

综合利用与环保

引文格式:林文军,葛金月,蒋文,等.利用锌浸出渣制备铊吸附剂[J].中国有色冶金,2024,53(5):68-77.

LIN Wenjun, GE Jinyue, JIANG Wen, et al. Preparation of thallium adsorbent using zinc leaching residue[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(5): 68-77.

利用锌浸出渣制备铊吸附剂

林文军¹, 葛金月², 蒋文¹, 刘卫平¹, 周向阳², 杨娟²

(1. 株洲冶炼集团股份有限公司, 湖南 株洲 412004;

2. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083)

[摘要] 火法冶金工序中,含铊物料易挥发进入烟气洗涤工序,从而产生了大量含铊废水,带来环境污染风险;同时,铅锌行业每年产出总量达数百万吨以 $ZnFe_2O_4$ 为主要成分的浸出渣废料,需要妥善处置。基于此,本文提出以锌浸出渣为原料,通过酸浸法提取其中的有价值元素锌和铁,通过氨络合选择性沉铁工艺实现锌铁分离,最后将沉铁产物经过冷冻干燥处理,制得铁基铊吸附剂。稀硫酸逆流浸出法处理锌浸出渣可实现较高的锌、铁浸出效率,分别达到97.05%、99.31%,得到的浸出液中锌、铁浓度分别为86.54 g/L、77.86 g/L;采用本研究提出的络合沉淀法选择性沉铁工艺可以将浸出液中99.78%的铁沉淀分离,且锌损失率控制在0.5%;冻干处理后的沉铁产物是优秀的铁基铊吸附剂,3 g/L铊的水溶液中铊去除率为98.9%,采用pH值1.5的稀盐酸可以洗脱95%的吸附铊,为铊的进一步回收和资源化利用提供了有利条件。该工艺不仅实现了对锌浸出渣的绿色、高值化回收利用,而且成功制备出性能优异的铊吸附剂。

[关键词] 含铊废水; 锌浸出渣; 铁酸锌; 稀硫酸逆流浸出; 选择性沉铁; 铊吸附剂; 铊回收

[中图分类号] TF813; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)05-0068-10

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.05.010

0 引言

铊及其化合物构成了一类高度毒性物质,对哺乳动物的危害性十分显著(致死量10~15 mg/kg),目前已被纳入我国《优先控制化学品名录(第二批)》^[1]。近年来,涉铊环境污染事件频发,且多数

事件源自含铊废水的排放。铅锌及钢铁产业成为铊污染的主要源头,这一现象主要归因于这些产业在生产过程中所使用的原料(如铅锌矿、铅锌二次资源及铁矿石等)常常含有铊的伴生矿^[2]。在铅锌金属冶炼过程中,尤其是在高温烧结或熔炼工序中,含铊物料中的 Tl_2S_3 、 Tl_2S 、 $TlCl$ 等化合物会通过挥发并富集于烟尘中,进而在烟气洗涤净化工序中形成含铊废水^[3-5]。《工业废水铊污染物排放标准》(DB36/1149—2019)于2019年9月1日正式实施,对含铊废水的排放施加了严格限制措施。然而,现行除铊技术因工艺复杂、成本高昂难以广泛应用,另外除铊效果也不能达到预期目标^[6]。

在众多针对废水中铊污染的治理技术中,吸附法以高效性、迅速性和经济性脱颖而出,在废水净化

[收稿日期] 2024-04-16

[第一作者] 林文军(1978—),男,工程师,主要从事有色金属湿法冶金工艺、新产品开发和资源综合利用方面的工作。

[通信作者] 杨娟(1983—),女,江西赣州人,博士,教授,博士生导师,长期从事冶金工程与新能源材料方向的教学与科研工作,主要研究方向为高性能锂离子电池电极材料开发、废旧锂离子电池回收与废水处理。

及铈元素富集方面具有巨大潜力^[7]。当前吸附法研究的核心在于开发成本更为低廉的吸附材料。近期,一类铁氧化物及其复合物材料因其大的比表面积与丰富的表面电荷特性,在处理含铈废水的过程中表现出了良好的吸附效能^[8-13],从而吸引了学术界与工业界的广泛关注。另外,在锌浸出渣的处理领域,鉴于湿法工艺在能耗与环保方面的显著优势^[14-17],其已成为“双碳”战略背景下浸出渣资源化的重点研究方向。在湿法炼锌工艺中,每吨金属锌产生0.7~0.9 t浸出渣^[18],该渣同时具有资源性和环境危害性,目前主要处理工艺为回转窑挥发法,将浸出渣中锌还原为气态金属锌并再氧化为氧化锌,最终在收尘器中回收氧化锌烟尘^[19-21]。但该工艺存在金属回收率低下、烟气和窑渣污染严重等问题,且浸出渣中丰富的铁资源未能得到有效利用,大量铁资源作为弃渣被堆存和浪费。

基于此,本研究创新性地提出一种锌浸出渣处理工艺。该工艺以锌浸出渣为原料,通过酸浸法提取其中的有价值元素锌和铁,将其同步富集至浸出液中;随后,通过氨络合沉淀法选择性地从溶液中分离铁元素;最后将沉铁产物经过冷冻干燥处理,制得目标产物——铁基铈吸附剂。本研究工艺流程不仅

实现了对锌浸出渣的绿色、高值化回收利用,而且成功制备出性能优异的铈吸附剂。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验原料为株洲冶炼集团股份有限公司在锌冶炼生产过程中的副产物浸出渣,将其烘干、破碎后进行物相和成分分析,得到的SEM形貌及XRD图谱,分别如图1、图2所示,ICP元素分析结果如表1所示。由图1可知,试验原料为不规则的微米级块状颗粒,颗粒尺寸大小不一,但都具有光滑致密的表面和清晰明显的边界,锌、铁两种主要元素较为均匀地分布在物料颗粒中。由图2可知,试验原料物相组成较为复杂,除主要物相 $ZnFe_2O_4$ 因含量高、结晶度好呈现出明显的强峰外,还有含量低的多种复杂物相在图谱中表现出了杂乱峰,结合表1结果,推测可能为Zn、Fe、Pb、Ca等元素的硫酸盐、硅酸盐、氧化物或氢氧化物。由表1可知,试验原料中主要金属元素为Zn和Fe,其含量分别为20.9%和20.8%,两者成分含量相当,同时说明大量的铁资源有待高值化利用。另外试验原料中还存在Pb(3.66%)、Ca(1.05%)等多种较低含量的金属元素。

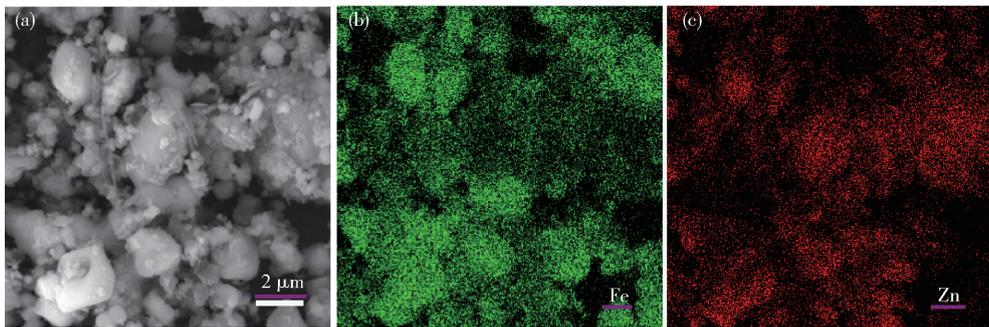


图1 锌浸出渣SEM图及Fe元素与Zn元素mapping图

Fig. 1 SEM image of zinc leaching residue, mapping of Fe element and Zn element

表1 锌浸出渣的主要元素成分ICP分析结果

Table 1 Chemical composition of the zinc leaching residues by ICP

元素	Zn	Fe	S	Pb	Ca	Si _(酸溶)	Mg	Al	Na	Cu	K
含量	20.9	20.8	7.37	3.66	1.05	1.7	0.96	0.69	0.67	0.65	0.2

1.2 试验方法

本研究主要通过浸出-沉淀-干燥的试验方案,对锌浸出渣进行综合利用,图3展示了所采用的工艺流程。首先,通过对比分析水浸、氨浸、酸浸等多

种不同的浸出体系的浸出效率,确定优化的锌铁浸出工艺。在此基础上,进一步针对浸出液中的铁进行选择性的沉淀试验,通过控制溶液的氧化还原电位,并充分利用氨水的铵根络合作用以及氢氧根沉铁效

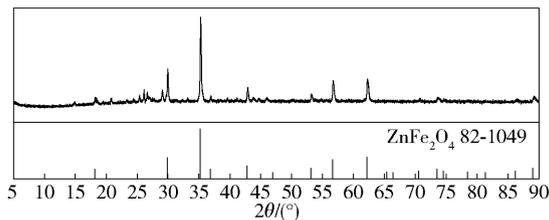


图2 锌浸出渣的XRD图谱

Fig. 2 XRD pattern of the zinc-leaching residue

果,进行铁的选择性沉淀。最终,将沉淀得到的铁产物经过冷冻干燥处理,制备成铁基铈吸附剂,并考察其吸附效率和脱附性能。具体试验步骤如下所述。

1) 浸出试验。试验在恒温加热磁力搅拌器中进行,每次分别量取一定量的蒸馏水、氨水或硫酸于烧杯中,置于恒温加热器中升温至设定温度后加入试验原料,反应2 h,反应结束后采用真空抽滤技术分离滤渣和滤液。滤渣烘干取样进行X射线衍射(XRD)分析以确定其晶体结构和成分,量取滤液体积并通过感应耦合等离子体质谱(ICP)技术对其中的锌、铁元素浓度进行定量分析,基于所得数据计算浸出率,对比试验结果选定最优浸出方案。

2) 沉铁试验。每组试验从第一步浸出液中取50 mL溶液样本,置于恒温加热器中升温至特定温度,缓慢加入碱性物质(碳酸钠、氢氧化钠、碳酸氢钠、碱式碳酸锌、碳酸铵或氨水中的一种)以调节溶液的pH值,并在此pH条件下维持1 h反应时间。作为改进试验,另一组样本采用控电位氨络合选择性沉铁工艺,试验首先加入了还原铁粉以调整溶液的氧化还原电位,然后向溶液中加入预定量的氨水并持续搅拌2 h。在两种试验条件下,反应完成后均采用真空抽滤技术来分离固液相。对滤液进行体积测量,并利用ICP测定滤液中的锌和铁的浓度,计算铁沉淀率和锌损失率,从而评估并确定最佳沉铁方案。将控电位氨络合选择性沉铁工艺得到的沉淀产物根据反应温度和氨水用量进行命名,命名格式为“反应温度-氨水用量”(例如“40-0.75”、“50-1.5”)并进行妥善保存,以便用于后续试验进行。

3) 铁基铈吸附剂的制备及应用。将控电位氨络合选择性沉铁工艺获得的沉铁产物经过冷冻干燥处理,进行机械破碎并过筛200目(0.074 mm),得到目标产物铁基铈吸附剂。为了评估其除铊性能,每组试验取浓度为10 mg/L的Tl溶液20 mL,用精

密天平准确称量定量的吸附剂加入到溶液中,常温振荡反应30 min后外加磁铁将吸附剂及其吸附的铊离子收集于容器底部,取上清液分析Tl浓度并计算除铊率。为了探究该吸附剂的脱附性能,每组试验取0.2 g经过铊吸附后的物料,加入至10 mL不同pH值的稀盐酸溶液中,经过30 min的振荡洗脱过程后,通过过滤分离得到洗脱液。对洗脱液进行ICP分析,并计算脱附效率。

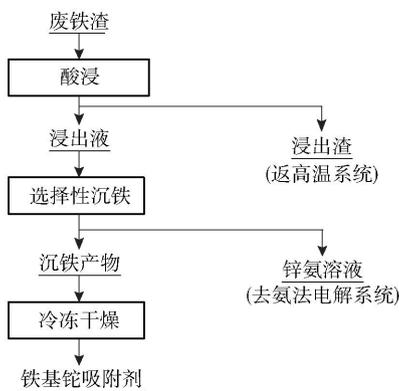


图3 以锌浸出渣为原料制备铁基铈吸附剂的工艺流程示意

Fig. 3 Process flow chart of thallium adsorbent preparation from zinc-leaching residue

1.3 检测分析方法

采用配备有Cu靶($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, 40 kV, 250 mA)的X射线衍射仪(XRD, TTR III, 日本),对原料、浸出渣、沉淀渣等固体物质进行物相分析,衍射角为 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率 $10^\circ/\text{min}$ 。采用扫描电子显微镜(JSM-7900F)对物质的微观形貌进行显微分析,所有样品在测试前均进行喷金处理,以增强样品表面的二次电子发射效率,从而获得更为清晰的微观形貌图像。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, ICAP7400 Radial, 美国)测定金属元素含量,所有样本均经过3次检验,以确保结果的准确性和可靠性。

2 试验结果与讨论

2.1 浸出试验

2.1.1 氨浸

锌可以与氨基、羟基形成稳定的水溶性络合离子($\text{Zn}(\text{NH}_3)_i^{2+}$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_i^{2-i}$),而铁元素并不具备类似的络合形成特性。基于这一理论基础,使用氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)作为浸出介质可以实现对锌的选择性

浸出,而铁元素则相应地富集于残渣中。图4展示了在不同温度条件下使用氨水进行浸出的试验结果,每组试验中使用15 mL 25% (体积分数)的氨水对10 g 试验原料进行处理,并在25~80 °C的温度范围内进行了一系列的浸出试验。试验结果表明,尽管氨水具有一定的锌浸出能力,但浸出效率并不理想。试验中观察到的最高锌浸出率仅为39.37%,这一结果未能达到高效回收锌元素、富集铁元素的预期目标。

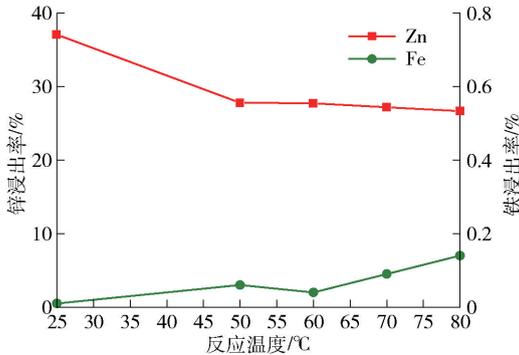


图4 氨浸试验研究结果

Fig. 4 Results of the ammonia leaching experimentation

2.1.2 稀硫酸常规浸出

选用3 mol/L的稀硫酸溶液作为浸出介质,探究不同的浸出液固比(mL:g)以及不同的反应温度对锌和铁浸出率的影响,试验结果分别见图5、图6。试验数据表明,以稀硫酸作为浸出液可以得到较高的浸出率,增加液固比和提升反应温度均对提高金属的浸出效率具有显著的正向作用。然而,尽管这些优化措施在一定程度上提升了浸出效率,但得到的锌浸出率最高仅为71.81%,铁浸出率最高仅为66.63%,需要进一步提升。

2.1.3 稀硫酸高温高压浸出

采用3 mol/L稀硫酸作为浸出剂,在水热反应釜中,150 °C或180 °C下进行2 h 高温高压浸出,利用其内部强酸性及高温高压的密闭环境,实现对难溶物质的快速且彻底的消解。试验结果汇总于表2中,试验数据分析表明,利用高温高压的水热反应釜能够有效提升金属的浸出效率,在150 °C的反应温度下,将液固比(mL:g)提高至5:1时,锌浸出率达87%。这一现象可以解释为提高液固比有助于提升反应体系中的 H^+ 浓度并且降低 Fe^{3+} 浓度,从而有

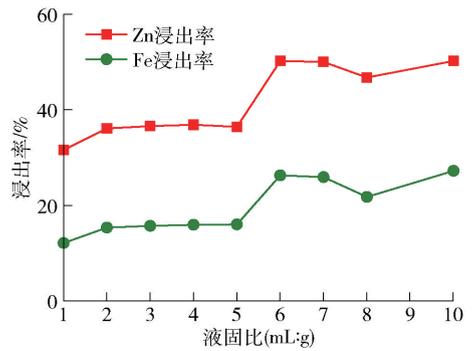


图5 液固比对锌铁浸出率的影响

Fig. 5 Effect of liquid-solid ratio on the leaching efficiency of Zn and Fe

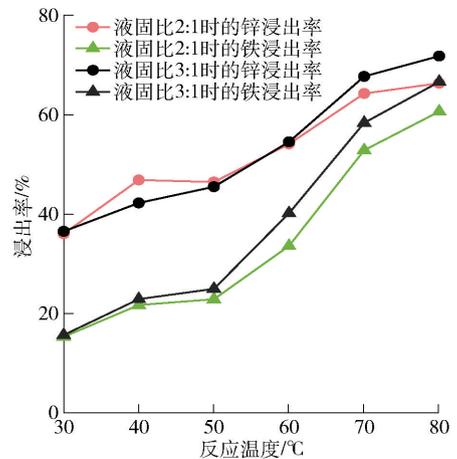


图6 浸出温度对锌、铁浸出率的影响

Fig. 6 Effect of leaching temperature on the leaching efficiency of Zn and Fe

利于铁酸锌结构的分解。但此时得到的浸出液浓度较低(Zn浓度 < 50 g/L),不利于后续回收步骤的进行。并且在此强化浸出工艺过程中,铁浸出率并没有得到有效改善,这制约了铁资源的回收利用,因此仍需研究新的浸出工艺。

表2 高温高压强化浸出试验研究

Table 2 Results of intensified leaching processes with high temperature and high pressure

反应温度	液固比	浓度/(g·L ⁻¹)		浸出率/%	
		Zn	Fe	Zn	Fe
150 °C (水热)	2:1	67.53	26.65	64.62	25.63
	3:1	38.13	16.82	54.72	24.26
	5:1	36.48	24.43	87.26	58.72
180 °C (水热)	3:1	49.72	22.82	71.36	32.91

2.1.4 稀硫酸逆流浸出

根据上述试验结果可知,提升浸出效率的有效策略是增加反应体系的液固比,然而该方法会导致浸出液中目标金属离子的浓度相对较低,对后续的金属回收工序产生不利影响。相反地,较低的液固比有利于获得较高浓度的浸出液,但这通常造成浸出率较低的问题。因此,本文设计了一种稀硫酸逆流浸出的试验方案,如图7所示。试验采用3 mol/L稀硫酸作为浸出液,浸出液固比(mL:g)为2:1,反应温度固定为80℃,每段反应2h。在此工艺过程中,被浸物料和浸出液的物流方向相反,经几次浸出贫化后的物料与新浸出液接触,此时较高的氢离子浓度和较低的三价铁浓度可以得到较高的浸出率;

与此同时,原始物料与经过数次浸出、金属离子浓度较高的浸出液接触,这有助于在浸出液中进一步富集目标组分。试验得到的浸出富液的主要元素含量如表3所示。结果表明,稀硫酸逆流浸出法不仅可以充分利用浸出液中的剩余浸出剂(酸)得到了较高的浸出率(锌浸出率平均值91%,最高值97.05%;铁浸出率平均值98.22%,最高值99.31%),还获得了目标组分含量较高且残酸量低的浸出液(锌86.54 g/L,铁77.86 g/L,酸度10.209 g/L)。将该浸出工艺得到的浸出残渣烘干破碎后进行XRD分析,结果如图8所示,可知其主要物相为 $PbSO_4$ 、 $CaSO_4$,可整合至铅锌企业现有的高温铅冶金系统中,以实现铅元素的回收。

表3 三段逆流浸出工艺浸出液的主要元素浓度

Table 3 Typical solution constituents of the three-stage counter-current leaching process $g \cdot L^{-1}$

元素	Zn	Fe	S	Pb	Ca	Si	Mg	Al	Na	Cu	K
浓度	86.540	77.860	120.72	0.014	0.468	0.108	5.006	1.506	4.638	2.346	0.176

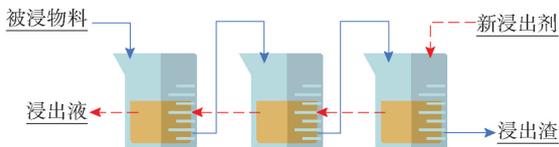


图7 多段逆流酸浸试验示意

Fig. 7 Schematic diagram of the three-stage counter-current leaching process

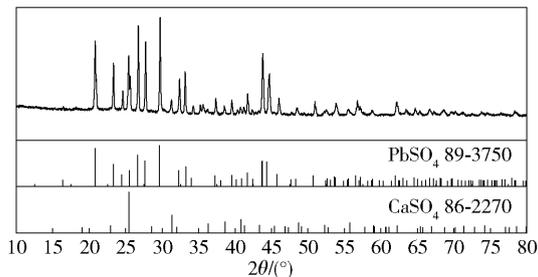


图8 多段逆流酸浸渣的XRD图

Fig. 8 XRD pattern of leaching residue from the three-stage counter-current leaching process

通过各种浸出方案的对比,发现不同浸出液对于试验原料中锌、铁的浸出率影响较大,通过提高温度和液固比,采用高温水热浸出等方式可以提高锌、铁的浸出率和浸出液中的锌、铁浓度。其中,稀硫酸逆流浸出工艺在浸出率和浸出浓度方面最优,为后

续金属回收提供了有利条件。

2.2 沉铁试验

2.2.1 常规工艺沉铁试验

理论上,通过向溶液中引入碱性试剂升高溶液pH值至4.0~5.0的范围内,可以实现铁元素以氢氧化物形态沉淀,而锌则以硫酸锌的形式保留在溶液中,从而实现铁的选择性沉淀。然而,对于含铁较高的浸出液,试验观察到,采用碳酸钠、氢氧化钠、碱式碳酸锌、氨水等多种碱性物质进行沉铁处理时,溶液往往会转变为黏稠的糊状物质,导致搅拌和过滤过程受阻,进而无法对沉淀物进一步回收处理,如图9所示。针铁矿法除铁作为湿法炼锌除铁的一种方法,是将三价铁离子还原成二价铁离子,通过控制二价铁离子的氧化速度,将三价铁离子浓度控制在1 g/L以下,以生成针铁矿。然而该浸出液中铁浓度高达71.43 g/L,且几乎全部以 Fe^{3+} 形式存在,若尝试将其还原至针铁矿,不仅会消耗大量的还原剂,还可能引入新的杂质。因此,有必要开发一种新的沉铁工艺。

2.2.2 选择性沉铁工艺

Zn-Fe-NH₃-SO₄体系的E-pH图如图10所示。由能斯特方程可知,当温度一定时,假定氧化型和还原型离子的活度系数都为1,则体系的氧化还



图9 直接加碱沉淀法的试验现象

Fig. 9 Digital image of the experimentation by direct precipitation method

原电位主要受控于氧化物与还原物的浓度比例关系。通过加铁粉作为还原剂可有效地将体系的氧化还原电位调节至 E-pH 图所示的区域 (I) 内, 在铵根离子的络合作用下, 可以有效实现铁的选择性沉淀, 得到分离性能良好的磁性 Fe_3O_4 。试验结果证实, 该新工艺展现了优异的选择性沉铁性能, 在反应温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、氨水与浸出液体积比 1.5:1 的最佳操作条件下, 可实现 99.78% 的高除铁率及 0.5% 的低锌损失率。此外, 通过选择性沉铁工艺所得到的沉铁后液, 经试验研究发现为杂质含量低的锌氨配合物溶液, 该溶液的品质符合电积工艺的要求, 可通过电化学工艺对其中的锌资源进行提取回收。

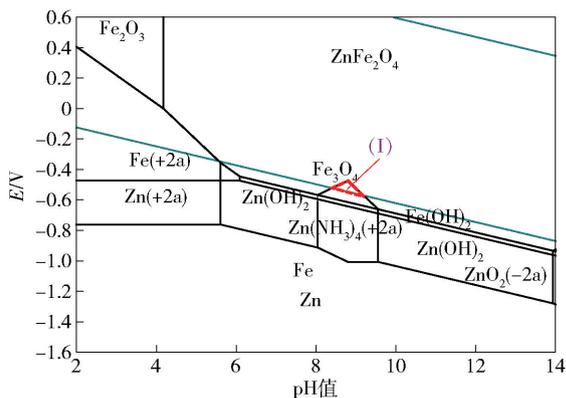


图10 Zn-Fe-NH₃-SO₄体系的 E-pH 图
(总 Fe = 1 mol/L; 总 Zn = 1 mol/L; 总 SO₄²⁻ = 1 mol/L; 总 NH₃ = 1 mol/L)

Fig. 10 The E-pH diagram of the Zn-Fe-NH₃-SO₄ system ([Fe] = [Zn] = [S] = [N] = 1 mol/L)

2.3 铁基铈吸附剂的制备及性能验证

2.3.1 铁基铈吸附剂的制备

通过选择性沉铁工艺成功制得铁基材料, 为了维持材料的微观构造及其孔隙性, 降低氧化和环境污染的风险, 并赋予目标产物更大的比表面积和更丰富的吸附位点, 本研究采用了冷冻干燥技术对沉铁产物实施了后处理。沉铁产物经过冷冻干燥处理及研磨后即得到本研究的目标产物铁基铈吸附剂。对吸附剂样品进行 XRD 分析, 结果如图 11 所示, 该结果表明铁基铈吸附剂的主要成分为四氧化三铁 (Fe_3O_4), 且提高沉铁过程中的反应温度有助于增强其结晶度。SEM 的分析结果 (图 12) 表明, 吸附剂呈现为不规则形态的近似球形纳米级颗粒, 疏松的微观结构使其具有较大的比表面积, 从而为吸附过程提供了丰富的活性位点, 这为材料作为高效除铈吸附剂的应用奠定了结构上的基础。进一步对吸附剂样品进行了 BET 分析, 结果表明, 得益于冷冻干燥技术对材料微观孔隙结构的有效保护, 该样品的比表面积达 $134.2074\text{ m}^2/\text{g}$, 显示出其在吸附应用中的巨大潜力。图 13(a) 为样品“50-1.5”的 N₂ 吸附脱附等温曲线, 可以看出, 曲线为 IV 型, 表明其存在丰富的多孔结构。从图 13(b) 的孔径分布可以看出, 大部分孔径分布在 (2~50) nm 之间的介孔之

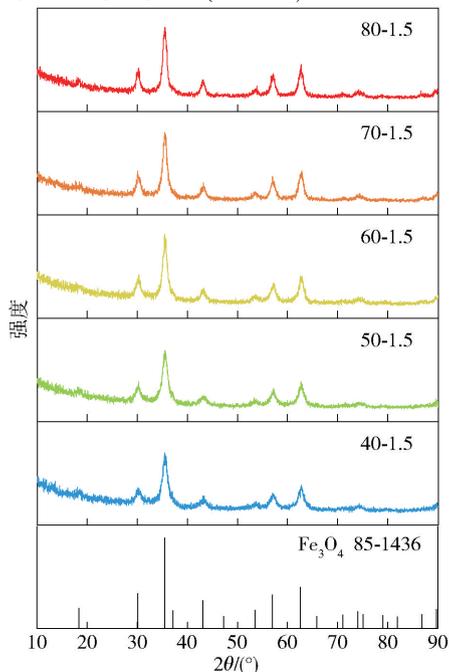


图11 部分沉铁产物的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD patterns of several of precipitates

间。材料具有较大的比表面积和丰富的孔结构,这不仅意味着更多的吸附位点,也预示着其在实际应

用中可能展现出优异的吸附性能。

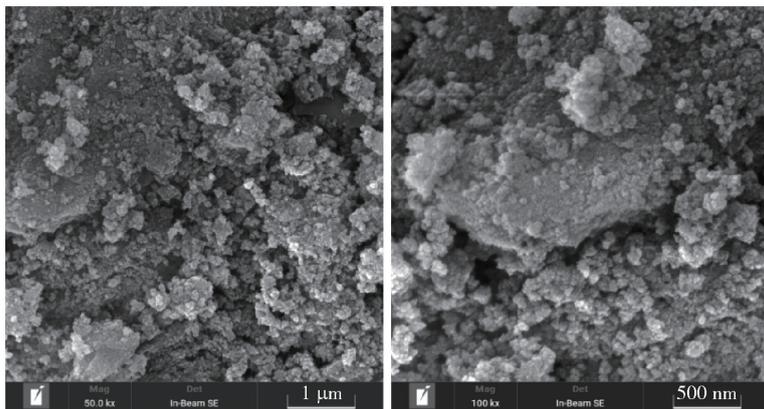


图 12 铁基吸附剂“50-1.5”的 SEM 图

Fig. 12 SEM image of the adsorption materials “50-1.5”

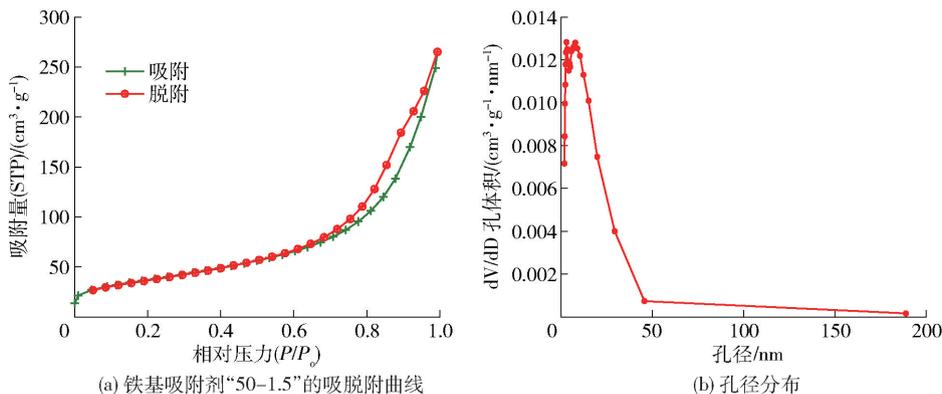


图 13 铁基吸附剂“50-1.5”的吸脱附曲线及孔径分布

Fig. 13 Adsorption desorption curve and pore size distribution of the adsorbents

2.3.2 除铊性能

进一步探究不同沉铁条件下得到的吸附剂样品在不同投加量下对 Tl 的吸附效果,试验结果在图 14 中详细展示。在每组试验中,取 10 mg/L 的 Tl 溶液 20 mL,利用精密天平精确称取吸附剂样品,并将其加入到含铊溶液中。在常温条件下进行 30 min 的机械振荡以促进反应,随后利用磁铁将吸附剂迅速聚集于容器底部,进而取上清液进行 Tl 浓度分析。

试验数据表明,随着吸附剂投加量的增加,溶液中 Tl 的剩余浓度呈现出显著的下降趋势。在所有吸附剂样品中,样品“50-1.5”展现出最为优异的 Tl 去除能力,这恰好是沉铁工艺最佳条件下得到的产物,这是因为此时沉铁率最高,沉铊率最低,得到的沉铁产物中 Fe₃O₄ 的纯度也是最高的。即在反应温

度 50 ℃、氨水加入量为浸出液体积 1.5 倍的条件 下,不仅优化了铁的沉淀选择性,而且通过 Fe₃O₄ 生成量的最大化和杂质引入的最小化,实现了沉铁产物铊吸附性能的显著提高。在 3 g/L 的投加量下,样品“50-1.5”实现了 98.9% 的 Tl 去除率。此外,对照试验表明,在没有投加吸附剂的情况下,固定浓度的铊溶液静置 24 h 也未检测到 Tl 的去除。

2.3.3 脱附性能

为了深入探讨吸附剂的脱附特性,本研究进行了更进一步试验。取 1 L 浓度为 10 mg/L 的含铊溶液,并向其中加入 2 g 吸附剂“50-1.5”样品。在常温条件下进行 30 min 的机械搅拌以促进吸附过程,随后用外加磁铁的方法将吸附剂迅速聚集于容器底部。将上清液通过过滤处理后,采用电感耦合等离

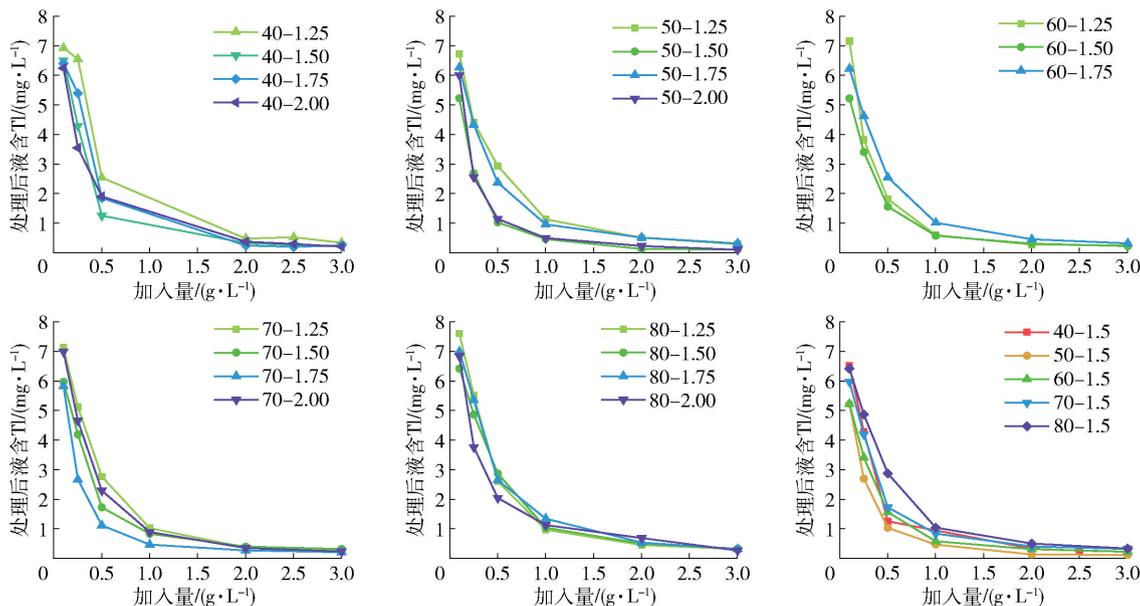


图 14 不同吸附剂样品的除铊效果对比

Fig. 14 Experimental results of thallium removal with different adsorbents

子体质谱(ICP-MS)技术测定溶液中剩余的Tl浓度,结果为0.1118 mg/L,对应的Tl去除率为98.88%。随后,将吸附了Tl的物料经过冷冻干燥处理,命名为“50-1.5-H”。每组取0.2 g“50-1.5-H”,加入10 mL不同pH值的稀盐酸,对其进行洗脱处理,脱附效果如图15所示。结果表明,当pH值高于3.0时几乎未观察到明显的脱附现象。然而,当pH值降至1.5(对应稀盐酸浓度为0.03 mol/L)时,脱附效率显著提升至95.33%,洗脱液中的Tl浓度达到94.26 mg/L,富集倍数高达9.426。这一结果揭示了在脱附过程中,采用小体积的洗脱剂能够实现铊的有效浓缩和富集,且良好的解析性能也为

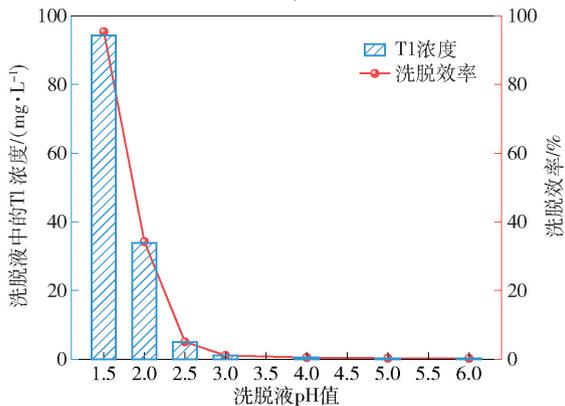


图 15 不同 pH 条件下的洗脱效果

Fig. 15 Effect of pH on the desorption experiment

吸附剂的循环再利用奠定了基础。此条件下洗脱后得到的吸附剂仍然保持了较好的吸附活性,在3 g/L的加入量下仍然可以实现94.13%的铊去除率。此外,试验还发现,在pH值为7.0的离子水中对“50-1.5-H”样品进行处理时,并未观察到明显的洗脱效果。这一现象表明吸附了Tl的吸附产物在一定条件下具有较好的稳定性和安全性,对于长期存储和管理具有一定的实际意义。

3 结论

本研究利用锌冶炼工业副产物锌浸出渣作为原料,开发出了一种低成本且高效的铊富集材料。该策略不仅能够有效解决铊污染问题,还能够实现资源的循环利用,体现了“以废治废”的可持续发展理念。

1)在浸出试验步骤,比较了多种浸出方法,包括氨浸法、常规酸浸法、高温高压强化浸出法以及逆流浸出法,确定了稀硫酸逆流浸出法为处理锌浸出渣的最优工艺方案,实现了较高的锌、铁浸出效率(锌97.05%、铁99.31%),同时得到目标组分含量较高的浸出液(锌86.54 g/L,铁77.86 g/L)。

2)在沉铁试验步骤,常规沉铁工艺处理后的体系呈现出一种高黏度的特性,导致固液分离过程受阻,本研究创新性提出一种络合沉淀法选择性沉铁

工艺,该工艺通过添加铁粉来调节体系的氧化还原电位,并结合氨水的络合作用,有效地促进了铁离子的选择性沉淀,同时显著抑制了铁胶体的生成,解决了沉铁工艺中固液分离困难的问题,实现了99.78%的高除铁效率,同时将锌的损失率控制在0.5%。

3)通过冻干处理将沉铁产物转化为一种具备优秀铊去除效能及脱附特性的铁基铊吸附剂。优化样品表现出了优秀的铊吸附性能,在加入量为3 g/L的条件下能够从水溶液中去掉98.9%的铊,显示出其在铊污染处理方面的高效性。进一步地,采用pH值为1.5的稀盐酸作为洗脱剂,能够有效地从吸附剂中洗脱超过95%的吸附铊,洗脱液中铊的浓度得到了显著富集,这一结果也为铊的进一步回收和资源化利用提供了有利条件。

[参考文献]

- [1] 吕晓虎,邵天杰,黄小刚. 含铊废水处理技术研究进展[J]. 能源与环境,2023(1):77-80,92.
LYU Xiaohu, SHAO Tianjie, HUANG Xiaogang. Research progress in thallium containing wastewater treatment technology [J]. Energy and Environment,2023(1):77-80,92.
- [2] 肖琴,伍赠玲,王乾坤. 有色金属行业含铊废水治理技术及工业应用[J]. 黄金,2023,44(2):84-90.
XIAO Qin, WU Zengling, WANG Qiankun. Technology of thallium-containing wastewater treatment in the nonferrous metals industry and its industrial application [J]. GOLD,2023,44(2):84-90.
- [3] 卢然,王夏晖,伍思扬,等. 我国铅锌冶炼工业废水铊污染状况与处理技术[J]. 环境工程技术学报,2021,11(4):763-768.
LU Ran, WANG Xiahui, WU Siyang, et al. Thallium pollution status and treatment technology of wastewater from lead-zinc smelting industry in China [J]. Journal of Environmental Engineering Technology,2021,11(4):763-768.
- [4] 陈韬. 电解锌过程产生的含铊废水处理技术研究[D]. 湘潭:湘潭大学,2016.
CHEN Tao. Study on treatment technology of thallium-containing wastewater produced by electrolytic zinc process [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2016.
- [5] 马强. 有色冶炼烟气中铊盐的吸附和催化氧化研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2022.
MA Qiang. Adsorption and catalytic oxidation of thallium in nonferrous smelting flue gas [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2022.
- [6] REN Xiaoyi, FENG Haopeng, ZHAO Mengyang, et al. Recent advances in thallium removal from water environment by metal oxide material [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2023, 20(5): 3829-3829.
- [7] 王华斌,段然,吴怡,等. 吸附法脱除水中铊的现状与展望[J]. 水处理技术,2023,49(6):8-14.
WANG Huabin, DUAN Ran, WU Yi, et al. Current status and outlook of thallium-containing wastewater treatment by adsorption methods [J]. Technology of Water Treatment, 2023, 49(6): 8-14.
- [8] 黎秀菀. 基于铁锰氧化物处理含铊废水的研究[D]. 广州:广州大学,2018.
LI Xiuyuan. Thallium removal from wastewater by ferromanganese oxide [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2018.
- [9] YU Shan, ZHOU Yuchen, XIONG Xinni, et al. Mechanism of iron salt impregnated biowaste biochar with a prevailing free radical initiator for effective removal of toxic thallium from solution [J]. Journal of Molecular Liquids, 2023: 388.
- [10] 刘巨超. 铊(I)与典型的金属氧化物的相互作用规律和机理研究[D]. 重庆:重庆大学,2021.
LIU Juchao. Study on the regularity and mechanism of the interaction between thallium (I) and typical metal oxides [D]. Chongqing: Chongqing University, 2021.
- [11] LUO Pengcheng, TU Yaojen, CHAN Tingshan, et al. Adsorptive behavior of thallium using Fe₃O₄-kaolin composite synthesized by a room temperature ferrite process [J]. Chemosphere, 2022, 296: 133899.
- [12] HE Guiyi, ZENG Meiqing, YAN Zhiyong, et al. Preparation of MgFeMn-LDOs and its thallium (I) adsorption performance in aqueous and mechanism [J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2023, 191.
- [13] WANG H, DUAN R, DING L, et al. Magnetic hydrochar derived from waste lignin for thallium removal from wastewater: Performance and mechanisms [J]. Bioresource technology, 2023, 374: 128736-128736.
- [14] 冉厚建,张国华,李云,等. 锌冶炼高铁酸浸渣预酸化-二氧化硫还原浸出研究[J]. 绿色矿冶,2024,40(1):40-43.
RAN Houjian, ZHANG Guohua, LI Yun, et al. Study on pre-acidification and SO₂ reduction leaching of high-iron acid leaching slag in zinc smelting [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(1): 40-43.
- [15] JIANG Guomin, PENG Bing, LIANG Yanjie, et al. Recovery of valuable metals from zinc leaching residue by sulfate roasting and water leaching [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(5): 1180-1187.
- [16] KASHYAP V, TAYLOR P, KARUMBET, et al. Application of zinc ferrite reduction in the extraction of Zn, Ga and In from zinc refinery residue [J]. Minerals Engineering, 2021, 171.
- [17] XING Peng, MA Baozhong, ZENG Peng, et al. Deep cleaning of a metallurgical zinc leaching residue and recovery of valuable metals [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2017, 24(11): 1217-1227.
- [18] 刘卫平. 锌浸渣工业处理现状分析及展望[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(1): 53-60.

- LIU Weiping. Analysis of current situation and future suggestions on industrial treatment of zinc leach residue [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2024, 53(1): 53–60.
- [19] 李强, 刘三平, 张学东, 等. 锌浸出渣挥发锌铅镉试验研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2020(12): 27–30.
- LI Qiang, LIU Sanping, ZHANG Xuedong, et al. Experimental study on volatilization of zinc, lead, and indium from zinc leaching residue[J]. *Nonferrous Metals (Smelting Part)*, 2020(12): 27–30.
- [20] 李维亮. 回转窑焙烧处理锌浸出渣机制及模拟研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2021.
- LI Weiliang. Mechanism and simulation study of zinc leaching slag roasting in rotary kiln [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2021.
- [21] 樊鹏斌, 王扩庄, 雷凯, 等. 湿法炼锌浸出渣中锌的高温还原回收方法进展[J]. *湖南有色金属*, 2023, 39(4): 55–57.
- FAN Pengbin, WANG Kuozhuang, LEI Kai, et al. Research progress on high temperature reduction recovery method of zinc from leaching residue produced by zinc hydrometallurgy [J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2023, 39(4): 55–57.

Preparation of thallium adsorbent using zinc leaching residue

LIN Wenjun¹, GE Jinyue², JIANG Wen¹, LIU Weiping¹, ZHOU Xiangyang², YANG Juan²

(1. Zhuzhou Smelter Group Co., Ltd., Zhuzhou 412004, China;

2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: During pyrometallurgical processes, thallium is easily volatilized and entered into flue gas scrubbing operations, resulting in a large amount of thallium-containing wastewater and posing environmental pollution risks. Additionally, millions of tons of leaching residue waste, mainly composed of $ZnFe_2O_4$, are generated in the lead-zinc industry. Therefore, this study proposes the Preparation of high-efficiency thallium adsorption materials from zinc leaching residues. Initially, the zinc and iron are extracted from the residues using an acid leaching method. Thereafter, iron is separated from the leachate through a selective precipitation process. Ultimately, the iron precipitate is subjected to freeze-drying to produce thallium adsorbent. The counter-current leaching method achieves high leaching efficiencies of zinc and iron (Zn: 97.05% and Fe: 99.31%). The concentrations of zinc and iron in the leachate are 86.54 g/L and 77.86 g/L, respectively. The selective iron precipitation process is capable of precipitating 99.78% of the iron from the leachate, with the zinc loss controlled to below 0.5% concurrently. Upon treatment with the freeze-drying process, the iron precipitate exhibits exceptional performance in the adsorption of thallium, achieving a removal rate of 98.9% in an aqueous solution with a concentration of 3 g/L thallium. A dilute hydrochloric acid solution with a pH value of 1.5 can desorb 95% of the adsorbed thallium, providing favorable conditions for the further recovery and resource utilization of thallium. This process not only achieves green and high-value recovery of zinc leaching slag but also successfully prepares an iron-based thallium adsorbent with competitive performance.

Key words: thallium-containing wastewater; zinc leaching slag; zinc ferrite; counter-current leaching; selective precipitation of iron; thallium adsorbent; thallium recovery