

硅胶-聚合胺树脂从模拟低品位铜矿浸出液中富集纯化铜

温俊杰¹, 张启修¹, 李 荐², 张贵清¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 研究 SP-C 硅胶-聚合胺树脂在模拟低品位铜矿硫酸浸出液中富集纯化铜的工艺, 在 Cu^{2+} 1~2 g/L、 Fe^{3+} 2~8 g/L 范围内, 考察该树脂吸附分离铜铁的性能。结果表明: 该树脂对铜具有良好的选择性能, 对铁的选择性能较差; 湿树脂铜的穿漏交换容量及饱和交换容量分别为 0.27 和 0.34 mol/L, 解析高峰液 Cu^{2+} 约 30 g/L, 铜铁分离系数达到 397; 最佳工艺条件为: 料液 pH 1.86, 接触时间 30 min。

关键词: 铜; 铁; 硅胶-聚合胺树脂; 硫酸浸出液; 离子交换; 分离; 富集; 纯化

中图分类号: TF 804.3

文献标识码: A

Enrichment and purification of copper from simulated leaching solution of low grade copper ores with silicagel-polyamine resin

WEN Jun-jie¹, ZHANG Qi-xiu¹, LI Jian², ZHANG Gui-qing¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The enrichment and the purification of copper from a simulated sulfate leaching solution of low grade copper ore with SP-C resin, a novel silicagel-polyamine composite chelating resin, were studied. The separations of copper and iron from solution containing Cu^{2+} of 1~2 g/L and Fe^{3+} of 2~8 g/L were investigated. The results show that the resin has good selectivity for copper from iron. The operational exchange capacity and saturate exchange capacity of copper for wet resin are 0.27 and 0.34 mol/L, respectively. The peak concentration of copper is about 30 g/L in desorption solution and separation coefficient of copper and iron is 397. The optimal operation conditions are solution pH of 1.86 and contact time of 30 min.

Key words: copper; iron; silicagel-polyamine resin; sulfate leaching solution; ion exchange; separation; enrichment; purification

随着铜资源的不断开采利用, 高品位矿、易开采矿资源越来越少, 因此一些低品位资源如低品位硫化铜矿、低品位氧化铜矿、难选氧化-硫化混合矿、含铜废石、铜尾矿、火冶铜渣及矿坑酸性废水等越来越被重视。用传统火法工艺不能经济地从这些低品位资源中回收铜, 因此促进了湿法炼铜技术的发展。湿法炼铜工艺主要为: 浸出—富集纯化—电积。

溶剂萃取是湿法冶金常用的一种富集纯化方法,

目前在湿法炼铜中也被广泛应用^[1-3], 但溶剂萃取法常有界面絮凝物、乳化或三相现象产生^[4-5], 并有相夹带、有机物挥发、产生含有机物废水等缺点。

离子交换法是一种有效的分离、富集方法。该方法具有设备简单, 操作方便, 分离效果好、富集比高等优点, 在湿法冶金中有许多这方面的研究、应用^[6-10]。对于离子交换吸附铜, 文献[10]采用 717 型树脂在钴电解液中除铜, 陈爱良等^[11]研究了 717 型树脂

在镍电解液中除铜, 刘建华等^[12]研究了用弱酸型 116×24 树脂吸附贫铜浸出液中铜。

SP-C 树脂是一种新型硅胶-聚合胺复合材料螯合离子交换树脂。前期研究结果显示, 该树脂对铜具有良好的选择性, 而对铁基本不吸附, 具有较好的铜铁分离性能。低品位铜矿浸出液常含有一定量的铁, 本文作者模拟不同铜铁比的低品位铜矿浸出液, 考察该树脂的铜铁分离性能及富集纯化铜的工艺。

1 实验

1.1 实验原理

SP-C 型硅胶-聚合胺树脂结构如图 1 所示^[13-14]。该树脂是在硅胶基体上接枝聚胺类有机基团, 功能团为氨甲基吡啶。其制备过程为: 先在硅胶表面覆盖单分子水膜, 然后用有机硅烷与水合硅胶相互作用生成聚合层, 再用胺基聚合物与该聚合层反应, 制得硅胶-聚合胺复合材料, 再通过进一步的反应, 在其表面固载功能基团。SP-C 树脂粒度分布情况如图 2 所示, 电镜照片如图 3 所示。该树脂吸附及解析方程如下:

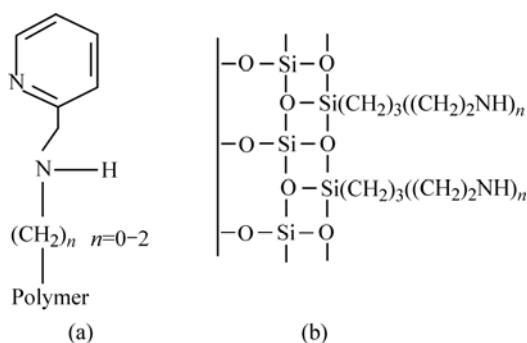


图 1 SP-C 结构和聚合物结构

Fig.1 Structures of SP-C and Polymer: (a) Structure of Sp-C; (b) Structure of Polymer

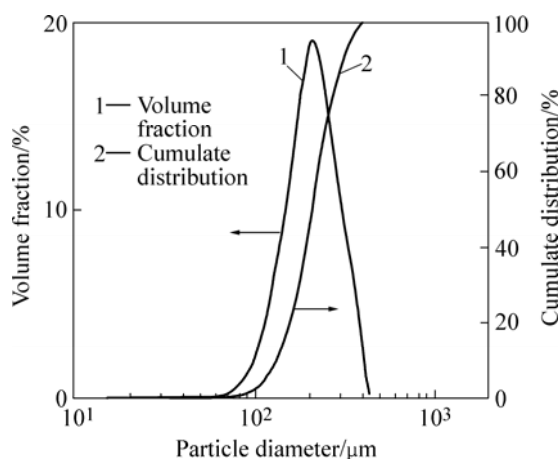


图 2 SP-C 激光粒度分析结果

Fig.2 Laser granularity analysis of SP-C

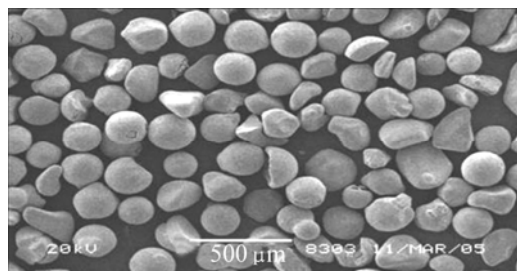
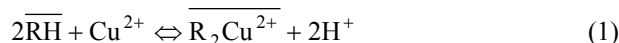


图 3 SP-C 树脂的 SEM 照片

Fig.3 SEM image of SP-C resin



1.2 仪器及主要试剂

实验所用仪器及主要试剂有: 原子吸收分光光度计 AAnalyst 100(美国); d 20 mm×260 mm 玻璃离子交换柱; pH S-25 数显 pH 计(上海精密科学仪器有限公司); JA1203N 电子天平(上海精密科学仪器有限公司)。硫酸、KSCN、 $K_4[Fe(CN)_6]$ 、硫酸铜、硫酸高铁, 均为分析纯试剂。

1.3 实验内容

低品位铜矿浸出液中 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度因矿石品位及采用的浸出工艺不同而有所区别^[15-16]。本研究配制 Cu^{2+} 1~2 g/L、 Fe^{3+} 2~8 g/L、pH 0.79~1.86 的料液, 模拟低品位铜矿硫酸浸出液, 用 SP-C 新型树脂进行交换吸附, 研究接触时间、料液 pH 值及料液铜铁浓度对树脂吸附性能的影响, 考察树脂穿漏交换容量、饱和交换容量、铜铁分离性能及解析性能。一般铜电积工艺中硫酸浓度约为 2 mol/L 左右^[17], 为了满足该工艺酸度要求, 实验以 2 mol/L 硫酸作为解析液。文中: ρ_0 为料液中铜或铁浓度(g/L), ρ 为吸附后液中铜或铁浓度(g/L), V 为料液体积(ml), V_0 为树脂体积(mL), τ 为接触时间; 以 $\rho/\rho_0=0.05$ 为穿漏点, $\rho/\rho_0=0.95$ 为饱和点。

1.4 实验方法

干树脂经去离子水浸泡、硫酸预处理后用去离子水洗涤后装柱, 装柱量为 28 mL 树脂。按实验要求进行吸附, 直至树脂吸附饱和; 顶洗用 pH2 的硫酸溶液, 洗至用 KSCN 检查无铁流出; 用 2 mol/L 硫酸作解析液, 解析至树脂恢复到原色, 用 $K_4[Fe(CN)_6]$ 检查无铜流出(加氨水、氯化铵掩蔽 Fe^{3+}); 用去离子水对解析后树脂进行洗涤, 直至流出液 pH 值 3~4。

2 结果与讨论

2.1 接触时间对吸附性能的影响

料液含 Cu^{2+} 2 g/L、 Fe^{3+} 6 g/L, pH 值为 1.86 以及接触时间 τ 分别为 10、20、30 和 40 min 时, 铜的吸附流出曲线如图 4 所示。

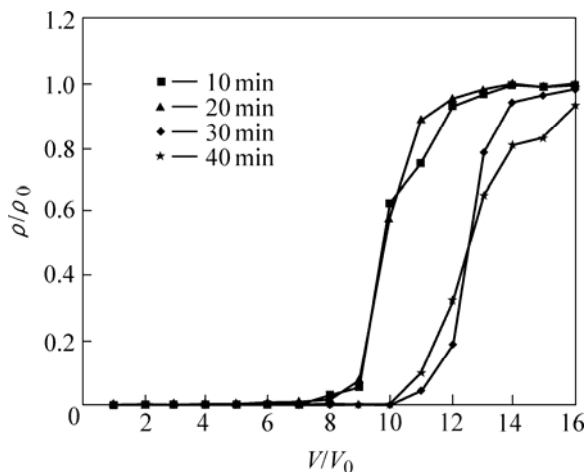


图 4 不同接触时间时铜的流出曲线

Fig.4 Copper effuse curves at different contact time (Solution: Cu^{2+} 2 g/L, Fe^{3+} 6 g/L, pH1.86)

由图 4 可以看出, 随着接触时间的增加, 铜穿漏体积增大, 对应的流出液体积与树脂的体积比(V/V_0)从 8 增加到 10, 说明随着接触时间增加, 树脂的交换容量增大。接触时间短, 树脂与溶液中离子交换不易完全, 导致树脂的穿漏交换容量小, 树脂的利用率不高; 接触时间过长, 生产效率降低。综合考虑上述因素, 选择接触时间为 30 min。

由图 4 还可计算出, 在接触时间为 30 min 时, 湿树脂铜的穿漏交换容量为 0.27 mol/L、铜的饱和和交换容量为 0.34 mol/L。

2.2 料液 pH 值对铜吸附性能的影响

料液 Cu^{2+} 2 g/L、 Fe^{3+} 6 g/L, pH 值分别为 0.79、1.30 和 1.86, 接触时间 30 min 时, 铜的吸附流出曲线如图 5 所示。

由图 5 可以看出, 随着料液 pH 值的增加, 铜穿漏体积呈增大趋势, 说明 pH 升高有利于树脂吸附。由树脂结构来看, Cu^{2+} 是与树脂上 H 进行交换, pH 升高无疑有利于树脂的吸附, 但如果料液 pH 继续增大, 则易引起 Fe^{3+} 沉淀, 故选择料液 pH 为 1.86。

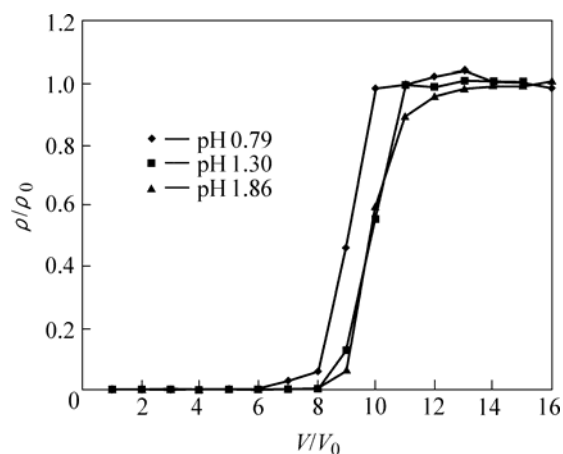


图 5 不同 pH 值时铜的流出曲线

Fig.5 Copper effuse curves at different pH values (Solution: Cu^{2+} 2 g/L, Fe^{3+} 6 g/L, $\tau=30$ min)

2.3 料液浓度对吸附性能的影响

接触时间 30 min 时料液组成如表 1 所示, 铜的吸附流出曲线如图 6 所示。

表 1 料液组成

Table 1 Solution composition

Sample No.	$\rho(\text{Cu}^{2+})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Fe}^{3+})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	pH	$\rho(\text{Cu}^{2+}) : \rho(\text{Fe}^{3+})$
1	2	2	1.86	1 : 1
2	2	4	1.86	1 : 2
3	2	6	1.86	1 : 3
4	1	4	1.86	1 : 4
5	1	6	1.86	1 : 6
6	1	8	1.86	1 : 8

由图 6 可以看出, Cu^{2+} 2 g/L 时, 铜穿漏体积为 8~10 倍树脂体积, 湿树脂铜的穿漏交换容量在 0.27~0.30 mol/L; Cu^{2+} 1 g/L 时, 铜穿漏体积为 16~18 倍树脂体积, 湿树脂铜的穿漏交换容量在 0.26~0.29 mol/L。随着料液中铜、铁浓度的变化, 铜的交换容量并无显著变化, 说明料液中铜、铁浓度对树脂吸附铜并无太大影响, 但料液中铜浓度大, 树脂穿漏早。

2.4 铜铁分离性能

接触时间 30 min, 料液 Cu^{2+} 2 g/L、 Fe^{3+} 2 g/L, pH1.86; 解吸液: 2 mol/L 硫酸, 解吸速度同吸附速度。所得铜、铁(III)吸附流出曲线及解吸曲线如图 7 和图 8 所示。

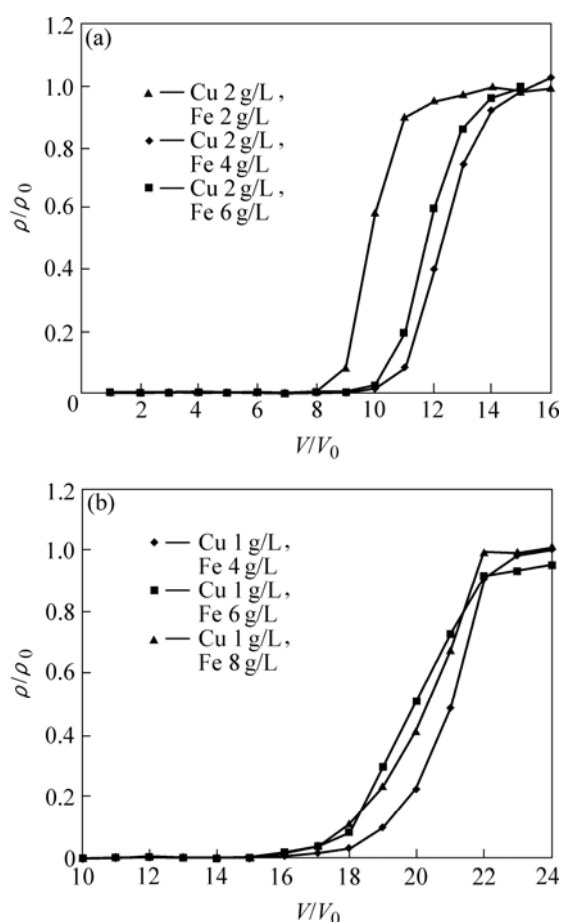


图 6 不同浓度料液铜的流出曲线

Fig.6 Copper effuse curves with different solution compositions (Solution: pH1.86, $\tau=30$ min)

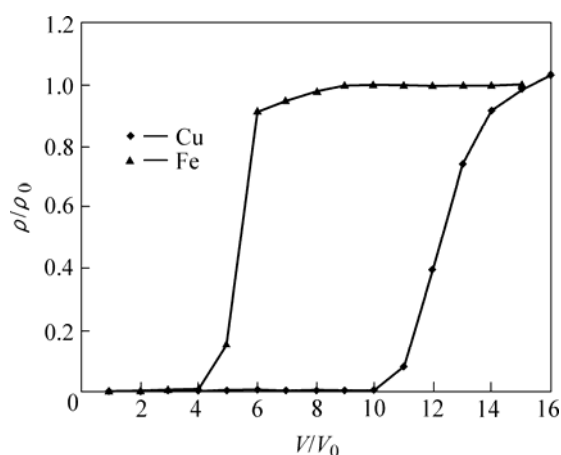


图 7 铜、铁(III)流出曲线

Fig.7 Effuse curves of copper and iron(III) (Solution: Cu^{2+} 2 g/L, Fe^{3+} 2 g/L, $\tau=30$ min)

由图 7 所示铜、铁(III)吸附流出曲线可以看出, 铁(III)在 4 倍树脂体积即开始穿漏, 铜在 10 倍树脂体积开始穿漏, 铁(III)在 5 倍树脂体积时已与料液浓度

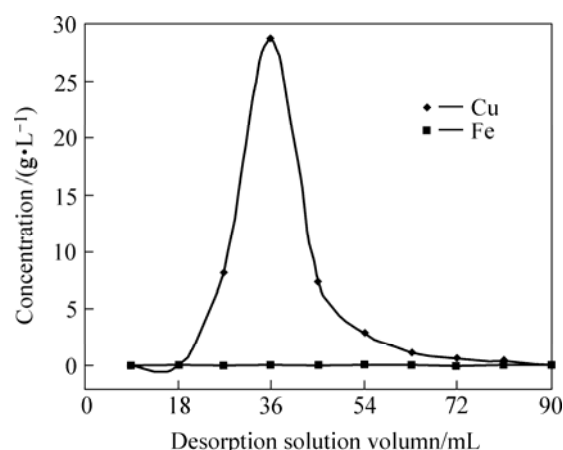


图 8 铜、铁(III)解析曲线

Fig.8 Desorption curves of copper and iron(III) (Desorption solution: 2 mol H_2SO_4 , $\tau=30$ min)

接近, 说明该树脂对铁(III)的吸附性能较差。

由图 8 所示铜、铁(III)解吸曲线可以看出, 用 2 mol/L 的 H_2SO_4 作解吸剂, 铜解析高峰液浓度约达 30 g/L。经计算铜铁分离系数为 397, 表明该树脂具有较好的铜铁分离性能, 铜富集效果明显。由图 8 还可以看出, 铜较快达到解析峰值, 并且没有明显拖尾现象, 表明采用 2 mol/L 硫酸作解析液, 可较好实现铜的解析, 并可与铜电积酸度要求相匹配。

文献[10-11]采用 717 型树脂在钴电解液和镍电解液中深度净化除铜工艺, 需加入还原剂亚硫酸钠将 Cu(II) 还原成 Cu(I) , 解析液中需加氧化剂将 Cu^+ 洗脱, 树脂再生时需用氯化钠转型; 文献[12]采用弱酸型 116 $\times$ 24 树脂吸附铜, 树脂对 H^+ 的交换势较大, 难以被 Cu^{2+} 交换下来, 需将树脂转为 Na 型, 并需较长的吸附时间(60 min)才能得到较好吸附效果。与上述树脂相比, SP-C 硅胶-聚合胺复合树脂可直接对铜进行吸附, 具有吸附速度快、解析后无需再生、操作步骤简单等特点。

3 结论

1) 配制 Cu^{2+} 1~2 g/L、 Fe^{3+} 2~8 g/L 的模拟低品位铜矿硫酸浸出液, 采用 SP-C 硅胶-聚合胺复合树脂对铜进行吸附。在 pH 值为 1.86、触时间 30 min 时, 湿树脂铜的穿漏交换容量和饱和交换容量分别为 0.27 mol/L 和 0.34 mol/L; 用 2 mol/L H_2SO_4 解吸, 铜解析高峰液浓度约达 30 g/L, 铜、铁分离系数达到 397。

2) SP-C 硅胶-聚合胺复合材料树脂对铜具有良好

的吸附性能, 可较好的实现铜铁分离, 有望应用于低品位铜矿浸出液中铜的富集纯化。

REFERENCES

- [1] 王成彦. 堆浸-萃取-电积铜厂在高寒地区的生产与实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2001(6): 6-9.
Wang cheng-yan. Production and practice of Heapleaching-extraction-electrowinning mill in high cold areas[J]. Nonferrous Metal(Extractive Metallurgy), 2001(6): 6-9.
- [2] 谢福标. 氧化铜矿搅拌浸出-萃取-电积的生产实践[J]. 矿冶, 2001, 10(2): 45-49.
XIE Fu-biao. Practice on agitation leaching-solvent extraction-electrowinning process for copper oxide ores[J]. Mining and Metallurgy, 2001, 10(2): 45-49.
- [3] 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.
- [4] 刘晓荣, 邱冠周, 胡岳华, 徐 兢. 铜溶剂萃取界面乳化物极限聚结机理[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 583-586.
LIU Xiao-rong, QIU Guan-zhou, HU Yue-hua, XU Jing. Mechanism of limited coalescence of interfacial emulsion in copper solvent extraction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 583-586.
- [5] 潘 喜. 铜的溶剂萃取过程中污物的防治及处理[J]. 湿法冶金, 2002, 21(4): 195-197.
PAN Xi. Control and treatment of emulsion sludge in process of solvent extraction of copper [J]. Hydrometallurgy of China, 2002, 21(4): 195-197.
- [6] 肖连生, 张启修, 龚柏藩, 黄芍英. 密实移动床一流化床离子交换技术从钨酸盐溶液中除钼[J]. 矿冶工程, 2001, 3(2): 66-71.
XIAO Lian-sheng, ZHANG Qi-xiu, GONG Bo-fan, HUANG Shao-ying. Separation of Molybdenum from tungstate solution by a combination of moving packed bed and fluid bed ion exchange technique[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2001, 3(2): 66-71.
- [7] 莫建军, 熊春华. 亚胺基二乙酸树脂对铜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, XION Chun-hua. Sorption behavior and mechanism of iminodiacetic acid resin for cadmium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(5): 924-928.
- [8] ZHANG Hong-guang, Dreisinger D B. The recovery of gold from ammoniacal thiosulfate solutions containing copper using ion exchange resin columns[J]. Hydrometallurgy, 2004, 72: 225-234.
- [9] 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.
- [10] 潘云从, 蒋继穆. 重有色金属冶炼设计手册(铜镍卷)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996: 667.
PAN Yun-cong, JIANG Ji-mu. Design Handbook of Heavy Nonferrous Metal (Copper and Nickel)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1996: 667.
- [11] 陈爱良, 孙培梅, 赵中伟, 陈星宇, 张有新. 用离子交换法从镍电解阳极液中除铜的研究[J]. 矿冶工程, 2005, 25(6): 51-54.
CHENG Ai-liang, SHUN Pei-mei, ZHAO Zhong-wei, CHEN Xing-yu, ZHANG You-xin. Copper removal from nickel anodic electrolyte by ion exchange[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2005, 25(6): 51-54.
- [12] 刘建华, 王瑞祥. 离子交换法处理贫铜浸出液的研究[J]. 江西有色金属, 2002, 16(3): 22-23.
LIU Jian-hua, WANG Rui-xiang. Study on treatment of lean-copper leach with ion-exchange [J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2002, 16(3): 22-23.
- [13] Edward R, Robert J F. The University of Montana. Materials for the Separation of Copper Ions and Ferric Iron in Liquid Solution [P]. US6576590B2, 2003-6-10.
- [14] Susan T B, Robert J F, Edward R. Comparison of novel and patented silica-polyamine composite materials as aqueous heavy metal ion recovery materials[J]. Sep Sci and Technol, 1999, 34(14): 2723-2739.
- [15] 吉兆宁, 余 斌, 王 春, 陈 何, 蒋开喜, 刘 坚, 梁友清. 难采难选低品位铜矿地下溶浸工业试验研究[J]. 有色金属(矿山部分), 2001(1): 13-15.
JI Zhao-ning, YU Bin, WANG Chun, CHEN He, JIANG Kai-xi, LIU Jian, LIANG You-qing. Study on commercial test of in situ leaching for difficult mining and refractory low-grade copper ores[J]. Nonferrous Metal (Mining), 2001(1): 13-15.
- [16] 路殿坤, 蒋开喜, 王 春, 刘大星. 低品位次生硫化铜矿的细菌浸出研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2002(5): 2-5.
LU Dian-kun, JIANG Kai-xi, WANG Chun, LIU Da-xing. The research of bioleaching low grade secondary copper sulphide ore[J]. Nonferrous Metal(Extractive Metallurgy), 2002(5): 2-5.
- [17] 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.

(编辑 何学锋)