

基于乳化有机相中铼回收工艺研究

祝志兵 罗钊荣

江西铜业股份有限公司贵溪冶炼厂 江西 贵溪 335424

摘要：本文针对铼萃取过程中产生的乳化有机相中铼回收工艺进行了研究，开发了一种高效铼回收工艺。试验表明，通过在乳化有机相中加入氢氧化钠溶液，并优化控制一定的碱度、相比、反应时间及反应温度等，可实现：1) 乳化有机相中铼离子形成水溶性铼酸钠存在于水相中，与乳化有机相分离，实现油水快速分层；2) 分离得到的铼酸钠溶液经酸化处理生产铼酸，可直接作为铼原料进入铼生产线生产铼酸铵产品；3) 本工艺流程简洁，生产成本低，工业试验中铼回收率达98.41%，乳化有机相中铼回收率达98%以上，实现乳化有机相中铼的高效分离与资源化利用。

关键词：乳化有机相；铼酸钠；回收率；工艺；分离

引言

铼是一种极其稀有的稀散金属，在地壳中的含量极低且高度分散，很难直接提取回收，大多富集在冶炼尾端废液中。铼具有特殊的外层电子结构、优异的室温塑性和可成型性、良好的高温强度和蠕变性能等优异特性，主要应用于石油炼制生产无铅汽油的铂—铼催化剂、汽车尾气净化器的铼系催化剂、航空航天工业的镍基高温超耐热合金、核反应堆的铼系合金、电子工业的钼铼、钨铼结构材料、军事工业的铼涂层等领域。铼元素直到上世纪50年代随着下游应用的开发才开始实现工业回收。到目前为止，生产回收规模仍很小。冶炼企业主要通过化学沉淀法、离子交换法及萃取-结晶法对废液中的铼、钼^[1]进行富集回收。萃取是用一种或几种与水不相溶的有机试剂—萃取剂从水溶液中选择性地提取目标元素的湿法冶金过程。萃取常用于从低浓度溶液中富集有价元素和分离性质相似难以用常规方法分离的元素。萃取过程中向待分离溶液（料液）中加入与之不相互溶解（至多是部分互溶）的萃取剂，形成共存的两个液相（一个称为水相，一个称为油相或有机相）。利用原溶剂与萃取剂对各组分的溶解度（包括经化学反应后的溶解）的差别，使它们不等地分配在两液相中，然后通过两液相的分离，可以得到富集了目标元素的负载有机相和目标元素浓度降低的萃余液。一个完整的萃取过程至少包括萃取、洗涤、反萃三个过程。萃取时虽然萃取剂对目标元素有较强的选择性，但难免有少量杂质被共萃进入萃取负载有机相中，进行洗涤就是为了洗去这些杂质。洗涤之后的负载有机相用适当的反萃剂将目

标元素从有机相重新转入水相，得到浓度较高、较纯净的溶液。

贵溪冶炼厂根据铜冶炼工艺特点，伴随铜精矿进入工厂的铼在冶炼生产的尾端废液中得到富集，废液含铼约300mg/l。含铼废液进入铼生产线后，采用萃取法回收冶炼废液中少量阴离子铼，利用特定萃取剂对铼具有较高的选择性特点，以ReO₄⁻阴离子形态溶解于冶炼废液的铼能被萃取剂选择萃取，而与含大量杂质的冶炼废液完全分离，从而达到分离杂质，富集铼的目的，得到含铼超过14g/l的含铼富集液，富集液经过浓缩后，得到铼酸铵晶体。冶炼含铼废液通过有机相萃取、洗涤、反萃等工序回收有价金属铼过程中，由于原料中杂质或悬浮细颗粒等因素影响，会导致有机相被破坏，形成乳化有机相。大多数铼萃取^[2]生产企业会产生乳化有机相，其主要含铼及少量Sb、Bi杂质元素，因分层困难、杂质高被当作废油处理，降低了铼回收率，给传统的铼萃取回收工艺造成困难。如何解决乳化有机相分层问题及铼与铋、锑杂质的分离达到回收铼的目的，得到品位较高的铼酸铵产品，在国内外均属难题。因此，研究一种乳化有机相中铼回收工艺处理技术，极为迫切和必要。

本文针对铼萃取乳化有机相中铼回收工艺进行了研究，探索回收处理提铼新方法，实现对工艺废液中铼元素的充分回收，提高资源利用效率，提升产品市场竞争力，具有良好的经济效益和社会效益。试验表明，通过在乳化有机相中加入氢氧化钠溶液，并优化控制一定的碱度、相比、反应时间及反应温度等，可实现：1) 乳化有机相中铼离子形成水溶性铼酸钠存在于水相中，与乳化有机相分离，实现油水快速分层；2) 分离得到的铼酸钠溶液经酸化处理生产铼酸，可直接作为铼原料进入铼

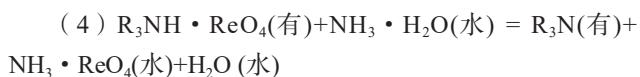
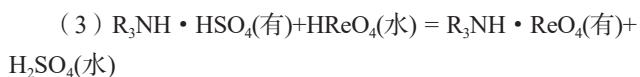
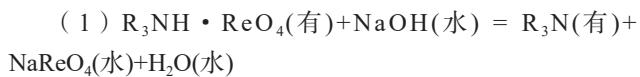
作者简介：祝志兵(1979-)，男，汉族，江西金溪人，高级工程师，主要从事科研管理工作。E-mail: zzbdcl@163.com

生产线生产铼酸铵产品；3) 本工艺流程简洁，生产成本低，工业试验中铼回收率达98.41%，乳化有机相中铼回收率达98%以上，实现乳化有机相中铼的高效分离与资源化利用^[3]。

1 试验机理及工艺流程图

1.1 试验机理：利用氢氧化钠溶液强碱性，将乳化有机相中与萃取剂形成的络合物强制反萃出来，形成可溶性铼酸钠存在于水相中。同时，氢氧化钠的加入时有机相发生皂化，降低了有机相的粘度并破坏乳化状态，有机相与水相分层变得清晰，乳化有机相实现良好分层。铼酸钠溶液经酸化处理后，铼酸钠转型为更易被后续萃取剂选择性萃取的形态^[4]。

1.2 利用特定萃取剂，以铼酸根阴离子形式存在于溶液中的铼元素可被萃取剂选择性萃取，从而与溶液中杂质元素分离，实现分离杂质富集铼的目的，具体反应方程式如下：



1.3 工艺流程图

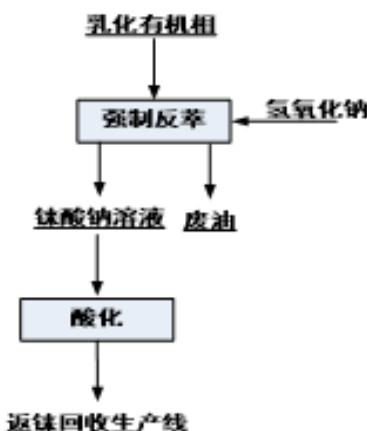


图1 乳化有机相处理工艺简图

2 结果与讨论

2.1 氢氧化钠浓度对乳化有机相中铼萃取率的影响

控制试验条件：反应时间3.0h，反应温度常温，相比（氢氧化钠/乳化有机相=2），考察氢氧化钠浓度分别为20g/l、40g/l、60g/l、80g/l、100g/l对乳化有机相中铼萃取率的影响。图2为氢氧化钠浓度对乳化有机相中铼萃取率的影响。

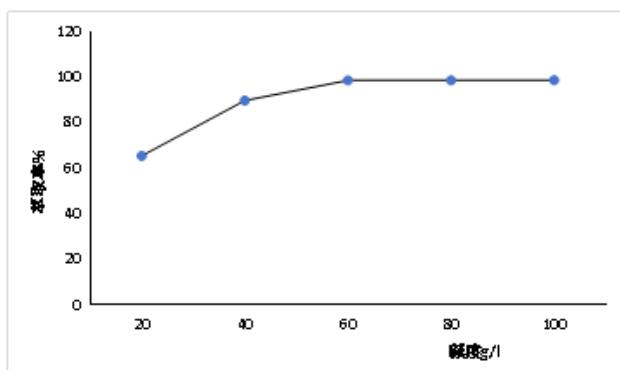


图2 氢氧化钠浓度对乳化有机相中铼萃取率的影响

由图2可知，随着氢氧化钠浓度提升，铼萃取率升高，当浓度达60g/l时，继续提高氢氧化钠浓度，铼萃取率升高不明显，且实验过程发现，在乳化有机相中加入不同浓度氢氧化钠，乳化有机相颜色基本无不变，但随着氢氧化钠浓度升高，乳化有机相静置分层越来越明显。当浓度达60g/l时，乳化有机相皂化后出现较快油水分层，便于后续油相与水相的分离，结合考虑生产实际效率、可操作性及成本问题，故氢氧化钠浓度选用60g/l为佳。

2.2 反应时间对乳化有机相中铼萃取率的影响

控制试验条件：氢氧化钠浓度60g/l，反应温度常温，相比（氢氧化钠/乳化有机相=2），考察反应时间分别为1.0h、2.0h、3.0h、4.0h、5.0h对乳化有机相中铼萃取率的影响。图3为反应时间对乳化有机相中铼萃取率的影响。

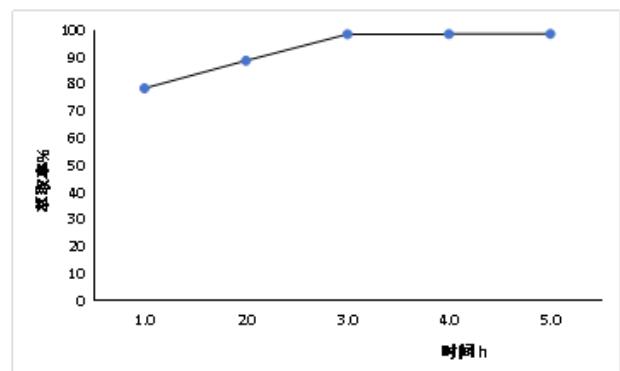


图3 反应时间对乳化有机相中铼萃取率的影响

由图3可知，随着反应时间延长，铼萃取率升高，当时间达3.0h，继续延长反应时间，铼萃取率升高不明显，萃取率趋于平稳，结合考虑生产实际效率、可操作性及成本问题，故反应时间选用3.0h为佳。

2.3 相比（氢氧化钠/乳化有机相）对乳化有机相中铼萃取率的影响

控制试验条件：反应时间2.0h，反应温度常温，氢氧化钠浓度60g/l，考察相比（氢氧化钠/乳化有机相）分别

为1.0、1.5、2.0、2.5、3.0对乳化有机相中铼萃取率的影响。图4为相比(氢氧化钠/乳化有机相)对乳化有机相中铼萃取率的影响。

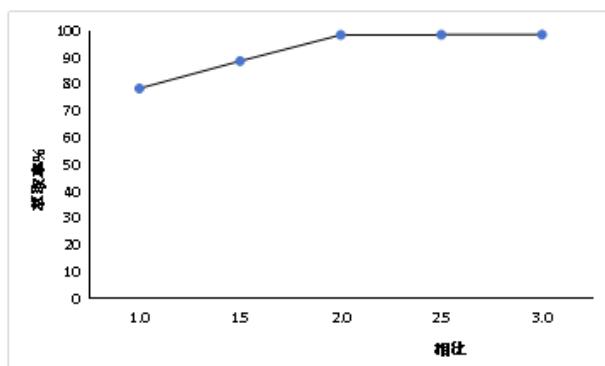


图4 相比(氢氧化钠/乳化有机相)对乳化有机相中铼萃取率的影响

由图4可知，随着相比(氢氧化钠/乳化有机相)增大，铼萃取率升高，当相比(氢氧化钠/乳化有机相)增至2.0时，继续增大相比(氢氧化钠/乳化有机相)，铼萃取率升高不明显，结合考虑生产实际效率、可操作性及成本问题，故相比(氢氧化钠/乳化有机相)选用2.0为佳。

3 综合扩大试验

根据前期单因素试验得出的最佳控制参数，对乳化有机相中铼回收进行综合扩大试验，共进行了5批次试验。试验数据见表1。

表1 乳化有机相中铼回收处理数据统计表

序号	乳化有机相体积(1)	乳化有机相含铼(g/l)	铼酸钠溶液体积(1)	铼酸钠溶液含铼(g/l)	乳化有机相铼金属量(kg)	铼酸钠溶液铼金属量(kg)
1	150	20.12	302	9.88	3.02	2.98
2	150	23.15	295	11.57	3.47	3.41
3	150	22.54	296	11.26	3.38	3.33
4	150	19.84	301	9.84	2.98	2.96
5	150	25.16	299	12.26	3.77	3.67
	750		1493		16.62	16.36

由表1可知，经5个批次的乳化有机相中铼回收工业试验，共处理乳化有机相7501，铼金属量16.62kg，回收铼金属量16.36 kg，铼回收率98.41%，该工业试验成功实现乳化有机相中铼的高效分离回收。

4 结语

1) 采用萃取法回收、提取有价元素时难免产生乳化有机相，常规方法难以解决乳化有机相有效分层及回收其中有价元素，本工艺通过加入氢氧化钠，控制一定的碱度、反应时间等实现以下突破：铼转化以铼酸钠形式转入水相，乳化有机相发生皂化实现油水分离；分离后的铼酸钠溶液经酸化处理，转型为铼酸，可被萃取剂选择性富集，最终进入铼生产线生产铼酸铵产品。

2) 与传统的化学方法相比，本工艺回收乳化有机相中铼，回收效率高，无需使用大量的化学试剂，成本低廉，同时回收的铼元素经酸化处理后，返系统铼生产线可以生产优质铼酸铵产品。

3) 乳有机相中铼回收最佳工艺参数为：反应时间2.0h，反应温度常温，氢氧化钠浓度60g/l，相比(氢氧化钠/乳化有机相 = 2)，铼回收率98.41%，实现乳化有机相中铼的高效分离回收。

4) 本工艺路线可使乳化有机相与水相实现较好分层，综合回收其中有价金属，且操作简单，流程短，处理成本低，同时减少了乳化有机相对环境的污染及资源的综合利用。

参考文献

- [1] 郑春到,鲁春喜.从低浓度溶液提取钼铼工艺研究[J].铜业工程.2018,(2).
- [2] 杨丽新.含铼结晶母液萃取提铼工艺研究[J].铜业工程.2021,(6).DOI:10.3969/j.issn.1009-3842.2021.06.019 .
- [3] 钱勇.溶剂萃取法制取铼酸铵[J].铜业工程.2004,(3).DOI:10.3969/j.issn.1009-3842.2004.03.008 .
- [4] 王俊娥,张焕然,袁水平,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).DOI:10.3969/j.issn.1007-7545.2017.10.012 .