

用 Cu^{2+} 印迹凹土/壳聚糖复合材料纯化低品位铜矿中的铜

石莹莹, 张强华, 陈 静, 熊清平, 吴 飞, 肖丽静

(淮阴工学院 生命科学与化学工程学院 江苏省凹土资源利用重点实验室, 淮安 223003)

摘 要: 利用 Cu^{2+} 印迹凹土/壳聚糖复合材料(Cu^{2+} ions-imprinted attapulgite/chitosan composite materials, Cu^{2+} -IICA) 富集和纯化低品位铜矿中的铜, 将低品位铜矿粉碎后用 1 mol/L 盐酸搅拌浸泡 24 h, 浸出液中铜用 Cu^{2+} -IICA 进行分离和纯化, 采用单因素实验设计法优化筛选 Cu^{2+} -IICA 纯化铜的最佳静态吸附-解析和动态吸附-解析工艺条件。结果表明, Cu^{2+} -IICA 纯化铜的静态吸附-解析最佳条件为 Cu^{2+} 的初始浓度 20.00 mg/mL、吸附温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 、pH 值 5.0, 解析液 6% HNO_3 (质量分数) 溶液; 动态吸附-解析最佳条件为上样液流速 40.0 mL/h、上样液体积 60.0 mL、解析剂用量 150 mL、解析剂流速 60.0 mL/h。在最优条件下 Cu^{2+} -IICA 对铜具有良好的选择性和吸附性能, 矿石经 Cu^{2+} -IICA 分离纯化后, 铜含量由纯化前的 8.06% 增大到纯化后的 92.78%, 提高了 11.5 倍。

关键词: 凹土; 壳聚糖; 离子印迹; 低品位铜矿; 纯化

中图分类号: TF 804.3

文献标志码: A

Purification of copper from low grade copper ores with Cu^{2+} ions-imprinted attapulgite/chitosan composite materials

SHI Ying-ying, ZHANG Qiang-hua, CHEN Jing, XIONG Qing-ping, WU Fei, XIAO Li-jing

(Key Laboratory for Palygorskite Science and Applied Technology of Jiangsu Province,
School of Life Science and Chemical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an 223003, China)

Abstract: The enrichment and purification of copper from acid leaching solution of low grade copper ore by Cu^{2+} ions-imprinted attapulgite/chitosan composite materials (Cu^{2+} -IICA) were studied. The copper ore was soaked by 1 mol/L HCl for 24 h, and single factor test method was used to optimize the technological conditions of enrichment and the purification of copper by static and dynamic adsorption-desorption experiments. The results show that the optimum technological conditions of static adsorption-desorption experiments are as follows: the initial concentration of Cu^{2+} is 20.00 mg/mL, adsorption temperature is 25 $^{\circ}\text{C}$, pH value is 5.0, and eluent solution is 6% HNO_3 (mass fraction) solution. The optimum technological conditions of dynamic adsorption-desorption experiments are as follows: the flow rate of sample solutions is 40.0 mL/h, the sample volume is 60.0 mL, the flow rate and the dosage of eluent solutions are 60.0 mL/h and 150 mL, respectively. Cu^{2+} -IICA has good selectivity and adsorption properties to copper under the optimal conditions, and the copper content increases from 8.06% to 92.78% after purification, increased by as much as 11.5 times.

Key words: attapulgite; chitosan; ions-imprinted; low grade copper ores; purification

铜是一种战略资源, 铜金属具有良好的导电性、导热性及耐腐蚀性, 在电力、交通、建筑等行业应用广泛^[1]。随着铜消费速度的增长, 尤其是铜资源的不断开采, 高品位、易开采矿资源越来越少, 因此一些

低品位铜资源越来越被重视, 如低品位氧化铜矿、硫化铜矿、氧化-硫化混合矿和铜尾矿等^[2]。

铜矿的处理工艺主要有火法工艺和湿法工艺两种。火法工艺有倾动式精炼炉处理工艺^[3]、艾萨炉杂

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51174096); 淮安市工业支撑项目(HAG2010011)

收稿日期: 2013-04-24; 修订日期: 2013-09-01

通信作者: 张强华, 教授, 博士; 电话: 0517-83591165; E-mail: qianghuazhang1234@gmail.com

铜冶炼工艺^[4]和卡尔多炉处理工艺^[5-6]等。火法工艺效率较低、能耗高、对环境污染较大。目前溶剂萃取法在湿法炼铜中被广泛应用^[7-8],但此法常有界面乳化、聚结等现象产生^[9-10],并产生含有机物的废水污染水体。

离子交换法也是湿法炼铜中一种常用的方法,该方法具有设备简单、操作方便、分离效果好、富集效率高^[11-12]的优点。文献中多采用树脂,利用离子交换法吸附铜,树脂可重复使用。本文作者以凹凸土为载体,将壳聚糖负载在凹凸土上,以 Cu^{2+} 为模板,采用离子印迹技术,制备出对 Cu^{2+} 具有选择吸附功能的离子印迹壳聚糖/凹凸土复合物(Cu^{2+} -IICA)。通过单因素实验考察 Cu^{2+} -IICA对铜矿浸出液中 Cu^{2+} 的吸附及解析性能,优化 Cu^{2+} -IICA的富集纯化铜的工艺参数。

1 实验

1.1 实验仪器

实验研究所用仪器主要有原子吸收分光光度计 TAS-990(北京普析分析仪器公司生产)、真空干燥箱 DZF-6020(南京索特烘箱制造有限公司生产)、水浴恒温振荡器 SHZ-82(金坛市成辉仪器厂生产)、电子天平 Mettler Toledo AG135(上海天平仪器厂生产)、PHS-4CT精密酸度计(上海大普仪器有限公司生产);离子交换柱(d 15 mm $\times$ 500 mm)、扫描电子显微镜 S-3000N(日本日立公司生产)、傅里叶变换红外光谱仪 Nicolet 5700(美国热电尼高力仪器公司生产)。

1.2 实验材料与试剂

铜标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心),溴化钾(光谱纯)、硝酸、盐酸、乙二醇二缩水环氧丙基醚(EGDE)等化学试剂均为分析纯,实验用水为石英亚沸蒸馏水。

铜矿石购于云南牟定兴宏铜业有限公司,其成分(质量分数)如下:8.06%Cu(7.42%氧化铜、0.45%硫化铜、0.19%结合铜),11.82%Fe,0.53%Mn,0.23%Ti,3.33%Ca,1.42%K,9.21%S,8.09%Si,3.71%Al,1.17%Mg。

1.3 实验方法

1.3.1 Cu^{2+} -IICA 和非印迹聚合物(N- Cu^{2+} -IICA)的制备

1) Cu^{2+} -IICA 的制备

将 20 mL 壳聚糖溶胶^[13]置于回流装置中,加入

20~30 mL 去离子水稀释,在 50 °C 下搅拌 1 h 后,缓慢加入 13.30 g 的活化凹凸土^[14],持续加热搅拌 3~4 h 后静置 30 min,过滤,滤饼于 55 °C 下真空干燥至质量恒定,得壳聚糖改性凹凸土(CA)。取 5.00 g 壳聚糖改性凹凸土,置于 100 mL Cu^{2+} 标准液(500 $\mu\text{g/mL}$)中,于 pH=4.5 的条件下吸附至饱和,过滤,滤饼于 55 °C 下真空干燥至质量恒定,得 Cu^{2+} 模板壳聚糖改性凹凸土。取一定量的 Cu^{2+} 模板壳聚糖改性凹凸土放入 50 mL 锥形瓶中,按 Cu^{2+} 模板壳聚糖改性凹凸土与交联剂 1:4(质量比)的比例,缓慢加入 EGDE 交联剂,于 50 °C 下搅拌交联 2 h 后过滤,滤饼于 55 °C 真空干燥至质量恒定,得 Cu^{2+} 模板交联壳聚糖改性凹凸土。取适量 Cu^{2+} 模板交联壳聚糖改性凹凸土,用体积分数为 3% 的 HNO_3 解析至解析液于原子吸收分光光度计^[15]上吸光度(A)为 0 后停止解析,用去离子水洗至中性,过滤,干燥,得 Cu^{2+} -IICA。

2) N- Cu^{2+} -IICA 的制备

除不加模板 Cu^{2+} 外,其他步骤与 Cu^{2+} -IICA 的制备均相同,得 N- Cu^{2+} -IICA。

1.3.2 Cu^{2+} -IICA 的表征

用扫描电镜对凹凸棒石原土、CA、 Cu^{2+} -IICA 形貌和结构进行观察和测定;采用压片法将 CA、 Cu^{2+} -IICA、N- Cu^{2+} -IICA 用 Nicolet 5700 傅立叶变换红外光谱仪进行分析^[16],光谱扫描范围为 4000~400 cm^{-1} 、分辨率为 4 cm^{-1} 、扫描次数为 32 次,检查器为 DTGS KBr、速度为 0.6329 cm/s、光阑为 100%,图谱修正为水和二氧化碳,背景光谱管理为采集样品前采集背景。

1.3.3 矿石的处理及样品溶液的制备

将铜矿石粉碎至直径为 0.5 mm,准确称取 10.00 g 铜矿石粉于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 1 mol/L 的 HCl 溶液,超声处理 2 h,过滤,滤液转移至 25 mL 容量瓶中。用去离子水稀释至刻度,摇匀,得铜含量为 32.24 mg/mL 的样品储备液。各样品溶液为该样品储备液用 1% HNO_3 逐级稀释而成。

1.3.4 Cu^{2+} -IICA 对矿石中铜纯化工工艺条件的优化

1) 纯化工工艺条件的优化筛选指标

Cu^{2+} -IICA 对矿石中铜的纯化同样包括吸附和解析两个过程,因此,其筛选指标宜选择能反映吸附和解析特征的吸附量(Q_e)、解析量(Q_d)和解析率(D)来分别考察 Cu^{2+} -IICA 对矿石中铜的吸附和解析效果:

$$Q_e = (\rho_0 - \rho_1)V_1 / m \quad (1)$$

$$Q_d = \rho_2 V_2 / m \quad (2)$$

$$D = \frac{\rho_2 V_2}{(\rho_0 - \rho_1) V_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中: Q_e 为吸附量, mg/g; Q_d 为解析量, mg/g; D 为解析率, %; ρ_0 为样品初始浓度, mg/L; ρ_1 为吸附平衡时的浓度, mg/L; ρ_2 为解析液浓度, mg/L; V_1 为样品溶液体积, L; V_2 为解析液体积, L; m 为 Cu²⁺-IICA 的质量, g。

2) 静态吸附和解析实验方法

准确称取 1.00 g Cu²⁺-IICA 于 100 mL 具塞磨口三角瓶中, 加入 40 mL 一定浓度的铜样品溶液, 在适宜温度下, 恒温振荡吸附一定时间后静置 30 min, 取上清液测定 Cu²⁺ 含量, 计算吸附量; 过滤 Cu²⁺-IICA, 将 Cu²⁺-IICA 置于 100 mL 具塞磨口三角瓶中, 加入 40 mL 解析液, 振荡解析一定时间后, 过滤, 测定解析液中 Cu²⁺ 含量, 计算解析量和解析率。优化筛选 Cu²⁺-IICA 富集纯化铜过程中样品溶液的初始浓度、pH 值、吸附温度和解析剂种类等工艺条件。

3) 动态吸附和解析实验方法

准确称取 7.00 g Cu²⁺-IICA, 采用湿法装入 d 15 mm×500 mm 层析柱中, 得床体积为 20 mL、高度为 155 mm 的分离柱, 用与样品溶液 pH 值相等的缓冲溶液平衡分离柱, 用恒流泵将一定体积样品溶液以适宜流速加到柱的上端进行吸附, 流出液用自动部分收集器收集, 每管收集 10 mL 解析液, 按实验方法测定解析液中 Cu²⁺ 含量, 上样结束后, 用去离子水洗至流出液呈无色, 再用一定体积的解析剂以适宜流速解析吸附于 Cu²⁺-IICA 上的铜, 解析液用自动部分收集器收集, 每管收集 10 mL 解析液按实验方法测定解析液中 Cu²⁺ 含量。基于该实验结果, 优化上样液流速、上样液用量、解析液的流速和解析液用量等参数。

2 结果与讨论

2.1 Cu²⁺-IICA 的表征

对凹凸棒石原土、CA 和 Cu²⁺-IICA 用扫描电镜及红外光谱进行表征, 结果分别如图 1 和 2 所示。

由图 1(a)可知, 凹凸棒石原土中晶体主要呈纤维集合状, 在三维空间内松散交错排列, 无方向性。与原土相比, CA(见图 1(b))形貌呈不规则厚片状或层状堆集体, Cu²⁺-IICA(c) 形貌呈现无数个粒度大小基本一致的簇状集合体, 各集合体之间孔穴多而明显, 在大孔中还存在较小的孔隙, 表明交联凝聚反应过后, 洗脱掉模板离子, 有许多空洞留在印迹材料表面, 使

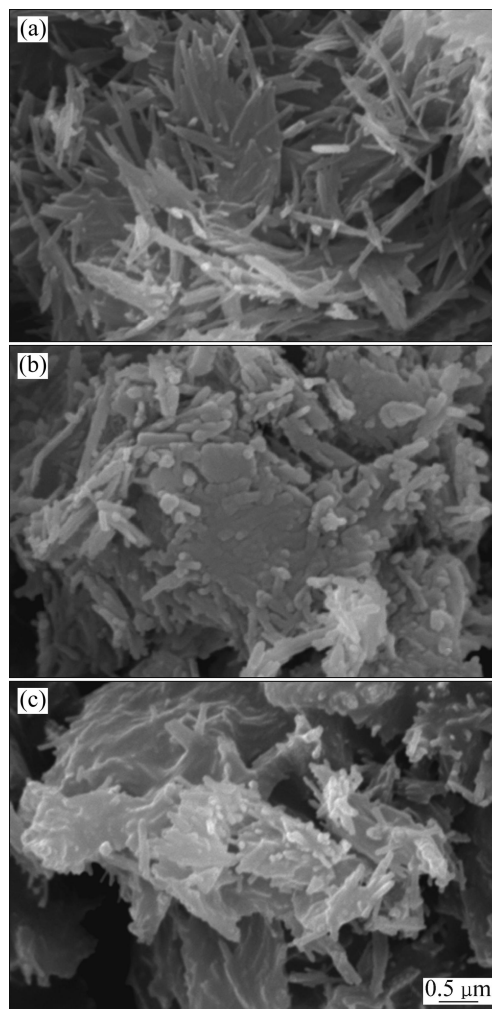


图 1 凹土原土、CA 和 Cu²⁺-IICA 的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of attapulgite (a), CA (b) and Cu²⁺-IICA (c)

其具有较强的结合能力。

由图 2 所示的红外光谱可知, CA 在 3400 cm⁻¹ 处有一个很强的吸收峰, 为壳聚糖中氨基的 N—H 的伸缩振动。在 2910 cm⁻¹ 处的吸收峰为甲基或亚甲基中 C—H 的伸缩振动吸收峰; 在 1630 cm⁻¹ 处的吸收峰是壳聚糖中氨基振动产生的酰胺 II 带; 在 1081 和 1030 cm⁻¹ 附近的吸收峰是 Si—O—Si 中 Si—O 的对称和不对称伸缩振动特征吸收峰, 1018 cm⁻¹ 处的吸收峰是 Si—O—Al 中 Si—O 的特征峰, 985 cm⁻¹ 处的吸收峰是羟基弯曲振动的特征吸收峰。

与 CA 相比, Cu²⁺-IICA 中—NH₂ 和—OH 及 C—N 和 C—O 等键的红外特征吸收峰均向低波数方向移动, 说明通过交联等反应后, 其—NH₂ 和—OH 发生了部分变化, 而从红外图谱上很难看出 Cu²⁺-IICA 与 N-Cu²⁺-IICA 的区别。

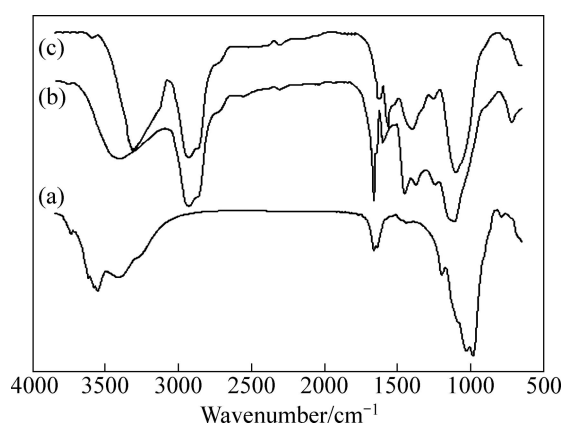


图2 凹凸土、CA和 Cu^{2+} -IICA的FT-IR谱

Fig. 2 FT-IR spectra of attapulgite (a), CA (b) and Cu^{2+} -IICA (c)

2.2 静态吸附和解析实验

2.2.1 样品起始浓度和温度对吸附的影响

按静态吸附实验方法,在吸附温度分别为25、35、45和55℃,pH值为5.0的条件下,用 Cu^{2+} -IICA对 Cu^{2+} 起始浓度分别为1.00、3.00、5.00、7.00、10.00、15.00、20.00、25.00和30.00 mg/mL的铜样品溶液进行吸附,以考察样品起始浓度和温度对 Cu^{2+} -IICA吸附 Cu^{2+} 效果的影响,结果见图3。

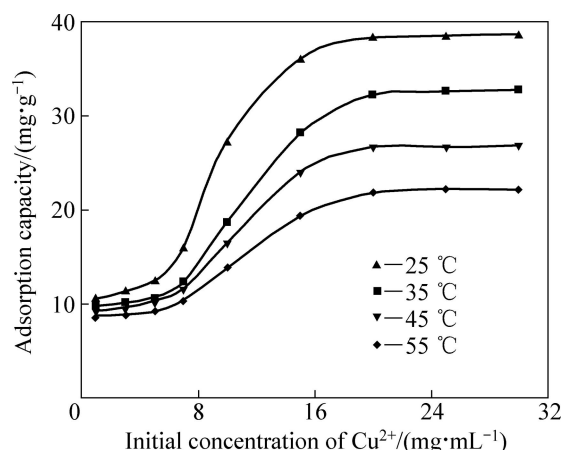


图3 Cu^{2+} 起始浓度和温度对 Cu^{2+} 吸附的影响

Fig. 3 Effect of initial concentration and temperature of sample on adsorption of Cu^{2+} to Cu^{2+} -IICA

由图3可知,随着样品中 Cu^{2+} 起始浓度的增加, Cu^{2+} -IICA在不同温度条件下对 Cu^{2+} 的吸附量均逐渐增加,当样品初始浓度低于20.00 mg/mL时, Cu^{2+} -IICA的吸附量随着浓度的增加明显增大(显著性差异评价量 $P < 0.05$),当浓度达到20.00 mg/mL时, Cu^{2+} -IICA的吸附趋于平衡,若继续增加样品的初始浓

度,其吸附量增加不明显($P > 0.05$)。随着温度的升高, Cu^{2+} -IICA对不同起始浓度样品溶液中 Cu^{2+} 的吸附量均降低,说明 Cu^{2+} -IICA对样品溶液中 Cu^{2+} 的吸附为放热反应,低温有利于吸附反应的进行。然而,在预实验中,本文作者用超级恒温水浴进一步降低温度发现,当温度低于25℃时,其吸附量增加不明显,因此,采用 Cu^{2+} -IICA对 Cu^{2+} 进行纯化时, Cu^{2+} 的初始浓度宜选择20.00 mg/mL,吸附温度宜选择25℃。

2.2.2 样品溶液pH值对吸附的影响

按静态吸附实验方法,在 Cu^{2+} 初始浓度为20.00 mg/mL、吸附温度为25℃的条件下,用 Cu^{2+} -IICA分别对pH值为3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0和10.0的铜样品溶液进行吸附,考察样品溶液pH值对 Cu^{2+} -IICA吸附效果的影响,结果见图4。

由图4可知,随着pH值的增大, Cu^{2+} -IICA对 Cu^{2+} 的吸附量呈先增后降的变化趋势,当pH值小于5时,吸附量随pH值的增大而逐渐增加,当pH值为5时,吸附量达最大值42.36 mg/g,若继续增大pH值,其吸附量逐渐下降,当pH值大于7.0时,吸附量急剧下降,酸性体系更有利于 Cu^{2+} -IICA对 Cu^{2+} 的吸附。因此, Cu^{2+} -IICA对 Cu^{2+} 的分离纯化,宜选择样品溶液pH值为5.0。

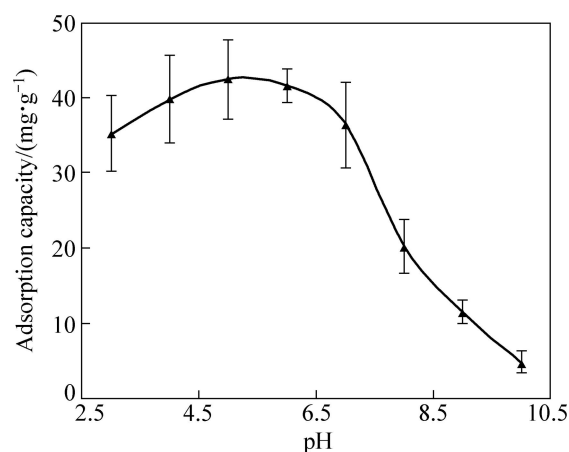


图4 样品溶液pH值对 Cu^{2+} -IICA吸附 Cu^{2+} 效果的影响

Fig. 4 Effect of pH value of sample solution on adsorption of Cu^{2+} to Cu^{2+} -IICA

2.2.3 不同浓度 HNO_3 溶液对解析效果的影响

按静态解析实验方法,对 Cu^{2+} -IICA吸附的 Cu^{2+} (吸附量为42.36 mg/g)用体积分数分别为1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%和9%的 HNO_3 溶液进行解析,计算并比较不同浓度 HNO_3 溶液的解析率和纯化样品中 Cu^{2+} 含量,考察不同浓度 HNO_3 溶液对 Cu^{2+} -IICA上吸附 Cu^{2+} 的解析效果,结果见图5。

由图5可知,随着解析液中 HNO_3 体积分数的增大, Cu^{2+} 的洗脱率不断增大,而纯化样品中 Cu^{2+} 含量却出现了先增后减的变化趋势。解析液中 HNO_3 浓度越高, Cu^{2+} 越易从 Cu^{2+} -IICA上解析,其解析率越高,然而,当 HNO_3 浓度过高时,大量低极性的杂质被同时解析,导致纯化样品中 Cu^{2+} 含量急剧下降,考虑到当解析液 HNO_3 体积分数大于6%时,其解析率增加不明显($P>0.05$),而该体积分数下纯化样品中 Cu^{2+} 含量达到极值(Cu^{2+} 含量为87.61%),故在对 Cu^{2+} -IICA上吸附的 Cu^{2+} 进行解析时,宜选择6% HNO_3 为解析剂。

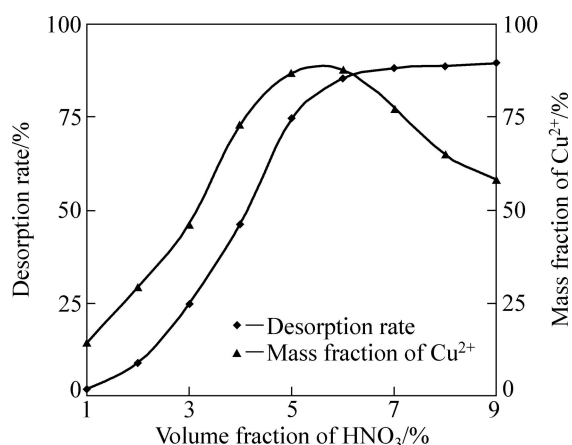


图5 HNO_3 浓度对 Cu^{2+} 解析的影响

Fig. 5 Effect of concentration of HNO_3 on Cu^{2+} elution

2.3 动态吸附和解析实验

2.3.1 上样液流速和用量对吸附的影响

Cu^{2+} -IICA对 Cu^{2+} 的吸附分离纯化过程,实质是 Cu^{2+} -IICA和溶剂对 Cu^{2+} 的竞争吸附作用所致,当吸附达到穿透点时, Cu^{2+} -IICA对 Cu^{2+} 吸附作用将会大大减弱,甚至消失,此时, Cu^{2+} 将直接渗漏下来,以流出液中 Cu^{2+} 含量对流出液体积所绘制的渗漏曲线能对此过程进行直观描述,因此,为了优化 Cu^{2+} -IICA吸附 Cu^{2+} 的最佳流速和用量,按动态吸附实验方法,分别以20.0、40.0、60.0、80.0和100.0 mL/h的流速,于25℃将pH值为5.0、 Cu^{2+} 初始浓度为20.00 mg/mL的样品溶液进行吸附,绘制不同流速下的渗漏曲线,结果见图6。

由图6可知,随着上样液流速的增加, Cu^{2+} -IICA对 Cu^{2+} 的吸附效果逐渐变差,较小的上样液流速更有利于 Cu^{2+} -IICA对 Cu^{2+} 的吸附,其中20.0 mL/h的上样液流速吸附效果最好,可能原因如下:当流速过快时, Cu^{2+} 与 Cu^{2+} -IICA的接触时间较短,无法与 Cu^{2+} -IICA上的活性位点发生作用,导致 Cu^{2+} 在 Cu^{2+} -IICA上的

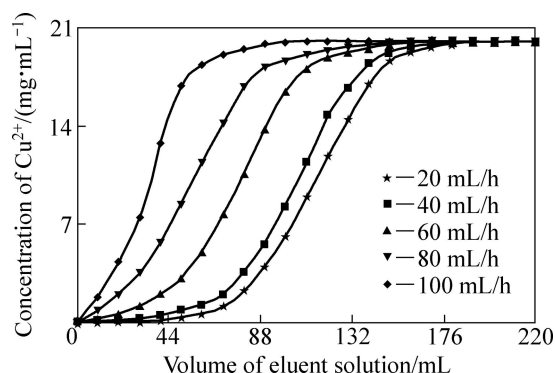


图6 Cu^{2+} -IICA对 Cu^{2+} 吸附的渗漏曲线

Fig. 6 Adsorption leakage curves of Cu^{2+} to Cu^{2+} -IICA

吸附不完全。然而,统计分析表明,当上样液流速为20.0和40.0 mL/h时, Cu^{2+} -IICA对 Cu^{2+} 吸附效果无明显差异($P>0.05$),考虑到较小的上样液流速,其上样操作时间必将延长,因此,综合考虑操作时间和吸附效果,动态吸附的上样液流速为40.0 mL/h,样品溶液体积不超过60.0 mL时, Cu^{2+} -IICA对样品溶液中的 Cu^{2+} 能产生最有效吸附。

2.3.2 解析剂流速和用量对解析的影响

当动态吸附完成后,以适当流速和更少的解析剂对 Cu^{2+} -IICA上吸附的 Cu^{2+} 进行有效解析,对于 Cu^{2+} 的分离纯化及推广应用均具有十分重要的意义。为了筛选最优的解析剂流速和解析剂用量,按动态解析实验方法,以解析液中 Cu^{2+} 含量对解析液体积作图,分别绘制解析剂流速为40.0、60.0、80.0、100.0和120.0 mL/h的动态解析曲线,结果见图7。

由图7可知,对于 Cu^{2+} -IICA上吸附的 Cu^{2+} 解析,其解析量(曲线与横坐标所围成的面积)和解析率随流速的增加而逐渐减小,但其差异不具有显著性($P>0.05$)。解析剂用量却随流速的增加显著增大($P<$

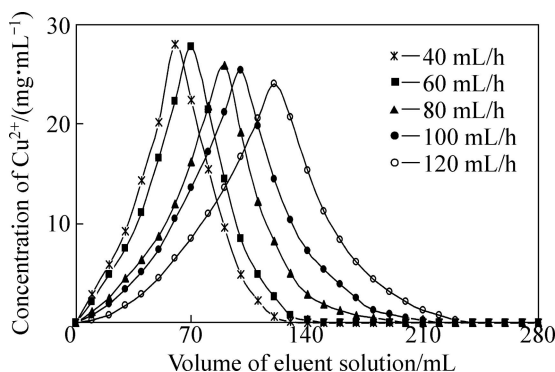


图7 吸附在 Cu^{2+} -IICA上 Cu^{2+} 的动态解析曲线

Fig. 7 Dynamic elution curves of Cu^{2+} absorbed on Cu^{2+} -IICA

0.01)。当解析剂流速为 40.0 mL/h 时,其解析效果最好,解析液用量最小。然而,统计分析表明,当流速为 40.0 和 60.0 mL/h 时,其解析量和解析剂用量的差异不明显($P>0.05$),但是,使用较低流速时其洗脱时间必将延长,综合考虑解析效果和操作时间,吸附于 Cu^{2+} -IICA 上 Cu^{2+} 的解析宜选择 60.0 mL/h 的解析流速。在该流速下,使用体积为 150.0 mL 的解析剂能将 Cu^{2+} -IICA 上吸附的 Cu^{2+} 完全解析。

2.4 Cu^{2+} -IICA 对矿石中铜的纯化效果验证

在实验优化的最佳工艺条件下,用 Cu^{2+} -IICA、N- Cu^{2+} -IICA 和硅胶-聚合胺树脂^[17]对铜浸出液中的铜进行分离纯化,结果表明,矿石经 Cu^{2+} -IICA 分离纯化后,铜含量由纯化前的 8.06% 增加到纯化后的 92.78%,提高了 11.5 倍, Cu^{2+} -IICA 分离纯化得到的产品中铜含量分别为 N- Cu^{2+} -IICA 和硅胶-聚合胺树脂中铜含量的 4.25 倍和 1.92 倍。这表明利用 Cu^{2+} -IICA 来分离纯化矿石中的铜的方法可行。

3 结论

1) 低品位铜矿中铜用盐酸浸出后,浸出液中铜用 Cu^{2+} -IICA 进行静态吸附及解析,通过单因素吸附实验,发现在 Cu^{2+} 的初始浓度为 20.00 mg/mL、吸附温度为 25 °C、pH 值为 5.0 时,最大吸附量为 42.36 mg/g;在静态条件下用不同体积分数的 HNO_3 对吸附的 Cu^{2+} 进行解析发现,用 6% HNO_3 溶液进行解析时,解析效率较好,解析液中铜含量较高。

2) 低品位铜矿中铜用盐酸浸出后,浸出液中的 Cu^{2+} 用 Cu^{2+} -IICA 进行动态吸附及解析,在上样液 pH 值为 5.0、上样液流速为 40.0 mL/h、上样液体积为 60.0 mL 时,吸附效果较好;当解析剂为 6% HNO_3 溶液、解析剂用量为 150 mL、解析剂流速为 60.0 mL/h 时,吸附于 Cu^{2+} -IICA 上的 Cu^{2+} 被完全解析。

3) Cu^{2+} -IICA 对 Cu^{2+} 具有良好的选择性和吸附性能,利用 Cu^{2+} -IICA 来分离纯化低品位矿石中铜时,铜的纯度显著提高,此方法有望在低品位铜矿铜的纯化中得到广泛应用。

REFERENCES

[1] 卢建. 中国再生铜行业发展现状与展望[J]. 资源再生, 2010(1): 20-22.
LU Jian. China's renewable copper industry development status

and prospect[J]. Resource Recycling, 2010(1): 20-22.
[2] SHARMA P K, HANUMANTHA R K. Adhesion of paenibacillus polymyxa on chalcopyrite and pyrite: Surface thermodynamics and extended DLVO theory[J]. Colloids and Surfaces B, 2003, 29(1): 18-26.
[3] 王勇. 基于罗克韦尔 PLC 的倾动炉铜冶炼监控系统的实现[J]. 中国有色冶金, 2012, 41(6): 37-40, 80.
WANG Yong. Application of monitoring system in copper smelting of tilting furnace with Rockwell PLC[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012, 41(6): 37-40, 80.
[4] 周俊. 废杂铜冶炼工艺及发展趋势[J]. 中国有色冶金, 2010, 39(4): 20-26.
ZHOU Jun. Smelting process and development trend of scrap copper[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2010, 39(4): 20-26.
[5] 段志良, 马英奕. 卡尔多炉 PCS7 过程控制系统合并优化[J]. 铜业工程, 2011(2): 45-51.
DUAN Zhi-liang, MA Ying-yi. Merging and optimization of PCS7 control system in Kaldor furnace[J]. Copper Engineering, 2011(2): 45-51.
[6] 欧阳晖, 汪荣彪. 卡尔多炉处理废杂铜技术[J]. 资源再生, 2010(5): 41-43.
OUYANG Hui, WANG Rong-biao. Treating copper scrap with Kaldor furnace[J]. Resource Recycling, 2010(5): 41-43.
[7] 项则传. 难选氧化铜矿堆浸-萃取-电积提铜的研究和实践[J]. 有色金属: 选矿部分, 2005(4): 1-3.
XINAG Ze-chuang. Research and practice of heapleaching-extraction-electrowinning of refractory oxide copper ore[J]. Nonferrous Metal: Mineral Processing, 2005(4): 1-3.
[8] 徐志峰, 李强, 王成彦. 复杂硫化铜矿热活化-加压浸出工艺[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(12): 2412-2418.
XU Zhi-feng, LI Qiang, WANG Cheng-yan. Heat activation pretreatment and pressure leaching of complex copper sulfide ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(12): 2412-2418.
[9] 周桂英, 阮仁满, 温建康. 铜溶剂萃取过程降解产物对界面乳化物形成的作用机理[J]. 金属矿山, 2009(11): 47-49.
ZHOU Gui-ying, RUAN Ren-man, WEN Jian-kang. Effect mechanism of degradation product on the formation of interfacial emulsification during copper solvent extraction[J]. Metal Mine, 2009(11): 47-49.
[10] 朱屯. 现代铜湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 167.
ZHU Tun. Copper modern hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 167.
[11] 莫建军, 熊春华. 亚胺基二乙酸树脂对镉的吸附性能及其机理[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 924-928.
MO Jian-jun, XIONG Chun-hua. Sorption behavior and mechanism of iminodiacetic acid resin for cadmium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(5): 924-928.
[12] KONONOVA O N, KHOLMOGOROV A G, KACHIN S V,

- MYTYKH O V, KONONOV Y S, KALYAKINA O P, PASHKOV G L. Ion exchange recovery of nickel from manganese nitrate solutions[J]. Hydrometallurgy, 2000, 54: 107-115.
- [13] 张强华, 石莹莹, 熊清平, 钟 秦. 分子印迹壳聚糖/凹土分离富集-火焰原子吸收光谱法测定痕量铅[J]. 应用化学, 2011, 28(9): 1073-1081.
- ZHANG Qiang-hua, SHI Ying-ying, XIONG Qing-ping, ZHONG Qin. The determination of trace amount of Pb by flame atomic absorption spectrometry after separation and preconcentration with molecular imprinting of chitosan/attapulgit[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2011, 28(9): 1073-1081.
- [14] 宋金如, 罗明标, 王 黎. 凹凸棒石吸附铅的性能及含铅废水处理研究[J]. 东华理工学院学报, 2006, 29(1): 74-79.
- SONG Jin-ru, LUO Ming-biao, WANG Li. Study on the performance of adsorbing lead by attapulgit and treating the leaded waste water[J]. Journal of East China Institute of Technology, 2006, 29(1): 74-79.
- [15] 王爱霞, 郭黎平, 张 宏. 活性炭微柱在线流动注射预富集-火焰原子吸收快速顺序测定铜、钴、镍、镉、铅的研究[J]. 分析化学, 2005, 33(3): 385-388.
- WANG Ai-xia, GUO Li-ping, ZHANG Hong. On-fine preconcentration/fast and sequential determination of Cu, Co, Ni, Cd and Pb by using activated carbon minicolumn together with flame atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2005, 33(3): 385-388.
- [16] JIANG J L, LU X Y, HUANG H, DUANMU C, ZHOU S, GU X, CHEN J. Preparation of magnetic Ni/wollastonite and zeolite P/Ni/wollastonite composite fibers[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(20): 8283-8288.
- [17] 温俊杰, 张启修, 李 荐, 张贵清. 硅胶-聚合胺树脂从模拟低品位铜矿浸出液中富集纯化铜[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(1): 144-148.
- WEN Jun-jie, ZHANG Qi-xiu, LI Jian, ZHANG Gui-qing. Enrichment and purification of copper from simulated leaching solution of low grade copper ores with silica gel-polyamine resin[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(1): 144-148.

(编辑 陈卫萍)