

从铜冶炼烟气酸洗液中分离富集铼

陈昆昆^{1,2}, 李林波¹, 操齐高², 张卜升²

(1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 铜冶炼烟气酸洗液经 D296 阴离子交换树脂吸附后, 再依次采用氨水解吸 Sb, NaOH 和酒石酸混合溶液解吸 Bi, NH₄SCN 溶液解吸 Re, 实现 Re/Sb/Bi 的分步解吸并获得铼富集液。结果表明: 酸洗液电位对 Re、Sb、Bi 吸附率没有明显影响, 适宜的酸洗液 H₂SO₄ 浓度为 43.81 g L⁻¹, Re、Sb、Bi 吸附率分别为 100%、6.55% 和 89.05%; D296 树脂吸附 Re 的穿透容量和饱和容量分别为 1.308 和 1.773 g L⁻¹, 且树脂利用率为 73.77%; 先采用 12.5% 氨水解吸 Sb, 16% NaOH+140 g L⁻¹ 酒石酸混合溶液解吸 Bi, 通过添加酒石酸可有效抑制 Bi 水解, 再采用 10% NH₄SCN 溶液解吸 Re, 得到铼富集液, 其 Cu、As、Sb、Bi 浓度均降至 1 mg L⁻¹ 以下, 且使酸洗液中 Re 富集了 4 倍。

关键词: 铼; 铜冶炼; 烟气酸洗液; 离子交换; 富集

中图分类号: TF841.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)01-0345-06

铼是一种稀散金属, 具有高熔点、高硬度、可塑性强且其化合物具有优良的催化性能等特点, 被广泛应用于石油、化工、航天、航空等领域^[1]。铼主要伴生在辉钼矿和辉铜矿中, 由于火法冶炼过程大部分铼转化为易挥发 Re₂O₇, 因此提取铼的主要原料为钼冶炼和铜冶炼过程产生的烟气酸洗液^[2-3]。目前从铜冶炼烟气酸洗液中回收铼的方法主要有离子交换法^[4-5]、溶剂萃取法^[6-7]和化学沉淀法^[8-9]。萃取法主要是通过 N235-仲辛醇-磺化煤油有机体系从酸洗液中萃取铼, 但水相易残留有机相使得萃取法工艺繁杂。化学沉淀法工艺简单, 主要是向酸洗液中添加硫代硫酸盐或硫化物来沉淀铼, 但是酸洗液中 Cu、As、Fe、Sb、Bi 也一起沉淀下来, 造成后续分离十分困难; 虽然有报道^[10-11]采用硫代硫酸钠分步沉淀法分离铜和铼, 但沉铜过程也会带走部分铼, 导致铼分散在铜渣和富铼渣中, 不利于铼的综合回收。而利用离子交换法分离富集铼, 具有设备简单、操作简便、生产环境好等优点, 并且树脂可再生循环使用^[12-13]。

目前中国铜冶炼产能约为 1×10⁷ t a⁻¹, 而规模 1×10⁵ t a⁻¹ 铜冶炼厂每天产生酸洗液至少 150 m³, 酸洗液中铼含量在 3~70 g m⁻³^[8,14-15]。因此中国铜冶炼企业每年产生酸洗液至少 4.5×10⁶ m³, 其含铼 13.5~315 t, 可见从铜冶炼烟气酸洗液中回收铼具有很好的经济前景。

本研究采用离子交换法从铜冶炼烟气酸洗液中分离富集铼, 考察吸附过程酸洗液电位和 H₂SO₄ 浓度对 Re/Sb/Bi 吸附率的影响, 研究解吸过程解吸剂类型和

浓度对 Re/Sb/Bi 分步解吸的效果, 实现铼的富集回收利用。

1 实验

实验所用原料为铜冶炼烟气酸洗液, 其主要化学成分如表 1。

实验试剂主要有硫酸、氢氧化钠、氨水、酒石酸、硫氰酸氨, 均为分析纯; 去离子水, D296 型强碱性阴离子交换树脂 (西安电力树脂厂生产)。

铜精矿火法冶炼过程中, 其大部分 Re、As 和少部分 Sb、Bi 以氧化挥发物进入烟气, 经过稀酸洗涤后进入酸洗液中。由于酸洗液电位在 0.5 V 左右, 其 pH 约 0.05, 根据文献^[16-18], 酸洗液中 As 以 H₃AsO₄ 和 HAsO₂ 形态存在, Sb 以 Sb³⁺ 和 SbO⁺ 形态存在, Bi 以 Bi³⁺ 和 BiO⁺ 形态存在, 由于酸洗液中含有大量 SO₄²⁻ 离子, 使得 SbO⁺ 和 BiO⁺ 与 SO₄²⁻ 络合成 SbOSO₄⁻ 和 BiOSO₄⁻ 阴离子。另外, 根据文献^[19], 绘制了 Re-H₂O 系电位-pH 图 (见图 1), 酸洗液中 Re 以 ReO₄⁻ 形态存在。因此, 可利用溶液中金属不同存在形态, 采用离子交换法分离富集铼。

取一定量的 D296 (SO₄²⁻ 型) 树脂倒入 250 mL 锥形瓶中, 再将一定体积的酸洗液倒入锥形瓶中并放置于恒温振荡器 (SHA-B 型) 中, 室温下控制一定转速, 待交换反应一段时间后过滤。而采用动态法吸附时, 将一定体积 D296 树脂装入玻璃层析柱 (D 12 mm×L

收稿日期: 2022-01-21

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFC1901704)

作者简介: 陈昆昆, 男, 1986 年生, 博士生, 高级工程师, 西北有色金属研究院电子材料研究所, 陕西 西安 710016, E-mail: chen_kun_kun@163.com

表 1 烟气酸洗液主要化学成分及氧化还原电位 (E)

Table 1 Main chemical components and redox potential of flue gas acid washing solution

Re content/mg L ⁻¹	Cu content/mg L ⁻¹	As content/mg L ⁻¹	Sb content/mg L ⁻¹	Bi content/mg L ⁻¹	H ₂ SO ₄ content/g L ⁻¹	E/mV
22.06	2.67	9550	60.53	30.11	43.41	471

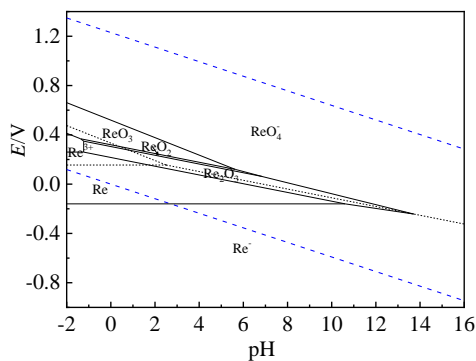


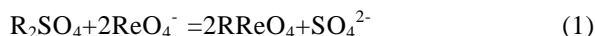
图 1 Re-H₂O 系电位-pH 平衡图 (25 °C)

Fig.1 Potential-pH balance diagram of Re-H₂O system (25 °C)

300 mm 和 D 40 mm×L 400 mm) 中,再用蠕动泵 (BT50S-DG 型) 将酸洗液引入柱中,室温下控制一定流速,待料液全部流出后用少量去离子水冲洗。

将一定浓度的氨水溶液、NaOH 溶液、NH₄SCN 溶液流经上述 D296 负载树脂,室温下控制一定流速,待溶液全部流出后用少量去离子水冲洗。最后量取吸附后液、解吸后液体积并取样送分析。

上述过程涉及的化学反应如下 (R 代表树脂骨架):



采用 ICP-AES 分析酸洗液、吸附后液、解吸后液的化学成分,采用氧化还原电位计测量溶液的氧化还原电位,采用滴定法测量溶液的酸度。

M 吸附率 (X) 的计算公式如下:

$$X = (1 - C_1 V_1 / C_0 V_0) \times 100\% \quad (7)$$

M 解吸率 (Y) 的计算公式如下:

$$Y = C_2 V_2 / m \times 100\% \quad (8)$$

式中, M 代表 Re、Sb 或 Bi, m 为树脂上 M 吸附量, mg; C₀ 为酸洗液含 M 初始浓度, mg L⁻¹; V₀ 为酸洗液体积, L; C₁ 为吸附后液 M 残留浓度, mg L⁻¹; V₁ 为吸附后液体积, L; C₂ 为解吸后液含 M 浓度, mg L⁻¹; V₂ 为解吸后液体积, L。

2 结果与讨论

2.1 吸附过程

由于铜冶炼烟气酸洗液中含有大量还原性气体 SO₂, 降低了溶液的氧化还原电位, 可能会影响树脂对 Re 的吸附效果。本研究通过向溶液中通空气赶 SO₂ 方式, 改变溶液的氧化还原电位, 测定溶液电位-通气时间关系图, 考察溶液电位及溶液 H₂SO₄ 浓度对 Re/Sb/Bi 吸附率的影响, 并测定 D296 树脂对 Re 的吸附曲线。

2.1.1 通气时间对酸洗液电位的影响

取 100 mL 酸洗液分别倒入烧杯中, 再使用鼓风机对溶液通空气, 空气流量为 4.2 L min⁻¹, 考察通气时间对酸洗液电位的影响, 其结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 当通气时间小于 1.5 h 时, 酸洗液电位随通气时间的延长而增加; 当通气时间为 1.5 h 时, 溶液的电位为 567 mV; 继续延长通气时间对溶液电位影响不大。

2.1.2 溶液电位对 Re/Sb/Bi 吸附率的影响

将上述不同电位的酸洗液分别倒入装有 10 mL D296 树脂的锥形瓶中, 并分别放置振荡器中, 当反应温度为室温 (25 °C), 反应时间 4 h, 转速为 120 r min⁻¹ 时, 考察溶液电位对 Re、Sb、Bi 吸附率的影响, 其结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 溶液电位对 Re、Bi 吸附率没有明显影响, Re 吸附率均大于 98%, Bi 吸附率均大于 93%; 但当溶液电位小于 570 mV 时, Sb 吸附率基本不变, 继续增大溶液电位, Sb 吸附率缓慢增大, 这是由于当溶液 (pH 约 0.05) 电位大于 570 mV 时 SbO⁺ 离子

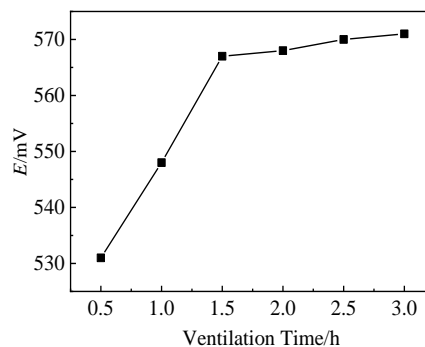


图 2 通气时间对酸洗液电位的影响

Fig.2 Effect of ventilation time on potential of acid washing solution

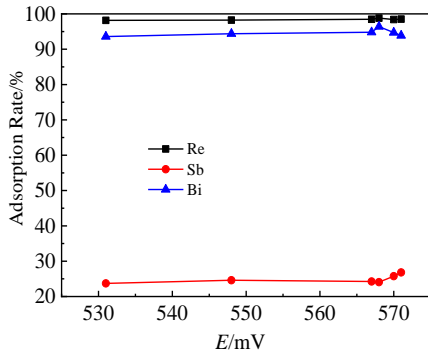


图 3 溶液电位对 Re/Sb/Bi 吸附率的影响

Fig.3 Effect of solution potential on Re/Sb/Bi adsorption rate

可氧化为 SbO_3^- 离子^[19], D296 阴离子树脂吸附 SbO_3^- , 从而增大 Sb 吸附率。另外, 吸附前后溶液中 Cu 和 As 浓度基本不变, 说明 D296 树脂不吸附溶液中 Cu 和 As。因此采用离子交换法处理酸洗液时, 无需对原液进行赶 SO_2 处理。

2.1.3 溶液 H_2SO_4 浓度对 Re/Sb/Bi 吸附率的影响

取 100 mL 酸洗液, 通过添加浓 H_2SO_4 调整酸洗液的 H_2SO_4 浓度, 其他条件不变, 考察溶液 H_2SO_4 浓度对 Re、Sb、Bi 吸附率的影响, 其结果如图 4 和图 5 所示。

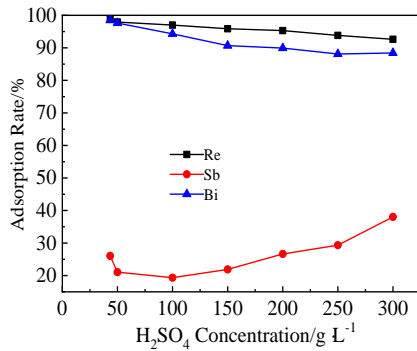


图 4 溶液 H_2SO_4 浓度对 Re/Sb/Bi 吸附率的影响

Fig.4 Effect of H_2SO_4 concentration on Re/Sb/Bi adsorption rate

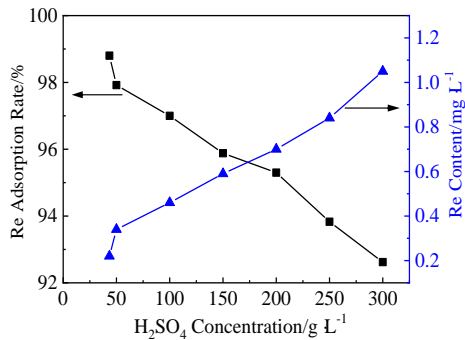


图 5 溶液 H_2SO_4 浓度对 Re 吸附率及吸附后液 Re 含量的影响

Fig.5 Effect of H_2SO_4 concentration on Re adsorption rate and Re content in adsorbed solution

由图 4 可知, Re、Bi 吸附率随酸洗液 H_2SO_4 浓度的增加而减小, 当 H_2SO_4 浓度小于 $100 g L^{-1}$ 时, Sb 吸附率随酸洗液含 H_2SO_4 浓度的增加而减小, 当 H_2SO_4 浓度大于 $100 g L^{-1}$ 时, Sb 吸附率随酸洗液 H_2SO_4 浓度的增加而增加。由图 5 可知, 吸附后液 Re 含量随 H_2SO_4 浓度的增加而增加, 当 H_2SO_4 浓度达到 $300 g L^{-1}$ 时, 吸附后液 Re 含量为 $1.05 mg L^{-1}$ 。因此, 为获得最大的 Re 吸附率, 适宜采用酸洗原液 (H_2SO_4 浓度为 $43.41 g L^{-1}$) 进行吸附处理, 此时 Re、Sb、Bi 吸附率分别为 98.80%、26.05% 和 98.49%。

2.1.4 Re 吸附曲线的测定

将 20 mL D296 树脂装入玻璃层析柱中, 再将 2 L 酸洗液通过蠕动泵引入树脂床, 当流速为 $5 BVs h^{-1}$ (即 $100 mL h^{-1}$) 时, 室温下考察流出液 Re 含量随流出液体积的变化情况, 其结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 当流出液体积达到 1200 mL 时, 树脂床层刚好穿透, 此时 Re 累计吸附量为 26.16 mg, 树脂床层穿透容量为 $26.16 mg/20 mL$, 即 $1.308 g L^{-1}$; 当流出液体积达到 2000 mL 时, 树脂床层已刚好饱和, 此时 Re 累计吸附量为 35.46 mg, 树脂床层饱和容量为 $35.46 mg/20 mL$, 即 $1.773 g L^{-1}$ 。因此树脂床层的利用率^[20]为 $1.308/1.773=73.77%$, 即说明当树脂床层穿透时, 还有约 1/4 的树脂没有完全饱和。

另取 9.5 L 酸洗液 ($E=483 mV, H_2SO_4$ 浓度为 $43.81 g L^{-1}$), 使其流经 200 mL D296 树脂, 控制流速为 $5 BVs h^{-1}$ (即 $1 L h^{-1}$), 待料液全部流出后, 用去离子水冲洗至近中性, 分别量取吸附后液和洗液体积, 并取样分析溶液 Re、Sb、Bi 浓度, 结果如表 2 所示。

由表 2 可知, 200 mL D296 树脂总共吸附了 274.55 mg Re, 即每升 D296 树脂吸附 1.373 g Re, 根据 Re 吸附曲线, 此时 D296 树脂刚穿透, 且 Re、Sb、Bi 吸附率分别为 100%、6.55% 和 89.05%, 可见 D296 树脂对酸洗液中 Re、Bi 具有很好的吸附效果, 同时也吸附少量 Sb。

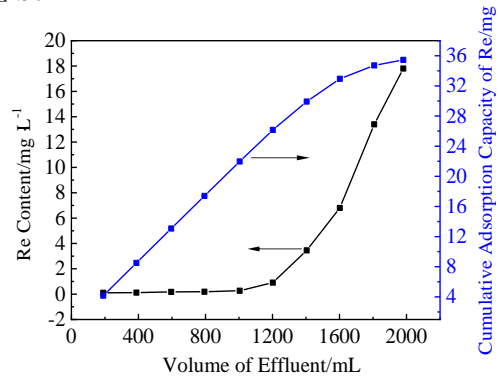


图 6 Re 吸附曲线

Fig.6 Adsorption curve of Re

表 2 吸附放大试验结果

Table 2 Results of adsorption amplification test

	Re content/ mg L ⁻¹	Sb content/ mg L ⁻¹	Bi content/ mg L ⁻¹	Volume/ L
Stock solution	28.9	55.5	43.1	9.5
Adsorbed solution	0	50.6	2.62	9.5
Wash solution	0	8.0	13.3	1.5
Adsorption capacity/mg	274.55	34.55	364.61	-
Adsorption rate/%	100	6.55	89.05	-

2.2 解吸过程

本研究主要考察解吸剂类型、酒石酸浓度对 Re、Bi、Sb 解吸效果的影响，以实现 Re/Sb/Bi 分步解吸。

2.2.1 解吸剂类型对 Re/Sb/Bi 解吸率的影响

取 3 份 10 mL 上述 D296 负载树脂 (含 Re 13.73 mg, Bi 18.23 mg, Sb 1.73 mg), 再分别用 7.7% NH₄SCN 溶液、7.5% 氨水和 8% NaOH 溶液解吸, 室温下控制流速为 4 BVs h⁻¹ (即 40 mL h⁻¹), 且解吸液与树脂体积比为 10:1 时, 考察不同解吸剂对 Re/Sb/Bi 的解吸效果, 其结果如表 3 所示。

由表 3 可知, 采用 NH₄SCN 溶液解吸时, 可优先解吸 Re 和 Sb; 采用氨水解吸时, 可优先解吸 Sb; 采用 NaOH 溶液解吸时, 可优先解吸 Sb 和 Bi。因此, 可先用氨水解吸 Sb, 再用 NaOH 溶液解吸 Bi, 最后用 NH₄SCN 溶液解吸 Re。

为验证上述方案的可行性, 另取 10 mL D296 负载树脂, 依次用 100 mL 12.5% 氨水、100 mL 16% NaOH 溶液、100 mL 10% NH₄SCN 溶液解吸负载树脂, 其他条件不变, 其解吸效果如表 4 所示。

表 3 不同解吸剂对 Re/Sb/Bi 的解吸效果

Table 3 Desorption effect of different desorption agents on Re/Sb/Bi

Desorption agent	Desorption rate/%		
	Re	Sb	Bi
NH ₄ SCN	94.37	31.65	0
NH ₃ H ₂ O	0.68	30.22	0
NaOH	0.3	20.57	12.83

表 4 不同解吸剂对 Re/Sb/Bi 的解吸效果

Table 4 Desorption effect of different desorption agents on Re/Sb/Bi

Desorption agent	Concentration in effluent /mg L ⁻¹			Desorption rate/%		
	Re	Sb	Bi	Re	Sb	Bi
12.5% NH ₃ H ₂ O	0.82	5.04	0.11	0.66	32.09	0.07
16% NaOH	0.16	0.24	30.30	0.13	1.53	18.28
10% NH ₄ SCN	128	0.079	0.55	99.21	0.49	0.33

由表 4 可知, 通过先用氨水解吸 Sb 和 NaOH 溶液解吸 Bi 后, 再采用 NH₄SCN 溶液解吸 Re, 所得含铼解吸后液其含 Re 128 mg L⁻¹, 而 Sb、Bi 浓度均小于 1 mg L⁻¹, 且 Re 解吸率达到 99.21%。因此采用“氨水解吸 Sb—NaOH 溶液解吸 Bi—NH₄SCN 溶液解吸 Re”方案是可行的。

另外, 在 NaOH 溶液解吸过程中, 发现解吸后液浑浊且有水解沉淀物产生, 过滤该水解沉淀物且经手持 XRF 仪器分析其含 Bi 高达 80.01%。而由表 4 可知, Bi 解吸率仅为 18.28%, 这正是由于铋的水解才导致 Bi 解吸率偏低。

2.2.2 酒石酸浓度对 Re/Bi 解吸率的影响

铋水解沉淀物易残留在树脂床层中, 会造成铋解吸不完全, 甚至堵塞交换柱。由于酒石酸与铋能形成较稳定的配合物, 能抑制铋水解^[21-22]。取 10 mL D296 负载树脂, 先用 100 mL 12.5% 氨水解吸 Sb 后, 再用 100 mL NaOH+酒石酸混合溶液解吸 Bi, 当 NaOH 浓度固定为 16% 时, 其他条件不变, 考察酒石酸浓度对 Re、Bi 解吸率的影响, 其结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 采用 NaOH+酒石酸混合溶液解吸 D296 负载树脂时, Bi 解吸率随酒石酸浓度增加而增加, 当酒石酸浓度为 140 g L⁻¹ 时, Bi 解吸率达到 99.9%; 而酒石酸浓度对 Re 解吸率没有影响, NaOH+酒石酸混合溶液不解吸 Re。因此, 采用 16% NaOH+140 g L⁻¹ 酒石酸混合溶液解吸 Bi 效果最佳, 可有效避免 Bi 水解。

酸洗液 (E=516 mV, H₂SO₄ 浓度为 43.61 g L⁻¹) 经过 D296 树脂吸附—12.5% 氨水解吸 Sb—16% NaOH+140 g/L 酒石酸混合溶液解吸 Bi—10% NH₄SCN 溶液解吸 Re 后, 得到铼富集液, 其成分变化如表 5 所示。

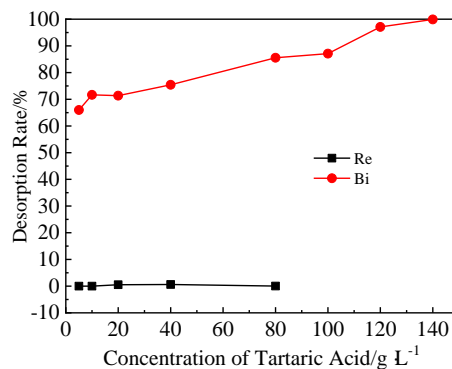


图 7 酒石酸浓度对 Re/Bi 解吸率的影响

Fig.7 Effect of tartaric acid concentration on Re/Bi desorption rate

表5 离子交换处理前后溶液主要成分变化

Table 5 Changes of main components of solution before and after ion exchange treatment (mg L⁻¹)

	Re	Cu	As	Sb	Bi
Acid washing solution	29.7	15.9	10 600	51.1	47.2
Rhenium enrichment solution	116	0.19	0.44	0.049	0.13

由表5可知,酸洗液经过D296树脂吸附—解吸工序后,溶液中Cu、As、Sb、Bi浓度均降至1 mg L⁻¹以下,且Re富集了约4倍,而文献[23]报道了“江铜集团铜冶炼烟气洗涤废液中Re初始浓度为25 mg L⁻¹,经过硫化沉淀-加压浸出-还原沉砷-还原后液离子交换富集铼工序后,所得铼富集液中Re浓度达到100 mg L⁻¹”,因此,与传统工艺相比,本研究直接采用D296树脂吸附富集酸洗液中铼,Re富集效果相当且缩短了工艺流程,并通过Re/Sb/Bi的分步解吸,Cu减少了80倍,As减少了24 000倍,Sb减少了1000倍,Bi减少了约360倍。但铼富集液应返回解吸段循环利用,直到溶液中Re浓度达到2 g L⁻¹以上,才适合进行蒸发浓缩结晶析出铼酸铵晶体。

3 结 论

1) 采用D296树脂吸附酸洗液,溶液电位对Re、Sb、Bi吸附率没有明显影响,而适宜的H₂SO₄浓度为43.81 g L⁻¹,此时Re、Sb、Bi吸附率分别为100%、6.55%和89.05%。

2) D296树脂吸附Re的穿透容量和饱和容量分别为1.308和1.773 g L⁻¹,树脂利用率为73.77%。

3) 采用12.5%氨水解吸Sb,16% NaOH+140 g L⁻¹酒石酸混合溶液解吸Bi和10% NH₄SCN溶液解吸Re,可实现Re/Sb/Bi分步解吸,且使溶液中Re富集4倍,使溶液中Cu、As、Sb、Bi浓度均降至1 mg L⁻¹以下。

参考文献 References

[1] Cheng Tingyu(程挺宇), Xiong Ning(熊宁), Peng Kaiyuan(彭楷元) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(2): 373

[2] Salehi H, Tavakoli H, Aboutalebi M R et al. *Hydrometallurgy* [J], 2019, 185(5): 142

[3] Hong Tao, Zheng Tian, Liu Manbo et al. *Hydrometallurgy*[J], 2020, 195(8): 105 402

[4] Chen Kunkun(陈昆昆), Li Jin(李进), Wu Yongqian(吴永谦) et al. *Chinese Patent*(中国专利), 201610250762.6[P], 2016

[5] Zhang Bo, Liu Hongzhao, Wang Wei et al. *China Geology*[J], 2020, 3(2): 350

[6] Hong Tao, Liu Manbo, Ma Jin et al. *Separation and Purification Technology*[J], 2020, 236(4): 116 281

[7] Gao Zhizheng(高志正). *China Nonferrous Metallurgy*(中国有色冶金)[J], 2008(6): 68

[8] Wang Yongbin(王永斌), Huang Jianfen(黄建芬), Li Wei(栗威) et al. *Acta Petrologica Et Mineralogica*(岩石矿物学杂志)[J], 2015, 34(1): 110

[9] Lu Xingwu(鲁兴武), Li Shourong(李守荣), Zhang Enyu(张恩玉) et al. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*(有色金属(冶炼部分))[J], 2020(4): 47

[10] Li Jing(李静). *Hydrometallurgy of China*(湿法冶金)[J], 2016, 35(5): 440

[11] Liu Yonglong(刘永龙), Guo Qingmin(郭庆民). *Sulphuric Acid Industry*(硫酸工业)[J], 2020(12): 24

[12] Ma Rongjun(马荣骏). *Ion Exchange Application in Hydrometallurgy*(离子交换在湿法冶金中的应用)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991: 140

[13] Chen Kunkun(陈昆昆), Wu Xian(吴贤), Wang Zhijun(王治钧). *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*(有色金属(冶炼部分))[J], 2015(7): 43

[14] Wang Yan(王艳), Wang Fa(王发), Sun Jing(孙静). *China Nonferrous Metals*(中国有色金属)[J], 2021(3): 46

[15] Zhang Yongzhong(张永中). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2011

[16] Gao Wei, Xu Bin, Yang Junkui et al. *Resources, Conservation and Recycling*[J], 2022, 179: 106 067

[17] Zhao Ruirong, Shi Xichang, Jiang Hanying. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 1997, 7(4): 123

[18] Qin Yihong(秦毅红), Wang Yunyan(王云燕). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2000, 10(2): 245

[19] Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*[M]. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974: 300

[20] Zhang Qixiu(张启修). *Metallurgical Separation Science and Engineering*(冶金分离科学与工程)[M]. Beijing: Science Press, 2004: 132

[21] Peng Jianjun(彭建军), Li Bixiong(李必熊), Shi Xiaoying(施小英) et al. *Nonferrous Metals*(有色金属)[J], 2006, 58(2): 107

[22] Liu Fangfang(刘芳芳), Dai Yatang(戴亚堂), Zhang Huan(张欢) et al. *China Powder Science and Technology*(中国粉体技术)[J], 2011, 17(5): 32

[23] Liu Zhaoping(刘招平). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2016

Separation and Enrichment of Rhenium from Acid Washing Solution of Copper Smelting Flue Gas

Chen Kunkun^{1,2}, Li Linbo¹, Cao Qigao², Zhang Bosheng²

(1. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The acid washing solution of copper smelting flue gas was adsorbed by D296 anion exchange resin, and then Sb was desorbed by ammonia, Bi was desorbed by NaOH and tartaric acid mixed solution, and Re was desorbed by NH_4SCN solution. The step-by-step desorption of Re/Sb/Bi was realized and rhenium enrichment solution was obtained. The results show that the potential of acid washing solution has no significant effect on the adsorption rates of Re, Sb and Bi. The appropriate concentration of H_2SO_4 in acid washing solution is 43.81 g L^{-1} , and the adsorption rates of Re, Sb and Bi are 100%, 6.55% and 89.05%, respectively. The breakthrough capacity and saturation capacity of D296 resin for adsorption of Re are 1.308 and 1.773 g L^{-1} , respectively, and the utilization rate of resin is 73.77%. Firstly, 12.5% ammonia is used to desorb Sb, and 16% NaOH+140 g L^{-1} tartaric acid mixed solution is used to desorb Bi. The hydrolysis of Bi can be effectively inhibited by adding tartaric acid, and then 10% NH_4SCN solution is used to desorb Re to obtain rhenium enrichment solution. The concentrations of Cu, As, Sb and Bi in rhenium enrichment solution decrease to less than 1 mg L^{-1} . Re concentration in acid washing solution is enriched four times.

Key words: rhenium; copper smelting; acid washing solution of flue gas; ion exchange; enrichment

Corresponding author: Chen Kunkun, Candidate for Ph. D., Senior Engineer, Electronic Materials Institute, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: chen_k_007@163.com