

410 哌啶树脂吸附金的动力学^①

于道成 经幼苹 柯家骏

(中国科学院化工冶金研究所)

摘 要

研究了410哌啶树脂吸附金的动力学。结果表明,该树脂从氯化物溶液中吸附金的行为符合Boyd液膜扩散方程,吸附速率随HCl浓度的增加而下降;当温度升高时,吸附金的分配比上升,测得的液膜扩散系数 $K=4.83 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。吸附表观热焓 $\Delta H=16.05 \text{ kJ/mol}$,表明该树脂吸附金是吸热反应。对硫脲溶液解吸金的特性也进行了研究。

关键词: 离子交换树脂 金 动力学

410 哌啶树脂是一种比较有效的从酸性介质中分离富集金的树脂,文献[1]已对该树脂吸附金的性能进行了研究,并用于分析测定金。本文则进一步对该树脂吸附金的动力学开展了讨论,并对载金后的树脂用硫脲溶液进行了解吸金的研究。

1 试验

1.1 试剂与仪器

主要仪器:GGX-5型原子吸收光谱仪(北京地质仪器厂)。

金标准溶液:用高纯金丝配制1 mg Au/mL(10% HCl)的标准溶液。

410 哌啶树脂:由核工业部北京化工冶金研究院提供,粒度为+20目和+40目两种。

1.2 试验方法

树脂使用前用试验酸度的HCl溶液浸泡平衡。吸附与解吸金的操作均在恒温振荡器上进行。在HCl介质中加一定量的金标准溶液,振荡吸附,定时取溶液测定金含量。载金树脂解吸前用去离子水洗至中性,加入解吸剂

振荡吸附,定时取溶液用原子吸收光谱法测定金含量。

实验结果中未注明树脂粒度者均为+40目。

2 结果与讨论

2.1 盐酸浓度对吸附金的影响

在浓度分别为0.6, 1.2, 2.4, 3.6 mol/L的HCl溶液中各加2 mg金标准溶液和20 mg树脂做吸附金的试验,结果见图1。可见随HCl浓度增加,形成了 Cl^- 和 AuCl_4^- 的竞争吸附,使树脂对金的吸附量下降。

2.2 吸附金的速率

在1.2 mol/L盐酸介质中,加入2.5 mg Au制成20 ml溶液,进行振荡吸附,得出对应时间的吸附量,再以此吸附量 Q 对时间 t 作图,获图2,并且求得金的平衡吸附量 Q_∞ 。

按照Boyd液膜扩散方程^[2]

$$F(t) = 1 - \exp\left(-\frac{3D}{r_0 \delta \lambda} \cdot t\right)$$

令 $K = 3D / r_0 \delta \lambda$

^①本课题属国家自然科学基金资助项目;本文于1992年3月17日收到

得 $F(t) = 1 - \exp(-Kt)$
 或 $-\ln(1-F) = Kt$
 式中 $F(t)$ 为交换度, $F(t) = Q_t / Q_\infty$; Q_t 为 t 时刻树脂吸附金量; K 为液膜扩散系数。

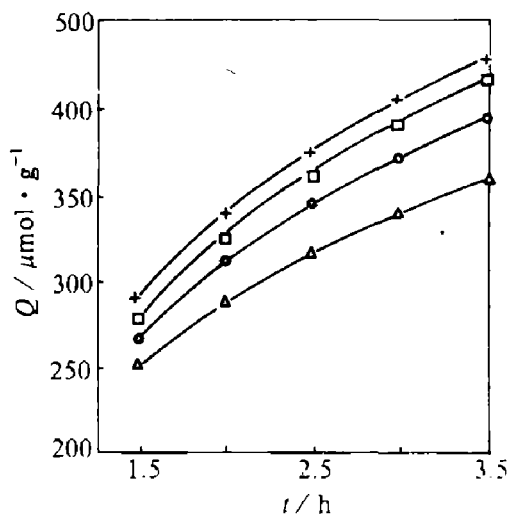


图1 不同酸度下的金吸附量(Q)随时间(t)的变化

+—0.6 mol/L HCl; □—1.2 mol/L HCl
 O—2.4 mol/L HCl; △—3.6 mol/L HCl

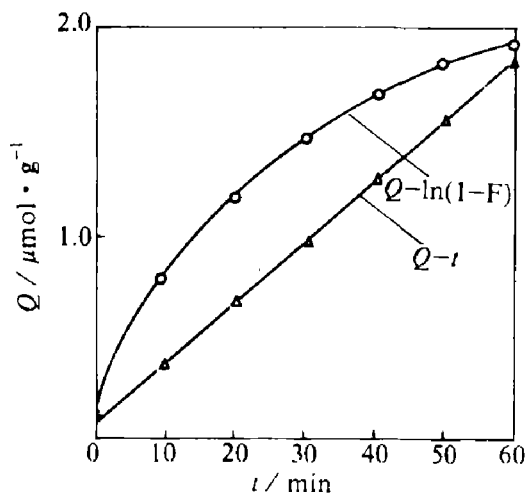


图2 410树脂吸附金的 $Q-t$ 和 $-\ln(1-F)-t$ 关系图

以 $-\ln(1-F)$ 对时间 t 作图, 得直线关系如图3。这说明该树脂吸附金的行为符合 Boyd 液膜扩散方程, 其吸附过程是以液膜扩散为主的控制过程。测得的液膜扩散系数 $K = 4.83 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

在 $K = 3D / \gamma_0 \delta \lambda$ 中, D 为金在液相中的扩散系数, γ_0 为树脂粒子半径, δ 为液膜厚

度, λ 为金的线性分配系数。由于 δ 和 λ 都与 HCl 浓度有关, 所以液膜扩散系数 K 受 HCl 浓度的影响。

当 $F(t) = 0.5$ 即交换量为一半时, $-\ln(1-F) = 0.693 = Kt$, 所对应的时间 $t_{1/2}$ 称作半交换期, $t_{1/2}$ 越小 K 值就越大, 反应速度也越快。所以 $t_{1/2}$ 是一个直观的传质速率标志。

2.3 温度对吸附金的影响

分别进行了 20, 30, 40℃ 的吸附金试验, 得出的 $-\ln(1-F)$ 与 t 的关系见图3。可以看出, 它们都呈线性相关且其直线的斜率随着温度的升高而增大, $t_{1/2}$ 则减少, 即提高温度有利于吸附金。

算出不同温度 T 下的扩散系数即分配比 D , 以 $\lg D$ 与对应的 $1/T$ 作图得线性关系如图4。由图4也可以看出, 温度升高, 分配比增大, 吸附金增多。

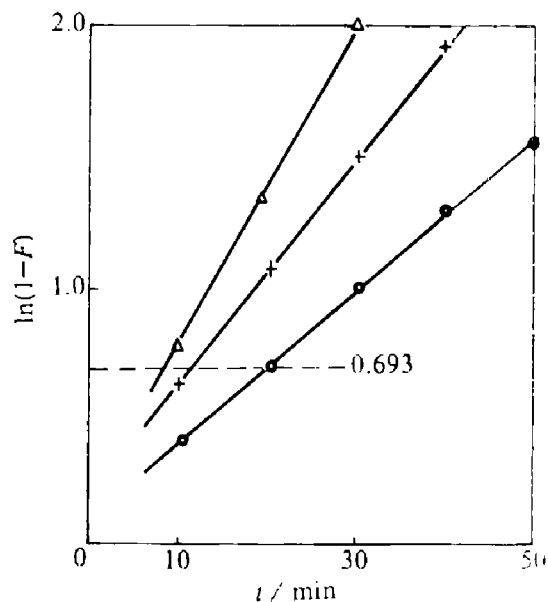


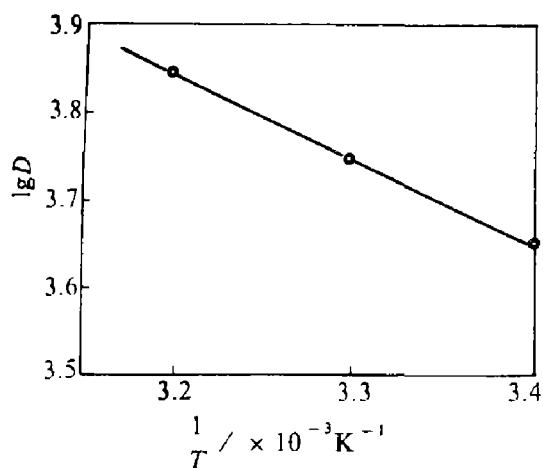
图3 温度对吸附金的影响

O—20℃; +—30℃; △—40℃

又按热力学关系

$$\left[\frac{\partial \lg D}{\partial T^{-1}} \right]_P = - \frac{\Delta H}{2.303R}$$

可以求出该吸附反应的表观热焓 $\Delta H = 16.05 \text{ kJ/mol}$ 。该值为正值, 表明树脂吸附金是吸热反应^[3], 故升高温度可使吸附反应加快。

图4 $\lg D-1/T$ 关系图

2.4 吸附分配系数

在 1.2 mol/L 盐酸介质中, 加入不等量的 Au 和起浸泡平衡作用的干树脂 0.02 g, 制成 20 ml 的溶液进行吸附金试验。

试验结果列于表 1。可以看出, λ 值随 C_0 的增加而下降。这与按照下式计算的结果是一致的。

$$\lambda = (C_0 - C_p) \cdot \frac{V}{W} \cdot \frac{1}{C_p}$$

式中 λ 为分配系数; C_0 , C_p 分别为金的起始浓度与平衡态的浓度(mg/mL); W 是树脂重量(g), V 是溶液体积(mL)。

表 1 AuCl_4^- 在 410 树脂的 1.2 mol/L HCl

介质中的平衡分配(35℃)

$C_0/\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	0.025	0.050	0.075	0.100	0.125	0.150
$C_p/\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	0.0008	0.00274	0.00554	0.0103	0.0210	0.0340
$\lambda/\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	30250	17248	12538	8671	4952	3412

2.5 树脂吸附的选择性

在不同浓度的 HCl 介质中, 加入 Cu^{+2} , Fe^{+3} , Zn^{+2} 各 50 μg , 加入树脂 0.2 g 振荡 40 min, 测定溶液中各离子含量, 求得各吸附率 $E\%$ 与 HCl 浓度的关系见图 5。可见非常稳定的 AuCl_4^- 全部被吸附, 稍微稳定的氯合离子吸附较少, 即在低酸度下稍有吸附或不吸附, 从而能分离富集金。

在与上述相同的试验条件下, 加入 Au, Pt, Pd, Ag 各 50 μg 进行吸附试验, 结果也见图 5。可以看出, 在试验的酸度范围内,

HCl 酸度不影响 Au 的吸附, 而 Pt, Pd 和 Ag 的吸附率随着酸度增加逐渐下降。该树脂在一定的酸度范围内对几种贵金属的吸附顺序为 $\text{Au} > \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ag}$ 。

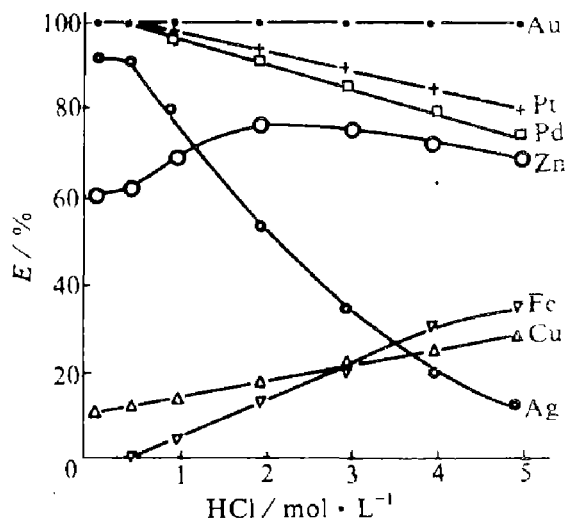


图5 树脂吸附的选择性与酸度的关系

2.6 树脂粒度对吸附金的影响

在等体积的 1.2 mol/L 盐酸介质中, 加入等量金和等重量的+40 目和+20 目粒度的树脂进行吸附金试验, 结果表明, 在达到平衡态时+40 目树脂吸附金的量大于+20 目树脂的吸金量。

2.7 硫脲溶液解吸金的试验

将载金后的树脂洗至中性, 以硫脲为解吸剂进行解吸。测定了硫脲浓度, 解吸温度及树脂粒度对解吸的影响, 分别绘成 $-\ln(1-F)-t$ 关系图, 见图 6~7。可以看出都有较好的线性关系, 在图 6 中随着硫脲溶液浓度增加, 解吸速率增大, $t_{1/2}$ 数值减少。在图 7 中随着解吸温度的升高, 解吸速率亦增大, 有利于金的吸附。在相同的条件下, 解吸+40 目和+20 目载金树脂, 其结果+20 目树脂解吸速率稍快于+40 目树脂。

3 结论

(1) 410 哌啶树脂吸附金符合 Boyd 液膜扩散方程, 测得的液膜扩散系数 $K = 4.83 \times$

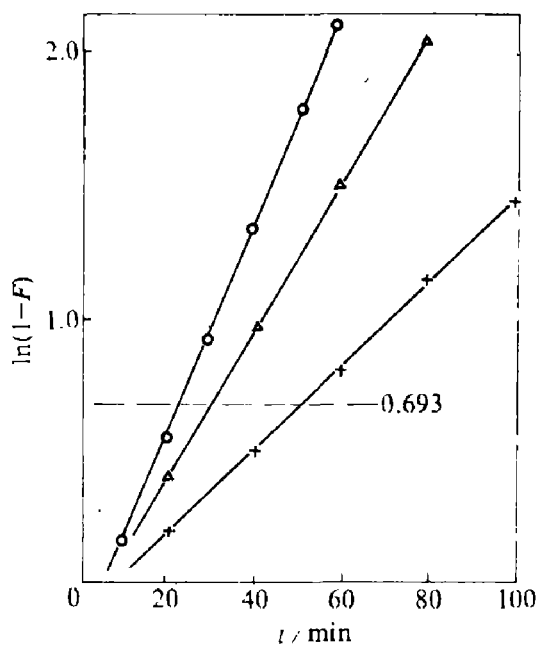


图6 解吸剂浓度对解吸金的影响

硫脲: +—1%; Δ—3%; ○—5%

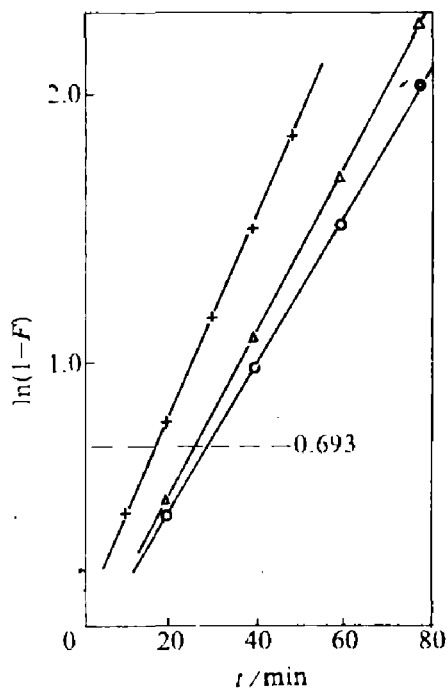


图7 温度 t 对解吸金的影响

○—20 °C; Δ—30 °C; +—40 °C

10^{-4}s^{-1} ;

(2) 测出了吸附表观热焓 $\Delta H = 16.05 \text{ kJ/mol}$, 表明该树脂吸附金是吸热反应;

(3) 吸附金的速率随着 HCl 浓度增加而下降;

(4) 用硫脲解吸金时, 适当提高硫脲浓度和升高温度有利于金的解吸。

参考文献

- 1 于道成等. 理化检验, 1991, 27(6): 340.
- 2 Boyd G E et al. J. Am. Chem. Soc., 1947, 69: 2836.
- 3 楼芳彪等. 黄金, 1990, 11(4): 35.
- 4 贾东方等. 化学通报, 1988, 46: 433.