

新型离子交换纤维对贵金属离子富集分离特性的研究

分析化学专业：莫招育 导师：何星存 教授，黄智 副教授

中文摘要

本论文对贵金属的基本性质和贵金属的基本富集分离方法做了系统的概括和总结；对离子交换纤维的研究现状进行综述。在这的基础上，采用新型离子交换纤维对金、钯、铂、银等四种贵金属进行富集分离研究，研究的主要内容和得到的结论如下：

1. 阴离子交换纤维富集金的富集效果受温度的影响不大，在常温下，阴离子交换纤维富集金的速度快，富集流速在 7mL/min 情况下，富集率达到 98%以上；而且富集容量很大，工作交换容量达到 4.04mmol/g，结果比产品全部交换容量（3.0mmol/g）高，经初步推断是由于金离子被还原成黄金单质的缘故。研究还表明，载金阴离子交换纤维用质量分数 1% 的硫脲和 1mol/L 盐酸混合液可以定量的洗脱，洗脱效果很好，在洗脱速度为 5mL/min 的情况下，洗脱率达到 95%以上；易再生和重复使用。

2. 阴离子交换纤维富集钯的特性研究。结果表明：在 pH 为 2,最佳流速为 5mL/min 的情况下，钯的富集率达到 96%以上,工作交换容量达到 2.62mmol/g，且其富集效果不受其它共存金属阳离子的影响，但是溶液中氯离子浓度对钯的富集分离效果有明显的影响；研究还表明：载钯阴离子交换纤维用质量分数 1%硫脲和 2mol/L 盐酸混合液可以定量的洗脱，洗脱效果很好，在洗脱速度为 3mL/min 情况下，洗脱率达到 97%以上；易再生和重复使用。

3. 阴离子交换纤维富集分离铂的特性研究。结果表明：在 pH 为 2.5,最佳流速为 3mL/min 的情况下，铂的富集率达到 96%以上,该阴离子交换纤维富集铂的工作交换容量达到 2.47mmol/g，且其富集速度很快，30 分钟就能达到富集平衡；研究还表明：负载铂的阴离子交换纤维用质量分数 5%硫脲和 2mol/L 盐酸混合液可以定量的洗脱，洗脱效果很好，洗脱速度为 3mL/min 情况下，洗脱率达到 96%以上；易再生和重复使用。

4. 阳离子交换纤维富集分离银的特性研究。结果表明：在 pH 为 3,最佳流速为 5mL/min 的情况下，银的富集率达到 96% 以上，该阳离子交换纤维富集银的工作交换容量达到 4.21mmol/g，结果接近产品全部交换容量（大于 4.0mmol/g），且其富集速度很快，10 分钟后银的富集率超过 92%；研究还表明：负载银的阳离子交换纤维用 5mol/LHNO₃ 的溶液可以定量的洗脱，洗脱效果很好，在洗脱速度为 2mL/min 情况下，洗脱率达到 90% 以上；易再生和重复使用。

关键词:新型离子交换纤维，富集特性，贵金属，富集与分离

Studies on the Enrichment and Separation Characteristics of the New Ion Exchange Fiber to the ions of Precious Metals

Master Candidate: Mo Zhaoyu Supervisor Professor: He Xingcun

Associate Professor: Huang Zhi

Abstract

In this dissertation, the basic properties of precious metals and the basic methods of enrichment and separation of the precious metals have been summarized. The status to the research of ion exchange fiber are reviewed. On the basis of the above, the enrichment and separation characteristics of a new ion ex-change fiber to the ions of precious metals such as gold, palladium, platinum and silver have been studied. The main contents and the conclusions are as follows:

1. The enrichment rate of gold by the anion exchange fiber was not greatly influenced by the temperature. Under the normal temperature, the anion exchange fiber adsorbs and rich the gold quickly. When the solution current velocity is 7 mL/min, enrichment rate of gold reaches 98%. The saturated exchange capacity reaches 4.04mmol/g. This result is better than the theoretic value (The maximal exchange capacity of the new exchange fiber is 3.0mmol/g). This is a result that some gold ions are reduced to gold on the fiber. The result also shows that the exchanged gold can be quantitatively desorbed with the mixed solution of 1% thiourea and 1mol/L hydrochloric acid. The effect is good. When the velocity is 5mL/min, the desorption rate of gold attains 95% above. And the anion exchange fiber easily reborn and was reused again and again.

2. The enrichment and separation characteristics of the anion exchange fiber to palladium have been studied, the results show that the enrichment rate of palladium reaches 98% in the condition of the pH 2 and the solution current velocity is 7mL/min. The exchange capacity is great and the adsorption capacity reaches 2.62mmol/g. The effect of the other ions to the enrichment rate of palladium is negligible, but the concentration of chloric anion influenced greatly. The results also show that the exchanged palladium can be quantitatively desorbed with the mixed solution of 1% thiourea and 2mol/L hydrochloric acid. The effect is good. When the velocity is 3mL/min, the rate of desorption attains 97% above. And the anion exchange fiber was

easily reborn and was reused again and again.

3. The enrichment and separation characteristics of the anion exchange fiber to platinum have been studied. The result shows that the enrichment rate of platinum reaches 96% in the condition of the pH 2.5 and the solution current velocity 3mL/min. The exchange capacity is great, and the adsorption capacity is 2.47mmol/g. The results also show the exchanged platinum can be quantitatively desorbed with the mixed liquid solution of 5% thiourea and 2mol/L hydrochloric acid. The effect is good, when the velocity is 3mL/min, the desorption rate of platinum attains 96% above .And the anion exchange fiber was easily reborn and was reused again and again.

4. The enrichment and separation of the ion exchange fiber to silver has been studied, the results show that the enrichment rate of silver achieves 96% in the condition of the pH 3 and the solution current velocity is 5mL/min, The exchange capacity is great, the adsorption capacity is 4.21mmol/g. The result also shows the exchanged silver can be quantitatively desorbed with the solution of 5mol/L nitric acid .The effect is good ,when the velocity is 2mL/min,the desorption rate of silver attains 90% above .And the anion exchange fiber easily reborn and was reused again and again.

Key word: new ion exchange fiber; enrichment characteristics; precious metals; enrichment and separation.

论文独创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下进行的研究工作及取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含其他个人或机构已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人承担本声明的法律责任。

研究生签名：_____ 日期：_____

论文使用授权声明

本人完全了解广西师范大学有关保留、使用学位论文的规定。广西师范大学、中国科学技术信息研究所、清华大学论文合作部，有权保留本人所送交学位论文的复印件和电子文档，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。除在保密期内的保密论文外，允许论文被查阅和借阅，可以公布（包括刊登）论文的全部或部分内容。论文的公布（包括刊登）授权广西师范大学学位办办理。

研究生签名：_____ 日期：_____

导 师签名：_____ 日期：_____

第一章 绪论

1.1 贵金属的基本介绍

贵金属,包括金(Au)、银(Ag)、钌(Ru)、铑(Rh)、铂(Pt)、钯(Pd)、铱(Ir)、铑(Rh)、钯(Pd),是一组性质特殊的金属元素,位于元素周期表第五周期和第六周期的VIII族和IB族中。其中钌、铑、铂、钯、铱、钯统称为铂族金属^[1]。贵金属特别是铂族金属本身具有许多独特的物理和化学性能,贵金属合金和化学制品更具有综合的物理化学特性,已成为现代工业和国防建设的重要材料,被广泛应用于航空、航天、航海、导弹、火箭、原子能、微电子技术、化学、石油化工、玻璃纤维、废气净化、冶金工业中^[2]。

贵金属材料在仪器仪表中用作敏感元件,对仪器仪表的精度、可靠性和使用寿命起着关键和核心作用并被誉为“第一高技术金属”^[3]。贵金属化合物和配合物在治癌、石油化学工业中的均相络合催化、精细化学工业以及能源和生物工程中发挥重要作用。人们称贵金属为“现代工业中的维他命”和“现代新金属”。在污染物净化如汽车尾气净化的催化剂方面,有着其他金属材料不可替代的作用,又被誉为“环保卫士”^[2]。因此,贵金属在高新技术的发展中地位日益重要,被许多国家列为战略物资,在国民经济建设中具有特殊而重要的意义。

贵金属的发现和开采具有悠久的历史,其中,黄金的开采史几乎与人类文明的同步,银矿的开采始于16世纪,铂族金属的生产始于18世纪30年代。与各种矿产相比,贵金属资源十分稀少,全球的贵金属储量比常用金属储量低3—6个数量级,在宇宙中和生物圈、水圈以及地壳中贵金属的丰度甚至低于稀有金属,因而有“小金属”之称^[2]。在世界范围内贵金属特别是铂族金属产量都很少,自人类发现并命名铂族金属至今全世界共生产铂族金属8000多吨,其中近5000吨是1970年以后所产,铂、钯产量又占6种铂族金属总产量的90%以上。并且全世界铂族金属矿产资源主要集中在南非、前苏联、美国、加拿大、哥伦比亚等少数几个国家。全球铂族金属的总储量为3.1万吨,其中铂的总储量为1.4万吨。南非是世界最大的铂族金属生产国,其铂产量约占世界金属铂的产量2/3以上。俄罗斯是世界第二大铂族金属生产国,钯产量居世界首位。因此,世界铂族金属市场受南非、俄罗斯两国铂族金属供应量左右。

中国目前的贵金属资源不多,现探明的铂族金属储量约为300余吨,仅仅是世界贵金属储量的千分之三,且矿产品位仅是国外矿床的1/5到1/10之间,其中铂的储量约占2/3,这些储量90%集中在甘肃、云南、四川三个省。中国是经济持续增长的发展中大国,随着基础工业、高新技术产业的发展,贵金属用量也将呈持续、大幅增长趋势。因此,在中国,贵金属供需矛盾十分突出。

另外,贵金属虽然能广泛应用于航空航天、电子电器、通讯、计算机、照相器材、汽车、石油化工等现代科技和工业领域^[4],但是含贵金属的工业产品经一定使用期后即成为废品,如何处理这些废料已成为迫切需要解决的问题,以往的处理方法主要是填埋、固化处理法和回收、再循环、再利用,前者既污染环境,又浪费资源,有些国家已明令禁止使用,唯有回收、再循环、再利用才是解决这些废料的好方法,它既节约了宝贵的资源,又降低了环境的污染,在大多数情况下还能获得不错的效益,且贵金属废料与贵金属一次资源相比,其贵金属含量高、组成相对单一,因此处理工艺比较简单,加工成本较低,所得的贵金属品位高,是贵金属宝贵的二次资源^[5-6]。

总之,在富有挑战性的 21 世纪,贵金属材料的发展直接制约着各高新技术领域的发展速度,直接影响着一个国家在世界经济中的地位。因此,从科学的前瞻性和战略性的高度来看,大力促进贵金属的发展刻不容缓^[7-8]。所以,我们要加强技术开发,一手大力发展贵金属工业,同时也要注意回收处理贵金属废料,然而由于我国大部分的贵金属矿石的品位不高,开发利用成本大,其中一个重要的原因在于贵金属物理、化学性质的特殊性,从而导致了其提取工艺的复杂性,贵金属提取中,大都要经历从选矿到冶金富集和分离过程。所以在贵金属冶炼和回收贵金属二次资源过程中,富集分离方法的选取就显得格外的重要,如何找到一种使用方便,效果明显的富集分离的方法也是当务之急。

1.2 贵金属富集分离的基本方法

1.2.1 贵金属传统分离工艺—沉淀法和置换法

贵金属精矿中几乎含有所有的贵金属。为了综合提取其中的各种贵金属,国内外采取了多种生产流程^[9-10],较典型的有七十年代的英国阿克顿铂族金属精炼厂从精矿中分离提取贵金属的流程,此生产流程具有一定的典型性,精矿中的所有贵金属都得到提取,它是利用各种金属本身所固有的物理、化学特性而进行分离提取的,主要的方法有沉淀法和置换法分离。

但是该工艺流程至少包括八种基本的分离程序,进行 150 种以上的化学反应及更多的操作,周期长达 4-6 个月,传统工艺流程的缺点是显而易见的,设备配置及工艺操作复杂,贵金属的损失大,由于工艺过程多、周期长,造成贵金属在生产过程积压,影响企业资金周转,同时贵金属的分离效率也不高,工艺的效率低,试剂消耗大等^[11]。为此,人们进行技术革新,也开创了溶剂萃取、液膜分离、萃淋树脂等富集分离贵金属的新技术。

1.2.2 贵金属的溶剂萃取分离

溶剂萃取通常也叫液液萃取,溶剂萃取分离法是指在被分离物质的水溶液中,加入与

水互不相溶的有机溶剂，借助于萃取剂的作用，使一种或几种组分进入有机相，而另一些组分仍留在水相，从而达到分离的目的^[12]。在湿法冶金中，溶剂萃取技术的应用越来越广泛。自从溶剂萃取分离工艺显露出其优越性之后，应用该法提取分离和纯化贵金属引起了人们的极大重视，并且这一方法目前被认为是提取分离贵金属的新工艺，有的贵金属冶炼厂^[13, 14]已采用了萃取分离流程。如国际(INCO)阿克顿精炼厂、南非马赛—吕斯腾堡公司(VIRR) Royston 精炼厂、南非 Lonrh 精炼厂。我国的贵金属萃取分离的研究始于 20 世纪 60 年代，40 年来，针对我国贵金属资源品位低，储量少的特点，许多大专院校、科研单位开展了大量的基础研究工作^[14]，也取得了一定的成果，同时我国的金川公司也采用了萃取分离工艺流程^[14]。

贵金属阳离子属软酸类离子，体积大、易变形。贵金属氯配阴离子是软酸类离子和硬碱类离子形成的配合物，相对不稳定，易发生水合、羟合，配合物中的氯配阴离子能被其它软碱离子或配位基团取代形成新的配合物，为贵金属溶剂萃取分离奠定了理论基础。按照“软硬酸碱规则”，贵金属萃取剂应具有软碱类活性基团，同时含有增加油溶性的疏水基团，才能有效地将贵金属选择性萃入有机相。多数贵金属萃取剂是在其它金属的萃取工业应用成熟后选择移植过来的，工业中已应用的萃取剂有上百种，大致可分为含氧、含氮、含硫和含磷等四类，但在贵金属分离中已应用的萃取剂不多^[14]。该技术的缺点主要在于所使用的萃取剂价格大多较昂贵，有机溶剂较易挥发，环境污染严重，在贵金属萃取中另一普遍存在的问题是在萃取每一贵金属前需调整料液组成，且多级萃取过程也较繁琐，有时还易形成第三相。

1.2.3 贵金属的液膜分离

液膜概念是 1968 年美国埃克森研究工程公司黎念之博士首先提出的。液膜分离的主要特点是将萃取和反萃取过程相结合，一步完成选择性渗透、膜萃取和膜内相反萃取三个传质环节，其传质动力来自膜的两侧溶质的化学位差。液膜是悬浮在液体中的很薄的一层乳液微粒，乳液通常由溶剂(水或有机溶剂)、表面活性剂(作乳化剂)和添加剂制成。溶剂是构成膜的基体，表面活性剂含有亲水基和疏水基，可定向排列以固定油水分界面，形成稳定的膜，液膜主要是通过不同物质迁移速度不同或与膜中载体反应等方式来进行分离的。

液膜分离技术是膜技术的一个重要分支，它综合了固体膜分离法和溶剂萃取法的特点，是一种新型的膜分离方法，近年来已引起国内外学者的高度重视。它融萃取、反萃于一体，克服了电渗析、反渗透膜、超滤膜的一些缺点，具有较高的传质速度和通量，浓缩能力强，特别适用于低浓度溶液的处理。与固体膜分离方法相比，液膜具有传质速度快，选择性好，分离效率高，浓缩倍数大，操作更为简单等特点，因而液膜尽管是 20 世纪 50 年代才问世的一种新型膜分离技术，但其发展速度的确惊人^[15]。特别适用于低浓

度溶液的处理,液膜技术在贵金属分离中的研究与应用日益受到人们的重视,但此项技术实际应用较少,还有待于进一步研究。

1.2.4 贵金属的萃淋树脂分离

萃淋树脂的研究可追溯到二十世纪七十年代初 Warshawsky^[16]和 Grinstead^[17]以及 Kroebl 和 Meyer^[18]的开创性工作。萃淋树脂大致可分为萃取剂浸渍树脂和 Levextrel^[19]树脂。前者是将大孔聚合物载体(极性或非极性载体)浸泡在萃取剂中制备而成,有时需加入稀释剂,以改善树脂的亲水性,还可在体系中加入第三种或更多种组分,合成萃淋树脂时多孔材料、萃取剂、稀释剂的选定等都是重要因素。而 Levextrel 树脂是在二乙烯苯成珠聚合过程中将萃取剂加入到苯乙烯单体中进行悬浮聚合制得,所含萃取剂的量和最终珠产物的交联度可随意改变,合成 Levextrel 萃淋树脂时基体结构、萃取剂、稀释剂、引发剂的选定都是重要因素,几乎所有的萃取剂和多孔材料都可作为制备萃淋树脂的原料。

萃淋树脂对贵金属的吸萃反应机理是多样的,有离子交换、离子缔合、锌盐萃取、配合等多种机理,这些反应与萃取剂结构以及贵金属的存在形式有关。相对而言,萃取剂浸渍树脂比 Levextrel 树脂用得更多,萃淋树脂将溶剂萃取的高选择性与离子交换的简便、高效性结合起来,合成比离子交换树脂简单、成本低,环境污染比溶剂萃取小,因此,该技术亦是贵金属分离研究比较有前景的高效分离方法之一。但该技术也存在树脂强度、萃取剂流失等问题,目前实际应用很少。而且尽管萃取分离技术已在许多领域得到应用,但很多萃取流程造成的污染是严重的。

1.2.5 离子交换树脂富集分离

离子交换与吸附分离是最古老的分离方法之一。早在 19 世纪中叶,人们就发现了离子交换现象,而人工合成离子交换树脂则是从 20 世纪初开始的。离子交换分离法是利用离子交换剂与溶液中的离子发生交换反应进行分离的方法,吸附分离法是利用吸附剂对某些元素或离子进行吸附而建立起来的分离方法,它与离子交换分离有某些相似之处。以离子交换剂作色谱固定相、利用不同样品离子对离子交换剂的亲和力不同而进行分离的方法为离子交换色谱法,其分离机理主要是电场相互作用,其次是非离子性的吸附作用。离子交换色谱可以用于无机和有机离子的分离。

离子交换树脂分离^[20]技术由于分离效率高、设备与操作简单、离子交换树脂可再生和反复使用,且环境污染少,因此它是一种应用广泛和重要的分离富集方法,在贵金属分离中的应用越来越受到人们的重视。但仍存在制约该技术实际应用的一些因素,例如交换或吸附能力越强,选择性越差,吸附越牢固,结合牢固的负载有贵金属的树脂,淋洗再生比较困难,目前多数情况下仍需焚烧树脂以回收其中的贵金属,进而失去了可反复使用的优越性,增加了加工成本。同时,离子交换纤维的出现及应用逐渐引起大家的关注,

相关研究也相应的开展起来。

1.3 离子交换纤维的基本介绍

离子交换纤维(Ion Exchange Fiber, IEF)是一种纤维状离子交换吸附材料,它由许多粗细均匀的单丝构成,其直径范围在20~300 μm 之间^[21]。离子交换纤维的直径比颗粒状离子交换剂的粒径小、表面积大,因而其交换与洗脱速度快,吸附速度比颗粒状离子交换剂要高10~100倍,尤其是开始阶段吸附速度较快。同时,离子交换纤维对产品的净化更为彻底,净化度可达到ppb级,这是离子交换树脂所难以达到的。

离子交换纤维的结构由基体纤维和连接其上的交换基团两部分组成,种类包括阴、阳、两性离子交换纤维和螯合型纤维。前者在纤维骨架上带有胺基、磺酸基、羧酸基、磷酸基等可离解基团,能与阴离子或阳离子进行交换,后者则带有含不同配位原子的功能基团,能和金属阳离子形成螯合物,因此对离子的吸附具有较高的选择性^[22]。离子交换纤维具有非常丰富的离子交换基团,可以利用这些功能基团进行离子交换、吸附酸碱性气体及其它物质,同时因其具有很大的外表面积,可以作为一种很理想的催化剂。如今,离子交换纤维在水处理、环保,重金属提取、吸附、过滤材料方面正在逐渐发挥作用。

离子交换纤维是一种纤维状吸附与分离材料,近年来越来越受到人们的关注并得到了很大的发展。离子交换纤维包括阴、阳、两性离子交换纤维和螯合型纤维,它们都对离子的富集吸附具有较高的选择性,具有吸附功能的离子交换纤维必须满足以下三个条件:

- (1)离子交换基团和骨架聚合物必须具有化学稳定性;
- (2)离子交换容量必须是足够高的;
- (3)机械强度要足够大。

1.3.1 离子交换纤维的历史与研究现状

人类最早制备和应用离子交换纤维是从天然纤维开始的。天然纤维如棉、毛、纤维素等,自身虽然有一定的离子交换能力,但是由于交换容量甚微,实际应用价值不大,因此必须引进足够的活性基团,以提高它们的交换容量。上世纪四十年代, F.M.Ford 和 W.P.Hall^[23]及 J.D.Guttorie^[24]采用磷酸对棉纤维进行磷酸化制得具有阳离子交换性能的磷酸化棉^[26],用胺化的方法制得阴离子交换棉-胺化棉^[25]。除了以纤维素纤维为原料制备离子交换纤维外,五十年代中期,日本熊本大学工业部以维尼龙纤维为基体纤维制备了离子交换纤维^[27],其后美国罗姆哈斯(Rohm and Hass)公司、苏联化纤研究院等也相继有这方面的报导。先后出现了聚乙烯醇纤维与含有离子交换活性基团的烯类单体的接枝共聚改性制备的各种离子交换纤维^[28]。七十年代各国发表的论文和专利逐渐增多。其基体主要是各种化学合成纤维,如聚丙烯腈、聚氯乙烯、氯乙烯-丙烯腈共聚物、聚酚醛、聚酰胺、聚

烯烃等，其交换基团有强酸、弱酸、强碱、弱碱、两性、等多种形式。后来还出现了用碳纤维、活性炭纤维和半碳纤维制备离子交换纤维的报导^[29-30]。

随着工业的发展，环境污染日益严重，环境保护、个体防护、分析化学等领域迫切需要性能优异的高效吸附材料。在此种情况下，人们广泛开展了新型高效吸附与分离功能材料的研究和制备。离子交换纤维是主要的研制方向之一。前苏联和日本是研究和应用离子交换纤维最多的国家，它们合成了含各种功能基的离子交换纤维，并且一部分已经进入实际性生产，发表许多专著和评论^[31-36]。在前苏联已开发了相应的净化空气的工艺设备，从空气中滤除 NH_3 , HF , SO_2 , CO_2 , H_2S , NO_2 , HCN 等有害气体。日本和西方国家则将其用于水的净化工艺以及从海水中提取有用的金属，如：铀和金等。

在我国，对离子交换纤维领域的研究开始于上世纪七十年代，中山大学曾汉民教授领导的材料科学研究所先后研制了多种具有不同形式的离子交换纤维，河南化学研究所自91年起已研制开发出数种可进行工业批量生产的离子交换纤维^[37]和卫生保健织物材料^[38]，并率先在国内开展了空气净化、人体呼吸防护和抑菌消臭织物等领域的应用工作。总的来说，我国在离子交换功能纤维领域基本上还处于应用基础研究阶段，成功的工业生产与应用较为少见。由北京理工大学和桂林正翰科技开发有限责任公司联合组成的离子交换纤维产业化项目课题组，目前已经掌握了这一项目的核心技术，获得两项中国发明专利，另外申报的两项发明专利已经被国家知识产权局受理。

1.3.2 离子交换纤维的基本性能特点

1.3.2.1 离子交换纤维的酸碱特性

表观酸碱特性是水化固体的一种重要性质，它紧密联系着吸附作用和凝结作用等界面反应的形式和范围。有关离子交换纤维表观酸碱性的测定已有许多报道，电位滴定法用于测定离子交换纤维的酸碱特性一种重要手段。

1.3.2.2 离子交换纤维对反应物具有较好的稳定性

例如：含有酸性基团的对各种酸如： HCl , H_2SO_4 等，含碱性基团的对各种碱性物质如： KOH , NH_4OH , Na_2CO_3 等。在循环使用过程中纤维的交换容量和机械性能应基本不变，这才能使工艺稳定。离子交换纤维的稳定性不仅由基体纤维的骨架所决定，而且纤维中所含的功能基团对稳定性也起着决定性的作用。文献^[39]中列出了离子交换纤维对各种试剂稳定性的结果，表明离子交换纤维的稳定性是良好的。

离子交换纤维的制备通常需要多步化学反应，一般情况下，离子交换纤维的机械强度明显低于化学合成纤维的强度。对于强度差一些的离子交换纤维，可以采用与强度好的

化纤如聚丙烯等进行混纺来改善。同时,我们也可以通过改变反应条件来提高强度。例如,通过适度的交联可提高纤维材料的机械强度,使其在反复的吸附洗脱循环中能保持良好的稳定性。据有关文献^[40]报导:白俄罗斯“FIBAN”牌号的离子交换纤维材料可以经受上千次的吸附再生循环,文献认为,IEF材料的这种性能与它的交联度有关。

1.3.2.3 离子交换纤维的吸附与交换能力

离子交换纤维的吸附容量主要取决于纤维中所含功能基的多少、被吸附离子的类型和吸附条件。由于影响吸附的因素较多,不同离子交换纤维的吸附容量存在很大差别。许多文献中报道了离子交换纤维对金属离子的吸附容量,其中含2-巯基苯丙噻唑等的离子交换纤维具有较高的吸附容量。这种高吸附容量的出现主要是由于聚丙烯腈纤维骨架上含有较多的腈基,它们在合成过程中转化成大量螯合官能基的结果。通常,离子交换纤维的离子交换容量可用以下三个指标说明:

(1)总交换容量:表示单位量离子交换纤维中能进行离子交换反应的化学基团总数,单位为 mmol/g 干纤维或 mg/g 干纤维。对于弱型阳离子或阴离子交换纤维,是以一定量的离子交换纤维在一定量一定浓度的氢氧化钠(或盐酸)溶液中浸一定时间的方法测得;对于强型阳离子或阴离子交换纤维,先用流动床的方法将它们分别转换成 H 型或者 OH 型,然后以一定浓度的氢氧化钠水溶液将 H^+ 与 OH^- 交换下来,进行测定后计算出总交换容量。

(2)工作交换容量:表示离子交换纤维在一定工作条件下的离子交换能力。它受纤维结构与实际工作条件各项因素的影响,可以模拟纤维实际使用时的的工作条件进行测定,表示时应注明工作条件。

(3)再生交换容量:在实际使用中,从经济角度考虑,在流出液达到贯流点后,常常不使离子交换纤维中被饱和的基团全部再生恢复,一般只控制再生一部分,离子交换纤维在指定再生剂用量条件下的交换容量就是再生交换容量。

1.3.3 离子交换纤维的应用

离子交换纤维的突出特点就是吸附、解吸速度快,容易再生,能以多种形式使用,而且离子交换纤维的种类繁多,有效表面积大,所以在很多方面都有很好的应用。

(1)有害气体吸附:利用纤维状吸附剂对离子性气体有较强的吸附作用,可用于除去气体中的有害物质,如 SO_2 、HF、 Cl_2 、 F_2 、 NH_3 以及液体水凝胶(酸雾、各种盐的水凝胶);清除电解车间的重金属和水凝胶;用于氮的氧化物的去除;用于制作呼吸面具和防毒面具、吸附分解毒气的防护服装、通风过滤材料等。

(2)重金属分离^[41-45]和污水处理:强酸性阳离子交换纤维可用于含金属废水的深度处理,离子交换纤维可有效除去水中的重金属离子,净化 ^{60}Co 、 ^{134}Cs 废水以及核电站循环水和废水中铁、镁、钙、铵、铬、汞等离子,除去染料废水中的有机污染物,还可用于超纯水

的制备。

(3) 食品脱色、去味和吸附农药残留物:可用于食品脱色、物质的分离提纯和富集。制糖工业中产生的碱性分解物可用弱酸碱性离子交换纤维提取,将糖浆中的有色物质除去^[46]。果汁生产过程中对色素和产生的沉淀多酚类物质的有效吸附^[47],可以解决目前果汁产品面临的出口难等问题。同时离子交换纤维对食品行业目前存在的农药残留物超标问题将提供有效的解决方案。

(4) 生物分离:离子交换纤维可用于分离蛋白质、氨基酸、酶、激素、生物碱及核酸等,目前在发达国家处于科学研究的前沿领域,预期生物制药和生化分析领域将成为离子交换纤维的最大应用领域。

(5) 环境保护:在特种行业用于废水处理、海水淡化、核废水污染治理等

(6) 稀有金属回收利用:用于过渡金属和稀土元素^[48-50]的分离和富集;目前在稀土矿产加工和贵金属提取方面日本已经开始研究应用。

1.4 选题背景

贵金属的生产过程一般分为富集和分离、精练两个阶段,前者以品位很低的矿石或其他原料为对象,通过选矿和冶金的方法分离大量的脉石及非贵金属矿物获得贵金属富集物或精矿;后者包括贵金属富集物或精矿分组溶解或一次全部溶解,进一步分离杂质元素,利用贵金属的“个性”进行粗分,各个粗金属精练为商品纯金属^[51]。

贵金属的富集分离方法有沉淀法、置换法、溶剂萃取法、液膜法、离子交换法等。

传统的以沉淀法为主的贵金属分离工艺已有几十年的历史,这是贵金属分离的经典方法,但是传统的工艺流程冗长、繁杂、周期长、效率低、试剂消耗大、成本高、操作麻烦、劳动强度大。为解决这一技术难题,人们研究了溶剂萃取、液膜技术、萃淋树脂、离子交换等新技术,这些技术各有其特点。

溶剂萃取法具有选择性好、回收率高、操作连续等优点,有的贵金属冶炼厂已部分采用了萃取分离流程,但该技术的缺点在于所使用的萃取剂价格大多较昂贵,有机溶剂较易挥发,环境污染严重,在贵金属萃取中存在另一普遍的问题,在萃取每一贵金属前需调整料液组成,且多级萃取过程也较繁琐,有时还易形成第三相。

液膜分离技术融萃取、反萃于一体,具有较高的传质速度和通量,较好的选择性和分离效率,较大的浓缩倍数,操作简单等特点,特别适用于低浓度溶液的处理,液膜技术在贵金属分离中的研究与应用日益受到人们的重视,但此项技术实际应用较少,还有待于进一步研究。

萃淋树脂将溶剂萃取的高选择性与离子交换的简便、高效性结合起来,合成比离子交换树脂简单、成本低,环境污染比溶剂萃取小,因此,该技术亦是贵金属分离研究比较有前景的高效分离方法之一。但该技术应解决树脂强度、萃取剂流失等问题,目前实

际应用很少,而且易造成环境污染问题。

离子交换树脂分离技术由于分离效率高、设备与操作简单、因此它是一种重要的分离富集方法,在湿法冶金分离中的应用越来越受到人们的重视,但是其交换或吸附能力越强,选择性越差,吸附越牢固,结合牢固的负载有贵金属的树脂,淋洗再生比较困难,目前多数情况下仍需焚烧树脂以回收其中的贵金属,进而失去了可反复使用的优越性,增加了加工成本。

在贵金属冶炼和提取过程中,针对上述问题,寻找一种既环保又高效的富集剂成为亟待解决的迫切问题,而由于自然界中贵金属含量很有限,加之与其伴生的铜、镍等基体元素在其分离与测定中的种种干扰,使得矿石、冶金样品以及环境样品中的贵金属的分离与测定比较困难,往往需要对样品进行预处理。而新型离子交换纤维的生产应用渐渐引起人们的注意。离子交换纤维(Ion Exchange Fiber, IEF)由于具有富集倍数大,效率高,速度快,洗脱性能好,操作方便,可多次重复再生使用、易于推广等优点,所以很适合用于贵金属的富集分离,离子交换纤维对贵金属富集分离研究方面具有以下特点:

(1) 离子交换纤维的合成制作研究比较多,国内外文献报道也非常多,尤其是北京理工大学^[52-54]、天津工业大学和中山大学等科研单位研究都比较深入,大规模工业生产并投入市场的很少,目前我国广西桂林正瀚科技有限公司已建成20吨/年离子交换纤维工业化生产装置,批量生产出合格产品,使我国成为继俄罗斯、日本之后,国际上少数几个掌握离子交换纤维工业化生产核心技术,实现离子交换纤维产业化的国家之一,使离子交换纤维真正得到了产业化的突破。

(2) 应用离子交换纤维在处理重金属离子富集分离方面研究非常广泛,尤其是对铅,铬^[55-59]等离子的处理方面,贵金属离子尤其是铂族金属离子富集分离研究报道比较少。

(3) 贵金属分离中使用的纤维以阴离子交换纤维^[60]居多,主要是因为贵金属易形成配阴离子而被纤维富集吸附从而与贱金属阳离子分离。

(4) 贵金属元素的研究很多工作侧重于吸附研究,对于洗脱研究较少,再生缺乏真正的技术突破,洗脱剂的寻找有待进一步研究。

1.5 本论文的研究的主要内容

本论文研究的核心内容就是探讨一种对贵金属离子富集分离的有效方法,研究等的内容主要有:

(1) 新型离子交换纤维对贵金属离子(主要是金、银、铂、钯)吸附富集与洗脱的最佳工艺条件的研究;

(2) 新型离子交换纤维对贵金属离子(主要是金、银、铂、钯)富集分离动力学研究;

(3) 共存离子对新型离子交换纤维对贵金属离子(主要是金和钯)富集分离干扰影响的研究。

(4) 新型离子交换纤维对贵金属离子（主要是金、银、铂、钯）富集分离后再生最佳工艺条件的确定以及重复再利用研究。

第二章 实验原理及实验器材

2.1 实验原理

贵金属和它们的许多化合物，例如卤化物等具有独特的物理化学性质与用途，而贵金属的配合物，尤其是贵金属氯配合物与贵金属的离子交换有着密切的联系。主要贵金属的主要氯配合物列于表 2-1 所示^[61]：

表 2-1 金、钯、铂等贵金属的氯配合物汇总

贵金属种类	金	钯		铂	
元素价态	Au (III)	Pd (II)	Pd (IV)	Pt (II)	Pt (IV)
氯配合物	AuCl_4^-	PdCl_4^{2-}	PdCl_6^{2-}	PtCl_4^{2-}	PtCl_6^{2-}

因为阴离子交换纤维的功能官基团 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ ，而金、钯、铂等贵金属离子在盐酸介质易形成氯配合物阴离子，所以当贵金属氯配合物阴离子与阴离子交换纤维接触时，强碱阴离子交换纤维的交换功能基团是 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 与贵金属氯配合物阴离子发生交换而被吸附贵金属离子，而当再次加入洗脱液时，由于贵金属离子与洗脱液发生反应而生成阳离子基团或分子基团而被洗脱下来。阳离子交换纤维则相反。

2.2 实验方案

待测含贵金属离子以一定的流速流过离子交换柱，收集流出液（富集残液），采用原子吸收分光光度仪测定溶液中含贵金属初始离子浓度和富集残液中含贵金属离子浓度，计算富集量和富集率，计算中采用基本公式如下。

2.2.1 计算离子交换纤维富集贵金属离子的富集率

$$\eta = (\text{C}_0 - \text{C}_1) / \text{C}_0 * 100\% \quad (2-1)$$

式中: η ——富集率

C_0 ——吸附前溶液初始浓度(mg/L);

C_1 ——吸附后溶液平衡浓度(mg/L)。

2.2.2. 计算离子交换纤维对含贵金属离子富集量

$$Q = V(\text{C}_0 - \text{C}_1) / W \quad (2-2)$$

式中: Q —— t 时刻的富集量(初始到时刻)(干纤维);

C_1 —— t 时刻溶液的浓度(mg/L)。

2.3 洗脱方案

一定浓度的含贵金属离子（可以计算原溶液含贵金属量 Q_0 ）待测液以一定的流速流过离子交换柱，收集流出液（富集残液），按上述方法计算富集量 Q_1 ，用一定的洗脱液洗脱，收集洗脱液，采用原子吸收分光光度仪测定溶液中含贵金属初始离子浓度和富集残液中的浓度以及洗脱后洗脱液的浓度，计算洗脱量 Q_2 和洗脱率 η_1 和回收率 η_2 ，基本计算公式如下。

2.3.1 计算离子交换纤维对含贵金属离子洗脱率

$$\text{洗脱率 } \eta_1 = (Q_2/Q_1) * 100\% \quad (2-3)$$

2.3.2 计算离子交换纤维对含贵金属离子洗脱率

$$\text{回收率 } \eta_2 = (Q_2/Q_0) * 100\% \quad (2-4)$$

公式（2-3）和（2-4）中： Q_0 ——原溶液含贵金属量

Q_1 ——贵金属富集量

Q_2 ——贵金属洗脱量

2.4 实验材料与试剂

2.4.1 基本试剂与材料

烧杯	移液管	容量瓶	漏斗
玻璃微柱（碱式滴定管代替内径 5mm，长度 25cm）			
硝酸银(分析纯)	天津市黄金公司试剂厂		
氯化钯(分析纯)	广东西陇化工厂		
氯化金(分析纯)	国际集团化学试剂有限公司		
氯铂酸(分析纯)	广东汕头新宁化工厂		
硝酸(分析纯)	广东汕头西陇化工厂		
硫脲（分析纯）	广州化学试剂厂		
氢氧化钠(分析纯)	广东西陇化工厂		
盐酸（分析纯）	广东汕头西陇化工厂		
氨水（分析纯）	广东汕头西陇化工厂		
新型离子交换纤维	广西桂林正瀚科技有限公司提供		

2.4.2 实验所用离子交换纤维性能介绍

本论文所采用的离子交换纤维有两种，分别是强碱阴离子交换纤维和强酸阳离子交

换纤维，其中强碱阴离子交换纤维的交换功能基团是 $-N^+(CH_3)_3$ ，强酸阳离子交换纤维的交换功能基团是 $-SO_3^+H$ ，交换相关性能参数如表 2-2 和表 2-3 所示：

表 2-2 ZB-2 强碱性阴离子交换纤维性能参数

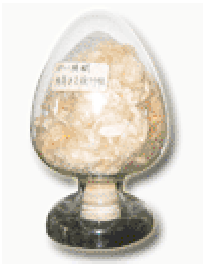

	功能基团	$-N^+(CH_3)_3Cl^-$
	成 份	聚丙烯接枝苯乙烯后接枝季氨基得到产品
	物理形态	淡黄色纤维；纤度：1.7-2.3dtex
	交换容量(mmol/g)	全交换容量 ≥ 3.0 mmol/g (氯型,干纤维) 盐解交换容量 ≥ 2.5 mmol/g (氯型,干纤维)
	含水率	50-60%
	工作 pH 值范围	0-14
	温度工作范围	可加热到 100℃ (氯型)，可加热到 50℃ (OH 型)
	稳定性	可用于强酸、强碱等无机溶液中，以及各种有机溶剂中正常工作

表 2-3 ZB-1 强酸性阳离子交换纤维性能参数

	功能基团	$-SO_3^+H$
	成 份	聚丙烯纤维接枝苯乙烯后磺化得到产品
	物理形态	浅黄至褐色纤维。形状为短丝束。 纤维纤度范围：1.7-2.3 dtex
	交换容量 (mmol/g)	全交换容量 ≥ 4.0 mmol/g (钠型，干纤维) 盐解交换容量 ≥ 2.5 mmol/g (钠型，干纤维)
	含水率	50-60%
	工作 pH 值范围	0-14
	温度工作范围	0-120 ；短时间的应用可到达 140
	可应用的流体介质	可稳定的适用于 HCl、H ₂ SO ₄ 、NaOH 等物质的高浓度溶液和所有的有机溶液
	其 他	用酸碱再生以及干燥或浸湿的反复状态中仍能保持稳定的交换性能

2.5 实验仪器

WFX-130 型原子吸收分光光度计
台式恒温振荡器 THZ-82A

北京瑞利分析仪器公司
上海跃进医疗器械厂

调速多用振荡器 HY-4	国华电器有限公司
pHS-3C 型精密 pH 计	上海精密科学仪器有限公司
SK82000LH 型台式超声波清洗器	昆明超声仪器有限公司
202 型温控仪电热恒温干燥箱	上海跃进医疗器械厂
温度指示控制仪	上海华辰医用仪表有限公司
BS210S 电子天平	北京赛多利斯天平有限公司

2.6 原子吸收光谱仪测定条件

实验中对贵金属离子浓度的测定的主要采用原子吸收光谱仪的火焰法进行测定，仪器的相关测定条件如表 2-4 所示：

表 2-4 原子吸收光谱仪测定条件

元素	Au	Pd	Pt	Ag
波长 (nm)	242.8	244.8	265.9	328.1
光谱带宽 (nm)	0.4	0.4	0.2	0.4
灯电流 (mA)	3	3	3	3
燃烧器高度 (mm)	6	6	5	6
空气压力 (MP)	0.3	0.3	0.3	0.3
乙炔压力 (MP)	0.09	0.09	0.09	0.09
空气流量 (L/min)	6.5	6.5	6.5	6.5
乙炔流量 (L/min)	1.0	1.0	1.0	1.0
火焰类型	氧化性兰色焰	氧化性兰色焰	氧化性兰色焰	氧化性兰色焰

2.7 富集柱的制备

将 1.000g 经活化新型离子交换纤维用蒸馏水润湿后装入玻璃柱(25mL)的酸式滴定管代替)，用玻璃棒压实，新型离子交换纤维柱高约 5mm。再用 1mol/L 硝酸过柱，用蒸馏水清洗至 pH 为 7，并用蒸馏水浸泡 12 小时，待用。

2.8 试验流程图

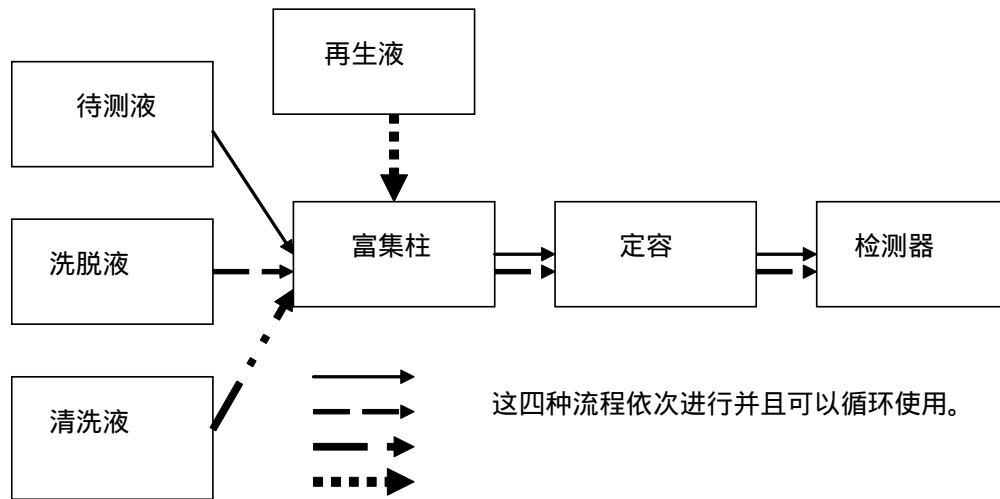


图 2-1 试验流程图

第三章 新型阴离子交换纤维对金、钯、铂等贵金属富集的特性研究

第一节 新型阴离子交换纤维富集金的特性研究

3.1.1 引言

黄金的开采史几乎与人类文明同步，然而金作为一种稀有的贵金属，是当今新技术产业发展所需的重要元素，在国民经济建设中有很重要的应用。陆地上的金主要以矿物形态存在，地壳中金的平均含量约为 $3 \times 10^{-9} \text{g/m}^3$ ^[62]；底泥中金主要以络合物形态存在；水体中金以溶解态形式存在，含量约为 $0.01 \mu\text{g/L}$ ^[63]，特别在中国，金矿石的品位不高，所以在金的提炼金的富集就显得特别重要。而 Au^{3+} 在酸性条件下，可能与硬配体 Cl^- 形成 AuCl_4^- 形式存在^[64]。本文采用新型阴离子交换纤维对金进行富集研究。探讨了该阴离子交换纤维对金的最佳富集条件和洗脱条件，以便于工业化生产。

3.1.2 阴离子交换纤维富集金的最佳酸度的确定

常温下，分别取 100mg/L (C_0) 含四氯合金离子待测液 50mL ，分别用氢氧化钠溶液和盐酸溶液调节溶液的 pH 值分别为 $\text{pH}=1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0$ 。各加入阴离子交换纤维 0.0500g ，于震荡仪中振动 2h 后，分析水相中含四氯合金离子的浓度，计算不同酸度下阴离子交换纤维对金的富集率。由结果可知，待测液的最大富集率酸度范围在 1 和 3 之间。继续分别配制待测液 pH 值分别为 $\text{pH}=1.5, 2.0, 2.5, 3$ 等四份溶液，按同样的方法测定，分别计算在不同酸度条件下阴离子交换纤维对四氯合金离子的富集率。

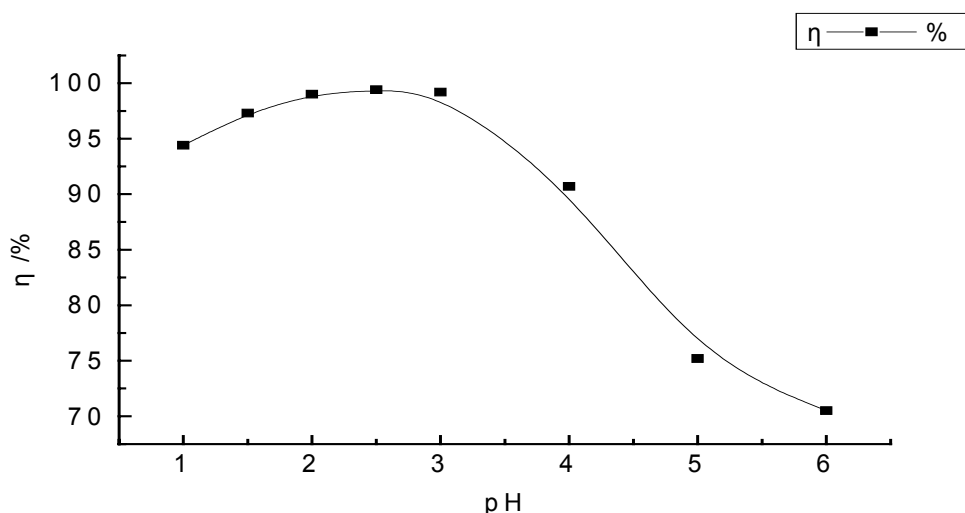


图 3-1-1 金富集率与溶液 pH 值关系图

实验结论:由图3-1-1可知,当待测液酸度为pH=2-3时,出现一个富集的高平台,阴离子交换纤维对金的富集率达99%以上,当pH值大于3时,富集率明显降低。所以待测四氯合金液酸度在pH=2.5左右可达到最大富集量。

3.1.3 离子交换纤维富集金的最佳流速的确定

取50mL初始浓度为100 mg/L (C_0)含金待测液,调节pH为2.5,分别以1,3,5,7,9, 11, 13mL/min的流速过柱,用蒸馏水淋洗至pH=2.5,一块收集流出液。定容后用原子吸收分光光度计测定流出液中金的吸光度,计算流出液的含金浓度,以确定不同富集流速条件下金的富集率,数据见表3-1-1

表3-1-1 离子交换纤维对金的富集率与富集流速的关系表

富集流速 (mL/min)	初始浓度 C_0 (mg/L)	富集后浓度 C_1 (mg/L)	富集浓度C (mg/L)	富集率 (%)
1	100	0.54	99.46	99.46
3	100	1.68	98.32	98.32
5	100	1.92	98.08	98.08
7	100	2.88	98.12	98.12
9	100	4.56	96.44	96.44
11	100	6.78	93.22	93.22
13	100	12.96	87.04	87.04

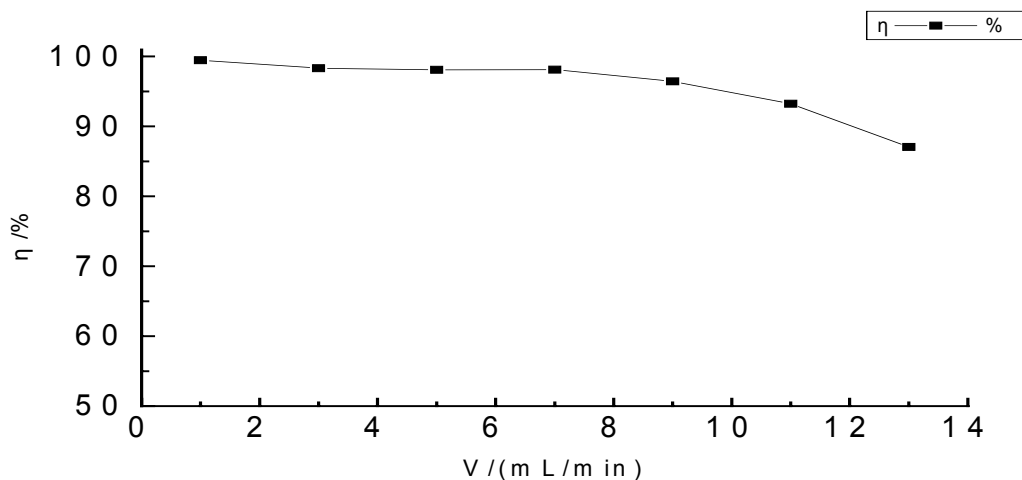


图 3-1-2 金富集率与富集流速的关系图

结论:由试验可知,当富集流速在2-11mL/min 内富集效果差别不大,在7mL/min 时该阴离子交换纤维对含金离子的富集率出现个小拐点,而大于7mL/min 流速,则富集效果略有降低,所以富集流速应控制为7mL/min。

3.1.4 洗脱负载在阴离子交换纤维上的金的洗脱溶液研究

取含金离子50mg/L(含金量为 Q_0)待测液调节至pH=2.5,取待测液50mL以7mL/min最佳流速过柱,用蒸馏水冲洗,收集流出液,定容后用原子吸收分光光度法检测含金离子浓度,计算富集的含金量 Q_1 。然后分别用不同浓度的硫脲溶液、硫脲+盐酸溶液洗脱金,用蒸馏水冲洗,收集流出液,定容后用原子吸收分光光度法检测含金离子浓度,用公式(2-3)和公式(2-4)计算金的洗脱率和回收率,结果如表3-1-2所示。

表3-1-2 金洗脱率与洗脱液关系表

编号	洗脱金液组合	Q_0 (mg)	富集量 Q_1 (mg)	洗脱量 Q_2 (mg)	洗脱率 (%)	回收率 (%)
1	1%硫脲	2500	2449.6	2373.7	96.9	94.9
2	5%硫脲	2500	2449.7	2386.0	97.4	95.4
3	1%硫脲 +1mol/LHCl	2500	2449.7	2423.6	99.3	97.3
4	5%硫脲 +1mol/LHCl	2500	2449.1	2439.3	99.6	97.6

由实验数据结果表明,当单一的硫脲溶液的质量分数为1%硫脲,5%硫脲溶液的洗脱效果稍微差一点,1%硫脲+1mol/LHCl溶液以及5%硫脲+1mol/LHCl溶液10mL用量均可定量洗脱金,效果差别,故选择1%硫脲+1mol/LHCl混合溶液作为金的洗脱溶液。

3.1.5 洗脱负载在阴离子交换纤维的金的最佳流速确定

取含金离子50mg/L待测液(含金量为 Q_0)调节至pH=2.5。取待测液25mL 以7mL/min 最佳流速过柱,用蒸馏水冲洗,收集流出液,定容后用原子吸收分光光度法检测含金离子浓度,计算富集的含金量 Q_1 。然后取10mL 质量分数为1%硫脲+1mol/LHCl混合溶液,分别以流速为1, 3,5,7,9,11,13mL/min 洗脱柱,用蒸馏水冲洗后一并收集洗脱液,定容,然后用原子吸收分光光度法检测含金离子浓度,计算洗脱含金量 Q_2 和洗脱率以及回收率,以确定不同流速条件下的洗脱效率,有关数据如表3-1-3所示。

表3-1-3 金洗脱率与洗脱液流速关系

洗脱流速V (mL/min)	Q_0 (mg)	富集量 Q_1 (mg)	洗脱量 Q_2 (mg)	洗脱率 (%)	回收率 (%)
1	1250	1248.9	1220.2	97.7	97.6
3	1250	1248.8	1208.8	96.8	96.7
5	1250	1249.3	1193.1	95.5	95.4
7	1250	1247.6	1167.8	93.6	93.4
9	1250	1248.6	1120.0	89.7	89.6
11	1250	1248.3	1093.5	87.6	87.5
13	1250	1249.1	1066.7	85.4	85.3

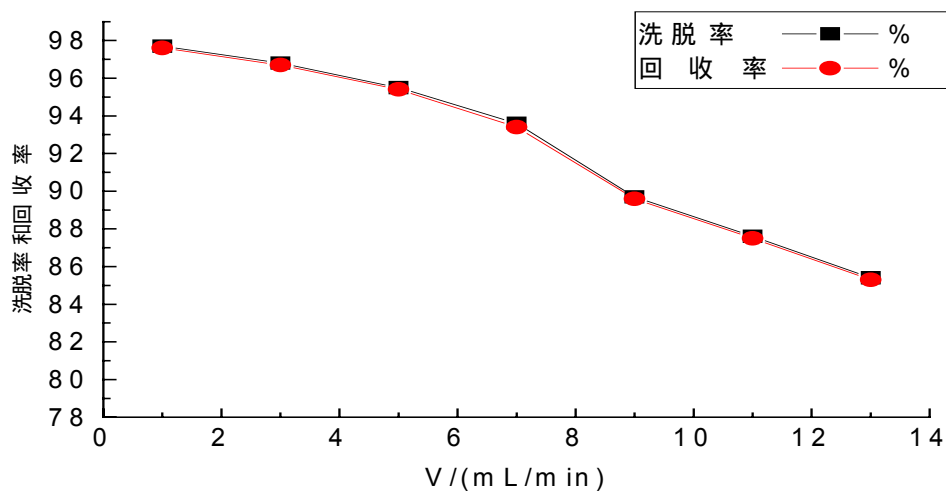


图3-1-3 金洗脱率与洗脱液流速关系图

由实验可以知道，经阴离子交换纤维富集后，金的洗脱率和回收率随洗脱速度变化而有少量变化，一般来说洗脱率随洗脱速的增大而减小，而在洗脱速度小于5mL/min时变化不大，在洗脱速度大于5mL/min 时变化较为明显，所以综合考虑洗脱效果和洗脱速度两方面因素，选择5mL/min 作为洗脱速度洗脱金。

3.1.6 静态情况下阴离子交换纤维富集金随时间变化的结果

在常温下，分别移取六份100mg/L 金标准工作液25mL于锥形瓶中,调节pH值约为2,加入0.0500g 阴离子交换纤维,振荡2, 3, 5, 10, 15, 25分钟等不同的时间,分析水相中含金离子的浓度,计算阴离子交换纤维对金富集富集率，结果见图3-1-4。

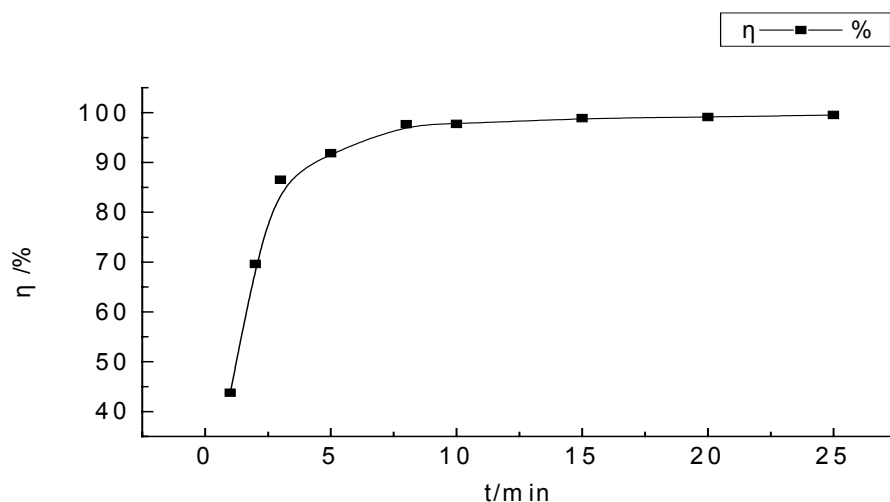


图 3-1-4 阴离子交换纤维对金的富集率的随时间的变化图

由图3-1-4可见,阴离子交换纤维对金富集8min 后,该阴离子交换纤维对金的富集率超过98%,而富集25分钟以后富集率已经非常100%,可见该阴离子交换对含金离子的富集速度非常之快。

3.1.7 温度对阴离子交换纤维富集金的影响

按前述的实验方法分别在15 、20 、25 、30 、35 测定该阴离子交换纤维对水溶液中含金离子的富集率,结果见图3-1-5所示。

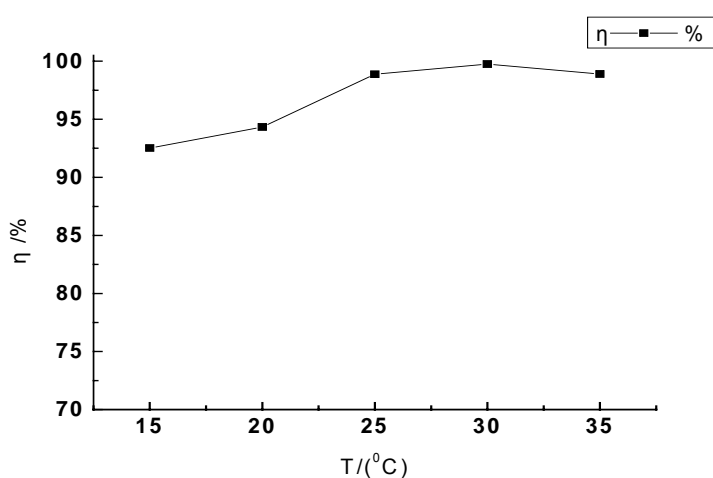


图 3-1-5 阴离子交换纤维对金的富集率与溶液温度关系图

可见在常温下,阴离子交换纤维对盐酸介质中含金离子的富集率随温度的升高而稍微增大一点,总体来说基本上影响不大,富集率很高,富集率都达到 95% 以上,适合于常温条件下进行富集分离操作。

3.1.8 共存阳离子对阴离子交换纤维富集金的影响

在混有 Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} 其他金属共存等三价金离子溶液中,按照前述方法,用阴离子交换纤维富集金,发现阴离子交换纤维仍然对金还有较高的富集效果,有关数据如表 3-1-4。

表 3-1-4 阴离子交换纤维对不同金属离子的选择富集性能

离子类型	Au	Zn (II)	Cu (II)	Pb (II)	Fe (III)	Mg (II)
	(III)					
富集率 (%)	92.1	2.5	5.7	0.4	6.3	3.8

由此可见,该阴离子交换对三价金离子选择性高,即使在其他高浓度的贱金属离子

复杂溶液中，其对金的富集效果仍然达到 92.1%，具有很高的选择性能。这也适用于冶金工业中的金属富集分离。

3.1.9 共存氯离子对阴离子交换纤维富集金的影响

金在盐酸介质中能形成氯金络阴离子($[\text{AuCl}_4]^-$)，当溶液中氯离子量增加,可增大氯金络阴离子的稳定性，结果表明,溶液中氯离子的浓度大于1.00mol/L时,钯的富集率开始明显降低，在氯离子的浓度为2mol/L 时,富集率仅79.25% 再增加盐酸的浓度富集率继续降低，可见,当溶液中存在较高的氯离子时, 氯离子与氯金络阴离子的竞争吸附,氯离子浓度越大,越不利于纤维对氯金络阴离子的吸附，结果如表3-1-5所示。

表 3-1-5 氯离子浓度对交换纤维对金的富集率的影响

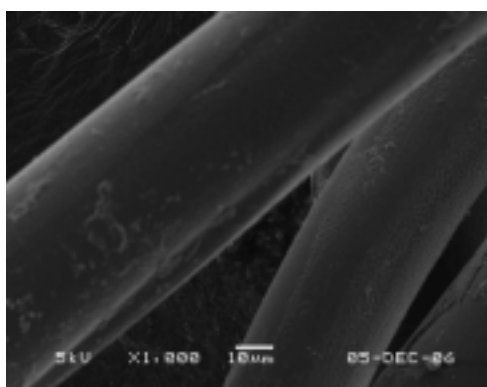
编号	C_{Cl} (mol/L)	富集率%
1	2.00	79.25
2	1.50	85.11
3	1.00	89.15
4	0.50	90.46
5	0.25	95.72
6	0.10	98.63
7	0.08	98.18
8	0.05	99.13
9	0.01	99.13

3.1.10 阴离子交换纤维对金的工作交换容量

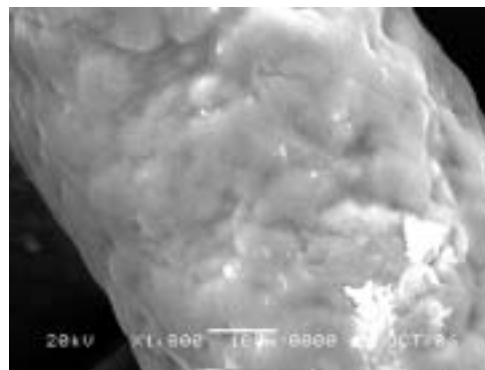
常温下 移取 100mg/L 的含金离子标准溶液(足量) ,调节溶液的 pH 值为 2,液相 250mL, 加入 0.5000g 处理过的干阴离子交换纤维，充分振动 30min 后静置 24h,分析水相中含金离子的含量,计算出阴离子交换纤维的工作交换容量量为每克干纤维 795.5mg 金，也就是 4.04mmol/g，一般产品全部交换容量（《3.0mmol/g）高，这实验结果比相关文献报道中的效果都好^[65]。这可能是由于有单质黄金被还原出来的缘故，这从阴离子交换纤维富集金前后的 SEM 图对比结果推断出来,阴离子交换纤维在富集金后表面出现层层固体（如图 3-1-6）。

3.1.11 阴离子交换纤维富集金前后的 SEM 图对比

对阴离子交换纤维富集三价金的反应前后进行电子扫描，其结果如图3-1-6所示。



吸附三价金前的阴离子交换纤维 SEM 图

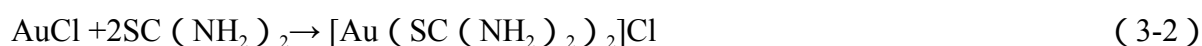


吸附三金后阴离子交换纤维 SEM 图

图3-1-6 富集三价金前后阴离子交换纤维的电子扫描图

由上述两个 SEM 图可以明显看出, AuCl_4^- 经阴离子交换纤维富集后, 阴离子交换纤维表面有层层块状固体物体出现, 估计是单质黄金被还原出来, 该阴离子交换纤维不但对 AuCl_4^- 有很高的工作交换容量, 还可能具有独特的还原性能, 这也解释了为什么阴离子交换纤维对 AuCl_4^- 的工作交换容量非常大的原因。而用硫脲溶液洗脱负载在阴离子交换纤维上的金时, 可能发生的发应有:

(1) 硫脲溶液跟负载在阴离子交换纤维上的金交换离子发生的反应



(2) 硫脲溶液跟黄金单质发生反应而被洗脱下来



3.1.12 阴离子交换纤维对金吸附等温曲线

在常温下, 固定温度、介质、纤维用量等条件, 改变 $[\text{AuCl}_4^-]$ 的初始浓度, 静态吸附达平衡后, 用原子吸收光谱仪测定平衡后溶液相中 $[\text{AuCl}_4^-]$ 的浓度 C_B , 再分别求出纤维上吸附的 $[\text{AuCl}_4^-]$ 量 Q , 以两者的对数作图即 $\lg Q \sim \lg C_B$, 得到的一条直线。

如图3-1-7所示, 表明 $[\text{AuCl}_4^-]$ 在纤维上的吸附服从 Freundlich 吸附等温式。该公式 $Q = KC_B^{1/n}$, 即 $\lg Q = \lg K + \frac{1}{n} \lg C_B$, 由该两条直线的斜率和截距, 可求出 $[\text{AuCl}_4^-]$ 的直线方程式分别为: $\lg Q_{\text{Au}} = 1/1.0949 \lg C_{\text{Au}} + 3.35618$ (相关系数为 0.998)。由图可得, 由斜率为 0.913 和截距值为 3.35618, 可知 $[\text{AuCl}_4^-]$ 的吸附速率较快, 这与实验事实相符。

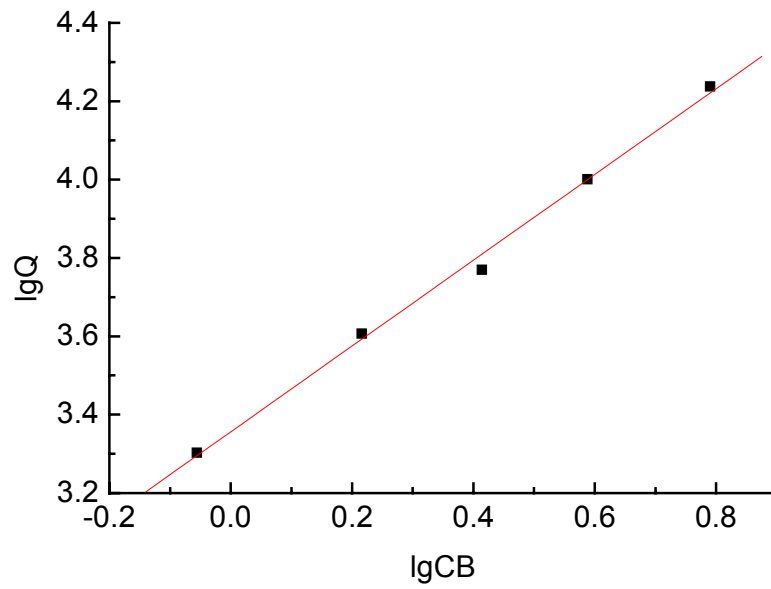


图3-1-7 阴离子交换纤维对金吸附的Freundlich等温线

3.1.13 阴离子交换纤维重复再生处理

在常温下，将解吸后的阴离子交换纤维纤维用氢氧化钠溶液活化，则可再生，连续重复再生使用5次后对金的富集分离效果还是很好，结果见图3-1-8.

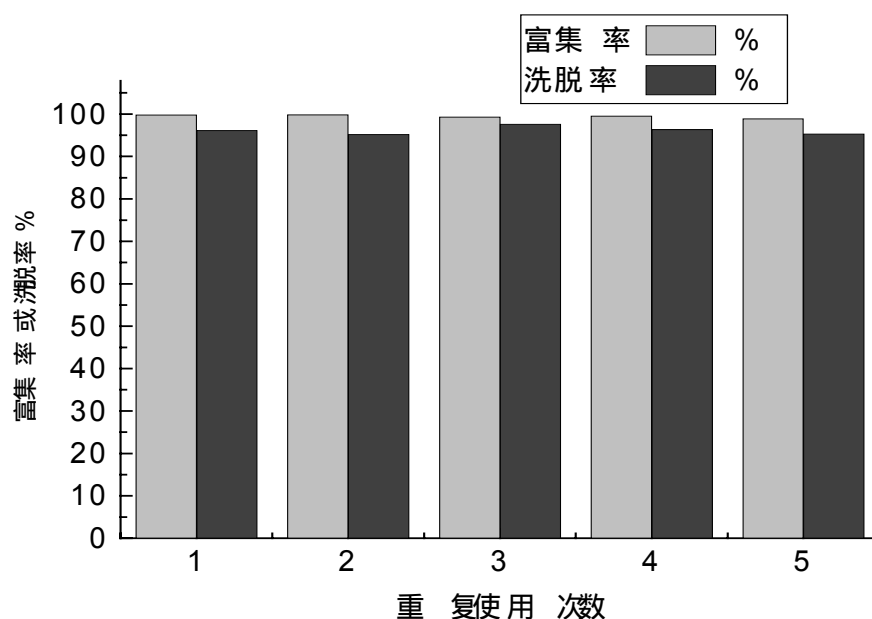


图3-1-8 阴离子交换纤维再生使用次数与富集率及洗脱率的关系图

由图3-1-8可知,即使第五次重复再生后的阴离子交换纤维对含金离子富集的使用效果与第一次使用的富集效果以及洗脱效果相差细微,阴离子交换纤维纤维对金的富集率达到98%以上,而洗脱率也达到95%以上,结果表明这种阴离子交换纤维可以再生后重复使用,而且其富集和洗脱性能基本不变,适用于重复再生使用。

3.1.14 本节小结

(1) 本文通过研究发现该阴离子交换纤维对四氯合金离子具有良好的富集性能,该纤维对四氯合金离子的平衡富集量达到795.5mg/g,也就是4.04mmol/g。

(2) 通过测定该阴离子交换纤维对四氯合金离子的静态和动态富集性能,发现该阴离子交换纤维对四氯合金离子富集速度快,效果好,应用方便,易解吸,重复再生使用性能好。

(3) 该阴离子交换纤维对四氯合金离子富集选择性能高。

(4) 通过对水溶液试样中含金离子的富集试验,说明该方法对四氯合金离子中的金回收率高,适用于水溶液金离子的富集与分析。

第二节 新型阴离子交换纤维富集分离钼的特性研究

3.2.1 引言

自然界中贵金属钼含量很有限，加之与其伴生的铜、镍等基体元素在其分离与测定中的种种干扰，使得矿石、冶金样品以及环境样品中的钼的分离与测定比较困难，往往需要对样品进行预处理。同时钼作为催化剂中常使用的一种贵金属，且一般含量甚少，在钼的二次资源回收利用中，也同样需要对样品进行预处理，而富集分离正是其中关键的一步，本文采用新型阴离子交换纤维对钼进行富集研究，探讨了该阴离子交换纤维对钼的最佳富集条件和洗脱条件，以便于工业化生产。

3.2.2 阴离子交换纤维富集钼的最佳酸度的确定

取100mg/L(C_0)含钼离子待测液50ml,分别用氢氧化钠溶液和盐酸溶液调节溶液的pH值分别为pH=1.0,2.0,3.0,4.0, 5.0,6.0。各加入阴离子交换纤维0.0500g,于震荡仪中振动2h后,分析水相中含钼离子的浓度,计算阴离子交换纤维对钼的富集率,有关数据如图3-2-1。

由结果可知，待测液的最大富集酸度范围在1和3之间。继续分别配制待测液pH值分别为pH=1.0, 2.0, 2.5, 3等四份。按同样方法操作，分别计算在不同酸度条件下，阴离子交换纤维对钼的富集率，结果如图3-2-1所示。

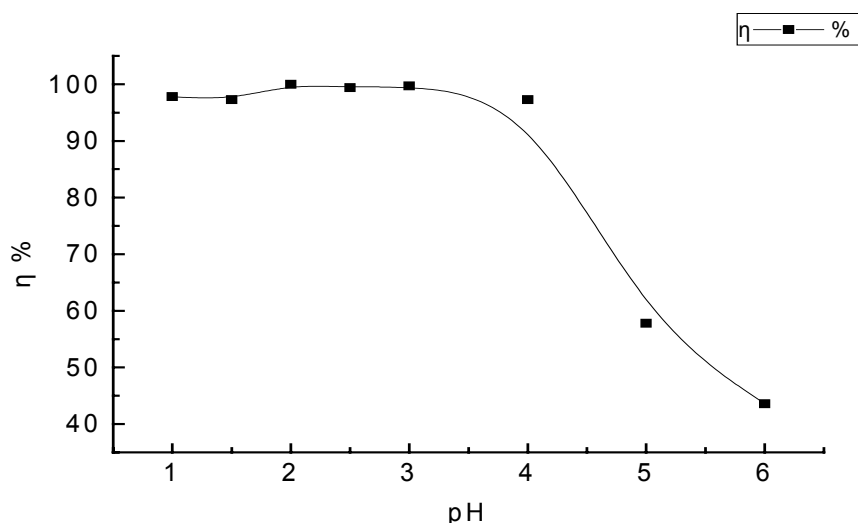


图 3-2-1 钼的富集率与溶液 pH 值关系图

原因分析与结论:由图3-2-1可知，当待测液酸度为pH约等于2时，出现一个富集的高平台，富集率甚至达100%，当pH值等于大于4 时, 由于溶液出现粉红色沉淀,富集分离效果差，所以溶液酸度应控制在pH约等于2。

3.2.3 阴离子交换纤维富集铍的最佳流速的确定

取50ml 初始浓度为100mg/L 含铍离子待测液,用氢氧化钠和盐酸溶液调节至pH=2.0 共7份, 分别以1,3,5,7,9,11,13ml/min 的流速过柱。用蒸馏水淋洗至pH=2.0。定容后用原子吸收分光光度计测定流出液中含铍离子浓度, 计算流出液的含铍离子浓度,以确定不同富集流速条件下的富集效率。

表3-2-1 铍富集率与富集速度关系表

富集流速 (mL/min)	初始浓度 C_0 (mg/L)	吸附后浓度 C_1 (mg/L)	富集浓度 C (mg/L)	富集率 (%)
1	100	2.36	97.64	97.64
3	100	2.39	97.61	97.61
5	100	3.64	96.36	96.36
7	100	7.67	92.33	92.33
9	100	9.84	90.16	90.16
11	100	11.45	88.55	88.55
13	100	14.65	85.35	85.35

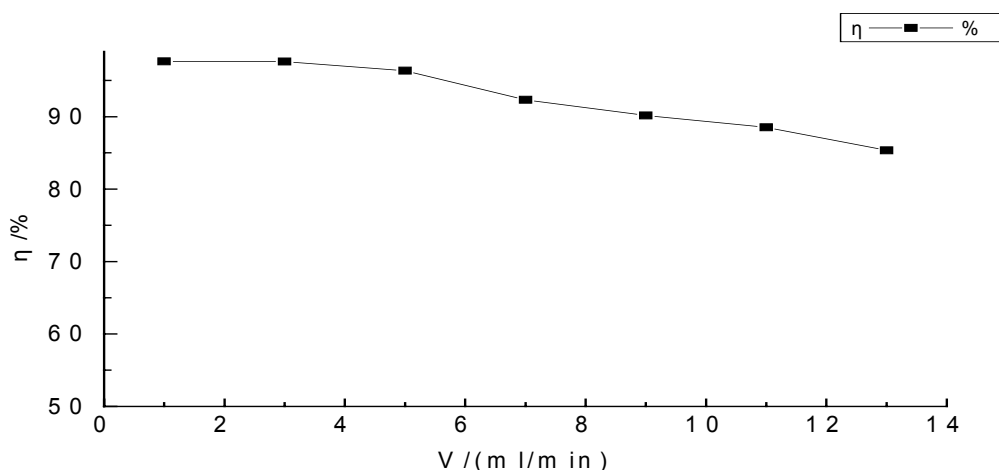


图3-2-2 铍富集率与富集速度关系曲线图

结论:由试验可知,当富集流速在1-5mL/min内富集效果差别不大,在5mL/min时出现个富集小拐点,流速大于5mL/min,阴离子交换纤维对铍的富集率变化很快,所以考虑到富集速率和效果两个因素,阴离子交换纤维对铍的富集流速应该控制在5mL/min左右。

3.2.4 洗脱负载在阴离子交换纤维上的铍的最佳溶液探索

取浓度为50mg/L含铍离子(原溶液含铍的质量为 Q_0)50mL待测液调节pH为2, 以5mL/min最佳流速过柱, 用蒸馏水冲洗, 收集流出液, 定容后用原子吸收分光光度法检测含铍离子浓度, 计算铍的富集量 Q_1 , 然后分别采用 $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 质量分数为1%硫脲、5%硫脲、10%硫脲、5mol/L盐酸、1%硫脲+2mol/L盐酸、5%硫脲+2mol/L盐酸洗脱负载在阴离子交换纤维上的铍, 用蒸馏水冲洗, 收集流出液, 定容后用原子吸收分光光度法检测含铍离子浓度, 计算洗脱铍的量 Q_2 , 用公式(2-3)计算洗脱铍的洗脱率, 有关数据于表3-2-2。

表3-2-2 铍洗脱率与洗脱液种类关系表

洗脱溶液	洗脱率%
1mol/L $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$	87.6
$w(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)=1\%$	73.2
$w(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)=5\%$	80.4
$w(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)=10\%$	81.4
$w(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)=1\%, C(\text{HCl})=2\text{mol/L}$	98.2
$w(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)=5\%, C(\text{HCl})=2\text{mol/L}$	98.4

由实验数据结果表明, $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$, 质量分数为1% 硫脲、5% 硫脲、10% 硫脲、5mol/LHCl等溶液对铍的洗脱效果都不够理想, 1%硫脲+2mol/LHCl、5%硫脲+2mol/L HCl两种组合溶液洗脱铍的效果有一点差别, 选择1%硫脲+2mol/LHCl混合溶液作为铍的洗脱液更好一点。

3.2.5 洗脱液洗脱负载在阴离子交换纤维上的铍的最佳流速的确定

取25mL 浓度为50mg/L 铍离子待测液(原溶液含铍的质量为 Q_0), 调节其pH为2。以7mL/min最佳流速过柱, 用蒸馏水冲洗, 收集流出液, 定容后用原子吸收分光光度法检测含铍离子浓度, 计算铍的富集量 Q_1 。然后取10mL1% 硫脲和mol/L HCl混合溶液以流速分别为1,3, 5,7,9,11mL/min 洗脱柱。收集流出液, 定容后用原子吸收分光光度法检测含铍离子浓度, 计算铍的洗脱量 Q_2 , 用公式(2-3)和公式(2-4)分别计算洗脱铍的洗脱率和回收率, 结果如表3-2-3所示。

表3-2-3 负载在阴离子交换纤维的铍的洗脱率与洗脱液流速关系表

洗脱流速V (mL/min)	Q_0 (mg)	富集量 Q_1 (mg)	洗脱量 Q_2 (mg)	洗脱率 (%)	回收率 (%)
1	2500	2474.8	2437.7	98.5	97.5
3	2500	2475.0	2432.9	98.3	97.3
5	2500	2474.6	2284.1	92.3	91.4
7	2500	2473.6	2194.1	88.7	87.8
9	2500	2474.2	1994.0	80.6	79.8
11	2500	2474.4	1892.9	76.5	75.7

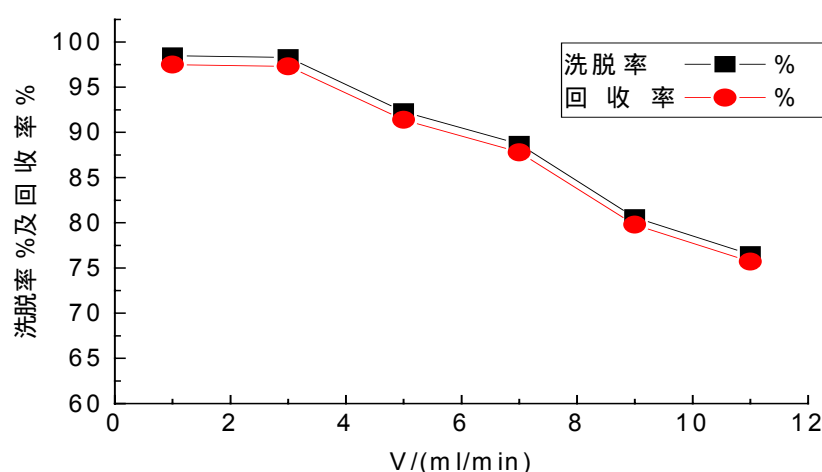


图3-2-3 铍洗脱率、回收率与洗脱液流速关系图

由实验可以知道，负载在阴离子交换纤维的铍的洗脱率及回收率随洗脱速度变化而有变化，一般来说洗脱率随洗脱速的增大而减小，而在洗脱速度小于3mL/min时变化不大，铍的洗脱率和回收率都达到97%以上，在洗脱速度大于3mL/min时，铍的洗脱率和回收率都下降明显，所以综合考虑洗脱效果和洗脱速度两方面因素，选择3mL/min作为铍的洗脱流速。

3.2.6 静态情况下阴离子交换纤维富集铍随时间变化的结果

在常温下，移取100mg/L含铍离子标准工作液25mL于锥形瓶中，调节pH值约为2，加入纤维0.0500g，振荡1，2，3，5，8，10，15，20，25分钟等不同时间，分别分析吸附后溶液中铍的离子浓度，计算阴离子交换纤维对铍的富集率。

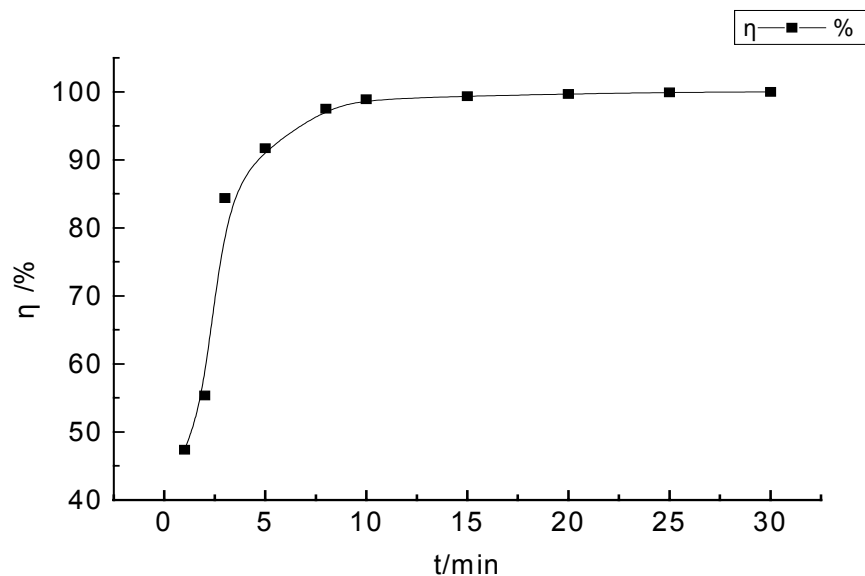


图3-2-4 阴离子交换纤维对铈的富集率随时间的变化图

由图3-2-4可见,阴离子交换纤维对铈富集9分钟后,该阴离子交换纤维对铈的富集富集率超过98%,富集速度非常之快。

3.2.7 温度对阴离子交换纤维富集铈的影响

按前述的实验方法分别在15、20、25、30、35测定该阴离子交换纤维对溶液中含铈离子的富集率,结果见图3-2-5所示。

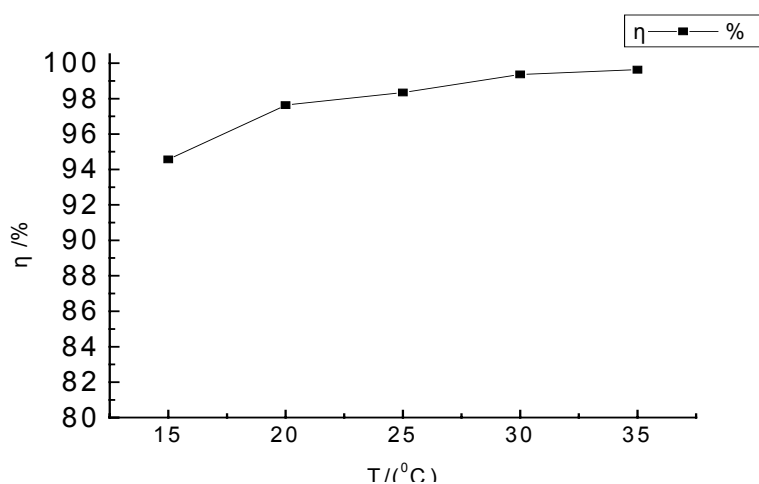


图 3-2-5 阴离子交换纤维对铈的富集率与溶液温度关系图

可见在常温下,温度较低的情况下,该阴离子交换纤维对盐酸介质中含铈离子的富集

率偏低,而随着温度的升高,富集率有所升高,在30℃以上就基本没有什么变化,比较适用于常温应用。

3.2.8 共存阳离子对阴离子交换纤维富集铍的影响

在含有 Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} 其他金属共存等含二价铍离子溶液中,按照前述方法,用阴离子交换纤维富集铍,发现该种阴离子交换纤维仍然对铍有很高的富集效果,有关数据如表 3-2-4。

表 3-2-4 阴离子交换纤维对不同金属离子的选择富集性能

离子类型	Au (III)	Zn (II)	Cu (II)	Pb (II)	Fe (III)	Mg (II)
原始浓度 (mg/L)	10	101	10.5	9.8	565	235
残余浓度(mg/L)	0.27	97.9	9.9	9.7	539.4	230.1
富集率 (%)	97.3	3.1	5.7	0.1	4.5	2.1

由此可见,该阴离子交换对二价铍离子选择性高,即使在高浓度的杂金属离子复杂溶液中,其对铍的富集效果仍然达到 97.3%,具有很高的选择性能。这也适用于冶金工业中的铍富集分离。

3.2.9 氯离子浓度对阴离子交换纤维富集铍的影响

铍在盐酸介质中能形成氯铍络阴离子($[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 或 $[\text{HPdCl}_4]^-$),当溶液中氯离子量增加,可增大氯铍络阴离子的稳定性^[67]特别是用盐酸氧化法浸出载铍矿物或载铍二次资源时,增加溶液中氯离子的浓度,能影响铍的浸出行为^[68]。

表 3-2-5 氯离子浓度对交换纤维对铍的富集率的影响

编号	C_{Cl} (mol/L)	富集率 (%)
1	4.00	55.64
2	2.00	62.37
3	1.50	73.42
4	1.00	80.67
5	0.50	90.18
6	0.25	94.31
7	0.10	98.24
8	0.08	98.23
9	0.05	99.32
10	0.01	98.84

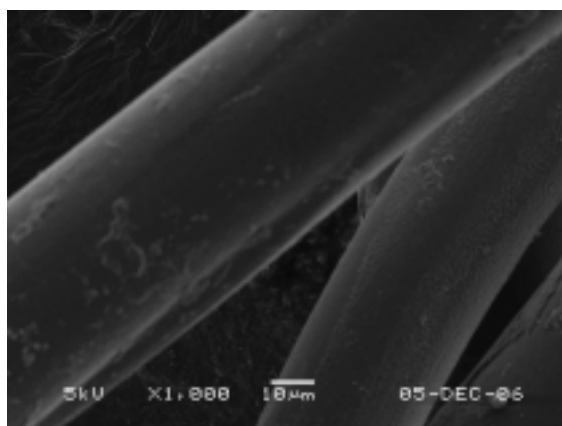
结果表明,溶液中氯离子的浓度大于 0.25mol/L 时,钯的富集率开始明显降低,在氯离子的浓度为 2mol/L 时,富集率仅 62.37% ,再增加盐酸的浓度富集率继续降低,如在氯离子的浓度为 4mol/L 时,富集率仅 55.64% 。可见,当溶液中存在较高的氯离子时,氯离子与四氯合钯离子的竞争吸附,氯离子浓度越大,越不利于纤维对氯钯络阴离子的吸附。

3.2.10 阴离子交换纤维富集钯的平衡富集容量的研究

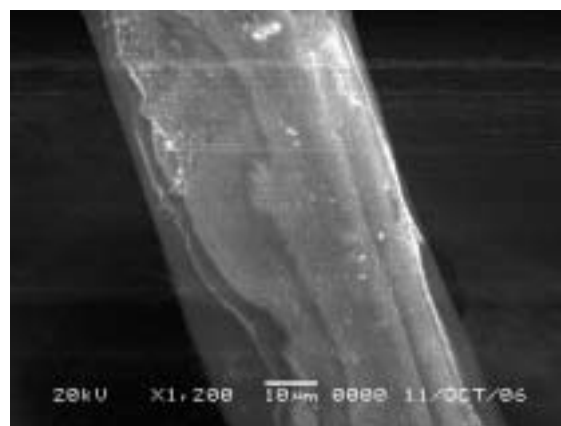
移取 100mg/L 的钯标准溶液(足量),调节溶液的 pH 值为2,加入 1.000g 处理过的干的阴离子交换纤维,充分振动 60min 后静置 24h ,分析水相中钯的含量,计算出纤维的工作交换容量,结果阴离子交换纤维对钯工作交换容量为 279.8mg/g ,也就是 2.62mmol/g ,结果比较接近产品全部交换容量(3.0mmol/g)。此值高于文献^[68]提到的活性炭的吸附容量。

3.2.11 阴离子交换纤维富集钯前后的 SEM 图对比

对阴离子交换纤维富集二价钯的反应前后进行电子扫描,其结果如图3-2-6所示。



阴离子交换纤维 SEM 图



阴离子交换纤维对钯富集后 SEM 图

图3-2-6富集二价钯前后阴离子交换纤维的电子扫描图

由上述两个SEM图可以明显看出,含钯离子经阴离子交换纤维富集后,阴离子交换纤维表面有白色固体颗粒状物体出现,估计是二价钯离子被还原成单质钯,这再一次证实,这种阴离子交换纤维具有独特的氧化还原性能,它对钯的富集容量很大,这也解释了为什么阴离子交换纤维对含钯离子的富集容量比较大的原因。

3.2.12 阴离子交换纤维对钯吸附等温曲线

在常温下,固定温度、介质、纤维用量等条件,改变 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的初始浓度,静态吸附达平

衡后,用原子吸收光谱仪测定平衡后溶液相中 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的浓度 C_B ,再分别求算出纤维上吸附的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 量 Q ,以两者的对数作图即 $\lg Q \sim \lg C_B$,得到如图3-2-6所示的一条直线。

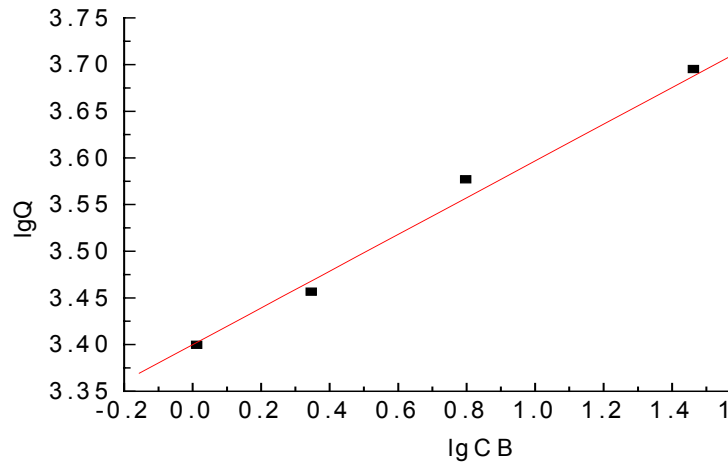


图3-2-7 阴离子交换纤维对钯吸附的Freundlich等温线

如图3-2-7所示,表明 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 在纤维上的吸附服从Freundlich吸附等温式。该公式 $Q = KC_B^{1/n}$ 即 $\lg Q = \frac{1}{n} \lg C_B + \lg K$,由该两条直线的斜率和截距,可求出 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的直线方程式分别为: $\lg Q_{\text{Pd}} = 0.29678 \lg C_{\text{Pd}} + 3.39992$ (相关系数为0.997)。由图3-2-6可得,由斜率为0.29678和截距值为3.39992,可知 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的吸附速率较快,这与实验事实相符。

3.2.13 阴离子交换纤维的重复再生处理

将负载在阴离子交换纤维上的钯解吸后,用氢氧化钠溶液对该阴离子交换纤维进行活化,则可再生,然后分别测试起对钯的富集率极其对应的洗脱率,连续重复再生使用6次后效果还是很好。

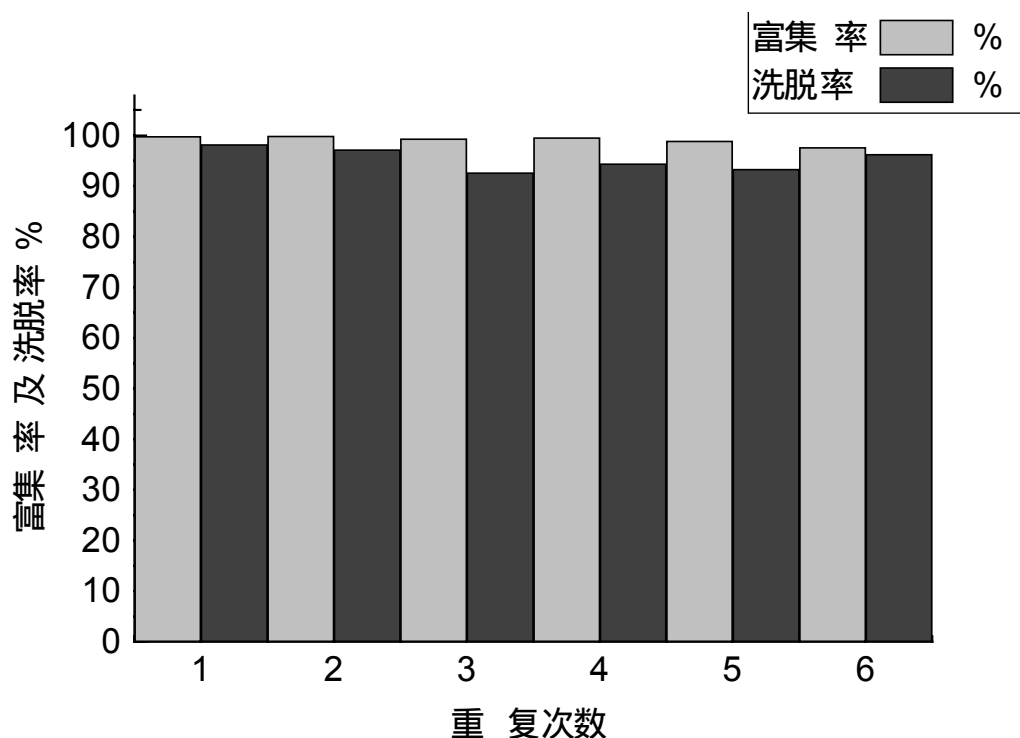


图3-2-8 阴离子交换纤维再生使用次数与富集率及洗脱率的关系图

由图3-2-8可知,该阴离子交换纤维经六次重复再生后的使用效果与第一次使用的富集效果相差不大,效果很好,富集仍然达到97%以上,钡洗脱率稍微有些波动性,还是能达到92%以上,效果还算可以,结果表明这种阴离子交换纤维再生后可以重复使用,使用寿命长,值得推广使用。

3.2.14 本节小结

(1)通过研究阴离子交换纤维对四氯合钡离子的富集分离特性,发现该阴离子交换纤维对四氯合钡离子有良好的富集性能,对钡的工作交换容量达到479.8mg/g

(2)测定了阴离子交换纤维对四氯合钡离子的静态和动态富集和洗脱性能。从测定结果看出,该阴离子交换纤维对四氯合钡离子富集速度快,效果好,应用方便,适用常温操作;易洗脱,可多次再生重复使用。

(3)通过应用阴离子交换纤维对水溶液试样中四氯合钡离子的富集分离试验,说明该方法对溶液中四氯合钡离子的富集率高,效果好,适用于水溶液中钡离子的富集与分析。

第三节 新型阴离子交换纤维富集铂的特性的研究

3.3.1 引言

自然界中贵金属铂含量很有限，加之与其伴生的铜、镍、镁等基体元素在其分离与测定中的种种干扰，使得矿石、冶金样品以及环境样品中的铂的分离与测定比较困难，往往需要对样品进行预处理。而富集分离正是其中关键的一步，本文采用新型阴离子交换纤维对铂进行富集研究，探讨了该阴离子交换纤维对铂的最佳富集条件和洗脱条件，以便于工业化生产。

3.3.2 阴离子交换纤维富集铂最佳酸度的确定

取浓度为100mg/L的铂待测液50mL，用氢氧化钠溶液和盐酸溶液调节其pH分别为1.0,2.0,3.0,4.0,5.0,6.0共六份，各加入阴离子交换纤维0.0500g，于震荡仪中振动2h后，分析水相中含铂离子的浓度，计算阴离子交换纤维对铂的富集率。

由结果可知，待测液的最大富集酸度范围在1和3之间。配制待测液pH=1.5, 2.0, 2.5, 3。取25mL经过富集分析水相中含铂的浓度，计算阴离子交换纤维对铂的富集率，结果见图3-3-1。

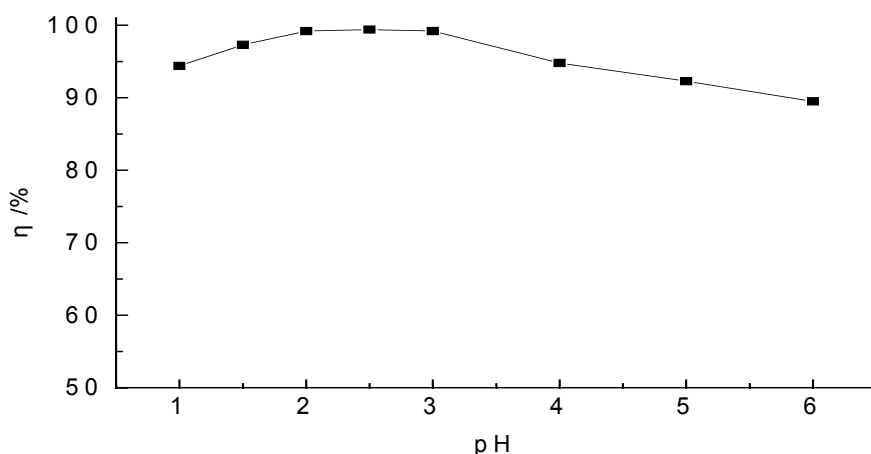


图3-3-1 铂的富集率与溶液pH值关系曲线图

结论:由图3-3-1可知，当待测液酸度为pH值小于2.5左右时,阴离子交换纤维对铂的富集率呈上升趋势,当待测液酸度为pH=2.5左右时，出现一个富集的小高峰，富集率达99%以上，当pH值大于2.5后,富集率明显有所降低。所以,待测液酸度在pH=2.5左右可达到最大富集量,选取最佳pH值为2.5。

3.3.3 阴离子交换纤维富集铂的最佳流速的确定

取50ml浓度为100mg/L含铂待测液六份,调节其pH=2.5。分别以1,3,5,7,9,11,13ml/min的流速流过交换柱,用蒸馏水淋洗至pH=6.0,收集流出液,定容后用原子吸收分光光度计检测吸附后溶液的铂离子浓度,计算流出液的含铂离子浓度,以确定不同富集流速条件下的富集率。

表3-3-1 铂的富集富集率与溶液流速关系表

富集流速 (mL/min)	初始浓度 C_0 (mg/L)	吸附后浓度 C_1 (mg/L)	富集浓度 C (mg/L)	富集率 (%)
1	100	2.46	97.54	97.54
3	100	3.27	96.73	96.73
5	100	7.64	92.36	92.36
7	100	9.67	90.33	90.33
9	100	13.84	86.16	86.16
11	100	16.45	83.55	83.55
13	100	20.65	79.35	79.35

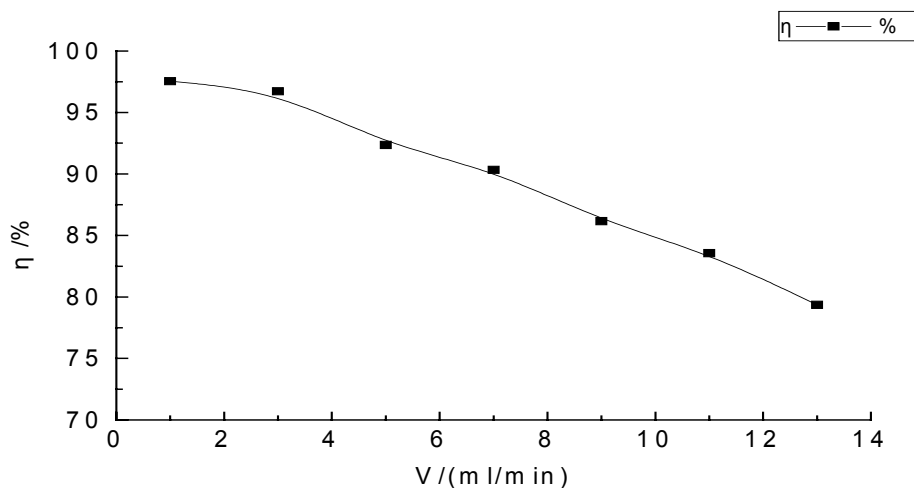


图3-3-2 铂的富集率与溶液流速关系图

结论:由试验可知,当富集流速在1-3mL/min内富集效果差别不大,富集率较高,当流速大于3mL/min,则富集率降低很快。所以,考虑到富集效果和富集速度,阴离子交换纤维富集铂的流速应选择3mL/min左右。

3.3.4 洗脱负载在阴离子交换纤维上的铂的最佳溶液的确定

取50mL浓度为50mg/L(原溶液铂的质量为 Q_0)铂离子待测液,调节溶液pH值至2.5,以3mL/min最佳流速过柱,用蒸馏水冲洗,收集流出液,定容后用原子吸收分光光度法检测含铂离子浓度,计算铂的富集 Q_1 。分别采用质量分数为1%硫脲、5%硫脲、10%硫脲、25%硫脲、5mol/LHCl、5%硫脲+1mol/LHCl、5%硫脲+2mol/LHCl、10%硫脲+1mol/LHCl等溶液洗脱铂,用蒸馏水冲洗,收集流出液,定容后用原子吸收分光光度法检测含铂离子浓度,计算铂的洗脱量 Q_2 ,用公式(2-3)计算铂的洗脱率。

表3-3-2 铂的洗脱率与洗脱液种类关系表

铂的洗脱液	洗脱率%
$w(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)=1\%$	78.8
$w(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)=5\%$	80.4
$w(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)=10\%$	81.4
$w(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)=25\%$	81.2
$c(\text{HCl})=5\text{mol/L}$	80.3
$w(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)=5\%,c(\text{HCl})=1\text{mol/L}$	98.2
$w(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)=5\%,c(\text{HCl})=2\text{mol/L}$	99.3
$w(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)=10\%,c(\text{HCl})=1\text{mol/L}$	99.2

由实验可以知道,用单纯的硫脲溶液或者盐酸溶液洗脱铂,效果并不明显,即使是质量分数达到25%的硫脲溶液洗脱率也只有81.2%,而用硫脲和盐酸的混合液洗脱,效果很理想,洗脱率达到98%以上,而对硫脲溶液和盐酸溶液的组合比例进行研究发现:5%硫脲+1mol/LHCl溶液、5%硫脲+2mol/LHCl溶液、10%硫脲+1mol/LHCl溶液洗脱铂的效果都差别不大,考虑到节约资源,还有减少硫脲的使用和洗脱效果等因素,我选择了(质量分数为5% 硫脲+2mol/LHCl混合溶液)作为铂的最佳洗脱液。

3.3.5 洗脱液洗脱负载在阴离子交换纤维上的铂的最佳流速的确定

取25mL浓度为100mg/L 铂待测液(原溶液铂的质量为 Q_0),调节溶液pH值至2.5。以3mL/min 最佳流速过柱,用蒸馏水冲洗,收集流出液,定容后用原子吸收分光光度法检测含铂离子浓度,计算铂的富集量 Q_1 。取10mL质量分数为5%的硫脲和2mol/LHCl的混合液以流速分别为1,3,5,7,9mL/min 洗脱柱。用蒸馏水冲洗,收集流出液,定容后用原子吸收分光光度法检测含铂离子浓度,计算铂的洗脱量 Q_2 ,用公式(2-3)和公式(2-4)分别计算铂的洗脱率和铂的回收率,结果如表3-3-3所示。

表3-3-3 铂的洗脱率与洗脱液流速关系表

洗脱流速V (mL/min)	Q_0 (mg)	富集量 Q_1 (mg)	洗脱量 Q_2 (mg)	洗脱率 (%)	回收率 (%)
1	2500	2442.6	2405.9	98.5	96.2
3	2500	2441.8	2400.3	98.3	96.0
5	2500	2442.1	2254.1	92.3	90.2
7	2500	2441.8	2165.9	88.7	86.6
9	2500	2442.4	1968.6	80.6	78.7

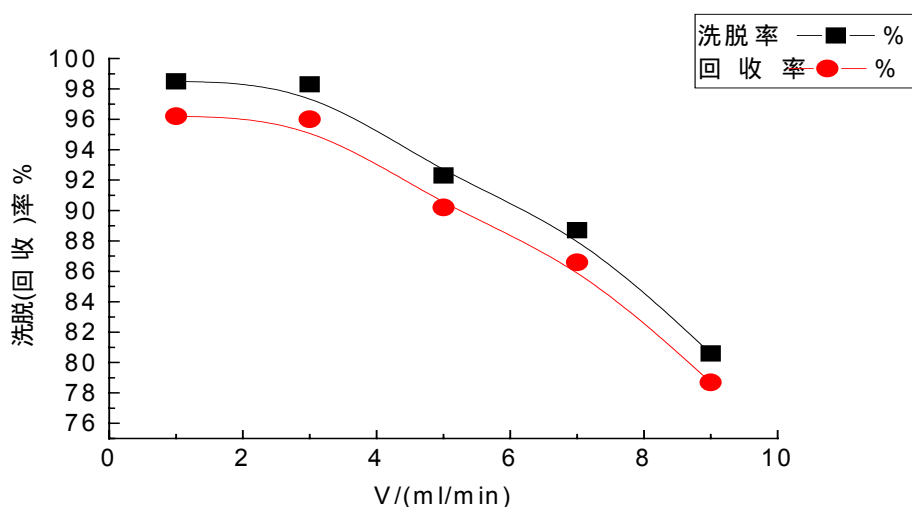


图3-3-3 铂的洗脱率与洗脱液流速关系图

由实验中发现，洗脱液的流速对负载在阴离子交换纤维上的铂的洗脱有很大的影响，流速小于3mL/min 时,洗脱效果很好,洗脱率达到96%,流速达到3mL/min 之后洗脱效果变化很大,达到7mL/min 后，洗脱率甚至小于90%,所以洗脱流速选择是控制在3mL/min，所以还要寻找一些洗脱效果好，而且快速的洗脱溶剂是今后要研究解决的一个问题。

3.3.6 静态情况下阴离子交换纤维富集铂随时间变化的结果

移取25mL 浓度为50mg/L 铂离子标准工作液于锥形瓶中,调节pH值约为2,加入纤维0.0500g,振荡不同的时间,用原子吸收光谱法分析溶液中含铂离子的浓度,计算阴离子交换纤维对铂的富集率。

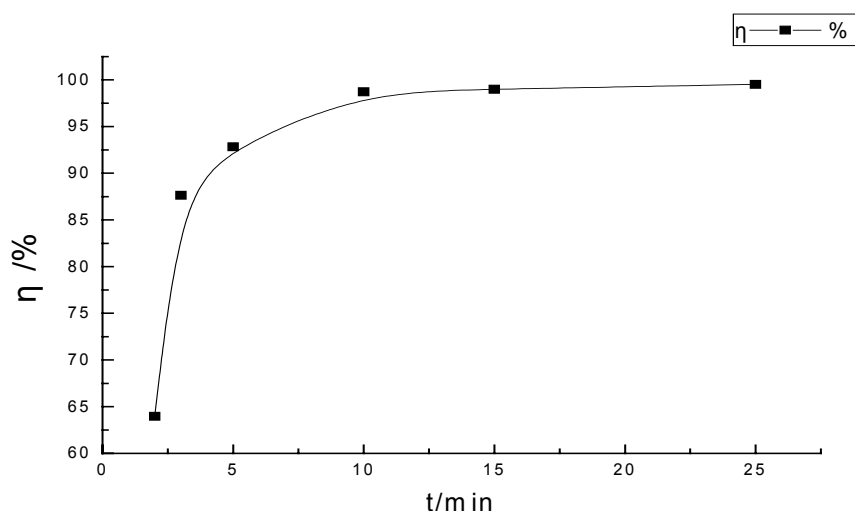


图3-3-4 阴离子交换纤维对铂的富集率随时间的变化图

由图3-3-4可见，振荡10min 后,该阴离子交换纤维对铂的富集率就超过97%，富集吸附速度非常之快。

3.3.7 温度对阴离子交换纤维富集铂的影响

按前述的实验方法分别在15 、20 、25 、30 、35 、40 测定该阴离子交换纤维对水中含铂离子的富集率, 结果如图3-3-5所示，

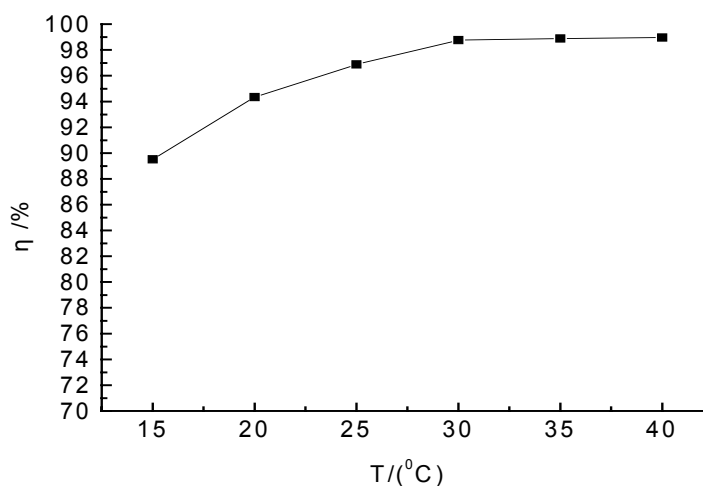


图 3-3-5 阴离子交换纤维对铂的富集率与溶液温度关系图

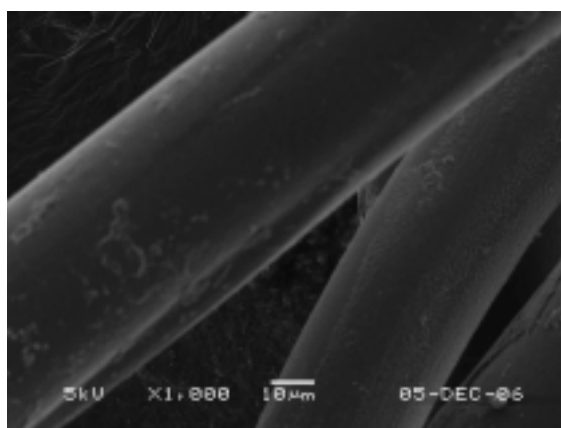
可见在25 下，阴离子交换纤维对铂的富集率不高，随着温度的升高，该阴离子交换纤维对盐酸介质中含铂离子的富集率是随温度的升高而增大，达35 以上变化不大。

3.3.8 阴离子交换纤维富集铂的工作交换容量研究

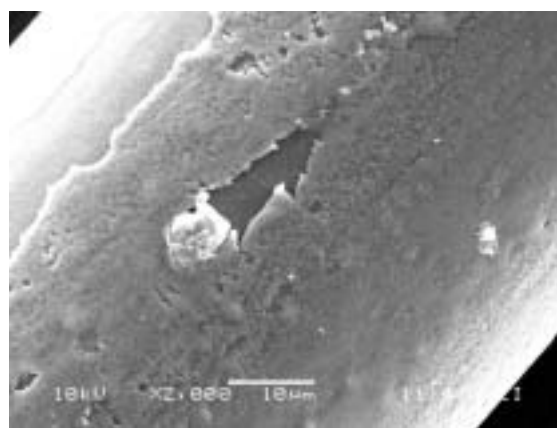
移取100mg/L的铂标准溶液（足量），调节溶液的pH值为2,液相250mL,加入0.5000g 处理过的干纤维，充分振动30min后静置24h,测定并分析水相铂的含量,计算出纤维的工作交换容量482.5mg/g，也就是达到2.47mmol/g，结果接近产品全部交换容量（3.0mmol/g）

3.3.9 阴离子交换纤维富集铂前后的 SEM 图对比

对阴离子交换纤维富集四价铂的反应前后进行电子扫描，其结果如图3-2-6所示。



阴离子交换纤维 SEM 图



阴离子交换纤维对铂富集后 SEM 图

图3-3-6 富集四价铂前后阴离子交换纤维的电子扫描图

由上述两个SEM图可以明显看出， PtCl_6^{2-} 经阴离子交换纤维富集后，阴离子交换纤维表面有白色固体颗粒状物体出现。

3.3.10 阴离子交换纤维重复再生处理

将解吸后的阴离子交换纤维纤维用氢氧化钠溶液活化，则可再生，连续重复再生使用5次后效果还是很好.结果见图3-3-7所示.

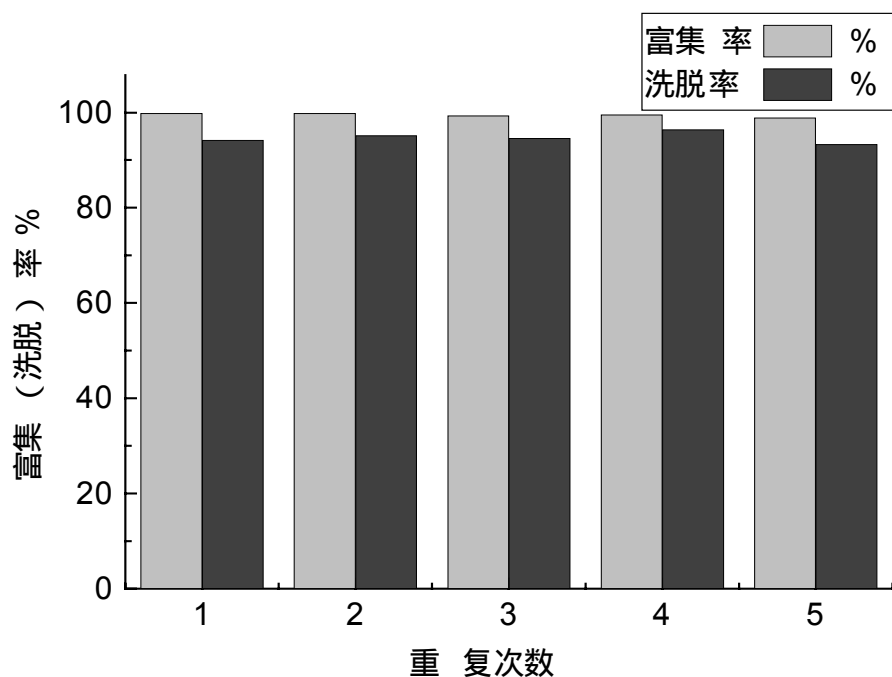


图3-3-7 阴离子交换纤维再生使用次数与富集率的关系图

由图3-3-7可知，第五次重复再生后的使用效果与第一次使用的富集效果相差细微，结果表明这种阴离子交换纤维可以再生后重复使用，其富集性能基本不变。

3.3.11 本节小结

(1)通过应用这种首批投向市场的阴离子交换纤维，该阴离子交换纤维富集铂的性能良好，富集铂的平衡富集容量达到482.5mg/g。

(2)测定了该阴离子交换纤维对铂酸根离子的静态和动态富集和洗脱性能。从测定结果看出,该阴离子交换纤维富集铂的效果好,应用方便，易解吸,可多次再生使用。

(3)通过对溶液试样中铂酸根离子富集试验,说明该方法对其中含铂离子的富集率高,适用于溶液中含铂离子的富集与测定。

第四章 阳离子交换纤维富集分离银特性的研究

本章通过应用阳离子交换纤维富集分离银的研究。结果表明：在 $\text{pH}=3.0$ ，最佳流速为 $5\text{mL}/\text{min}$ 的情况下，银的富集率达到 96% 以上，该阳离子交换纤维富集银的工作交换容量达到 $4.21\text{mmol}/\text{g}$ ，结果接近产品全部交换容量（大于 $4.0\text{mmol}/\text{g}$ ），且其富集速度很快，10 分钟后银的富集率超过 92%；研究还表明：负载银的阳离子交换纤维用 $5\text{mol}/\text{LHNO}_3$ 的溶液可以定量的洗脱，洗脱效果很好，在洗脱速度为 $2\text{mL}/\text{min}$ 情况下，洗脱率达到 90% 以上；易再生和重复使用。

4.1 阳离子交换纤维富集分离银的最佳酸度的确定

取 50mL 浓度为 $100\text{mg}/\text{L}$ 含银离子待测液于锥形瓶中，用氨水和硝酸调节溶液 pH 值为 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0，加入阳离子交换纤维 0.0500g ，于震荡仪中振动 2h 后，分析水相中含银的浓度，计算阳离子交换纤维对银的富集率。

由结果可知，阳离子交换纤维对银的最大富集酸度范围在 2 和 4 之间。取 50mL 待测液，配制待测液 $\text{pH}=2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0$ 。经过富集分析水相中含银的浓度，计算阳离子交换纤维富集银的富集率，结果见图 4-1。

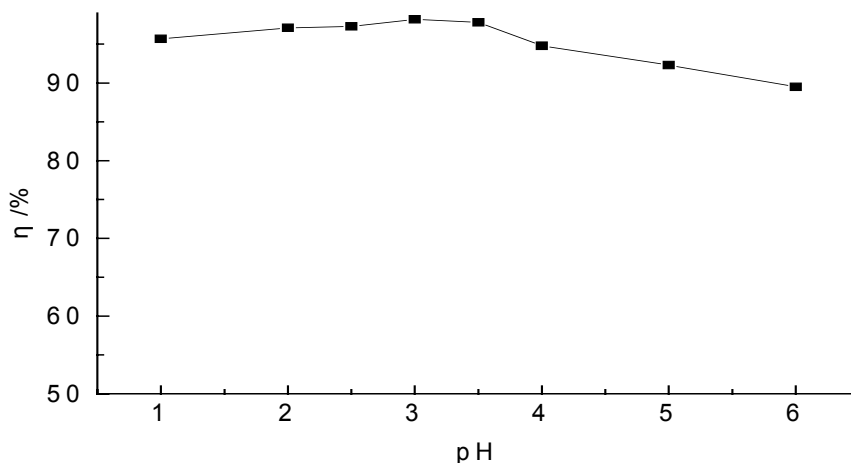


图4-1 阳离子交换纤维对银的富集率与溶液 pH 值关系曲线图

由图 4-1 可知，当待测液酸度为 $\text{pH}=3.5$ 时，阳离子交换纤维对银的富集出现一个富集的小拐，富集率达 98% 以上，当 pH 值大于 3.5 时，富集率明显降低。所以，待测液酸度在 $\text{pH}=3.0$ 可达到最大富集量。

4.2 阳离子交换纤维富集银的最佳流速的确定

含银待测液调节至pH=3.0。取待测液50mL,分别以1,3,5,7,9,11,13mL/min 的流速过柱。用蒸馏水淋洗至pH=3.0,收集流出液,用原子吸收分光光度计测定流出液中银的吸光度,计算流出液的含银离子浓度,以确定不同富集流速条件下银的富集效率。数据见表4-1。

表4-1 银的富集富集率与溶液流速关系表

富集流速 (mL/min)	初始浓度 C_0 (mg/L)	吸附后浓度 C_1 (mg/L)	富集浓度 C (mg/L)	富集率 (%)
1	100	2.4	97.6	97.6
3	100	2.8	97.2	97.2
5	100	3.7	96.3	96.3
7	100	4.3	95.7	95.7
9	100	5.8	93.2	93.2
11	100	8.6	91.4	91.4
13	100	9.4	90.6	90.6

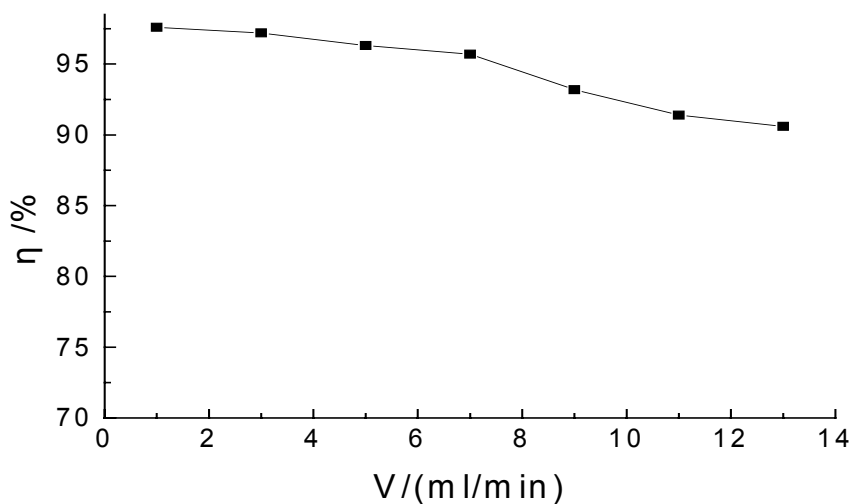


图4-2 银富集率与速度曲线图

由试验可知,当富集流速在7mL/min 时出现个小拐点,富集率很高,达到95.7%,当富集流速小于5mL/min内富集效果差别不大,大于5mL/min 时,则富集效果略有降低,而大于7mL/min时,富集效果降低很快,所以富集流速选择为5mL/min。

4.3 洗脱负载在阳离子交换纤维上的银的最佳洗脱液确定:

实验中分别采用质量分数为10% 硫代硫酸钠、20% 硫代硫酸钠、1mol/LHNO₃ 溶液、5mol/LHNO₃溶液、10% 硫代硫酸钠+1mol/LHNO₃溶液洗脱负载在阳离子交换纤维上的银,有关数据如表4-2所示。

表4-2 银洗脱率与洗脱液类型关系表

洗脱银溶液组合	洗脱率 (%)
10% 硫代硫酸钠	无效
20% 硫代硫酸钠	无效
1mol/LHNO ₃	84.4
5mol/LHNO ₃	91.2
10mol/LHNO ₃	91.8
10% 硫代硫酸钠+1mol/LHNO ₃	无效

实验中发现用不同质量分数的硫代硫酸钠溶液洗脱负载阳离子交换纤维上的银,发现阳离子交换纤维很快就由浅黄色变成黑色,并且溶液发出腐烂的臭味,而用强酸HNO₃洗脱,在浓度达到5mol/L 的时候,效果达到91.2%,再加大浓度,效果差别不大,所以选用5mol/LHNO₃的溶液作为银的洗脱液。

4.4 洗脱液洗脱负载在阳离子交换纤维上的银的最佳流速的确定

取50mL浓度为50g/mL 含银待测液调节至pH=3。以最佳流速5mL/min 流过柱。取10mL浓度为5.0mol/LHNO₃ 溶液以流速分别为1,3,5,7,9,11mL/min 洗脱柱。收集洗脱液,用pH=1的HNO₃ 25mL 清洗富集柱,收集洗脱流出液定容后用原子吸收分光光度计测定洗脱液中银浓度,用公式(2-3)和公式(2-4)分别计算银的洗脱率,回收率。

表4-3 银洗脱率与洗脱液流速关系表

洗脱流速V (mL/min)	Q ₀ (mg)	富集量Q ₁ (mg)	洗脱量Q ₂ (mg)	洗脱率 (%)	回收率 (%)
1	2500	2449.8	2234.2	91.2	89.4
3	2500	2448.6	2216.1	90.5	88.6
5	2500	2449.3	2206.8	90.1	88.3
7	2500	2447.6	2168.6	88.6	86.7
9	2500	2448.7	2113.2	86.3	84.5
11	2500	2448.4	2098.3	85.7	83.9
13	2500	2449.3	1963.6	80.1	78.5

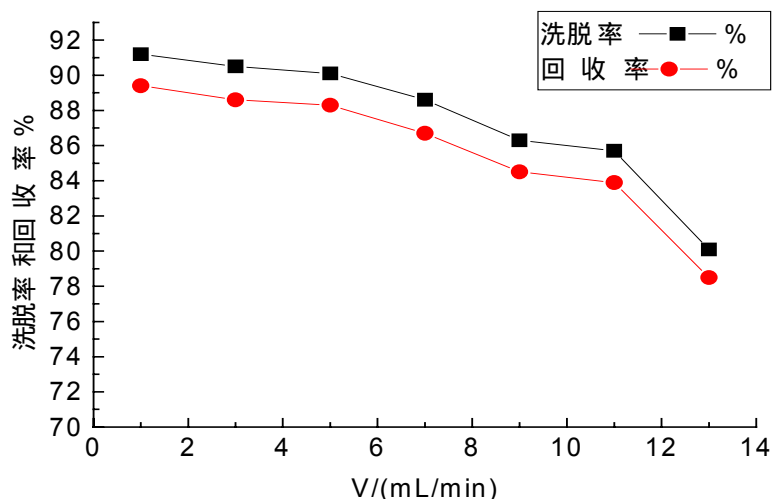


图4-3 银洗脱率、回收率与洗脱流速关系图

由上述结果显示，洗脱负载在阳离子交换纤维的银的效率受洗脱流速的影响，由于银洗脱效果不是很理想，所以应控制洗脱流速，以便取得更好的洗脱效果，本实验采用流速为2mL/min 来洗脱负载在阳离子交换纤维上的银。

4.5 静态情况下阳离子交换纤维富集银随时间变化的结果

移取25mL 浓度为100mg/L 银待测液于锥形瓶中,调节pH值约为3.0,加入阳离子交换纤维0.0500g,振荡不同的时间,分析水相中银的浓度,计算富集率，结果图4-4。

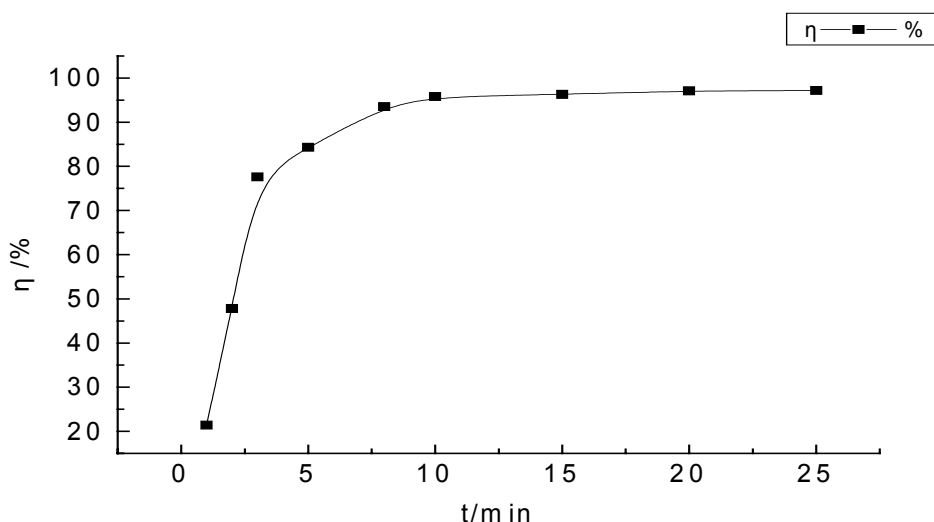


图4-4 阳离子交换纤维对银的富集率随时间的变化关系图

由图4-4可见，当阳离子交换纤维富集银的富集时间为10min 后,该阳离子交换纤维对

银的富集率超过95%，富集分离效果很好，富集速度非常之快。

4.6 温度对阳离子交换纤维富集银的影响

按前述的实验方法分别在15℃, 20℃, 25℃, 30℃, 35℃, 40℃测定该阳离子交换纤维对溶液中银离子的富集率, 结果见图4-5所示。

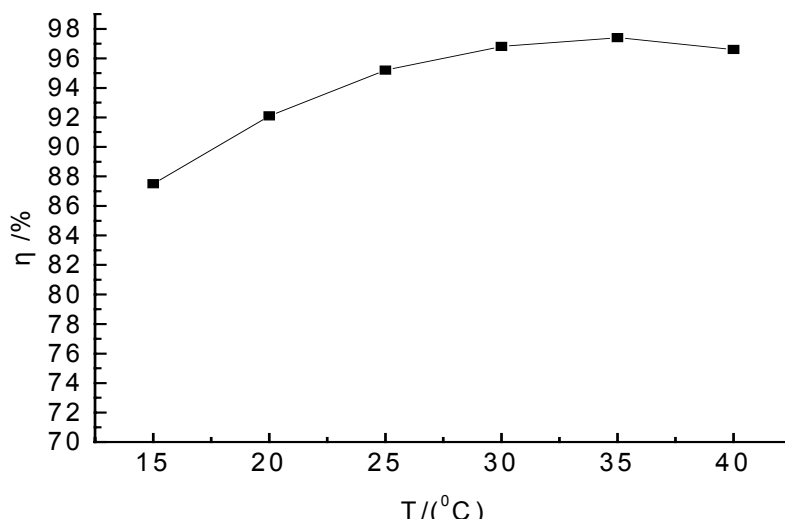


图4-5 溶液温度与阳离子交换纤维对银富集关系图

由图4-5可见，在较低温度下，该阳离子交换纤维对银富集率有些偏低，随着温度的升高，富集率逐渐升高并趋于平衡，总的来说，温度对该阳离子交换纤维吸附银的富集率没有明显的影响，25℃以上，富集率均达到94%以上，富集效果好，适合于在常温下操作使用。

4.7 阳离子交换纤维富集银的平衡富集容量

移取100mg/L的银标准溶液(足量),调节溶液的pH值为2,液相250mL,加入0.5000g处理过的干纤维,充分振动30min后静置24h,分析水相中银的浓度,计算出该阳离子交换纤维对银的工作交换容量495.8mg/g,也就是4.21mmol/g,结果接近产品全部交换容量(大于4.0mmol/g)。

4.8 阳离子交换纤维重复再生处理

将解吸后的阳离子交换纤维用0.1mol/LHNO₃溶液活化,则可再生,连续重复再生使用5次后富集富集效果还是很好.结果见图4-6。

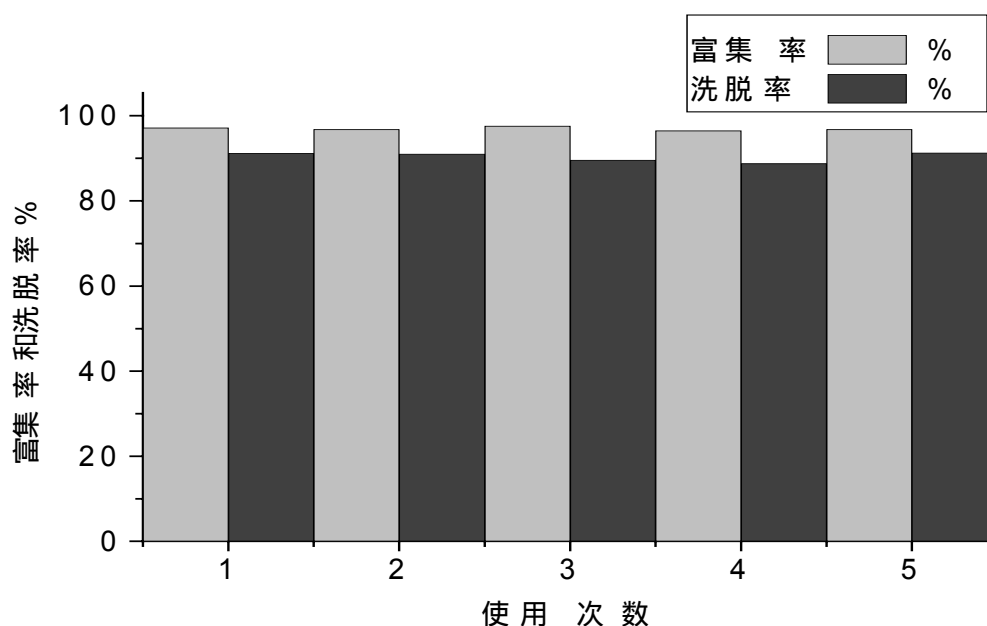


图4-6 阳离子交换纤维再生使用次数与富集率的关系图

由图4-6可知，该阳离子交换纤维第五次重复再生后的对银的富集及洗脱效果与第一次使用的富集效果及其洗脱效果相差细微，结果表明这种阳离子交换纤维可以再生和重复使用，其对银的富集性能和洗脱性能基本不变。

4.9 本章小结

(1)通过应用阳离子交换纤维对银的富集研究，发现该阳离子交换纤维对银离子具有良好的富集性能，其对银的平衡富集量达到495.8mg/g。

(2)测定了该阳离子交换纤维对银离子静态和动态富集分离性能。从测定结果看出,该阳离子交换纤维富集银的效果好,应用方便，易解吸,可多次再生使用。

(3)通过对溶液试样中银离子的富集试验,说明该方法对溶液中银离子的富集高,回收速度快，操作简便，适用于溶液中银离子的富集与分析测定。

第五章 实验讨论及结论

5.1 离子交换纤维对四种贵金属离子富集平衡所需时间的比较

新型离子交换纤维具有良好的亲水性和较大的表面积，对含贵金属离子的富集速度一般比较快，通过应用离子交换纤维对金、钯、铂、银等四种贵金属富集动力学研究，如图 5-1 可见，离子交换纤维对所选的四种贵金属进行富集，富集时间达到 10min 后，富集富集率均可达 97% 以上，30min 就可以到富集平衡，当然也可以看出阳离子交换纤维对银的富集相对偏低。

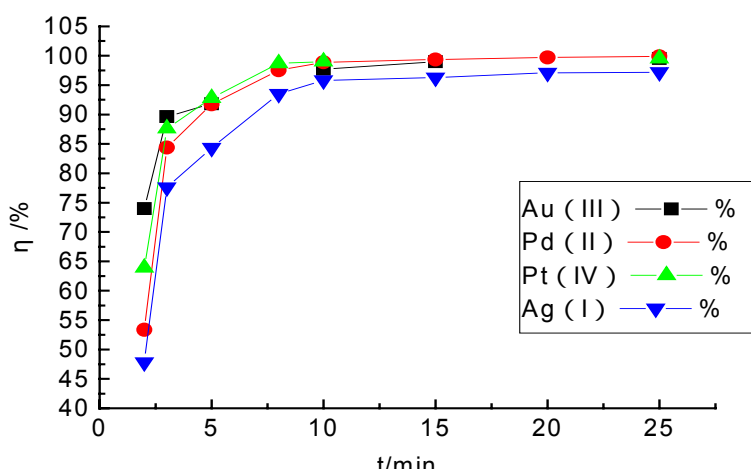


图 5-1 离子交换纤维 金、钯、铂、银四种离子富集率随时间的变化图

5.2 离子交换纤维富集贵金属离子的吸附反应方程的拟合

由图5-1可以看出，离子交换纤维对 AuCl_4^- 、 PdCl_4^{2-} 、 PtCl_6^{2-} 、 Ag^+ 吸附有较快的动力学速度，在开始富集的25min 就基本上达到平衡，新型离子交换纤维对金属离子在一定时间内均出现富集量极大值，其原因可能是在固液吸附中，既存在着吸附剂对溶质的吸附，也存在着对溶剂的吸附。在吸附的初始阶段，由于吸附剂对溶质的吸附速度大大快于其对溶剂的吸附，因而使溶液中溶质的浓度急剧下降，导致表观吸附量急剧上升。当吸附剂对溶质的吸附趋于平衡时，其对溶剂的吸附速度相对加快，使溶液中溶质的浓度相对上升，从而导致表观吸附量下降。当两种吸附的速度相同时，溶液的浓度不再发生变化，即表观吸附量不变，动力学曲线出现“平台” [70]。

如果以图5-1中相对应的数据与G.C.Boyd液膜扩散方程： $-\ln(1-F)=kt$ 进行拟合。可得图5-3的关系曲线。G.C.Boyd液膜扩散方程式中：

K——液膜扩散系数；

$$F=Q_t/Q_0 ;$$

Q_t ——反应时间为 t 时的吸附量(mg/g)；

Q_0 ——平衡时的吸附量(mg/g)；

T ——吸附时间(min)；

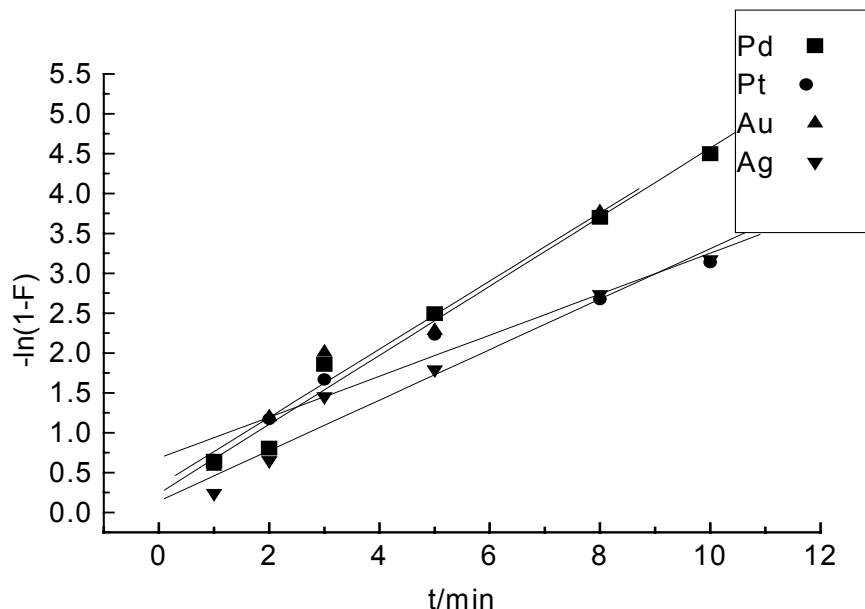


图5-2 吸附反应速率常数的测定

由图5-2可以看出， $-\ln(1-F)$ 与 t 之间呈良好的直线关系，说明液膜扩散是吸附的主控步骤^[71]，即离子交换纤维对 AuCl_4^- 、 PdCl_4^{2-} 、 PtCl_6^{2-} 、 Ag^+ 的吸附速度可由其液膜扩散方程表示，液膜扩散系数即可被看作是吸附速度常数。通过对图5-3的线性回归处理，可求得离子交换纤维对各离子的吸附速率常数 k ，结果见表5-1。

表5-1阴离子交换纤维吸附金、钯、铂、银速率常数

金属离子	AuCl_4^-	PdCl_4^{2-}	PtCl_6^{2-}	Ag^+
$K(\text{min}^{-1})$	0.04378	0.04234	0.02567	0.03167
相关系数 (%)	98.08	99.14	97.43	98.30

从 k 值可以看出阴离子交换纤维对三种离子的吸附速率常数大小为 $\text{AuCl}_4^- > \text{PdCl}_4^{2-} > \text{PtCl}_6^{2-}$ 。

5.3 离子交换纤维对四种贵金属离子动态富集受流速率影响的比较

对比研究流速对所选的四种贵金属富集分离的影响中发现,由图 5-2 可知,富集流速在 3mL/min 左右时,离子交换纤维对 AuCl_4^- , PdCl_4^{2-} , PtCl_6^{2-} , Ag^+ 等四种贵金属的富集率均在 97% 以上,说明其对贵金属的富集效果好,富集效果好,在流速大于 5mL/min 时, PdCl_4^{2-} 和 PtCl_6^{2-} 的富集效果不是很好,说明 PdCl_4^{2-} 和 PtCl_6^{2-} 受富集流速影响比较大。

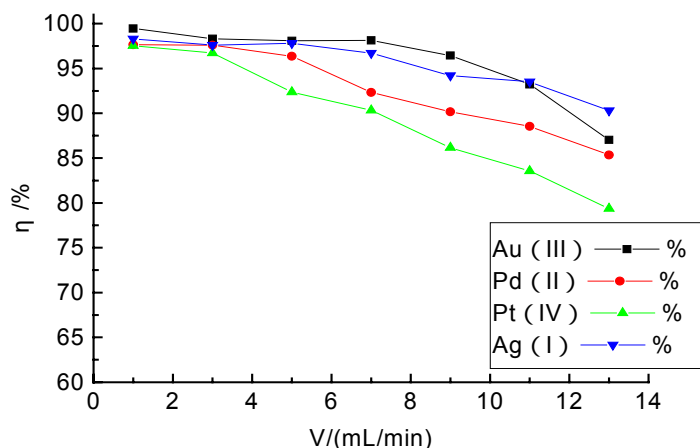


图 5-3 金、钯、铂、银四种离子富集率与富集速度关系图

5.4 结论

本论文通过采用新型离子交换纤维对金、钯、铂、银等四种贵金属进行富集分离研究,探讨离子交换纤维对贵金属离子富集分离的最佳工艺条件,寻找有效的洗脱溶液,并对离子交换纤维重复再生,及再生性能进行了研究,实验所得到的结论如下:

1. 阴离子交换纤维富集金的效果受温度的影响不大,在常温下,阴离子交换纤维富集金的速度快,富集流速在 7mL/min 情况下,富集率达到 98%以上;而且富集平衡容量大,工作交换容量达到 4.04mmol/g,结果比产品全部交换容量 (3.0mmol/g) 高,经初步推断是由于金离子被还原成黄金单质的缘故。研究还表明,载金阴离子交换纤维用质量分数 1% 的硫脲和 1mol/L 盐酸混合液可以定量的洗脱,洗脱效果很好,在洗脱速度为 5mL/min 的情况下,洗脱率达到 95%以上。

2. 阴离子交换纤维富集分离钯的研究。结果表明:在 pH 为 2,最佳流速为 5mL/min 的情况下,钯的富集率达到 96%以上,工作交换容量达到 2.62mmol/g,且其富集效果不受其它共存金属阳离子的影响,但是溶液中氯离子浓度对钯的富集分离效果有明显的影响;研究还表明:载钯阴离子交换纤维用质量分数 1% 硫脲和 2mol/L 盐酸混合液可以定量的洗脱,洗脱效果很好,在洗脱速度为 3mL/min 情况下,洗脱率达到 97%以上。

3. 阴离子交换纤维富集分离铂的研究。结果表明:在 pH 为 2.5,最佳流速为 3mL/min

的情况下, 铂的富集率达到 96% 以上, 该阴离子交换纤维富集铂的工作交换容量达到 2.47mmol/g, 且其富集速度很快, 30 分钟就能达到富集平衡; 研究还表明: 负载铂的阴离子交换纤维用质量分数 5% 硫脲和 2mol/L 盐酸混合液可以定量的洗脱, 洗脱效果很好, 洗脱速度为 3mL/min 情况下, 洗脱率达到 96% 以上。

4. 阳离子交换纤维富集分离银的研究。结果表明: 在 pH 为 3, 最佳流速为 5mL/min 的情况下, 银的富集率达到 96% 以上, 该阳离子交换纤维富集银的工作交换容量达到 4.21mmol/g, 结果接近产品全部交换容量 (大于 4.0mmol/g), 且其富集速度很快, 10 分钟后银的富集率超过 92%; 研究还表明: 负载银的阳离子交换纤维用 5mol/LHNO₃ 的溶液可以定量的洗脱, 洗脱效果很好, 在洗脱速度为 2mL/min 情况下, 洗脱率达到 90% 以上。

5. 富集范围宽。本试验所选用的四种贵金属离子在这新型离子交换纤维上都有不同程度富集。

6. 新型离子交换纤维性能稳定, 容易再生, 可重复多次使用, 经实验发现, 该新型离子交换纤维重复使用五次以上, 其对贵金属的富集和洗脱性能基本变化不大。

5.5 建议

新型离子交换纤维是一种良好的离子交换剂, 可以定量富集溶液中多种微量贵金属离子, 它具有富集倍数大, 效率高, 速度快, 洗脱性能好, 操作方便, 可多次重复再生使用、易于推广等优点。当然在实验中还存在一些问题有待研究:

(1) 进一步寻找洗脱溶液, 对于某些贵金属来说, 洗脱液对贵金属的洗脱速度要求高, 流速大的情况下, 洗脱效果不理想, 例如铂, 静态情况下, 洗脱液对负载在离子交换纤维上的铂的洗脱效果很好, 但是在动态的洗脱速率并不大, 这就影响了离子交换纤维的进一步应用和推广, 所以还需进一步试验, 继续寻找效果更好的洗脱液, 以便改善洗脱效果, 从而提高回收因子。

(2) 新型离子交换纤维对贵金属离子选择性富集分离有待进一步研究。

(3) 工业应用模式和实际应用研究以及在冶炼贵金属过程中应用方面有待进一步研究。

(4) 新型离子交换纤维对贵金属离子再生过程反应动力学模型有待进一步研究。

参考文献：

- [1] 余建民.贵金属分离与精炼工艺学[M].北京：化学工业出版社，2006:1
- [2] 陈景,张永俐,李关芳.贵金属-周期表中一族璀璨的元素[M].北京：清华大学出版社,2002：1
- [3] 黎鼎鑫，张永俐，袁弘鸣.贵金属材料学[M].长沙：中南工业大学出版社，1991:21
- [4] 陈景,张永俐,李关芳.贵金属-周期表中一族璀璨的元素[M].北京：清华大学出版社,2002:2
- [5] 周全法，尚通明.废旧家电与材料的回收利用[M].北京：化学工业出版社，2004:43
- [6] 王永录，刘正华.金、银及铂族金属的回收[M].中南大学出版社，2005
- [7] 王淑玲.铂族金属资源的现状及对策研究[J].中国地质，2001,28(8):23-27
- [8] 张光弟,毛景文,熊群尧.中国铂族金属资源现状与前景[J].地球学报，2001,22(2):107-110
- [9] 卢宜源.贵金属冶金学[M].北京：中南工业大学出版社，1985
- [10] 姚玉田.贵金属冶金学[M].长春:东北大学出版社，1993
- [11] 余建民.贵金属萃取化学[M].北京:化学工业出版社,2005:2
- [12] 余建民.贵金属分离与精炼工艺学[M].北京：化学工业出版社，2006:68
- [13] 卢宜源，宾万达.贵金属冶金学[M].长沙:中南工业大学出版社.1994:475
- [14] 刘时杰.铂族金属冶金学[M].北京:冶金工业出版社,2001:361-369
- [15] 周春山,丁长兴,严纪良等.化学分离富集方法及应用[M].长沙:中南工业大学出版社,1996
- [16] A.Warshawsky.South African Patent Application [M].1971:471-563
- [17] R.R.Grinstead. Final Report by the Dow Chemical Co. On contract no. 14-12-808 to the Water Quality Office of U.S. Environmental Protection Administration.January 1971:71-5637
- [18] R.Kroebel and A.Meyer. West German Patent Application[M].1971
- [19] J.L.Cortina,et al.Ion Exchange and Solvent Extaction.J.A.Marinsky and Y.Marcus,Eds. New York.vol.15ch5.1997
- [20] 马荣骏.离子交换在湿法冶金中的应用[M].北京:冶金工业出版社,1991.196-276
- [21] 曾汉民.功能纤维[M].北京:化学工业出版社，2004
- [22] 吴兴惠.无机抗菌材料及应用[J].云南大学(自然科学版)，2002,24(1A):1-10
- [23] F.M.Ford，W.P.Hall. USP.2482755(1947)
- [24] J.D.Guthrie.Text.Res.J.1947:17-625
- [25] 西野敦.生活环境净化触媒[J].化学工学，1995:1
- [26] 西野敦.臭气的研究[J].脱臭技术，1995:17
- [27] 燃化科技资料[M].东京:1973

- [28] 日本专利 JP49-103893
- [29] 曾汉民,于卫红.离子交换与吸附[M].长沙:中南工业大学出版社,1987
- [30] 曾汉民,陆耘,朱世平.离子交换与吸附[M].长沙:中南工业大学出版社,1990
- [31] M.P.Zverev,Chemosovptive Fibres,Khimiya,Moscow,1981,191
- [32] L.A.Wolf,Fibres of ificproperties,Khimiya,Moscow,1980,240
- [33] Z.A.Rogowin,L.S.Galbraich,Die chemische Behandlung and Modi--fuzierung derZellulose,Thiee,Stuttgart,1983,13
- [34] V.S.Soldatov,A.A.Shunkevich,G.LSergeev,React.Polym.,1988,7,159
- [35] N.LShcherbinina, G.VMyasoedoba, S.B.Savvin, Zh.Anal.Khin,1988
- [36] S.Kuwabara, T.Suchir, Kenkyu. Hokoku-SeniKobumshi[J] ZairyoKenkyusho,1990
- [37] 原思国,王毅,兰书琴,林昆华.中国发明专利 , 95116025.7
- [38] 原思国.中山大学博士论文(1999)
- [39] 周韶箕.离子交换与吸附[M].长沙:中南工业大学出版社,1987,5:51-59
- [40] Soldatov, V.S.; Sergeev, G.L; Zh. Prilk.Khim. 1991 , 64 (12), 2506
- [41] 曾汉民,丛广民,郭锡坤.合成纤维工业[M].1982,6(4):35-38
- [42] 曾汉民,于卫红.离子交换与吸附[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1987,(4):1
- [43] 曾汉民,于卫红.水处理技术[M].1987 , 13(1):1
- [44] 曾汉民,于卫红.水处理技术[M].1987 , 13(2):67
- [45] Zeng Hanmin,Yu Weihong,Jater Treatmint[J].1988,3(1):26
- [46] 周定怀, 邓琼, 曾桂生等.阴离子交换纤维在甘蔗糖汁脱色中的应用研究[J].广西蔗糖, 2004,34(1):41-45
- [47] 李佩艳,仇农学.离子交换纤维吸附去除浓缩苹果汁中总酚的研究[J].陕西师范大学学报(自然科学版), 2005,33(1):94-99
- [48] 陆耘,汤丽鸳,曾汉民.离子交换与吸附[J].离子交换纤维, 1987,(5):12
- [49] 陆耘,汤丽鸳,曾汉民.合成纤维工业[M].北京:中国石化出版社,1988
- [50] 陆耘,汤丽鸳,曾汉民.离子交换与吸附[J].离子交换纤维, 1993,9(5):433
- [51] 余建民.贵金属萃取化学[M].北京:化学工业出版社.2005
- [52] 李明愉, 曾庆轩, 冯长根. 强碱性离子交换纤维的结构与性能[J].材料科学与工艺, 2006(1)
- [53] 李鑫,曾庆轩,冯长根.离子交换纤维对偏二甲肼的吸附性能[J].工程学报, 2006(1)
- [54] 孙振环,曾庆轩. 弱碱性离子交换纤维的制备及机理研究[J].中国科技信息, 2006(4)
- [55] 周从章,李明愉,曾庆轩.离子交换纤维对重金属的吸附研究[J].环境污染治理技术与设备, 2003,4(7):26-28
- [56] 邓琼,曾庆轩,冯长根.阴离子交换纤维的制备及吸附Cr 性能研究[J].合成纤维工业, 2005,28(1):1-4

-
- [57] 张春霞,原思国,杨放怀.离子交换纤维对Cr(VI)的吸附[J].化工环保,1994(14):255-257
 - [58] 张华,胡灵,张兴祥等.聚苯乙烯基离子交换纤维去除铅离子的应用研究[J].环境污染与防治,1997,19(2):5-7
 - [59] 汤丽鸳,刘宁,符若文.功能纤维处理含铬废水的初步研究[J].环境技术,2001,4:42-47
 - [60] 李健,徐羽梧,董世华,李红.利用硫化棉纤维的吸附选择性回收金[J].离子交换纤维,2004,9(3)
 - [61] 余建民.贵金属萃取化学[M].北京:化学工业出版社,2005:64
 - [62] 王中卫,王世颖,张书圣.黄金提取技术研究进展[J].青岛化工学院学报,2000,21(2),108
 - [63] 王忠玉,姚重华.水环境的金属污染[M].北京:海洋出版社,1987,70
 - [64] 刘建,李英.金矿成矿流体中金稳定迁移的形态类型探讨[J].西安工程学院学报,2000,3,V22,Nov:42-45
 - [65] 邱陵,贾东方,原纪炳.金的离子交换与吸附化学[J].化学学报,1988,46:433.
 - [67] 王方.当代离子交换技术[M].北京:化学工业出版社,1993.
 - [68] Kononov, KholmogorolAG, Mikhlina GV.Palladium sorption on vinylpyridine ion exchanger from chloride solutions from spent catalysts [J].Hydrometallurgy,1998,48:65-72
 - [69] 谭庆麟,阙振寰.铂族金属[M].北京:冶金工业出版社,1990
 - [70] 刘清明,赵晓光,郭伊荐.8-羟基喹啉纤维柱分离富集 ICP-AES 测定多种元素[J].分析测试学报,1996,15(1):67-70.
 - [71] 何焕杰,王秀杰,杨子超等.D-380 大孔弱碱树脂吸附铈的传质动力学研究[J].陕西师范大学学报,1994(2):23-26

致谢

借论文完成之际，我谨向导师何星存教授致以最衷心的感谢。感谢何老师三年来对我研究工作的认真细致的指导和全力支持，以及在生活上无微不至的关心。何老师对本论文的悉心指导，开阔了我在科研方面的思维和眼界，同时他严谨的科研态度，诲人不倦的师德让我受益匪浅，永远值得我学习。

同时还要感谢黄智副教授和陈孟林教授，感谢他们在学习上对我的点拨，在论文完成过程中对我的指导。此外，还要感谢蒋治良教授、陈春强老师、赵树林教授、邓必阳教授、田建娥副教授、黄道鸣老师、李晓红老师、丘桂凯老师以及化学化工学院和环境与资源学院的全体领导和老师，感谢他们多年来对我的指导和帮助。

三年的研究生生活，除了学识的进步和品格的成熟，最大的收获莫过于结识了一群可敬可爱的师姐、同学、师弟和师妹。他们是：宋少华、王全喜、蒙昌宇、李险峰、许秋梅和王娜等同学，王越川、陈洁、覃强、刘芹、秦学忠、王亮、李玉英、林素梅和麦进琳、林建超等师弟、师妹，梁伟夏、安婧、刘昕、林香凤等师姐。

感谢我的父母和我的家人，感谢李荣阿姨和我的朋友，多年来他们都一直支持我的求学。

特别感谢广西桂林正瀚科技有限公司给我提供离子交换纤维。

莫招育

2007年5月 广西 桂林