

硫代硫酸钠沉淀法富集铜冶炼废酸中铼的实验研究

王永斌¹, 黄建芬¹, 栗威¹, 梁富明²

(1. 西北矿冶研究院, 甘肃 白银 730900; 2. 白银有色集团股份有限公司铜业公司, 甘肃 白银 730900)

摘要: 白银有色集团铜业公司冶炼废酸量每年约为 $1 \times 10^5 \text{ m}^3$, 其中铼含量为 $5 \sim 70 \text{ mg/L}$, 为综合利用废酸中的铼, 采用硫代硫酸钠作为特效沉淀剂, 对该沉淀剂加入量、反应时间、反应温度以及废酸中铼含量对铼沉淀率的影响做了较系统的实验研究, 得到较优化的沉淀条件。进一步的中试放大实验取得了良好的技术指标: 富铼渣泥中含铼达 1.66%, 铼的回收率达到 99.8%。在此基础上, 对沉淀剂的氧化还原反应机理进行了探讨。本方法工艺简单, 铼沉淀率高, 环境友好, 较适用于废酸中铼的高效提取。

关键词: 铜冶炼废酸; 硫代硫酸钠; 富铼渣; 化学沉淀; 铼

中图分类号: P579; X75

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)01-0110-07

An experimental study of the enrichment of rhenium from copper smelting waste acid by the sodium thiosulfate precipitation method

WANG Yong-bin¹, HUANG Jian-fen¹, LI Wei¹ and LIANG Fu-ming²

(1. Northwest Research Institute of Mining and Metallurgy, Baiyin 730900, China; 2. Copper Company of Baiyin Nonferrous Group Co., Ltd., Baiyin 730900, China)

Abstract: Copper Company of Baiyin Nonferrous Group Co., Ltd. has produced about $1 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{a}$ waste acid, in which the rhenium content is $5 \sim 70 \text{ mg/L}$. In this study, sodium thiosulfate was used as a special kind of good effect precipitant for extracting rhenium from waste acid. Through experimental studies of the mechanism of redox reaction, dosage, reaction time, reaction temperature and the influence of rhenium content on the precipitation rate of rhenium, the authors determined the optimum precipitation conditions. The pilot test achieved good technical indexes: the content of rhenium in rhenium-rich slag reached 1.66%, and the recovery rate of rhenium reached 99.8%. On such a basis, the mechanism of redox reaction of the precipitation agent was discussed. The precipitation method of sodium thiosulfate has the advantages of simple process, high rate of rhenium deposition and friendly environment, and it can therefore be used for efficient extraction of rhenium from waste acid.

Key words: copper smelting waste acid; sodium thiosulfate; rhenium-rich slag; chemical precipitation; rhenium

铼是一种高熔点、高硬度、高密度、耐腐蚀、耐磨损的稀有分散性贵金属, 铼及其合金具有特殊性能, 是国防航空航天以及电子工业等现代高科技领域极其重要的原材料之一。随着科学技术的不断发展, 铼及其合金的开发和应用日益成为全世界科学家关

注的热点(杨尚磊等, 2005; 程挺宇等, 2009)。白银有色集团铜业公司现矿产粗铜能力已达到 $1.5 \times 10^5 \text{ t}$, 每年在制酸系统 SO_2 烟气净化洗涤过程中产生的废酸量约 $1 \times 10^5 \text{ m}^3$, 其中铼含量在 $5 \sim 70 \text{ mg/L}$ 。按照保守量即废酸中含铼约 40 mg/L 计算, 铜业公司

全年铜冶炼废酸中铼金属量可达 4 t。由此可见,从废酸中回收稀贵金属铼具有显著的经济效益。

由于稀有散金属分布的特殊性,决定了铼的分离提取有一定的难度,导致提取铼的产量低、价格昂贵,严重限制了铼的应用,因此,研究铼的分离提取工艺十分重要。近年来,有关铼的分离提取研究主要有化学沉淀法(周令治, 1974)、溶剂萃取法(汪小琳等, 1995; 邓解德, 1999; 邹振球等, 2002)和离子交换法(刘峙嵘等, 2002; 林春生等, 2009)等。当料液金属中铼浓度比较低时,宜采用离子交换技术;而当金属铼浓度比较高时,则应选溶剂萃取工艺;如果要从矿浆中直接提取金属,则应选择矿浆离子交换或矿浆吸附工艺。

铼最初的分离就是采用化学沉淀法进行分离的,就富集和纯化手段而言,化学沉淀法不如离子交换和溶剂萃取技术,但新型沉淀剂或凝结剂的出现,因其操作的简便性,使化学沉淀法近年来重新引起人们的重视。文献(张永中, 2011; 周松林等, 2012)分别提到了一种从铜冶炼废酸中回收铼的方法,在铜溶液(铜浓度 0.2~50 g/L)中添加硫代硫酸钠,利用硫代硫酸盐与铜离子结合能力强的特点,采用分步脱铜、提铼的方式,达到铜、铼综合回收的目

的。本文采用白银有色集团铜业公司铜冶炼废酸,实验研究了采用硫代硫酸钠沉淀富集铼的工艺流程与条件参数。

1 基本原理

1.1 含铼废酸性质

周令治等(1993)研究表明,铼的硫化物有 Re_2S_7 、 ReS_3 、 ReS_2 、 Re_2S_3 及 ReS 等,而稳定的只有 Re_2S_7 与 ReS_2 。主要的提铼原料有辉钼矿及铜铼矿。辉钼矿及铜铼矿在氧化焙烧中,由于铼的硫化物在 300~500℃ 时就强烈氧化脱硫,转化为易挥发的 Re_2O_7 进入 SO_2 烟气,经重力收尘、电收尘净化,在一级动力波洗涤器内采用稀酸对烟气喷射洗涤,洗涤液俗称铜冶炼废酸,铼以 HReO_4 形式存在于废酸之中。

白银有色集团铜业公司冶炼所用的铜精矿来源较广,冶炼烟气经一级动力波洗涤器洗涤的废酸中含有酸和 As_2O_3 及其他重金属离子,不同铜精矿冶炼得到的净化废酸主要成分变化较大。铜冶炼废酸的铼含量一般在 5~70 mg/L,如表 1。

表中,1#废酸和2#废酸为铜业公司生产期间

表 1 铜冶炼废酸主要成分

Table 1 The main components of copper smelting waste acid

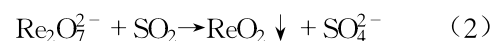
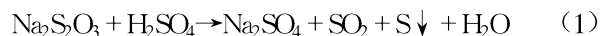
废酸成分	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Cu}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{As}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Pb}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Zn}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Cd}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Re}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
1#废酸	164.77	0.56	9.88	8.96	2.17	0.97	6.49
2#废酸	98.4	1.18	4.9	5.61	0.87	0.24	54.2
平均值	131.59	0.87	7.39	7.29	1.52	0.61	30.35

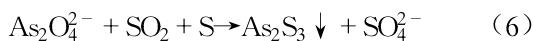
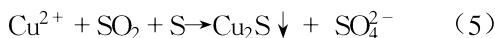
不同时间段所取的样品。由于不同时间段铜冶炼所用的铜精矿原料不同,因而废酸中铼的含量差异较大。为了使小试实验与工业实验的数据统一,选用企业当日生产的含铼平均在 35~55 mg/L 之间的废酸作为实验原料。

1.2 沉淀提铼机理

硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)为无色透明的单斜晶体,是一种价廉低毒的还原剂,可以将 HReO_4 还原为 ReO_2 或 ReS_2 ,也可以将二价铜离子还原成一价铜离子,并以沉淀物形式析出。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 容易被氧气氧化,在酸性介质中自身也会发生歧化分解反应。铼的氧化物有 ReO_4 、 Re_2O_7 、 ReO_3 、 Re_2O_5 、 ReO_2 、 Re_2O_3 、 ReO 及 Re_2O 等,较稳定的是 Re_2O_7 、 ReO_3 和

ReO_2 。其高价氧化物呈酸性,而低价氧化物一般呈碱性。 Re_2O_7 与水作用形成的 HReO_4 为无色液体,化学性质稳定。 HReO_4 是较强的一元酸,它可与锌、铁、镁等作用而放出氢气,还可与一系列金属氧化物、氢氧化物及碳酸盐起中和作用而形成相应的铼酸盐。 HReO_4 是难还原的化合物,不被氢还原,但可被 SO_2 还原;含有浓硫酸或盐酸(如 10% 盐酸)的 HReO_4 液中通入 H_2S 时,会硫化而生成 Re_2S_7 沉淀。可能发生的反应有:





综上,硫代硫酸钠沉淀提铼是一个十分复杂的氧化还原反应过程,其沉铼机理仍在研究中。沉淀得到的富铼渣中主要成分应包括 ReS_2 、 ReO_2 、 Cu_2S 、 As_2S_3 、 S 及其他金属反应沉淀。

聚丙烯酰胺(PAM)主要做助凝剂或絮凝剂用,由于其分子链中含有一定量极性基因能吸附水溶液中悬浮的固体粒子,使粒子间架桥形成大的絮凝物。它能够加速悬浮液中粒子的沉降,具有非常明显的加快溶液澄清、促进过滤等效果。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

试剂:五水硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \geq 99.0\%$,工业品,南京市富圣化工有限公司)、絮凝剂PAM(工业品,大孚科技化工有限责任公司)。

小试实验仪器:DJC-100(100 W)型电动搅拌器、SAZ-D(Ⅲ)循环水式多用真空泵、HHS.21-Ni6B 电热恒温水浴锅、10L 抽滤瓶、干燥烘箱、5L 烧杯等;

中试实验设备:500 L 蒸汽加热搪瓷搅拌釜、真空过滤机、耐酸滤布、BRP-200 氧化还原电位计等。

2.2 实验方法

取 70 L 冶炼废酸,用 $\Phi 12.5$ cm 快速滤纸在布氏漏斗过滤得清亮透明滤液。量取 3 500 mL 废酸过滤液倒入 5 000 mL 烧杯中,将烧杯放入恒温水浴锅中,控制到需要的反应温度,将定时电动搅拌器调至转速为 80~120 r/min,一次性加入 20% 的硫代硫酸钠溶液,反应一定时间后取下烧杯静置 10 min,将其倾泻法滤于布氏漏斗中,滤液为沉铼尾液,滤渣为富铼渣。将富铼渣用蒸馏水洗涤 3 遍,放置在烘箱中烘干,每次实验均化验分析沉铼尾液和富铼渣中 Cu、As、Re 含量。

2.3 铼的测定

稀散金属铼采用 iCAP 6000 ICP-OES 全谱直读等离子体发射光谱仪分析。对于废酸溶液样品,需先用有机溶剂萃取富集、分离提取后再进行仪器分

析;对于富铼渣样品,则需先用硝酸或过氧化氢氧化浸出,然后用有机溶剂萃取富集、分离提取后进行分析(分析方法见有关专利,这里从略)。

$$\text{铼的回收率} = (m\beta) / (V\alpha) \times 100\%$$

式中: m —实验产出的富铼渣烘干后质量(g); V —实验所用的废酸溶液体积(L); α —废酸溶液中铼的含量(g/L); β —富铼渣中铼的含量(%)。

3 结果和讨论

3.1 废酸体系电位的测定

对于一个溶液体系来说,往往存在多种氧化还原电对,构成复杂的氧化还原体系。废酸溶液中多种氧化物与还原物质发生氧化还原反应表现出来的宏观氧化-还原性,可用氧化还原电位计测试。氧化还原电位这一指标虽然不能作为某种氧化物与还原物质浓度的指标,但有助于了解水体的电化学特征。本实验通过对废酸溶液电位的监测,可确定硫代硫酸钠与 HReO_4 及其他金属离子的氧化还原反应变化情况。

取含铼废酸 3 500 mL 加热到 75℃,测试其电位为 310 mV;在搅拌下加入 1% PAM 絮凝剂溶液 35 mL,然后加入配好的 20% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 130 mL,该废酸溶液的电位变化如图 1 所示。反应的废酸体系中,部分物质的标准氧化还原电位如表 2 所示。

由图 1 和表 2 可知,由于废酸溶液中存在多种氧化性物质,使起始废酸溶液的氧化还原电位可达到 310 mV 左右,具有一定的氧化性。当加入具有还原性的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 物质后,立即发生氧化还原反应,使溶液电位降到 170 mV,随着反应时间的延长,溶液中的具有氧化性的 ReO_4^- 、 Cu^{2+} 、 AsO_4^{3-} 等离子被还

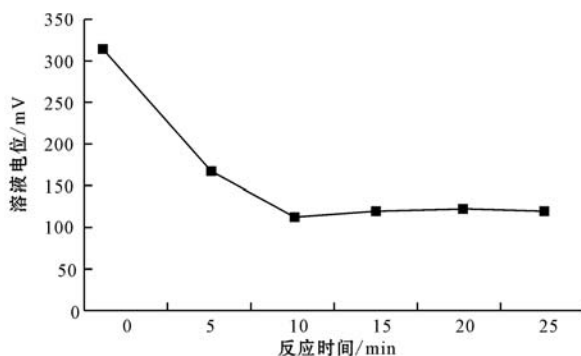


图 1 废酸溶液的电位变化图

Fig. 1 The change of potentials of waste acid solution

表 2 部分物质的标准氧化还原电位表

Table 2 The standard oxidation reduction potential of part of substances

半反应	电位 E/V
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 2S_2O_3^{2-}$	+ 0.08
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2S(g)$	+ 0.14
$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu^+$	+ 0.159
$HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \leftrightarrow SO_2(aq) + 2H_2O$	+ 0.16
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow SO_2(aq) + 2H_2O$	+ 0.17
$Re^{3+} + 2e^- \leftrightarrow Re(s)$	+ 0.300
$H_3AsO_3 + 3H^+ + 2e^- \leftrightarrow As(s) + 3H_2O$	+ 0.24
$H_3AsO_4(aq) + 3H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_3AsO_3(aq) + H_2O$	+ 0.56

原,使溶液电位下降至 140 mV,此时氧化还原反应基本完成,未参与反应的 $Na_2S_2O_3$ 则在硫酸作用下继续发生歧化分解,溶液的电位略有上升,当 $Na_2S_2O_3$ 消耗完后电位趋于稳定。

硫代硫酸钠与废酸氧化还原反应的电位与时间关系变化测定结果表明,当加入硫代硫酸钠溶液做沉淀剂时,氧化还原反应在 75℃ 下能够快速进行,搅拌 15 min 左右即完成。因此,反应时间以 15 min 为最佳。

3.2 硫代硫酸钠用量的选择

采用 H_2SO_4 100 ~ 120 g/L、 Re 50 ~ 60 mg/L、 Cu 1 000 ~ 1 500 g/L、 As 5.0 ~ 6.0 mg/L 的含铈废酸溶液进行硫代硫酸钠用量实验。每次实验取 3 500 mL 废酸溶液放入烧杯中加热到 75℃,在搅拌下加入 1% PAM 絮凝剂溶液 35 mL,配成 20% 的溶液,考察在硫代硫酸钠不同用量下废酸溶液中 Re 、 Cu 、 As 含量变化的关系,及富铈渣中 Re 含量变化的关系。结果见图 2、图 3、图 4。

实验结果表明,在废酸含 H_2SO_4 100 ~ 120 g/L、 Re 50 ~ 60 mg/L、 Cu 1 000 ~ 1 500 mg/L、 As

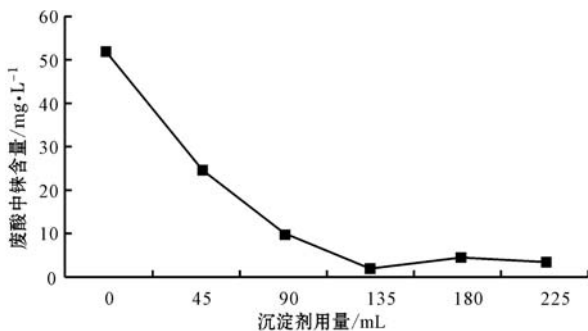


图 2 沉淀剂用量与废酸中 Re 含量变化的关系

Fig. 2 The relationship between the changes of the content of Re and the precipitation agent dosage

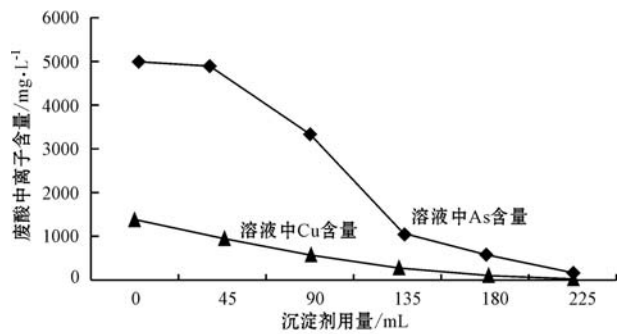


图 3 沉淀剂用量与富铈渣中铈含量变化的关系

Fig. 3 The relationship between the different precipitation agent dosages and the changes of Cu 、 As content in waste acid

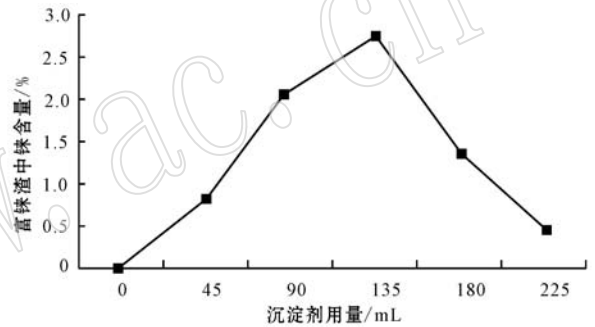


图 4 不同沉淀剂用量下富铈渣中 Re 含量

Fig. 4 The relationship between the content of Re in rhenium-rich slag and different precipitation agent dosages

5 000 ~ 6 000 mg/L 条件下,20% 的 $Na_2S_2O_3$ 沉淀剂量为 38.6 mL/L 即可使铈完全沉淀,此时得到的富铈渣沉淀含铈量可达 2.65%。

当 $Na_2S_2O_3$ 沉淀剂加入废酸中后,废酸溶液中的 Re 与 Cu 、 As 等氧化性物质发生竞争性氧化还原反应,并形成沉淀物析出。对于二价金属离子硫化沉淀反应,平衡时:

$$[Me^{2+}] \cdot [S^{2-}] = K_{SP(MeS)} \text{ 或}$$

$$[Me^{2+}] = K_{SP(MeS)} / [S^{2-}]$$

实验用废酸体系中相关金属硫化物的溶度积为:

$$K_{SP(Cu_2S)}^{(18^\circ C)} = 2 \times 10^{-47}$$

$$K_{SP(CuS)}^{(25^\circ C)} = 8.9 \times 10^{-35}$$

$$K_{SP(As_2S_3)}^{(25^\circ C)} = 2.1 \times 10^{-22}$$

由此可见,废酸体系中金属离子被 $Na_2S_2O_3$ 沉淀的速度快慢次序为 $Cu > Re > As$,因而 $Na_2S_2O_3$ 的消耗量同废酸中 Re 、 Cu 、 As 等氧化性物质浓度呈正比例关系。 $Na_2S_2O_3$ 首先与废酸中的铜发生沉淀反应,同时

被硫酸分解发生歧化反应。由于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的高选择性,使得废酸中的砷较少被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 还原沉淀。

因此,加入过量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 不但引起不必要的原料浪费,而且会将铜、砷等金属杂质带入沉淀中,对富铼渣后续分离工艺带来负面影响。若废酸中的铜离子含量过高,应事先将废酸溶液中的铜离子脱出到 1~2 g/L 左右,有利于减少 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的消耗量。

表 3 反应温度对废酸沉淀提铼的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on the extraction of rhenium from waste acid

反应温度	溶液	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Cu}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{As}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Re}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	备注
15℃	原废酸溶液	148.1	0.53	8.96	38.7	放置 18~24 h 可观测到沉淀,实际反应 24 h
	反应后澄清溶液	159.2	0.094	8.45	25.3	
	回收率		82.3%	5.7%	34.6%	
50~60℃	原废酸溶液	142.6	0.32	3.54	44.8	加热反应 80 min, 静置 30 min
	反应后澄清溶液	162.1	0.01	2.96	2.45	
	回收率		96.9%	16.3%	94.5%	
70~80℃	原废酸溶液	128.4	0.34	4.90	35.8	加热反应 30 min, 静置 15 min
	反应后澄清溶液	134.8	<0.01	3.14	<0.1	
	回收率		97.1%	35.9%	99.7%	

结果表明,反应温度对 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液沉淀提铼有较大影响。室温下反应时间较长,铼的回收率较低,这是因为低温下原始废酸的氧化性不太强,大量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 在硫酸介质中发生如下歧化反应而损失:



当反应温度升高至 50℃ 以上时,原始废酸的氧化性随着反应温度的升高而增加,氧化还原反应逐渐加快,出现絮状沉淀物的时间缩短;50℃ 下反应至 55 min 后出现絮状沉淀物;在 80℃ 时反应 4 min 后即出现絮状沉淀物。但温度过高时,与溶液中的砷酸发生氧化还原反应的速度也加快, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 歧化反应速度也同样加快,对反应体系带来许多负面作用。

因此,综合考虑反应时间、沉淀剂用量、富铼渣成分等因素,反应温度确定为 65~75℃,此时沉淀剂用量为 7.7 g/L,反应时间为 20 min,静置沉淀时间为 15 min,此时铼以沉淀物形式形成富铼渣,铼的回收率可达 99% 以上,

在此条件下实验,得到的富铼渣经分析含铼 1.5%,实验表明,富铼渣铼含量达到较高富集。

3.4 PAM 絮凝剂的使用

实验所用的废酸原料尽管在使用前采用了沉

3.3 反应温度的选择

取铜业公司产出的含铼废酸溶液 3 500 mL,分别选取室温(15℃)、加热至 50~60℃、加热至 70~80℃ 这 3 个温度段,在搅拌下加入 1% PAM 絮凝剂溶液 35 mL,然后加入配好的 20% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 180 mL(为正常加量的 1.33 倍),观测不同的反应温度对废酸沉淀提铼的影响,结果如表 3。

清、过滤处理,但其中仍含有大量的悬浮物,另外废酸与硫代硫酸钠反应生成的产物细腻,不易自然沉降,需要采用聚丙烯酰胺(PAM)絮凝剂进行处理。实验表明,在初级废酸中投入 100 mg/L 水解聚丙烯酰胺,反应后的富铼渣沉降时间可由原来的 45 min 缩减为 15 min,所得的富铼渣为黑色颗粒状絮团,含水量只有 20% 左右,便于富铼渣后续清洗、过滤和干燥等作业。

4 中试放大实验

根据小试实验所获得的最佳条件,在铜业公司硫酸车间现场建造一条中试生产线进行工业放大,工艺流程图如图 5。

中试放大实验在白银有色集团公司铜业公司的硫酸车间现场实施,采用容积为 7.5 m³ 的不锈钢搅拌罐做为反应设备,用蒸汽盘管加热,搅拌转速控制在 120 r/min。每次实验放入废酸 6 500 L 含铼废酸,用蒸汽加热至 70~75℃,然后加入一定量配好的 1% 絮凝剂和 20% 硫代硫酸钠溶液,搅拌反应 15 min,静置 10 min 后,富铼渣即完全沉降至反应槽底部,实现液和沉淀物分离,反应后的澄清废液返回到

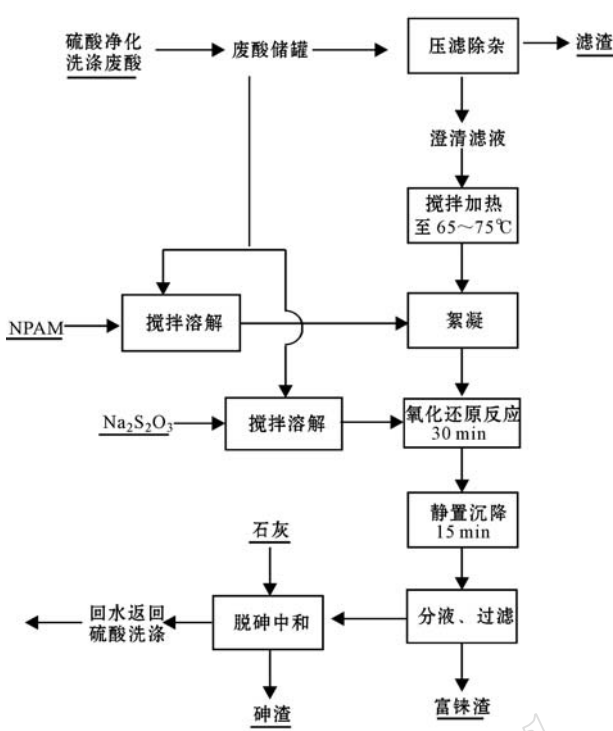


图 5 沉淀废酸富集铼的工艺流程图

Fig. 5 The process flow diagram of enrichment of rhenium from waste acid by the precipitation method

硫酸车间作为硫酸净化洗涤用水,生产的富铼渣压滤后堆存作为下一步提铼的原料。

对放大实验的原废酸溶液、反应后澄清滤液进行成分分析,结果如表 4。将工业放大实验所得到富铼渣用清水洗涤 3 次,除去游离硫酸,然后在 105℃ 下烘干后送样分析,富铼渣的元素含量如表 5。

结果表明,在废酸含铼 51.2 mg/L 条件下,用硫代硫酸钠沉淀处理铜业公司废酸,PAM 絮凝剂用量为 0.1 mg/L, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用量为 7.5 g/L,搅拌反应时间 15 min,静置 5~10 min 即可完成一批富铼渣的生产,考虑到加料卸料时间,间歇生产周期为 30 min。获得的富铼渣泥中铼含量可达 1.66%。

5 结论

(1) 白银有色集团铜冶炼废酸含量一般在 3~70 mg/L,是一种重要的提铼原料。采用硫代硫酸钠化学沉淀技术,操作简便,能够使铼与原料溶液中的大量杂质分离,获得富铼渣铼品位可达 1.6% 以上,为后续的萃取或离子交换作业的分选提取工艺提供较好的条件。

表 4 工业放大条件和分析结果

Table 4 Industrial enlargement test conditions and results of analysis

反应条件	分析项目	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Cu}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{As}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Re}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
废酸 400 L, PAM 40 g; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3 kg; 反应时间 20 min; 静置沉淀 15 min	原废酸溶液	138.7	1.26	5.37	51.2
	反应后澄清溶液	147.5	0.005	1.26	0.089
	回收率		99.6%	76.5%	99.8%

表 5 工业放大的富铼渣元素含量分析

 $\omega_{\text{B}}/\%$

Table 5 The results of analysis of elements content in rhenium-rich slag in industrial enlargement test

分析项目	Re	Cu	As	Pb	Fe	O	Si	S	其他
富铼渣	1.66	35.06	7.21	1.84	9.62	24.77	9.6	8.43	1.81

(2) 硫代硫酸钠是一种选择性好的特效沉淀剂,能够将铜冶炼废酸中的铼富集到沉淀中,且不改变废酸溶液的基本性质,铼的回收率可达到 99% 以上。

(3) 沉淀操作条件对硫代硫酸钠富集废酸中的铼有一定影响,对于含铼浓度 51.2 mg/L 的废酸,优选的工艺条件为:废酸溶液加热至 75℃,然后在搅拌下加入 PAM 絮凝剂,用量为 0.1 mg/L,再加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 沉淀剂,用量为 7.5 g/L,反应 15

min、静置沉淀 10 min 间歇生产周期为 30 min,获得的富铼渣泥中含铼 1.66%。

References

- Cheng Tingyu, Xiong Ning, Peng Kaiyuan, *et al.* 2009. The application and preparation technology of Rhenium and Rhenium alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 38(2): 29~30(in Chinese with English abstract).

- Deng Jiade. 1999. Extraction and recovery of Rhenium[J]. China Molybdenum Industry, 23(2): 32~36 (in Chinese with English abstract).
- Lin Chunsheng and Gao Qingsong. 2009. Research on recovery of Rhenium from drip-washing liquid by ion exchange with 201×7 resins [J]. China Molybdenum Industry, 33(3): 30~31 (in Chinese with English abstract).
- Liu Zhirong, Liu Xinping, Peng Xuejiao, *et al.* 2002. Adsorption of Rhenium by F3 anion exchange resin[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 26(3): 221~224 (in Chinese with English abstract).
- Wang Xiaolin, Liu Yinong and Xiong Zonghua. 1995. Study on the extraction of Rhenium with Ketones[J]. Chemical Reagents, 17(3): 143~146 (in Chinese with English abstract).
- Yang Shanglei, Chen Yan, Xue Xiaohuai, *et al.* 2005. The property and application research situation of Rhenium(Re)[J]. Shanghai Metals, 27(45): 45~47 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yongzhong. 2011. Extraction and Analysis of Rhenium from Copper Smelting Waste Acid[D]. Hefei University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Zhou Linzhi. 1974. Rare metal[J]. Foreign Rate Metal, (1): 1~48, (4): 1~67, (5): 1~55, (6): 1~54 (in Chinese).
- Zhou Lingzhi and Zhou Jiayan. 1993. Handbook of Scattered Metal [M]. Changsha: Central South University of Technology Press (in Chinese).
- Zhou Songlin and Chen Yiheng. 2012. A method of recovery of rhenium from copper smelting waste acid[P]. Chinese: CN102628110A (in Chinese).
- Zou Zhenqiu and Zhou Qinjian. 2002. Recovery of molybdenum and Rhenium from molybdenite concentrate in Dexing copper ore by Lime Roasting-N235 extraction method[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 22(1): 79~82 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 程挺宇, 熊宁, 彭楷元, 等. 2009. 铼及铼合金的应用现状及制造技术[J]. 稀有金属材料与工程, 38(2): 29~30.
- 邓解德. 1999. 从含钼废液中萃取回收铼[J]. 中国钼业, 23(2): 32~36.
- 林春生, 高青松. 2009. 用 201×7 树脂离子交换法回收淋洗液中铼的研究[J]. 中国钼业, 33(3): 30~31.
- 刘峙嵘, 刘欣萍, 彭雪姣, 等. 2002. 阴离子交换树脂 F₃ 吸附铼的研究[J]. 稀有金属, 26(3): 221~224.
- 汪小琳, 刘亦农, 熊宗华. 1995. 酮类试剂萃取分离铼的研究[J]. 化学试剂, 17(3): 143~146.
- 杨尚磊, 陈艳, 薛小怀, 等. 2005. 铼(Re)的性质及应用研究现状[J]. 上海金属, 27(45): 45~47.
- 张永中. 2011. 铜冶炼废酸提取铼及分析方法的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学.
- 周令治. 1974. 稀散金属[J]. 国外稀有金属, (1): 1~48, (4): 1~67, (5): 1~55, (6): 1~54.
- 周令治, 周家炎. 1993. 稀散金属手册[M]. 长沙: 中南工业大学出版社.
- 周松林, 陈一恒. 2012. 一种从铜冶炼废酸中回收铼的方法[P]. 中国, CN102628110A.
- 邹振球, 周勤俭. 2002. 钼精矿石灰焙烧-N235 萃取工艺提取钼铼[J]. 矿冶工程, 22(1): 79~82.