



## 铼元素分离富集研究进展

李文静<sup>1</sup>, 黄龙<sup>1</sup>, 唐和清<sup>1</sup>, 董学林<sup>2,3</sup>, 吕基平<sup>2</sup>, 朱丽华<sup>2</sup>

(1. 中南民族大学 资源与环境学院, 武汉 430074;

2. 华中科技大学 化学与化工学院, 武汉 430074;

3. 湖北省地质实验测试中心 国土资源部稀土稀有稀散矿产重点实验室, 武汉 430034)

**摘要:** 铼元素是一种可广泛应用于国防、航空航天以及新型科技领域的重要战略资源。铼元素在地壳中含量极低, 是一种稀散金属, 需要通过高效的分离富集才能获取。介绍近年来铼金属的冶炼/回收工艺流程及进展, 综述近年来铼金属的冶炼/回收工艺流程及其进展, 重点介绍可应用于铼富集分离的块体材料、纳米材料、生物质材料、介孔硅材料等新型吸附材料及其在铼一次资源与二次资源的开发与回收中的应用, 并对铼富集与分离技术的发展进行展望。

**关键词:** 铼; 富集; 分离; 资源回收; 吸附材料

**文章编号:** 1004-0609(2020)-01-0214-13

**中图分类号:** TD983; O658

**文献标志码:** A

稀散金属铼是元素周期表中第 75 号元素, 位于第六周期, 第 VII B 族, 是人类最晚发现的一种天然元素。金属铼外观银白色、熔沸点高(熔点 3459 K; 沸点 5869 K)、硬度强, 没有脆性临界转变温度, 无碳化物生成。因此, 含铼的工程材料以优良的耐高温、抗蠕变、延展性能, 广泛应用于国防、航空、核工业等多项高精尖领域<sup>[1]</sup>。国家“十三五计划”航空发动机和燃气轮机重大专项中, 铼元素成为第一关键零件单晶叶片超合金材料中的最重要稀有金属, 被称为王者归“铼”<sup>[2]</sup>。这高度展现了铼元素的重要性。铼原子外层价电子结构为  $5d^56s^2$ , 价态变化可从 -1 至 +7 价, 多种氧化价态的转换特性使其成为石油化工行业中的高活性催化剂。同时, 铼元素在电子工业、天体地质学、放射性医疗诊断等多种领域发挥重要作用。以上诸多优点使铼元素成为一种重要的战略资源。随着我国高新技术的发展, 铼元素的市场需求量预计以 5% 的增长量逐年上升<sup>[3]</sup>。

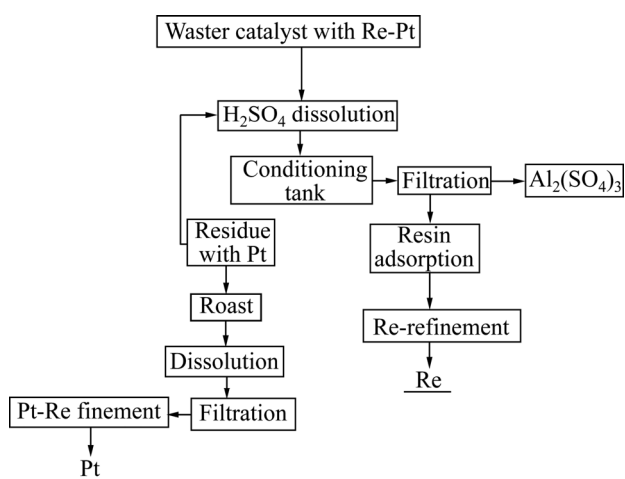
铼是一种稀散金属元素, 在地壳中含量仅为  $1 \times 10^{-9}$ 。除了辉铼矿( $\text{ReS}_2$ )和铜铼硫化矿( $\text{CuReS}_4$ )等两种极少的独立铼矿物外, 斑岩型铜钼金矿床是目前世界铼产量的主要来源。据估计, 智利是世界上铼储量最丰富的国家, 探明储量为 1300 t, 占全球储量近

50%<sup>[4]</sup>。其次是美国、俄罗斯等国。在我国, 相比较镓、锗、铟、镉、铊等稀散金属, 铼资源严重不足, 保有存量仅有 237t<sup>[5]</sup>, 主要分布在黑龙江多宝山、吉林大黑山、陕西金堆城、河南栾川等地<sup>[6]</sup>。几乎所有得铼矿藏均与辉钼矿或硫铜矿伴生存在, 且在伴生矿中铼含量仅有  $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-6}$ 。由于铼元素在地壳中含量低、伴生金属杂、金属本身熔沸点高等特点, 使得铼元素在矿石开采、利用、检测方面的难度大大增加。因此, 简便、绿色、高效的分离与富集方法在铼元素的矿产开发、资源利用、分析检测、工业制造等方面显得尤为重要。本文针对铼元素分离提纯工艺流程、富集分离方法、富集分离的新型吸附材料等问题, 综合评述铼元素分离富集研究的最新进展。

### 1 铼元素的分离提纯工艺流程

由于铼元素在矿石中含量很低, 往往不能直接提取, 而是作为制钼或炼铜工艺的副产品形式产出。因此, 从在制钼或炼铜过程中氧化焙烧工序产生的含铼的铜、钼矿的烟道灰中提取铼是工业上使用的主要制铼方法。在火法冶金过程中, 钼矿在焙烧加热阶段,



图2 Pt-Re 废催化剂回收工艺流程图<sup>[16]</sup>Fig. 2 Flow chart of recovery process with waste Pt-Re catalyst as raw material<sup>[16]</sup>

## 2 铼元素的富集分离方法

铼的富集分离方法可从目的、对象、技术手段上进行分类。根据富集分离的目的不同,可分为工艺分离方法、检测富集分离方法、环境治理回收方法等;根据富集分离的对象不同,可分为针对一次资源(矿产资源)的富集分离方法,针对二次资源(废旧催化剂、工业废水、废渣等)的富集分离方法;根据所依托的技术手段之不同,可分为溶剂萃取、离子交换、乳液萃取、吸附、电化学等。本文主要从其所依托的不同技术手段进行讨论。目前,应用于实际工程的铼元素富集分

离方法主要是溶剂萃取与离子交换这两种方法。作为新方法,吸附法、微乳液等方法也在不断研究,有望应用于含铼尾矿、工业废水中铼元素的富集分离。

### 2.1 溶剂萃取

采用溶剂萃取方法分离铼元素是工业生产中应用最为广泛的方法。溶剂萃取使用设备简单、操作方便,既适用于铼元素实验室检测分析,又适用于工业铼生产、环境工程、医药化工等领域。江西铜业集团是我国最大的铼生产商,该公司以 20%N235 为萃取剂、65%煤油为溶剂、15%仲辛醇为增溶剂,制成萃取液体,在酸性条件下进行萃取后再用氨水反萃,重结晶净化后制得高铼酸铵<sup>[17]</sup>。萃取过程通常在室温条件下即可完成。表 1 所列为不同萃取体系的萃取效果。

铼的萃取机制取决于两方面因素:阴离子交换作用(静电作用)和螯合作用(配位作用)。以有机胺类萃取剂为例,N 原子带有孤对电子,在酸性条件下易与水中  $H^+$  作用带上正电荷,而铼在溶液中主要是以高铼酸盐( $ReO_4^-$ )形式存在。阴阳离子的静电作用相互吸引使铼形成萃合物  $R_nNH_{4-x}ReO_4$ 。由于作为萃取剂的有机胺类通常带有中长链的烷基,使铼以萃合物进入有机相。按静电引力作用的原理,有机胺类物质上烷基取代越多,氮的电负性越强,越易与水中的氢离子作用带上正电荷。因此,理论上,有机胺对铼( $ReO_4^-$ )的萃取能力由大到小依次为季铵盐类、叔胺、仲胺、伯胺<sup>[18]</sup>。同时,N 原子上的孤对电子也可以直接与金属离子发生配位作用。一般来说,胺类与金属离子配位作用的能力由大到小依次为伯胺、仲胺、叔胺,季铵

表 1 富集分离铼的溶剂萃取体系

Table 1 Solvent extraction systems for enrichment and separation of rhenium

Extraction system	Original liquid	Oil-aqueous phase ratio	Efficiency/%	Separation coefficient, $\beta_{Re/Mo}$	Eluant	Application	Reference
30%N235+40% sec-octyl alcohol+30% kerosene	1 mol/L $H_2SO_4$	1:2	97.5	No need	Ammonia liquor	Metallurgy	[22]
20%N235+15% sec-octyl alcohol +65% kerosene	1.5 mol/L $H_2SO_4$	1:2	>70	-	7 mol/L $NH_3 \cdot H_2O$	Metallurgy	[23]
30%N235+20% sec-octyl alcohol +50% kerosene	25 g/L HCl	1:2	95.2	No need	17% $NH_3 \cdot H_2O$	Metallurgy	[25]
20%N235+30%TBP+50% kerosene	pH 9	1:1	96.8	$1.7 \times 10^3$	18% $NH_3 \cdot H_2O$	Metallurgy	[29]
Acetone	5 mol/L KOH	1:2	-	Without Mo	No need	Detection	[28]
Cyclohexanone	pH 10	1:1	-	-	$H_2O, CHCl_3$	Detection	[27]
Methyl ethyl ketone	5 mol/L NaOH	2:1	>90	Without Mo	No need	Detection	[32]
30% polyethylene glycol+ NaOH+( $NH_4$ ) $_2$ SO $_4$	Neutral	-	>90	About 9.5	-	Detection	[30-31]

盐一般不直接配位。萃取过程中两种作用可同时发生, 依据萃取剂的类型、结构、反应条件等因素对萃取的贡献不同。

萃取过程的理论研究为进一步条件优化、解释机理提供的更多的信息。XIONG 等<sup>[19]</sup>研究了三烷基叔胺(N235)和三磷酸丁酯(TBP)混合萃取剂溶解在正庚烷中的萃取动力学(层流界面), 探讨了搅拌速度、温度、界面面积、萃取剂浓度和氯化物浓度对萃取率的影响。他们证实了 Re(VII)的萃取发生在液-液界面, 属于化学反应动力学控制, 得到了实验条件下的萃取速率方程和速率决速步骤, 并计算了萃取速率常数, 并发现 TBP 的加入降低了活化能, 提高了 Re(VII)的萃取率。CHEEMA 等<sup>[20]</sup>以烟道灰的浸出液为研究对象, 推断出在多组分金属溶液中 TBP 选择性萃取铼的萃合物形式为  $\text{HReO}_4 \cdot 3\text{TBP}$ , 与之前文献报道在单组分铼溶液中  $\text{HReO}_4 \cdot 4\text{TBP}$  的萃合物形式不同。FANG 等<sup>[21]</sup>使用 N235 萃取剂, 以硫酸钠为杂质模拟含高铼酸铵硫酸体系溶液, 确定了在硫酸介质中最佳提取条件, 并采用多项式近似法得到了不同温度下的标准萃取常数, 进而研究了萃取过程中一些微观现象。

萃取剂通常是带有中长链烷基的有机溶剂, 最常见的是有机胺类、酮类等含氧及有机膦类萃取剂。有机胺类萃取剂是工业中萃取铼的最常用的试剂, 主要有 N235(三烷基叔胺)、TOA(三正辛胺)。N235 多用于酸性或弱碱性液料中的萃取, 邹振球等<sup>[22]</sup>及林春生<sup>[23]</sup>采用 N235 为萃取剂从钼矿酸洗后的母液中萃取铼, 得到高铼酸铵。曹占芳等<sup>[24]</sup>使用 30%N235+20%仲辛醇+50%煤油(体积分数)的混合萃取剂对电氧化浸出液中的钼、铼同时进行萃取回收。

酮类、醇类、醚类、酯类等含氧有机液体也是常用的萃取剂<sup>[25]</sup>, 如甲乙酮、丙酮、乙酸乙酯等。酮类萃取溶剂可在碱性液料中使用, 可直接用于地质样品元素分析前处理后的分离过程。醇类常与胺类萃取剂联合使用, 类似助溶剂和稀释剂的功能, 提高对实际矿石浸出液的萃取效率。MUSHTAQ 等<sup>[26]</sup>以甲乙酮作为萃取溶剂, 对医用  $^{188}\text{Re}$  进行分离, 甲乙酮对钼几乎不萃取, 对铼的选择性较好, 当水相与有机相比值为 1:2 时, 80%的  $^{188}\text{Re}$  进入有机相。杨劲松等<sup>[27]</sup>使用环己酮作为萃取剂, 萃取碱融矿样后的浸出液, 用于地质样品中微量铼在 ICP 发射光谱仪上的检测。研究发现, 环己酮萃取后的矿石浸出液能有效的分离钼, 可以消除在 211 nm 处钼对铼造成的谱线干扰, 从而保证铼检测的准确性。一般而言, 含氧萃取剂对铼的萃取分离能力由大到小依次为酮、酯、醚<sup>[28]</sup>。

有机膦类萃取剂(如磷酸三丁酯(TBP))通常作为第二萃取剂组分加入到萃取体系, 其目的是大幅提高铼的选择性萃取, 而大幅降低 Mo 的萃取率。CAO 等<sup>[29]</sup>以磷酸三丁酯(TBP)、三烷基叔胺(N235)和煤油混合为萃取剂, 在碱性铼、钼混合溶液中选择性萃取铼, 其结果表明, 铼的萃取率为 96.8%, 而钼的萃取率仅为 1.7%, 分离系数  $\beta_{\text{Re/Mo}}$  达到  $1.7 \times 10^3$ 。

针对痕量铼分析前处理中溶剂萃取环境污染问题, 牟婉君等<sup>[30-31]</sup>使用聚乙二醇双水相萃取方法用于分光光度法的铼检测, 使用硫酸铵固体、氢氧化钠溶液作为分相试剂, 萃取铼的效率均可达到 90%以上。

## 2.2 离子交换法

离子交换法利用离子树脂中的活性基团在一定条件下与铼含氧酸根发生相互吸引作用而进行有效的离子交换, 再使用洗脱剂将铼酸根洗脱而进行收集的方法。一般情况下, 在母液中铼以高铼酸根( $\text{ReO}_4^-$ )形式存在, 吸附时, 活性基团与高铼酸根的亲和性大于与树脂中阴离子的亲和性, 解吸时, 洗脱液中阴离子的亲和性大于高铼酸根与活性基团的亲和性, 进而完成分离纯化过程。表 2 所列几种典型树脂对铼的最大吸附容量。

XIONG 等<sup>[33]</sup>研究 4-氨基-1,2,4-三唑树脂(4-ATR)对 Re(VII)的吸附性能, 发现在温度 298 K、pH=2.6 的 HAc-NaAc 介质中, Re(VII)在 4-ATR 的吸附速率常数为  $8.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , 吸附行为符合 Freundlich 模型, 其吸附焓变值  $\Delta H = -11.8 \text{ kJ/mol}$ , 4-ATR 对 Re(VII)饱和和吸附容量为 354 mg/g, 吸附 Re 后的树脂可采用 4.0 mol/L HCl 溶液进行洗脱和再生。类似地, 吴香梅等<sup>[34]</sup>报道了 D301 树脂对铼的吸附性能: 在温度 298 K、pH=2.7 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中, 静态饱和吸附容量为 715 mg/g, 表观吸附速率常数为  $7.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , 吸附反应的  $\Delta H = -4.4 \text{ kJ/mol}$ 。陈昆昆等<sup>[35-36]</sup>将 D296 树脂应用于移动密实床的离子交换中用于回收废弃高温合金溶液中的铼, 发现在酸性条件下, 饱和和吸附容量为 114 mg/g; 可使用 8% $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液对其解吸附, 解吸率可达 98%。FATHI 等<sup>[37]</sup>研究了 Purolite A170 树脂在单组分 Re 或 Mo 溶液中与 Re、Mo 双组份溶液中竞争吸附的特点, 发现在单组分体系中 Re 的吸附过程是自发、吸热、熵增过程, 而在双组份中则是自发、放热、熵减过程。

除了研究已有的离子交换树脂之外, 人们还研究了新型的离子交换树脂。ZU 等<sup>[38]</sup>采用  $\gamma$  辐照引发 4-乙烯基吡啶接枝到聚苯乙烯(PS)微球上, 通过季铵盐

表2 几种典型树脂对铼的最大吸附量

Table 2 Maximum adsorption capacity for adsorption of Re on typical ion exchange resins

Resin	Maximal sorption capacity/(mg·g <sup>-1</sup> )	Initial concentrate of Re(VII)/(mg·L <sup>-1</sup> )	Solution pH	Function group	Reference
4-ATR	354	170	2.6	N	[33]
D301(R)	715	333	2.7	Tertiary amine	[35]
D318	351.4	400	5.4	Tertiary amine	[40]
XSD-296	330.4	5000	3.2	N	[41]
F3	259.7	100	0.7	Tertiary amine	[42]
D302-II	166	460	2.0	Tertiary amine	[43]

化反应, 制得一种新型强碱性阴离子交换剂(PS-G-4VP-IE)。该树脂对高铼酸盐( $\text{ReO}_4^-$ )的最大吸附容量为 252 mg/g, 在 pH 为 1.5~6 的大范围内, 均具有良好的吸附容量。在柱实验中, 吸附和洗脱速率较快。吸附剂可稳定循环利用 8 次, 表明 PS-g-4vp-IE 在富集  $\text{ReO}_4^-$  中有很好的利用前景。MARKOVIC 等<sup>[39]</sup>采用甲基丙烯酸缩水甘油醚(GMA)和二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)悬浮共聚而成的大孔交联共聚物, 掺入了纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 并用二乙烯三胺进行了功能化。所制得的氨基功能化材料得胺基和羟基同时参与到吸附作用之中。因此, 在 298 K、pH=2 时, 该树脂对水溶液中 Re(VII)和 Mo(VI)的吸附率分别为 92%和 98%。

离子交换法方法在铼工业上有广泛的应用。其主要优点在于无需有机溶剂, 不产生有机废液; 树脂可再生循环使用。但是, 离子交换树脂的选择性较差, 需配合其他方法共同完成对铼的分离与纯化; 针对低浓度的含铼溶液的吸附效果较差; 离子交换树脂本身稳定性并不理想; 树脂再生时产生的废液本身造成环境问题。因此, 合成选择性好、吸附量大、易解吸的树脂, 同时保证离子交换树脂本身的稳定性是该领域研究的主要发展方向。

### 2.3 萃淋树脂

萃淋树脂结合了液相萃取与离子交换两种分离方法的特点, 外形与圆形离子交换树脂相似, 液态萃取剂“装载”于其多孔高分子材料的骨架之中, 其性能主要由所含有的液体萃取剂决定<sup>[44]</sup>。常用品种有中性有机磷、烷基磷酸类萃取剂、喹啉类萃取剂、酰胺及叔胺类等类型萃取剂<sup>[45]</sup>。

JIA 等<sup>[46]</sup>使用 N-甲基咪唑强碱性阴离子树脂较好的分离铼与钼, 在 pH=6.25 时, 铼的回收率为 93.3%, 钼的回收率仅为 5.1%。宋金如等<sup>[47]</sup>研究了以 P350 萃淋树脂为固定相、以硫酸溶液为流动相萃取色谱分离

铼, 用于检测铀矿中微量铼, 发现采用 2 mol/L 硫酸为上柱液、4 mol/L 硫酸为淋洗液、水为解吸液的优化条件, 可使铼元素与铀(VI)、钼(VI)、铁(III)、锰(II)、铬(VI)、钛(IV)等金属离子有效分离。

MOON 等<sup>[48]</sup>将 Aliquat 336(甲基三辛基氯化铵)浸渍到 XAD-4 商用树脂中, 制备了萃取剂浸渍树脂, 用于硝酸溶液中铼与钼的分离。1 g XAD-4 树脂的最佳负载量约为 0.4g Aliquat 336 树脂。制备的萃淋树脂在单组分体系和多组分体系中对铼均表现出较好的吸附性能, 在单组分和多组分体系中测得的最大吸附容量分别为 374 mg/g 和 366.8 mg/g。

LUČANÍKOVÁ 等<sup>[49]</sup>采用浸渍法、硝酸溶剂法和 DMSO(二甲亚砜)溶剂法等三种不同的方法制备 Aliquat 336-PAN(聚丙烯腈)萃淋树脂, 发现用浸渍法制得 PAN-A336 对铼的分离效果最好。蒋克旭等<sup>[50]</sup>采用三烷基叔胺(N235)萃淋树脂新型合成方法, 研究了 N235 萃淋树脂对铼(VII)与钼(VI)的提取作用, 并通过等摩尔量系列法和斜率法推断反应表达式为  $\text{R}_3\text{NCl} + \text{ReO}_4^- = \text{R}_3\text{NReO}_4^- + \text{Cl}^-$ 。

萃淋树脂对铼分离效果好, 但合成过程较复杂、成本偏高。如何减少萃取液的流失、提高树脂基底强度也是需要进一步解决的问题。

### 2.4 乳液萃取

乳液液膜是由水相、油相加入表面活性剂等成分所形成的的纳米尺寸的稳定胶粒, 可用于蛋白质、酶类的萃取, 也用于金属离子的萃取。微乳液萃取方式被一直被认为是一种绿色、高效、简单的富集分离方法, 且其操作可连续进行, 便于与其他分离技术综合使用, 适应工业生产的要求。但目前, 对微乳液系统萃取铼的研究较少, 工业化操作的经验也鲜有报道。

王献科等<sup>[51-52]</sup>研究了液膜分离技术从矿石及有色金属烟尘中提取铼。提取过程一般分为制乳-富

表3 乳液萃取体系在铼钼分离中的应用

Table 3 Separation of rhenium and molybdenum by emulsion extraction system

Extraction system	pH of original liquid	Content ratio of Mo and Re in original liquid	Efficiency/%	Separation coefficient, $\beta_{Re/Mo}$	Oil-aqueous phase ratio	Stripping extraction	Reference
7%L113B-4%DBC-89% n-hexane-NaClO <sub>4</sub>	2 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	100	—	1:5	High voltage static	[51]
3%L113B-9%TBP-1% isoamylol-3% liquid paraffin-84% sulfonated kerosene-4%NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	2 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	480:4	99.6	—	3:50	High voltage static	[52]
20%TritonX-100/10%N235/30% isoamylol/40% n-heptane/NaCl	0.1 mol/L HCl	160:20	68-73	7.07-217	1:3	6 mol/L HCl	[53]
10%N263/10%TBP/79% n-heptane/1%NaCl	0.01 mol/L HCl	10:100	96.58	2795	1:3	20%NH <sub>4</sub> SCN +80% HCl	[54]

集-破乳-测定(硫脲光度法)4个步骤,在最优条件下,铼的提取(富集)率在99.4%以上,富集的ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>经过处理后,金属铼的纯度在99.9%以上。LOU等<sup>[53]</sup>使用TritonX-100/N235/IAA/正庚烷/NaCl微乳液体系从盐酸溶液中萃取Re(VII),其中,辛基聚乙二醇苯基醚(TritonX-100)为表面活性剂,异戊醇(IAA)为共表面活性剂,三烷基胺(N235)为萃取剂。他们研究了微乳液在酸性条件下Re(VII)的萃取机理,推断萃取配合物为(R<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>)(TritonX-100)(IAA)<sub>2</sub>。在萃取过程中,TritonX-100起到了非离子表面活性剂和助萃取剂的作用,从而提高了铼的萃取率。该微乳体系仅对Re(VII)具有选择性,Re(VII)与Mo(VI)的分离因子可达200左右。这些作者还研究了采用N263/TBP/正庚烷/NaCl微乳液体系从盐酸溶液中萃取Re(VII)的过程<sup>[54]</sup>。类似地,甲基三辛基氯化铵(N263、Aliquat 336)具有表面活性剂和萃取剂的双重作用。其机理是阴离子交换和络合,萃取物可表示为R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup>ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>与(R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>)(NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>),其比例为1:3。在优化条件下,Re(VII)的选择性提取率超过90%。

## 2.5 吸附法

吸附法这种常见的分离方法被广泛应用于废水废气的净化、化工医药行业中溶剂回收等过程。活性炭是常用的吸附材料。周迎春等<sup>[55]</sup>将活性炭吸附用于铼钼分离,其研究表明,在pH 8.2时,分离系数S<sub>Re/Mo</sub>大于3000。柴立元等<sup>[56]</sup>和SUN等<sup>[57]</sup>利用两段电容去离子法(CDI),利用电场力所形成的双电层,依据不同离子的离子半径、原子量、价态等不同的特性,以活性炭填充于三位电极阳极区,高铼酸根吸附率达到

93%,对SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>等其他离子的吸附均小于1%。但活性炭材料易发生阴燃,缓慢氧化后有CO释放,在生产、贮存、运输过程中存在一定的安全隐患。

早在1970年,周长祥等<sup>[58]</sup>首次发现泡沫塑料可从卤化物中吸附金、铁、钼和铼等金属离子。周长祥等人使用聚氨酯聚醚型多孔泡沫塑料研究其在不同介质中对铼的吸附能力,结果表明在氢氟酸介质中对铜矿中铼的吸附率大于97%,富集倍数为1×10<sup>4</sup>。该吸附分离方法可作为前处理应用于中子活化法测定了铜矿标准样品中的铼含量。遗憾的是,尽管许多研究工作表明泡沫塑料可以有效地吸附多种金属离子,但是目前有关泡沫塑料用于铼富集的研究几乎没有新的进展。

天然的黄铁矿、零价铁等在纳米级别下对环境中的铼有一定的富集与还原的作用,可将污染物高铼酸根还原成ReO<sub>2</sub>,从而对铼起到固定的作用。在污染控制领域,这些材料可用来对含铼废水进行固定化<sup>[59-60]</sup>。由于铼与其他放射性元素的相似性,研究铼元素在环境中的去除对其他放射性金属元素也有重要的借鉴。

## 3 铼富集分离的新型吸附材料

由于吸附方法的众多优势,人们大力研究和开发了许多新型吸附材料,期待应用于铼的分离富集。一般而言,新型的吸附剂应满足以下要求:吸附效率高,吸附量大,脱附时高效快速,易于回收;适用范围广,工作温度和酸碱度的范围应宽广;对Re的选择性好,受其他金属离子的干扰少;吸附剂稳定性好,耐高温、

抗冲击,适应多种反应器,并可重复利用;环境友好程度高。近年来,针对铼元素的分离与富集研究者们开发的吸附剂主要功能化纳米材料、生物质材料、氧化石墨烯和介孔硅材料等四大类。

### 3.1 功能化纳米材料

纳米材料具有比表面积大,吸附性能强的特点,是材料研究领域中的热点。但由于其纳米材料的吸附选择性较差,许多研究者在纳米材料中加入活性基团进行改性,增加其对目标物质的吸附量与选择性。

ZHANG 等<sup>[61]</sup>利用  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  改性纳米氧化铝制备新型氨基化纳米吸附剂,用于分离与富集废水中的  $\text{Re(VII)}$  离子。结果表明,在 pH 值为 2.0~3.0 的范围内, $\text{Re(VII)}$  在改性纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上的吸附率可达 94% 以上,而未改性的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  吸附率仅有 8.3%。并对吸附的动力学与热力学进行了研究,热力学参数显示了吸附过程为自发吸热过程。在后续研究中,他们又将纳米二氧化硅材料进行氨基化改性<sup>[62]</sup>,增加了材料抗酸碱的稳定性,用于工业废水中同时分离富集铼与钼两种原子结构相似的金属元素。在 pH 值为 1~3 的范围内, $\text{ReO}_4^-$  可在该材料中定量吸附高达 92% 以上, $\text{MoO}_4^{2-}$  几乎不吸附;在 pH 值为 6~8 范围内, $\text{MoO}_4^{2-}$  的吸附量约为 94%,而对  $\text{ReO}_4^-$  的吸附率均小于 10%。因此,此种吸附材料可通过调节不同的 pH 来实现铼钼的同时分离。VOSOUGH 等<sup>[63]</sup>认为铼外层电子排布  $5d^5$  为典型的未饱和结构,是一种顺磁金属。他们尝试用包覆活性炭的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的超顺磁性纳米粒子作为吸附剂,在铼浓度约为 4500 mg/L 的母液中,铼的吸附率可达 82%。

### 3.2 生物质材料

我国作为传统的农业大国,有着大量的生物质资源。废弃的农业资源用于矿产资源生产及铼钼工业废水中金属离子的回收与利用,不仅对于铼钼工业的发展有促进作用,更对环境保护及废弃资源的再利用有重要的意义。熊英等将多种废弃生物质材料用于铼钼分离吸附材料的研究。他们分别用柿子皮<sup>[64-65]</sup>、橘子皮<sup>[66-67]</sup>、褐藻<sup>[68-69]</sup>等生物质材料通过适当的表面改性后制得的生物质材料吸附剂,发现这些材料对工业废水中的钼有良好的选择性。柿子废弃物中含有大量的单宁成分,浓硫酸处理后得到的交联柿单宁凝胶(CPT)仅对钼(VI)离子有选择性吸附,钼铼分离因子  $\beta_{\text{Mo/Re}}=164$ 。研究者分别将乙二胺、二乙胺和三乙胺三种化学物质修饰于废弃的柑桔皮纤维素上,制备了新

的吸附凝胶 OW-en、OW-DEA 和 OW-TEA<sup>[66]</sup>,这些吸附剂对钼的最大吸附量分别为 OW-en (2.17 mol/kg)、OW-TEA (1.26 mol/kg)、OW-DEA (0.88 mol/kg)。与  $\text{Re(VII)}$ 、 $\text{Pb(II)}$ 、 $\text{Fe(III)}$ 、 $\text{Zn(II)}$ 、 $\text{Mn(VII)}$ 、 $\text{Ca(II)}$ 、 $\text{Cu(II)}$  等其它共存金属离子的吸附性能比较,新型凝胶只对  $\text{Mo(VI)}$  有选择性,吸附行为符合 Langmuir 模型。 $\text{Ca(OH)}_2$  皂化后的桔皮纤维素上负载  $\text{Zr(IV)}$ 、 $\text{La(III)}$ 、 $\text{Ce(III)}$ 、 $\text{Fe(III)}$  4 种金属阳离子<sup>[67]</sup>,对水中钼(VI)的分离进行了研究。整个盐酸浓度(1.0 mmol/m<sup>3</sup>~3 kmol/m<sup>3</sup>),4 种凝胶对  $\text{Mo(VI)}$  均有吸附,钼和铼的分离系数较高  $\beta_{\text{Mo/Re}}$  为  $62.78\sim 1\times 10^6$ 。

上述生物材料是利用吸附剂对 Mo 的选择性以及 Re 的吸附惰性之差别来实现 Re 与 Mo 的分离的。更多的生物材料这是直接利用对 Re 的选择性吸附来实现 Re 的富集分离的。藻类本身带有的羧基、羟基、胺,酰胺,磷酸盐,多糖、咪唑等官能团,在环境治理中可用于吸附重金属离子。以褐藻为原料,用硫酸处理,得到交联的褐藻凝胶<sup>[68]</sup>。与桔皮、柿子皮等生物凝胶相比,该凝胶对铼有更好的吸附性能。pH=6 时,该凝胶对  $\text{Re(VII)}$  的最大吸附量为 37.20 mg/g。当溶液 pH>1 时,利用经戊二醛处理的褐藻海带凝胶(CAG)<sup>[69]</sup>进行吸附,结果表明,该凝胶对铁、铜、铅、镍、锰和锌离子的吸附量较低,但对  $\text{Mo(VI)}$  和  $\text{Re(VII)}$  的最大吸附量分别为 65.90 mg/g 和 38.19 mg/g。CAG 凝胶有望用于分步回收分离  $\text{Mo(VI)}$  和  $\text{Re(VII)}$  废水。

废弃玉米杆材料中含有大量的纤维素、半纤维素、木质素等成分,LOU 等<sup>[70]</sup>分别将二甲胺、二乙胺、二正辛胺和二-2-乙基己胺修饰玉米杆凝胶,研究了凝胶对  $\text{Re(VII)}$  与  $\text{Mo(VI)}$  吸附能力和选择性的影响,发现吸附效果最佳者为二正辛胺修饰的玉米凝胶,在较高盐酸浓度下(1.0 mol/L),这种凝胶对  $\text{Re(VII)}$  的最大吸附量为 98.69 mg/g,可作为处理铼钼废水中  $\text{Re(VII)}$  的吸附剂。

壳聚糖是天然的多糖衍生物,有  $\text{C}_3\text{-OH}$ 、 $\text{C}_2\text{-NH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{-OH}$  3 种活性基团。以生物质废弃物河蟹壳为原料制得甲壳素(CSC)凝胶,用于含  $\text{Cu(II)}$  或  $\text{Fe(III)}$  溶液中回收  $\text{Mo(VI)}$ <sup>[71]</sup>。CSC 凝胶中  $\text{-OH}$  和/或  $\text{-NH}$  基团与  $\text{Mo(VI)}$  离子的结合,最大吸附容量为 252.27 mg/g。以戊二醛为交联剂,经二异丁胺修饰制得了胺基化  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性壳聚糖微球(FCS-DIBA)<sup>[72]</sup>。FCS-DIBA 对  $\text{Re(VII)}$  具有较好的吸附选择性,最大吸附量可达 185 mg/g。二-2-乙基己胺修饰的磁性壳聚糖微球(FCS-DIOA)<sup>[73]</sup>在  $\text{Mo-Re}$  二元混合溶液中  $\text{Re(VII)}$  的回收也显示出一定的分离效果(分离系数  $\beta_{\text{Re/Mo}}$  为 1.70~

4.40)。在材料的氨基化改性中, 一般情况下, 胺基对  $\text{ReO}_4^-$  的吸附能力由大到小依次为季铵盐、叔胺、仲胺、伯胺, 但根据所连接基团的碳链长度等因素, 空间位阻也是影响吸附性能的主要因素。

为进一步提高吸附剂的活性点位, 分子(离子)印迹技术也是增加固体材料特定点位的有效方法。首先将目标分子(离子)在吸附材料合成过程中加入, 而后去除模板分子(离子), 从而形成具有目标分子(离子)空腔结构的吸附材料。这就使得吸附剂在吸附过程中有更好的吸附效果和选择性。XIONG 等<sup>[74]</sup>将生物质材料壳聚糖与阴离子印记的结合。由于钼酸盐比铼酸盐成本更低, 以钼的含氧酸根(钼酸铵)为离子模板在壳聚糖上改性, 用于铼的吸附。在 303 K, 初始铼溶液浓度 50 mg/L 时, 吸附量为 418.98 mg/g, 相比非分子印迹的乙二胺与壳聚糖的接枝材料吸附量只有 83.92 mg/g。在含有铜、锌、锰、铁的混合液体中, 对铼的吸附表现出优良的选择性。

### 3.3 氧化石墨烯

石墨烯作为近些年的明星材料受到各领域研究者的大量关注。氧化态石墨烯(GO)表面具有大量的含氧官能团, 且比表面积大是理想的吸附材料。XIONG 等<sup>[75]</sup>在铼钼分离吸附材料上做出了新的尝试, 制得二异丁胺功能化石墨烯氧化物(GO-DEADIBA), 其对  $\text{Re(VII)}$  最高吸附率达 95% 以上, 且最大吸附量可达到 140.82 mg/g, 可使  $\text{Re(VII)}$  与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  阳离子在水溶液中分离。通过红外、XPS 等表征手段分析其吸附的主要作用力来自于叔胺中 N 与高铼酸根形成的 N—O 键的络合。

### 3.4 介孔硅材料

介孔硅材料同时具有良好热稳定性、机械稳定性以及超高的比表面积, 因此, 是一类优良的吸附材料。LEE 等<sup>[76]</sup>使用一锅法合成了周期性介孔有机硅材料用于高铼酸根的吸附, 在  $\text{pH}=6.4$  的去离子水环境中铼的吸附效率达到 99.6%, 在  $\text{pH}=1.2$  的盐酸介质条件下吸附效率也可达到 80% 以上。

## 4 展望

铼元素是必不可少得战略资源, 对未来工业、国防、高科技等领域发展有不可忽略的作用。近几年, 其市场价格也处于上升阶段。铼在我国存量偏少, 自

然界中丰度较低等因素使得研究铼的富集分离方法在工业、检测、环保、医药等领域都至关重要。目前的富集分离方法各有优缺点, 新的方法也在不断研究中。铼元素富集分离方法的发展趋势: 1) 分离富集方法更加多样化, 许多用于重金属治理、医药工业的新方法、新体系均可借鉴。2) 研究方向更具有针对性, 针对分离对象不同, 如矿种不同、废水成分各异的情况, 有更为具体的解决方案。3) 研究方法向综合开发(利用)方向发展, 由于我国铼矿均是伴生矿藏, 需合理设计多种资源的同时开采冶炼方法; 工业废物中再次利用的资源也较多, 应综合回收减少浪费。4) 多种富集分离技术的联合使用, 每种方法有各自特点与使用范围, 将各自优点相结合可开发出新方法(如萃淋树脂就是离子交换与溶剂萃取的结合); 分离技术之间还可以相互借鉴, 如离子交换树脂本身也是很好的吸附材料, 而生物质凝胶若稳定性便可用于离子交换柱的填充材料。

随着我国国民经济的发展, 铼的需求量每年在不断增加, 有限的矿产资源也将不断的枯竭。一方面, 从一次资源中高效开采的新工艺需要不断发展, 另一方面, 二次资源中综合利用的新技术也需要研究者在铼元素富集与分离的课题上开辟更加广阔的途径。

## REFERENCES

- [1] 杨尚磊, 陈 艳, 薛小怀, 李仕民, 楼松年. 铼(Re)的性质及应用研究现状[J]. 上海金属, 2005, 27(1): 45-49.  
YANG Shang-lei, CHEN Yan, XUE Xiao-huai, LI Shi-min, LOU Song-nian. The property and application research situation of rhenium (Re)[J]. Shanghai Metals, 2005, 27(1): 45-49.
- [2] 央视财经. 中国发现超级“铼”金属! 企业政府助力王者归“铼”[EB/OL]. [2017-09-03]. [http://www.zhicheng.com/n/20170903/168868\\_4.html](http://www.zhicheng.com/n/20170903/168868_4.html).  
CCTV Finance. China discovered super metal (rhenium)! Enterprises and the government support development of rhenium[EB/OL]. [2017-09-03]. [http://www.zhicheng.com/n/20170903/168868\\_4.html](http://www.zhicheng.com/n/20170903/168868_4.html).
- [3] 李红梅, 贺小塘, 赵 雨, 郭俊梅, 韩守礼, 王 欢, 李勇, 谭明亮. 铼的资源、应用和提取[J]. 贵金属, 2014(2): 77-81.  
LI Hong-mei, HE Xiao-tang, ZHAO Yu, GUO Jun-mei, HAN Shou-li, WANG Huan, LI Yong, TAN Ming-liang. Resources, application and extraction status of rhenium[J]. Precious Metals, 2014(2): 77-81.



- [4] POLYAK D. Rhenium, in metals and minerals: U.S. Geological Survey Minerals Yearbook 2012[EB/OL]. [2019-02-01]. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rhenium/mcs-2019-rheni.pdf>.
- [5] 稀土产品交易中心, 三稀资源调查报告[EB/OL]. [2016-12-20]. <http://www.chinamining.org.cn/index.php?a=show&c=index&catid=6&id=19002&m=content>. Rare Earth Products Trading Center. Three Sparse Resources Survey Report[EB/OL]. [2016-12-20]. <http://www.chinamining.org.cn/index.php?a=show&c=index&catid=6&id=19002&m=content>.
- [6] 刘红召, 王威, 曹耀华, 高照国. 世界铼资源及市场现状[J]. 矿产保护与利用, 2014(5): 55-58. LIU Hong-zhao, WANG Wei, CAO Yao-hua, GAO Zhao-guo. World rhenium resources and market situation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2014(5): 55-58.
- [7] WANG Y, WANG C. Recent advances of rhenium separation and enrichment in China: Industrial processes and laboratory trials[J]. Chinese Chemical Letters, 2018, 29: 345-352.
- [8] 张焕然, 衷水平, 刘晓英, 王俊娥. 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(1): 54-57. ZHANG Huan-ran, ZHONG Shui-ping, LIU Xiao-ying, WANG Jun-e. Study on potassium perrhenate preparation by rhenium extraction from copper smelting waste-acid[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018(1): 54-57.
- [9] 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 Jing. Separation of copper and rhenium from copper smelting waste acid by chemical precipitation[J]. Hydrometallurgy of China, 2016, 35(5): 440-443.
- [10] 朱来东, 洪涛, 吉鸿安. 从铜冶炼烟气净化系统硫酸废水中回收铼、砷、铜的方法: 中国, CN103695961A[P]. 2014-04-02. ZHU Dong-lai, HONG Tao, JI Hong-an. Recovery of rhenium, arsenic and copper from sulfuric acid wastewater of copper smelting flue gas purification system: China, CN103695961A[P]. 2014-04-02.
- [11] 柴立元, 王庆伟, 蒋国民, 周成赞, 李青竹, 杨志辉, 高伟荣. 污酸资源回收与深度处理方法及装置: 中国, WO 2017113882 A1[P]. 2016-03-30. CHAI Li-yuan, WANG Qing-wei, JIANG Guo-min, ZHOU Cheng-yun, LI Qing-zhu, YANG Zhi-hui, GAO Wei-rong. Methods and equipment for recovery and advanced treatment of waste acid resources: China, WO 2017113882 A1[P]. 2016-03-30.
- [12] 闻振乾. 辉钼矿电氧化分解过程的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009. WEN Zhen-qian. Study on decomposition process of molybdenum by electrooxidation[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [13] 贾丽娟. 辉钼矿超声电氧化分解新工艺的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008. JIA Li-juan. Study on the new process of ultrasonic electrooxidation decomposition of molybdenum[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [14] 赵雨, 贺小塘, 王欢, 熊庆丰, 吴喜龙, 李勇, 张选冬, 王金营. 从含银废催化剂中回收银和铼[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(1): 52-54. ZHAO Yu, HE Xiao-tang, WANG Huan, XIONG Qing-feng, WU Xi-long, LI Yong, ZHANG Xuan-dong, WANG Jin-ying. Recovery of silver and rhenium from silver-bearing waste catalyst[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(1): 52-54.
- [15] 李勇, 王欢, 贺小塘, 韩守礼, 郭俊梅, 赵雨, 吴喜龙, 刘文, 李红梅, 谭明亮, 邵盛彪, 王吴韬, 马明涛. 一种含铂-铼重整废催化剂的综合回收方法: 中国, CN 103388077 A[P]. 2015-04-01. LI Yong, WANG Huan, HE Xiao-tang, HAN Shou-li, GUO Jun-mei, ZHAO Yu, WU Xi-long, LIU Wen, LI Hong-mei, TAN Ming-liang, TAI Sheng-biao, WANG Wu-tao, MA Ming-tao. A comprehensive recovery method for waste catalysts containing platinum and rhenium reforming: China, CN 103388077 A[P]. 2015-04-01.
- [16] 贺小塘, 郭俊梅, 王欢, 李勇, 吴喜龙, 赵雨, 韩守礼, 李锐, 谭文进, 刘文. 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(2): 82-89. HE Xiao-tang, GUO Jun-mei, WANG Huan, LI Yong, WU Xi-long, ZHAO Yu, HAN Shou-li, LI Kun, TAN Wen-jin, LIU Wen. Reviews of platinum group metals secondary resource and recycling industries in China[J]. Precious Metals, 2013(2): 82-89.
- [17] 张文钺. 铼的生产与应用研究进展[J]. 中国铝业, 2008(4): 5-12. ZHANG Wen-zheng. Progress of research on production and application of rhenium[J]. China Molybdenum Industry, 2008(4): 5-12.
- [18] 邱朝辉. 钼、铼的萃取与离子交换分离研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010. QIU Zhao-hui. Extraction and ion exchange separation of molybdenum and rhenium[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [19] XIONG Y, LOU Z N, YUE S, SONG J J, SHAN W J, HAN

- G X. Kinetics and mechanism of Re(VII) extraction with mixtures of tri-alkylamine and tri-n-butylphosphate[J]. Hydrometallurgy, 2010, 96(3): 110–115.
- [20] CHEEMA H A, ILYAS S, MASUD S, MUHSAN M A, MAHMOOD I, LEE J C. Selective recovery of rhenium from molybdenite flue-dust leach liquor using solvent extraction with TBP[J]. Separation and Purification Technology 2018, 191: 116–121.
- [21] FANG D W, SHAN W J, YAN Q, LI D, LI X X, ZANG S L. Extraction of rhenium from sulphuric acid solution with used amine N235[J]. Fluid Phase Equilibria, 2014, 383: 1–4.
- [22] 邹振球, 周勤俭. 钼精矿石灰焙烧-N235 萃取工艺提取钼铼[J]. 矿冶工程, 2002, 22(1): 79–81.  
ZOU Zhen-qi, ZHOU Qin-jian. Recovery of molybdenum and rhenium from molybdenite concentrate in dexing copper ore by lime roasting-N235 extraction method[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2002, 22(1): 79–81.
- [23] 林春生. 萃取法从钼、铼溶液中回收铼[J]. 中国钼业, 2005, 29(1): 41–43.  
LIN Chun-sheng. Recovery of rhenium from the mixed solution of molybdenum and rhenium by extraction[J]. China Molybdenum Industry, 2005, 29(1): 41–43.
- [24] 曹占芳, 钟宏, 姜涛, 刘广义, 王帅. 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 Zhan-fang, ZHONG Hong, JIANG Tao, LIU Guang-yi, WANG Shuai. Selective electric-oxidation leaching and separation of Dexing molybdenite concentrates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(8): 2290–2295.
- [25] 王丹, 王宝庆, 廖耀华, 任保增. 稀散金属铼的分离富集与分析方法研究进展[J]. 材料研究与应用, 2015, 9(3): 148–153.  
WANG Dan, WANG Bao-qing, LIAO Yao-hua, REN Bao-zeng. The research progress of rhenium separation and enrichment and analytical methods[J]. Materials Research and Application, 2015, 9(3): 148–153.
- [26] MUSHTAQ A, BUKHARI T H, KHAN I U. Extraction of medically interesting 188Re-perrhenate in methyl ethyl ketone for concentration purposes[J]. Radiochimica Acta, 2007, 95(9): 535–537.
- [27] 杨劲松, 谭雪红, 郭晋川. ICP-OES 测定地质样品中微量铼[J]. 光谱实验室, 2009, 26(5): 1073–1077.  
YANG Jin-song, TAN Xue-hong, GUO Jin-chuan. Determination of rhenium in ore sample by ICP-OES[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2009, 26(5): 1073–1077.
- [28] 汪小琳, 刘亦农, 熊宗华. 酮类试剂萃取分离铼的研究[J]. 化学试剂, 1995(3): 143–145.  
WANG Xiao-lin, LIU Yi-nong, XIONG Zong-hua. Study on the extraction of rhenium with ketones[J]. Chemical Reagents, 1995(3): 143–145.
- [29] CAO Z F, ZHONG H, QIU Z H. Solvent extraction of rhenium from molybdenum in alkaline solution[J]. Hydrometallurgy, 2009, 97(3): 153–157.
- [30] 牟婉君, 李兴亮, 刘国平. 聚乙二醇双水相体系中铼、钼萃取性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(6): 1102–1104.  
MU Wan-jun, LI Xing-liang, LIU Guo-ping. Study on extraction behavior of molybdenum and rhenium for two-phase aqueous systems[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(6): 1102–1104.
- [31] 牟婉君, 刘国平, 李兴亮, 魏洪源. 聚乙二醇双水相萃取光度法测定铼[J]. 化学研究与应用, 2012, 24(9): 1402–1404.  
MU Wan-jun, LIU Guo-ping, LI Xing-liang, WEI Hong-yuan. Extraction spectrophotometric determination of Re(VII) in polyethylene glycol aqueous two-phase system[J]. Chemical Research and Application, 2012, 24(9): 1402–1404.
- [32] 牟婉君, 宋宏涛, 王静. 铼的萃取分离和测定[J]. 中国钼业, 2008(4): 34–36.  
MU Wan-jun, SONG Hong-tao, WANG Jing. Determination and extraction of rhenium[J]. China Molybdenum Industry, 2008(4): 34–36.
- [33] 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(2/4): 221–226.
- [34] 吴香梅, 舒增年. D301 树脂吸附铼(VII)的研究(英文)[J]. 无机化学学报, 2009, 25(7): 1227–1232.  
WU Xiang-mei, SHU Zeng-nian. Adsorption of rhenium with D301 resin[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25(7): 1227–1232.
- [35] 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 Kun-kun, WU Xian, WANG Zhi-jun. Study on rhenium adsorption from rhenium-bearing acidic solution by D296 resin[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(7): 43–46.
- [36] 陈昆昆, 许万祥, 郭瑞, 操齐高. 从高温合金电溶液中回收铼酸铵的工业试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(7): 31–34.  
CHEN Kun-kun, XU Wan-xiang, GUO Rui, CAO Qi-gao. Industrial test to recover ammonium rhenate from

- electrolytic solution of superalloy[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2018(7): 31–34.
- [37] FATHI M B, REZAI B, ALAMDARI E K. Competitive adsorption characteristics of rhenium in single and binary(Re-Mo) systems using Purolite A170[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, 169: 1–6.
- [38] ZU J H, YE M S, WANG P Y, TANG F D, HE L F. Design of a strong-base anion exchanger and its adsorption and elution behavior of rhenium (VII)[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6: 18868–18873.
- [39] MARKOVIC B M, VUKOVIC Z M, SPASOJEVIC V V, KUSIGERSKI V B, PAVLOVIC V B, ONJIA A E, NASTASOVIC A B. Selective magnetic GMA based potential sorbents for molybdenum and rhenium sorption[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 705: 38–50.
- [40] 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.
- [41] 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 Zeng-nian, XIONG Chun-hua, SHEN Qiu-xian. Properties and mechanism of Re(VII) adsorption onto XSD-296 resin[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2011, 31(2): 302–306.
- [42] 刘峙嵘, 刘欣萍, 彭雪娇, 刘健强, 穆士忠. 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 Zhi-rong, LIU Xin-ping, PENG Xue-jiao, LIU Jian-qiang, MU Shi-zhong. Adsorption of rhenium by F3 anion exchange resin[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2002, 26(3): 221–224.
- [43] 蒋小辉, 罗明标, 花榕, 宋金如. D(302-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 Xiao-hui, LUO Ming-biao, HUA Rong, SONG Jin-ru. Application and characteristics of adsorption rhenium with D302-II resin[J]. *Chinese of Rare Metals*, 2012, 36(4): 610–616.
- [44] 游建南. 萃淋树脂分离技术的发展及其在湿法冶金分析中的应用[J]. *湿法冶金*, 2000, 19(1): 57–63.
- YOU Jian-nan. Recent advances and application in hydrometallurgical analysis of separation technology by leventrel resins[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2000, 19(1): 57–63.
- [45] 刘军深, 蔡伟民. 萃淋树脂技术分离稀散金属的研究现状及展望[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2003, 31(4): 36–39.
- LIU Jun-shen, CAI Wei-min. Rare recent development prospect of separation of scattered metals with solvent-impregnated resins process[J]. *Metals and Cemented Carbides*, 2003, 31(4): 36–39.
- [46] JIA M, CUI H M, JIN W Q, ZHU L L, LIU Y, CHEN J. Adsorption and separation of rhenium(VII) using N-methylimidazolium functionalized strong basic anion exchange resin[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2013, 88(3): 437–443.
- [47] 宋金如, 龚治湘, 刘淑娟, 邓义琴. P350 萃淋树脂吸附铼的性能研究及应用[J]. *东华理工大学学报(自然科学版)*, 2003, 26(3): 274–278.
- SONG Jin-ru, GONG Zhi-xiang, DENG Yi-qin. Study and application of the characteristics of adsorption rhenium with P350 latex resin[J]. *Journal of East China Geological Institute*, 2003, 26(3): 274–278.
- [48] MOON J K, HAN Y J, JUNG C H, LEE E H, LEE B C. Adsorption of rhenium and rhodium in nitric acid solution by Amberlite XAD-4 impregnated with Aliquat 336[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2006, 23(2): 303–308.
- [49] LUČANÍKOVÁ M, KUČERA J, ŠEBESTA F. New extraction chromatographic material for rhenium separation[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2008, 277(2): 479–485.
- [50] 蒋克旭, 翟玉春, 熊英, 王晓凤. 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.
- JIANG Ke-xu, ZHAI Yu-chun, XIONG Ying, WANG Xiao-feng. Study on the extraction and separation of rhenium and molybdenum by leventrel resins containing trialkyl amine[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2010(2): 35–37.
- [51] 王献科, 李玉萍, 李莉芬. 液膜分离富集测定铼[J]. *中国铝业*, 2000, 24(4): 38–41.
- WANG Xian-ke, LI Yu-ping, LI Li-fen. Separation enrichment and determination of rhenium with liquid membranes[J]. *China Molybdenum Industry*, 2000, 24(4): 38–41.
- [52] 李玉萍, 李莉芬, 王献科. 液膜法提取高纯铼[J]. *中国铝业*, 2001, 25(6): 23–26.
- LI Yu-ping, LI Li-fen, WANG Xian-ke. Extraction of high purity rhenium using liquid membrane method[J]. *China Molybdenum Industry*, 2001, 25(6): 23–26.
- [53] LOU Z N, GUO C F, FENG X D, ZHANG S Q, XING Z Q, SHAN W J, XIONG Y. Selective extraction and separation of Re(VII) from Mo(VI) by TritonX-100/N235/iso-amyl alcohol/n-heptane/NaCl microemulsion system[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 157: 199–206.
- [54] LOU Z N, CUI X R, ZHANG S Q, FENG X D, SHAN W J, XIONG Y. Extraction of Re(VII) from hydrochloric acid

- medium by N263/TBP/n-heptane/NaCl microemulsion[J]. Hydrometallurgy, 2016, 165: 329–335.
- [55] 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.  
ZHOU Ying-chun, FENG Shi-hong, ZHOU Yan-jun. Separation of rhenium and molybdenum by active carbon adsorption[J]. Chemical Production and Technology, 2003, 10(5): 7–9.
- [56] 柴立元, 刘明诗, 孙竹梅, 舒余德, 李青竹, 王云燕, 王庆伟. 一种利用两段电容去离子法选择性分离高铼酸根的方法: 中国, CN 107523705 A[P]. 2017–12–29.  
CHAI Li-yuan, LIU Shi-ming, SUN Zhu-mei, SHU Yu-de, LI Qing-zhu, WANG Yun-yan, WANG Qing-wei. A method for selective separation of high rhenium by two-stage capacitance deionization: China, CN 107523705 A[P]. 2017–12–29.
- [57] SUN Z M, CHAI L Y, LIU M S, SHU Y D, LI Q Z, WANG Y Y, QIU D F. Effect of the electronegativity on the electrosorption selectivity of anions during capacitive deionization[J]. Chemosphere, 2018, 195: 282–290.
- [58] 周长祥, 王卿, 姜怀坤, 吕振生, 李连忠, 徐庆福. 泡沫塑料预富集中子活化测定铜矿中的铼[J]. 分析化学, 2005, 33(5): 657–660.  
ZHOU Chang-xiang, WANG Qing, JIANG Huai-kun, LÜ Zhen-sheng, LI Lian-zhong, XU Qing-fu. Determination of rhenium in copper ores by preconcentration of polyurethane foam-neutron activation analysis[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2005, 33(5): 657–660.
- [59] 张小宝, 刘宏芳, 丁庆伟, 钱天伟. 零价纳米铁去除  $\text{ReO}_4^-$  的研究[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(5): 7–9.  
ZHANG Xiao-bao, LIU Hong-fang, DING Qing-wei, QIAN Tian-wei. Research on the removal of  $\text{ReO}_4^-$  by zero-valent nano-iron[J]. Environmental Pollution & Control, 2011, 33(5): 7–9.
- [60] 丁峰, 钱天伟, 丁庆伟, 赵东叶, 崔晋艳, 王莉霄. 不同 pH 下纳米级天然黄铁矿对水中  $\text{ReO}_4^-$  的去除规律[J]. 环境工程学报, 2016, 10(1): 55–59.  
DING Feng, QIAN Tian-wei, DING Qing-wei, ZHAO Dong-ye, CUI Jin-yan, WANG Li-xiao. Reduction-immobilization of dissolved rhenium by pyrite nanoparticles in varied pH[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(1): 55–59.
- [61] ZHANG L, JIANG X Q, XU T C, YANG L J, ZHANG Y Y, JIN H J. Sorption characteristics and separation of rhenium ions from aqueous solutions using modified nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012, 51(15): 5577–5584.
- [62] LI Y H, WANG Q, LI Q, ZHANG Z Z, ZHANG L, LIU X Y. Simultaneous speciation of inorganic rhenium and molybdenum in the industrial wastewater by amino-functionalized nano- $\text{SiO}_2$ [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 55: 126–132.
- [63] VOSOUGH M, SHAHTAHMASEBI N, BEHDANI M. Recovery rhenium from roasted dust through super para-magnetic nano-particles[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, 60: 125–130.
- [64] XIONG Y, CHEN C B, GU X J, BISWAS B K, SHAN W J, LOU Z N, FANG D W, ZANG S L. Investigation on the removal of Mo(VI) from Mo-Re containing wastewater by chemically modified persimmon residua[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(13): 6857–6862.
- [65] XIONG Y, WANG H T, LOU Z N, SHAN W J, XING Z Q, DENG G C, WU D B, FANG D W, BISWAS B K. Selective adsorption of molybdenum(VI) from Mo-Re bearing effluent by chemically modified astringent persimmon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2/3): 1855–1861.
- [66] SHAN W J, XU J, LOU Z N, FANG D W, XING Z Q, YUE S, XIONG Y. Selective adsorption of Mo(VI) from Re(VII) containing effluent on orange waste gel modified by ethylenediamine, diethylamine, and triethylamine[J]. Separation Science and Technology, 2013, 48(5): 789–796.
- [67] SHAN W J, FANG D W, ZHAO Z Y, SHUANG Y, LOU Z N, XING Z Q, XIONG Y. Application of orange peel for adsorption separation of molybdenum(VI) from Re-containing industrial effluent[J]. Biomass and Bioenergy, 2012, 37: 289–297.
- [68] XIONG Y, XU J, SHAN W J, LOU Z N, FANG D W, ZANG S L, HAN G X. A new approach for rhenium(VII) recovery by using modified brown algae *Laminaria japonica* adsorbent[J]. Bioresource Technology, 2013, 127(1): 464–472.
- [69] LOU Z N, WANG J, JIN X D, WAN L, WANG Y, CHEN H, SHAN W J, XIONG Y. Brown algae based new sorption material for fractional recovery of molybdenum and rhenium from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 273: 231–239.
- [70] LOU Z N, ZHAO Z Y, LI Y X, SHAN W J, XIONG Y, FANG D W, YUE S, ZANG S L. Contribution of tertiary amino groups to Re(VII) biosorption on modified corn stalk: Competitiveness and regularity[J]. Bioresource Technology, 2013, 133(4): 546–554.
- [71] XIONG Y, LI Y, REN F Q, WAN L, XING Z Q, LOU Z N, SHAN W J. Optimization of Mo(VI) selective separation by eriocheir sinesis crab shells gel[J]. Ind Eng Chem Res, 2014,

- 53(2): 847–854.
- [72] 娄振宁, 任富强, 王 静, 李叶霞, 张 庆, 单炜军, 熊英. 二异丁胺修饰的天然壳聚糖磁性微球与铼的吸附行为[J]. 应用化学, 2014, 31(9): 1031–1036.
- LOU Zhen-ning, REN Fu-qiang, WANG Jing, LI Ye-xia, ZHANG Qing, SHAN Wei-jun, XIONG Ying. Re(VII) adsorption by magnetic cross-linked chitosan microspheres modified with diisobutylamine[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2014, 31(9): 1031–1036.
- [73] LOU Z N, LI W, GUO C F, ZHANG S Q, SHAN W J, XIONG Y. Quasi-complete separation Re(VII) from Mo(VI) onto magnetic modified cross-linked chitosan crab shells gel by using kinetics methods[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(4): 1333–1341.
- [74] XIONG Y, SONG Y, TONG Q, ZHANG P, WANG Y J, LOU Z N, ZHANG F, SHAN W J. Adsorption-controlled preparation of anionic imprinted amino-functionalization chitosan for recognizing rhenium(VII)[J]. Separation & Purification Technology, 2017, 177: 142–151.
- [75] XIONG Y, CUI X R, ZHANG P, WANG Y J, SHAN W J. Improving Re(VII) adsorption on diisobutylamine-functionalized graphene oxide[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5: 1010–1018.
- [76] LEE B, IM H J, LUO H, HAGAMAN E W, DAI S. Synthesis and characterization of periodic mesoporous organosilicas as anion exchange resins for perrhenate adsorption[J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids, 2005, 1(12): 5372–5376.

## Researches progress on separation and enrichment of rhenium

LI Wen-jing<sup>1</sup>, HUANG Long<sup>1</sup>, TANG He-qing<sup>1</sup>, DONG Xue-lin<sup>2,3</sup>, LÜ Ji-ping<sup>2</sup>, ZHU Li-hua<sup>2</sup>

(1. College of Resources and Environmental Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

3. Key Laboratory of Rare Mineral, Ministry of Land and Resources, Geological Experimental Testing Center of Hubei Province, Wuhan 430034, China)

**Abstract:** Rhenium is an important strategic resource due to its wide potential applications in the fields of national defense, aerospace and new high technologies. The content of rhenium in the Earth crust is very low, as a dilute metal. The simple and efficient separation and enrichment method is very important for the exploitation and utilization of rhenium. Here, the process flows of rhenium metal smelting and recovery process and the progress in recent years were reviewed in terms of their advantages and disadvantages. The method of rhenium enrichment and separation which had been studied and applied at present, such as organic solvent extraction, ion exchange, resin extraction, emulsion extraction and adsorption, were reviewed. The new adsorption materials including bulky materials, nano-materials, biomass materials and mesoporous silicon materials and their applications were preferably introduced for the enrichment and separation of rhenium by aiming at the development and recovery of rhenium primary and secondary resources. Finally, the new direction of enrichment and separation of rhenium and the new characteristics of technology was prospected.

**Key words:** rhenium; enrichment; separation; recovery; adsorption materials

**Foundation item:** Project(ETZ201807A10) supported by Scientific Research Project of Ministry of Land and Resources, Hubei Province, China; Project(2018sycxjj312) supported by South-Central University for Nationalities Innovation Foundation for Postgraduate, China

**Received date:** 2019-01-10; **Accepted date:** 2019-09-20

**Corresponding author:** TANG He-qing; Tel: +86-13986238257; E-mail: tangheqing@mail.scuec.edu.cn

(编辑 李艳红)