

大孔强酸性树脂吸附硫脲金

胡小玲, 张生, 管萍, 张新丽

(西北工业大学化学工程系, 陕西 西安 710072)

摘要:研究了 D072 大孔强酸性阳离子交换树脂从硫脲 $[Tu=CS(NH_2)_2]$ 浸金液中吸附 $Au(Tu)_2^+$ 的性能和机理. 结果表明, pH=2.0 时, 树脂对 $Au(Tu)_2^+$ 有优良的吸附性能, 金的交换容量为 78.95 mg/g (Au/干树脂), 吸附的硫脲金可用乙醇-硫酸水溶液洗脱, 洗脱率可达 96.5%. D072 树脂对 $Au(Tu)_2^+$ 的吸附符合 Langmuir 吸附模型.

关键词:树脂; 硫脲金; 吸附; 洗脱

中图分类号: O652.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2004)05-0397-04

1 前言

金的硫脲浸出是一种可以代替氰化物浸金的非常有效的方法, 是近年来湿法冶金的一个研究热点^[1], 主要集中在金的浸出过程. 对于浸出液中硫脲金的富集与分离, 已通过置换沉淀法、炭吸附和溶剂萃取等方法进行了研究, 但仍有很多问题^[2]. 用离子交换树脂富集分离硫脲金则是一种非常有前途的方法^[3,4].

强酸性阳离子交换树脂对金-硫脲络合物有较好的选择性, 回收率高. 本工作以磺酸基($-SO_3H$)为功能基的苯乙烯型大孔强酸性阳离子交换树脂 D072 为吸附剂, 以乙醇-硫酸水溶液为洗脱剂, 对浸金液中硫脲金的富集进行了系统的研究, 取得了较好的研究结果.

2 实验

2.1 仪器和试剂

WFX-IF2 原子吸收光谱仪, WQF-200 傅立叶红外光谱仪, 722S 型分光光度计, HT-4 型振荡器; 纯金(99.99%), D072 大孔强酸性阳离子交换树脂(南开大学树脂厂).

2.2 分析方法

由原子吸收光谱仪和结晶紫萃取光度法测定金^[5].

2.3 实验方法

树脂使用前需用丙酮回流以除去树脂内的致孔剂等杂质, 再用乙醇处理, 烘干待用.

准确称取一定量的树脂, 定量加入 $Au(Tu)_2^+$ 溶液, 采用静态吸附法, 振荡至吸附平衡, 测定溶液中金平衡浓度, 计算金的吸附量和吸附率.

负载硫脲金的树脂经水洗后装柱, 用一定量的洗涤剂过柱洗脱, 测定洗脱液中金浓度, 计算洗脱率.

3 结果与讨论

3.1 吸附速率

强酸性阳离子交换树脂对硫脲金络合物有较好的吸附选择性. 采用静态吸附法, 测定不同吸

附时间 D072 对 $\text{Au}(\text{Tu})_2^+$ 的吸附率和吸附量, 如表 1, 表明 25°C 时, 在 pH=2.0 的硫脲金溶液中, D072 对 $\text{Au}(\text{Tu})_2^+$ 的吸附平衡时间为 40 min, 吸附率为 98.4%, 吸附量为 73.80 mg/g (Au/干树脂).

表 1 吸附时间与吸附率的关系

Adsorption time (min)	10	20	30	40	50	60
Adsorption rate (%)	30.5	58.8	85.3	98.4	98.2	98.7
Adsorption capacity (mg/g)	22.87	44.10	63.98	73.80	73.65	74.03

Conditions: $C_{\text{Au}^+}=100 \mu\text{g/mL}$, $C_{\text{TU}}=0.2 \text{ mol/L}$, resin 100 mg, $V=75 \text{ mL}$.

3.2 酸度对吸附率的影响

由于硫脲金在酸性溶液中稳定, D072 强酸性阳离子交换树脂在酸性溶液中吸附性能优异, 因此主要研究了 25°C 时 pH=1~6 的硫脲浸金液中, D072 树脂对硫脲金的吸附性能, 结果如表 2.

表 2 吸附率与 pH 值的关系

pH	1	2	3	4	5	6
Adsorption rate (%)	58.1	98.5	97.6	95.3	89.6	85.4
Adsorption capacity (mg/g)	43.58	73.87	73.20	71.48	67.20	64.05

Conditions: $C_{\text{Au}^+}=100 \mu\text{g/mL}$, $C_{\text{TU}}=0.2 \text{ mol/L}$, resin 100 mg, $V=75 \text{ mL}$, adsorption time 40 min.

由于在硫脲浸金液中氧化剂 Fe^{3+} 的存在, 在 pH<1 的强酸性溶液中, 硫脲可被氧化成氨基氰、硫化氢和硫等, 使硫脲金络离子不能稳定存在, 因而吸附率较低; 当 pH=2.0 时, D072 树脂对硫脲金的吸附率有最大值, 为 98.5%. 但随着 pH 值的升高, 吸附率又逐渐下降, 这主要是由于硫脲生成了二硫甲脒 $\text{HN}(\text{NH}_2)\text{CSSC}(\text{NH}_2)\text{NH}$, 而使 $\text{Au}(\text{Tu})_2^+$ 分解所致^[6].



因此 D072 树脂在 pH=2.0~3.0 的硫脲浸金液中吸附较好.

3.3 硫脲浓度对吸附率的影响

硫脲浓度对吸附率的影响结果见表 3. 随着硫脲浓度的增大, 吸附率明显上升, 若金浓度为 50 $\mu\text{g/mL}$, 硫脲浓度小于 0.05 mol/L 时, 吸附率较低. 随着硫脲浓度的增大, 吸附率明显上升; 当硫脲浓度大于 0.1 mol/L 时, 树脂对硫脲金的吸附率可达 97%, 而且基本不变, 由此说明当溶液中金含量为 50 $\mu\text{g/mL}$ 时, 硫脲浓度为 0.1 mol/L 较好.

表 3 硫脲浓度对吸附率的影响

Thiourea concentration (mol/L)	0.01	0.05	0.075	0.10	0.15	0.20
Adsorption rate (%)	80.5	89.3	90.4	97.2	97.3	97.3
Adsorption capacity (mg/g)	30.19	33.49	33.90	36.45	36.49	36.49

Conditions: resin 100 mg, $V=75 \text{ mL}$, adsorption time 40 min, adsorption temperature 25°C.

3.4 静态吸附性能及机理

研究了 25°C 时 D072 树脂在不同浓度的硫脲金溶液中的吸附性能, 得到了吸附 $\text{Au}(\text{Tu})_2^+$ 的吸附等温线. 在 25°C, pH=2.0 的溶液中, $\text{Au}(\text{Tu})_2^+$ 浓度为 350 $\mu\text{g/mL}$ 时, 树脂对硫脲金的吸附达到平衡时, 饱和吸附量为 78.95 mg/g (Au/干树脂), 见图 1, 说明该吸附具有 Langmuir 吸附特征.

对图 1 中的数据进行拟合, 以 Q 表示吸附量, C 表示硫脲金浓度, 以 $Q^{-1}-C^{-1}$ 作图, 可得一直线, 线性相关系数 $r=0.9961$. 通过直线的斜率和截距得到吸附等温方程, 即:

$$\frac{1}{Q} = \frac{0.118}{C} + \frac{1}{80.75} \quad (2)$$

由此方程求得该树脂的饱和吸附量为 80.75 mg/g (Au/干树脂), 与实验测定值基本吻合, 由此进一步说明吸附过程属于 Langmuir 型吸附.

3.5 共存离子对吸附率的影响

硫脲浸金液中常含有 Ag^+ , Fe^{3+} , Cu^{2+} 等共存离子. 在 25°C , $\text{pH}=2.0$, Au^+ , Ag^+ , Fe^{3+} , Cu^{2+} 离子浓度均为 $100 \mu\text{g/mL}$ 的混合溶液中, D072 树脂对硫脲金的吸附率为 97.86%, 表明共存离子对 D072 树脂吸附硫脲金基本没有影响. 这主要是由于虽然共存离子与硫脲也能生成络合物, 但络合物的稳定常数较小^[6]. 由此可见, 共存离子的硫脲络合物均不如硫脲金稳定, 故硫脲对金有一定的选择性. 因此, 共存离子对吸附率的影响不大.

3.6 负载硫脲金树脂的洗脱

研究中用的是强酸性阳离子交换树脂, 因此首先选用不同浓度的 HCl 溶液对负载硫脲金树脂进行洗脱, 结果如表 4 所示. 由表看出, 金的洗脱率随溶液中酸浓度增加而增加, 这是由于 H^+ 浓度越大, 就越易与树脂吸附的硫脲金发生交换, 使硫脲金洗脱下来. 但酸浓度过高, 不利于树脂的再生使用.

表 4 HCl 溶液对载金树脂的洗脱

Table 4 Elution rate of the thiourea gold resin with muriatic acid

HCl concentration (mol/L)	1.0	2.0	3.0	4.0
Elution rate (%)	10.0	29.2	38.6	41.2

以乙醇-水溶液作洗脱剂对负载硫脲金树脂进行洗脱, 但乙醇水溶液的洗脱率仍然很低, 90% 乙醇溶液的洗脱率仅有 8.3%. 根据吸附机理, 在乙醇水溶液中加入少量硫酸, 用乙醇-硫酸-水混合溶液对载硫脲金的树脂进行洗脱. 表 5 表明, 用乙醇-硫酸-水溶液进行洗脱时, 随着乙醇浓度的增大, 硫脲金的洗脱率大大提高. 当洗脱剂中乙醇用量为 80%, H_2SO_4 加入量为 4% 时, 对 D072 载金树脂的洗脱率可高达 96.5%.

表 5 乙醇-硫酸-水溶液对载金树脂的洗脱

Table 5 Elution rate of the thiourea gold resin with alcohol solution

Alcohol concentration (%)	60	70	80	90	100
Elution rate (%)	54.1	73.2	96.5	80.2	8.1

由此可知, 单纯用无机溶剂或有机溶剂很难将硫脲金从强酸性阳离子交换树脂上洗脱下来, 而含有 H^+ 的有机-无机混合溶剂却是良好的洗脱剂. 这可能是由于这种树脂具有疏水性骨架, 树脂内部存在孔道, 加入有机溶剂后, 树脂发生溶胀, 为硫脲金离子在树脂内部的扩散创造了条件, 同时硫脲金离子易与 H^+ 发生交换, 使硫脲金离子从树脂上解吸下来. 由此说明, 在乙醇洗脱液中加入硫酸是必要的.

3.7 树脂的再生

金能与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 生成稳定的络合物 $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, 其 $\lg\beta_2=26.0$ 远远大于 $\text{Au}(\text{Tu})_2^+$ ($\lg\beta_2=21.96$),

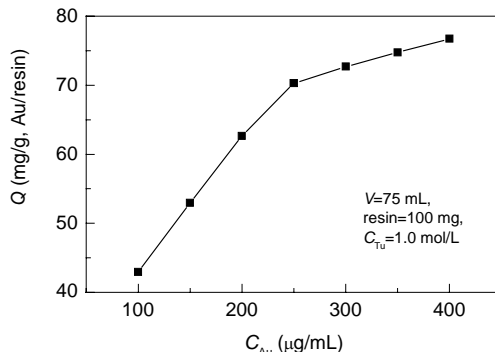


图 1 吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherm line

因此洗脱后的树脂经 5% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浸泡, 将未洗脱的阳离子络合物 $\text{Au}(\text{Tu})_2^+$ 转化为阴离子络合物 $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 从树脂上洗脱下来, 再分别经 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液及水洗涤后即可再生。再生树脂用于硫脲金的吸附, 吸附率基本不变, 结果如表 6。说明 D072 树脂经再生可重复使用。

表 6 再生树脂的吸附能力
Table 6 Adsorptivity of the regenerated resin

Regeneration times	0	1	2	3
Adsorption rate (%)	98.40	97.85	98.63	96.98

Conditions: $C_{\text{Au}}^+ = 100 \mu\text{g/mL}$, $C_{\text{TU}} = 0.2 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 2.0$, resin 100 mg, $V = 75 \text{ mL}$, adsorption time 40 min.

4 结论

- (1) D072 强酸性阳离子交换树脂能有效地吸附硫脲金离子 $\text{Au}(\text{Tu})_2^+$, 25°C 时的饱和吸附容量为 78.95 mg/g (Au/干树脂)。
- (2) D072 树脂对 $\text{Au}(\text{Tu})_2^+$ 的吸附符合 Langmuir 吸附模型。
- (3) 采用乙醇-硫酸-水溶液为洗脱剂, 能有效地对 D072 负载金树脂进行定量洗脱, 洗脱率达 96.5%。
- (4) 使用过的树脂经 5% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液处理可再生。

参考文献:

- [1] 杨大锦, 廖元双, 徐亚非. 硫脲从含黄金黄铁矿中浸金研究 [J]. 黄金, 2002, 23(5): 28-33.
- [2] Deschenes G. 从硫脲溶液中回收金的各种可用技术的研究 [A]. 赵捷. 黄金冶金 [C]. 北京: 原子能出版社, 1988. 461-475.
- [3] 闫英桃, 刘建, 付照明. 酸性溶液中回收硫脲金 [J]. 贵金属, 1998, 19(1): 21-25.
- [4] Riveros P A, Cooper W C. 用离子交换法回收金和银 [A]. 赵捷. 黄金冶金 [C]. 北京: 原子能出版社, 1988. 476-489.
- [5] 李玲颖, 许晓文. 结晶紫萃取光度法测定金 [J]. 化学试剂, 1983, 5(4): 205-209.
- [6] 黎鼎鑫, 王永录. 贵金属提取与精炼 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 2000. 125.

Adsorption of Thiourea Gold in Acidic Thiourea Leaching Liquor by D072 Macroporous Strong Acid Resin

HU Xiao-ling, ZHANG Sheng, GUAN Ping, ZHANG Xin-li

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shanxi 710072, China)

Abstract: The adsorption and exchange properties of thiourea gold complex by D072 macroporous strong acidic resin from a weak acid solution were investigated. The results showed that resin D072 could effectively adsorb $\text{Au}(\text{Tu})_2^+$ ions (Tu=thiourea) at 25 °C. The static saturated adsorption capacity of the resin could reach 78.95 mg/g (Au/resin). The adsorption rate was 98.4%. The loaded resin could be qualitatively eluted with 94% alcohol, 2% sulfuric acid solution and 4% water, the elution rate of thiourea gold was 96.5%. The adsorption isotherm line was of the Langmuir type. The eluted resin was regenerated with 5% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution. The adsorption capacity of the regenerated resin was uniform.

Key words: resin; thiourea gold; adsorption; elution