

文章编号:1673-9981(2012)01-0054-06

硝化改性浸渍树脂吸萃铟(Ⅲ)的研究*

李海梅¹, 刘军深¹, 崔振忠², 高学珍¹, 孙晓梅¹

1. 鲁东大学化学与材料科学学院, 山东 烟台 264025;

2. 中科院山东综合技术转化中心烟台中心, 山东 烟台 264003

摘要:用不同体积比的浓硝酸和浓硫酸混合液对载体苯乙烯-二乙烯基苯聚合物(HZ818)进行硝化改性,以仲辛基苯氧基乙酸(CA-12)为萃取剂,采用干法浸渍技术制备出了硝化改性CA-12浸渍树脂。以静态和动态方法研究了硝化改性浸渍树脂在盐酸体系中吸附、脱附铟(Ⅲ)的性能。研究表明:当浓硝酸和浓硫酸的体积比为1:2.5,硝化改性树脂吸萃性能最好;当溶液pH=3、温度为25℃时,硝化改性树脂的饱和吸附容量为37.6 mg/g;硝化改性树脂的吸附等温线符合Langmuir等温吸附模型;与未改性的CA-12浸渍树脂相比,其吸附时间明显缩短,树脂的稳定性更高。

关键词:吸萃;浸渍树脂;硝化;仲辛基苯氧基乙酸(CA-12);铟(Ⅲ)

中图分类号: O647.31

文献标识码: A

近年来,铟作为高技术领域的支撑材料,其需求量逐年增加。如何从含微量铟的溶液中高效绿色地回收低浓度铟,更加充分地利用二次资源,引起了人们的重视^[1-2]。

浸渍树脂技术兼有离子交换和溶剂萃取二种分离方法的优点,具有萃取剂流失少、柱负载量大、树脂传质性能好及使用方便等特点。该技术广泛地应用于分离干扰元素、浓缩待分析元素,稀土的分离、分析,以及放射性元素高放液的处理等方面^[3-7]。由于浸渍树脂本身处于发展中,还存在许多有待改进之处,如增强其稳定性、增大其吸萃容量及提高其传质速度等。因此,改善浸渍树脂的吸附性能显得尤为重要。改进浸渍树脂性能的方法很多,一般是通过树脂进行后包覆的方式来提高其稳定性^[8-10],通过改用无机载体的方式来提高其强度等^[11],但很少有人从对现有载体进行改性等方面来考虑^[12]。鉴于此,本文用不同配比的浓硫酸和浓硝酸的混合液对载体HZ818大孔树脂进行硝化改性,再以仲辛基苯氧基乙酸(CA-12)为萃取剂,采用干法浸渍技术制备了改性的浸渍树脂,并对其在盐酸介质中

吸附铟(Ⅲ)的性能进行了研究,以期为浸渍树脂在稀散金属分离回收领域中的应用提供必要的理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂:上海莱雅仕化工有限公司生产的仲辛基苯氧基乙酸(CA-12)萃取剂,其纯度为90%~92%;国药集团化学试剂有限公司生产的铟粒,为高纯试剂;上海华震科技贸易公司生产的HZ818树脂,即大孔苯乙烯-二乙烯基苯非极性吸附树脂。

仪器:ZD285A型气浴恒温振荡器(金坛市恒丰仪器厂);SEVENMUL TI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);UV-2550型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 硝化改性浸渍树脂的制备

HZ818树脂预处理^[13]:取一定量的HZ818树脂,

收稿日期:2011-08-11

* 基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2010BM027);鲁东大学重点科研基金项目(L20072903)

作者简介:李海梅(1986-),女,山东平度人,硕士研究生。

用丙酮回流4 h,重复三次以除去树脂中的扩孔剂,然后用乙醇将其湿法转移到柱内并用水洗涤以除去乙醇,用质量分数为5%的HCl溶液洗涤5~6次后用蒸馏水洗涤至流出液呈中性,再用质量分数为2%的NaOH溶液洗涤5~6次后用蒸馏水洗涤至流出液呈中性,最后在50℃真空下将树脂进行干燥,待备用。

载体HZ818树脂硝化改性^[12]:取经预处理的HZ818树脂4份,质量均为5.0 g,分别逐滴加入体积比为1:1,1:1.5,1:2,1:2.5的浓硝酸与浓硫酸的混合液(表1),进行树脂硝化。待浸渍液冷却后,在60℃下搅拌3 h,然后将硝化树脂滤出,用去离子水反复洗涤数次以除去酸,最后干燥、备用。在硝化过程中发现,当浓硝酸和浓硫酸的体积比超过1:2.5时,所制得的树脂结构的破损度增大,且强度降低。因此,本实验将浓硝酸和浓硫酸的体积比控制在1:1~1:2.5的范围内。

表1 硝酸与硫酸的比例

Table 1 Different volumetric ratios of concentrated HNO₃ and concentrated H₂SO₄

配比比例	$V(\text{HNO}_3)/\text{mL}$	$V(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{mL}$
1:1	10	10
1:1.5	10	15
1:2	10	20
1:2.5	10	25

CA-12硝化改性浸渍树脂的制备:将已处理好的改性浸渍树脂,加入到30 mL的CA-12/正庚烷溶液中,在温度为40℃的气浴中振荡48 h后洗涤、真空干燥。

1.2.2 未改性浸渍树脂的制备

将经预处理的HZ818树脂加入到30 mL的CA-12/正庚烷溶液中,在温度为40℃的气浴中振荡48 h后洗涤、真空干燥,制得CA-12浸渍树脂。

1.2.3 静态吸萃法

配制一定浓度和pH值的盐酸铜溶液于100 mL的磨口具塞锥形瓶中,再加入一定量的CA-12浸渍树脂或CA-12改性浸渍树脂,在室温下(25℃)振荡,直至吸附平衡,然后取部分滤液,采用二甲酚橙分光光度法测定滤液中铜(Ⅲ)离子的浓度,树脂的吸附容量 Q 可按式计算^[14]:

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

式(1)中: C_0 、 C_e 分别为水相中铜(Ⅲ)的起始浓度和平衡浓度,mg/L; V 为溶液体积,mL; m 为干树脂的质量,g。 Q_e 为平衡状态下树脂的吸附量,mg/g。

1.2.4 动态法

将定量的CA-12浸渍树脂或CA-12改性浸渍树脂用蒸馏水溶胀一昼夜,湿法装柱,用pH=3的盐酸溶液进行预处理,再将pH=3的盐酸铜试液通过恒流泵以一定流速过柱。对负载柱,选用pH=3的盐酸溶液冲洗,再用某浓度的盐酸洗脱液洗脱,然后分别测出吸附流出液和洗脱流出液中金属离子的浓度。

2 结果与讨论

2.1 硝化时浓硝酸与浓盐酸的配比选择

在温度为25℃、铜(Ⅲ)浓度为60 mg/L及pH值相同的条件下,将等量不同配比的四种硝化改性浸渍树脂和未改性的浸渍树脂分别加入至不同磨口具塞锥形瓶中,振荡至吸附平衡,然后采用静态吸萃法测定盐酸性体系中铜(Ⅲ)的吸附量。图1为两类树脂的吸附动力学曲线。

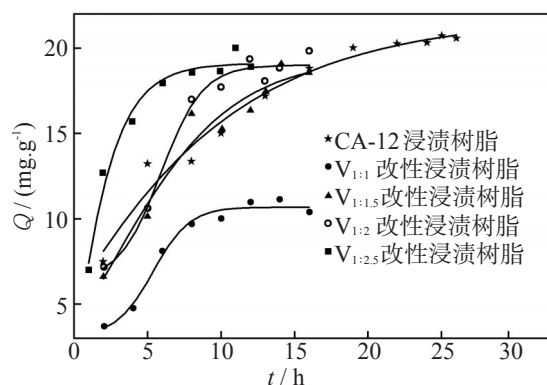


图1 两类树脂吸附铜(Ⅲ)的动力学曲线

Fig. 1 Indium (III) adsorption kinetics curves of two kinds of resins

从图1可以看出,与CA-12浸渍树脂的吸附平衡时间相比,CA-12改性浸渍树脂的吸附平衡时间更短,其中 $V_{1:2.5}$ 改性浸渍树脂的吸附平衡时间最短,这与树脂载体苯环硝化程度有关。

硝化反应进行时,硝酸在强酸(浓硫酸)作用下,先被质子化,然后失水产生硝基正离子^[15]。硝基

正离子进攻苯环,生成中间体碳正离子,而硝酸负离子从碳正原子上夺取一个质子,生成硝基苯,其中形成中间体碳正离子是决速步骤.因此,反应中形成的硝基正离子越多,形成中间体碳正离子的可能性就越大.从而可以推断出不同配比的硝化树脂的硝化程度为 $V_{1:2.5} > V_{1:2} > V_{1:1.5} > V_{1:1}$. $V_{1:2.5}$ 的硝化度最高,而硝基是吸电子基,具有吸电子效应,并且能够与萃取剂产生共轭效应,从而更利于萃取剂与铜离子发生阳离子交换反应,加快传质速度.因此, $V_{1:2.5}$ 的吸附平衡时间最短.鉴于此,本实验以后的硝化树脂均采用 $V_{1:2.5}$ 的CA-12改性浸渍树脂.

2.2 溶液pH值对吸附性能的影响

在温度为25℃,固定铜(Ⅲ)浓度为60 mg/L的条件下,采用静态萃取法测定酸性体系中溶液不同pH值下,改性浸渍树脂与未改性浸渍树脂对铜(Ⅲ)的吸附量(图2).从图2可以看出,在酸性体系中随着溶液pH值的增大,两种树脂对铜(Ⅲ)的吸附量也增加.当溶液pH值为3.3时,铜(Ⅲ)易出现沉淀,对实验数据有影响.因此,溶液最佳pH值选为3.

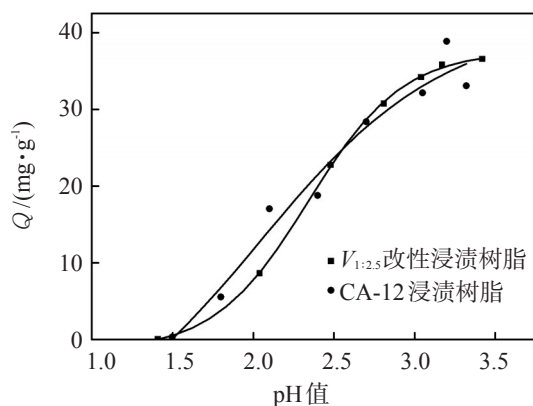


图2 溶液pH值对吸附量的影响

Fig.2 Effect of initial solution pH on adsorption capacities

2.3 铜的吸附等温线

保持溶液体积及固液比不变的条件下,逐步增大溶液中铜(Ⅲ)离子浓度,用等量的 $V_{1:2.5}$ 的CA-12改性浸渍树脂,分别考察不同温度下溶液中金属离子浓度对吸附的影响.当吸附至平衡时,测定溶液中铜(Ⅲ)离子的平衡浓度 C_e .以平衡浓度为横坐标,树脂的吸附量 Q_e 为纵坐标作图,得到树脂等温吸附曲线(图3).

从图3可见,吸附量随平衡浓度增大而增加,且树脂对铜(Ⅲ)的平衡吸附量随着温度的升高而增

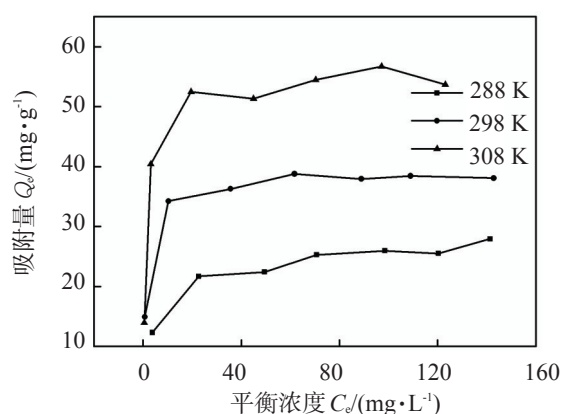


图3 不同温度下改性浸渍树脂等温吸附曲线

Fig. 3 In (III) adsorption isotherms of modified impregnated resins at different temperatures

加,这表明该吸附过程为吸热过程,升高温度有利于吸附的进行,但考虑到在实际生产中节约成本的需求,本实验将温度定在室温.此温度下树脂达到静态饱和时,对铜(Ⅲ)的吸附容量为37.6 mg/g.

Langmuir型和Freundlich型平衡关系式是吸附过程中常见的两个等温吸附公式:

$$\text{Langmuir型: } C_e/Q_e = 1/(Q_0 K_L) + C_e/Q_0; \quad (2)$$

$$\text{Freundlich型: } \lg Q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e. \quad (3)$$

式(2)和式(3)中: Q_e 为平衡吸附容量, mg/g; C_e 为平衡浓度, mg/L; Q_0 为最大吸附量; K_L , n 及 K_f 均为吸附平衡常数,其中 K_f 表示吸附能力,在一定程度上反映吸附量的大小^[16],但不适用于高浓度的吸附情形; $1/n$ 反映了吸附的强度, $n > 1$ 是进行有效吸附的前提条件^[17-18].将实验数据(图3)分别按Langmuir型及Freundlich型等温吸附公式进行拟合,表2为改性浸渍树脂Langmuir和Freundlich等温吸附方程拟合参数.

由表2可知:在不同温度下用Langmuir型等温吸附方程拟合,其拟合参数中相关系数 R 均大于0.99,说明硝化树脂对铜(Ⅲ)的吸附较好地符合了Langmuir等温吸附曲线,表明铜(Ⅲ)在改性浸渍树脂上的吸附属于单分子层吸附,且吸附发生在萃取树脂内孔表面,而无其他的复杂反应发生;最大吸附量的理论值 Q_0 与实验值 Q_e 相近.

2.4 改性浸渍树脂的稳定性研究

保持柱高(8 cm)、流速(吸附0.7 mL/min,洗脱1.2 mL/min)、温度(室温)、铜(Ⅲ)的浓度(90 mg/L)、吸附溶液pH值(pH=3.0)及洗脱剂浓度(2 mol/L的

表2 改性浸渍树脂 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附拟合参数
Table 2 In(Ⅲ) adsorption isotherm parameters of modified impregnated resins Freundlich and Langmuir

	<i>T</i> /K	拟合方程	<i>K_L</i>	<i>Q₀</i> /(mg·g ⁻¹)	相关系数 <i>R</i>
Langmuir 等温吸附方程	288	$C_e/Q=0.0353C_e+0.2880$	0.1227	28.2965	0.9934
	298	$C_e/Q=0.0259C_e+0.0302$	0.8569	38.5802	0.9998
	308	$C_e/Q=0.0181C_e+0.0256$	0.7057	55.3710	0.9982
	<i>T</i> /K	拟合方程	<i>K_f</i>	<i>n</i>	相关系数 <i>R</i>
Freundlich 等温吸附方程	288	$\log Q=0.2116 \log C_e+0.9960$	9.9076	4.7259	0.9446
	298	$\log Q=0.1725 \log C_e+1.2598$	18.1899	5.7984	0.8669
	308	$\log Q=0.2219 \log C_e+1.3410$	21.9291	4.5067	0.8059

盐酸溶液)恒定的条件下,对改性浸渍树脂和未改性浸渍树脂进行动态吸附—洗脱—吸附循环实验,其实验结果见图4.

从图4(a)和图4(c)可以看出,与CA-12浸渍树脂

脂相比较,CA-12改性浸渍树脂的3条动态吸附曲线变化趋势不大,表明该树脂中萃取剂的稳定性较好.从图4(b)和图4(d)可见,当洗脱剂用量为60 mL时,浸渍树脂的洗脱率为95%,而改性浸渍树脂

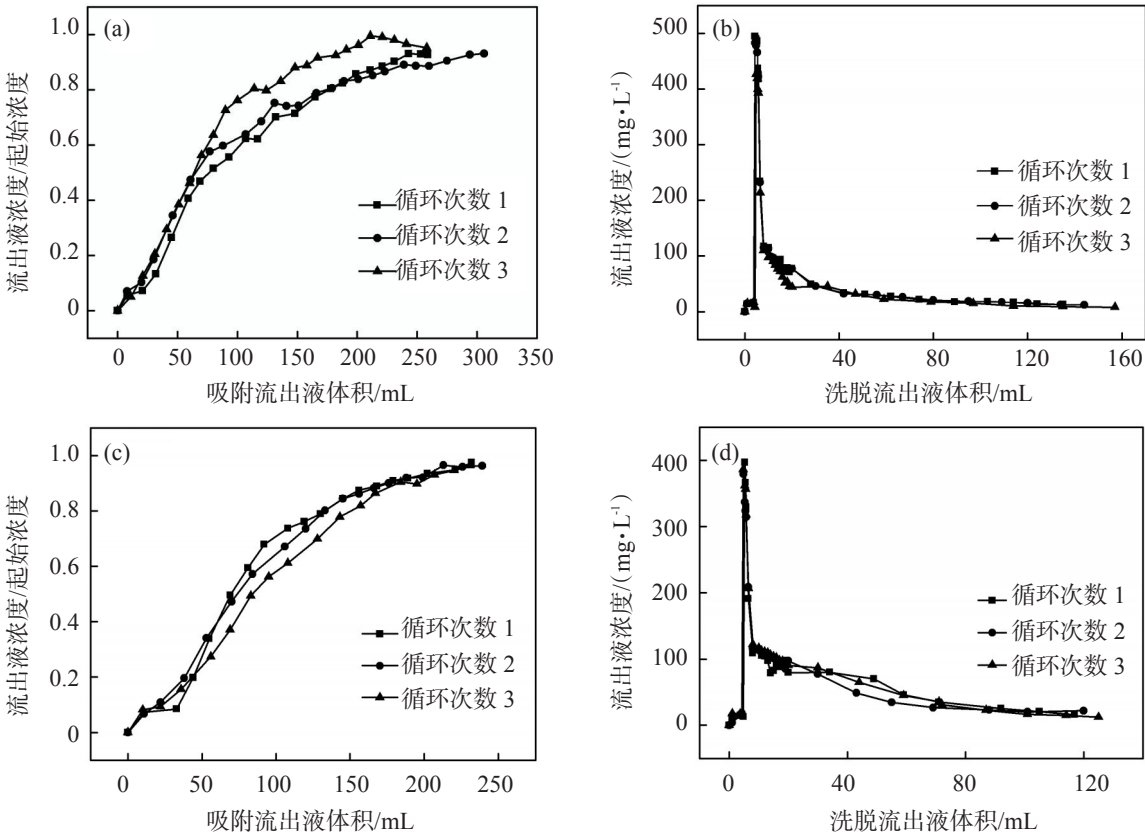


图4 两种树脂的循环使用性能曲线
(a)浸渍树脂的动态吸附曲线;(b)浸渍树脂的动态洗脱曲线;
(c)改性浸渍树脂的动态吸附曲线;(d)改性浸渍树脂的动态洗脱曲线
Fig.4 Recycle performance curves of two kinds of resins
(a)column adsorption curves of impregnated resins;(b) elution curves of impregnated resins;
(c) column adsorption curves of modified impregnated resins;(d) elution curves of modified impregnated resins

的洗脱率仅为80%,表明该树脂的洗脱时间较长,洗脱较难.这与硝基的引入有关,硝基不仅使萃取剂更稳定地附着在载体骨架上,而且也使萃取剂与铜(Ⅲ)形成了更稳定的萃合物.

3 结 论

通过对载体HZ818的苯环进行硝化改性,制备了CA-12改性浸渍树脂.当浓硝酸与浓硫酸的体积比为1:2.5时,硝化改性的CA-12浸渍树脂吸附铜(Ⅲ)的性能最好.在溶液最佳pH值为3,温度为25℃条件下,CA-12改性浸渍树脂的饱和吸附容量为37.6 mg/g,其对铜(Ⅲ)的吸附规律较好地符合了Langmuir等温吸附模型,属于单分子层吸附.与常规制备的CA-12浸渍树脂比较,改性浸渍树脂的稳定性较好,吸附平衡时间缩短,但洗脱相对较难.

参考文献:

- [1] MA H 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]. Separation and Purification Technology, 2011, 80:351-355.
- [2] 郑德顺. 从IT废靶中分离回收铜、锡的研究[D]. 广州:中山大学, 2005.
- [3] DIETZ M L, YAEGER J, SAJDAK J L R, et al. Characterization of an improved extraction chromatographic material for the separation and preconcentration of strontium from acidic media[J]. Separation Science and Technology, 2005, 40:349-366.
- [4] 王松泰, 谈定生, 刘书祯. 萃淋树脂在有色金属分离中的研究和应用[J]. 中国有色冶金, 2008(1): 27-30.
- [5] SHIAU C Y, LIN C L, CHANG H S. Adsorption equilibrium of zinc from aqueous sulfate solution by solvent-impregnated resins containing Cyanex 272 [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44:4771-4777.
- [6] NAVARRO R, GALLARDO V, SAUCEDO I, et al. Extraction of Fe (Ⅲ) from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 resin impregnated with trioctylphosphine oxide (Cyanex 921)[J]. Hydrometallurgy, 2009, 98:257-266.
- [7] BENAMOR M, BOUARICHE Z, BELAID T, et al. Kinetic studies on cadmium ions by Amberlite XAD-7 impregnated resins containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid as extractant[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 59:74-84.
- [8] KABAY N, ARDA M, TROCHIMCZUK A, et al. Removal of chromate by solvent impregnated resins (SIRs) stabilized by coating and chemical crosslinking. I. Batch-mode sorption studies[J]. Reactive & Functional Polymers, 2004, 59:9-14.
- [9] KABAY N, ARDA M, TROCHIMCZUK A, et al. Packed column study of the sorption of hexavalentchromium by novel solvent impregnated resins containing aliquat 336: Effect of chloride and sulfate ions[J]. Reactive & Functional Polymers, 2005, 64:75-82.
- [10] YUAN Y X, LIU J S, ZHOU B X, et al. Synthesis of coated solvent impregnated resin for the adsorption of indium (Ⅲ)[J]. Hydrometallurgy, 2010, 101:148-155.
- [11] COX M, RUS-ROMERO J R, SHERIFF T S. The application of montmorillonite clays impregnated with organic extractants for the removal of metals from aqueous solution, Part I: The preparation of clays impregnated with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid and their use for the removal of copper(Ⅱ) [J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 84:107-113.
- [12] HOSSEINI M S, HOSSEINI-BANDEGHARAEI A. Comparison of sorption behavior of Th(Ⅳ) and U(VI) on modified impregnated resin containing quinizarin with that conventional prepared impregnated resin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190:755-765.
- [13] 袁延旭, 刘军深, 王海燕. 浸渍树脂自盐酸介质中吸附铜(Ⅲ)的性能[J]. 材料研究与应用, 2009(2):93-95.
- [14] KUL A R, KOYUNCU H. Adsorption of Pb(Ⅱ) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179:332-339.
- [15] 刑其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2005:461-463.
- [16] CHUN C Y. Extended and improved Langmuir equation for correlating adsorption equilibrium data[J]. Separation and Purification Technology, 2000, 19:37-242.
- [17] 马娟娟, 王学松, 马卫兴, 等. 2-巯基苯并噻唑直接键合硅胶的制备及其Cu(Ⅱ)的吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2008, 24(4):361-367.
- [18] EL-SOFANY E A. Remove of lanthanum and gadolinium from nitrate medium using Aliquat-336 impregnated onto Amberlite XAD-4[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153:948-954.

Sorption and extraction of indium(III) with modified impregnated resin by nitrating benzene rings on its supporter

LI Haimei¹, LIU Junshen¹, CUI Zhenzhong², GAO Xuezhen¹, SUN Xiaomei¹

1. *School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264025, China;*

2. *Shandong Technology Transfer Center, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China*

Abstract : Styrene-divinylbenzene copolymer (HZ818) as the supporter was firstly modified by nitrating its benzene ring, and the nitration reagent was different volumetric mixture of concentrated HNO_3 and concentrated H_2SO_4 . Then the modified impregnated resins were prepared by a dry-impregnation technique using modified HZ818 as the supporter, sec-octylphenoxyl acetic acid(CA-12) as the extractant. Indium (III) adsorption and desorption properties of this resin in hydrochloric acid medium were investigated by batch and column method. It was found that the modified impregnated resins showed the optimum adsorption properties when volume ratio of concentrated HNO_3 and concentrated H_2SO_4 at 1:2.5, pH=3, and the adsorption capacity was 37.6 mg/g at 25 °C. The Langmuir adsorption isotherm gave a satisfactory fit of the equilibrium data. Compared with the solvent impregnated resins prepared by conventional method, the adsorption time for the modified impregnated resins was significantly shortened, and the stability of the modified impregnated resins was better.

Key words : sorption; extraction; solvent impregnated resin; nitration; sec-octylphenoxyl acetic acid(CA-12); indium(III)