

离子交换法从淋洗液中回收铼过程中硒的行为

刘红召^{1,2,3}, 符新科⁴, 王威^{1,2,3}, 马力言⁴, 张博^{1,2,3}, 曹耀华^{1,2,3}, 柳林^{1,2,3}, 王洪亮^{1,2,3}

1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006;
2. 自然资源部多金属矿评价与综合利用重点实验室, 河南 郑州 450006;
3. 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南 郑州 450006;
4. 金堆城铝业股份有限公司, 陕西 西安 710077

中图分类号: TF843.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)05-0070-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.05.009

摘要 研究了离子交换法以钼冶炼烟气淋洗液中回收铼的过程中硒的走向, 并研究了硒对离子交换树脂吸附性能的影响。试验结果表明, 在离子交换法吸附铼的过程中, 淋洗液中的 SeO_3^{2-} 也被同时被吸附到树脂上, 铼先于硒达到饱和吸附; 解吸铼的过程中, 大部分的硒也被解吸, 并富集 210 倍; 解吸液沉淀物 XRD 分析表明, 解吸液中被富集的硒, 部分会被还原为单质。解吸液中的胶状硒黏附在离子交换树脂上后, 导致树脂变为红棕色, 并影响其对铼的吸附性能。采用脱硒药剂 A 可将树脂上的硒脱除, 脱硒后树脂对铼的吸附性能得到一定的恢复。

关键词 铼; 离子交换; 淋洗液; 硒; 吸附; 解吸附

金属铼(Re)是一种稀有高熔点金属, 在高温合金和加氢催化剂方面有着不可替代的重要作用^[1]。由于铼资源很少有独立的矿床, 多伴生在辉钼矿中, 铼常作为一种钼冶炼的副产品进行综合回收^[2]。钼冶炼过程中, 铼升华后进入到烟气淋洗液中, 淋洗液是铼回收的重要原料^[3]。

在钼冶炼中, 淋洗液中的铼含量较低, 多在 5 ~ 60 mg/L 之间, 而杂质离子含量比较高, 如钼酸根、硫酸根、亚硫酸根、氟离子等。铼的回收实质上就是对铼进行富集的同时, 与其它杂质离子分离。铼回收的方法主要是萃取法^[4]和离子交换法^[5-6], 考虑到萃余液中往往含有较高的有机物^[7-8], 给废水处理带来困难, 而离子交换法则不会引入大量的有机物到离子交换后液中, 是一种较为环保的技术方法, 具有更好的工业化应用潜力。

本研究团队通过对离子交换树脂官能团的对比研究发现, ZS70 对铼具有较好的吸附性能, 并开展了静态吸附性能研究、动态吸附性能研究, 进而形成了一种从钼精矿焙烧淋洗液中回收铼的成套工艺技术, 并实现了工业化应用, 技术指标良好^[9-12]。但在生产过程中, 随着吸附、解吸附次数的增加, 发现离子交换树脂逐渐转化为棕红色, 树脂的吸附性能有大幅度衰减

的现象。经过初步研究表明, 树脂转换为红色的原因主要是黏附了硒, 本文主要对离子交换法回收铼过程中硒的行为进行详细的讨论, 并通过探索试验, 初步提出处置硒的措施。

1 试验方法

1.1 原料

试验所采用的淋洗液取自某钼冶炼厂的制酸车间, 淋洗液的主要化学成分如表 1 所示, 可以看出淋洗液中铼含量在 0.041 g/L, 淋洗液中 S 含量为 49.70 g/L, 离子色谱分析结果表明主要是硫酸根(19.8 g/L)和亚硫酸根(107.75 g/L), 其它杂质离子主要是氟离子、钼酸根离子等。对国内某大型钼冶炼企业不同时间段淋洗液中的硒进行了分析, 结果如表 2 所示, 可以看出, 淋洗液中硒含量较低, 平均为 3.12 mg/L。

试验所采用的离子交换树脂为国内某厂生产的新型大孔弱碱性阴离子交换树脂, 以 ZS70 作为树脂代号, 树脂官能团为复杂胺基团, 骨架结构为苯乙烯-二乙烯基苯共聚物, 试验中采用的离子交换树脂为硫酸根型。

收稿日期: 2020-08-09

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20201174); 河南省科技攻关项目(192102310201)

作者简介: 刘红召(1980-), 男, 河南舞钢人, 博士, 高级工程师, 研究方向: 资源综合利用, E-mail: hongzhao99@126.com。

表1 某冶炼厂淋洗液化学成分

Table 1 Main chemical composition of spraying water

composition	Mo	Re	S	Cl ⁻	Ca ²⁺
concentration/(g · L ⁻¹)	0.58	0.041	49.70	0.50	0.39
composition	F ⁻	Al ³⁺	Fe ²⁺	Cu ²⁺	Mg ²⁺
concentration/(g · L ⁻¹)	12.13	0.095	0.52	0.000 73	0.12

表2 不同批次淋洗液中硒含量

Table 2 Selenium content in different batch spraying water

Sample number	1	2	3	4	5	Average value
Se/(mg · L ⁻¹)	2.94	3.02	2.78	3.20	3.64	3.12

试验中采用的试剂均为 AR 级。

1.2 试验方法

1.2.1 吸附试验

吸附过程为工业化生产规模,离子交换柱尺寸为Φ500 mm × 2 000 mm 离子交换柱,单柱树脂装填量为 200 L,离子交换树脂类型为硫酸根型。常温下,淋洗液以 4 BV/h 的流速进入离子交换柱,在不同时段采集流出液样品,测定流出液中的铼和硒含量。

1.2.2 解吸附试验

解吸附过程与吸附过程采用的离子交换柱相同,常温下,采用质量分数 2.5% 的氨水解吸附,以 1.5 BV/h 的流速进入离子交换柱,在不同时段采集解吸液样品,测定解吸液中的铼和硒含量。

1.2.3 电子探针分析

将离子交换树脂和环氧树脂胶混合均匀,固化后磨片、抛光,然后采用岛津 1720 电子探针设备进行测定。

1.2.4 化学分析

化学分析在中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所测试中心进行,检测单位具有分析测试甲级资质。

1.2.5 树脂吸附性能对比试验

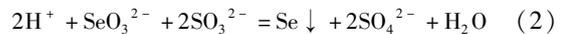
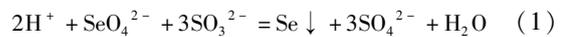
新树脂为刚预处理好的新树脂,转化为硫酸根型后,颜色为白色,备用。旧树脂为企业使用 5 个月的离子交换树脂,解吸附完毕后,转化为硫酸根型,树脂颜色为棕红色。脱硒后树脂是将旧树脂采用质量分数 5% 的 A 试剂浸泡 1 h 后,然后采用质量分数 2.5% 氨水浸泡,再用质量分数 5% 的硫酸溶液将树脂转化为硫酸根型。分别取 2 mL(湿树脂)使用过的旧树脂、新

树脂和脱硒后树脂放入 400 mL 同一批次的淋洗液中,在 25 °C 下搅拌 24 h,分析吸附后液的化学成分。

2 结果与讨论

2.1 淋洗液中硒的来源

温度高于 315 ~ 317 °C 后,SeO₂ 易于挥发^[13],在钼精矿的氧化焙烧过程中,硒多以氧化物的形式升华,进入到烟气中,部分硒氧化物在烟气中就被还原成单质硒,进入烟尘^[14-15]。少量进入淋洗液中的硒氧化物,继续和淋洗液中的亚硫酸根发生如(1)、(2)所示的氧化还原反应,硒被还原为单质,进入酸泥,酸泥的主要化学组成如表 3 所示。



由于大部分的硒在喷淋过程中被还原,仅少量残留在淋洗液中,由表 2 可以看出,几个批次的淋洗液中,硒含量平均为 3.12 mg/L。

表3 酸泥 X 荧光分析结果

Table 3 XRF analyses of deposit in spraying water

Composition	SeO ₂	SO ₃	MoO ₃	SiO ₂
Content/%	44.1	23.3	21.8	9.18
Composition	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Content/%	0.63	0.41	0.21	0.12

试验用淋洗液中的硫含量为 49.7 g/L,主要以 SO₄²⁻、SO₃²⁻ 的形式存在,离子色谱分析表明,淋洗液中 SO₄²⁻ 浓度为 19.8 g/L(0.206 mol/L),SO₃²⁻ 浓度为 107.75 g/L(1.347 mol/L),也就是说淋洗液中的硫主要以 SO₃²⁻ 形式存在。从反应(1)、(2)可以看出,无论是硒酸根或者是亚硒酸根,都可以被溶液中的亚硫酸根还原为单质硒,由于硒酸根的氧化性远大于亚硒酸,在亚硫酸根含量极高的淋洗液中,可以推断硒主要以亚硒酸根的形式存在。

2.2 离子交换吸附过程中硒和铼吸附情况

动态吸附过程主要是铼和硒被离子交换树脂吸附的过程,吸附后液中铼浓度和硒浓度的变化如图 1 所示,图中 C/C₀ 为吸附后液中铼(硒)浓度与淋洗液中铼(硒)浓度的比值。

从图 1 可以看出,在淋洗液流过树脂的过程中,大部分铼和硒均被离子交换树脂吸附。吸附液量在 250 BV 之前,铼和硒均有比较高的吸附率;吸附液量增加到 375 BV 之后,C_{Re}/C_{Re0} 快速提高,说明铼的吸附效率快速降低,C_{Se}/C_{Se0} 提高速度相对缓慢,说明此时,硒仍

然保持较高吸附效率;550 BV时, C_{Re}/C_{Re0} 在90%左右,说明树脂对铼的吸附基本达到饱和,此时, C_{Se}/C_{Se0} 保持在40%左右,未达到吸附饱和。

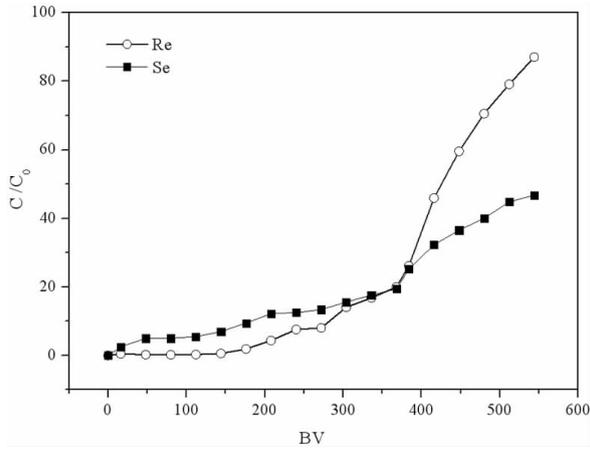
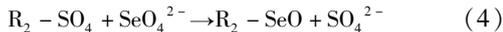
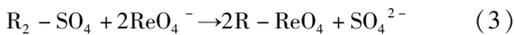


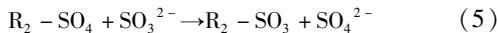
图1 淋洗液动态吸附曲线

Fig. 1 Dynamic adsorption curves of spraying water

基于以上分析,可以看出离子交换吸附铼的过程中,不仅仅发生了铼的吸附,淋洗液中少量硒也被树脂吸附,该过程发生的主要化学反应有:



由于淋洗液中的硫主要以 SO_3^{2-} 的形式存在,且浓度是 SO_4^{2-} 浓度的6倍左右,必然存在 SO_3^{2-} 和树脂上 SO_4^{2-} 的置换反应:



2.2 硒和铼在解吸附过程中的行为

对铼吸附饱和的离子交换柱进行解吸附,得到如图2所示的解吸附曲线。

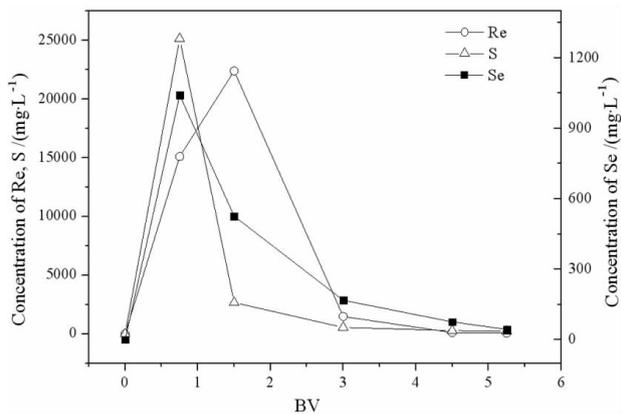
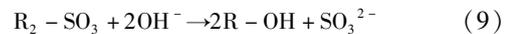
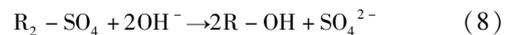
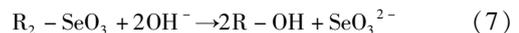
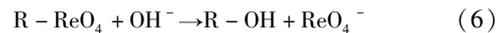


图2 动态解吸附曲线

Fig. 2 Dynamic desorption curves of saturated resin

从图2可以看出,采用2.5%的氨水解吸附,1.5 BV/h流速条件下,5 BV的液量,可以将铼、硒从树脂上解吸附完全;解吸液中的铼含量最高可以达到22.40 g/L,硒含量最高可以达到1.04 g/L;在硒和铼被解吸附的过程中,吸附到树脂上的 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 也同时被解吸附,解吸液中的硫($SO_4^{2-} + SO_3^{2-}$)含量最高可以达到25.15 g/L。铼在解吸附过程中的最高含量点位于1.5 BV,硒、硫最高含量点位于0.75 BV,解吸曲线最高浓度点靠前,说明相比于铼,硫和硒更易于从树脂上解吸附下来。

解吸附过程发生的主要化学反应有:



解吸液的主要化学成分如表4所示,可以看出,解吸液中铼含量为8.14 g/L,硫含量为3.87 g/L,硒含量为0.63 g/L。相比于淋洗液,解吸液中铼含量富集了接近200倍,硒富集了210倍,富集倍数比较接近;硫的浓度则降低比较多,从49.70 g/L降低到3.87 g/L,降低倍数约为12.84,这说明,离子交换过程不仅仅是铼的富集过程,同时也实现了铼和硫的初步分离。

表4 解吸液主要化学成分

Table 4 Main chemical composition of desorption solution

Composition	Re	S	Se
Concentration/(g · L ⁻¹)	8.14	3.87	0.63

2.3 解吸液中硒的行为

在解吸附的过程中,可以看到解吸液以棕红色悬浊液的状态从离子交换柱流出,同时有少量气泡产生,放置一段时间后,红色析出物逐渐增多,一部分沉淀在溶液底部,一部分黏附在容器上。解吸液过滤得到沉淀物的X荧光光谱分析结果如表5所示,XRD分析结果见图3,扫描电镜分析结果见图4。

从表5X荧光光谱分析结果,可以看出析出的沉淀物中主要成分是硒,含量为80.5%,还有8.1%的硅、5.74%的硫、1.62%的铼,其它组分的含量均比较低。从图3的XRD分析结果可以看出,沉淀物中主要是单质硒,还有少量的铼酸铵。从图4(a)中可以看出,解吸液中沉淀物以集合体的形式存在,看不到明显的晶型特征;在部分区域可以看到少量的高铼酸铵的晶体,这可能是由于解吸液中铼含量较高,沉淀物过滤后,在烘干过程中附着在硒空隙中的解吸液中水分蒸发,高铼酸铵析出。

表 5 解吸液沉淀物 X 荧光分析

Table 5 XRF analysis of deposit in desorption solution

Composition	SeO ₂	SiO ₂	SO ₃	ReO ₂	MgO
Content/%	80.5	8.1	5.74	1.62	1.07
Composition	Al ₂ O ₃	MoO ₃	F	Fe ₂ O ₃	
Content/%	1.14	0.492	0.328	0.109	

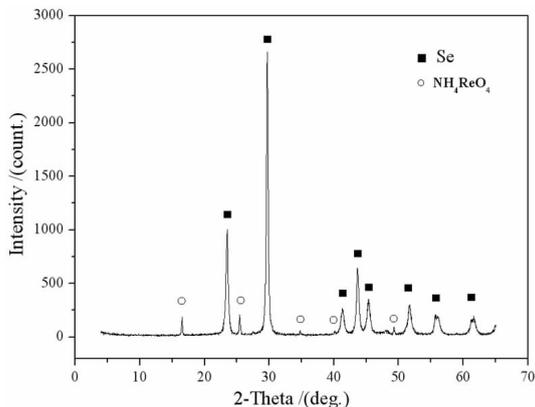


图 3 解吸液沉淀物 XRD 图谱

Fig. 3 XRD analyses of deposit in desorption solution

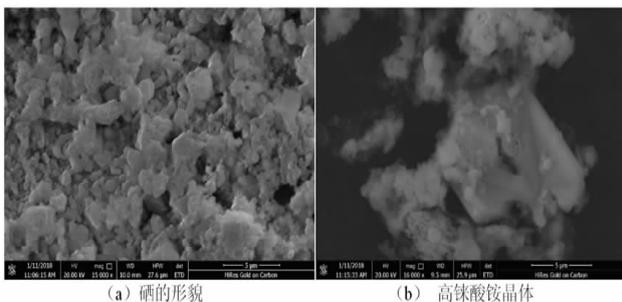
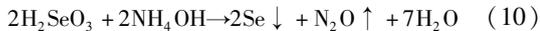


图 4 解吸液沉淀形貌

Fig. 4 SEM analysis of deposit in desorption solution

一方面,经过吸附和解吸附过程,相比于淋洗液,解吸液中的硒含量富集了 210 倍,硫的浓度虽有所降低,但降低为淋洗液中的硫浓度的 7.8%,有利于反应(2)向右进行,进而生成单质硒。其次,根据文献^[13],在亚硒酸中加入氨水后,会发生如(10)所示的化学反应,生成单质硒,并生成 N₂O 气体。反应(10)实际上是亚硒酸根离子和铵根离子发生的氧化还原反应,解吸液虽然为碱性体系,但其中同时存在大量的亚硒酸根离子和铵根离子,为该反应的发生提供了必要条件;另外,在解吸过程中,发现离子交换柱确实内有气泡产生,证实了该反应的存在。综合以上,在解吸附过程以及解吸液存在过程中,亚硒酸根和亚硫酸根、亚硒酸根和铵根离子的氧化还原反应,可能是单质硒析出的原因。



2.4 不同类型离子交换树脂电子探针分析

为查明在离子交换吸附-解吸附铼过程中,硒在离子交换树脂上的行为,分别对未使用过的新树脂、吸附饱和树脂和解吸附后的树脂分别进行了电子探针分析,结果如图 5、图 6、图 7 所示。

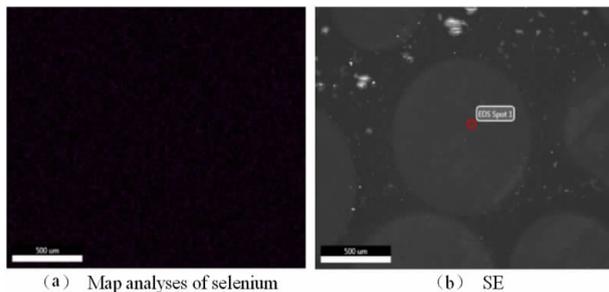


图 5 新树脂电子探针分析

Fig. 5 EPMA analysis of new resin

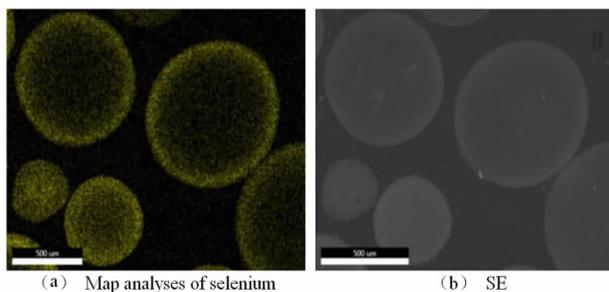


图 6 饱和树脂电子探针分析

Fig. 6 EPMA analysis of saturated resin

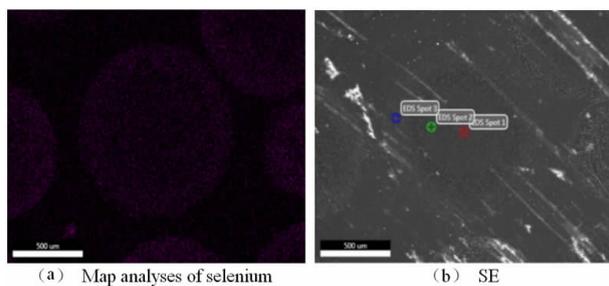


图 7 解吸附后树脂电子探针分析

Fig. 7 EPMA analysis of eluted resin

从图 5(a) 可以看出,没有使用过的树脂进行 Se 单元素扫描时,无法看到离子交换树脂的圆形轮廓,表 6 为新树脂的电子探针分析结果,未见硒元素,因此,证明离子交换树脂本身不含有硒元素。

表 5 新树脂主要化学成分

/%

Table 5 Main chemical composition of new resin

Composition	C	S	Cl
Spot 1	94.54	3.09	2.37

对于吸附饱和树脂的离子交换树脂,Se 单元素面扫描结果如图 6(a)所示,明显看到离子交换树脂颗粒的圆形轮廓,这说明在饱和和吸附的树脂上有硒的存在;还可以看到,硒在树脂上并不是均匀状态分布,在树脂边缘部分硒含量较高,而树脂中心部分硒含量低。

考虑到离子交换树脂的吸附过程一般是先从树脂表面进行吸附反应,逐步扩散到树脂内部。树脂上硒分布的不均匀可能是由于在回收铼的过程中,将铼的饱和和吸附作为终点,根据图 1 可以看出,此时硒还未达到饱和和吸附,形成了离子交换树脂外部硒含量较高,中心部位硒含量低的结果。

解吸附后离子交换树脂 Se 面扫结果如图 7(a)所示,从图中可以明显看到离子交换树脂的轮廓,但轮廓的明显程度低于饱和和树脂。表 6 列出的解吸附后树脂不同点的化学组成,点 1~点 3 分布在从离子交换树脂小球中心位置到边缘位置,硒含量分别为 0.51%、0.86% 和 1.87%,这说明从中心位置到边缘硒含量呈现出逐渐提高的趋势;另外,可以明显观察到离子交换树脂为红棕色,和硒红的颜色相同,说明硒是以单质的形式赋存。

表 6 解吸附后树脂主要化学成分 /%

Element	C	Na	Se	Si	S	Cl
Spot 1	94.19	0.88	0.51	2.19	1.3	0.92
Spot 2	96.36	0.5	0.86	0.61	1.06	0.6
Spot 3	94.61	0.88	1.87	0.69	1.26	0.69

2.5 硒对树脂性能的影响

由于离子交换树脂为网络状空隙结构,硒在离子交换树脂上的粘附,势必会导致离子交换树脂的孔隙率降低甚至部分孔道堵塞,导致离子交换树脂性能衰减。表 7 中数据可以看出,相同试验条件下,使用一段时间的树脂,吸附率为 74.88%,低于新树脂的 84.00%,试验结果印证上述判断。

为了消除硒在离子交换树脂上析出导致的树脂吸附性能衰减,进行了试剂 A 脱除硒的探索试验,脱硒后树脂进行的静态吸附试验结果可以看出,脱硒后离子交换树脂对铼的吸附率达到 82.69%,接近于新树脂。

表 7 新树脂与工业树脂吸附性能对比

Table 7 Differences of adsorption performance between new resin and used resin

Resin type	吸附前液/(mg·L ⁻¹)	吸附后液/(mg·L ⁻¹)	吸附率/%
New resin	41.18	6.59	84.00
Used resin	41.18	8.10	74.88
Resin after treating	41.18	7.13	82.69

3 结论

(1) 铼精矿焙烧烟气淋洗液中的硒主要是以亚硒酸的形式存在,在离子交换法从淋洗液吸附铼的过程中,硒也被同时吸附,并且铼达到吸附饱和时,硒还未达到饱和。

(2) 解吸附过程中,吸附到树脂上的亚硒酸根被氨水解吸,解吸液中的硒相对于淋洗液富集了 210 倍。

(3) 解吸液中的亚硒酸根,在解吸附过程中,和亚硫酸根发生氧化还原反应以及和铵根离子发生氧化还原反应,是在解吸附过程中以及解吸液存放过程中大量析出单质硒的原因。

(4) 解吸附过程中,被还原的少量单质硒会粘附到离子交换树脂上,导致树脂吸附性能衰减,但通过除硒药剂 A 可以将硒脱除,并将树脂的吸附性能恢复。

参考文献:

- [1] 黄翀,陈其慎,李颖,等. 2030 年全球及中国铼资源需求刍议[J]. 中国矿业, 2014, 23(9): 9-11.
- [2] SHARIAT M H, HASSANI M. Rhenium recovery from Sarcheshmeh molybdenite concentrate [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1998, 74(1-3): 243-250.
- [3] ABISHEVA Z S, ZAGORODNYAYA A N, BEKTURGANOV N S. Review of technologies for rhenium recovery from mineral raw materials in Kazakhstan [J]. Hydrometallurgy, 2011, 109(1-2): 1-8.
- [4] Kholmogorov A G, Kononova O N, Kachin S V, et al. Ion exchange recovery and concentration of rhenium from salt solutions [J]. Hydrometallurgy, 1999, 51(1): 19-35.
- [5] XIONG C H, YAO C P, WU X M. Adsorption of rhenium(VII) on 4-amino-1,2,4-triazole resin[J]. Hydrometallurgy, 2008, 90(2-4): 221-226.
- [6] 邹振球,周勤俭. 铼精矿石灰焙烧-N235 萃取工艺提取铼铋[J]. 矿冶工程, 2002, 22(2): 79-81.
- [7] 季艳辉,刘亮. 简述降低废水 COD 方法[J]. 铜业工程, 2014(4): 80-83.
- [8] 宁阳坤. 离子交换法回收铼冶炼酸中铼和铋研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
- [9] 刘红召. 铼在辉铼矿焙烧过程中的逸出及淋洗液吸附机理研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2019.
- [10] 刘红召,王力军,张博,等. 一种弱碱性树脂对淋洗液中铼的静态吸附性能[J]. 稀有金属, 2017, 41(9): 1028-1034.
- [11] 张博,刘红召,王威,等. 弱碱性离子交换树脂从铼冶炼废酸中回收铼的研究[J]. 矿产保护与利用, 2016(4): 41-46.
- [12] 井小静,赵恒勤,刘红召,等. 铼精矿焙烧烟尘中回收铼的研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(11): 42-46+55.
- [13] 周令治,陈少纯. 稀散金属提取冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 134-137.
- [14] 李倩,张宝,申文前,等. 硒酸泥制备粗硒新工艺[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(8): 2209-2214.
- [15] 侯晓川,肖连生,高丛塔,等. 从铼铋矿冶炼烟尘浸出液中还原硒的热力学及应用[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(12): 2431-2437.

Behaviors of Selenium in Rhenium Recovery Process by Ion Exchange Method from Spraying Water

LIU Hongzhao^{1,2,3}, FU Xinke⁴, WANG Wei^{1,2,3}, MA Liyan⁴, ZHANG Bo^{1,2,3}, CAO Yaohua^{1,2,3}, LIU Lin^{1,2,3}, WANG Hongliang^{1,2,3}

1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China;

2. Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MNR, Zhengzhou 450006, China;

3. Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resource in Henan Province, Zhengzhou 450006, China;

4. Jinduicheng Molybdenum Co., Ltd, Xi'an 710077, China

Abstract: In this article the behavior characteristics of selenium in the process of rhenium recovery by ion exchange and the effect of selenium on the adsorption properties of ion exchange resin were discussed. Results showed that in the adsorption process of rhenium, most of selenium, dissolving in the spraying water, was adsorbed by ion exchange resin. The saturated adsorption of rhenium was apt to achieve than selenium. In the desorption process of rhenium, most of selenium was eluted and enriched as SeO_3^{2-} . XRD analysis of deposit in desorption solution showed that part of SeO_3^{2-} was reduced to elemental selenium soon. As a result of adhering to resin by the colloidal elemental selenium, the color of resin changed to brown red and the adsorption performance of resin decreased. The elemental selenium adhering to resin could be eluted by reagent A and the adsorption performance of resin, which had been treated by reagent A, gained a certain amount of recovery.

Key words: rhenium; ion exchange; spraying water; selenium; adsorption; desorption

引用格式:刘红召,符新科,王威,马力言,张博,曹耀华,柳林,王洪亮. 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.

Liu HZ, Fu XK, Wang W, Ma LY, Zhang B, Cao YH, Liu L, and Wang HL. Behaviors of selenium in rhenium recovery process by ion exchange method from spraying water[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(5): 70-75.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn