

引文格式:刘平,吕国志,张延安,等. 镓印迹树脂合成及其在铝土矿溶出液中的吸附性能[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(6): 105–112.

LIU Ping, LYU Guozhi, ZHANG Ting'an, et al. Synthesis of gallium imprinted resin and its adsorption performance in bauxite leaching solution[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(6): 105–112.

镓印迹树脂合成及其在铝土矿溶出液中的吸附性能

刘 平, 吕国志, 张延安, 杨 超, 王 松

(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

[摘 要] 针对目前镓提取效率低的问题,本研究以壳聚糖为载体,通过戊二醛的交联反应,接枝丙烯酸功能单体,同时结合离子印迹技术,合成了对镓具有良好吸附性能的镓印迹壳聚糖树脂,并借助 FT-IR 光谱和扫描电镜表征树脂表面的官能团和形貌,通过吸附试验研究了该合成树脂在模拟溶出液中的吸附动力学过程,溶液 pH 及竞争离子对树脂吸附性能的影响,及合成树脂的重复利用性。结果表明,镓印迹树脂表面形成粗糙多孔的结构;该树脂对镓的吸附符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温模型,吸附过程是以化学吸附控制为主的单分子层吸附,饱和吸附容量为 $16.28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;该树脂的最佳使用 pH 值范围为 5~7;镓相对于钒和铝的选择性系数分别为 12.50 和 9.87,表现出较好的镓吸附性能;该树脂在吸附和解吸循环重复七次后,吸附容量依旧保持在原来的 80%,具有较好的重复利用效果。

[关键词] 镓提取; 铝土矿溶出液; 壳聚糖; 物理化学改性; 离子印迹技术; 选择性吸附; 吸附模型; 重复利用性

[中图分类号] TF843.1; TF821 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)06-0105-08
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.06.012

镓在自然界中主要以类质同象的形式存在于矿物晶格中,几乎不存在独立的矿床。镓的物理化学性质和铝、锌等金属极其相似,所以在矿床中的富集与铁、锌和铝等资源有关,常常赋存在铝土矿、铅锌矿和一些煤矿中,而镓在其他金属矿床中的含量较低,同时分布较为分散,故而镓的提取非常困难^[1]。目前,世界上约 90% 的镓是从炼铝工业的副产物中回收^[2],作为氧化铝工业的伴生产品,常见的镓提取方法包含化学沉淀法^[3-5]、萃取法^[6-7]和树脂吸附法^[8-11]等,这些方法中存在铝酸钙残渣产量大、镓提取效率低等问题,因此亟需开发高效镓提取方法^[12]。

目前采用树脂将镓从拜耳法母液中吸附分离是

较理想的镓提取方法,树脂吸附法具有绿色无污染、操作简单流程短、选择性高、成本低等优点。吸附法通过材料表面官能团与溶液中的镓离子发生螯合反应固化为螯合物,从而实现分离。吸附材料的官能团有多种类型,如—OH 基团、—COOH 基团、—NH₂ 基团等^[13-15]。壳聚糖是一种广泛存在于虾蟹壳中的生物高分子多糖,作为一种环境友好型材料,其分子链上有大量的自由氨基(—NH₂)和羟基(—OH),对金属离子具有离子交换和螯合吸附作用,在吸附领域中具有很好的应用前景。然而,壳聚糖存在目标金属离子选择性低、性能不稳定、适用 pH 范围窄等缺陷,制约了其应用与发展。因此,近年来众多科学研究者致力于通过对壳聚糖的物理化学改性来改善其缺点,主要方法有功能化改性、交联改性和接枝改性等^[16-18]。通过对壳聚糖分子上的氨基和羟基等基团进行交联和接枝以形成稳定的配合结构,提高壳聚糖机械性能和吸附性能,增强其对特定目标离子的吸附效果。

[收稿日期] 2024-07-12 [修订日期] 2024-08-25

[录用日期] 2024-08-30 [出版日期] 2024-12-01

[第一作者] 刘平(1999—),男,硕士研究生,主要研究方向为湿法冶金。

[通信作者] 吕国志(1981—),男,教授,博士生导师,主要从事加压湿法冶金,非传统冶金资源清洁利用,冶金过程多相反应动力学等方面的研究。

离子印迹技术是一种在印迹聚合物上形成具有特定识别点位及三维立体结构,对目标离子具有特异性识别的技术。离子印迹聚合物的制备是以特定的目标离子为模板离子,选用能与模板离子产生相互作用力的功能单体,在交联剂和引发剂作用下进行交联聚合,最后用洗脱剂将模板离子从聚合物中洗脱,在离子印迹聚合物中得到与模板离子在空间上相匹配,并与模板离子专一结合的印迹位点^[19]。形成的印迹位点由于具有记忆效应,可选择性地与模板离子结合,对模板离子具有专一性的识别能力。因此离子印迹技术在科学研究过程中受到越来越多的青睐。例如国内外学者将离子印迹法应用到壳聚糖上对 Cu^{2+} ^[20]、 Cd^{2+} ^[21]、 Ni^{2+} ^[22] 等金属离子进行吸附研究,有效提高了印迹壳聚糖对金属离子的识别性,具有良好的应用前景。

本文基于壳聚糖为载体,通过戊二醛的交联反应,接枝丙烯酸功能单体,同时结合离子印迹技术,制备了镓印迹壳聚糖树脂;并对合成的树脂进行表征,通过吸附试验探究了该树脂对镓的吸附性能和吸附机理,以及该树脂的选择性与重复利用性能。

1 试验

1.1 试验试剂及仪器

1) 试剂。壳聚糖(脱乙酰度 $\geq 95\%$),阿拉丁化学有限公司;丙烯酸,阿拉丁化学有限公司;氧化镓(99.99%),阿拉丁化学有限公司;过硫酸铵(99.99%),阿拉丁化学有限公司;戊二醛,阿拉丁化学有限公司;氢氧化钠,中国国药化学试剂有限公司;氢氧化铝,中国国药化学试剂有限公司;盐酸,中国国药化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。

2) 仪器。LWO-B 型水浴恒温振荡器,上海龙跃仪器设备有限公司;NICOLET6000 型傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞公司;5110 型全谱直读等离子体发射光谱仪,美国 Agilent 公司;JSM-5800 型扫描电子显微镜,日本 Jeol 公司。

1.2 溶液配制

配置本文所需要的溶液,配置方法如下:①称取 0.269 g Ga_2O_3 于小烧杯中,加入适量 NaOH 溶液,加热溶解后,定容至 1 L 容量瓶中,即得到 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的镓溶液,不同 pH 值的镓溶液可通过 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液来调制;②称取

0.269 g Ga_2O_3 、0.357 g V_2O_5 、0.578 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ 于小烧杯中,加入适量 NaOH 溶液,加热溶解,定容至 1 L 容量瓶中,即可得到浓度均为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ga(Ⅲ)/V(V)/Al(Ⅲ)多元体系混合液;③称取 258 g NaOH、335 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 0.269 g Ga_2O_3 于 1 L 烧杯中,加入适量的水,加热煮沸直至烧杯中的固体完全溶解,溶液澄清透明,冷却至室温后,定容至 1 L 容量瓶中,即可配置含 Ga(Ⅲ) $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、Al(Ⅲ) $120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、碱浓度为 $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟溶液。

1.3 镓印迹壳聚糖树脂的制备

镓离子在不同 pH 值溶液下的存在形式不同,酸性条件为阳离子,碱性条件下为阴离子。在 pH 值大于 9 时,镓以 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 形式存在。

配制一定浓度的 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 溶液 70 mL,加入 1 g 壳聚糖,搅拌均匀后加入 1.5 mL 丙烯酸,在 50°C 下搅拌一段时间,直至溶液澄清透明。然后加入一定量的引发剂过硫酸铵,于 75°C 下反应 0.5 h。将溶液冷却,加入 1 mL 戊二醛于 50°C 反应 4 h,冷却至室温抽滤,依次用无水乙醇和蒸馏水洗涤,最后用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸洗脱模板离子 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$,用蒸馏水洗涤至中性后烘干,即可得到镓印迹壳聚糖树脂。

未印迹树脂的制备步骤与上述方法一致,只是在制备过程中不加入模板离子 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 。

1.4 镓印迹壳聚糖树脂的表征

采用日本 JSM-5800 型扫描电子显微镜(SEM)观察镓印迹树脂的表面微观形貌(加速电压为 0.1~30 kV);采用美国 NICOLET6000 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析树脂的官能团种类。

1.5 吸附试验

准确称取 50 mg 树脂置于振荡瓶中,然后向其中加入 20 mL 配置好的模拟溶液,在 25°C 条件下于恒温振荡器中震荡,一段时间后过滤,测定滤液中镓的浓度。吸附容量 Q_e 按式(1)计算;分配系数 K_d 按式(2)计算;选择吸附系数 K 按式(3)计算。

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

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{C_e W} \quad (2)$$

$$K = \frac{K_{da}}{K_{db}} \quad (3)$$

式中: Q_e 为平衡吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 为吸附前浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为吸附后浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液体

积, L ; W 为树脂质量, g ; K_{da} 为 a 的分配系数; K_{db} 为 b 的分配系数。

1.5.1 吸附动力学试验

准确称取 50 mg 树脂置于振荡瓶中, 然后向其中加入 20 mL 配置好的模拟溶液, 在 25 °C 条件下, 分别振荡 1 min、2 min、5 min、10 min、20 min、40 min、60 min、90 min、120 min、240 min 后过滤, 测定吸附后溶液中镓的浓度。树脂的吸附机理按准一级吸附动力学方程式(4)和准二级吸附动力学方程式(5)计算。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 k_2} + \frac{t}{Q_e} \quad (5)$$

式中: Q_e 为平衡吸附容量, $mg \cdot g^{-1}$; Q_t 为 t 时刻的吸附容量, $mg \cdot g^{-1}$; k_1 为准一级吸附速率常数; k_2 为准二级吸附速率常数。

1.5.2 等温吸附试验

准确称取 50 mg 树脂置于振荡瓶中, 然后向其中加入 20 mL 镓初始浓度 50 ~ 300 $mg \cdot L^{-1}$ 的模拟溶液, 密封摇匀后, 将振荡瓶置于 25 °C 恒温振荡器中 4 h 后过滤, 测定滤液中镓的浓度。吸附剂和吸附质之间的吸附过程通过 Langmuir 方程式(6)、Freundlich 方程式(7)和 Temkin 方程式(8)计算。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{k_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (6)$$

$$\ln Q_e = \ln k_F - \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (8)$$

式中: C_e 为平衡浓度, $mg \cdot L^{-1}$; Q_m 为饱和吸附容量, $mg \cdot g^{-1}$; Q_e 为平衡吸附容量, $mg \cdot g^{-1}$; k_L 为 Langmuir 吸附平衡常数; k_F 为 Freundlich 吸附平衡常数; n 为常数。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 FT-IR 分析

对壳聚糖、镓印迹壳聚糖树脂和未印迹树脂进行了红外光谱分析, 结果如图 1 所示。从图中可以看出, 相较于壳聚糖的红外光谱, 镓印迹壳聚糖树脂和未印迹树脂在 1 706 cm^{-1} 处均出现了 C=O 的伸缩振动峰, 且在 1 651 cm^{-1} 处的峰消失, 这是丙烯酸

中的 C=C 双键与交联剂发生反应, 表明在戊二醛的作用下, 丙烯酸成功接枝到壳聚糖上。与壳聚糖的红外光谱相比, 在镓印迹壳聚糖树脂的红外谱图中 1 072 cm^{-1} 处的峰是 C—O—C 的伸缩振动峰, 1 552 cm^{-1} 处出现的新峰, 属于 N—H 弯曲振动, 说明丙烯酸、戊二醛与壳聚糖共同发生反应, 镓印迹树脂成功制备。

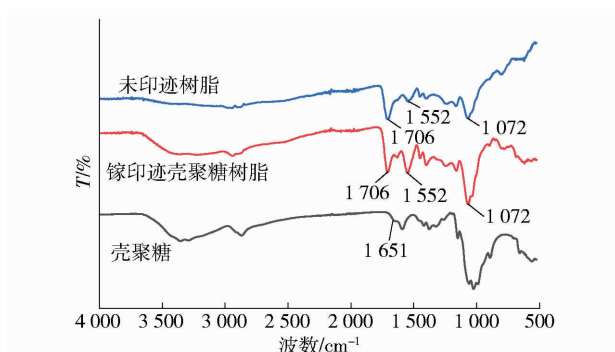


图 1 壳聚糖、镓印迹壳聚糖树脂和未印迹树脂的红外光谱

Fig.1 Infrared Spectra of chitosan, gallium-imprinted chitosan resin and non-imprinted resin

2.1.2 SEM 分析

镓印迹壳聚糖树脂和未印迹树脂的扫描电镜图

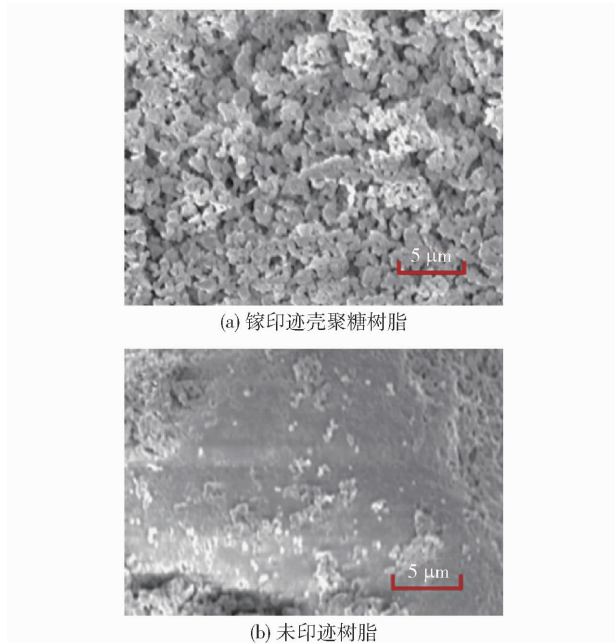


图 2 镓印迹壳聚糖树脂和未印迹树脂的扫描电镜图

Fig.2 Scanning electron microscopy of gallium-imprinted chitosan resin and non-imprinted resin

如图2所示。从图中可以看到,镓印迹壳聚糖树脂与未印迹树脂的表面形貌区别显著。镓印迹壳聚糖树脂表面显示出粗糙多孔的结构,而未印迹树脂表面相对平滑,这可能是由于戊二醛的交联,减少了壳聚糖分子之间的间距,从而形成一个紧凑致密的结构。而镓印迹壳聚糖树脂由于酸洗脱过程中去除了模板离子,留下了记忆空穴,从而导致表面形成粗糙多孔的结构。

2.2 镓印迹壳聚糖树脂对镓的吸附行为研究

2.2.1 pH 值对吸附性能的影响

在化学吸附过程中,pH 值对金属离子的吸附效果影响显著,在不同 pH 值条件下,镓可能形成不同的离子形式,从而影响镓离子与树脂的结合。pH < 3 时,溶液中镓的存在形态主要以 Ga^{3+} 为主;3 < pH < 5 时,溶液中镓的存在形态主要以 $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$ 为主;5 < pH < 7 时,溶液中镓的存在形态主要以 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 为主;当 pH > 9 时,镓主要以 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 的形式存在。为考察 pH 对树脂吸附性能的影响,配制不同 pH 值条件下浓度均为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的镓单一体系溶液进行吸附试验,结果如图3所示。

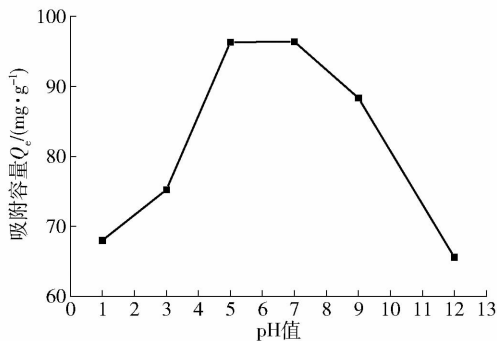


图3 pH 值对镓印迹树脂吸附性能的影响

Fig. 3 Effect of pH on the adsorption performance of gallium imprinting resin

从图中可以看出镓印迹树脂在 pH 值 1 ~ 12 范围内对镓的吸附情况。随着 pH 值的增加,镓印迹树脂对镓的吸附容量先增加后减少,当 pH = 5 ~ 7 时,镓印迹树脂对镓的吸附容量达到最大,此时吸附容量为 $96 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,镓印迹树脂在高酸或高碱条件下吸附效果均有所下降。这可能是因为在强酸性环境中,镓主要以 Ga^{3+} 的形式存在,溶液中含有大量的 H^+ 会占据树脂吸附点位,从而导致树脂的吸附性能降低,在高碱环境中,镓主要以 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 的形式存在,易与溶液中的 OH^- 形成静电排斥作用,从而降

低树脂的吸附效果。

2.2.2 选择性考察

为了评价镓印迹树脂和未印迹树脂对镓的选择性,选择 V(V) 和 Al(III) 作为竞争吸附离子,配制各离子浓度均为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ga(III)/V(V)/Al(III) 多元体系混合液,进行了竞争吸附试验。结果如图4所示,从图中可明显看出,镓印迹树脂对镓离子的选择性明显高于未印迹树脂。由于印迹与未印迹树脂都接枝了功能单体丙烯酸,根据软硬酸碱理论,丙烯酸与 Ga 产生相互作用力大于 V、Al,优先与镓配位,所以未印迹树脂也具有一定选择性,但远低于镓印迹树脂。

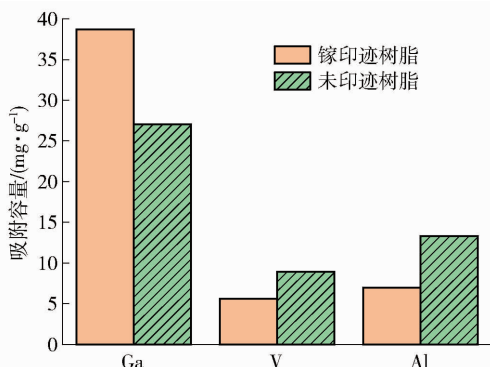


图4 镓印迹树脂和未印迹树脂对不同金属离子的吸附性能

Fig. 4 Adsorption performance of gallium imprinted resin and un imprinted resin for different metal ions

由图4的数据计算出镓印迹树脂和未印迹树脂对各离子的分配系数、选择性系数和选择性因子,结果如表1所示。在混合溶液中镓印迹树脂对 V(V) 和 Al(III) 的分配系数远低于对镓的分配系数 (K_d)。镓印迹树脂对 V(V) 和 Al(III) 的选择性系数 K 分别为 12.50 和 9.87,与未印迹树脂相比,选择性系数显著提升,这表明镓印迹树脂对镓离子具有更高的吸附容量和更好的选择性能。

2.2.3 吸附动力学

图5所示为镓印迹树脂(a)和未印迹树脂(b)的吸附容量随时间的变化。从图中可以看出,镓印迹树脂和未印迹树脂对镓的吸附容量皆表现为先增加后稳定的趋势,前期吸附速率较快,120 min 时基本达到吸附平衡。此时,镓印迹树脂的平衡吸附容量为 $12.79 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,未印迹树脂的吸附容量为 3.5

表 1 镓印迹树脂和未印迹树脂对金属离子的吸附性能

Table 1 Adsorption properties of gallium imprinted resin and non imprinted resin for metal ions

树脂	参数	Ga(Ⅲ)	V(Ⅴ)	Al(Ⅲ)
镓印迹树脂	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	38.70	5.58	6.94
	分配系数 K_d	0.375	0.030	0.038
	选择性系数 K		12.50	9.87
未印迹树脂	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	27.07	8.94	13.29
	分配系数 K_d	0.204	0.050	0.080
	选择性系数 K		4.08	2.55

力学参数如表 2 所示。

表 2 动力学方程拟合结果

Table 2 Fitting results of kinetic equation

方程	参数	镓印迹树脂	未印迹树脂
准一级动力学方程	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	12.39	2.92
	k_1	0.076	0.09
	R^2	0.95	0.93
准二级动力学方程	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	13.59	3.24
	k_1	0.008	0.03
	R^2	0.98	0.97

镓印迹树脂准一级吸附动力学方程和准二级吸附动力学方程拟合度分别为 0.95 和 0.98, 未印迹树脂准一级吸附动力学方程和准二级吸附动力学方程拟合度分别为 0.93 和 0.97, 准二级动力学方程对吸附过程的拟合程度更高。说明印迹树脂和未印迹树脂对镓的吸附过程可以用准二级动力学方程进行描述, 吸附过程是以化学吸附控制为主, 溶液中镓离子的浓度对吸附过程的影响更大。因此, 推测镓印迹树脂和非印迹树脂对镓的吸附过程分为以下三个阶段: 第一阶段为吸附的开始阶段, 此阶段镓离子主要集中在树脂的表面, 吸附容易进行, 因此吸附速率快; 第二阶段是镓离子通过树脂的孔隙向内部扩散阶段; 第三阶段是吸附平衡阶段, 此时因溶液中镓离子的浓度减少导致内部扩散作用减弱, 并且树脂的吸附点位基本饱和, 因此树脂吸附容量不再增加, 吸附趋于平衡。

2.2.4 吸附等温曲线

配置镓初始浓度为 50、100、150、200、250、300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟溶液, 各取 20 mL 置于 6 个振荡瓶中, 加入准确称取质量为 50 mg 的镓印迹树脂, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下于水浴恒温振荡箱中进行吸附至平衡, 对得到的数据绘制吸附等温曲线, 结果如图 6 所示。

为了进一步考察吸附行为, 通过 Langmuir、Freundlich、Temkin 等温模型进行拟合, 详细参数列于表 3。镓印迹树脂的 Langmuir 吸附等温模型的相关系数 R^2 为 0.97, Langmuir 吸附等温模型对吸附过程的拟合程度最高, 说明 Langmuir 方程更适合描述镓印迹树脂对镓的吸附过程, 即镓印迹树脂对镓的吸附过程可以看作是单分子层吸附。通过 Langmuir 吸附等温模型拟合计算得到镓印迹树脂的饱和吸附量为 16.28 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

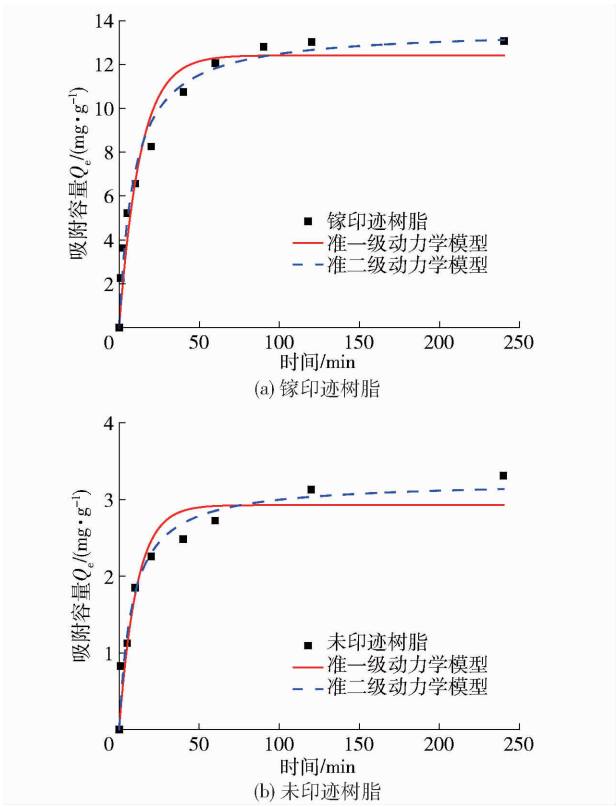


图 5 镓印迹树脂和未印迹树脂的吸附动力学曲线

Fig. 5 Adsorption kinetic curves of gallium imprinted resin and non imprinted resin

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 镓印迹树脂的吸附容量远大于未印迹树脂的吸附容量。

吸附动力学研究对深入理解吸附机理具有重要意义。为研究镓印迹树脂和未印迹树脂对镓的吸附过程机理, 采用准一级动力学方程和准二级动力学方程拟合吸附过程。镓印迹树脂和未印迹树脂的动

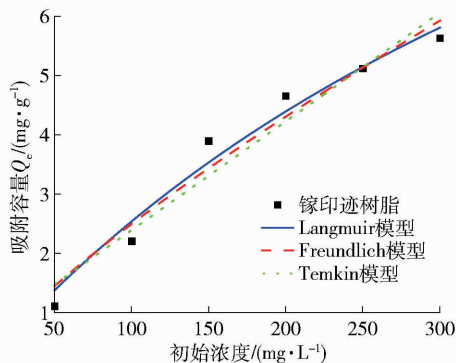


图6 镓印迹树脂对镓的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms of gallium on gallium imprinted resin

表3 镓印迹树脂对镓的吸附等温线拟合参数

Table 3 Fitting parameters of gallium adsorption isotherms on gallium imprinted resin

方程	参数	镓印迹树脂
Langmuir	$q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	16.28
	$K_L/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.002
	R^2	0.97
Freundlich	$K_F/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.07
	n	1.27
	R^2	0.96
Temkin	$A/(\text{L} \cdot \text{g})$	1.74
	b	160.34
	R^2	0.94

2.2.5 重复利用性能

称取 50 mg 镓印迹树脂置于振荡瓶中,然后向其中加入 50 mL 配置好的模拟溶液震荡吸附至饱和,过滤洗涤,计算饱和吸附容量,之后将吸附饱和的镓印迹树脂用浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸进行解吸,解吸后用蒸馏水将树脂洗涤至中性,烘干后即完成 1 次吸附-解吸循环。将再生的树脂进行吸附-解吸,计算吸附容量,吸附和解吸循环重复 7 次,结果如图 7 所示。

从图中可以看出,前 4 次树脂的吸附效果比较好,吸附容量均在 $13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,比较稳定,在第 5 次之后吸附容量稍微有所下降,吸附和解吸循环重复 7 次后吸附容量依旧保持在原来的 80%,体现了该树脂有较好的重复利用效果。

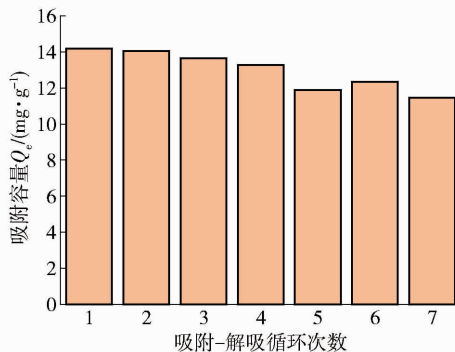


图7 镓印迹树脂的重复利用性能

Fig. 7 Reusability of gallium imprinting resin

3 结论

本研究以壳聚糖为载体,通过戊二醛的交联反应,接枝丙烯酸功能单体,同时结合离子印迹技术,合成了对镓具有良好吸附性能的镓印迹壳聚糖树脂,并对合成树脂进行了动力学分析,考察了 pH 值对吸附性能的影响,及合成树脂的选择吸附性和重复利用性,得到以下主要结论。

1) 红外光谱分析及 SEM 结果说明,丙烯酸成功接枝到壳聚糖上,镓印迹树脂表面形成粗糙多孔的结构。

2) 镓印迹树脂对镓的吸附动力学及吸附等温曲线结果表明,镓印迹树脂对镓的吸附符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温模型,吸附过程是以化学吸附控制为主的单分子层吸附,饱和吸附容量为 $16.28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3) 镓印迹树脂在强酸或强碱条件下吸附效果均有所下降,强酸溶液中含有大量的 H^+ 会占据树脂吸附点位,从而导致树脂的吸附性能降低,强碱溶液中镓主要以 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 的形式存在,易与溶液中的 OH^- 形成静电排斥作用,从而降低树脂的吸附效果,最佳使用 pH 范围为 5~7。

4) 在 $\text{Ga}(\text{III})/\text{V}(\text{V})/\text{Al}(\text{III})$ 的混合溶液中,镓印迹树脂对钒、铝的吸附量较低,对镓具有较好的吸附选择性。

5) 吸附和解吸循环重复七次后吸附容量依旧保持在原来的 80%。体现了该树脂有较好的重复利用效果。

[参考文献]

- [1] 尹书刚,陈后兴,罗仙平. 镓的资源、用途与分离提取技术研究现状[J]. 四川有色金属,2006(2):24-27.

- YIN Shugang, CHEN Houxing, LUO Xianping. Research status of gallium resources, uses and separation and extraction technology [J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2006 (2): 24–27.
- [2] 邹铭金, 李栋, 田庆华, 等. 从二次资源中分离回收镓的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(5): 45–51.
- ZOU Mingjin, LI Dong, TIAN Qinghua, et al. Research progress in separation and recovery of gallium from secondary resources [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2020, 11(5): 45–51.
- [3] 仇振琢, 魏旭华, 陈莉. 以循环碱液替代石灰乳提镓[J]. 化工冶金, 1999(1): 74–77.
- QIU Zhenzhuo, WEI Xuhua, CHEN Li. Extraction of gallium by replacing lime milk with circulating lye [J]. Chemical Metallurgy, 1999(1): 74–77.
- [4] 吴文伟, 苏鹏. 从碱性铝酸钠溶液中提取镓的研究进展[J]. 湿法冶金, 2006(2): 70–73.
- WU Wenwei, SU Peng. Research progress of extracting gallium from alkaline sodium aluminate solution [J]. Hydrometallurgy of China, 2006(2): 70–73.
- [5] 李婷, 辛志峰, 徐梦, 等. 两段碳酸化法分离氧化铝和氧化镓的研究[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(1): 105–108.
- LI Ting, XIN Zhifeng, XU Meng, et al. Study on separation of alumina and gallium oxide by two-stage carbonation [J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(1): 105–108.
- [6] 刘延红, 郭昭华, 池君洲, 等. 镓回收方法与技术的研究与进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2016, 44(1): 1–8.
- LIU Yanhong, GUO Zhaozhua, CHI Junzhou, et al. Research and progress of gallium recovery methods and technologies [J]. Rare metals and Cemented Carbides, 2016, 44(1): 1–8.
- [7] 许庆仁, 刘长儿, 余明新, 等. 7-取代-8-羟基喹啉从碱性铝溶液中萃取镓的研究[J]. 稀有金属, 1988(5): 324–328.
- XU Qingren, LIU Changji, YU Mingxin, et al. Extraction of gallium from alkaline aluminum solution by 7-substituted-8-hydroxyquinoline [J]. Rare Metals, 1988(5): 324–328.
- [8] 苏玉芹, 刘晓玲, 张佐光. 大孔偕胺树脂的合成及其对镓的吸附性能[J]. 过程工程学报, 2010, 10(5): 893–898.
- SU Yuqin, LIU Xiaoling, ZHANG Zuoguang. Synthesis of macroporous amidoxime resin and its adsorption performance for gallium [J]. Journal of Process Engineering, 2010, 10(5): 893–898.
- [9] YANG T, WANG L, LIANG M, et al. Cross-linked polyvinyl amidoxime fiber: a highly selective and recyclable adsorbent of gallium from Bayer liquor[J]. Iranian Polymer Journal, 2018, 27(8): 589–597.
- [10] ZHANG X, PENG X, YANG T, et al. Amidoximation of cross-linked polyacrylonitrile fiber and its highly selective gallium recovery from Bayer liquor[J]. Polymer Bulletin, 2019, 76(8): 4189–4204.
- [11] 路坊海, 周登凤, 张华军. 树脂吸附-酸脱附法在氧化铝生产过程中回收金属镓的应用[J]. 轻金属, 2013(7): 8–12.
- LU Fanghai, ZHOU Dengfeng, ZHANG Huajun. Application of resin adsorption acid desorption method in the recovery of metal gallium in alumina production process [J]. Light Metals, 2013(7): 8–12.
- [12] ZHAO Z, YANG Y, XIAO Y, et al. Recovery of gallium from Bayer liquor: A review[J]. Hydrometallurgy, 2012, 125: 115–124.
- [13] 刘军深, 李桂华. 螯合树脂法分离回收镓和铟的研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2005(4): 42–45.
- LIU Junshen, LI Guihua. Research progress in separation and recovery of gallium and indium by chelating resin method [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2005(4): 42–45.
- [14] 杨马云, 蔡军. 离子交换法回收镓工艺中螯合树脂的研究[J]. 轻金属, 2007(3): 14–16.
- YANG Mayun, CAI Jun. Study on chelating resin in the process of recovering gallium by ion exchange [J]. Light Metals, 2007(3): 14–16.
- [15] RIVEROS P A. Recovery of gallium from Bayer liquors with an amidoxime resin[J]. Hydrometallurgy, 1990, 25(1): 1–18.
- [16] 李珂珂, 段正洋, 云露, 等. 改性壳聚糖材料在含重金属废水处理中的应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(5): 1637–1642.
- LI Keke, DUAN Zhengyang, YUN Lu, et al. Research Progress on the application of modified chitosan materials in the treatment of wastewater containing heavy metals [J]. Silicate Bulletin, 2018, 37(5): 1637–1642.
- [17] 刘麒麟, 邹骏, 刘雨欣, 等. 改性壳聚糖对废水中重金属离子的吸附研究进展[J]. 工业用水与废水, 2023, 54(4): 7–12.
- LIU Qilin, ZOU Jun, LIU Yuxin, et al. Research progress on adsorption of heavy metal ions in wastewater by modified chitosan [J]. Industrial Water and Wastewater, 2023, 54(4): 7–12.
- [18] 鲁秀国, 官伟, 陈晶. 壳聚糖化学改性吸附水中重金属的研究进展[J]. 化工新型材料, 2022, 50(12): 236–241.
- LU Xiuguo, GUAN Wei, CHEN Jing. Research progress of chitosan chemically modified adsorption of heavy metals in water [J]. New Chemical Materials, 2022, 50(12): 236–241.
- [19] 韩霜. 离子印迹技术的研究进展[J]. 当代化工, 2016, 45(7): 1495–1497.
- HAN Shuang. Research progress of ion imprinting technology [J]. Contemporary Chemical Industry, 2016, 45(7): 1495–1497.
- [20] 王可, 赫放, 孙海静, 等. 交联改性壳聚糖印迹材料对铜离子的吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2021, 49(5): 134–138.
- WANG Ke, HE Fang, SUN Haijing, et al. Study on the adsorption performance of cross-linked modified chitosan imprinted materials for copper ion [J]. New Chemical Materials, 2021, 49(5): 134–138.
- [21] 唐雪娇, 张志丹, 章熠凡, 等. 分子印迹强化胺化改性壳聚糖吸附 Cd^{2+} 性能研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(8): 40–43.
- TANG Xuejiao, ZHANG Zhidan, ZHANG Yifan, et al. Study on

Cd^{2+} adsorption performance of aminated chitosan enhanced by molecular imprinting [J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(8): 40–43.

[22] 赵珊, 张平, 郭娜, 等. 镍印迹壳聚糖珠体对软锰矿浸出液中镍离子的吸附性能[J]. 湿法冶金, 2019, 38(3): 222–225.

ZHAO Shan, ZHANG Ping, GUO Na, et al. Adsorption performance of nickel imprinted chitosan beads for nickel ions in pyrolusite leaching solution [J]. Hydrometallurgy, 2019, 38(3): 222–225.

Synthesis of gallium imprinted resin and its adsorption performance in bauxite leaching solution

LIU Ping, LYU Guozhi, ZHANG Ting'an, YANG Chao, WANG Song

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: To address the low efficiency of gallium extraction, the present study synthesized a gallium-imprinted chitosan resin with good adsorption performance for gallium by using chitosan as the carrier, grafting acrylic functional monomers through cross-linking of glutaraldehyde and combining with ion-imprinting technology, and characterized the functional groups and morphology on the surface of the resin with the help of FT-IR spectroscopy and scanning electron microscopy, studied the adsorption kinetic process of the synthesized resin in simulated dissolution solution by adsorption tests, and investigated the reusability of the synthetic resin. The adsorption kinetic process of the synthetic resin in the simulated dissolution solution, the effects of solution pH and competing ions on the adsorption performance of the resin, and the reusability of the synthetic resin were investigated by adsorption tests. The results showed that the surface of the gallium-imprinted resin formed a rough and porous structure; the adsorption of gallium by the resin conformed to the quasi-secondary kinetic model and the Langmuir adsorption isothermal model, and the adsorption process was a monomolecular layer adsorption mainly controlled by chemical adsorption, with the saturated adsorption capacity of $16.28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; the optimal use of this resin was in the pH range of 5 ~ 7; the adsorption selectivity of gallium for vanadium and aluminum was higher than that of gallium for the simulated dissolution solution. The optimal pH range of the resin was 5 ~ 7; the selectivity coefficients of gallium relative to vanadium and aluminum were 12.50 and 9.87, respectively, which showed better gallium adsorption performance; the adsorption capacity of the resin remained at 80% of the original capacity after repeating the adsorption and desorption cycles for seven times, which had a good reuse effect.

Key words: gallium extraction; bauxite leachate; chitosan; physicochemical modification; ion blotting technique; selective adsorption; adsorption model; reusability