

从沉钨钼后液中制备高纯铼酸铵

陈昆昆^{1,2}, 李林波¹, 操齐高², 孟晗琪²

(1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 利用沉钨钼后液首先经氯化钾沉淀反应得到铼酸钾, 其次采用离子交换法将铼酸钾溶液转为高铼酸溶液, 最后经氨水中和-浓缩结晶-重结晶得到高纯铼酸铵。结果表明: 向沉钨钼后液中加入 KCl 固体再浓缩析出 $KReO_4$ 白色晶体, 其主要杂质 Na、Ca、Fe、Cl 含量均小于 1.00%, 特别是 W、Mo 含量均小于 0.10%, 且 Re 结晶率可达 94.92%~98.38%。采用动态法脱 K, 选用 C160(H⁺型)树脂, 当 $KReO_4$ 溶液 pH 为中性, 料液流速控制在 $2 BVs h^{-1}$ 时, C160 树脂对 K⁺ 穿透容量和饱和容量分别为 117.87 和 128.39 g L⁻¹, 且树脂利用率达到 91.81%; 所得纯 $HReO_4$ 溶液中 K、Na、Ca、Fe、W、Mo、Mg 浓度均降至 0.50 mg L⁻¹ 以下。通过添加优级纯氨水中和 $HReO_4$ 溶液, 控制终点 pH 为 7~8, 再经浓缩结晶+1 次重结晶, 所得铼酸铵纯度达到 99.99% 以上, 其 SEM 形貌为树枝状。

关键词: 沉钨钼后液; 铼酸钾; 浓缩结晶; 离子交换; 铼酸铵

中图分类号: TF841.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)08-3049-08

铼是一种战略难熔金属, 具有高熔点、高强度、耐腐蚀、良好的催化性、塑性和机械稳定性等优异性能, 被广泛应用于航空航天、石油化工、电子工业等领域^[1, 2]。铼主要伴生在辉钨矿和辉铜矿中, 随着原生矿产资源的逐渐匮乏, 从钨铼合金废料等二次资源中回收铼受到国内外学者的广泛关注^[3-5]。对于钨铼合金废料的回收, 其采用的主要方法是, 首先将物料中铼转入溶液, 再从含铼溶液中分离回收铼; 但在钨铼合金废料溶解过程中, 钨、钼、铼会同时溶出, 因此需对钨钼与铼进行选择性的沉淀分离, 避免铼酸铵中 W、Mo 含量超标, 从而产生沉钨钼后液。

为提高铼回收率, 先从沉钨钼后液中沉淀析出铼酸钾。目前由铼酸钾制备铼酸铵的传统方法是: 先采用 H_2 还原 $KReO_4$, 再硝酸或双氧水溶解后, 再经浓缩结晶制得铼酸铵^[6]; 但该方法存在工序复杂冗长、耗时长等缺点。此外, 有报道^[7, 8] 采用电渗析法从 $KReO_4$ 溶液制取 $HReO_4$ 溶液, 需用到特殊的非均相离子交换膜, 且该方法存在电流效率低、电能耗高、离子膜性能不稳定、设备复杂等缺点。

采用离子交换法对铼酸钾进行转型及提纯, 具有设备简单、操作简便、生产环境好等优点, 且树

脂可再生使用, 节约生产成本^[9]。Leszczynska-Sejda 等^[10]报道采用 C160 型强酸性阳离子交换树脂从 NH_4ReO_4 溶液制取 $HReO_4$ 溶液, C160 树脂对 NH_4^+ 具有较好的吸附效果, 所得 $HReO_4$ 溶液中 NH_4^+ 浓度 < 1.00 mg L⁻¹, 但关于 C160 树脂对 K⁺ 的吸附效果缺乏研究。另外, 铼酸铵的高纯化一般用到升华法、重结晶法、离子交换法、电渗析法等^[10-13], 每种方法均有各自的优缺点, 采用单一方法提纯, 难以得到高纯铼酸铵, 实际生产中一般需联合多种方法才能达到纯化最佳效果。

本研究采用浓缩结晶和离子交换法从沉钨钼后液中制备高纯铼酸铵, 考察相关变量对浓缩结晶过程 Re 结晶析出效果的影响, 优化铼酸钾的离子交换转型及提纯工艺参数, 研究重结晶对铼酸铵纯度的影响, 并制得高纯铼酸铵, 实现铼的高值化再生利用。

1 实验

1.1 原料及试剂

实验所用原料为钨铼合金废料经过电化学溶解和氯化钙选择性沉钨钼后所得溶液^[14, 15], 即沉钨钼后液, 其含 Re 浓度为 2.90~5.00 g L⁻¹。

实验试剂主要有氯化钾、盐酸、硫酸、硝酸, 均

收稿日期: 2021-11-02

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFC1901704)

作者简介: 陈昆昆, 男, 1986 年生, 博士生, 高级工程师, 西北有色金属研究院电子材料研究所, 陕西 西安 710016, E-mail: chen_k_007@163.com

为分析纯；氨水(优级纯)，纯水，001×7 型和 D072 型阳离子交换树脂（南开大学化工厂生产），C160 型阳离子交换树脂（Purolite 中国分公司生产）。

1.2 仪器及设备

SHA-B 型恒温振荡器、BT50S-DG 型蠕动泵、DK-98-II 型电炉、DZ-1BC II 型真空干燥箱、LT6001E 型电子天平、真空抽滤设备、12 mm×300 mm 和 40 mm×400 mm 玻璃层析柱等。

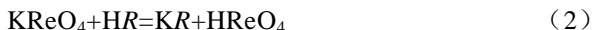
1.3 实验方法

浓缩结晶：向沉钨钼后液中添加一定量的 KCl 并搅拌溶解，或向纯 HReO₄ 溶液中添加一定量的优级纯氨水并控制溶液 pH 至 7~8，再通过蒸发浓缩至一定体积后冷却至室温结晶 12 h 以上，即可得 KReO₄ 或 NH₄ReO₄ 白色晶体。

静态吸附法：取一定体积树脂倒入锥形瓶中，再按不同料液与树脂体积比添加 KReO₄ 溶液，并放置于恒温振荡器，控制一定转速，在室温下反应一定时间后过滤，量取滤液体积并取样分析 K 浓度。

动态吸附法：将 C160(H⁺型)树脂装入玻璃层析柱中，用纯水冲洗一段时间后，预留 3~5 cm 水垫层，再将 KReO₄ 溶液通过蠕动泵引入玻璃柱中，使料液流经树脂床层，控制一定流速，待料液全部流出后，用少量纯水冲洗，量取流出液体积并取样分析 K 浓度。

上述过程涉及的化学反应如下(R 代表树脂骨架)：



1.4 分析与检测

采用 Thermo 公司的 iCAP 7000 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)分析溶液化学成分；PerkinElmer 公司的 NexION 300x 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)分析固体物质成分；Bruker D8

Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析固体物质物相；JSM-6700F 型场发射扫描电镜(SEM)观察固体物质微观形貌。

Re 结晶率(X)和 K 脱除率(Y)的计算公式如下：

$$X \text{ 或 } Y = (1 - \frac{C_2 V_2}{C_1 V_1}) \times 100\% \quad (5)$$

式中：C₁ 代表处理原液中 Re 或 K 浓度，g L⁻¹；V₁ 代表处理原液体积，L；C₂ 代表处理后液中 Re 或 K 浓度，g L⁻¹；V₂ 代表处理后液体积，L。

2 结果与讨论

2.1 从沉钨钼后液中制备铼酸钾

由于室温下 KReO₄ 的溶解度为 1.00 g/100 g 水，而 NH₄ReO₄ 的溶解度为 6.20 g/100 g 水^[16]，因此为提高铼的回收率，以 KReO₄ 形式从沉钨钼后液中回收铼。

取 200 mL 沉钨钼后液（含 Re 2.90 g L⁻¹）倒入烧杯中，通过不同方式加入 KCl，再蒸发浓缩至 50 mL 后冷却至室温结晶 12 h 以上可得 KReO₄ 白色晶体，考察 KCl 加入方式对 Re 结晶率的影响，其结果如表 1 所列。由表 1 可知，KCl 加入方式采用浓缩前加入 KCl 固体最佳，此时 Re 结晶率达到 92.52%。由于在相同实验条件下，浓缩前加入 KCl 固体时，蒸发的水分最大，导致溶液中铼酸钾过饱和度也最大，因此其 Re 结晶率最大。

根据文献[17, 18]报道，从含铼溶液中回收铼酸钾时，适宜的 KCl 用量为 10 倍理论用量（按 K/Re 摩尔比 1:1 计算氯化钾理论用量），且浓缩液中 Re 浓度应控制在 22.00 g L⁻¹ 以上，以保证较高的 Re 结晶率。

分别取 3 批次沉钨钼后液，浓缩前添加 10 倍理论用量的 KCl 固体，并搅拌使其充分溶解后，通过蒸发浓缩至 Re 浓度大于 22.00 g L⁻¹ 后，冷却至室温结晶 12 h 以上可得 KReO₄ 白色晶体，其结果如表 2 所列。

表 1 KCl 加入方式对 Re 结晶率的影响

Table 1 Effect of KCl addition method on the crystallization rate of Re

Addition method	Volume of crystallization mother liquor/mL	Concentration of Re in crystallization mother liquor/g L ⁻¹	Crystallization rate of Re, X/%
Add 2 g KCl solid before concentration	62	0.70	92.52
Add 2 g KCl solid after concentration	66	0.80	90.90
Add KCl solution (2 g KCl is dissolved in a small amount of water) after concentration	86	0.78	88.43

表 2 氯化钾沉铼实验结果

Table 2 Experimental results of Re precipitation by potassium chloride

Re precipitation result	Batch 1	Batch 2	Batch 3
Volume of stock solution/L	1.3	2.0	3.5
Concentration of Re in stock solution/g L ⁻¹	5.00	4.97	3.64
Volume of crystallization mother liquor/mL	398	480	590
Concentration of Re in crystallization mother liquor/g L ⁻¹	0.83	0.43	0.35
Crystallization rate of Re, X/%	94.92	97.92	98.38

由表 2 可知, 从沉钨钼后液中采用添加 KCl 并浓缩结晶制备 KReO₄ 时, Re 结晶率可达 94.92%~98.38%, 所得 KReO₄ 白色晶体其化学成分如表 3 所列, 其表面微观形貌和物相特征如图 1 和图 2 所示。

由表 3 可知, 所得 KReO₄ 其主要杂质 Na、Ca、Fe、Cl 含量均小于 1.00%, 特别是 W、Mo 含量均小于 0.10%, 进一步证明采用 CaCl₂ 沉钨钼可有效实现 W、Mo 与 Re 的选择性沉淀分离。由图 1 和图 2 可知, KReO₄ 形貌主要为菱形, 所得白色晶体的物相与 KReO₄ 标准图谱一致, 且没有其他杂峰。

2.2 铼酸钾的离子交换转型及提纯

本研究直接采用阳离子树脂将铼酸钾转型为高铼酸, 主要考察树脂类型、料液流速、料液与树脂体积比、料液酸碱度、反应时间对 K 脱除效果的影响。

2.2.1 筛选阳离子树脂

根据文献[10, 19, 20], 筛选了 001×7、D072 及 C160 3 种类型阳离子树脂对 KReO₄ 溶液进行转型及提纯研究, 分别将上述 3 种树脂进行预处理为 H⁺型和 NH₄⁺型, 各取 10 mL 上述预处理好的树脂倒入锥形瓶中, 再各取 50 mL 配制好的 KReO₄ 溶液倒入锥形瓶, 并放置于恒温振荡器, 控制转速 140 r min⁻¹, 在室温(25 °C)下反应 3 h。

由于受 KReO₄ 溶解度的限制, 同时为了获得较高 Re 浓度的流出液, 尽可能配制近饱和的 KReO₄ 溶液, 因此所配制的 KReO₄ 溶液浓度选为 10.00 g L⁻¹(经 ICP 测得其 K 浓度为 4.39 g L⁻¹)。不同类型树脂对 K 的脱除效果如表 4 所列。由表 4 可知, H⁺型 C160 阳离子树脂对 KReO₄ 溶液中 K⁺的脱除效果最佳, K 脱除率达到 93.37%。

表 3 KReO₄ 主要化学成分Table 3 Main chemical composition of KReO₄ (ω/%)

K	Na	Ca	Fe	W	Mo	Cl	Re
9.91	0.24	0.05	<0.01	<0.10	<0.10	0.50	50.92

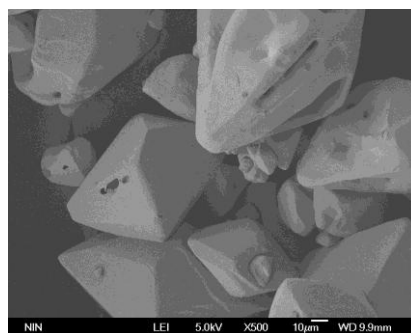


图 1 铼酸钾 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphology of potassium rhenate

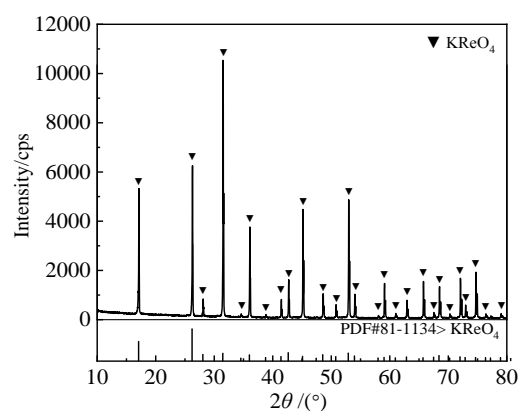


图 2 铼酸钾 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of potassium rhenate

为了考察 C160 树脂在不同酸体系的预处理对 KReO₄ 溶液中 K 的脱除效果, 分别配制 100 mL 浓度为 1.00 mol L⁻¹ HCl、H₂SO₄ 和 HNO₃ 溶液, 再各取 10 mL C160 树脂倒入 3 种酸溶液中浸泡 12 h 后, 用纯水洗至近中性后分别倒入锥形瓶中, 再各取 50 mL 10.00 g L⁻¹ KReO₄ 溶液倒入锥形瓶, 并放置于恒温振荡器, 控制转速 140 r min⁻¹, 在室温(25 °C)下反应 3 h 后过滤, 量取滤液体积并取样分析 K 浓度。结果如表 5 所列。由表 5 可知, 采用 1.00 mol L⁻¹ HNO₃ 溶液对 C160 阳离子树脂进行预处理转型, 其脱 K 效果最佳。

表 4 各类型树脂对 K 脱除效果

Table 4 Removal effect of different resins on K

Resin type	Volume of liquid after adsorption/mL	Concentration of K in liquid after adsorption/g L ⁻¹	K removal rate, Y/%
001×7(H ⁺)	81	0.39	85.61
D072(H ⁺)	90	0.34	86.06
C160(H ⁺)	91	0.16	93.37
001×7(NH ₄ ⁺)	84	0.50	80.87
D072(NH ₄ ⁺)	82	0.56	79.08
C160(NH ₄ ⁺)	98	0.30	86.61

表 5 不同酸预处理 C160 树脂后的除 K 效果

Table 5 Effect of different acid pretreatment on K removal of C160 resin

Acid type	Volume of liquid after adsorption/mL	Concentration of K in liquid after adsorption/g L ⁻¹	K removal rate, Y/%
HCl	125	0.12	93.17
H ₂ SO ₄	113	0.12	93.82
HNO ₃	110	0.12	93.99

2.2.2 料液流速对 K 脱除效果的影响

采用动态法研究, 取 10 mL C160(H⁺型)树脂, 当 KReO₄ 溶液浓度为 10.00 g L⁻¹, 料液与树脂体积比为 5:1 和 20:1 时, 在室温下考察料液流速对 K 脱除效果的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 当料液与树脂体积比为 5:1 时, 料液流速对 K 脱除效果影响很小, K 脱除率均高达 99.99%, 流出液中 K 浓度为 0.10~0.20 mg L⁻¹。但当料液与树脂体积比为 20:1 时, 当料液流速为 20 mL h⁻¹ 时, K 脱除效果最佳, K 脱除率达到 99.79%; 继续增大流速, K 脱除率降低, 这是由于流速过快, 料液中 K⁺来不及与 C160 树脂交换, 从而流出液 K⁺浓度增大, 导致 K 脱除效果降低。因此, 适宜的料液流速选择为 20 mL h⁻¹ 即 2 BVs h⁻¹。

2.2.3 料液与树脂体积比对 K 脱除效果的影响

采用静态法研究, 取 10 mL C160(H⁺型)树脂, 当 KReO₄ 溶液浓度为 10.00 g L⁻¹, 控制转速为 140 r min⁻¹ 时, 在室温 (25 °C) 下反应 3 h。考察料液与树脂体积比对 K 脱除效果的影响, 其结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 当料液与树脂体积比增大时, C160(H⁺型)树脂对 K 脱除率逐渐减小; 由于受树脂对 K 的吸附能力限制, 处理料液体积越大, 脱 K 效果降低。当料液与树脂体积比为 5:1 时, K 脱除率为 94.85%, 此时交换后液含 K 浓度为 136.20 mg L⁻¹, 而

在动态法中 K 脱除率高达 99.99%。可见, 动态法比静态法的脱 K 效果较好。

2.2.4 反应时间对 K 脱除效果的影响

采用静态法研究, 当料液与树脂体积比为 5:1 时, 其他条件不变, 考察反应时间对 K 脱除效果的影响, 结果如图 5 所示。

由图 5 可知, 反应时间对 K 脱除率影响很小, 即

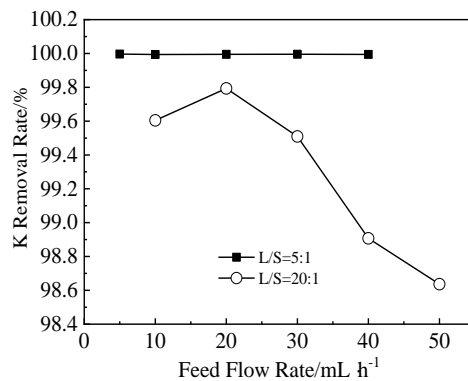


图 3 料液流速对 K 脱除率的影响

Fig.3 Effect of feed flow rate on K removal rate

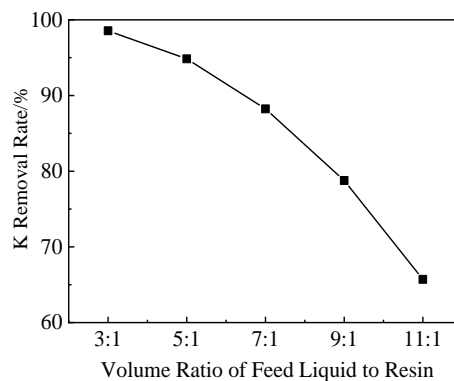


图 4 料液与树脂体积比对 K 脱除率的影响

Fig.4 Effect of volume ratio of feed liquid to resin on K removal rate

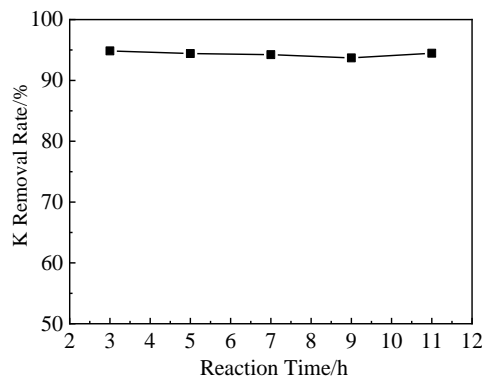


图 5 反应时间对 K 脱除率的影响

Fig.5 Effect of reaction time on K removal rate

使反应时间延长至 11 h, K 脱除率仍为 94.47%。静态法中延长反应时间相当于动态法中减小料液流速, 由图 3 和图 5 可知, 当料液与树脂体积比为 5:1 时, 反应时间和料液流速对 K 脱除率影响一致, 均不产生明显效果。

2.2.5 料液酸碱度对 K 脱除效果的影响

采用动态法研究, 取 10 mL C160(H⁺型)树脂, 装入 D 12 mm×L 300 mm 玻璃交换柱中, 再取 50 mL 10.00 g L⁻¹ KReO₄ 溶液并通过添加浓盐酸、浓氨水和氢氧化钠调整其酸碱度, 通过蠕动泵引入玻璃柱中, 使料液流经树脂床层, 控制流速为 20 mL h⁻¹, 考察料液酸碱度对 K 脱除效果的影响, 结果如表 6 和图 6 所示。

由图 6 可知, 当料液 H⁺浓度增大时, C160 (H⁺型)树脂对 K 脱除率逐渐减小, 流出液含 K 浓度逐渐增大。由于随着料液 H⁺浓度增大, 阻碍反应式 (2) 平衡向右进行, 导致溶液中残留 K⁺浓度增大, 从而降低脱 K 效果。当料液 H⁺浓度为 0.00 mol L⁻¹ 时即 10.00 g L⁻¹ KReO₄ 原液 (不添加酸和碱), K 脱除率高达 99.99%, 此时流出液含 K 浓度为 0.11 mg L⁻¹。另外, 由表 6 可知, 在原液中添加氢氧化钠和氨水后, K 脱除率均降低, 说明溶液中的 Na⁺和 NH₄⁺对 K⁺脱除有影响, 且 Na⁺对 K⁺脱除影响较大。因此, KReO₄ 溶液转型及提纯处理时选择原液为宜。

2.2.6 K 吸附曲线的测定

采用动态法研究, 取 10 mL C160(H⁺型)树脂, 再配制 500 mL 10.00 g L⁻¹ KReO₄ 溶液, 在室温下控制流速为 20 mL h⁻¹, 每隔 2 h 取样 10 mL 流出液分析 K 含量, 流出液含 K 浓度随流出液体积变化情况如图 7 所示。

由图 7 可知, 当流出液体积达到 250 mL 时, 10 mL 树脂床层刚好穿透, 此时 K 累计吸附量为 1178.65 mg,

树脂床层穿透容量为 1178.65 mg/10 mL, 即 117.87 g L⁻¹; 当流出液体积达到 500 mL 时, 10 mL 树脂床层已刚好饱和, 此时 K 累计吸附量为 1283.85 mg, 树脂床层饱和容量为 1283.85 mg/10 mL, 即 128.39 g L⁻¹。

由于树脂利用率是工程上判断一个交换体系操作情况好坏的一个重要指标, 且树脂床层的利用率:

$$\eta = Q_A / G \tag{6}$$

其中 Q_A 代表树脂的穿透容量, G 代表树脂的饱和容量)^[21,22], 因此 C160 树脂床层的利用率为 $\eta = 117.87 / 128.39 = 91.81\%$, 即说明当树脂床层穿透时, 只有约 1/10 的树脂没有完全饱和, 有利于工程应用。

为验证 C160 树脂对铼酸钾的离子交换转型及提纯效果, 取 3000 mL 10.00 g L⁻¹ KReO₄ 溶液, 在室温 (25 °C) 下使其流经 300 mL C160(H⁺型)树脂床层, 控制吸附流速为 2 BVs h⁻¹(600 mL h⁻¹), 制得纯 HReO₄ 溶液, C160 树脂吸附前后溶液化学成分变化如表 7 所示。

由表 7 可知, KReO₄ 溶液流经 C160 树脂床层后, 所得纯 HReO₄ 溶液中 K、Na、Ca、Fe、W、Mo、Mg 浓度均降至 0.50 mg L⁻¹ 以下, 可见 C160 树脂对铼酸钾的离子交换转型及提纯效果较好, 且交换过程不会导致 Re 的损失。

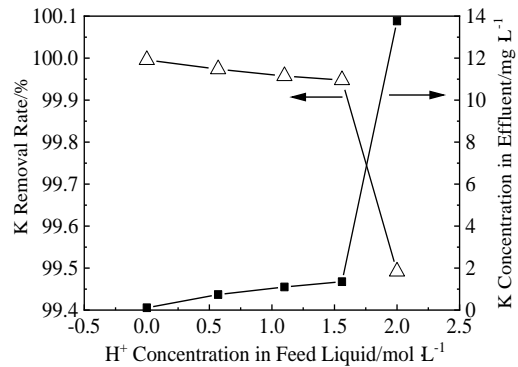


图 6 料液 H⁺浓度对 K 脱除率的影响

Fig.6 Effect of H⁺ concentration in feed liquid on K removal rate

表 6 料液酸碱度对 K 脱除率的影响
Table 6 Effect of acidity and alkalinity of feed liquid on K removal rate

Acidity and alkalinity	Volume of effluent/mL	Concentration of K in effluent/mg L ⁻¹	K removal rate, Y/%
2.00 mol L ⁻¹ H ⁺	81	13.77	99.49
1.56 mol L ⁻¹ H ⁺	85	1.35	99.95
1.10 mol L ⁻¹ H ⁺	85	1.10	99.96
0.57 mol L ⁻¹ H ⁺	78	0.74	99.97
0.00 mol L ⁻¹ H ⁺ (stock solution)	88	0.11	99.99
2.00 mol L ⁻¹ ammonia	93	0.59	99.98
2.00 mol L ⁻¹ NaOH	91	598.80	75.18

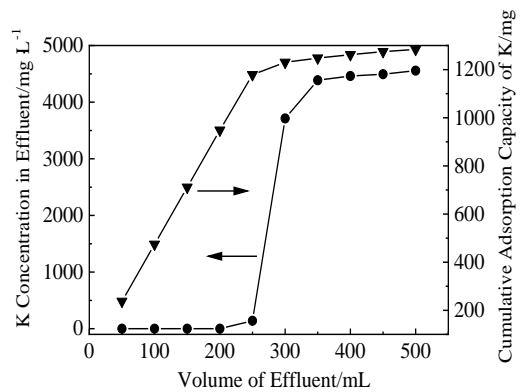


图 7 K 吸附曲线

Fig.7 Adsorption curve of K

2.3 高纯铼酸铵的制备

取上述纯 HReO_4 溶液通过添加优级纯氨水中和, 控制终点 pH 为 7~8, 再经浓缩结晶和重结晶处理, 制得高纯铼酸铵, 在此过程主要考察重结晶次数对铼酸铵纯度的影响, 其结果如表 8 所示。

由表 8 可知, 随着结晶次数的增加, 铼酸铵中 W、Mo 含量降低, 而 K 含量却升高。这与文献[23, 24]报道的“粗铼酸铵重结晶过程中, 溶液中 K 随 NH_4ReO_4 析出而析出, 且高达 99% 的 K 进入铼酸铵晶体中”是一致的; 但当重结晶次数大于 1 时, 铼酸铵中的 K 含量 > 0.0010%, 不符合 YS/T 894-2018 标准中铼酸铵优等品要求, 且重结晶次数越多, 会导致铼回收率降低。因此采用浓缩结晶+1 次重结晶工序从纯 HReO_4 溶液制取高纯铼酸铵。

再另取 5000 mL 纯 HReO_4 溶液, 通过添加优级纯氨水中和, 控制终点 pH 为 7~8, 再经浓缩结晶+1 次重结晶, 制得高纯铼酸铵, 而结晶母液残留 Re 浓度较高, 可返回 C160 树脂进行除杂处理。所得高纯铼酸铵(NH_4ReO_4), 纯度 $\geq 99.99\%$, 其化学成分如表 9 所示, SEM 形貌和 XRD 物相分别如图 8 和图 9 所示。

由表 9 可知, KReO_4 经 C160 树脂转型除杂-氨水中和-浓缩结晶-1 次重结晶所得铼酸铵纯度达到 99.99% 以上, 其它杂质含量均符合 YS/T 894-2018 标

准中铼酸铵优等品要求。

由图 8 和图 9 可知, 所得高纯铼酸铵其形貌主要为树枝状, XRD 图谱表明其物相组成为 NH_4ReO_4 。

表 7 C160 树脂吸附前后溶液化学成分变化情况

Table 7 Chemical composition changes of solution before and after adsorption by C160 resin (mg L^{-1})

Solution	Re	K	Na	Ca	Fe	W	Mo	Mg
KReO_4	5442	909.6	1.15	6.08	<0.10	<0.10	<0.10	0.21
HReO_4	5612	0.23	<0.10	0.21	<0.10	<0.10	<0.10	0.05

表 8 重结晶次数对铼酸铵中杂质去除的影响

Table 8 Effect of recrystallization times on impurity removal in ammonium rhenate (%)

Recrystallization number	K	W	Mo
Direct concentration and crystallization	0.0008	0.0005	0.0005
First recrystallization	0.0010	0.0003	0.0003
Second recrystallization	0.0012	0.0003	0.0002
Third recrystallization	0.0018	0.0002	0.0003

表 9 高纯铼酸铵化学成分

Table 9 Main chemical composition of high purity ammonium rhenate NH_4ReO_4 ($\omega/\%$)

K	Pb	Ca	Fe	W	Na	Mo	Si	Cu	Sn	Mn	Mg	Ni	As	Zn	Co
<0.0010	<0.0003	<0.0010	<0.0003	<0.0003	<0.0010	<0.0003	<0.0010	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003

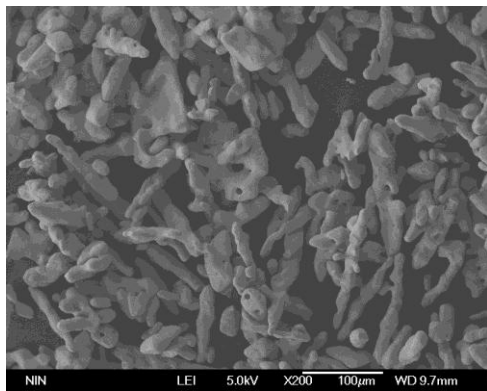


图 8 高纯铼酸铵 SEM 形貌

Fig.8 SEM morphology of high purity ammonium rhenium

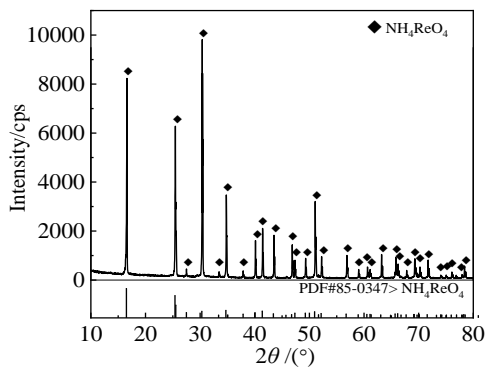


图 9 高纯铼酸铵 XRD 图谱

Fig.9 XRD pattern of high purity ammonium rhenate

3 结 论

1) 从沉钨钼后液中制备铼酸钾时, 采用浓缩前加入 10 倍理论用量的 KCl 固体, 蒸发浓缩至 Re 浓度大于 22.00 g L^{-1} 后, 冷却至室温下结晶 12 h 以上, 所得 KReO_4 其主要杂质 Na、Ca、Fe、Cl 含量均小于 1.00%, 特别是 W、Mo 含量均小于 0.10%, 且 Re 结晶率可达 94.92%~98.38%; 所得 KReO_4 形貌主要为菱形, 白色晶体的物相与 KReO_4 标准图谱一致, 且没有其他杂峰。

2) 铼酸钾的离子交换转型及提纯适宜工艺参数为: 选用 C160 阳离子树脂, 且采用 $1.00 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 溶液进行预处理转型为 C160(H^+ 型)树脂; 采用动态法脱 K, KReO_4 溶液控制中性为宜, 料液流速控制为 2 BVs h^{-1} 。在此条件下, C160 树脂对 K^+ 穿透容量和饱和容量分别为 117.87 和 128.39 g L^{-1} , 且树脂床层的利用率达到 91.81%; 所得纯 HReO_4 溶液中 K、Na、Ca、Fe、W、Mo、Mg 浓度均降至 0.50 mg L^{-1} 以下。

3) 通过添加优级纯氨水中和 HReO_4 溶液, 控制终点 pH 为 7~8, 再经浓缩结晶+1 次重结晶, 所得铼酸铵纯度达到 99.99% 以上, 其它杂质含量均符合 YS/T 894-2018 标准中铼酸铵优等品要求, 其 SEM 形貌为树枝状, 其物相组成为 NH_4ReO_4 。

参考文献 References

- [1] Zhou Lingzhi (周令治), Chen Shaochun (陈少纯). *Extraction Metallurgy of Scattered Metals*(稀散金属提取冶金)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 71
- [2] Kesime U, Chrysanthou A, Catulli M. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 82: 150
- [3] Chen X, Tan Z, Wu Y F *et al. Thermal Science and Engineering Progress*[J], 2020, 19: 100 563
- [4] Ye L G, Zhen O Y, Chen Y M *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2020, 87: 105 148
- [5] Levin A M, Levchuk O M. *Russian Metallurgy (Metally)*[J], 2017 (1): 47
- [6] Зеликман А Н, Song Chenguang(宋晨光), Lu Yuze(陆雨泽). *Rare Metal Metallurgy*(稀有金属冶金学)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982: 321
- [7] Palant A A, Bryukvin V A, Levin A M *et al. Russian Metallurgy (Metally)*[J], 2011(3): 185
- [8] Agapova L Y, Ponomareva E I, Abisheva Z S. *Hydrometallurgy*[J], 2001, 60(2): 117
- [9] Ma Rongjun(马荣骏). *Ion Exchange Application in Hydro-metallurgy*(离子交换在湿法冶金中的应用)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991: 140
- [10] Leszczynska-Sejda K, Benke G, Chmielarz A *et al. Hydrometallurgy*[J], 2007, 89(3-4): 289
- [11] Sumida I, Kawano Y, Hamamoto M. US Patent, 20150107414 [P]. 2015
- [12] Zhang Jiarun(张家润), Liu Zhiyong(刘志勇), Liu Zhihong(刘志宏) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2020, 25(4): 273
- [13] Leszczynska-Sejda K, Majewski T, Benke G *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 513(2): 347
- [14] Chen Kunkun(陈昆昆), Cao Qigao(操齐高), Zhang Bosheng(张卜升) *et al. Nonferrous Metals, Extractive Metallurgy*(有色金属, 冶炼部分)[J], 2020(9): 54
- [15] Chen Kunkun(陈昆昆), Cao Qigao(操齐高), Meng Hanqi(孟晗琪) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 279
- [16] Yin Xieshi(印协世). *Tungsten-rhenium Alloy and Tungsten-rhenium Thermocouple*(钨铼合金和钨铼热电偶)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992: 42
- [17] Chen Kunkun(陈昆昆), Meng Hanqi(孟晗琪), Wu Yongqian(吴永谦) *et al. Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2016, 44(6): 26
- [18] Chen Kunkun(陈昆昆), Cao Qigao(操齐高), Zhang Bosheng(张卜升) *et al. Nonferrous Metals, (Extractive Metallurgy)*(有色金属, 冶炼部分)[J], 2019(9): 45
- [19] Li Yudan(李玉丹), Wang Dewu(王德武), Zhang Shaofeng(张少峰) *et al. Journal of Hebei University of Technology*(河北工业大学学报)[J], 2014, 43(3): 38
- [20] Zhong Luping(钟禄平), Liu Jiaqi(刘家祺), Ma Jinghuan(马敬环) *et al. Ion Exchange and Adsorption*(离子交换与吸附)[J], 2004, 20(4): 357
- [21] Zhang Qixiu(张启修). *Metallurgical Separation Science and Engineering*(冶金分离科学与工程)[M]. Beijing: Science Press, 2004: 132
- [22] Ye Zhenhua(叶振华), Song Qing(宋清), Xu Jiami(徐家鼎) *et al. Chemical Engineering Handbook Chapter 17 Adsorption and Ion Exchange*(化学工程手册 第 17 篇 吸附与离子交换)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1985: 144
- [23] Zagorodnyaya A N, Sharipova A S, Linnik K A *et al. Theor Found Chem Eng*[J], 2018, 52: 717
- [24] Zagorodnyaya A N, Abisheva Z S, Agapova L Y *et al. Theor Found Chem Eng*[J], 2019, 53: 841

Preparation of High Purity Ammonium Rhenate from the Solution After Precipitation of Tungsten and Molybdenum

Chen Kunkun^{1,2}, Li Linbo¹, Cao Qigao², Meng Hanqi²

(1. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Potassium rhenate was obtained from the solution after precipitation of tungsten and molybdenum by potassium chloride precipitation reaction. Then potassium rhenate solution was converted into perrhenic acid solution by ion exchange method. Finally, high purity ammonium rhenate was obtained by ammonia neutralization-concentrated crystallization-recrystallization. The results show that KCl solid is added to the solution after precipitation of W and Mo, and then concentrated to precipitate KReO_4 white crystal. The contents of main impurities Na, Ca, Fe and Cl in potassium rhenate are less than 1.00%, especially the contents of W and Mo are less than 0.10%, and the crystallization rate of Re can reach 94.92%~98.38%. K is removed by dynamic method with C160 (H^+ type) resin. When the pH of KReO_4 solution is neutral and the flow rate of feed is 2 BVs h^{-1} , the K^+ penetration capacity and saturation capacity of C160 resin are 117.87 and 128.39 g L^{-1} , respectively, and the utilization rate of resin reaches 91.81%. The concentrations of K, Na, Ca, Fe, W, Mo and Mg in the obtained pure HReO_4 solution are all below 0.50 mg L^{-1} . The HReO_4 solution is neutralized by adding high-grade pure ammonia, controlling the end-point pH to 7~8, and then concentrated and crystallized with one recrystallization. The purity of the obtained ammonium rhenate is more than 99.99%, of which the SEM morphology is dendritic.

Key words: solution after precipitation of tungsten and molybdenum; potassium rhenate; concentrated crystallization; ion exchange; ammonium rhenate

Corresponding author: Chen Kunkun, Candidate for Ph. D., Senior Engineer, Electronic Materials Institute, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: chen_k_007@163.com