

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.02.015

富铼渣中铼浸出试验

张晓星¹, 鲁兴武^{1,2}, 殷勤生¹, 袁晶晶³, 程亮¹, 李俞良¹

(1. 白银有色集团股份有限公司, 甘肃 白银 730900;

2. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083;

3. 白银市技术开发服务中心, 甘肃 白银 730900)

摘要:针对富铼渣中成分多、金属赋存状态复杂的特点,采用控电位氧化浸出方法对富铼渣中的铼进行浸出试验,通过单因素试验确定了最优条件为氧化浸出电位 700~750 mV、硫酸质量浓度 15%、浸出温度 70 °C、浸出时间 60 min,在此条件下铼浸出率为 98.612%,其他组分浸出率均高于 90%。

关键词:富铼渣;铼;浸出;氧化;电位

中图分类号:TF843

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2024)02-0107-04

Leaching Experiment of Rhenium from Rhenium-rich Slag

ZHANG Xiaoxing¹, LU Xingwu^{1,2}, YIN Qinsheng¹, YUAN Jingjing³,
CHENG Liang¹, LI Yuliang¹

(1. Baiyin Nonferrous Metals Group Co., Ltd., Baiyin 730900, Gansu, China;

2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Technology Development Service Center of Baiyin, Baiyin 730900, Gansu, China)

Abstract: Address to the characteristics of high composition and complex metal occurrence in rhenium-rich slag, a controlled potential oxidation leaching method was used to conduct leaching experiments on rhenium in rhenium-rich slag. Through single factor experiments, the optimal experimental conditions are determined as follow: oxidation leaching potential of 700—750 mV, mass concentration of sulfuric acid of 15%, leaching temperature of 70 °C, and leaching time of 60 minutes. Under these conditions, the leaching rate of rhenium is 98.612%, and the leaching rate of other components is 90% above.

Key words: rhenium-rich slag; rhenium; leaching; oxidation; potential

随着航空工业的快速发展,对核心部件航空发动机的要求也越来越高,发动机涡轮叶片的选材至关重要。经过多年的试验和经验的积累,镍基高温合金制备的单晶叶片已经成为该领域的标志性部件,其中添加的元素也是及其关键,成为各国航空领域攻关的主要方向。铼具有高熔点、高强度、良好的塑性和机械稳定性,并且由于铼添加会产生“铼效

应”,因此被广泛应用于航空发动机涡轮叶片用单晶高温合金中^[1-3]。铼资源量很少,而且没有独立可开采的矿床,主要伴生于钼和铜精矿中^[4-9],在铜冶炼和钼冶炼过程中,铼挥发至烟气中,在制酸工序的烟气洗涤过程中,铼大部分会进入洗涤废酸中,因此,从洗涤废酸中回收铼是一种主要的方式。但是废酸中铼的含量较低,需要对其富集,因此有从神滤饼中

收稿日期:2023-10-21

基金项目:甘肃省重点研发计划项目(20YF3GD037)

作者简介:张晓星(1982-),男,工程师;通信作者:鲁兴武(1985-),男,博士生,正高级工程师

回收铼的,也有从富铼渣中回收铼的^[10]。富铼渣中的铼通过浸出,得到含铼的浸出液用于下一步铼酸铵的制备,因此,高效节能的浸出工艺至关重要。

1 试验原料及方法

压滤后富铼渣的成分(干基,%):Cu 10.3、Re 3.1、Pb 1.5、Ag 2.6、Bi 9.1、Sb 0.9、S 5.1、S_T 31.5、As 19.4、Cd 0.03。

针对富铼渣高砷、高硫(总硫 S_T 31.5%)的特点,为有效分离其中铼、铜、银、铋等有价值成分,采用直接浸出等方式进行富铼渣造液,因此研究中需要对沉淀产出富铼渣的预处理造液过程进行相关机理和试验研究。采用硫酸环境下的氧化浸出方法可实现硫化矿物的浸出和后处理,考虑到富铼渣主要为硫化物、单质铜、单质硫磺和少量氧化物,因此采用氧化剂作用下的硫酸酸浸工艺进行富铼渣分解和酸性富铼溶液制备。

试验过程中采用氧化还原电位控制沉淀剂加入量及反应时间。氧化还原电位计根据溶液中氧化性金属离子浓度的高低检测出溶液的氧化还原电位。当加入还原性沉淀剂,溶液中金属离子被还原,从而降低了溶液的氧化性金属离子浓度。

取 500 g 板框压滤后湿基富铼渣(已充分浆化)并置于三口瓶内,采用高温硫酸溶液+氧化剂的酸性氧化浸出方法进行溶液浸出率试验。浸出条件为:浸出温度 80 ℃、浸出液固比(质量比)4 g/g、浸出液硫酸质量浓度 20%、氯酸钠(NaClO₃)为氧化剂,并在浸出过程中保持溶液氧化电位为 750 mV。在不同浸出时间取约 50 mL 含固液用于铼、铜、铋等含量分析,并同时过滤后样品用于化学分析。

2 试验结果及讨论

2.1 氧化时间对浸出过程的影响

试验条件:富铼渣 500 g、浸出温度 80 ℃、液固比 4、硫酸质量浓度 20%、在浸出过程中保持溶液氧化电位为 750 mV,分别在反应时间为 15、30、45、60、75、90、120、150、180 min 时取溶液样检测,试验结果如图 1 所示。从图 1 可见,采用硫酸+氧化剂 NaClO₃混合浸出体系在反应过程中可以实现富铼渣中铜铼有价值成分的浸出,且随浸出时间延长,铜、铼浸出率呈现缓慢增加现象,但其浸出率较低,这主要是由于浸出过程中氧化电位过低、造成氧化浸出过程动力学推动力不够,因此需在后续试验中对氧化剂种类和氧化电位因素进行进一步试验,选择浸

出时间为 60~120 min。

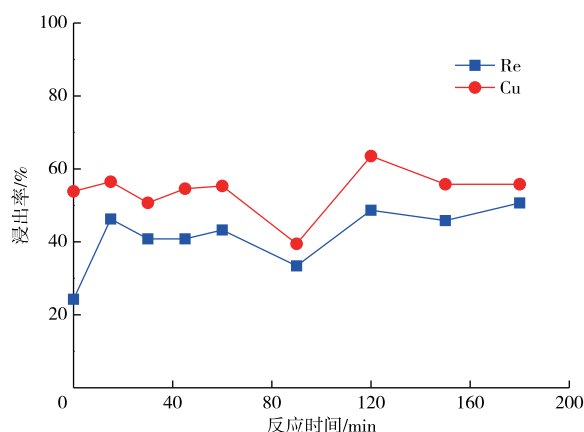


图 1 氧化浸出时间对铜、铼浸出的影响

Fig. 1 Effects of oxidation leaching time on leaching of copper and rhenium

2.2 硫酸浓度对浸出过程的影响

硫酸浓度主要决定着氧化浸出过程氧化电位和速率,工业实施过程需要使用较低硫酸用量以降低使用成本,但从分离效率来说需要较高硫酸浓度以保持较好效率,因此需要对氧化过程中硫酸浓度影响进行研究。

试验条件:富铼渣 500 g、浸出温度 80 ℃、液固比 4、反应时间 120 min,初始硫酸质量浓度分别为 8%、10%、12%、15%、20%,分别取溶液样检测,试验结果如图 2、表 1 所示。在不同硫酸浓度下均可实现铼的高效氧化浸出,且在这一过程中铜、砷等组分均能实现高效浸出。分析浸出过程氧化电位和 NaClO₃加入量可知,在不同硫酸浓度条件下只要维持高氧化电位均可实现铼的高效浸取,但硫酸浓度

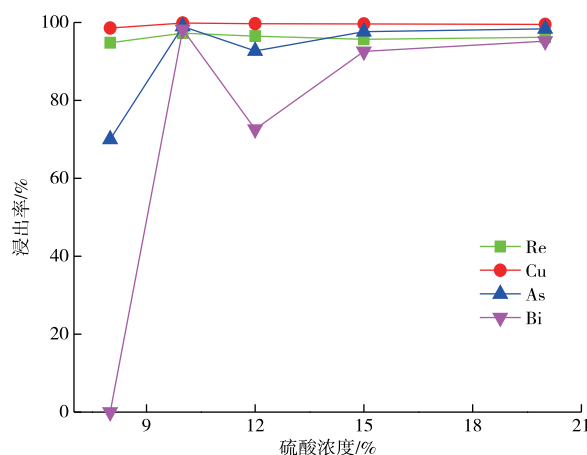


图 2 硫酸浓度对铜、铼浸出的影响

Fig. 2 Effects of sulfuric acid concentration on leaching of copper and rhenium

表 1 硫酸浓度对氧化过程电位及氧化剂用量的影响

Table 1 Effects of sulfuric acid concentration on oxidation potential and oxidant dosage										
反应时间/ min	8%硫酸溶液		10%硫酸溶液		12%硫酸溶液		15%硫酸溶液		20%硫酸溶液	
	电位/mV	NaClO ₃ 用量/g	电位/mV	NaClO ₃ 用量/g	电位/mV	NaClO ₃ 用量/g	电位/mV	NaClO ₃ 用量/g	电位/mV	NaClO ₃ 用量/g
0	286	0	301	0	296	0	316	0	320	0
30	564	50	715	60	634	50	583	40	685	50
40	707	150	790	—	734	70	706	50	721	—
50	728	—	835	—	756	—	740	—	800	—
60	748	—	1 060	—	850	—	785	—	1 020	—
70	790	—	1 070	—	1 050	—	836	—	1 031	—
80	821	—	1 077	—	1 086	—	896	—	1 028	—
90	863	—	1 078	—	1 065	—	970	—	1 022	—
100	1 118	—	1 065	—	1 061	—	986	—	1 027	—
110	1 110	—	1 064	—	1 019	—	1 025	—	1 018	—
120	1 095	—	1 054	—	1 027	—	1 030	—	1 011	—
130	1 091	—	1 058	—	1 023	—	1 034	—	1 016	—
140	1 086	—	1 048	—	1 044	—	1 032	—	1 003	—
150	1 082	—	1 040	—	1 050	—	1 031	—	997	—
180	1 092	—	—	—	1 061	—	1 010	—	1 001	—

提高可有效降低氧化剂氯酸钠用量,因此在反应时间 120 min 前提下需要适当提高浸出液中硫酸浓度,以保证铼浸出率和减少原料消耗,综合考虑,硫酸浓度选择 10%~15%。

2.3 反应温度对浸出过程的影响

反应温度决定浸出速度和工业实施过程蒸气消耗,工业实施过程需要较低温度和蒸气耗量满足技术经济性,但从分离效率来说需要较高反应温度以保持较好效率,因此需要对氧化过程中反应温度影响进行研究。

试验条件:富铼渣 500 g、液固比 4、反应时间 120 min、硫酸质量浓度 15%,浸出温度分别为 50、60、70、80、90 ℃,分别取溶液样检测,试验结果如图 3 所示。根据图 3 数据,反应温度对硫化沉淀富铼渣中

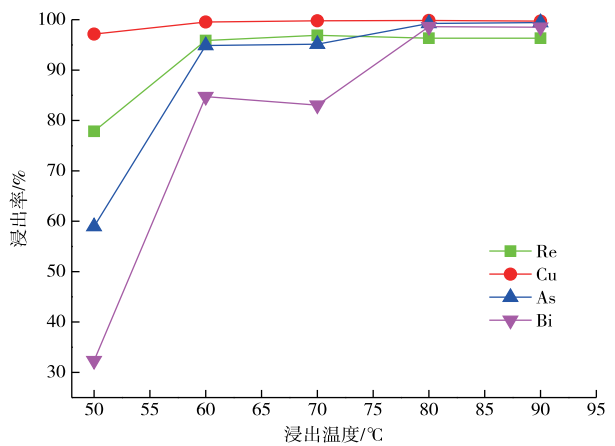


图 3 反应温度对铜、铼浸出的影响

Fig. 3 Effects of reaction temperature on leaching of copper and rhenium

铜铼砷铋浸出有重要影响。在氧化浸出过程中,随浸出温度提高,铼浸出率不断上升,在反应温度大于 70 ℃后其浸出率已高于 96%;同时反应温度升高也会导致砷、铋浸出率过高。因此,采用氯酸钠进行氧化浸出在实现高铼浸出时也会使大量其他金属组分进入溶液体系,导致浸出后溶液总盐分较高,综合考虑,浸出温度选择 70~80 ℃。

2.4 单因素最优条件确定

单因素试验研究表明,较为合理的单因素条件为:浸出温度 70~80 ℃、氧化浸出电位 700~750 mV、硫酸浸出液质量浓度 10%~15%、浸出时间 60~120 min。据此,确定下述组合条件试验。试验条件:

1)硫酸质量浓度 10%,浸出温度 80 ℃,浸出时间 60 min(记为 10-80-60);2)酸质量浓度 10%,浸出温度 80 ℃,浸出时间 120 min(记为 10-80-120);3)硫酸质量浓度 15%,浸出温度 70 ℃,浸出时间 60 min(记为 15-70-60);4)硫酸质量浓度 15%,浸出温度 70 ℃,浸出时间 120 min(记为 15-70-120)。反应结束后进行液固分离,采用 60 ℃蒸馏水洗涤两次后烘干称重,并将固体渣用于 XRF 分析和化学成分分析。试验结果见表 2。

表 2 单因素试验结果

试验条件	浸出率			
	Re	Cu	As	Bi
10-80-60	94.912	99.588	89.619	63.178
10-80-120	98.330	99.077	95.616	86.373
15-70-60	98.612	99.517	97.239	91.975
15-70-120	96.085	99.633	96.974	90.309

如表2所示,硫酸浓度、反应温度、反应时间对富铼渣浸出过程有交互影响。综合考虑工业放大过程的能耗和原料消耗,在保证铼浸出率前提下,最优的浸出条件为:浸出液硫酸质量浓度15%、浸出温度70℃、浸出时间60min;在此条件下铼浸出率为98.612%,其他组分浸出率均高于90%。铼浸出渣成分(%):Cu 13.60、Re 0.23、Pb 1.50、Ag 3.45、Bi 12.20、Sb 1.52、S 7.36。

3 结论

1)采用控电位氧化浸出方法,使富铼渣中以硫化铼(ReS_2)和氧化铼(ReO_2)在酸性环境下有效转化为水溶性高铼酸根进入浸出液,为后续铼酸铵的制备提供了浓度较高的溶液,工艺可行。采用氧化还原电位计控制反应过程,不需要检测反应前液及后液的金属离子浓度,有效降低生产负荷,节约生产成本。

2)最优的浸出条件为:氧化浸出电位700~750 mV、浸出液硫酸质量浓度15%、浸出温度70℃、浸出时间60min。在此条件下铼浸出率为98.612%,其他组分浸出率均高于90%。

参考文献

- [1] 王珏,赵巍.金属铼元素在镍基高温合金中的应用[J].金属世界,2022(2):49-54.
WANG J,ZHAO W. Application of rhenium in nickel-based superalloys [J]. World of Metals, 2022 (2): 49-54.
- [2] 骆宇时,刘世忠,孙凤礼.铼在单晶高温合金中强化机理的研究现状[J].材料导报,2005(8):55-58.
LUO Y S, LIU S Z, SUN F L. Status of study on strengthening mechanism of rhenium in single crystal superalloys[J]. Materials Review, 2005(8): 55-58.
- [3] 骆宇时,李嘉荣,刘世忠,等. Re 对单晶高温合金持久性能的强化作用[J].材料工程,2005(8):10-14.
LUO Y S, LI J R, LIU S Z, et al. Strengthening effect of Re on stress rupture properties of single crystal superalloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2005(8): 10-14.
- [4] 康帅,秦身钧,王倩,等.铼的分离富集与提取回收技术研究进展[J].有色金属(冶炼部分),2023(5):66-74.
KANG S, QIN S J, WANG Q, et al. Research progress on separation enrichment and extraction technology of rhenium[J]. Nonferrous Metal (Extractive Metallurgy), 2023(5): 66-74.
- [5] 李红梅,贺小塘,赵雨,等.铼的资源应用和提取[J].贵金属,2014,35(2):77-81.
LI H M, HE X T, ZHAO Y, et al. Resources, application and extraction status of rhenium[J]. Precious Metals, 2014, 35(2): 77-81.
- [6] 赵恒勤,井小静,刘红召,等.钼精矿焙烧烟尘中回收铼和钼的研究[J].有色金属(冶炼部分),2022(2):47-50.
ZHAO H Q, JING X J, LIU H Z, et al. Study on recovery of rhenium and molybdenum from roasting dust of molybdenum concentrate [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(2): 47-50.
- [7] 王俊娥,张焕然,衷水平,等.从富铼渣中回收铼并制备高铼酸铵[J].有色金属(冶炼部分),2017(10):57-60,70.
WANG J E, ZHANG H R, ZHONG S P, et al. Rhenium recovery from rhenium slag and preparation of ammonium perrhenate[J]. Nonferrous Metal (Extractive Metallurgy), 2017, (10): 57-60, 70.
- [8] JIANG T, ZHOU L F, PENG Z W, et al. Separation of rhenium and molybdenum from molybdenite concentrate by microwave-assisted roasting [C]//HWANG J Y, PISTORIUS P C, GERARDO R F, et al. 7th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. The Minerals, Metals & Materials Society, 2016: 69-76.
- [9] LI G H, YOU Z X, SUN H, et al. Separation of rhenium from lead-rich molybdenite concentrate via hydrochloric acid leaching followed by oxidative roasting [J]. Metals, 2016, 6 (11): 282. DOI: 10.3390/met6110282.
- [10] 鲁兴武,李守荣,张恩玉,等.铜冶炼污酸中铼富集工艺技术研究[J].有色金属(冶炼部分),2020(4):47-50.
LU X W, LI S R, ZHANG E Y, et al. Study on enrichment technology of rhenium in waste acid from copper smelting [J]. Nonferrous Metal (Extractive Metallurgy), 2020(4): 47-50.