

文章编号:1674-9669(2019)03-0021-05 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2019.03.004

引文格式:李伟,张小林,宁瑞.高铈酸铵除铊试验研究[J].有色金属科学与工程,2019,10(3):21-25.

高铈酸铵除铊试验研究

李伟, 张小林, 宁瑞

(大冶有色金属有限责任公司,湖北 黄石 435005)

摘要:从铜冶炼污酸中提取的高铈酸铵含有一定量的 Tl 元素,影响高铈酸铵品质及制约铈产品的末端应用.文中采用传统的吸附法进行除 Tl,用活性炭、TiO₂、KI 与 XH30 树脂进行静态吸附探索性试验;在此基础上,考察了铈液浓度、吸附线速度、铈液 pH 对 XH30 树脂动态吸附 Tl 的影响.结果表明,活性炭与 KI 对 Tl 吸附效果不理想;TiO₂ 与 XH30 树脂长时间动态吸附 Tl 的吸附率分别达 96.9 %、97.95 %;用 XH30 树脂装柱吸附 Tl,当铈液 Re 为 10 g/L,铈液 Tl 约为 5 mg/L, pH 值为 8.5 时,控制吸附线速度为 8 cm/min, Tl 去除率稳定在 93.4 %,铈液经重结晶后高铈酸铵品位稳定在 99.99 %以上.

关键词:高铈酸铵;离子交换;除铊

中图分类号:TF841.8 **文献标志码:**A

Experimental study on thallium removal from ammonium perrhenate

LI Wei, ZHANG Xiaolin, NING Rui

(Daye Nonferrous Metals Co., Ltd., Huangshi 435005, China)

Abstract: Ammonium perrhenate extracted from copper smelting acid contains a certain amount of Tl element which affects the quality of ammonium perrhenate and limits the end application of rhenium products. In this paper, a traditional adsorption method was used to remove Tl: activated carbon, TiO₂, KI and XH30 resin were used to carry out static absorption tests. On this basis, the effects of rhenium solution concentration, adsorption linear velocity and rhenium solution pH on the dynamic adsorption of Tl by using XH30 resin were investigated. The results showed that the adsorption effect on Tl by using activated carbon and KI was not ideal, and the adsorption rates of Tl by using TiO₂ and XH30 resin for long-term dynamic adsorption were 96.9 % and 97.95 %, respectively. Tl was adsorbed with XH30 resin column. When [Re] was 10 g/L, [Tl], roughly 5 mg/L, pH, 8.5, and linear velocity of adsorption, controlled at 8 cm/min, the Tl removal rate could stand stable at 93.4 % and the grade of recrystallized ammonium perrhenate remained above 99.99 %.

Keywords: ammonium perrhenate; ion exchange; thallium removal

铈在地壳中丰度低,属稀有分散元素,是国防、航空航天、核能以及电子工业等现代高科技领域极其重要的新材料之一,特别是在航空发动机等超耐热部件的应用方面^[1].铈的催化活性较高,其与贵金属铂组成的铂-铈催化剂在石油化工中也有着重要的应用^[2].随

着航空航天事业的发展,铈的重要性越发凸显,已日益引起了各国科学家的高度重视^[3].高铈酸铵的纯度对获得高致密的金属铈片至关重要,当铈粉中含有熔点低的金属杂质时(如 Cu、Ni、Fe 等)^[4-5],都会影响铈在高温、高压下良好的热应用及电子应用,因此在铈金属

材料制备之前提高铼酸铵的纯度至关重要^[9]。

然而,Tl 是一种剧毒有害物质,其毒性远超 As、Hg、Cd、Pb、Cu,且具有一定的积蓄性,毒性作用可持续较长时间,重冶金行业脱硫废水^[7]、铅锌冶炼污酸^[8]、铜冶炼污酸、资源回收企业外排废水中含有较高浓度的 Tl^[9-10],高浓度的 Tl 含量不但对外排水达标排放提出了更加严峻的挑战,且在有价值资源回收的产品质量方面是一个棘手的问题。从铜冶炼污酸中回收铼,提取高铼酸铵的工艺主要有沉淀法、萃取法^[11]。采用沉淀法从污酸中回收铼时,使用的沉淀剂是硫化物与多硫化物,使在 Re 沉淀富集过程中 Tl 亦以 Tl 的硫化物形式从污酸中一并富集下来,在富集物经氧化浸出-净化-萃取-反萃过程中,Tl 却不能有效地选择性分离,在结晶过程中形成 Tl(ReO₄)₃ 与 NH₄ReO₄ 共结晶进入铼酸铵晶体中;用叔胺类萃取剂直接从污酸中萃取 Re 亦无法有效选择性地分离 Tl。从污酸中回收的高铼酸铵晶体中含 Tl 达 0.01 %~0.1 %,将对铼产品的进一步开发利用造成阻碍作用^[12]。郭株辉等^[13]采用萃取法提纯高铼酸铵,经 6 级萃取-2 级反萃-浓缩结晶-重结晶等过程,经不断纯化得到 99.99 %以上品级的高铼酸铵,而他们的原料中主要是 K、Na、Ca、Fe 含量超标,但郭株辉等学者并未探讨 Tl 去除情况。目前,高铼酸铵中除铊的研究报道较少,但在工业外排水除 Tl 领域,国内学者做了较系统的研究。陆少鸣等^[14]采用预处理、混凝沉淀与活性炭过滤吸附相结合的工艺,对含铊废水进行去 Tl 试验,结果表明柱状活性炭对水中 Tl 的去除效果较好,连续运行 3 h 后 Tl 去除率达 89 %。邵立南等^[15]研究了复合纳米吸附除 Tl 技术,当原水中 Tl 为 0.037 mg/L 条件下处理出水能稳定达标。巢猛^[16]研究了粉末活性炭去除水中的铊,粉末活性炭投加量为 50 mg/L 时,Tl 可由 0.10 μg/L 降低至 0.04 μg/L。

得益于近年来众学者对铊污染及治理的相关科研工作,文中借鉴工业外排水 Tl 去除的工艺方法,拟选择活性炭、TiO₂、KI 与 XH30 树脂分别进行除 Tl 试验探索。采用传统的吸附法对活性炭、TiO₂、KI 与 XH30 树脂进行动态吸附 Tl 实验,考察铼液浓度、吸附线速度、铼液 pH 对 Tl 吸附率的影响。该试验结果已直接应用于工业生产实践,在高浓度的含 Tl 废水的沉降工艺中可提供一定的借鉴意义。

1 实 验

1.1 主要材料、试剂与实验仪器

分析纯 H₂O₂(30 %)、二氧化钛、氨水、碘化钾、氧

化钙、氢氧化钠、盐酸;磁力搅拌器(DF-101S)、蠕动泵(SR-25)、实验冰箱、离子交换柱(φ100 mm×1 000 mm);本实验所使用到的树脂既能吸附 K,对 Tl 也有较深度的吸附效果,该树脂标记为 XH30。

用含 Tl 铼酸铵配置铼液,该含 Tl 铼酸铵主要成分见表 1。

图 1 所示为静态吸附探索性实验装置。

表 1 某含 Tl 铼酸铵主要成分 /%
Table 1 A main component of Tl-containing Ammonium perrhenate

元素名称	Re	Tl	K	Ti	H ₂ O	其它
含量 /%	68.74	0.01~0.1	0.005~0.01	0.000 5~0.001	0.1~0.2	<0.002

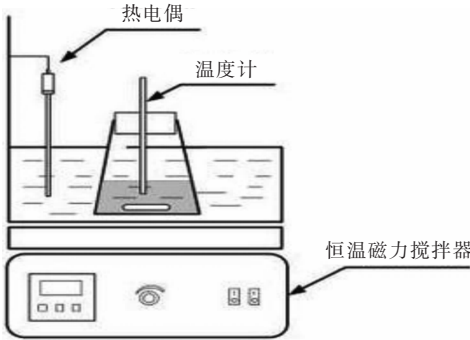
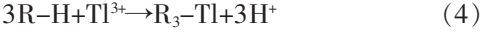
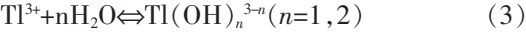
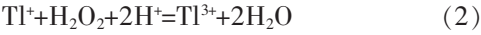


图 1 静态吸附实验装置
Fig. 1 Dynamic adsorption experiment device

1.2 实验原理

水溶液中铊元素以 Tl⁺和 Tl³⁺2 种形式存在,Tl⁺的氢氧化物 TlOH 溶于水,在 pH<13 时,Tl(I)主要以 Tl⁺形态存在,主要以不同配位数的羟基配合物形态存在^[17],通常的石灰沉淀方法不能沉降,也不易与有机官能团发生配位。Tl⁺与大多数配位体形成的络合物稳定性都比较弱^[18],相比之下 Tl³⁺具有较强的配位能力。利用 Tl³⁺比 Tl⁺的更强配位能力,使 XH30 树脂的官能团更加有效地与 Tl 发生缔合吸附。采用“氧化-离子交换”法去除 Tl 的反应式如下:



关于水溶液中 Tl(Ⅲ)元素形态,程海军做了专门的研究^[19],在氧化性水溶液环境 pH<11 时,Tl³⁺、Tl(OH)²⁺、Tl(OH)₂⁺ 均是存在的;pH>11.5 时,主要以 Tl(OH)₄⁻ 络离子形态。需要特别指出的是当 pH 值为 8.0~10.5 时,XH30 树脂的 R 官能团能够与羟

基竞争吸附 Tl,当 pH>11.5 时,该 R 官能团却不能与 Tl(Ⅲ)发生缔合吸附.

1.3 实验方法

XH30 树脂先用清水浸泡 24 h,再用 1.5 mol/L 的 HCl 溶液浸泡 12 h,用清水洗净残酸,然后用 1.5 mol/L 的 NaOH 溶液浸泡 12 h,用清水洗净残碱,再经 1 mol/L 的 HCl 溶液浸泡 12 h,用清水洗净残酸,再用 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液浸泡 12 h,用清水洗至中性以备使用.

铈液预氧化后,分为静态吸附实验探索与树脂装柱动态吸附实验.静态吸附实验在恒温水浴锅中进行,每次实验准确称取 180 g 高铈酸铵,用 2 000 mL 纯水在 60 ℃温度下溶解,然后降温至 45 ℃,加入 90 mL 过氧化氢进行氧化,反应时间 1.5 h,分别加入活性炭粉、KI、TiO₂、XH30 树脂各 5 g,用水溶保温 45 ℃搅拌动态吸附 4 h,过滤后,取滤液样分析 Tl;交后液用氨水调节 pH = 9.0,加热浓缩后冷却重结晶得到高铈酸铵,分析最终结晶的各杂质元素的含量与结晶品位.在此探索性实验的基础上,对预处理充分的 XH30 树脂进行装柱,装于 φ100 mm 交换柱中,使高径比 $H/\varphi = 8/1$.配置含 Re 为 5 g/L、10 g/L、15 g/L、20 g/L、25 g/L 的铈液各 50 L,此时 pH 为 8.5,控制吸附线速度为 10 cm/min 进行 Tl、K 的吸附实验;配置含 Re 为 10 g/L 的铈液各 300 L,分别控制吸附线速度为 4 cm/min、6 cm/min、8 cm/min、10 cm/min、12 cm/min,对铈液分别进行吸附实验;配置含 Re 为 10 g/L 的铈液各 250 L,分成 5 份,用分析纯氨水分别调节 pH 值为 8.5、9.0、9.5、10、10.5,控制吸附线速度为 8 cm/min,对不同 pH 铈液进行吸附实验.取吸附后液样分析 Tl、K、Re,计算吸附过程 Tl、K 的吸附率与 Re 损失.最后,吸附后的铈液进行冷却结晶,分析最终结晶中 Tl、K 与高铈酸铵质量.

1.4 分析方法

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-MS)^[19]测定水溶液中 Tl、Re、K 及其它杂质元素的含量,计算各元素的吸附率^[20].

$$\text{吸附率 } W = \frac{(c_1 - c_2) \times v}{c_1 \times v} \times 100 \%$$

C_1 、 C_2 分别为吸附前液、吸附后液中 Re 与杂质元素的浓度,mg/L; v 分别为吸附体积,L.

2 结果与讨论

2.1 探索性吸附实验结果

用表 1 组分的高铈酸铵配置铈液,用静态吸附实

验进行探索性比较,活性炭粉、KI、TiO₂、XH30 树脂吸附 Tl、K 的实验结果见表 2.

表 2 Tl 吸附实验结果
Table 2 Tl adsorption experiment results

样品	吸附类型	Ti /(mg·L ⁻¹)	K /(mg·L ⁻¹)	Tl /(mg·L ⁻¹)	Re /(g·L ⁻¹)
铈液	未吸附	0.053	3.5	4.88	21.61
吸附后液	活性炭吸附	0.01	1.02	3.61	6.34
	KI 吸附	0.05	20.5	3.89	20.38
	TiO ₂ 吸附	4.35	3.5	0.15	20.2
	树脂吸附	0.019	0.1	0.1	20.6
结晶后液	活性炭吸附	0.01	0.56	0.01	16.81
	KI 吸附	微量	0.34	0.03	2.54
	TiO ₂ 吸附	0.3	0.5	0.05	2.53
	树脂吸附	0.1	0.005	0.05	2.67
高铈酸 铵结晶 Re /%	活性炭吸附	0.005	0.002	0.03	68.74
	KI 吸附	0.000 11	0.17	0.12	69.297
	TiO ₂ 吸附	0.13	0.02	0.001	69.25
	树脂吸附	0.000 1	0.001	0.000 5	69.42

从表 2 中可以看出,原液中 Tl 浓度为 3.61 mg/L, Tl 去除率约为 26 %,活性炭吸附效果不理想.而陆少鸣等^[14]在工业外排水除 Tl 工艺研究中,采取柱状活性炭取了明显的效果,说明活性炭能够吸附 Tl.但在本次实验中,铈液中 4.88 mg/L 的 Tl 吸附无明显效果的原因是,相对于工业外排水来说,铈液中的总离子浓度过高.此外,高浓度的高铈酸铵大分子占据活性炭孔隙也是造成 Tl 吸附效果欠佳的另一个原因.

利用 TiO₂ 颗粒较大的比表面积,其在水溶液中对 Tl 有较强的吸附性,从而吸附水溶液中 Tl. 碘离子与 3 价 Tl 反生氧化还原,在溶液体系中生成碘单质微粒与+1 价 Tl. 利用碘与+1 价铊的亲性和,把水溶液中少量的铊吸附去除.但从表 3 实验结果可以看出,KI 吸附效果不明显,且结晶体中 K 含量偏高.铈液经预氧化后,TiO₂ 对 Tl 有明显的吸附效果,Tl 附率达 96.93 %,但交后液中过量的 Ti 将与铈酸铵发生共结晶,从而造成 Ti 元素超标.

在本系列实验探索中发现,用活性炭直接吸铈酸铵溶液中 Tl,效果较差,吸附后液 Tl 仍然高达

3.61 mg/L,再次重结晶的高铈酸铵中 Tl 的含量仍然高达 0.03 %;用 TiO_2 吸附并不能对 Tl 进行深度吸附去除;用 KI 吸附对 Tl 元素吸附不明显,且会引入大量的 K 离子;铈酸铵溶液用双氧水氧化后直接用该树脂吸附,交后液经再次结晶得的高铈酸铵 Tl、K、Ti 含量均控制在高铈酸铵行业 99.99 %品级标准以内,高铈酸铵品位大于 99.99 %。在接下来的研究中,课题组开展了铈酸铵溶解-氧化-离子交换实验,为了更好的保证 K、Ca 的去除,有必要对粗铈酸铵进行溶解、氧化,再稀释后进行离子交换,以进一步探究离子交换的各条件参数对吸附效果的影响。

2.2 离子交换吸附 Tl

从上述探索性实验中得知,铈液经预氧化后,每 2 000 mL 铈液用 5 g XH30 树脂对 Tl 吸附率达 97.95%,且未引入其它杂质元素,因此对高铈酸铵溶液采取“预氧化-离子吸附”的工艺路线是可行的。因此,采用 XH30 树脂装柱,对铈液进行动态吸附实验,考察了铈液 Re 浓度、吸附线速度、铈液 pH 对吸附效果的影响。

2.2.1 铈液浓度对 Tl 吸附率的影响

高径比 $H/\varphi=8/1$,吸附线速度为 10 cm/min,不同铈液浓度对 XH30 树脂对 Tl、K 吸附率与 Re 损失的影响,结果如图 2。

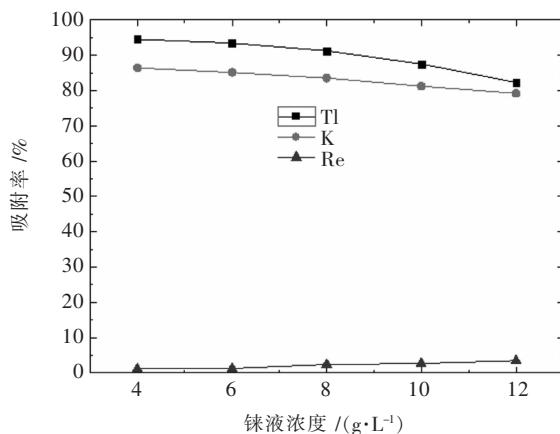


图 2 铈液浓度对吸附率的影响

Fig. 2 Effect of ammonium perrhenate solutions concentration on adsorption rate

图 2 表明,在铈液 Re 浓度由 5 g/L 增大至 25 g/L 过程中,该树脂对 Tl、K 吸附率的逐渐减小,Re 损失呈增大的趋势。当铈液初始浓度增大时,铈液中的 Tl、K 也相应的升高,局部铈液中的部分 Tl、K 未能与树脂官能团发生充分的交换吸附,将直接穿漏造成 Tl、K 吸附不彻底。铈液 Re 浓度过高易造成高铈酸铵

在树脂层进行结晶,将进一步增大 Re 损失,降低树脂使用寿命。当初始铈液 Re 为 10 g/L 时,Tl、K 的吸附率分别为 93.4 %、85.1 %,Re 的损失也控制在 1.3 % 以下,在树脂层中未发生结晶之前,吸附过程造成的 Re 损失在树脂再生时易回收。

2.2.2 吸附线速度对 Tl 吸附率的影响

高径比 $H/\varphi=8/1$,铈液 Re 浓度为 10 g/L,不同吸附线速度对 XH30 树脂吸附效果的影响,结果如图 3 所示。

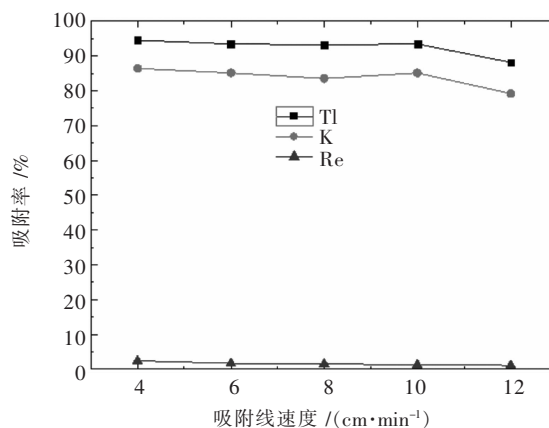


图 3 吸附流速度对吸附率的影响

Fig. 3 Effect of adsorption flow rate on adsorption rate

图 3 表明,在一定的流速范围内,吸附流速越慢,Tl、K 吸附率呈增大的趋势,当吸附流速为 8 cm/min,Tl 吸附率达 93.4 %,K 吸附率为 83.5%。继续减慢吸附流速,Tl、K 吸附率无明显增大的趋势,Re 损失反而会增大,因为 Re 停留在树脂层的时间越长,越易夹杂高铈酸铵结晶。综合考虑吸附效率,选取 8 cm/min 作为吸附线速度。

2.2.3 铈液 pH 对吸附率的影响

高径比 $H/\varphi=8/1$,铈液 Re 浓度为 10 g/L,控制吸附线速度为 8 cm/min,不同铈液 pH 对 XH30 吸附效果的影响,结果如图 4 所示。

图 4 表明,铈液 pH 升高,有利于 Tl 的吸附,但 Re 的损失呈现明显上升的趋势。交前液 Re 虽然仅为 10 g/L,但当碱度过高时,即 $\text{pH}>10.5$ 时,高铈酸铵易发生微小结晶,使 Re 损增大。当 pH 升高至 10.0 时,Tl 的去除率达 95.3 %,但此时的 Re 损失上升至 5.5 %,且易造成树脂板结,增大树脂再生的频次。综合考虑最终除 Tl 铈液结晶质量情况,不宜对铈液进行调碱度处理,对交液后用氨水调碱度提高铈结晶率是更合理的选择。

从铜冶炼污酸中回收的高铈酸铵,类似于表 1 组分含 Tl 不合格高铈酸铵,采取溶解-稀释-预氧化-离子交换除铈-重结晶的工艺路线制备高纯高铈酸铵

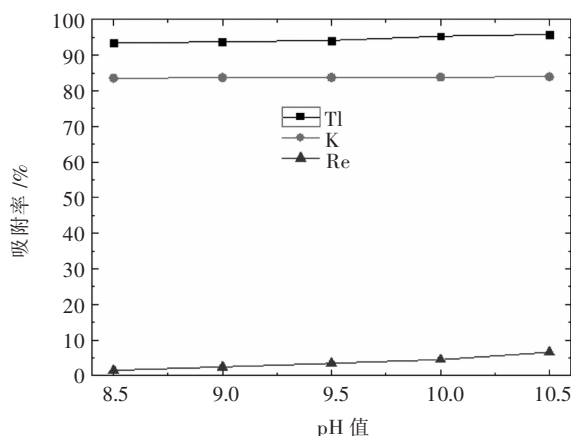


图 4 铼液 pH 对吸附率的影响

Fig. 4 Effect of ammonium perrhenate solutions pH on adsorption rate

是可行的。本实验工作中,调整铼液中 Re 为 10 g/L, Tl 浓度约是 5 mg/L,经 H_2O_2 氧化后,用离子交换吸附 Tl、K,最终重结晶制备高铼酸铵,品级稳定在 99.99 % 以上。

3 结 论

1) 针对含铊为 0.01 %~0 的铼酸铵,溶解后用粉末活性炭吸附除 Tl, Tl 去除率仅为 26 %, KI 吸附 Tl 基本无效果;铼液经预氧化- TiO_2 吸附 Tl,当 TiO_2 过量吸附 4 h 时 Tl 去除率可达 96.9 %,但会引入 Ti 杂质元素;铼液经预氧化后, XH30 动态吸附 Tl,吸附 4 h, Tl 去除率达 97.95 %,说明对含 Tl 铼液采取“氧化-离子交换”除 Tl 是可行的。

2) 用 XH30 树脂装柱动态吸附 Tl,能够在不引入其它杂质元素的情况下,对 Tl、K 进行有效吸附去除。当铼液 Re 为 10 g/L, pH 为 8.5,高径比 $H/\varphi = 8/1$,吸附线速度为 8 cm/min 时, Tl、K 去除率稳定在 93.4 %、83.5 %,除 Tl 铼液经浓缩-重结晶得到的高铼酸铵品级稳定在 99.99 % 以上。

参考文献:

[1] ASHRAM A. The hydrometallurgical extraction of rhenium from

copper industrial wastes [J]. JOM., 2008, 60(8): 52-54.

- [2] 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.
- [3] 郑欣,白润,王东辉,等. 航天航空用难熔金属材料的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(10): 1871-1875.
- [4] 黄翀,陈其慎,李颖,等. 2030 年全球及中国铼资源需求当议[J]. 中国矿业, 2014, 2(9): 9-11.
- [5] 杨登峰,崔涛,把发栋,等. 冶炼烟气制酸废水零排放并回收铼酸铵[J]. 硫酸工业, 2015(1): 64-66.
- [6] 张小林,李伟,吕重安,等. 用 D990 从污酸中吸附回收铼实验研究[J]. 中国有色冶金, 2017(1): 65-68.
- [7] 肖祈春,肖国光,余佩萍,等. 含铊废水污染及其治理技术[J]. 矿冶工程, 2015, 35: 33-35.
- [8] 王成彦,陈永强. 中国铅锌冶金技术状况及发展趋势: 节能潜力[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(3): 1-5.
- [9] 刘烨. 饮用水中铊污染的净化技术研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2013.
- [10] 王松,陈家昌,戴振宇,等. 铊污染地下水的微生物修复研究[J]. 地球与环境, 2018(3): 282-287.
- [11] BAI M, LIU Z H, ZHOU L J, et al. Preparation of ultrafine rhenium powders by CVD hydrogen reduction of volatile rhenium oxides[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc., 2013, 23: 538-542.
- [12] 张小林,宁瑞,李伟. 用离子交换与萃取法直接从污酸中回收铼实验[C]//中国有色金属冶金第 1 届学术会议, 2016, 222-225.
- [13] 郭株辉,沈裕军,冯洁. 从某铜矿伴生铼所产低等品中提取高纯铼酸铵的技术研究[J]. 中国钼业, 2015, 39(4): 31-35.
- [14] 陆少鸣,赵田甜,孟建宾. 去除饮用水中金属铊的研究[J]. 净水技术, 2009, 27(4): 25-27.
- [15] 邵立南,杨晓松,胡建龙,等. 复合纳米吸附深度除铊技术研究[J]. 环境保护科学, 2016, 42(2): 75-78.
- [16] 巢猛,胡小芳,余素华. 粉末活性炭去除原水中铊的试验研究[J]. 供水技术, 2015, 9(3): 1-3.
- [17] ZITKO V, CARSON W V. Thallium occurrence in the environment and toxicity to fish [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicity, 1975, 13: 23-30.
- [18] SAGER M. Thallium in agricultural practice. In: NRIAGU J O. Thallium in the Environment[M]. New York: John Wiley Sons Inc, 1998, 59-87.
- [19] 程海军. 铊(I)在水体中化学氧化特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [20] 谈维杰,肖连生,张贵清,等. 萃取法提取铈(III)分离铁(II)的研究[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(3): 35-41.