

离子交换法从铜冶炼废酸中回收铼的试验研究

何芝成

江西铜业集团公司贵溪冶炼厂

[摘要]采用弱碱性阴离子交换树脂,从铜冶炼废酸原液中回收铼,受溶液初始浓度、吸附和解吸过程中砷等因素影响,其饱和吸附容量为21.25g/L,解吸浓度低;从砷还原后液中回收铼,饱和吸附容量为100.52g/L,解吸浓度高,更有利于铼的回收。

[关键词]铜冶炼;离子交换;树脂吸附;废酸;铼

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-6261.2021.10.395

铼是一种稀有金属,地壳中含量仅为 1×10^{-9} ,且主要伴生于斑铜矿和辉钼矿中,很少独立成矿。含铼铜、钼精矿在火法冶炼中,铼生成易挥发的 $\text{Re}_2\text{O}_7^{[1]}$, Re_2O_7 随烟气进入烟尘和烟气淋洗净化系统中,因此,从富集了铼的铜、钼冶炼烟灰以及烟气淋洗液中提取铼,成为回收铼的主要方式。

回收铼的方法有溶剂萃取法、液膜法、化学沉淀法、活性炭吸附法和离子交换法等,江西铜业集团公司贵溪冶炼厂采用溶剂萃取法从砷还原终液中回收铼^[2-3],工艺运行稳定。

近年来,新型树脂的合成,使得离子交换法再度成为热点,它能根据树脂装载功能团的不同,从复杂溶液中实现目标元素的选择性分离,其吸附、再生性能良好,吸附浓度范围广,被广泛应用于纯水净化、污水处理、化学合成、食品加工等行业,本文探索采用新型树脂从铜冶炼废酸中回收铼。

1 试验方法

1.1 原料及试验设备

试验原料取自某铜冶炼厂制酸车间烟气淋洗废酸原液和砷滤饼浸出还原后液,它们都是铜冶炼过程中产生的含铼废酸,在进入离子交换柱前,先用孔径为0.45 μm 的滤膜精密过滤,滤液取样化验其主要化学成分见表1所示。

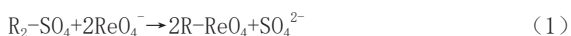
表1 试验原料主要成分表(g/L)

物料名称	Re	As	Sb	Bi	Se	Pb	Sn
废酸原液	0.014	2.62	0.034	0.29	0.006	0.029	0.01
砷还原后液	0.44	17.62	0.12	0.064	-	0.008	0.018

试验所采用树脂为国内某厂生产的弱碱性阴离子交换树脂,离子交换柱2套,尺寸: $\Phi 50 \times 550\text{mm}$,蠕动泵2台。

1.2 试验原理

废酸原液和砷还原后液中的铼是以 ReO_4^- 的形式存在,弱碱性阴离子交换树脂经溶胀、清洗、转型为硫酸根型树脂,用其吸附铼发生的反应为:



吸附铼的树脂,采用氨水解吸,其反应为:



1.3 吸附试验

量取2份弱碱性阴离子交换树脂480ml,经溶胀、清洗、转型为硫酸根型树脂后体积均增至500ml,分别将其填装进入2套离子交换柱。

常温下,精滤后的废酸原液和砷还原后液,通过蠕动

泵以恒定速率,采用“上进下出”的流向各自进入离子交换柱,吸附后液各自收集,每吸附一定体积取一个样品,测定样品中铼的含量。当吸附后液中样品含铼与吸附前含铼一致,表明树脂达到饱和,停止吸附试验,并按式(3)计算树脂吸附铼的量。

$$W = \sum_{i=1}^n [(C_0 - C_i) \times V_i] \quad (3)$$

式中:W表示树脂吸附铼的量,单位g; C_0 表示吸附前原液含铼浓度,单位g/L; C_i 表示吸附后液含铼浓度,单位g/L; V_i 表示 C_i 浓度下吸附后液体积,单位L。

1.4 解吸试验

解吸前用清水对饱和树脂洗涤20-30分钟,解吸过程与吸附过程采用的离子交换柱相同。常温下,采用体积为4倍树脂体积、质量分数为10%的氨水,通过蠕动泵以10BV/h的恒定速率,采用“下进上出”的流向进入离子交换柱,对饱和树脂进行循环解吸,解吸时间为1h;解吸结束,再配制相同体积和浓度氨水重复解吸,总共解吸3次。取样化验3次解吸液中铼含量,并计算铼的解吸率。

2 树脂从废酸原液回收铼

2.1 树脂吸附废酸原液情况

精滤后的废酸原液,设定蠕动泵以4BV/h恒定速率,采用“上进下出”的流向进入离子交换柱,每吸附10L取一个样品测定吸附后液铼的浓度。以吸附体积为横轴,吸附后液Re浓度为纵轴,因取样点较多,取其中具有代表性吸附后液Re浓度点绘制曲线,如图1所示。

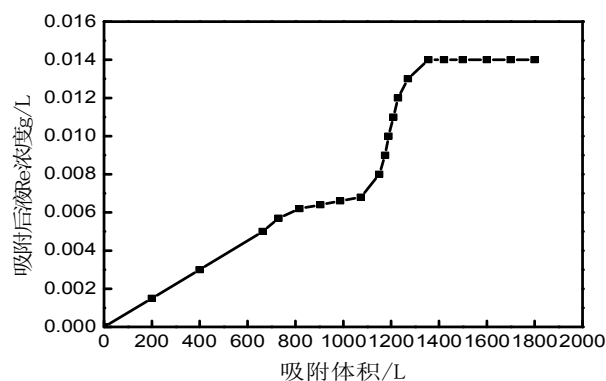


图1 吸附后液铼浓度变化曲线

由图1可知,树脂在吸附废酸原液铼过程中,因废酸原

液含铼浓度低, 吸附体积200L时, 吸附后液铼浓度还未达到0.002g/L, 此时树脂吸附铼的吸附率在85%以上; 当吸附体积至1050L时, 吸附后液中铼浓度为0.007g/L, 此时树脂吸附铼的吸附率降至50%, 此后吸附后液铼浓度快速上升; 在吸附体积超过1370L之后, 吸附后液与原液中铼浓度一致, 表明树脂不能继续吸附铼, 达到饱和。按式(3)计算树脂吸附废酸原液铼的量为10.2g, 转换成饱和吸附容量为21.25g/L。

树脂在吸附废酸原液中后期, 离子交换柱中的树脂从上至下慢慢变成红棕色, 如图2所示。



图2 离子交换柱中被包裹的树脂

经化验分析, 该红棕色物质为单质硒。废酸原液里含硒0.006g/L, 树脂在吸附废酸原液铼的过程中, 硒以 SeO_3^{2-} 被树脂吸附^[4], 当树脂中的硒累积到一定量时, 刚进入离子交换柱中废酸原液里的 SO_3^{2-} 与其发生反应, 生成单质硒析出, 反应如下:



由于单质硒的析出, 堵塞了树脂孔, 使得树脂吸附废酸原液铼的饱和容量大幅降低。

2.2 树脂解吸

将吸附废酸原液饱和树脂洗涤干净, 然后用10%氨水解吸, 控制每次解吸体积比 $V(\text{氨水}) : V(\text{树脂}) = 4 : 1$, 进液速率10BV/h, 采用“下进上出”的流向循环解吸1h, 共解吸3次, 所得解吸后液Re浓度, Re解吸率累积变化如图3所示。

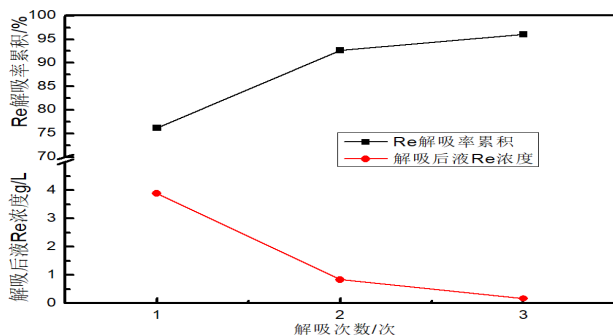
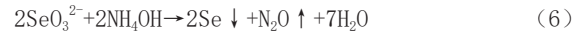


图3 解吸后液Re浓度及解吸率累积图

由图3可知: 1次解吸, 解吸后液Re浓度接近4g/L, 解吸

率略大于75%; 随着解吸次数增加, 解吸后液中铼浓度快速下降, 解吸率累积上升, 通过3次解吸, 铼的总解吸率达到96%。

在1次解吸后液中, 可以看到少量红色析出物沉于底部, 经化验该物质为单质硒。解吸过程, 发生了以下反应:



3 树脂从砷还原后液回收铼

3.1 树脂吸附砷还原后液情况

树脂吸附砷还原后液, 因铼浓度较高, 设定蠕动泵以1BV/h恒定速率, 采用“上进下出”的流向进入离子交换柱, 每吸附10L取一个样品测定吸附后液铼的浓度。以吸附体积为横轴, 吸附后液Re浓度为纵轴绘制曲线, 如图4所示。

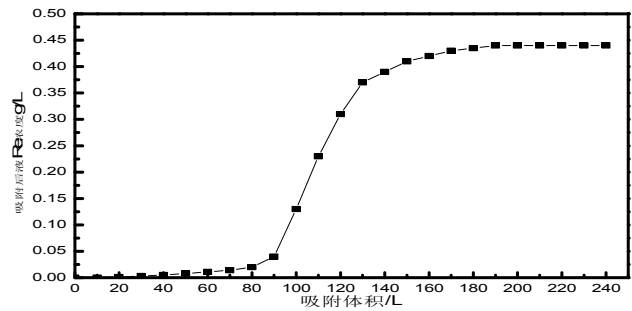


图4 吸附后液铼浓度变化曲线

由图4可知, 树脂吸附砷还原后液中的铼, 吸附体积0~90L时, 吸附后液铼浓度0~0.04g/L, 此时树脂吸附铼的吸附率从100%降至90.91%; 吸附体积90~130L时, 吸附后液中铼浓度为0.04~0.37g/L, 此时树脂吸附铼的吸附率降至15.91%; 在吸附体积超过190L之后, 吸附后液与原液中铼浓度一致, 表明树脂吸附铼达到饱和。按式(3)计算树脂吸附砷还原后液铼的量为48.25g, 转换成饱和吸附容量为100.52g/L。

3.2 树脂解吸

将吸附砷还原后液饱和的树脂洗涤干净, 然后用10%氨水解吸, 控制每次解吸体积比 $V(\text{氨水}) : V(\text{树脂}) = 4 : 1$, 进液速率10BV/h, 循环解吸时间1小时, 共解吸3次, 所得解吸后液Re浓度, Re解吸率累积变化如图5所示。

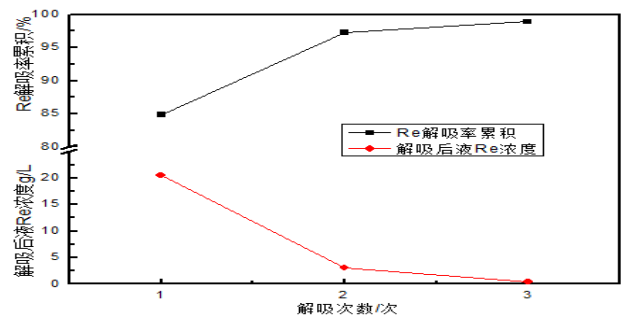


图5 饱和树脂解吸率累积及浓度图

由图5可知,1次解吸,解吸后液Re浓度超过20g/L,解吸率接近85%;2次解吸时,解吸后液Re浓度约为3g/L,解吸率达97%;3次解吸时,解吸后液Re浓度在0.4g/L以下,解吸率为99%。

4 结论

(1) 采用弱碱性阴离子交换树脂吸附废酸原液中的铼,受溶液初始浓度、吸附和解吸过程中硒等因素影响,其饱和吸附容量低,仅为21.25g/L,解吸后液中铼的浓度也较低,不利于铼的回收;而采用弱碱性阴离子交换树脂吸附还原后液中的铼,不仅饱和吸附容量高,为100.52g/L,解吸后液中铼的浓度也高,有利于铼的回收。

(2) 采用离子交换树脂吸附工艺,最能体现其优异性的原本是吸附低浓度目标物,但有杂质元素干扰时其优势不明

显;而无杂质元素干扰,适当提高原液浓度,树脂吸附饱和容量和解析后液浓度均提升,更有利于铼的回收。

参考文献

- [1] 党晓娥,孟裕松,王璐,等.铜钼矿冶炼过程铼的行为研究与工业应用实践[J].有色金属(冶炼部分),2017(6):45-52.
- [2] 何忠,钱勇,彭子英.铼在闪速熔炼铜过程中的分布及回收[J].中国稀土学报,2000(18):400-402.
- [3] 钱勇.溶剂萃取法制取铼酸铵[J].铜业工程,2004(3):26-28.
- [4] 刘红召,符新科,王威,等.离子交换法从淋洗液中回收铼过程中硒的行为[J].矿产保护与利用,2020,40(5):70-75.

(上接第558页)

是,LED节能灯具适合室内照明,使用寿命比较长,其市场潜力是非常巨大的。但是,从当前的LED照明应用情况来看,依然存在一些问题,需要认真分析,明确产生问题的原因,并采取科学措施解决,以真正地实现低碳照明。

参考文献

- [1] 吴铁保.基于物联网的智能LED照明集中控制系统研究[J].科技经济导刊,2020,000(25):69-70.
- [2] 鲁涛,薛龙飞.一种智能室内照明系统的控制方法及装置研究[J].黑龙江科技信息,2020,000(9):88-89.
- [3] 何伟娜.LED半导体照明技术存在的问题及优化策略分析[J].数码设计,2020,009(10):17-18.
- [4] 梁正恺,王旭.LED智能照明控制系统的开发与应用[J].大科技,2020,000(7):293-294.
- [5] 黄荣丰.探讨LED新技术在景观照明中的新发展及其应

用[J].城市照明,2021,005(1):47-48.

- [6] 鲁涛,薛龙飞.一种智能室内照明系统的控制方法及装置研究[J].科学技术创新,2020,000(9):32-33.
- [7] 邓伟.LED照明灯具调光调色技术的发展趋势与应用价值[J].中国高新科技,2020,000(13):25-26.
- [8] 王加安,吕超,顾偲雯,等.室内可见光通信LED布局研究与性能分析[J].长江信息通信,2021,000(1):68-69.
- [9] 张屹,宋赛春.城市更新项目中室内功能性照明的设计策略[J].光源与照明,2020,000(2):45-46.

作者简介:

郭鑫磊(1982年8月)男,满族,籍贯内蒙古赤峰市人,本科,职位:研发总监,研究方向:智能家居。