

从污酸中萃取铈的工艺试验研究

房孟钊^{1,2}, 李 伟^{1,2}

(1. 大冶有色金属有限责任公司, 湖北 黄石 435002;

2. 有色金属冶金与循环利用湖北省重点实验室, 湖北 黄石 435002)

[摘 要] 某冶炼厂原采用萃取-反萃工艺回收污酸中的铈,存在铈与杂质不易分离、污酸中铈回收率低等问题。本文通过分析萃取工艺技术工业化过程中相关技术的难点,对比了增加污酸预处理回收铈与从污酸中直接萃取-反萃回收铈的工艺试验结果,结果表明:萃取剂配比选取 N235:仲辛醇:煤油=20:20:60,铈的萃取率可达 88.42%;增加负载有机相用水或酸洗涤工序,在用氨水反萃时仍会产生大量含铈的第三相反萃渣;负载有机相用氨水反萃,选取浓度 10%~12% 的氨水比较合适;对反萃渣进行热水洗与酸洗效果均不好,铈浸出率低,且不利于铈钼的分离;增加污酸预处理可最大限度分离主要杂质,富集铈元素;对经过预处理的铈液进行萃取-反萃制得铈酸铵,萃取率可达 98%,反萃率可达 99%。

[关键词] 污酸;铈回收;萃取;萃取剂;预处理;萃取率;反萃渣;铈酸铵

[中图分类号] TF811; TF841.8 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)06-0103-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.06.019

目前,提取铈的主要原料包括铜冶炼厂的烟灰与烟气、钼精矿焙烧烟气、废旧石油工业含铈催化剂等,此外也可直接从钼精矿中通过高压浸出提取铈^[1-7]。某公司冶炼厂硫酸车间每天产生污酸 600~1 000 m³,污酸含铈量为 5~20 mg/L。随着进口铜精矿所占的比例越来越高,污酸中铈浓度波动较大,且污酸中杂质不仅种类越来越复杂,而且含量越来越高,因此,很多时候无法采用萃取法直接从污酸中提取铈。

目前,从污酸中回收铈的工艺主要有离子交换法、活性炭吸附法、液膜法、溶剂萃取法、化学沉淀法等^[8-14]。为了充分回收有价值元素,实现资源的循环利用,某公司冶炼厂稀贵金属车间一直在开展回收污酸中铈的相关研究工作,目前采用萃取-反萃工艺回收污酸中的铈,即以 N235、仲辛醇、磺化煤油混合的有机相为萃取剂直接从污酸中萃取铈元素,用氨水进行反萃,得到反萃液,再浓缩结晶得到粗铈酸铵。本文为该冶炼厂回收污酸中铈的阶段性研究成

果,主要是通过对比萃取-反萃工艺和预处理-萃取-反萃工艺回收污酸中铈的相关指标,为后期回收铈的工业化生产探索合适的工艺路线。

1 试验

1.1 试验原料

在冶炼过程中,含铈铜矿中的铈从原矿中富集到污酸与烟尘中,污酸含铈量占含铈铜矿中铈总量的 70%~85%,烟尘含铈量占含铈铜矿中铈总量的 10%~15%。本文以污酸为原料提取铈,污酸组分分析见表 1。由表 1 可以看出,污酸中含铈量很低,杂质种类多且含量高,针对此原料,选择萃取-反萃法进行回收铈的工艺研究。

1.2 试验方法及思路

本试验的主要思路是先优化直接萃取-反萃的生产工艺条件,再探讨实际生产过程中负载有机相洗涤、反萃渣中铈的回收问题,最后提出先将污酸进行预处理,然后再进行萃取-反萃工序的方案。在试验结束后,需要对不同工艺方案的试验数据进行对比,相关核算指标包括各物相中的铈含量、铈萃取率、铈反萃率、铈浸出率及萃前液杂质含量等。进行的试验及试验目的如下所述。

1) 有机相配比试验。对 N235(以 R₃N)、仲辛

[收稿日期] 2021-07-14 [修订日期] 2021-08-21

[录用日期] 2021-08-22 [出版日期] 2021-12-28

[作者简介] 房孟钊(1988—),男,汉族,河南濮阳人,硕士,冶金工程师,主要从事有色金属冶金及稀贵金属湿法冶金技术开发与应用方面的研究工作。

[引用格式] 房孟钊,李伟.从污酸中萃取铈的工艺试验研究[J].中国有色冶金,2021,50(6):103-107.

表1 污酸组分分析 g/L

成分	Re	Cu	As	Pb	Si	Se	H ₂ SO ₄
含量	0.005 ~ 0.020	0.005 ~ 0.020	8 ~ 15	0.001 ~ 0.005	0.8 ~ 3.0	0.001 ~ 0.005	50 ~ 150

醇、磺化煤油进行不同配比,并对比其对污酸的萃取指标,探索较佳的有机相配比。

2) 负载有机相的洗涤试验。采用水、稀酸和高浓度酸分别对负载有机相进行洗涤,考察洗涤对于氨水反萃时出现第三相的影响。

3) 不同浓度氨水对负载有机相的反萃试验。通过对比不同浓度的氨水对负载有机相反萃的指标,找到较优的氨水浓度。

4) 反萃渣中铈的回收试验。通过采用不同的洗液及液固比,探索洗涤处理对回收反萃渣中铈的可行性。

5) 增加污酸预处理工艺,考察预处理-萃取-反萃工艺的可行性。

1.3 试验原理

以 N235(以 R₃N)、仲辛醇、磺化煤油的混合有机相为萃取剂,氨水为反萃剂,对污酸进行萃取-反萃得到含铈的反萃液,最后经过除油浓缩结晶得到粗铈铵盐。其萃取机理可表述为式(1)~(2),用氨水反萃时,其反萃机理见式(3)。

$$\text{R}_3\text{N}(\text{o}) + \text{H}^+(\text{a}) + \text{ReO}_4^-(\text{a}) = [\text{R}_3\text{N}\cdot\text{HReO}_4](\text{o})$$

(1)

$$2\text{R}_3\text{N}(\text{o}) + \text{H}^+(\text{a}) + \text{ReO}_4^-(\text{a}) = [(\text{R}_3\text{N})_2\cdot\text{HReO}_4](\text{o})$$

(2)

$$[(\text{R}_3\text{N})_2\cdot\text{HReO}_4](\text{o}) + \text{NH}_4\text{OH}(\text{a}) = \text{NH}_4\text{ReO}_4(\text{a}) + \text{H}_2\text{O}(\text{o}) + 2\text{R}_3\text{N}(\text{o})$$

(3)

产出的贫有机相,用稀硫酸再生。

2 试验结果与讨论

2.1 有机相配比对铈萃取率的影响

萃取剂为 N235、仲辛醇、磺化煤油的混合有机相,将 N235、仲辛醇、煤油的配比分别设置为 20:40:40、20:30:50、20:20:60,考察不同对比对污酸中铈萃取率的影响。试验过程:用新配制好的有机相对污酸进行 O/A 的 5 级萃取(不酸化),每级强烈振荡 5 min,再静置 10 min,待分相清晰后进行下一级萃取;5 级萃取完程后,取负载有机相与萃余液化验铈的浓度。

以某含铈量为 0.019 g/L 的污酸为原料,萃取结

果见表 2。从负载有机相的萃出量来看,适当减少仲辛醇配比,增加煤油配比,有利于提升 Re 萃取率。

表2 不同配比的有机相对萃取的结果的影响

试验 编号	有机相配 比	负载有机 相 Re/ g·L ⁻¹	萃余液 Re/ g·L ⁻¹	Re 萃取率 (按负载 有机相 算)/%	Re 萃取率 (按萃余 液算)/%
1 [#]	20:40:40	0.51	0.003	110	84.21
2 [#]	20:30:50	0.61	0.002 3	128.4	87.89
3 [#]	20:20:60	0.66	0.002 2	138.9	88.42

表 2 数据表明,按照负载有机相计算铈的萃取率大于 1,这可能是化验误差引起的,但考虑到误差是普遍存在的,化验结果偏差是相对的,因此结果仍然有一定的比较性。以萃余液的含铈量计算有机相萃取率,即(总铈量-萃余液中的铈)/总铈量=铈萃取率,结果表明,在 N235 比例不变的条件下,3[#]试验与 2[#]试验相比,仲辛醇比例由 30% 下降到 20%,煤油比例由 50% 上升到 60% 时,铈的萃取率由 84.21% 上升到 88.42%,说明煤油比例的增大有利于提高铈的萃取率。在新鲜有机相的 5 级萃取实验中,试验 3[#]比试验 1[#]的萃取率大,即有机相配比为 N235: 仲辛醇: 煤油 = 20: 20: 60 时,铈萃取率高一些。由于煤油在油水分离过程中损失较其他两种有机相要大,且煤油比仲辛醇价格便宜,因此选取 N235: 仲辛醇: 煤油 = 20: 20: 60 作为萃取剂的配比比较经济、合理。

2.2 负载有机相的洗涤

以 N235: 仲辛醇: 磺化煤油 = 20: 20: 60 的有机相配比萃取污酸原液时,As、Cd、Cu、Si、Se、Bi 都有不同程度的萃取,各元素的萃取率统计见表 3。从表 3 可以看出,有大量杂质与铈一起进入有机相中,在用氨水反萃时,会出现大量的第三相沉淀物,而且反萃液中还会有大量杂质元素,因此考虑负载有机相通过增加洗涤过程来去除杂质元素。

表3 污酸中主要元素的萃取率 %

元素	Re	As	Cd	Cu	Si	Se	Bi
萃取率	86.5	53.8	78.5	70.6	30.1	66.2	23.1

采用水、浓度 20 g/L 的稀酸、浓度 80 g/L 的高浓度酸分别对负载有机相进行洗涤试验,洗涤条件为:萃取相比 O/A = 2/1,时间 10 min/次,洗涤结果见表 4。由表 4 可知,负载有机相用水洗涤可以去除部分杂质,但分相比较慢且分相界线不明确,油水分离不彻底,洗水中含有 23 mg/L 的铈;用稀酸与高浓度酸洗涤分相比较快,分相界线清晰,铈损失少,但杂质洗脱量低。

通过试验可知,无论对负载有机相采用水洗还是酸洗,用氨水进行反萃时都会产生大量第三相(反萃渣),其含铈量占总铈量的 55% 左右,说明增加洗涤负载有机相的操作并不能避免反萃过程出现第三相,即不能解决铈分散的问题,因此,生产过程没有增加负载有机相的洗涤过程。

表 4 不同洗液对负载有机相的洗涤效果

洗涤液	分相速度	分相界线	有无固相	洗水含油量	洗水含铈量/ g·L ⁻¹
水	慢	不明确	少量白色沉淀	较多	0.023
20 g/L 硫酸	较快	较清	无	很少	0.001 5
80 g/L 硫酸	快	清晰	无	很少	0.001

2.3 反萃氨水浓度对反萃过程的影响

在工业生产实践中,氨水浓度高,容易造成油水分离不清、生产环境恶劣等问题,但也要考虑负载有机相铈的反萃率。选择氨水浓度为 10%、12%、15%、17%,考察氨水浓度对反萃过程的影响。萃取相比 O/A = 5/2,时间 30 min,静置 4 h,试验结果见表 5。由表 5 可知,负载有机相用氨水进行反萃时,铈反萃率随氨水浓度的提高而增大。当氨水浓度为 12% 时,铈的反萃率达到 98.6%;再继续增大氨水浓度,对铈反萃率的提高影响较小,且考虑到氨水浓度

越大,产生的第三相就越多,油损失越大,生产环境也越恶劣,因此,选取 10% ~ 12% 为最佳氨水浓度。

表 5 不同氨水浓度对负载有机相反萃的影响

分析项	氨水浓度/%			
	10	12	15	17
铈反萃率/%	96.5	98.6	98.7	98.9
反萃渣体积分数/%	8.6	10	11.4	11.8
油损/%	15	18	20	22

2.4 回收反萃渣中铈的试验

从污酸中回收铈,在氨水反萃的过程中产生大量反萃渣,其含铈量占总铈量的 45% ~ 55%,成分以铈、铋为主,其中铈的品位为 0.5% ~ 1.8%,铋的品位为 40% ~ 70%,同时反萃渣中夹杂着较多的有机相。考虑到后续工艺及铈的直收率问题,必须对反萃渣进行回收有机相及铈铋分离处理。因此,进行 3 组探索试验,取含铈量 0.87%、含铋量 42.61% 的反萃渣,分别用热水与 H₂SO₄ 进行洗涤,使其中的铈以离子的形式转入溶液中,铋则留在固相中,从而达到铈铋分离的目的。

4[#]试验:称 150 g 反萃渣置于烧杯中,加入 500 mL 水,液固比为 3.3:1,升温至 75 ~ 90 ℃,搅拌 1.5 h,过滤得到 410 mL 滤液,取滤渣、滤液分析铈、铋的含量及浸出率。5[#]试验:称 150 g 反萃渣置于烧杯中,加入 500 mL 的 H₂SO₄ (浓度 100 g/L),升温 75 ~ 90 ℃,搅拌 1.5 h,过滤得到 410 mL 滤液,取滤渣、滤液分析铈、铋的含量及浸出率。6[#]试验:取 1 kg 反萃渣置于 3 L 的烧杯中,加入 2 L 清水,液固比为 2:1,加热至 75 ~ 90 ℃,搅拌 1.5 h,过滤得到滤液 1 450 mL,取滤液与滤渣分析铈、铋的含量及浸出率。试验结果见表 6。

表 6 回收反萃渣中铈的试验结果

试验	洗液	洗液含铈量/g·L ⁻¹	洗液含铋量/g·L ⁻¹	滤渣含铈量/%	滤渣含铋量/%	铈浸出率/%	铋浸出率/%
4 [#]	热水	0.59	0.000 6	0.77	58.65	18.54	3.85 × 10 ⁻⁴
5 [#]	热酸	0.56	1.12	0.76	58.10	17.59	0.72
6 [#]	热水	1.07	微	0.79	58.98	17.83	微

4[#]试验与 5[#]试验的区别是,4[#]试验用热水洗,5[#]试验用热酸洗。根据表 6 中铈和铋的浸出率,用热水洗与用酸洗效果相差较小,但用酸洗会洗出铋,不利于铈铋的分离。4[#]试验与 6[#]试验对比结果表明,

同为水洗,液固比较大时,有利于铈的浸出,铋基本不被热水浸出;用热水洗反萃渣可回收大量的有机相,但铈浸出率仅为 18.54%。因此,不管是用热水还是热酸,浸出效果都不理想,后续还需要进一步攻关。

2.5 污酸预处理试验

综上所述,以 N235: 仲辛醇: 磺化煤油的组合配比有机相直接萃取铼,铼萃取率为 88% 左右,对铼的选择性不强,同时萃取剂对其他杂质元素有较强的萃取能力;用氨水反萃,铼反萃率可超过 98.5%,但易产生第三相,第三相含铼量达 55%,且没有有效的工艺回收反萃过程中产生的第三相中的铼。长期生产实践证明,萃取工艺无法有效进行的原因是污酸中杂质成分复杂、含量高,尤其是 As、Si 的含量达到 3 g/L,这对萃取、反萃过程有很大的影响,导致萃取工艺很不稳定。

针对上述技术难题,增加污酸预处理工序。先

加入预处理药剂对污酸进行预处理,得到铼的富集物,从而使污酸中的铼与大部分杂质元素有效地分离,再对铼的富集物作进一步处理,得到萃前液,最后采用萃取-反萃工艺技术生产铼酸铵。

根据前期的探索性试验发现,NH₄SCN + 聚丙烯酰胺溶液(含 NH₄SCN 量 700 g/L、聚丙烯酰胺 0.5% 的混合溶液)、硫化钠、N12(具有还原性的硫化物)三种沉淀剂对铼元素都有一定的沉淀效果。因此,本试验选取同一批污酸,利用三种药剂对污酸进行预处理试验。7[#]试验:污酸 8 L,NH₄SCN + 聚丙烯酰胺溶液 4.8 L;8[#]试验:污酸 8 L,40 g 硫化钠;9[#]试验:污酸 8 L,40 g N12。试验结果见表 7。

表 7 污酸预处理的试验结果

名称	Re	Cu	Zn	As	Bi	Cd	Si
污酸/g·L ⁻¹	0.017	0.004 7	0.18	3.35	0.036	0.026	3.28
试验 7 [#] - 沉淀后液元素含量/g·L ⁻¹	0.012	0.004	0.17	1.62	0.030	0.025	1.28
试验 7 [#] - 沉淀率/%	29.4	14.9	<0.06	51.6	16.7	<0.04	60.98
试验 8 [#] - 沉淀后液元素含量/g·L ⁻¹	0.01	0.000 9	0.175	0.84	0.022	0.025	3.28
试验 8 [#] - 沉淀率/%	41.18	80.85	<0.06	74.9	38.9	<0.04	<0.02
试验 9 [#] - 沉淀后液元素含量/g·L ⁻¹	0.000 7	0.001 6	0.17	3.09	0.018	0.027	3.31
试验 9 [#] - 沉淀率/%	95.88	65.96	<0.06	7.76	50.0	<0.04	<0.02

由表 7 可知,NH₄SCN + 聚丙烯酰胺、硫化钠、N12 三种沉淀剂对 Re、Cu、As、Bi、Si 都有一定的沉淀效果,其中 NH₄SCN + 聚丙烯酰胺溶液对 Si 的沉淀率较大,为 60.98%;硫化钠对 Cu、As 沉淀率最大,分别为 80.85%、74.9%;N12 对 Re 沉淀率最高,为 95.88%,对杂质 Zn、Cd、Si 几乎不发生沉淀作用,对 Cu、Bi 的沉淀率分别为 65.96%、50%。综合考虑,选取 N12 作为预处理药剂比较合适。

3 工艺流程的优化

通过上述分析,可将萃取-反萃工艺优化为 N12 预处理-萃取-反萃工艺:先把污酸加热到一定温度,再加入沉淀剂 N12,保持一定的温度进行预处理,然后过滤得到铼的富集物,并对富集物进一步处理得到萃前液,最后进行萃取-反萃制得粗铼酸铵。其工艺路线如图 1 所示。

采用图 1 工艺路线,预处理得到的萃前液杂质含量明显降低(表 9),小于 0.4 g/L,表明预处理工序分离了绝大多数的杂质元素。对萃前铼液进行萃取、反萃,萃取率可达到 98%,反萃率可达到 99%。

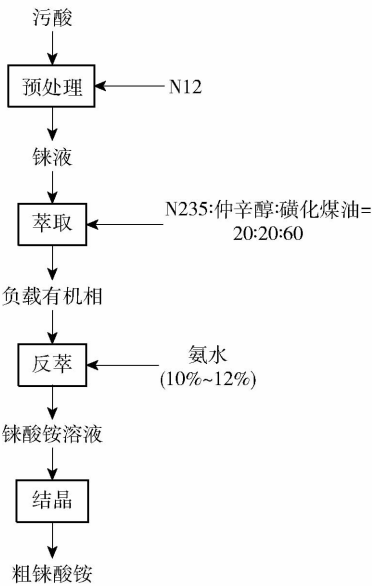


图 1 污酸中回收铼的新工艺路线

表 9 污酸预处理后萃前液杂质含量 g/L

元素	Re	Si	As	Zn	Cd	Bi	Cu
含量	1.2	0.1	0.1	0.02	0.02	0.03	0.1

4 结论

- 1)用萃取法回收铼,选取 N235: 仲辛醇: 煤油 = 20: 20: 60 作为萃取剂的配比,铼的萃取率为 88. 42%。
- 2)对负载有机相增加水洗或酸洗工序,在用氨水反萃时均会产生大量第三相反萃渣,其含铼量占总铼量的 55% 左右,这表明通过增加负载有机相的洗涤操作并不能解决反萃造成铼分散的问题。
- 3)负载有机相用氨水反萃时,随氨水浓度的提高,铼反萃率增大。当氨水浓度为 12% 时,铼的反萃率达 98. 6% ;再增大氨水浓度对铼反萃率的提高无明显影响,且氨水浓度越大,产生的第三相就越多,油损失越大,因此选取浓度 10% ~ 12% 的氨水进行反萃。
- 4)对反萃渣进行热水洗与酸洗的效果不好,铼浸出率低,且不利于铼铋的分离。
- 5)直接萃取技术适用于杂质浓度低、铼浓度较高的原料。增加污酸预处理可最大限度分离主要杂质,富集铼元素。预处理得到的铼液含铼达 1. 2 g/L,萃前铼液的杂质总量 ≤ 0. 4 g/L。对预处理得到的铼液进行萃取-反萃制得铼酸铵,萃取率可达 98% ,反萃率可达 99% 。

[参考文献]

[1] 井小静,赵恒勤,刘红召,等. 钨精矿焙烧烟尘中回收铼的研究

进展[J]. 有色金属(冶炼部分),2018(11):42-46.

[2] 赵恒勤,井小静,刘红召,等. 钨精矿焙烧烟尘中回收铼和钨的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(2):47-50.

[3] 房孟钊,宁瑞,李伟. 4N 级铼酸铵的工艺研究及应用[J]. 硫酸工业,2021(8):5-8.

[4] 王心一,彭应钦,王鑫,等. 废弃物中铼的提取方法与回收应用研究[J]. 辽宁化工,2019,48(5):411-414.

[5] 于照阳,白继春,唐光伟,等. 从铜冶炼污酸中回收铼的工艺研究[J]. 甘肃冶金,2018,40(6):113-115.

[6] 方准,房孟钊. 精制铼酸铵除铊的试验探索[J]. 湖南有色金属,2021,37(2):29-31.

[7] 张小林,李伟,宁瑞,等. 用 D990 从污酸中吸附回收铼的试验研究[J]. 中国有色冶金,2017,46(1):65-67.

[8] 房孟钊,方准,赵浩然. 萃取法与沉淀法回收污酸中铼的工艺对比[J]. 硫酸工业,2020(9):21-24.

[9] 张博,刘红召,王威,等. 弱碱性离子交换树脂从钨冶炼废酸中回收铼的研究[J]. 矿产保护与利用,2016(4):41-46.

[10] 李文静,黄龙,唐和清,等. 铼元素分离富集研究进展[J]. 中国有色金属学报,2020,30(1):214-226.

[11] 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.

[12] 房孟钊,李伟. 富集污酸中铼的试验研究[J]. 硫酸工业,2021,(2):43-46.

[13] 俞鹰,申其新,钱俊杰,等. 铜冶炼污酸中铼的离心萃取中试试验研究[J]. 中国有色冶金,2019,48(4):84-90.

[14] 廖晓峰,于荣,宋金茹. D302-II-3 阴离子交换树脂吸附铼的性能研究及应用[J]. 离子交换与吸附,2019,35(2):172-180.

Process tests of extracting rhenium from waste acid

FANG Meng-zhao, LI Wei

Abstract: An extraction-stripping process was used in a hydrometallurgical refinery to recover rhenium (Re) from waste acid. However, the separation of impurities was not thorough, and the Re recovery was low. The test study explored the technical challenges in the extraction process, and compared the process test results of extracting-stripping Re with and without pre-treating waste acid. The test results indicate that: when the extractants (N235: sec-caprylic alcohol: kerosene) are mixed at a ratio of 20: 20: 60, the Re recovery reaches 88. 42%; that washing the loaded organic phase with water or acid does not prevent the yielding of large amounts of Re-bearing crud during stripping with ammonium; that washing the stripping residue with hot water or acid does not produce favorable results, with low Re leaching efficiency and difficulty in separating Re and Bi; that adding the waste acid pre-treatment procedure brings about the best result in removing main impurities and concentrating rhenium; and that extracting and stripping the pre-treated Re solution can produce high quality ammonium rhenate, with extraction efficiency at 98% , and stripping efficiency at 99% .

Key words: waste acid; rhenium recovery; extraction; extractant; pre-treatment; extraction efficiency; stripping efficiency; ammonium rhenate