

综合评述

用离子交换树脂从氰化物 溶液中回收金的技术及其展望

袁利伟, 陈玉明

(昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

摘要:树脂提金是一种先进的无过滤提金技术, 金在树脂上的吸附容量很高, 有机物质对树脂的吸附过程影响不大, 树脂提金工艺成熟, 回收率高, 对矿石的适应性强。本文将探讨离子交换技术浸金的化学原理, 浸金树脂类型研究的最新进展及其前景以及在生产中的工艺特点。

关键词:提金; 离子交换技术; 弱碱性树脂; 螯合树脂

中图分类号:TF831 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2003)05-0030-05

1 研究概况

1954 年, F. C. 纳霍德最早提出了用离子交换树脂提金的方法。1967 年, 前苏联建成了世界上第一个离子交换树脂提金工艺试验装置, 其原矿处理能力达 200t/d^[1]。之后, 加拿大、南非以及美国也相继对树脂提金工艺进行了研究。在国内, 一些高等院校在上世纪 60 年代就对树脂提金工艺进行了研究, 并取得很大的成就。到上世纪 80 年代末, 我国自

行研究设计的安徽东溪金矿^[2]以及新疆的阿希金矿^[3]顺利投产, 两者均采用离子交换树脂提金法。到目前为止, 我国的树脂提金技术已达到国际先进水平。然而受某些因素的限制, 离子交换树脂提金法并没有得到更广泛的应用。

2 离子交换树脂

2.1 概念

离子交换树脂是一种具有活性交换基

Mullitization of Cyanite at High Sintering Temperature

SONG Ji-fang, LI Jun-wen

(Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The sintering performance of the samples composed of two different sizes cyanite and different amount of bauxite has been investigated at 1600 °C and 1650 °C. The test results showed that the starting temperature of forming mullite can be decreased by increasing Al/Si ratio. Moderately increasing sintering temperature can increase content of mullite and bulk density, and also decrease porosity.

Key words: Cyanite; Mullite; Bauxite

团的不溶性高分子共聚物,其交换基团使用失效后,经过再生可以恢复交换能力,重复使用,它由惰性骨架(母体)、固定基团与活动离子三部分构成。树脂的母体构架(或骨架)由高分子碳链构成,是一种三维多孔性海绵状不规则网状结构,它不溶于一般酸、碱溶液及有机溶剂。

2.2 结构模型

在离子交换树脂立体网状结构的惰性骨架上,无规则地联有活性基团(或功能基团),即固定基团(如 $-\text{SO}_3$, $-\text{COO}$)与活动离子(H^+)。固定基团牢牢地固定在惰性骨架上,不能自由运动,活动离子虽然通过固定基团维系于惰性骨架上,但在发生离子交换行为时,可以进行定向运动。离子交换树脂的结构模型如图 1。

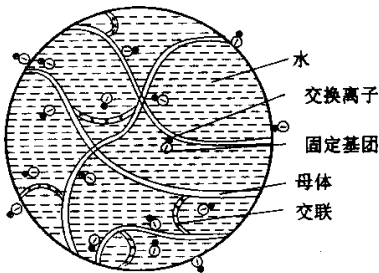


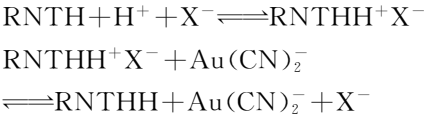
图 1 离子交换树脂结构模型

3 提金树脂的类型、特点及其提金原理

贵、贱金属在氰化物浸出液中都以不同形式的氰络阴离子存在,因此最适宜的离子交换剂是弱碱性树脂和强碱性树脂。常用的树脂有 AM、Amberlite IRA—400、Duolite A—7、PA2—4、Dowex XU—40138 以及国产 210×7 型等,此类树脂的应用已相当成熟。近年来推出的螯合树脂在此领域前景广阔,已有几家单位研究出了非常优良的提金螯合树脂。

3.1 弱碱性树脂

新疆阿希金矿与安徽东溪金矿均采用南开大学研制的 D350 型大孔径阴离子交换树脂。弱碱性树脂是具有与烃骨架相连的伯胺或叔胺基团的树脂,其最典型的特性是在高于某一确定的 pH(即 pK_a)值的条件下,某些胺基就会失去活性而不能起离子交换剂的作用。含仲胺基团的弱碱性树脂吸附金的交换反应属于阴离子缔合型交换。其反应方程式表示为

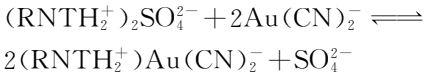


式中:R 表示聚合树脂的骨架;T 表示甲基。

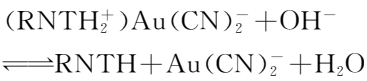
以 DuoliteA—7 树脂为例,先用酸进行质子化:



质子化后的树脂用来吸附浸取液中金络阴离子,反应为



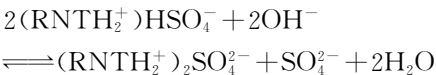
在 pH 值大于弱碱基团 pK_a 值的条件下,可用 NaOH 溶液洗脱吸附了金的树脂,反应为:



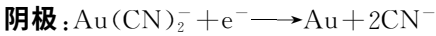
洗脱后的树脂在返回吸附工序前需进行质子化,此时介质的 pH 必须低于树脂的 pK_a 值。当 H_2SO_4 溶液的 pH 值小于 2 时,树脂的质子化按下式进行:

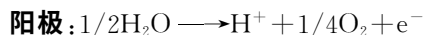
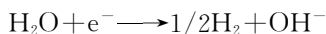


在溶液 pH 值大于 3 的条件下,重复前面反应,树脂几乎全部转变成 SO_4^{2-} 型。当溶液 pH 接近 7 时, HSO_4^- 型树脂转变成 SO_4^{2-} 型:



含金的洗脱液经电解,在海绵阴极上析出金:





弱碱性树脂 Duolite A—7 吸附氰亚金酸根络离子平衡曲线见图 2。

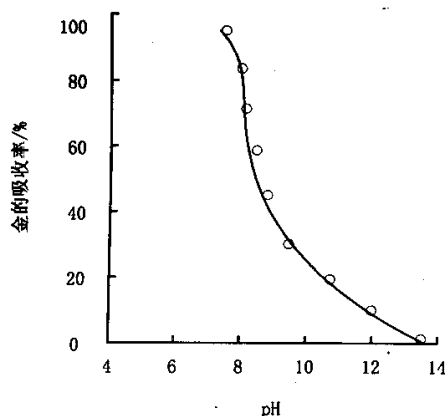


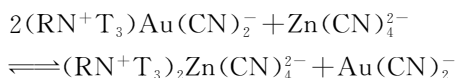
图 2 Duolite A—7 吸附氰亚金酸根络离子的平衡曲线

3.2 强碱性树脂

与弱碱性树脂不同,强碱性树脂(主要为季铵盐型)可以在一个较宽的 pH 范围内吸附金属的氰络离子。然而在淋洗时,对此吸附的金氰络离子必须进行置换或分解,所以淋洗相对困难。

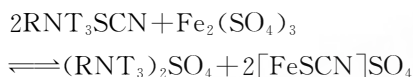
曾获此专利的 Haxen^[1]运用锌氰络离子 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 作为置换剂,其特点是:(1)锌氰络离子比金或银的络离子更优先地为强碱性树脂所吸附;(2)用弱酸性溶液可以很容易地分解锌氰络离子,于是锌离子和氰根便从树脂上被除去,从而使树脂获得再生,并重新投入使用。

其洗脱反应为:



从强碱性树脂上淋洗金还采用一种含有二价铁离子的溶液,以生成红色的 FeSCN^{2+} 络离子而将硫氰酸根离子淋洗下来,随后这

种络离子可以产生更多的硫氰酸根和三价铁离子,其反应式为:



3.3 螯合树脂

螯合树脂是一类能与金属离子形成螯合物的交联功能高分子材料,具有高选择性、操作简便、经济效益好等特点。

螯合树脂的吸附机理:在其功能基中的未成键的孤对电子 O、N、S、Br 等能以一对孤对电子与金属离子形成配位键,构成与小分子螯合物相似的稳定结构。

华东地质学院周发连^[4]合成了一种新型的螯合树脂:5-溴吡啶偶氮-H 螯合树脂,改进了以前螯合树脂机械强度差,再生能力弱,解吸慢等缺陷。烟台师范学院刘春萍等^[5]合成的多胺基团的酚醛树脂 FQ-34 对 $\text{Au}(\text{III})$ 的吸附选择系数可达 98% 以上。

3.4 提金树脂发展的新动向

前苏联自研制出 AM-2B 型双官能团树脂后,又陆续研制了 Россион-12、АМВХ、Россион-115АП-1 及 Россион-115АП-2 型等优良树脂。

萃淋树脂,又称为浸渍树脂(Levextel 树脂),它是由某种选择性很高、萃取能力很强的金属萃取剂包藏于多孔性聚合物骨架中而制得的一种新型树脂。浸渍树脂兼溶剂萃取及离子交换两者之优点,即提取能力强、选择性好、溶剂损失很少、无液-液两相分离的问题,且设备简单、操作方便,特别适宜从体积大、浓度低的溶液中选择分离、提取稀有金属和稀土元素。

热再生树脂,它是带有弱酸、强碱功能基团的两性树脂。该树脂常用于苦咸水的处理工艺中,其主要特点是可在 70~80℃ 下用热水再生。这样,不仅节省了再生用的酸、碱试剂,而且避免了二次污染。

含有胍基的离子交换树脂,与含有胍基的萃取剂一样,可以从 $\text{pH} \leq 12$ 的氰化介质

中选择性提取金,又可用含有少量 NaCN 的 1mol/L NaOH 溶液从该树脂上洗脱金。胍类树脂对金比对贱金属的吸附率高得多,表现出极强的选择性。这类树脂的进一步完善和更大规模的实验,必将对树脂提金的发展起很大的促进作用。

4 提金树脂在工业应用中的优势

近年来,应用离子交换树脂回收金和银的工作已经取得了较好的经济效益,强碱性和弱碱性树脂已成功地应用于生产实践中,至于其他树脂的开发,如螯合树脂、聚合吸附剂和浸渍树脂等均已取得了很大的进展。与炭浆法相比,离子交换树脂具有很强的优势:

(1)树脂的活性比活性炭高,在同等规模下,树脂投料少,约为活性炭的 $1/4^{[6]}$,解吸设备小。

(2)树脂可在浓度 20%~30% 的条件下操作,而活性炭只能在浓度 3%~5% 的条件下操作。因此,解吸槽容积仅为炭浆厂的 $1/5$ 。

(3)树脂比活性炭吸附快 2~3 倍,饱和容量大 1.5~2 倍,吸附率高^[6]。

(4)树脂的解吸在常压下即可方便地进行,而活性炭的解吸必须在高温或高温高压条件下进行。因此,比活性炭节省能源,生产成本较低。

(5)树脂在常温(55~60℃)常压下即可再生,而活性炭却必须定期进行(600℃)活化,以除去吸附的有机物。树脂的解吸温度为 20~30℃,而活性炭须在 60~65℃ 的温度下进行解吸,因此,树脂矿浆法(RIP)比炭浆法(CIP)再生费用低,设备投资省^[2]。

(6)树脂在相应条件下能吸附钴、铜、镍、钛的氰配合物,因而能产出满足环保要求的尾矿。

(7)赤铁矿、粘土类矿物能影响金在活性炭上的吸附,但对树脂吸附金影响甚微。

(8)树脂呈球形且光滑,机械强度高,耐

磨,破损率大大低于活性炭,约为活性炭的 $1/6$ 。即使有少量含金树脂破裂,也容易处理,不致造成金流失,金的回收率可提高 10%~20%。而含金碎炭却很难处理,致使一部分金随炭屑流失^[6]。

(9)树脂不易被腐植酸盐、浮选药剂、机油或溶剂等有机物污染,而这些有机物都会严重抑制金在活性炭上的吸附。页岩或粘土类矿物同样也会抑制金在活性炭上的吸附,但对树脂没什么影响。

5 离子交换回收金的工艺

我国采用的树脂矿浆法提金工艺与国外基本相同,即破碎磨矿(包括自磨)、氰化浸出、树脂矿浆浸出吸附、尾矿处理、载金树脂解吸与再生。但国内对载金树脂的解吸再生,工艺方法有所不同,如安徽东溪金矿采用硫氰酸盐法解吸,新疆阿希金矿采用硫酸硫脲法解吸,两种解吸方法是根据矿石性质和采用树脂的型号而确定的。

需要确定的主要工艺参数有以下几个:吸附段数,树脂加入量,矿浆平均停留总时间,树脂流量,树脂平均停留总时间。

在南非 Golden Jubilee 金矿提金厂^[1],树脂矿浆法(RIP)已成功地在中间工厂,处理不同类型的含金氰化物料液。实验室规模的流程见图 3。

我国成功地将 RIP 法用于正常生产的有安徽东溪金矿,生产能力达 50t/d^[2],其原则流程见图 4。

6 问题与展望

与活性炭和炭浆法比较,离子交换树脂提金具有明显的优势。诸如吸附容量较高,再生后的氰根离子可以返回浸出系统,而且无需定期地再活化和高温解吸等。但离子交换树脂仍存在一些问題,如树脂粒度小,与矿浆分离困难;密度小,在矿浆中不易均匀分散;价格昂贵;树脂解吸方法复杂和须用耐腐蚀性

