

金的离子交换与吸附化学

I. 酰胺/磷酸酯型树脂 483C₁-Au(III), Au(I)-HCl 系统

贾东方 邱陵* 原纪炳 杨江惠

(兰州大学现代物理系, 化学系, 兰州)

钱庭宝 王昭宇

(南开大学化学系, 天津)

研究了酰胺/磷酸酯型树脂 483C₁[CONHCH₂CH₂P(O)(OR)₂]从盐酸中吸金的化学问题. 结果表明平衡服从 Freundlich 吸附等温式, AuCl₄⁻ 以络合机制吸着; 测得了 AuCl₄⁻ 的内扩散系数为 $5.8 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 以及 HCl-硫脲为解吸剂时的有关动力学参数; 还研究了 AuCl₄⁻ 的柱穿透曲线.

酰胺/磷酸酯型树脂是把能够提供电子对的 N 原子配置在磷酸(或酯)基团附近的新型高分子聚合物^[1]. 以选择性好和交换容量较高而引人注目. 本文所用树脂 483C₁ 具有 $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]$ 结构单元, 交联度 6%, 弱酸交换容量为 7.99 mequiv/g, 湿真密度 1.15 g/mL, 视密度 0.71 g/mL^[2].

鉴于金的吸附与离子交换过程在金的湿法冶炼中日趋重要, 本文研究了 483C₁ 从盐酸中吸金的化学, 包括金的吸着机制、平衡分配、吸着和解吸动力学以及柱穿透特性.

实 验

试剂 金标准溶液由光谱纯金粉用王水溶解, 除去 NO₂ 后用 1 mol·dm⁻³ HCl 稀释而成, 浓度为 1.00 mg·mL⁻¹. 其它试剂均为分析纯, 溶液都用去离子水配制.

仪器 红外光谱采用美国 Nicolet 公司生产的 FTIR 5DX 红外光谱仪. 元素分析使用沈阳分析仪器厂生产的 WYX-402 原子吸收分光光度计和日本 Hitachi 公司生产的 180-80 型偏光塞曼原子吸收分光光度计, 均采用火焰法测定, 后者的测试条件由该仪器电脑给出. 用 HL-1 型恒流泵(上海沪西仪器厂)输送溶液. CS-501 型超级恒温槽控制温度. BJQ-74-2 型部分收集器(上海注射器二厂)用于穿透实验时接样.

实验方法 穿透实验采用动态法在柱上进行; 吸着及解吸动力学实验采用浅床技术; 等温吸附实验用静态法恒温振荡.

结果与讨论

AuCl₄⁻ 的吸着机制和平衡分配

介质与 AuCl₄⁻ 的平衡分配 AuCl₄⁻ 的 pK 值为 21.3, 能稳定存在于盐酸介质中, 要比较介质对 AuCl₄⁻ 平衡分配的影响, 应在相同的 AuCl₄⁻ 平衡浓度下进行, 这时只有用穿透法才实

际可行。

因 AuCl_4^- 对 483C_1 有足够高的亲合力, 穿透曲线在经过少数塔板后便趋稳定^[3], 因此, 按穿透曲线质量中心的穿透时间 t_s 可计算出吸附带移速 \bar{v} :

$$\bar{v} = L/t_s \quad (1)$$

这里 L 是床高。又按物料平衡原理:

$$\bar{v} = v/(K_d + \alpha_0) \quad (2)$$

可算出分配比 K_d 。式(2)中的 v 是料液空柱线性流速, α_0 是床的空隙系数。

床高 4.5 cm, 分别用 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Au(III)}$ 的 0.20, 0.50, 0.75, $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$, $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl} + 0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HClO}_4$, $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl} + 0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 为料液, 以 $v = 2.34 \text{ cm/min}$ 的线性流速于 25°C 时通过床, 测绘出 $c-t$ 穿透曲线, 按式(1)、(2)算出它们的 K_d 分别为 1.1×10^{-2} , 1.7×10^{-2} , 2.2×10^{-2} , 1.3×10^{-2} , 1.6×10^{-2} 。

可见, K_d 随 HCl 浓度而递增, 用 ClO_4^- 代替部分 Cl^- 时, K_d 骤减, 用 Na^+ 代替部分 H^+ 时, K_d 仅稍降。显然是 Cl^- 对 AuCl_4^- 的吸着起主要作用。

3d 过渡元素的吸着 用穿透法测定了 $0.500 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ 中 Fe(III) 、 Cu(II) 、 Zn(II) 、 Co(II) 和 Ni(II) 的 K_d , 结果分别为 19、1.0、2.5、0.4 和 0.65, 即 Cu(II) 、 Co(II) 、 Ni(II) 近乎不吸于 483C_1 , Zn(II) 稍有吸着而 Fe(III) 被吸略多。

红外光谱 把盐酸和含 Au(III) 或含上述 3d 元素的盐酸溶液分别充分地通过 483C_1 , 抽吸净表面水份, 和 KBr 混匀压片, 在 FTIR 5DX 上取图。得到的红外光谱图不因通过的溶液不同而有所改变。

根据测定的 H 型 483C_1 红外光谱图, 参考文献[4], 波数 1050 cm^{-1} 归属于 RPO_3H^- ; $1150-1250 \text{ cm}^{-1}$ 区域内未显示出 P=O 的吸收峰, 鉴于 P=O (氢键) 的峰值范围为 $1175-1250 \text{ cm}^{-1}$, NH 为 $1139-1181 \text{ cm}^{-1}$, 1163 cm^{-1} 很可能是 P=O (氢键) 和 $-\text{NH}$ 峰的重合

AuCl_4^- 的吸附等温线 取 40—50 mesh 的树脂在柱中经酸、水、碱三次循环, 最后用 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ 转为 H 型, 用无水乙醇洗涤后放入盛有饱和食盐水的干燥器中恒重备用。用去离子水配制 $0.500 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl-Au(III)}$ 溶液, 用静态法在 $25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 测定分配系数, 由预备实验确定了振荡达到平衡分配的时间为 100 min。Au(III) 用原子吸收法测定。

分配系数 λ 为:

$$\lambda = (c_0 - c_p) \cdot V / c_p \cdot W = \bar{M}_{\text{Au}} / c_p \quad (3)$$

这里 c_0 和 c_p 分别为 Au(III) 的起始和平衡浓度 (mg/mL), W 是树脂重量 (g), V 是溶液体积 (mL), \bar{M}_{Au} 是平衡态下每 g 树脂的吸金量 (mg/g), 实验条件及结果列于表 1。

按表 1 中 $\bar{M}_{\text{Au}}-c_p$ 作图, 所得等温线在足够浓的金浓度范围内不存在平台, 这可能与 NH

表 1 AuCl_4^- 在 $483\text{C}_1-0.500 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ 间的平衡分配 (25°C)

$c_0 \times 10^3 (\text{g/L})$	19.70	197.0	394.0	788.0	1182	1576	1970	2364	2758
$c_p \times 10^3 (\text{g/L})$	15.17	106.4	236.4	443.2	719.0	1061	1260	1654	2049
$W (\text{g})$	0.1001	0.0985	0.1028	0.1001	0.0978	0.0987	0.1014	0.0983	0.0970
$V (\text{mL})$	80	14.0	10.0	7.50	7.00	7.00	6.50	6.50	7.50
$\bar{M}_{\text{Au}} (\text{mg/g})$	3.6	12.9	15.3	25.8	32.8	36.5	45.5	46.9	54.8
$\lambda (\text{mL/g})$	237	121	64	58	46	34	36	29	26

和 P=O 都可以形成氢键而渐进地和 AuCl₄⁻ 缔合有关。将等温线处理成以 lnM_{Au} 对 lnC_p 作图, 得到直线, 从而肯定了它服从 Freundlich 吸附等温式。从直线的斜率和截矩得到吸附等温表达式:

$$\bar{M}_{Au} = \sqrt{c_p} \quad (4)$$

从上述实验结果: (1) 盐酸浓度对 Au(III) 的吸着量有显著影响; (2) 在 0.50 mol·dm⁻³ HCl 中不成配合物的 Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺ 不被吸着; (3) 483C₁ 的红外光谱在吸金或吸 3d 元素后不见改变; (4) 金的饱和吸着量远低于对 Au(III) 有螯合作用的其他交换剂, 可以认为 483C₁ 对 AuCl₄⁻ 和 3d 金属离子的吸着不是螯合机制。有理由认为, AuCl₄⁻ 是借与 H⁺ 的缔合而吸着的, 因为: (1) 483C₁ 的吸着量随金属氯合离子的稳定性而增加: 0.50 mol·dm⁻³ HCl 中稳定的 AuCl₄⁻ 显著被吸, 稍稳定的 Fe(III)、Zn(II) 氯合离子微吸, 而成配合物的 Cu²⁺、Co²⁺ 和 Ni²⁺ 不被吸; (2) P=O 以氢键的形式出现; (3) 介质条件显著影响 AuCl₄⁻ 的吸着, 而这是缔合机制的特征。

用缔合机制就可以解释 K_d 随 HCl 浓度而变化的结果。已知, 缔合物的稳定性可用缔合常数表示, 后者随介质的介电常数 ε 的增加而降低*。随着液相中 HCl 浓度的增加, 483C₁ 中 HCl 浓度由于 H⁺-Cl⁻ 的缔合也随之上升, 使固相中 ε 剧烈减小^[7], 导致固相中 H⁺-AuCl₄⁻ 的缔合常数, 即缔合物的稳定性激增, 这就是 K_d 随 HCl 浓度而上升的原因。以 NaCl 代替溶液中部分 HCl, 仅部分地降低 H⁺ 浓度, 仍能造成类似结果; 但如以 HClO₄ 代替部分 HCl, 则因 Cl⁻ 的缔合作用远大于 ClO₄⁻^[8], ClO₄⁻ 进入树脂相的量要少得多, 对固相中 ε 的影响也小得多, 因而使 H⁺-AuCl₄⁻ 的缔合作用大为削弱。

吸着和解吸动力学 采用浅床技术, 用 Boyd 公式^[9] 处理实验结果。

吸着 按常规方法处理树脂, 湿树脂平均半径 r₀ = (3.0 ± 0.2) × 10⁻⁴ m, 实验条件和根据交换度 F 与时间 t 的关系求得的 Bt-t 线如图 1。可见, 存在 15 min 的死时间 τ_d^[10], 然后开始粒内扩散为主控的扩散阶段。从直线斜率求得 AuCl₄⁻ 内扩散常数 B, 内扩散系数 $\bar{D}_{AuCl_4} = Br_0^2/\pi^2$, 它们和半交换期 t_{1/2} (相应的 Bt_{1/2} = 0.301, F = 0.50) 一并列入表 2。}

解吸 用 HCl-硫脲为解吸剂, 其组成对 Bt-t 的关系示于图 2。从图可见, 约在半交换期 (相应的 Bt_{1/2} = 0.301) 之前, Bt-t 是曲线, 以 -ln(1-F)-t 作图^[9], 得到斜率为 R 的直线 (图 3), 这就肯定是由液膜扩散主控所引起的。R 称为液膜扩散常数,}

$$R = 3D/2\delta r_0 \lambda \quad (5)$$

这里 δ 是液膜厚度, D 和 λ 分别为扩散物种 Au·[SC(NH₂)₂]₂⁺ 在液相中的扩散系数和线性分配系数。

从解吸法求得的有关动力学参数也列入表 2。

可见, (1) 解吸过程的 t_{1/2} 比吸着过程快 3—5 倍, 且基本不存在死时间; 在 t_{1/2} 之前为液膜扩散主控而后转向粒内扩散主控。 (2) 从表 2 可知, AuCl₄⁻ 的 \bar{D} 值比 Au·[SC(NH₂)₂]₂⁺ 的慢一个数量级, 这是吸着过程比解吸过程慢的主要原因, 这一特高的比值

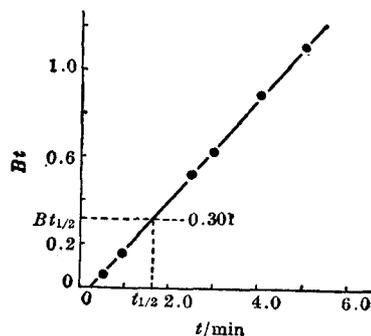


图 1 483C₁ 从 HCl 中吸 AuCl₄⁻ 的 Bt-t 关系 (25.0 ± 0.2°C)

吸附剂: 5.74 × 10⁻⁴ mol·dm⁻³ AuCl₄⁻
- 0.50 mol·dm⁻³ HCl;
线性流速: 18—24 cm/min

* 缔合常数 $K = \frac{4\pi N}{1000} \cdot \frac{e^2}{\epsilon kT} Q(b), b = e^2/a\epsilon kT^{1/2}$

表 2 483C₁ 吸 AuCl₄⁻ 及用硫脲-HCl 解吸 AuCl₄⁻ 的动力学参数 (25°C)

解吸剂 硫脲(%) / HCl(mol·dm ⁻³)	解			吸			吸 附 剂 5.74 × 10 ⁻⁴ mol·dm ⁻³ AuCl ₄ ⁻ - 0.50 mol·dm ⁻³ HCl
	1.0:0.500	1.25:0.500	2.50:0.500	5.0:0.500	1.0:0.200	1.0:0.800	
$B \times 10^4 (s^{-1})$	5.06	3.13	4.04	4.23	2.69	4.18	0.64
$\bar{D} \times 10^8 (cm^2 \cdot s^{-1})$	4.6	2.8	3.7	3.8	2.4	3.8	0.58
$\tau_d (min)$	0	4	2	0	2	0	15
$E \times 10^4 (s^{-1})$	6.2	4.9	4.1	5.8	3.6	3.4	—
$t_{1/2} (min)$	18	31	25	19	32	36	96

可归因于 H⁺-Cl⁻ 的缔合作用较强, 当 AuCl₄⁻ 扩散到交换位以置换 Cl⁻ 时, Cl⁻ 解离的迟缓决定了置换速度, 而置换过程和扩散过程是串接而成为内扩散过程, 按 Boyd 方程测得的 B 在这里是表观内扩散常数. (3) HCl 或硫脲的浓度对动力学参数的影响不是一种单调的关系, 必需选择适当的浓度才能有最佳的解吸效率.

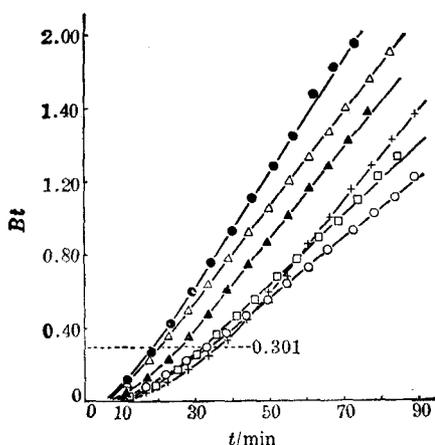


图 2 从 483C₁ 解吸 AuCl₄⁻ 的 $Bt-t$ 关系 (25°C)

解吸剂线性流速: 18—24 cm/min

- 1.0% 硫脲-0.500 mol·dm⁻³ HCl,
- 1.25% 硫脲-0.500 mol·dm⁻³ HCl,
- ▲ 2.5% 硫脲-0.500 mol·dm⁻³ HCl,
- ▽ 5.0% 硫脲-0.500 mol·dm⁻³ HCl,
- 1.0% 硫脲-0.200 mol·dm⁻³ HCl,
- × 1.0% 硫脲-0.800 mol·dm⁻³ HCl

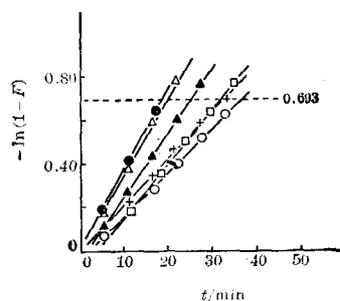


图 3 从 483C₁ 解吸 AuCl₄⁻ 的 $-\ln(1-F)-t$ 关系 (25°C)

- 1.0% 硫脲-0.500 mol·dm⁻³ HCl,
- 1.25% 硫脲-0.500 mol·dm⁻³ HCl,
- ▼ 2.5% 硫脲-0.500 mol·dm⁻³ HCl,
- ▽ 5.0% 硫脲-0.500 mol·dm⁻³ HCl,
- 1.0% 硫脲-0.200 mol·dm⁻³ HCl,
- × 1.0% 硫脲-0.800 mol·dm⁻³ HCl

柱穿透曲线 穿透法按常规操作进行, 483C₁ 取 45—50 mesh, 床高 4.1 cm, 以蠕动泵驱动, 柱温 (25.0 ± 0.5) °C. 不同流速下的穿透曲线如图 4. 横坐标用床体积比表示, 它是 t 时刻的累积体积对床体积之比: V_t/V_{bed} .

穿透曲线近似为双对数曲线, 这可在穿透曲线不同间隔 $L_b^{[11]}$ 求得的 $h/\lg \alpha$ 近似为常数而得到说明. 这里 h 是精馏塔板型的理论塔板当量高度, α 是 AuCl₄⁻ 对 Cl⁻ 的选择系数, 计算结果见表 3.

又从式 (2) 可得:

$$K_d \cong v/\bar{v} = \frac{t_s \cdot v}{t_s \cdot \bar{v}} = V_t/V_{bed} \quad (6)$$

故与质量中心 s_1 相应的床体积比 V_{ts}/V_{bed} 就等于 K_d , 其值列入表 4. 表 4 中还列入了穿透容量, 穿透浓度指定为 5% c_0 .

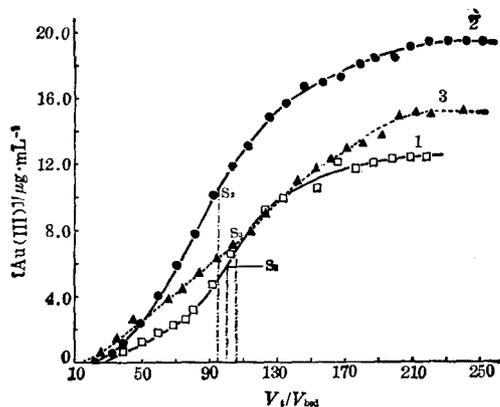


图4 0.50 mol·dm⁻³ HCl 中 AuCl₄⁻ 在 483C₁ 床的穿透曲线 (25°C)

v : 1 0.25 cm/min, 2 0.37 cm/min, 3 0.85 cm/min

表3 AuCl₄⁻ 以不同流速 v 穿透 483C₁ 的 $h/\lg\alpha$ 值 (25°C)

a, b 的位置	2.5×10^{-1} cm/min		3.7×10^{-1} cm/min		8.5×10^{-1} cm/min	
	L_b^a (cm)	$h/\lg\alpha$ (cm)	L_b^a (cm)	$h/\lg\alpha$ (cm)	L_b^a (cm)	$h/\lg\alpha$ (cm)
$a: 0.90c_0^*, b: 0.10c_0$	3.69	1.93	5.45	2.85	5.58	2.92
$a: 0.85c_0, b: 0.15c_0$	3.02	2.00	4.35	2.88	4.76	3.15
$a: 0.80c_0, b: 0.20c_0$	2.51	2.09	3.45	2.88	4.05	3.38
$a: 0.75c_0, b: 0.25c_0$	2.00	2.10	2.70	2.84	3.29	3.46
$a: 0.70c_0, b: 0.30c_0$	1.53	2.09	2.00	2.74	2.57	3.52
$a: 0.65c_0, b: 0.35c_0$	1.13	2.13	1.40	2.64	1.89	3.57
平均		2.06		2.81		3.33

* c_0 是料液中的 AuCl₄⁻ 浓度

表4 0.50 mol·dm⁻³ HCl 中 AuCl₄⁻ 在 483C₁ 床的穿透特性参数 (25°C)

v (cm/min)	0.25	0.37	0.85
c_0 (mg/L)	12.3	19.4	15.4
$K_d (V_{ts}/V_{bed})$	97.5	92.5	95.5
穿透容量 (床体积)	42	40	32
$h/\lg\alpha$ (cm)	2.06	2.81	3.33

从表4可见, K_d 值随料液中 AuCl₄⁻ 浓度增加而稍减, 这可从吸附等温线得到理解; 随流速的增加, $h/\lg\alpha$ 或 h 有所上升, 与塔板理论一致; 穿透容量在 0.85 cm/min. 流速之前变化不大.

参 考 文 献

- [1] Белов, Ю. П.; Рогожин, С. В.; Даванков, В. А., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1973**, *10*, 2320.
 [2] 何炳林, 钱庭宝, 高分子学术会议论文集(桂林), **1985**, 第145页.
 [3] Helfferich, F., *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, **1962**, p. 466,
 [4] Фирсова, П. А., *Жур. физ. химии*, **1977**, *7*, 1742.
 [5] Bjerrum, N., *Kgl. Danske Selskab.*, **1928**, *9*, 7.
 [6] Fuoss, R. M.; Kraus, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1933**, *55*, 1019.
 [7] Hasted, J. B.; Ritson, R. M.; Collie, C. H., *J. Chem. Phys.*, **1948**, *16*, 1.
 [8] Aveston, J.; Everest, D. A.; Wells, R. A., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 231.
 [9] Boyd, G. E.; Adamson, A. W.; Mayers, L. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 3836.
 [10] 邱陵, 贾东方, 化学学报, **1984**, *42*, 1139.
 [11] 凌达仁, 邱陵, 高等学校化学学报, **1981**, *2*, 1.

Ion Exchange and Adsorption Chemistry of Gold

I. Amide-Phosphonic Acid Ester Type Resin

483C₁-Au(III), Au(I)-HCl System

Jia Dong-Fang Qiu Ling* Yuan Ji-Bing Yang Jiang-Hui

(Modern Physics Department and Chemistry Department, Lanzhou University, Lanzhou)

Qian Ting-Bao Wang Zhao-Yu

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

The chemistry about Au(III) taking up by amide-phosphonic acid ester type exchange resin 483C₁[CONHCH₂CH₂P(O)(OR)₂] from HCl has been studied. Experimental results show that AuCl₄⁻ is taken up by association mechanism and can be described by Freundlich equation, the equilibrium state. The particle diffusion coefficient of AuCl₄⁻ was determined to be $5.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}^{-1}$. The kinetic parameters in the desorption process of AuCl₄⁻ eluted by HCl-thiourea solution as well as the breakthrough process of AuCl₄⁻ also have been determined and studied.