

活性炭从氰化液中选择性吸金抑铜的研究

谭希发

(紫金矿业集团股份有限公司, 福建 上杭 364200)

摘要: 根据配合物离子积理论, 控制氰化液中的游离氰根浓度, 可以将铜离子调整为不易被活性炭吸附的形态, 实现含铜氰化液中金的选择性吸附。据此对福建某金矿的含铜氰化液进行了选择性吸附研究, 条件实验和工业试验的结果表明, 当调整氰化液中总铜浓度小于 200 mg/L、pH 值为 10.0~11.0, 游离氰根浓度不大于 150 mg/L 时, 金的吸附率提高到 90%以上, 载金炭铜含量降到 5 kg/t 以下, 可实现活性炭从氰化液中选择性吸金抑铜。

关键词: 有色金属冶金; 含铜金矿; 贵液; 活性炭; 选择性吸附

中图分类号: TF831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)03-0051-05

Research on Copper-Inhibition Gold-Selective Adsorption of Activated Carbon from Cyanide Solution

TAN Xifa

(Zijin Mining Group Co. Ltd., Shanghang 364200, Fujian, China)

Abstract: On the basis of theoretical analysis, by the control of free cyanide concentration in the cyanide solution, copper ions could be adjusted to the form which is difficultly absorbed by activated carbon, and then to realize gold-selective adsorption by activated carbon. Therefore, selective adsorption from copper-containing cyanide solution of a gold mine in Fujian was studied. The experimental results show that, when the total copper concentration in cyanide solution is less than 200 mg/L, pH =10.0~11.0, and free cyanide concentration is less than 150 mg/L, the adsorption rate of gold can be increased to more than 90%. Under these conditions, copper content in gold-loaded carbon can be reduced to less than 5 kg/t. The technology can realize gold-selective adsorption by activated carbon from cyanide solution.

Key words: nonferrous metallurgy; copper-bearing gold ores; pregnant solution; activated carbon; selective adsorption

目前, 黄金生产的主流工艺为: 氰化浸出-活性炭吸附-解吸-电积-提纯, 在国内外矿山普遍应用。随着黄金资源的不断开发, 易处理金矿石资源日趋减少, 难处理金矿石的开发利用显得越来越重要, 但加工含铜为 0.02%~0.15%, 且铜主要以氰化物易溶铜矿物(例如辉铜矿、铜蓝、斑铜矿、赤铜矿、孔雀石和蓝铜矿)形式存在的低品位金矿资源(Au<1 g/t)对运营者来说是一个很大的挑战^[1-2]。目前这种类型的资源并未得到大力开采, 主要是由于此类金

矿在氰化浸出过程中, 铜被大量浸出进入贵液中, 活性炭吸附时金、铜竞争吸附造成金吸附率低、载金炭铜含量高、载金炭解吸-电积效率低和金泥提纯工序繁琐等诸多不足。另外, 因矿石单位价值较小, 如采用以“硫酸浸铜+氰化浸金工艺”为代表的金铜分步提取工艺处理时, 经济效益差。因此, 研究铜在活性炭吸附过程中的行为规律, 通过活性炭吸附作业工艺多参数调控, 让活性炭不吸附或少吸附铜, 使活性炭吸附金工艺能正常稳定运行, 对此类

资源的开采利用具有重要的意义。

1 实验原理及方案

1.1 活性炭选择性吸金抑铜机理探讨

长期以来,研究者对活性炭吸附金的机理进行了大量的研究,但关于活性炭从氰化物溶液中吸附金的机理都存在不足,至今尚无一致的认识。因此,有人提出了一个综合性的吸附机理^[3]:

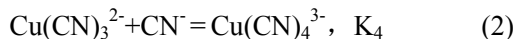
1) 在炭的内表面微孔中,以 $M^{n+}[Au(CN)_2]^{n-}$ 离子对或中性分子吸附,并随即排出 M^{n+} 。

2) 金以 $Au(CN)_2^-$ 阴离子形式被吸附, $Au(CN)_2^-$ 化学分解成不溶性 $AuCN$,且 $AuCN$ 保留在微孔中。

3) $AuCN$ 部分被还原成某种+1价或0价金原子的混合物。

然而,活性炭从金矿氰化浸出液中吸附金的过程不是在理想的状态下进行的,它必然要受同时进入氰化液中的其他金属杂质离子的影响。金属氰化物在活性炭上的吸附行为主要是金属的中性和单负电荷的氰基配合物能吸附在活性炭上,而具有高负电荷的氰基配合物不会被吸附或吸附量极弱^[3]。活性炭吸附金属氰配离子的顺序为^[4]: $Au(CN)_2^- > Hg(CN)_2^- > Ag(CN)_2^- > Hg(CN)_3^- > Cu(CN)_2^- > Ni(CN)_4^{2-} > Hg(CN)_4^{2-} > Cd(CN)_4^{2-} > Zn(CN)_4^{2-} > Cu(CN)_4^{3-}$ 。

在 $Cu(I)-CN^-$ 体系中, $Cu(I)$ 的最高配位数为4,故可形成 Cu^+ 、 $Cu(CN)_2^-$ 、 $Cu(CN)_3^{2-}$ 和 $Cu(CN)_4^{3-}$,随着氰化液中游离氰根浓度的增加,高配位数离子的浓度亦增加^[5]。另外,在氰化物溶液中,铜在活性炭上的吸附量随氰根配位数和配阴离子的电荷下降而增加^[6],即 $Cu(CN)_2^- > Cu(CN)_3^{2-} > Cu(CN)_4^{3-}$,因此,可以通过调整氰化液的游离氰根的浓度,使其转化为吸附活性更低的高价铜氰配合物,从而实现活性炭选择性吸附金而抑制铜。铜氰配离子在氰化物水溶液中存在着如下平衡^[7]。



其中, K_3 、 K_4 为配离子的稳定常数, Lu 等^[8]对铜氰配离子稳定常数进行了详细总结和论述,不同温度下的稳定常数如表 1 所示。

在铜氰溶液中,以游离态存在的 Cu^+ 含量极低,可以忽略不计,则溶液中总铜含量与各配离子之间存在如下关系:

$$c_{Cu_{总}} = c_{Cu(CN)_2^-} + c_{Cu(CN)_3^{2-}} + c_{Cu(CN)_4^{3-}} \quad (3)$$

表 1 铜氰配离子稳定常数^[8]

Tab.1 The stability constants of copper cyanide complex ion^[8]

温度/°C	25	40	50	60
lg K_3	5.3	4.91	4.76	4.45
lg K_4	1.5	1.11	0.86	0.64

由各配离子稳定常数可得:

$$K_3 = c_{Cu(CN)_3^{2-}} / (c_{Cu(CN)_2^-} \cdot c_{CN^-}) \quad (4)$$

$$K_4 = c_{Cu(CN)_4^{3-}} / (c_{Cu(CN)_3^{2-}} \cdot c_{CN^-}) \quad (5)$$

由式(3)~式(5)可得到:

$$c_{Cu(CN)_2^-} = c_{Cu_{总}} / (1 + K_3 \cdot c_{CN^-} + K_3 \cdot K_4 \cdot c_{CN^-}^2) \quad (6)$$

同理可得:

$$c_{Cu(CN)_3^{2-}} = K_3 \cdot c_{CN^-} \cdot c_{Cu_{总}} / (1 + K_3 \cdot c_{CN^-} + K_3 \cdot K_4 \cdot c_{CN^-}^2) \quad (7)$$

$$c_{Cu(CN)_4^{3-}} = K_3 \cdot K_4 \cdot c_{CN^-}^2 \cdot c_{Cu_{总}} / (1 + K_3 \cdot c_{CN^-} + K_3 \cdot K_4 \cdot c_{CN^-}^2) \quad (8)$$

由式(6)~(8)可知,在氰化溶液中,铜氰配离子的存在形式与溶液的总铜浓度和游离氰根浓度有关,当溶液铜离子浓度一定时,铜氰配离子的存在形式只与溶液的游离氰根浓度有关。因此,通过控制溶液的游离氰根浓度,则可控制溶液中 $Cu(CN)_2^-$ 、 $Cu(CN)_3^{2-}$ 、 $Cu(CN)_4^{3-}$ 各组分比例,使 $Cu(CN)_3^{2-}$ 、 $Cu(CN)_4^{3-}$ 处于绝对优势组分,从而抑制铜在活性炭上的吸附。

若预设 $c_{Cu_{总}} = 3.15 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (200 mg/L)、 $c_{CN^-} = 5.77 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (150 mg/L),根据表 1 提供的 K_3 、 K_4 值,用式(6)~(8)计算得到: $c_{Cu(CN)_2^-} = 2.31 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, $c_{Cu(CN)_3^{2-}} = 0.00266 \text{ mol/L}$, $c_{Cu(CN)_4^{3-}} = 0.000485 \text{ mol/L}$ 。从这一结果可知,在氰化液总铜浓度为 200 mg/L、游离氰根浓度为 150 mg/L 时,氰化液中 99.9% 以上的铜以 $Cu(CN)_3^{2-}$ 和 $Cu(CN)_4^{3-}$ 形式存在,不易被活性炭吸附。基于此设计实验方案,调整影响吸附的参数,对活性炭选择性吸金抑铜的条件进行考察。

1.2 实验原料

实验所用不同铜离子浓度的氰化液取自福建某低品位含铜金矿堆浸贵液,其主要成分如表 2 所列。

表 2 含铜氰化贵液主要成分

Tab.2 The major components of copper-containing cyanide

pregnant solution				
编号	$c_{Cu}/(\text{mg/L})$	$c_{Au}/(\text{mg/L})$	$c_{CN^-}/(\text{mg/L})$	pH
1 [#]	196.80	0.61	28.68	9.48
2 [#]	258.12	0.76	33.40	9.78
3 [#]	30.73	0.69	31.35	9.52

从表2可知,该贵液中金和游离氰根浓度较低,分别为0.6 mg/L和30 mg/L左右,铜离子浓度波动范围较大,部分铜离子浓度达260 mg/L,严重影响活性炭对金的吸附。其离子浓度适合本研究使用。

1.3 试剂及设备

实验所用试剂包括氢氧化钠、浓硫酸,均为市售分析纯试剂。

主要使用的仪器设备包括调速振动器(常州国华公司HY-8)、循环水式多用真空泵(郑州长城科技公司)和PHS-3C酸度计(上海仪电科学仪器有限公司)。

1.4 测定计算

金采用泡沫吸附-原子吸收分光光度计测定,铜采用原子吸收光谱法测定,游离氰根采用硝酸银滴定法测定,pH值采用PHS-3C酸度计测定。

采用测定吸附贫液中目标离子浓度的方式计算吸附率:

$$\text{吸附率} = (\text{初始浓度} - \text{贫液浓度}) / \text{初始浓度} \times 100\%$$

2 结果与讨论

根据离子积理论计算的结果,金、铜吸附行为影响因素主要包括溶液游离氰浓度、pH、溶液铜离子浓度和吸附时间等,分别对这些因素进行了考察。

2.1 吸附时间对金吸附率的影响

在贵液金浓度较低的情况下,采用活性炭吸附时,吸附贫液的金浓度随吸附时间的延长而急剧降低,当金浓度降低到一定值后,再延长吸附时间,贫液金浓度几乎不变或下降极慢,可认为活性炭吸附金达到了动态平衡,该时间作为金吸附结束的时间。调整3#贵液($c_{Cu} = 30.73$ mg/L, $c_{Au} = 0.69$ mg/L) $pH \approx 10.0$,初始游离氰根浓度为150 mg/L。活性炭(含铜0.5%,下同)用量为10 g/L,进行一定时间的振荡吸附后,取20~30 mL贫液,测定金浓度,计算金的吸附率。吸附时间对金吸附的影响结果见图1。

由图1可见, $pH = 10.0$,用活性炭吸附实验贵液4 h后,金的吸附率为94.57%,再延长吸附时间,贫液金浓度降低趋于缓慢。可以认为经4 h振荡吸附就达到动态平衡,因此控制吸附时间为4 h为宜。

2.2 初始游离氰根浓度对铜吸附率的影响

调整1#贵液pH值至10.0,初始游离氰根浓度分别为约30、50、60、80、100和150 mg/L。活性炭用量为10 g/L,振荡吸附4 h后,测定贫液铜离子浓度,并计算铜的吸附率,结果如图2所示。

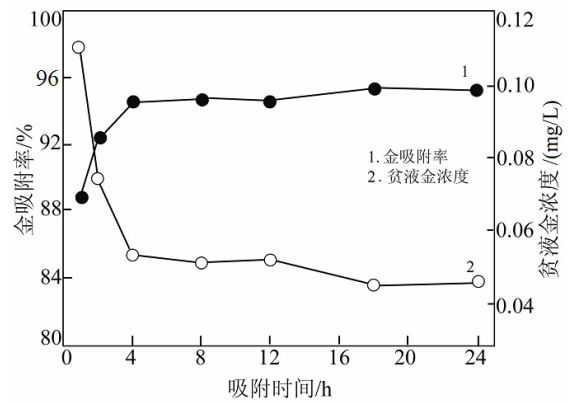


图1 吸附时间对金吸附率的影响

Fig.1 The effect of adsorption time on the gold adsorption rate

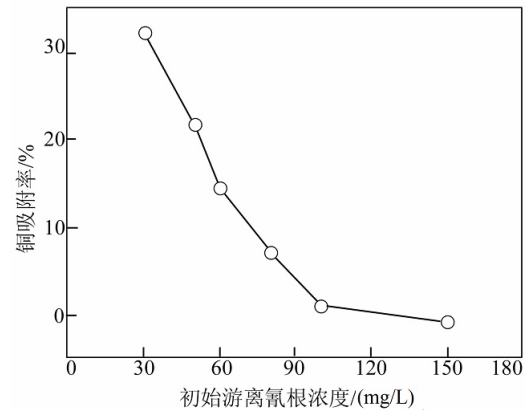


图2 初始游离氰根浓度对铜吸附率的影响

Fig.2 The effect of initial free cyanide concentration on copper adsorption rate

由图2可知,初始游离氰根浓度对活性炭吸附铜有显著影响,其对铜的吸附率随贵液初始游离氰根浓度的增加而降低。当贵液初始游离氰根浓度由30 mg/L增加至100 mg/L时,活性炭对铜的吸附率随贵液初始游离氰根浓度的增加而降低,当贵液初始游离氰根浓度为100 mg/L时,活性炭对铜的吸附率为0.95%;继续增加贵液初始游离氰根浓度至150 mg/L时,活性炭自身的铜也有部分被解吸下来,使活性炭对铜的吸附率为-1.04%。因此,采用活性炭选择性吸金抑铜工艺处理铜浓度为200 mg/L左右贵液时,游离氰根浓度控制在150 mg/L为宜。

2.3 铜离子浓度对铜吸附率的影响

将表1中3种贵液按不同比例分别配制成铜离子浓度分别为30、60、100、150、200和250 mg/L左右的含铜贵液,调节 $pH \approx 10.0$,初始游离氰根浓度为150 mg/L。活性炭用量为10 g/L,振荡吸附4 h

后,测定贫液铜离子浓度,并计算铜的吸附率。初始铜浓度对铜吸附率的影响,结果如图 3 所示。

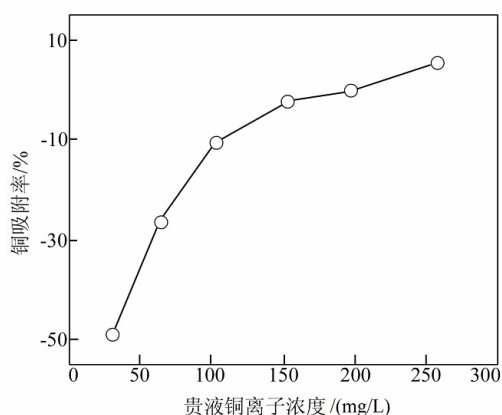


图 3 贵液铜离子浓度对铜吸附率的影响

Fig.3 The effect of copper ions concentration in pregnant solution on the copper adsorption rate

由图 3 可见,活性炭对铜的吸附率随贵液铜离子浓度的增加而增加,对铜离子浓度为 200 mg/L 的贵液,活性炭对铜的吸附率几乎为零,可以实现选择性吸金抑铜。但对含铜 258.12 mg/L 的贵液,活性炭对铜吸附率为 5.59%,抑制铜吸附效果不明显。虽然提高贵液初始游离氰根浓度可以实现抑制铜吸附,但游离氰化物的损失量也随贵液初始游离氰根浓度的增加而增加^[3]。因此,要实现活性炭选择性吸附抑铜,贵液的铜浓度以不大于 200 mg/L 为宜。

2.4 贵液 pH 值对铜吸附的影响

调整 1[#]贵液初始游离氰根浓度为 150 mg/L, pH 值分别为 8.0、8.5、9.0、9.5、10.0、10.5、11.0、11.5 和 12.0,活性炭用量为 10 g/L 振荡吸附 4 h,测定贫液铜离子浓度,并计算铜的吸附率,考察 pH 值对铜吸附的影响,结果如图 4 所示。

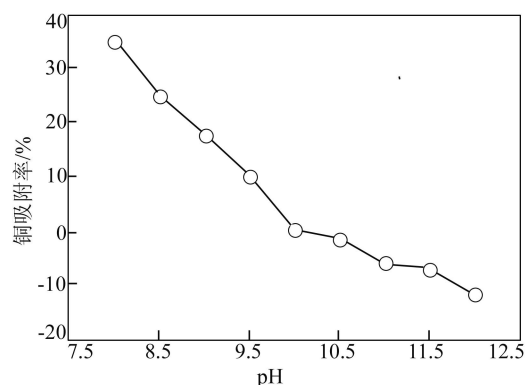


图 4 pH 值对铜吸附率的影响

Fig.4 The effect of pH value on copper adsorption rate

由图 4 可见,贵液 pH 值对铜的吸附产生显著影响,铜的吸附率随贵液 pH 值降低而升高。其原因在于,游离氰根损失量随贵液 pH 值的降低而增加,造成参与高配位铜氰配合物的游离氰根不足,使铜氰配合物由 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-} \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 变化^[7],从而导致活性炭对铜的吸附率增加。图 4 中,当溶液 pH>10.0 后,活性炭自身的铜也有部分被解吸下来,虽然提高贵液 pH 值可以抑制对铜的吸附,但是 pH 值过高也会影响金的吸附^[3]。因此,要实现活性炭选择性吸金抑铜,控制贵液的 pH 值以 10.0~11.0 为宜。

2.5 工业生产试验

2014 年 11 月,单独用一个系列进行活性炭吸附工业试验。试验时先在贵液缓冲池中将不同铜离子浓度的贵液按一定比例混合,调整其铜离子浓度为 150~200 mg/L;然后采用氢氧化钠溶液将调整后贵液的 pH 值调至 10.0~11.0;最后在活性炭吸附过程中将上述贵液的初始游离氰根浓度由 50 mg/L 逐步调至 150 mg/L,工业试验结果见表 3。

表 3 活性炭选择性吸附工业试验结果

Tab.3 The results of industrial test for selective adsorption by activated carbon

日期	11-01	11-05	11-13	11-18	11-24	11-30
贵液氰根浓度/(mg/L)	50	80	100	150	150	150
载金炭铜含量/%	1.65	4.36	5.87	6.24	1.59	0.45
贫液金浓度/(mg/L)	0.11	0.23	0.28	0.36	0.12	0.067
金吸附率/%	84.06	66.67	59.42	47.83	82.61	90.29

从表 3 结果可知,当贵液初始游离氰根浓度不大于 100 mg/L 时,载金炭铜含量和贫液金浓度均随吸附时间的增加而增加。当贵液初始游离氰根浓度由 50 mg/L 调整到 80 mg/L 时,5 天的吸附时间使该系列载金炭铜含量从 1.65% 上升到 4.36%,金吸附率由 84.06% 降至 66.67%;吸附至第 18 天,载金炭铜含量上升到 6.24%,金吸附率降至 47.83%。18 天后开始提高贵液初始游离氰根浓度至 150 mg/L,在该条件下再吸附 12 天后,载金炭的含铜由 6.24% 降至 0.45%,金吸附率由 47.83% 升至 90.29%。

工业生产试验再次说明,游离氰根浓度、贵液总铜浓度对金的吸附影响很大,可以通过对贵液初始游离氰根浓度、铜离子浓度和 pH 值等多参数进行调控,确保载金炭不吸附或少吸附铜,才能有效

降低吸附贫液金浓度，保证金的吸附率达到较高水平，实现活性炭选择性吸附金抑制铜。

3 结论

含铜氰化贵液采用活性炭吸附金时，可以通过贵液初始游离氰根浓度、pH 值和铜离子浓度等多参数调控，实现活性炭吸附时只吸附金，不吸附或少吸附铜。对福建某低品位含铜金矿进行的研究表明：

1) 根据配合物离子积理论，控制氰化液中的游离氰根浓度，可以将铜离子调整为不易被活性炭吸附的形态，实现含铜氰化液中金的选择性吸附；对总铜浓度为 200 mg/L 的氰化贵液，当控制游离氰根浓度为 150 mg/L 时，氰化液中 99.9% 以上的铜以不易被吸附的 $Cu(CN)_3^{2-}$ 和 $Cu(CN)_4^{3-}$ 形式存在。

2) 条件实验表明：对于总铜浓度小于 200 mg/L 的氰化贵液，当调整氰化贵液 pH 值为 10.0~11.0，游离氰根浓度为 150 mg/L 时，金的吸附率可达 90% 以上，载金炭铜含量降至 5 kg/t 以下。

3) 工业试验表明：对铜离子浓度为 150~200 mg/L 的氰化贵液，当控制游离氰根浓度为 150 mg/L 时，载金炭铜含量和贫液金浓度均随吸附时间的增加而降低，金吸附率由 47.83% 升至 90.29%。

参考文献：

[1] 阿达姆斯 M, 罗伟, 李长根. 在含金铜矿石选矿中使用由生物产生的硫化物来回收氰化物和铜[J]. 国外金属选矿, 2008, 45(10): 38-43.

[2] 刘志楼, 杨天足. 难处理金矿的处理现状[J]. 贵金属, 2014, 35(1): 79-83.
LIU Z L, YANG T Z. Treatment status for refractory gold ores[J]. Precious metals, 2014, 35(1): 79-83.

[3] 李培铮. 金银生产加工技术手册[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003: 338-341.

[4] 陈淑萍. 从氰化贵液(矿浆)中回收金技术进展[J]. 黄金, 2012, 33(2): 43-47.
CHEN S P. Progress on recovering gold from pregnant solution or slurry of cyanidation[J]. Gold, 2012, 33(2): 43-47.

[5] 陈淑萍, 伍赠玲. 高铜载金炭脱铜试验研究[J]. 黄金, 2011, 32(1): 47-49.
CHEN S P, WU Z L. Research on copper removal from high-copper gold-loaded carbon[J]. Gold, 2011, 32(1): 47-49.

[6] 赵捷, 乔繁盛. 黄金冶金[M]. 北京: 原子能出版社, 1988: 43-46.

[7] 高腾跃, 刘奎仁, 韩庆, 等. 电沉积回收氰化尾液中铜和氧化物的研究[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2015, 36(1): 81-85.
GAO T Y, LIU K R, HAN Q, et al. Study on electrode position recovery of copper and cyanide from cyanide-containing wastewater[J]. Journal of Northeastern University: Natural science, 2015, 36(1): 81-85.

[8] LU J M, DREISINGER D B, COOPER W C. Thermodynamics of the aqueous copper-cyanide system[J]. Hydrometallurgy, 2002, 66(1/2/3): 23-36.

用稿声明

《贵金属》已加入科技期刊学术不端文献检测系统 (AMLC)，根据严重疑似学术不端文献 (ALM) 的判定标准：

- (1) 本文与发表在前的且本文未注明引用的其他文献的文字重合度大于 40%。
- (2) 一稿多发稿件中第一次发表以后重复发表的稿件，包括同一作者改动已经发表的文献再次投稿发表的文章，其改动部分少于 10%。

经系统检测，对存在严重抄袭的稿件，本刊将予退稿处理。

《贵金属》编辑部
2016 年 8 月