

353E树脂提取金的研究

Study on the Extraction of Gold with 353E Resin

郭炳焜 蔡艳荣

Guo Bingkun Cai Yanrong

(中南工业大学冶金物理化学与材料研究所 湖南长沙 410083)

(Institute of Metallurgical Physicochemistry and Material,
Central South University of Technology, Changsha, Hunan, 410083)

摘要 通过对几种树脂比较后发现,在氯化溶液中353E树脂对金是一种较为理想的吸附剂。考察了溶液中金含量、酸度、氯离子浓度等因素对353E树脂吸附金的影响,酸度、硫脲浓度、温度等对硫脲解吸金的影响。在适宜条件下,金的吸附率和解吸率都在98%以上。

关键词 离子交换 金 吸附 解吸

Abstract It was found that 353E resin was an ideal adsorbent for gold in chloride solutions after comparing several resins. The effects of gold content in solution, acidity and chloride concentration on the adsorption, and the effects of acidity, thiourea concentration and temperature on the desorption were examined. Both the adsorption rate and the desorption rate of gold could reach over 98% under suitable conditions.

Key words ion-exchange, gold, adsorption, desorption

中图法分类号 O633; TF831; TF803.21

氯化提金由于溶解金的速度较快且生产成本低,对环境污染小,逐渐地又引起广大科技工作者的重视^[1]。对于含金浓度低的氯水溶液,用阴离子交换树脂吸附,再用适当的洗脱剂洗脱,以便分离富集金的方法是一种很有发展前途的湿法冶金方法^[2]。该方法具有对金的吸附率高、树脂再生容易、生产成本低等优点^[3]。本文通过几种阴离子交换树脂吸附金的性能比较,筛选出了353E树脂,并对该树脂吸附和解吸金的性能进行了研究。

1 仪器与试剂

仪器: WYX-40型原子吸收分光光度计

HHS23-型电热恒温水浴锅

∅ 7.0 mm 玻璃离子交换柱

试剂: 20K 4, 717, 353E, D254, D231, D252, D23阴离子交换树脂; 金标准溶液用 A. R. 级试剂 AuCl₃·HCl 4H₂O 溶于去离子水制得; 其他试剂均为 A. R. 级和 C. P. 级。

2 实验方法

2.1 树脂预处理

将干树脂用去离子水浸泡 24 h, 然后依次用 4% NaOH 去离子水、4% HCl 去离子水、乙醇、去离子水进行洗涤, 然后用 1 mol L⁻¹ NaOH 转型, 再用去离子水洗至中性备用。

2.2 静态法

静态瓶点法测定树脂的静态饱和吸附容量、离子交换平衡等温线; 考察时间、温度、酸度等因素对金吸附的影响; 解吸剂硫脲的浓度和溶液的酸度对载金树脂解吸的影响。

2.3 动态法

在 ∅ 7.0 mm 玻璃离子交换柱上进行动态实验, 从柱上部加入交换溶液, 考察交换溶液的流速、交换溶液含金量对树脂动态吸附金的影响; 解吸液流速和解吸液用量对解吸金的影响。

3 结果与讨论

3.1 树脂筛选

将经过预处理的树脂各 1 mL, 分别加到 100 mL

[H] = 1.0 mol L⁻¹的含金氯水溶液的化学组分 Au Ag Cu Zn Ni Fe Pb浓度 (× 10⁻⁶) 分别为 80.92, 2.94, 254.80, 21.15, 11.32, 97.92, 14.19, 搅拌吸附 30 min, D₂₅₄树脂、D₂₃₅树脂、D₂₅₂树脂、D₂₃₁树脂、20K4树脂、71树脂、353E树脂对金的吸附率分别为 87.37%, 89.47%, 90.00%, 90.00%, 90.53%, 93.68%, 94.74%。

可以看出,在相同条件下,20K4 717 353E树脂对金的吸附率较高。但20K4树脂粒度小且耐磨性差,在机械搅拌后大部分破碎,所以初步选定717和353E作为进一步试验用树脂。

对71和353E树脂进行对比试验,试验条件同上,静态吸附试验结果见表1

表1 71和353E树脂的静态吸附性能比较

Table 1 Comparison of static absorption between 717 and 353E resins

树脂 Resin	元素吸附率 Absorption rate of elements (%)						
	Ag	Cu	Zn	Ni	Fe	Pb	Au
353E	0.64	1.36	1.91	0.21	1.46	1.25	94.74
717	0.61	8.94	8.73	0.18	15.60	1.74	93.60

从表的试验结果可以看出,353E树脂对金的选择吸附性优越于71树脂,吸附杂质的相对量少,有利于金的提纯和解吸时硫脲消耗量的减少,故选用353E树脂

3.2 353E树脂对金的静态饱和吸附容量的测定

量取1 mL 353E树脂,加入足量的金标准溶液,充分振荡,直至吸附达到平衡为止,得出该树脂在1 mol L⁻¹ HCl介质中对金的静态饱和吸附容量为216 mg/mL湿树脂。

3.3 离子交换平衡等温线

在室温条件下,分别向装有10 mg 20 mg 30 mg 40 mg 50 mg 80 mg树脂的锥形瓶中加入500 mL [H] = 1 mol L⁻¹、金浓度为80.92 × 10⁻⁶的氯水溶液,搅拌直至吸附达到平衡后测水相中金浓度,绘制离子交换平衡等温线如图1所示。从图1可知,353E树脂对金的吸附属有利平衡。

3.4 静态法

3.4.1 初始金浓度对树脂吸附金的影响

室温下,固定其他条件,改变溶液金浓度 (× 10⁻⁶) 为5 10 20 40 60 80,考察初始金浓度对树脂吸附金的影响,实验结果看出,在未达到树脂的饱和吸附容量时,初始金浓度对树脂吸附金率影响不大,金吸附率均很高 (98.34% ~ 99.43%)。

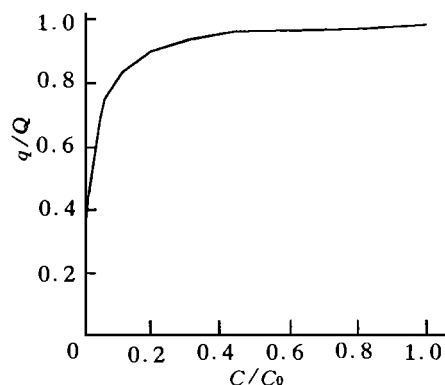


图1 离子交换平衡等温线

Fig. 1 Balance isothermal line of ion-exchange

q——平衡时树脂相中金浓度 Gold concentration in resin during balance, m mol/mg树脂;

Q——树脂的全交换容量 Full exchange volume of resin, m mol/mg树脂;

c——平衡时水相中金浓度 Gold concentration in water during balance, m mol/mL;

c₀——平衡时水相中总离子浓度 Full ion concentration in solution during balance, m mol/mL.

3.4.2 时间和温度对树脂吸附金的影响

分别向20 mL [H] = 1 mol L⁻¹、金浓度为80.92 × 10⁻⁶的含金氯水溶液中加入树脂1.0 mL,在室温6°C和水浴30°C、45°C、60°C下进行实验,改变振摇时间为1 min, 2 min, 5 min, 10 min, 15 min,测定水相金浓度,绘制吸附率和时间关系图如图2所示。

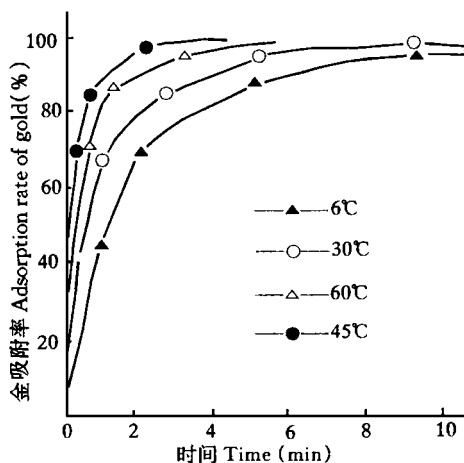


图2 时间对金吸附的影响

Fig. 2 Effect of time on absorption of gold

从图2中可以看出,树脂对金的吸附速率很快。温

度升高时,有利于提高反应速率、缩短平衡时间,但吸附反应温度不宜过高,超过 60°C 时吸附率反而会下降,因为在高温下树脂会变性分解,致使吸附能力降低,在室温条件下 ($10^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$),温度对吸附反应影响不大

3.4.3 酸度对树脂吸附金的影响

在室温条件下,对金浓度为 80.92×10^{-6} 的氯水溶液,改变 $[\text{H}^+]$ 为 1.0 mol L^{-1} 、 2.0 mol L^{-1} 、 3.0 mol L^{-1} 、 4.0 mol L^{-1} 、 5.0 mol L^{-1} 、 6.0 mol L^{-1} 进行酸度对树脂吸附金的影响。分别在吸附 5 min 和 10 min 时测定水相中金浓度,计算金吸附率,得到树脂对金的吸附率与酸度的关系如图 3 所示。从图 3 中可以看出,在相同时间内,金吸附率随着酸性的增强而减小。这是因为,酸度增强时,353E 树脂上的弱碱性基因发生质子化作用,使吸附基团减少,造成金的吸附率降低。同时,酸度增强,氯离子浓度相应增大,对金氯络阴离子构成竞争吸附,也造成金的吸附率降低。

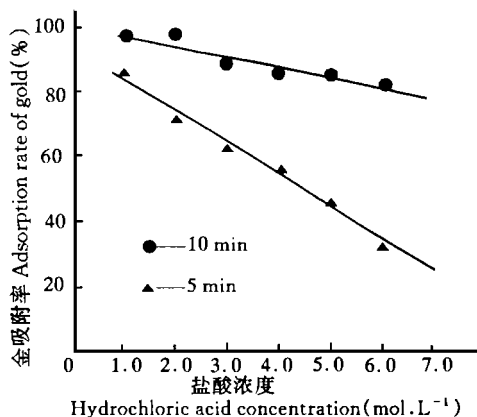


图 3 酸度对金吸附的影响

Fig. 3 Effect of acidity on absorption of gold

3.4.4 氯离子浓度对树脂吸附金的影响

以 H_2SO_4 固定溶液酸度 $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ 、金浓度 80.92×10^{-6} , 加入不等量的 NaCl 来调节氯离子浓度,测定吸附平衡后水相金含量,得到氯离子浓度和金吸附率关系 (见图 4)。可以看出,随氯离子浓度增大,开始金吸附率略有升高,后来又缓慢降低,该体系中氯离子浓度应维持在 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \sim 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ 。这是因为,氯离子既起到络合配位作用,又对金氯络阴离子构成竞争吸附。当氯离子浓度过高时,由于它本身的吸附竞争作用,使金氯络阴离子的吸附减少;当氯离子浓度过低时,金氯络阴离子稳定性降低。

3.4.5 酸度对硫脲解吸金的影响

选用 2% 硫脲溶液作为解吸剂,树脂与解吸剂体积比为 1:4,室温下搅拌解吸 30 min,改变溶液酸度,考察酸度对硫脲解吸金的影响,计算金解吸率。金解吸率与酸度关系示于图 5

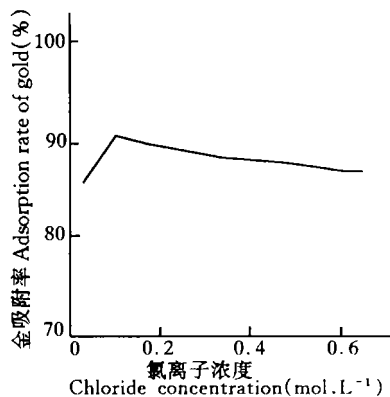


图 4 氯离子浓度对金吸附影响

Fig. 4 Effect of chloride concentration on absorption of gold

从图 5 中可以看出,金解吸率随酸度的增加而明显降低。这是因为硫脲在酸度大时将发生分解,且酸度越高分解速率越快^[4],致使硫脲浓度随盐酸浓度的增加而降低。此外,硫脲解吸金的反应式可表示为

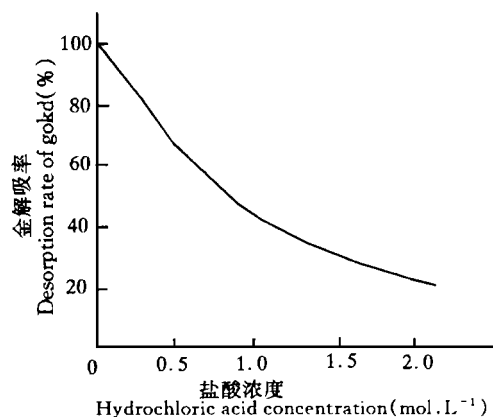
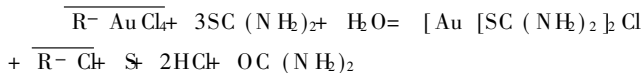


图 5 酸度对硫脲解吸金的影响

Fig. 5 Effect of acidity on desorption of gold by thiourea

由反应式也可以看出,随酸度的增加不利于金从树脂上解吸下来。因此采用弱酸性硫脲作为解吸液。

3.4.6 硫脲浓度对解吸金的影响

室温条件下以不同浓度的硫脲解吸金,实验条件同上,考察硫脲浓度对金解吸的影响,得到金解吸率与硫脲浓度的关系图 (图 6)。

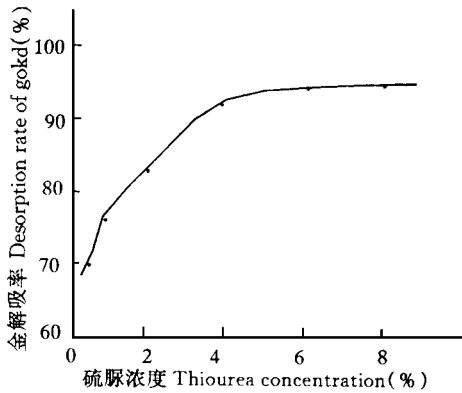


图6 硫脲浓度对解吸金的影响

Fig. 6 Effect of thiourea concentration on desorption of gold

从图中可以看出,随硫脲浓度的增大,金解吸率增大。当硫脲浓度超过8%时会发生浑浊现象。因为硫脲在室温下的酸性溶液中,易被氧化生成元素硫等氧化产物。硫脲浓度高时,未反应的硫脲在溶液中易被氧化而致使溶液混浊。在不影响解吸的前提下,采用4%硫脲作解吸液。

3.5 动态法

3.5.1 流速对动态吸附金的影响

将金浓度为 80.92×10^{-6} 的 10 mL 1 mol L^{-1} HCl 溶液过柱,玻璃交换柱中树脂层高 60 mm,控制不同流速,分别收集过柱后的溶液,测定其含金量,计算金吸附率,结果表明,流速小,则金吸附率大,当流速为 1.0 mL/min 时,金吸附率大于 99%,而流速为 5.0 mL/min 时,金吸附率为 77.26%,应控制流速小于 2.0 mL/min 的慢速过柱,才能充分地进行离子交换。

3.5.2 不同金量的吸附结果

将金浓度为 5×10^{-6} 、 10×10^{-6} 、 20×10^{-6} 、 40×10^{-6} 、 60×10^{-6} 、 80×10^{-6} 的 1 mol L^{-1} HCl 溶液 50 mL 控制流速小于 2.0 mL/min 过柱,收集流出液,测定含金量。实验结果表明,金吸附率均为 98% 以上。在达到树脂的饱和吸附容量之前,于控制流速下过柱,初始金浓度对动态吸附金影响不大。但考虑到树脂的容量及利用率,一般处理低浓度金溶液将更为有利。

3.5.3 流速和解吸液用量对动态解吸金的影响

以 (4% 硫脲+ 1% HCl) 溶液 20 mL 作解吸剂,控制不同流速过柱洗脱金,收集流出液,测定含金量,计算金解吸率,结果表明,控制流速小于 2.0 mL/min,金将会被洗脱 99% 以上。

在流速小于 2.0 mL/min 条件下,其他试验条件同上,改变解吸剂用量,测定金解吸率。结果表明,解吸液用量为 10 mL 时,金解吸率为 90%,而解吸液用量为 20 mL 时,金解吸率达 99% 以上。

3.5.4 淋洗曲线

将负载 $4132 \mu\text{g}$ 金的树脂用 (4% 硫脲+ 1% HCl) 溶液洗脱,每 2 mL 收集一份流出液,分析金含量,绘制淋洗曲线如图 7 所示。该曲线峰形好,前 14 mL 中金解吸量占 90% 以上。表明该树脂吸附金后用硫脲洗脱比较容易和完全。

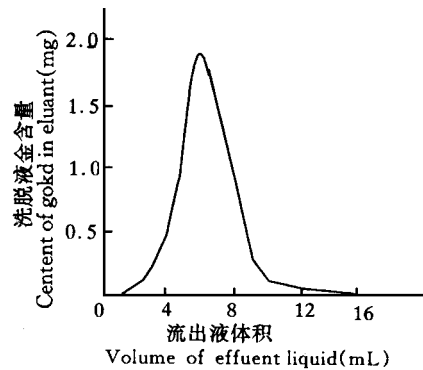


图7 淋洗曲线

Fig. 7 Curve of drip washing

4 结论

用 353E 型阴离子交换树脂从氯水溶液中吸附金是可行的,常见的贱金属离子 Cu、Fe、Pb 等对金的吸附影响不大。在较大的酸度范围内该树脂对金的吸附率都很高,溶液酸性的降低有利于金的吸附。

使用弱酸性硫脲作解吸液 (4% 硫脲+ 1% HCl),使金的解吸与树脂的再生一步完成,操作方便,解吸率高。但硫脲最好现用现配,否则将会降低解吸率。

参考文献

- 1 刘谟禧. 氰化法、硫脲法、水氯化法的比较与展望. 黄金, 1989, 10 (4): 25~ 29.
- 2 斯公敏, 庄尚瑞, 蔡时杰等. 从氯化液中回收金的研究. 贵金属, 1987, 8 (4): 18~ 23.
- 3 马建标, 何炳林. 离子交换树脂在湿法冶金中的应用. 离子交换与吸附, 1993, 9 (3): 250~ 260.
- 4 Bilstou D W, Brooy S R La, Woodwck J T. Symp. Ser. - Australas Lust. Min. Metall., 1984, 36 51~ 60

(责任编辑: 莫鼎新 邓大玉)