

F 树脂吸附沉金后液中贵金属的试验研究

房孟钊^{1,2}, 李 伟^{1,2}

(1. 大冶有色金属有限责任公司, 湖北 黄石 435002;
2. 有色金属冶金与循环利用湖北省重点实验室, 湖北 黄石 435002)

[摘 要] 大冶有色金属有限责任公司冶炼厂的铜阳极泥经处理后生成的沉金后液中含有少部分的 Au 与大部分 Pt 与 Pd, 为提高贵金属的回收率, 公司选择在沉金后液中直接回收贵金属, 进行了大量试验。试验采用二级交换柱设备探索了 F 树脂对沉金后液中 Au、Pt、Pd 贵金属离子的吸附情况, 试验结果表明: F 树脂对 Pt 离子的吸附效果一般, 对 Au 离子与 Pd 离子的吸附效果较好; 在 0~300 h 之间, 一级树脂交换柱对 Au 离子与 Pd 离子的吸附效果较好; 在 120~300 h 之间, 二级交换柱吸附 Pt 离子的效果较好; 在 120~430 h 之间, 二级交换柱树脂吸附后液中 Au 与 Pd 的离子浓度很低; 温度和流速对 F 树脂对 Pd 离子的吸附效果影响不大; 降低流速和提高原液的吸附温度, 可以提高 F 树脂对 Pt 离子的吸附效果。

[关键词] F 树脂; 二级交换柱; 沉金后液; 吸附; 贵金属回收; Pt 离子; Au 离子; Pd 离子

[中图分类号] TF811; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)02-0086-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.02.017

大冶有色金属有限责任公司(以下简称“公司”)冶炼厂对铜阳极泥焙烧得到蒸硒渣, 对蒸硒渣脱铜得到分铜渣, 对分铜渣提金, 得到分金液, 对分金液进行沉金^[1], 在沉金工序中, 通过电位的控制判断亚硫酸钠还原分金液的终点, 但是分金液中仍有少部分的 Au 与大部分 Pt 与 Pd 未被还原沉淀, 进入沉金后液中。目前针对沉金后液中贵金属的回收, 主要采用调 pH 值, 锌粉还原的方式使贵金属与碲一起沉淀到铂钯精矿中^[2], 再对铂钯精矿处理分离贵金属与碲^[3], 此方法造成沉金后液中贵金属较为分散, 不利于综合回收。

为了降低成本, 提高贵金属的回收率, 公司选择在沉金后液中直接回收贵金属。初步试验不考虑其他金属的影响, 只探索采用 F 树脂对沉金后液中 Au、Pt、Pd 贵金属离子的吸附情况, 以期为后期的工业化设计提供技术依据^[4-12]。

1 试验

1.1 试验原料

公司冶炼厂稀贵车间沉金工序产生的沉金后液中含有比较丰富的 Au、Pt、Pd 等贵金属, 各金属成分如表 1 所示。

表 1 沉金后液成分

| 成分 | Au | Pt | Pd | Cu | Ag | Se | Te | As |
|----|-------|------|-------|-------------|-----|---------|-------------|-----------|
| 含量 | 20~70 | 4~10 | 20~80 | 3 000~5 000 | 0~5 | 100~400 | 4 000~9 000 | 500~2 000 |

1.2 试验方法

沉金后液采用两级吸附试验: ①沉金后液先通

过 5 μm 的滤芯过滤, 过滤掉溶液中微小颗粒与水解物; ②过滤后液只通过一级交换柱树脂进行吸附试验, 二级交换柱树脂未运行, 通过调整进液速度、温度与运行时间, 分析一级交换柱树脂对金、铂、钯的吸附效果及贵金属饱和顺序; ③当出现一种贵金属离子吸附饱和时, 立即启动串联的二级交换柱树脂, 开始与一级交换柱树脂同时吸附贵金属离子, 通

[作者简介] 房孟钊(1988—), 男, 汉族, 河南荥阳人, 硕士研究生, 冶金工程师, 主要从事有色金属冶金方面的工作。E-mail: 269338425@qq.com。

[收稿日期] 2020-07-31

过调整进液速度、温度与运行时间,分析二级交换柱树脂对金、铂、钯的吸附效果及贵金属饱和次序,为后期的工业化设计提供技术依据;④经过吸附后的饱和树脂,从树脂柱取下后,送至专业的冶炼厂,进行焚烧以回收其中的贵金属。

1.3 试验装置

试验选用的树脂为F树脂(特制研发),树脂颗粒大小在350~650 μm之间,是一种具有能与特定金属离子选择性配位的功能基高分子材料新型螯合树脂,具有对贵金属离子键合强度大,选择性高等优点,对Au、Pt、Pd的吸附容量分别约为700~900 mg/g、500~700 mg/g、700~800 mg/g。试验装置示意图见图1。

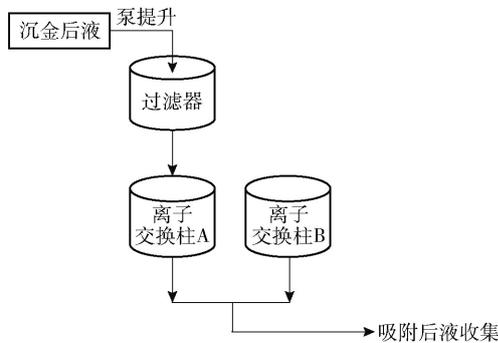


图1 试验装置示意图

2 结果与讨论

2.1 树脂吸附探索试验

2.1.1 一级交换柱树脂吸附试验

将F树脂装满体积为9.3 L的交换柱;用硫酸将一定量的自来水调节至pH值为2;取46.5 L调节后的自来水清洗树脂交换柱,清洗流速控制在55.8 L/h。

做完准备工作后,即可开始一级交换柱树脂吸附试验。通过计量泵,将沉金后液流经5 μm的滤芯;过滤后液通入树脂柱,流速控制在10.23 L/h;取吸附后液样,分析其中Au、Pt和Pd的含量,试验结果见表2。

从表2可以看出:沉金后液经过过滤后,贵金属几乎无损失;在吸附初始阶段,F树脂对Au、Pt和Pd都有着很好的吸附效果;随着吸附反应的进行,在吸附到150.66 L的时候,Pt开始突破。Pt突破的原因可能与沉金后液流速过快以及吸附温度低有关,但该条件下,树脂对Au、Pd依然有着很好的吸附效果。

表2 树脂吸附试验结果

| 样品名称 | 累计体积/ L | Au/ mg·L ⁻¹ | Pt/ mg·L ⁻¹ | Pd/ mg·L ⁻¹ |
|---------|------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 沉金后液 | — | 22 | 5.9 | 45 |
| 过滤后液 | — | 21 | 5.7 | 44 |
| 吸附后液样1 | 29.76 | 0.7 | 0.3 | 0.6 |
| 吸附后液样2 | 60.45 | 0.5 | 0.1 | 0.3 |
| 吸附后液样3 | 150.66 | 0.1 | 3.9 | 0.1 |
| 吸附后液样4 | 237.15 | 0 | 4.0 | 0 |
| 吸附后液样5 | 302.25 | 0 | 4.11 | 0 |
| 吸附后液样6 | 375.72 | 0 | 4.92 | 0 |
| 吸附后液样7 | 436.17 | 0 | 4.90 | 0 |
| 吸附后液样8 | 968.13 | 0 | 5.12 | 0 |
| 吸附后液样9 | 1 078.8 | 0.03 | 5.13 | 0.41 |
| 吸附后液样10 | 1 130.88 | 0.10 | 5.13 | 0.42 |
| 吸附后液样11 | 1 352.22 | 0.13 | 5.19 | 0.43 |
| 吸附后液样12 | 1 482.42 | 0.08 | 0.54 | 0 |
| 吸附后液样13 | 1 512.18 | 0.05 | 0.29 | 0 |
| 吸附后液样14 | 1 522.41 | 0.03 | 0.14 | 0 |
| 吸附后液样15 | 1 734.45 | 0 | 0.11 | 0 |
| 吸附后液样16 | 1 864.65 | 0 | 0.08 | 0 |
| 吸附后液样17 | 2 083.2 | 0 | 0.07 | 0 |
| 吸附后液样18 | 2 221.77 | 0 | 0 | 0 |
| 吸附后液样19 | 2 489.61 | 0 | 0 | 0 |
| 吸附后液样20 | 2 631.9 | 0 | 0 | 0 |
| 吸附后液样21 | 2 757.45 | 0 | 0 | 0 |
| 吸附后液样22 | 2 971.35 | 0 | 0 | 0 |
| 吸附后液样23 | 3 040.17 | 0 | 0.3 | 0.61 |
| 吸附后液样24 | 3 154.56 | 0 | 1.74 | 0.42 |
| 吸附后液样25 | 3 224.31 | 0 | 1.96 | 0.37 |
| 吸附后液样26 | 3 305.22 | 0 | 2.59 | 0.21 |
| 吸附后液样27 | 3 587.94 | 0.49 | 2.61 | 0.11 |
| 吸附后液样28 | 3 690.24 | 0.59 | 3.29 | 0.17 |
| 吸附后液样29 | 3 849.27 | 0.87 | 3.33 | 0.16 |
| 吸附后液样30 | 3 916.23 | 1.12 | 3.51 | 0.21 |

2.1.2 一级+二级交换柱树脂吸附试验

在吸附进行到1 352.22 L时,一级交换柱出水中的Au和Pd开始发生突破,这时启动二级交换柱树脂,同时调整进液流速至0.93 L/h时,F树脂对溶液中的Pt有着很好的吸附效果。在吸附进行到3 040.17 L时,一级交换柱顶端树脂明显开始变白,而且白色树脂带在逐渐增加,可能是树脂发生了部分自解析现象。试验在进行到3 916.23 L时,二级交换柱出水中Au含量显著上升,说明Au开始突破二级交换柱树脂的吸附,此时暂停试验。通过数据

发现,Pt 在试验刚进行不久,就开始突破,说明可能与吸附流速过快以及吸附反应温度低等因素有关。

2.2 探索试验结果分析

图 2、图 3 分别为树脂吸附后液中 Au、Pt、Pd 的离子浓度与一级树脂交换柱、一级 + 二级树脂交换柱吸附时间的关系变化情况。

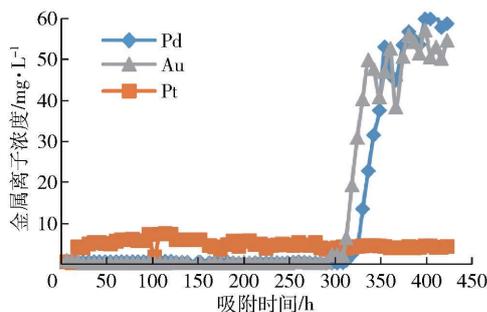


图 2 一级交换柱吸附曲线图

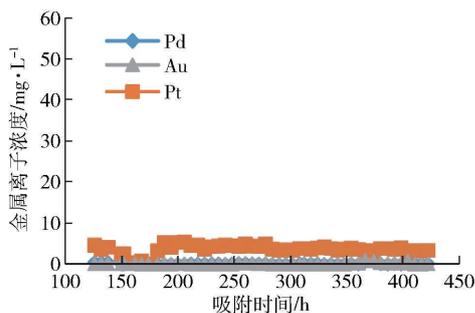


图 3 一级 + 二级交换柱吸附曲线图

因为沉金后液中 Au、Pd 的离子浓度比 Pt 高很多,所以图中无法真正显示出 Pt 的离子浓度变化,因此只分析 Au 与 Pd 的离子浓度变化情况。吸附时间为 0 ~ 300 h 时,一级树脂交换柱吸附后液中 Au、Pd 的离子浓度很低,基本没有变化;在一级树脂交换柱吸附时间超过 300 h 后,吸附后液中的 Au、Pd 开始突破,离子浓度越来越高,甚至超过原液中的离子浓度,这可能是树脂出现部分自解析导致。在树脂吸附运行到 120 h 时,启动二级树脂交换柱,吸附时间为 120 ~ 430 h 时,吸附后液中 Au、Pd 的离子浓度很低,几乎保持不变。

图 4、图 5 分别为一级树脂交换柱与二级树脂交换柱吸附的 Au、Pt、Pd 的总量与吸附时间的关系变化情况。

吸附时间为 0 ~ 300 h 时,一级树脂交换柱吸附的 Au、Pd 的总量不断增加;300 h 后,一级树脂交换柱吸附 Au 的总量保持不变,Pd 的总量开始下降,说明一部分树脂上吸附的 Pd 可能自解析到溶液中。

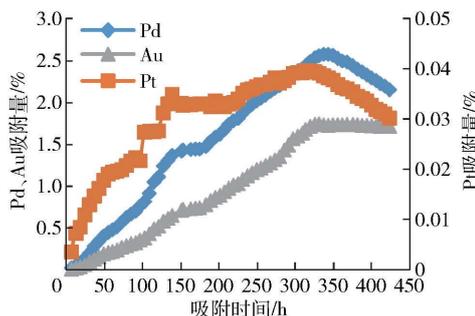


图 4 一级交换柱金属吸附量曲线图

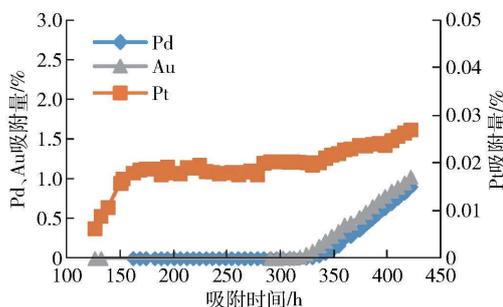


图 5 二级交换柱金属吸附量曲线图

吸附时间为 0 ~ 120 h 时,一级树脂交换柱吸附 Pt 的总量逐渐增加;吸附时间为 120 ~ 200 h 时,一级交换树脂吸附 Pt 的总量保持不变,说明此时 Pt 已经突破树脂吸附;吸附时间为 200 ~ 300 h 时,调整了进液速度,一级交换树脂吸附 Pt 的总量又开始增加,说明树脂吸附 Pt 的效果与进液速度有很大关系。300 h 后,一级交换树脂吸附 Pt 的总量开始下降,说明 Pt 开始突破一级交换树脂吸附。

在吸附时间为 120 h 时,启动二级交换柱树脂。吸附时间为 120 ~ 330 h 时,二级交换树脂吸附 Au、Pd 的总量保持不变,且很少;330 h 后,二级交换树脂吸附的 Au、Pd 的总量逐渐增加,说明沉金后液中的 Au、Pd 开始突破一级树脂交换柱的吸附。吸附时间为 120 ~ 150 h 时,二级交换柱吸附 Pt 的总量在不断增加,说明沉金后液中 Pt 已突破一级树脂交换柱的吸附;吸附时间为 150 ~ 300 h 时,二级交换柱吸附的 Pt 总量虽然有所增加,但增加的幅度较小,说明调整进液速度后,一级树脂交换柱对 Pt 的吸附效果得到提高且比较稳定;300 h 后,二级交换柱吸附的 Pt 总量迅速增加,说明此时沉金后液中 Pt 再次开始突破一级树脂交换柱的吸附。

2.3 树脂吸附后液中 Pt 与 Pd 的吸附试验

通过前面对沉金后液的树脂吸附探索试验,证明树脂对 Au、Pd 的吸附效果很好,但是 F 树脂

对 Pt 的吸附不是很理想,考虑到 Pt 与 Pd 金属性质很接近,所以通过小型体积的树脂再次验证 F 树脂对 Pt 与 Pd 的吸附能力。由于树脂体积较小,实验采用吸附后液循环的方式进入树脂,通过调节进液流速,分别在常温和恒温(40 ~ 50 °C)的条件下做了两组对比试验,继续验证树脂 F 对 Pt 与 Pd 的吸附效果。

2.3.1 树脂常温吸附 Pt 与 Pd 的试验

用 F 树脂装满体积约为 125 mL 的交换柱,装载完毕并用 625 mL 的稀酸(pH = 2)对树脂预处理,即可开始进液,用蠕动泵提升前期已经被树脂柱吸附过的吸附后液流经树脂柱。

1) 进液流速先控制在 375 mL/h,在此流速下吸附 80 min 并取样化验。

2) 调节进液流速为 125 mL/h,在此流速下吸附 120 min 并取样化验。

3) 然后调节进液流速为 62.5 mL/h,在此流速下吸附 240 min 并取样化验。

4) 继续调节进水流速至 12.5 mL/h,在此流速下进水吸附 1 200 min 并取样化验用于后续分析。

5) 然后继续调节进水流速至 62.5 mL/h,在此流速下进水吸附 240 min 并取样化验。

6) 继续调节进水流速至 125 mL/h,在此流速下进水吸附 120 min 并取样化验。

7) 最后调高进水流速至 375 mL/h,在此流速下进水吸附 80 min 并取样化验后结束此轮试验。

试验结果见表 3。F 树脂常温吸附动力试验,对 Pd 的吸附效果较好,与流速关系不大;在吸附流速降到 62.5 ~ 12.5 mL/h 时,树脂对 Pt 的吸附效果有了显著的提升,经过树脂吸附后,吸附尾液中 Pt 的含量可在 0.4 mg/L 以下,达到预期的要求。

表 3 常温下树脂吸附 Pt 与 Pd 的结果

| 样品名称 | 取样 时间间隔/ min | 实际 收集体 积/mL | 流速/ mL·h ⁻¹ | 吸附尾液成分/ mg·L ⁻¹ | |
|--------|--------------------|-------------------|---------------------------|-------------------------------|---------|
| | | | | Pt | Pd |
| 吸附后液尾液 | — | — | — | 5.043 9 | 0.213 |
| 吸附后液 1 | 80 | 128 | 375 | 0.438 8 | 0.060 5 |
| 吸附后液 2 | 120 | 124 | 125 | 0.695 6 | 0.207 9 |
| 吸附后液 3 | 240 | 110 | 62.5 | 0.374 3 | 0.111 4 |
| 吸附后液 4 | 1 200 | 158 | 12.5 | 0.431 8 | 0.124 3 |
| 吸附后液 5 | 240 | 110 | 62.5 | 1.124 3 | 0.030 2 |
| 吸附后液 6 | 120 | 124 | 125 | 2.639 8 | 0.345 9 |
| 吸附后液 7 | 80 | 123 | 375 | 3.341 | 0.293 9 |

2.3.2 树脂恒温吸附 Pt 与 Pd 的试验

用 F 树脂装满体积约为 125 mL 的交换柱,装载完毕并用 625 mL 的稀酸(pH = 2)对树脂预处理,把前期已经被树脂柱吸附过的吸附后液放入到 40 ~ 50 °C 恒温水浴中,预先设定后控制温度并通过相应的加热装置,使其温度保持恒定。准备工作完毕后即可开始进液,用蠕动泵提升经过中试树脂柱吸附后的尾液流经树脂柱。

1) 控制进液流速在 375 mL/h,在此流速下吸附 80 min 并取样化验。

2) 调节进液流速为 125 mL/h,在此流速下吸附 120 min 并取样化验。

3) 调节进液流速为 62.5 mL/h,在此流速下吸附 240 min 并取样化验。

4) 调节进液流速至 12.5 mL/h,在此流速下吸附 1 200 min 并取样化验。

5) 调节进液流速至 62.5 mL,在此流速下吸附 240 min 并取样化验。

6) 调节进液流速至 125 mL/h,在此流速下吸附 120 min 并取样化验。

7) 调高进液流速至 375 mL/h,在此流速下吸附 80 min 并取样化验后结束试验。

试验结果见表 4, F 树脂恒温吸附动力试验表明:树脂对 Pd 的吸附效果很好,与流速、温度关系不大;树脂对 Pt 的吸附效果相比于常温有了较大的提升,在吸附流速为 12.5 mL/h 的情况下,其吸附效果最好,吸附尾液中 Pt 的含量甚至达到 0.1 mg/L 以下,完全达到预期的要求。

表 4 树脂吸附恒温下的动力学结果

| 样品名称 | 取样 时间间隔/ min | 实际 收集体 积/mL | 流速/ mL·h ⁻¹ | 吸附尾液成分/ mg·L ⁻¹ | |
|--------|--------------------|-------------------|---------------------------|-------------------------------|---------|
| | | | | Pt | Pd |
| 吸附后液尾液 | — | — | — | 4.567 | 0.074 6 |
| 吸附后液 1 | 80 | 127 | 375 | 0.278 8 | 0.029 7 |
| 吸附后液 2 | 120 | 130 | 125 | 0.331 | 0 |
| 吸附后液 3 | 240 | 113 | 62.5 | 0.175 6 | 0 |
| 吸附后液 4 | 1 200 | 163 | 12.5 | 0.093 5 | 0 |
| 吸附后液 5 | 240 | 113 | 62.5 | 0.725 7 | 0 |
| 吸附后液 6 | 120 | 127 | 12.5 | 1.852 4 | 0 |
| 吸附后液 7 | 80 | 127 | 375 | 2.027 4 | 0.004 9 |

2.3.3 树脂常温与恒温下对 Pt 吸附的对比分析

如图 6 所示,在恒温(40 ~ 50 °C)条件下, F 树脂对 Pt 的吸附效果要优于常温条件下进行的试验,

在流速降至 12.5 mL/h 时,恒温条件下树脂对 Pt 的吸附效果要优于常温条件下树脂对 Pt 的吸附。

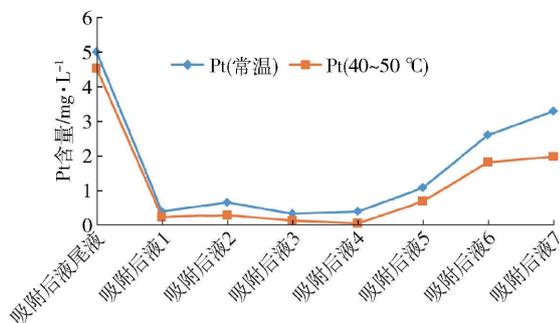


图6 树脂常温与恒温下对 Pt 吸附动力对比曲线

3 结论

1) 通过 F 树脂吸附试验结果, F 树脂对 Pt 的吸附效果一般, 溶液中 Pt 离子容易突破树脂的吸附, 但 F 树脂对 Au 与 Pd 的吸附效果较好。

2) 在树脂吸附运行过程中, 在 0 ~ 300 h 之间, 一级树脂交换柱对 Au 与 Pd 的吸附效果较好, 超过 300 h, 树脂吸附后液中的 Au 与 Pd 开始突破一级交换柱树脂的吸附; 在 0 ~ 120 h 之间, 一级交换柱树脂吸附 Pt 的效果较好, 超过 120 h, 树脂后液中的 Pt 开始突破一级交换柱树脂的吸附, 启动二级交换柱树脂, 在 120 ~ 300 h 之间, 二级交换柱吸附 Pt 的效果较好, 在 120 ~ 430 h 之间, 吸附后液中的 Au 与 Pd 的离子浓度很低。

3) 通过 F 树脂对 Pd 的吸附动力学试验, 树脂对 Pd 的吸附效果与温度、流速因素影响不大。

4) 通过 F 树脂对 Pt 的吸附动力学试验, 通过降低流速和提高原液的吸附温度在 40 ~ 50 °C, 树脂对 Pt 有很好的吸附效果。

[参考文献]

- [1] 房孟钊. 分金后液中有价金属回收工艺参数的优化研究[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2021, (1): 38-41.
- [2] 房孟钊, 方准, 赵浩然. 从沉金后液中回收铂的试验探索[J]. 中国有色冶金, 2020, 10(5): 87-92.
- [3] 房孟钊, 方准, 赵浩然. 铂钯精矿酸浸工序优化生产实践[J]. 硫酸工业, 2020, 11(11): 19-23.
- [4] 贾晓东, 宋宏儒, 吴建明. 采用 H1 树脂吸附贵金属实验探究[J]. 铜业工程, 2015, 1(131): 20-23.
- [5] 李飞, 鲍长利, 张建会. 贵金属吸附预富集的新进展[J]. 冶金分析, 2008, 28(10): 43-48.
- [6] 李华昌, 屈太原, 何飞顶. 贵金属元素分离富集技术进展[J]. 中国无机分析化学, 2011, 3(1): 7-12.
- [7] 罗瑶, 贺昕, 熊晓东, 等. 离子交换法除去高纯铂中杂质离子的研究[J]. 贵金属, 2013, 11(34): 1-3.
- [8] 李曦, 赵雷康, 张超灿. 巯基胺型树脂的合成及其对贵金属离子吸附性能研究[J]. 化学与生物工程, 2000, 17(1): 13-14.
- [9] 李伟, 余珊, 房孟钊, 等. 树脂吸附法从沉金后液中回收金铂钯的实践[J]. 湖南有色金属, 2019, 6(35): 29-32.
- [10] 唐清华, 孙琳, 张江, 等. 水杨酸-硫脲树脂的合成及其对贵金属离子的吸附性能[J]. 烟台师范学院学报(自然科学版), 2005, 21(2): 133-135.
- [11] 王帅, 钟宏, 王仲南, 等. 选择性吸附贵金属离子的螯合树脂的研究进展[J]. 应用化工, 2010, 5(39): 747-750.
- [12] 罗婷. 某矿井下水处理厂水质提标工艺试验研究及工业应用[J]. 有色冶金节能, 2020, 36(6): 67-70, 76

Experimental research on F-resin adsorbing precious metals in precipitated gold solution

FANG Meng-zhao, LI Wei

Abstract: The precipitated gold solution from the copper anode slime treatment process in the smelter of Daye Non-ferrous Metals Co. Ltd. contains a small part of Au and most of Pt and Pd. In order to improve the recovery rate of precious metals, the company chose to recover precious metals directly from the precipitated gold solution and carried out a large number of experiments. The adsorption of F-resin on Au, Pt, Pd noble metal ions in gold precipitation solution was studied by two-stage exchange column equipment, and the following conclusions were reached. The adsorption effect of F-resin on Pt ion is general, and the adsorption effect on Au ion and Pd ion is better; in the range of 0 ~ 300 h, the adsorption of Au and Pd ions in the primary resin exchange column is better; in the range of 120 ~ 300 h, the adsorption of Pt ions in the secondary exchange column is better; between 120 and 430 h, the ion concentration of Au and Pd in the solution after adsorption by secondary exchange column resin is very low; temperature and flow rate have little effect on the adsorption of Pd by F resin; reducing the flow rate and increasing the adsorption temperature of the raw solution can improve the adsorption effect of F-resin on Pt ions.

Key words: F-resin; two-stage exchange column; precipitated gold solution; adsorption; precious metal recovery; Pt ion; Au ion; Pd ion