

8-羟基喹啉螯合树脂吸附钯(II)的性能研究

周小华

(昆明学院 昆明滇池(湖泊)污染防治合作研究中心, 昆明 650214)

摘要: 用静态法研究了 8-羟基喹啉螯合树脂在酸性溶液中吸附和解吸 Pd(II)的性能, 分析了吸附等温线和吸附动力学过程。结果表明, 在 0.6 mol/L HCl 的介质中, 树脂对 Pd(II)的饱和吸附量为 99.46 mg/g, 吸附率为 94.7%, 解吸率达到 95.6%; 吸附过程符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型, 准二级动力学 Lagergren 方程更适合描述此吸附过程。

关键词: 湿法冶金; 螯合树脂; 吸附; Pd(II); 动力学; 模型

中图分类号: O647.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)01-0025-05

Study on 8-Hydroxyquinoline Chelate Resin's Adsorption Property for Pd(II)

ZHOU Xiaohua

(Kunming Cooperative Research Center for Pollution Prevention of Dianchi (Lake), Kunming University, Kunming 650214, China)

Abstract: The property of 8-hydroxyquinoline chelate resin (PS-HQD) for adsorption and desorption Pd(II) from solution were studied with static adsorption, and the adsorption isotherm and kinetics were analyzed. The results showed that saturated adsorption capacity was 99.46 mg/g, adsorption and desorption rate of PS-HQD could reach 94.7% and 95.6% in 0.6 mol/L HCl solution, respectively. The equilibrium adsorption followed to both Langmuir and Freundlich isotherms models, and the Lagergren pseudo-second order kinetic model was more suitable for describing the adsorption process.

Key words: hydrometallurgy; chelate resin; adsorption; kinetics; Pd(II); model

贵金属(金、钯、铂等)被誉为“现代工业的维他命”, 钯(Pd)及其化合物是国防、化工、催化剂以及电子等工业的重要材料^[1-2], 在自然地质中含量极低且分布不均匀, 因此它的回收利用或从基体金属中分离出来, 一直是人们致力研究的重要课题。分离富集 Pd 的方法主要有金属置换法、吸附法、电解法、化学沉淀法、离子交换法等, 但运行成本高且会造成二次污染等不足^[3-4]。

螯合树脂作为一种高效的吸附型树脂, 因其吸附容量大、易洗脱、干扰少、稳定性好等优点, 日益受到重视。根据螯合树脂的结构特点及吸附机理, 本课题组前期合成了 8-羟基喹啉螯合树脂(PS-HQD), 并分析了树脂对 Cu^{2+} 和 Au^{3+} 的吸附性能^[5-6]。为进一步开发和拓宽了 PS-HQD 的应用范围

与价值, 本研究分析了 PS-HQD 树脂对 Pd(II)离子的吸附性能与动力学特性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钯离子(Pd(II))标准溶液在盐酸介质中配制, Pd(II)以 H_2PdCl_4 形态存在。其余试剂均为分析纯。TAS-990 型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)用于 Pd 含量的测定^[7]。

1.2 树脂的合成与预处理

实验自制 PS-HQD 树脂^[5], 无水乙醇浸泡 24 h 后, 用 2.0 mol/L HCl 溶液平衡 24 h, 蒸馏水淋洗至中性, 晾干待用。

收稿日期: 2018-11-09

基金项目: 昆明学院引进人才科技项目(YJL18009)、昆明滇池国家旅游度假区环保局项目(HX190001)。

作者: 周小华, 男, 博士, 高级讲师, 研究方向: 功能高分子的合成与性能研究。E-mail: zhx200008@126.com

1.3 树脂对 Pd(II)的吸附性能实验

准确称取 50 mg 湿树脂置于 150 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 含 2.303 mg/mL Pd(II)的 HCl 溶液, 室温下振荡 24 h, 测定溶液中剩余 Pd(II)的浓度, 按 (1)~(2)式分别计算树脂对 Pd(II)吸附率及吸附容量:

$$\text{吸附率: } E = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{吸附容量: } Q_e = V(C_0 - C_e) / W \quad (2)$$

式中 E 为树脂对 Pd(II)的吸附率; C_0 和 C_e 分别为吸附前、后溶液中 Pd(II)浓度, mg/mL; Q_e 为平衡吸附容量, mg/g; V 为溶液的体积, mL; W 为树脂的质量, g。

1.4 吸附等温模型拟合实验

在最佳盐酸浓度条件下, 加入等量的树脂与不同浓度的 Pd(II)标准溶液, 室温振荡 24 h, 测定溶液中 Pd(II)的剩余浓度, 计算吸附量。

用式(3)~(4)对实验结果进行拟合, 判定树脂吸附拟合的最佳等温线模型:

$$\text{Langmuir 等温式: } C_e / Q_e = C_e / Q_e + 1 / (Q_e \times b) \quad (3)$$

$$\text{Freundlich 等温式: } \lg Q_e = (1/n) \lg C_e + \lg k \quad (4)$$

式中 k , n 为 Freundlich 常数, b 为常数。

1.5 吸附动力学模型拟合实验

在最佳 HCl 浓度条件下, 加入等量的树脂与 Pd(II)标准溶液, 室温振荡, 测定不同时间时溶液中 Pd(II)的浓度, 计算吸附量。

用 Lagergren 动力学模型(式(5)~(6))对实验结果进行拟合, 判定树脂吸附的动力学反应级数, 用(7)式判定树脂吸附的扩散模型。

$$\text{准一级动力学方程: } \lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - k_1 t / 2.303 \quad (5)$$

$$\text{准二级动力学方程: } t / Q_t = t / Q_e + 1 / h, \quad h = k_2 Q_e^2 \quad (6)$$

$$\text{扩散模型: } -\ln(1-F) = k_t t + C, \quad F = Q_t / Q_e \quad (7)$$

式中 k_1 是准一级吸附速率常数, min^{-1} ; h 为初始吸附速率常数, $\text{mmol}/(\text{g} \cdot \text{min})$; k_2 是准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mmol} \cdot \text{min})$; k_t 是吸附速率常数, min^{-1} ; C 为常数。

2 结果与讨论

2.1 盐酸浓度的影响

Pd(II)在 HCl 介质中以 PdCl_4^{2-} 的形态存在^[8], 盐酸浓度大小直接影响着 Pd(II)在介质中的氯配阴离子形态以及树脂表面的吸附位点, 故盐酸浓度是影响树脂吸附性能的一个关键因素^[9]。在 50 mL 不同浓度(0.2~1.0 mol/L)的 HCl 溶液进行吸附实验, 结果如图 1 所示。

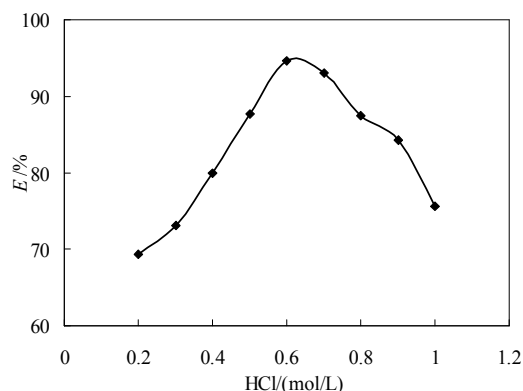


图 1 盐酸浓度对树脂吸附率的影响

Fig.1 Influence of HCl concentration on resin sorption for Pd(II)

由图 1 可见, 随着 HCl 浓度的增大, 树脂对 Pd(II)的吸附率呈现先升后降的趋势, 可能是因为在高浓度的 HCl 溶液中, 溶液中的 H^+ 会与 Pd(II)竞争吸附位点; 同时, 随着溶液中 Cl^- 浓度的增大, Cl^- 与 PdCl_4^{2-} 氯配阴离子发生竞争吸附所致。HCl 浓度小, Pd(II)可能存在多种化学形态, 如 H_2O 会部分取代 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 中的 Cl^- 生成含不同水分子数的水合配阴离子^[10], 影响 Pd(II)在树脂上的吸附。在 0.6 mol/L HCl 的介质中树脂有最大吸附率, 故后续实验采用在 0.6 mol/L HCl 的介质中完成。

2.2 树脂的等温吸附分析

Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型由于参数少、形式简单且容易确定, 目前被广泛地应用于描述各种体系的吸附等温线^[11-13]。不同浓度的 Pd(II)加入 50 mL 0.6 mol/L HCl 溶液中, 室温振荡至平衡, 测定溶液 Pd(II)的浓度 C_e , 作 Q_e-C_e 图, 如图 2 所示。

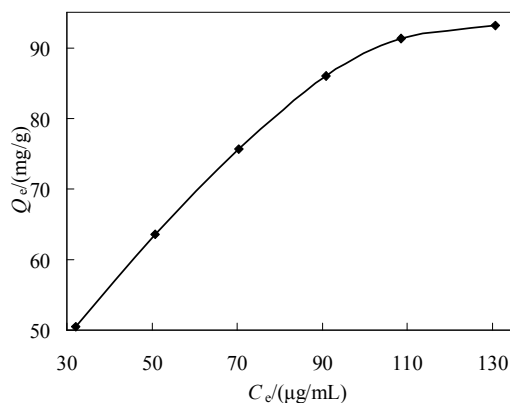


图 2 树脂与 Pd(II)的吸附等温线

Fig.2 Adsorption isothermal of resin for Pd(II)

采用图 2 数据, 按 Freundlich 等温方程, 作 $\lg Q_e - \lg C_e$ 拟合图, 结果如图 3 所示, 线性相关性(R^2)为 0.9835, 说明树脂与 Pd(II) 吸附作用符合 Freundlich; 直线的斜率 $1/n$ 为 0.4628, 即 $n=2.16$, $n > 1$, 说明对 Pd(II) 的吸附为优惠吸附^[4]。

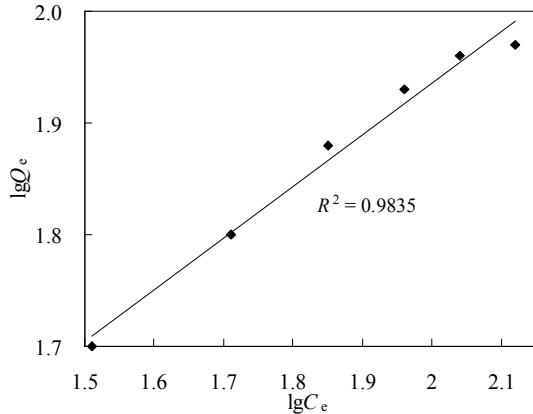


图 3 树脂对 Pd(II) 吸附的 Freundlich 图
Fig.3 Freundlich equation of resin for Pd(II)

按 Langmuir 等温方程, 作 $C_e/Q_e - C_e$ 拟合图, 如图 4 所示。线性相关性(R^2)为 0.9951, 说明树脂与 Pd(II) 的吸附作用符合 Langmuir 吸附等温方程, 且 Langmuir 等温方程拟合效果优于 Freundlich 方程。

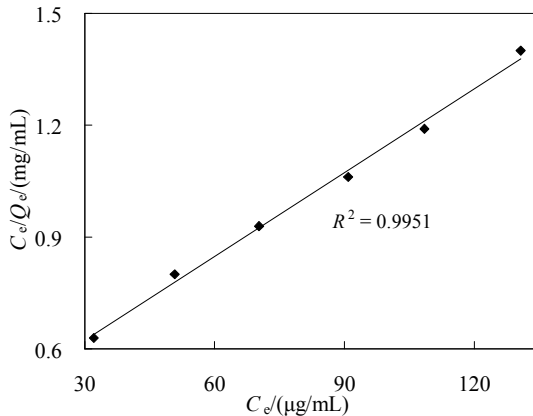


图 4 树脂对 Pd(II) 吸附的 Langmuir 图
Fig.4 Langmuir equation of resin for Pd(II)

2.3 吸附动力学分析

吸附动力学是研究吸附平衡与吸附速率的相关性, 即吸附时间与吸附过程的相关理论^[14-16], 通过改变吸附时间, 测定溶液中 Pd(II) 的浓度, 计算不同时间时树脂的吸附量, 分别采用 Lagergren 准一级动力学模型和准二级动力学模型进行线性拟合分析。结果如图 5 和图 6 所示, 由图可见 2 种动力学模型都能拟合树脂吸附 Pd(II) 的过程。

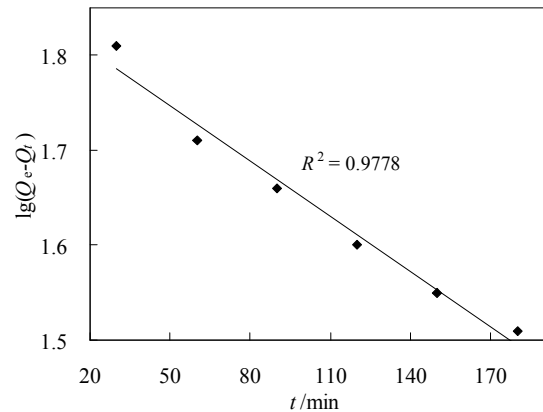


图 5 Lagergren 准一级动力学模型
Fig.5 Lagergren pseudo-first order kinetic model

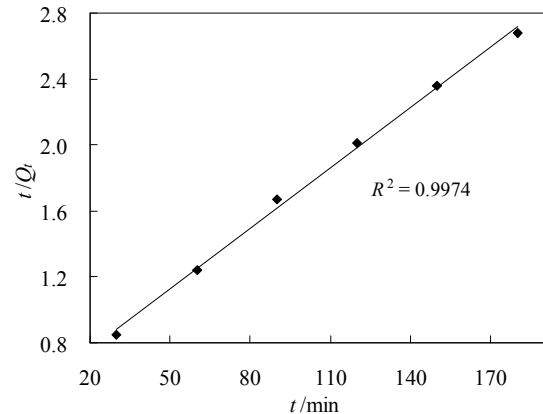


图 6 Lagergren 准二级动力学模型
Fig.6 Lagergren pseudo-second order kinetic model

动力学模型的基本参数如表 1 所示, 准二级动力学模型的相关系数高于准一级动力学模型的相关系数, 准二级动力学模型拟合的理论吸附量($Q_{e, cal}$)与实验平衡吸附量($Q_{e, exp}$)接近, 故准二级动力学模型拟合效果更好。

表 1 Lagergren 动力学模型基本参数与相关系数

Tab.1 Basic parameters and correlation coefficients calculated for Lagergren kinetic models

$Q_{e, exp}$ (mg/g)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	K_1 / min	$Q_{e, cal}$ / (mg/g)	R^2	K_2 / min	$Q_{e, cal}$ / (mg/g)	R^2
99.456	0.0044	69.82	0.9778	0.00029	81.97	0.9974

Boyd 等^[17]认为, 若 $-\ln(1-F)$ 与 t 成线性关系, 说明液膜扩散为吸附过程的主控步骤。采用吸附扩散模型进行拟合得到直线(如图 7 所示), 其线性相关性(R^2)为 0.9883, 表明树脂对 Pd(II) 的吸附是以液膜扩散为主控步骤的吸附过程, 树脂的吸附表观速率常数 k 为 $4.1 \times 10^{-3}/s$ 。

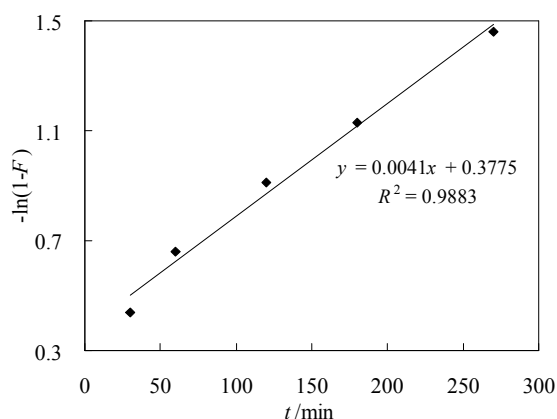


图7 吸附速率常数测定

Fig.7 Determination of adsorption rate constants

2.4 静态饱和吸附容量与解吸

称取 25 mg 树脂, 在 50 mL 0.6 mol/L HCl 溶液中加入 Pd(II)的标准溶液, 室温振荡至吸附平衡, 得饱和吸附容量为 99.46 mg/g。上述吸附了 Pd(II)的树脂参照文献[18]进行洗脱实验, 用 3% 硫脲的 1.0 mol/L HCl 溶液洗脱树脂, 一次洗脱率可达到 95.6%。表明能被定量洗脱所吸附的 Pd(II)。

3 结论

1) 在 0.6 mol/L HCl 的介质中, PS-HQD 树脂对 Pd(II)有良好的吸附性能, 其最大吸附率为 94.7%, 饱和吸附容量为 99.46 mg/g。

2) Langmuir 和 Freundlich 模型拟合的线性相关性(R^2)分别为 0.9951 和 0.9835, 均有较好的线性关系, 说明 PS-HQD 树脂对 Pd(II)的吸附过程符合 Langmuir 和 Freundlich 模型, 但 Langmuir 模型的拟合效果更佳。

3) Lgergren 准二级动力学模型拟合的理论吸附量为 81.97 mg/g, 与实验吸附容量接近, $R^2=0.9974$; 吸附扩散模型 $R^2=0.9883$, 表观速率常数 $k=4.1 \times 10^{-3}/s$, 树脂对 Pd(II)的吸附是以液膜扩散为主控步骤、并符合 Lgergren 准二级动力学模型的吸附过程。

4) 用 3% 硫脲的 1.0 mol/L HCl 溶液洗脱树脂, 一次洗脱率为 95.6%, 树脂有较好的再生性能。

参考文献:

[1] 付光强, 范兴祥, 董海刚, 等. 贵金属二次资源回收技术现状及展望[J]. 贵金属, 2013, 34(3):75-81.
FU G Q, FAN X X, DONG H G, et al. Recovery

technique and prospect on secondary resources of precious metals[J]. Precious metals, 2013, 34(3): 75-81.

[2] 孙广林, 孙殿. 炼油催化剂[M]. 北京: 中国石化出版社, 2012.

SUN G L, SUN D. Oil refining catalyst[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2012.

[3] MACK C, WILHELMI B, DUNCAN J, et al. Biosorption of precious metals[J]. Biotechnology advances, 2007, 25(3): 264-271.

[4] DAS N. Recovery of precious metals through biosorption: A review[J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1): 180-189.

[5] 周小华, 董学畅, 吴立生, 等. 8-羟基喹啉新型树脂的合成及其对 Cu^{2+} 的吸附性能研究[J]. 云南化工, 2006, 33(4): 16-19.

ZHOU X H, DONG X C, WU L S, et al. Synthesis of crosslinked polystyrene supported 8-hydroxyquinoline and its adsorption for Cu^{2+} [J]. Yunnan chemical technology, 2006, 33(4): 16-19.

[6] 赵石楠, 董学畅, 吴立生, 等. 新型 PS-HQD 功能树脂的合成及其对 Au^{3+} 的吸附性能[J]. 贵金属, 2009, 30(3): 4-8.

ZHAO S N, DONG X C, WU L S, et al. Synthesis of thiourea chelate resin and its adsorption property for Au^{3+} [J]. Precious metals, 2009, 30(3): 4-8.

[7] MOHAMMADI S Z, AFZALI D, POURTALEBI D. Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of palladium, gold and nickel after cloud point extraction[J]. J Anal Chem, 2011, 66(7): 620-625.

[8] 刘新星, 何佳, 董海刚, 等. 大肠杆菌对钯(II)的吸附机理研究[J]. 贵金属, 2017, 38(1): 75-82.

LIU X X, HE J, DONG H G, et al. Study on the adsorption mechanism of Pd(II) on *escherichia coli* biomass[J]. Precious metals, 2017, 38(1): 75-82.

[9] 荆肇乾, 王玥, 秦帆, 等. 玉米芯对水中 $Cr(VI)$ 吸附性能研究[J]. 应用化工, 2018, 47(6): 1114-1118.

JING Z Q, WANG Y, QIN F, et al. Adsorption characteristics of chromium(VI) by corncob[J]. Applied chemical industry, 2018, 47(6): 1114-1118.

[10] 杨建文, 钟海云, 赵绚, 等. 废催化剂选择法浸渣中提取钯新工艺[J]. 过程工程学报, 2003, 3(1): 48-52.

YANG J W, ZHONG H Y, ZHAO X, et al. New technology for Pd recovery from selectively leached residue of waste palladium catalyst[J]. The Chinese journal of process engineering, 2003, 3(1): 48-52.

[11] SHAHBAZI A, YOUNESI H, BADIEI A. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column[J]. Chemical engineering journal, 2011, 168(2): 505-518.

[12] HEIDARI A, YOUNESI H, MEHRABAN Z. Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nanomesoporous silica[J]. Chemical engineering journal, 2009, 153(1): 70-79.

[13] 陈达, 刘福强, 徐超, 等. 氨基乙酸类螯合树脂对高盐重金属离子废水的高效无害化处理技术研究[J]. 离子交换与吸附, 2015, 31(1): 1-10.

CHEN D, LIU F Q, XU C, et al. Effective removal of heavy metal ions from hypersaline wastewater by aminoacetic chelating resin[J]. Ion exchange and adsorption, 2015, 31(1): 1-10.

[14] AZIZIAN S. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis[J]. Journal of colloid and interface science, 2004, 276(1): 47-52.

[15] CHEN C Y, CHANG J C, CHEN A H. Competitive biosorption of azo dyes from aqueous solution on the template crosslinked-chitosan nanoparticles[J]. Journal of hazardous materials, 2011, 185(1): 430-441.

[16] 宁阳坤, 李涛, 杨涛, 等. D314 树脂吸附钼离子的热力学和动力学[J]. 应用化工, 2017, 46(11): 2134-2137.

NING Y K, LI T, YANG T, et al. D314 resin adsorption thermodynamics and kinetics of molybdenum ions[J]. Applied chemical industry, 2017, 46(11): 2134-2137.

[17] BOYD G E, ADAMSON A W, MYERS L S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics[J]. Journal of the American Chemical Society, 1947, 69(11): 2836-2848.

[18] 周小华, 董学畅, 吴立生, 等. 新型硫脲螯合树脂的合成及对钼(II)吸附性能的研究[J]. 贵金属, 2007, 28(4): 41-44.

ZHOU X H, DONG X C, WU L S, et al. Study on the synthesis of thiourea chelate resin and its adsorption property for Pd(II)[J]. Precious metals, 2007, 28(4): 41-44.

本刊声明

《贵金属》已加入科技期刊学术不端文献检测系统（AMLC），根据严重疑似学术不端文献（ALM）的判定标准：

- （1） 本文与发表在前的且本文未注明引用的其他文献的文字重合度大于 40%。
- （2） 一稿多发稿件中第一次发表以后重复发表的稿件，包括同一作者改动已经发表的文献再次投稿发表的文章，其改动部分少于 10%。

经系统检测，对存在严重抄袭的稿件，本刊将予退稿处理。

凡本刊登载的文章，将同时被中国知网、万方数据-数字化期刊群、维普中文科技期刊数据库和超星期刊域出版平台等全文收录，并供本刊授权和合作媒体使用，本刊支付的稿酬已包含作者著作使用费。作者向本刊投稿，即视为同意将文章编入以上数据库。

投稿文稿需通过所在单位保密审查，相关手续由作者自行办理。本刊不承担技术秘密被公开的责任。

《贵金属》编辑部
2019 年 2 月