科技攻关项目“铜冶炼还原液中回收铼酸铵”获得突破后,已形成年产 2 t 铼酸铵生产能力,其总产量占我国铼产量的 40%,是我国最大的铼生产地。但在技术上,我国铼行业生产技术与国际相比还有较大差距。

1999 年,智利钼金属公司生产了 14 t 铼(占世界产量的 60%),现在智利钼金属公司的产量是 28 t/a,占世界产量的 64%。美国是全球铼的消费大户,一旦世界第二大矿业公司力拓公司(RioTinto)从犹他州 Bingham Canyon 铜矿中分离钼和铼的先进加工技术得到应用,美国就有望成为世界上铼这一战略金属的第二大生产商,产量将提高到 12 t/a。波兰是世界第三大铼生产商,年产铼 6 t。

1.2 二次资源

铼的二次资源主要有失效的 Pt-Re 重整催化剂、金属铼的边角料(例如 Mo-Re 或者 W-Re)、含铼高温合金(汽油涡轮叶片)等。

把工业废弃物作为二次资源,开发废弃物资源化再生循环利用的高新技术成为国内外广泛重视的课题。铼的供应有 80% 来自开采的铼矿物,有 20% 来自二次资源回收利用^[6]。2001 年全世界大约有 7 t 的铼是通过回收提取的。铼循环利用的国家主要有德国、美国、俄国等。

2 铼的应用

铼是一种战略物资,主要用作石油重整催化剂、电子工业和航天工业用高温铼合金等,其市场需求与高新技术产业的发展密切相关。铼的主要消费国家是美国、西欧、日本等发达国家及军事大国俄罗斯。美国铼的年消费量保持在 20~25 t,并逐年有所递增;俄罗斯铼的年需求量约为 5 t;日本铼的消费量也随经济的复苏性增长达到约 2~3 t/a 的规模。美国最主要的 3 个铼消耗公司是通用电气(GE),普惠发动机公司(Pratt & Whitney)和 Cannon Muskegon Corp。2001 年全球铼需求量 45.5 t^[7],其中航空燃气轮机用量 22 t/a,石油化工催化剂 11 t/a。

2.1 航空、航天领域

铼在高温应用技术领域是一种重要的合金元素。现代发电机和燃气轮机的涡轮叶片就是由单晶镍高温合金制成的,其中含 3%~6% 的铼。德国贺利氏公司(Heraeus)生产高纯度的铼片用于合金生产,制造涡轮叶片的铼用量占总需求量的 50%^[6]。预计铼的需求量会长期增长,尤其是高温合金应用领域。

铼还用于制备铼基合金飞机引擎。一个功率为 400 MW 的发动机的 1 个发动机含铼约 23 kg,每年使用 25 个发动机,1 年铼的用量可达 575 kg^[4]。飞机制造业的发展使铼的需求量剧增,进一步刺激了铼的价格上涨。2001 年以来,铼价格上涨了 800%,达到 4898 \$/kg。

2.2 石油重整催化剂领域

由于铼特殊的电子构型,使铼及其化合物都具有优异的催化活性,铼催化剂主要用于石油化工行业中 Pt/Re 重整催化剂,特别是在生产大量高辛烷值无铅汽油时,催化剂用于将粗汽油转化成汽油,50% 以上的石油重整工艺使用了以氧化铝为载体的 Pt/Re 催化剂,催化剂中含有 0.1%~0.3% 的铂和铼^[8]。铼在石油重整催化剂中的用量占总工业需求量的 20%^[9]。

2.3 其它

铼还用于医用领域的 X 射线阳极,以及电子管、钽铼合金热电偶、电接点材料、晶体生长的铼坩埚、火箭发动机和加热丝等特殊领域。

3 金属铼的提取

3.1 从矿产资源提取

迄今为止，只发现辉铼矿(ReS_2)和铜铼硫化矿(CuReS_4) 2种独立的铼矿物。铼多伴生在钼、铜、锌、铅等矿物中，难以利用。有利用价值的提铼矿产资源为辉钼矿和铜精矿^[10-12]。铼不能从矿石中直接提取，一般是先从辉钼矿或硫化铜矿焙烧的烟尘中浸出，再用离子交换法或溶剂萃取法提取^[13]。

由于铼价格昂贵，目前各铜冶炼企业都很重视从硫酸浸出得到的含铼料液中回收铼^[14-15]，从铜冶炼废酸提取铼的工艺主要有溶解萃取法、离子交换法和化学沉淀法。溶剂萃取法是分离富集铼的一种比较成熟的方法，也是目前工业生产中分离提取的主要方法^[16]。高天星^[19]等采用萃取法研究了铜冶炼废酸提取回收铼的工艺，结果表明，萃取效果好，萃取率大于98%，反萃率大于98%，铼的回收率达84%，但萃取工艺复杂，萃取废液对环境污染大^[18]。

NH_4ReO_4 加热到365℃时就发生离解，生成易挥发的 Re_2O_7 和黑色残渣 ReO_2 ，通氢气还原后得到金属铼，实际生产中运用这一机理提纯铼^[20]。从辉钼矿中提取铼的沸腾焙烧过程中， Re_2O_7 升华并进入烟气，经水吸收，得到 HReO_4 溶液，再通过离子交换、溶剂萃取和重结晶之后得到高铼酸铵。反应式为：



此外，铼的回收方法还有石灰烧结法^[21-23]，此法利用含铼辉钼矿和石灰烧结时形成相应的 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 和 CaMoO_4 ，通过水溶液浸出使铼进入溶液，而 CaMoO_4 则不溶解，而达到铼、钼分离的目的，铼的总回收率约为80%~92%。在烧结过程中发生如下反应：



国内目前除江西铜业已采用萃取法运用于生产阶段外，其它冶炼单位处于研究阶段，均未运用于实际生产^[24]。江西铜业采用自主研发的“萃取-反萃-净化-结晶”工艺制取铼酸铵，铼萃取率达到97%~98%，反萃率96%~98%，铼直收率82%~85%，回收率92%~93%，铼酸铵纯度大于99%。目前已成

功进入国际市场，属国内领先水平。目前已形成年产2 t铼酸铵的生产能力，江铜也因此成为全国最大的铼生产基地^[6]。

3.2 从二次资源中回收铼

从二次资源中回收的铼是金属铼供应的重要来源：2001年世界铼产量为42 t^[25]，其中从废催化剂和合金中回收7 t，占比约1/6。全球每年有5000 t失效的Pt-Re催化剂，可以从中回收提取13.5 t的金属铼，这些铼大部分仍然在催化剂中循环利用，每年还需要补充7~8 t^[6]。失效催化剂的回收利用每年产出大约4 t的高纯铼，而制备新的催化剂每年需要消耗10~11 t。从事失效催化剂中回收利用铼的国际知名公司有德国的Heraeus，美国的Gemini和Engelhard Chemicals公司，日本的Nikki Universal和印度的Hindustan Platinum公司。图1为德国贺利氏公司从二次资源中提取铼的工艺^[6]。

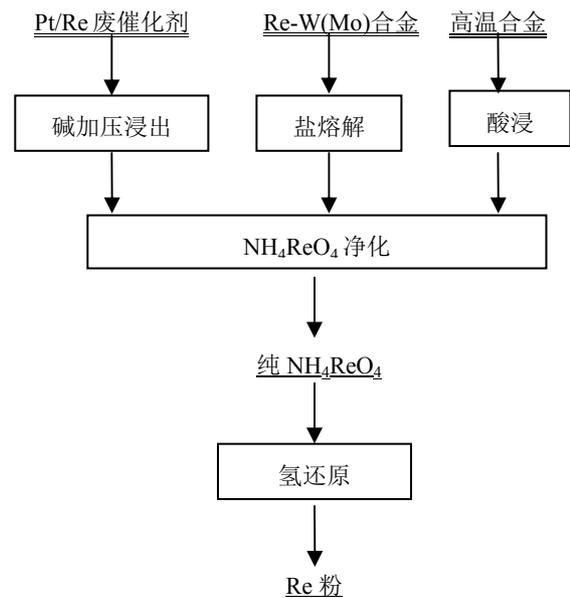


图1 贺利氏公司的铼循环利用处理工艺

Fig.1 Schematic recycling process at W. C. Heraeus

2005年，日矿金属株式会社发明了一种从含铂和铼的氧化铝载体废催化剂中回收铂、铼的新方法^[27]：首先用碱性溶液浸出铂、铼，将浸出液中的铂进行还原、过滤后，用阴离子交换树脂将浸出液中的铼吸附，用盐酸溶液解吸，解吸液中的铼通过硫化处理作为硫化铼回收。

目前国内从含铼废催化剂采用适当的介质进行溶解使铼进入溶液，得到高铼酸钾/铵产品已实现工

业应用^[28-32]。

1978 年, 昆明贵金属研究所^[32]就对废铂铼催化剂进行了回收研究, 采用 H_2SO_4 中加硫化铵溶解 Al_2O_3 , 获得富集 Pt、Re 的浸出渣。浸出渣处理分为: ① 通空气煅烧-氨吸收挥发的铼, 煅烧料加压氨浸铼-阳离子交换净化; 氨浸渣王水溶解-氯化铵沉铂。金属直收率 Pt > 95%, Re > 95%。② 煅烧-2 次王水溶解, 溶解率 Pt 99%、Re ≈ 100%。浓缩赶硝-阳离子交换树脂除杂; 得纯氯铂酸和高铼酸溶液, 调整成份即可用于制备新催化剂。直收率 Pt ≈ 95%、Re ≈ 95%。在此基础上, 贵研资源(易门)有限公司采用湿法富集技术, 从失效的 Pt/Re 重整催化剂中回收铂和铼, 将实现产业化生产^[8]。

杨志平等^[25]采用中低温氧化焙烧、分步浸出分离铂、铼, 然后分别富集提纯, 工艺可行, 铼总回收率达 90%, 铂总回收率达 98% 以上。张方宇等^[26]开展了从废催化剂中回收 Pt、Re 的试验研究, 经过多种工艺选择, 总结出一套综合回收铂、铼的工艺方法。几年来处理废催化剂十几吨, 回收 Pt、Re 各有 20 多公斤, Pt 的回收率 ≥ 97%, Re 的回收率 ≥ 84%。

4 展望

随着石油化工、航空航天领域的飞速发展, 铼的用量越来越大。按铼每年的消耗量递增 5% 估算, 2015 年将达到 71500 kg^[5, 30]。预计铼的需求量会长期增长, 尤其是高温合金应用领域。

同时, 铼资源日益消耗, 从辉钼矿和硫化铜矿中提取的产量会减少。全球对铼的二次资源循环再生利用越来越重视, 国内铜冶炼企业对铼资源回收利用的重视程度也不断增强, 铼的回收利用是将来急需的新技术。

参考文献:

- [1] Boris D B. Rhenium and its alloys[J]. *Advanced Material and Processes*, 1992, 142(3): 22-27.
- [2] Guo Junmei, He Xiaotang, Wang Huan, et al. Reviews of metallurgical technology to recovery platinum group metals from secondary resource in China[J]. *Precious Metals*, 2012, 33(S1): 18-23.
- [3] 郑欣, 白润, 王东辉, 等. 航天航空用难熔金属材料的研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(10): 1871-1875.
- [4] Zheng X, Bai R, Wang D, et al. Research development of refractory metal materials used in the field of aerospace[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(10): 1871-1875.
- [5] 李来平, 吴贤, 张文钰, 等. 铼的提取与应用研究现状[J]. *矿业快报*, 2008(10): 10-13.
- [6] Li L, Wu X, Zhang W, et al. Current situation of research on extraction and application of rhenium[J]. *Express Information of Mining Industry*, 2008(10): 10-13.
- [7] Anthony Lipmann. Rhenium-ten years on[R]. London: Lipmann Walton & Co. Ltd., 2009.
- [8] Désirée E Polyak. Rhenium[M]. US Geological Survey Minerals Year book, 2010.
- [9] 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.
- [10] Wu J. A review on production of rhenium, molybdenum and precious metals in Jiangxi Copper Company[J]. *Precious Metals*, 2002, 23(1): 57-61.
- [11] 贺小塘, 郭俊梅, 王欢, 等. 中国的铂族金属二次资源及其回收产业化实践[J]. *贵金属*, 2013, 34(2): 82-89.
- [12] He X, Guo J, Wang H, et al. Reviews of platinum group metals secondary resource and recycling industries in China[J]. *Precious Metals*, 2013, 34(2): 82-89.
- [13] Antos G J, Aitani A M, Parera J M. Catalytic naphtha reforming: science and technology[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1995.
- [14] Born S, Lupton D, Grehl M, et al. Rhenium-on the way to becoming a precious metal?[C]. *Precious Metals 2001: 25th International Precious Metals Conference*, 2001.
- [15] 马周红. 从钼精矿焙烧烟尘中回收铼的工艺研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2003.
- [16] Ma Zhouhong. Study of the methods to recover rhenium from calcination fume of MoS_2 ore[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2003.
- [17] 向铁根, 杨伯华. 钼冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002.
- [18] He Xiaotang, Wang Huan, Wu Xilong, et al. Study on the recovery of rhodium from spent organic rhodium catalysts of acetic acid industry using pyrometallurgical process[J]. *Precious Metals*, 2012, 33(S1): 24-27.
- [19] Agapova L Y, Ponomareva E I, Abisheva Z S. Production of concentrated rhenium acid by electrodialysis of rhenium salts solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 60(2): 117-122.
- [20] Amer A. The Hydrometallurgical extraction of rhenium from copper industrial wastes[J]. *Recycling and Clean*

- Technologies, 2008, 60(8): 52-54.
- [16] 张文钰. 铼的生产与应用研究进展[J]. 中国钼业, 2008, 32(4): 5-11.
Zhang W. Progress of research on Production and application of rhenium[J]. China Molybdenum Industry, 2012, 31(2): 76-80.
- [17] 彭真, 罗明标, 花榕, 等. 从矿石中回收铼的研究进展[J]. 湿法冶金, 2012, 31(2):76-80.
Peng Z, Luo M, Hua R, et al. Research situation on recovery of rhenium from uranium ore[J]. Hydrometallurgy of China, 2012, 31(2):76-80.
- [18] Magyar Michael J. Rhenium[M]. US Geological Survey Minerals Yearbook, 2009.
- [19] 高天星, 鲍负, 李顺齐, 等. 从冶炼废液中回收铼方法研究[J]. 铜陵学院学报, 2008, 7(4): 63-64.
- [20] 周令治, 陈少春. 稀散金属提取冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [21] Румянцев В К, 夏德长. 辉钼矿精矿加工过程中同时提取铼[J]. 湿法冶金, 1992, 48(3): 32-36.
- [22] 马荣骏. 离子交换在湿法冶金中的应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991.
- [23] 徐志昌, 张萍. 从辉钼矿焙烧烟尘中回收铼[J]. 中国钼业, 2000, 24(1): 32-35.
Xu Z, Zhang P. Recovery of rhenium from fume of calcinating MoS₂ ore[J]. China Molybdenum Industry, 2000, 24(1): 32-35.
- [24] 张永中. 铜冶炼废酸提取铼及分析方法的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2011.
Zhang Yongzhong. Extraction and analysis of rhenium from copper smelting waste acid[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2011.
- [25] 杨志平, 李庸华, 唐宝彬. 从废催化剂中回收铂铼的工艺研究[J]. 湿法冶金, 1996, 16(2): 9-13.
- [26] 张方宇, 王海翔, 李耀星, 等. 从重整废催化剂中回收铂、铼[J]. 中国物资再生, 1999, 2(2):1-3.
- [27] 佐佐木康胜, 副浩二, 齐藤淳. 从废催化剂回收铂和铼的方法: 中国, CN200510078570[P]. 2007-11-14.
- [28] 张文钰. 钼冶炼[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1989.
- [29] 陈家慵, 杨守志, 柯家俊, 等. 湿法冶金的研究与发展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
- [30] 稀有金属手册编辑委员会. 稀有金属手册(上)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.
- [31] 杨尚磊, 陈艳, 薛小怀, 等. 铼(Re)的性质及应用研究现状[J]. 上海金属, 2005, 27(1): 45-49.
Yang S, Chen Y, Xue X, et al. The property and application research situation of rhenium (Re)[J]. Shanghai Metals, 2005, 27(1): 45-49.
- [32] 王永录. 贵金属研究所冶金研究五十年[J]. 贵金属, 2012, 33(3): 48-64.
Wang Y. Metallurgical research of Kuming Institute of Precious Metals in 50 years[J]. Precious Metals, 2012, 33(3): 48-64.

(上接第 76 页)

- [36] Nishimura T, Yasuhara Y, Hayashi T. Iridium-catalyzed [3+2] annulation of 1, 3-dienes with ortho-carbonylated phenylboronic acids. A catalytic process involving regioselective 1,2-addition[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(24): 7506-7507.
- [37] Shibata T, Takasaku K, Takesue Y, et al. Iridium complex catalyzed enantioselective intramolecular [4+2] cycloaddition of dieneynes[J]. Synlett, 2002, 2002(10): 1681-1682.
- [38] Takeuchi R, Nakaya Y. Iridium complex-catalyzed highly selective cross [2+2+2] cycloaddition of two different monoynes: 2:1 coupling versus 1:2 coupling[J]. Organic Letters, 2003, 5(20): 3659-3662.
- [39] Cheng H, Yang D. Iridium-catalyzed asymmetric ring-opening of oxabenzonorbornadienes with phenols[J]. J Org Chem, 2012, 77(21): 9756-9765.
- [40] Onodera G, Shimizu Y, Kimura J, et al. Iridium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of α , ω -diynes with nitriles[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(25): 10515-10531.