

引文格式:王露露,王欣欣,陈利革,等. SD300 大孔树脂吸附钨钼高盐溶液中残余有机相工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2025,54(3):72-79.

WANG Lulu, WANG Xinxin, CHEN Lige, et al. Research on the process of adsorbing residual organic phase in tungsten-molybdenum high salt solution with SD300 macroporous resin[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025,54(3):72-79.

SD300 大孔树脂吸附钨钼高盐溶液中残余有机相 工艺研究

王露露,王欣欣,陈利革,刘德智,罗 凯,陈晓媛

(洛阳栾川钼业集团钨业有限公司,河南 栾川 471500)

[摘要] 钨钼反萃液中残余有机相,不仅造成有机相的损失,还会降低钨钼收率;大孔树脂具有多孔网状结构,比表面积大,具有亲油疏水性,对有机相具有良好吸附性。本研究选择 SD300 大孔树脂对钨钼碱萃反萃液中残余有机相进行吸附、解吸及再生循环试验,得到以下主要结论。在吸附温度 20~40℃、吸附流速 2~3 BV/h 的条件下,树脂有机相穿透吸附量大于 0.85 g/mL,TOC 去除率 98.5% 以上;在解吸温度 20~40℃、解吸流速 1 BV/h 的条件下,乙醇用量小于 2.5 BV,解吸率大于 99%,树脂再生后有机相穿透吸附量大于 0.85 g/mL;树脂经过 10 次吸附-再生循环后,有机相穿透吸附量 0.850 g/mL,TOC 去除 98.51%,相较第 1 次下降比例分别为 5.09% 和 0.41%,树脂再生性能良好;树脂解吸液与碱萃空白有机相掺搭体积比为 1/100 时,负载有机相钨含量 35.06 g/L、钼含量 3.53 g/L。该方法适用于钨钼含量较高的高盐溶液,且处理量大、吸附效率高、解吸操作简单、能耗少、树脂可循环利用,从根本上解决了钨钼萃取过程中难溶油性渣问题,提高了钨钼等有价值离子的收率。

[关键词] 钨钼高盐溶液;碱萃反萃液;残余有机相;SD300 树脂;吸附;解吸;循环利用

[中图分类号] TF841;TF804 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)03-0072-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.03.008

钨钼作为难熔稀有金属矿物,是国民经济和国防科技等重要领域不可替代的基础材料和战略资源^[1]。工业上广泛采用萃取法分离钨钼,主要有酸性萃取^[2]和碱性萃取^[3]。相较于酸性萃取,碱性萃取更加适用于复杂低品位高钨钼精矿冶炼体系,可以实现钨钼浸出-萃取闭合流程,水和碱循环利用,理论钠盐消耗量为零,没有沉淀除杂和水相开路带来的钨钼损失^[4]。在碱性萃取过程中,由于有机相本身具有一定亲水性,且萃取过程中油水比较大,澄清时间较短导致分相不充分,萃取-洗涤-反萃后的碱萃反萃液中会残余微量有机相,残余有机相不仅造成碱萃循环体系中有有机相的损失,还会导致后序

生产工序产生难溶油性渣,从而降低钨钼收率,增加生产成本,影响经济效益。

碱萃反萃液中水相为富含钨钼的高盐溶液,残余有机相按照存在形态可分为悬浮油、分散油、乳化油、溶解油。悬浮油粒径大于 100 μm ,在较短时间内即可浮于水相液面形成油膜,静止分层即可回收利用;分散油粒径大于 10 μm 小于 100 μm ,以微小油珠形态悬浮在溶液中,经较长时间静止或加入絮凝药剂后会凝结成较大油滴上浮于液面;乳化油粒径小于 10 μm ,一般为(0.1~0.2) μm ,性质稳定,需破乳后才能进行油水分离;溶解油粒径一般小于 0.1 μm ,以化学溶解的形式均匀分散在溶液中,较乳化油更难去除^[5-7]。目前常用的从溶液中除油的方法有气浮法、絮凝法、膜分离法、生物化学法、吸附法等。气浮法以气泡为载体粘附油相后利用浮力上浮至溶液表面实现油水分离,但气浮设备造价、运

[收稿日期] 2024-11-15

[第一作者] 王露露(1999—),女,汉族,工程师,目前主要从事有色金属冶金方面的工作。

行、维护费用均较高,生产成本的制约使其难以大规模工业化发展^[8];絮凝法依靠絮凝介质可以中和油粒表面电荷,从而使油粒脱稳聚积长大实现油水分离,但絮凝法除油效果不稳定且有机相回收利用困难,容易产生渣相造成二次污染^[9];膜分离法通过膜的选择性实现油水分离,具有分离效率高、易操作等优点,但膜的造价较高,且高盐溶液易造成膜中毒、结晶、膜组件损坏等问题,使膜的寿命缩短,处理量降低^[10-11]。生物化学法可以利用生物降解有机物,利用生物表面活性剂实现破乳,具有毒性低、高效节能、绿色无污染等优势,但其对水质要求较高,对于高盐溶液适用性较低^[12]。吸附法一般采用活性炭或树脂吸附,采用活性炭吸附后有机相和活性炭介质均较难回收利用,导致生产成本较高^[13];相较而言,树脂吸附除油具有性能稳定、吸附效率高、品种选择性多、再生利用简单、适用性广等优势,因而被广泛应用于石油、化工、冶金、食品、环境保护等各项领域^[14]。

大孔树脂具有多孔网状结构,比表面积大,利用树脂的亲油疏水性,通过范德华力、氢键作用、静电引力、溶剂化作用等综合作用可以实现有机相表面吸附^[15],且树脂表面吸附作用可逆,采用合适溶剂在一定条件下可以实现树脂解吸再生循环利用,该方法在冶金领域已有应用。

本研究选择SD300大孔树脂吸附碱萃反萃液中残余有机相并通过解吸再生实现树脂和有机相的回收利用。试验考察了吸附温度、吸附流速对树脂吸附效果的影响,解吸剂浓度、解吸温度、解吸流速对解吸再生效果的影响,10次吸附-再生循环试验探究树脂的稳定性,以及后续树脂解吸液掺搭处理对线上碱萃系统的影响。本研究结果为实现钨钼高盐溶液中残余有机相的综合回收利用提供一种简单有效的系统性方法。

1 试验部分

1.1 试验原料与试剂

1)SD300 苯乙烯骨架芳香族大孔树脂来自于浙江争光实业股份有限公司。

2)碱萃空白有机相、碱萃萃取料液、碱萃反萃液(钨 110 ~ 130 g/L, 钼 11 ~ 13 g/L, TOC 550 ~ 650 mg/L)来自于河南某冶炼公司利用低品位复杂白钨矿制取仲钨酸铵过程中碱性萃取工段。

3)试验试剂。 HNO_3 (65%)、NaOH、无水乙醇(99.7%)等,均为分析纯,购自天津市永大化学试剂有限公司。

1.2 试验仪器

试验中用到的主要仪器有电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-5000,聚光科技)、总有机碳分析仪(TOC-5000RD,上海元析仪器有限公司)、电动磁力搅拌器(常州苏瑞仪器有限公司 HJ-4B)、数显恒温水浴锅(金坛市大地自动化仪器厂 HH-S26s)、离子交换柱(24/29,鹏宇科研玻璃仪器有限公司)和蠕动泵(BT100-3J,保定兰格恒流泵有限公司)。

1.3 试验测定方法

碱萃反萃液中 TOC 测定采用高温燃烧氧化催化的消解方法,通过选择合适的催化剂、温度、进样量及样品稀释倍数,将试样在高温燃烧管中反应,其中有机碳和无机碳均转化为 CO_2 ,而经低温反应管的试样被酸化后,其中的无机碳分解为 CO_2 ,两种反应管中生成的 CO_2 分别被导入非分散红外检测器。在特定波长下,一定质量浓度范围内 CO_2 的红外线吸收强度与其质量浓度成正比,由此可对试样总碳(TC)和无机碳(IC)进行定量测定,差值即为总有机碳(TOC)。

测定有机相中钨含量(WO_3)采用硫氰酸盐比色法,在 3 ~ 6 mol/L 盐酸溶液中,以三氯化钛为还原剂,将六价钨还原为五价钨,五价钨与硫氰酸钾生成黄色络合物,采用比色法测定。

测定有机相中钼含量(Mo)采用硫氰酸盐分光光度法,使用柠檬酸将主体钨络合,在硫酸介质中,以硫脲为还原剂,将六价钼还原为五价钼,五价钼与硫氰酸钾形成有色络合物,采用分光光度法进行测定。

1.4 试验原理

先将SD300大孔树脂在纯水中浸泡,使树脂充分膨胀,再使用 1 mol/L NaOH 及 1 mol/L HNO_3 进行预处理,除去树脂中少量的低聚物、有害杂质离子及有机物,最后使用纯水洗涤至中性备用,预处理在增大树脂比表面积的同时可以进一步激发树脂活性^[16]。

采用处理后的SD300大孔树脂对线上碱萃反萃液在一定条件下进行动态吸附,吸附至出口瞬时样碱萃反萃液中 TOC > 10 mg/L 时停止吸附。SD300大孔树脂具有多孔网状结构,比表面积大,利

用树脂亲油疏水性通过范德华力、氢键作用、静电引力、溶剂化作用等综合作用可以实现有机相表面吸附。由于树脂的多孔性结构,使其对不同分子大小的物质有一定的选择性,吸附作用的产生是由于树脂表面的吸附活性位点受力不平衡而产生自由能,当有机相等吸附质接触活性位点后,产生的不平衡力能够吸引富集吸附质^[17]。

SD300 大孔树脂的表面吸附作用是可逆的,树脂吸附有机相达到穿透吸附量后得到的载油树脂,经乙醇在一定条件下解吸再生后,可实现有机相回收利用和树脂循环使用。乙醇解吸再生主要利用乙醇对有机相亲和力高于树脂对有机相的作用力,使有机相从树脂上脱除后溶解于乙醇中,在保持树脂结构性完整的条件下恢复其吸附性能,达到树脂循环使用的目的。树脂解吸液为有机相和乙醇混合溶液,可按照一定比例掺入到工业生产工段的碱萃空白有机相中回收利用。

2 结果与讨论

2.1 树脂吸附试验

2.1.1 吸附温度的影响

取 100 mL SD300 大孔树脂,使用线上碱萃反萃液进行动态吸附,吸附流速 2 BV/h,吸附至出口瞬时样碱萃反萃液中 TOC > 10 mg/L 时停止吸附,考察吸附温度对树脂有机相穿透吸附量和碱萃反萃液 TOC 去除率的影响,结果如图 1 所示。

树脂有机相穿透吸附量越大,TOC 去除率越高,树脂吸附碱萃反萃液中残余有机相效果越好。由图 1 看出,随着吸附温度的升高,树脂有机相穿透吸附量和 TOC 去除率均有所下降:当吸附温度 20 ℃时,树脂有机相穿透吸附量在 0.896 g/mL,TOC 去除率 98.94%;树脂有机相穿透吸附量和 TOC 去除率随温度升高逐渐下降,可推断树脂吸附有机相过程为放热反应,当有机相在树脂表面形成浓度梯度使得吸附体系放出热量,从而导致吸附体系自由能下降,不利于吸附反应正向进行;温度过高会增加有机物分子活性,增大有机物在溶液中的溶解度,从而导致树脂有机相穿透吸附量和 TOC 去除率快速下降,且高温耗能较大,会增加生产成本;温度过低会导致有机相在树脂表面形成白色凝结核从而影响吸附效果,因此低温天气需采取一定保温措施。综合考虑,选定吸附温度 20 ~ 40 ℃ 为宜,即正

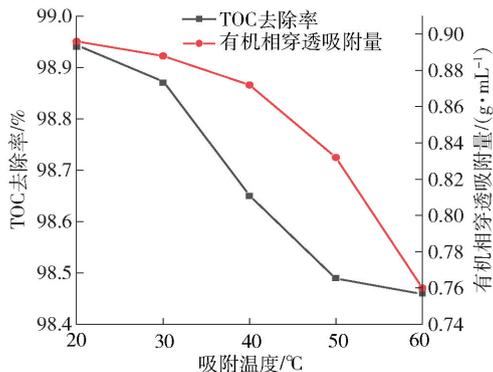


图 1 吸附温度对树脂有机相穿透吸附量和碱萃反萃液 TOC 去除率的影响

Fig. 1 Effect of adsorption temperature on organic phase penetration adsorption of resin and TOC removal rate of alkali extraction and back extraction solution

常室温条件,可在保证树脂有机相穿透吸附量大于 0.85 g/mL、TOC 去除率大于 98.5% 的同时节能降耗。

2.1.2 吸附流速的影响

取 100 mL SD300 大孔树脂,常温下对线上碱萃反萃液进行动态吸附,吸附至出口瞬时样碱萃反萃液中 TOC > 10 mg/L 时停止吸附。考察吸附流速对树脂有机相穿透吸附量和碱萃反萃液 TOC 去除率的影响,结果如图 2 所示。

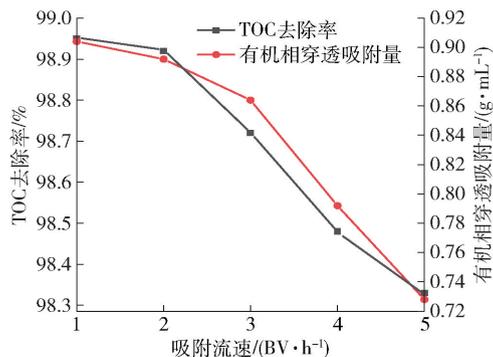


图 2 吸附流速对树脂有机相穿透吸附量和碱萃反萃液 TOC 去除率的影响

Fig. 2 Effect of adsorption velocity on organic phase penetration adsorption capacity of resin and TOC removal rate of alkali extraction and back extraction solution

由图 2 看出,随着吸附流速的加快,树脂有机相

穿透吸附量和 TOC 去除率均有所下降;当吸附流速小于 3 BV/h 时,树脂有机相穿透吸附量大于 0.864 g/mL,TOC 去除率大于 98.72%;随着吸附流速加快,碱萃反萃液与树脂接触时间减少,有机相分子扩散不充分,导致有机相分子和树脂表面吸附活性位点吸附反应不完全,吸附反应不彻底导致树脂有机相穿透吸附量和 TOC 去除率逐渐下降;树脂吸附流速过快,虽然单位时间溶液处理量加大,但会导致微小油珠被直接带出,树脂利用率下降;当吸附流速过慢时,会导致吸附时间延长,降低生产效率,制约生产产量。综合考虑,选定吸附流速 2~3 BV/h 为宜,可在保证树脂有机相穿透吸附量大于 0.85 g/mL、TOC 去除率大于 98.5% 的同时满足工业生产吸附效率要求。

2.2 树脂解吸试验

2.2.1 乙醇浓度的影响

取 100 mL 载油树脂,常温下使用乙醇解吸,解吸流速 2 BV/h,解吸至出口样无油相产生;将解吸树脂采用纯水洗涤后进行吸附,常温下吸附流速 2 BV/h,吸附至出口瞬时样碱萃反萃液中 TOC > 10 mg/L 时停止吸附。考察乙醇浓度对乙醇用量、解吸率及树脂有机相穿透吸附量的影响,结果如图 3 所示。

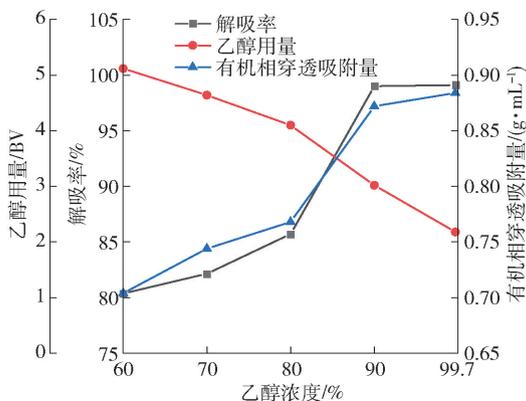


图3 乙醇浓度对乙醇用量、解吸率及树脂有机相穿透吸附量的影响

Fig. 3 Effect of ethanol concentration on ethanol dosage, desorption rate and organic phase penetration adsorption capacity of resin

乙醇用量越少,解吸率越高,解吸后树脂有机相穿透吸附量越大,树脂解吸效果越好。由图 3 看出,随乙醇浓度增大,乙醇用量逐渐减少,解吸率逐渐升

高,解吸后树脂有机相穿透吸附量逐渐增大;乙醇浓度为 99.7% 时,乙醇用量 2.18 BV,解吸率为 99.11%,解吸后树脂有机相穿透吸附量 0.884 g/mL;乙醇浓度越低含水量越大,解吸剂极性越大,根据“相似相溶”原理,有机相不溶于水,乙醇含水量越大有机相溶解度越低,解吸效果越差;且乙醇浓度越低对解吸后有机相乙醇混合物掺搭进入碱萃系统越不利。综合考虑,确定乙醇浓度 99.7% 为宜,可直接采用工业级无水乙醇。

2.2.2 解吸温度的影响

取 100 mL 载油树脂,解吸使用 99.7% 分析纯无水乙醇,解吸流速 2 BV/h,解吸至出口样无油相产生,将解吸树脂纯水洗涤后进行吸附,常温下吸附流速 2 BV/h,吸附至出口瞬时样碱萃反萃液中 TOC > 10 mg/L 时停止吸附,考察解吸温度对乙醇用量、解吸率及树脂有机相穿透吸附量的影响,结果如图 4 所示。

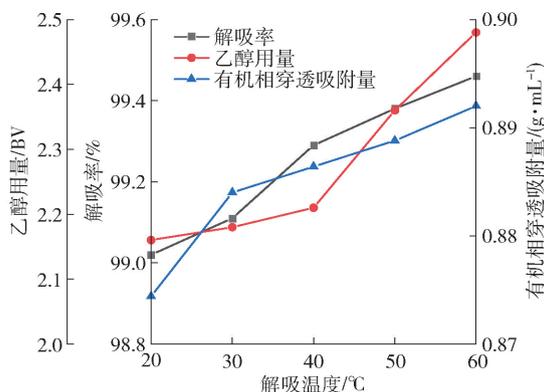


图4 解吸温度对乙醇用量、解吸率及树脂有机相穿透吸附量的影响

Fig. 4 Effect of desorption temperature on ethanol content, desorption rate and organic phase penetration adsorption capacity of resin

由图 4 看出,随着解吸温度的升高,乙醇用量先缓慢增加后急剧增加,解吸率逐渐升高,解吸后树脂有机相穿透吸附量逐渐增大;当解吸温度 40 °C 时,乙醇用量在 2.21 BV,解吸率 99.29%,树脂有机相穿透吸附量在 0.886 g/mL;解吸率和树脂有机相穿透吸附量随温度升高逐渐升高,可推断解吸过程为吸热反应,有机相从树脂表面脱除形成的浓度梯度使得解吸体系吸收热量,从而导致解吸体系自由能升高,有利于解吸反应正向进行,且温度越高有机相

在乙醇中溶解度越大;但由于无水乙醇易挥发,因此解吸温度过高不仅会导致能耗增大,还会加大乙醇用量,从而导致生产成本增加。综合考虑,选定解吸温度 20 ~ 40 °C 为宜,即正常室温条件,可在保证解吸率大于 99%、树脂有机相穿透吸附量大于 0.85 g/mL 的条件下,减少乙醇用量和能耗,降低工业生产成本。

2.2.3 解吸流速的影响

取 100 mL 载油树脂,常温下使用 99.7% 分析纯无水乙醇解吸,解吸至出口样无油相产生;将解吸树脂纯水洗涤后进行吸附,常温下吸附流速 2 BV/h,吸附至出口瞬时样碱萃反萃液中 TOC > 10 mg/L 时停止吸附。考察解吸流速对乙醇用量、解吸率及树脂有机相穿透吸附量的影响,试验结果如图 5 所示。

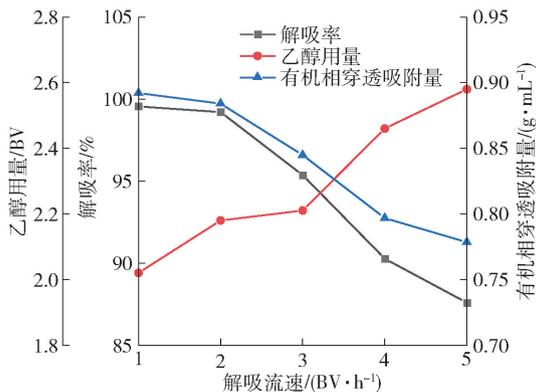


图 5 解吸流速对乙醇用量、解吸率及树脂有机相穿透吸附量的影响

Fig. 5 Effect of desorption velocity on the amount of ethanol, desorption rate and the penetration adsorption capacity of organic phase of resin

由图 5 看出,随着解吸流速的加快,乙醇用量逐渐增加,解吸率逐渐降低,解吸后树脂有机相穿透吸附量逐渐减小:当吸附流速为 1 BV/h 时,乙醇用量在 2.02 BV,解吸率 99.55%,树脂有机相穿透吸附量 0.892 g/mL;解吸流速越快,解吸剂与树脂表面吸附的有机相分子接触时间越短,解吸反应不彻底从而导致解吸效果越差;且由于拖尾现象解吸流速越快所需乙醇用量越大,从而导致生产成本增加。综合考虑,选定解吸流速 1 BV/h 为宜,解吸效果好且能满足工业生产周期需求。

2.3 树脂吸附-解吸循环试验

取 100 mL SD300 大孔树脂,常温下使用线上碱萃反萃液进行动态吸附,吸附流速 2 BV/h,吸附至出口瞬时样碱萃反萃液中 TOC > 10 mg/L 时停止吸附;将吸附后载油树脂在常温下使用 99.7% 分析纯无水乙醇进行解吸,解吸流速 1 BV/h,解吸至出口样无油相产生。为验证树脂性能的稳定性以及使用寿命能否满足工业生产成本需求,按照以上最优条件进行 10 次动态吸附-解吸循环试验,考察循环次数对树脂有机相穿透吸附量和碱萃反萃液 TOC 去除率的影响,结果如图 6 所示。

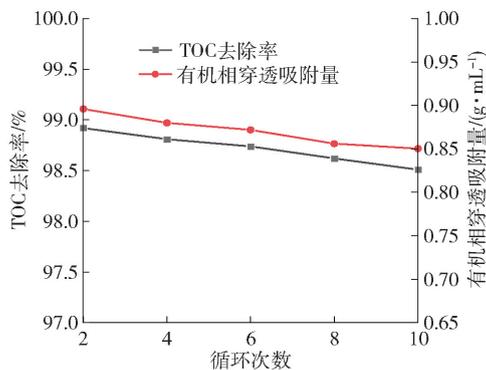


图 6 循环次数对树脂有机相穿透吸附量和碱萃反萃液 TOC 去除率的影响

Fig. 6 Effect of the number of cycles on the penetration adsorption of organic phase of resin and the removal rate of TOC in alkali extraction and back extraction solution

由图 6 看出,随着吸附-解吸循环次数的增加,树脂有机相穿透吸附量和 TOC 去除率相对稳定:循环到第 10 次时,树脂有机相穿透吸附量 0.850 g/mL,TOC 去除 98.51%,相较第 1 次下降比例分别为 5.09% 和 0.41%。10 次吸附解吸循环结果表明树脂再生性能良好,树脂性能下降比例符合工业生产折损要求。

2.4 解吸液掺搭碱萃空白有机相试验

取载油树脂解吸后有机相乙醇混合液(乙醇/有机相体积比为 2.18),按照 1/20、1/40、1/60、1/80、1/100 的体积比掺搭工业生产线上碱萃空白有机相,线上碱萃空白有机相和掺搭混合均匀后有机相,分别使用工业生产线上碱萃萃取料液按照液固比 1/1、温度 40 °C、搅拌反应 5 次(每次时间 5 min)进行试验,将反应后得到的负载有机相进行对比分析,

考察掺搭体积比对有机相负载值及负载波动比例的影响,结果如图7所示。

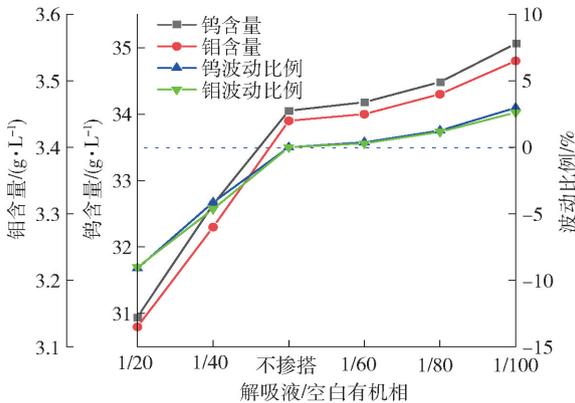


图7 解吸液/空白有机相掺搭体积比对有机相负载含量及负载波动比例的影响

Fig. 7 Effect of the volume ratio of desorption liquid to blank organic phase on organic phase load content and load fluctuation ratio

由图7看出,随着掺搭体积比减小,负载有机相钨、钼含量逐渐增大,负载波动比例由负值到正值:当掺搭体积比为1/100时,负载有机相钨含量35.06 g/L,钼含量3.53 g/L,相较于不掺搭负载有机相(钨含量34.05 g/L,钼含量3.44 g/L),钨含量增加2.97%,钼含量增加2.62%;当掺搭体积比小于1/60时,负载有机相波动比例为负值,相较于不掺搭钨钼含量为下降趋势;当掺搭体积比大于1/60时,负载有机相波动比例为正值,相较于不掺搭为上升趋势;掺搭体积比过大会导致碱萃空白有机相过度稀释,萃取效果变差;适当的掺搭体积比有利于有机相负载值的提升,乙醇的加入也有利于碱萃系统分相,减少碱萃反萃液中残余油相,促进系统正向循环。综合考虑,在满足生产要求的情况下,选定掺搭体积比1/100为宜,且为保证碱萃系统的正常运行,掺搭体积比不能大于1/60。

3 结论

针对钨钼碱萃反萃液中残余有机相降低钨钼收率、增加生产成本的问题,本文采用SD300大孔树脂吸附碱萃反萃液中残余有机相并通过解吸再生实现树脂和有机相的回收利用,得到以下主要结论。

1)利用SD300大孔树脂吸附碱萃反萃液中残余有机相,在吸附温度20~40℃、吸附流速2~3

BV/h的条件下,树脂有机相穿透吸附量大于0.85 g/mL,TOC去除率98.5%以上。

2)采用无水乙醇对载油树脂进行解吸,在解吸温度20~40℃、解吸流速1 BV/h的条件下,乙醇用量小于2.5 BV,解吸率大于99%,树脂再生后有机相穿透吸附量大于0.85 g/mL。

3)树脂经过10次吸附-再生循环后,有机相穿透吸附量0.850 g/mL,TOC去除98.51%,相较于第1次下降比例分别为5.09%和0.41%,树脂再生性能良好。

4)树脂解吸液(有机相乙醇混合物)与碱萃空白有机相掺搭体积比为1/100时,负载有机相钨含量35.06 g/L、钼含量3.53 g/L,相较于不掺搭负载有机相,钨含量增加2.97%,钼含量增加2.62%;乙醇的加入有利于碱萃系统分相,减少碱萃反萃液中残余油相,促进系统正向循环;为保证碱萃系统的正常运行,掺搭体积比不能大于1/60。

5)该方法适用于钨钼含量较高的高盐溶液,树脂吸附除油处理量大、吸附效率高,解吸操作简单、能耗少,且树脂可循环利用且结构性能稳定,从根本上解决了钨钼萃取过程中难溶性渣问题,提高了钨钼等高价离子的收率。

[参考文献]

- [1] 刘晓慧. 从顶层设计上保障我国矿业转型升级——《全国矿产资源规划(2016—2020年)》权威解读[J]. 青海国土经略, 2016(6): 62-64.
LIU Xiaohui. Ensuring the transformation and upgrading of China's Mining Industry from the Top-level design—Authoritative Interpretation of the National Mineral Resources Plan (2016—2020) [J]. Qinghai Territory Economics, 2016(6): 62-64.
- [2] 龙禹辰,张贵清,曾理,等. N235/异辛醇体系从仲钨酸铵结晶母液中萃取钨的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2021, 49(1): 1-6.
LONG Yuchen, ZHANG Guiqing, ZENG Li, et al. Study on extraction of tungsten from ammonium paratungstate crystal mother liquor by N235/isooctanol system [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2021, 49(1): 1-6.
- [3] 王欣欣,王俊杰,张建,等. N263-异辛醇-磺化煤油萃取碱浸出液中钨钼的研究[J]. 中国钨业, 2022, 37(6): 48-52.
WANG Xinxin, WANG Junjie, ZHANG Jian, et al. Study on the extraction of tungsten and molybdenum from alkali leaching solution by N263-isooctyl-sulfonated kerosene [J]. China Tungsten Industry, 2022, 37(6): 48-52.
- [4] 张贵清,李发本,肖连生,等. 高钼低品位白钨矿碱性萃取高效清洁冶金工艺及工程示范[Z]. 湖南省,中南大学, 2017-

- 05-22.
- ZHANG Guiqing, LI Faben, XIAO Liansheng, et al. High molybdenum and low grade scheelite alkaline extraction efficient cleaning metallurgical process and engineering demonstration. Hunan province, Central South University, 2017-05-22.
- [5] 高保军, 丁叶民. 萃取除油高效除油技术及应用[C]//中国环保装备产业发展论坛, 江苏, 2007: 223-228.
- GAO Baojun, DING Yemin. Extraction degreasing technology and application of high efficiency degreasing [C]//China Environmental protection equipment industry Development Forum, Jiangsu, 2007: 223-228.
- [6] 李程, 曾中贤. 溶剂萃取工艺中水相除油方法[J]. 湿法冶金, 2014, 33(3): 161-164.
- LI Cheng, ZENG Zhongxian. Water phase oil removal method in solvent extraction process [J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(3): 161-164.
- [7] 朱玉红, 林敏清, 刘航. 树脂除油在萃余液、反萃液中的应用[J]. 有色冶金节能, 2012, 28(5): 31-34.
- ZHU Yuhong, LIN Mingqing, LIU Hang. The application of resin oil removal in raffinate and back raffinate [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2012, 28(5): 31-34.
- [8] LIU Y, ZHANG K, YAO W, et al. Bioinspired structured superhydrophobic and superoleophilic stainless steel mesh for efficient oil-water separation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 500: 54-63.
- [9] JI G D, SUN T H, NI J R, et al. Anaerobic baffled reactor (ABR) for treating heavy oil produced water with high concentrations of salt and poor nutrient [J]. Bioresource Technology, 2009, 100: 1108-1114.
- [10] ABDULLAH, MURALI S, HILAL, et al. Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review[J]. Desalination, 2015, 357: 197-207.
- [11] ZHU Y, WANG D, JIANG L, et al. Recent progress in developing advanced membranes for emulsified oil/water separation [J]. Npg Asia Materials, 2014, 6(5): e101.
- [12] UZOIGWE C, BURGESS J G, ENNIS C J, et al. Bioemulsifiers are not biosurfactants and require different screening approaches [J]. Frontiers in Microbiology, 2015, 6: 245-251.
- [13] 赵志安. 树脂法回收技术在湿法冶金中的应用[J]. 安徽科技, 2014(11): 51-53.
- ZHAO Zhian. Application of resin recovery technology in hydrometallurg [J]. Anhui Science and Technology, 2014(11): 51-53.
- [14] 王长青, 张西华, 宁朋歌, 等. 含油废水处理工艺研究进展及展望[J]. 化工进展, 2021, 40(1): 451-462.
- WANG Changqing, ZHANG Xihua, NING Pengge, et al. Research progress and prospect of oil-bearing wastewater treatment technology [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(1): 451-462.
- [15] LIU X, LI Y, WANG C, et al. Cr (VI) removal by a new type of anion exchange resin DEX-Cr: Adsorption affecting factors, isotherms, kinetics, and desorption regeneration [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2015, 34(2): 387-393.
- [16] 徐伟, 方圆, 乔东斌. 钴萃取料液深度除油树脂的研究及工业化应用[J]. 有色冶金节能, 2019, 35(4): 8-14.
- XV Wei, FANG Yuan, QIAO Dongbin. Research and industrial application of deep degreasing resin for cobalt extract [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2019, 35(4): 8-14.
- [17] 侯王飞. 大孔树脂对煤化工废水中油、酚吸附分离效果及再生方法研究[D]. 西安建筑科技大学, 2023: 24-36.
- HOU Wangfei. Study on adsorption and separation effect of macroporous resin on oil and phenol from coal chemical wastewater and regeneration method [D]. Xi'an University of Architecture and Technology, 2023: 24-36.

Research on the process of adsorbing residual organic phase in tungsten-molybdenum high salt solution with SD300 macroporous resin

WANG Lulu, WANG Xinxin, CHEN Lige, LIU Dezhi, LUO Kai, CHEN Xiaoyuan
(Luoyang Luanchuan Molybdenum Group tungsten Co., Ltd., Luanchuan 471500, China)

Abstract: The residual organic phase in the tungsten-molybdenum stripping solution not only causes the loss of the organic phase but also reduces the recovery rate of tungsten and molybdenum. Macroporous resins have a porous network structure, large specific surface area, and hydrophobic oleophilic properties, which provide good adsorption for the organic phase. In this study, the SD300 macroporous resin was selected to conduct adsorption, desorption, and regeneration cycle experiments on the residual organic phase in the tungsten-molybdenum alkaline extraction stripping solution. The following main conclusions were obtained. Under the adsorption temperature of 20 ~ 40 °C and adsorption flow rate of 2 ~ 3 BV/h, the resin organic phase breakthrough adsorption capacity was greater than 0.85 g/mL, and the TOC removal rate was above 98.5%. Under the desorption temperature of 20 ~ 40 °C and desorption flow rate of 1 BV/h, the ethanol dosage was less than 2.5 BV, and the desorption rate was

greater than 99%. After regeneration, the resin organic phase breakthrough adsorption capacity was greater than 0.85 g/mL. After 10 adsorption-regeneration cycles, the resin organic phase breakthrough adsorption capacity was 0.850 g/mL, and the TOC removal rate was 98.51%, with a decrease of 5.09% and 0.41% compared to the first cycle, respectively. The resin regeneration performance was good. When the ratio of the resin desorption liquid to the blank organic phase of the alkaline extraction was 1/100, the tungsten content in the loaded organic phase was 35.06 g/L, and the molybdenum content was 3.53 g/L. This method is suitable for high-salt solutions with high tungsten and molybdenum content, and it has a large processing capacity, high adsorption efficiency, simple desorption operation, low energy consumption, and the resin can be recycled. It fundamentally solves the problem of insoluble oily sludge in the tungsten-molybdenum extraction process and improves the recovery rate of valuable ions such as tungsten and molybdenum.

Key words: tungsten and molybdenum high salt solution; alkaline extraction stripping solution residual organic phase; SD300 resin; adsorb; desorption regeneration; cyclic utilization

中铝国际助力有色金属行业绿色低碳转型

2025年,是习近平总书记提出“绿水青山就是金山银山”重要理念20周年。为深入学习宣传习近平生态文明思想,进一步做好生态环境保护工作,助力美丽中国建设,中铝国际工程股份有限公司(以下简称“中铝国际”)围绕2025年六五环境日“美丽中国我先行”这一主题,组织开展内容丰富、形式多样的宣传活动。

科技创新助力行业绿色低碳转型。中铝国际所属沈阳院“铝电解槽低碳长龄复合阴极技术与装备”、长沙院“废旧动力电池有价值组分清洁回收技术”入选国家发展改革委等部门印发的《绿色技术推广目录(2024年版)》,贵阳院“铝电解多参数平衡智能控制技术与装备”入选中国有色金属工业协会联合国家节能中心组织发布的《有色金属行业绿色低碳先进适用技术(2024年)》。“铝电解槽低碳长龄复合阴极技术与装备”技术成果在国内外55个电解铝系列得到应用,可实现吨铝节电300~500 kWh/t-Al、槽龄提高800天以上等效果,结合应用产能估算,每年可节电约60亿千瓦时,减少二氧化碳排放量约334万吨。

积极参与生态保护与修复。经中国有色金属工业协会科技成果评价会综合评价,中铝国际所属昆明有色院主持的“高原高陡矿山边坡安全调控及生态修复”项目成果达到国际领先水平。其中,“高原高陡矿山边坡安全调控及生态修复”成果支撑2座矿山入选国家级、省级绿色矿山,1家企业入选中国有色金属工业绿色发展领军企业。昆勘院自主研发的“固废治理与利用关键技术”在其总承包的昆明市西山区海口双哨磷矿厂磷矿生态修复项目中应用后,突破了固废因污染问题无法作为基材的技术瓶颈,实现了固废规模化应用于废弃矿山生态修复的目标,为固废资源化利用与矿山绿色发展提供了重要技术支撑。

生态环境绩效提档升级。中铝国际积极开展“绿色工程”创建项目,勘察设计企业进行“绿色勘查”“绿色设计”项目创建,施工企业进行“绿色标准化示范工程”项目创建。所属4家企业5个创建项目获得省部级奖,2家企业3个创建项目获得市级安全文明标准化示范工地称号。

(资料来源:中国有色金属报)