

富铼硫化渣提取高纯度铼酸铵工艺及工业实践

文燕

(金隆铜业有限公司, 安徽 铜陵 244021)

[摘要] 本文介绍了通过砷硫化渣循环富集铼-分铜液浸出-离子交换工艺提取高纯度铼酸铵产品的方法。该工艺中,硫化渣经过多次返回闪速熔炼富集处理后,铼含量可提高至1~2 wt.%;采用铜阳极泥湿法浸出的分铜液浸出富铼硫化渣,可大幅降低铼浸出成本,铼的浸出率可稳定控制在95%以上;离子交换工序铼的吸附/脱附率达到97%以上;铼酸铵结晶工序铼综合回收率为100%,经过二次结晶后,铼酸铵纯度稳定达到99.99%。整个工艺流程环境友好,废水重金属含量甚微,外排量很小,易处理。近三年生产实践表明,该工艺与传统的高压氧化浸出-萃取等工艺相比,具有工艺简单、稳定性好、运行成本低、废水排放少、铼回收率及纯度高等特点。

[关键词] 铜冶炼; 砷硫化渣; 铼酸铵; 铼回收; 离子交换; 浓缩结晶

[中图分类号] TF841.8; TF811 [文献标志码] B [文章编号] 1672-6103(2022)03-0043-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.03.007

铼是一种重要的战略性稀有金属,其在自然界中的丰度极低,且独立矿物极少,常与铜钼矿伴生,会伴随铜钼精矿进入冶炼系统^[1-3]。铼通常以氧化物的形式存在于冶炼系统中,极易挥发进入冶炼烟气,在硫酸系统烟气净化过程中被捕集进入污酸,并经硫化沉淀以铼硫化物的形式存在于硫化渣中^[4-5]。目前,铼的分离与提纯通常采用酸性氧化浸出与萃取相结合的方法,但该方法存在成本高、污染大、纯度与回收率较低、经济效益较差等缺点^[6-8]。

金隆铜业有限公司(以下简称“金隆铜业”)和浙江工业大学共同研究发现,铜冶炼副产物金属铼可随着硫化渣返炉而逐渐在硫化渣中循环富集形成富铼硫化渣(铼含量在1%~2%),且可应用富铼硫化渣和阳极泥分铜液耦合处置-离子交换工艺有效回收铼^[9]。为此,2019年8月在金隆铜业进行了硫化渣中铼分离与提纯的工业化试验,至目前生产平稳有序,铼以铼酸铵的形式回收,回收率与纯度均符

合标准。

本文对金隆铜业有限公司采用富铼硫化渣与阳极泥分铜液耦合处置-离子交换工艺提铼运行情况进行阐述,并对各工序进行系统梳理与分析。

1 工艺路线

铜冶炼硫化渣中铼分离与提纯的工艺设计流程为富铼硫化渣制备→溶钠溶铼→离子交换提铼→铼酸铵提取与氨回收,详细工艺流程如图1所示。

2 溶钠溶铼

2.1 富铼硫化渣的制备

为了解决污酸直接提铼体量大、硫化渣中铼含量低等问题,金隆铜业联合浙江工业大学进行了硫化渣铼富集行为研究。在改进的工艺流程中,将污酸硫化沉淀渣返回闪速熔炼炉,其中随硫化渣返回的铼以及铜精矿新带入的铼会在闪速熔炼过程中挥发进入烟气,最终在污酸硫化工序中重新沉淀进入硫化渣。随着返炉次数的增加,硫化渣中的铼含量逐渐上升,经多次循环后铼的含量富集至1%~2%,形成富铼硫化渣,主要成分如表1所示。

该工序充分利用闪速熔炼工艺特点,在不增加其他消耗的情况下,将铼富集于硫化渣中,使得提铼工艺的稳定运行摆脱了对原料中铼品位的限制,同

[收稿日期] 2021-11-20

[作者简介] 文燕(1971—),男,江苏兴化人,本科,高级工程师,从事有色冶炼、贵金属提取及企业管理工作。

[引用格式] 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.

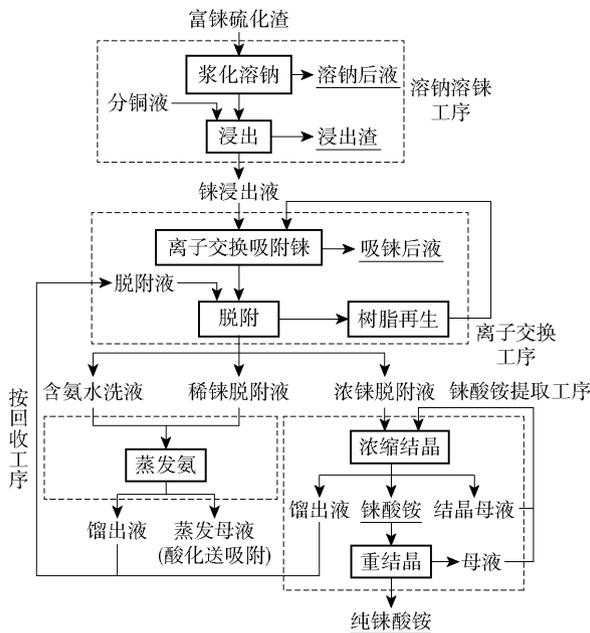


图1 铜冶炼硫化渣中铼分离与提纯流程

Fig.1 Flow chart of the separation and purification of rhenium from copper smelting senic sulfide slag

步实现了含铼硫化渣的减量化,使后续提铼系统达到小设备大产能的设想,在工业实践层面解决了铜冶炼系统铼富集率低、处理体量大的难题。

表1 富铼硫化渣的主要成分

Tab. 1 Composition of Re-rich sulfide slag

成分	As	Cu	Na	Bi	Pb	Re
含量	42.36	0.72	4.52	0.23	2.85	2.01

2.2 富铼硫化渣的除钠与铼浸出

2.2.1 富铼渣除钠

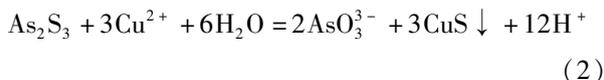
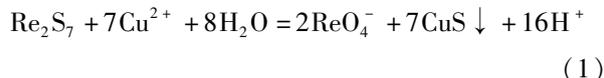
由于污酸硫化沉淀过程使用了大量的硫化钠作为沉淀剂,富铼硫化渣中的钠盐含量较高,大多以硫酸钠的形式存在。根据此前多批次在线试验研究结

果,确定了通过水洗法去除富铼硫化渣中的可溶性钠盐为首道工序。

该工序具体操作如下所述。将富铼硫化渣置于浆化釜并加入水进行浆化,一段时间后进行压滤,获得除钠后富铼硫化渣以及溶钠后液。该过程将富铼硫化渣中的硫酸钠等可溶性钠盐溶于水,溶钠后富铼硫化渣中的钠离子含量由大于4%降至小于0.25%。溶钠后液主要成分为可溶性硫酸钠以及微量的可溶性重金属元素。溶钠后液经硫化沉淀过滤后,滤渣重新返回熔炼炉,而滤液可进行蒸发结晶,获取硫酸钠晶体。蒸发结晶工序产生的蒸馏水可重新用于富铼硫化渣的水洗工序。

2.2.2 铼浸出

加入分铜液浸出铼是实现富铼硫化渣回收铼的关键环节,该过程铼的浸出率直接决定了其回收效率。将经溶钠处理后的富铼硫化渣置于溶铼釜,按比例加入分铜液,加热并持续搅拌。反应过程中,富铼硫化渣中的铼浸出后进入液相,分铜液中部分铜离子以硫化铜沉淀的形式进入固相。溶铼完成后,液固混合物经分步冷却降温,在冷却过程中液相中三氧化二砷(含量为50~60 g/L)盐析结晶进入固相,实现初步的铼砷分离。液固混合物通过板框压滤分离,得到清澈透明含铼500~700 mg/L的富铼液。铼浸出工序的主要化学反应见式(1)~(2)。



该工序中阳极泥浸出分铜液的综合利用大幅降低了铼浸出的成本,富铼硫化渣经分铜液耦合浸出,铼的浸出率可稳定控制在95%以上,如表2所示。溶铼后液经精滤处理后进入离子交换树脂吸附工序;浸出渣含铜达30%,含铼小于0.15%,直接返回

表2 富铼硫化渣铼浸出率统计结果

Tab. 2 Statistical results of Re leaching rates of Re-rich sulfide slag

批次	第1批	第2批	第3批	第4批	第5批	第6批
富铼渣含铼/%	2.08	1.57	0.95	1.29	0.87	1.09
浸出渣含铼/%	0.12	0.05	0.03	0.06	0.04	0.05
浸出液铼浓度/(mg·L ⁻¹)	614.4	486.6	568.4	619.7	491.1	621.2
铼浸出率/%	95.38	97.45	97.47	96.28	96.32	96.33

闪速熔炼炉回收其中的铜。

3 选择性吸附与解吸

3.1 离子交换树脂吸附

阴离子树脂对不同阴离子的吸附能力具有较大差异,利用树脂对铈浸出液中铈酸根离子选择性吸附的特性,实现铈与砷等杂质元素的有效分离。

将溶铈工序的铈浸出液精密过滤后,匀速通入离子交换柱进行离子交换,以吸附溶液中的铈离子。在工业实践过程中,利用自动化程序的协助可实现离子交换工序的连续化操作,在36 h内实现一个吸附-脱附循环,达到连续化生产的设计与工业实践要求。后续铈酸铵提取及氨回收工序得到的含铈回收液也在此并入溶铈原液,再进入离子交换树脂进行离子交换吸附铈离子。

3.2 离子交换树脂脱附

完成吸附的离子交换树脂,采用2~4 mol/L的稀氨水进行脱附。

脱附工序前期,脱附液中的铈酸铵浓度很高,称为浓铈脱附液;随着脱附工序的进行,脱附液中的铈酸铵浓度逐渐降低,为稀铈脱附液。浓铈脱附液直接进行蒸发、浓缩、结晶,即可获得铈酸铵产品。稀铈脱附液和脱附后树脂清洗产生的含氨水洗液经蒸发冷凝回收氨,蒸氨母液进入溶铈原液槽回收铈。脱附后的离子交换树脂经酸化转型,开始下一批次的循环作业。

表3对Re的吸附和脱附运行情况进行了统计,结果表明,在吸附-脱附循环过程中,铈的吸附/脱附率基本达到99%以上,吸附后液中铈离子浓度低于5 mg/L。工业实践结果表明,在当前工艺条件下,树脂的选择完全满足高效、长期稳定运行的要求。

表3 离子交换树脂吸/脱附铈运行情况

Tab. 3 Operation status of Re adsorption-desorption by ion exchange resin

循环次数	吸附量/g	脱附量/g	吸附率/%	脱附率/%
1次	10 288.1	10 195.4	98.9	99.1
2次	11 983.1	11 659.6	99.2	97.3
3次	11 065.7	10 999.3	98.8	99.4

4 铈酸铵提取与氨回收

4.1 蒸发浓缩结晶铈酸铵

浓铈脱附液进入蒸发浓缩釜,经蒸发浓缩、冷却

结晶、固液分离等工序,滤液进入浓液槽,返回蒸发浓缩釜再浓缩结晶;粗铈酸铵固体结晶进入结晶釜,加少量水,加热溶解,通过管道夹套中的蒸汽保温进行高温精密过滤,通过冷冻机组将浓缩液降温冷却再次结晶,过滤分离后获得的固相经干燥即为高纯度铈酸铵产品,滤液返回蒸发浓缩釜。

在铈酸铵提取的工业实践中,铈酸铵的一次结晶直收率为90%,结晶母液返回蒸发浓缩釜,整个过程铈回收率为100%。铈酸铵结晶产物经二次结晶后为纯白色晶体,经多批次检测,纯度稳定达到99.99%。

4.2 蒸氨及氨回收

在蒸氨及氨回收工序中,稀铈脱附液直接进入蒸氨釜,蒸气经冷凝后回收氨;残液进入回收液槽,经过滤后分批配入吸附原液回收铈;浓铈脱附液经过滤后进入蒸发结晶釜浓缩,其中的氨同样经蒸汽冷凝回收。

目前,该工序的蒸氨效率及氨回收率均符合设计要求,氨基本实现回收并循环使用。在工业实践运行期间,氨的单次循环回收率可达95%以上,仅需阶段性的补充少量氨即可。

5 废水处理

传统萃取法分离提纯铈时,需消耗大量的有机萃取剂及反萃剂,有机溶剂的挥发会污染工作环境,同时产生大量的含有机物废水。废水体量大,有机物成分难以处理,使得污水处理工艺较为复杂,成本较高。

本工业实践实现了废水的无害化处理。整个工艺过程中所产生的废水仅有2处:①富铈硫化渣溶钠工艺时产生的溶钠后液,体量很小,且主要含有大量的硫酸钠以及微量可溶性重金属,可通过硫化沉淀后,经蒸发结晶提纯回收硫酸钠;②离子交换树脂的洗涤后液,分为氨水洗涤后液和硫酸洗涤后液,pH分别在10和3左右,几乎不含重金属元素,硫酸洗涤后液可直接进入工厂的废水处理系统,而氨水洗涤后液可进入蒸氨系统进行氨回收。

6 经济效益分析

为保障系统连续作业,离子交换工序设置3根离子交换柱(3根柱串联运行,其中2根离子交换柱吸附,1根脱附再生),其他工序设备均为单套。整套富

铼硫化渣的铼酸铵提取装置总投资为 496 万元。

运行成本方面,离子交换树脂的价格约 34 万元/ m^3 ,三柱树脂总用量 0.9 m^3 ,树脂的设计使用寿命为 2 年,离子交换树脂的年均费用约 15 万元。整个生产过程中,除水、电、蒸汽外,离子交换过程中脱附、洗涤过程还需要消耗氢氧化钠、硫酸、氨水、去离子水等化学品。浸出、吸附过程三班制作业,脱附、树脂再生以及浓缩结晶批次作业,每 3 d 一批次,岗位定员共 9 人。从投产年份开始计,系统设备按 10 年折旧,维修费按固定资产净值的 3% 计,人均工资及福利按 12 万元计算,直接生产成本具体估算情况见表 4。

表 4 铜冶炼硫化渣提铼生产成本估算

Tab. 4 Cost estimation of Re extraction from copper smelting arsenic sulfide slag

成本项	年消耗量	单价/元	总价/万元
离子交换树脂	0.45 m^3	340 000	15.30
氢氧化钠	1 t	3 200	0.32
硫酸	75 t	300	2.25
氨水	4.125 t	2 600	1.07
去离子水	90 t	7	0.06
电耗	326 000 $\text{kW} \cdot \text{h}$	0.60	19.60
蒸汽	—	—	4.80
直接工资福利费	—	—	108.00
折旧费	—	—	50.00
维修费	—	—	15.00
生产成本	—	—	216.40

生产效益方面,以当前日处理 1.2 t 富铼硫化渣的规模预估,年运行 300 d,富铼硫化渣中含铼约 1%,铼回收率按 90% 计,即每年生产铼酸铵约 3.24 t。由此可知,本工业实践方案的铼酸铵的年生产成本为 216 万元,按照目前铼酸铵单价 450 万元/t 计算,年净收益可达 1 241 万元。

通过硫化渣中铼提取的一系列工业实践改造及运行,完成了铼的富集、提纯与分离等工艺的有机组合,实现铼资源的最大化回收。工艺特点与优势在于:

1) 实现了小设备、大产能。通过对污酸硫化渣的循环富集,避免了从体量巨大的污酸或硫化渣中直接提取铼,大幅降低了提铼工序处理量。此外,充分利用了闪速炼铜工艺特点,使大部分砷自固化进

入炉渣开路,实现了砷的协同处置。

2) 回收率及产品纯度高,成本低,环境优良。有机溶剂萃取法提纯铼,不但铼损失率较高,而且有机萃取剂的挥发导致了成本的急剧升高与环境的恶化。本工艺工业实践表明,通过富集及含铜废液的耦合浸出、选择性吸附等工序,以较低的生产成本实现了铼与杂质元素的高效分离,铼酸铵产品纯度达 99.99%。系统运行近 3 年来,树脂仍保持较为稳定的铼吸附性能与高选择性,且运行与维护成本较低。

3) 氨的高效回收及有限的废水排放。本工艺中氨水脱附液、铼酸铵蒸发浓缩液、树脂洗涤液等均进行了氨回收,氨回收率可达 95% 以上。同时,废水可通过净化回收硫酸钠或直接进入工厂的废水处理系统,处理工艺简单。

7 结论

金隆铜业联合浙江工业大学共同研发出硫化渣循环富集铼-分铜液浸出-离子交换工艺,得到高纯度铼酸铵产品。近 3 年的工业实践表明,该工艺具有小设备、大产能、高回收率、高产品纯度、低成本的特点,而且环境友好,工艺中的氨可循环使用,产生的废水体积小,易处理。

1) 硫化渣经过多次循环熔炼后,铼的含量可富集至 1~2%;采用铜阳极泥湿法浸出的分铜液浸出富铼硫化渣,大幅降低了铼浸出的成本,铼的浸出率可稳定控制在 95% 以上;离子交换工序利用自动化程序的协助能够实现连续化操作,在 36 h 内可实现一个吸附-脱附循环,铼的吸附/脱附率基本达到 97% 以上;铼酸铵结晶工序铼回收率为 100%;经过二次结晶后,铼酸铵纯度稳定达到 99.99%。

2) 本工业实践所产生废水体量很小,且重金属含量甚微。溶钠后液经硫化沉淀后蒸发结晶回收硫酸钠,离子交换树脂的硫酸洗涤后液可直接进入工厂的废水处理系统,氨水洗涤后液可进入蒸氨系统回收氨,产生的蒸氨后液氨氮浓度低于 5 mg/L。

3) 按照日处理 1.2 t 富铼硫化渣,年运行 300 d,富铼硫化渣中含铼约 1%,铼回收率 90% 计算,年净收益可达 1 241 万元。

[参考文献]

- [1] 邓琼,范晓慧,甘敏,等.两段焙烧强化含铼低品位铜精矿的氧化分离[J].中南大学学报(自然科学版),2019,50:1778-1786.

- DENG Qiong, FAN Xiaohui, GAN Min, et al. Oxidation separation of low-grade molybdenum with rhenium-bearing by two-stage roasting [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2019, 50: 1778 – 1786.
- [2] 马高峰, 郭金亮, 白宏斌, 等. 复合型钼矿中铼的回收及环保治理[J]. *材料导报 A: 综述篇*, 2012, 26: 328 – 333.
- MA Gaofeng, GUO Jinliang, BAI Hongbin, et al. Compound in recycling and molybdenum pricey rhenium environmental management [J]. *Materials Reports*, 2012, 26: 328 – 333.
- [3] SALEHI H, TAVAKOLI H, ABOUTALEBI M R, et al. Recovery of molybdenum and rhenium in scrub liquors of fumes and dusts from roasting molybdenite concentrates [J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 185: 142 – 148.
- [4] 张焕然, 刘晓英, 袁水平, 等. 富铼砷滤饼加压浸出工艺研究 [J]. *中国有色冶金*, 2015(5): 59 – 62.
- ZHANG Huanran, LIU Xiaoying, ZHONG Shuiping, et al. Study on pressure leaching process of arsenic-rhenium filter cake [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2015(5): 59 – 62.
- [5] CHEEMA H A, ILYAS S, MASUD S, et al. Selective recovery of rhenium from molybdenite flue-dust leach liquor using solvent extraction with TBP [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 191: 116 – 121.
- [6] HONG T, LIU M, MA J, et al. Selective recovery of rhenium from industrial leach solutions by synergistic solvent extraction [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116281.
- [7] ZHANG B, LIU H Z, WANG W, et al. Recovery of rhenium from copper leach solutions using ion exchange with weak base resins [J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 173: 50 – 56.
- [8] NEBEKER N, HISKEY J B. Recovery of rhenium from copper leach solution by ion exchange [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 125 – 126: 64 – 68.
- [9] XU S H, SHEN Y K, YU T N, et al. High-efficiency oxidant-free leaching of rhenium from arsenic-rhenium filter cake [J]. *JOM*, 2021, 73: 913 – 922.

Process for extracting high purity ammonium rhenate from rhenium-rich sulfide slag and its industrial practice

WEN Yan

(Jinlong Copper Co., Ltd., Tongling 244021, China)

Abstract: This paper introduces the method for extraction of high purity ammonium rhenate product by cyclic enrichment of rhenium in arsenic sulfide slag-leaching of copper separation solution-iron exchange process. In this process, the rhenium content can be enhanced to 1 – 2wt. % after enrichment treatment of sulfide slag returned to flash smelting for multiple times; the cost of rhenium leaching can be significantly lowered with rhenium-rich sulfide slag leached by copper separation solution obtained from hydrometallurgical leaching of copper anode slime, and the leaching rate of rhenium can be stably controlled above 95%; the adsorption/desorption rate of rhenium in iron exchange process can reach above 97%; the overall recovery rate of rhenium in ammonium rhenate crystallization process is 100%, and the purity of ammonium rhenate stably maintained at 99.99% after secondary crystallization. The whole process flow has the advantages of environmentally friendly, extremely low content of heavy metals in waste water, very low external discharge and easy to be treated. The production practice in recent three years has proved that this process is characterized by simple process, good stability, low operation cost, little waste water drainage and high rhenium recovery efficiency and high purity in comparison with conventional high-pressure oxidative leaching-extraction process, etc.

Key words: copper smelting; arsenic sulfide slag; ammonium rhenate; rhenium recovery; iron exchange; concentration-crystallization