

超声波从载金炭上解吸金的作用研究

周崇松¹, 范必威², 彭娟^{3*}

(1. 湘南稀贵金属化合物及其应用湖南省重点实验室, 湖南 郴州 423000;

2. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 成都 610059; 3. 昆明贵研药业有限公司, 昆明 650106)

摘 要: 在不添加氰化物的乙醇蒸馏解吸体系中, 采用超声波法从载金炭上解析回收金, 以探索超声波的作用。结果表明, 超声波的机械物理作用对解吸作用影响不大; 在不超过 70℃ 的温和条件下, 乙醇等有机小分子和 NaOH 等碱能显著促进超声波的解吸金作用, 可能是超声波促进了解吸液产生自由基, 乙醇或碱通过捕获初级自由基产生次级自由基, 消耗溶液中溶解氧, 增强体系的还原氛围; 当解吸液接近沸腾温度时, 乙醇和 NaOH 不能显著促进超声波的解吸作用, 超声波与升高温度在金解吸过程中具有相似的作用。

关键词: 物理化学; 载金炭; 乙醇; 超声波; 解吸; 自由基

中图分类号: O644.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)03-0032-05

Study on the Effect of Ultrasonic for Elution of Gold from Gold-loaded Carbon

ZHOU Chongsong¹, FAN Biwei², PENG Juan^{3*}

(1. Hunan Province Key Laboratory of Xiangnan Rare-Precious Metals Compounds and Applications, Chenzhou 423000, Hunan, China;

2. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

3. Kunming Guiyan Pharmaceutical Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Based on the system of ethanol distillation elution without adding cyanide, ultrasonic was used to desorb gold from gold-loaded carbons to explore the function of ultrasonic on the process of gold desorption. The results indicated that mechanical and physical functions of ultrasonic have little effects on desorption of gold. At the mild condition (temperature<70℃), ethanol and NaOH could significantly accelerate the formation of radicals. It might promote the production of radicals in desorption solution, and ethanol and NaOH formed the secondary radicals by capturing the primary radicals leading to the reduction of dissolved oxygen and the increase of reductibility in elution solution. When the temperature is close to the boiling temperature of eluting solution, both ethanol and NaOH could not promote the rate of gold elution, and it indicates that the ultrasonic and temperature increase have similar effects on the desorption process of gold.

Key words: physical chemistry; gold-loaded carbon; ethanol; ultrasonic; elution; radicals

炭浆法提金是湿法冶金中回收利用金的主要工艺^[1], 添加碱性氰化物情况下, CN⁻和 OH⁻等小离子与金氰络合物发生离子交换而从载金炭上解吸金。超声波可应用于冶金工业, 张斌^[2-3]、赵文焕^[4-5]等

研究超声波辅助冶金发现超声波强化了金、银精矿氰化浸出过程和氯化浸出过程, 加快浸金速率, 同时提高金浸出率, 但超声波的促进作用尚不清楚。Feng D 等^[6]的研究表明, 在存在氰化物的常规金解

收稿日期: 2014-10-15

基金项目: 国家自然科学基金(21273190)和郴州市科技计划项目(2012cj034)。

第一作者: 周崇松, 男, 博士, 讲师, 研究方向: 冶金环保。E-mail: youandi2008@163.com

*通讯作者: 彭娟, 女, 工程师, 研究方向: 贵金属资源的开发和利用。E-mail: ynpengjuan@163.com

吸液中, 添加超声波作用表现一定的效果, 符合非离子交换作用的解吸机理特征。

一般认为超声波空化把声场能量集中起来, 然后伴随空化泡崩溃而在极小空间内将其释放出来, 使之在正常温度与压力的液体介质中产生异乎寻常的高温(5000 K)和高压(5×10^7 Pa), 形成所谓“热点”, 可以启动新的化学反应通道, 骤增化学反应速度^[7]。因而, 大多研究认为超声波在湿法冶金中的作用机理是加速了“机械”传质作用, 也就是说, 在液体中形成空化现象时, 不但出现具有湍流特性的水力学急流, 降低外扩散阻力, 而且出现固体被破坏消除表面薄膜, 在晶体中聚集各类缺陷等现象, 从而强化溶液和固体毛细孔或微孔中的传质等^[2, 8]。

超声波的化学作用机制研究较少, 认为只在氧化-还原反应中, 超声波能离解水产生活性的 H_2O_2 等物质^[7]。本文在成熟的不添加氰化物的乙醇蒸馏解吸金工艺基础上, 研究超声波对金解吸的影响, 探索超声波的作用机理。

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

① 自制蒸馏解吸装置: 由解吸柱和冷凝器组成; ② 超级恒温槽: 温度控制精度为 0.5°C ; ③ 椰壳载金炭: 某黄金生产单位提供, 载金量 4692 g/t ; ④ 超声波清洗器: KQ5200DB 型数控 (频率: 40 kHz), 昆山市超声仪器有限公司; ⑤ GGX-6 型火焰原子吸收分光光度计; ⑥ 氢氧化钠、无水乙醇、盐酸和硝酸均为分析纯, 单质金粉为光谱纯。

1.2 实验方法^[9]

实验解吸过程包括 2 个阶段: 预处理和浸出。

预处理: 称取一定量生产单位提供的载金炭于解吸柱中, 加入含有乙醇和 NaOH 的预处理液(液固比为 2:1), 加热充分反应一段时间, 然后将炭与贵液分离, 所得炭为预处理炭, 供浸出使用。

浸出: 将预处理炭用新的解吸液(只含有乙醇的溶液), 在设定温度条件下浸泡一段时间, 然后将炭与贵液分离, 所得炭为尾炭。

实验中评价金解吸效果是用解吸后的尾炭含金品位来衡量, 尾炭采用灰化法处理, 然后用原子吸收光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 预处理液中乙醇用量对解吸率的影响

预处理实验使用 3.5% NaOH (m/V , 下同)为预处理液, 设定 70°C 预处理 1 h , 不进行后续的浸出阶段, 直接考察预处理液中乙醇用量、有无超声波作用对解吸率的影响, 结果如图 1 所示。

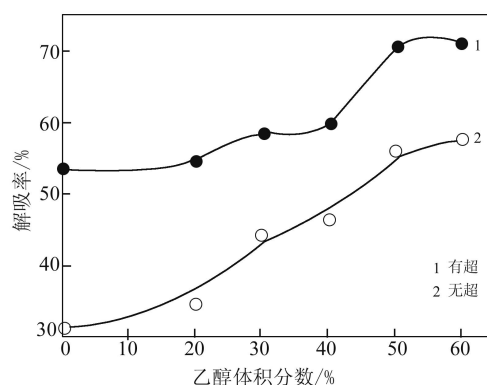


图 1 乙醇用量对解吸率的影响

Fig.1 Effect of ethanol on elution ratio

图 1 结果表明, 金解吸率与乙醇用量密切关联。一方面, 无论是否存在超声波作用, 增加乙醇体积分数均能提高金解吸率, 但乙醇体积分数达 50% 后增加不明显。可能是乙醇有利于在活性炭微孔表面的传质过程, 增大了金氰络合物在活性炭内部和界面上的传质系数^[10]。

另一方面, 在实验的乙醇用量范围内, 超声波对金解吸的促进作用明显, 解吸率绝对值平均提高了 16.20% , 其中无乙醇时提高幅度最大。

2.2 预处理液中 NaOH 用量对解吸率的影响

固定预处理液中乙醇浓度(体积分数 40%), 设定 70°C 预处理 1 h , 不进行后续浸出阶段, 直接考查预处理液中 NaOH 用量、有无超声波作用对金解吸率的影响, 结果如图 2 所示。从图 2 可知, 无超声波作用时, NaOH 用量在 $0\% \sim 5.0\%$ 范围内, 解吸率随 NaOH 用量的增大而明显增大; 超过 5% 之后, NaOH 用量的增加对解吸率无明显影响。范必威等人^[10]的研究表明, NaOH 是无氰解吸液中的关键成分, OH 类似于 CN 活化小分子, 可与载金炭上的

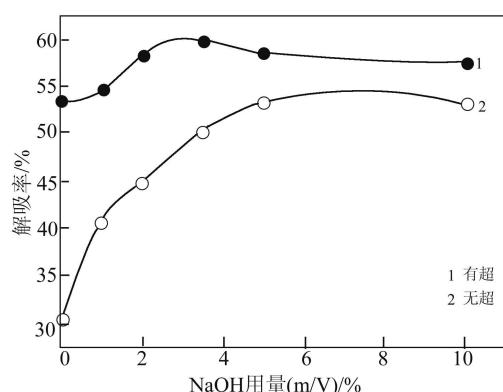
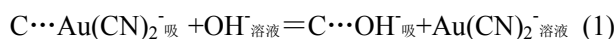


图 2 NaOH 用量对解吸率的影响

Fig.2 Effect of NaOH on elution ratio

金氰络合物发生交换:



NaOH 用量的增加可加快这种交换过程, 增强解吸效果; 但 NaOH 用量过高时, 强碱性环境可能不利于解吸。

有超声波作用时, 其解吸率显著高于无超声波时; 实验范围内, 其最低的解吸率也高于无超声波时的最高解吸率。但在有超声波作用时, NaOH 用量在 0%~10% 范围内对金解吸率的影响较复杂, NaOH 用量增大先促进金的解吸, 但后略有下降, 3.5% NaOH 为合适用量。这可能是在超声波作用下除了 OH^- 与 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的离子交换作用外, 还存在其它的解吸方式。

2.3 超声波、乙醇和 NaOH 的作用对比

在 70℃ 下, 只进行 1 h 的预处理后, 比较 40% (V/V) 乙醇、3.5% NaOH 和超声波 (40 kHz) 等三种因素对金解吸的影响差异, 结果见表 1。

表 1 超声波、乙醇和碱对金解析的影响

Tab.1 The effect of ultrasonic, ethanol and alkali on elution

of gold				
考察因素	40%乙醇	3.5%NaOH	超声波作用	解吸率/%
施加情况	×	×	×	26.96
	√	×	×	30.55
	×	√	×	31.42
	×	×	√	28.69
	√	√	×	48.40
	√	×	√	53.57
	×	√	√	53.67
	√	√	√	59.34

由表 1 可见, 考察单因素, 只加入乙醇、只加入 NaOH、或只存在超声波作用时, 其解吸率分别提高了 3.59%、4.46%、1.73%, 表明单独一种因素对金解吸影响很小, 特别是超声波的机械物理作用促进金解吸的作用非常有限。考察双因素, 同时加入乙醇与 NaOH 解吸率提高了 21.44%; 加入乙醇同时又有超声波作用时解吸率提高了 26.61%; 加入 NaOH 同时又有超声波作用时解吸率提高了 26.71%; 表明任意双因素之间共同作用对金解吸均存在协同作用, 同时表明超声波对金解吸的促进作用有赖于乙醇和 NaOH。同时施加 3 种因素, 解吸率提高了 32.38%, 三者的协同作用较双因素作用最高解吸率提高约 5.6%, 表明只要存在乙醇或 NaOH, 超声波的作用即可显著提高, 但三者联合的协同作用不够明显。

2.4 温度对解吸的影响

固定预处理液为 40%乙醇+3.5% NaOH, 预处理 1 h, 不进行后续的浸出过程, 考察解吸温度对解吸率的影响, 结果如图 3 所示。

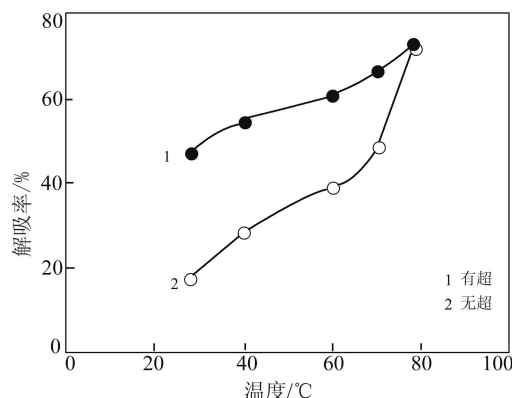


图 3 温度对解吸率的影响

Fig.3 Effect of temperature on elution ratio

由图 3 可见, 温度越高, 金的解吸率越大。一方面, 金在活性炭上的解吸是吸热过程, 提高温度将使反应向着有利于解吸方向进行; 另一方面, 温度升高促进了传质速率, 使解吸速度更快。在低于 70℃ 时, 超声波能明显促进金的解吸; 当温度为 78℃ 时超声波的促进作用非常微弱。这表明不同的温度条件下, 超声波对金解吸率的影响是不一样的。温度为 78℃ 时, 解吸液已处于沸腾状态, 温度可显著提高传质速率, 所以超声波作用不明显。而在较温和的条件时, 由于超声波的“聚能效应”使得活

性炭分子比基准态分子能够获得更多的能量, 导致吸附平衡等温线降低, 即强化解吸, 这说明超声波和升高温度具有相似的作用^[1]。因此, 在解吸温度不高的较温和条件下超声波法从载金炭上解吸金具有可行性。

2.5 解吸动力学曲线

在乙醇蒸馏解吸金工艺^[9]基础上, 将载金炭用 40%乙醇+3.5% NaOH 的预处理液在 70℃预处理 3 h, 所得预处理炭然后再用 40%乙醇的浸出液在 70℃浸出 3 h, 分析解吸率随着处理时间的变化研究了超声波法从载金炭解吸金的动力学行为。解吸动力学曲线如图 4 所示。

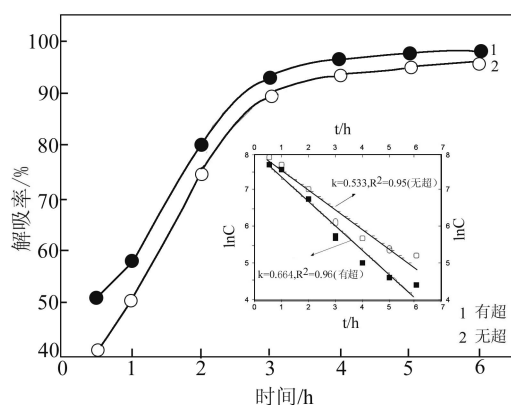


图 4 解吸金的动力学曲线

Fig.4 Kinetics curve of gold elution

从图 4 中可知, 超声波能加快金解吸过程而提高金的解吸率, 没有超声波作用解吸 6 h 后尾炭仍然含金 184 g/t, 而有超声波解吸 4 h 后尾炭含金 157 g/t, 超声波解吸 6 h 可使尾炭品位低于 100 g/t。但是从解吸动力学曲线的变化趋势来看, 有无超声波对解吸动力学的影响基本相同。将尾炭含金品位与解吸时间用一级反应动力学方程拟合发现有无超声波作用时解吸动力学均具有良好的线性关系(见图 4 中内插图), 有超声波的直线斜率绝对值略大于无超声波的直线, 表明有超声波作用的解吸速率比无超声波时更快一些。

2.6 超声波的作用探讨

相对传统的载金炭解吸工艺方法, NaOH 的 OH⁻离子交换被吸附的金氰络合物^[1, 12], 而乙醇加速活性炭微孔和表面的传质过程, 从而促进了金的解吸^[10]。超声波使液体介质中微泡增多和剧烈碰撞, 破坏固体的表面膜, 即成穴作用, 其产生的瞬间高温和高压能够减弱金氰络合物与活性炭之间的物理和化学结合, 从而强化了金的解吸过程^[11]。也有人

认为超声波引起的成穴作用可以引起液体介质中化学和物理性质的变化, 而成穴作用伴随着自由基的生成, 引起进一步的化学反应^[6-7]。乙醇不但可以降低超声波成穴的阈值, 而且能够捕获初级自由基形成次级自由基, 从而更易于与溶解氧反应, 且可在活性炭表面活性点与金氰络合物相互竞争, 从而促进金氰络合物的解吸^[6, 9]。

从以上实验结果可知, 在较温和的温度条件下(温度不超过 70℃), 当解吸过程中乙醇和 NaOH 都不添加时, 超声波机械物理作用仅提高了解吸率 1.73%, 因此超声波的机械物理作用对金解吸作用非常有限^[13]。体系存在乙醇或 NaOH 时, 超声波能在较短解吸时间内大幅度地提高解吸率, 表明超声波作用时依赖于乙醇或 NaOH。这符合乙醇或 NaOH 在超声波作用下能促进自由基的产生、传递(次级自由基的生成)等过程^[6], 从而消耗溶液中溶解氧, 增强体系的还原氛围。在解吸液接近沸腾温度时, 即使同时存在乙醇和 NaOH, 超声波的作用却几乎可以忽略, 超声波和升高温度在提高金解吸率方面具有相似的作用。有无超声波时解吸动力学均符合一级反应动力学, 有超声波的速率常数略高于无超声波的速率常数, 所以能在 6 h 内尾炭金品位降到 100 g/t 以下。更多微观的超声波法解吸机理还需要深入的研究。

3 结论

通过对超声波对金解吸过程影响的研究发现:

- (1) 超声波的机械物理作用对载金炭中金的解吸效果不明显。
- (2) 乙醇或 NaOH 是强化超声波解吸金作用的物质基础, 这可能是源于自由基的作用。
- (3) 超声波作用与高温在促进金解吸方面具有相似的作用。
- (4) 有无超声波作用时金解吸过程均符合一级反应动力学方程。

参考文献:

- [1] 黄怀国, 张卿, 林鸿汉. 难选冶金矿提取工艺工业应用现状[J]. 黄金科学技术, 2013, 21(1): 71-77.
- Huang Huaiguo, Zhang Qing, Lin Honghan. Research and application status of extraction technology for the refractory of gold ore[J]. Gold Science and Technology, 2013, 21(1): 71-77.

- [2] 张斌, 陈启元. 超声波在湿法冶金中的应用进展[J]. 湿法冶金, 2001, 20(3): 113-115.
Zhang Bin, Chen Qiyuan. The application advancement of ultrasonic in hydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy of China, 2001, 20(3): 113-115.
- [3] 戴曦, 张传福. 超声空化与过程强化[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2001(1): 20-22.
Dai Xi, Zhang Chuanfu. Ultrasonic cavitation and process intensification[J]. Nonferrous Metals: Extrative Metallurgy, 2001(1): 20-22.
- [4] 杨声海, 陈永明, 杨建广, 等. 湿法制备纳米结构银研究进展[J]. 贵金属, 2006, 27(3): 58-74.
Yang Shenghai, Chen Yongming, Yang Jianguang, et al. Some advances in silver nanostructures prepared by hydro-processes[J]. Precious Metals, 2006, 27(3): 58-74.
- [5] 赵文焕. 强化氯化法提取金银工艺研究[J]. 湿法冶金, 1996, 15(1): 24-33.
- [6] Feng D, Tan H, Van Deventer J S J. Ultrasonic elution of gold from activated carbon[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(3): 335-342.
- [7] Chakma S, Moholkar V S. Mechanistic features of ultrasonic desorption of aromatic pollutants[J]. Chemistry Engineering Journal, 2011, 175: 356-367.
- [8] Son Y, Lim M, Khim J, et al. Acoustic emission spectra and sonochemical activity in a 36 kHz sonoreactor[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2012, 19(1): 16-21.
- [9] 周崇松. 金在活性炭上的吸附和解吸行为研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2005.
Zhou Chongsong. Studies on Adsorption and Desorption of Gold on Activated Carbon[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2005.
- [10] 范必威, 林海玲, 白智纲. 从载金炭上解吸金的无氰解吸工艺研究—乙醇蒸馏法[J]. 黄金, 1998, 19(8): 33-37.
Fan Biwei, Lin Hailing, Bai Zhigang. Study on technology of desorbing gold in gold-loaded carbon by ethanol distillation method without cyanide[J]. Gold, 1998, 19(8): 33-37.
- [11] 郭平生, 华贲, 李忠. 超声波场强化解吸的机理分析[J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(6): 614-620.
Guo Pingsheng, Hua Ben, Li Zhong. Mechanism analysis of desorption enhancement by ultrasonic field[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2002, 16(6): 614-620.
- [12] 王仕兴, 彭金辉, 张立波, 等. 超声波强化氧化法浸金的研究[J]. 贵金属, 2014, 35(s1): 19-22.
Wang Shixing, Peng Jinhui, Zhang Libo, et al. Ultrasonic enhancing cyanidation method of leaching of gold[J]. Precious Metals, 2014, 35(s1): 19-22.
- [13] Tuulmets A, Piiskop S, Järvi J, et al. Sonication effects on non-radical reactions: A sonochemistry beyond the cavitation?[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2014, 21(3): 997-1001.

【上接第 31 页】

- [12] 孙文达. 分银渣中贵金属的回收[J]. 资源再生, 2009(4): 46-47.
Sun Wenda. Precious metals recovery in silver separating residue[J]. Resource Recycling, 2009(4): 46-47.
- [13] 梁晓春, 薛光. 从高铜、铅金精矿中氰化提取金、银的试验研究[J]. 黄金, 2006, 27(8): 36-38.
Liang Xiaochun, Xue Guang. Experiment investigation on cyanidation for recovering gold and silver from gold concentrates containing high copper and lead[J]. Gold, 2006, 27(8): 36-38.
- [14] 王瑞祥, 曾斌, 余攀, 等. 从难处理金精矿中氰化浸出金、银试验研究[J]. 黄金, 2013, 34(8): 53-55.
Wang Ruixiang, Zeng Bin, Yu Pan, et al. Experiment research on and silver extraction from refractory gold concentrates[J]. Gold, 2013, 34(8): 53-55.
- [15] 汪莉, 胡永平. 试论氧化浸出中银浸出率低的原因及提高银浸出率的途径[J]. 黄金, 2001, 22(1): 35-38.
Wang Li, Hu Yongping. Discussion on the cause of low silver leaching rate taken place in gold and silver cyanide leaching and ways to increase it[J]. Gold, 2001, 22(1): 35-38.