

世界铼资源及市场现状^{*}

刘红召^{1,2,3}, 王威^{1,2,3}, 曹耀华^{1,2,3}, 高照国^{1,2,3}

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 郑州 450006; 2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 郑州 450006; 3. 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 郑州 450006)

摘要: 铼是一种稀有高熔点金属, 在高温合金、催化剂和其他领域有着极为重要的用途, 铼主要赋存在辉钼矿中, 在钼冶炼过程中作为副产品进行回收, 对铼资源及近年来市场变化情况进行了综述。

关键词: 铼; 辉钼矿; 资源; 市场; 价格

中图分类号: TD983 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2014)05-0055-04

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2014.05.014

World Rhenium Resources and Market Situation

LIU Hong-zhao^{1,2,3}, WANG Wei^{1,2,3}, CAO Yao-hua^{1,2,3}, GAO Zhao-guo^{1,2,3}

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China; 2. National Research Center of Multipurpose Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Zhengzhou 450006, China; 3. Comprehensive utilization key laboratory of gold resource in Henan province, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: Rhenium, kind of rare metal with high melting point, has wide application in high temperature alloy, catalysts and other fields. Rhenium mainly occurs in molybdenite. Rhenium is mostly recovered from molybdenite concentrates roasting process as a by-product. In this article, the rhenium resources and market status were summarized.

Key words: rhenium; molybdenite; resources; market; price

1 引言

金属铼(Re)是一种稀有高熔点金属, 在工业上有着重要的用途。由于铼资源很少有独立的矿床, 多以伴生矿的形式存在, 主要分布在黄铜矿和辉钼矿中, 因此, 铼主要是钼矿、铜矿的开发利用过程中的副产品。由于铼氧化物极易升华, 在钼精矿焙烧和铜矿的冶炼过程中, 铼进入到烟气淋洗液中, 通过离子交换或者萃取的方式进一步富集铼, 然后通过

结晶、再结晶的技术方法得到纯度较高的铼产品。

近年来, 随着资源储量的变动、经济形势的变化以及铼用途的进一步拓展, 铼在资源量、市场情况都有所变动; 我国的铼主要分布在辉钼矿中, 由于钼伴生铼含量较低, 开发利用的经济可行性较差, 需要进一步加大对钼伴生铼资源综合利用技术开发的投入, 寻求经济合理的技术路线对铼进行综合回收。本文对铼的资源情况以及市场情况进行了综述, 以提高我国相关研究人员对铼资源回收的重视程度。

* 收稿日期: 2014-08-16; 修回日期: 2014-09-21

基金项目: 国土资源公益性行业专项(编号: 201311024-2)

作者简介: 刘红召(1980-), 河南舞钢人, 助理研究员, 主要从事矿产资源综合利用研究工作。

2 铼的用途

铼具有优良的物理化学性能,在铼的电子结构中,其未饱和的 4d 层 5 个电子易于放出,而 6s 层的 2 个电子又易于参与作用而形成共价键;加上铼的其晶格参数较大。因此,铼及其化合物具有优异的催化活性。铼是最难熔的金属之一,其熔点高达 3 180 ℃,金属铼机械强度高、具有良好的塑性、优异的机械稳定性,并且金属铼没有脆性临界转变温度,在高温和急冷急热条件下均有很好的抗蠕变性能,适于超高温和强热震工作环境^[1]。

优良的性能决定着铼具有重要的用途,在部分领域甚至是不可替代的。铼主要应用于石油重整催化剂和超级合金,其用量分别占到铼产品用量的 20% 和 70%,铂-铼催化剂用于石油化工中的高辛烷值烃的重整,主要是无铅汽油的生产。铼的添加能大幅提高钨、钼、铬的强度和塑性,人们把这种现象称为“铼效应”。添加少量(3%~5%)的铼能够使钨的再结晶起始温度升高 300~500 ℃;另外,铼能够提高镍基超级合金在高温(1 000 ℃)使用环境下的力学性能。含铼超级合金可以用于到飞机发动机涡轮元件,铼合金还应用到坩埚、电触头、电磁铁、电子管、靶材、加热元器件、电离真空计、质谱仪、金属喷涂、半导体、温度控制、热电偶、真空管以及其他领域^[2]。

3 铼资源情况

3.1 铼的赋存状态

铼是一种稀散金属,在地壳中的含量约为 1×10^{-9} 左右,至今没有找到铼的单一的可工业开采矿物。唯一发现的独立铼矿物位于俄罗斯千岛群岛之一择捉岛上的库德里亚维火山(Kudriavy)上,科学家在 1994 年在该地首次发现铼独立矿物,这种矿物在火山喷气孔凝聚形成,成份主要为二硫化铼^[3]。

含铼的矿物主要是硫铜矿(CuReS_4)和辉钼铜矿,其铼的含量分别为 3~15 g/t 和 1~400 g/t,其次,个别黄铁矿含有约 1~3 g/t 的铼,铌铁矿中含 0.4 g/t 的铼,海水中也含有约 0.008 g/t 的铼^[4],另外,美国南部的一些铀矿、俄罗斯的页岩、某些石油产品燃烧后的烟灰中也还有一定的铼,但具体的含量数据未见报道^[5]。

世界上主要的含铼矿区主要有美国的阿霍斑岩铜钼矿床、伊朗的萨尔切什迈斑岩铜钼矿床、智利的埃尔·萨尔瓦多钼矿、智利的丘基卡马达铜钼矿和哈萨克斯坦的杰兹卡兹甘铜矿。其中,美国亚利桑那州的阿霍斑岩铜钼矿床中的辉钼矿含铼最高,为 2 000 g/t。伊朗的萨尔切什迈斑岩铜钼矿床中的辉钼矿含铼 1 400~1 800 g/t。智利的 2 个特大型斑岩铜钼矿床,埃尔·萨尔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 700~800 g/t 和 200~300 g/t。俄罗斯的钨钼矿床中的辉钼矿含铼 200 g/t。哈萨克斯坦的杰兹卡兹甘铜矿含铼约 400~500 g/t,这是目前世界上唯一未与辉钼矿共生的铼矿物^[6-7]。

3.2 世界铼资源储量

世界上已探明的铼储量为 2 500 t 左右(如表 1),基础储量为 7 300~10 300 t^[8],93% 的铼资源分布在西半球。已探明的储量中有 99% 的铼与辉钼矿或硫化铜矿物共生,所以说世界的铼主要储藏于盛产铜和钼的国家^[8],主要分布在智利、美国、俄罗斯、哈萨克斯坦等国家,其中智利的铼储量在 1 300 t,储量占世界总储量的一半以上。

表 1 世界铼资源储量分布

国家	美国	艾美尼亚	加拿大	智利	哈萨克斯坦	秘鲁	俄罗斯	其他	合计
储量	390	95	32	1 300	190	45	310	91	2 500

注:来源于美国地质调查局矿产资源表。

3.3 我国铼资源储量

我国铼资源储量目前并没有较为明确的统计数据,较为常见的是,我国铼的保有储量仅为 237 t,有铼矿 11 处,分布于 9 个省,主要分布于江西德兴、湖南宝山、陕西洛南和金堆城、河南栾川及吉林大黑山等地^[9-10]。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%^[8]。

吴继烈^[11]在 2002 年报道称江铜铼的储量超过 600 t,而龚益彬^[12]在 2008 年报道中提到德兴铜矿探明钼金属储量 27 万吨,铼金属储量约 1 000 t,钼金属储量占中国储量的 16%,铼金属储量占世界的 10%,占中国的 80% 以上。江西德兴铜矿钼精矿含铼 600~700 g/t^[13-14],辉钼矿经回转窑氧化焙烧后,有 60% 左右的铼金属以 Re_2O_7 形态升华到烟气中。经对烟气中 Re_2O_7 的喷淋吸收后,淋洗液中铼

含量在 0.4 ~ 0.6 g/L, 钼含量在 0.8 ~ 1.0 g/L 之间。

栾川钼矿是矽卡岩型钼矿床, 矿区伴生铼 135.39 t^[15], 栾川钼矿由于铼在钼精矿中的品位比较低, 约 11 ~ 30 g/t 之间^[16]。其中三道庄矿区伴生铼金属量 24.42 t, 平均品位 0.002%^[17]。笔者通过调研, 发现其回转窑焙烧淋洗液中含铼 20 ~ 60 mg/L, 多膛炉焙烧淋洗液中含铼 120 ~ 180 mg/L, 虽然该地区铼储量巨大, 但没有合理的工艺对铼进行回收利用。

陕西省东秦岭地区有丰富的钼资源, 同时钼伴生铼资源也相当丰富, 不同钼矿区铼含量如表 2 所

表 2 陕西秦岭东部地区不同钼矿床中辉钼矿的含铼量							/(g · t ⁻¹)
矿床名称	金堆城钼矿	石家湾钼矿	木龙沟铁钼矿	南台钼钼矿	文公岭钼矿	桃园钼矿	大石沟铅钼矿
成因类型	斑岩型	斑岩型	矽卡岩型	爆发角砾岩热液型	爆发角砾岩热液型	正长斑岩型	碳酸岩岩脉型
规模	特大型	大型	中型	中型	小型	中型	大型
辉钼矿品均含铼	16	22	84	4	249	11	483

我国其他地区也有钼伴生铼资源, 辽宁杨家杖子钼矿伴生铼的规模较小, 金属铼的探明储量 7 t, 保有储量 4 t 左右; 湖南宝山钼矿中金属铼的含量较高, 钼精矿中含铼万分之五左右; 四川地调院在沐川县民主一太平一带发现沉积砂岩型铼钼(俄) 矿点, 辉钼矿中铼含量在 209 ~ 265 g/t 之间^[20]。我国探明不少新的斑岩型铜钼矿床, 如玉龙铜钼矿床、马场坪铜钼矿床、多宝山铜钼矿床、富家坞铜钼矿床和乌奴格吐铜钼矿床等, 这些矿床含铼多少不一, 其含量和储量正在研讨中^[8]。

4 铼市场情况

4.1 铼生产现状

从铼的生产来源看, 主要是从作为铜矿副产品回收的辉钼矿以及单独的辉钼矿中提取, 此外, 哈萨克斯坦杰兹卡兹甘(Dzhezkazgan) 独有的不含钼的铜 - 铼矿、某些石油产品燃烧后的烟灰、俄罗斯的页岩、俄罗斯诺里尔斯克镍公司的铜副产品等也产出铼。从铼的生产国家来看, 主要来源是铜钼产量大的国家, 例如智利、美国、波兰、乌兹别克斯坦等国家, 近一半的铼产品来自于智利的 MOLYMET 公司。世界上不同国家铼产品分布如表 3 所示, 从表中数据可以看出, 但金属铼的产能从 2008 年以来, 除 2009 年产量突然增加外, 其他时间呈稳步提高的态

示^[18]。其中特大型斑岩型钼矿金堆城钼矿, 铼在原矿中含量为 35 g/t, 经选矿富集, 主要集中于钼精矿中, 含量大约在 0.002% 左右, 达到综合回收指标^[19], 虽然开展了较多的研究工作, 但目前仍没有较为经济可行的工艺进行回收。黄龙铺大石沟铅钼矿中伴生的铼金属价值巨大, 根据《陕西省洛南县黄龙铺钼矿区详细普查地质报告》, 黄龙铺大石沟矿段钼精矿中的铼储量为 67.57 t, 且品位比金堆城钼矿高出 50 ~ 100 倍。陕西地区的文公岭钼矿、木龙沟铁钼矿中铼含量也比较高, 分别达到 249 g/t、84 g/t。

势。国内的铼主要来源于江西铜业, 江西铜业采用萃取法对淋洗液中的铼进行回收, 2013 年高铼酸铵产量为 3 056 Kg^[21]。

表 3 世界铼产量						/kg
国家	2008	2009	2010	2011	2012	2013
爱美尼亚	400	400	400	600	600	350
加拿大	-	-	1 000	-	-	-
智利	27 600	25 000	25 000	27 000	27 000	27 000
哈萨克斯坦	5 500	3 000	2 000	3 000	3 000	-
韩国	-	-	-	500	500	3 000
秘鲁	-	-	5 000	-	-	-
波兰	3 391	2 422	4 700	6 000	6 200	6 000
俄罗斯	1 500	1 500	1 500	500	500	1 500
乌兹别克斯坦	2 000	2 000	-	3 000	3 000	5 400
美国	7 910	5 580	6 100	8 610	9 400	8 100
其他	1 500	2 000	1 500	1 500	1 500	1 500
总计	44 800	50 300	47 200	50 700	52 000	53 000

注: 来源于美国地质调查局矿产资源表。

4.2 铼价格变化

铼金属(Metal pellets, 99.99% pure) 自 2005 年以来的变化如表 4 所示, 可以看出铼价格从 2005 年开始快速增长, 在 2008 年达到最高, 2010 ~ 2013 年基本保持下降的趋势。从供给方面看, 铼产量持续呈上升趋势; 而从市场需求方面看, 作为石油加氢催化剂用的铼需求基本保持稳定甚至小幅度上升, 关

于替代铈金属的加氢催化剂方面的研究也比较多,但还没有大规模应用;作为飞机发动机超级合金用铈则随着科技进步,研发出的新型超级合金可以将铈含量降低到原来用量的一半,这可能是铈价格从2008 年以来有所降低的原因之一。

从国内来说,随着我国航空发动机技术的日益成熟,航空发动机制造对铈的需求将大幅度提高,这对铈价格的提高是一个重要的推动因素。

表4 铈的价格变化					美元/千克
年份	2005	2006	2007	2008	2009
铈价格	1 100	5 500	8 500	10 400	7 500
年份	2010	2011	2012	2013	
铈价格	4 720	4 670	4 040	3 200	

注:来源于美国地质调查局。

5 小结

铈因其特殊的性质,在石油加氢催化和超级合金方面有着不可替代的用途。随着科技水平的提高,其在诸多领域将发挥更大的作用。铈主要赋存在辉钼矿中,在钼产量较大的国家有着较大的铈产量。世界上铈产量基本保持小幅度上升的趋势,铈价格自2005 年以来波动幅度较大,但整体上还是维持在较高的价格水平。我国辉钼矿资源中铈含量较低,产能也较小,目前具有规模产能的仅仅有江西铜业一家,铈资源保障程度低,需要进一步加大对低含量铈资源综合回收的投入,开发出经济合理的工艺技术方法,实现钼伴生铈资源的回收,以满足我国未来航空发动机对铈的需求。

参考文献:

[1] 程挺宇,熊宁,彭楷元,等. 铈及铈合金的应用现状及制造技术[J]. 稀有金属材料与工程,2009,38(2):373 - 375.

[2] Désirée E. Polyak. Mineral commodity summaries [R]. Reston; U. S. Geological Survey, 2014. 2.

[3] Kremenetsky, A. A. , Chaplygin, I. V. Concentration of rhenium and other rare metals in gases of the Kudryavy Volca-

no (Iturup Island, Kurile Islands) [J]. Doklady Earth Sciences. 2010,430(1): 114 - 119.

[4] 张德尧. 铈资源及其应用[J]. 稀有金属快报,2002(2): 15 - 16.

[5] 兰兴华,彭如清. 铈的资源、应用和市场[J]. 中国钼业, 2000,24(1):11 - 12.

[6] 张文钰. 铈的生产与应用研究进展[J]. 中国钼业,2008, 32(4):5 - 6.

[7] 张文钰,李枢本. 钼矿选矿[M]. 北京:冶金工业出版社, 1989. 10.

[8] 吴贤,李来平,张文钰,等. 铈的性质及铈资源分布[J]. 矿业快报,2008,11(11):67 - 69.

[9] 彭真,罗明标,花榕,等. 从矿石中回收铈的研究进展[J]. 湿法冶金,2012,31(2):76 - 78.

[10] 董海刚,刘杨,范兴祥,等. 铈的回收技术研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分),2013(6):30 - 32.

[11] 吴继烈. 江西铜业公司贵金属及铈、钼生产评述[J]. 贵金属,2003,23(1):57 - 59.

[12] 龚益彬. 新技术公司钼精矿加工生产综述及发展对策[J]. 铜业工程,2008(4):18 - 20.

[13] 林春生,高青松. 用201×7树脂离子交换法回收淋洗液中铈的研究[J]. 中国钼业,2009,33(3):30 - 31.

[14] 王城华. 德兴铜矿伴生有价元素回收的生产实践[J]. 金属矿山,2006(5):77 - 79.

[15] 崔世俊,郭娜娜. 栾川县将对二百七十七座尾矿库综合利用[J]. 资源导刊,2013(9):34.

[16] 张斌,汪毅,张井钊,等. 栾川钼精矿中铈回收工艺技术 方案[J]. 中国钼业,2009,33(5):20 - 21.

[17] 张燕红,崔延遂. 三道庄多金属共生矿综合利用浅析 [J]. 矿产保护与利用,2003(6):27 - 31.

[18] 陈福根. 陕西秦岭东部相矿床(大石沟矿床为主)中辉 钼矿内的铈[J]. 陕西地质,1987,5(2):59 - 66.

[19] 张培安. 金堆城钼矿床有价元素的综合回收利用研究 [J]. 有色金属(冶炼部分),2002(5):1 - 4.

[20] 曹志敏,骆耀南,王汝成,等. 沐川太平砂岩型铈钼 (钒)矿点的地质特征和矿化时代[J]. 地质学报, 2002,76(1):95 - 98.

[21] 李保民. 江西铜业股份有限公司2013 年报[R]. 鹰潭: 江西铜业股份有限公司,2014:7.