

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.09.009

用石榴皮自溴化盐溶液中回收金研究

王江廷¹, 邱颢艺², 索金亮², 盛勇²,
高胜亚², 陈龙翼², 朱佳俊², 黄凯²

(1. 中钢国际建设发展有限公司 市场营销部, 北京 100080;

2. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要:传统的氰化钾湿法浸金存在毒性大、污染难控制等安全隐患,开发无氰化浸金新方法具有广阔的发展前景。溴化盐溶液介质对金的浸出具有显著的优势,但是如何从其中回收金离子,仍然是一个挑战。本研究采用石榴皮来做吸附剂材料,考察了从配制的模拟溴化盐介质溶液中吸附金离子的规律,系统研究了 pH、时间、温度、溴离子浓度等因素对吸附金离子效率的影响规律,可为溴化盐介质溶液中回收金工艺设计提供有益的参考。

关键词:溴化钾;石榴皮;金;生物吸附

中图分类号:TF831

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)09-0054-06

Recovery of Gold from Bromide Solution by Pomegranate Peel

WANG Jiang-ting¹, QIU Hao-yi², SUO Jin-liang², SHENG Yong²,
GAO Sheng-ya², CHEN Long-yi², ZHU Jia-jun², HUANG Kai²

(1. Marketing Department, Sinosteel Construction & Development Co., Ltd., Beijing 100080, China;

2. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Chemical extraction of gold by traditional cyanide leaching process was toxic and dangerous, and therefore the development of non-cyanide leaching process was quite important in industry. Bromide salt had been studied to leach and recover gold for many years, while how to enrich the trace concentration of gold from bromide solution was a big challenge. In present study, pomegranate peel was proposed as biosorbent to extract gold from solution, and main parameters like pH value, contact time, temperature, bromide concentration on extraction of gold were investigated. The results are beneficial to improvement gold extraction from bromide solution system.

Key words: potassium bromide; pomegranate peel; gold; biosorption.

电子信息技术的迅速发展带来了数量众多的电子产品^[1],电子产品的更新换代周期越来越短,从而产生了大量淘汰下来的电子废弃物,如果不进行适当的处理,就会对环境产生威胁^[2]。电子废弃物中含有大量的金属及其他资源^[3-4],如果直接作为垃圾

进行处理,不仅会造成资源浪费,还会危害环境^[5]。有必要对电子废弃物进行回收和再生利用^[6-7],其中也包括从电子废弃物中提取黄金^[8]。传统氰化法提金工艺^[9-11]存在毒性大、污染难控制等安全隐患^[12-13],相比之下,无毒、污染小的溴化盐溶液介质

收稿日期:2021-04-05

基金项目:北京市科委共建项目(FRF-BD-18-010A);国家重点研发计划项目(2019YFC1907403-02)

作者简介:王江廷(1984-),男,山东潍坊人,工学硕士;通信作者:黄凯(1974-),男,四川眉山人,博士,副教授

体系下对金的浸出具有显著的优势^[14],开发无氰化浸金新方法(如溴化法^[15-16])具有广阔的发展前景。DADGAR等^[17]认为,与氰化法相比,溴化法提金工艺具有无毒、浸出速度快、成本低、对pH变化的适应性强等优点。

近年来人们对电子垃圾中贵金属提取进行了许多研究,其中已经取得初步效果的主要有催化氧化法提金^[18-19]以及吸附法提金^[20]等,但其实际应用还存在一定问题。吸附法提金的关键在于吸附剂的选择。研究发现,石榴皮中含有大量鞣质^[21],而鞣质作为一种复杂的多元酚类化合物^[22],在溴化盐的体系中,可望表现出对金的优良吸附性。本文采用皂化石榴皮作为吸附剂,对模拟溴化盐介质溶液进行试验,考察其对金的吸附效果,以期为清洁、绿色的提金新工艺。

1 试验原料与装置

化学试剂:分析纯溴化钾、氯金酸、硝酸铜、硝酸锌、硝酸镍、盐酸,石榴皮,蒸馏水。

试验装置与仪器:空气浴振荡器、AAS原子吸收分光光度仪、pH仪、电子天平、加热搅拌器、温度计、移液管、锥形瓶、试管。

2 试验过程

为研究pH、时间、温度、溴离子浓度等因素对吸附金效率的影响规律,以及吸附剂对金、铜、镍、锌等不同元素的吸附效果,吸附试验采用单因素变量试验法。

皂化石榴皮吸附剂的制备过程:取100 g新鲜石榴皮,与15 g氢氧化钠、15 mL甲醛一起打碎,搅拌反应24 h后,过滤、洗涤、烘干、破碎、筛分过40目筛,所得粉末状吸附剂颗粒称为皂化石榴皮吸附剂。该吸附剂富含多酚化合物,可用于金属离子的吸附提取,在本研究中主要考察其对金的吸附富集效果。

2.1 初始pH对吸附剂吸附金、铜、镍、锌的影响

试验条件:吸附剂10 mg、温度28℃、反应时间2 h、0.1 mol/L溴离子浓度、10 mL待吸附液、空气浴振荡。改变初始pH为1.0~7.0时,进行皂化石榴皮对溶液中金、铜、镍、锌吸附效果的对照试验。检测反应前后pH和吸附量,计算不同元素

的吸附率。

2.2 温度对吸附剂吸附金的影响

试验条件:吸附剂10 mg、反应时间2 h、0.1 mol/L溴离子浓度、10 mL待吸附液、空气浴振荡。分别在28、38、48℃进行皂化石榴皮对金吸附率的对照试验,研究吸附率随时间的变化规律。

2.3 时间对吸附剂吸附金的影响

试验条件:吸附剂10 mg、温度28℃、10 mL待吸附液、0.1 mol/L溴离子浓度、空气浴振荡。分别进行吸附为10、20、30 min和1、1.5、2、4、8、16、24 h的对照试验,研究不同时间下吸附剂吸附效率的规律。

2.4 Br⁻浓度对吸附剂吸附金的影响

试验条件:吸附剂10 mg、温度28℃、反应时间2 h、10 mL待吸附液、空气浴振荡。对Br⁻浓度分别为0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 mol/L的待测含金溶液进行对照试验,研究不同Br⁻浓度下吸附效率的规律。

2.5 检测方法

采用pH仪测定待测液吸附反应前后的pH。AAS原子吸收分光光度仪检测已吸附溶液中所测元素的浓度,计算吸附率。

3 试验结果与讨论

3.1 溶液初始pH的影响

废旧电路板浸出液一般呈酸性,故在初始pH在1.0~6.0进行皂化石榴皮吸附剂对Au³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺的吸附试验,结果如图1所示。从图1可见,在初始pH小于2.5时,皂化石榴皮对4种离子的吸附效率都较低,均低于30%。初始pH在2.5~5时,随着pH的增大,4种离子的吸附率快速增加。当pH为5.0左右时,Au³⁺的吸附率达到92.3%,pH继续增大,吸附率反而下降。而对于Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺在pH大于2.5时,吸附率随pH增大而增大。从以上结果可见,对Au³⁺吸附率最大且选择性吸附最好的pH为5.0左右。由于在低pH时,溶液中高浓度H⁺将减少吸附剂上活性吸附位点上吸附的金属阳离子,降低吸附效率。随着pH的增大,溶液中H⁺浓度降低,吸附剂表面负电荷增多,有利于金属阳离子的吸附,提高吸附率。

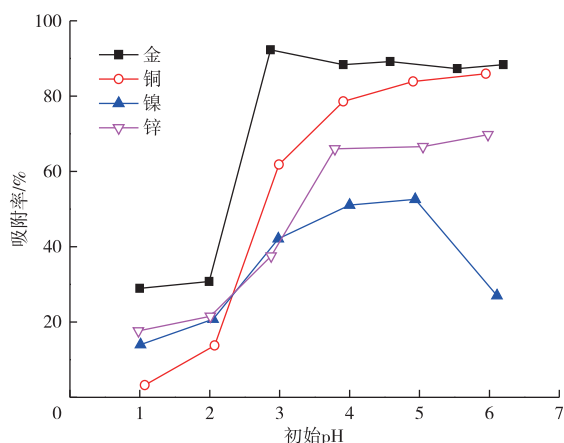


图1 溶液初始 pH 对金属吸附率的影响

Fig. 1 Effects of initial pH value on metal ions adsorption on saponified pomegranate peel gel

3.2 反应温度的影响

溶液初始 pH 为 5.0, 其他条件不变, 分别在不同温度 (28、38、48℃) 进行试验, 考察了皂化石榴皮对 Au^{3+} 吸附率的影响, 结果如图 2 所示。从图 2 可见, 皂化石榴皮对 Au^{3+} 的吸附效果受温度变化的影响较小, 吸附率基本保持在 95% 左右。因此实际操作中在室温下进行吸附提取即可。

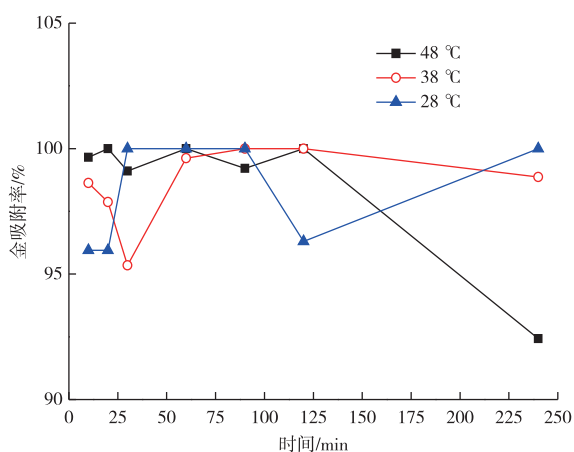


图2 吸附温度对金吸附率的影响

Fig. 2 Effects of temperature on gold adsorption on saponified pomegranate peel gel

3.3 吸附时间对吸附效果的影响

在溶液 pH 为 5.0, 吸附温度 28℃, 固定其他条件进行试验, 反应时间对吸附的影响如图 3 所示。由图 3 可知, 皂化石榴皮对金的吸附速率相当快, 在吸附开始后 10 min 达到吸附平衡, 吸附率达到 95% 左右。

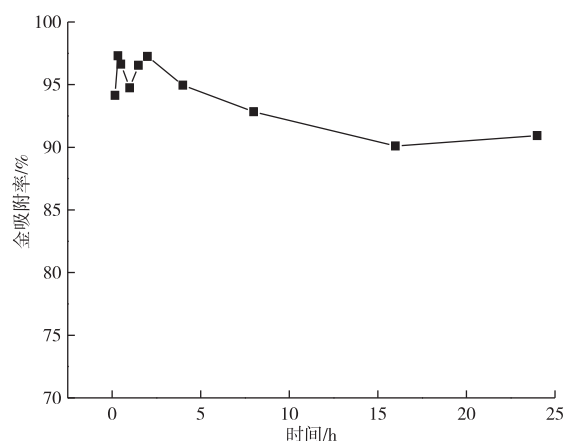


图3 吸附时间对金吸附率的影响

Fig. 3 Effects of time on gold adsorption on saponified pomegranate peel gel

3.4 KBr 介质浓度的影响

在 Au^{3+} 浓度为 0.2 mmol/L, 溶液 pH 为 5.0, 吸附温度 28℃, 其他条件不变的情况下进行试验, 皂化石榴皮吸附曲线如图 4 所示, 可以看出, 吸附率随 Br^- 浓度增大而缓慢下降, 推测是溴离子的高浓度导致对吸附反应的干扰, 总体上, Br^- 浓度对金的吸附影响不大。

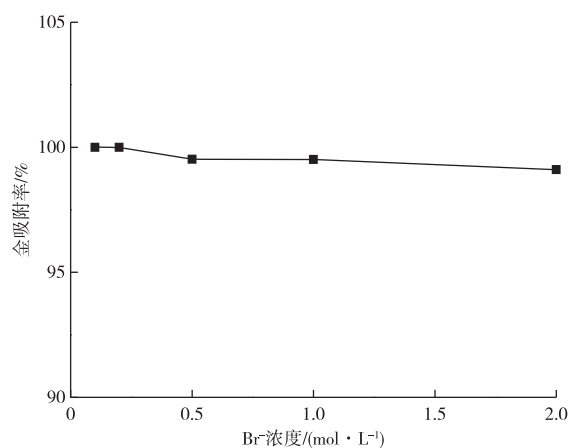


图4 溴离子浓度对金吸附率的影响

Fig. 4 Effects of Br^- concentration on gold adsorption on saponified pomegranate peel gel

3.5 溶液中 Au^{3+} 初始浓度的影响

在溶液 pH 为 5.0, 吸附温度 28℃, Br^- 初始浓度分别为 0.1、0.5、1.0 mol/L 情况下, 测定了皂化石榴皮对金的饱和吸附曲线, 结果如图 5 所示。可以看出, Br^- 浓度在 0.1 mol/L 情况下, 吸附量随着金离子浓度的增大而增大, 最后表现出平衡趋势; 且从图 5 可估测出皂化石榴皮对金粒子的最高吸附容

量超过 500 mg/g,这是非常高的一个吸附值,具有良好的工业应用前景。在 Br^- 浓度增大为 0.5 mol/L 以上后,吸附率均表现出随着金离子浓度增大而逐渐增大并趋于一个平台,但都比 Br^- 浓度在 0.1 mol/L 条件下的低。

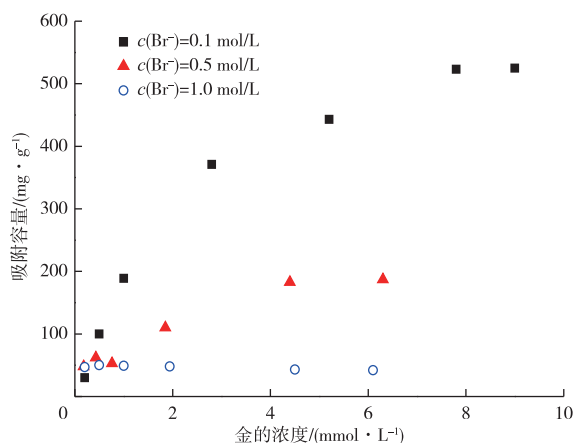


图5 吸附剂对金的吸附容量

Fig. 5 Adsorption isotherm for gold adsorption onto saponified pomegranate peel gel

3.6 吸附机理探讨

石榴皮中富含鞣质性成分,图6表示交联改性鞣质的化学结构式。有文献^[23]报道,新鲜石榴皮中的酚羟基功能团对金属离子具有良好的吸附效果^[24-26]。鞣质是一类结构复杂的多元酚类化合物,即含有大量酚羟基。当它和甲醛、氢氧化钠混合后,酚羟基邻位和对位上的氢原子可以与甲醛进行缩聚,使分子之间发生交联,形成环状结构,在三维空间铺展开来,则生成多孔网状结构。进一步推测,酸性溶液中的金以中性分子 $\text{H}(\text{AuBr}_4)$ 的形式被这种多孔结构吸附,这些金的络合物可能是靠范德华力吸附于皂化石榴皮上。对比前面的试验结果,皂化石榴皮吸附金效果最好,对 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附较少,这可能是因为 $\text{H}(\text{AuBr}_4)$ 分子较大,与环的大小相匹配,能够稳定地被吸附在环状结构上。根据上述对吸附机理的探讨,认为皂化石榴皮对金以物理吸附为主,因此温度对吸附效果影响不大,这与前面的试验结果相吻合。

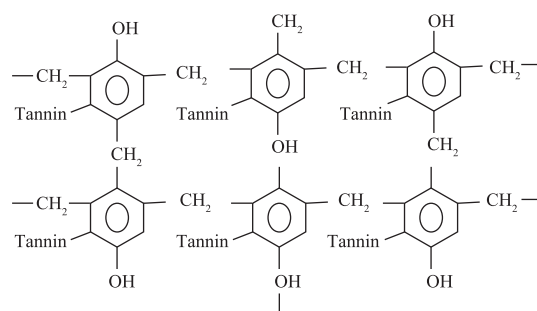


图6 可水解单宁酸交联反应后的多孔网络结构

Fig. 6 Porous network structure after cross-linking reaction of hydrolysable tannins

4 结论

1)在溴化盐介质溶液体系中,皂化石榴皮对金离子具有良好吸附效果。

2)在 0.1 mol/L KBr 介质中皂化石榴皮对金、铜、镍、锌离子的吸附率随 pH 的升高均增大,在 pH 在 5.0 左右,对金的吸附率达到峰值 90% 以上。

3)皂化石榴皮在 KBr 介质中对金的吸附速率很快,10 min 中即可达到最大值。

4)溴离子浓度升高,会抑制皂化石榴皮对金的吸附率。

5)温度对吸附率影响不大,仅对吸附率造成小范围波动,试剂吸附可在室温进行。

6)皂化石榴皮对金的最高吸附容量超过 500 mg/g。

7)石榴皮经皂化处理后形成多孔网络结构,能够高效吸附 $\text{H}(\text{AuBr}_4)$ 分子。

参考文献

- [1] 查建宁. 电子废弃物的环境污染及防治对策[J]. 污染防治技术, 2002, 15(3): 35-37.
ZHA J N. Electronic waste pollution and measures of prevention [J]. Pollution Control Technology, 2002, 15(3): 35-37.
- [2] 罗春, 蒋湛, 马立实, 等. 电子废弃物污染现状及改善对策研究[J]. 安全, 2008(2): 14-17.

- LUO C, JIANG Z, MA L S, et al. Electronic reject processing handling process preventive measure and the improvement countermeasure [J]. Safety, 2008 (2): 14-17.
- [3] 彭平安, 盛国英, 傅家谟. 电子垃圾的污染问题[J]. 化学进展, 2009, 21(2): 550-557.
- PENG P A, SHENG G Y, FU J M. The pollution by electronic and electric wastes [J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(2): 550-557.
- [4] 周全法, 刘玉海, 李锋, 等. 金在电脑板卡中的应用[J]. 黄金, 2003, 24(8): 5-7.
- ZHOU Q F, LIU Y H, LI F, et al. The application of gold in the boards and blocks of computers[J]. Gold, 2003, 24(8): 5-7.
- [5] 姜宾延, 吴彩斌. 电子垃圾的危害及其机械处理技术现状[J]. 再生资源研究, 2005(3): 23-26.
- JIANG B Y, WU C B. The hazards of electronic waste and the status quo of mechanical treatment technology[J]. Recycling Research, 2005(3): 23-26.
- [6] 倪明, 李冰洁, 郭军华. 废弃电子产品回收再利用组织模式研究[C]//第九届中国软科学学术年会论文集(上册), 中国软科学研究会, 北京, 2013: 17-25.
- NI M, LI B J, GUO J H. Study of the recovery and reusing organization mode for waste electronic product[C]//Proceedings of the Ninth China Soft Science Conference (Volume 1), China Soft Science Research Association, Beijing, 2013: 17-25.
- [7] 何阳葵. 循环经济: 电子垃圾治理之路[J]. 同济大学学报(社会科学版), 2004, 15(5): 103-107.
- HE Y K. Circular economy: The way of electronic waste management[J]. Journal of Tongji University (Social Science Section), 2004, 15(5): 103-107.
- [8] 夏苏湘, 金成舟. 浅议电子废弃物的再生利用[J]. 上海城市管理职业技术学院学报, 2004, 13(2): 40-42.
- XIA S X, JIN C Z. On the reuse of electric disposals[J]. Journal of Shanghai Polytechnic College of Urban Management, 2004, 13(2): 40-42.
- [9] 石同吉. 氰化提金技术发展现状评述[J]. 黄金科学技术, 2001, 9(6): 22-29.
- SHI T J. Discussion on developing technique status extracting gold from cyanide [J]. Gold Science and Technology, 2001, 9(6): 22-29.
- [10] XUE T, OSSEO-ASARE K. Heterogeneous equilibria in the Au-CN-H₂O and Ag-CN-H₂O systems [J]. Metallurgical Transactions B, 1985, 16(3): 455-463.
- [11] 夏光祥, 涂桃枝. 氨氰法从含铜金矿石中提金研究与工业实践[J]. 黄金, 1995, 16(7): 26-29.
- XIA G X, TU T Z. Research and industrial practice of extracting gold from copper-bearing gold ore by cyanogen method[J]. Gold, 1995, 16(7): 26-29.
- [12] 周芝兰. 氰化提金废弃物污染农田的分析报告[J]. 考试周刊, 2009(16): 176-177.
- ZHOU Z L. Analysis report of cyanide gold extraction waste polluted farmland[J]. Kaoshi Zhoukan, 2009(16): 176-177.
- [13] 李桂春, 卢寿慈. 非氰化提金技术的发展[J]. 中国矿业, 2008, 17(3): 1-5.
- LI G C, LU S C. The development of non-cyanidation gold lixiviating technology[J]. China Mining Magazine, 2008, 17(3): 1-5.
- [14] 张兴仁. 溴化法提金工艺的研究及其前景[J]. 黄金, 1993, 14(2): 35-39.
- ZHANG X R. Research and prospects of gold extraction technology by bromination method [J]. Gold, 1993, 14(2): 35-39.
- [15] 宋庆双, 李云巍. 溴化法浸出提取金和银[J]. 贵金属, 1997, 18(3): 34-38.
- SONG Q S, LI Y W. Extraction of gold and silver by bromination method[J]. Precious Metals, 1997, 18(3): 34-38.
- [16] 刘建华, 陈赛军. 溴化法浸取硫化矿中的金[J]. 化工时刊, 2003, 17(4): 38-39.
- LIU J H, CHEN S J. Leaching gold from sulfide ore by method of bromide [J]. Chemical Industry Times, 2003, 17(4): 38-39.
- [17] DADGA A, 陈炎. 从难浸精矿提取金和银—氰化法与溴法的比较[J]. 铀矿开采, 1989(4): 50-56.
- DADGA A, CHEN Y. Extraction of gold and silver from refractory concentrates-comparison between cyanide method and bromine method[J]. Uranium Mining, 1989(4): 50-56.
- [18] 方兆珩, 夏光祥. 高砷难处理金矿的提金工艺研究[J]. 黄金科学技术, 2004, 12(2): 35-40.
- FANG Z H, XIA G X. Gold extraction from a refractory concentrate containing high As [J]. Gold Science and Technology, 2004, 12(2): 35-40.
- [19] 石伟, 夏光祥, 涂桃枝, 等. 氨性催化氧化—氰化法处理含砷难浸金矿的研究(I)[J]. 化工冶金, 1996, 17(1): 32-37.
- SHI W, XIA G X, TU T Z, et al. Treatment of refractory gold ore containing arsenic by ammonia catalytic oxidation-cyanidation (I) [J]. Engineering Chemistry & Metallurgy, 1996, 17(1): 32-37.
- [20] 伍喜庆, 黄志华. 改性活性炭吸附金的性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 129-132.
- WU X Q, HUANG Z H. Adsorption of gold on

- modified activated carbon[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(1): 129-132.
- [21] 王克英, 左宏笛, 杨理明. 紫外分光光度法测定石榴皮中总鞣质含量[J]. 贵阳中医学院学报, 2007, 29(6): 66-67.
- WANG K Y, ZUO H D, YANG L M. Determination of total tannin content in pomegranate skin by ultraviolet spectrophotometry[J]. Journal of Guiyang College of Traditional Chinese Medicine, 2007, 29(6): 66-67.
- [22] 刘延泽, 李海霞. 石榴皮中的鞣质及多元酚类成分[J]. 中草药, 2007, 38(4): 502-504.
- LIU Y Z, LI H X. Tannins and polyphenols in pomegranate peel[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2007, 38(4): 502-504.
- [23] EMANUELE F. The rind of the Pomegranate fruit. Rrog. Terap[J]. Sez. Farm, 1992, 18: 183-185.
- [24] 孟冠华, 李爱民, 张全兴. 活性炭的表面含氧官能团及其对吸附影响的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2007, 23(1): 88-94.
- MENG G H, LI A M, ZHANG Q X. Studies on the oxygen-containing groups of activated carbon and their effects on the adsorption character[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2007, 23(1): 88-94.
- [25] 宋立江, 狄莹, 石碧. 植物多酚研究与利用的意义及发展趋势[J]. 化学进展, 2000, 12(2): 161-170.
- SONG L J, DI Y, SHI B. The significance and development trend in research of plant polyphenols[J]. Progress in Chemistry, 2000, 12(2): 161-170.
- [26] 谢枫, 樊在军, 张青林, 等. 柿单宁在重金属吸附中的应用研究进展[J]. 华中农业大学学报, 2012, 31(3): 391-396.
- XIE F, FAN Z J, ZHANG Q L, et al. Advances in using persimmon tannin to adsorb heavy metals[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2012, 31(3): 391-396.
- [27] 朱静. 石榴皮中生物活性成分的提取纯化[D]. 北京: 北京化工大学, 2006.
- ZHU J. Extraction and purification of bioactive components in pomegranate peel[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2006.