

P507 溶剂浸渍树脂吸附 Ga(III) 的性能研究

朱冬冬^{1a}, 徐翠萍^{1b,2}, 高学珍^{1a}, 刘军深^{1a}

(1. 鲁东大学 a. 化学与材料科学学院; b. 分析测试中心, 山东 烟台 264039; 2. 山东德衡人力资源股份有限公司, 山东 烟台 264099)

摘要: 溶剂浸渍树脂(SIRs)分离法兼具溶剂萃取与离子交换两种分离方法的优点,且树脂制备简单,可根据实际情况灵活选用不同的载体和萃取剂,有望实现绿色、高效的分离回收。本文以苯乙烯-二乙烯基苯大孔吸附树脂(代号:HZ818)为载体、2-乙基己基膦酸单2-乙基己基酯(代号:P507)为萃取剂,制备P507 SIRs,研究了该SIRs在H₂SO₄体系中吸附Ga(III)的性能。静态吸附实验表明:298 K时,P507 SIRs对Ga(III)的最佳吸附pH值为3.3,对应吸附量为13.7 mg·g⁻¹;吸附平衡时间为14 h,动力学吸附过程可用拟二级动力学方程描述;等温吸附均符合Langmuir等温吸附模型。动态吸附实验表明:低流速有利于P507 SIRs对Ga(III)充分吸附;1.5 mol·L⁻¹的HCl可以将吸附于P507 SIRs上的Ga(III)完全洗脱;P507 SIRs对Ga(III)循环吸附稳定性有待提高。在Ga(III)-Zn(II)、Ga(III)-Cu(II)二元混合体系中,P507 SIRs对Ga(III)具有较好的吸附选择性,通过控制溶液pH值可以实现Ga(III)的分离富集;在含Fe(III)的Ga(III)-Fe(III)二元体系和Ga(III)-Zn(II)-Cu(II)-Fe(III)多元体系中,P507 SIRs对Fe(III)表现出较好的吸附选择性,而对Ga(III)吸附甚微,表明Fe(III)的存在对P507 SIRs吸附Ga(III)产生较大干扰。

关键词: 溶剂浸渍树脂(SIRs); 吸附; P507; Ga(III)

中图分类号: O647.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-8020(2024)01-0088-09

镓金属具有良好的超导性、高延展性,被广泛应用于新兴电子和太阳能光伏技术中。美国、日本和欧盟各国已将镓列入“战略资源”或“关键原材料”,我国于2011年也将镓列为“战略储备金属”^[1-2]。世界上约90%的镓是从炼铝工业副产物中回收。在过去40年中,镓的全球产量以年均7.4%的速度增长,其增长速率远超其他大多数工业金属。尽管镓的年产量逐年增加,但随着半导体行业的蓬勃发展,对镓的需求也越来越大,预计到2050年,镓需求量是当前的10倍左右。当前镓产量无法满足日益增大的需求量,因此近年来有人尝试从含镓电子废弃物中回收镓以缓解供需矛盾^[3-7]。各种含镓的废弃资源中,GaAs、LED和铜钢镓硒(CIGO)等电子废弃物虽然镓含量较高,但是总量少,目前终端产品中镓的回收率不足1%^[8-9]。从含镓电子废弃物和原生矿中提取回收镓时,存在镓与共存金属难以分离的问题。目前,从含镓矿物和二次资源中提取回

收镓的方法主要有溶剂萃取、离子交换与吸附法、膜分离法、生物冶金法等^[10-17]。其中,离子交换与吸附法因其易操作、流程短、回收率高,而且较溶剂萃取法而言,不使用有机溶剂和萃取剂,更加绿色环保,现已被大部分拜耳溶液中回收镓的新型镓生产线所采用,如ES-346离子交换树脂作为工业树脂已被应用^[18]。然而,目前仍未解决的主要问题是钒的共萃和树脂中胺基团的降解,这成为工业应用的一大阻碍。因此,如何从相关矿床和资源中绿色、高效地分离回收提取镓仍是研究难点和研究热点。

溶剂浸渍树脂法^[19]融合了溶剂萃取法与离子交换法,兼具两者的优良特性,且树脂制备简单,可根据实际情况灵活选用不同的载体和萃取剂,在金属的吸附分离中已有应用^[19-20],但对这类树脂吸附分离镓的研究较少^[21-22]。文献[23]制得二(2-乙基己基)磷酸溶剂浸渍树脂(P204 SIRs),并研究了该浸渍树脂在H₂SO₄体系中吸

收稿日期:2023-06-28;修回日期:2023-09-29

基金项目:国家科技部科技支撑计划项目(2015BAB02B03)

通信作者简介:刘军深(1964—),男,教授,硕士研究生导师,博士,研究方向为新型吸附分离材料及其在稀贵金属提取中的应用,

E-mail:liujunshen@163.com

附 Ga(III) 的性能。同样作为酸性含磷萃取剂,2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯(P507)较 P204 而言,酸性较弱,使用过程中不易老化、反萃过程易进行,是一种可以替代 P204 的改良萃取剂,且毒性小、价格低,广泛应用于金属离子的萃取,尤其在稀散金属的吸附分离方面具有独特的优越性^[24-25]。本文选用 P507 作为萃取剂,制备了 P507 SIRs,研究其在 H₂SO₄ 体系中静态和动态吸附 Ga(III) 的性能及其循环使用性能,同时探讨在二元、三元混合体系中 P507 SIRs 对 Ga(III) 的吸附选择性。

1 实验仪器、试剂与方法

1.1 主要仪器和试剂

仪器:SEVENMULT pH 测定仪(上海梅特勒-托利多公司),冷冻气浴恒温振荡器(江苏太仓市实验设备厂),UV-2550 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司),AA240FS 火焰原子吸收仪(美国安捷伦公司),ICPE-9000 电感耦合等离子光谱仪(日本岛津公司),HitachiS-4800 型场发射扫描电镜(日本日立公司),尼力高 5700 傅立叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),STG409(德国 Zetzschn 公司)热重分析仪。

试剂:HZ818 大孔吸附树脂(上海华震科技有限公司),P507 萃取剂(纯度 95%,上海莱雅仕化工有限公司),氧化镓(光谱纯,国药化学试剂有限公司),罗丹明 B、苯、丙酮等均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 P507 SIRs 的制备

称取 5 g 经预处理后的 HZ818 树脂置于碘量瓶中,加入 30 mL 的 P507 萃取剂无水乙醇溶液(体积比为 1:2),于 40 °C 恒温振荡器中振荡 48 h,制得 P507 SIRs;之后用大量水洗涤,干燥备用^[25]。

1.2.2 静态吸附实验

称取 25 mg 制备好的 P507 SIRs 于 250 mL 碘量瓶中,加入 25 mL 一定 pH 值和质量浓度的金属离子溶液,置于一定温度的恒温振荡器中,在 150 r·min⁻¹ 的转速下振荡至吸附平衡(动力学实验时,振荡至规定的时间),测定吸附前后碘量瓶溶液中金属离子的质量浓度。分别采用罗丹明

B 萃取-紫外可见分光光度法、邻二氮菲紫外可见分光光度法测定 Ga(III)、Fe(III) 的质量浓度^[23];Zn(II) 和 Cu(II) 的质量浓度采用火焰原子吸收法测定;Al(III) 和二元或多元体系中的 Ga(III) 采用电感耦合等离子光谱仪测定,按式(1)计算树脂对金属离子的吸附量 $Q(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 。

$$Q = (C_0 - C_e)V/m, \quad (1)$$

式中: C_0 、 C_e 分别为溶液中金属离子的起始质量浓度和平衡质量浓度(动力学实验时, C_e 为振荡至规定时间后金属离子的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为溶液体积(mL); m 为树脂质量(mg)。下文中 V_0 表示起始溶液体积(mL), m_0 表示起始质量(mg)。

1.2.3 动态吸附-洗脱实验

称取一定量的 P507 SIRs,小心移入玻璃柱(长 95 mm,内径 3 mm)中,通过恒流泵向玻璃柱内通入平衡液浸泡柱内的该 SIRs,保持 12 h,使柱内 P507 SIRs 充分溶胀;将恒流泵调节至所需流速后,开始向柱内通入待吸附的金属离子溶液,利用自动节液器收集分段流出液,测定每段流出液 $V_i(\text{mL})$ 中金属离子的质量浓度 $C_i(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$,按式(2)计算金属离子的动态吸附量 $Q(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$,

$$Q = \frac{\sum (C_0 - C_i)V_i}{m}. \quad (2)$$

动态吸附完全后,先向树脂柱中通入平衡液,充分洗涤柱内 SIRs,待洗涤完全后,按规定的流速向树脂柱中通入一定质量浓度的洗脱液,利用自动接液器分段收集洗脱液,测定每段洗脱液 $V_j(\text{mL})$ 中金属离子的质量浓度 $C_j(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$,按式(3)计算金属离子的洗脱率 $E(\%)$,

$$E = \frac{\sum C_j V_j}{mQ}. \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 树脂的表征

先后采用 SEM、IR 分析仪器对 HZ818 载体和制备的 P507 SIRs 进行表征分析,表明 P507 萃取剂成功浸渍到了 HZ818 载体上^[25]。为确定 P507 SIRs 的热稳定性,对其进行热重分析,结果如图 1。由图 1 可知,P507 SIRs 在 225~290 °C 和 320~550 °C 分别发生了两次失重,其中第一个失重过程为树脂中浸渍的 P507 萃取剂分解,第二个

失重过程为HZ818载体的碳链骨架分解。总之,热重数据表明P507 SIRs在室温至225℃的较宽的温度范围内热稳定性较好,有利于其实际应用。

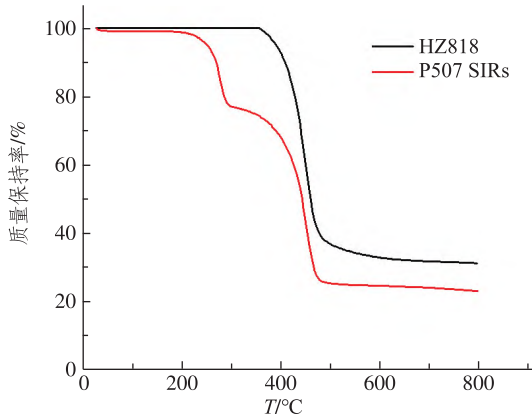


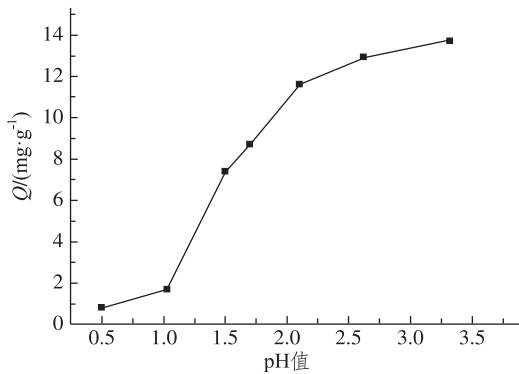
图1 吸附树脂的热重分析

Fig. 1 TGA thermograms of adsorbent resins

2.2 P507 SIRs 静态吸附 Ga(III) 的性能

2.2.1 pH 值对吸附 Ga(III) 的影响

首先考察了H₂SO₄体系中溶液的pH值对P507 SIRs吸附Ga(III)的影响,在树脂用量为25 mg, Ga(III)溶液体积为25 mL, Ga(III)质量浓度为40 mg·L⁻¹的条件下,改变溶液pH值,25℃下振荡吸附,吸附曲线如图2。



注: $m_0 = 25 \text{ mg}, V_0 = 25 \text{ mL}, C_0 = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, T = 298 \text{ K}$ 。

图2 溶液pH值对P507 SIRs吸附Ga(III)的影响

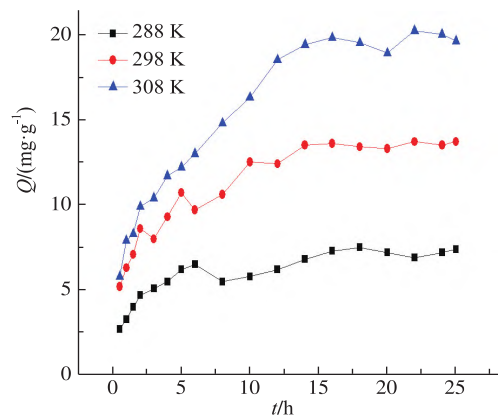
Fig. 2 Effects of pH on adsorption of Ga(III) with P507 SIRs

由图2可知:P507 SIRs对Ga(III)的吸附量随着溶液pH值的增大而逐渐增大,直到pH值为3.3时吸附量达到最大,即P507 SIRs对Ga(III)的最佳吸附pH值为3.3。树脂对Ga(III)的吸附量随pH值增大而增大,主要原因是树脂对Ga(III)的吸附机理实际是树脂中功能基团中的H⁺与溶液中的Ga(III)离子之间的阳离子交换,由于低pH

值时溶液中大量H⁺阻碍了P507 SIRs中的P507萃取剂中的H⁺与Ga(III)进行阳离子交换,从而使得Ga(III)的吸附量降低。

2.2.2 吸附动力学

为了考察P507 SIRs对Ga(III)的吸附平衡时间,控制其他条件不变,调节溶液pH值至最佳吸附处(pH值为3.3),在不同的温度下对P507 SIRs吸附Ga(III)进行动力学研究,动力学吸附曲线如图3。由图3可以看出,P507 SIRs对Ga(III)的吸附速率均在初始阶段较快,然后变得缓慢至平衡。298 K下P507 SIRs对Ga(III)的吸附平衡时间为14 h;对Ga(III)的吸附量随温度增加而提高,表明P507 SIRs和P507 CSIRs吸附Ga(III)的过程均为吸热反应。



注: $m_0 = 25 \text{ mg}, V_0 = 25 \text{ mL}, C_0 = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, \text{pH} = 3.3$ 。

图3 P507 SIRs对Ga(III)的动力学吸附曲线

Fig. 3 Adsorption kinetic curves of P507 SIRs for Ga(III)

通过拟一级和拟二级动力学模型^[17]对P507 SIRs吸附Ga(III)的动力学数据进行拟合,通过拟合曲线计算得到的相关动力学拟合参数如表1。由表1可见,P507 SIRs对Ga(III)的吸附过程,拟二级动力学模型的相关系数R²较大且接近于1,而且计算得到的理论平衡吸附量Q_e的值也与实验值更为接近,表明P507 SIRs对Ga(III)的吸附过程较适合用拟二级动力学模型来描述。

2.2.3 等温吸附

控制溶液pH值为3.3,保持吸附树脂质量、Ga(III)溶液体积、振荡吸附时间等条件不变,改变溶液中的Ga(III)质量浓度,研究了P507 SIRs对Ga(III)的等温吸附,等温吸附曲线如图4。由图4可看出,P507 SIRs对Ga(III)的吸附量随着Ga(III)平衡质量浓度的增大逐渐增大至饱和。另外,当Ga(III)初始质量浓度相同时,升高温度

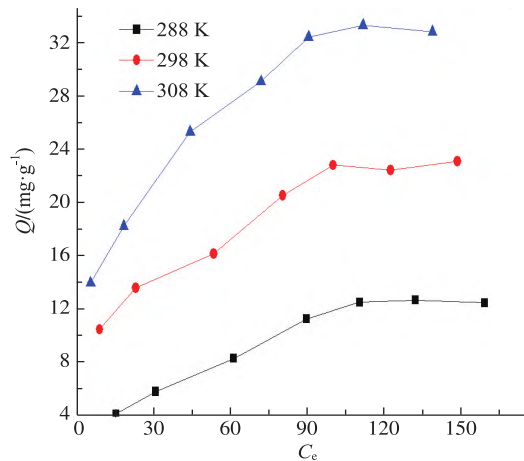
使得 P507 SIRs 对 Ga(III) 的吸附量提高,与动力学研究得到的结果一致,再次表明 P507 SIRs 对 Ga(III) 的吸附过程为吸热反应。

表 1 P507 SIRs 对 Ga(III) 的拟一级和拟二级动力学拟合参数

Tab.1 The calculated parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics model for adsorption of Ga(III) with P507 SIRs

T/K	拟一级模型			拟二级模型		
	$K_1/(\text{min}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_1^2	$K_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_2^2
288	0.192 5	4.013 6	0.573 6	0.083 3	7.748 5	0.989 4
298	0.235 4	11.143 3	0.836 8	0.036 0	14.723 6	0.994 7
308	0.195 8	18.205 4	0.734 1	0.014 5	22.715 2	0.988 6

注: K_1 、 K_2 为动力学模型常数。



注: $m_0 = 25 \text{ mg}$, $V_0 = 25 \text{ mL}$, $\text{pH} = 3.3$ 。

图 4 P507 SIRs 对 Ga(III) 的等温吸附曲线

Fig. 4 Adsorption isotherm curves of P507 SIRs for Ga(III)

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型^[17]对 P507 SIRs 吸附 Ga(III) 的等温吸附数据进行拟合,通过拟合曲线计算出的相应的等温吸附拟合参数如表 2 所示。由表 2 中数据得知, P507 SIRs 对 Ga(III) 的等温吸附均较好地符合 Langmuir 等温吸附模型。

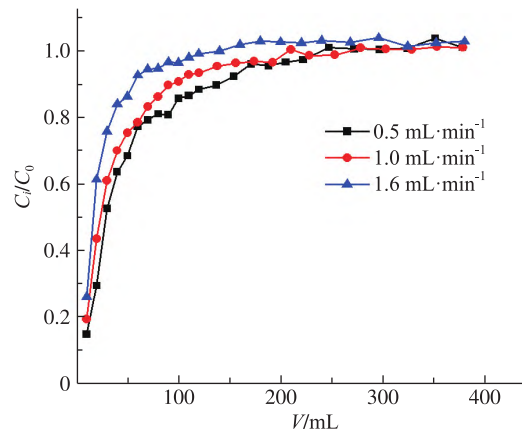
2.3 P507 SIRs 动态吸附 Ga(III) 的性能

通过动态吸附实验,考察进样流速对 P507 SIRs 吸附 Ga(III) 的性能的影响;通过动态洗脱实验研究了盐酸浓度对吸附 Ga(III) 后的 P507

SIRs 动态洗脱 Ga(III) 的影响;通过动态吸附-洗脱-吸附循环实验考察了 P507 SIRs 的循环使用性能。

2.3.1 流速对 P507 SIRs 吸附 Ga(III) 的影响

首先在 P507 SIRs 用量为 200 mg, 柱子内径 3 mm, H_2SO_4 体系溶液中 Ga(III) 浓度为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液 pH 值为 3.3 的条件下,考察了不同流速对 P507 SIRs 吸附 Ga(III) 的影响,以每段流出液中 Ga(III) 的质量浓度与进样中 Ga(III) 质量浓度之比(C_i/C_0) 对流出液体积(V)作图绘制 P507 SIRs 吸附 Ga(III) 的流出曲线,如图 5。



注: $m_0 = 200 \text{ mg}$, $C_0 = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.3$ 。

图 5 不同流速下的穿透曲线

Fig.5 The breakthrough curves of different flow rates

表 2 P507 SIRs 吸附 Ga(III) 的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合参数

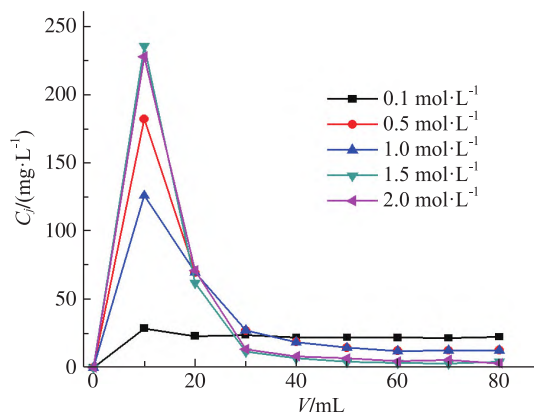
Tab.2 Langmuir and Freundlich isotherm models fitting parameters for Ga(III) adsorption with P507 SIRs

T/K	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$Q_0/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2
288	0.017 3	17.86	0.968 5	1.04	1.958	0.954 5
298	0.048 1	26.32	0.981 3	5.43	3.383	0.967 6
308	0.065 5	37.04	0.991 0	8.46	3.494	0.979 8

观察图 5 中不同流速下的穿透曲线发现,进样流速对 P507 SIRs 吸附 Ga(III) 具有一定影响。进样流速增大使得 P507 SIRs 吸附 Ga(III) 的穿透点 ($C_i/C_0 = 0.5$ 时对应的横坐标 V) 提前,吸附效果变差,吸附量降低。出现这种情况的原因可能是,进样流速变快使得溶液与 P507 SIRs 接触时间太短,来不及充分吸附 Ga(III) 便使其流出到流出液中。因此,低流速较利于 P507 SIRs 对 Ga(III) 进行充分吸附,但是考虑到实际应用中运行周期也不能过长,所以也不宜将流速控制过低。经综合分析,本实验确定流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,以下动态实验均采用此流速。

2.3.2 洗脱剂浓度对 P507 SIRs 洗脱 Ga(III) 的影响

P507 SIRs 树脂柱吸附完成后,选用 HCl 作为洗脱剂,对树脂柱进行洗脱,考察了不同浓度的 HCl 对洗脱 Ga(III) 的影响。以洗脱过程中流出液中的 Ga(III) 质量浓度 $C_i (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 对 HCl 所用体积 $V (\text{mL})$ 作图,不同浓度下的洗脱曲线如图 6。



注: $m_0 = 200 \text{ mg}$, $C_0 = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

图 6 不同 HCl 浓度对 P507 SIRs 洗脱 Ga(III) 的影响

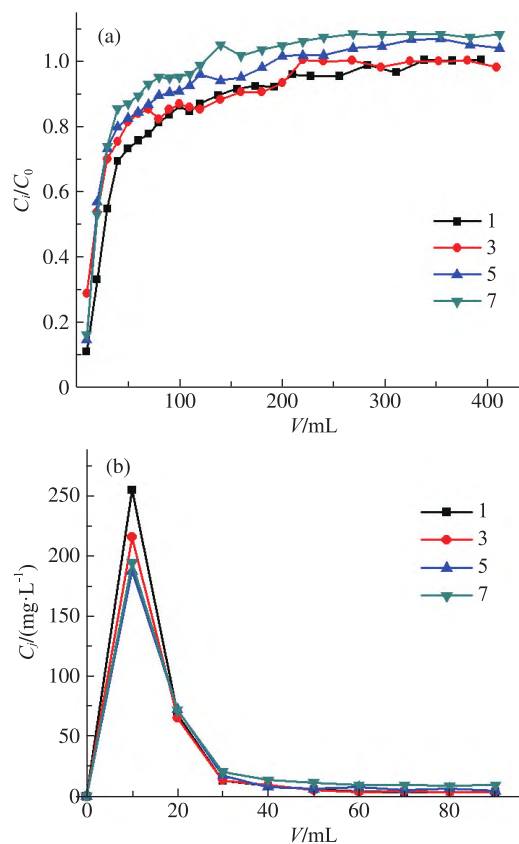
Fig. 6 Effects of different concentration of hydrochloric acid on the adsorption of Ga(III) with P507 SIRs

从图 6 中可以看到,不同浓度的 HCl 对洗脱的影响有着明显的差别, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 只能洗脱下少量 Ga(III),对 P507 SIRs 树脂柱的洗脱率随 HCl 浓度的增大而提高,直到浓度达到 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 Ga(III) 的洗脱率达到最高,此时 30 mL 的 HCl 即可轻易地将 Ga(III) 洗脱完全。因此,对吸附完成后的 P507 SIRs 树脂柱宜通过 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 进行洗脱。

2.3.3 P507 SIRs 的循环使用性能

为了考察 P507 SIRs 在硫酸介质中对 Ga(III)

吸附的稳定性和再生性能,对树脂柱进行了 7 次动态吸附-洗脱-吸附循环实验,结果如图 7。



注: $m_0 = 200 \text{ mg}$, $C_{\text{Ga(III)}} = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, HCl 浓度 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

图 7 P507 SIRs 多次动态吸附-洗脱曲线

Fig. 7 Curves of P507 SIRs after several sorption-elution cycles

从图 7 可以看出,P507 SIRs 经过 3 次循环使用后,流出曲线的变化趋势不是太大,稳定性较好,但是之后再经多次循环,流出曲线的趋势较第 1 次产生了一定的变化,树脂柱的吸附效果降低,表明 P507 SIRs 中的萃取剂经过 3 次循环使用之后会有所损失,P507 SIRs 的循环使用性能有待提高。

2.4 P507 SIRs 在 H_2SO_4 体系中选择性吸附 Ga(III)

从含镓的原生矿和电子废弃物中提取回收镓时,常常伴有 Al(III)、Zn(II)、Cu(II)、Fe(III) 等金属离子与 Ga^{3+} 共存而难以分离。因此,实验中不仅要考虑单体系,更要考虑混合体系中 P507 SIRs 对 Ga(III) 的吸附选择性。首先考察单体系硫酸介质中溶液的 pH 值对单体系下 P507 SIRs 吸附各金属离子的影响。

2.4.1 pH 值对单体系中 P507 SIRs 吸附各金属离子的影响

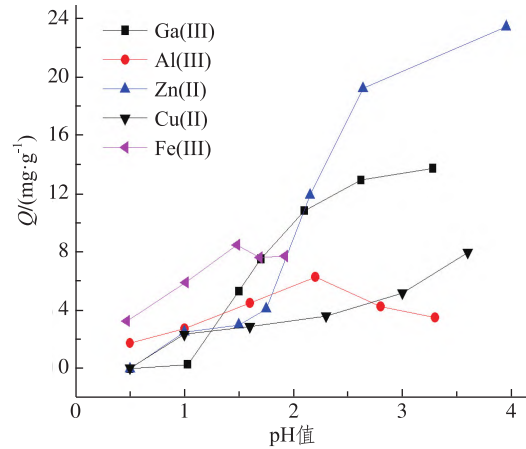
在硫酸介质中的 Ga(III)、Al(III)、Zn(II)、Cu(II)、Fe(III) 各单体系中,控制其中各金属离子质量浓度均为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,P507 SIRs 的用量为 25 mg ,取金属离子溶液 25 mL ,于 298 K 下的恒温振荡箱中进行静态吸附,吸附结果见图 8。

从图 8 可以看到,P507 SIRs 对 Ga(III) 的吸附量随 pH 值的提高而增大,在 pH 值为 3.3 时达到最大。在 Ga(III) 的吸附 pH 值范围(0.5 ~ 3.3)内,P507 SIRs 对 Al(III)、Zn(II)、Cu(II)、Fe(III) 均有吸附,说明这 4 种干扰离子对吸附 Ga(III) 的影响不容忽视,Ga(III) 的混合体系中存在这几种金属离子时,可能会对 Ga(III) 的吸附产生竞争。

2.4.2 二元体系中 P507 SIRs 对 Ga(III) 的吸附分离性能

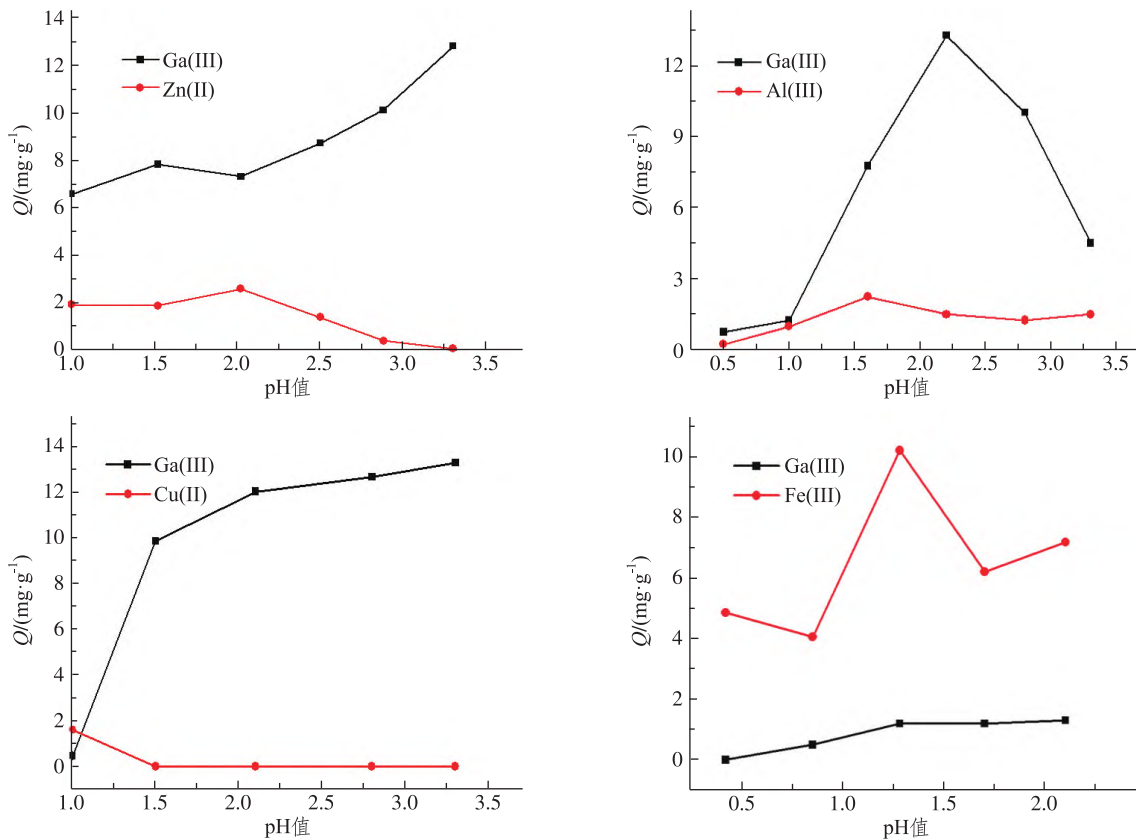
以硫酸为介质,在 Ga(III) - Zn(II)、Ga(III) - Fe(III)、Ga(III) - Cu(II) 和 Ga(III) - Al(III) 二元混合体系中,保持金属离子质量浓度比均为 1:

1,浓度均控制在 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 298 K 下振荡吸附,考察混合体系中 pH 值对 P507 SIRs 静态分离 Ga(III) 与干扰离子的影响,结果如图 9。



注: $m_0 = 25 \text{ mg}$, $V_0 = 25 \text{ mL}$, $T = 298 \text{ K}$ 。

图 8 pH 值对 P507 SIRs 吸附单体系中金属离子的影响
Fig. 8 Effects of pH on adsorption of metal ions with P507 SIRs



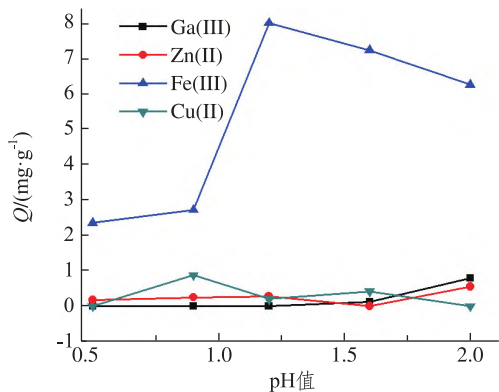
注: $m_0 = 25 \text{ mg}$, $V_0 = 25 \text{ mL}$, $T = 298 \text{ K}$ 。

图 9 二元体系中 pH 值对 P507 SIRs 吸附各金属离子的影响
Fig. 9 Effects of pH on adsorption of metal ions with P507 SIRs in binary system

从图9可以看到,在Ga(III)-Zn(II)、Ga(III)-Cu(II)和Ga(III)-Al(III)二元体系中,P507 SIRs均对Ga(III)表现出较好的吸附选择性,分离效果分别在pH值为3.3、3.3和2.2时达到最佳。而在Ga(III)-Fe(III)二元混合体系中,P507 SIRs对Fe(III)表现出了较好的吸附选择性,而对Ga(III)吸附甚微,这说明Fe(III)的存在对P507 SIRs吸附Ga(III)产生较大干扰。

2.4.3 多元体系中P507 SIRs对Ga(III)的吸附分离性能

同样在硫酸介质中,控制Ga(III)、Zn(II)、Fe(III)、Cu(II)的质量浓度均为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,进一步考察了P507 SIRs在Ga(III)-Zn(II)-Fe(III)-Cu(II)多元混合体系中,在不同溶液pH值下,对Ga(III)的选择性吸附,结果见图10。从图10中可以看到,当含Ga(III)的混合体系中同时存在Zn(II)、Fe(III)、Cu(II)这3种干扰离子时,P507 SIRs对Fe(III)表现出很好的选择性,对Ga(III)、Zn(II)、Cu(II)这3种金属离子几乎不吸附,再次表明Fe(III)的存在对P507 SIRs吸附Ga(III)造成严重干扰,在含Fe(III)的Ga(III)-Zn(II)-Fe(III)-Cu(II)多元混合体系中,仅通过调整不同溶液pH值的方式,难以将Ga(III)有效分离出来。



注: $m_0 = 25 \text{ mg}$, $V_0 = 25 \text{ mL}$, $T = 298 \text{ K}$ 。

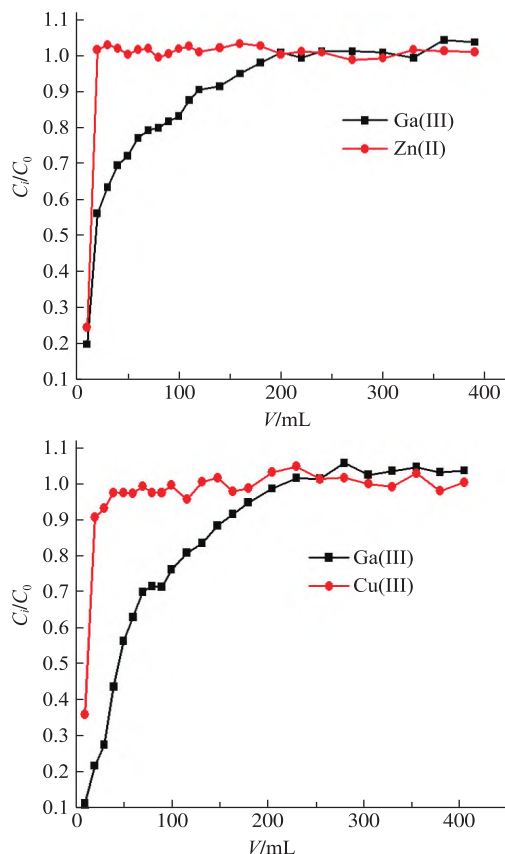
图10 多元混合体系中pH值对P507 SIRs吸附金属离子的影响

Fig. 10 Effects of pH on adsorption of metal ions with P507 SIRs in multicomponent system

2.4.4 动态分离

通过前面的研究可知,P507 SIRs在Ga(III)-Zn(II)、Ga(III)-Cu(II)二元混合体系中均对Ga(III)表现出较好的吸附选择性,有望通过控制溶液pH值实现Ga(III)的有效分离。因此,将

Ga(III)-Zn(II)和Ga(III)-Cu(II)二元混合体系溶液的酸度均控制在最佳分离pH值处(pH值3.3),通过动态吸附研究了P507 SIRs在Ga(III)-Zn(II)、Ga(III)-Cu(II)二元混合体系中对Ga(III)的实际分离性能。结果见图11。



注: $m_0 = 200 \text{ mg}$, $\text{pH} = 3.3$, 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$ 。

图11 二元混合体系中动态吸附流出曲线

Fig. 11 Dynamic adsorption breakthrough curves in binary mixture

从图11的动态吸附流出曲线可以看到,P507 SIRs在Ga(III)-Zn(II)混合体系中对Ga(III)表现出较高的选择吸附性能,而对Zn(II)几乎没有吸附(经树脂柱吸附后的流出液中的Zn(II)质量浓度几乎与原液中的浓度相同);利用 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的HCl对吸附完成后的P507 SIRs树脂柱洗脱就可得到Ga(III)的高纯溶液,使Ga(III)得到有效的富集分离。

在Ga(III)-Cu(II)二元混合体系中,P507 SIRs同样对Ga(III)表现出较高的选择吸附性能,而几乎不吸附Cu(II),也可以通过HCl洗脱得到Ga(III)的高纯溶液,使Ga(III)得到富集分离。

3 结论

以 P507 为萃取剂、HZ818 为载体制备的 P507 SIRs 对硫酸介质中的 Ga(III) 具有较好的吸附性能,其动力学吸附行为可用拟二级动力学方程来描述,其等温吸附较好地符合 Langmuir 等温吸附模型。HCl 对吸附 Ga(III) 的 P507 SIRs 的洗脱效果随 HCl 浓度的增大而提高,当 HCl 浓度增至 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时洗脱效果达到最佳;P507 SIRs 对 Ga(III) 的循环使用性能有待提高。在 Ga(III) - Zn(II)、Ga(III) - Cu(II)、Ga(III) - Al(III) 二元体系中,P507 SIRs 对 Ga(III) 表现出较好的吸附选择性;而在含 Fe(III) 的二元体系和多元体系中,P507 SIRs 对 Fe(III) 表现出较高的吸附选择性而对 Ga(III) 吸附甚微,表明 Fe(III) 的存在对 P507 SIRs 吸附 Ga(III) 产生较大干扰。

参考文献:

- [1] 张丽曼,张会,梁倩,等. 镓矿资源的分布、发展概况及中国发展镓产业的思考[J]. 矿产勘查,2022,13(8):1235-1340.
- [2] 宋慧玲. 清洁能源技术关键伴生金属镓可供性约束趋势与调控路径研究[D]. 长沙:中南大学,2022.
- [3] 黄蒙蒙,李宏煦,刘召波. 不同二次资源中镓提取方法的研究进展[J]. 有色金属科学与工程,2017,8(1):21-28.
- [4] 刘麦,李伊兰,张睿,等. 全球镓资源现状及供需形势[J]. 国土资源情报,2020(10):50-54.
- [5] 杨依帆,冷国琴,陈博利,等. 电子废弃物回收镓技术的研究进展[J]. 过程工程学报,2021,21(6):640-649.
- [6] WANG W X, XU X H, LAI D G, et al. Selective isolation of gallium and indium from waste photovoltaic modules facilitated by extractant-mesoporous activated carbon composites[J]. Separation and Purification Technology, 2024,330:125510.
- [7] WANG G G, CHEN C Y, LI J Q, et al. A clean method for gallium recovery and the coproduction of silica-potassium compound fertilizer and zeolite F from brown corundum fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,461:132625.
- [8] UEBERSCHAAR M, OTTO S J, ROTTER V S. Challenges for critical raw material recovery from WEEE: the case study of gallium[J]. Waste Management, 2017,60:534-545.
- [9] 赵泽森,崔莉,郭彦霞,等. 粉煤灰中战略金属镓的提取与回收研究进展[J]. 化工学报,2021,72(6):3239-3251.
- [10] 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):45-61.
- [11] 卢思名. 树脂吸附法从拜耳溶液中分离回收镓的研究[D]. 南宁:广西大学,2020.
- [12] SHI C X, WANG K P, CHEN C C, et al. Highly selective capture of gallium from aqueous solutions using tetradentate amidoxime functionalized MIL-53(Al) nanofiber membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2024,330:1255303.
- [13] LI W W, ZHOU C C, LI C. Synthesis of CNT/UiO-66-NH₂ adsorbent and the selective adsorption of gallium in solution[J]. Separation and Purification Technology, 2023,323:124464.
- [14] ZHENG K, BENEDETTI M F, HULLEBUSCH E D V. Recovery technologies for indium, gallium, and germanium from end-of-life products (electronic waste): a review[J]. Journal of Environmental Management, 2023,347:119043.
- [15] CHAI N, GAO L H, LI S L, et al. In-suit ion-imprinted bio-sorbent with superior adsorption performance for gallium(III) capture[J]. Journal of Cleaner Production, 2023,387:135861.
- [16] LI S L, FAN J D, GAO L H. Conductive biomass carbon aerogel with high adsorption performance for gallium in alkaline solution[J]. Minerals Engineering, 2023,204:108396.
- [17] PUSHAP R, MADHAV P, ATHANASIOS K K. Chemically modified polymeric resins with catechol derivatives for adsorption, separation and recovery of gallium from acidic solutions[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023,11:110790.
- [18] RIVEROSPA. Recovery of gallium from Bayer liquors with an amidoxime resin[J]. Hydrometallurgy, 1990,25(1):1-18.
- [19] TAMANG A M, SINGH N, CHANDRAKER S K, et al. Solvent impregnated resin a potential alternative material for separation dyes, metal and phenolic compounds: a review[J]. Current Research in Green and Sustainable Chemistry. 2022,5:100232.
- [20] KABAY N, CORTINA J L, TROCHIMCZUK A, et al. Solvent-impregnated resins (SIRs) - methods of preparation and their applications[J]. Reactive & Functional Polymers, 2010,70:484-496.
- [21] HE C L, LIU Y, ZHENG C H. Utilization of an amid-

- oxime resin waste to prepare solvent-impregnated resins (CA-12/SIRs) for the extraction of Ga(III) from acid solutions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11: 110871.
- [22] 万媛媛, 李长振, 杜志林, 等. CA-100/HZ802 浸渍树脂在硫酸体系中吸附 Ga(III) [J]. *鲁东大学学报(自然科学版)*, 2019, 45(1): 77-81.
- [23] 李智令, 徐翠萍, 刘军深, 等. P204 溶剂浸渍树脂在硫酸介质中吸附 Ga(III) 的性能研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2023, 51(5): 16-22.
- [24] 陈少纯. 稀散金属冶金手册[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2018.
- [25] 徐翠萍, 刘军深, 刘清清, 等. P507/HZ818 浸渍树脂在硫酸体系中选择性吸附钢(III) 的性能[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2017, 45(2): 28-32.

Ga(III) Adsorption Using Solvent-impregnated Resins Containing P507

ZHU Dongdong^{1a}, XU Cuiping^{1b,2}, GAO Xuezheng^{1a}, LIU Junshen^{1a}

(1. a. School of Chemistry and Materials Science; b. Analysis and Test Center, Ludong University, Yantai 264039, China;
2. Shandong Deheng Human Resource Co., Ltd., Yantai 264099, China)

Abstract: Solvent impregnation resins (SIRs) separation method combines excellent characteristics of solvent extraction method and ion exchange method organically, and the preparation method of SIRs is simple. It could be flexible to choose different carriers and extractants according to the actual situation, which is expected to achieve theseparation and recovery of gallium. In this paper, P507 SIRs were prepared with styrene-divinyl benzene macroporous resin (HZ818) as the carrier, P507 (2-ethylhexyl phosphonic acid 2-ethyl hexyl ester) as the extractant. The adsorption and separation properties of Ga(III) in sulfuric acid system with the SIRs were studied. In the static adsorption experiments, the optimum adsorption pH of Ga(III) was 3.3, and the corresponding adsorption capacities was $13.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The adsorption equilibrium time was 14 h. The kinetic adsorption process was described by quasi-second-order kinetics and the isothermal adsorption was well consistent with the Langmuir isothermal adsorption model. The dynamic adsorption experiments showed that the low flow rate was favorable for the adsorption of Ga(III) with P507 SIRs. Ga(III) could be eluted easily with $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl. The stability performance of cyclic adsorption of Ga(III) with P507 SIRs needs to be improved. In Ga(III) - Zn(II), Ga(III) - Cu(II) binary mixtures, P507 SIRs had good adsorption selectivity for Ga(III), and Ga(III) could be separated and enriched by controlling the pH of the solution. While in Ga(III) - Fe(III) binary system and Ga(III) - Zn(II) - Cu(II) - Fe(III) complex system, P507 SIRs showed good adsorption selectivity for Fe(III), and little adsorption of Ga(III), which indicated that the presence of Fe(III) had a great effect on the adsorption of Ga(III).

Keywords: solvent impregnated resins (SIRs); adsorption; P507; Ga(III)

(责任编辑 李维卫)