高浓度盐对氰化物和金属铜的解吸研究

梁帅表,兰新哲,宋永辉,李秀玲
(西安建筑科技大学冶金工程学院)

摘要:从提金废液中回收氰化物和金属铜一直具有重要的经济价值和环保意义。文中研究了用离子交换法处理含氰废水工艺中的解吸过程,针对试验使用的离子交换树脂寻找了一种简单有效的解吸剂,探索了解吸过程的温度、质量浓度和时间等影响因素,确定了解吸的优化条件。研究表明:高浓度的 NaCl 溶液能有效地将离子交换树脂上的金属分离解吸下来,该解吸剂尤其适合于高浓度的含铜废液,用 20 倍床层体积的解吸液对总氰的解吸率达到 90% 以上,对铜的解吸率达到 85% 以上,基本不解吸锌,解吸后的溶液可用传统的 AVR(酸化、挥发、中和)法或电解法回收铜和氰。该解吸工艺使解吸过程变得简单、有效,而且解吸剂价格低廉,解吸中无有毒物质产生,同时解决了离子交换树脂再生困难的问题。

关键词:离子交换树脂;解吸;氰化物;金属铜
中图分类号:TQ425.23　　文献标识码:A　　文章编号:1001-1277(2006)10-0041-05

0 引　言

在提金废液中含有大量的氰化物,如果将这些含氰废水不加以回收循环利用而排放,不但对环境造成了极大的危害,还提高了提金的成本。同时,由于金矿石成分的复杂性,在浸金过程中其他金属也与氰化物反应进入废液中,使废液的重金属含量较高。

用离子交换树脂回收废液中的氰化物和金属的工艺技术已有 50 多年的历史[1]。早在 1953 年 walker 和 Zabban[2] 研究了电镀废液中回收金属和氰化物的工艺技术。在此之后不久,离子交换树脂开始用于处理提金后的废液,Goldblatt 一直研究用离子交换树脂处理氰化废水的工艺,并提出了用强碱性离子交换树脂的回收工艺[3]。后来,Tallmadge 报道了几种树脂处理性能的比较[4]。从那以后,离子交换树脂处理含氰废水的研究报道逐渐增多。

1985 年,加拿大 Cy-tech 公司用离子交换法处理含氰废水并达到了工业应用水平。用阴离子交换树脂吸附氰络合物[4],而将游离的氰化物留在溶液中循环使用。澳大利亚的一个炭浸厂采用法国地质研究所生产的 Vetrokele912(简称 V912)吸附树脂对铜、氰化钠质量浓度分别为 85mg/L、158mg/L 的选金厂尾液进行了半工业试验[5];罗马尼亚某氰化厂选用 Wofatite 型强碱性阴离子交换树脂[6] 对某矿山含氰废水进行氰化物的回收试验,结果表明:废液中的氰化物和铜、铁、锌等金属氰络合物都被吸附,洗提后就可回收。但是,此方法尚未得到工业规模应用。

笔者研究的对象为高含铜量的金矿浸出液(还有少量的锌、铁)中重金属的回收和氰化物的循环利用。溶液中的铜主要以 Cu(Ⅰ)形式存在,因为 Cu(Ⅱ)在氰化溶液中不稳定,分解为 Cu(Ⅰ)并与 CN^- 络合:

$$Cu^+ + CN^- \rightleftharpoons CuCN$$

$$CuCN + CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_2^-$$

$$Cu(CN)_2^- + CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_3^{2-}$$

$$Cu(CN)_3^{2-} + CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{3-}$$

Zn^{2+}、Fe^{2+} 的反应较为简单:

$$Zn^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-}$$

$$Fe^{2+} + 6CN^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$$

从反应式可知,溶液中金属铜存在的状态比较复杂,金属离子络合物的存在状态对吸附有着直接的影响,Botz 和 Stevenson,Knorre 和 Griffiths[7,8] 等曾研究离子状态在吸附过程中的影响。

许多报道已经提出了很多种阴离子交换树脂的洗脱剂,如硫氰酸铵、硫脲、氢氧化钠、氰化钠等。研究表明,用 2mol/L $NaNO_3$ 能从强碱性离子交换树脂上有效地解吸铁氰络合物,同时解吸部分金的化合物。最近研究表明,高浓度盐溶液可以选择性地解吸铜和铁氰络合物[9];高浓度盐溶液中离子交换树脂的性能引起澳大利亚金矿厂的浓厚兴趣,并做了详细的研究[10],因为据报道当地地表水的盐浓度很高,可

收稿日期:2006-04-18
基金项目:国家 863 计划资助项目(2003AA32X090)
作者简介:梁帅表(1981—),男,河南郏县人,硕士研究生,从事冶金物理化学研究;西安建筑科技大学冶金工程学院,710056

以提供这种溶液。

笔者主要研究了用 NaCl 溶液解吸离子交换树脂上的铜氰络合物。解吸后的浓缩溶液加入酸液在合适的温度下可以回收 HCN 和铜。选择了几种盐进行解吸并比较解吸效果,发现 NaCl 解吸效果最好。NaCl 能够有效地将树脂上的铜解吸下来,而基本不解吸锌,达到了铜、锌的分离;NaCl 解吸剂不会在解吸过程中释放 HCN 气体,并且不会给离子交换树脂带入新的杂质离子,减少了后续操作的复杂性。

1 试验部分

1.1 离子交换树脂

本试验采用强碱性离子交换树脂 201×7(强碱Ⅰ型树脂),具有聚苯乙烯构架和季胺功能基团,离子交换树脂的性能特点见表 1。

表 1 离子交换树脂特征

功能基团	交换容量 /(mmol·g^{-1})	粒度 (0.3~1.2mm)	水分 /%	湿真密度 /(g·ml^{-1})	湿视密度 /(g·ml^{-1})	耐磨率 /%	最高温度 /℃	pH 适用范围
$-N^+(CH_3)_3$	≥3.0	≥95%	40~50	1.06~1.11	0.65~0.75	≥95	氢氧型≤40 氯型≤100	1~14

1.2 试验溶液

试验采用的溶液有两种,一种为配制的 0.7g/L NaCN 溶液,另外一种为某选矿厂的提金后含氰废液,溶液的组分见表 2。

表 2 含氰废液的组分

总氰质量浓度 /(mg·L^{-1})	CN^- 质量浓度 /(mg·L^{-1})	Cu 质量浓度 /(mg·L^{-1})	Zn 质量浓度 /(mg·L^{-1})	Fe 质量浓度 /(mg·L^{-1})	pH
2 051.8	723.5	1 280	125	70	10

1.3 静态试验及分析测定方法

离子交换树脂的预处理:采用静态法处理离子交换树脂,首先用去离子水冲洗离子交换树脂至水澄清为止。将充分溶胀的离子交换树脂加入 4 倍量 1mol/L HCl,浸泡 8h 后倒出酸液,用去离子水洗至中性;再加入 4 倍量 4% NaOH 浸泡 8h 后倒出碱液,用去离子水洗至中性。最后,将离子交换树脂转型为 OH^- 型的离子交换树脂。

本试验的操作过程是在室温下用磁力搅拌器和电动搅拌器搅拌溶液。分析测定溶液和树脂交换过程中总氰、Cu 和 Zn 的质量浓度变化。取不同量的离子交换树脂,不同质量浓度的 NaCl 溶液进行解吸,分析测定解吸液中总氰、Cu 和 Zn 的质量浓度。将解吸后的离子交换树脂用 NaCl 溶液浸泡并再用 NaOH 进行转型再生。

总氰的分析测定方法采用 GB 7486—87:在蒸馏装置中向溶液中加入磷酸和 EDTA,用可调温电炉低温蒸馏分离出氰化物,用 NaOH 吸收蒸馏出的 HCN,然后用银量法滴定分析。

铜的分析测定方法:由于溶液中铜含量很高,故采用碘量法;考虑到溶液中铁及其他杂质的干扰,首先加入酸蒸发除去挥发性杂质,加入氨水和氟化氢铵隐蔽铁,然后用碘量法滴定。

锌的分析测定采用原子吸收法。

1.4 动态试验

动态试验在 3 个串联的玻璃柱中进行。将离子交换树脂放入交换柱中,并除去空气泡,用恒流泵将溶液输送到离子交换柱中,并控制一定的流速,吸附用去溶液约为 60 倍床层体积;吸附后用蒸馏水洗涤离子交换树脂 1h,这期间有氰化物的损失。解吸时,采用逆流解吸,通过体积为 10 倍床层体积。在吸附和解吸过程中,分析测定溶液中的氰化物和金属的质量浓度。离子交换柱的内层直径为 2.0cm,柱高为 16.2cm,3 个柱子共装入离子交换树脂 135ml。操作条件见表 3。

表 3 动态试验操作条件

床直径 /cm	床高 /cm	离子交换树脂体积 /ml	吸附速度 /(ml·min^{-1})	逆流洗脱时间 /min	解吸速度 /(ml·min^{-1})
2.0	16.2	135	25	25	5

2　结果和讨论

2.1　解吸剂的选择

根据离子交换树脂对不同离子的亲和性，选择 5 种溶液进行比较。取 5ml 吸附后离子交换树脂，分别用同一浓度的 KCl、$NaNO_3$、$MgCl_2$、NaCl 及 NaCl 与 NaOH 的混合液解吸 2h，分析测定解吸液中总氰的质量浓度，结果见图 1。从试验结果可以看出，在选择的几种解吸剂中，NaCl 溶液的解吸效果最好，这与 Cl^- 的亲和性和 Na^+ 的半径有关。根据试验结果，选择 NaCl 作为解吸剂。

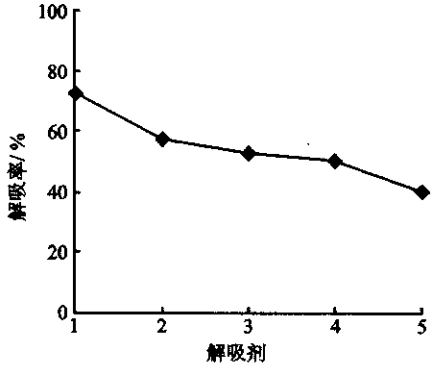


图 1　几种解吸液解吸比较

1—NaCl　2—NaCl－NaOH　3—$MgCl_2$　4—$NaNO_3$　5—KCl

2.2　NaCl 溶液质量浓度对解吸率的影响

取吸附后的离子交换树脂 8 份，各 3ml，配制质量浓度为 40，60，80，100，120，140，160，180g/L 的 NaCl 溶液各 150ml。磁力搅拌 2h，分析测定溶液中总氰、Cu 和 Zn 的质量浓度，试验结果见图 2。

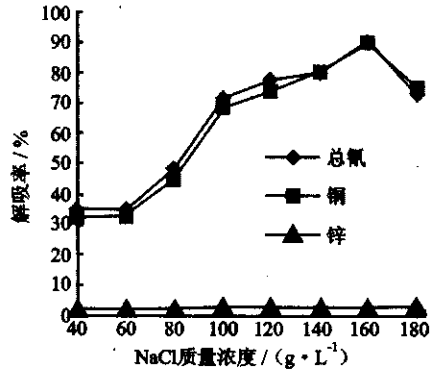


图 2　NaCl 溶液质量浓度对解吸率的影响

由试验结果可知，解吸液质量浓度为 160g/L，总氰和铜的解吸效果最好。在一定程度上，解吸液的质量浓度越高与离子交换树脂的交换越容易进行，但溶液质量浓度过高时解吸效果并不理想，造成成本提高及高盐度对后续操作有影响，从图 2 中可以看出这种走势。因此，综合考虑，后续试验选择解吸液质量浓度为 100g/L。高质量浓度的 NaCl 能将铜解吸下来，然而对锌却没有明显的作用，这是因为锌与离子交换树脂的亲和力很强，Cl^- 不能将其从离子交换树脂的活性基团上解吸下来。

2.3　温度对解吸率的影响

各取 3ml 吸附后的离子交换树脂，分别配制 100g/L 的 NaCl 溶液 150ml，在 25℃、30℃、35℃、40℃、45℃下解吸 2h，试验结果见图 3。

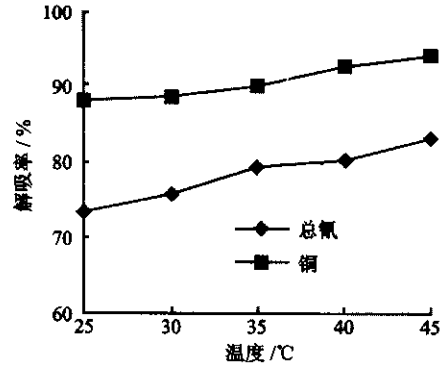


图 3　温度对解吸率的影响

OH^- 型离子交换树脂耐温性较差，最高温度为 50℃，故试验温度至 45℃。从图 3 中可以看出，随着温度的升高，铜和氰的解吸率都随之增加，并且随着温度的提高，离子交换速度有明显的提高，因此加热有利于解吸进行。

2.4　解吸液体积对解吸率的影响

随着解吸液体积的变化，解吸率出现了一定的波动，见图 4。相比之下，氰的波动幅度更大，这与溶液中游离氰根的存在有很大关系，分析测定溶液中的游离氰根，结果发现当解吸液体积变大时游离氰根的含量在下降，这导致了总氰解吸率的下降。从图 4 中还可以看出，当溶液体积为 150ml 时，铜和总氰同时出现最佳解吸点，因此本试验采用 5 倍离子交换树脂体积的解吸液为最佳体积。

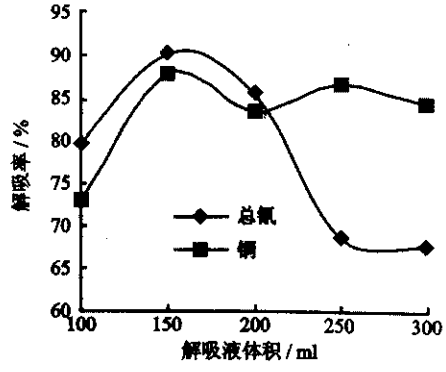


图 4　解吸液体积对解吸率的影响

2.5　自配制试验溶液与含氰废液的解吸效果比较

为了进一步研究游离氰和络合氰在 NaCl 解吸溶液中的行为，对自配制的氰化钠试验溶液与含氰废液

吸附后的离子交换树脂进行了解吸效果比较。取吸附后的201×7离子交换树脂各2份,一份为吸附含氰废液,另一份为吸附自配制的氰化钠试验溶液,每份5ml分别加入100g/L的NaCl溶液,恒定速率搅拌,分别在2,5,10,15,25,45,60,120,140min取样分析测定。试验结果见图5。

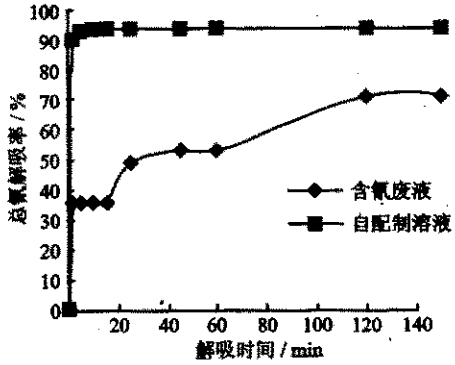


图5 两种试验溶液的解吸效果比较

从图5中可以看出,含氰废液的解吸率明显不如自配制试验溶液,这与吸附理论和体积对总氰解吸率影响的试验结果都是一致的。CN^-与离子交换树脂的亲和力不如金属络合氰化物,它的解吸相对就容易,而且速度很快。含氰废液中大部分为络合的氰离子,吸附含氰废液的离子交换树脂在很短时间内解吸率达到了30%,此时分析测定溶液中游离氰的质量浓度,证明了游离氰的解吸速率的确很快与自配制的试验溶液一致。在20 min以后,离子交换树脂的解吸率缓慢上升,此时为络合氰离子的解吸,因为它们的离子半径和空间结构对离子交换过程造成一定的障碍。

2.6 动态试验

恒流泵控制转速为25r/min,此时流速为25ml/min。溶液流过树脂层的体积约为10L时,离子交换树脂达到饱和。在不同的时间点测定流出液总氰和铜离子的质量浓度,离子交换树脂的穿透点定为流出液质量浓度为原始液质量浓度的5%($\rho = 0.05\rho_0$),根据测定的数据,总氰的穿透点在800ml,铜的穿透点在3 000ml,总氰的穿透点要比铜的穿透点靠前的多,而且总氰的饱和点也在铜之前。根据物料平衡,分析测定吸附前后溶液中的总氰和铜的质量浓度得出,离子交换树脂对总氰的饱和交换容量为35.7mg/ml$_{湿树脂}$,铜为33.4mg/ml$_{湿树脂}$。试验结果见图6、图7。

分别计算溶液中氰、铜的摩尔比,吸附前为3.9,吸附后为6.3,离子交换树脂上氰、铜比例为2.5。通过锌和铁的质量浓度测定,离子交换树脂上同时负载有锌和铁的络合物,这说明离子交换树脂上的铜主要是以$Cu(CN)_2^-$的形式存在,这是因为$Cu(CN)_4^{3-}$交换时要求提供3个交换基团且第4个CN^-不稳定,$Cu(CN)_3^{2-}$要求提供2个交换基团,而$Cu(CN)_2^-$只需要一个交换基团且为直线型结构,与离子交换树脂的亲和力最强,交换最容易,因此交换过程中铜氰铬合物的结构发生了变化。对于银和铁也发生过类似的情形,这在有关的文献中也曾有过叙述[11]。

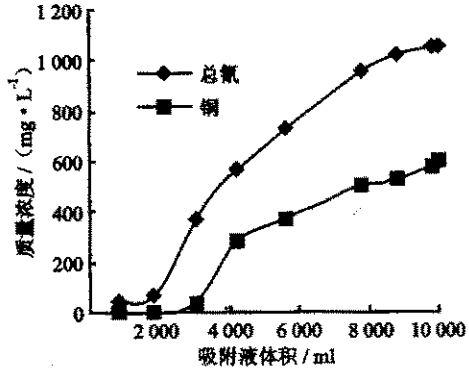


图6 动态吸附

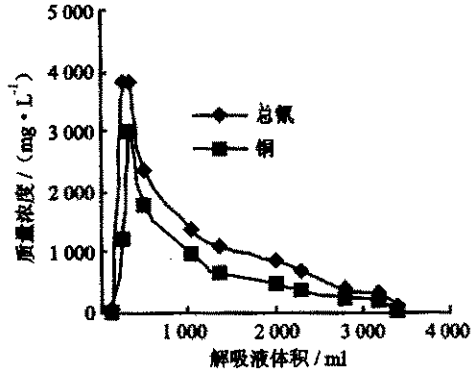


图7 动态解吸

通过足够量的淋洗液,离子交换树脂上负载的总氰和铜基本淋洗下来,分析测定溶液中锌的质量浓度,最高值为9mg/L,平均质量浓度为3.29mg/L。这种现象使得NaCl溶液将铜和锌有效地分离开来。由于溶液中锌的总体含量不高,当锌累计到一定程度时,采用酸洗将锌洗脱。

通过淋洗曲线看出,总氰的质量浓度达到4g/L,铜的质量浓度达到3g/L左右,淋洗率达到90%以上。

3 结 语

本研究结果表明,用高浓度的NaCl溶液作氰化物的解吸剂,实现了离子交换树脂的无氰解吸工艺,使得解吸试验中操作危险性降低,同时也使离子交换树脂的再生变得简单。由于NaCl不能将锌解吸下来,这正好实现了铜、锌的分离,这是因为$Zn(CN)_4^{2-}$和树脂具有很高的亲和力,高浓度盐溶液中的Cl^-不

能和锌氰络合物竞争树脂上的活性位置。

[参考文献]

[1] K Fernando a, T Tran. The use of ion exchange resins for the treatment of cyanidation tailings part 1——process development of selective base metal elution[J]. Minerals Engineering, 2002, 15: 1 163 ~ 1 171.

[2] Walker C A, Zabban W. Disposal of plating-room wastes and treatment of cyanide waste solutions by ion exchange[J]. Plating, 1953, 40(3): 269 ~ 278.

[3] Goldblatt E. Recovery of cyanide from waste cyanide solutions by ion exchange[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1959, 51: 241 ~ 246.

[4] Tallmadge J A. Ion-exchange treatment of mixed electroplating wastes[J]. I&EC Process Design and Development, 1967, 6 (4): 419 ~ 423.

[5] 李亚峰,顾涛. 金矿含氰废水处理技术[J]. 当代化工, 2003, 32(1): 1 ~ 4.

[6] 张兴仁. 从选金厂废液中回收氰化物的一种新方法——Vitrokele912 氰化物回收工艺[J]. 黄金, 1992, 13(8): 34 ~ 36.

[7] Botz M M, Gaston on di Parodi S. Removal of copper from cyanide leach solutions[J]. Hydrometallurgy, 1997, 20: 121 ~ 125.

[8] Knorre H, Griffiths A. Cyanide detoxification with hydrogen peroxide using the Degussa Process. Cyanide and the Environment, University of Arizona, 1984.

[9] G C Lukey, J S J van Deventer. Selective elution of copper and iron cyanide complexes from ion exchange resins using saline solutions[J]. Hydrometallurgy, 2000, 56(8): 217 ~ 236.

[10] G C Lukey, J S J van Deventer. Raman study on the speciation of copper cyanide complexes in highly saline solutions[J]. Hydrometallurgy, 1999, 53: 233 ~ 244.

[11] Bozena N Kolarz. Influence of the structure of chelating resins with guanidyl groups on gold sorption[J]. Reactive & Functional Polymers, 1999, 42: 213 ~ 222.

Elution of copper and cyanide using concentrated saline solution

Liang Shuaibiao, Lan Xinzhe, Song Yonghui, Li Xiuling

(*Xi'an University of Architecture & Technology*)

Abstract: The recovery of cyanide and copper from waste effluents of the cyanidation process in gold extraction is important environmentally and economically. This paper studies the elution process of cyanidation effluent treatment by ion exchange, and a sample and effective elution reagent was found depending on the ion exchange resin used in the test. Influential factors such as temperature, concentration and time on the elution was investigated and optimum conditions defined. The studies show that metals adsorbed on the resin can be effectively eluted with highly concentrated NaCl solution, which is available for solutions with high content of copper. It was found that an elution efficiency of greater than 90% for total cyanide and 85% for copper was achieved within 20 bed volumes (BV) of a concentrated NaCl, while poor elution of Zn was observed. The residual solution after elution was treated with AVR or electrowinning. This makes the elution process is simple with cheap reagent and no poisoning materials produced, and the regeneration of resin become easier.

Keywords: ion exchange resin; elution; cyanide; copper　　(编辑 赵玉娥)

中国科技核心期刊　　ISSN 0254—5357

CODEN: YACEEK　　《岩 矿 测 试》　　CN 11—2131/TD

欢迎订阅　欢迎投稿　承接广告

《岩矿测试》杂志是中国地质学会岩矿测试专业委员会和国家地质实验测试中心共同主办的分析测试技术科技期刊。国际标准刊号: ISSN 0254—5357 ;国际刊名代码 CODEN: YACEEK ;国内统一刊号 CN11—2131/TD。

《岩矿测试》的宗旨是突出服务于地球科学和地质找矿事业以及促进岩矿测试技术的发展 ;根据国家地质工作的重点由单一资源向资源环境并重的转变,《岩矿测试》的内容有所拓宽,主要报道国内与分析科学、资源环境、地球科学相关的新技术、新方法、新理论和新设备等研究成果、动态、评述及相关实践经验。

《岩矿测试》1982 年创刊,为国内外公开发行刊物。近年来刊物地位不断提高,是中国科技核心期刊,中国期刊方阵双效期刊。目前被国内外多家检索数据库、文摘收录。曾先后被评为国家、原地矿部、北京市、中国科协的优秀科技刊物。适合于地质、冶金、环保、石油、化工、煤炭等部门从事分析测试的科技工作者及大专院校分析化学、环境资源、地球科学等相关专业的师生阅读。

为顺应国家地质工作的根本转变,拓宽地质分析领域,扩大信息容量,缩短发稿周期,适应科技发展和读者的需求,自 2007 年起,《岩矿测试》由季刊变更为双月刊,大 16 开版本,80 页/期,逢双月出版 ;国内邮发代号 2—313 ;广告经营许可证 :京西工商广字第 0227 号 ;定价 10.00 元/本,全年 60.00 元。漏订的读者可直接与编辑部联系。

《岩矿测试》编辑部地址 :北京西城区百万庄大街 26 号 国家地质实验测试中心　邮政编码 :100037

电话 :010 - 68999562　传真 :010 - 68999563　E - mail :ykcs_zazhi@163.com