201 ×7 树脂吸附回收提金尾液中的氰化物及金属铜

兰新哲,宋永辉,张秋利,梁帅表
(西安建筑科技大学贵金属工程研究所)

摘要:研究了 201 ×7 树脂吸附回收提金尾液中氰化物及金属铜的技术。通过对树脂的饱和吸附量、吸附速率及吸附等温线的研究,得到了 201 ×7 树脂对氰化物的饱和吸附量为 44.39mg/ml湿树脂,铜的饱和吸附量为 24.56mg/ml湿树脂;氰化物的吸附速率常数为 $k = 9.30 \times 10^{-4} s^{-1}$,铜的吸附速率常数为 $k = 1.39 \times 10^{-3} s^{-1}$;该树脂对氰化物及铜离子的吸附符合 Freundlish 方程;使用高浓度的 NaCl 溶液可以解吸树脂上负载的氰化物及金属铜,解吸率分别为 85 %和 72 %。

关键词:氰化物;铜;树脂;吸附速率;回收
中图分类号:X751　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1001 - 1277(2006)02 - 0045 - 04

0 引　言

氰化法提金工艺一直是国内外提取金、银的有效方法之一,我国目前采用金精矿氰化 –锌粉置换工艺的矿山较多[1]。一般的金矿石均为多金属伴生,其浮选金精矿中所含成分比较复杂,除金以外还有 Cu、Pb、Zn、Fe、S、As、Ag、Ti 等,因而所产生的提金尾液中也同样会有多种金属伴存,其成分包括总氰化物(TCN)、游离氰化物(CN^-)、硫氰酸盐(SCN^-)及 Cu、Pb、Zn、Cd、Fe 等金属的络合离子[2,3]。一般情况下,提金尾液中总氰化物质量浓度为 800～2 500mg/L,Cu 的质量浓度为 150～1 500mg/L。

中原黄金冶炼厂提供的提金尾液属高铜氰化液,其主要成分见表 1。溶液中,铜含量很高,因此氰化物及金属铜的回收利用对增加企业经济效益,降低生产成本具有重要的意义。西安建筑科技大学贵金属工程研究所[4,5]采用离子交换树脂吸附、解吸的方法,力图综合回收该提金尾液中的氰化物及金属铜。笔者主要对 201 ×7 树脂吸附回收提金尾液中的氰化物和金属铜的工艺过程及动力学、热力学参数进行了分析。

表 1　提金尾液的主要成分

主要成分	游离氰	总氰	铜	锌
质量浓度 ρ/(mg·L^{-1})	833.07	2 036.6	1 280.0	123.7

1 实验设备及程序

实验中所用设备有:TG 328A 型光电天平,681 型磁力搅拌器,HH - 4 数字显示恒温水浴锅等。溶液中铜的分析测定方法采用碘量法,锌的分析测定方法采用原子吸收法,总氰的分析测定方法采用银量法(GB 7486 –87)。

实验中,树脂经溶胀、酸洗、碱洗、水洗等预处理后,加入提金尾液中,调节温度,搅拌进行吸附;吸附达到平衡后,将树脂与溶液分离;负载树脂经水洗后进行解吸实验,即将解吸剂与树脂混合,搅拌一定时间。实验过程中,定时取样分析测定溶液中氰化物和铜的质量浓度,利用公式(1)、(2)计算树脂的吸附量及吸附率。

$$Q = \frac{(c_0 - c)V}{V_r} \quad (1)$$

$$E = \frac{c_0 - c}{V_0} \times 100\ \% \quad (2)$$

式中:c_0 ——溶液中氰化物(或铜)的起始质量浓度(mg/L);
c ——溶液中氰化物(或铜)的平衡质量浓度(mg/L);
V ——溶液的体积(ml);
V_r ——树脂的体积(ml)。

2 实验结果及讨论

2.1 树脂的选择

实验选用的离子交换树脂:201 ×7 为凝胶强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂,功能团为 $—N^+(CH_3)_3$;D261 为大孔强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂;D296 为大孔强碱性苯乙烯系阴离子交换树

收稿日期:2005 - 09 - 08
基金项目:国家 863 计划项目(2003AA32X090)
作者简介:兰新哲(1963 -),男,陕西扶风人,教授,博士研究生导师,主要从事无毒提金新技术、资源综合利用等研究;陕西省西安市,西安建筑科技大学贵金属工程研究所,710055

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

脂,功能团为 $-N^{+}(CH_3)_3$。

取预处理过的树脂各 5ml 于烧杯中,加入提金尾液 100ml,用磁力搅拌器匀速搅拌,吸附 2h,取样分析测定吸附液中总氰的质量浓度。实验结果见表 2。

表 2 不同树脂的吸附结果

树脂种类	吸附量 Q / (mg·ml^{-1})	吸附率 E / %
201×7	34.15	83.86
D261	32.15	78.94
D296	31.44	77.18

由表 2 中的实验结果可以看出,在相同的条件下,201×7、D261、D296 3 种树脂对总氰的吸附量和吸附率相差不是很大,201×7 树脂比其它两种稍高一些。而且,相对而言 201×7 树脂耐磨性好,价格便宜,故选择 201×7 树脂作为实验用树脂。

2.2 树脂对氰化物及金属铜饱和吸附量的测定

在常温下,取树脂 5ml 置于烧杯中,加入 100ml 提金尾液,磁力搅拌器匀速搅拌,每隔 30min 滤去吸附液,再加入 100ml 新的提金尾液。如此反复多次,直到吸附后溶液中总氰和铜的质量浓度变化不大为止,这时可以认为树脂吸附基本达到饱和。实验结果见表 3。

表 3 树脂的饱和吸附量实验结果

实验次数	总氰的质量浓度 / (mg·L^{-1})	铜的质量浓度 / (mg·L^{-1})
1	437.68	163.39
2	1 714.26	1 213.29
3	1 960.47	1 253.20
4	1 969.57	1 253.33
5	1 957.41	1 253.30

根据表 3 的数据可计算出,201×7 树脂对氰化物的饱和吸附量为 44.39mg/ml$_{湿树脂}$,铜的饱和吸附量为 24.56mg/ml$_{湿树脂}$。

2.3 吸附速率常数的测定

在常温下,移取处理过的树脂 80ml 置于烧杯中,加入 1 600ml 提金尾液,在磁力搅拌器中匀速搅拌,并随时取样分析测定吸附液中总氰和铜的质量浓度,直至吸附液中总氰和铜的质量浓度变化不大为止,此时可认为吸附达到平衡。由公式(1)和(2)计算得出在每个时间点上总氰和铜的吸附量 Q 及吸附率 E。

根据液膜扩散公式[6]:

$$-\ln(1-F)=kt; \quad (3)$$

$$F=Q_t/Q_\infty; \quad (4)$$

式中:F——交换度;

Q_t——t 时刻的吸附量(mg/ml);

Q_∞——平衡时的吸附量(mg/ml);

k——吸附速率常数(s^{-1})。

分别以吸附量 Q 和 $-\ln(1-F)$ 对时间 t 作图,结果见图 1、图 2。

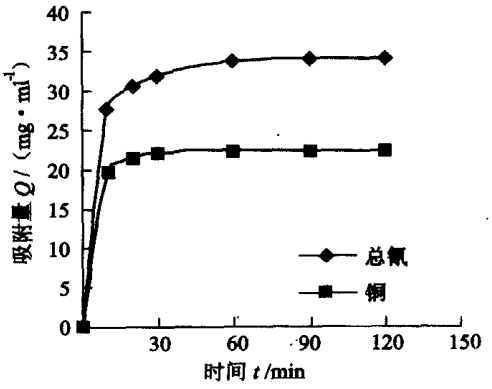


图 1 吸附量与时间关系曲线

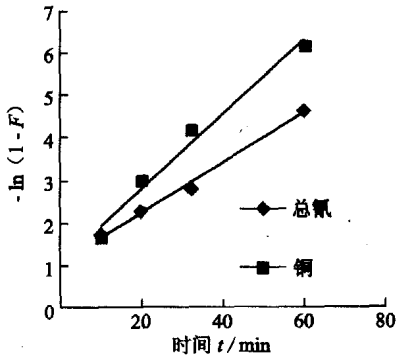


图 2 吸附 $-\ln(1-F)-t$ 曲线

由图 1 曲线可以看到,201×7 树脂对氰化物的吸附速度较快,总氰和铜在 60min 内已经基本达到平衡了。图 2 中的线性关系符合液膜扩散公式,由此可知,201×7 树脂吸附氰化物是以液膜扩散为主控步骤的。由直线斜率可求得 201×7 树脂吸附氰化物的速率常数为 $k=9.30\times10^{-4}s^{-1}$,吸附铜的速率常数为 $k=1.39\times10^{-3}s^{-1}$,可见吸附速率较快。因此,选择吸附时间为 60min。

2.4 离子交换平衡等温线

在常温下,移取预处理过的树脂 10ml,分别量取不同体积的提金尾液,在磁力搅拌器中匀速搅拌,吸附 60min 后取样,分析测定吸附液中总氰和铜的质量浓度,计算总氰和铜的吸附率 E 及吸附量 Q。实验结果见表 4。

由表 4 中的数据可以看到,随着提金尾液体积的增加,树脂的吸附率明显降低,而树脂的吸附量却增加。当体积不大于 150ml 时,吸附率均在 90%以上,而体积升高至 400ml 时,吸附率已降低到 50%。所以,在要求高吸附率的同时,也要考虑到树脂对尾液

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的处理量问题。

表 4　吸附液中总氰和铜的吸附率 E 与吸附量 Q

尾液体积 V/ ml	总氰 E/ %	总氰 Q/ (mg·ml^{-1})	铜 E/ %	铜 Q/ (mg·ml^{-1})
100	97.91	19.94	99.78	11.83
150	92.84	28.36	96.08	17.07
200	82.99	33.08	89.36	20.17
250	68.99	35.11	83.09	23.00
300	62.75	38.34	75.23	24.11
400	44.48	40.24	52.33	27.40

根据 Freundlish 经验等温式[7,8]:

$$Q = K \cdot c_e^{1/n} \text{ 或 } \lg Q = (1/n)\lg c_e + \lg K \qquad (5)$$

其中: Q 为吸附量(mg/ml); c_e 为平衡时溶液残余氰化物(或铜)的质量浓度(mg/L); $1/n$ 和 K 为 Freundlish 常数。分别以吸附量 Q 对 c_e 作图,再以 $\lg Q$ 对 $\lg c_e$ 作图,见图 3、图 4。

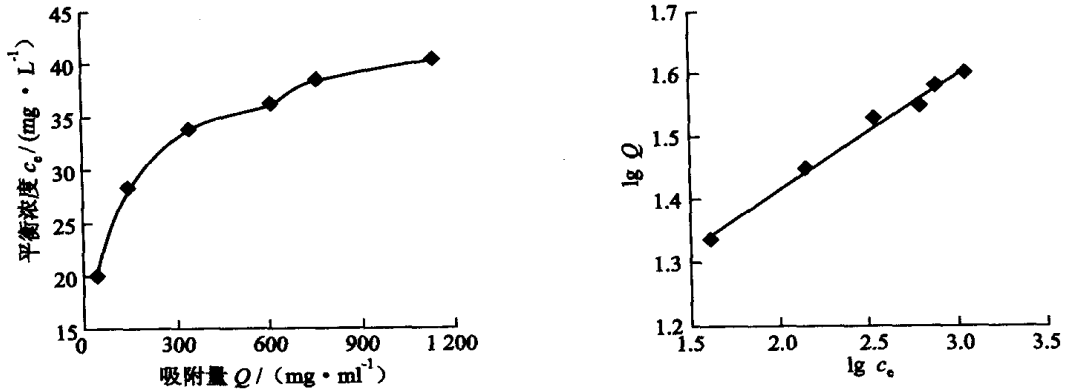


图 3　树脂对氰化物的吸附平衡等温线

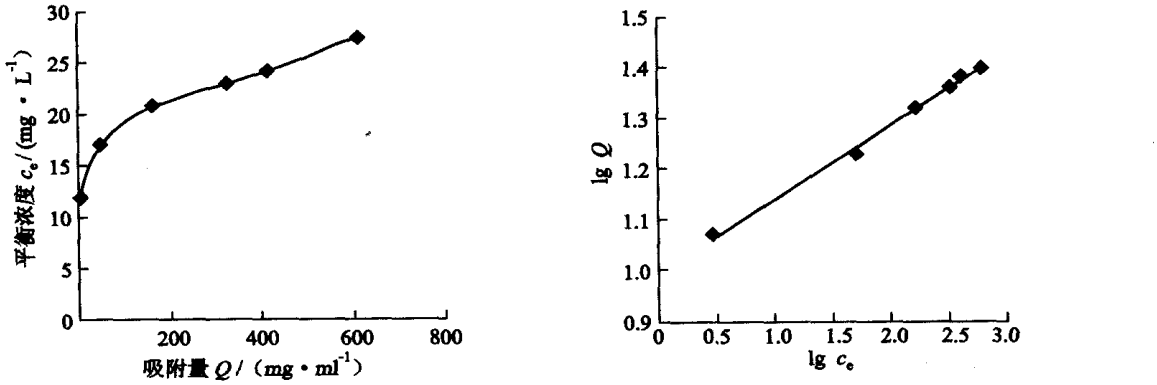


图 4　树脂对铜的吸附平衡等温线

由图 3 和图 4 的曲线可以看出,随着水相中平衡时氰化物和铜质量浓度的增加,树脂的吸附量也增加。从树脂的平衡等温直线的斜率和截距可以求得: 201×7 树脂对氰化物的吸附常数 K 为 15.85, n 为 4.50;对铜的吸附常数 K 为 1.52, n 为 9.55。其中, n 均在 2～10 之间,表明树脂对氰化物和铜的吸附反应均容易进行。

2.5　氰化物与铜的解吸

负载树脂上的氰化物及金属离子的解吸剂目前研究的比较多,如硫氰酸铵、硫脲、氢氧化钠、氰化钠等,均可以将树脂上负载的一些物质有针对性地解吸下来。有研究表明,高浓度盐溶液可以选择地解吸铜及氰化物,本研究尝试采用高浓度的 NaCl 溶液作为解吸剂来解吸氰化物和金属铜。

取吸附后的树脂 6 份各 3ml,分别加入 100g/L 的 NaCl 溶液,搅拌解吸,分别在 10,20,30,60,90,120min 取样分析测定,计算解吸率,实验结果见图 5。

由图 5 可以看出,90min 内,氰化物与铜的解吸已经基本达到平衡。在 30min 内,由于树脂与游离氰化物的亲和力不如金属络合氰化物,游离氰化物很快被解吸下来,所以 30min 内的解吸速率很快;到 30min 后,主要解吸的为金属络合氰化物,它们的离子半径

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

和空间结构对离子交换过程造成一定的障碍,所以解吸比较困难。当 90min 以后,解吸率已基本不变,故选择解吸时间为 90min 较好,此时氰化物的解吸率为 85 %左右,铜的解吸率为 72 %左右。由此结果也可以说明,使用高浓度的 NaCl 溶液可以解吸树脂上负载的氰化物及金属铜,但是解吸效果不是很理想,因此必须寻找更好的解吸方法和解吸剂。

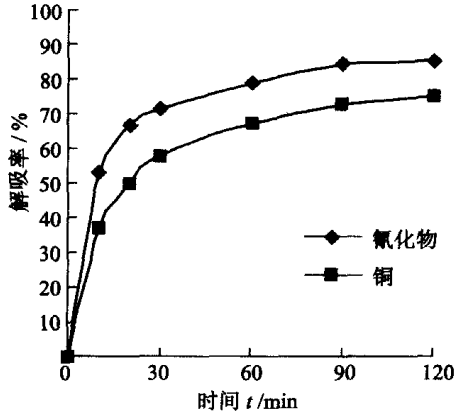


图 5 解吸率与时间的关系曲线

3 结 语

(1)实验表明,201 ×7 树脂对氰化物的饱和吸附量为 44.39mg/ ml湿树脂,铜的饱和吸附量为 24.56mg/ ml湿树脂。

(2)动力学研究表明,201 ×7 树脂对氰化物的吸附是以液膜扩散为主控步骤的,其速率常数为 $k = 9.30 \times 10^{-4} s^{-1}$,铜的吸附速率常数为 $k = 1.39 \times 10^{-3} s^{-1}$。

(3)该树脂对氰化物及铜离子的吸附符合 Freundlish 经验等温式。对氰化物的吸附常数 K 值为 15.85, n 为 4.50;对铜的吸附常数 K 值为 1.52, n 为 9.55。其中, n 均在 2～10 之间,表明树脂对氰化物和铜的吸附反应均容易进行。

(4)使用高浓度的 NaCl 溶液可以解吸树脂上负载的氰化物及金属铜,但是解吸率分别为 85 %和 72 %,并不是很理想,须寻找更适宜的解吸方法。

[参考文献]

[1] 邱廷省,郝志伟,成先雄. 含氰废水处理技术评述与展望[J]. 江西冶金,2002,20(3):25～29.

[2] 张剑波,冯金敏. 离子吸附技术在废水处理中的应用与发展[J]. 环境污染治理技术与设备,2000,1(1):47～51.

[3] Ciminelli S T. Ion exchange resins in the gold industry[J]. Met Mate Soc,2002,54(10):35～47.

[4] 何敏,朱国才,兰新哲. $D296_R$ 阴离子交换树脂吸附氰化物的物理化学研究[J]. 金属矿山,2004(12):61～65.

[5] 廖赞,朱国才,兰新哲. 用强碱性阴离子交换树脂回收氰化物的研究[J]. 黄金,2005,26(3):37～42.

[6] 刘怀志,徐羽悟,江祖成. 含硫氮螯合树脂对金、银及某些贱金属氰化物吸附性能研究[J]. 分析科学学报,2000,16(4):286～290.

[7] 施卫忠,费正皓. 吸附树脂对对甲苯胺的静态吸附行为及其热力学性质的研究[J]. 徐州师范大学学报(自然科学版),2002,20(1):60～65.

[8] 李爱民,张全兴,刘福强. 一种亲水的酚羟基修饰聚苯乙烯树脂对酚类化合物的吸附热力学[J]. 离子交换与吸附,2001,17(6):515～525.

Recovery of cyanide and copper by 201 ×7 resin from leaching gold tail solution

Lan Xinzhe, Song Yonghui, Zhang Qiuli, Liang Shuaibiao

(Institute of Precious Metals Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology)

Abstract: The recovery by adsorption of cyanide and copper from leaching gold tail solution using 201 ×7 ion exchange resin was studied. The saturated adsorptive capacity, adsorption rate and isothermal curve were investigated. The saturated adsorptive capacity of cyanide and copper onto 201 ×7 wet resin are 44.39mg/ ml and 24.56mg/ ml respectively, and the adsorption rate constant of cyanide and copper are $9.30 \times 10^{-4} s^{-1}$ and $1.39 \times 10^{-3} s^{-1}$. The adsorption of cyanide and copper onto resin is consistent with the Freundlish's equation. Cyanide and copper loaded onto the resin can be eluted by concentrated sodium chloride solution and elution rate are 85 % and 72 % respectively.

Keywords: cyanide; copper; resin; adsorption rate; recovery

(编辑:赵玉娥)

本刊声明

为了实现科技期刊编辑、出版发行工作的电子化,推进科技信息交流的网络化进程,《黄金》期刊现已入网"万方数据 ——数字化期刊群",所以,向本刊投稿并录用的稿件文章,将一律由编辑部统一纳入"万方数据 ——数字化期刊群",进入因特网提供信息服务。凡有不同意者,请另投它刊或特别声明需另做处理。本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬,不再另付。

"万方数据 ——数字化期刊群"是国家"九五"重点科技攻关项目。本刊全文内容按照统一格式制作,读者可上网查询浏览本刊内容,并征订本刊。

《黄金》杂志社

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net