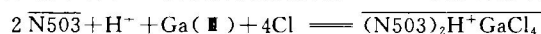


N503 萃淋树脂吸附镓的研究^①

林建军 钟依均 陈建荣 许 峰 胡建华^②

(浙江师范大学化学系, 金华 321004)

摘 要 研究了 N503(N, N-二仲辛基乙酰胺)萃淋树脂在 HCl 体系中对镓的吸附性能。测定了树脂对镓的吸附速率和吸附等温线, 发现树脂吸附镓按假一级反应进行, 并符合 Freundlich 吸附等温式。根据吸附平衡和红外光谱的研究发现, N503 萃淋树脂吸附镓的反应按下式进行:



关键词 镓 吸附 N503 萃淋树脂

镓的提取曾用中和、置换等老方法, 其流程长, 收率又低。近年来, 溶剂萃取在镓的萃取分离方面有广泛的应用^[1]。常用的萃取剂有甲基异丁基酮、磷酸三丁酯、三辛胺等, 这些萃取剂的水溶性大、选择性差等缺点限制了其应用。而 N, N-二仲辛基乙酰胺(简称 N503)是一类弱碱性的取代酰胺萃取剂, 具有稳定性高、无毒、选择性好等优点, 是一种较为理想的萃取剂^[2]。萃淋树脂具有萃取剂流失少, 柱负载量高、传质性能好等优点^[3]。

本文就 N503 萃淋树脂在 HCl 介质中吸附镓的性能和机理进行了研究, 表明该树脂在提取镓方面有一定的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N503 萃淋树脂按文献[4]合成, 粒度 40~60 目, 树脂中 N503 含量为 840 $\mu\text{mol/g}$ 。镓标准溶液由高纯 Ga_2O_3 按常法配制。5-Br-PADAP 乙醇溶液: $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。其它试剂均为分析纯。721 型分光光度计, 恒温摇瓶机, AA-670 原子吸收分光光度计, PE-683 型红外分光光度计。

1.2 N503 萃淋树脂吸附试验及测试方法

取萃淋树脂: 镓试液 = 50 mg : 20 mL (含 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$), 振荡 3 h (预实验表明 150 min 可达平衡)。取适量平衡液按分析方法测定, 用差减法计算吸附率 ($E\%$) 和分配比 (D)。

$$E\% = (C^0 - C)/C^0 \times 100\%;$$

$$D = (C^0 - C) \cdot V/(W \cdot C)$$

式中 C^0 和 C 分别为水相中镓的起始和平衡浓度, V 为溶液体积, mL; W 为所取的树脂量, g。镓的测定: 取适量镓溶液 ($\leq 20 \mu\text{g}$) 于 25 mL 比色管中, 加一滴 2, 4-二硝基苯酚, 用氨水调到刚出现黄色, 加 pH4 的 HAc-NaAc 缓冲溶液 2.5 mL, 5-Br-PADAP 乙醇溶液 2 mL, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 10 min 后, 以试剂空白为参比, 在 570 nm 处以 1 cm 比色皿测定吸光度, 从工作曲线上求得其含量。其它金属离子浓度用原子吸收分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 树脂的吸附性能

2.1.1 盐酸体系中的吸附平衡

按试验方法, 改变盐酸浓度, 分别试验了树脂对镓和各种金属离子的吸附, 结果见图 1,

① 收稿日期: 1995-06-15

② 现在杭州农业学校

HCl 浓度在 $3.5 \sim 5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 镓的吸附率接近 100%; 在 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 中, 镓完全吸附, Fe^{3+} 和 In^{3+} 部分吸附, Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 及大部分 Zn^{2+} 可与镓分离。

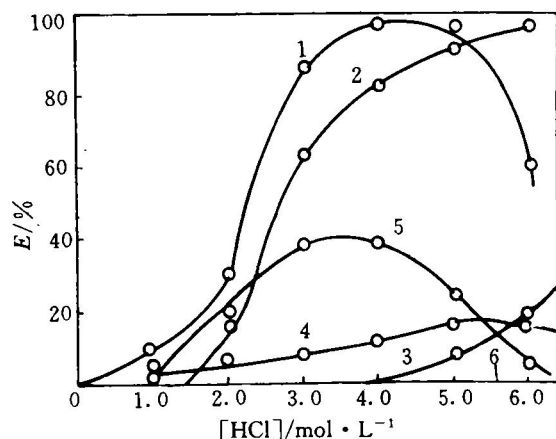


图1 HCl 体系中 N503 萃淋树脂的吸附性能

1— Ga^{3+} ; 2— Fe^{3+} ; 3— Cu^{2+} ; 4— Zn^{2+} ;
5— In^{3+} ; 6— Ni^{2+} ; $[\text{M}^{n+}] = 5 \text{ mg/L}$

2.1.2 硫酸和氯化钠体系中的吸附平衡

按试验方法, 控制溶液 NaCl 浓度为 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 改变 H_2SO_4 浓度, 分别试验了树脂对镓和各种金属离子的吸附性能, 结果见图 2。随 H_2SO_4 浓度的增大, 树脂对各种金属离子的吸附率增加, 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 条件下, 镓接近完全吸附, 可与大多数金属离子分离, 选择性比 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 介质更好。

2.1.3 盐析剂对吸附的影响

按试验方法, 控制溶液中 HCl 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 试验了盐析剂 NaCl 和 MgCl_2 对树脂吸附镓的影响, 结果见图 3。随着盐析剂浓度的增加, 由于同离子效应, 镓的吸附率增加; 当 Cl^- 浓度大于 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由于 Cl^- 的竞争吸附, 使镓的吸附率下降。

2.2 吸附动力学

2.2.1 吸附速率

称取 200 mg N503 萃淋树脂于 250 mL 具塞三角瓶中, 加入 6.0 mg 镓, 控制 HCl 浓度

为 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 总体积为 100 mL, 在恒温摇瓶机上振荡, 每隔一定时间取样进行分析。计算树脂对镓的吸附量 $Q (\mu\text{mol/g})$, 以 Q 与相应时间作图 4(1), 得吸附平衡时吸附量为 $310 \mu\text{mol/g}$ 树脂。按假一级反应公式^[5]:

$$(a_i - a_t)/a_i \cdot \ln[(a_i - a_\infty)/$$

$$(a_i - a_\infty)] = k_f \cdot t$$

式中 k_f 为表观反应速度常数, a_i 、 a_t 、 a_∞ 分

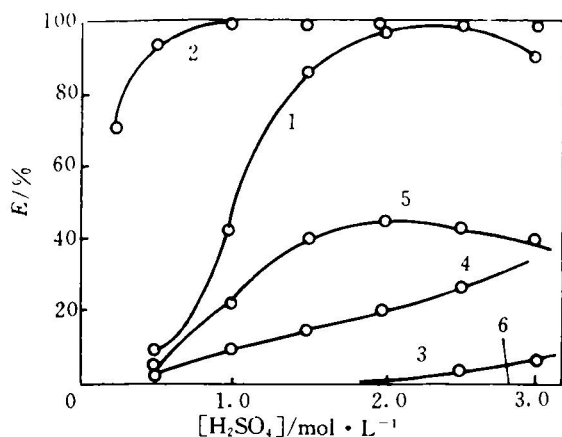


图2 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ 体系中 N503 萃淋树脂的吸附性能

($[\text{NaCl}] = 4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其它同图 1)

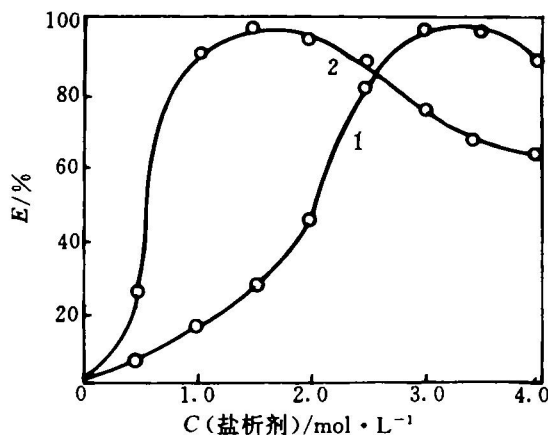


图3 盐析剂对 N503 萃淋树脂吸附镓的影响

1—NaCl; 2— MgCl_2

别为溶液中镓在起始、时间 t 和平衡时的浓度。以 $(a_i - a_t)/a_i \cdot \ln[(a_i - a_\infty)/(a_t - a_\infty)]$ 对 t

作图 4(2), 求得 $k_t = 2.31 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

2.2.2 吸附等温线

称树脂 8 份, 分别加不同量的镓标准溶液, 按试验方法进行吸附试验, 以吸附量 Q 对相应平衡浓度作图 5(1)。按 Freundlich 吸附等温式: $Q = K \cdot C^{1/n}$ 或 $\ln Q = (1/n) \lg C + \lg K$, 作图 5(2), 式中 K 、 $1/n$ 为 Freundlich 常数。图 5(2) 的直线表明, 在实验范围内树脂对镓的吸附符合 Freundlich 吸附等温式, 并求得 $n = 2.40$, $K = 37.2$ 。一般认为 n 在 2~10 之间吸附反应容易进行^[6]。

2.3 N503 萃淋树脂对镓的吸附机理

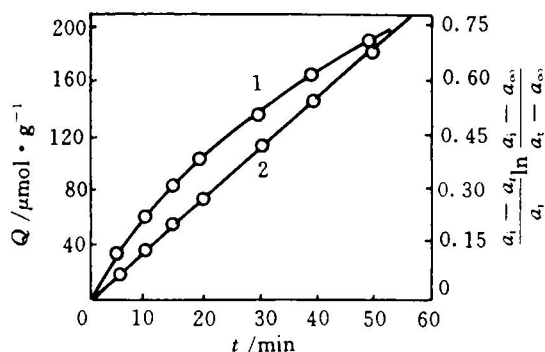


图 4 N503 萃淋树脂对镓的吸附速率

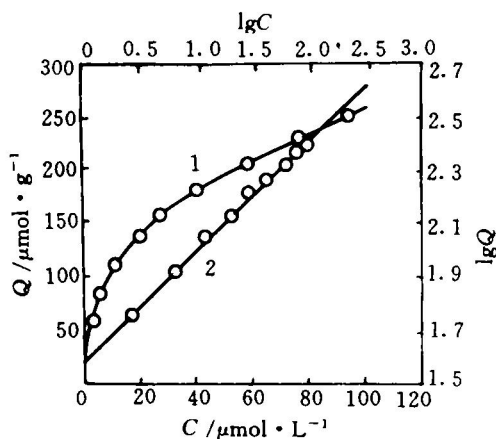


图 5 N503 萃淋树脂对镓的等温吸附线

2.3.1 等摩尔系列法

控制镓和 N503 的总量为 $50 \mu\text{mol}$, 按试验

方法进行吸附试验, 以吸附镓量 (μmol) 对镓的摩尔分数作图 6。最大吸附量时镓的摩尔分数为 0.32, 说明吸附物中 N503 与镓的摩尔数之比为 2:1。

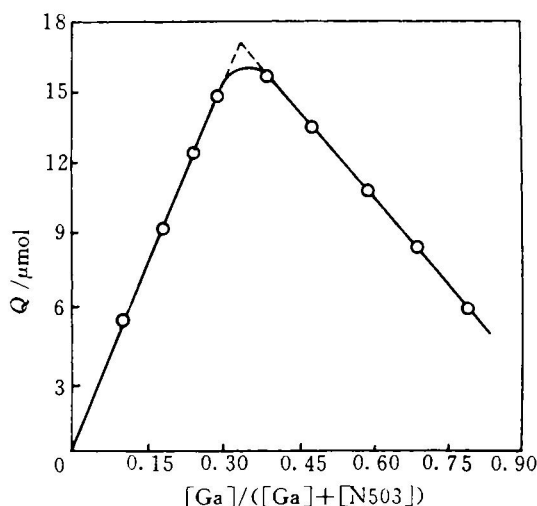


图 6 等摩尔法

2.3.2 饱和法

加过量镓, 按试验方法进行试验, 测得 N503 萃淋树脂对镓的饱和吸附量为 $371 \mu\text{mol/g}$, 与树脂中 N503 含量 $840 \mu\text{mol/g}$ 之比为 1:2.26, 接近 1:2, 结果与上述一致。

2.3.3 吸附物分子中 H^+ 个数的测定

加入镓量为 $100 \mu\text{g}$, 改变 $[\text{H}^+]$, 以 NaCl 保持溶液的 $[\text{Cl}^-]$ 为 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 按试验方法进行试验。以 $\lg D$ 对 $\lg [\text{H}^+]$ 作图, 得斜率为 1.06 的直线, 说明吸附物分子中含一个 H^+ 。

2.3.4 吸附物分子中 Cl^- 个数的测定

加入镓量为 $100 \mu\text{g}$, 控制 $[\text{H}^+]$ 为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 用 NaCl 调节溶液 $[\text{Cl}^-]$, 按试验方法操作。以 $\lg D$ 对 $\lg [\text{Cl}^-]$ 作图, 得斜率为 4.08 的直线, 说明吸附物分子中有 4 个 Cl^- 。

2.3.5 树脂的红外光谱

为了进一步确证吸附物的键合类型, 对吸镓前后的树脂进行红外光谱分析。由图 7 可见, 吸镓以前树脂 N503 的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 和 $\nu(\text{C}-\text{N})$ 分别位于 1610 cm^{-1} 和 1310 cm^{-1} , 吸镓以后 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 位移至 1620 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{N})$ 位移不明显, 说明吸附过程中, 羰基起了质子化作

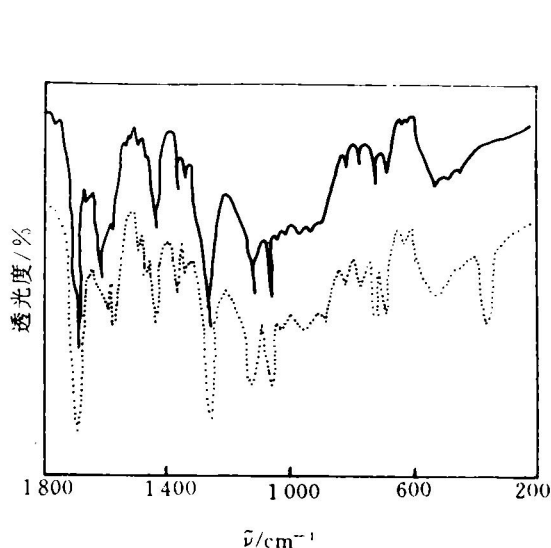
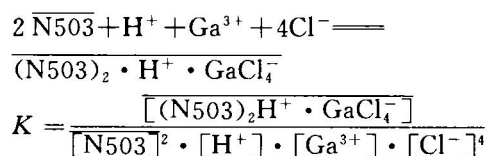


图7 树脂的红外光谱

(实线 吸镓前; 虚线 吸镓后)

用。此外,吸镓后的树脂在 370 cm^{-1} 处出现 Ga-Cl 镓的特征吸收峰,说明有 GaCl_4^- 存在。

根据以上实验结果,可以认为 N503 萃淋树脂吸附镓的反应按下式进行:



式中 K 为吸附平衡常数, D 为分配比, $[\text{N503}]$ 为 N503 在树脂中浓度,将上式取对数得:

$$\lg D = \lg K + \lg [\text{H}^+] + 2\lg [\text{N503}] + 4\lg [\text{Cl}^-]$$

上述实验结果均证实了这一关系。

3 结论

试验表明, N503 萃淋树脂在 HCl 或 NaCl + H_2SO_4 介质中,对镓有良好的吸附性能,有希望成为提取镓的有效途径。

参考文献

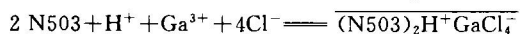
- 1 马荣骏. 有色金属, 1978, 10: 23.
- 2 李树森, 袁承业. 化学学报, 1975, 33(1): 11.
- 3 Blumberg R, Kogan L. Hydrometallurgy, 1979, 4: 389.
- 4 陈建荣, 周志瑞等. 分析化学, 1990, 18(4): 380.
- 5 Flett D S *et al.* J Inorg Nucl Chem, 1973, 35: 2471.
- 6 北川浩等著, 鹿政理译. 吸附的基础与设计. 北京: 化学工业出版社, 1982.

ADSORPTION OF GALLIUM WITH N503 LEVEXTREL RESIN

Lin Jianjun, Zhong Yijun, Chen Jianrong, Xu Feng, Hu Jianhua

Department of Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004

ABSTRACT The adsorptivity of N503 (N, N-di (sec-octyl) acetamide) levextrel resin to gallium in the HCl medium was studied. The adsorption rate and adsorption isotherm of the resin to gallium were measured. The results show that the adsorption of the resin to gallium is carried out in pseudo first order reaction and follows Freundlich isothermal adsorption equation. The adsorption equilibrium and infrared spectrum study show that the adsorption reaction of N503 levextrel resin to gallium obeys the following equation:



Key words gallium adsorption N503 levextrel resin

(编辑 彭超群)