

戊二醛交联硫代氨基脲树脂吸附金性能的研究

王 琪¹, 徐元萍^{1,2}, 倪 晋¹, 陈智栋²

(1. 江苏理工学院 江苏省贵金属深加工技术及应用重点建设实验室, 江苏 常州 213001;

2. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘 要:研究了吸附条件对戊二醛交联硫代氨基脲树脂吸附金(III)性能的影响。结果表明,在 pH=2.0、吸附时间 20 h、吸附温度 25℃时,树脂对金(III)的吸附率最高,为 98.5%。光电子能谱表明,氮原子对树脂吸附金(III)起主要作用,对铜(II)、锌(II)的吸附很少,对金(III)的吸附选择性好。

关键词:冶金物理化学;螯合树脂;硫代氨基脲;选择性吸附;金

中图分类号: TF831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)03-0024-04

Application of Chelating Resin of Glutaraldehyde Crossing Thiosemicarbazide

WANG Qi¹, XU Yuanping^{1,2}, NI Jin¹, CHEN Zhidong²

(1. Province Key Laboratory of Precious Metal Chemistry and Technology, Jiangsu Institute of Science and Technology, Changzhou 213001, Jiangsu, China; 2. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: The adsorption conditions of a new chelating resin were discussed. The result shows the best condition: pH at 2.2, adsorption time at 20 hours and the adsorption temperature at 25℃, and the adsorption rate to Au(III) reached 98.5%. XPS showed nitrogen atom contributed to adsorption, the resin adsorbed small amount of copper and zinc, and good selective adsorption of gold.

Key words: physical chemistry of metallurgy; chelating resin; thiosemicarbazide; selective adsorption; gold

随着高新技术的发展,对金的需求量日益扩大。在金矿资源日益短缺的情况下,从金的二次资源中回收金成为金的重要来源^[1]。在众多方法中^[2],电解法^[3]和螯合树脂法^[4]是其中效果较好而得到广泛应用的方法。在金的二次资源回收过程中,较难处理的是低含量废液中金的回收^[5],尤其在氯化体系中。螯合树脂法因工艺简单、吸附容量高、选择性好等优点受到好评。本文在前文^[6]的研究基础上,对合成的新型螯合树脂戊二醛交联硫代氨基脲对金的吸附性能和机理进一步研究,探讨了吸附条件对树脂吸附金性能的影响。

1 实验方法

1.1 仪器和试剂

DF-1 集热式恒温加热磁力搅拌器(金坛中大仪

器公司), SHZ-88-1 台式水浴恒温振荡器(太仓光明实验分析仪器厂), Nicolet IR 200 傅里叶变换红外光谱仪(美国 thermo Nicolet 公司), ICPS-7510 等离子体发射光谱(日本岛津公司), Kratos AXIS Ultra DLD 光电子能谱(日本岛津-KRATOS 公司), SDT Q60 型热重示差扫描量热仪。

新型螯合树脂(自制);金(III)溶液, 140 mg/L;氯化铜(s);氯化锌(s);HCl 溶液, 1 mol/L;NaOH 溶液, 1 mol/L。

所用试剂均为分析纯,计量器具均经校准。

1.2 吸附实验

准确称取 0.1000 g 干树脂于锥形瓶中,加入 500 mL 约 140 mg/L 的金(III)溶液,用 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH=2.0,置于恒温水浴振荡器上,控制温度 25℃,振荡 20 h 后干过滤,弃去前面的滤液。以 ICP 光谱仪

收稿日期: 2012-12-11

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2008BAC4B04)、江苏省高校科研成果产业化推进项目(JH09-16)、江苏省贵金属深加工技术及其应用重点建设实验室开放课题(SY GK0711)资助。

第一作者: 王 琪,女,硕士,教授,研究方向: 有色金属(贵金属)资源再生、深加工及其分析。E-mail: qwhgx@163.com

测定溶液中剩余的金(III)浓度, 分别按照公式(1)、(2)和(3)计算吸附率、吸附容量和分配比。

$$E=(c_0-c_e)/c_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$Q=(c_0-c_e)V/m \quad (2)$$

$$D=Q/c_e \quad (3)$$

式中: E —吸附率, %; c_0 —吸附前金(III)的浓度, mg/L; c_e —吸附后金(III)的浓度, mg/L; Q —吸附容量, mg/g; m —树脂质量, g; V —加入金(III)溶液的体积, mL; D —分配比。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对吸附率和吸附容量的影响

按吸附实验方法, 保持其他条件不变, 用 HCl 和 NaOH 溶液调节溶液 pH=1~6, 考察 pH 值对吸附率的影响, 结果见图 1。由图 1 可知, pH 从 1 到 2 时吸附率升高, 后随 pH 值降低吸附率随之降低。在 pH=2.0 时, 树脂对金(III)的吸附率和吸附容量最大, 此时的吸附容量为 695 mg/g, 吸附率 98.5%。故以下实验均在 pH=2.0 的溶液中进行。

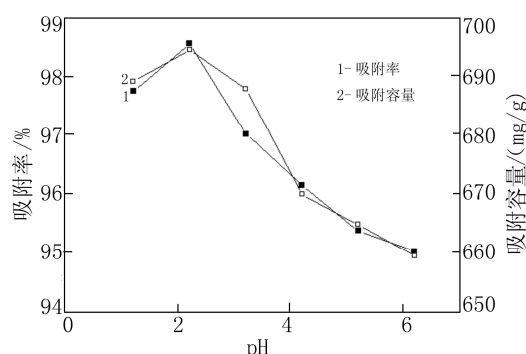


图 1 pH 值对吸附率和吸附容量的影响

Fig.1 Capacity of pH to adsorption rate and adsorption

2.2 吸附时间对吸附率、吸附容量的影响和吸附速率常数的测定

按吸附实验方法, 保持其他条件不变, 在 4~24 h 之间, 考察吸附时间(t)对吸附率和吸附容量的影响, 结果见图 2。由图 2 可知, 吸附时间从 4 h 到 12 h 的吸附容量和吸附率急剧增大, 之后随着吸附时间增加缓慢增大, 吸附 20 h 达到平衡, 此时的吸

附容量 694.5 mg/g, 吸附率 98.3%。

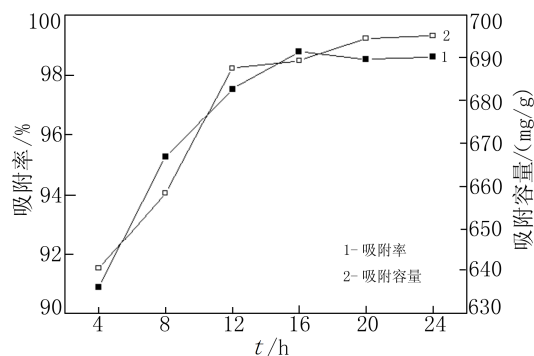


图 2 吸附时间对吸附率和吸附容量的影响

Fig.2 Capacity of time to adsorption rate and adsorption

将实验数据代入公式^[7]:

$$-\ln(1-F)=kt \quad (4)$$

式中: $F=Q_t/Q_\infty$, Q_t 和 Q_∞ 分别为反应时间 t 和平衡时每克树脂的吸附量, k 为吸附速率常数。以 $-\ln(1-F)$ 对 t 作图, 结果见图3。由图3可知, 由直线斜率求得该树脂对金(III)的表观吸附速率常数为 0.228 s^{-1} , 线性相关系数 $r^2=0.9834$ 。Boyd^[8]等人认为, 若 $-\ln(1-F)$ 与时间 t 成线性关系, 表明液膜扩散为吸附过程的主控步骤。

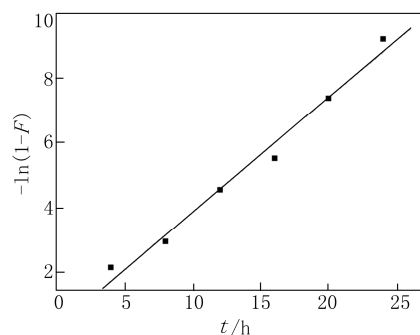


图 3 吸附速率常数的测定

Fig.3 Determination of adsorption rate constant

2.3 温度对吸附率和吸附容量的影响及热焓的测定

按吸附实验方法, 保持其他条件不变, 在 15~45℃之间, 考察吸附温度 T (℃)对吸附率的影响, 结果见图 4。

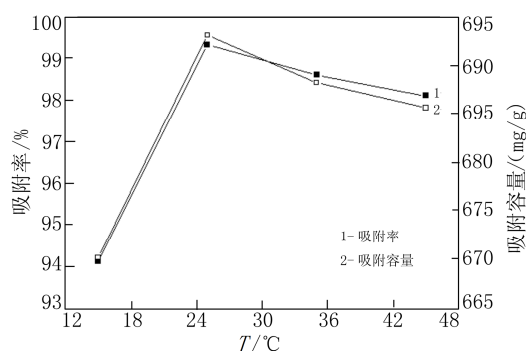


图 4 温度对吸附率和吸附容量的影响

Fig.4 Capacity of temperature to adsorption rate and adsorption

由图 4 可知,随着吸附温度的升高,吸附率和吸附容量呈现先增大后减小的趋势,25℃时的吸附率和吸附容量最大,分别达到 98.5%和 693.1 mg/g。

以 $\lg D$ 对 $1/T(\times 10^3)$ 作图,由图 5 可知,因吸附过程是放热过程,故温度升高不利于吸附的进行。线性相关系数 $r^2=0.9968$,直线斜率 $K=0.0375$,根据 $\lg D=\Delta H/20303RT+C$,求得 $\Delta H=-4.081$ kJ/mol。

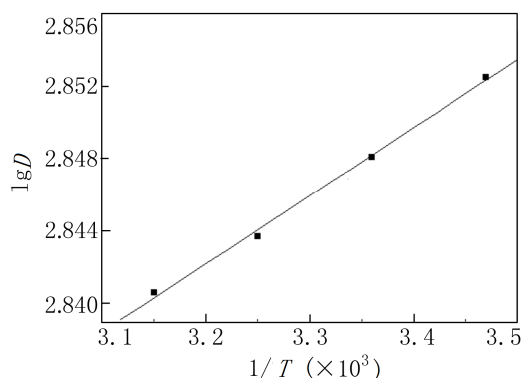


图 5 热焓的测定

Fig.5 Determination of the enthalpy

2.4 吸附等温线

准确称取 6 份 0.1000 g 干树脂于锥形瓶中,分别加入 500 mL 浓度为 35、70、105、140、175、210 mg/L 的金(III)溶液,按吸附实验得到的最优条件:溶液 pH=2.0,温度 25℃,振荡时间 20 h,测定吸附平衡时金(III)的浓度,并计算出吸附容量。按 Freundlich 等温吸附式:

$$\lg Q = (1/n)\lg c_e + \lg K \quad (5)$$

式中 K 、 $1/n$ 为 Freundlich 常数,以 $\lg Q$ 对 $\lg c_e$ 作图。由图 6 可知,线性相关系数 $r^2=0.9840$,直线斜率 $1/n=0.497$,而 $1/n$ 在 0.1~0.5 之间表明树脂吸附金(III)较容易^[9]。

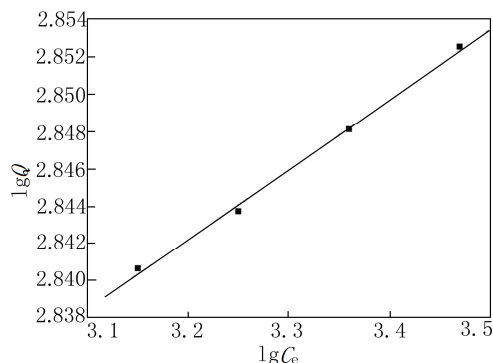


图 6 吸附等温线

Fig.6 Adsorption isotherm

2.5 共存离子对吸附率的影响

在树脂对金(III)的最佳吸附性能条件下,当同浓度的贱金属离子铜(II)、锌(II)与金(III)共存时,测试树脂的吸附性能,结果表明:当树脂对金(III)的吸附率 97.9%时,对铜(II)、锌(II)的吸附率仅分别为 2.5%、13.4%,说明在混合离子体系中,树脂可以选择性地吸附溶液中的金(III)。

3 谱图分析

3.1 热重分析

为了研究树脂的稳定性,对树脂进行了热重分析。由图 7 可知,在 100℃以下的失重为树脂失水,可能是树脂未完全干燥所致,树脂的初始分解温度 183℃,因树脂是在水溶液中使用,故该树脂的热稳定性合格。

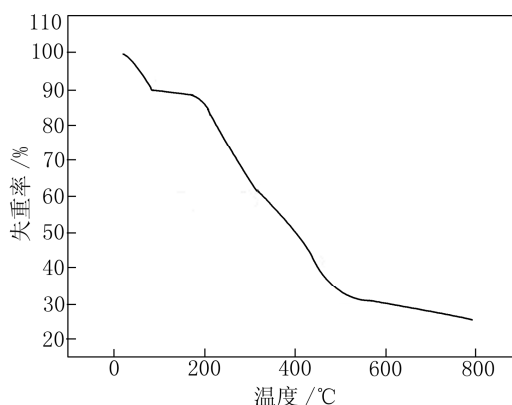


图 7 热重分析图

Fig.7 Thermogravimetric analysis diagram

3.2 光电子能谱(XPS)分析

XPS 可以测量物质中各种元素的电负性,对吸附前后的树脂进行了全谱扫描(图 8)和氮谱扫描(图 9)。扫描条件: Mg $K_{\alpha 1}$ 253.6 eV, Step 0.2 eV、0.5 eV。

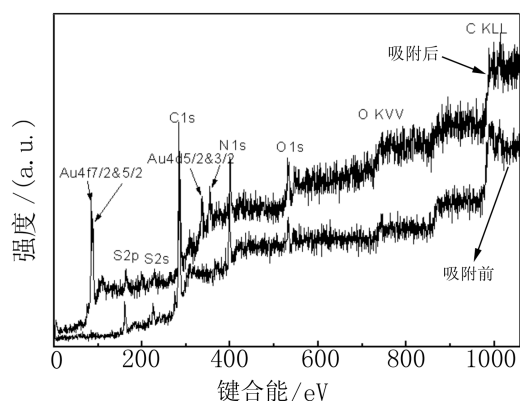
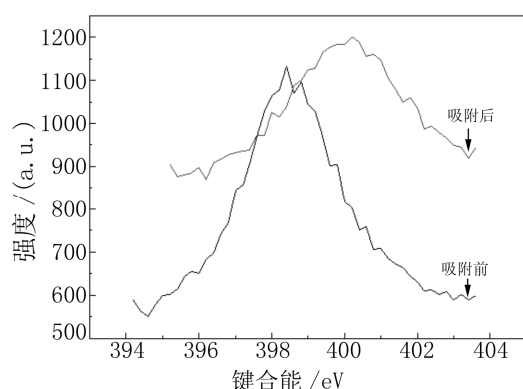


图8 树脂吸附前后的光电子能谱

Fig.8 XPS of resin before and after adsorption

图9 吸附前后 N_{1s} 的光电子能谱Fig.9 XPS of N_{1s} before and after adsorption

从图8可以看出,树脂在吸附金(III)后各原子的结合能发生了较大的变化,图9显示氮原子的1s轨道的电子结合能升高了2.4 eV,这说明树脂在吸附时从氮原子中得到电子而形成树脂和金(III)的配合物^[10],同时证明了树脂与金(III)的结合是化学吸附和络合反应共同进行的。

4 结论

(1) 在溶液 pH=2.0、吸附时间 20 h、温度 25℃ 时,戊二醛交联硫代氨基脲树脂对金(III)的吸附率最高,达到 98.5%。此条件下,树脂对铜(II)和锌(II)离子的吸附率很低,可实现对金(III)的选择性吸附。

(2) 在 25℃ 时,吸附速率常数为 0.228 s^{-1} , 热焓 -4.081 kJ/mol 。树脂吸附金(III)的过程符合 Freundlich 经验式,且 n 在 2~10 之间,表明吸附过程较容易进行。

(3) 树脂具有较好的热稳定性,对树脂吸附起主要作用的是氮原子。

参考文献:

- [1] 周全法, 尚通明. 贵金属二次资源的回收利用现状和无害化处置设想[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(1): 7-11. Zhou Quanfa, Shang Tongming. The present state of precious metals recovery and consideration of its innocuous treatment [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(1): 7-11.
- [2] Mansoori Soleimani, Tahereh Kaghazchi. Activated hard shell of apricot stones: a promising adsorbent in gold recovery[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, 16(1): 112-118.
- [3] 刘时杰. 铂族金属矿冶学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 241.
- [4] Gomes C P, Almeida M F, Loureiro J M. Gold recovery with ion exchange used resins[J]. Sep Purif Technol, 2001, 24(1): 35-57.
- [5] Brykina G D, Marchak T V, Krysin L S. Sorption-photometric determination of copper by using AV-17 anion exchanger modified with 1-(2-thiazolyl-azo)-2-naphthol-3,6-disulphonic acid[J]. Zh Anal Khim, 1980, 35(12): 2294-2298.
- [6] 徐元萍, 王琪, 陈智栋, 等. 戊二醛交联硫代氨基脲树脂的合成[J]. 光谱实验室, 2011, 28(5): 2484-2488. Xu Yuanping, Wang Qi, Chen Zhidong, et al. Synthesis of chelating resin of glutaraldehyde crossing thiosemicarbazide[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2011, 28(5): 2484-2488.
- [7] Tuzen M, Saygi K O, Soylak M. Novel solid phase extraction procedure for gold on Dowex M 4195 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 156(1): 591-595.
- [8] Boyd G E, Adamson A W, Myers L S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites[J]. Kinetics J Am Chem Soc, 1947, 69(11): 2836-2848.
- [9] Kitak W, Suzuki R. Adsorption Basis and Design (吸附基础与设计)[M]. 政理, 译. 北京: 化学工业出版社, 1983: 33-36.
- [10] 徐羽梧, 杨亚核, 李汉平. 螯合树脂研究-硫脲型树脂的合成及其吸附性能[J]. 武汉大学学报: 自然科学版, 1999, 45(2): 129-134. Xu Yuwu, Yang Yahe, Li Hanping. Study on chelating resins-syntheses and adsorption properties of thiourea type resins[J]. J Wuhan Univ: Nat Sci Ed, 1999, 45(2): 129-134.