

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2024)03-0246-09

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024030246

季磷化微球一步法制备及其对 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 的吸附*

王忠影¹, 陈树梁², 李鑫容², 赵莉², 林玥², 字富庭^{1,2**}, 胡显智^{1,2**}

(¹昆明理工大学理学院, 昆明 650500; ²昆明理工大学国土资源工程学院, 昆明 650093)

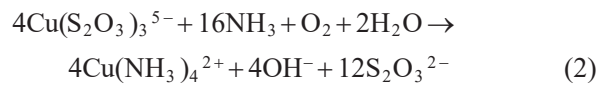
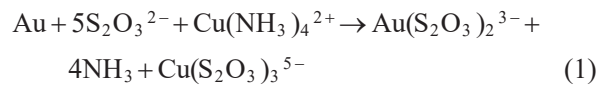
摘要: 以三苯基膦 (TPP)、氯甲基化聚苯乙烯微球 (PS-Cl) 为原料, 通过一步法制备了用于回收硫代硫酸盐浸金体系中 Au(I) 的季磷化微球 (PS-QP)。文章探究了硫代硫酸盐溶液性质对 PS-QP 吸附 Au(I) 的影响, 用 FT-IR、SEM-EDS、XPS 对样品进行表征, 探讨 Au(I) 在 PS-QP 表面的吸附机理。结果表明: PS-QP 对 Au(I) 的吸附几乎不受 pH 值 (pH=6~11) 影响; PS-QP 吸附 Au(I) 的过程符合准二级动力学和 Langmuir 模型, 理论负载量为 $23.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 与实际负载量 ($23.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 相近; PS-QP 表现出良好的循环性能和实际使用效果, 经 5 次吸附—解吸循环后对 Au(I) 单次负载量为 $7.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 在实际浸出液中 Au(I) 单次吸附率达 91.7%。PS-QP 吸附 Au(I) 的机理为溶液中的 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 与 PS-QP 的 Cl⁻ 发生阴离子交换, 以实现 Au(I) 在 PS-QP 上的富集。pH 值、硫代硫酸盐浓度对负载量影响较小, 吸附、解吸对 PS-QP 的强度无明显影响, 在硫代硫酸盐提金工艺中具有良好的实际应用潜力。

关键词: 季磷化微球, 硫代硫酸盐, 吸附, $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, 一步法

中图分类号: R284.2 **文献标志码:** A

1 前言

硫代硫酸盐提金法具有绿色环保、腐蚀性小、浸出速率快且能处理含铜或含碳质的金矿等优点^[1], 被认为是极具潜力的非氰金提取技术^[2]。由于纯硫代硫酸盐溶液对金的浸出速率低, 往往需要加入铜氨络离子作为催化氧化剂以提高金的浸出速率和浸金率^[3], 因此 Cu(II)-NH₃-S₂O₃²⁻ 体系是常见的浸金液体系, 其浸金机理如公式 (1)~(2) 所示。虽然其浸金效果显著, 但浸金液中 Au(S₂O₃)₂³⁻ 络离子对活性炭的亲水性较差, 无法直接使用常规的碳浸法或碳浆法吸附回收浸液中的金, 且浸液中铜离子和硫离子干扰较大, 浸液中金回收困难, 制约了该技术产业化应用^[4]。



目前, 硫代硫酸盐法浸金液中 Au(I) 的回收方法主要包括吸附法、溶剂萃取法和金属置换法等^[2, 5]。吸附法由于分离成本较低, 更适用于实际生产流程^[6]。Yu 等^[7]用亚铁氰化铜 (CuFC) 浸渍活性炭, 提升了活性炭对硫代硫酸体系浸金液中的 Au(I) 吸附性能; Jiang 等^[8]以氨基硫脲为添加剂, 从含有活性炭的硫代硫酸体系中回收 Au(I), 使活性炭具有从矿浆中直接吸附金的能力。Chen 等^[9]用 3-巯基丙基三甲氧基硅烷改性的硅胶回收硫代硫酸体系中的 Au(I), 具有载

* 收稿日期: 2023-10-26

基金项目: 国家自然科学基金 (基金号 52264031)。

作者简介: 王忠影 (1997—), 硕士研究生。

**通信作者: 字富庭, E-mail: 345992103@qq.com; 胡显智, E-mail: xianzhihu2@sina.com。

引用本文: 王忠影, 陈树梁, 李鑫容, 赵莉, 林玥, 字富庭, 胡显智. 季磷化微球一步法制备及其对 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 的吸附[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(3): 246-254.

Citation: WANG Zhong-ying, CHEN Shu-liang, LI Xin-rong, ZHAO Li, LIN Yue, ZI Fu-ting, HU Xian-zhi. One-step Synthesis of Quaternary Phosphonium Microspheres for Adsorption $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(3): 246-254.

量高、费用低等优点。综合来看,虽然研究者在此领域取得了较大进展,但依然存在铜离子对金的回收效果干扰较大、吸附剂难以与矿浆分离、难以规模化应用等问题。因此,亟待开发一种制备简单、性质稳定、易与矿浆分离且对Au(I)选择性较好的吸附剂。

氯甲基化聚苯乙烯聚合物(PS-Cl)具有耐磨性好、粒径大、所含高活性苄基氯基团能与不同功能分子发生反应、易于调控功能的特点,因而具有良好的应用潜力。P和N属于同族元素,且P元素半径更大,电负性更小,容易变形,属于软碱,推测对硫代硫酸盐体系溶液中的软酸Au(I)具有较好的亲合力。季磷和季铵类离子液体广泛用于萃取回收金,但萃取法不适用于金浓度低的浸出液,对浸出液的澄清度要求极高且所用的稀释剂一般为致癌的有机试剂^[2,10];除此之外,季磷化树脂相较于铵化树脂具有pH使用范围广、耐热性好等优点^[11-12]。因此,本文选择价格便宜的三苯基磷(TPP)作为改性剂,与PS-Cl通过一步反应制得PS-QP(季磷化微球)并用于回收硫代硫酸盐体系中的Au(I),不仅降低了吸附剂的制备成本,而且解决了固液分离难的问题。制备的PS-QP对Au(I)的吸附性能不受pH影响,循环利用性能良好,在实际浸出液中抗铜离子干扰能力强。研究结果可对硫代硫酸盐溶液中Au(I)的吸附回收提供理论参考。

2 实验部分

2.1 实验试剂与仪器

试剂: PS-Cl, 氯含量17%, 平均粒径0.4~1.2 mm, 交联度7%~8%, 购于天津化学试剂技术有限公司; 三苯基磷(TPP)(≥95%, C₁₈H₁₅P)、无水乙醇(C₂H₅OH)、硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃·5H₂O)、氨水(NH₃·H₂O)、五水硫酸铜(CuSO₄·5H₂O)、盐酸(HCl)、硝酸(HNO₃)和氯化钠(NaCl)均为分析纯, 生产厂家均为上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 金粉(≥99.99%), 来自中国铂金属股份有限公司。

仪器: 原子吸收光谱仪(AAS-400, PerkinElmer, 美国), 扫描电镜能谱仪(SEM-EDS, PHENOM WORLD, 荷兰), 傅里叶红外变换光谱仪(FT-IR, Nicolet iS10, Thermo Fisher, 德国); X射线光电子能谱仪(XPS, PHI5000, ULVAC-PHI,

日本)。

2.2 PS-QP的制备方法

将1.9 g PS-Cl、2.2 g TPP和50 mL无水乙醇加入圆底烧瓶中, 置于348 K的油浴锅中回流反应12 h; 反应完成后过滤多余的溶剂, 将产物用水和无水乙醇交替洗涤, 直至滤液澄清透明; 最后将产物放置在338 K的真空烘箱中干燥12 h, 即可获得PS-QP。PS-QP合成机理如图1所示。

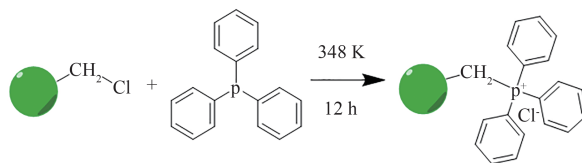


图1 PS-QP合成机理。

Figure 1 The synthesis mechanism of PS-QP.

2.3 吸附实验

Au(S₂O₃)₂³⁻溶液根据文献^[7]制备, 室温条件, 在S₂O₃²⁻浓度为0.1 mol·L⁻¹、金质量浓度为25 mg·L⁻¹、pH为9、体积为100 mL的吸附溶液中加入0.2 g PS-QP, 在机械搅拌速度为200 r·min⁻¹分别吸附12 h和24 h(如无特殊说明, 文中实验条件均为如此), 吸附完成后测定溶液中剩余的金浓度, 计算吸附率和负载量。吸附率(*R*)和负载量(*Q*)的计算分别按照公式(3)和公式(4)进行。

$$R = \frac{C_0V_0 - C_tV_t}{C_0V_0} \times 100\% \quad (3)$$

$$Q = \frac{R \times C_0 \times V}{M} \quad (4)$$

式中: *C*₀和*C*_{*t*}分别代表初始和*t*时刻吸附溶液中金的质量浓度, mg·L⁻¹; *V*₀和*V*_{*t*}分别代表初始和*t*时刻吸附溶液的体积, L; *V*代表吸附液体积, L; *M*为吸附剂的用量, g。

2.3.1 pH浓度对吸附金的影响

用0.1 mol·L⁻¹的NaOH和HCl溶液调节吸附溶液pH值为6、7、8、9、10和11(其他条件与上述条件一致), 分别加入PS-QP进行吸附, 完成后测定溶液中剩余的金质量浓度。

2.3.2 S₂O₃²⁻浓度对吸附金的影响

取S₂O₃²⁻浓度为0.05、0.10、0.15、0.20和0.25 mol·L⁻¹的5份吸附溶液(其他条件与上述条件一致), 各加入PS-QP进行吸附, 完成后测定溶液中剩余的金质量浓度。

2.4 吸附解吸循环实验

首先取吸附金后的PS-QP-Au, 用体积为

100 mL, 浓度为 $2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液解吸, 完成后将样品用去离子水洗净, 然后置于与首次吸附条件一致的吸附溶液中进行吸附, 每次吸附、解吸后测定溶液中金的质量浓度。解吸率采用公式 (5) 计算:

$$R_d = \frac{VC_t}{mQ} \times 100\% \quad (5)$$

式中: R_d 为 PS-QP-Au 的解析率, %; V 为解吸液的体积, L; C_t 为 t 时刻解吸液中 Au(I) 的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; m 为 PS-QP-Au 的质量, g; Q 为 PS-QP 对 Au(I) 的负载量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.5 吸附动力和吸附等温线研究

2.5.1 吸附动力学研究

取 2 份金质量浓度分别为 45 、 $55 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的吸附溶液 (其他条件与 2.3 节一致), 分别加入 PS-QP 吸附, 对 2、4、6、8、10、12 和 24 h 的吸附结果分别用准一级动力学、准二级动力学和粒子内扩散模型进行拟合, 见公式 (6)~(8)。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (7)$$

$$Q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} + C \quad (8)$$

式中: Q_e 、 Q_t 分别为平衡时和 t 时刻 Au(I) 在 PS-QP 上的负载量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 和 k_2 分别为准一级动力学模型和准一级动力学模型的吸附速率常数; k_p 为粒子内扩散速率常数; C 为常数。

2.5.2 吸附等温线研究

$25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在金质量浓度为 25、35、45 和 $55 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 吸附溶液 (其他条件与 2.3 节一致) 中分别加入 PS-QP 吸附 24 h, 吸附结果用 Langmuir 和 Freundlich 公式进行拟合, 分别见公式 (9) 和公式 (10)。

$$Q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (9)$$

$$\log Q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

式中: Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Q_{\max} 为理论最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时溶液中金的含量, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; b 和 k 为常数。

2.6 实际矿吸附实验

本实验所用的矿石为中国新疆氧化矿, 实验以 $\text{Cu}(\text{II})\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 为浸金体系 (铜和氨的浓度比为 1:80), 对 PS-QP 的实际应用性能进行探

究。其中, 浸出液中 Cu^{2+} 质量浓度为 $345.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 金质量浓度为 $6.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 按固液比为 2、4、6、8 和 $10 (\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ 的比例加入 PS-QP 吸附 24 h, 吸附完成后测定溶液中剩余的金质量浓度。

3 结果与讨论

3.1 吸附实验

3.1.1 溶液 pH 值对吸附金的影响

溶液的 pH 值会改变吸附剂表面的电荷情况, 从而影响其吸附性能。从图 2 可看出, 当吸附液的 pH 值为 6~11 时, PS-QP 对 Au(I) 的吸附率分别为 90.0%、88.6%、88.9%、92.2%、90.0% 和 91.2%, 吸附率的最大差值在 4.0 个百分点以内, 与之前的吸附剂相比^[13], PS-QP 吸附性能几乎不受 pH 值的影响, 说明 PS-QP 可以在较宽的 pH 范围内使用。当 pH 值为 9 时, 其吸附率最大 (92.2%), 综合浸出条件和吸附效果, 后续吸附实验的 pH 值均为 9。

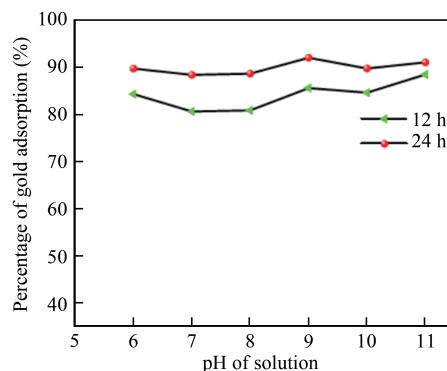


图 2 pH 值对金吸附的影响。

Figure 2 The influence of pH values on the adsorption of Au(I) by PS-QP.

3.1.2 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度对吸附金的影响

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 是金浸出时的配位离子, 矿石中的金会与浸液中的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 作用, 生成稳定的 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 配合物, 从而达到浸金目的。从图 3 可看出, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度从 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Au(I) 的吸附率从 96.8% 下降到 75.9%, 这可能是因为过量的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 及其分解的产物连多硫酸根都带负电, 与 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 发生竞争吸附所致, 这与后面的机理一致。虽然 Au(I) 的吸附率随着 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度的增加而降低, 但在浸出工艺中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的浓度一般为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, PS-QP 在 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附率为 94.3%。此外,

金矿浸出过程中消耗大量 $S_2O_3^{2-}$, 使得浸出液的 $S_2O_3^{2-}$ 浓度远低于 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。因此, PS-QP 能很好地满足实际生产中回收金离子的要求。

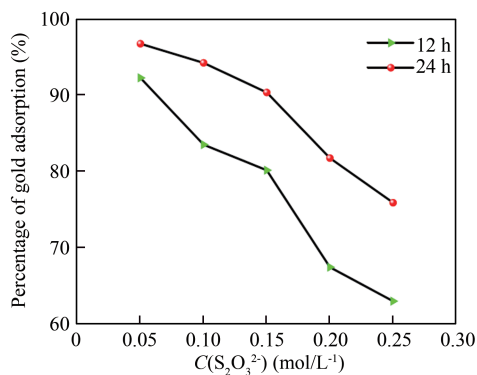


图3 $S_2O_3^{2-}$ 浓度对吸附金的影响。

Figure 3 The influence of $S_2O_3^{2-}$ concentrations on the adsorption of Au(I) by PS-QP.

3.2 吸附—解吸循环实验

吸附材料的循环使用或再生可以节约工业成本, 提高资源的利用率。由图4可知: 随着 PS-QP 吸附—解吸循环次数的增加, 对金的负载量并没有显著变化, 经过5次吸附—解吸循环后 PS-QP 对金的单次负载量依然可达到 $7.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (未循环之前负载量为 $10.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 仍然能满足工业要求, 说明 PS-QP 具有较好的稳定性和循环使用性能。

3.3 吸附动力学和等温线吸附研究

3.3.1 动力学研究

为描述吸附剂和吸附质之间的动力学行为, 本文针对 PS-QP 对金的吸附过程进行了动力学探究, 根据图5的线性方程推出表1中的相关参数。从表1中的参数可见, 准一级动力学、准二

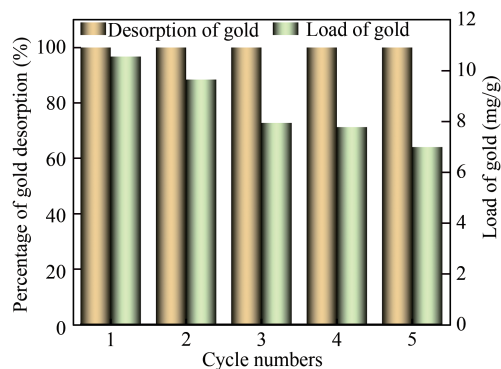


图4 吸附—解吸循环性能的影响。

Figure 4 The influence of adsorption-desorption cycle numbers of PS-QP on the adsorption of Au(I).

级动力学模型的 R^2 都在 0.990 以上, 准二级动力学模型计算得到 Q_e ($23.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 与实验 Q_e ($23.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 相差不大, 说明该模型符合描述吸附过程, 主要为化学吸附^[14]; 而准一级动力学模型计算得到的 Q_e ($17.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 和实验 Q_e ($23.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 有较大差距, 显然不符合 PS-QP 吸附 Au(I) 的过程。图5(c)为粒子内扩散模型拟合结果, 可看到拟合曲线未经过原点, 即截距不为零, 说明吸附过程不受颗粒内扩散控制, 推测原因可能是吸附的活性位点主要集中在 PS-QP 表面。

3.3.2 吸附等温线研究

为考察 PS-QP 对金的吸附平衡量与金质量浓度的关系, 进行了等温吸附研究, 根据图6中的线性回归方程推出表2中的相关参数。从表2的参数可知 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的 R^2 值分别为 0.993 和 0.953, 其中, Langmuir 的相关系数优于 Freundlich 的, 说明 PS-QP 吸附 Au(I) 的过程更符合 Langmuir 模型, 即主要为单层吸附^[15]。

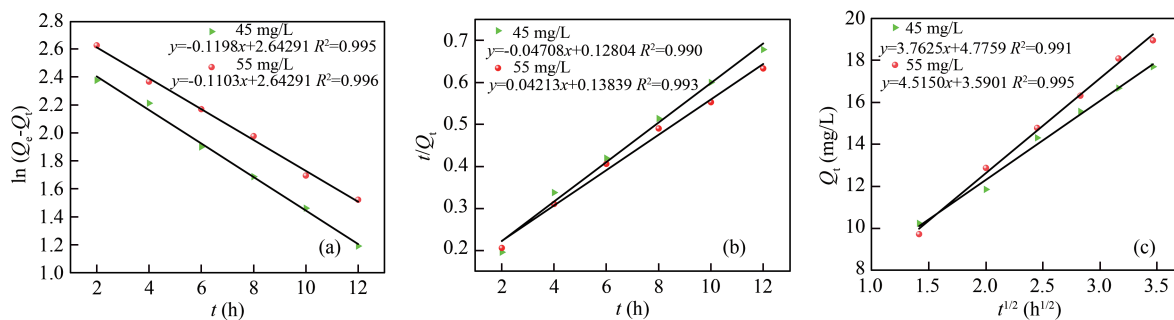


图5 动力学拟合: (a) 准一级动力学、(b) 准二级动力学和 (c) 粒子内扩散模型。

Figure 4 Fitting equations of (a) pseudo-first-order kinetics, (b) pseudo-second-order kinetics, (c) intra-particle diffusion model.

3.4 实际矿吸附实验

实际浸出液的成分复杂, 一般含铜离子、

氨以及其他难免离子, 对微球吸附金的干扰很大。从图7中可看出适当增加固液比, 能提高金

表1 准一级、准二级、粒子内扩散模型相关参数.

Table 1 Parameters of pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intra-particle diffusion model.

动力学模型	金质量浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	R^2	$k_1(\text{h}^{-1})/k_2(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})/$ $k_p(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2})$	$Q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	
				计算值	实验值
准一级动力学模型	45	0.995	0.1198	14.1	21.0
	55	0.996	0.1103	17.0	23.5
准二级动力学模型	45	0.990	0.0173	21.2	21.0
	55	0.993	0.0128	23.7	23.5
粒子内扩散模型	45	0.991	3.7625		
	55	0.995	4.5150		

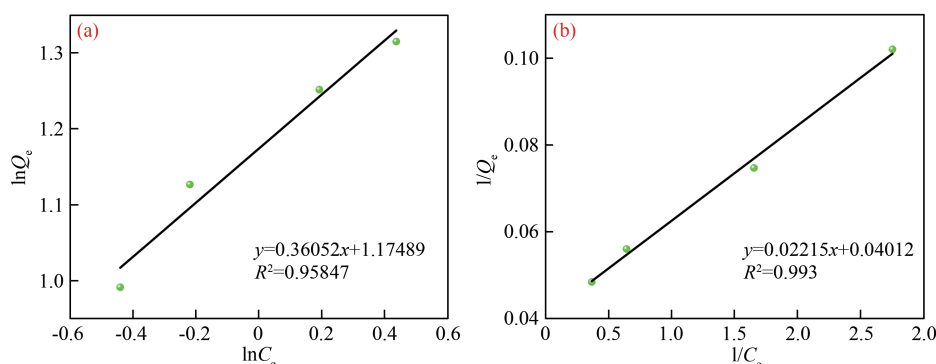


图6 线性回归方程: (a) Freundlich 模型, (b) Langmuir 模型.

Figure 6 Linear regression equations: (a) Freundlich model, (b) Langmuir model.

表2 Freundlich 模型与 Langmuir 模型相关参数.

Table 2 Parameters of Freundlich and Langmuir model.

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	R^2	$Q_{\max}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	k	n
25	0.993	24.6248	1.8518	0.953	1.8518	2.8079

的回收率, 当固液比为9时, 能回收浸出液中91.7%的金。此外, 可以发现铜的吸附率均在6.7%以下, 表明PS-QP在 $\text{Cu}(\text{II})\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 实际浸出液中对铜离子具有一定的抗干扰能力, 能选择性地回收 $\text{Au}(\text{I})$ 。

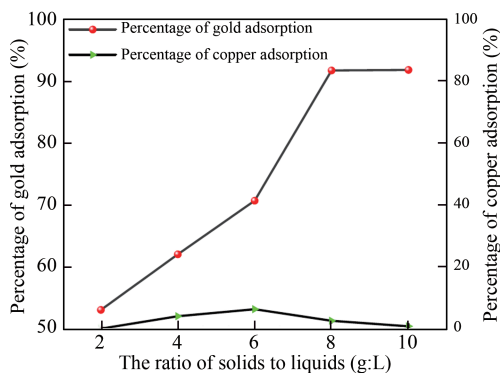


图7 实际矿吸附结果.

Figure 7 The adsorption of $\text{Au}(\text{I})$ by actual mine.

3.5 材料表征与机理分析

3.5.1 FT-IR 分析

采用 FT-IR 对 PS-Cl、TPP、PS-QP 和 PS-QP-Au 等4种材料的表面官能团进行分析, 结果如图8所示。图8中, PS-Cl在 667 cm^{-1} 、 1267 cm^{-1} 处的峰为 $-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 中的 $\text{C}-\text{Cl}$ 伸缩振动峰^[16-17], 828 cm^{-1} 处的峰归属于苯环上的 $\text{C}-\text{H}$ 面外变形振动。PS-QP及PS-QP-Au在 1483 cm^{-1} 、 1433 cm^{-1} 和 996 cm^{-1} 处出现了新的峰, 它们分别对应于 P^+-Ar 、 $\text{P}-\text{Ph}$ 的伸缩振动峰^[16-18], 说明PS-QP的制备是成功的。吸附 $\text{Au}(\text{I})$ 后的PS-QP-Au在 1025 cm^{-1} 、 623 cm^{-1} 处出现了新的峰, 它们分别对应 $\text{S}=\text{O}$ 、 $\text{S}-\text{O}$ 的伸缩振动峰^[21], 这可能是 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 被吸附到PS-QP上所致。

3.5.2 SEM-EDS 表征

采用 SEM-EDS 对 PS-Cl、PS-QP 和 PS-QP-

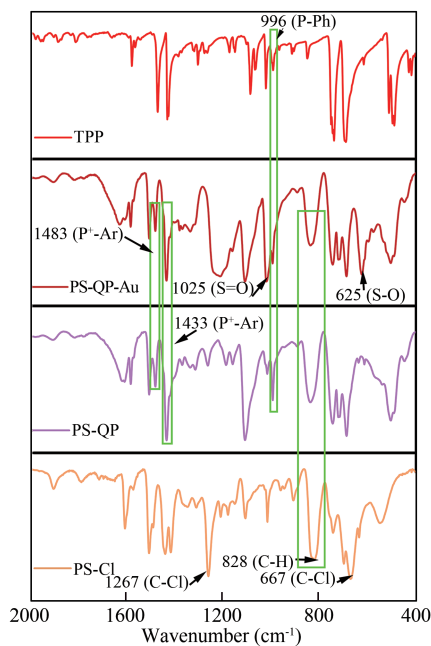


图8 PS-Cl、TPP、PS-QP和PS-QP-Au的FT-IR红外光谱。
Figure 8 The FT-IR of PS-Cl, TPP, PS-QP and PS-QP-Au.

Au等3种材料进行表征分析,结果如图9所示。从图9(a)和图9(b)的SEM图片可看出,PS-Cl和PS-QP的表面形貌都比较粗糙且多孔,其中,PS-QP表面相对更加粗糙,说明有较大的比表面积能进行后续的吸附;而PS-QP-Au表面却光滑

很多,孔的数量也很少,原因可能和吸附了金有关。从EDS能谱图和表3可看出,未改性的PS-Cl中没有P元素,而PS-QP中出现了P元素,说明PS-QP已经制备成功。PS-QP-Au的EDS能谱中出现了Au和S元素,Cl元素却未被检测到,说明Au(I)成功地吸附在PS-QP上,S元素的出现和Cl元素未被检测到可能与PS-QP的吸附机理有关。

表3 PS-Cl、PS-QP和PS-QP-Au的原子浓度。

Table 3 Concentration of atoms from PS-Cl, PS-QP and PS-QP-Au.

样品	原子浓度 (%)				
	C	O	S	Cl	P
PS-Cl	66.62	16.91		16.47	
PS-QP	66.67	23.36		1.52	8.24
PS-QP-Au	47.40	46.65	2.39		3.38

3.5.3 XPS表征

为了进一步确定吸附剂的成功制备及其吸附Au(I)前后主要元素的化学环境变化,分别对PS-Cl、PS-QP、PS-QP-Au进行XPS表征,并用Multipak软件拟合分析。图10(a)为PS-Cl、PS-QP、PS-QP-Au的全谱图,可发现PS-QP、PS-

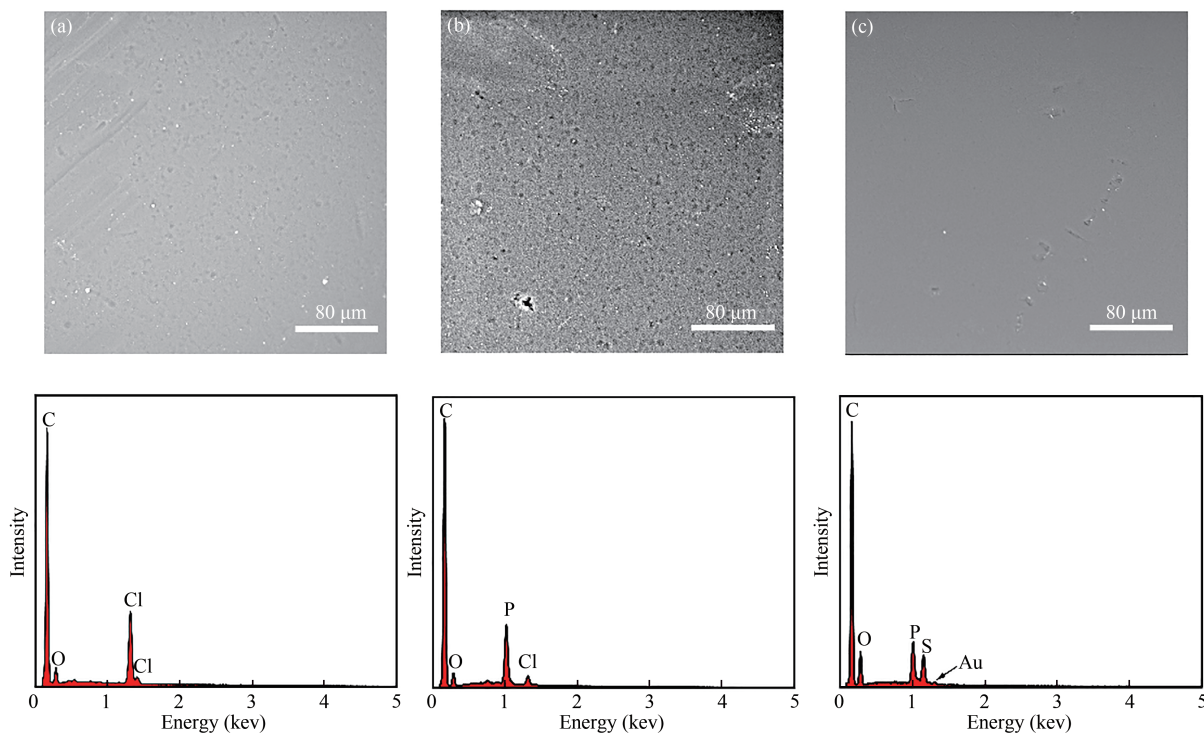


图9 SEM-EDS分析: (a) PS-Cl、(b) PS-QP、(c) PS-QP-Au。

Figure 9 The results of SEM-EDS: (a) PS-Cl, (b) PS-QP, (c) PS-QP-Au.

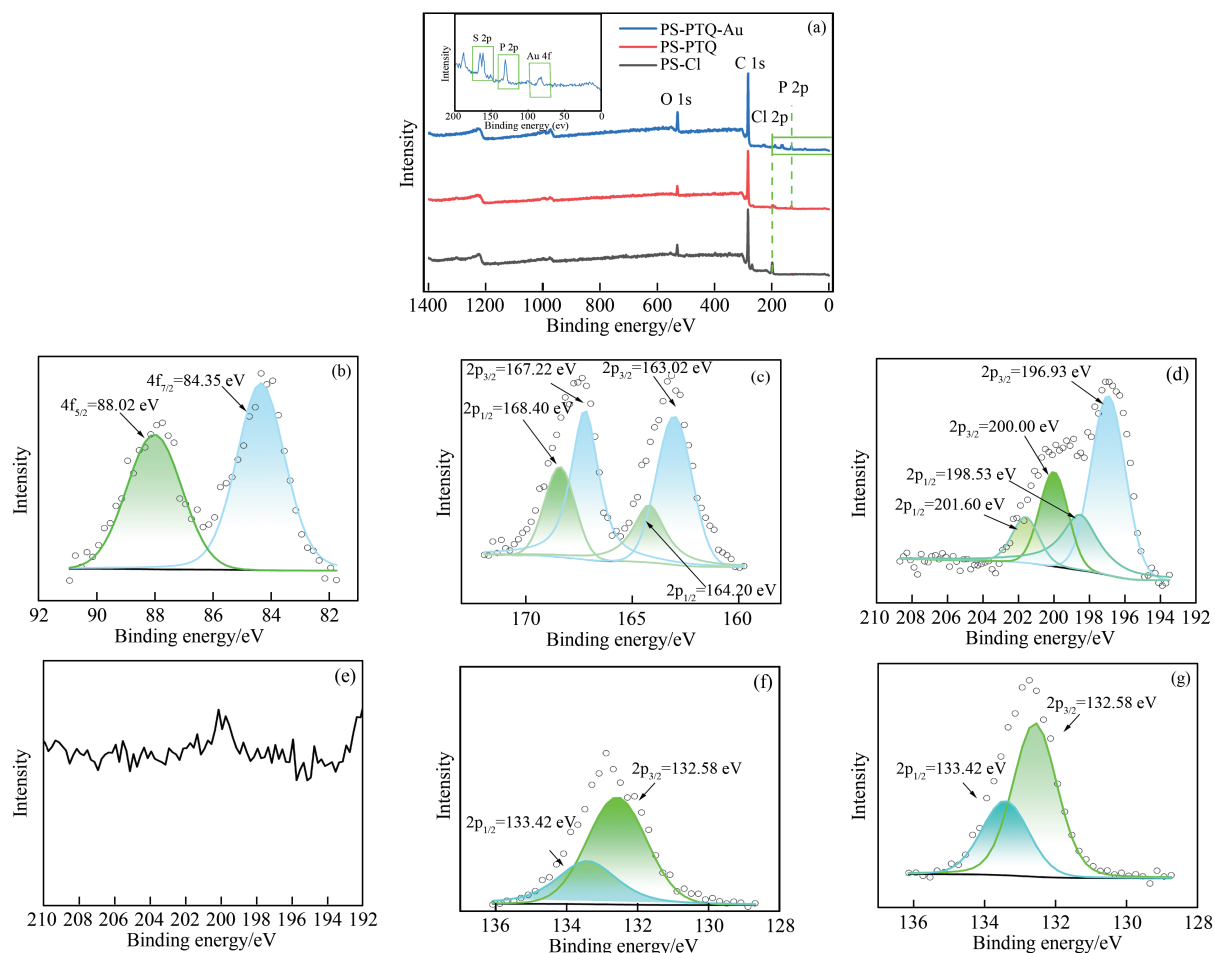
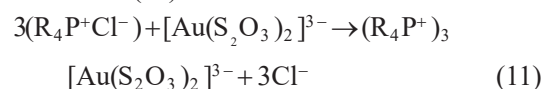


图10 XPS表征: (a) 3种材料全谱图, (b) PS-QP-Au:Au 2p, (c) PS-QP-Au:S 2p, (d) PS-QP:Cl 2p, (e) PS-QP-Au:Cl 2p, (f) PS-QP-Au:P 2p, (g) PS-QP-Au:Au 4f.

Figure 10 XPS results of (a) full spectrum diagrams of 3 kinds of materials, (b) PS-QP-Au:Au 2p, (c) PS-QP-Au:S 2p, (d) PS-QP:Cl 2p, (e) PS-QP-Au:Cl 2p, (f) PS-QP-Au:P 2p, and (g) PS-QP-Au: Au 4f.

QP-Au中出现了P的特征峰, 说明材料制备成功。PS-QP-Au出现了S和Au的特征峰; 为了进一步确认PS-QP-Au上的S和Au化学价态, 对Au、S元素进行了窄谱分析, 结果如图10(b)、图10(c)所示, 图10(b)中Au的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 结合能分别为84.35、88.02 eV, 归属为 $\text{Au}^{+[9]}$, 图10(c)中S的 $2p_{3/2}$ 的结合能为163.02、167.22 eV, 分别对应于 S^{2-} 、 S^{6+} , 表明吸附在PS-QP的S为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [22]。结合Au的4f和S的 $2p_{3/2}$ 的XPS分析结果推测Au是以 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 的形态吸附在PS-QP上[5]。图10(d)为PS-QP中Cl的2p拟合结果, Cl的 $2p_{3/2}$ 的结合能200.00 eV归属为有机氯, 结合能为196.93 eV处的峰归属为无机氯[23], 这可能与PS-Cl的制备过程有关: PS-Cl的合成是通过分子间Friedel-Crafts交联反应进行的, 伴随着HCl的释放[16]。图10(e) PS-QP-Au中并没有

Cl 2p峰, 说明吸附后PS-QP上的Cl发生脱落。图10(f)和10(g)为PS-QP吸附Au(I)前后P的2p的拟合结果, 观察2图可发现吸附前后P的2p结合能并没有发生明显变化, P的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 的结合能分别为132.58 eV和133.42 eV, 表明PS-QP上的P以季磷的形式存在[19, 24]。综合FT-IR、SEM-EDS和XPS表征结果, 推测PS-QP吸附Au(I)的机理为阴离子交换, 即PS-QP上的Cl和溶液中的 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 发生交换, 以达到吸附金的目的, 这一结果与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度实验的结果相吻合。机理如式(11)所示:



4 结论

PS-QP能有效吸附硫代硫酸盐中的Au(I),

实验结果表明 PS-QP 对 Au(I) 的吸附性能几乎不受 pH 值影响 (pH=6~11), 能在较宽 pH 值范围内使用。PS-QP 对 Au(I) 的吸附过程符合准二级动力学和 Langmuir 模型, 吸附过程主要为单层化学吸附。PS-QP 经过 5 次吸附-解吸, 对 Au(I) 的单次负载量达 $7.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 仍能满足工

业要求, 具有良好的循环利用性能。在 Cu(II)- $\text{NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系的实际浸出液中, 能回收 91.7% 的 Au (I)。通过 FT-IR、SEM-EDS、XPS 表征分析, 推测 PS-QP 吸附硫代硫酸盐体系中 Au(I) 的机理为 PS-QP 上的 Cl⁻ 和吸附溶液中的 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 发生阴离子交换, 以达到回收金的目的。

参考文献

- 1 LAMPINEN M, LAARI A, TURUNEN I. Ammoniacal thiosulfate leaching of pressure oxidized sulfide gold concentrate with low reagent consumption [J]. *Hydrometallurgy*, **2015**, 151: 1-9.
- 2 MAHANDRA H, FARAJI F, GHAREMAN A. Novel extraction process for gold recovery from thiosulfate solution using phosphonium ionic liquids [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2021**, 9(24): 8179-8185.
- 3 YANG Y, GAO W, XU B. Study on oxygen pressure thiosulfate leaching of gold without the catalysis of copper and ammonia [J]. *Hydrometallurgy*, **2019**, 187: 71-80.
- 4 DONG Z, JIANG T, XU B. Gold recovery from pregnant thiosulfate solution by ion exchange resin: synergistic desorption behaviors and mechanisms [J]. *Separation and Purification Technology*, **2023**, 323: 124481.
- 5 ZENG S, JIA F, YANG B. *In-situ* reduction of gold thiosulfate complex on molybdenum disulfide nanosheets for a highly-efficient recovery of gold from thiosulfate solutions [J]. *Hydrometallurgy*, **2020**, 195: 105369.
- 6 CHEN Y, ZI F, HU X. The use of new modified activated carbon in thiosulfate solution: a green gold recovery technology [J]. *Separation and Purification Technology*, **2020**, 230: 115834.
- 7 YU H, ZI F, HU X. Adsorption of the gold-thiosulfate complex ion onto cupric ferrocyanide (CuFC)-impregnated activated carbon in aqueous solutions [J]. *Hydrometallurgy*, **2015**, 154: 111-117.
- 8 JIANG Y, CHEN Y, ZI F. Making untreated carbon effective in cleaner thiosulfate system: a new and high-efficiency method including gold adsorption and desorption [J]. *Journal of Cleaner Production*, **2022**, 334: 130185.
- 9 CHEN S, ZI F, HU X. Interfacial properties of mercaptopropyl-functionalised silica gel and its adsorption performance in the recovery of gold(I) thiosulfate complex [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 393: 124547.
- 10 WEI W, REDDY D H K, BEDIKO J K. Aliquat-336-impregnated alginate capsule as a green sorbent for selective recovery of gold from metal mixtures [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2016**, 289: 413-422.
- 11 乌日,汪中明. 季磷型阳离子聚乙烯醇的合成及抗菌性能研究 [J]. 内蒙古大学学报 (自然科学版), **2013**, 44(3): 280-285.
- 12 阮湘梅,杨子明,李普旺. 水杨酸/季磷盐双改性壳聚糖抗菌保鲜剂的制备及表征 [J]. 现代食品科技, **2022**, 38(6):145-151, 115.
- 13 LI X, HU X, ZI F. Efficient environmental recovery of Au(I) from thiosulfate solution on triphenylphosphine-oxide-modified vermiculite [J]. *Journal of Cleaner Production*, **2022**, 374(10):6-18.
- 14 刘辉, 王俊莲, 徐国栋. 二烷基次磷酸改性的 SiO₂ 基萃淋树脂的制备及吸附分离铅铊的性能 [J]. 离子交换与吸附, **2023**, 39(1): 1-16.
- 15 吴跃, 吴开彦, 刘同河. 硅胶负载氨基硫脲的合成及对 Ag⁺ 和 Hg²⁺ 的吸附性能研究 [J]. 离子交换与吸附, **2022**, 38(6): 490-500.
- 16 ZHAO L, HU X, ZI F. Development of stable, efficient, and recyclable amine-containing microspheres for gold(I) thiosulfate complex recovery [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2022**, 10(44): 14624-14635.
- 17 COSTA F T, JARDIM K V, PALOMEC-GARFIAS A F. Highly magnetizable crosslinked chloromethylated polystyrene-based nanocomposite beads for selective molecular separation of 4-aminobenzoic acid [J]. *ACS Omega*, **2019**, 4(3): 5640-5649.
- 18 QIU T, ZENG Q, AO N. Preparation and characterization of chlorinated nature rubber (CNR) based polymeric quaternary phosphonium salt bactericide [J]. *Materials Letters*, **2014**, 122: 13-16.
- 19 ZHONG S, LI X, WANG Y. Radiation syntheses and performance of novel hierarchically macro-/mesoporous

- silica adsorbents with quaternary phosphonium for the high selective removal of perrhenate [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2021**, 9(21): 7379-7389.
- 20 WANG L X, XU G L, TANG M. Preparation and properties of quaternary phosphonium salt containing polyacrylate emulsion [J]. *Progress in Organic Coatings: An International Review Journal*, **2023**, 175: 107337.
- 21 YANG L, CHEN J, NIE Y. Effective utilization of calcined MgAl-layered double hydroxides for adsorption of gold(I) thiosulfate complexes [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2021**, 9(4): 105273.
- 22 CHEN Y, ZI F, HU X. Grafting of organic sulfur-containing functional groups on activated carbon for gold(I) adsorption from thiosulfate solution [J]. *Hydrometallurgy*, **2019**, 185: 102-110.
- 23 DENG S, SHU Y, LI S. Chemical forms of the fluorine, chlorine, oxygen and carbon in coal fly ash and their correlations with mercury retention [J]. *J Hazard Mater*, **2016**, 301: 400-406.
- 25 ZHONG X, LI R, WANG Z. Titanium dioxide/quaternary phosphonium salts/polyacrylonitrile composite nanofibrous membranes with high antibacterial properties and ultraviolet resistance efficiency [J]. *Journal of Materials Science*, **2019**, 54(20): 13322-13333.

Research paper

One-step Synthesis of Quaternary Phosphonium Microspheres for Adsorption $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$

WANG Zhong-ying¹, CHEN Shu-liang², LI Xin-rong², ZHAO Li², LIN Yue², ZI Fu-ting^{1,2*}, HU Xian-zhi^{1,2*}
(¹Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; ²Faculty of Land Sources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract Using triphenylphosphine (TPP) and chloromethyl polystyrene microspheres (PS-Cl) as raw materials, phosphonium quaternary microspheres were prepared by one-step process and used for the recovery of Au(I) in thiosulfate leaching system. In this paper, the influence of the properties of thiosulfate solution on the adsorption of Au(I) by PS-QP was investigated, and the samples were characterized by FT-IR, BET, SEM-EDS and XPS, and the adsorption mechanism of Au(I) on the surface of PS-QP was proposed. The results show that the adsorption of Au(I) by PS-QP is almost unaffected by pH (pH=6~11). The adsorption of Au(I) by PS-QP conforms to the pseudo-second-order kinetics and Langmuir model, and the theoretical load is $23.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, which is close to the actual load ($23.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). PS-QP showed good cycling performance and actual application effect. After five sorption-desorption cycles, the single loading of Au(I) was $7.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, and the recovery rate of gold in the actual leaching solution was 91.7%. The mechanism of adsorption of Au(I) by PS-QP is the anion exchange between $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ in solution and Cl^- on PS-QP to achieve the gathering of Au(I) on PS-QP. pH and thiosulfate concentration have negligible effect on the loading capacity of gold, and adsorption and desorption virtually have no effect on the strength of PS-QP, which has good actual application potential in thiosulfate gold extraction process.

Keywords Quaternary phosphonium microspheres, Thiosulfate, Adsorption, $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, One-step synthesis technology

* Corresponding authors: ZI Fu-ting, E-mail: 345992103@qq.com; HU Xian-zhi, E-mail: xianzhihu2@sina.com.