

黄金提取新工艺

(译文集)

Huang jin
Tiqu
Xingongyi

Au

原子能出版社

23
13

黄金提取新工艺

(译文集)

黄孔宣 柯家骏 等译
孙方玖 柯家骏 校

原子能出版社

内 容 简 介

本书主要包括：硫脲浸出、生物预氧化、树脂吸附和溶剂萃取等新工艺、新流程；各种难浸矿石，诸如碳质矿石、复合硫化物矿石、金属共生矿石等的处理方法；利用制粒技术提高堆浸效率，以及高寒地区的堆浸技术；氰化-炭浆工艺的新进展；提金过程中的环境和安全问题等。全书共选收文章33篇，均选自国外1985和1986年有关会议录和出版物。本书内容丰富，实用性强，反映了国外黄金开发的最新成果。

本书所论及的技术对从事黄金开发以及冶金、化工、环保、原子能等部门的工程技术人员，设计、科研人员和各类采金者均有借鉴与参考价值。本书也可供有关院校师生参考。

黄金提取新工艺

(译文集)

黄孔宣 柯家骏 等译

孙方玖 柯家骏 校

责任编辑 汪忠明

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092 1/16 ·印张20.5·字数499千字

1989年9月北京第一版·1989年9月北京第一次印刷

印数1—1110

ISBN 7-5022-0126-2

TF·2 定价：16.90元

编 者 的 话

为了促进和配合我国黄金开发工作,根据当前黄金选冶技术的发展动向和趋势,我们组织编译了这本《黄金提取新工艺》文集。本文集共收入33篇文章,包括下述五个部分:

1. 新工艺、新流程——硫脲浸出,生物预氧化,树脂吸附和溶剂萃取等;
2. 难浸矿石的处理——各种难浸矿石,诸如碳质矿石、复合硫化物矿石、各种金属共生矿石等的处理方法,如高温氯化法等;
3. 堆浸技术——如何利用制粒技术提高堆浸效率,以及高寒地区如何进行堆浸等;
4. 氰化-炭浆工艺的新进展;
5. 提金过程中的环境与安全问题——如过滤机洗涤的安全问题,含氰废水的生化处理,砷在工艺废物中的稳定性等。

成书过程中,我们得到了冶金部黄金局、武警黄金指挥部杨达理同志、中国科学院化工冶金研究所柯家骏同志、冶金部情报总所国外黄金参考编辑部黄孔宣同志、核工业部黄金办公室吴荷泽同志、中国核学会矿冶学会戴孟彬同志的支持与帮助。在此谨致谢意!

参加本书翻译的有:黄孔宣、柯家骏、张镛、李世谅、蒙星辉、高绣雯、石庆元、张恩海等。孙方玖、柯家骏担任本书的审校,对于他们所给予的支持在此一并表示谢意!

由于时间紧迫,我们初次接触有关黄金方面的工作,错误在所难免,欢迎广大读者批评指正。

1987年9月

前 言

黄金是一种贵重金属，在国民经济中占有重要的地位。

在过去十到十五年中国内外黄金生产取得了很大的发展。70年代中期以来炭浆法(CIP)和树脂矿浆法(RIP)提金技术相继在工业上应用，堆浸处理低品位矿石在广泛推广。世界范围内黄金生产面貌发生了根本性的变化，传统的选矿方法之一的混汞法，甚至锌置换法，由于其自身的缺陷都在不同程度上面临挑战。

随着黄金工业的发展，大量高品位易处理矿石已首先为人们开采和冶炼。目前，除了寻找新的资源外，研制和采用新工艺、新技术、新方法提高选冶效率、降低成本以扩大金的资源是当前黄金工业中一个突出问题。低品位和难浸矿石的处理技术是各国黄金生产者关注的重要问题。

堆浸，是近年发展很快的一项技术，投资少、成本低，是其他常规方法无可相比的。据比较保守的估计，堆浸的投资为常见氰化法的30%左右，经营费为常规氰化法的40%左右。因而堆浸比较巧妙地解决了低品位金矿石处理问题，甚至一些旧尾矿已成为当前争取的矿源。相对而言，难浸矿石的处理问题取得的进展并不十分乐观，尽管研究了一些新方法、新工艺，如加压氧化、氯化、硫脲法等都取得相当进展。然而，含高硫、高砷矿石，碳质矿石以及多种难处理矿物同时存在情况下的处理方法仍在探索寻找中。《黄金提取新工艺》一书中介绍的部分内容正是这些工作经验的总结。

我国有较丰富的黄金资源，一批矿山和工厂在生产。政府对发展黄金生产给予极大的关注。近几年来，黄金工作取得很大的进展。炭浆法已在工业上得到应用，树脂矿浆法即将投入工业试验，堆浸法在现有规模基础上向大工业规模过渡；同时，针对部分选矿工艺落后、回收率低，以及冻土矿床处理、高硫、高砷矿选冶等方面的问题正在组织技术攻关。总之，我国黄金工业已进入了一个新的发展时期。

《黄金提取新工艺》一书的出版是很及时的，希望能对提高我国黄金选冶技术、研制新方法、新工艺、新技术有所借鉴和帮助。

核工业部生产技术司副司长

黄金办公室主任 张 镛

1987.9.

目 录

前言

新工艺 新流程

树脂提金法的新发展	1
硫脲浸出贵金属	11
从硫脲浸出液中回收金	16
用溶剂萃取法从碱性氰化物溶液中萃取金和用直接电解法从有机相中回收金	24
黄铁矿金精矿生物预氧化	35
生物槽浸流程	40
以氰化亚金钾形式回收金的新流程	50
酸性硫脲浸出含砷黄铁矿烧渣回收金和银	53

难浸矿石的处理

用加压氧化和硫脲浸出法从难浸矿石中浸出金	62
应用低碱加压氰化浸出技术从难浸浮选精矿中回收金的实践	72
波尔盖拉难浸金矿石的预选和加压氧化	84
从波尔盖拉精矿加压氧化渣中回收贵金属	96
金的回收方法	112
用高温氯化法回收金	120
金矿中的碳质物：分离、特性和在氰亚金酸盐溶液中的吸附行为	134
难处理含铁硫化物金精矿中金的回收	147
用三氯化铁、硫脲和盐水浸出溶液从复合硫化物矿石中回收银、金和铅	152
麦克劳林金矿石的难浸性和金的提取方法	165
某些金矿石难用氰化法浸出的大致原因和可能的解决方案	171

堆 浸 技 术

贵金属制粒堆浸	184
堆浸和制粒：美国堆浸实践	192
永冻条件下的金矿石堆浸	201
菲律宾马斯巴特金矿堆浸生产	212
从氰化物浸出液中回收金的不同流程方案的比较	221

氰化-炭浆工艺的新进展

氰化物浸出体系的溶液化学	236
科尔特兹提金厂的逆流倾析法流程改进及炭浆浸出法流程	250
智利 St. Joe 矿物公司埃尔印迪奥矿山的选冶厂	257

从含有金和银的氰化物水溶液中回收金和银.....	272
基德斯顿金矿投产.....	278

其它（环境与安全）

砷在加工金矿石工艺废物中的稳定性.....	286
银精炼厂阳极泥湿法冶金处理.....	292
氰化氢的平衡与 SOM 型过滤机的安全清洗.....	300
含氰废水的生物处理.....	312

新工艺 新流程

树脂提金法的新发展

B. R. Green A. H. Schwellnus M. H. Kotze*

I. 引 言

早在本世纪50年代,从氰化浸出液中回收金的离子交换树脂法被认为有可能代替锌粉置换沉淀法。但是,到最近为止,可能由于黄金价格一直相当低,而树脂解吸方法相当复杂,所以在西方国家,该工艺还未付诸实践,而采用了炭浆法(CIP)。但是,在苏联穆龙陶金矿(Muruntau, 80t (Au)/a),树脂矿浆法获得了高度的成功。自这以后,一些新的和老的氰化厂已采用这一工艺^[1]。

南非矿物工艺委员会(Mintek)至今还保持了对CIP和RIP法的兴趣。当南非对CIP的发展作出重大贡献的时候^[2],Mintek认为,树脂可以用来代替这类工艺中的炭^[3]。因此,他们在实验室和中间工厂的试验中评价了几种工业树脂的性能,并且证明,在某些矿山的现有工厂条件下,树脂在化学上优于活性炭^[4]。

从采用CIP的经验中,工业界已预计到像树脂球的寿命和是否能得到粒度大到足以容易筛分的树脂球之类的问题。至少有一个制造厂在研制能满足物理要求的树脂方面取得了一定程度的成功。

Mintek的开发集中致力于树脂的化学性质上^[5]。当开始那项研究工作时,在工业上还没有专门设计能从氰化物溶液中回收金的树脂(情况基本上和今天的相同)。人们认为值得在这个领域内开展工作,因为某些工业树脂的性能表明,它比活性炭有利^[3],而且人们感到,树脂性能还可进一步改进。

除了报道本研究所进行的几项实验外,本文还用在Mintek进行的其他树脂开发工作的例子来说明各种参数对试剂行为的影响,并且强调专为回收金而设计树脂的必要性。不同的研究人员^[6,7]推荐了许多可适用于回收金的树脂类型。这些类型的树脂包括一些普通的强碱性阴离子树脂,以及一些含有吡啶和喹啉基团的更奇特的强碱性树脂。本研究也采用了普

* 南非矿物工艺委员会。

通的强碱性树脂。但是, 由于弱碱性树脂被设想为具有更方便的解吸方法, 所以研究集中在这种类型的离子交换剂上。

II. 实 验 方 法

本研究进行了下列实验。

1. 金吸附到强碱性树脂上

含氰化亚金钾 (金浓度 415mg/l) 的等分溶液试样 (10ml), 与 25、30、55和80mg 树脂接触24h, 并测定每份溶液中剩下的金含量 (表1)。

表 1 树脂结构对氰化金的吸附容量的影响

树 脂 ^① 序 号	树 脂 结 构 $R = \text{---}$	强碱性树脂容量 (弱碱性树脂容量) mol/l	吸附后溶液中的金 ^② , mg/l			
			吸附中采用的树脂量			
			25mg	30mg	55mg	80mg
1		1.40 (0)	0.45	0.31	0.15	0.12
2		0.80 (0)	0.84	0.67	0.37	0.26
3		0.25 (0.23)	0.23	0.10	0.03	0
4		0.3 (0)	22.40	9.30	0.46	0.17
5		0.47 (0)	0.51	0.33	0.14	0.07
6		0.21 (0.29)	1.46	0.65	0.02	0
7	类似于 6	0.17 (0.69)	11.80	1.29	0.06	0

① 初始溶液: 10ml, 金415g/l, pH10。

② Mintek大孔型强碱性树脂。

③ Rohm and Haas IRA 400工业凝胶型强碱性树脂。

2. 不同的氰化金属吸附到强碱性树脂上

用氰化亚金钾、贱金属硫酸盐和氰化钠制备一种含有氰化物形式的金、银、钴、铜、镍、铁和锌的溶液 (每种金属的浓度为 0.0001mol/l), 并使溶液通过约 2ml 的树脂柱, 直到离开柱的溶液中金属浓度和pH 与进入柱内的溶液一样时为止。这需要5d。用 20ml 水洗

涤树脂以除去夹带的溶液, 树脂经干燥、研磨和分析。其结果列于表 2。

表 2 强碱性树脂的基团含量对氰化金属的吸附容量和分离系数 ($\alpha_{Au/M}$) 的影响

强碱含量 mmol/g	树脂上的金 g/t	分离系数					
		$\alpha_{Au/Ag}$	$\alpha_{Au/Co}$	$\alpha_{Au/Cu}$	$\alpha_{Au/Ni}$	$\alpha_{Au/Fe}$	$\alpha_{Au/Zn}$
3.34	1920	0.2	0.02	0.3	0.04	0.1	0.02
3.04	20200	3.0	0.3	3.0	0.5	1.4	0.3
1.98	23700	10.0	0.5	7.0	1.1	5.0	0.5
1.28	17200	9.0	0.5	5.0	1.0	4.0	0.4
0.95	14900	7.0	0.7	4.0	1.2	5.0	0.6
0.34	5410	7.0	1.2	2.0	1.5	4.0	0.7

3. 氰化金吸附到弱碱性树脂上

一个树脂样 (0.3g) 在 pH 值约为 12 的氢氧化钠溶液中进行平衡。然后树脂加到含金量为 100mg/l 的氰化金溶液中, 24h 后, 取溶液试样, 记录 pH 值。然后用硫酸溶液把体系的 pH 值降低 1 左右, 平衡 24h。连续地重复取样, 并把体系的 pH 降低直到溶液中金浓度保持不变为止。

4. 弱碱性树脂的解吸

用氰化金使树脂样 (0.3g) 预先吸附, 以使吸附到每个树脂样上的金量约为 1000g/t。然后用氢氧化钠溶液 (0.1mol/l) 解吸吸附了金的树脂。分成几份收集溶液, 并测定每份溶液中的金。

5. 氰化金吸附到纤维上

本研究试验了聚丙烯腈 (PAN) 咪唑啉纤维、改进的和未改进的聚苯-咪唑纤维的吸附容量和选择性。

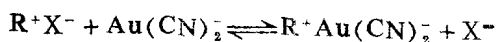
用分批试验的方法测定了几种纤维的吸附容量。试验采用金浓度为 10mg/l 的氰化金溶液的等分试样, 每份 50ml。采用的纤维重量是变化的, 以便使每个试样中最终金浓度大致一样。

纤维的选择性是在含有 pH 为 7 的一种混合贱金属溶液的柱内进行的, 试验直到达到平衡吸附容量为止, 然后洗涤和干燥纤维, 并分析各种金属含量。

III. 讨论与结论

1. 强碱性阴离子交换树脂

强碱性阴离子交换树脂具有固定正电荷的官能团。一个氰化金属阴离子可以置换与带正电荷的官能团缔合的反离子, 并以形成离子对的方式附着在树脂上。反应与 pH 值有关, 因此, 在浸出液的高 pH 值情况下, 吸附无问题:

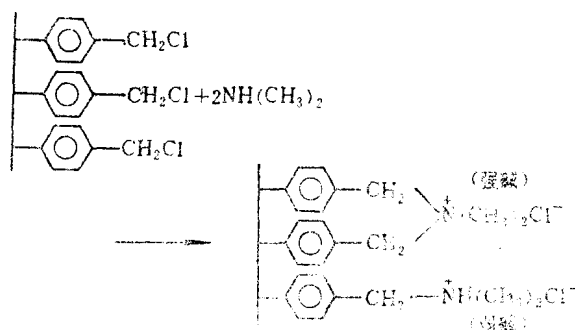


氰化金属阴离子可高度地极化, 因此, 它牢固地结合在树脂上。只有用破坏负电性络合物的方法, 或用一种阴离子, 它与树脂的结合是如此牢固, 以致它能有效地置换氰化金属阴离子, 这样才能达到方便地解吸树脂。后一种方法有一个树脂再吸附前必须再生的问题。但

是, Fleming^[8]最近研究制造了一个解吸流程, 它可使强碱性树脂的应用更具有吸引力。

Mintek 试验的吸附金的强碱性离子交换剂是标准的凝胶性树脂, 如Rohm和 Haas 公司的IRA 400号树脂。人们看到, 这些树脂的性能有差别, 这种情况表明, 人们可能有必要使树脂的结构最佳化(正如为了萃取铀而作改进, 从而生产出IRA 400uc和Duolite A101Du那样), 以便可以得到最有利于吸附金的树脂性质。作为一个初步试验, 树脂的某些结构参数为此作了改变, 以力图取得关于树脂性能的改进可达到多大程度的概念。这些试验的结果列于表1。等量的不同树脂与含氰化金的溶液达到平衡。与25、30、55和80mg的每一种树脂接触后, 溶液中剩下的金量也列于表中。

树脂1是工业凝胶型树脂IRA 400。Mintek 制备了所有其他试验过的树脂, 并且以同样的大孔树脂基体为基础。除了树脂2、4和5以外, 强碱基团是通过各种选出的胺化合物与2个单位的聚合物基体反应而得出。胺化反应中, 聚合物与胺之比用来控制强碱能力与弱碱能力的比例。



树脂1 (IRA400工业凝胶型树脂) 和树脂2 (Mintek 制备的具有同样结构的大孔树脂) 的吸附情况的比较表明, IRA 400最优越。其原因尚不清楚, 可能与孔隙度的差别有关。这个差别是强碱性树脂(以树脂体积为基础) 吸附容量明显降低的原因。当以树脂重量为基础时, 强碱性树脂吸附能力相似。

尽管季胺常数下降, 树脂3吸附金的容量比树脂2好得多。树脂3吸附金的容量也比工业树脂好。

用树脂4和5研究了芳香族化合物代替烷基胺的情况。当与烷基胺树脂2相比较时, 咪啉树脂得到的结果是有希望的。因此, 制备了类似于树脂3的树脂, 并观察到了类似的结果(树脂6和7)。有趣的是, 仅在树脂与溶液之比较高时, 吸附容量才能提高, 这种情况表明, 离子亲和力较好, 但是, 吸附氰化金的容量低。

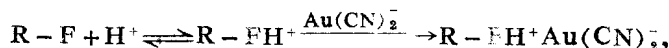
在另外的一系列试验中, 用不同碱性基团的含量制备了1型和2型树脂, 并确定了, 这些树脂对氰化金的选择性优于其他氰化金属。其结果见表2。

随着基团含量的减少, 金的吸附容量, 先是提高, 然后下降, 而氰化贱金属的吸附量始终是低的。在基团最大含量约60%时, 金的吸附容量和选择性最好。关于弱碱性树脂对金的选择性随pH值的增加而提高的早期解释在这里也是有效的。在基团浓度高的条件下, 电荷彼此很接近, 树脂能更好地固定多电荷阴离子。这些离子的亲和力使金吸附容量减少。随着基团含量的减少, 电荷进一步分开, 与贱金属的吸附相比, 金的吸附更为有利。因此, 当树脂吸附容量仍然相当高时, 提高树脂对金的选择性可能会增加金的吸附容量。

虽然树脂结构对氰化金属吸附的许多影响还很不清楚,但是,这些实验的结果明确表明,树脂结构需要最佳化。

2. 弱碱性阴离子交换树脂

在树脂能与氰化金相互作用之前,弱碱性树脂的胺官能团必须质子化:

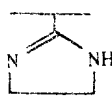


式中, R 为树脂基体, F 为官能团。

因此,更多的质子化官能团可使更多的氰化金被吸附到树脂上。

在特定 pH 值条件下,胺的质子化程度可由树脂的碱度来确定,碱度的度量是 pH_{50} 值,即 50% 的官能团发生质子化时的 pH 值。在高 pH 值条件下,具有相当高碱度的树脂质子化官能团越多,人们预计,金的吸附容量也越高。这可用表 3 的数据来说明。

表 3 计算的和实际的金吸附容量的比较

树 脂		pH ₅₀ ①	在pH值为10时质子 化胺官能团的浓度②	在pH值为10时 计算的金吸附容量	实际的 金的吸附容量	吸附了金的 质子化官能团份额
序号	结 构		mmol/kg	g/t	g/t	%
8		8.8	445	88000	56000	64
9	Duolite A7**	4.5	189	37000	18000	49

① 氰化金存在时, 电位滴定法进行测定。

② Duolite 国际公司制造的一种工业弱碱性树脂。

许多因素影响着弱碱性阴离子交换剂对金的吸附容量。

在树脂球中, 一种树脂的基体和官能团占据了相当大的体积比例, 以至于离子结构可以影响离子的扩散以及质子化胺阳离子与金属阴离子之间的相互作用。

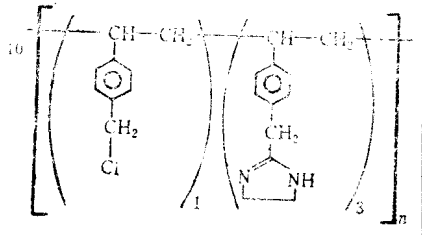
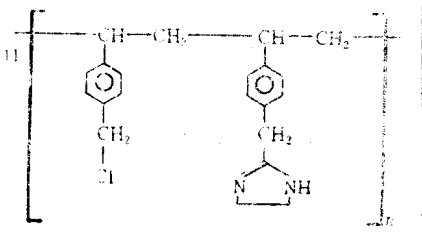
现有两种树脂, 它们以同样的聚合物基体为基础, 但有不同的官能团含量和不同的官能团分布, 这两种树脂, 在某一个 pH 值时进行的吸附情况见表 4。在这个 pH 值条件下, 两种树脂应彻底地质子化 (如果不是全部的话)。

似乎可以相当合理地预计, 因为树脂 10 有较高的官能团含量, 因此, 在规定的试验条件下, 树脂 10 比树脂 11 有较高的金吸附容量。表 4 的结果表明, 情况并不是这样。结果指出, 具有较高浓度的质子化官能团, 不一定能保证有较高的金吸附容量。在这种情况下, 观察到的效果可能与用强碱性树脂得到的结果相似 (见表 1)。在相同条件下, 官能团含量较低的树脂 (树脂 2 与树脂 3 相比, 树脂 5 与树脂 6 相比) 可吸附更多的氰化金。

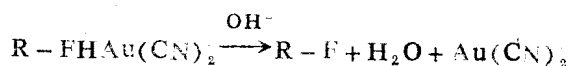
对观察到的行为的一种可能解释是, 在树脂孔隙中, 空间不足, 从而可能限制能够进入的氰化金的量。因此, 金吸附到树脂 11 (它的孔隙被充填得相对地少) 上的效率比树脂 10 的大。

人们仅用碱通过吸附了金的树脂床就应能够从弱碱性树脂上解吸金。人们用氰氧化离子

表4 官能团含量和弱碱性树脂吸附金的效率

树脂号	树脂结构	官能团含量 mmol/g	在pH值为7时 树脂上的金吸附容量 g/t	吸附了金的 官能团份数 %
10		4.02	95300	12.05
11		2.34	95300	20.68

使胺官能团去质子化即可除去氰化亚金在树脂上的附着点:

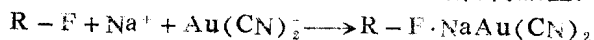


容易解吸和再生是弱碱性树脂超过强碱性树脂的唯一优点。因此,重要的是解吸工序没有问题。

聚苯乙烯基的弱碱性树脂可能存在强碱性官能团。它们在树脂制备中产生,这是由于前面介绍的反应的结果。

虽然强碱性官能团可能只构成官能团的很小部分,但是,它们能影响金的吸附,并且使弱碱性树脂解吸不完全。这个问题在以前的论文^[10]中曾讨论过,它可用选择不允许出现强碱性官能团形成的条件来避免。

人们发现,通过离子对的吸附机理,金可以吸附到某些弱碱性树脂上:



这个机理可能干扰解吸方法,因为解吸剂能提供一定浓度的、可促进吸附的钠离子。在图1中,钠离子对有咪唑官能团的树脂吸附金的影响解释了这个问题的。树脂的一些特性(它们通过上述机理而有利于吸附)尚未被鉴定出来。但是,在解吸时,人们发现,较高的温度可消除这个问题。

人们发现,解吸速度受到强碱性官能团的强烈影响。许多树脂的解吸特性比较说明了这个问题(图2和3)。树脂8、10和11的结构示于表3和4中。树脂12的结构如下:

在解吸前,所有树脂吸附了同样的金量。

树脂11和12具有受到双取代作用的官能团,并具有分别像树脂8和10一样的同样基体。

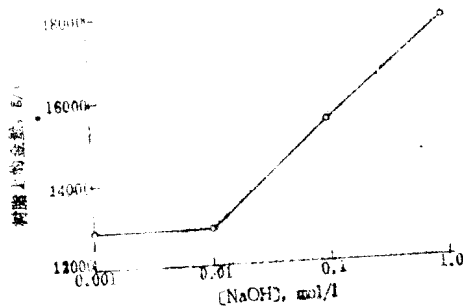
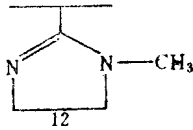


图1 氢氧化钠浓度对(咪唑弱碱性树脂)吸附金的影响

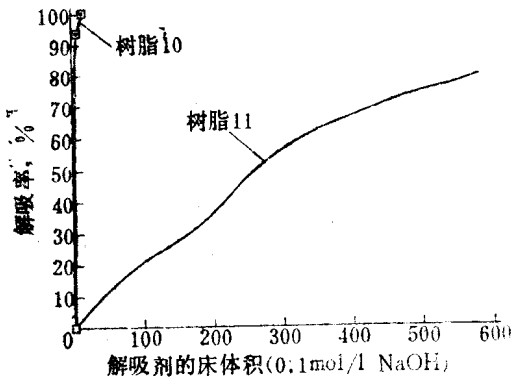


图2 树脂10和11的解吸

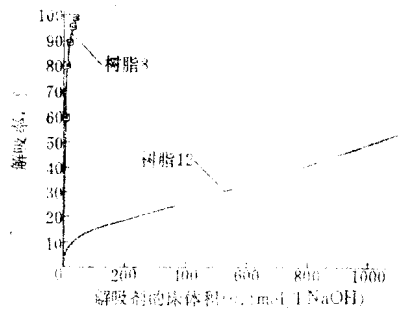


图3 树脂8和12的解吸

可以想象,树脂11和12环上的取代作用妨碍氢氧化阴离子接近质子化点,使去质子化进程比树脂10和8慢,因此,对解吸剂的一个特定流量而言,为使树脂11和12得到合理程度的解吸,需要大量的解吸剂。

在有关上述各种结构影响的研究中,有一种树脂(树脂8)看来对吸附氰化金特别有希望。研究人员也发现,树脂8在高pH值下运行比现有工业弱碱性树脂好。

被采用的基团的碱度,可保证树脂在含金的浸出液的高pH值下具有合理的吸附容量。一种树脂,当不存在强碱性官能团时,加上这种树脂又具有这种吸附机理,那么这种树脂解吸容易而且快。这种树脂对金的选择性优于对贱金属的选择性,这也是相当好的。但是,它对氰化锌的吸附比对氰化金的吸附更强。一般说来,这是使用弱碱性树脂所遇到的一个问题。

树脂8对氰化银也有很低的选择性。在现阶段,具有这些选择性的原因尚不清楚。

3. 离子交换纤维: 树脂球的取代物

伴随着普通离子交换树脂球的一个问题是吸附速度很低。它是由于离子扩散到球中心的速度慢的缘故。由于吸附速度与球的大小有关^[3],很显然,采用由表面吸附性质占主导地位的某种树脂,或采用更小的树脂球,即可达到更快的动力学进程。

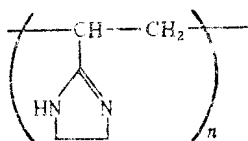
取代树脂球的将是一种纤维离子交换材料,它能为从溶液中吸附金的官能团的附着作用提供表面积。很显然纤维在整个丝上都有离子交换性质,吸附动力学进程应该是快的,因为它的直径小(与树脂球约1000 μm 相比,它约为10 μm)。直径小于100 μm 的树脂球会发生处

理问题。

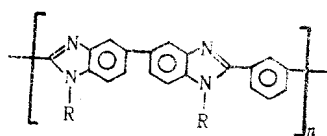
在最近几年中,人们增加了对纤维离子交换材料的兴趣,生产的纤维离子交换剂可以采用丝、布或非织物等形式。这为开发新的离子交换工艺开辟了很多可能性。除了在传统的柱工艺中应用外,离子交换纤维也可用于连续输送带和离子交换过滤机中,以及用于其它新方法中。

令人很注意的纤维是毛、棉、纸和聚丙烯腈(PAN)。在 Mintek, 用聚丙烯腈和聚苯并咪唑(PBI)时,人们得到了有趣的结果,尤其是后者,用加入咪唑啉组分作为活性官能团时,该方法即可得到改进。由于这个官能团具有在高 pH 值下吸附氰化金属的能力(正如前面所讨论的那样),所以人们选择了它。

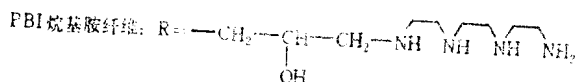
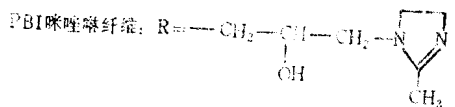
丙烯酸纤维可从石油化工的中间体中得到,并且通常可以买到。PAN 纤维本身没有阴离子交换性质。但是,由 PAN 制备的咪唑啉纤维是有效的离子交换材料。PAN-咪唑啉纤维结构如下:



最初, Celanese 公司为美国国家航空和航天局(NASA)研制了PBI纤维。它们用在各种纺织和工业性用途中,特别是用于制造防火劳保服装。未改进的PBI纤维有阴离子交换性质,因为PBI分子有游离胺。但是,因为这种胺的 pK_a 值低(小于6),PBI不是一种吸附金的很有用的阴离子交换剂。PBI和改进的PBI结构如下:



未改进的PBI: $R = -H$



pH 值对吸附的影响示于图4。它表明,在pH 值小于11.5的条件下,氰化亚金阴离子被吸附到PAN-咪唑啉纤维上,尽管其吸附容量不是很高。包含有咪唑啉官能团和烷基胺官能团的改进后的两种PBI纤维的吸附容量表明,与未改进的PBI纤维以及PAN-咪唑啉纤维相比,它们的吸附容量有很大提高,特别是在较低pH值条件下更是如此。

纤维或树脂达到一半平衡容量所耗费的时间($t_{0.5}$)是吸附速度的一种度量。PAN-咪唑啉纤维的 $t_{0.5}$ 值小于10min(表5),它比树脂快很多。在相同条件下,用咪唑啉树脂进

行的实验中, $t_{0.5}$ 值大于 200 min。表 5 表明, 与其它采用过的纤维或树脂相比, 两种改进的 PBI 纤维 ($t_{0.5}$ 小于 5Min) 的吸附速度要快得多。

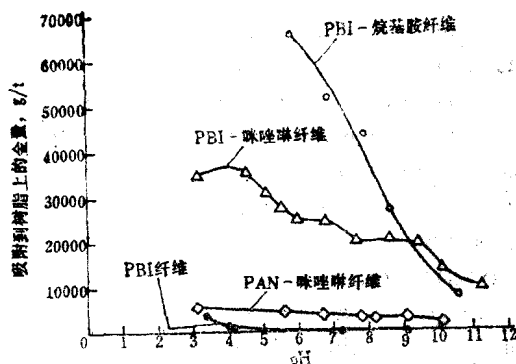


图 4 pH对金吸附到离子交换纤维上的影响

表 5 制备的纤维和树脂吸附金的速度

试 样	$t_{0.5}$ 值, min
PAN-咪唑啉纤维	<10
树脂 8	>200
PBI (未改进的) 纤维	60
PBI-烷基胺纤维	<5
PBI-咪唑啉纤维	<5

实验也研究了在贱金属存在的情况下几种纤维对金的选择性。表 6 表明, PAN-咪唑啉纤维对金的选择性比锌差。虽然至今人们还没有测定一种 PBI-咪唑啉纤维的选择性,但是, PBI-烷基胺纤维对金的选择性比对贱金属要好 (表 6)。

表 6 制备的几种纤维的选择性

试 样	在 pH=7 条件下从混合金属的溶液中吸附的容量, g/t						
	Zn	Ni	Co	Fe	Cu	Ag	Au
初始溶液	17	13	17	19	17	29	23
PAN-咪唑啉	1150	890	552	310	160	120	1420
PBI-烷基胺	1240	2600	420	220	1330	2030	11000

用作离子交换材料的纤维的研究工作仍在萌芽阶段, 改进后纤维的吸附容量还不如树脂高。但是, 考虑到吸附速度快得多, 纤维在金吸附中应该是有用的。因此, 这些初始结果鼓励人们去探求合适的方法, 以使试剂可以与溶液接触得更多更好。

参 考 文 献

- [1] ANON. Gold from Russia's Muruntau deposit. Coal Gold Base Miner., vol. 26, no. 7. 1978. pp. 75-81.
- [2] LAXEN, P.A., FLEMING, C.A., HOLTUM, D.A., and RUBIN, R.A. Review of pilot

- plant testwork conducted on the carbon-in-pulp process for the recovery of gold.
- PROCEEDINGS, TWELFTH CONGRESS OF THE COUNCIL OF MINING AND METALLURGICAL INSTITUTIONS. Glen, H.W. (ed.) .Johannesburg, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 1982. vol. 2. pp. 551-561.
- [3] FLEMING, C.A., and NICOL, M.J. Alternative processes to filtration: carbon-in-pulp and resin-in-pulp in the metallurgical industry. HYDROMETALLURGY 81. London, the Society of Chemical Industry, 1981. pp. C2/1-C2/16.
- [4] FLEMING, C.A., and CROMBERGE, G. Pilot-plant studies on the extraction of gold from cyanide solution by anion-exchange resins. J. S. Afr. Inst. Min. Metall., vol. 84, no. 11. 1984. pp. 369-378.
- [5] GREEN, B.R., and POTGIETER, A. H. Unconventional weak-base anionexchange resins useful for the extraction of metals, especially gold. ION-EXCHANGE TECHNOLOGY. Naden, D., and Streat, M. (eds.) .Chichester, Ellis Horwood, 1984. pp. 626-636.
- [6] AVESTON, J., EVEREST, D.A., and WELLS, R.A. Adsorption of gold from cyanide solutions by anionic resins. J. Chem. Soc. 1958. pp. 231-239.
- [7] BALAKIN, V.M., PUNISHKO, A.A., BRONER, E.I., and VYDRIN, A.F. Extraction of gold and silver cyanide solutions with pyridinium and quinolinium anion exchangers. Sov. Non-Ferrous Met. Res., vol. 10, no. 5. 1982. pp. 385-389.
- [8] FLEMING, C.A. Novel process for the recovery of gold cyanide from strong-base resins. EXTRACTION METALLURGY' 85. London, The Institution of Mining and Metallurgy, 1985. pp. 757-787.
- [9] HELFFERICH, F. ION EXCHANGE. New York, McGraw-Hill, 1962. pp. 259-266.

(黄孔宣 译 孙方玖 校)