

伯胺 N1923 溶剂浸渍树脂吸附 In(III) 的性能及机理

陈晓亮^{1,2}, 刘军深¹, 高学珍¹, 魏士龙¹, 张妍¹

(1. 鲁东大学 化学与材料科学学院, 山东 烟台 264039; 2. 烟台鲁达环境影响评价有限公司, 山东 烟台 264004)

摘要:以大孔树脂 HZ830 为载体、伯胺 N1923 为萃取剂制备了 N1923 浸渍树脂, 并在盐酸体系中对该浸渍树脂吸附 In(III) 的性能和机理进行了研究。研究表明:N1923 浸渍树脂吸附 In(III) 的最佳 pH 为 3.0, 25 ℃ 时饱和吸附容量为 32.5 mg · g⁻¹。通过饱和法、等摩尔系列法和斜率法探讨了浸渍树脂吸附 In(III) 的机理, Cl⁻ 对浸渍树脂吸附 In(III) 的性能没有影响。饱和法实验测得 N1923 浸渍树脂吸附 In(III) 饱和吸附量为 37.7 mg · g⁻¹; 等摩尔系列法表明萃取剂和 In(III) 摩尔数之比为 3:1 时吸附效果最佳; 通过改变萃取剂含量进行斜率法实验, 结果表明浸渍树脂萃取 In(III) 的萃取摩尔比为 3:1。通过萃合物及浸渍树脂的红外光谱确定其萃取机理为溶剂化萃取, 萃合物在树脂相的组成为 [(RNH₂)₃InCl₃]_{res}。

关键词:溶剂浸渍树脂; In(III); 吸附机理

中图分类号: O647.3 文献标志码: A 文章编号: 1673-8020(2020)04-0366-05

铜属于稀散金属, 在计算机、通讯、能源、宇航及医药卫生等领域有极其重要的应用^[1—2]。液晶显示器必不可少的玻璃电极—ITO 靶材就是由铜和锡的氧化物构成的^[3—4]。铜无独立的矿床, 微量的铜常和铅、锌、铁等元素共生, 通常情况下, 原料中铜含量大于 0.002% 就有回收价值^[5]。湿法工艺提取的铜占世界铜产量的绝大部分^[6]。

浸渍树脂技术较目前应用较为广泛的溶剂萃取技术^[7—9]具有高效环保、萃取剂流失少、柱负载量高、传质性能好等优点, 在稀有金属提取工艺方面已有研究^[10—15]。N1923 是一种国产高效胺类萃取剂, 价格相对低廉, 广泛用于湿法冶金、稀土分离等方面。N1923 萃取剂在液液萃取方面研究已比较成熟^[16—18], 但在浸渍树脂方面的研究甚少^[19]。

伯胺 N1923 作为一种碱性萃取剂, 对酸具有较强的萃取能力, 其萃取能力随酸根阴离子水化程度的降低而增强, 因此在一些离子半径大、电荷小的阴离子(如 ClO₄⁻、NO₃⁻ 和 Cl⁻)介质中, 由于伯胺对酸有较强的萃取能力而阻碍了其对金属元素的萃取, 萃取能力很低。用伯胺从稀土溶液中萃取稀土已有研究报道, 但绝大多数是在硫酸介质中进行的。本文选用伯胺 N1923 作为萃取剂、

HZ830 大孔树脂为载体, 采用干浸渍法制备了伯胺 N1923 浸渍树脂, 在低酸度的盐酸介质中研究了该树脂吸萃 In(III) 的性能及机理, 以期为铜的分离提取提供理论参考。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

试剂: 伯胺 N1923 萃取剂, 纯度>98%, 相对分子质量为 280~300, 结构如图 1, 上海莱雅仕化工有限公司生产; 铜粒, 高纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司生产; HZ830 树脂, 大孔苯乙烯-二乙烯苯基非极性吸附树脂, 上海华震科技贸易公司生产。

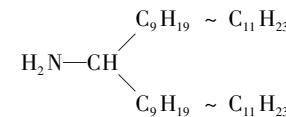


图 1 伯胺 N1923 结构式

Fig. 1 Structure of primary amine N1923

仪器: ZD285A 型气浴恒温振荡器(金坛市恒

收稿日期: 2020-04-12; 修回日期: 2020-05-01

基金项目: 国家科技支撑计划课题(2015BAB02B03)

第一作者简介: 陈晓亮(1988—), 男, 山东烟台人, 工程师, 硕士, 研究方向为吸附分离材料。E-mail: ldu_chenxl@163.com

通信作者简介: 刘军深(1964—), 男, 山东威海人, 教授, 硕士研究生导师, 博士, 研究方向为吸附分离材料。E-mail: liujunshen@163.com

丰仪器厂)、SEVENMULTI 型 pH/电导率/离子综合测定仪(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)、UV22550 型紫外-可见光分光光度计(日本岛津公司)、MANGNA-IR 550(series II)型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 浸渍树脂的制备

伯胺 N1923 浸渍树脂的制备:取处理好的 HZ830 树脂 4.00 g,将其加入到 28 mL 的 N1923/乙醇溶液中,在温度为 40 ℃ 条件下振荡 48 h,然后在 50 ℃ 真空下干燥,蒸出乙醇,获得浸渍树脂,差减法测得其中萃取剂含量为 1.06 mmol · g⁻¹。

1.2.2 静态吸附方法

碘量瓶中加入定量伯胺 N1923 浸渍树脂,再配置一定组分及酸度的溶液于 100 mL 的碘量瓶中,放入恒温振荡器中在一定温度下振荡至吸附平衡(预实验表明振荡 8 h 吸附达到平衡,以下实验均采用 8 h 平衡时间)。根据测定的溶液中 In(III) 的浓度,按式(1)计算其分配比及吸附量。

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

式(1)中: C_0 、 C_e 分别为水相中 In(III) 的起始浓度和平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为溶液体积(ml); W 为干树脂的质量(g); Q_e 为平衡状态下树脂的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 浸渍树脂吸附 In(III) 的性能

2.1.1 溶液 pH 对浸渍树脂吸附 In(III) 的影响 在温度为 25 ℃、In(III) 浓度为 50 mg · L⁻¹ 的条件下,采用静态吸附法测定在不同 pH 值下溶液中浸渍树脂对 In(III) 吸附量的变化,实验结果如图 2 所示。由图 2 可知,当溶液 pH<2.5 时,树脂对 In(III) 的吸附均低于 10 mg · g⁻¹;当溶液 pH>2.5 时,吸附量随溶液 pH 的增大而急剧增大。与伯胺质子化程度的降低趋势相反,吸附量的增加不能归因于质子化伯胺的离子缔合萃取,而是与 N1923 对中性氯化铟的萃取相关。同时,有文献^[20]报道脂肪胺萃取能力随酸度的增大而增强,酸度增加时,较多盐酸参与萃取,因而在酸

度较高时萃取剂对 In(III) 的吸附量降低。但当 pH>3 时,In(III) 开始水解,因此,本实验中采用的溶液 pH 值均为 3.0。

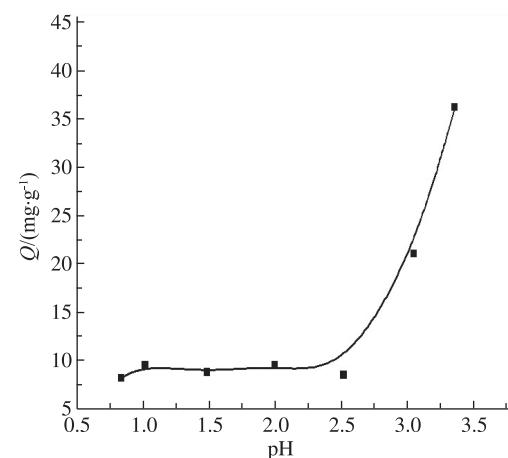


图 2 溶液 pH 对浸渍树脂吸附 In(III) 的影响
Fig. 2 Effect of initial solution pH on the adsorption of In(III) onto impregnated resin

2.1.2 温度对浸渍树脂吸附 In(III) 的影响

保持固液比(25 mg/25 mL)不变,以相同质量的浸渍树脂分别吸附浓度为 25~250 mg · L⁻¹ 的 In(III) 溶液,得到浸渍树脂对 In(III) 的等温吸附曲线,如图 3 所示。由图 3 可以看出,随 In(III) 的平衡浓度增大,树脂的吸附容量逐渐增大,当平衡浓度达到 175 mg · L⁻¹ 后,吸附趋于饱和。树脂对 In(III) 的吸附量随温度的增加而增加,表明树脂对 In(III) 的吸附属于吸热反应。

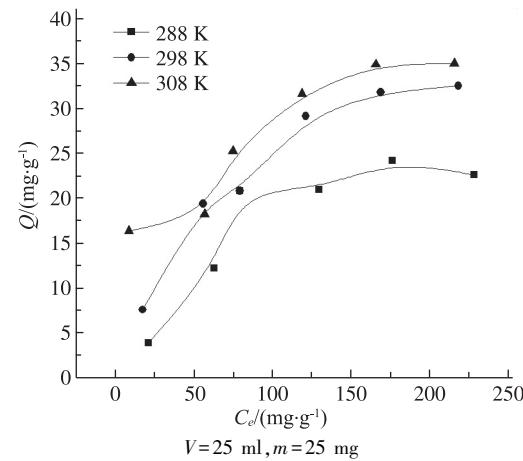


图 3 不同温度下 In(III) 的等温吸附曲线
Fig. 3 Adsorption isotherms of In(III) with impregnated resin at different temperatures

分别以 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对等温吸附实验数据进行拟合。

Langmuir 等温吸附模型:

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{Q_e K_L} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2)$$

Freundlich 等温吸附模型:

$$\log Q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

表 1 浸渍树脂吸萃 In(III) 的 Freundlich 和 Langmuir 拟合参数

Tab. 1 Freundlich and Langmuir fitted constants for In(III) adsorption with impregnated resins

温度/K	Langmuir fitted constants			Freundlich fitted constants		
	$Q_{\text{cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	n	$K_f/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
288	30.4	0.0169	0.926	1.75	1.30	0.809
298	46.2	0.0120	0.978	1.71	1.61	0.950
308	41.2	0.0255	0.922	3.88	8.51	0.762

2.1.3 Cl^- 浓度对浸渍树脂吸萃 In(III) 的影响

在酸度($\text{pH}=3.0$)、金属离子浓度、温度、萃取时间等条件的不变下,根据静态吸附实验法考察 Cl^- 浓度对浸渍树脂吸萃 In(III) 的影响,以 $\log D$ 对 $[\text{Cl}^-]$ 作图,结果如图 4 所示。在 pH 为 3.0 时, RNH_2 质子化程度较轻。 $[\text{Cl}^-]$ 主要以 Cl^- 的形式存在于溶液中,随着 $[\text{Cl}^-]$ 的增加,浸渍树脂对 In(III) 的吸附量没有明显的变化,拟合斜率为 0.086,接近 0。结果说明, Cl^- 对伯胺 N1923 浸渍树脂在吸附 In(III) 的过程没有明显的影响,溶液中的 Cl^- 不参与 N1923 萃取 In(III) 的吸附过程。

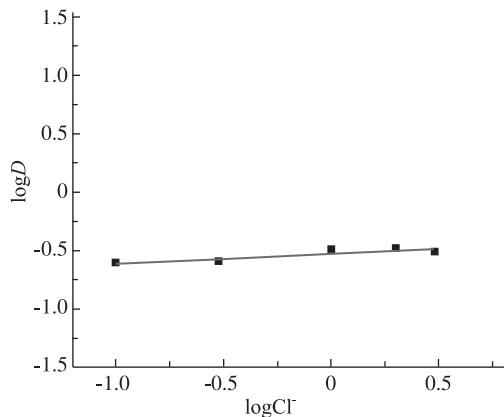


图 4 Cl^- 浓度对分配比 D 的影响

Fig. 4 Effect of the concentration of Cl^- on the D

2.2 浸渍树脂吸附 In(III) 的机理

2.2.1 等摩尔系列法与饱和法

为探讨 N1923 浸渍树脂在盐酸介质中吸萃 In(III) 的机理,首先确定萃合物的萃合比。保持吸附体系中树脂内萃取剂与 In(III) 的物质的量总和为一定值,改变其摩尔比(由 1:1 到 6:1),以

如表 1 所示,Langmuir 等温吸附模型对吸附数据拟合的相关性要好于 Freundlich 等温吸附模型,且计算的吸附量与实际结果相近,说明浸渍树脂对 In(III) 的吸附符合 Langmuir 拟合模型,为单分子层吸附。

吸附容量对摩尔比作图,结果见图 5。由图 5 可知,树脂对 In(III) 的吸附量随萃取剂与 In(III) 的摩尔比的增加而增加,在 3:1 时达到最大,之后虽然萃取剂的量继续增加,但是 In(III) 的吸附量开始减小,说明萃取剂与 In(III) 摩尔比为 3:1 时,吸附达到最佳,由此可以确定萃取剂与 In(III) 的萃合比为 3:1。

为进一步确定萃合物的组成,将一定量的浸渍树脂重复多次吸附 In(III),使之达到吸附饱和,得到树脂的饱和吸附容量为 $37.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。此时树脂中萃取剂含量与 In(III) 摩尔比为 3.23:1,可规整为 3:1,这与等摩尔系列法得到的结果一致。

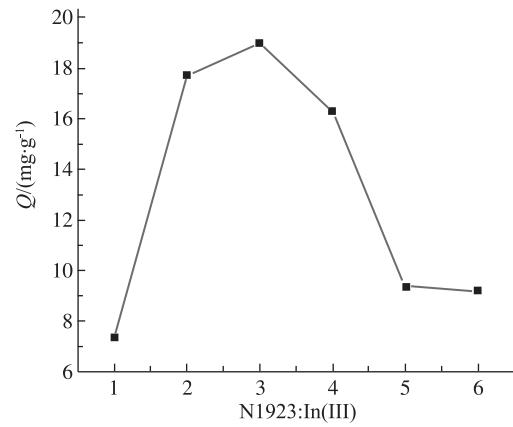


图 5 N1923 与钢(III)不同摩尔比对吸附量的影响

Fig. 5 Effect of different molecular ratios of N1923 and indium(III) on the adsorption capacities

2.2.2 斜率法

保持酸度($\text{pH}=3.0$)、金属离子浓度、温度、吸附时间等条件的不变条件下,只改变浸渍树脂中萃取剂的含量,以静态吸附方法考察树脂中萃取剂含量对浸渍树脂吸萃 In(III) 的影响,以 $\log D$ 对 $\log [\text{N1923}]$ 作图,结果如图 6 所示。树脂萃取

In(III) 的 $\log D$ 对 $\log [N1923]$ 图的直线斜率为 2.70, 可规整为 3。结果说明, 伯胺 N1923 浸渍树脂在吸附 In(III) 的过程中萃取剂 N1923 与 In(III) 的摩尔比为 3:1。

等摩尔系列法、饱和法、斜率法三种研究结果一致表明: 萃取剂 N1923 与 In(III) 的摩尔比为 3:1, 说明萃合物中 RNH_2 与 In(III) 之比为 3:1。

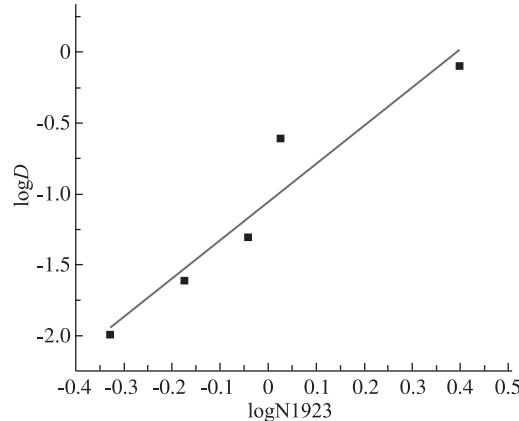
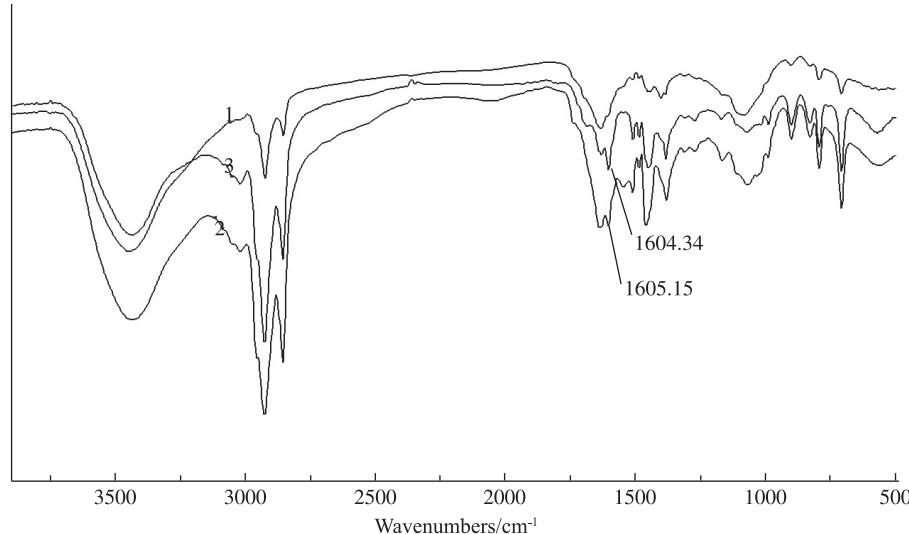


图 6 萃取剂浓度的影响

Fig. 6 Effect of the concentration of N1923

2.2.4 红外光谱分析



1—载体 HZ830 树脂; 2—N1923 浸渍树脂; 3—吸附 In(III) 后的浸渍树脂

图 7 不同树脂的红外光谱分析

Fig. 7 Infrared spectrum of different resins

符合 Langmuir 等温吸附方程, 属于单分子层吸附, 此吸附过程是一个吸热过程。

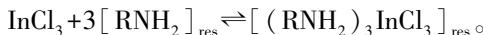
2) 伯胺 N1923 浸渍树脂吸附铟的性能实验表明: 在常温 25 ℃ 下, 最佳吸附 pH 为 3.0, 振荡平衡时间为 8 h, 最大吸附量为 $32.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3) 通过等摩尔系列法、饱和法和斜率法确定

3 结论

1) 以 HZ830 大孔树脂为载体、伯胺 N1923 为萃取剂、无水乙醇为稀释剂制备了 N1923 溶剂浸渍树脂。该浸渍树脂在盐酸介质中对铟的吸附

了伯胺 N1923 浸渍树脂在盐酸介质中吸附 In (III) 的机理,萃合物的萃合比为 3:1, 并得出其吸附机理可能为:



参考文献:

- [1] 王涵, 文书明, 丰奇成, 等. 钢资源的回收技术研究进展[J]. 价值工程, 2017, 23: 51–54.
- [2] 刘清清, 刘军深, 徐翠萍, 等. 基于硝化改性基体的酸性含磷浸渍树脂吸附钢(III)的性能[J]. 鲁东大学学报(自然科学版), 2016, 32(2): 152–157.
- [3] LEE S, LEE U. Adsorption and desorption property of iminodiacetate resin (Lewatit1 TP207) for indium recovery [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 40: 23–25.
- [4] PEREIRA E B, SULIMAN A L, TANABE E H, et al. Recovery of indium from liquid crystal displays of discarded mobile phones using solvent extraction [J]. Minerals Engineering, 2018, 119: 67–72.
- [5] LUO D, ZHU N, LI Y, et al. Simultaneous leaching and extraction of indium from waste LCDs with acidic ionic liquids[J]. Hydrometallurgy, 2019, 189: 105146.
- [6] LI X, ZHANG Y, QIN Q, YANG J, et al. Indium recovery from zinc oxide flue dust by oxidative pressure leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20: 141–145.
- [7] KABAY N, CORTINA J L, TROCHIMCZUK A, et al. Solvent-impregnated resin (SIRs) – Methods of preparation and their applications [J]. Reactive & Functional Polymers, 2010, 70: 484–496.
- [8] GUO X, MA Z, LI D, et al. Coated impregnated resin containing Alamine 336 for the selective adsorption of ReO₄⁻ from sulfuric acid solutions[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 297: 111901.
- [9] GASSER M S, SHERIF E E, MEKHAMER H S, et al. Assessment of Cyanex 301 impregnated resin for its potential use to remove cobalt from aqueous solutions [J]. Environmental Research, 2020, 185: 109402.
- [10] 高学珍, 魏士龙, 曹鹏, 等. P507 /D301 浸渍树脂吸附 In(III) 的性能研究[J]. 鲁东大学学报(自然科
学版), 2017, 33(4): 340–345.
- [11] MOHAMMAD A, MAROUFI S, TANABE E H, et al. Selective recovery of indium from scrap LCD panels using macroporous resins [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 180: 814–822.
- [12] 邱伟明, 岳长生, 丘秀珍, 等. 从治锌工业废渣中提取镓和铟[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(5): 28–32.
- [13] 王瑞雪, 马恩, 王艳萍, 等. 废弃液晶面板中铜回收的研究现状及展望[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(9): 38–44.
- [14] 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.
- [15] 李长振, 万媛媛, 杜志林, 等. N503 浸渍树脂自盐酸体系中吸附 Ga(III)[J]. 鲁东大学学报(自然科学版), 2019, 35(1): 36–40.
- [16] LUO F, LI D, WEI P. Synergistic extraction of zinc(II) and cadmium(II) with mixtures of primary amine N1923 and neutral organophosphorous derivatives [J]. Hydrometallurgy, 2004, 73(1/2): 31–40.
- [17] ZHAO J, WU Z, CHEN J. Extraction of gold from thiosulfate solutions using amine mixed with neutral donor reagents [J]. Hydrometallurgy, 1998, 48(2): 133–144.
- [18] MA H, LEI Y, JIA Q, et al. An extraction study of gallium, indium, and zinc with mixtures of sec-octylphenoxyacetic acid and primary amine N1923 [J]. Hydrometallurgy, 2011, 80(2): 351–355.
- [19] ZHAO X, SONG N, JIA Q, et al. Studies on the sorption of cadmium(II), Zinc(II), and Copper(II) with PTFE selective resin containing primary amine N1923 and cyanex923 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50: 4625–4630.
- [20] 程德平, 夏式均. N1923 萃淋树脂对钯吸萃性能及机理研究[J]. 分析试验室, 1996, 15(6): 53–56.
- [21] 程德平, 夏式均. 伯胺 N1923 萃淋树脂吸萃汞(I)的性能及萃合物组成的研究[J]. 环境化学, 1996, 15(3): 228–233.

(下转第 377 页)

Molecular Dynamics Simulation of α -tocopherol in Ionic Liquid

QIAO Qingan, WANG Yunting, CAI Honglan, YAN Liyun, JIN Juan, DUAN Xiaoli, SUN Lixiang

(School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264039, China)

Abstract: The molecular dynamics method was applied to investigate the kinetic behavior of the natural drug active substance α -tocopherol in ionic liquid aqueous solution. The structural characteristics, hydrogen bonding structure, interactions between different components and the electrolyte system were carried out. The results show that ionic liquids can change the hydrogen bond network distribution of the system. There are both short-range and long-range interactions between α -tocopherol and ionic liquids, and the latter was the dominant. The addition of a small amount of NaCl can form a reverse-sign ionization layer on the surface of the ionic liquid, where Cl^- is more easier to interact with the ionic liquid surface. The calculations from potential of mean force show that the broken of the hydrogen bonds around Cl^- need lower energy cost when compared with Na^+ . As a result, the intermolecular bond hydrogen bond was easily broken by Cl^- , which is the dominant factor for salting out.

Keywords: α -tocopherol; ionic liquid; molecular dynamics

(责任编辑 刘军深)

(上接第370页)

Abstract ID: 1673-8020(2020)04-0366-EA

Adsorption Properties and Mechanism of Indium(III) by Prime Amine N1923 Solvent Impregnated Resins

CHEN Xiaoliang^{1,2}, LIU Junshen¹, GAO Xuezhen¹, WEI Shilong¹, ZHANG Yan¹

(1. School of Chemistry & Materials Science, Ludong University, Yantai 264039, China;

2. Yantai Luda Environmental Impact Assessment Co. Ltd., Yantai 264004, China)

Abstract: Solvent impregnated resins (SIRs) were prepared by a dry-impregnation technique using macroporous resin (HZ830) as the supporter, and primary amine N1923 as the extractant. The adsorption properties and mechanism for indium(III) with this resin from hydrochloric acid medium were investigated. It was shown that the optimum adsorption pH was 3.0, and the saturation adsorption capacity was $32.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at 25°C . Cl^- had no effect for the adsorption for indium(III) with the resin. The adsorption mechanism of indium(III) in hydrochloric acid was investigated by saturation capacity method, slope method and constant molecular series method. The measured adsorption capacity of In(III) onto impregnated resin was $37.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ with saturation capacity method. The adsorption capacity of impregnated resin was the best while the molar ratio of N1923 in the resin to In(III) was 3:1. It was shown that the extraction ratio of N1923 in the resin to In(III) was 3:1 by changing the content of extractant in resin in slope method. The extraction mechanism of impregnating resin was the solvation extraction confirmed by FTIR spectrograms of extracted complexes and impregnated resins. The composition of the extracted complexes in resin was $[(\text{RNH}_2)_3\text{InCl}_3]_{\text{res}}$.

Keywords: solvent impregnated resins; indium(III); adsorption mechanism

(责任编辑 李维卫)