

三烷基胺萃淋树脂吸附铂(IV)的性能与热力学研究

刘军深*, 李桂华, 陈厚, 刘春萍, 马松梅
(烟台师范学院化学与材料科学学院, 山东烟台 264025)

摘要: 研究了盐酸体系中三烷基胺萃淋树脂吸附铂(IV)的性能与热力学。结果表明: 在 pH=2.0 时, 分配比有最大值; 树脂对铂(IV)的吸附容量为 $27.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 树脂。其吸附等温式符合 $Q = 12.6e^{0.19}$; 增大溶液中氯离子浓度以及升高温度均对吸附不利。测得吸附焓、反应自由能和熵变分别为 -11.0 , $-13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $6.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。吸附于树脂上的铂(IV)可以 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液予以洗脱。

关键词: 吸附; 萃淋树脂; 铂(IV)

中图分类号: TG146.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7076(2005)04-0509-04

近年来, 贵金属已不限于制造装饰品和在经济金融上发挥作用, 而是广泛用于微电子、航空、导弹、火箭、原子能、化工、轻工、石油、冶金、环保、军工及医药等方面, 多种贵金属及其合金、化合物已在催化、电子、治癌、精细化工、能源与生物工程等高新技术领域显示出重要的技术功能。因而, 贵金属被誉为“现代工业的维他命”。然而, 这些高新技术材料的研制、生产都离不开高纯贵金属及其化学制品, 因此应该有先进的贵金属提取分离技术与之相适应。加拿大、美国、日本等发达国家对分离科学历来十分重视。传统的沉淀、离子交换和溶剂萃取分离方法受到了严峻的挑战, 新的产业给分离技术提出了新的要求^[1]。

萃取剂固化成萃淋树脂后, 在使用方面比溶剂萃取优点多, 例如: 不需要稀释剂, 可避免油污, 树脂中萃取剂可达 30%~60%, 既可用于稀溶液, 又可用于浓溶液, 劳动条件较好等, 近来该树脂已开始用于稀贵金属的分离和分析中^[2,3]。N₂₃₅ 是一种国产三烷基混合叔胺, 昆明贵金属研究所和金川有色金属公司合作对 N₂₃₅ 萃取分离铂(IV)进行了大量研究, 现已进行了工业试验^[4]。但固化后的叔胺萃淋树脂对铂(IV)的吸附性能研究较少^[5,6]。本文研究了 CL-7301 萃淋树脂(三烷基混合叔胺)吸附铂(IV)的性能与热力学。

1 实验

1.1 主要仪器和试剂

pH3-3C 型酸度计; 721 分光光度计; CL-7301 萃淋树脂(核工业北京化工冶金研究院产品); 铂丝、PtCl₄(CP)。

1.2 实验方法

取定量树脂于内含一定组成和酸度的铂(IV)溶液中, 恒温振荡 30 min(预实验表明, 振荡 25 min 即达平衡), 过滤, 取滤液分析其中的铂(IV)含量^[7], 按下式计算分配比:

$$D = \frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中: C_0 表示溶液中铂(IV)的起始浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C 表示溶液中铂(IV)的平衡浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V 表示溶液的体积(ml), m 表示干树脂的质量(g)。

2 吸附热力学函数测算

萃淋树脂的支持体通常为大孔吸附树脂, 其吸萃金属离子的过程发生的热力学变化可参照吸附树脂的吸附热力学方法来估算^[8]。

2.1 吸附焓 ΔH 的计算

由热力学公式^[9]:

$$\left[\frac{\partial \lg D}{\partial T^{-1}} \right]_p = - \frac{\Delta H}{2.303R} \quad (2)$$

式中: T 为绝对温度(K), R 为理想气体常数, ΔH 为等量吸附焓($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。通过测定各种温度下树

收稿日期: 2005-05-10; 修订日期: 2005-07-20

基金项目: 烟台师范学院科研基金(042902)

作者简介: 刘军深(1964-), 男, 山东威海人, 博士, 副教授; 研究方向: 稀有金属

* 通讯联系人(E-mail: liujunshen@163.com)

脂对金属离子的吸附分配比,再由 $\lg D - 1/T$ 作图。用线性回归法求出所对应的斜率,即可计算出的吸附焓。

2.2 吸附自由能 ΔG 的计算

由 Gibbs 吸附方程,可得到下列衍生方程^[10]:

$$\Delta G' = -RT \int_0^q N \frac{da}{a} \quad (3)$$

式中 $\Delta G'$ 为吸附自由能(kJ), a 为吸附溶质在溶液中的活度, N 为吸附溶质的摩尔数。

为获得单位质量的吸附自由能,(3)式变为:

$$\Delta G'' = -RT \int_0^q \frac{da}{a} \quad (4)$$

式中 $\Delta G''$ 为单位质量的自由能($\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$), q 为吸附量($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)。

当溶液浓度较低时,溶质在溶液中的活度可由其摩尔分数代替,(4)式可变为:

$$\Delta G'' = -RT \int_0^X \frac{dX}{X} \quad (5)$$

式中, X 为溶液中吸附溶质的摩尔分数。

如果 q 和 X (也等价于吸附溶质的平衡浓度 c) 的关系符合 Freundlich 方程,即

$$q = K_F X^{1/n} \quad (6)$$

将方程(6)代入(5)得:

$$\Delta G'' = -RT \int_0^X K_F X^{1/n-1} dX \quad (7)$$

即:

$$\Delta G'' = \frac{-RTK_F X^{1/n}}{(1/n)} = -nRTq \quad (8)$$

可得到摩尔吸附自由能 ΔG 与 q 无关。

$$\Delta G = \frac{\Delta G''}{q} = -nRT \quad (9)$$

(9) 式中 ΔG 为吸附自由能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), n 为 Freundlich 方程中的常数, T 为绝对温度(K)。

2.3 吸附熵 ΔS 的计算

吸附熵可以运用 Gibbs-Helmholtz 方程计算:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (10)$$

3 结果与讨论

3.1 吸萃铂(IV)的性能

3.1.1 酸度对分配比的影响 保持体系 $[\text{Pt}(\text{IV})] = 54.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 液固比 $V/m = 400$, 改变溶液的酸度,考察了分配比的变化,结果见图 1。由图可以看出,在 $\text{pH} = 0 \sim 2$ 范围内,随酸度的增大,

D 逐渐变小。这是由于树脂上酸化的萃取剂,即 R_3NHCl 与盐酸发生加合反应所致^[11]。



酸度越高,上述反应程度越大,导致有效吸附铂(IV)的 R_3NHCl 量越少,因而 D 逐渐变小;在 $\text{pH} = 2 \sim 7$ 范围内, D 随酸度的减小而减小。其原因在于 R_3NHCl 的水解,即:



酸度越低,水解程度越大,生成的不能吸附铂(IV)的游离胺也越多,所以树脂的吸附能力就越差,表现为 D 越来越低。到 $\text{pH} > 5.0$ 后,由于水解程度很大,树脂的吸附能力就很弱了。在 $\text{pH} = 2.0$ 附近, R_3NHCl 加合及水解的程度均很小,故 D 此时有最大值。

3.1.2 氯离子浓度对分配比的影响 由于实验体系为盐酸体系,故在固定 $\text{pH} = 2.0$, $[\text{Pt}(\text{IV})] = 54.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下,通过改变 $[\text{Cl}^-]$ 考察了 $[\text{Cl}^-]$ 对树脂吸附的影响(表 1)。结果表明,在 $[\text{Cl}^-]$ 为 $0.15 \sim 1.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,随着 $[\text{Cl}^-]$ 的增加, D 逐渐下降。这是由于 Cl^- 的竞争反应及同离子效应作用的结果。

3.1.3 铂(IV)浓度对吸附容量的影响 为获得树脂对铂(IV)的吸附等温线的形式及饱和吸附容

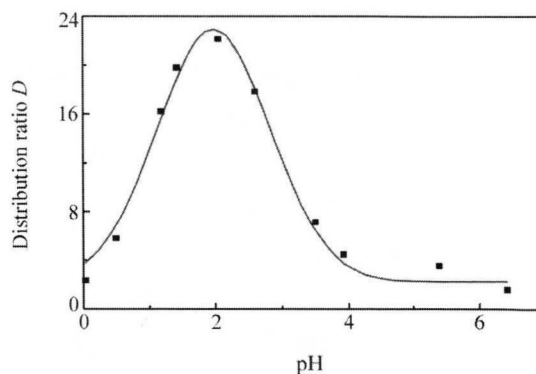


图 1 酸度对分配比的影响

Fig. 1 Effect of acidity on distribution coefficient

表 1 氯离子浓度对分配比的影响

Table 1 Effect of concentration of Cl^- on distribution coefficient

$[\text{Cl}^-]/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.15	0.25	0.35	0.55	0.75	0.95	1.15
$D/(\text{ml} \cdot \text{g}^{-1})$	1052	916	515	419	241	187	163

量,在 $\text{pH} = 2.0$, 液固比 $V/m = 400$ 条件下,通过改变 $[\text{Pt(IV)}]$,作 $q-C$ 图(图2)。

由图2可知:在铂(IV)平衡浓度 $0 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,吸附容量随铂(IV)浓度的增大而增大。通过 $\lg q - \lg C$ 作图,得一直线(图3),说明其吸附符合 Freundlich 等温吸附式 $q = kC^{1/n}$,可得出铂(IV)的等温吸附式为:

$$q = 12.6C^{0.19} \quad (9)$$

反映树脂吸附铂(IV)过程的动力学趋势的 $1/n = 0.19$ 在 $0.1 \sim 0.5$ 之间,说明该反应过程容易进行^[12];从图2还可以看出,吸附容量在铂(IV)的平衡浓度达到 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之后趋于定值 $27.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,故 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下铂(IV)的最大吸附容量为 $27.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

根据等温吸附式的参数 n ,由公式(9)求出吸附自由能 $\Delta G = -13.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

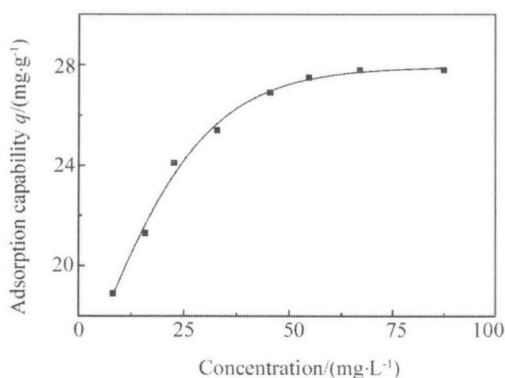


图2 Pt(IV)浓度对树脂吸附容量的影响

Fig.2 Effect of the concentration of platinum(IV) on adsorption capability

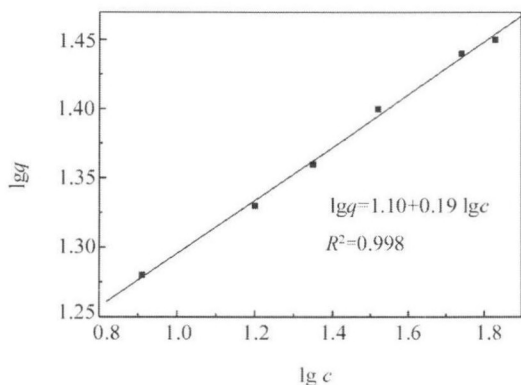


图3 吸附 Pt(IV)时 $\lg q$ 与 $\lg C$ 关系图

Fig.3 Plot of $\lg q$ vs $\lg C$ for adsorption of platinum(IV) from solution

3.1.4 温度对分配比的影响 保持 $[\text{Pt(IV)}] = 54.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2.0$, $V/m = 400$ 条件下,测定 $20 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内 $\lg D$ 对 $1/T$ 的关系(图4)。根据公式(2),求得吸附热焓 $\Delta H = -11.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。公式(10) 求出 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时吸附熵 $\Delta S = 6.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

从上述热力学函数值可知:(1)吸附焓为负值,表明吸附过程是放热的,升高温度不利于树脂对铂(IV)的萃取;(2)吸附自由能为负值,说明吸附过程为自发的不可逆过程;(3)吸附熵为正值在固液吸附过程中较为少见,这可能是由于水合金属离子吸附到树脂上的同时,大量的水分子和 Cl^- 被释放,从而导致熵升高所致^[13]。

3.2 铂(IV)的淋洗和树脂的再生

为了考察铂(IV)的淋洗性能,分别选用盐酸、酸性硫脲(硫脲- $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸)、高氯酸溶液作洗脱剂,对负载树脂进行了洗脱实验(负载树脂 1.0 g (含铂(IV) 27.8 mg),洗脱剂 10 ml),结果见表2。

由表2可知,盐酸作洗脱剂,难以达到洗脱效果;酸性硫脲、高氯酸溶液作吸脱剂,洗脱效果显著提高,但难以达到完全洗脱; $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液可使完全洗脱,但值得注意的是当用 NaOH 溶液洗脱时,其浓度不宜超过 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,更不宜太过量,否则易引起萃淋树脂上萃取剂的溶解损失,影响树脂的使用寿命。另外,碱的浓度过高还可能使铂(IV)生成氢氧化物而在树脂中沉积。

洗脱后的树脂,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸平衡即可得到再生,用于下次吸附。

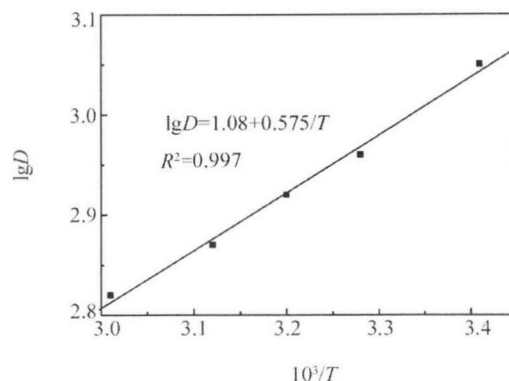


图4 吸附铂(IV)时 $\lg D$ 与 $10^3/T$ 关系图

Fig.4 Plot of $\lg D$ vs $10^3/T$ for adsorption of platinum(IV)

表 2 洗脱剂种类及浓度对吸脱率的影响 (%)

Table 2 Effect of kinds and concentrations of stripping agents on stripping rates

洗脱剂浓度/(mol·L ⁻¹)	0.05	0.10	0.20	0.50	1.0	3.0	6.0	8.0	10.0
HCl/%	-	-	-	0.0	1.2	5.2	10.4	20.6	45.6
酸性硫脲/%	93.3	91.5	91.0	90.4	-	-	-	-	-
HClO ₄ /%	-	54.2	68.8	82.5	92.5	82.0	81.6	80.2	-
NaOH/%	83.7	90.2	98.3	99.8	-	-	-	-	-

参考文献:

- [1] 余建民, 贺小塘. 贵金属提取分离技术新进展 [J]. 稀有金属, 1998, 22(2): 123.
- [2] Jacob A Marinsky, Yizhak Marcus. Ion Exchange and Solvent Extraction Volume 13 [M]. New York: Marcel Dekker, Inc, 1997. 195.
- [3] 刘军深, 何争光, 贾淑华, 等. CL-P204 萃淋树脂吸萃钨(Ⅲ)的离子交换动力学 [J]. 稀有金属, 2003, 27(1): 104.
- [4] 余建民. 贵金属萃取化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 167.
- [5] 赵家巧, 张维霖. N₂₃₅萃淋树脂吸萃钨 [J]. 贵金属, 1988, 9(4): 37.
- [6] 王秀山, 杨子抄, 刘军深, 等. CL-7301 萃淋树脂吸萃钨的性能及机理研究 [J]. 陕西师大学报(自然科学版), 1990, 18(3): 42.
- [7] 马钦科 Z. 元素的分光光度测定 [M]. 北京: 地质出版社, 1983. 367.
- [8] Garcia-Delgado, Cotoruelo-Minguez R A, Rodriguez L M, et al. Equilibrium study of single-solute adsorption of anionic surfactants with polymeric XAD resins [J]. Separation Science and Technology, 1992, 27(7): 975.
- [9] 龚治湘, 宋金如, 殷良. 磷酸三丁酯萃淋树脂吸附铬(VI)的性能及机理 [J]. 分析化学, 1999, 27(8): 945.
- [10] John P Bell, Marios T. Removal of hazardous organic pollutants by biomass adsorption [J]. Journal of Water Pollution Control Federation, 1987, 59(4): 191.
- [11] 徐光宪. 萃取化学原理 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1984. 127.
- [12] 北川浩, 铃木谦一郎, 鹿政理, 译. 吸附的基础与设计 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1983. 33.
- [13] 魏瑞霞, 陈金龙, 陈连龙, 等. 2-噻吩乙酸在 3 种不同树脂上的吸附热力学和动力学研究 [J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(11): 2095.

Adsorption Properties and Thermodynamics of Platinum(Ⅳ) with Trialkylamines Extraction Resin

Liu Junshen*, Li Guihua, Chen Hou, Liu Chunping, Ma Songmei (School of Chemistry and Materials Science, Yantai Normal University, Yantai 264025, China)

Abstract: The adsorption properties and thermodynamics of platinum(Ⅳ) with trialkylamines extraction resin from HCl solution were studied. The results show that the distribution ratio of platinum(Ⅳ) is maximum at pH = 2.0. The maximum adsorption capacity is 27.8 mg·g⁻¹. The adsorption isotherm can be expressed with formula $Q = 12.6C^{0.19}$. The distribution

ratio decreases with the increase of temperature and the concentration of Cl⁻. The estimated values for enthalpy, free energy change and entropy change of adsorption are -11, -13 kJ·mol⁻¹ and 6.7 J·mol⁻¹·K⁻¹, respectively. The platinum(Ⅳ) adsorbed on the resin can be stripped with 0.5 mol·L⁻¹ NaOH solution.

Key words: adsorption; extraction resin; platinum(Ⅳ); properties; thermodynamics