

# 盐酸硫脲从负载钯吸附剂中分离钯

张保平<sup>1,2</sup>, 王尹<sup>1,2</sup>, 张恒<sup>1,2</sup>, 肖煜坤<sup>1,2</sup>

(1. 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081;  
2. 武汉科技大学 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430081)

[摘要] 本研究采用盐酸和硫脲从负载钯吸附剂中分离钯,通过对反应进行热力学分析探明含钯产物的化学形态及其分布特征,揭示解吸过程机理;利用动力学模型分析解吸行为;通过试验考察时间、盐酸浓度、硫脲浓度和解吸剂体积对分离效果的影响及再生次数对吸附剂再生性能的影响。热力学分析结果表明,解吸时负载钯吸附剂中的  $\text{PdCl}_4^{2-}$  与  $\text{Cl}^-$  发生离子交换后再与硫脲配合,含钯产物以  $\text{PdCl}_3[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^-$  形态存在;解吸动力学分析表明,准二级动力学模型是最优模型;试验表明,在负载钯吸附剂 10 mg、温度 25 °C、解吸时间 60 min、解吸剂 ( $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸和  $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫脲) 20 mL 的条件下,钯的最大解吸率为 96.26%;吸附剂再生性结果表明,最佳的再生次数为 4。

[关键词] 钯; 解吸剂; 热力学分析; 解吸机理; 动力学模型; 吸附剂再生次数; 解吸率

[中图分类号] TF836 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)05-0093-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.05.014

## 0 引言

钯具有耐高温、耐磨损、抗腐蚀、低阻抗及优异的延展性、可塑性和催化性等物化性能,广泛地被应用于化工、石油、医药、国防、核能、交通、生物等领域<sup>[1-4]</sup>。从含钯矿物或催化废液、阳极泥、废弃电子元件等二次资源中提取钯的方法包括化学沉淀法、离子交换法<sup>[5]</sup>和溶剂萃取法<sup>[6-7]</sup>。其中,离子交换法是利用阴离子交换树脂中的可交换离子与溶液中的含钯配合物离子发生选择性的离子交换,可一次性从复杂离子体系中将钯分离出来,具有经济高效及环境友好的优点<sup>[8-9]</sup>。近年来,国内外研究人员在离子交换法提取金属方面开展了一系列的研究,主要利用果皮、果核、果壳、木材、农业废弃物和造纸黑液等植物中的木质素及石油化工产生的副产物进行硫脲改性、胺化、螯合和金属化等改性<sup>[10-15]</sup>,以实现吸附剂结构的改变、活性基团种类和含量的增加,

使其物化性能得到改善,提高其对金属的吸附性能和分离效果。甲胺、二甲胺、三甲胺和季铵经过胺化改性后具有碱性<sup>[16-20]</sup>,对溶液中的阴离子具有静电吸引力,对阳离子具有静电排斥力,而溶液中的钯恰好以配合物阴离子形态存在,含有上述胺类的溶液可通过静电引力与活性功能团结合,从而实现钯的选择性分离。

这些研究通过离子交换反应及标准吉布斯自由能的变化揭示了吸附过程的机理,通过对吸附过程参数的设计和评价明确了吸附过程的行为。然而,吸附和解吸作为离子交换法提取金属的2个重要过程,对实现和完善离子交换法提取金属具有同等重要的作用。但目前国内外的研究都侧重于吸附过程的机理和行为,对解吸过程的研究主要集中于解吸剂的组成和用量对解吸效果的影响。而解吸的历程和行为关系到解吸达到平衡所需要的时间,解吸剂的组成和浓度关系到解吸产物的化学形态及分布特征,解吸后产物的形态又关系到解吸后金属离子的回收。因此,探明解吸的历程,明确解吸产物的化学形态及其分布特征,确立解吸过程的影响因素和影响规律,对实现离子交换法提取钯具有重要的研究意义,对其他金属的离子交换法提取也具有重要的参考价值。

[收稿日期] 2021-12-26

[作者简介] 张保平(1974—),男,江西赣州人,博士,副教授,主要从事湿法冶金研究。

[引用格式] 张保平,王尹,张恒,等. 盐酸硫脲从负载钯吸附剂中分离钯[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(4): 93-101.

本文采用硫脲和盐酸从负载钯季铵木质素中分离钯,通过对反应的热力学分析明确解吸的历程、含钯产物的化学形态及分布特征,利用动力学模型对与解吸行为相关的参数进行线性拟合,探明解吸过程中的解吸行为,通过试验考察时间、盐酸浓度、硫脲浓度和解吸剂体积对解吸率的影响及再生次数对吸附剂再生性能的影响,以期为实现离子交换法提取钯提供理论依据。

## 1 试验介绍

### 1.1 试验材料

试验原料为负载钯吸附剂;主要试剂包括:盐酸(分析纯,信阳化学试剂厂),硫脲(分析纯,郑州锐之源化工产品有限公司)。

### 1.2 负载钯吸附剂的制备

将 10 mg 季铵木质素与 15 mL 起始浓度为  $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{PdCl}_4^{2-}$  溶液混合,在温度  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 值为 2 的条件下静态吸附 8 h,制备钯负载量的  $1.12 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  的负载钯吸附剂<sup>[20]</sup>。

### 1.3 解吸试验

把含有一定浓度盐酸和硫脲的混合溶液作为解吸剂,将一定质量负载钯吸附剂和一定体积的解吸剂混合,在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下静态解吸,解吸结束后过滤,量取滤液体积并测定钯的浓度。解吸率的计算如式(1)所示。

$$\eta = \frac{cV}{mq} \quad (1)$$

式中: $\eta$  为解吸率,%; $c$  为解吸液中钯的浓度,  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; $V$  为解吸液体积, mL; $m$  为负载钯吸附剂质量, mg; $q$  为钯的吸附容量,  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

### 1.4 分析与表征

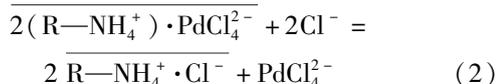
采用 ICP-AES 测定溶液中钯的浓度,采用傅立叶红外光谱 (FTIR) 分析解吸前后吸附剂功能团的变化。

## 2 结果与讨论

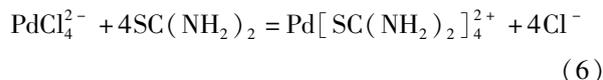
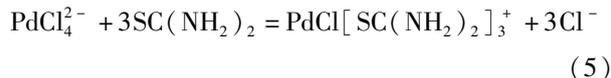
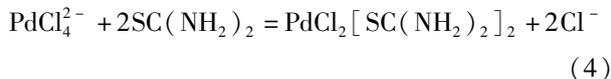
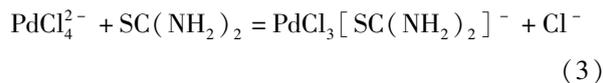
### 2.1 热力学分析

查阅物理化学手册发现,解吸后钯元素产物可能存在的形态有  $\text{PdCl}_4^{2-}$ 、 $\text{Pd}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_4^{2+}$ 、 $\text{PdCl}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3^+$ 、 $\text{PdCl}_2[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2$  和  $\text{PdCl}_3[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^-$ 。负载钯吸附剂与盐酸和硫脲混合后,吸附剂中的  $\text{PdCl}_4^{2-}$  首先与  $\text{Cl}^-$  发生离子交换反应,

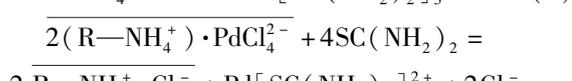
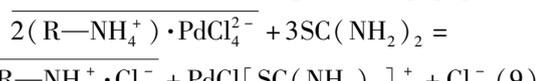
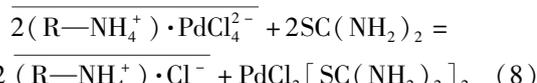
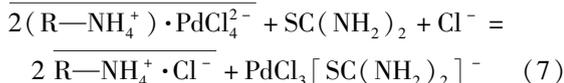
如式(2)所示。



解吸后的  $\text{PdCl}_4^{2-}$  再与硫脲发生配合反应,进一步促进钯的解吸,可能存在的反应见式(3)~(6)。



总反应如式(7)~(10)所示。



含钯物种的摩尔分数计算见式(11)~(12)。

$$a_i = \frac{C_{\text{PdCl}_4^{2-}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_i^{i-2}}}{C_{\text{PdT}}} = \frac{K_i[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^i}{[\text{Cl}^-]^i} \cdot \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^4 \frac{K_i[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^i}{[\text{Cl}^-]^i}} \quad (11)$$

$$a_0 = \frac{C_{\text{PdCl}_4^{2-}}}{C_{\text{PdT}}} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^4 \frac{K_i[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^i}{[\text{Cl}^-]^i}} \quad (12)$$

式中: $a_0$  为  $\text{PdCl}_4^{2-}$  的摩尔分数; $a_i$  为其他含钯物种的摩尔分数; $K_i$  为反应式(3)~(6)的各反应平衡常数。

各含钯物种摩尔分数与  $[\text{Cl}^-]$  的关系如图 1 所示。图 1 结果表明,当  $[\text{Cl}^-]$  低于  $0.0008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,解吸液中  $\text{Pd}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_4^{2+}$  的摩尔分数比其他物种的摩尔分数大,  $\text{PdCl}_3[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^-$  的摩尔分数比其他物种的摩尔分数小;在  $[\text{Cl}^-]$  超过  $0.0008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

后,解吸液中  $\text{PdCl}_3[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^-$  的摩尔分数比其他物种的摩尔分数大,  $\text{Pd}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_4^{2+}$  的摩尔分数比其他物种的摩尔分数小。随着  $[\text{Cl}^-]$  的增加,  $\text{PdCl}_3[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^-$  的摩尔分数先增加后几乎不变, 而  $\text{PdCl}_2[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2$  和  $\text{PdCl}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3^+$  的摩尔分数先增大后减小,  $\text{Pd}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_4^{2+}$  的摩尔分数一直减小。由反应(2)可知,  $[\text{Cl}^-]$  的增加会促进反应向右进行, 从而使  $\text{PdCl}_4^{2-}$  的生成量增多, 但从反应(3)~(6)可知,  $\text{Cl}^-$  对  $\text{PdCl}_4^{2-}$  与硫脲的配合反应起抑制作用, 而由总反应(7)~(10)可知,  $\text{Cl}^-$  对  $\text{PdCl}_3[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^-$  的生成起促进作用, 对  $\text{PdCl}_2[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2$  的生成无影响, 但对  $\text{PdCl}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3^+$  和  $\text{Pd}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_4^{2+}$  的生成起抑制作用。由于解吸时盐酸浓度远高于  $0.0008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 因此, 解吸反应主要以(2)和(3)为主, 溶液中  $\text{PdCl}_3[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^-$  的摩尔分数远超过其他物种的摩尔分数, 即解吸液中钯的存在形态主要为  $\text{PdCl}_3[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^-$ 。

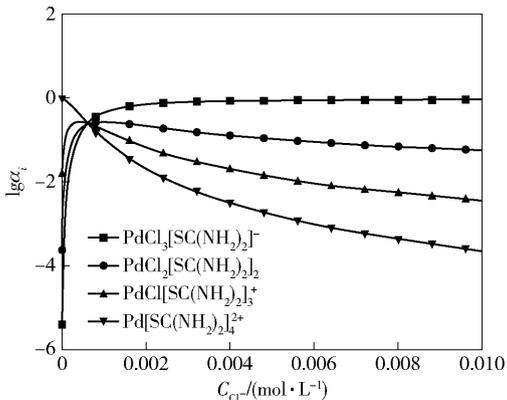


图1 硫脲浓度为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时各物种摩尔分数与  $[\text{Cl}^-]$  的关系

Fig.1 Relationship between the mole fraction and concentration of  $\text{Cl}^-$  when the concentration of thiourea was  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

各含钯物种摩尔分数与硫脲浓度的关系如图2所示。图2结果显示, 解吸后的含钯物种几乎呈  $\text{PdCl}_3[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^-$  形态存在。随着游离硫脲浓度的增加,  $\text{PdCl}_3[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^-$  的摩尔分数几乎不变, 而  $\text{PdCl}_2[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2$ 、 $\text{PdCl}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3^+$  和  $\text{Pd}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_4^{2+}$  的摩尔分数均增大, 但对  $\text{PdCl}_3[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^-$  的摩尔分数几乎没有影响, 主

要原因是这3种物种的摩尔分数远低于  $\text{PdCl}_3[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^-$  的摩尔分数, 这与图1的结果完全一致。

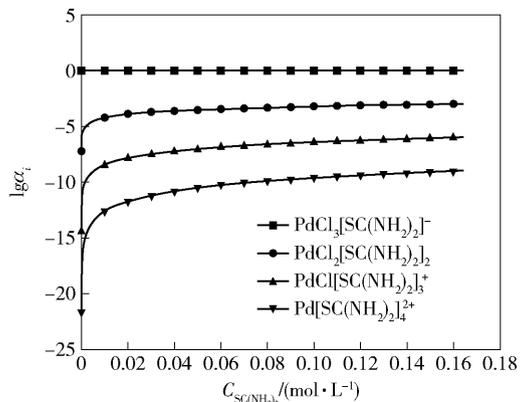


图2  $[\text{Cl}^-]$  为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时各物种摩尔分数与硫脲浓度的关系

Fig.2 Relationship between the mole fraction and concentration of thiourea when the concentration of  $\text{Cl}^-$  was  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

## 2.2 负载钯吸附剂的解吸

### 2.2.1 解吸剂组成对解吸效果的影响

将  $10 \text{ mg}$  负载钯季铵木质素分别与  $20 \text{ mL}$  不同组成的解吸剂混合, 各种解吸剂的浓度分别为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 、 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫脲、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl} + 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫脲、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4 \text{Cl}$ 、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EDTA}$  和  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2 \text{CO}_3$ , 在温度  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $300 \text{ rpm}$  振荡条件下静态解吸  $60 \text{ min}$ , 考察解吸剂组成对解吸效果的影响, 试验结果如图3所示。

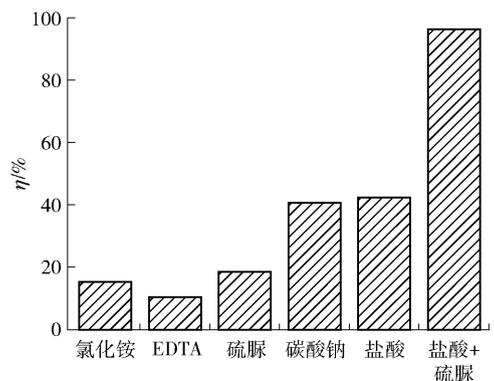


图3 解吸剂组成与解吸率的关系

Fig.3 Relationship between the composition of desorbent and desorption rate

由图 3 可知,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、EDTA 和硫脲 3 种解吸剂中虽均含有易与钯形成配合物的中心原子 S 或 N, 但其解吸率并不高, 原因在于 EDTA 和硫脲难以从负载钯吸附剂上直接将  $\text{PdCl}_4^{2-}$  分离出来,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  虽然含有可交换的  $\text{Cl}^-$ , 但该盐是强酸弱碱盐, 溶液中 pH 值较强酸高,  $\text{PdCl}_4^{2-}$  受溶液中氢氧根离子排斥力大和氢离子吸引力小, 进入溶液的阻力大。而 HCl 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对钯的解吸率明显高于  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、EDTA 和硫脲, 这是因为  $\text{Cl}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  能与负载钯木质素上的  $\text{PdCl}_4^{2-}$  发生离子交换, 盐酸酸性强,  $\text{PdCl}_4^{2-}$  受溶液中氢离子的吸引力大和氢氧根离子的排斥力小, 进入溶液的阻力小。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  虽为强碱弱酸盐, 但  $\text{CO}_3^{2-}$  的电荷数较  $\text{Cl}^-$  大,  $\text{CO}_3^{2-}$  与季铵木质素中季铵的结合力强。相对于其他解吸剂, HCl 与硫脲混合解吸剂对钯的解吸率最大, 高达 96.00%, 这是由于硫脲能与溶液中的  $\text{PdCl}_4^{2-}$  发生配合反应, 降低了溶液中  $\text{PdCl}_4^{2-}$  的浓度, 促进了离子交换反应的持续进行。

### 2.2.2 时间对解吸效果的影响

将 10 mg 负载钯季铵木质素与 20 mL 含  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 和  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫脲的解吸剂混合, 在温度  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、300 rpm 振荡条件下进行静态解吸, 考察解吸时间对解吸效果的影响, 试验结果如图 4 所示。

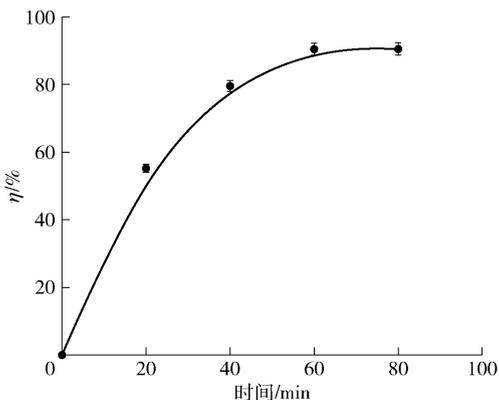


图 4 时间与解吸率的关系

Fig.4 Relationship between time and desorption rate

图 4 显示, 在前 20 min 内, 解吸率随时间的延长几乎呈线性增加; 在 20 ~ 60 min 内, 解吸率增速随时间的延长逐渐减小; 在 60 min 后, 解吸率几乎不再变化。这是由于发生离子交换反应时, 溶液中

的氯离子向吸附剂上扩散, 吸附剂上的  $\text{PdCl}_4^{2-}$  向溶液扩散, 解吸前期溶液中的氯离子浓度高、 $\text{PdCl}_4^{2-}$  浓度低, 吸附剂上氯离子浓度低、 $\text{PdCl}_4^{2-}$  浓度高, 两相间扩散层中离子的浓度梯度大, 在强大的扩散驱动力作用下, 大量的氯离子和  $\text{PdCl}_4^{2-}$  发生离子交换, 反应速率大, 解吸率增长明显。随着时间的延长, 吸附剂上氯离子浓度不断增加、 $\text{PdCl}_4^{2-}$  浓度不断下降, 溶液中氯离子浓度不断下降、 $\text{PdCl}_4^{2-}$  浓度不断增加, 两相间扩散层中离子的浓度梯度不断减小, 扩散驱动力也随之减小, 反应速率逐渐下降, 解吸最终达到平衡。因此, 最佳的时间为 60 min, 此时的解吸率高达 90.56%。

将试验数据采用准一级(式(13)), 准二级(式(14))和 Elovich 模型(15)进行动力学拟合。

准一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (13)$$

准二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (14)$$

Elovich 模型:

$$q_t = a + K_3 \ln t \quad (15)$$

式中:  $q_e$  为平衡时解吸液中钯元素浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $q_t$  为  $t$  时刻解吸液中钯元素浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $t$  为吸附时间, min;  $K_1$  为准一级吸附常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $K_2$  为准二级吸附常数,  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $K_3$  为表面非均质分布速率常数,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $a$  为 Elovich 常数。

拟合后结果如图 5 和表 1 所示。

表 1 硫脲和盐酸解吸负载钯季铵木质素的动力学模型参数

Table 1 Kinetic model parameters of thiourea and hydrochloric acid desorption palladium supported quaternary ammonium lignin

动力学模型	动力学参数		
准一级动力学	$K_1 / (\text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$R^2$
	0.098 58	18.497 58	0.874 22
准二级动力学	$K_2 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$R^2$
	0.004 10	12.376 24	0.989 46
Elovich 动力学	$K_3 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$a$	$R^2$
	0.022 82	2.649 16	0.960 76

由图 5 和表 1 可知, 准二级动力学模型线性拟

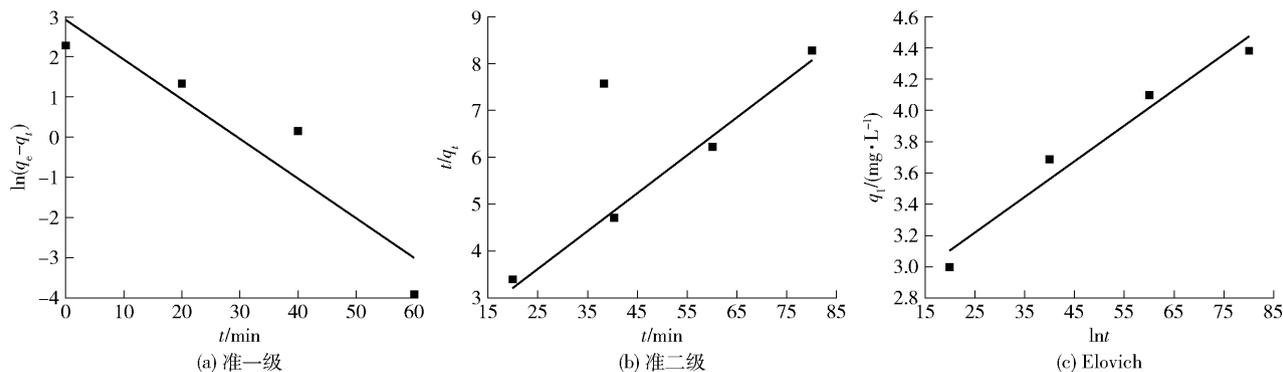


图5 硫脲和盐酸解吸负载钯季铵木质素的动力学模型拟合曲线

Fig. 5 Kinetic model fitting curves of thiourea and HCL desorption palladium supported quaternary ammonium lignin

合相关系数为 0.989 46, 高于其他 2 种动力学模型, 而且准二级模型拟合直线上点的分布比较集中。因此, 准二级动力学模型可较好地描述负载钯吸附剂的解吸行为。

### 2.2.3 盐酸浓度对解吸效果的影响

将 10 mg 负载钯季铵木质素与 20 mL 含  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫脲和不同浓度 HCl 的解吸剂混合, 在温度  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、300 rpm 振荡条件下进行静态解吸, 考察盐酸浓度对解吸效果的影响, 试验如图 6 所示。

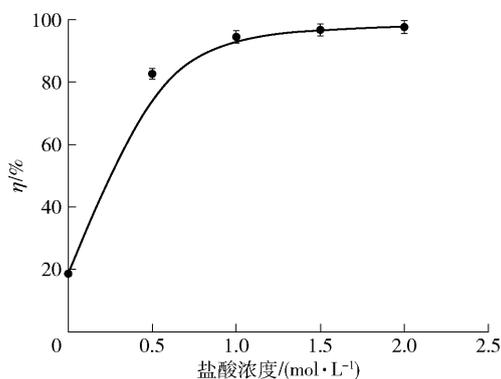


图6 盐酸浓度与解吸率的关系

Fig. 6 Relationship between the concentration of hydrochloric acid and desorption rate

图 6 表明, 只有硫脲进行解吸时, 解吸率只有 18.60%, 这是由于硫脲中的 N 与少量的  $\text{PdCl}_4^{2-}$  配合。当盐酸浓度由 0 增加到  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 解吸率由 18.60% 快速增加到 82.62%, 随后增速逐渐下降, 特别是当浓度由  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 解吸率仅由 94.49% 增加到 99.63%, 增速趋于平

缓。上述热力学分析的结果表明, 解吸产物为  $\text{PdCl}_4^{2-}$ 、 $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^-$ , 高浓度的氯离子有利于解吸。因此, 解吸率随盐酸浓度的增加而增大, 但因吸附剂中钯的含量不变, 当盐酸浓度超过一定量后, 解吸率随盐酸浓度的增加而增速缓慢。综合考虑, 选择最佳的盐酸浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 此时的解吸率为 94.49%。

### 2.2.4 硫脲浓度对解吸效果的影响

将 10 mg 负载钯季铵木质素与 20 mL 含  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 和不同浓度硫脲的解吸剂混合, 在温度  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、300 rpm 振荡条件下进行静态解吸, 考察硫脲浓度对解吸效果的影响, 试验结果如图 7 所示。

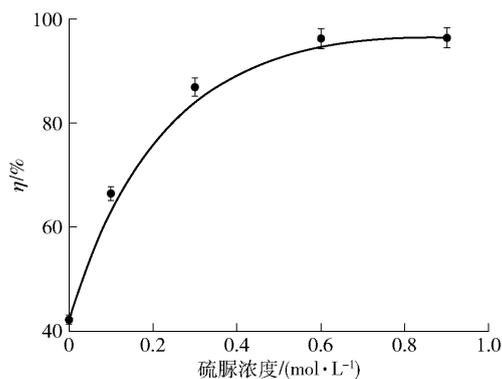


图7 硫脲浓度与解吸率的关系

Fig. 7 Relationship between the concentration of thiourea and desorption rate

由图 7 可知, 当不加入硫脲时解吸率仅为 42.24%, 表明只采用盐酸为解吸剂时可将部分钯解吸出来, 但解吸率不高, 因为解吸出来的钯以

$\text{PdCl}_4^{2-}$  的形态存在于溶液中,在没有硫脲的情况下,  $\text{PdCl}_4^{2-}$  无法与硫脲配合生成  $\text{PdCl}_3[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^-$  以降低溶液中的  $\text{PdCl}_4^{2-}$ ,也无法促使离子交换反应更加彻底。随着硫脲浓度的增加,解吸出来的钯继续与硫脲配合,导致溶液中  $\text{PdCl}_4^{2-}$  浓度的下降,有利于吸附剂中负载的钯更彻底地被解吸出来。当硫脲浓度超过  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,由于吸附剂上钯含量很低,解吸反应达到平衡,解吸率难以继续增加。综合考虑,选择最佳的硫脲浓度为  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,此时的解吸率可达 96.26%。

2.2.5 解吸剂体积对解吸效果的影响

将 10 mg 负载钯季铵木质素与不同体积含  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  和  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫脲的解吸剂混合,在温度  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、300 rpm 振荡条件下进行静态解吸,考察解吸剂体积对解吸效果的影响,试验结果如图 8 所示。

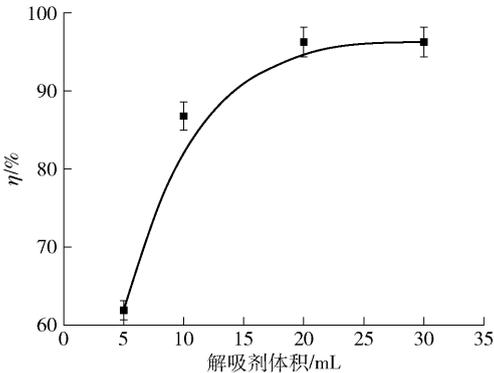


图 8 解吸剂体积与解吸率的关系

Fig. 8 Relationship between the volume of desorbent and desorption rate

由图 8 可知,当解吸剂体积由 5 mL 增加到 10 mL 时,解吸率由 61.90% 增加到 86.77%,增速特别明显;解吸剂体积由 10 mL 增加到 20 mL 时,解吸率由 86.77% 增加到 96.26%,增速减缓;而解吸剂体积由 20 mL 增加到 30 mL 时,解吸率维持在 96.26% 不变。这是由于解吸剂体积小,解吸剂的量少,负载钯季铵木质素上的  $\text{PdCl}_4^{2-}$  不能完全被解吸出来。随着解吸剂体积的增加,解吸剂的量也增大,解吸反应更加彻底,解吸率也随之增加;当解吸剂体积超过 20 mL 后,虽解吸剂的量很大,但因吸附剂上未解吸出来的钯含量很低,解吸反应难以继续进行,反应达到平衡。因此,最佳的解吸剂体积为 20 mL,此时的解吸率可达 96.26%。

2.2.6 再生次数对吸附效果的影响

将再生后的季铵木质素进行再吸附和解吸试验,考察再生次数对吸附效果的影响,试验结果如图 9 所示。

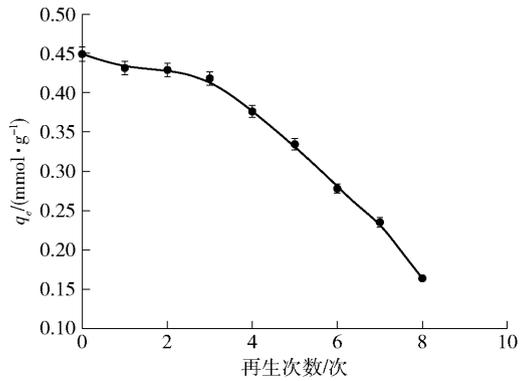


图 9 再生次数对吸附效果影响

Fig. 9 Relationship between the number of regeneration times and desorption rate

图 9 显示,季铵木质素对钯的吸附容量随再生次数的增加而下降,当再生次数为 4 时,再生吸附剂对钯的吸附容量为  $0.38 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,略低于第一次的  $0.45 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,下降并不明显,再生吸附剂仍具有较高的吸附性能。但再生次数为 8 时,吸附容量仅为  $0.16 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,明显低于第一次  $0.45 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,这是因为在吸附时,  $\text{PdCl}_4^{2-}$  进入吸附剂内部,造成了主链的电子云密度不均匀,破坏了吸附剂空间结构的均匀性<sup>[21]</sup>。第 1 次吸附前及第 8 次再生后,季铵木质素的 FTIR 图如图 10 所示。由图 10 可知,再生后与吸附前的 FTIR 图基本一致,表明解

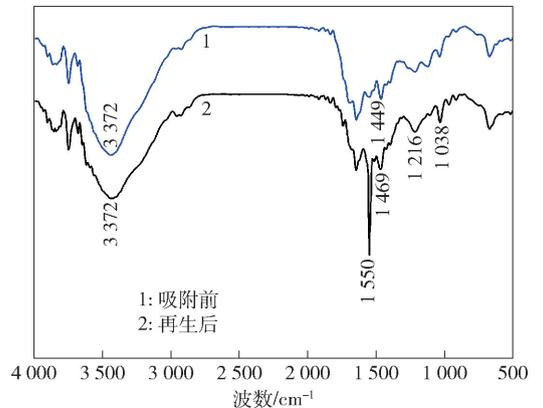


图 10 吸附前与再生后吸附剂的 FTIR 图

Fig. 10 FTIR patterns of adsorbent taken before adsorption and after desorption

吸后季铵木质素得到了再生。但再生后的 FTIR 图在  $1550\text{ cm}^{-1}$  处出现了一个明显向下的特征峰, 这是由于 N—H 弯曲和 C—N 伸缩产生的振动峰, 表明季铵木质素在多次吸附和解吸时其空间结构的均匀性受到了破坏。综合考虑, 最佳的再生次数为 4。

### 2.3 解吸机理

盐酸与硫脲从负载钯吸附剂中分离钯时, 吸附剂中的  $\text{PdCl}_4^{2-}$  与  $\text{Cl}^-$  发生离子交换后再与硫脲配合, 生成了  $\text{PdCl}_3[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^-$  的含钯产物, 离子交换反应和配合反应如式 (16) 和式 (17) 所示。解吸过程的机理如图 11 所示。

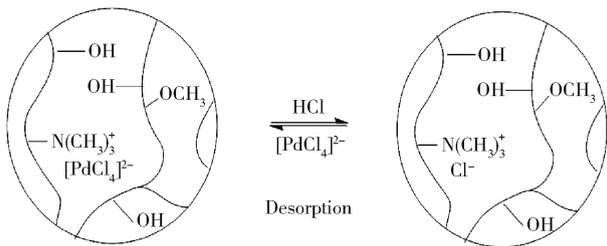
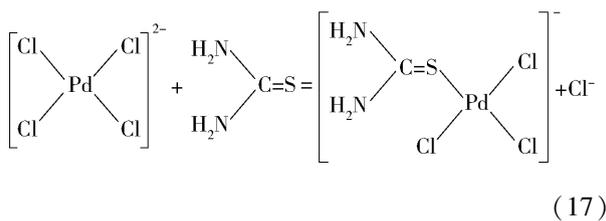
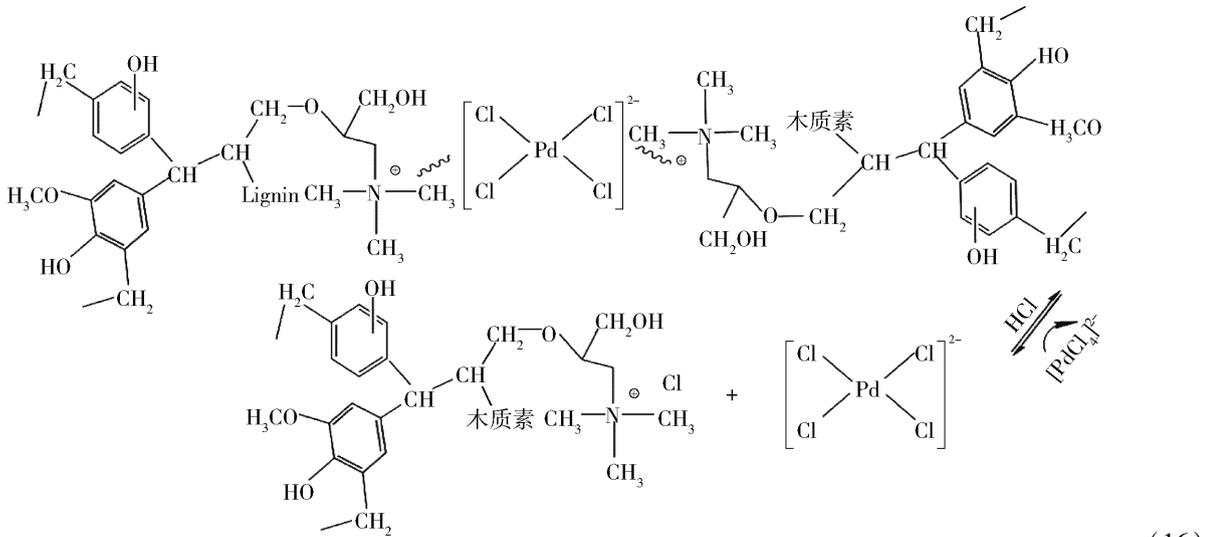


图 11 解吸机理

Fig. 11 Mechanism of desorption on  $\text{PdCl}_4^{2-}$  from the adsorbent loaded with palladium

## 3 结论

本研究采用硫脲和盐酸从负载钯季铵木质素中分离钯, 利用动力学模型对与解吸行为相关的参数进行线性拟合, 考察时间、盐酸浓度、硫脲浓度和解吸剂体积对解吸率的影响, 并考察再生次数对吸附

剂再生性能的影响, 得到如下结论。

1) 采用盐酸与硫脲从负载钯季铵木质素中分离钯时,  $\text{PdCl}_4^{2-}$  首先与  $\text{Cl}^-$  发生离子交换, 然后与硫脲配合, 产物以  $\text{PdCl}_3[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^-$  形态存在。

2) 负载钯吸附剂质量  $10\text{ mg}$ , 在温度  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、解吸时间  $60\text{ min}$ 、 $20\text{ mL}$  含  $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$  和  $0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫脲的解吸剂综合条件下, 最大解吸率为  $96.26\%$ , 准二级动力学模型可以较好地描述负载钯吸附剂的解吸行为。

3) 随着再生次数的增加, 季铵木质素对钯的吸附能力逐渐降低, 最佳再生次数为 4。

[参考文献]

- [1] BHATT Aditi, BAKRIN Naoual, GERTYCH Witold, et al. Extent and distribution of peritoneal disease in patients undergoing cytoreductive surgery for first platinum sensitive recurrence in ovarian cancer and its potential therapeutic implications[J]. European Journal of Surgical Oncology, 2020, 46(12): 2276–2282.
- [2] MALEKIAN Hamed, SALEHI Mahsa, BIRIA Davoud. Investigation of platinum recovery from a spent refinery catalyst with a hybrid of oxalic acid produced by Aspergillus niger and mineral acids[J]. Waste Management, 2019, 85: 264–271.
- [3] LIN Shiyang, WANG Feijun, SHAO Ziqiang. Biomass applied in supercapacitor energy storage devices[J]. Journal of Materials Sci-

- ence, 2021, 56(3):1-37.
- [4] CARLTON Hayden, KUNDU Subrata, HUITINK David. Tribochemical formation of high aspect ratio graphitic structures via platinum nanoparticle catalysts [J]. *Diamond & Related Materials*, 2019, 94:101-109.
- [5] LIU Hao, AN Qingda, KIM Jeonghun, et al. Facile fabrication of  $\text{Cu}_x\text{S}_y$ /Carbon composites using lignosulfonate for efficient palladium recovery under strong acidic conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 391: 122253.
- [6] FOTOUHI-FAR Farshad, BASHIRI Hadis, HAMADANIAN Masood, et al. A New Approach for the Leaching of Palladium from Spent Pd/C Catalyst in HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System[J]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2021, 57(2): 297-305.
- [7] FONTANA Danilo, PIETRANTONIO Massimiliana, PUCCIARMATI Stefano, et al. Palladium recovery from monolithic ceramic capacitors by leaching, solvent extraction and reduction[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2018, 20(2): 1199-1206.
- [8] GRAD Oana Alexandra, CIOPEC Mihaela, NEGREA Adina, et al. Evaluation of performance of functionalized amberlite XAD7 with Dibenzo-18-Crown Ether-6 for palladium recovery[J]. *Materials*, 2021, 14(4): 1003-1003.
- [9] RANE M V. PGM ore processing: LIX reagents for palladium extraction & platinum stripping from Alamine 336 using NaOH-NaCl [J]. *Minerals Engineering*, 2019, 138: 119-127.
- [10] 岷慧玉, 易庆平, 樊睿怡, 等. 五乙烯六胺改性柿单宁金属吸附剂对 Pd(II) 的吸附回收[J]. *环境化学*, 2019, 38(8): 1775-1784.
- MIN Huiyu, YI Qingping, FAN Ruiyi, et al. Adsorptive characteristics and performance of pentaethylenehexamine modified persimmon power formaldehyde resin biosorbent for Pd(II) recovery [J]. *Journal Environmental Chemistry*, 2019, 38(8):1775-1784.
- [11] 张保平, 马钟琛, 刘运, 等. 木质素的化学改性及其对  $\text{AuCl}_4^-$  的吸附[J]. *化工学报*, 2017, 68(5):1946-1953.
- ZHANG Baoping, MA Zhongchen, LIU Yun, et al. Chemical modification of lignin and its adsorption to  $\text{AuCl}_4^-$  [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2017, 68(5): 1946-1953.
- [12] ZHANG Baoping, GUO Meichen, LIU Yun, et al. Synthesis of quaternary ammonium rice straw lignin and its adsorption properties for  $\text{PtCl}_6^{2-}$  [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2018, 39(10): 1409-1416.
- [13] ZHANG Baoping, LIU Yun, MA Zhongchen, et al. Adsorption of  $\text{AuCl}_4^-$  from acidic chloride solution by chemically modified lignin based on rice straw[J]. *Macromolecular Research*, 2018, 26(2):121-127.
- [14] 曾诚, 宋国杰, 孙海彦, 等. 甘油预处理蔗渣的木质素分离提取及结构表征[J]. *化工进展*, 2020, 39(11): 4418-4426.
- ZENG Cheng, SONG Guojie, SUN Haiyan, et al. Isolation and structural characterization of glycerol[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(11): 4418-4426.
- [15] MOU Hongyan, HUANG Jin, LI Weiyang, et al. Study on the chemical modification of alkali lignin towards for cellulose adsorbent application [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 149: 794-800.
- [16] ZHANG Baoping, SHEN Bowen, GUO Meichen, et al. Adsorption of  $\text{PtCl}_6^{2-}$  from hydrochloric acid solution by chemical modified lignin based on rice straw[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2018, 71(12): 931-938.
- [17] NGUYEN Thi Hong, SONU Chong Ho, LEE Man Seung. Separation of Pt(IV), Pd(II), Rh(III) and Ir(IV) from concentrated hydrochloric solutions by solvent extraction [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 164: 71-77.
- [18] NGUYEN Thi Hong, SONU Chong Ho, LEE Man Seung. Separation of platinum(IV) and palladium(II) from concentrated hydrochloric acid solutions by mixtures of amines with neutral extractants [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 32(Complete): 238-245.
- [19] ZHANG Baoping, MA Zhongchen, YANG Fang, et al. Adsorption properties of ion recognition rice straw lignin on  $\text{PdCl}_4^{2-}$ : Equilibrium, kinetics and mechanism [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 514: 260-268.
- [20] 张保平, 刘运, 郭美辰, 等. 季铵型稻草木质素的合成及其对  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  的吸附性能 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2017, 49(11):9-17.
- ZHANG Baoping, LIU Yun, GUO Meichen, et al. Synthesis of quaternary ammonium rice straw lignin and its adsorption properties on  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2017, 49(11):9-17.
- [21] 陈培根, 张宇东, 汪学骞, 等. 偕胺胍基聚丙烯腈螯合纤维中金属离子含量与其力学性能关系的研究 [J]. *合成纤维*, 2006, 35(1): 10-12.
- CHEN Peigen, ZHANG Yudong, WANG Xueqian, et al. Study on the relationship of adsorbed metal ion quantity in M-AOCF and its mechanical property [J]. *Synthetic Fiber in China*, 2006, 35(1): 10-12.

## Separation of palladium from palladium-loaded adsorbent with thiourea hydrochloride

ZHANG Bao-ping<sup>1,2</sup>, WANG Yin<sup>1,2</sup>, ZHANG Heng<sup>1,2</sup>, XIAO Yu-kun<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Key Laboratory of Iron and Steel Metallurgy and Resource Utilization, Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** In this study, hydrochloric acid and thiourea were used to separate palladium from palladium adsorbent. Based on thermodynamic analysis of the reaction, the chemical morphology and distribution characteristics of palladium products were explored, and the mechanism of desorption process was revealed. Meanwhile, the effects of time, concentration of hydrochloric acid, concentration of thiourea and volume of desorption agent on the separation effect and the effects of regeneration times on the regeneration performance of the adsorbent were investigated. The results show that the palladium-containing products exist as  $\text{PdCl}_3[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^-$  after ion exchange with  $\text{Cl}^-$  and thioureas in the palladium-loaded adsorbent. The quasi-second-order kinetic model is the best model for desorption kinetics. Under the conditions that the palladium-loaded adsorbent of 10 mg, temperature of 25 °C, desorption time of 60 min, desorption agent ( $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  hydrochloric acid and  $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  thiourea) of 20 mL, the maximum desorption rate of palladium was 96.26%. The results showed that the optimal regeneration times of adsorbent was 4.

**Key words:** palladium; desorption agent; thermodynamic analysis; desorption mechanism; dynamic model; regeneration times of adsorbent; desorption rate

(上接第 92 页)

Reynolds number leads to long mixing time and small gas holdup; scale-up of equal unit volume flow has shorter mixing time and larger gas holdup, but the fluctuation range of gas holdup is large, and the power consumption per unit volume is greatly increased, which are not suitable as scale-up criteria; the scale-up of equal modified Froude number has higher gas holdup, lower mixing time and suitable power consumption per unit volume, which is superior to the other three scale-up criteria.

**Key words:** bottom-blown furnace; scale-up criteria; mixing time; numerical simulation; gas holdup; Reynolds number; volume flow; modified Froude number; power consumption per unit volume