

# 钼精矿焙烧烟尘中铼浸出提取研究

李卫昌

(金堆城钼业集团有限公司, 陕西 华县 714102)

**摘要:**研究确定了钼精矿焙烧烟尘中铼可用双氧水浸法回收, 并通过单因素及正交试验得出了适合浸出铼的条件是: 液固比 4:1, 浸出时间 2 h, 浸出温度 60 ℃, 且浸出率可达 88% 以上。

**关键词:**钼精矿; 铼; 双氧水; 浸出; 提取

**中图分类号:** F841.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1006-2602(2007)01-0023-04

## STUDY ON LEACHING RHENIUM FROM FUME OF ROASTED MOLYBDENUM CONCENTRATE

LI Wei - chang

(Jinduicheng Molybdenum Group Co., Ltd, Huaxian 714102, Shaanxi, China)

**Abstract:** This paper describes recovering rhenium from smoke of molybdenum concentrate roasting by the hydrogen peroxide solution leaching method. Examinations showed the best conditions of leaching rhenium were: ratio of solid and solution 4:1, leaching time 2 hours, leaching temperature 60 ℃. And the leaching ratio is above 88%.

**Key words:** molybdenum concentrate; rhenium; hydrogen peroxide solution; leaching; extraction

## 1 概述

铼位于周期表ⅦB族, 外层价电子构型  $5d^5 6s^2$ 。铼是一种极其稀少而且分散的贵金属元素, 它在地壳中的丰度(质量分数)仅为  $10^{-7}\%$ 。

铼(Re)是一种稀散难熔金属, 由于其特殊的电子构形, 铼及其化合物具有优异的催化活性, 广泛应用于航空、航天、医药和催化剂等高科技工业领域。钼精矿中伴生有铼, 在焙烧钼精矿过程中, 部分铼以氧化物形态随烟气进入烟尘并富集, 但却没有有效回收, 造成资源不能利用, 也不符合可持续发展的要求。本文对浸出钼精矿焙烧烟尘中的铼进行了试验探索研究, 得出了一种能有效浸出铼的方法, 实现资源的综合利用, 并治理了烟尘, 提高了企业和社会效益<sup>[1-2]</sup>。

金堆城钼业集团有限公司钼炉料产品部采用旋风除尘和干式电除尘, 在回收钼金属的同时使铼金属得到了有效的富集, 铼含量从钼精矿中的 0.02% 提高到烟尘中的 0.032%, 为铼的回收创造了良好的条件。

## 2 试验过程

### 2.1 试验方案

#### 2.1.1 氧化剂的选择

在辉钼矿焙烧过程中, 与钼共生的铼同时被氧化成  $Re_2O_7$ , 升华到烟道气中, 随着温度的降低, 沉积在电除尘器内与大量钼精矿细粉混杂在一起。 $Re_2O_7$  在  $SO_2$  气氛中被部分还原成铼的低价氧化物和硫化物, 所以铼在烟尘中主要以  $Re_2O_7$ 、 $ReO_3$ 、 $ReO$ 、 $Re_2O$ 、 $ReS_2$ 、 $ReS_7$  等形式存在, 但以  $ReO_3$ 、 $ReO$ 、 $Re_2O$ 、 $ReS_2$ 、 $ReS_7$  形式存在的铼含量较少。欲从烟尘中浸出铼必须把难溶于水的低价铼氧化物和硫化物氧化成易溶于水的  $Re_2O_7$  或  $HReO_4$ , 这就需要选择一种有效的氧化剂。

目前, 国内外已经采用的氧化剂有硝酸、溴水、氧气、硝酸钠和次氯酸钠等。现将有关氧化剂的标准电极电位列于表 1 中。

从表 1 数据可见,  $H_2O_2$  的电极电位最高, 氧化性最强, 它不仅能把铼的低价氧化物氧化成  $Re_2O_7$ , 而且还能把铼的硫化物氧化成易溶于水的  $HReO_4$ ; 特别是它的还原产物是水, 不会引入新的杂质, 既有利于提高产品质量, 又有利于保护工人健康, 对生产设备腐蚀性较小, 而且用量也不大, 据此我们选用双

氧水为铈的氧化剂。

表 1 有关氧化剂的标准电极电位

电极电位	$E^{\circ}/V$
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1.722
$O_2 + H^+ + 4e = 2H_2O$	1.220
$Br_2 + 2e = 2Br^-$	1.065
$NO_2^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	0.960
$ClO^- + 2H_2O + 2e = Cl^- + 2HO^-$	0.900
$NO_3^- + 2H^+ + 3e = NO_2 + H_2O$	0.800

### 2.1.2 浸出方式的确定

由于烟尘中的铈品位只有万分之几,经单级浸出液的铈浓度太低,导致工艺过程溶液量很大,溶液中铈铈比很高,对后续工艺中离子交换进行铈、铈分离影响较大,不利于铈的提取。我们采用 2 次逆流浸出-1 次洗涤的操作方式,即用水洗涤 2 次浸渣,得到的洗水加双氧水后作为二次氧化浸出的浸液,压滤分离后得到的一次浸液再加双氧水作为氧化浸出的浸液,去浸出烟尘,得到的二次浸液即为含铈富液进入下道工序进行净化、离子交换提取铈金属,操

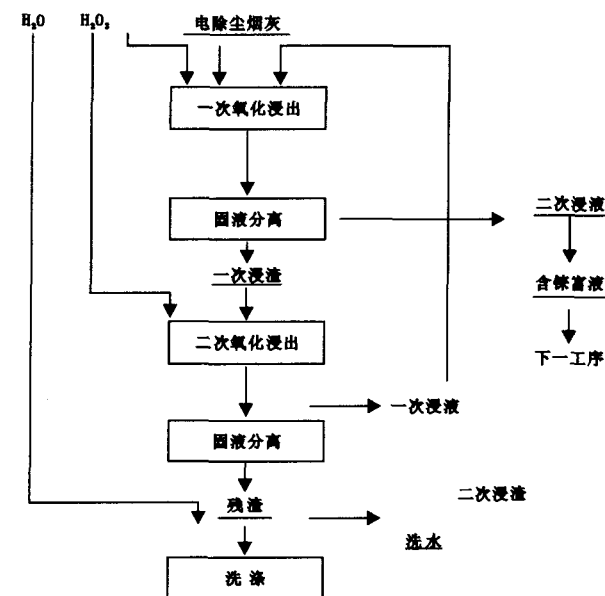


图 1 2 次逆流浸出-1 次洗涤操作工艺流程图

## 2.2 主要原料与试剂

### 2.2.1 铈精矿焙烧烟尘

试验研究用的原料为铈精矿焙烧产生的烟尘,其光谱分析结果见表 2。

烟尘中 Mo 以  $MoS_2$ 、 $MoO_2$ 、 $MoO_3$  等形态存在,Re 主要以  $Re_2O_7$  形态存在,可能还有少量的  $ReO_2$ 、 $ReO_3$ ,其它杂质主要以硫酸盐或硅酸盐的形态存在。

表 2 铈精矿焙烧烟尘的光谱分析结果

项目	Mo	Re	Cu	Fe	Ca	Pb	Mn	Ni	Si
含量/%	>58	0.029 ~ 0.052	0.06 ~ 0.10	0.4 ~ 0.8	0.05 ~ 0.09	0.03 ~ 0.06	0.007 ~ 0.008	0.0007 ~ 0.001	0.13 ~ 0.16

### 2.2.2 试剂

工业用,  $[H_2O_2]$  为 27%

称取一定量的烟尘,以一定浓度配好浸出液,按给定的液固比混合,置于恒温水浴中,用电动搅拌一定时间后过滤,并用原子吸收法分析浸出液浓度。

### 2.3 主要设备及仪器

搪瓷反应釜,500 L;1 000 mL 加热套;聚丙烯板框压滤机。

### 2.4 分析方法

铈的分析采用示波极谱法。

## 3 试验研究结果及分析

试验研究中,探索影响浸出铈过程的各种主要影响因素,以获得浸出铈的合理可行的相关技术参数。

### 3.1 探索性试验研究

从铈精矿中提取铈的方法很多,如加石灰烧结-水浸出法、高压氧浸、高压酸浸和高压碱浸等,但对铈精矿焙烧烟尘中铈的回收方法很少报导。通过分析烟尘的主要成分,采用酸浸、加氧化剂酸浸、水浸及加氧化剂水浸方法,进行探索性试验研究。浸出温度 70 ℃,浸出时间 2 h,其它条件及结果见表 3。

表 3 主要浸出条件及结果

试验编号	浸出方法	试验条件	铈的浸出率/%
1	酸浸	$H_2SO_4$ 60 g·L <sup>-1</sup> , L/S(液固比)为 3:1	37.5
2	加氧化剂酸浸	$H_2SO_4$ 60 g·L <sup>-1</sup> , $MnO_2$ 32 g·L <sup>-1</sup> , L/S 为 3:1	46.3
3	双氧水浸	L/S 为 3:1	66.7
4	加氧化剂水浸	$MnO_2$ 32 g·L <sup>-1</sup> , L/S 为 3:1	57.3

由表 3 可知,直接采用双氧水浸法,一段浸出率可达 66.7%,并且浸出液中铈的浓度可达 160 mg/L,可以回收利用浸出液中的铈。所以水浸方法简单,成本低,又能达到回收的目的,所以采用双氧水浸法。

### 3.2 浸出酸度对浸铈的影响

通过浸出体系的电位-pH 图,可知体系的酸度对浸出有影响。所以用加酸方法调节 pH 值,研究其作用,试验条件为:L/S=4:1,浸出温度 60 ℃,浸出时间 2 h。试验结果如图 2。

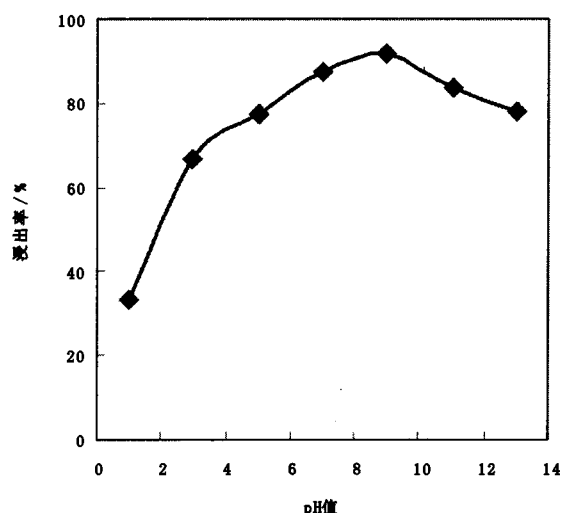


图2 pH与浸出率的关系

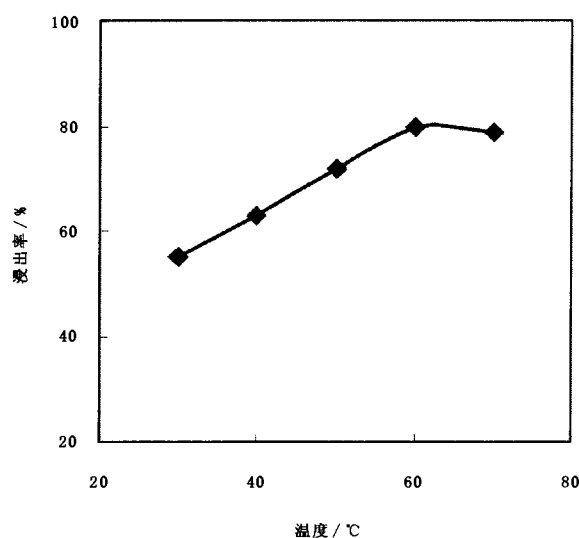


图3 浸出温度与浸出率的关系

由图2可知,在高的硫酸质量浓度下,减小硫酸的浓度可以增大铈的浸出率,当pH在7~8时浸出率最高,随着碱性的增强,浸出率会下降,所以选择pH值为7~8。

### 3.3 浸出温度对铈浸出率的影响

浸出过程中浸出温度对铈浸出率的影响结果如图3。试验条件为:L/S=4:1,浸出体系pH为7,浸出时间2h。

由图3结果可知,升高浸出温度可以增加铈的浸出率,但浸出温度高于60℃后,铈的浸出率增加不明显,再提高温度反而随浸出温度的升高而降低,升高温度虽然可以提高浸出率,但增大能源消耗,考虑到实际的浸出地点的气温在35~40℃,我们建议不提高浸出温度,通过延长浸出时间以补偿浸出温度低造成铈浸出率不高的不足。

### 3.4 浸出时间对铈浸出率的影响

钼精矿焙烧烟尘浸出过程中,浸出时间对铈浸出率的影响结果如图4。

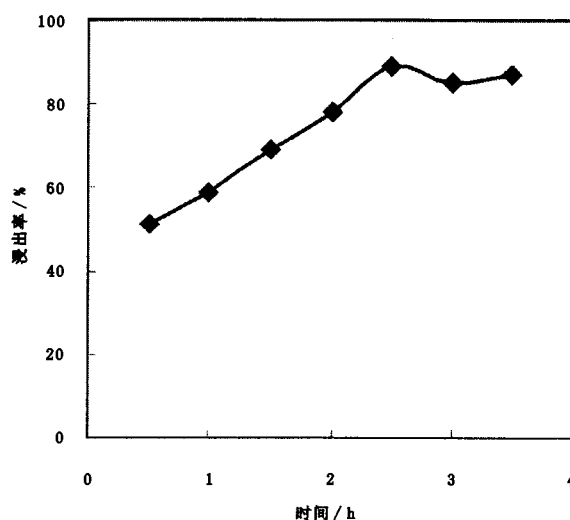


图4 浸出时间与浸出率的关系

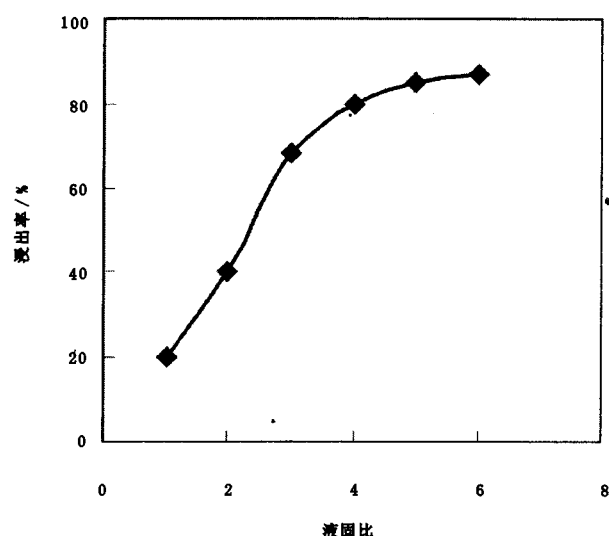


图5 液固比与浸出率的关系

由图4结果可知,浸出过程中,铈的浸出率随浸出时间的延长而线性增加,可见钼精矿焙烧烟尘中铈的浸出基本上以均匀的浸出速度进行,为了使铈充分浸出,浸出时间应大于2.5h。实际生产中,可采用两段浸出,所以一段浸出2h的浸出率达80%左右,剩余的铈可在第二段中浸出回收。

### 3.5 液固比对铈浸出率的影响

钼精矿焙烧烟尘浸出过程中,液固比对铈浸出率的影响结果如图5。由图5结果可知,铈的浸出率随液固比的增加而增加,当液固比为5:1时,浸出率达到88%,但此时浸出液中铈的浓度较低,导致溶液处理量加大,不利于回收,所以浸出时选用3:1的液固比较为适宜。

### 3.6 正交试验

通过对浸出过程中的单因素试验研究,确定了浸出条件的范围,在此基础上再进行正交试验,最终获得优化工艺条件。正交试验的条件因素及水平设计见表4,实验结果见表5。

表4 正交试验的因素水平

因素	水平		
温度/℃	50	60	70
液固比	3:1	4:1	5:1
时间/h	1	2	3

表5 正交试验的结果

编号	温度/℃	液固比	时间/h	浸出率/%
1	50	3:1	1	81.0
2	50	4:1	2	73.1
3	50	5:1	3	55.8
4	60	3:1	2	75.5
5	60	4:1	3	87.5
6	60	5:1	1	66.9
7	70	3:1	3	71.3
8	70	4:1	1	86.5
9	70	5:1	2	60.4

注:因素主次液固比,浸出时间,温度

由上述试验结果表可知,浸出的最优条件为:温度 60℃,浸出时间 2 h,液固比 4:1。最后再按上述条件做验证试验得出其浸出率可稳定在 88% 以上。所以钼精矿焙烧烟尘可用双氧水浸法浸出。

## 4 结 论

通过以上单因素及正交试验研究表明,对于钼精矿焙烧烟尘可用双氧水浸出其中有效的铈,加入氧化剂对浸出的影响较大。得出的最佳浸出条件为:液固比 4:1,浸出时间 2 h,浸出温度 60℃,浸出率可达 88% 以上。

### 参考文献

- [1] 杨尚磊,陈 艳,薛小怀. 铈(Re)的性质及应用研究现状[J]. 上海金属,2005,27(1):45-50.
- [2] 腾洪辉,任百祥,刘国杰. 铈的分离富集研究进展[J]. 辽宁大学学报(自然科学版). 2003,30(4):291-297.
- [3] 王 敏. 从废液中回收贵重金属铈[J]. 上海有色金属,2002,23(4):169-170.

专利名称:用于低温下由乙烯和丁烯制丙烯用催化剂及制法和应用

专利申请号:02124388.3

公开号:CN1465435

申请日:2002.06.21

公开日:2004.01.07

申请人:中国科学院大连化学物理研究所

一种用于低温下由乙烯和丁烯通过反歧化反应制丙烯的催化剂,组成为活性组份和载体,活性组份为钼的氧化物和/或钨的氧化物,其重量担载量为 0.5%~20%,载体为氧化铝或含氧化铝的混合物,载体中氧化铝的重量含量至少为 50%。该催化剂的制备方法为:首先用常规方法制备颗粒状混合物载体,然后用提供钼和/或钨元素的溶液浸渍前述粒子,干燥后于 400~850℃焙烧,制得所需催化剂。还可以任意重复上述浸渍和焙烧步骤。在压力为 0.1~10.0 MPa,温度为 0~200℃的条件下,该催化剂用于由乙烯和丁烯制丙烯的反歧化反应中,可以在固定床或流化床或浆态床反应器中进行。(冶专)

专利名称:一种正构烷烃异构化催化剂及应用

专利申请号:02132476.X

公开号:CN1465436

申请日:2002.06.26

公开日:2004.01.07

申请人:中国科学院大连化学物理研究所

本发明公开了一种正构烷烃异构化催化剂及应用,催化剂中含有重量比 0.5%~90%的杂多酸或杂多酸盐,所述杂多酸或杂多酸盐为中心原子为 P 或 Si、配位原子为 W、Mo、V 中的至少一种元素的杂多酸或杂多酸盐或其混合物。该催化剂可用于 C4~C12 正构烷烃特别是正丁烷的异构化;反应气氛中有水和/或氢气存在,其中水的分压为 2~200 mm 汞柱,氢气的分压为 0.01~5 MPa,可明显改善催化剂的反应性能及稳定性。该正构烷烃异构化催化剂及反应工艺具有不污染环境、不腐蚀设备、活性和选择性较高、反应性能稳定等特点。(冶专)

专利名称:改善较低温度下二硅化钼加热元件使用寿命的方法

专利申请号:01816514.1

公开号:CN1466556

申请日:2001.09.25

公开日:2004.01.07

申请人:瑞典桑德维克公司

一种增加加热元件寿命的方法,此类元件主要包含钼硅化物和此类基础材料的合金,当所述元件在低温工作时,例如在温度范围从 400~600℃。本发明的特征在于加热元件材料包含  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ,所述材料含足够的铝以基本阻止有害物形成。(冶专)