离子交换树脂负载氰化铜的解吸

梁帅表,兰新哲,宋永辉

(西安建筑科技大学冶金工程学院,陕西西安 710055)

摘要:研究了从氰化尾液中回收铜的工艺过程,主要涉及铜在吸附解吸过程发生的物理化学变化。分析了铜在溶液中的存在状态和在树脂上的吸附状态以及树脂在解吸过程中颜色的变化所伴随的相关反应,根据这些变化确定了铜的解吸剂。结果表明,铜的状态变化和解吸剂的选择密切相关,根据铜的物理化学变化能够选出有效的解吸剂。

关键词:氰化物;铜;回收

中图分类号:TF831 **文献标识码**:A **文章编号**:1007 - 7545(2006)06 - 0029 - 03

Study on Physical Chemistry Character of Copper in Cyanide Solution

LIANG Shuai-biao, LAN Xin - zhe, SONG Yong-hui

(College of Metallurgy, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The physical-chemistry changes in the process of recovering copper from cyanide wastewater and the speciation of copper in the solution and on the resin are analyzed, the reaction of copper in the process of elution was inferred, and the elution reagents was defined at last. The results show that the speciation of copper is connected with the selection of elution reagent closely. The effective desorption could obtained according to the study of copper.

Keywords: Cyanide; Copper; Recovery

在传统的提金的过程中,仅有 20 %的氰化物用于黄金的溶解,而其它氰化物消耗在铜、铁这些金属上,尽管它们含量不高,但它们和氰的配位数很高,提金后的铜和氰化物都没有得到有效的回收,增加了提金的成本。因此有很多单位研究了从提金尾液中回收金属和氰化物的工艺。例如 AVR 法,离子交换法,电解法和萃取法等。

近年来随着离子交换树脂技术的不断发展,用离子交换法既可以回收澄清液中的氰也可以回收矿浆中的氰化物。在这种工艺中,用离子交换树脂吸附并浓缩贫液或矿浆中的氰化物,然后用适当的解吸剂淋洗树脂达到回收分离的目的,目前成熟的工艺有 Augment 和 Vitrokele 工艺等[1]。

Leao 和 Ciminelli 曾进行过从高浓度铜及含少量铁和镍的氰化溶液中吸附氰化物的研究,该工作的目的是选择一种适合从提金尾液中回收氰化物的树脂。在他们研究的过程中发现具有聚丙烯酸骨架的树脂对铜的亲和力大于镍,而聚苯乙烯骨架的树脂具有相反的特性,Grant C Lukey 等人[2]更具体地研究了功能团不同的树脂对金和铜的吸附情况,发现树脂的离子密度、化学结构和功能团的空间化学性质直接影响到树脂上负载铜氰合物的状态,在高浓度盐溶液中,基本上观察不到三甲胺功能团树脂或 Amberjet 4400 上吸附 $Cu(CN)_4^{3-}$,因为 Cl^- 的亲和力使它占据了树脂上的活性位置。不管在盐或非盐溶液中,树脂上吸附的金都是线型结构的 $Au(CN)_2^-$,这是因为 $Au(CN)_2^-$ 的热力学稳定性很好[3]。

基金项目:国家 863 资助项目(2003AA32X090)

作者简介:梁帅表(1981 -),男,河南人,硕士研究生

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

铜金矿的提金后尾液中铜氰络合物的含量很高,而且铜氰络合物的状态变化复杂。因此研究铜在氰化尾液中的状态对回收铜有着重要的意义。

1　研究背景

铜在过量的氰化物溶液中溶解会形成三种化合物:$Cu(CN)_2^-$、$Cu(CN)_3^{2-}$ 和 $Cu(CN)_4^{3-}$。他们之间的转化按照下列反应进行:

$$CuCN = Cu^+ + CN^- \quad K_{sp} = 3.5 \times 10^4 \qquad (1)$$

$$CuCN + CN^- = Cu(CN)_2^- \quad K_2 = 4.6 \times 10^3 \qquad (2)$$

$$Cu(CN)_2^- + CN^- = Cu(CN)_3^{2-} \quad K_3 = 10^{5.3} \qquad (3)$$

$$Cu(CN)_3^{2-} + CN^- = Cu(CN)_4^{3-} \quad K_4 = 10^{1.5} \qquad (4)$$

$$Cu(CN)_2^- + Cu(CN)_4^{3-} = Cu(CN)_3^{2-} \quad K_5 = 10^{3.8} \qquad (5)$$

溶液中 CN^-/Cu^+ 在 2 到 3.5 之间,溶液中的铜都以 $Cu(CN)_3^{2-}$ 形态为主,这是因为 $Cu(CN)_3^{2-}$ 的热力学稳定性最好[2,4],由反应式(4)也可看出。

核磁共振研究表明,$Cu(CN)_4^{3-}$ 为对称的正四面体结构(稳定性 $\log\beta = 27.9$[5]),$Cu(CN)_3^{2-}$ 为变形的四面体结构而并非平面三角形结构(稳定性 $\log\beta = 26.8$)[3],当 CN^-/Cu^+(摩尔比)小于 3 时,铜氰合物会被空气中的氧迅速氧化,因此不要将 $Cu(CN)_2^-$(线形结构,稳定性 $\log\beta = 21.7$)长时间暴露在空气中。

铜氰合物的稳定性和电势、pH 和温度都有关,pH—E 图反映了在固定浓度、电势、pH 下铜的存在形态(图 1)。

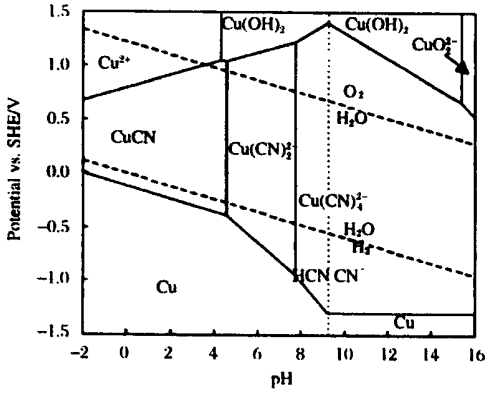


图 1　Cu - CN - H_2O 系时 E - pH图(离子活度为 1)

Fig. 1　E - pH of Cu - CN - H_2O system at 25 ℃ (ion activity is 1)

2　试验原料及方法

试验树脂为回收氰化物合成的专用树脂(代号 R);试验溶液为某矿厂的提金尾液;试验分析试剂均为分析纯试剂,溶液中铜的分析方法采用碘量法,锌的分析采用原子吸收法;总氰的分析方法为银量法(GB7486 - 87)。

试验采用静态和动态两种方法,静态法用磁力搅拌器搅拌吸附和解吸;动态法采用三根圆形的有机玻璃柱串联进行吸附、解吸。

3　试验结果讨论

3.1　铜氰化物在吸附过程中的变化

原溶液中 CN^- 与 Cu^+ 摩尔比为 3.0 左右,pH 为 10.0。溶液中铜的主要状态为 $Cu(CN)_3^{2-}$[3],同时有少量 $Cu(CN)_2^-$。树脂吸附平衡后溶液中 CN^-/Cu^+ 为 5.0 左右。这是因为该树脂对游离氰根的亲和力没有对氰配合物和亲和力强。由于原溶液中存在一部分游离氰,因此随着吸附的进行,溶液中 CN^-/Cu^+ 的摩尔比增加。通过物料守恒来计算树脂上负载的铜和氰,发现树脂上 CN^-/Cu^+ 大致为 2.6。用红外光谱分析饱和树脂,主要吸收峰在 2 130 cm^{-1} 和 2 110 cm^{-1} 左右,初步断定树脂上负载的铜的形态主要为 $Cu(CN)_2^-$ 和 $Cu(CN)_3^{2-}$,这和理论上是一致的。因为 $Cu(CN)_2^-$ 为线形结构,且在树脂内部只需要占用一个活性离子的位置,故而更容易吸附一些。$Cu(CN)_3^{2-}$ 的热力学稳定性很好,$Cu(CN)_4^{3-}$ 的第四个 CN^- 不稳定,在一定条件下会很容易转化为 $Cu(CN)_3^{2-}$,同时 $Cu(CN)_4^{3-}$ 的吸附要求 3 个交换基团,而且有很高的空间阻碍作用。从吸附率时间曲线上看出(图 2),总氰的吸附速率要比铜快,这是因为原液中含有亲和力更强的铁氰合物。

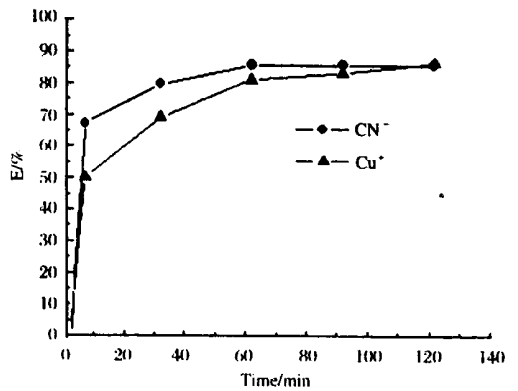


图 2　CN^- 和 Cu^+ 吸附率曲线

Fig. 2　Adsorptive curve of CN^- and Cu^+

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3.2 铜在 H_2SO_4 解吸的行为

采用 H_2SO_4 解吸负载树脂,可以首先回收 HCN 和 Zn。但是 H_2SO_4 解吸不够彻底,分析结果表明 Cu 基本没有被解吸下来。这是因为 Cu 在酸性环境中以 CuCN 形式沉淀在树脂上,用 H_2SO_4 解吸后的树脂颜色稍微变黑,这种颜色看起来像是有绿色的铜氰合物和蓝色的铁氰合物组成。从图 1 可以看出,在树脂内部发生了反应:

$$Cu(CN)_3^{2-} + 2H^+ = CuCN(s) + 2HCN \quad (6)$$

或:$Cu(CN)_2^- + H^+ = CuCN(s) + HCN$(溶液离子活度较小时) (7)

因此要想实现树脂的完全再生,需要解吸树脂上负载的 CuCN。CuCN 不溶于水、醇和稀酸,溶于氨水和氰化碱溶液中。考虑到氰化钠的剧毒性,本试验采用氨水作为铜的解吸剂。

3.3 氨水解吸铜

用氨水解吸铜,依据的基本原理是将固态的 CuCN 转化为阳离子从而达到从阴离子交换树脂上被洗脱下来的目的。反应为:

$$CuCN(s) + 2NH_3 \cdot H_2O = Cu(HN_3)_2^+ + CN^- + H_2O \quad (8)$$

解吸液颜色为深蓝色,这是因为不稳定,在空气中很容易被氧化:

$$2Cu(NH_3)_2^+ + 4NH_3 \cdot H_2O + 1/2O_2 = 2Cu(NH_3)_2^+ + 2OH^- + 3H_2O \quad (9)$$

然而氨水并不能将铜全部解吸下来,在碱性环境中,随着游离氰根的生成,理论上会有一部分 Cu 继续反应生成 $Cu(CN)_2^-$,因此在解吸时解吸速率虽然很快(见图 3),但解吸率有待提高。

测定解吸后溶液中并不含 CN,根据物料守恒,计算树脂上氰和铜的物质的量。随机选 4 组试验,树脂上负载的 CN/Cu 分别为:1.949、1.890、1.921、1.832。从试验数据可知,CN/Cu 基本接近 2,推断剩余的 Cu 仍然以 $Cu(CN)_2^-$ 的形式负载在树脂上。

4 结论

铜在氰化尾液中的存在状态与其吸附效果有着重要的关系,也与其和氰离子的配比有关。铜氰化合物在经过酸处理后发生了很大的变化。通过铜在酸碱环境中的物理化学变化的研究,探索了氰化物回收的可行工艺,选择了氨水作为氰化铜的有效解吸剂。

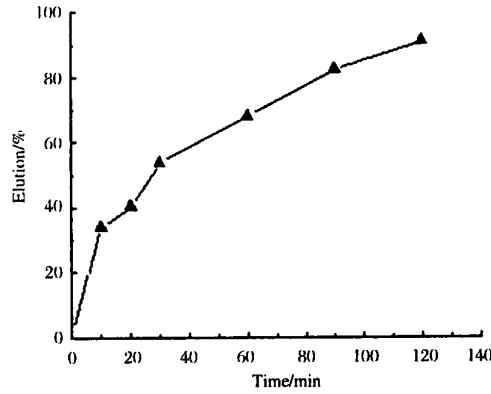


图 3 Cu 的解吸曲线

Fig. 3 Elution curve of copper

参考文献

[1]Whittle L. The Piloting of Vitrokele for the Cyanide Recovery and Waste Management at Two Canadian Gold Mines [C]. Randol Gold Forum '92, Vancouver, Canada. Randol International Ltd., Golden, CO, USA, 1992:379 - 384.

[2]Lukey G C. Raman study on the speciation of copper cyanide complexes in highly saline solutions[J]. Hydrometallurgy, 1999,53:233 - 244.

[3]Jianming Lu, Dreisinger D B. Thermodynamics of the aqueous copper - cyanide system [J]. Hydrometallurgy, 2002,66:23 - 36.

[4]刘新锦. 无机元素化学[M]. 北京:科学出版社,2005.

[5]Lukey G C, Jannie S J, Van Deventer. The speciation of gold and copper cyanide complexes on ion - exchange resins containing different functional groups [J]. Reactive & Functional Polymers, 2000 (44):121 - 143.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net