



Dynamic adsorption of low concentration gallium ion by LX-92 resin in sulfuric acid system

Chaolu WEN¹, Zhenhua SUN², Shaopeng LI^{2*}, Zhibin MA^{1*}, Huiquan LI^{2,3}

1. Institute of Resources and Environment Engineering, Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006, China

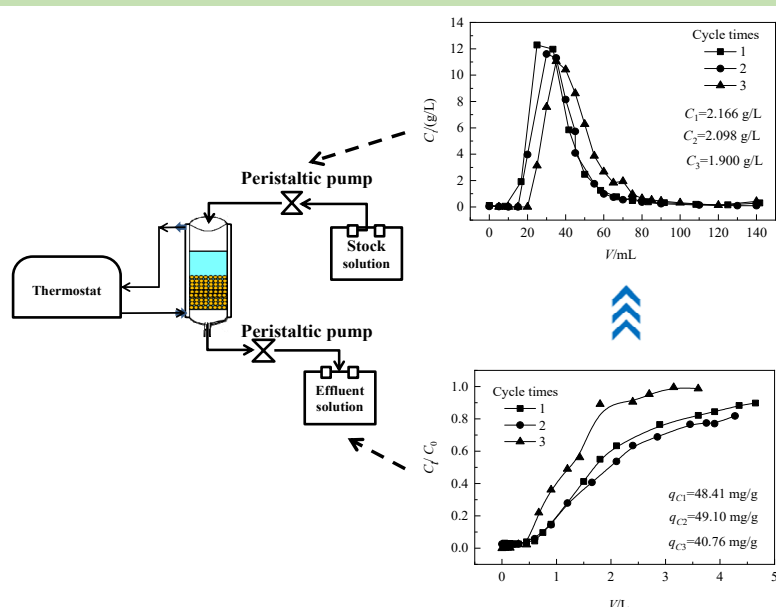
2. CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Beijing 100190, China

3. College of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The dynamic adsorption-desorption behavior of gallium in simulated sulfuric acid leach solution of fly ash on polystyrene resin (LX-92) was investigated by fixed bed device. The dynamic adsorption process was analyzed by Thomas, Yoon-Nelson, and Adam-Bohart empirical models. The results showed that decreasing the flow rate (F_{ad}) and the initial concentration of gallium(III) (C_0), increasing the bed height (Z) were conducive to improve the fixed bed adsorption efficiency and equilibrium adsorption capacity. According to experiments data, the optimum conditions for dynamic

adsorption process was as follow: $F_{ad}=5.0$ mL/min, $C_0=260$ mg/L and $T=55^\circ\text{C}$, and the maximum adsorption capacity was 56.65 mg/g. The elution rate of gallium could reach 94.40% at the conditions of 3.0 mol/L H_2SO_4 and 1.0 mL/min flow rate. After the process of adsorption and desorption, the concentration of gallium ions could be enriched more than 10 times. The dynamic adsorption behavior of gallium by the resin was well fitted by the Yoon-Nelson dynamic adsorption model. The corresponding equations of the dynamic adsorption rate constant K_{YN} and the half-through time τ value constant with the initial Ga(III) ion concentration, flow rate, and bed height were established. The dynamic adsorption results would be used for engineering purpose of the of low-concentration gallium ions recovery.

Key words: gallium; dynamic adsorption; acid system; low concentration



收稿: 2020-04-23, 修回: 2020-06-23, 网络发表: 2020-07-31, Received: 2020-04-23, Revised: 2020-06-23, Published online: 2020-07-31

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(编号: 2017YFB0603102); 国家自然科学基金资助项目(编号: U1810205); 山西省煤基低碳重大专项资助项目(编号: MC2016-05)

作者简介: 文朝璐(1994-), 女, 山西省运城市人, 硕士研究生, 资源循环与科学专业, E-mail: 768175960@qq.com; 通讯联系人, 李少鹏, E-mail: shpli@ipe.ac.cn; 马志斌, E-mail: mazhibin@sxu.edu.cn.

引用格式: 文朝璐, 孙振华, 李少鹏, 等. LX-92 树脂对硫酸体系低浓度镓离子的动态吸附. 过程工程学报, 2021, 21(5): 567-578.

Wen C L, Sun Z H, Li S N, et al. Dynamic adsorption of low concentration gallium ion by LX-92 resin in sulfuric acid system (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(5): 567-578, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220142.

LX-92 树脂对硫酸体系低浓度镓离子的动态吸附

文朝璐¹, 孙振华², 李少鹏^{2*}, 马志斌^{1*}, 李会泉^{2,3}

1. 山西大学资源与环境工程研究所, 山西 太原 030006

2. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190

3. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

摘要: 研究了粉煤灰模拟硫酸浸出液中的镓在聚苯乙烯树脂(LX-92)上吸附分离的可能性, 采用固定床吸附装置考察了树脂动态吸附-脱附镓的行为, 利用 Thomas, Yoon-Nelson 和 Adam-Bohart 经验模型对动态吸附过程进行了分析和预测。结果表明, 降低流速(F)、增加床层高度(Z)、减小镓(III)初始浓度(C_0)有助于提高固定床吸附效率和平衡吸附容量; 在 C_0 为 260 mg/L, F_{ad} 为 5.0 mL/min、吸附温度为 55℃ 的条件下, 树脂的最大动态平衡吸附容量为 56.65 mg/g; 用 3.0 mol/L H_2SO_4 在 1.0 mL/min 流速的最佳洗脱条件下, 洗脱率达到 94.40%; 树脂在硫酸体系中对低浓度镓离子的吸附-脱附具有良好的循环使用性, 经过吸附-脱附镓离子可富集 10 倍以上; 树脂吸附镓的动态行为满足 Yoon-Nelson 动态吸附模型, 建立了动态吸附速率常数 K_{YN} 和半穿透时间 τ 值常数与初始离子浓度、流速、床层高度的对应方程, 为低浓度镓离子的吸附法提取工程化提供了理论基础。

关键词: 镓; 动态吸附; 酸体系; 低浓度

中图分类号: O647.3

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)05-0567-12

1 前言

镓是一种重要的稀有金属, 广泛应用于太阳能光伏电池、发光二极管等的制造中, 以提高这些设备的性能和能源效率^[1-3]。镓资源一般无独立矿床存在, 主要通过铝锌工业的副产物回收提取^[4]。为了应对镓需求的快速增长以及进行必要的新技术储备, 以保证未来镓产品供应安全, 除了从传统的能源工艺中提取镓之外, 从二次资源中提取镓成为了研究热点^[5]。近年来研究发现, 我国山西、内蒙古等地产生的高铝粉煤灰是一种潜在的铝锂镓二次资源, 其中镓含量约 12~230 $\mu\text{g/g}$, 具有重要的回收利用价值^[6,7]。利用硫酸法实现高铝粉煤灰有价元素利用具有效率高、残渣少的特点^[8-10]。从酸性浸出液中提取镓的方法主要有分级沉淀法^[11]、溶剂萃取法^[8]和吸附法^[7,12,13]。树脂吸附法具有工艺简单、循环性好等特点, 被广泛并成功应用于盐酸法中^[7], 研究主要集中于盐酸体系工艺吸附过程及机理^[14]。但在实际工业应用中, 吸附剂对吸附质的分离过程一般处于连续动态的固定床模式下运行, 研究树脂对镓(III)的动态吸附性能及动态吸附行为将有效指导镓离子吸附提取过程放大实验、吸附装备的开发以及工程化应用。

吸附剂在连续模式下从溶液中对金属离子的吸附属于非平衡吸附, 固定床柱吸附(动态吸附)可以用连续吸附研究的特征曲线 S 型穿透曲线来描述^[15-17]。在优化

动态吸附工艺条件的设计和操作方面, 除了设计有限实验考察工艺参数对吸附剂吸附性能的影响, 还应对其固定床吸附的数学预测模型进行研究, 这样可以方便准确的预估吸附曲线及每个工艺条件对其吸附性能的影响。为了更好地选择数学模型对树脂吸附分离镓的工艺设计进行指导, 对动态吸附模型进行了调研及分析^[18-22], 发现广泛应用预测动态吸附过程的模型主要有: Thomas, Yoon-Nelson, Adam-Bohart 等模型, 通过这几种模型对实验数据的模拟分析, 可以推测出不同工艺条件下吸附剂对离子的吸附性能的影响。王可心^[23]研究了聚苯乙烯负载 2-氨基甲基吡啶螯合树脂(PS-AMP)在固定床上对模拟钴电解液中铜(II)的深度去除, 发现 Thomas 模型是预测废水中铜(II)浓度随吸附时间变化的最合适模型。文献^[24,25]采用动力学模型研究了活性炭填料床动态吸附水中高氯酸盐的性能, Thomas 模型确定的最大吸附容量随初始金属浓度(50~200 mg/L)的增加而增大, 并得到了流速、柱高随吸附性能影响的规律。利用动态吸附模型对酸体系镓的固定床吸附性能进行研究, 不仅可以明晰各工艺条件对其吸附性能的影响规律, 还可以对未知工艺条件的相关参数进行预测, 这样可以减少相关实验工作量及成本。因此, 本工作对采用 Adam-Bohart, Yoon-Nelson 和 Thomas 模型对镓(III)的固定床动态吸附工艺条件进行研究, 得到拟合性好的模型, 以便对相关参数变化规律进行预测。

硫酸体系低浓度镓(III)的动态吸附研究对于粉煤灰酸法提镓工程化工艺及吸附设备开发具有重要的意义。为了获取低浓度镓离子固定床动态吸附的基础数据,本工作系统研究了床层高度(Z)、流速(F)、镓(III)初始浓度(C_0)工艺参数对镓(III)吸附过程的影响,得到树脂吸附分离镓(III)的最优实际操作条件。深入研究了吸附饱和和后的吸附柱镓离子淋洗脱附实验研究以及吸附-脱附循环实验,获得 LX-92 树脂对硫酸体系低浓度镓离子吸附过程的循环稳定性。进一步结合动力学经验模型(Thomas, Yoon-Nelson, Adam-Bohart 模型)分别对固定床动态吸附数据进行拟合分析,明确了镓(III)的动态吸附行为,为实现硫酸体系镓的富集提取从实验室基础研究到工业模式放大实验及吸附装备开发提供理论依据。

2 实验

2.1 试剂与仪器

离子交换树脂 LX-92(西安蓝晓科技新材料股份有限公司);金属镓(99.99%,优级纯,四川高纯材料科技有限公司);硫酸(95.0%~98.0%,分析纯,北京化工厂)。

Avio200 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, PerkinElmer 公司);YP300001 电子天平(上海越平科学仪器有限公司);SC-15 恒温槽(新芝生物科技有限公司);YZ1515x 计量泵(兰格恒流泵有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 模拟溶液的配制

称量一定质量的金属镓于 200 mL 的烧杯中,向烧杯中加入浓度约为 50%的硫酸放在加热板上进行溶解,溶解完后加入超纯水用 250 mL 容量瓶进行定容,并用 ICP-OES 对容量瓶中镓离子浓度进行测定。根据质量守恒定律配置不同浓度的含镓(III)离子溶液,并根据硫酸酸浸^[8]的酸度调节溶液的 pH 值为 1。

2.2.2 固定床的填充

将树脂完全浸泡在超纯水中 24 h 进行预处理;对处理后的树脂以去离子水为载体,填充进一个直径为 1.5 cm 高为 12 cm 的夹套固定床内。

2.2.3 动态实验过程

动态吸脱附过程采用自上而下的流动方式进行实验,吸附装置如图 1。考察因素分别为动态吸附过程中的流速 F_{ad} (1.7, 2.5, 3.3, 4.2, 5.0 mL/min)、床层高度 Z (9.0, 7.0, 4.5, 2.0 cm)、镓(III)初始浓度 C_0 (200, 150, 100, 50 mg/L)条件,及脱附过程的流速 F_{el} (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mL/min)及洗脱剂浓度(C)(1.5, 2.0, 2.5, 3.0 mol/L)条件。定时对实验过程中的流出液采集取样,采用 ICP-OES 对稀释样品中的镓(III)离子浓度进行测定,计算数据画图

分析结果。

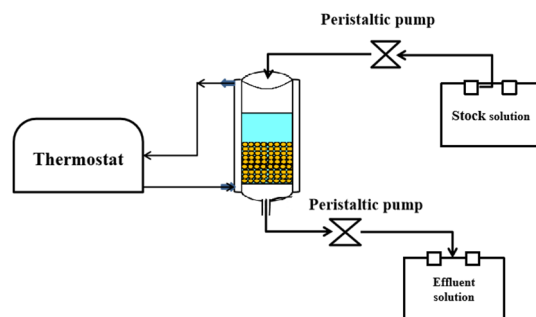


图1 固定床吸附装置图

Fig.1 Diagram of fixed bed adsorption device

2.3 数据分析

吸附容量被认为是固定床柱实验的重要性能指标之一。动态吸附性能评价一般通过固定床柱的穿透曲线来评价吸附过程,获得在一定条件下穿透曲线以 C_t/C_0 的形式表示吸附时间的函数。在本吸附柱实验中,当穿透点和饱和点分别设为 $C_t/C_0=0.10$ 和 $C_t/C_0=0.90$ 时,此时对应的时间分别为穿透时间和完全穿透时间^[15]。吸附在 LX-92 树脂上的镓(III)的平衡吸附量 q_e (mg/g)可由式(1)计算:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V / M \quad (1)$$

式中, C_0 为初始溶液镓的浓度(mg/L), C_e 为吸附平衡时溶液镓的浓度(mg/L), V 为溶液通过吸附柱的体积(L), M 为吸附柱内填充吸附剂的量(g)。

树脂的吸附效率 η 由式(2)计算:

$$\eta = (C_0 - C_e) / C_0 \quad (2)$$

式中, C_0 为初始溶液镓的浓度(mg/L), C_e 为吸附平衡时溶液镓的浓度(mg/L)。

树脂的脱附效率 ν 由式(3)计算:

$$\nu = C_{洗} \times V_{洗} / (q_e \times M) \quad (3)$$

式中, $C_{洗}$ 为洗脱液的平均浓度(mg/L), $V_{洗}$ 为洗脱液的体积(L), q_e 为树脂上镓的平衡吸附量(mg/g), M 为吸附柱内填充吸附剂的量(g)。

在 $C_t/C_0=0.90$ 后收集固定床柱的吸附饱和树脂用 200 mL 的去离子水洗涤后,用一定浓度的硫酸对饱和树脂进行脱附。

本研究采用三种模型(1) Thomas^[24-26], (2) Yoon-Nelson^[24,25], (3) Adam-Bohart^[22]模型对其动态吸附过程进行动力学研究。Thomas 模型忽略了内部(固体)传质阻力和外部(流体膜)阻力,吸附速率是由吸附质与吸附剂

之间的表面反应控制的。它的推导假设了 Langmuir 吸附-解吸动力学, 吸附没有轴向分散速率驱动力并服从二阶可逆动力学。可估计吸附质的平衡吸附量和吸附速率常数, 其线性形式如下:

$$\ln(C_0/C_t - 1) = K_{TH}q_0M/F - K_{TH}C_0t \quad (4)$$

式中, C_0 为初始溶液镓的浓度(mg/L), C_t 为不同时间取样时流出液镓的浓度(mg/L), t 为吸附柱运行时间(min), M 为吸附柱内填充吸附剂的量(g), q_0 为模型模拟的平衡吸附量(mg/g), F 为溶液进样流速(mL/min), K_{TH} 为 Thomas 模型速率常数[L/(min·mg)]。

Yoon-Nelson 模型对吸附剂的类型、吸附床的物理性能以及被吸附物的特性并不要求详细资料, 它因简便实用而被广泛应用。其线性形式如下:

$$\ln[C_t/(C_0 - C_t)] = K_{YN}t - K_{YN}\tau \quad (5)$$

式中, C_0 为初始溶液镓的浓度(mg/L), C_t 为不同时间取样时流出液镓的浓度(mg/L), t 为吸附柱运行时间(min), τ 为 $C_t/C_0=0.5$ 时所需的时间(min), K_{YN} 为 Yoon-Nelson 模型速率常数(min⁻¹)。

Adam-Bohart 模型基于表面反应理论, 用连续体系中 C_t/C_0 与柱运行时间(t)的关系来描述。该模型假设平衡不是瞬时的, 通常描述了突破曲线的初始阶段。其线性形式如下:

$$\ln(C_t/C_0) = K_{AB}C_0t - K_{AB}N_0Z/F \quad (6)$$

式中, C_0 为初始溶液镓的浓度(mg/L), C_t 为不同时间取样时流出液镓的浓度(mg/L), t 为吸附柱运行时间(min), F 为溶液进样流速(mL/min), N_0 为最大饱和金属离子浓度(mg/L), Z 为吸附柱的床层柱高(cm), K_{AB} 为 Adam-Bohart 模型速率常数[L/(mg·min)]。

3 结果与讨论

3.1 动态吸附条件的考察

3.1.1 流速对吸附效果的影响

在 $C_0=210$ mg/L, $Z=4.5$ cm, $T=55^\circ\text{C}$, F_{ad} 分别为 1.7, 2.5, 3.3, 4.2, 5.0 mL/min 条件下, 树脂对镓(III)的吸附情况如图 2 所示。可以看出, 流速为 1.7 mL/min 时, 穿透时间大约 45 min, 随流速增加, 穿透曲线变陡, 穿透时间减少; 流速为 5.0 mL/min 时, 溶液在 9 min 迅速达穿透点。这是由于在柱内吸附剂与吸附质之间的接触时间变小, 溶液中的离子与树脂中的官能团接触时间太少, 镓离子的吸附作用较弱, 因此在此试验条件下, 当流速增大到 4.2 mL/min 以上后就不利于吸附了。随着流速增大, 树脂的吸附容量及吸附率呈先增大后减小的趋势, 当流速为 3.3 mL/min 时, 树脂的动态平衡吸附容量可达 53.78 mg/g, 吸附率最大, 为 37.41%。

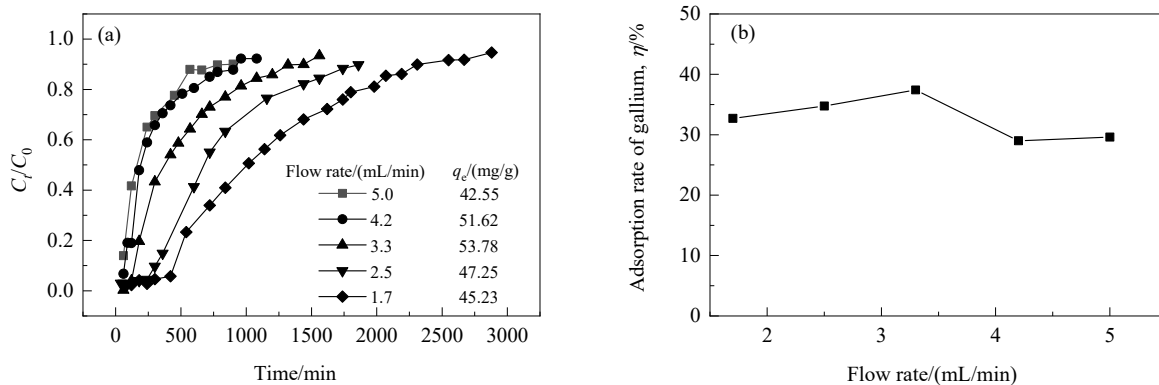


图2 树脂在不同流速下的穿透曲线和吸附率

Fig.2 Resin penetration curves and adsorption rate under different flow rates

3.1.2 镓初始浓度对吸附效果的影响

图 3 为树脂在 $Z=4.5$ cm, $F_{ad}=5.0$ mL/min, $T=55^\circ\text{C}$ 条件下, 考察了 C_0 分别为 200, 150, 100, 50 mg/L 下树脂对镓(III)的吸附情况。从图 3(a)中可以看到, 随镓(III)初始离子浓度增大, 树脂到达穿透点的时间缩短。这是因为随着初始离子浓度的增加, 由于驱动力较弱, 金属离

子从溶液到颗粒表面的传质通量较低, 导致穿透曲线变陡, 穿透体积减小。但在较高浓度下, 尽管穿透时间短, 但金属离子对吸附位点的利用率大, 会导致镓(III)初始浓度的增加及树脂的吸附平衡容量增大, 同时从图 3(b)可以看出随浓度降低, 树脂的吸附率呈增大趋势, 这是因为吸附剂中的吸附位点对溶液中金属离子的利用率

高。

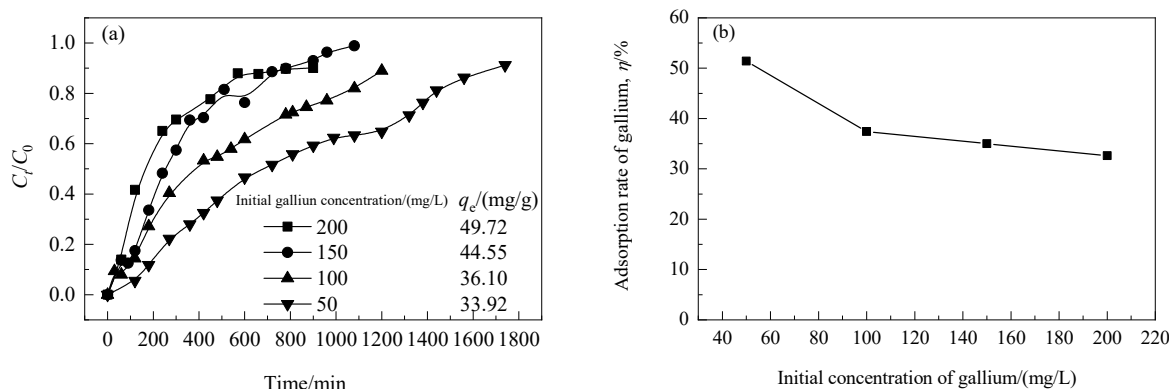


图3 树脂在不同镓初始浓度下的穿透曲线和吸附率

Fig.3 Resin penetration curves and adsorption rates at different initial gallium concentrations

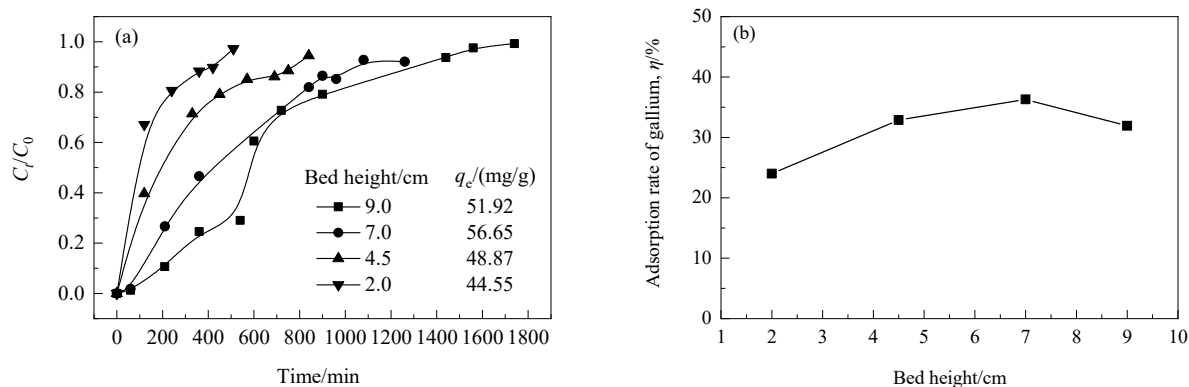


图4 树脂在不同床层高度下的穿透曲线和吸附率

Fig.4 Resin penetration curves and adsorption rates under different bed heights

3.1.3 床层高度对吸附效果的影响

图4为树脂在 $C_0=260$ mg/L, $F_{ad}=5.0$ mL/min, $T=55^\circ\text{C}$ 下, Z 分别为 9.0, 7.0, 4.5, 2.0 cm 下树脂对镓(III)的吸附情况。从图4(a)可以看出, 随床层高度增加, 填充吸附柱所需吸附剂的数量增加, 吸附剂提供了更多的结合位点, 树脂穿透所需的时间增加, 在 $Z=7.0$ cm 时树脂的吸附平衡能力最大, 为 56.65 mg/g。但随床层高度继续增加, 树脂的吸附平衡能力呈降低趋势, 其原因可能是当床层高度过高会使得溶液在流经吸附柱时, 形成更多的漩涡流使得吸附剂与溶液不能完全接触反应导致。从图4(b)可以看出当床层高度从 2 cm 增至 7.0 cm 时, 随床层高度增加, 溶液与吸附剂接触时间越长, 镓(III)的吸附率越高, 最高为 36.31%, 当树脂的床层高度继续增加时, 其吸附率降低, 与图4(a)的变化趋势一致。

3.2 动态脱附条件考察

3.2.1 洗脱流速的考察

在最佳吸附条件 $F_{ad}=5.0$ mL/min, $T=55^\circ\text{C}$, $Z=7.0$ cm, $C_0=150$ mg/L (见表1序号1~4)条件下对树脂进行吸附穿透饱和, 室温下用 3.0 mol/L H_2SO_4 溶液对吸附饱和树脂在不同的流速下进行洗脱。从图5(a)可以看出, 随着洗脱床层的增加, 不同洗脱流速条件下流出液镓(III)浓度呈现先增大后减小的趋势。设定流出液镓(III)浓度 >4 g/L 为高镓(III)浓度段, 以 $y=4$ g/L 为基线, 对洗脱曲线进行积分, 得到该浓度段洗脱镓的含量及不同流速下对镓洗脱率如图5(b)所示, 可以看出在高浓度段对镓的洗脱量及整个洗脱过程对镓洗脱率最大的流速是 1.0 mL/min。确定洗脱最佳流速为 1.0 mL/min, 其流出液最大镓(III)浓度为 10 g/L, 洗脱率 ν 为 94.40%。从表1(序号1~4)可以看出, 在此条件下溶液中镓(III)的富集倍数最高, 为 15.52 倍。

表 1 不同洗脱条件下溶液中镓(III)的富集倍数

Table 1 Enrichment multiples of Ga(III) in solution under different elution conditions

Serial number	Elution flow rate /(mL/min)	Eluent concentration /(mol/L)	Adsorption temperature, $T/^{\circ}\text{C}$	F_{ad} of adsorption /(mL/min)	Adsorption bed height, Z /cm	initial Ga(III) concentration /(mg/L)	Average concentration of solution after elution /(mg/g)	Enrichment multiple
1	0.5	3.0	55	5.0	7.0	150	1351	9.01
2	1.0	3.0	55	5.0	7.0	150	2328	15.52
3	1.5	3.0	55	5.0	7.0	150	1648	10.99
4	2.0	3.0	55	5.0	7.0	150	1524	10.16
5	1.0	3.0	55	5.0	7.0	200	2098	10.49
6	1.0	2.5	55	5.0	7.0	200	2185	10.93
7	1.0	2.0	55	5.0	7.0	200	1758	8.79
8	1.0	1.5	55	5.0	7.0	200	1699	8.50
9	1.0	3.0	55	5.0	7.0	210	2210	10.52
10	1.0	3.0	55	5.0	7.0	240	2447	10.19
11	1.0	3.0	55	5.0	7.0	180	2046	11.36

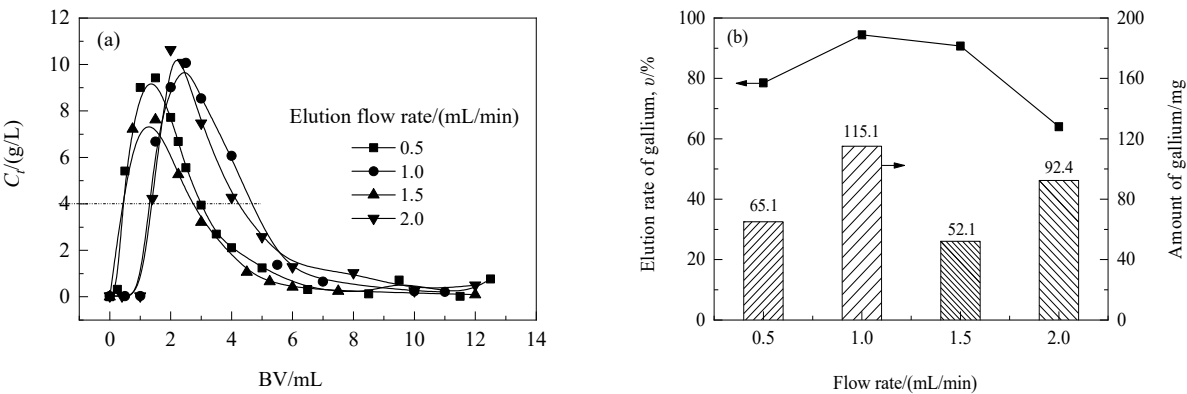


图 5 不同洗脱流速下的脱附曲线(a)和洗脱率及高浓度(>4 g/L)段洗脱镓量(b)

Fig.5 Desorption curves (a) and elution rate, amount of gallium in high concentration (>4 g/L) (b) at different elution flow rates

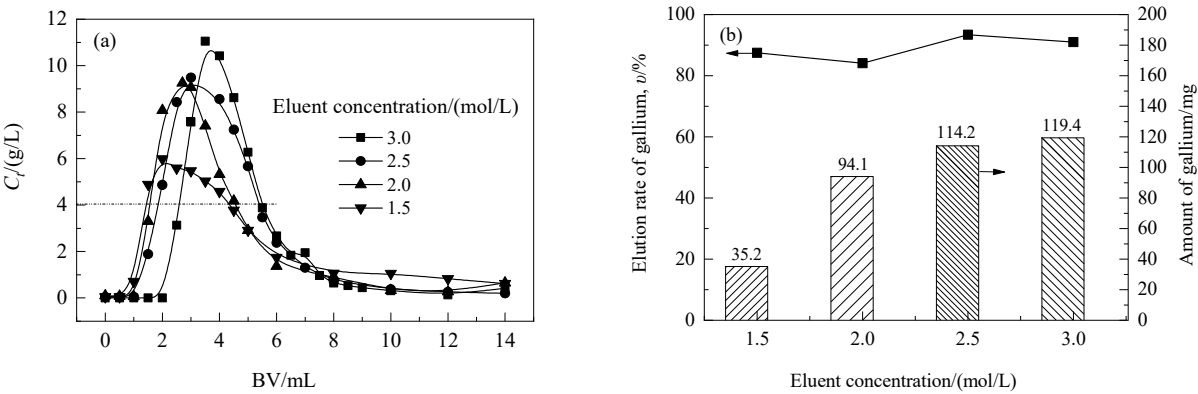


图 6 不同洗脱剂浓度下的脱附曲线(a)和洗脱率及高浓度(>4 g/L)段洗脱镓量(b)

Fig.6 Desorption curves (a) and elution rate, amount of gallium in high concentration (>4 g/L) (b) at different eluent concentrations

3.2.2 洗脱剂浓度的考察

在最佳吸附条件 $F_{ad}=5.0$ mL/min, $T=55^{\circ}\text{C}$, $Z=7.0$ cm, $C_0=200$ mg/L (见表 1 序号 5~8) 下对树脂进行吸附穿透饱和, 室温在 1.0 mL/min 的最佳洗脱流速下, 用不同浓度的 H_2SO_4 溶液对吸附饱和树脂进行洗脱。从图 6(a) 可以看出, 不同洗脱剂浓度条件下的流出液镓(III)浓度随着洗脱床层的增加呈现先增大后减小的趋势。设定

流出液镓(III)浓度 >4 g/L 为高镓(III)浓度段, 以 $y=4$ g/L 为基线, 对洗脱曲线进行积分, 得到该浓度段洗脱镓的含量及不同流速下对镓洗脱率如图 6(b) 所示, 可以看出在高浓度段对镓的洗脱量最大的洗脱剂浓度为 3.0 mol/L, 其流出液最大镓(III)浓度为 11 g/L, 洗脱率 ν 为 91%。从表 1(序号 5~8) 可以看出在此条件下溶液中的镓(III)的富集倍数为 10.49 倍。

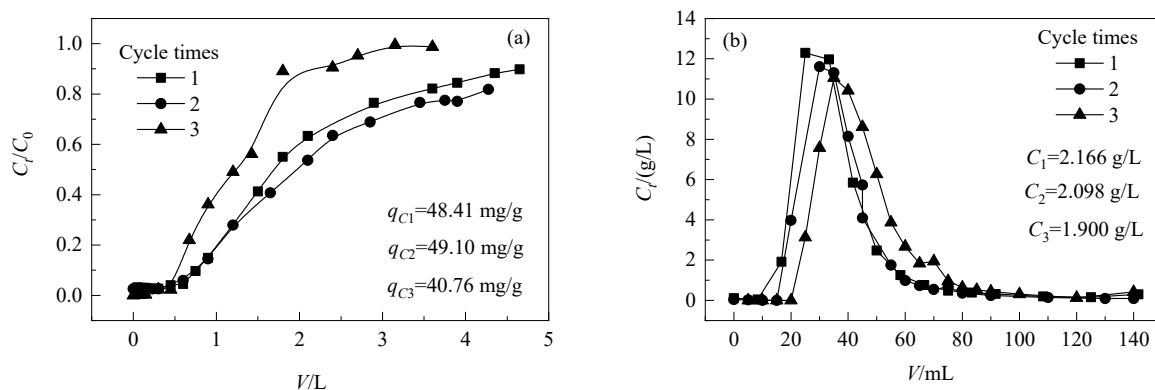


图 7 树脂对镓吸附的三次循环吸附实验

Fig.7 The results of three adsorption-desorption experiments of resin for gallium

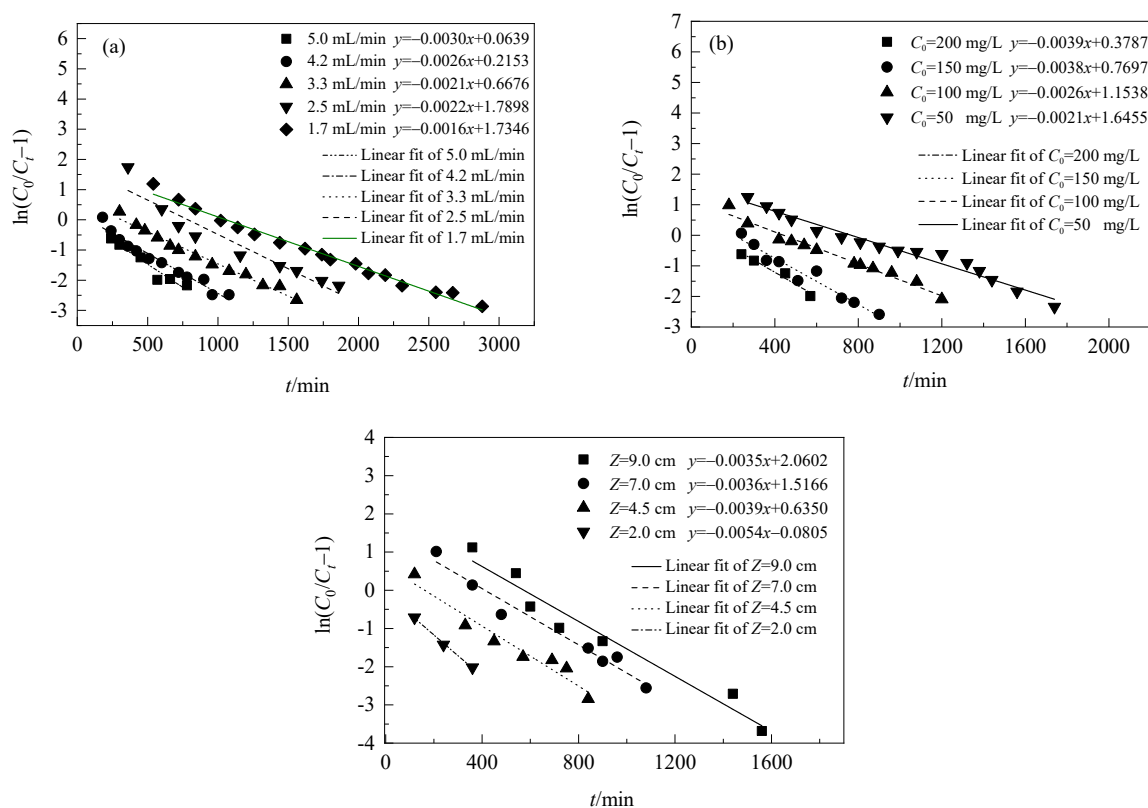


图 8 不同流速、镓(III)初始浓度和床层高度下 Thomas 模型的线性回归拟合

Fig.8 Linear regression fit for Thomas model at different injection flow rates, initial Ga(III) concentrations and bed heights

3.3 动态吸脱附稳定性考察

在最佳吸附条件 $F_{ad}=5.0\text{ mL/min}$, $T=55^{\circ}\text{C}$, $Z=7.0\text{ cm}$ 及最佳脱附条件 $F_{d}=1.0\text{ mL/min}$, $C=3.0\text{ mol/L}$ 下, 用不同镓初始浓度下的溶液(见表 1 序号 9~11)对树脂进行循环实验, 利用模拟溶液对树脂进行三次循环吸脱附实验, 从图 7 中可以看出, 经过三次循环后, 树脂的吸附容量($q_{C2}>q_{C1}>q_{C3}$)仍可以达 40 mg/g 以上。用 $120\text{ mL } 3.0\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 洗脱液进行洗脱后, 洗脱液的平均浓度($C_1>C_2>C_3$)为 2 g/L 左右, 为后续电解提供良好的浓度条件。从表 1(序号 9~11)可以看出其富集倍数经过三次循环后仍达到 10 倍以上, 表明该树脂具有很好的循环使用性。

3.4 镓(III)动态吸附动力学分析

3.4.1 Thomas 模型拟合分析结果

将动态吸附数据拟合到 Thomas 模型中, 确定 Thomas 速率常数(K_{TH})和最大吸附容量(q_0)。动力学速率

常数(K_{TH})和床层吸附能力(q_0)由 $\ln[(C_0/C_t)-1]$ 对 t 的曲线测定, 如图 8 所示。根据公式(4)进行线性回归分析, 得到 K_{TH} , q_0 和 R^2 的值, 如表 2 所示。托马斯速率常数 K_{TH} 值基本呈现随流速增大而增大, 随初始离子浓度和床层高度增大而减小。平衡吸附容量 q_0 呈现随着床层高度增大而增大, 随着流速和离子浓度增大而减小的趋势。对于床层高度与流速的模拟变化趋势, 其结果与实验结果相似, 增大床层高度减小流速有助于增大吸附剂与吸附质的反应停留时间^[23,26], 使得平衡吸附容量增大。对于离子浓度的模拟变化趋势, 其结果与实验结果相悖, 尽管离子浓度梯度是吸附过程的驱动力, 但与吸附剂本身的结合位点有关系, 这种结果也是有可能的。 R^2 的取值范围为 $0.90\sim 0.99$, 表明 Thomas 模型与实验穿透数据相对吻合较好。对固定床的床层高度及流速设计具有指导意义。

表 2 相关模型拟合数据
Table 2 Fitting data of related models

Adsorption parameters				Adam-Bohart model		
F /(mL/min)	Z /cm	C_0 /(mg/L)	M/g	$K_{AB}/\times 10^6$ [L/(mg·min)]	$N_0/\times 10^4$ (mg/L)	R^2
5	9.0	260	3.4	4.346	11.952	0.631
5	7.0	260	6.8	4.115	11.871	0.773
5	4.5	260	10.2	4.000	13.225	0.753
5	2.0	260	13.6	3.480	19.256	0.937
5	4.5	200	6.8	7.800	9.627	0.514
5	4.5	150	6.8	12.067	7.972	0.672
5	4.5	100	6.8	18.400	6.438	0.743
5	4.5	50	6.8	25.400	4.764	0.726
5	4.5	230	6.8	6.783	11.071	0.514
4.2	4.5	230	6.8	7.348	10.367	0.513
3.3	4.5	230	6.8	9.217	11.394	0.410
2.5	4.5	230	6.8	9.087	11.085	0.796
1.7	4.5	230	6.8	5.478	10.688	0.713
Thomas model				Yoon-Nelson model		
$K_{TH}/\times 10^3$ [mL/(min·mg)]	q_0 (mg/g)	R^2	$K_{YN}/\times 10^3$ /min ⁻¹	τ /min	R^2	
13.462	56.269	0.947	3.870	623.152	0.946	
13.846	47.308	0.960	3.680	412.128	0.960	
15.115	30.888	0.933	2.560	56.734	0.945	
20.769	19.392	0.994	4.950	34.663	0.980	
19.500	14.281	0.946	4.170	137.890	0.932	
25.333	22.342	0.941	3.800	202.553	0.941	
26.000	32.630	0.972	2.610	442.073	0.972	
43.000	28.138	0.968	2.150	765.349	0.968	
13.304	3.531	0.929	3.060	20.850	0.929	
11.522	11.449	0.957	2.650	81.242	0.957	
9.261	35.341	0.980	2.130	313.455	0.980	
9.565	68.792	0.902	1.860	632.473	0.917	
7.130	59.625	0.985	1.640	1057.683	0.985	

3.4.2 Yoon-Nelson 模型拟合分析结果

动力学速率(K_{YN})和 50%的突破时间 τ 由 $\ln[C/(C_0-C_t)]$ 对时间 t 的曲线确定, 如图 9 所示。根据线性回归方程计算了不同条件下 Yoon-Nelson 模型参数 K_{YN} , τ 和 R^2 , 如表 2 所示。由表 2 可知, 随着床层高度的增大, 速率常数 K_{YN} 先减小后增大, 时间 τ 呈增大的趋势, 其结果与文献[20,27]的研究结果相似, 其原因可能是随床层高度增大, 流体在固定床内的流动方式发生改变, 增大了传质阻力, 使得吸附速率减小。随着离子浓度增大,

K_{YN} 值呈增大的趋势, 可能是由于高离子浓度增加了对吸附位点的竞争; 时间 τ 随之减小, 其原因可能是吸附剂处于过饱和状态, 穿透时间减小, 造成吸附效果差[26]。随着流速的增大, K_{YN} 值增大而时间 τ 呈减小趋势, 增大流速使吸附质与吸附剂的接触停留时间减小, 吸附穿透速率加快[27]。 R^2 值的范围是 0.91~0.99。其模拟结果相对较符合实验结果。根据时间 τ 的分析结果, 增加固定床层高度、减小离子浓度、降低流速有助于提高固定床的吸附速率。

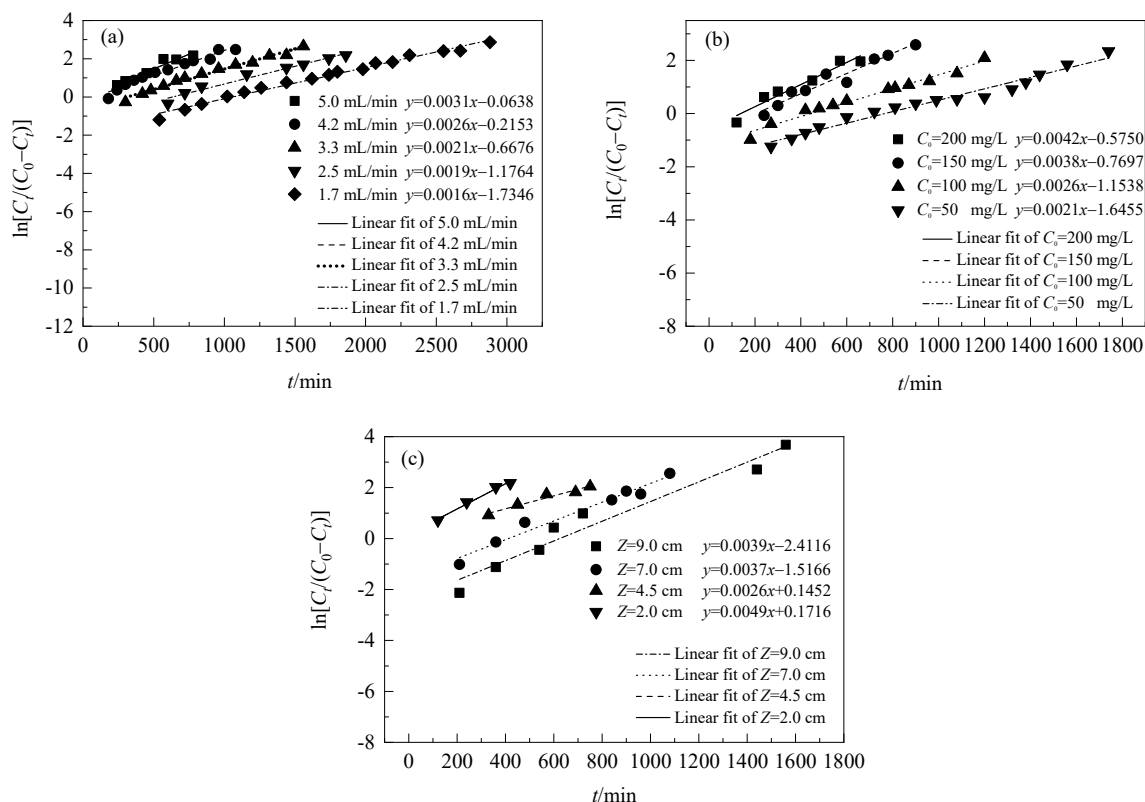


图9 不同流速、镓(III)初始浓度和床层高度下 Yoon-Nelson 模型的线性回归拟合

Fig.9 Linear regression fit for Yoon-Nelson model at different injection flow rates, initial Ga(III) concentrations and bed heights

3.4.3 Adam-Bohart 模型拟合分析结果

实验数据采用 Adam-Bohart 吸附模型进行模拟。对于所有的穿透曲线, 分别计算了最大饱和和金属离子浓度 N_0 和速率常数 K_{AB} 的值。 K_{AB} 和 N_0 由 $\ln(C_t/C_0)$ 随 t 时间的变化曲线测定, 图 10 所示。从表 2 可以看出, K_{AB} 值随床层高度增大而增大, 随初始浓度增大而减小, 随流速减小整体呈增大趋势。 N_0 值随离子浓度的增大而增大, 随柱高的增大而减小。但 N_0 值随流速的增加无明显规律。这表明外部传质可能影响了整个系统动力学, 尤其是吸附柱的初始部分。相关系数 R^2 值在 0.40~0.94 之间。与其他模型相比, R^2 值较低, 这表明 Adam-Bohart

模型不是预测突破曲线的合适方法。

3.4.4 镓离子动态吸附过程动力学模型参数预测

以考察的不同工艺条件为 x 值, 以其对应的 K_{YN} , τ 值为 y 值作图, 并进行拟合, 得到如下表 3 所示的方程。分析利用经验模型对固定床动态吸附不同工艺条件数据的模拟结果发现, Yoon-Nelson 模型与实际实验数据拟合相关性(R^2)较好, 预测出提高固定床吸附性能的工艺条件为: 增加床层高度、减小离子浓度、降低流速。通过对不同吸附条件下的 K_{YN} , τ 值进行拟合分析, 结果如表 3 所示, K_{YN} 值随不同初始离子浓度、流速的变化呈线性变化的关系, 随不同床层高度呈对数变化关系,

对应关系的相关系数均大于 0.92; τ 值随不同流速和床层高度呈现对数变化关系, 随不同浓度呈现指数关系, 对应关系的相关系数均大于 0.98。

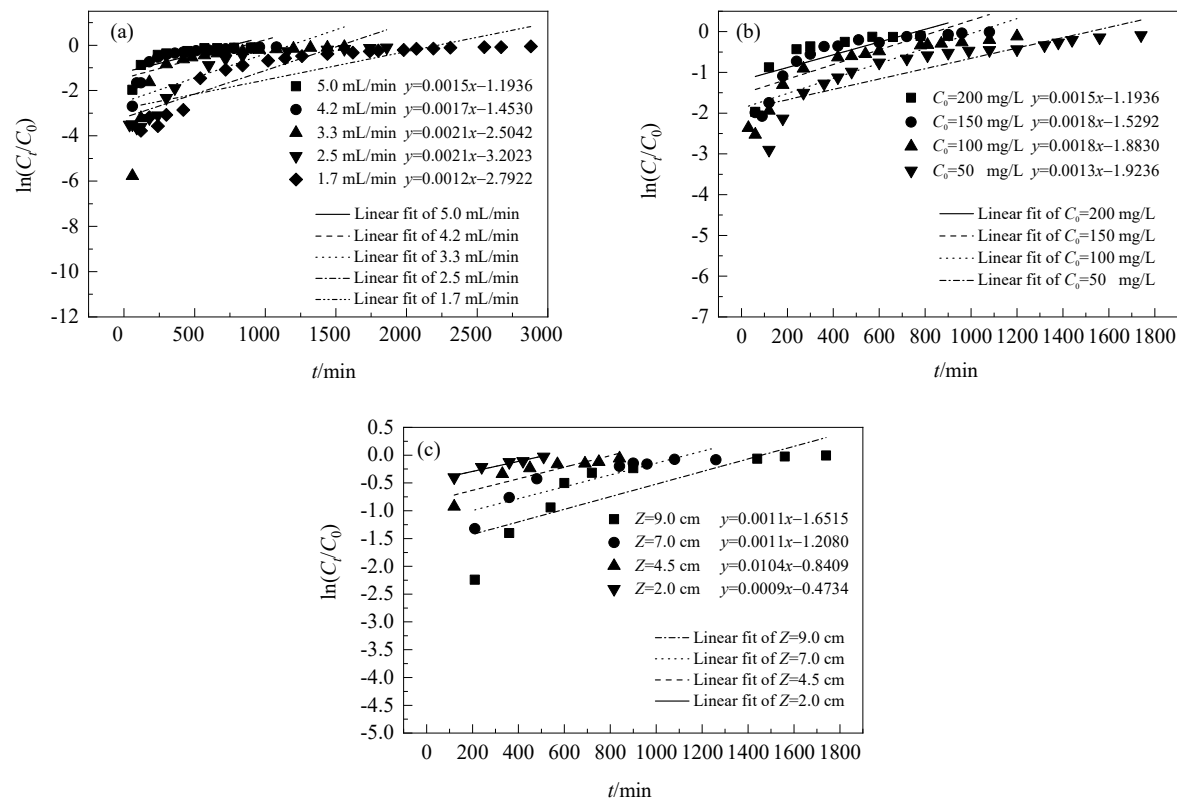


图 10 不同流速、镓(III)初始浓度和床层高度下 Adam-Bohart 模型的线性回归拟合
Fig.10 Linear regression fit for Adam-Bohart model at different injection flow rates, initial Ga(III) concentrations and bed heights

表 3 Yoon-Nelson 模型参数的预测结果
Table 3 Parameter prediction results of Yoon-Nelson model

	K_{YN}	τ
Different initial Ga(III) concentration	$y=0.0145x+1.37, R^2=0.95$	$y=1370.4e^{-0.012x}, R^2=0.98$
Different injection flow rate	$y=0.0458x+1.154, R^2=0.92$	$y=-978.9\ln x+3294.5, R^2=0.99$
Different bed height	$y=1.9634\ln x-0.3259, R^2=0.95$	$y=990.0\ln x-1537.4, R^2=0.99$

4 结 论

动态实验结果表明, 树脂动态吸附的过程中, 随着溶液中镓(III)初始浓度的减小, 其树脂吸附效率呈增加的趋势, 得到以下结论:

(1) 最佳吸附条件: 流速为 3.3 mL/min, 床层高度为 7 cm。树脂动态最佳洗脱条件: 流速为 1.0 mL/min, 洗脱剂浓度为 3.0 mol/L H₂SO₄。

(2) 经过三次“吸附-脱附”循环吸脱附性能测试结果表明, 树脂的平衡容量仍维持在 40 mg/g, 洗脱液的平均浓度维持在 2 g/L 左右, 富集倍数大于 10, 该树脂对镓(III)具有良好的循环使用性。

(3) 三种动态模型模拟结果显示, 动态吸附过程较符合 Yoon-Nelson 模型, 增加固定床层高度、减小离子浓度、降低流速有助于提高固定床的吸附速率。根据相关参数拟合结果, 建立了该模型中 K_{YN} 和 τ 值常数与初始离子浓度、流速、床层高度的对应方程, 可实现对工程放大过程动态吸附过程的参数预测。

参考文献

[1] 刘延红, 郭昭华, 池君洲, 等. 镓在新能源领域的应用 [J]. 有色金属工程, 2014, 4(6): 78–80.
Liu Y H, Guo Z H, Chi J Z, et al. Application of gallium in new energy field [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2014, 4(6): 78–80.
[2] 张云峰, 郭昭华, 池君洲, 等. 金属镓的资源分布情况及应用现

- 状 [J]. 中国煤炭, 2014, (S1): 38–40.
- Zhang Y F, Guo Z H, Chi J Z, et al. Resource distribution and application status of metal gallium [J]. China Coal, 2014, (S1): 38–40.
- [3] 赵飞燕, 张小东, 郭昭华, 等. 金属镓的分布、生产及应用前景 [J]. 轻金属, 2017, (3): 11–13.
- Zhao F Y, Zhang X D, Guo Z H, et al. Distribution, production and application prospect of metal gallium [J]. Light Metals, 2017, (3): 11–13.
- [4] Lu F, Xiao T, Lin J, et al. Resources and extraction of gallium: a review [J]. Hydrometallurgy, 2017, 174: 105–115.
- [5] 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): 25–32.
- Huang M M, Li H X, Liu Z B. Research progress on gallium extraction from different secondary resources [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(1): 21–32.
- [6] 段艳文, 王培根, 王震, 等. 粉煤灰中镓的提取研究现状 [J]. 安徽化工, 2016, 199(1): 17–19.
- Duan Y W, Wang P G, Wang Z, et al. Research status of gallium extraction from fly ash [J]. Anhui Chemical Industry, 2016, 199(1): 17–19.
- [7] 刘延红, 郭昭华, 王永旺, 等. 酸性体系中镓回收工艺技术 [J]. 轻金属, 2018, 476(6): 24–28.
- Liu Y H, Guo Z H, Wang Y W, et al. Gallium recovery process technology in acid system [J]. Light Metals, 2018, 476(6): 24–28.
- [8] Zhao Z S, Cui L, Guo Y X, et al. Recovery of gallium from sulfuric acid leach liquor of coal fly ash by stepwise separation using P507 and Cyanex 272 [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, (381): 122699.
- [9] 高桂梅. 粉煤灰中氧化铝硫酸直接浸取工艺优化 [J]. 矿产综合利用, 2019, (6): 110–116.
- Gao G M. Optimization of alumina sulfuric acid direct leaching process in fly ash [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019, (6): 110–116.
- [10] Li S P, Wu W F, Li H Q, et al. The direct adsorption of low concentration gallium from fly ash [J]. Separation Science and Technology, 2016, 51(3): 395–402.
- [11] Wang J, Bao Y H, Ma R, et al. Gallium recovery from aluminum smelting slag via a novel combined process of bioleaching and chemical methods [J]. Hydrometallurgy, 2018, (177): 140–145.
- [12] 刘军深, 李桂华, 宋文芹, 等. 螯合树脂法从酸性溶液中分离回收铟和镓 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2006, (3): 32–35.
- Liu J S, Li G H, Song W Q, et al. Separation and recovery of indium and gallium in acid solution with chelating resins [J]. Nonferrous metals (Extractive Metallurgy), 2006, (3): 32–35.
- [13] 徐翠萍. 酸性含磷溶剂浸渍树脂自硫酸体系中吸附分离 Ga(III) [D]. 烟台: 鲁东大学, 2017: 44–52.
- Xu C P. Adsorption and separation of Ga(III) from sulfuric acid system using solvent-impregnated resins containing acidic phosphorus esters [D]. Yantai: Ludong University, 2017: 44–52.
- [14] 李超, 王丽萍, 郭昭华, 等. 盐酸体系下镓的提取技术研究进展 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2019, 47(1): 6–10.
- Li C, Wang L P, Guo Z H, et al. Research progress of gallium extraction technology in hydrochloric acid system [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2019, 47(1): 6–10.
- [15] 韩磊. 聚丙烯腈非均相偕胺肟化及其对铈酰离子吸附行为的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2019: 62–65.
- Han L. Heterogeneous amidoximation of polyacrylonitrile and its adsorption behavior for uranyl ions [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2019: 62–65.
- [16] 王伟丽. 改性碳纳米管和海藻酸钠对水中污染物的吸附研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2019: 9–12.
- Wang W L. Adsorption of contaminants in water by modified carbon nanotubes and sodium alginate [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019: 9–12.
- [17] 徐雨芳, 毕琴, 卢丽萍, 等. 弱酸性交换树脂处理含铅废水动态吸附行为研究 [J]. 水处理技术, 2012, (12): 63–66, 70.
- Xu Y F, Bi Q, Lu L P, et al. Study on the dynamic adsorption behavior of lead containing wastewater by weak acid exchange resin [J]. Technology of Water Treatment, 2012, (12): 63–66, 70.
- [18] Wang Y H, Hu H P, Qiu X J. Fixed-bed column study for deep removal of copper(II) from simulated cobalt electrolyte using polystyrene-supported 2-aminomethylpyridine chelating resin [J]. Journal of Central South University, 2019, 26(5): 1374–1384.
- [19] Radhika R, Jayalatha T, Rekha K G, et al. Adsorption performance of packed bed column for the removal of perchlorate using modified activated carbon [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 117: 350–362.
- [20] Nath J, Ray L, Bera D. Continuous removal of malachite green by calcium alginate immobilized bacillus cereus M116 in packed bed column [J]. Environmental Technology & Innovation, 2016, 6: 132–140.
- [21] Vilvanathan S, Shanthakumar S. Modeling of fixed-bed column studies for removal of cobalt ions from aqueous solution using chrysanthemum indicum [J]. Research on Chemical Intermediates, 2017, 43(1): 229–243.
- [22] Sugashini S, Begum K M M S. Performance of Fe-loaded chitosan carbonized rice husk beads(Fe-CCRB) for continuous adsorption of metal ions from industrial effluents [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2014, 33: 1125–1138.
- [23] 王可心. 改性磁性壳聚糖凝胶微球制备及其对水中重金属吸附行为研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2019: 53–57.
- Wang K X. A study on the fabrication modified magnetic chitosan gel microspheres and their adsorption behavior for heavy metals in water [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2019: 53–57.
- [24] 周腾智. 氧化石墨烯/海藻酸钠双网络凝胶球对水中铈的吸附特性研究 [D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2018: 58–64.
- Zhou T Z. Research on adsorption characteristics of antimony on water by graphene oxide/sodium alginate double network hydrogel bead [D]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology, 2018: 58–64.
- [25] 杨景龙. 铜钙-海藻酸钠-粉煤灰微球的制备及对水中低浓度磷的去除性能研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2019: 46–52.
- Yang J L. Preparation of La/Ca-SA-FA microspheres and study on their removal performance for low concentration phosphorus in water [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2019: 46–52.
- [26] 罗钰. 海藻酸钠基复合吸附剂的制备及其在抗生素废水处理中的性能评价 [D]. 西安: 长安大学, 2018: 73–75.
- Luo Y. Preparation of alginate-based bioadsorbents and their performance for the treatment of wastewater of antibiotic effluents [D]. Xi'an: Chang'an University, 2018: 73–75.
- [27] 李艳红. 桉树木材和毛竹材模板 Fe/C 复合材料对水中砷磷铈

的动态吸附模型和机制研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2018: 109–112.

Li Y H. Dynamic adsorption model and mechanism of As(V), P(V) and Sb(II) on the porous modified composites of α -Fe₂O₃/Fe₃O₄/C prepared with eucalyptus and bamboo biotemplate [D]. Nanning: Guangxi University, 2018: 109–112.