doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.08.010

树脂吸附柠檬酸盐-硫代硫酸盐浸出液中的银

康立佳,谢锋,王伟,路殿坤,陈俊南

(东北大学 冶金学院,沈阳 110819)

摘要:铜-柠檬酸盐-硫代硫酸盐溶液是一种具有应用潜力的绿色浸金体系。研究了利用 D301 离子交换树脂从柠檬酸盐-硫代硫酸盐溶液中吸附银络合物的工艺可行性。考察了溶液 pH、柠檬酸盐和硫代硫酸盐浓度及硝酸根对银吸附效果的影响。结果表明,硫代硫酸银络合物树脂吸附为均匀位点的单层吸附,符合准二级吸附动力学。柠檬酸和硝酸根均抑制树脂对硫代硫酸银离子的吸附,当溶液 pH 大于 12 时,D301 树脂对硫代硫酸银离子的吸附容量急剧降低。研究结果明确了吸附过程的控速步骤及主要影响因素,为进一步实现硫代硫酸盐-柠檬酸溶液中的重贵金属回收提供了理论和技术基础。

关键词:硫代硫酸盐;柠檬酸盐;离子交换树脂;银;回收;D301

中图分类号:TF832　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2022)08-0059-06

Resin Adsorption of Silver in Citrate-Thiosulfate Leaching Solution

KANG Li-jia, XIE Feng, WANG Wei, LU Dian-kun, CHEN Jun-nan

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Copper-citrate-thiosulfate solution is a green gold leaching system with potential application. Technological feasibility of adsorbing silver complex from citrate-thiosulfate solution with D301 ion exchange resin was studied. Effects of pH value of solution, concentration of citrate and thiosulfate, and nitrate on silver adsorption were investigated. The results show that adsorption of silver thiosulfate complex in resin is monolayer adsorption with uniform site, which conforms to the quasi-second-order adsorption kinetics. Both citric acid and nitrate inhibite the adsorption of silver thiosulfate ions. When the pH value of solution is greater than 12, the adsorption capacity of D301 resin for silver thiosulfate ions drops sharply. The results show that the speed control steps and the main influencing factors of the adsorption process are clear, which provides a theoretical and technical basis for the recovery of heavy metals and precious metals from thiosulfate-citric acid solution.

Key words: thiosulfate; citrate; ion exchange resin; silver; recovery; D301

黄金行业主要采用氰化工艺从矿石中提取金,氰化物的潜在环境危害是该工艺面临巨大挑战,因此国内外相关研究人员开发了不同种类的非氰浸出药剂[1-4],如硫脲、硫氰酸盐、硫代硫酸盐和卤化物等。硫代硫酸盐是处理金矿的氰化物的一种很有应用前景的替代试剂,它的成本相对较低,试剂毒性危害相对较小,能与矿石中的金、银等形成较强的络合物,并且具有较快的浸出动力学[5-6]。铜-柠檬酸盐-

收稿日期:2022-03-25

基金项目:中央高校基本科研业务费资助项目(N182502044)

作者简介:康立佳(1997-),女,硕士研究生;**通信作者**:谢锋(1970-),男,教授,博士生导师

硫代硫酸盐浸金体系是一种具有应用潜力的绿色无毒环保的浸金体系[7-8]，柠檬酸盐作为添加剂与铜硫代硫酸盐协同作用，可有效浸出矿石中的金和银，浸出效果优异，对环境污染较小，具有良好的发展前景。然而目前对于从该浸出体系中回收贵金属的方法尚未见详细报导。

近年来树脂吸附剂由于其结构的可调控性、易再生等优点被应用于重金属的回收。NICOL 等[9]评述了不同阴离子交换树脂从硫代硫酸盐浸出液和矿浆中回收金的有效性。国内外不同厂家生产的部分强碱性树脂已在黄金行业广泛应用，如 ECA34 树脂(YZA304)和 D201 树脂，都可应用于电镀废水、氰化金、氰化液中重贵金属的回收。但是，关于从硫代硫酸盐浸出体系中回收重贵金属的研究较匮乏。

本文研究了利用弱碱性阴离子树脂 D301 从含银柠檬酸盐-硫代硫酸盐溶液中回收银的工艺可行性。旨在通过络合阴离子与阴离子交换树脂发生的离子交换作用，阐明银-硫代硫酸盐络合物在 D301 树脂上的吸附机理，以达到回收柠檬酸盐-硫代硫酸盐溶液中的贵金属银的目的。通过不同络合阴离子形成条件实现共存重金属阳离子分离，实现铜-柠檬酸盐-硫代硫酸盐浸金体系中重贵金属的分别回收。

1　试验部分

1.1　试剂

硫代硫酸钠、硝酸银、柠檬酸钠、五水硫酸铜、盐酸、氢氧化钠等均为分析纯试剂。

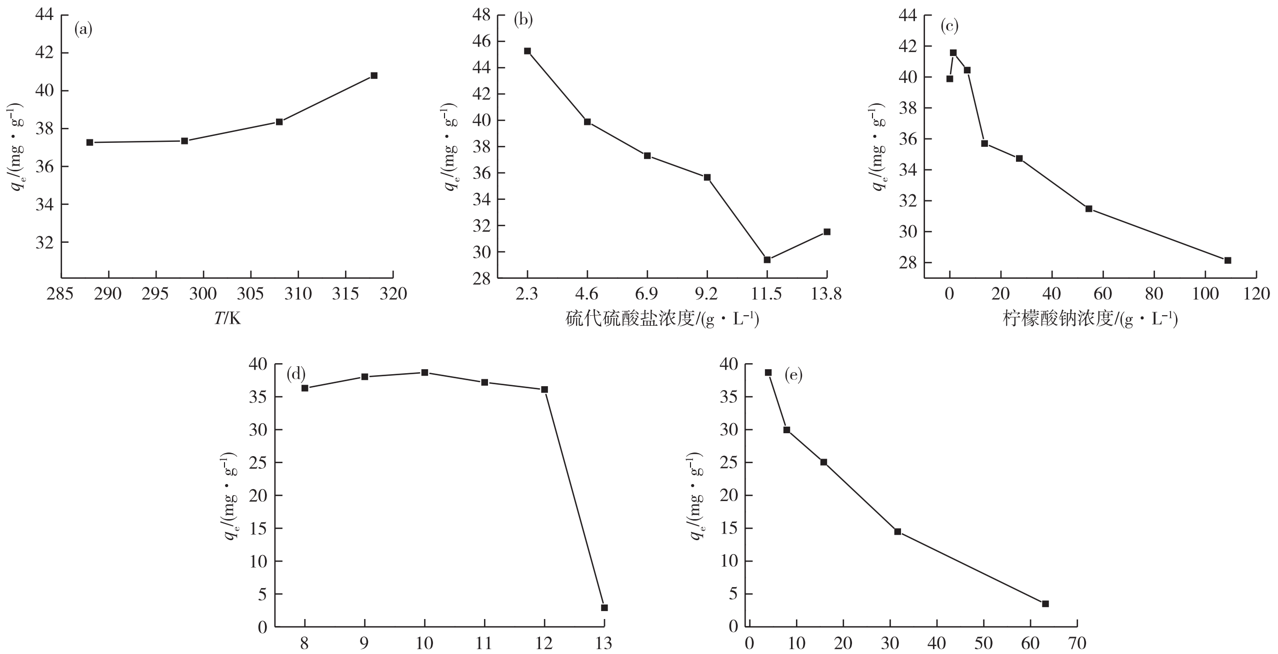
1.2　试验方法

测试前，将 D301 树脂进行预处理，取一定量的树脂用饱和 NaCl 溶液进行浸泡，3 h 后洗涤过滤，再用 5%的 NaOH 溶液浸泡 6 h，过滤洗涤至中性，最后用 5%的盐酸溶液浸泡 6 h，取出树脂洗涤至中性，浸泡在去离子水中待用。配制初始浓度 500 mg/L 的银-硫代硫酸盐溶液，用 D301 树脂进行静态吸附。考察时间、温度、硫代硫酸盐用量、柠檬酸盐用量、溶液 pH、硝酸根浓度对吸附量的影响。溶液中银含量采用火焰原子分光光度计测定。

2　结果与讨论

2.1　吸附条件影响

在树脂量 0.5 g、吸附接触时间 4 h 的条件下，研究了温度、硫代硫酸盐浓度、柠檬酸盐浓度、pH、硝酸根浓度对银吸附量的影响，试验结果见图 1。由图 1a 可知，温度升高有利于银的吸附，可初步判定银硫代硫酸盐络合物在树脂吸附过程为吸热反应。由图 1b 和图 1c 可知，提高硫代硫酸盐与柠檬酸盐浓度显著抑制银在 D301 树脂上的吸附，这主要



(a)温度；(b)硫代硫酸盐浓度；(c)柠檬酸盐浓度；(d)pH；(e)硝酸根浓度

图 1　试验条件对银吸附量的影响

Fig. 1　Effects of experimental factors on silver adsorption capacity

是由于硫代硫酸根离子和柠檬酸根离子的浓度升高，游离的硫代硫酸根离子和柠檬酸根离子会优先与树脂表面的吸附活性点结合，从而会导致银硫代硫酸盐络合物的吸附量变少。由图 1d 可知，溶液 pH 在 8～12 内，其对银在树脂上的吸附基本无影响，但当溶液 pH 大于 12 后，银的吸附量显著下降，这可能是由于弱碱树脂中银的负荷量显著下降，聚合物基体上的官能团在强碱性溶液中倾向于以游离碱的形式存在，从而丧失了离子交换能力[10]。由于在配置的含银溶液中，引入了少量的 NO_3^-，为此考察其对 D301 树脂吸附 Ag 与硫代硫酸盐络合物的影响。由图 1e 可见，随着硝酸根离子浓度增大，银吸附量呈逐渐下降趋势，可能是 NO_3^- 与银硫代硫酸盐络合物发生竞争交换吸附所致[11]。

2.2　吸附过程热力学

2.2.1　吸附等温线

一定温度下平衡吸附量 q_e(式 1)与平衡浓度 C_e 之间的关系一般用吸附等温线描述，本文考察了 D301 树脂在 288、298、308 K 下对银-硫代硫酸盐络合物吸附的影响，并绘制相应的吸附等温线(图 2)。分别采用 Langmuir 方程变形式(式 2)和 Freundlich 方程式(式 3)对图 2 数据进行拟合[12-13]，拟合得到的模型系数见表 1。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{1}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \tag{2}$$

$$\ln q_e = aC_e^b \tag{3}$$

式中，q_e为树脂的平衡吸附量(mg/g)；V 为溶液体积(L)；m 为树脂(湿树脂)质量(g)；C_0 和 C_e 分别为溶液中银含量的初始浓度和平衡浓度(mg/L)；q_m 为树脂的最大吸附量(mg/g)。

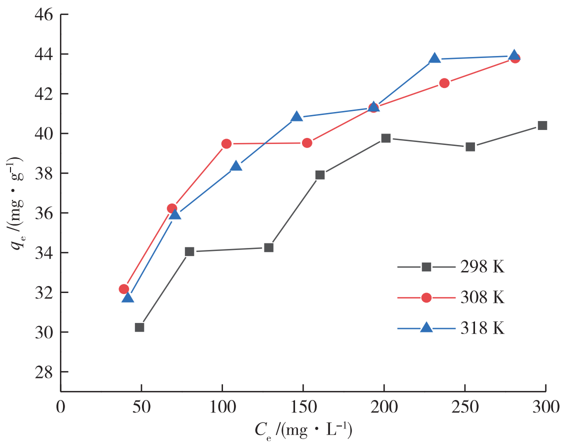


图 2　不同温度下 D301 树脂吸附银的等温线

Fig. 2　Isotherms of silver adsorption on D301 resin at different temperatures

由表 1 可知，Langmuir 方程式回归相关系数(R)更高，更适用于表达该吸附过程，因此，D301 对银络合物的吸附呈单分子层吸附，吸附质表面的结合位点匀称分布且具有等同亲和力[14]。在 298、308、318 K 条件下 K_L 分别为 0.04、0.05 和 0.04 L/mg，q_m 分别为 43.50、46.08 和 47.35 mg/g，q_m 随温度升高而增大，即温度升高有利于吸附进行，表明该吸附反应可能是吸热过程。

表 1　吸附等温线模型参数

Table 1　Isotherm parameters of model

温度/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	K_L/(L · mg^{-1})	q_m/(mg · g^{-1})	R	a	b	R
298	0.04	43.50	0.997	16.39	0.16	0.926
308	0.05	46.08	0.998	19.24	0.15	0.951
318	0.04	47.35	0.999	18.58	0.16	0.974

2.2.2　吸附热力学计算

通过 Langmuir 模型拟获得了 K_L，通过 K_L 可以计算 D301 树脂在不同吸附温度下吉布斯自由能 ΔG，如方程(4)所示，将式 4 带入 Van′t Hoffs 方程可得式 5：

$$\Delta G = -\mathrm{R}T\ln K_L \tag{4}$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{\mathrm{R}} - \frac{\Delta H}{\mathrm{R}T} \tag{5}$$

式中，T 为绝对温度(K)；R 为气体常数(8.314 J · mol^{-1} · K^{-1})；ΔH 和 ΔS 分别为吸附过程的焓变和吸附熵。

不同温度下 $\ln K_L \sim 1/T$ 拟合结果见表 2。从表 2 可见，在 3 个温度下的 ΔG 都小于零，表明吸附可以自发进行。吸附反应 $\Delta H > 0$，表明反应过程吸热，升高温度有利于 D301 树脂吸附银硫代硫酸盐络合物，显示了存在化学吸附的特点，吸附试验结果也证实了这一点。熵值增大和自由能降低是吸附反应的推动力[15]。$\Delta S > 0$ 表明树脂表面还存在化学吸附。

表2　不同温度下吸附热力学参数

Table 2　Thermodynamic parameters for adsorption at different temperatures

温度/K	K_L/(L·mg^{-1})	ΔG/(kJ·mol^{-1})	ΔH/(kJ·mol^{-1})	ΔS/(J·mol^{-1}·K^{-1})
298	24.40	−7.91		
308	19.33	−7.58	1.791	31.564
318	23.08	−8.30		

2.3　吸附过程动力学

研究了不同温度下利用D301树脂吸附银硫代硫酸盐络合物的吸附动力学，结果如图3所示，在前2小时吸附速率较快，吸附时间超过2小时后，随着时间的增加银吸附速率逐渐放缓，在4小时内基本达到吸附平衡。

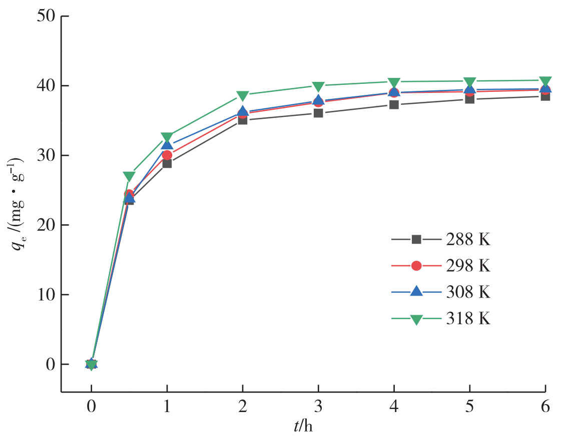


图3　接触时间对银吸附量的影响

Fig. 3　Effect of contact time on silver adsorption capacity

将树脂对银硫代硫酸盐络合物的吸附过程分别采用准一级动力学方程(式6)、准二级动力学方程(式7)进行拟合，结果见图4。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{6}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{7}$$

式中，q_t为t时刻的吸附量(mg/g)；k_1、k_2分别为准一级和准二级动力学方程速率常数；t为吸附时间(h)。

根据图4拟合曲线的R^2可知，准二级动力学方程的拟合效果更好，R^2值在0.999以上。因此，D301树脂吸附银-硫代硫酸盐络合物符合准二级动力学方程，证明该吸附过程为化学吸附过程[16]。

为确定树脂吸附银硫代硫酸盐络合物的离子交换过程的控制步骤，将288、298、308、318 K下银硫代硫酸盐络合物在D301树脂上的吸附用动态边界

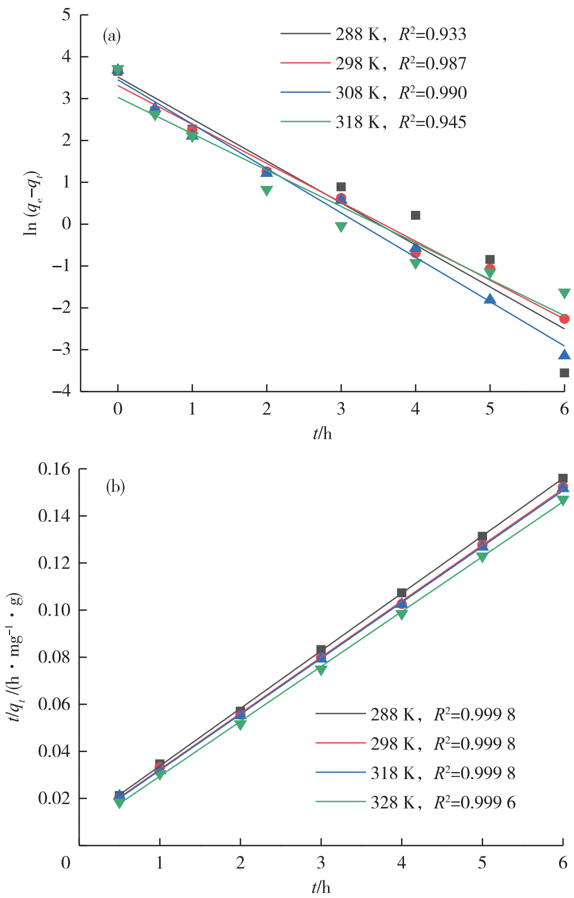


图4　不同温度下D301树脂在银硫代硫酸盐溶液中吸附银的线性拟合曲线

Fig. 4　Linear fitting curves of silver adsorption on D301 resin in silver thiosulfate solution at different temperatures

模型[16]进行拟合，拟合结果如图5所示。动边界模型方程式如下。

液膜扩散控制：

$$F = kt \tag{8}$$

颗粒扩散控制：

$$1 - 3(1-F)^{2/3} + 2(1-F) = kt \tag{9}$$

化学反应控制：

$$1 - (1-F)^{1/3} = kt \tag{10}$$

式中，F为离子交换度；k为反应速率常数。

由图5可知，化学反应控制拟合结果较好，表明

D301 树脂吸附银硫代硫酸盐络合物过程受化学反应速率的影响最大。由拟合数据可知,吸附过程不由单一过程步骤控制,应是液膜扩散、颗粒扩散和化学反应共同作用的结果。

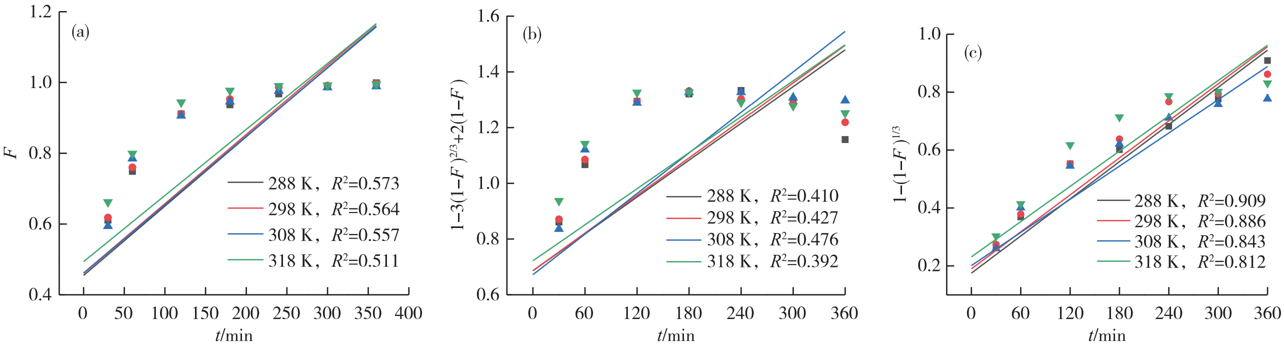


图 5　D301 树脂不同温度下吸附银的液膜扩散控制(a)、颗粒扩散控制(b)和化学反应控制(c)模型拟合曲线

Fig. 5　Model fitting curves of silver adsorption on D301 resin by liquid film diffusion control(a), particle diffusion control(b), and chemical reaction control(c) at various temperatures

3　结论

1)通过用弱碱性阴离子交换树脂对银硫代硫酸盐溶液进行了吸附条件试验,确定了 pH、温度、柠檬酸、硫代硫酸盐以及硝酸根对吸附量的影响。

2)在研究的温度范围内,银硫代硫酸盐络合物在 D301 树脂上的吸附符合 Langmuir 等温吸附方程。

3)吸附自由能变 $\Delta G<0$,吸附焓变 $\Delta H>0$,表明 D301 树脂吸附银硫代硫酸盐络合物在热力学上可以自发进行,吸附过程是吸热反应,升高温度有利于吸附的进行。

4)D301 树脂吸附银硫代硫酸盐络合物的反应控速步骤为液膜扩散、颗粒扩散和化学反应几个过程共同作用的结果,其中受化学反应控制影响最大。

参考文献

[1] HILSON G, MONHEMIUS A J. Alternatives to cyanide in the gold mining industry: What prospects for the future[J]. Journal of Cleaner Production, 2006, 14(12/13): 1158-1167.

[2] SENANAYAKE G. Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems: Critical issues on fundamentals and applications[J]. Minerals Engineering, 2004, 17(6): 785-801.

[3] FLEMING C A, MCMULLEN J, THOMAS K G, et al. Recent advances in the development of an alternative to the cyanidation process: Thiosulfate leaching and resin in pulp[J]. Minerals & Metallurgical Processing, 2003, 20(1): 1-9.

[4] 郭海宁,陈杜娟,苗梁.某氰化浸金尾渣中铅锌综合回收选矿试验研究[J].有色金属(选矿部分),2021(5):60-66.
GUO H N, CHEN D J, MIAO L. Mineral processing experimental study on comprehensive recovery of lead and zinc from a gold cyanide leaching tailings[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2021(5): 60-66.

[5] MUIR D M, AYLMORE M G. Thiosulphate as an alternative to cyanide for gold processing: Issues and impediments[J]. Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2004, 113(1): 2-12.

[6] 邓卓,李齐,陈俊南,等.超声波对硫代硫酸盐浸金体系稳定性的影响[J].有色金属(冶炼部分),2021(7):42-48.
DENG Z, LI Q, CHEN J N, et al. Effect of ultrasound on copper ammonia thiosulfate gold leaching system[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(7): 42-48.

[7] WANG J, XIE F, WANG W, et al. Leaching of gold from a free milling gold ore in copper-citrate-thiosulfate solutions at elevated temperatures[J]. Minerals Engineering, 2020, 155(1/2/3): 106476. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106476.

[8] WANG J, XIE F, WANG W, et al. Eco-friendly leaching of gold from a carbonaceous gold concentrate in copper-citrate-thiosulfate solutions[J]. Hydrometallurgy, 2020, 191: 105204. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.105204.

[9] NICOL M J, O' MALLEY G. Recovering gold from thiosulfate leach pulps via ion exchange[J]. JOM, 2002, 54(10): 44-46.

[10] ZHANG H G, DREISINGER D B. The adsorption of

gold and copper onto ion-exchange resins from ammoniacal thiosulfate solutions[J]. Hydrometallurgy, 2002, 66(1/2/3): 67-76.

[11] 崔鹏,唐轩宇,李双涛. 弱碱性离子交换树脂 D301 分离低浓度甲酸的研究[J]. 离子交换与吸附, 2011, 27(6): 502-510.
CUI P, TANG X Y, LI S T. Separation of low concentration formic acid with weak basic ion exchange resin D301[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2011, 27(6): 502-510.

[12] 陶大峻,张磊,吴伟杰,等. 阴离子树脂 D02 吸附 2-酮基-L-古龙酸的热力学和动力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2007(6): 498-505.
TAO D J, ZHANG L, WU W J, et al. Thermodynamic and kinetic studies on adsorption of 2-ketol-L-colonic acid on anionic resin D02[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2007(6): 498-505.

[13] 丁燕,高柏,杨芬,等. 临水河河流沉积物对铀的吸附行为研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(11): 96-106.
DING Y, GAO B, YANG F, et al. Study on adsorption behavior of uranium in river sediments of Linshui River[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2021(11): 96-106.

[14] SHARMA Y C, SRIVASTAVA V, UPADHYAY S N, et al. Alumina nanoparticles for the removal of Ni(Ⅱ) from aqueous solutions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(21): 8095-8100.

[15] 张绍成. 离子交换与吸附研究方法[J]. 盐湖研究, 1994(1): 74-81.
ZHANG S C. Ion exchange and adsorption research methods[J]. Journal of Salt Lake Research, 1994(1): 74-81.

[16] 石西昌,张志兵,周喜诚,等. $MnO_2 \cdot 0.5H_2O$ 的固相法制备及其对 Li^+ 的吸附动力学[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(11): 3135-3143.
SHI X C, ZHANG Z B, ZHOU X C, et al. Preparation of $MnO_2 \cdot 0.5H_2O$ by solid state method and its adsorption kinetics for Li^+[J]. The Chinses Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(11): 3135-3143.

[17] 付云枫,肖清贵,高毅颖,等. 离子交换树脂从辉钼矿酸性浸出液中直接提取 Mo(Ⅵ)的静态和动态吸附研究[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(8): 1660-1669.
FU Y F, XIAO Q G, GAO Y Y, et al. Static and dynamic adsorption of Mo(Ⅵ) directly extracted from molybdenite acid leaching solution by ion exchange resin[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(8): 1660-1669.