

活性炭吸附铼性质的研究^①

陈德林 安悦 唱鹤鸣 徐慧

(辽宁工学院化工系, 锦州 121001)

摘要

研究了活性炭吸附铼(ReO_4^-)的性质, 测得 15℃ 时, 高铼酸铵(NH_4ReO_4)的溶解吸热量为 -44.34 kJ/mol; 15.5℃ 时, 活性炭对铼(NH_4ReO_4)的吸附放热量为 53.31 kJ/mol。两个数值相比较, 可以说明活性炭吸附铼(ReO_4^-)在常温下属于物理吸附。

关键词: 活性炭 铼 高铼酸铵 吸附热

活性炭的吸附性能已越来越广泛地被用于工业生产, 其中包括用活性炭吸附或生产稀有金属铼^[1-3]。然而, 对于活性炭吸附铼性质的研究还不深入, 研究方法还欠先进。本文拟采用直接量热法测出活性炭吸附铼的放热量, 并与高铼酸铵溶解时的吸热量相比较, 以其判断活性炭吸附铼的性质。

1 实验方法

1.1 仪器

721 型分光光度计, PHS-2C 型精密酸度计, 量热计(用 250 mL 保温瓶自制), 搅拌机, 贝克曼温度计(上海医用仪表厂), LXJ-64-01 型离心机。

1.2 试剂

高铼酸铵(99.99%), 铼粉(99.99%), 氨水(分析纯), 硫酸(分析纯)。粒状活性炭(分析纯, 粒度 $d = 0.1 \sim 0.3 \text{ mm}$), 用 0.02 mol/L 硫酸洗除炭中杂质, 并用氨水调至中性, 干燥后保存备用。

1.3 实验与分析方法

高铼酸铵(NH_4ReO_4)较难溶, 30℃ 时在 100 g 水中的溶解量为 8.7 g, 且 200℃ 时易分

解^[2]。故用直接量热法测量其溶解热时, 需用粉状高铼酸铵, 粒状的可通过重结晶制成粉末状使用。在 250 mL 量热计中测量溶解热^[4], 按 1:500 的摩尔比, 称取 5.9556 g 高铼酸铵溶解在盛有 200 mL 水的量热计中, 测出溶解过程温差(ΔT)随时间的变化, 绘成溶解曲线见图 1。

应用上述量热法, 亦可测出活性炭吸附铼(NH_4ReO_4)时的放热量。由于活性炭吸附铼的容量较低(4~5%), 应尽量采用吸附率较高, 即粒度较小的活性炭^[3]。取前一实验中所得高

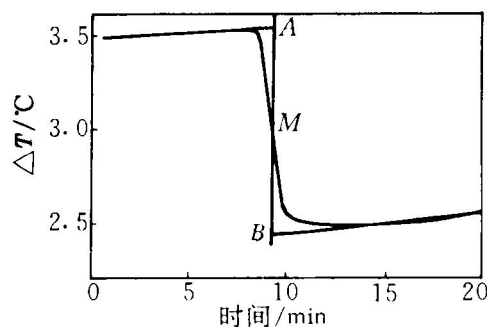


图1 高铼酸铵溶解曲线

溶液的最后温度 = 14.6℃; $\Delta T = 3.54 - 2.42$
= 1.12(℃); $M = 3.01(15.06℃)$

① 收稿日期: 1993年4月12日; 修回日期: 1993年8月4日

铈酸铵溶液 150 mL (V_1) 于量热计中, 用氨水调节 pH=8.5, 并在测温过程加入处理过的干燥活性炭 50.000 g, 测出放热温差 (ΔT_1)。测量完毕, 立刻用滤纸自然过滤, 测出滤液体积与滤纸吸附溶液的体积之和 (V_2) 及滤液中铈浓度。

因活性炭有很强的吸水性, 且在吸附过程中放热, 故在数据处理上, 应去掉活性炭在实验中吸附水的放热量。用同一量热法, 在相同条件(温度、pH 值)下, 测出 50.000 g 活性炭在 150 mL 水中的放热温差 (ΔT_2) 及吸附后自然过滤的滤液体积与滤纸吸水体积之和 (V_3)。测得吸附过程温差 (ΔT_1 及 ΔT_2) 随时间的变化, 分别绘成活性炭吸附铈曲线(图 2)及活性炭吸附水曲线(图 3)。分析方法: 硫脲显色分光光度法^[5]。

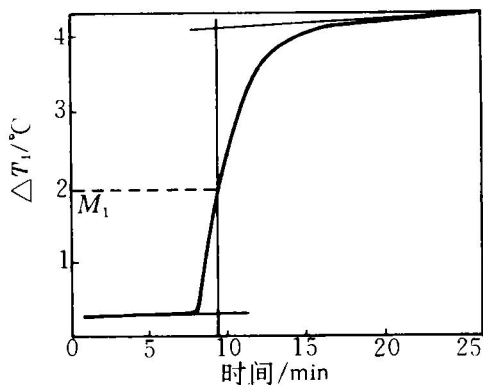


图 2 活性炭吸附铈曲线

溶液最后温度=18.2 °C; $\Delta T_1 = 0.31 - 4.12 = -3.81$ °C;
 $M_1 = 1.973$ (15.9 °C); $[Re]_1 = 19.38$ mg/mL;
 $[Re]_2 = 1.39$ mg/mL; $V_2 = 54.3$ mL

1.4 数据处理

以下计算结果, 放热为正, 吸热为负, 与热力学表示法相反。

$$\text{溶解热 } \Delta H_{\text{溶}} = -(C_1 g_1 + C_2 g_2 + K) \times \frac{\Delta T \times M}{g_2} \quad (1)$$

$$\text{吸附热 } \Delta H_{\text{吸}} = -(C_1 g_2 + C_2 g_2 + C_3 g_3 + K) \times \frac{(\Delta T_1 - \Delta T_2) \times m}{[Re]_1 \times V_1 - [Re]_2 \times V_2} \quad (2)$$

式中 C_1 —水的单位热容; C_2 —高铈酸铵的单位热容(按表 1 计算); C_3 —活性炭的单位热容(见表 1); g_1 —水的质量; g_2 —高铈酸铵的质量; g_3 —活性炭质量; K —量热计热容(本实验 $K = 39.15$ J/°C); ΔT —溶解热测量温差; M —高铈酸铵分子量(268.2); ΔT_1 —炭吸附铈的测量温差; ΔT_2 —炭单独吸附水的测量温差; m —铈原子量(186.2); $[Re]_1$ —吸附前溶液中铈的浓度; $[Re]_2$ —吸附后溶液中铈的浓度; V_1 —吸附前铈溶液体积; V_2 —吸附后铈溶液体积(滤液体积与滤纸吸附液体积之和)。

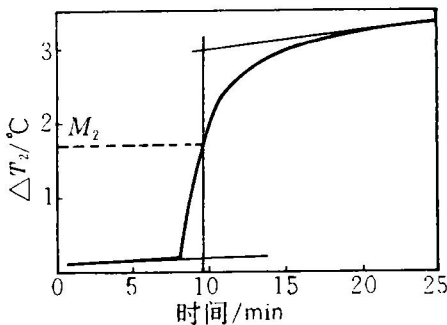


图 3 活性炭吸附水曲线

溶液最后温度=17.2 °C; $V_3 = 51.1$ mL;
 $\Delta T_2 = 0.20 - 2.95 = -2.75$ °C;
 $M_2 = 1.520$ (15.4 °C)

表 1 元素的等压摩尔热容^[6,7]

元 素	C	H	N	O	Re
$C_p / J \cdot (\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$	7.5	9.6	11.3	16.7	25.5

2 结果与讨论

2.1 高铈酸铵(NH_4ReO_4)的溶解热 ($\Delta H_{\text{溶}}$)

实验测得: 15 °C 时, $\Delta H_{\text{溶}} = -44.34$ kJ/mol。根据溶液理论可知^[8]: 由于高铈酸铵溶解时吸热, 其绝对值(44.34)也较常见物质溶解时吸热的绝对值大得多, 故高铈酸铵的溶解, 主要是其分子扩散的物理过程, 其扩散过程吸热量的绝对值, 只能大于或等于 44.34。

种种吸附现象(见 2.2)说明, 与分子扩散过程相反, 活性炭吸附铈只能是高铈酸铵分子

聚集而放热的物理吸附过程,其热量也要大于 44.34 kJ/mol,但不会大很多。如果本吸附是放热的化学吸附,其热量则会高出 44.34 kJ/mol 很多。

2.2 吸附现象

(1) 吸附后活性炭中水的蒸发现象:吸附后滤出的潮湿活性炭粒,在冬季较干燥的空气中(室温 16~18℃)放置数日仍不见干燥,说明炭粒内外的水分子,由于受到活性炭吸附力的作用,蒸发速度显著变慢;由此也说明活性炭内外表面处的铈和水分子均是靠较弱的分子间力实现物理吸附的。

(2) 吸附后活性炭的离心液浓度变化规律:吸附前铈浓度为 19.38 mg/mL, Re 与 H₂O 的摩尔比约为 1:500,而吸附后铈浓度降至 1.39 mg/mL。显然,吸后液中 Re 与 H₂O 的摩尔比要远小于 1:500。这说明活性炭对铈的吸附率大于对水的吸附率,即被炭吸附的铈、水摩尔比要大于 1:500。但实验中发现,用粒度 1.4~1.8 mm 的活性炭吸附铈液后,滤出的活性炭用离心机(1 000~3 000 r/min)分离出吸附的铈和水,分析发现铈浓度较吸后液低 30% 上下,且与吸后液铈浓度成正比变化,与离心机分离速度亦成正比变化。离心液铈浓度变低的规律,可说明活性炭对铈和水的吸附均属多层分子的物理吸附^[6],炭的吸附力逐层减弱,炭吸附水的分子层数比吸附铈的分子层数大很多倍。

(3) 活性炭吸附铈的百分率受其粒度影响^[3]:离心液中铈浓度反比吸后液低,也说明活性炭内部存在一些与水分子直径相近的微小孔隙,只有分子较小、极性较强的水分子才能进入其内部吸附;而较大的高铈酸铵分子,则较难进入。一定数量的活性炭,吸附能量也基本一定。粒度越大(外表面积相对越小)的活性炭,这种微小孔隙则越多,所以会有炭吸附铈的百分率随其粒度增大而降低的现象,反之亦然。

2.3 吸附热测量

一般地说,直接量热法测活性炭吸附铈的

放热量较为准确。测量方法是在(1)式的基础上,应用杜隆—帕蒂定律和柯普定律^[6]得(2)式。由于实验中发生了活性炭对铈、水的共吸附并同时放热的现象,故(2)式中用温差($\Delta T_1 - \Delta T_2$)代替(1)式中的 ΔT 。由于吸附液的浓度(19.38 mg/mL)较低,可以认为其中的水体积等于该溶液的体积。考虑(2)式中的 C_2g_2 尚不足总体热容的 1/250,故(2)式应用在吸附性质判断上,可有足够的准确性。

在 ΔT_1 测量开始时,炭、水比例较高(1:3),测量中又有大量水被同时吸附,(2)式中铈吸附量 $[Re]_1 \times V_1 - [Re]_2 \times V_2$ 的计算,便不能忽略 V_2 值的影响。 V_2 应以实测的吸附后溶液体积为准。从上述一些物理吸附现象可知,活性炭吸附铈(ReO_4^-)是靠分子间力实现的多层分子吸附,越是外层吸附的分子越不牢固。因此 V_2 (或 V_3)的测量,必须在无任何外力作用下自然过滤,所得滤液体积与滤纸吸液体积之和,才是真实的吸附后溶液体积 V_2 (或 V_3)。

根据(2)式计算得到:15.5℃时,活性炭吸附铈(NH_4ReO_4)热量 $\Delta H_{\text{吸}} = 48.82 \text{ kJ/mol}$ 。

根据(2)式处理数据,所得结果是一个近似值,但是用来判断活性炭吸附铈的性质是够用了。要准确地测出吸附热,还应考虑有铈存在时炭对水的吸附量会发生变化($V_2 \neq V_3$)。因此,准确的吸附热测量,应使用下式:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{吸}} = & -[(C_1g_1 + C_2g_2 + C_3g_3 + K) \\ & \times \Delta T_1 - (C_1g_1 + C_3g_3 + K) \\ & \times \Delta T_2(V_1 - V_2)/(V_1 - V_3)] \\ & \times \frac{m}{[Re]_1 \times V_1 - [Re]_2 \times V_2} \quad (3) \end{aligned}$$

式中 $V_3 - \Delta T_2$ 测量时,吸附后自然过滤的水体积

这时的吸附热 $\Delta H_{\text{吸}} = 53.31 \text{ kJ/mol}$ 。据有关资料^[6],热量在 40~400 kJ/mol 内者属于化学吸附;虽然 60℃时,水在硅胶上的吸附热为 46 kJ/mol,高于水在同温度下的液化热(42 kJ/mol),但仍属于物理吸附。这就是说,40 kJ/mol 的热量,虽是化学吸附的下限,但不是物理吸附的上限。由于活性炭对铈(NH_4ReO_4)的

吸附, $\Delta H_{\text{吸}} = 53.31 \text{ kJ/mol}$ 与期望值 ($> 44.34 \text{ kJ/mol}$, 且超过不多) 相符, 我们认为, 活性炭吸附铈 (ReO_4^-) 就是物理吸附。

比较(2)式与(3)式的计算结果, 可知(2)式的比(3)式的低 8.4%, 亦即与期望值相符。所以, 可用(2)式判断活性炭吸附铈 (ReO_4^-) 的性质, 且方法简捷。

3 结论

(1) 高铈酸铵 (NH_4ReO_4) 15 °C 时的溶解热, $\Delta H_{\text{溶}} = -44.34 \text{ kJ/mol}$ 。

(2) 直接量热法测得, 15.5 °C 时活性炭吸附铈的放热量 $\Delta H_{\text{吸}} = 53.31 \text{ kJ/mol}$ 。

(3) 将活性炭吸附铈的热量 (53.31 kJ/mol) 与高铈酸铵溶解热的绝对值 (44.34 kJ/mol) 相比较, 可以说明活性炭吸附铈 (ReO_4^-)

在常温下属于物理吸附。

参考文献

- 1 全国稀有金属情报网编. 国外稀有金属公司和工厂, 1984.
- 2 泽列克曼 A H 等著. 稀有金属冶金学. 北京: 冶金工业出版社, 1982. 332, 325.
- 3 陈德林等. 中国有色金属学报, 1993, 1: 94.
- 4 罗登源等编. 物理化学实验. 北京: 人民教育出版社, 1980, 3: 33.
- 5 株州冶炼厂编. 有色冶金中元素的分离与测定. 北京: 冶金工业出版社, 1979. 368, 388.
- 6 程兰征等编. 物理化学. 上海: 上海科学技术出版社, 1981. 16, 220.
- 7 顾庆超等编. 化学用表. 南京: 江苏科学技术出版社, 1979. 667.
- 8 戴安邦等编. 无机化学教程(上册). 北京: 人民教育出版社, 1964. 185.

(上接 40 页)

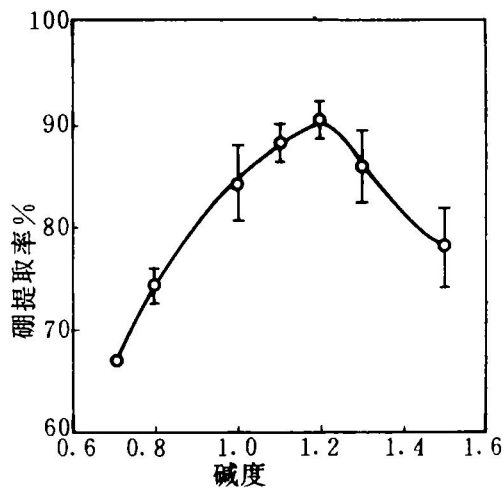


图 3 硼提取率与碱度的关系

取率愈低。

(2) 硼提取率与组成之间的关系可用数学模型定量描述, 本文所建立的数学模型与实验

结果相吻合。

(3) 在硼渣组成范围内, 碱度为 1.2 附近, 硼提取率高。

参考文献

- 1 Sui Zhitong, Zhang Peixin *et al.* In: Proc of China-U. S. A Bilateral Conference. Shenyang, 1993, 5.
- 2 张培新, 姜海玲, 隋智通. 见: 首届中国有色金属冶金青年学术研讨会论文集. 长沙: 1993, 10.
- 3 Hauck D. und Muller Fuanz. Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge, Bd 118, 1979, 79-87.
- 4 Bonsworth C, Bell H N. Physical Chemistry of Iron and Steel Manufacture. London: 1972.
- 5 郭贻诚, 王震西. 非晶态物理学. 科学出版社, 1984.
- 6 Turkdogan E T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. Academic Press, 1980.
- 7 TERKEL ROSENQVIST. Principles of Extractive Metallurgy. Kingsport Press, 1974.