

文章编号:1673-9981(2009)02-0093-04

浸渍树脂自盐酸介质中吸附镉(Ⅱ)的性能*

袁延旭¹, 刘军深¹, 王海燕²

(1. 鲁东大学化学与材料科学学院, 山东 烟台 264025; 2. 烟台二中化学组, 山东 烟台 264000)

摘要:以 HZ-818 大孔吸附树脂为载体, 2-乙基己基磷酸单(2-乙基己基)酯(P507)为萃取剂, 采用湿法浸渍技术制备了 P507 浸渍树脂, 并对该树脂在盐酸体系中吸附镉(Ⅱ)的性能进行了研究. 研究表明: 在盐酸体系中 P507 浸渍树脂吸附镉(Ⅱ)时, 最佳 pH=1; 吸附等温线符合 Langmuir 模型, 饱和吸附容量为 30.6 mg/g; 吸附过程为吸热反应.

关键词: 吸附; 浸渍树脂; 2-乙基己基磷酸单(2-乙基己基)酯(P507); 镉(Ⅱ)

中图分类号: O647.31

文献标识码: A

溶剂萃取法是从酸浸出液中分离回收镉的主要方法, 由于该法使用的溶剂量大以及乳化而造成的溶剂损失等问题, 使传统的溶剂萃取法急需改进和完善. 鉴此, 近年来人们在溶剂萃取法的基础上提出了浸渍树脂法及液膜法^[1].

浸渍树脂分离法基于溶剂萃取和离子交换两种分离方式的结合, 兼有两种方法的某些特性, 对金属离子具有较好的选择性及高效分离与富集的效果. 该法具有选择性高、污染小及树脂易于合成等特点, 已用于稀贵金属的分离和回收^[2-5]. 萃取剂作为浸渍树脂中的活性成分, 决定了浸渍树脂的吸附性能. 2-乙基己基磷酸单(2-乙基己基)酯(P507)萃取剂作为烷基磷酸类萃取剂, 在盐酸体系中其萃取机理为阳离子交换, 对镉(Ⅱ)有较好的萃取效果^[6].

本文以 P507 为萃取剂、大孔吸附树脂(HZ818)为载体, 制备了 P507 浸渍树脂, 并对其在盐酸体系中吸附镉(Ⅱ)的性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂: 上海莱雅仕化工有限公司生产的 P507

萃取剂, 纯度为 95%; 国药集团化学试剂有限公司生产的镉粒, 其为高纯试剂; 上海华震科技贸易公司生产的 HZ818 树脂, 其为大孔苯乙烯-二乙烯苯基非极性吸附树脂.

仪器: 金坛市恒丰仪器厂生产的 ZD-85A 型气浴恒温振荡器、梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产的 SEVENMULTI 型 pH/电导率/离子综合测定仪、日本岛津公司生产的 UV-2550 型紫外-可见光分光光度计.

1.2 方法

1.2.1 浸渍树脂的制备

HZ818 树脂预处理: 取一定量的 HZ818 树脂, 用丙酮回流 4 h, 重复三次, 除去树脂中的扩孔剂, 然后用乙醇湿法转移到柱内, 用水洗涤以除去乙醇, 再用质量分数为 5% 的 HCl 溶液洗涤 5~6 次后, 用蒸馏水洗涤至流出液呈中性, 再用质量分数为 2% 的 NaOH 溶液洗涤 5~6 次后, 用蒸馏水洗涤至流出液呈中性, 最后在 50 ℃ 真空下将树脂进行干燥, 备用.

P507 浸渍树脂制备: 取处理好的 HZ818 树脂 12.5 g, 将其加入到 25 mL 的 P507/乙醇溶液中, 在温度为 40 ℃ 条件下振荡 48 h, 然后在 50 ℃ 真空下干燥, 蒸出乙醇, 获得产品.

收稿日期: 2009-03-16

* 基金项目: 鲁东大学重点科研基金(L20072903)

作者简介: 袁延旭(1983-), 山东潍坊人, 男, 硕士研究生.

1.2.2 静态吸萃法

配制一定组分及酸度的溶液于 50 mL 的磨口具塞锥形瓶中,再加入一定量 P507 浸渍树脂,在室温下(25℃)振荡,直至吸附平衡,然后取部分滤液,采用二甲酚橙分光光度法测定滤液中铟(Ⅲ)离子的浓度,按式(1)^[7]计算铟(Ⅲ)的分配比及吸附量。

$$D = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times \frac{V}{W} = \frac{Q_e}{C_e} \quad (1)$$

式(1)中; C_0 、 C_e 分别为水相中铟(Ⅲ)的起始浓度和平衡浓度,mg/L; V 为溶液体积,mL; W 为干树脂的质量,g; Q_e 为平衡状态下树脂的吸附量,mg/g。

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 对吸附的影响

在铟(Ⅲ)离子浓度为 45 mg/L,温度为 25℃的条件下,振荡至吸附平衡,然后采用静态吸萃法测定酸性体系中铟的吸附量。图 1 为酸性体系中铟的吸附量与溶液 pH 的关系。由图 1 可见,当溶液 pH 为 1~1.5 时,铟的吸附量达到最大值;当 pH>1.5 时,铟的吸附量急剧下降,并随着溶液 pH 的增大而趋于平稳。

由于实验是在盐酸体系中进行的,因此需考察氯离子的浓度对吸附效果的影响(图 2)。从图 2 可见,随溶液中 Cl^- 浓度的增加,铟的吸附量逐渐降低。这是由于 Cl^- 更易与 In^{3+} 结合成 $\text{InCl}_n^{(3-n)+}$,不利于 In^{3+} 与 P507 中的 H^+ 进行阳离子交换,从而使铟的吸附量降低。

综合以上分析,故以下实验均选择反应液 pH=1.0。

2.2 铟的吸附等温曲线

在溶液体积及固液比不变的条件下,逐步增大溶液中铟(Ⅲ)离子浓度,当 $C_0(\text{In}^{3+})=15\sim 225 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,分别用等量树脂吸附至平衡。分别以溶液中铟(Ⅲ)离子的浓度及树脂的吸附量 Q 为横纵坐标作图,得到树脂等温吸附曲线(图 3)。从图 3 可见,当静态饱和时,铟吸附容量为 30.6 mg/g。

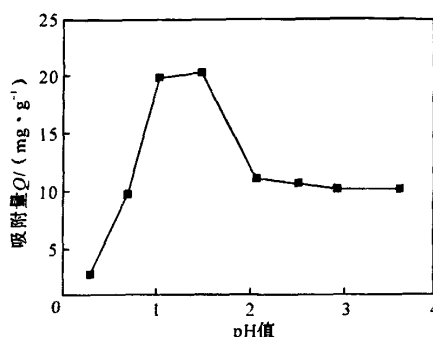


图 1 溶液 pH 对吸附量的影响

Fig. 1 Influence of pH on adsorption capacity

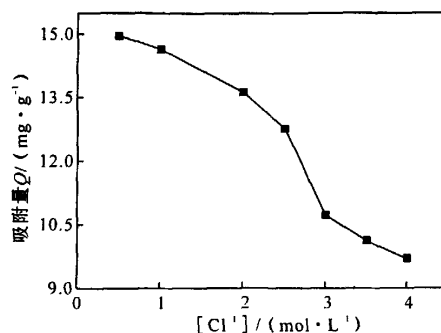


图 2 氯离子浓度对吸附量的影响

Fig. 2 Effect of concentration of Cl^- on adsorption capacity

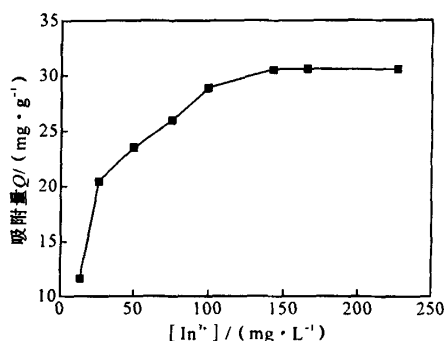


图 3 铟(Ⅲ)浓度对树脂吸附量的影响

Fig. 3 Effect of the concentration of In^{3+} on adsorption capacity

根据 Langmuir 模型,对图 3 中实验数据进行拟合(图 4),其中 Langmuir 等温方程式为:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2)$$

式(2)中: Q_0 为微粒表面单分子吸附层最大吸附量; b 为 Langmuir 常数,它与吸附剂与被吸附的离子间亲和力有关, b 值越大,二者间的吸附能力越强。

由图 4 可见,树脂吸附 In^{3+} 达平衡后, C_e/Q_e 与 C_e 成较好的线性关系,回归系数在 0.9991 以上。通过 Langmuir 模型,获得 Q_0 的理论值为 32.25 mg/g,其实测值为 30.6 mg/g。二者接近,说明该吸附属于 Langmuir 吸附 I 型。表明吸附发生在浸渍树脂内孔表面,而无其他复杂的反应发生。

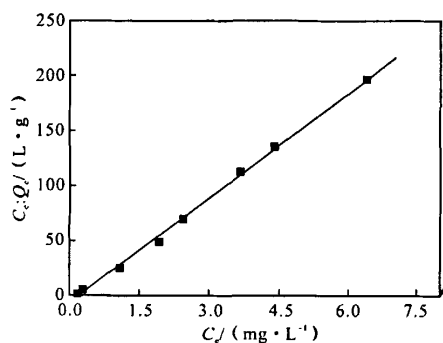


图 4 C_e/Q_e 与 C_e 关系曲线

Fig.4 The relationship between C_e/Q_e and C_e .

3 结论

在盐酸体系中 P507 浸渍树脂吸附钼(Ⅲ)时,最适宜的 $\text{pH}=1$;该吸附为吸热过程,随吸附温度的升高,吸附量增大;运用相关数学模型对实验数据拟合,得出该吸附等温线符合 Langmuir 模型,树脂饱和吸附容量为 30.6 mg/g。

参考文献:

- [1] 刘军深,蔡伟民. 萃淋树脂技术分离稀散金属的研究现状及展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2003, 31(4): 36-39.
- [2] MARINSKY J A, MARCUS Y. Ion exchange and solvent extraction[M]. New York: Marcel Dekker, 1997: 195-293.
- [3] TOHRU S, FUMIO N, MASATAKA H. Preparation of tri-

2.3 温度对吸附的影响

在不同的温度下,考察温度对钼吸附分配比的影响。根据 Van'tHoff 方程^[8],以 $1/T$ 及 $\log D$ 为横纵坐标作图,得到温度与分配比的关系(图 5)。从图 5 可见,随着温度升高,树脂对钼的吸附分配比上升,通过图 5 中直线的斜率,可知吸附反应的热效应 $\Delta H=4.4 \text{ kJ/mol}$ 。表明该反应是一个吸热反应,升高温度对吸附有利。

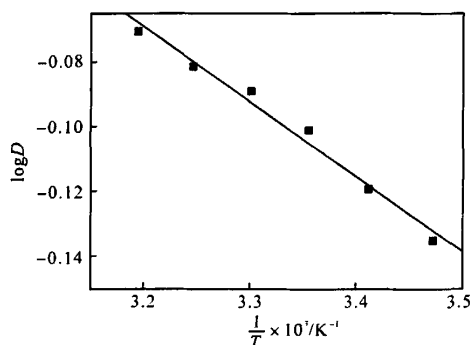


图 5 温度对分配比的影响

Fig.5 Effect of temperature on distribution ratio

octylamine-impregnated polystyrene-divinylbenzene porous resins for the collection of precious metals from water[J]. Reactive & Functional Polymers, 2007, 67: 247-252.

- [4] 廖春发,梁勇,焦芸芬,等. Cyanex272 浸渍树脂萃取色层法分离铟、镱、镨[J]. 稀有金属, 2007, 31(6): 824-828.
- [5] EL-SOFANY E A. Remove of lanthanum and gadolinium from nitrate medium using Aliquat-336 impregnated onto Amberlite XAD-4 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153: 948-954.
- [6] 包昌年,李德文,贺晓唯. P507 自盐酸溶液中萃取钼的研究[J]. 辽宁大学学报: 自然科学版, 1987(1): 50-55.
- [7] 株州冶炼厂. 有色冶金中元素的分离与测定[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1979: 326.
- [8] JIA Q, WANG Z H, LI D Q, et al. Adsorption of heavy rare earth(III) with extraction resin containing bis(2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 374: 434-437.

Properties of indium(Ⅲ) adsorption of solvent impregnated resins from hydrochloric acid medium

YUAN Yan-xu¹, LIU Jun-shen¹, WANG Hai-yan²

(1. School of Chemistry and Material Science, Ludong University, Yantai 264025, China; 2. Group Chemistry, Yantai No. 2 Middle School, Yantai 264000, China)

Abstract: Solvent impregnated resins (SIRs) have been prepared by a wet-impregnation technique using styrene-divinylbenzene copolymer (HZ818) as the supporter, and 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (P507) as the extractant. The adsorption properties for indium(Ⅲ) with this resin from hydrochloric acid medium were investigated. It was shown that the optimum adsorption pH was 1-1.5, and the adsorption capacity was 30.6 mg/g. The Langmuir adsorption isotherm gave a satisfactory fit of the equilibrium data, and the adsorption process was shown an endothermic reaction.

Key words: adsorption; solvent impregnated resins; 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (P507); indium (Ⅲ)