



## 3,5-二硝基水杨酸改性硅胶 脱除稀土料液中的铝

杨 洋<sup>1</sup>, 李金辉<sup>1</sup>, 高 岩<sup>2</sup>, 徐志峰<sup>1</sup>, 王瑞祥<sup>1</sup>

(1. 江西理工大学 冶金与化学工程学院, 赣州 341000;

2. 河南省冶金研究所有限责任公司, 郑州 450053)

**摘 要:** 针对离子吸附型稀土矿浸出液中铝元素含量高、对稀土后续分离影响大的问题, 本研究以 3,5-二硝基水杨酸(DNS)作为有机配体, 以硅胶作为基体材料, 通过化学合成 3,5-二硝基水杨酸化学键合硅胶进行吸附除铝研究。结果表明: 当 3,5-二硝基水杨酸与  $Al^{3+}$  的配位比为 1:1、溶液 pH=3.5、3,5-二硝基水杨酸改性硅胶用量为 2 g 时, 溶液中  $Al^{3+}$  去除率达 90% 以上, 稀土几乎无损失。采用紫外吸收的方法对机理进行研究, 结果显示稀土料液中的  $Al^{3+}$  通过取代 3,5-二硝基水杨酸分子中羟基上的  $H^+$  与其形成络合物, 进而实现稀土与铝的分离。由吸附动力学研究可知, 3,5-二硝基水杨酸改性硅胶对  $Al^{3+}$  的吸附符合二级吸附动力学模型, 其  $R^2$  为 0.98813。

**关键词:** 稀土; 除铝; 3,5-二硝基水杨酸; 改性硅胶; 选择性配位

文章编号: 1004-0609(2020)-02-0447-09

中图分类号: TF821

文献标志码: A

稀土作为当今世界高科技产品不可缺少的基本元素, 因其具有优良的光、电、磁等特性而得到广泛的应用<sup>[1]</sup>。离子吸附型稀土矿又称风化壳淋积型稀土矿, 是一种特殊的稀土矿种, 于 20 世纪 60 年代末期首先在我国江西省被发现大量存在, 其后在广东、湖南等地均有发现<sup>[2]</sup>。其主要成因是含稀土的花岗岩、火山岩等经一系列地质运动和长期风化形成黏土矿物, 而其中的稀土元素以离子形态依靠静电力作用吸附于黏土矿物表面<sup>[3-5]</sup>。离子型稀土矿多采用原地浸出的方法, 其浸出液中稀土浓度低、浸出液体积大并含有  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$  等杂质离子, 不利于稀土的回收利用与分离<sup>[6]</sup>。由于铝的赋存状态复杂, 使之在很多情况下与镧系元素的分离系数随组分的变化而变化; 其次, 铝和稀土的性质很相似, 再加上铝具有两性, 通常很难将其从稀土浸出液中有效除去, 从而增加了后续稀土元素的分离难度, 导致含铝高的稀土精矿无法有效开发<sup>[7-8]</sup>。

目前国内外从稀土料液中除铝主要采用中和水解法、碱沉淀法、草酸沉淀法和萃取法等几种方法。中和水解法除铝分离效果较差, 应用于高浓稀土料液时稀土损失量大, 且所得  $Al(OH)_3$  沉淀呈胶体状, 不易过滤<sup>[9]</sup>; 碱法(氢氧化钠)和酸法(草酸)除铝的工艺效果

较好, 但草酸沉淀法适用范围小, 碱沉淀法除铝效果低, 并且成本较高, 对环境有一定污染<sup>[10]</sup>; 萃取法应用普遍, 以环烷酸作为萃取剂, 对高铝稀土料液进行萃取除铝, 效果明显, 选择性高, 但萃取过程易发生乳化现象, 导致工艺流程复杂、操作要求高, 在实际除铝过程中受到一定的限制<sup>[11]</sup>。另外, 许延辉等<sup>[12]</sup>采用直接向稀土料液中加络合剂除铝的方法, 简单易操作, 但铝的去除率较低。随着科技水平的不断发展, 稀土的应用越来越广泛, 人们对于稀土的用量及纯度要求越来越高, 高效脱除稀土料液中的铝以充分利用有限的稀土资源的需求变得越来越迫切。

离子交换树脂、活性炭、氧化铝、硅胶等固体材料可用来吸附脱除汞、钼、硅、铝等多种元素, 但不同的重金属离子对这些吸附材料的亲和力不同<sup>[13]</sup>。鲁雪梅等<sup>[14]</sup>制备的新型锰氧化物-吸附树脂复合材料(Mn-SD300)可吸附除去水中的  $Cd^{2+}$  和  $Cu^{2+}$ , 吸附量大, 选择性高; 伍喜庆等<sup>[15]</sup>采用改性活性炭吸附除金的方法, 选择性高, 效果明显, 几乎可以完全吸附除去混合液中的  $Au^{3+}$ ; 饶品华等<sup>[16]</sup>提出氧化铝吸附去除水体中重金属(铬、砷和铜)的方法, 在中性环境下, 氧化铝对 3 种重金属可同时具有较好的去除效果; FAN 等<sup>[17]</sup>制备的二甲酚橙功能化硅胶可选择性分离

基金项目: 江西省教育厅项目(GJJ160593); 江西省科技厅项目(20161ACG70010); 江西省博士后基金资助项目(2017KY17)

收稿日期: 2019-02-26; 修订日期: 2019-07-02

通信作者: 徐志峰, 教授, 博士; 电话: 0797-8312047; E-mail: xzf\_l@163.com

富集 8 种金属离子中的汞(II), 简单快速, 分析成本低, 选择性高, 并可多次重复使用。部分有机配体能与铝离子形成稳定络合阴离子, 若将有机配体固定于固体材料如阴离子交换树脂、硅胶上, 随后对铝进行吸附, 可取得较好的分离效果。而硅胶颗粒均匀, 耐大多数有机溶剂和酸性溶液洗涤, 长期存放性质不变, 并且硅胶表面有大量的硅羟基可以进一步通过化学反应进行有机官能团修饰等优点, 是理想的固相萃取材料; 改性硅胶对多种重金属离子都有较好的吸附能力, 已广泛应用于重金属离子的分离和富集等方面<sup>[18-21]</sup>。

因此, 本研究选择硅胶作为基底, 将有机配体 3,5-二硝基水杨酸(DNS)化学键合于硅胶上, 通过 3,5-二硝基水杨酸改性硅胶对稀土料液中的  $Al^{3+}$  进行吸附去除, 并对相关机理和动力学进行详细研究, 以期研究成果不但可为稀土料液高效除铝提供技术支持和理论参考, 进一步推动相关产业的技术进步, 也可为其他相关研究提供借鉴与参考。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

由于稀土元素间性质相似, 本论文以镧作为稀土代表元素, 以含有  $Al^{3+}$ 、 $La^{3+}$  的混合溶液作为研究对象。实验所用 3,5-二硝基水杨酸化学键合硅胶按以下步骤进行制备。

1) 硅胶的活化: 取 74~150  $\mu m$  的硅胶用 6 mol/L 的盐酸回流活化, 随后清洗至中性, 在干燥箱 120  $^{\circ}C$  温度条件下干燥 12 h, 转入干燥器贮存备用。

2) 氨基化硅胶的制备: 于 250 mL 的圆底烧瓶中加入 100 mL 甲苯、10 g 备用硅胶、10 mL 氨基化试剂 3-氨基三乙氧基硅烷, 在 75  $^{\circ}C$  下回流搅拌 12 h, 反应结束后依次用甲苯、酒精、乙醚淋滤洗涤, 随后在 80  $^{\circ}C$  下真空干燥 24 h, 得氨基化硅胶。

3) 终产品的制备: 于 250 mL 的平底烧瓶中依次加入 100 mL THF, 10 g 改性后硅胶, 1 g 3,5-二硝基水杨酸, 1 g N,N-二环己基二亚胺(DCC), 放入磁子, 室温下反应一天, 产物依次用 4 mol/L HCl 和去离子水淋滤洗涤, 直至流出液吸光度与空白洗涤剂几乎相同为止, 在 30  $^{\circ}C$  下真空干燥得到修饰 3,5-二硝基水杨酸后的功能硅胶。

### 1.2 实验方法

实验以 3,5-二硝基水杨酸改性硅胶作为吸附分离载体, 以含有  $Al^{3+}$ 、 $La^{3+}$  的混合溶液作为研究对象,

在溶液中加入改性功能硅胶, 调节溶液 pH 为一定值进行吸附除铝, 其工艺流程如图 1 所示。

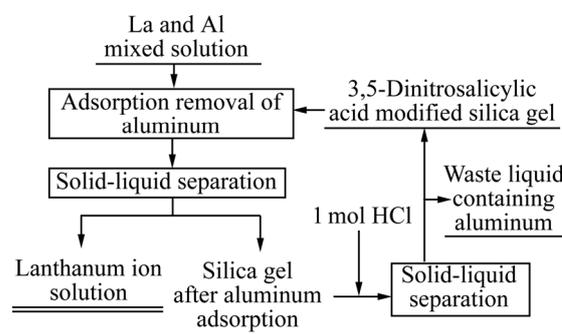
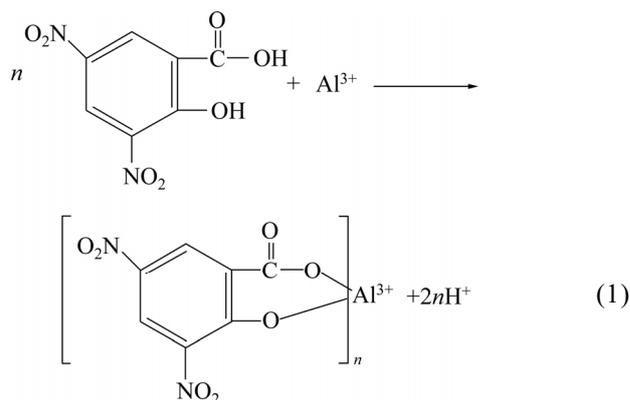


图 1 功能硅胶的吸附除铝工艺

Fig. 1 Adsorption aluminum removal process of functional silica gel

3,5-二硝基水杨酸是一种淡黄色结晶性粉末, 由于分子中带有磺基等亲水基团, 因此较易溶于水。水溶液中, 3,5-二硝基水杨酸能与  $Al^{3+}$  形成稳定的水溶性络合阴离子, 其反应如式(1)所示:



本研究采用紫外可见分光光度法对 3,5-二硝基水杨酸与  $Al^{3+}$ 、 $La^{3+}$  的配位反应进行研究, 指导后续吸附除铝研究的进行。

### 1.3 分析方法

实验采用 EDTA 容量法检测稀土的浓度, 铬天青 S 分光光度法测定  $Al^{3+}$  的浓度, 紫外分光光度计测定紫外光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 3,5-二硝基水杨酸与铝、镧的配位

#### 2.1.1 溶液 pH 值对 3,5-二硝基水杨酸分子结构的影响

3,5-二硝基水杨酸分子结构具有一个苯环, 其在紫外可见光谱段将出现明显的吸收峰。由式 1 可知,

3,5-二硝基水杨酸与 $\text{Al}^{3+}$ 发生配位反应受到溶液pH值的影响,利用紫外分光光度法对3,5-二硝基水杨酸在不同pH值下存在的状态进行考察。实验在室温下分别配制浓度为0.1 mmol/L、pH值分别为2~6的3,5-二硝基水杨酸溶液,以去离子水作为参比溶液,使用紫外分光光度计对溶液进行检测,所得紫外吸收光谱如图2所示。

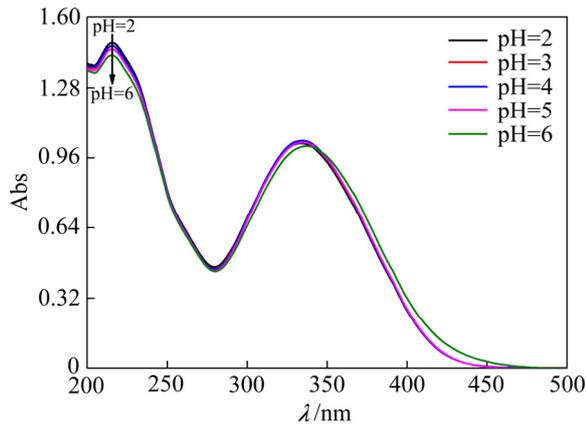


图2 不同pH值下3,5-二硝基水杨酸的紫外吸收光谱  
Fig. 2 Ultraviolet absorption spectra of DNS at different pH values

由图2可知,3,5-二硝基水杨酸溶液在紫外下所形成的谱图在pH值由2向6变化的过程中,3,5-二硝基水杨酸在pH=2时存在216 nm、334 nm两个吸收峰,随着pH值的增加,其中216 nm处吸收峰逐渐向215 nm处偏移,而334 nm处吸收峰逐渐向337 nm处偏移。

选取334 nm处吸收峰出峰位与溶液pH值变化的关系进行作图,可得到图3。

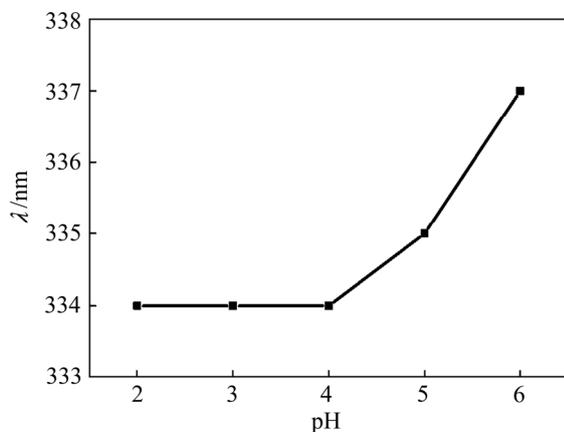


图3 3,5-二硝基水杨酸溶液在334 nm处吸收峰波长随溶液pH值的变化  
Fig. 3 Variation of absorption peak wavelength of DNS solution at 334 nm with solution pH value

由图3可知,在pH=2~4的条件下,334 nm处的紫外吸收形成波峰出峰位不变,当溶液pH值达到4后,334 nm处吸收峰开始偏移至337 nm处,结合反应式(1)可知,溶液pH值达到4后,随着溶液pH值的升高,3,5-二硝基水杨酸上羧基及羟基上的 $\text{H}^+$ 将缓慢脱去,有利于反应的进行。

### 2.1.2 3,5-二硝基水杨酸与 $\text{Al}^{3+}$ 配位反应的研究

由反应式(1)可知,pH值对配位反应具有较大的影响,首先利用紫外分光光度法对pH值的影响进行研究。在室温下配制pH值分别为2~6的0.1 mmol/L 3,5-二硝基水杨酸与0.1 mmol/L铝的混合溶液,以等浓度、等pH值的3,5-二硝基水杨酸作为参比溶液进行检测,所得紫外吸收光谱如图4所示。

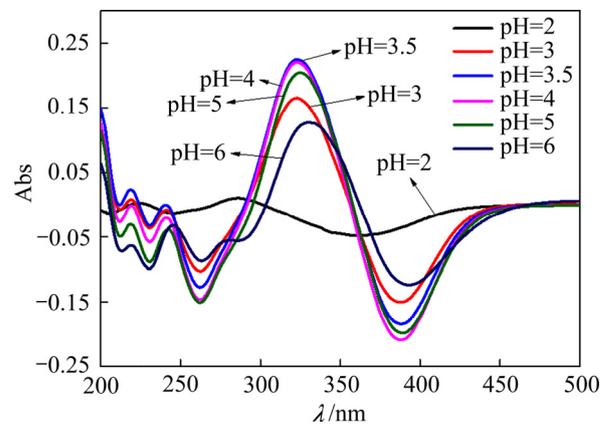


图4 不同pH值下3,5-二硝基水杨酸和 $\text{Al}^{3+}$ 混合溶液的紫外吸收光谱

Fig. 4 Ultraviolet absorption spectra of DNS and  $\text{Al}^{3+}$  mixed solution at different pH values

由图4可知,3,5-二硝基水杨酸和 $\text{Al}^{3+}$ 混合溶液在紫外下所形成的谱图随溶液pH值的变化而变化,在pH值从2增大到6的过程中,pH=2时无明显吸收,这是因为pH值过小, $\text{Al}^{3+}$ 无法从3,5-二硝基水杨酸上置换羧基及羟基上的 $\text{H}^+$ ,即无法与铝发生络合。随着pH值达到2以后,逐渐出现219 nm、241 nm两个小吸收峰及323 nm较大的紫外吸收峰,且该三处吸收峰的吸收度随溶液pH值的变化而变化。

选取323 nm处吸收峰的吸收度与溶液pH值在3~6范围内变化的关系进行作图,由3,5-二硝基水杨酸与 $\text{Al}^{3+}$ 混合溶液在紫外下所形成的谱图变化情况可得到图5。

由图5可知,随着溶液pH值的升高,在pH=3~4范围内,219 nm处吸收度不断升高,而在pH=4~6范围内,219 nm处吸收度逐渐减小。这主要是因为,在pH=3~4范围内,随着溶液pH值的升高,羟基及羧基

脱去  $H^+$  的能力增强, 有利于配位反应的正向进行; 而在  $pH=4\sim 6$  范围内, 3,5-二硝基水杨酸与  $Al^{3+}$  的配位形态发生变化, 且溶液  $pH$  值过高将导致溶液中的  $OH^-$  浓度增大, 其与  $Al^{3+}$  结合能力增强, 从而对配位反应产生影响。

由于溶液  $pH$  值过高会导致  $RE^{3+}$  与溶液中  $OH^-$  结合形成稀土氢氧化物沉淀, 因此, 采用 3,5-二硝基水杨酸键合硅胶吸附除铝时, 溶液  $pH$  值不能过高, 结合 3,5-二硝基水杨酸与  $Al^{3+}$  配位反应受  $pH$  值影响情况, 实验采用等摩尔法对  $pH=4$  时的配位比进行研究, 控制溶液中两种物质总浓度为  $0.2\text{ mmol/L}$ , 改变两种物质浓度比, 随后以等浓度、等  $pH$  值的 3,5-二硝基水杨酸溶液作为参比进行检测, 所得结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 随着 3,5-二硝基水杨酸与  $Al^{3+}$  的摩尔比的变化, 紫外吸收谱图中位于  $323\text{ nm}$  左右吸收

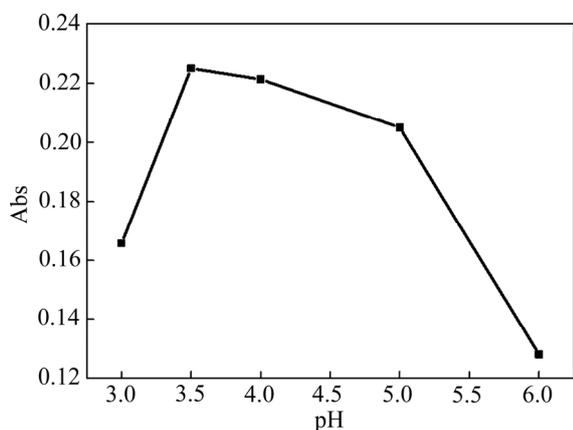


图 5 3,5-二硝基水杨酸和  $Al^{3+}$  混合溶液在  $323\text{ nm}$  处的吸光度随溶液  $pH$  值的变化

Fig. 5 Variation of absorbance of DNS and  $Al^{3+}$  mixed solution at  $323\text{ nm}$  with solution  $pH$  value

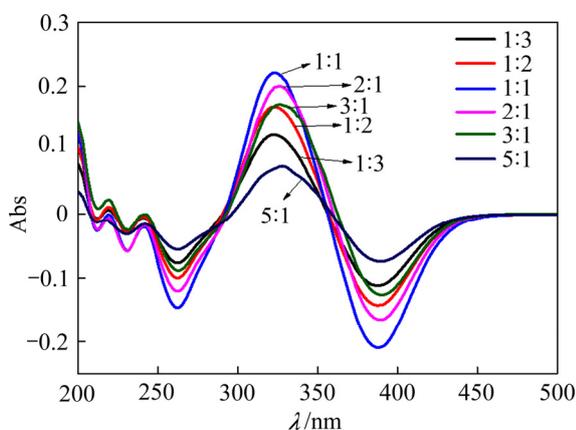


图 6 等摩尔法测定 3,5-二硝基水杨酸与  $Al^{3+}$  配位比的紫外吸收光谱

Fig. 6 Ultraviolet absorption spectra of coordination ratio of DNS vs  $Al^{3+}$  by equimolar method

峰的峰会随之改变; 依据 3,5-二硝基水杨酸和  $Al^{3+}$  混合溶液在紫外下所形成的谱图变化, 以在  $323\text{ nm}$  处吸光度作为纵坐标, 以 3,5-二硝基水杨酸与  $Al^{3+}$  的浓度比作为横坐标可得到图 7。

由图 7 可知, 当 3,5-二硝基水杨酸与  $Al^{3+}$  浓度比为 1:1 时, 其在  $323\text{ nm}$  处吸光度最大, 因此可证明在  $pH$  值为 4 时, 3,5-二硝基水杨酸与  $Al^{3+}$  在水溶液体系中配位比为 1:1。

### 2.1.3 3,5-二硝基水杨酸与 $La^{3+}$ 配位反应的研究

由于稀土元素间性质相近, 本文采用  $La^{3+}$  溶液模拟稀土离子溶液, 而  $La^{3+}$  与 3,5-二硝基水杨酸之间配位反应同样受到  $pH$  值的影响, 实验在室温下配制  $pH$  值分别为 3~5 的  $0.1\text{ mmol/L}$  3,5-二硝基水杨酸和  $0.1\text{ mmol/L}$   $La^{3+}$  的混合溶液, 随后以等浓度、等  $pH$  值的 3,5-二硝基水杨酸作为参比溶液, 使用紫外分光光度计对溶液进行检测, 所得结果如图 8 所示。

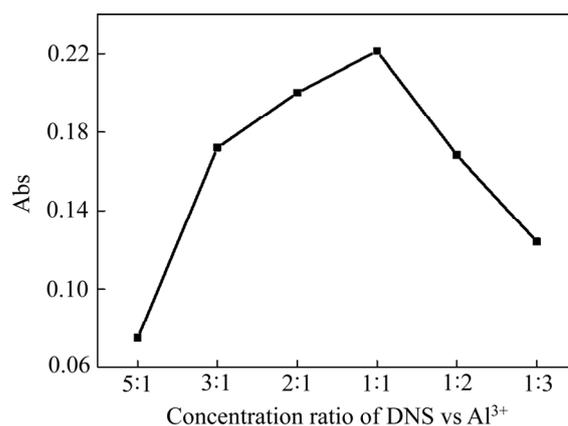


图 7 3,5-二硝基水杨酸和  $Al^{3+}$  混合溶液在  $323\text{ nm}$  处的吸光度随 3,5-二硝基水杨酸与  $Al^{3+}$  的浓度比的变化

Fig. 7 Variation of absorbance of DNS and  $Al^{3+}$  mixed solution at  $323\text{ nm}$  with concentration ratio of DNS vs  $Al^{3+}$

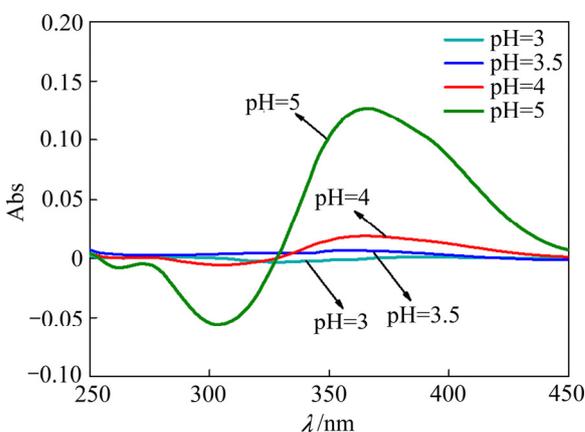


图 8 不同  $pH$  值下 3,5-二硝基水杨酸和  $La^{3+}$  混合溶液的紫外吸收光谱

Fig. 8 Ultraviolet absorption spectra of DNS and  $La^{3+}$  mixed solution at different  $pH$  values

由图8可知, 0.1 mmol/L 3,5-二硝基水杨酸与 0.1 mmol/L  $\text{La}^{3+}$  在  $\text{pH}=3\sim 4$  的范围内, 其混合溶液检测得到的紫外吸收谱中无明显吸收峰, 说明在该浓度及  $\text{pH}$  值范围内  $\text{La}^{3+}$  与 3,5-二硝基水杨酸反应能力较弱。当混合溶液  $\text{pH}$  值由 4 继续增大时, 逐渐在 366 nm 处出峰, 因此,  $\text{pH}$  值大于 4 后 3,5-二硝基水杨酸与  $\text{La}^{3+}$  配位反应能力明显增强。

除  $\text{pH}$  值对 3,5-二硝基水杨酸与  $\text{La}^{3+}$  配位反应进行程度有影响外,  $\text{La}^{3+}$  的浓度同样对反应的正向移动具有较大的影响。实验同时利用紫外分光光度法对  $\text{pH}=3.5$  下 3,5-二硝基水杨酸与  $\text{La}^{3+}$  配位反应进行研究, 3,5-二硝基水杨酸浓度固定为 0.1 mmol/L, 改变溶液中  $\text{La}^{3+}$  浓度, 随后使用紫外分光光度计对溶液进行检测, 以等浓度、等  $\text{pH}$  值的 3,5-二硝基水杨酸作为参比, 所得结果如图9所示。

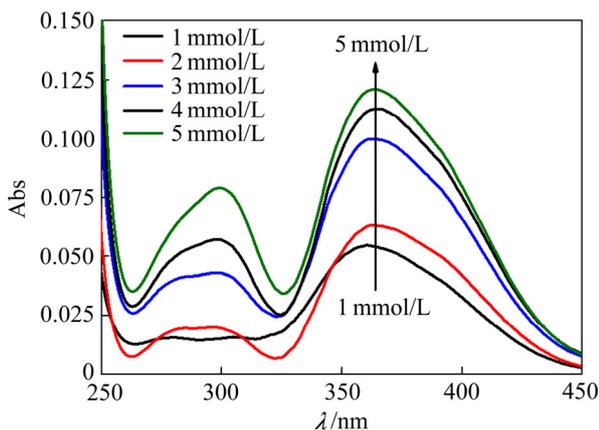


图9 不同浓度比下 3,5-二硝基水杨酸和  $\text{La}^{3+}$  混合溶液的紫外吸收光谱

Fig. 9 Ultraviolet absorption spectra of DNS and  $\text{La}^{3+}$  mixed solution at different concentration ratios

由图9可知,  $\text{pH}=3.5$  的条件下, 随着  $\text{La}^{3+}$  浓度的增加, 3,5-二硝基水杨酸和  $\text{La}^{3+}$  混合溶液在 299 nm、364 nm 处有明显吸收峰, 并且吸收峰的高度随着  $\text{La}^{3+}$  浓度的增加而增大, 说明增大  $\text{La}^{3+}$  浓度有利于反应的进行。

#### 2.1.4 3,5-二硝基水杨酸与 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 混合溶液配位反应的研究

由上述研究证明, 3,5-二硝基水杨酸与  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$  都能发生配位反应, 但其配位能力存在差异, 为进一步探索两种金属离子与 3,5-二硝基水杨酸配位反应情况, 实验利用紫外分光光度法对  $\text{pH}=3.5$  下 3,5-二硝基水杨酸与  $\text{Al}^{3+}$  以及  $\text{La}^{3+}$  的反应能力进行研究。配制  $\text{pH}=3.5$  的 3,5-二硝基水杨酸、 $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  混合溶液,

将 3,5-二硝基水杨酸及  $\text{Al}^{3+}$  浓度固定为 0.1 mmol/L, 不断增加溶液中  $\text{La}^{3+}$  浓度, 随后使用紫外分光光度计对溶液进行检测, 以等浓度、等  $\text{pH}$  值的 3,5-二硝基水杨酸溶液为参比, 所得结果如图10所示。

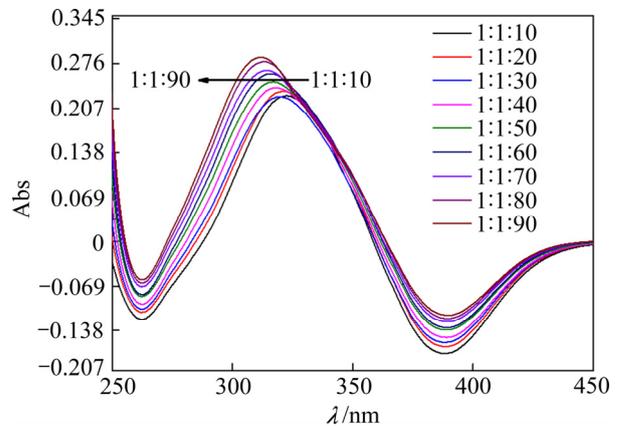


图10 3,5-二硝基水杨酸、 $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{La}^{3+}$  溶液随  $\text{La}^{3+}$  浓度变化的紫外吸收光谱

Fig. 10 Ultraviolet absorption spectra of DNS,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{La}^{3+}$  mixed solution at different  $\text{La}^{3+}$  concentrations

对比图6与图10可知, 在混合溶液的紫外吸收光谱在 323 nm 左右紫外吸收峰出峰位与 3,5-二硝基水杨酸与  $\text{Al}^{3+}$  配位反应所形成紫外吸收光谱相近。随着  $\text{La}^{3+}$  浓度的增大, 吸收峰出现偏移, 但  $\text{La}^{3+}$  浓度在 9 mmol/L 范围内, 紫外吸收谱中吸收峰峰形偏移较小。在该范围内主要发生 3,5-二硝基水杨酸与  $\text{Al}^{3+}$  的配位反应, 而此时混合溶液中  $\text{La}^{3+}$  浓度为  $\text{Al}^{3+}$  浓度的 90 倍, 证明在溶液  $\text{pH}=3.5$  条件下 3,5-二硝基水杨酸与  $\text{Al}^{3+}$  的配位能力强于 3,5-二硝基水杨酸与  $\text{La}^{3+}$  的配位能力。但是随着  $\text{La}^{3+}$  浓度的升高,  $\text{La}^{3+}$  与 3,5-二硝基水杨酸的配位能力将逐渐强于  $\text{Al}^{3+}$  与 3,5-二硝基水杨酸的配位能力。

#### 2.2 $\text{pH}$ 对 3,5-二硝基水杨酸硅胶吸附分离稀土与铝能力的影响

由上述对 3,5-二硝基水杨酸改性硅胶吸附能力的研究可知,  $\text{pH}$  值对 3,5-二硝基水杨酸改性硅胶吸附铝离子的能力具有较大的影响。实验分别配制 50 mL 不同  $\text{pH}$  值的  $\text{Al}^{3+}$  浓度为 0.1 g/L、 $\text{La}^{3+}$  浓度为 27.8 g/L 的溶液, 投入 2 g 3,5-二硝基水杨酸硅胶在 50 °C 下吸附 14 h, 所得结果如图11所示。

由图11可知, 在  $\text{pH}=2\sim 3.5$  的范围内, 随着  $\text{pH}$  值的增加, 吸附后溶液中  $\text{Al}^{3+}$  浓度不断减小, 而  $\text{La}^{3+}$  基本不出现损失。当溶液  $\text{pH}$  值为 3.5 时,  $\text{Al}^{3+}$  去除率超过 90%, 而  $\text{La}^{3+}$  几乎不损失。由于继续增大溶液的

pH 值至 4 或 4 以上将导致  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的生成, 因此 3,5-二硝基水杨酸化学键合硅胶吸附除铝的 pH 值选择 3.5 较为适宜。

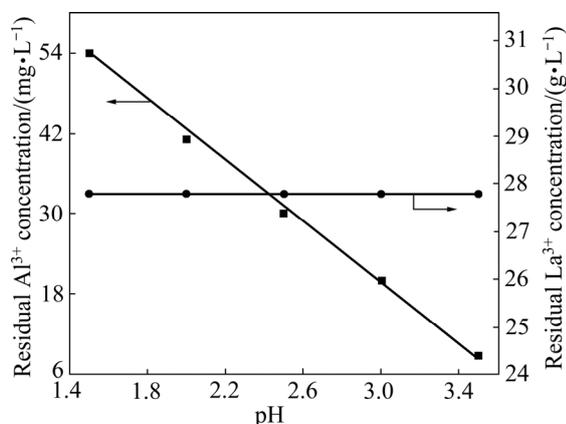


图 11 pH 值对 3,5-二硝基水杨酸硅胶吸附分离稀土与铝的影响

Fig. 11 Effect of pH value on adsorption and separation of rare earth and aluminum by DNS-modified silica gel

### 2.3 3,5-二硝基水杨酸硅胶用量对分离稀土与铝效果的影响

3,5-二硝基水杨酸改性硅胶用量对吸附  $\text{Al}^{3+}$  的能力具有较大的影响, 因此开展试验研究 3,5-二硝基水杨酸硅胶用量对分离稀土与  $\text{Al}^{3+}$  效果的影响。分别配制 50 mL pH=3.5 的  $\text{Al}^{3+}$  (0.1 g/L)、 $\text{La}^{3+}$  (27.8 g/L) 的混合溶液, 加入不同质量 3,5-二硝基水杨酸改性硅胶在 50 °C 下吸附 14 h, 结果如图 12 所示。

由图 12 可知, 随着 3,5-二硝基水杨酸硅胶用量的增加,  $\text{Al}^{3+}$  去除率不断增大, 当 3,5-二硝基水杨酸硅胶

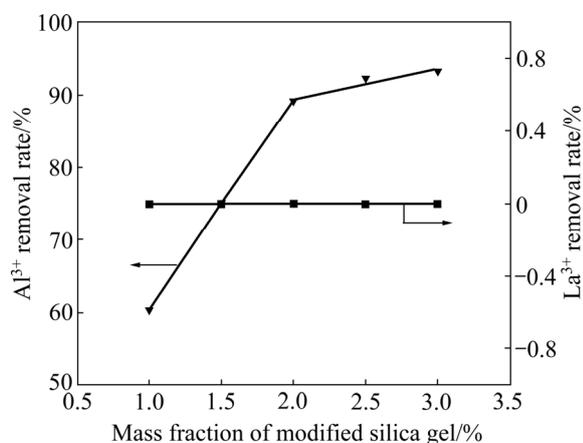


图 12 3,5-二硝基水杨酸硅胶用量对分离稀土与铝效果的影响

Fig. 12 Effect of amount of DNS-modified silica gel on separation of rare earth and aluminum

用量为 2 g 时,  $\text{Al}^{3+}$  去除率超过 90%, 而  $\text{La}^{3+}$  的损失率为 0, 继续增加 3,5-二硝基水杨酸硅胶用量,  $\text{Al}^{3+}$  去除率增加较小。因此, 修饰有机配体后的硅胶用量为 2 g 时即可较好的去除镧、铝溶液中的  $\text{Al}^{3+}$ 。

### 2.4 3,5-二硝基水杨酸改性硅胶吸附 $\text{Al}^{3+}$ 的动力学研究

以 pH=3.5、 $\text{Al}^{3+}$  浓度 0.1 g/L 的硫酸铝溶液作为对象研究修饰有机配体后的硅胶对  $\text{Al}^{3+}$  的吸附动力学。在 50 °C 下进行振荡吸附, 所得结果如图 13 所示。

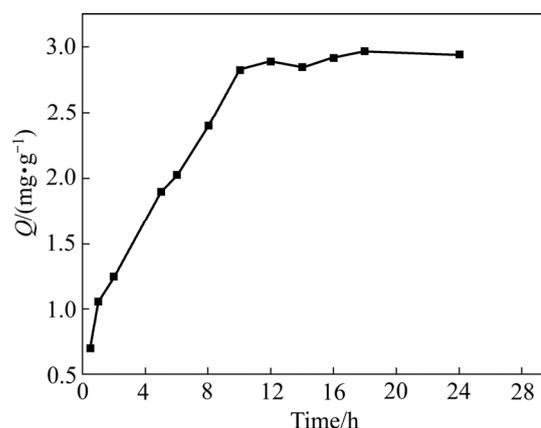


图 13 3,5-二硝基水杨酸改性硅胶吸附  $\text{Al}^{3+}$  动力学曲线

Fig. 13 Kinetics curve of adsorption of  $\text{Al}^{3+}$  by DNS-modified silica gel

由图 13 可知, 在吸附时间为 0 h 至 12 h 范围内, 3,5-二硝基水杨酸化学键合硅胶对  $\text{Al}^{3+}$  的吸附量增加明显, 进行 12 h 后,  $\text{Al}^{3+}$  的吸附量无明显增加。因此, 在振荡吸附 12 h 后, 吸附基本达到饱和。

依据以上数据, 将硅胶快速吸附阶段的动力学数据按照一级动力学方程、二级动力学方程进行拟合, 结果如图 14、图 15 及表 1 所示。

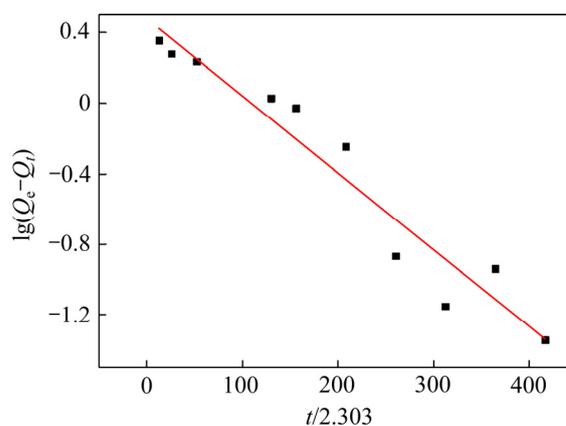


图 14 一级动力学方程拟合曲线

Fig. 14 First-order kinetic equation fitting curve

表1 吸附动力学参数

Table 1 Adsorption kinetic parameters

Actual equilibrium adsorption/(mg·g <sup>-1</sup> )	First-order kinetic equation			Second-order kinetic equation		
	Q <sub>1</sub> /(mg·g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> /min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	Q <sub>2</sub> /(mg·g <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> /min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
2.965	2.999	0.00436	0.92856	3.363	0.0018	0.98813

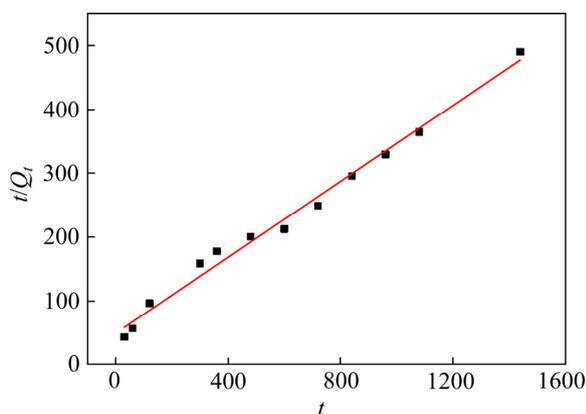


图15 二级动力学方程拟合曲线

Fig. 15 Second-order kinetic equation fitting curve

根据相关系数  $R^2$  可知, 二级动力学模型优于一级动力学模型, 而  $Q_1$ 、 $Q_2$  与实际平衡吸附量差异都较小, 因此二级动力学模型更适用于 3,5-二硝基水杨酸硅胶吸附  $Al^{3+}$  的动力学, 其动力学方程如式(2)所示。

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{0.02036} + \frac{t}{3.363} \quad (2)$$

式中:  $Q_t$  为时间在  $t$  时的吸附量, mg/g;  $t$  为吸附时间, min。

### 3 总结

1) 采用 3,5-二硝基水杨酸改性硅胶脱除稀土溶液中的铝。当溶液 pH=3.5、3,5-二硝基水杨酸与  $Al^{3+}/RE^{3+}$  的配位比为 1:1, 3,5-二硝基水杨酸硅胶用量为 2 g 时,  $Al^{3+}$  去除率超过 90%, 而  $La^{3+}$  损失率几乎为 0。

2) 在上述条件下, 3,5-二硝基水杨酸与  $Al^{3+}$  的配位能力强于 3,5-二硝基水杨酸与  $La^{3+}$  的配位能力, 因此可以选择性地从稀土溶液中吸附  $Al^{3+}$ , 使之很好地与  $RE^{3+}$  分离。

3) 3,5-二硝基水杨酸改性硅胶对  $Al^{3+}$  的吸附动力学研究表明, 该吸附过程符合二级吸附动力学模型, 其  $R^2$  为 0.98813。

4) 3,5-二硝基水杨酸改性硅胶可以有效脱除稀土

溶液中的铝, 该方法操作简单、选择性好, 吸附剂可循环使用, 经济环保。

### REFERENCES

- [1] 胡广寿, 杨嫣红. 稀土产品生产流程中铝元素的影响和消除方法[J]. 中国化工贸易, 2013(11): 374.  
HU Guang-shou, YANG Yan-hong. Effect and elimination of aluminum in the production process of rare earth products[J]. China Chemical Trade, 2013(11): 374.
- [2] 徐光宪. 稀土(上册)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.  
XU Guang-xian. Rare earths (volume 1)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995.
- [3] 范飞鹏, 肖惠良, 陈乐柱, 鲍晓明, 蔡逸涛, 张洁, 朱意萍. 赣南陂头一带风化壳淋积型稀土矿成矿地质特征[J]. 中国稀土学报, 2014, 32(1): 101-107.  
FAN Fei-peng, XIAO Hui-liang, CHEN Le-zhu, BAO Xiao-ming, CAI Yi-tao, ZHANG Jie, ZHU Yi-ping. Mineralization and geological characteristics of elution-deposited rare earth ore from weathering crust in Pitou Region, Southern Ganzhou[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2014, 32(1): 101-107.
- [4] 何耀, 程柳, 李毅, 冉登基, 韦青松. 离子吸附型稀土矿的成矿机理及找矿标志[J]. 稀土, 2015, 36(4): 98-103.  
HE Yao, CHENG Liu, LI Yi, RAN Deng-ji, WEI Qing-song. The mineralization mechanism of the ion adsorption type rare earths ore and prospecting marks[J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(4): 98-103.
- [5] 池汝安, 田君, 罗仙平, 徐志高, 何正艳. 风化壳淋积型稀土矿的基础研究[J]. 有色金属工程, 2012, 3(4): 1-13.  
CHI Ru-an, TIAN Jun, LUO Xian-ping, XU Zhi-gao, HE Zheng-yan. The basic research on the weathered crust elution-deposited rare earth ores[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2012, 3(4): 1-13.
- [6] 徐海波, 张胜其, 周洁英, 李开中, 王超, 杨幼明. 改性树脂 CB-ACT 富集离子型稀土矿浸出液实验研究[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(3): 108-113.  
XU Hai-bo, ZHANG Sheng-qi, ZHOU Jie-ying, LI

- Kai-zhong, WANG Chao, YANG You-ming. Enrichment of ionic rare earth's leaching solution by modified resin CB-ACT[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2017, 8(3): 108–113.
- [7] 陈志峰, 李金辉, 申邦坡, 廖春发. 离子吸附型稀土矿除铝技术研究进展[J]. *有色金属科学与工程*, 2017, 8(2): 112–118.
- CHEN Zhi-feng, LI Jin-hui, SHEN Bang-po, LIAO Chun-fa. Research progress on technology of removing aluminum from ion adsorption type rare earth ore[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2017, 8(2): 112–118.
- [8] WANG Ya-bing, WANG Yan-liang, SU Xiang, ZHOU Hai-yue, SUN Xiao-qi. Complete separation of aluminium from rare earths using two-stage solvent extraction[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 179: 181–187.
- [9] 韩旗英, 刘志强, 杨金华, 李景芬. 用环烷酸从稀土料液中萃取除铝新工艺技术[J]. *稀土*, 2013, 34(3): 74–77.
- HAN Qi-ying, LIU Zhi-qiang, YANG Jin-hua, LI Jing-fen. A new technology for aluminum removal from rare earth feed liquid with naphthenic acid[J]. *Chinese Rare Earths*, 2013, 34 (3): 74–77.
- [10] 贾江涛, 张亚文, 吴声, 廖春生, 严纯华, 刘均云, 邓光明, 芮新斌. 铝在稀土萃取分离流程中的分布及分离方法研究(I)[J]. *稀土*, 2001, 22(2): 10–13.
- JIA Jiang-tao, ZHANG Ya-wen, WU Sheng, LIAO Chun-sheng, YAN Chun-hua, LIU Jun-yun, DENG Guang-ming, RUI Xin-bin. Distribution and separation of aluminum in the rare earth solvent extraction separation processes (I)[J]. *Chinese Rare Earths*, 2001, 22(2): 10–13.
- [11] 刘志强, 朱薇, 郭秋松. 高铝稀土料液萃取除铝工艺的研究[J]. *材料研究与应用*, 2012, 6(4): 256–258.
- LIU Zhi-qiang, ZHU Wei, GUO Qiu-song. Study on process of extracting aluminum from high-alumina rare earth solution[J]. *Materials Research and Application*, 2012, 6(4): 256–258.
- [12] 许延辉. 从碳酸镨铈中除铝的研究[J]. *湿法冶金*, 2005, 24(2): 92–94.
- XU Yan-hui. Removing of aluminum from praseodymium-neodymium carbonate[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2005, 24(2): 92–94.
- [13] 霍广生, 彭超, 陈星宇, 廖春华, 陈静. 利用弱碱性阴离子交换树脂从硫化后的钨酸钠溶液中吸附除钼[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(6): 1623–1628.
- HUO Guang-sheng, PENG Chao, CHEN Xing-yu, LIAO Chun-hua, CHEN Jing. Remove of Mo from sulfurized tungstate solution by using alkalescent anion exchange resin[J]. *The Chinese Journal Nonferrous Metals*, 2014, 24(6): 1623–1628.
- [14] 鲁雪梅, 熊鹰, 张广之, 倪晋仁. 吸附树脂负载锰氧化物去除水中镉和铜[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2012, 48(6): 1016–1022.
- LU Xue-mei, XIONG Ying, ZHANG Guang-zhi, NI Jin-ren. Removal of cadmium and copper from aqueous solution by the adsorption resin coated manganese oxide[J]. *Journal of Peking University (Natural Science Edition)*, 2012, 48(6): 1016–1022.
- [15] 伍喜庆, 黄志华. 改性活性炭吸附金的性能[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(1): 129–132.
- WU Xi-qing, HUANG Zhi-hua. Adsorption of gold on modified activated carbon[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metal*, 2005, 15(1): 129–132.
- [16] 饶品华, 张文启, 李永峰, 徐菁利, 肖稳发, 李银生. 氧化铝对水体中重金属离子吸附去除研究[J]. *水处理技术*, 2009, 35(12): 71–74.
- RAO Pin-hua, ZHANG Wen-qi, LI Yong-feng, XU Jing-li, XIAO Wen-fa, LI Ying-sheng. Study on simultaneous removal of multiple heavy metals from water by alumina[J]. *Technology of Water Treatment*, 2009, 35(12): 71–74.
- [17] FAN Jing, WU Chun-lai, WEI Ya-fang, PENG Chuan-yun, PENG Ping-an. Preparation of xylenol orange functionalized silica gel as a selective solid phase extractor and its application for preconcentration–separation of mercury from waters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145(1/2): 323–330.
- [18] 贾录阳. 有机官能团化学键合硅胶的合成及对重金属离子的固相萃取[D]. 郑州: 河南师范大学, 2012.
- JIA Lu-yang. The synthetic of functional group bonded silica gel and its solid phase extraction of heavy metal ions[D]. Zhengzhou: Henan Normal University, 2012.
- [19] REPO E, MALINEN L, KOIVULA R, HARJULA R, SILLANPAA M. Capture of Co(II) from its aqueous EDTA-chelate by DTPA-modified silica gel and chitosan[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187(1/3): 122–132.
- [20] LI Guo-liang, ZHAO Zong-shan, LIU Ji-yan, JIANG Gui-bin. Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(1): 277–283.
- [21] ABDELI-FATTAH T M, MAHMOUD M E. Selective extraction of toxic heavy metal oxyanions and cations by a novel silica gel phase functionalized by vitamin B4[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172(1): 177–183.

## Removal aluminum from RE leaching solution using 3,5-dinitrosalicylic acid modified silica gel

YANG Yang<sup>1</sup>, LI Jin-hui<sup>1</sup>, GAO Yan<sup>2</sup>, XU Zhi-feng<sup>1</sup>, WANG Rui-xiang<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. Henan Institute of Metallurgy Co., Ltd., Zhengzhou 450053, China)

**Abstract:** In view of the high content of aluminum in leaching solution obtained by ion-adsorption rare earth mining and the great influence on the subsequent separation of rare earths, silica gel as the basic material was modified with 3,5-dinitrosalicylic acid (DNS) as the organic ligand through chemical synthesis, which was used for adsorption and aluminum removal from leaching solution of RE. The results show that when the coordination ratio of 3,5-dinitrosalicylic acid to  $Al^{3+}$  is 1:1, the solution pH value is 3.5 and the amount of the modified silica gel with DNS is 2 g, the  $Al^{3+}$  removal rate is over 90%, and the RE loss is 0% nearly. The results of UV spectrum analysis show that  $Al^{3+}$  can form a complex through replacing of  $H^+$  on the hydroxyl group of the DNS, which achieves the separation of  $Al^{3+}$  and  $RE^{3+}$ . According to the study of adsorption kinetics, the adsorption of aluminum ions by modified silica gel with DNS conforms to the second-order adsorption kinetics model, and its  $R^2$  is 0.98813.

**Key words:** rare earth; aluminum removal; 3,5-dinitrosalicylic acid; modified silica gel; selective coordination

**Foundation item:** Project(GJJ160593) supported by the Department of Education of Jiangxi Province, China; Project(20161ACG70010) supported by the Department of Science and Technology of Jiangxi Province, China; Project(2017KY17) supported by the Postdoctoral Science Fund of Jiangxi Province, China

**Received date:** 2019-02-26; **Accepted date:** 2019-07-02

**Corresponding author:** XU Zhi-feng; Tel: +86-797-8312047; E-mail: xzf\_l@163.com

(编辑 何学锋)