

引文格式:崔育涛,田静,张森鑫,等.多技术协同工艺深度提纯铼酸铵[J].中国有色冶金,2026,55(2):90-98.

CUI Yutao, TIAN Jing, ZHANG Miaoxin, et al. Deep purification of ammonium rhenate by multi-technology synergistic process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(2): 90-98.

多技术协同工艺深度提纯铼酸铵

崔育涛^{1,2,3}, 田 静^{1,2,3}, 张森鑫^{1,2,3}, 张 娜^{1,2,3}

(1.河南省金铜资源综合利用重点实验室,河南 三门峡 472000;

2.河南省黄金资源综合利用工程技术研究中心,河南 三门峡 472000;

3.河南中原黄金冶炼厂有限责任公司,河南 三门峡 472000)

[摘 要] 工业初级铼酸铵常伴有多种杂质,传统铼酸铵提纯方法存在效率低、成本高、设备要求严苛等问题。本研究以某粗铼酸铵产品为原料,其主要杂质为铜、硫、硒、铁、砷等,创新性采用“纯水溶解+超声辅助结晶+双氧水氧化除杂+电渗析深度除杂”多技术协同耦合的除杂工艺制备高纯铼酸铵,并进行了工艺参数优化试验及验证试验。纯水溶解除杂工序利用铼酸铵高温下极易溶解的热点,在85℃下搅拌溶解1 h条件下,可以过滤除去不易溶于水的大部分硫化铜和硒化铜杂质。超声辅助结晶工序利用超声波的空化效应,可提升晶核的生成速率;利用其高频振动可以使杂质元素难以附着在晶核表面,此工序除去溶液中大部分砷和铁。双氧水氧化除杂工序可以氧化 S^{2-} 、 Se^{2-} 、 Cu^{+} 等低价态杂质离子,使其生成高价态的不溶物,进而过滤去除。电渗析深度除杂工序针对溶液中难以去除的钾、钠等元素,及残留的铜、铁等离子,利用激活膜的离子交换性能进行去除。该工艺以品位约30%的粗铼酸铵为原料,采用上述工序处理后成功制备了成分满足标准YS/T 894—2018《铼酸铵》要求的5 N高纯铼酸铵;该工艺摒弃了复杂化学药剂的使用,各除杂技术相辅相成,协同作用显著,极大提升了除杂效率;同时,该工艺能够稳定、高效地制备出高纯铼酸铵产品,为制备高纯铼酸铵开拓了一条绿色、高效且切实可行的全新路径。

[关键词] 粗铼酸铵;高纯铼酸铵;纯水溶解;超声辅助结晶;双氧水氧化除杂;电渗析深度除杂

[中图分类号] TF841.8; TF803.2*5 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2026)02-0090-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.02.010

0 引言

铼作为一种稀散金属,因其独特的物理化学性质,在现代高端制造业中占据关键地位^[1,2]。在航空航天领域,含铼高温合金凭借优异的高温强度、抗氧化性与抗热疲劳性能,成为制造航空发动机热端部件的核心材料;在电子工业领域,高纯度铼可优化电子元件的电学性能,降低信号传输损耗,提高电子设备的运行稳定性与可靠性,助力电子信息产业创新发展^[3,4]。

铼酸铵作为铼的关键化合物,是制备金属铼的

重要原料,其纯度直接影响所制合金的质量与性能。然而,工业初级生产所得铼酸铵常伴有多种杂质,如Fe、Cu、Ni等金属离子杂质, Cl^{-} 、 SO_4^{2-} 等非金属离子杂质,以及一定量的有机杂质。这些杂质在高温合金制备过程中易形成有害第二相,破坏晶体结构,降低材料的高温强度与抗氧化性能;在电子元件制造中,则可能干扰元件正常工作,致使性能波动和信号传输异常。

传统铼酸铵提纯方法,如重结晶法^[5]、离子交换法^[6]、溶剂萃取法^[7,8],虽能去除部分杂质,但仍存在明显弊端。重结晶法提纯效率低、产品损耗大;离子交换法需大量化学试剂,成本高且存在环境污染风险;溶剂萃取法依赖大量有机溶剂,存在挥发和残留问题,同时对设备与操作条件要求严苛^[9-12]。

因此,开发基于多技术协同耦合的绿色高效铼

[收稿日期] 2025-11-10 [修订日期] 2025-12-29

[录用日期] 2025-12-30 [出版日期] 2026-04-01

[第一作者] 崔育涛(1993—),男,甘肃白银人,大学本科,中级工程师,主要从事有色金属冶炼工作。

酸铵深度提纯技术意义重大。多技术协同有望突破传统工艺的技术瓶颈,实现铈酸铵的高效、绿色深度提纯,满足航空航天和电子工业等领域对高纯度铈酸铵的迫切需求,进而推动相关产业高质量发展。本文针对某铜冶炼企业产出的粗铈酸铵(铈酸铵含量约 30%),采用“纯水溶解除杂+超声辅助结晶+双氧水氧化除杂+电渗析除杂”多技术协同耦合工艺成功制备出纯度达 99.999% 以上的高纯铈酸铵,本研究结果可为相关企业制备高纯铈酸铵提供技术参考。

表 1 粗铈酸铵化学分析结果(质量分数)

Table 1 Chemical analysis results of crude ammonium rhenate (mass fraction)								%
元素	Cu	S	Re	Se	Fe	As	Cl	F
含量	37.07	20.42	19.22	4.02	2.81	2.38	1.24	1.15
元素	Ca	Cr	Zn	Si	Te	Pb	Mg	Bi
含量	0.805	0.688	0.785	0.444	0.457	0.236	0.204	0.146

表 2 铈酸铵标准(质量分数)

Table 2 Ammonium rhenate standard(mass fraction)									%
元素	K	Pb	Ca	Fe	W	Na	Mo	Si	Cu
含量	≤0.001 0	≤0.001 0	≤0.001 0	≤0.001 0	≤0.001 0	≤0.001 0	≤0.001 0	≤0.001 0	≤0.000 5
元素	Sn	Mn	Mg	Ni	As	Zn	Co	杂质总量	
含量	≤0.000 5	≤0.000 5	≤0.000 5	≤0.000 5	≤0.000 5	≤0.000 5	≤0.000 5	≤0.01	

对比表 1 和表 2 可以看出,粗高铈酸铵中的铜、硫的含量极高,甚至超过了主元素铈的含量,其次为硒、铁、砷等杂质元素,这些杂质元素的存在严重

1 试验原料及试验原理

1.1 试验原料及仪器

以某铜冶炼企业铈回收系统产出的品位约 30% 的粗铈酸铵为原料。该粗铈酸铵的主要杂质包含铜、硫、硒、铁、砷等,详细成分见表 1。参照《YS/T 894—2018》标准,铈酸铵优等品(纯度达 99.99%)的化学成分标准见表 2。试验仅使用了分析纯级别的过氧化氢作为试剂,所用树脂为美国杜笙 T-42H 型阳离子交换树脂。

影响了铈酸铵产品的纯度,需通过有效提纯工艺进一步提纯除杂。

试验过程中用到的主要仪器设备见表 3。

表 3 试验主要仪器设备

Table 3 Main test equipment		
仪器设备名称	规格型号	生产厂家
电感耦合等离子体发射光谱仪	Optima 4300DV	美国珀金埃尔默股份有限公司
辉光放电质谱仪	Nu Astrum	Nu Instruments Nu 仪器有限公司
原子吸收分光光度计	6810	上海森普科技有限公司
精密过滤器	JMHU-2510	利菲尔特滤器股份有限公司
电子天平	AX-205DR	梅特勒仪器公司
电热鼓风干燥箱	101-3AB	上海一恒科学仪器有限公司
电动搅拌机	HD2004 W	上海司乐仪器有限公司
电热恒温水浴锅	HH-S4	北京科伟永兴仪器有限公司
超声波清洗机	YLS1610-200	云奕超声(深圳)有限公司
冰箱	-	海尔集团

1.2 试验步骤及原理

铈酸铵提纯工艺流程见图 1,大致需要经历纯

水溶解除杂→超声辅助结晶→双氧水氧化除杂→电渗析除杂→超声辅助结晶等工序。

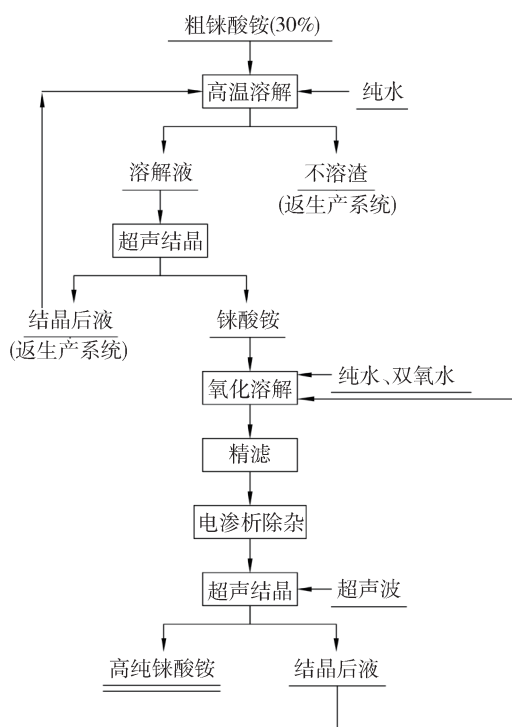


图1 铼酸铵提纯工艺流程图

Fig. 1 Ammonium rhenate purification process flow chart

1.2.1 纯水溶解除杂

粗高铼酸铵中主要杂质元素为铜、硫和硒,其他杂质元素含量相对较低。由于粗高铼酸铵的制备工艺未涉及复杂化学反应,推测铜以硫化铜(CuS)形式存在,硒以硒化铜(Cu_2Se)形式存在。硫化铜为黑褐色,其在 25°C 时的溶度积 K_{sp} 为 1.27×10^{-36} ,极难溶于水,也难溶于硫化钠溶液和浓盐酸;硒化铜同样难溶于水。相比之下,铼酸铵(NH_4ReO_4)为白色片状结晶,微溶于冷水,但在热水中极易溶解,其溶解度随温度升高而显著增加,例如当温度从 20°C 升高至 80°C 时,溶解度由 6 g 升至 32.3 g 。

基于上述溶解度差异,可利用纯水高温溶解的方法去除粗高铼酸铵中铜、硫、硒等大部分不溶杂质。具体操作为:称取一定量的粗高铼酸铵置于反应容器中,加入一定量的纯水,于 85°C 下搅拌溶解 1 h ,随后进行固液分离,除去不溶杂质,得到一次除杂液。铼酸铵在水中发生电离,以离子形式溶解于水中,其电离方程见式(1)。高铼酸盐在水中的溶解度数据见表4。



表4 高铼酸盐在不同温度水中的溶解度

Table 4 Solubility of perrhenate in water at different temperatures

g/L

盐类	温度/ $^\circ\text{C}$									
	18	19	20	21.5	24.6	28	30	80	89.5	93
TlReO_4			1.6	1.7	2.1					15.4
CsReO_4		7.8								
RbReO_4		10.5			14.6					
KReO_4	9.52			10.7		17.2				
$\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$			53.2			85.9			24.6	
NH_4ReO_4			62.3				86.4	323.4		
NaReO_4			1 000							
$\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2$			1 679			1 798	3 141			
$\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$			1 776			1 879	2 600			

1.2.2 超声辅助结晶

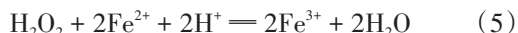
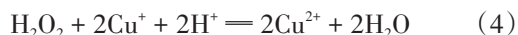
将步骤1.2.1所得铼酸铵溶解液置于降温设备中,开启搅拌进行结晶,同时引入超声波辅助,待温度降至 5°C 后,继续结晶 3 h 。结晶进程中,溶液存在电离平衡,而超声波的介入对结晶过程发挥着独特作用。一是借助超声空化效应,能有效降低溶液中离子成核的能量壁垒,显著提升晶核的生成速率;

二是超声波的机械振动作用可增强溶液的湍动程度,加快离子的扩散速率,进而加快晶体生长速度;三是超声波的搅拌和微流效应,能够显著强化溶液中的传质过程,确保晶体在生长时各部分所处的环境基本一致,使产品粒度分布均匀;四是超声波的高频振动致使杂质元素难以附着在晶核表面,从而减少产品中杂质含量^[13-16]。从原理层面而言,超声

辅助结晶技术尤为适用于高纯产品的制备,此实验中,此法对所有可溶杂质均有一定的去除效果,其中砷和铁主要通过此法除去。

1.2.3 双氧水氧化除杂

经步骤1.2.1和1.2.2初步提纯后,铼酸铵中的部分杂质含量依旧超出限值。对于 S^{2-} 、 Se^{2-} 、 Cu^{+} 等低价态杂质离子,可将其氧化为高价态的不溶物,通过精细过滤将其与硅等大部分不溶杂质除去,同时氧化剂可将有色杂质氧化为无色或颜色较浅的物质,改善产品的色度。在氧化剂的选择上,需严格遵循不引入新杂质的原则,同时充分考量其氧化能力。过氧化氢具有较强的氧化能力,其还原产物仅为水,不会引入额外杂质离子,契合高纯度产品的制备要求。将步骤1.2.2所得的铼酸铵置于烧杯中,加入适量纯水,升温至 $80^{\circ}C$,在持续搅拌状态下,缓慢滴加双氧水,30 min内滴加完成。滴加结束后,继续搅拌反应30 min,促使氧化反应充分进行。反应结束后,采用精密过滤器进行过滤,除去反应过程中产生的微量杂质,获得二次除杂液。涉及的化学反应见式(2)~(5)。



1.2.4 电渗析除杂

各类除杂方法对不同杂质的去除效果存在显著差异。经前期工序除杂后,多数杂质元素的含量已处于较低水平,但仍有部分元素的含量超出限值。而且钾、钠等元素难以通过上述方法有效脱除。因此,可采用电渗析法除去微量杂质元素以及钾、钠等碱金属元素。

采用电渗析法脱除料液中钾、钠、铜、铁阳离子杂质,以阳、阴离子交换膜交替排列分隔出淡水室与浓水室,外接直流电场为驱动力,料液中钾、钠等阳离子经阳膜向阴极定向迁移,最终富集于浓水室,铼酸根阴离子被阴膜截留于淡水室,以此实现杂质脱除与料液提纯,核心依托电场定向作用与膜的离子选择透过性完成分离。

膜堆使用前需进行预处理,激活膜的离子交换性能。先将阳膜、阴膜分别用去离子水浸泡12 h使其充分润湿,再用5%稀盐酸溶液浸泡活化6 h,之后用去离子水洗至中性,即可装入膜堆开展电渗析实

验。将二次除杂液以一定流速通过电渗析装置,得到三次除杂液。

1.2.5 超声辅助结晶

将步骤1.2.4得到的三次除杂液置于降温设备中搅拌结晶,同时在超声波作用下,利用其空化效应、机械振动以及微流效应,有效促进晶核形成、加快晶体生长速率并优化粒度分布,一定时间后固液分离,即可制得粒度均匀、颜色纯正、且纯度高达99.999%以上的高纯铼酸铵产品。

2 试验结果与讨论

2.1 溶解除杂

在液固比实验中,液固比较低时溶液黏稠度较大、搅拌困难,影响溶解速率及铼的回收率;液固比较高则引入大量溶剂,增加后续处理负担。结合表4中铼酸铵在 $80^{\circ}C$ 时的溶解度(323 g/L),其对应的理论液固比约为3:1。试验中为保证铼酸铵的快速、充分溶解,可采取适当增大液固比并提高温度等方法。本试验中,将粗高铼酸铵按照液固比4:1加入盛有纯水的反应容器中,于搅拌状态下缓慢升温,搅拌速度400 r/min,待温度达到 $85^{\circ}C$ 后,恒温溶解1 h,之后进行固液分离,溶解渣返生产系统。所得溶解渣成分见表5。

表5 溶解残渣成分分析(质量分数)

Table 5 Analysis of the residue composition (mass fraction)

元素	Cu	S	Se
含量	65.37	26.95	4.91

由表5可知,溶解渣中主要含铜、硫、硒等杂质,这表明可依据溶解度原理实现上述杂质的去除。在溶解过程中,铼酸铵极易溶于水,其充分溶解后进入液相,而 CuS 与 Cu_2Se 杂质难溶于水,呈固态形式存在,可通过固液分离除去。

2.2 超声结晶

理论上,降低结晶温度可增加铼酸铵的析出量,提升铼的回收率。然而,当温度接近 $0^{\circ}C$ 时,溶液会出现结冰现象。因此,选择在 $5^{\circ}C$ 的温度条件下进行超声结晶。

2.2.1 结晶时间影响

为考察超声结晶时间的影响,在结晶过程中,

每隔 0.5 h 取样检测溶液中的铈含量,当溶液中铈含量稳定时,停止结晶处理,此时时间即为最佳结晶时间。结果见图 2。

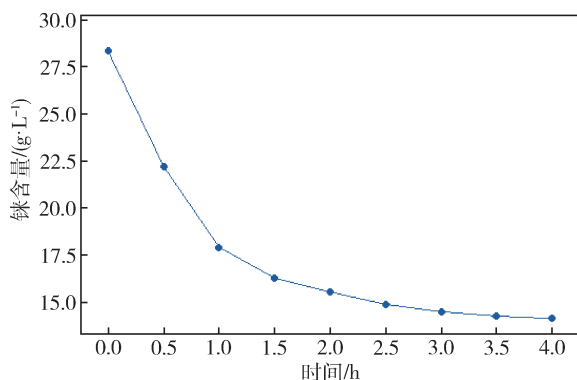


图 2 结晶时间的影响

Fig. 2 Effect of crystallization time

由图 2 可知,随着结晶时间增加,溶液中铈含量逐渐降低,最初 1 h 下降最为显著,随后降低趋势逐渐趋于平缓。当结晶时间达到 3 h 时,铈含量降至约 15 g/L 左右,且随着时间的增加变化不再明显,这也符合铈酸铵在 5℃ 时的溶解度。因此,最佳超声结晶时间为 3 h。

2.2.2 超声频率影响

考察超声频率对结晶效果的影响,分析超声频率与晶体特性间的内在关联,系统考察了超声频率为 20 kHz、40 kHz、60 kHz、80 kHz 和 100 kHz 时的结晶效果。结果表明,不同超声频率下所生成的铈酸铵晶体,其粒径及质量呈现出显著差异,具体数据

详见表 6。

表 6 不同超声频率试验结果

Table 6 Results of different ultrasonic frequency tests

超声频率/kHz	粒径	状态	颜色
20	较粗	粒度不均、易结块	黄
40	粗	粒度不均、较为分散	淡黄
60	细	粒度均匀、分散	微黄
80	较细	粒度均匀、分散	微黄
100	很细	粒度均匀、分散	微黄

由表 6 可以看出,超声频率对铈酸铵结晶过程影响显著。随着超声频率从低向高递增,铈酸铵晶体粒径持续减小,分散性和均匀性显著提升,颜色逐渐变浅,直观表征出杂质含量的降低趋势。当超声频率为 60 kHz 时,铈酸铵晶体在粒径、颜色及综合品质方面均较好。这是因为低频超声波引发的较大尺寸空化泡致使大颗粒晶体破碎,导致晶体粒径分布变宽,且粒度不均的颗粒更易吸附杂质。高频超声波空化效应温和,可显著提高成核速率并增加晶核数量,晶核数目的增多使得最终形成的晶体粒径减小。同时,温和的空化效应避免了对晶体的破坏,抑制了大颗粒晶体的生成,从而使晶体粒度分布更为均匀。此外,高频超声能够降低溶液过饱和度,减少杂质在晶体表面的吸附,提高晶体纯度。但过高频率对设备要求严苛致使能耗剧增,大幅增加生产成本。因此,确定超声频率为 60 kHz。此条件下得到的铈酸铵成分见表 7。

表 7 超声结晶铈酸铵化学分析结果(质量分数)

Table 7 Ultrasonic crystallization of ammonium rhenate chemical analysis results(mass fraction) %

元素	K	Pb	Ca	Fe	W	Na	Mo	Si	Cu
含量	0.025	<0.000 5	0.016	0.033	<0.000 3	0.020 6	<0.000 2	0.033	0.066
元素	Sn	Mn	Mg	Ni	As	Zn	Co	Se	S
含量	<0.000 1	<0.000 1	<0.001	<0.000 3	0.003 3	0.001 5	<0.000 1	0.004 6	0.083

由表 7 可知,在溶解除杂环节后,经超声结晶所得铈酸铵中,各类杂质元素含量均出现不同程度下降。其中,铜、硫、硒、铁、砷等元素的含量降幅尤为显著。

2.3 双氧水氧化除杂

在氧化溶解阶段,氧化剂用量对反应进程影响显著,本部分重点考察双氧水用量的影响。

考察双氧水用量占溶液体积 1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 和 3.0% 时的除杂效果,分析钾、钠、硫、硒、铜、硅、铁、砷等 8 种含量较高杂质元素的去除率,剖析双氧水用量与杂质去除率之间的内在关联,结果见图 3。

由图 3 可以看出,采用双氧水进行氧化除杂时,对钾、钠、硒、砷无显著影响,而对硫、铜、铁 3 种元素

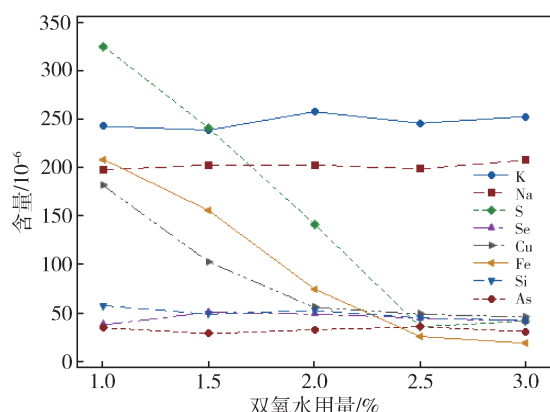


图3 双氧水用量对氧化溶解液中杂质的影响

Fig. 3 Effect of the amount of hydrogen peroxide on the impurities in the oxidation solution

展现出良好的去除效果。随着双氧水用量增加,溶液中杂质含量快速下降,当双氧水用量达到2.5%时,硫、铜、铁的去除率达到峰值,此后继续增加双氧水用量,除杂效果提升不明显。这是因为此时溶液中各杂质元素的含量已处于较低水平,已接近该氧化除杂方法所能达到的极限,进一步增加双氧水用量难以促使反应继续向深度除杂方向进行。杂质硅主要是通过精滤除去,其去除率与双氧水用量无关。因此,双氧水用量为溶液体积的2.5%较适宜。

2.4 电渗析除杂

采用常温电渗析法,着重对除杂过程中溶液流速这一关键参数展开探讨。溶液流速直接影响电渗析的除杂效率、处理时长,同时对离子交换膜的使用寿命也有着重要影响。从动力学角度分析,适宜的溶液流速对于提升电渗析过程中的离子迁移效率、降低膜堆压降至关重要。在合理的流速范围内,溶液中的目标离子能够与离子交换膜充分接触,确保离子跨膜迁移反应高效、充分进行;若流速过快,离子在膜堆内的停留时间过短,会导致离子迁移反应不完全,进而显著削弱电渗析的除杂能力;反之,若流速过慢,不仅会大幅降低单位时间内的处理量、增加系统能耗,还会因液体对膜表面的冲刷作用减弱,使膜表面易形成浓差极化层,同时可能引发悬浮物沉积、膜污染等问题,造成膜堆内水流分布不均、部分区域出现水流短路现象,最终严重影响除杂效果。

为深入探究溶液流速对除杂效果的影响规律,

本实验取1 L经氧化除杂后的溶液开展电渗析实验。系统考察了溶液流速分别设定为3 cm/s、5 cm/s、8 cm/s、10 cm/s和12 cm/s时,对溶液中钾、钠、铜、铁这4种阳离子去除效率的影响。结果见图4。

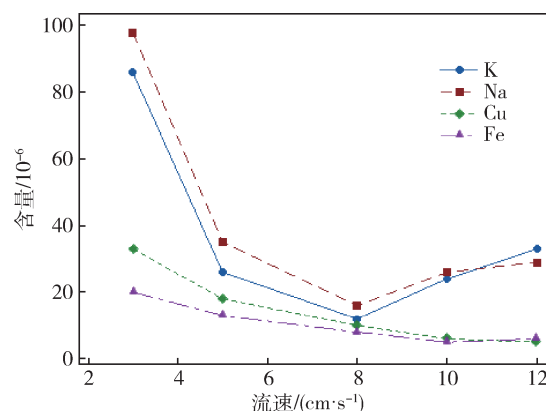


图4 溶液流速对杂质去除效率的影响

Fig. 4 Effect of solution flow rate on impurity removal efficiency

由图4可以看出,随着电渗析过程中溶液流速的变化,钾、钠的去除率呈现出先升高后降低的趋势,在溶液流速为8 cm/s时,二者的去除率均达到最大值。这是因为流速过低时,溶液在膜堆内的流动状态接近层流,离子扩散至膜面的传质效率较低,且膜面易形成浓差极化层,阻碍钾、钠离子的跨膜迁移,同时弱冲刷作用易造成膜面微悬浮物沉积,进一步降低离子迁移效率;流速过高时,溶液在膜堆内的停留时间大幅缩短,部分钾、钠离子尚未扩散至离子交换膜表面完成迁移,便随料液流出膜堆,导致离子迁移反应不完全,最终使去除率有所下降。

与之不同的是,铜、铁的去除率随溶液流速的增大呈现持续上升并逐渐趋于平缓的变化趋势。这是由于原液中铜、铁的初始含量极低,在实验设定的流速范围内,即使流速较低,膜面的离子迁移位点也可充分满足其传质需求,而随着流速提升,膜面浓差极化现象逐步缓解,溶液湍流程度增加,铜、铁离子的膜面传质效率持续提升,因此去除率呈上升趋势,且在高流速下因初始含量低,未出现如钾、钠般因停留时间不足导致的去除率下降现象。

综合考量钾、钠、铜、铁四种阳离子的整体去除效果,确定3 BV为该实验条件下电渗析除杂的最优

溶液流速,此流速下膜堆内溶液呈稳定湍流状态,离子传质效率与跨膜迁移效率达到最佳平衡,可实现对四种阳离子的高效同步去除。

按照2.2条件,电渗析除杂液经降温超声辅助结晶后,得到最终产品5 N高纯铼酸铵,经国家有色金属及电子材料分析测试中心检测结果如表8所示。

表8 高纯铼酸铵产品检测结果(质量分数)

Table 8 Test results of high purity ammonium rhenate products(mass fraction)

%

元素	K	Pb	Ca	Fe	W	Na	Mo	Si
含量	0.000 019	<0.000 01	<0.000 05	0.000 021	<0.000 05	0.000 016	<0.000 005	0.000 068
元素	Cu	Sn	Mn	Mg	Ni	As	Zn	Co
含量	<0.000 005	<0.000 01	<0.000 001	0.000 014	<0.000 001	<0.000 005	<0.000 01	<0.000 001

经与表2铼酸铵标准对比可知,提纯得到的高纯铼酸铵中的各元素含量远低于铼酸铵标准《YS/T 894—2018》中优等品(99.99%)的要求,采用差减法计算得出,铼酸铵纯度达到99.999%以上。

3 结论

针对传统铼酸铵提纯方法效率低、成本高、设备要求严苛等问题,本研究创新性采用“纯水溶解+超声辅助结晶+双氧水氧化除杂+电渗析深度除杂”多技术协同耦合的除杂工艺制备高纯铼酸铵,并进行了工艺参数优化试验,得到以下主要结论。

1)纯水溶解除杂工序利用铼酸铵高温下极易溶解的热点,在85℃下搅拌溶解1 h条件下,可以过滤除去不易溶于水的大部分硫化铜和硒化铜杂质。

2)超声辅助结晶工序利用超声波的空化效应,可提升晶核的生成速率;利用其高频振动可以使杂质元素难以附着在晶核表面,此工序除去溶液中大部分砷和铁。

3)双氧水氧化除杂工序可以氧化 S^{2-} 、 Se^{2-} 、 Cu^{+} 等低价态杂质离子,使其生成高价态的不溶物,进而过滤去除。

4)电渗析深度除杂工序针对溶液中难以去除的钾、钠等元素,及残留的铜、铁等离子,利用激活膜的离子交换性能进行去除。

5)该工艺以品位约30%的粗铼酸铵为原料,采用上述工序处理后成功制备了成分满足标准YS/T 894—2018《铼酸铵》要求的5 N高纯铼酸铵。该工艺摒弃了复杂化学药剂的使用,各除杂技术相辅相成,协同作用显著,极大提升了除杂效率。同时,该工艺能够稳定、高效地制备出高纯铼酸铵产品,为制备高纯铼酸铵开拓了一条绿色、高效且切实可行的全新路径。

[参考文献]

- [1] 陈子瞻,黄凡,宋慧玲,等. 中国铼资源供应安全分析[J]. 中国矿业,2025,34(2): 119-125.
CHEN Zizhan, HUANG Fan, SONG Huiling, etc. Safety analysis of rhenium resource supply in China [J]. China Mining, 2025,34(2): 119-125.
- [2] 黄凡,赵云彪,王岩,等. 中国铼资源特征及其勘查开发利用现状[J]. 中国矿业,2024,33(4):23-31.
HUANG Fan, ZHAO Yunbiao, WANG Yan, etc. Characteristics of rhenium resources in China and their exploration and utilization status[J]. China Mining, 2024, 33(4): 23-31.
- [3] 王寅,宋辉煌,吴昊阳,等. 钼铼合金研究进展[J]. 中国钼业,2023,47(5):9-17.
WANG Yin, SONG Huihuang, WU Haoyang, et al. Research progress of Mo-Re alloy [J]. Molybdenum Industry of China, 2023, 47(5): 9-17.
- [4] 邢诗雨. 高纯铼粉应用前景[J]. 新疆有色金属,2024,47(6): 62-63.
XING Shiyu. Application Prospect of High Purity Rhenium Powder[J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2024, 47(6): 62-63.
- [5] 范嘉园,张洪宇,唐俊杰,等. 均相重结晶法制备4 N级高纯铼酸铵过程研究[J]. 当代化工研究,2023,18:1-4.
FAN Jiayuan, ZHANG Hongyu, TANG Junjie, et al. Study on the preparation of 4 N grade high purity ammonium rhenate by homogeneous recrystallization [J]. Contemporary Chemical Research, 2023,18:1-4.
- [6] 贾坤乐,李曹兵,彭鹰,等. 铼酸铵提纯技术研究[J]. 金属世界,2023(5):66-70.
JIA Kunle, LI Caobing, PENG Ying, et al. Study on purification technology of ammonium rhenate [J]. Metal World, 2023(5): 66-70.
- [7] 房孟钊. 回收污酸中铼的技术研究及应用现状[J]. 硫磷设计与粉体工程,2023(4): 24-28, 6.
FANG Mengzhao. Technical research and application status of rhenium recovery from waste acid [J]. Thiophosphate design and powder engineering, 2023(4): 24-28, 6.
- [8] 邵传兵,贡大雷,张恩玉,等. 粗制高铼酸铵精制提取高纯铼

- 酸铵试验研究[J]. 甘肃冶金, 2023, 45(2): 56–60.
- SHAO Chuanbing, GONG Dalei, ZHANG Enyu, et al. Experimental study on refining and extracting high purity ammonium rhenate from crude ammonium rhenate [J]. Gansu Metallurgy, 2023, 45(2): 56–60.
- [9] 文燕. 富铼硫化渣提取高纯度铼酸铵工艺及工业实践[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(3): 43–47.
- WEN Yan. Process and industrial practice of extracting high-purity ammonium rhenate from rhenium-rich sulfide slag [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51 (3): 43–47.
- [10] 房孟钊, 方准, 余珊, 等. 高纯铼酸铵及高纯铼生产技术研究进展[J]. 硫酸工业, 2020(3): 5–9.
- FANG Mengzhao, FANG Zhun, YU Shan, et al. Research progress on production technology of high-purity ammonium rhenate and high-purity rhenium [J]. Sulfuric Acid Industry, 2020(3): 5–9.
- [11] 扶元初, 杨世民, 易侠, 等. 高铼酸铵提纯关键工艺方法比较探索[J]. 中国金属通报, 2019(11): 8–9.
- FU Yuanchu, YANG Shimin, YI Xia, et al. Comparative exploration of key process methods for purification of ammonium perrhenate[J]. China Metal Bulletin, 2019(11): 8–9.
- [12] 郭株辉, 沈裕军, 冯洁. 从某铜矿伴生铼所产低等品中提取高纯铼酸铵的技术研究[J]. 中国钼业, 2015, 39(4): 31–35.
- GUO Zhuhui, SHEN Yujun, FENG Jie. Technical research on the extraction of high-purity ammonium rhenate from low-grade products of associated rhenium in a copper mine [J]. China Molybdenum Industry, 2015, 39 (4): 31–35.
- [13] 周甜, 钱刚, 周兴贵, 等. 超声波对甘氨酸溶析结晶过程的影响[J]. 过程工程学报, 2007(4): 728–732.
- ZHOU Tian, QIAN Gang, ZHOU Xinggui, etc. Effect of ultrasound on the crystallization process of glycine [J]. Process Engineering, 2007(4): 728–732.
- [14] 陈霞. 超声波对硫酸钠溶液结晶影响的研究[D]. 天津大学, 2008.
- CHEN Xia. Effect of ultrasound on crystallization of sodium sulfate solution[D]. Tianjin University, 2008.
- [15] 徐元博, 辛雯静, 任艳. 超声波技术在铼酸铵结晶过程中的应用研究[J]. 中国钼业, 2024, 48(2): 44–47, 51.
- XU Yuanbo, XIN Wenjing, REN Yan. Application of ultrasonic technology in the crystallization process of ammonium rhenate [J]. China Molybdenum Industry, 2024, 48 (2): 44–47, 51.
- [16] 朱宏霞. 功率超声制备铝合金半固态浆料机理初探[D]. 南昌航空大学, 2009.
- ZHU Hongxia. Mechanism of power ultrasonic preparation of semi-solid slurry of aluminum alloy [D]. Nanchang Hangkong University, 2009.

Deep purification of ammonium rhenate by multi-technology synergistic process

CUI Yutao^{1,2,3}, TIAN Jing^{1,2,3}, ZHANG Miaoxin^{1,2,3}, ZHANG Na^{1,2,3}

(1. Henan Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold and Copper Resources, Sanmenxia 472000, China;

2. Henan Engineering Research Center for Comprehensive Utilization of Gold Resources, Sanmenxia 472000, China;

3. Henan Zhongyuan Gold Smelter Co., Ltd., Sanmenxia 472000, China)

Abstract: Industrial primary ammonium rhenate is often accompanied by a variety of impurities. The traditional purification methods has the problems of low efficiency, high cost and strict equipment requirements. In this study, a crude ammonium rhenate product was used as the raw material, and its main impurities were copper, sulfur, selenium, iron, arsenic, etc. The high-purity ammonium rhenate was prepared by the multi-technology synergistic process of ‘pure water dissolution + ultrasonic assisted crystallization + hydrogen peroxide oxidation impurity removal + electrodialysis depth impurity removal’, and the process parameter optimization test and verification test were carried out. In the process of pure water dissolution, most of the copper sulfide and copper selenide impurities that are not easily soluble in water can be removed by filtration under the condition of stirring and dissolving at 85°C for 1 h, because of ammonium rhenate easily dissolved in water at high temperature. Ultrasonic assisted crystallization process can improve the formation rate of crystal nucleus by the cavitation effect of ultrasonic wave, and it is difficult for impurity elements to adhere to the surface of the nucleus by its high-frequency vibration, and this process removes most of the arsenic and iron in the solution. Hydrogen peroxide oxidation impurity removal process can oxidize S^{2-} , Se^{2-} , Cu^{+} and other low valence impurity ions, so that it can produce high valence insoluble matter, and then filter to remove. The electrodialysis deep impurity removal process uses the ion exchange performance of the activated membrane to remove the potassium, sodium and other

elements that are difficult to remove in the solution, as well as the residual copper and iron ions. In this process, crude ammonium rhenate with a grade of about 30% was used as raw material, and 5 N high-purity ammonium rhenate was successfully prepared which meeting the requirements of standard YS/T 894—2018. The process abandons the use of complex chemical agents, and the synergistic effect is significant, which greatly improves the impurity removal efficiency; and the process can stably and efficiently prepare high-purity ammonium rhenate products, which provide a new idea for the preparation of high-purity ammonium rhenate.

Key words: crude ammonium rhenate; high purity ammonium rhenate; pure water dissolution; ultrasonic assisted crystallization; impurity removal by H_2O_2 oxidation; depth impurity removal by electrodialysis

云铝股份绿色铝产品出口量创新高

4月3日,云铝股份一批高品质A356铸造铝合金锭顺利装车发运,启程前往海外市场。该系列产品出口量创历史新高,成功开辟东南亚、非洲、北美等新市场,标志着公司在拓展国际市场的进程中迈出重要一步。

作为国内首家直接输出ASI认证铝的供应商,云铝股份生产的A356铸造铝合金长期保持国内20%以上的市场占有率,以稳定、卓越的品质在业内树立了“绿色铝在云铝”的金字招牌,赢得了国内外客户的长期信赖。

本次出口量的大幅攀升与新市场的开拓,根植于ASI认证及绿色低碳的双重优势。云铝股份依托云南丰富的清洁能源优势,从源头确保铝产品的低碳属性;通过建立从原料采购、成分配比到工艺参数的全流程精细化管控体系,保障产品性能的稳定可靠,同时,实现铝灰、大修渣无害化处置、高值化利用,推动铝产品全生命周期的绿色管理。这一“前端清洁、中端严控、末端循环”的绿色制造模式,使A356产品碳足迹值优于全球平均水平,高度契合国际市场对低碳材料日益增长的需求,更生动展示“世界级绿色铝一流企业标杆”的实力与担当。

当前,云铝股份持续深化绿色铝品牌建设,在巩固A356铸造铝合金、高端铝材等拳头产品优势的同时,不断向高附加值产品领域延伸,推进产品结构向高端化、智能化、绿色化升级,持续提升绿色铝产品的国际竞争力,为推动全球铝工业绿色低碳转型贡献“云铝力量”。

(资料来源:中国有色金属报)