

富铼渣浸出工艺改进试验研究

邵传兵^{1,2}, 腾志功³, 鲁兴武^{1,2}, 汪友元^{1,2}, 余江鸿^{1,2}, 王长征^{1,2}

(1. 西北矿冶研究院冶金新材料研究所, 甘肃 白银 730900; 2. 甘肃省有色金属冶炼新工艺及伴生稀散金属高效综合利用重点实验室, 甘肃 白银 730900; 3. 白银有色集团股份有限公司铜业公司, 甘肃 白银 730900)

[摘 要] 针对某铜业公司铼酸铵回收系统铼浸出率不高及产品铼酸铵品位较低的现实情况, 将原有的高酸氧化浸出改为单一双氧水体系氧化浸出, 采取实验室小型试验研究方式, 进行富铼渣浸出工艺改进试验研究。试验结果表明: 在双氧水用量 400 mL/100 g 渣、时间 120 min、浸出温度 70 ℃ 条件下, 浸出液中铼的浓度可达 1 988 mg/L, 相较原有生产工艺, 铼浸出率得到大幅提高, 平均达到 90% 以上; 同时杂质铋、砷的浓度分别从 110 ~ 150 mg/L 和 260 ~ 400 mg/L 下降到 33.62 mg/L 和 14.35 mg/L, 杂质浸出明显降低。

[关键词] 污酸硫化沉淀; 含铼高砷高铜硫化渣; 铼酸铵; 铼浸出率; 双氧水浸出; 过硫酸钠高酸浸出; 杂质浸出率; 有害元素铋、砷

[中图分类号] TF841.8; TF811 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2021)03-0091-04
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.03.016

某铜业公司原矿中含有少量稀有高熔点金属铼, 在整个铜生产系统中, 铼大量富集于含硫烟气净化所产的污酸中^[1-3]。为了回收稀有元素铼, 提高经济效益, 厂方采用硫代硫酸钠分解沉淀-富铼渣-高酸氧化浸出-溶剂萃取-蒸发结晶制取铼酸铵的生产工艺回收高价值铼产品。

根据目前生产运行情况, 铼酸铵生产系统暴露出如下两方面主要问题: ①富铼渣浸出过程铼浸出率不高, 仅有 60% 左右, 富铼渣浸出渣含铼 0.4% 左右, 仍然含有较高经济价值的金属物料; ②产品高铼酸铵纯度低, 生产出来的铼酸铵产品, 含铼不足 40%, 而市场上销售的铼产品含铼大于 69%。

本文主要从富铼渣的浸出工艺进行改进试验研究, 以期提高铼的浸出率, 降低浸出液中有害杂质的含量, 为生产高品质铼酸铵创造条件。

1 试验

1.1 试验原料、试剂及设备

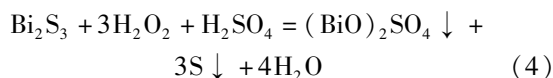
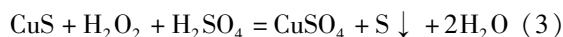
试验原料为铜冶炼厂硫酸车间污酸硫化沉淀得到的含铼高砷高铜硫化渣(富铼渣)。主要成分质量百分比: Re 0.985%, Cu 21.55%, Bi 20.52%, As 10.74%, Zn 0.44%, Cd 0.069%, Sb 0.39%, S 22.07%。对富铼渣进行物相分析, 主要成分为不溶性金属硫化物, 其中铜主要以 CuS 存在, 铋以 Bi₂S₃、锌以 ZnS、砷以 As₂S₃ 形态存在, 而铼主要以 ReS₂ 形态存在^[4]。

试验用试剂为工业硫酸(93%)和双氧水(30%, 工业级)。

主要试验设备有磁力搅拌器、真空泵、真空干燥箱。

1.2 试验原理及主要化学反应

根据铼的化学性质, 采用氧化处理可以实现固态 ReS₂ 向 Re₂O₇ 的转化, 继而转化为水溶性高铼酸根, 实现铼的浸出。主要化学反应见式(1)~(4)。



[收稿日期] 2020-11-26 [修订日期] 2021-01-03

[录用日期] 2021-01-05 [出版日期] 2021-06-28

[作者简介] 邵传兵(1975—), 男, 四川崇州人, 大专, 高级工程师, 主要从事重有色金属冶炼资源综合回收和技术咨询工作。

[引用格式] 邵传兵, 腾志功, 鲁兴武, 等. 富铼渣浸出工艺改进试验研究[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(3): 91-94.

2 试验结果与讨论

2.1 双氧水用量对铼、铜、砷、铋浸出率的影响

取富铼渣 100 g, 固定试验条件: 初始硫酸酸度 30 g/L、液固比 4:1、浸出温度 80 ℃、浸出时间 1 h, 变动氧化剂双氧水加入量, 考察双氧水加入量为 250 mL、300 mL、350 mL、400 mL、450 mL 时富铼渣中铼、铜、砷、铋浸出率的变化规律, 试验结果见图 1。

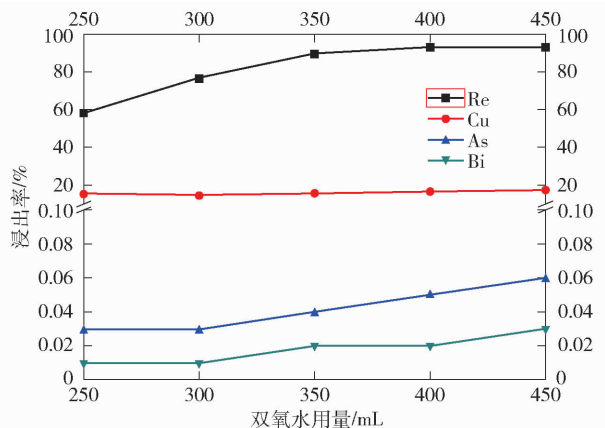


图1 双氧水用量对各元素浸出率的影响

从图 1 可以发现, As、Bi 的浸出率一直很低, 受双氧水加入量的影响很小, 分析原因主要是砷、铋的反应产物因为在水中溶解度低或水解留在渣中所致; 铜浸出率受双氧水加入量影响不大, 基本维持不变; Re 的浸出率则受双氧水加入量的影响很大, 当双氧水加入量达到 400 mL 后, 浸出率趋于平稳。因此, 双氧水加入量以 400 mL 为宜, 继续增加用量会增加无谓的生产成本, 于生产不利。

2.2 初始硫酸浓度对铼、铜、砷、铋浸出率的影响

取富铼渣 100 g, 固定试验条件: 双氧水用量 400 mL、液固比 4:1、浸出温度 80 ℃、浸出时间 1 h, 变动初始硫酸浓度, 考察硫酸浓度为 10 g/L、20 g/L、30 g/L、40 g/L、50 g/L 时富铼渣中铼、铜、砷、铋浸出率的变化规律, 试验结果见图 2。

从图 2 可以发现, As、Bi 的浸出率一直很低, 受初始硫酸浓度的影响很小, 分析原因主要是 As、Bi 的反应产物在水中溶解度低或水解留在渣中; Re 的浸出率也几乎不受初始硫酸浓度的影响, 浸出率维持在 93% 左右; Cu 的浸出率则受初始硫酸浓度的影响很大, 当浓度由 10 g/L 增加至 50 g/L 时, 浸出率几乎升至原来的 3 倍。为了提高后续溶剂萃取的分离效果, 采取浸出初始硫酸浓度为 0, 即不加硫酸

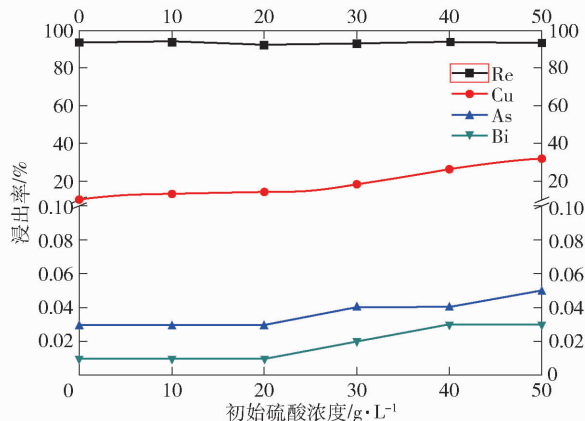


图2 初始硫酸浓度对各元素浸出率的影响

的纯双氧水浸出体系。

2.3 浸出时间对铼、铜、砷、铋浸出率的影响

取富铼渣 100 g, 固定试验条件: 双氧水用量 400 mL、液固比 4:1、浸出温度 80 ℃、初始硫酸浓度为 0, 改变浸出时间, 考察浸出时间为 30 min、60 min、90 min、120 min、150 min 时富铼渣中铼、铜、砷、铋浸出率的变化规律, 试验结果见图 3。

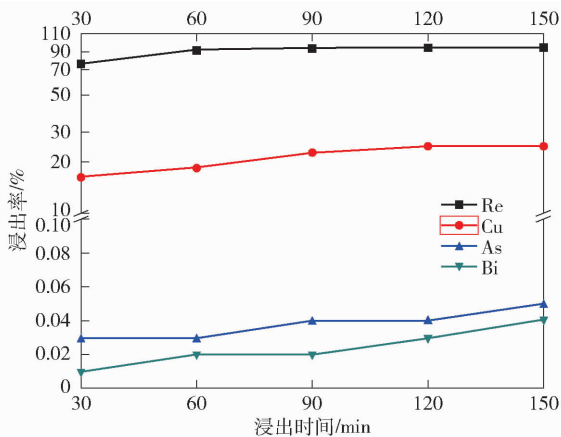


图3 浸出时间对各元素浸出率的影响

从图 3 可以发现, 随着浸出时间的延长, As、Bi 的浸出率几乎没有明显的变化; Re、Cu 的浸出率则有较为明显的提高, 而 Cu 的浸出率变化更为明显, 规律相同的是当反应时间增至 90 ~ 120 min 时, 浸出率均同步达到最大值。分析原因是随着时间的延长, 体系中氧化产物中硫酸量增多所致。因此, 反应时间以 90 ~ 120 min 为宜。事实上, 双氧水浸出的反应为剧烈氧化放热反应, 操作中必须严格控制双氧水的加料速率, 否则极易出现浆料冒槽的生产事故, 因而当浸出剂双氧水加入完成后几乎达到反应

平衡,此时浸出的时间正好处于 90 ~ 120 min 左右,没有必要再刻意延长浸出时间。

2.4 温度对铼、铜、砷、铋浸出率的影响

取富铼渣 100 g,固定试验条件:双氧水用量 400 mL、液固比 4:1、初始硫酸浓度为 0、浸出时间 120 min,改变浸出温度,考察温度为 50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃和 90 ℃时富铼渣中铼、铜、砷、铋浸出率的变化规律,试验结果见图 4。

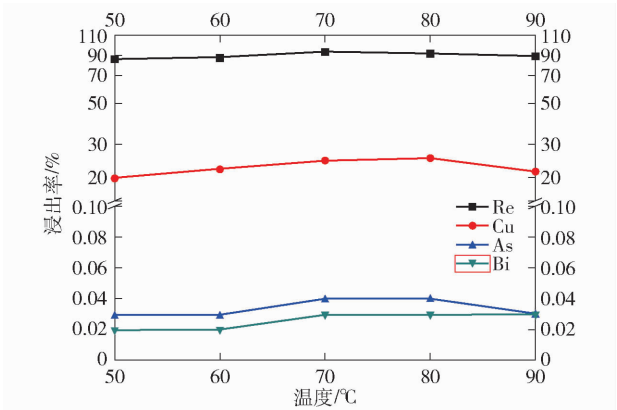


图 4 温度对各元素浸出率的影响

从图 4 可以发现,浸出温度对 As、Bi 的浸出率几乎没有明显的变化;而 Re、Cu 的浸出率则有一个最佳温度范围,且均处于 70 ℃左右。分析原因是温度处于较低范围时,浸出反应受动力学控制,温度高有利于提高元素浸出率;而当温度高于 70 ℃后,双氧水的分解速度快速增加,利用率反而降低。因此,反应温度控制在 70 ℃为佳。

2.5 浸出验证扩大试验与液固分离

根据浸出条件试验得到最佳条件组合,即双氧水(30%)用量为 400 mL/100 g 渣、初始硫酸浓度 0、浸出时间 120 min、温度 70 ℃,进行扩大浸出规模验证试验,同时也为后续萃取试验进行备液。

试验在 5 L 烧杯中进行,试验用料为 500 g 富铼渣。浸出反应完成后,分别用实验室中速过滤纸进行液固分离,再对滤液进行慢速定量滤纸精密过滤,以消除微量固体颗粒物对萃取过程造成乳化的不利影响。

浸出验证扩大试验结果见表 1。

浸出渣平均成分(质量百分比):Re 0.124%,

Cu 26.50%,Bi 33.62%,As 17.61%,Zn 0.21%,Cd 0.09%,Sb 0.74%,S 15.20%。浸出渣产率为 61%。

浸出液中铼的浓度达到 1 988 mg/L,而对溶液中铼的萃取产生较大负面影响的杂质离子铋、砷的浓度分别只有 33.62 mg/L 和 14.35 mg/L,对比厂方现有生产中铋、砷浓度 110 ~ 150 mg/L 和 260 ~ 400 mg/L,有害元素浸出率大大降低,为后续铼酸铵的提纯创造了良好条件。

表 1 浸出验证扩大试验条件及结果

试验序号	浸出率/%			
	Re	Cu	As	Bi
1	92.84	24.56	0.06	0.05
2	90.98	23.45	0.07	0.05
3	93.22	25.58	0.05	0.06
4	92.65	25.31	0.06	0.05
5	91.86	25.42	0.05	0.05

3 结论

在中性环境下用双氧水浸出取代过硫酸钠高酸浸出富铼渣,利用反应放热产生的热量即可实现富铼渣中铼的强化浸出,浸出率达到 90% 以上,相较于现有生产指标提高了 30% 左右,同时杂质的浸出率也得到有效控制,极大减轻了后续铼萃取系统的压力,为铼酸铵的提纯创造了先决条件。

为了验证试验成果的可靠性,需要在后期对浸出溶液进行系统而详实的萃取工艺试验研究,对比生产中的萃取结果,从铼与杂质元素的分离程度、铼萃取回收率、萃取体系乳化程度等方面综合评价中性浸出改进试验的实际效果,为最终生产工艺的改进打下坚实基础。

[参考文献]

[1] 王顺昌, 齐守智. 铼的资源、用途和市场[J]. 世界有色金属, 2001(2):12-14.

[2] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.

[3] 杜国山, 李少华, 邱爽. 钼精矿多膛炉焙烧烟气中铼的回收[J]. 矿冶, 2015, 24(S1): 132-134, 137.

[4] 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]. 中国铝业, 2015(4): 31-35.

Experimental research on improvement of leaching process of rich rhenium slag

SHAO Chuan-bing, TENG Zhi-gong, LU Xing-wu, WANG You-yuan, YU Jiang-hong, WANG Chang-zheng

Abstract: In view of the fact that the rhenium leaching rate of the ammonium rhenate recovery system is not high and the product ammonium rhenate grade is low, a copper industry company adopts a small-scale laboratory research method to conduct an experimental study on the improvement of the leaching process of the rich rhenium slag, in which, the original high acid oxidation leaching was changed to a single hydrogen peroxide system oxidation leaching. The results show that the concentration of rhenium in the leaching solution can reach 1 988 mg/L under the conditions of 400 mL/100 g slag, reaction time 120 min and leaching temperature of 70 °C. Compared with the original production process, the leaching rate of rhenium is greatly improved, reaching an average of over 90%. At the same time, the impurity concentrations of bismuth and arsenic decreased from 110 ~ 150 mg/L and 260 ~ 400 mg/L to 33.62 mg/L and 14.35 mg/L, respectively, and the leaching of impurities was significantly reduced.

Key words: sulfuration precipitation of contaminated acid; sulfide slag containing rhenium and high arsenic and copper; ammonium rhenium acid; rhenium leaching rate; H_2O_2 leaching; high acid leaching of sodium persulfate; leaching rate of impurities; hazardous elements bismuth, arsenic

2021 年中国长江经济带铜产业高峰论坛召开

6月3日,2021年中国长江经济带铜产业高峰论坛暨黄石市铜产业高质量发展大会在湖北省黄石市召开。本次会议由中国有色金属工业协会铜业分会、黄石市政府、上海期货交易所联合主办,黄石市经济和信息化局、大冶市政府、下陆区政府、北京安泰科信息股份有限公司、长江有色(厦门)科技股份有限公司共同承办。会议以“共谋新发展,‘铜’享新时代”为主题,助力中国以及长江经济带铜产业在新的发展环境下,向绿色、可持续、健康的高质量方向发展,为政府和企业提供了广泛的交流平台,搭建深入合作的桥梁。

中国有色金属工业协会副会长王健、湖北省黄石市市长吴锦、湖北省经济和信息化厅副厅长郭涛为大会致辞;工业和信息化部原材料司有色金属处江川、国务院发展研究中心宏观经济研究院江宇博士等嘉宾出席;大会开幕式由中国有色金属工业协会重金属部主任、铜业分会秘书长段绍甫主持。

王健指出行业发展主要呈现了三个特点:一是有色金属产量继续保持增长;二是企业实现利润成倍增加;三是固定资产投资额有所回升。当前我国铜产业正在经历从规模化发展向高质量发展的转型升级时期,既面临消费增长空间有限、上游资源紧缺、下游加工竞争激烈、要素成本上升、生态环保压力加大等约束和挑战,也有“一带一路”和国际产能合作、国家对战略性新兴产业支持力度大、“新基建”领域铜需求增长等发展机遇。一方面,以实现“双碳”目标为契机,推动铜行业企业加快技术升级和绿色转型,实现低碳可持续发展。另一方面,聚焦“长江经济带”,探讨区域发展战略带来的产业转移和布局优化的时代机遇,助推区域内铜产业实现高质量发展。

郭涛表示,黄石作为湖北省主要的铜产业生产基地,发展历史悠久、基础雄厚。大冶有色、中铜华中铜业等代表着湖北省铜冶炼和铜合金的最高水平。工业和信息化部印发的《产业发展与转移指导目录(2018年本)》,明确了黄石是该省唯一可以承接铜压延加工的城市。正在编制的《湖北省冶金行业“十四五”规划》中,也提出着力将黄石市打造成“华中铜谷”,成为我国主要的铜基新材料产业基地之一。

(资料来源:中国有色金属学报)