



D751 螯合树脂吸附酸性溶液中钒(IV)离子的机制

杨小慧¹, 李望^{1,2,3}, 朱晓波^{1,2,3}

(1. 河南理工大学 化学化工学院, 焦作 454003;

2. 武汉科技大学 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室, 武汉 430081;

3. 河南理工大学 煤炭安全生产与清洁高效利用省部共建协同创新中心, 焦作 454000)

摘要: 用螯合树脂D751吸附酸性溶液中的钒(IV)离子, 考察溶液pH、钒初始浓度、温度及杂质离子浓度对吸附效果的影响, 并分析了吸附等温线及动力学和热力学过程, 探讨吸附机理。结果表明: D751树脂对酸性溶液中的钒(IV)离子有较强的吸附能力(最大吸附量为78 mg/g), 钒吸附率保持在80%以上, 同时铁吸附率保持在20%以下, 表明D751树脂适合用于酸性钒(IV)溶液的钒铁分离。酸性溶液中D751树脂吸附钒是自发吸热过程, 熵增为驱动力。朗缪尔等温模型能很好地拟合实验数据, 表明D751树脂吸附钒是单分子层吸附。D751树脂吸附钒的过程受内扩散与液膜扩散协同控制。根据吸附前后D751树脂红外光谱变化推测其吸附机制为: 树脂表面双羧基官能团与溶液中钒酰基阳离子形成稳固的配位键, 钒离子成功地被吸附在树脂上。

关键词: 离子交换; 螯合树脂; 吸附; 钒(IV); 配位

文章编号: 1004-0609(2022)-12-3862-09

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

引文格式: 杨小慧, 李望, 朱晓波. D751 螯合树脂吸附酸性溶液中钒(IV)离子的机制[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(12): 3862–3870. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42589

YANG Xiao-hui, LI Wang, ZHU Xiao-bo. Mechanism of adsorption of vanadium (IV) ions in acidic solution by D751 resin[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(12): 3862 – 3870. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42589

钒作为一种高熔点稀有金属, 广泛分散于钒钛磁铁矿、铀磷页岩、石煤和海砂矿等资源中, 可应用于冶金、化工、航空航天、医药等领域, 是一种重要的战略资源。此外, 一些工业废液废渣如赤泥、废催化剂、失效钒电池、钛白废液中也含钒^[1-2], 从中分离富集钒不仅可解决环境污染问题, 而且还可实现资源的合理利用。从含钒物料中提钒

的方法多采用焙烧-浸出法, 无论酸浸还是碱浸都会有多种杂质离子随钒一起溶出。目前, 从含钒浸出液中分离富集钒较为成熟的方法主要有化学沉淀法、溶剂萃取法和离子交换法^[3]。其中化学沉淀法在一定条件下能够获得质量较好的钒产品, 但工艺耗酸量大, 初期条件控制严格, 杂质元素会对富集钒产生较大影响, 通常只适合初步的钒分离; 溶剂

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51904097, 51804103); 河南省高等学校青年骨干教师培养计划项目(2019GGJS056); 国家重点实验室开放基金资助项目(HB201905); 河南省科技攻关项目(202102310548)

收稿日期: 2021-10-27; **修订日期:** 2021-12-14

通信作者: 李望, 副教授, 博士; 电话: 18639104027; E-mail: liwang0805@126.com

朱晓波, 副教授, 博士; 电话: 15978732365; E-mail: zhuxiaobo0119@126.com

萃取法能在低 pH 的含钒浸出液分离富集钒, 处理能力较大, 但此法使用有机萃取剂及协萃剂为原料, 会产生大量有机废液, 污染环境且可能有一定毒性^[4]; 离子交换法是利用树脂中可交换功能基团与溶液中的离子发生交换反应, 从而达到提取或除去溶液中某些离子的目的的单元操作, 具有操作简便、回收率高、作业成本低等优点, 目前该技术已广泛应用于含钒浸出液的净化富集。

碱性体系中钒为阴离子, 用阴离子交换树脂可高效吸附钒。GOMES 等^[5]用阴离子交换树脂从碱性钢渣浸出液中有效地除去和回收了钒; 张国范等^[6]、吴坚等^[7]研究了 D201 树脂吸附钒及其动力学过程。酸性体系中的钒在很大的 pH 范围内常以聚合钒酸根阴离子形式存在, 因此常用阴离子交换树脂吸附钒。强酸性溶液(pH<2)中的钒以钒氧阳离子为优势态存在(四价钒为 VO^{2+} , 五价钒为 VO_2^+)^[8-9], 一般不采用阴离子交换树脂进行处理。高峰等^[10]利用阴离子树脂 D201 吸附溶液中的钒(IV)离子, 在 pH 为 1.5 左右时吸附需要很长时间才能达到平衡(平衡时间为 50 h 左右)。近年来, 有学者采用螯合树脂分离提取溶液中钒, 黄慧敏等^[11]研究了某大孔磷酸树脂对钒(IV)离子行为, 在低 pH (pH=1.5 左右)下树脂对钒(IV)离子的吸附量为 16 mg/g 左右。段继华等^[12]利用氨基磷酸螯合树脂 D860 吸附溶液中的钒(IV)离子, 结果表明, 当 pH 为 1.5 左右时, 钒(IV)离子的吸附量为 70 mg/g 左右。ZHU 等^[13]研究聚羟基螯合树脂 D403 对钼酸盐溶液中钨钒离子的去除, 在 pH=9.25 时, 钨钒的去除率均高于 90%; 但其主要对钼酸钠溶液中去除钨

钒进行研究, 并未对钨钒的分离进行进一步的研究。目前, 采用亚胺二乙酸基螯合树脂吸附分离钒的研究未见报道, 关于螯合树脂吸附钒(IV)离子的机制研究尚不明确。

因此, 本文作者以带有亚胺二乙酸基官能团的螯合树脂 D751 吸附强酸性溶液中的钒(IV)离子, 通过分析吸附过程的热力学参数、动力学特征, 揭示吸附过程的速率与控制方程, 并通过测定树脂吸附前后的红外光谱, 探究 D751 螯合树脂吸附酸性溶液中的钒(IV)离子的机制。

1 实验

1.1 仪器药品

仪器: PHS-3C 型数显酸度计; 恒温水浴磁力搅拌; 电子分析天平; 酸式滴定管等。

药品: 浓硫酸(分析纯); 氢氧化钠(分析纯); 蒸馏水; 采用硫酸氧钒(VOSO_4)配制纯 V(IV)溶液, 实验过程中溶液中钒离子浓度用 ICP-AES 光谱仪测定, 树脂的理化性能指标如表 1 所示。

1.2 研究方法

模拟溶液配制: 准确称取一定质量的硫酸氧钒溶于蒸馏水, 分别调至实验所需浓度及 pH 后备用。

树脂预处理: 将树脂用蒸馏水反复洗涤数次至无明显颜色且无泡沫, 倒掉蒸馏水; 用浸没树脂的适当体积的 1 mol/L 的盐酸浸泡树脂 10 h, 倒掉上部洗涤液; 然后用蒸馏水反复洗涤树脂至流出液为中性; 再用可浸没树脂的适当体积的 1 mol/L 氢氧化钠溶液浸泡树脂 10 h, 倒掉上部洗涤液; 最后用

表 1 不同树脂的理化性能指标

Table 1 Physical and chemical performance indexes of different resins

Resin	Framework	Functional group	Moisture content/%	Volume exchange capacity/ (mmol·mL ⁻¹)	Particle size range
D751	Styrene divinylbenzene copolymer	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	48-58	≥ 1.8	(0.450-0.850 mm) $\geq 95\%$
D201	Styrene divinylbenzene copolymer	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	50-60	≥ 1.2	(0.315-1.25mm) $\geq 95\%$
201*7	Styrene divinylbenzene copolymer	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	42-48	≥ 1.4	(0.315-1.25 mm) $\geq 95\%$

蒸馏水反复洗涤至流出液为中性，然后用去离子水浸泡备用。

静态吸附平衡实验：准确称取一定质量已处理的湿树脂，加入一定体积的含钒溶液于恒温加热磁力搅拌器上进行吸附反应，间隔一定时间取样分析钒浓度，直至吸附平衡。用式(1)计算钒吸附量 Q_t 。

$$Q_t = (\rho_0 - \rho_t)V/m \quad (1)$$

式中： Q_t 为每时刻的吸附量，mg/g； t 为反应时间，xx； ρ_0 、 ρ_t 分别为初始时刻、 t 时刻溶液中钒的浓度，g/L； m 为所取的湿树脂质量(吸干表面水分的湿树脂，g)。

柱实验：采用 d 18 mm型离子交换柱，装入一定质量的湿树脂；在常温下使已知浓度的含钒溶液以一定流速通过离子交换柱，吸附一段时间后记录吸附尾液体积，并测定尾液中的钒浓度。用式(2)计算吸附率 η 。

$$\eta = (\rho_0 V_0 - \rho_1 V_1) / (\rho_0 V_0) \quad (2)$$

式中： η 为树脂对钒的吸附率，%； ρ_0 、 ρ_1 分别为吸附前后溶液中钒的浓度，g/L； V_0 、 V_1 分别为吸附前后溶液体积，mL。

1.3 吸附原理

298 K下钒(IV)-水体系的离子种类图如图1所示。在实验pH范围内，溶液中的钒主要以 VO^{2+} 形式存在，螯合树脂上的活性位容易与正二价金属离子配位，从而将金属离子吸附于树脂^[14]。

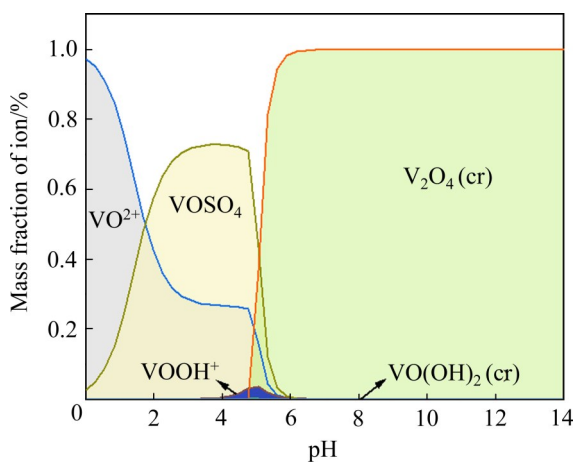


图1 298 K下钒(IV)-水体系的离子种类图

Fig. 1 Ion species diagram of vanadium(IV)-watersystem at 298 K

2 结果分析与讨论

2.1 树脂筛选

分别称取一定量的D751、D201与201*7树脂，室温下于pH为1.5左右时吸附钒溶液(VOSO_4)，实验结果如表2所示。

表2 不同树脂的钒吸附率

Table 2 Vanadium adsorption rate of different resins

Categories of resin	Adsorption rate of vanadium/%
D751	95.25
D201	10.11
201*7	98

实验结果表明，pH较低时，树脂D751和201*7展现出良好的吸附钒的性能，但实验过程中发现201*7树脂在吸附过程中发生严重中毒现象(吸附后树脂颜色由浅黄色变为黑色)，因此后续实验均采用D751树脂吸附溶液中的钒(IV)离子。

2.2 不同吸附条件对钒吸附效果的影响

分别准确称取一定质量的湿树脂与不同pH、不同实验温度、不同钒初始浓度和不同杂质离子浓度的钒溶液进行吸附实验，其结果如图2所示。

钒溶液pH与吸附率的关系如图2(a)所示。pH值对D751树脂吸附钒的影响很大， $\text{pH} < 1.55$ 时，吸附量随pH值增大呈上升趋势；在pH值为1.55~2.5的范围内，吸附效果比较好；随着pH值继续增大(> 2.5)，树脂对钒的吸附率逐渐下降。由于本实验中 $\lg \rho_V > \lg 0.2 = -0.6990$ ，离子形态分布在优势区图的上半部分，因此，在 $\text{pH} < 2.5$ 时，溶液中钒的离子形态为 VO^{2+} ，树脂对钒会有较好吸附效果；当 $\text{pH} > 2.5$ 时，溶液中钒离子逐渐转变为络合阴离子形态，导致钒的吸附量逐渐下降；当 $\text{pH} < 1.55$ ，溶液酸性极强，溶液中大量存在 H^+ ，而 H^+ 的存在可能影响树脂对钒酰基阳离子的吸附。

树脂平衡吸附量随实验温度变化的趋势如图2(b)所示。随着温度增大，钒的平衡吸附量呈现先上升后下降趋势。这可能是因为吸附过程属于吸热过程，升高温度有利于反应进行，而且温度的增加可以提高溶液中分子的有效碰撞次数，增大反应的

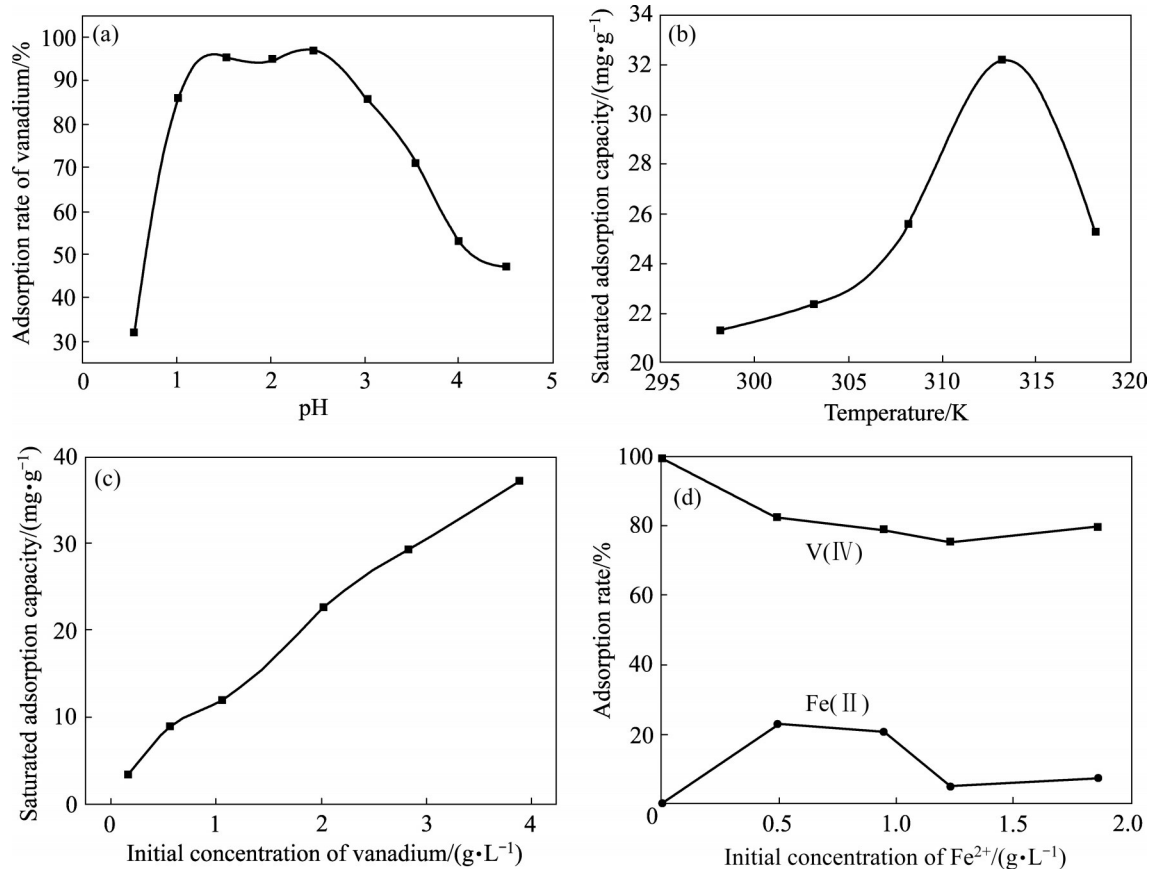


图2 实验参数对吸附率的影响

Fig. 2 Effect of experimental parameters on adsorption rate: (a) pH value; (b) Temperature; (c) Initial concentration of vanadium; (d) Initial concentration of Fe²⁺

几率。继续升高温度导致钒的吸附率下降。这是由于树脂在较高温度下会有发生失活现象,使吸附变得很不稳定,进而导致吸附性能下降,继续增加温度甚至会导致树脂完全失活,树脂上功能基团脱落。如荆玲玲等^[15]研究了树脂高温下分解的红外光谱,树脂分解前在 1036~1155 cm⁻¹之间有官能团伸缩振动吸收峰,树脂分解后在 1036~1155 cm⁻¹之间无明显吸收峰,表明树脂完全失去官能团。为了操作简便,维持吸附的稳定性,保证钒吸附率,后续实验在 25 °C(室温下)进行。

室温下不同初始浓度的钒溶液对吸附效果的影响如图 2(c)所示。随着钒初始浓度的增加,树脂的平衡吸附量呈明显上升趋势(趋势优度高达 0.9918)。根据菲克定律,传质的推动力是浓度差,因此增大反应物初始浓度有利于吸附反应的进行,从而增大平衡吸附量。实际含钒浸出液中的钒浓度一般不会太高,因此确定实验钒初始浓度为 2 g/L 左右。

研究表明,对离子交换法提钒影响最大的杂质

为铁离子。如有学者研究了铁、铝、钠、钾离子对树脂吸附钒的影响^[16],相同条件下(以 pH=1.5 为例)钒(IV)吸附率在 90% 左右的同时,铁的吸附率在 75% 左右,而铝、钠、钾等的吸附率在 10% 左右。故本文主要考察了铁离子对实验的影响。铁离子(Fe²⁺)对钒吸附效果的影响如图 2(d)所示。结果表明,随着杂质离子浓度增加,钒吸附率变化不大且能保持在 80% 左右,同时 Fe²⁺离子吸附率在 20% 左右,因此,酸性体系中 D751 树脂吸附分离钒(IV)和 Fe²⁺是可行的。

分别采用蒸馏水、1 mol/L 的 NaOH 溶液、1 mol/L 的 HCl 溶液作解吸剂,在解吸时间为 20 min、解吸剂用量为 20 mL 的条件下对负载钒(IV)的树脂进行了吸附实验,钒(IV)的解吸率分别为 0.66%、76%、99%。因此,利用 1 mol/L 的 HCl 溶液作为解吸剂,可获得良好的解吸效果,表明 D751 树脂对钒离子的解吸效果良好。

2.3 吸附热力学

根据不同温度下的吸附平衡实验数据,由范特霍夫方程变形式(见式(3))进行拟合得 $y=-3443.14x+14.1916$,根据斜率计算得焓变值 $\Delta H=28.6263$ kJ/mol,熵变值 $\Delta S=117.989$ J/(mol·K)。由 ΔH 、 ΔS 及式(4)计算可得反应的吉布斯自由能 ΔG 结果如表3所示。

$$\ln(Q_e/\rho_e)=[-\Delta H/(RT)]+\Delta S/R \quad (3)$$

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \quad (4)$$

式中: Q_e 、 ρ_e 分别为达到吸附平衡时树脂对钒的吸附量(mg/g)和溶液中钒(IV)离子的浓度(g/L)。

表3 不同温度吉布斯自由能变

Table 3 Gibbs free energy variation at different temperatures

Temperature/°C	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
25	-6.55212
30	-7.14207
35	-7.73201
40	-8.32196

ΔH 大于0,表明此反应是吸热反应,适当升高温度有利于吸附反应进行;熵增 ΔS 大于0,表明熵增是推动力,固体表面吸附了液相中的离子; $\Delta G<0$,则表明吸附反应是自发进行的,溶液中钒离子倾向于从溶液中吸附到树脂表面。

根据不同温度下吸附平衡实验数据,分别由朗缪尔吸附模型(式(5))和弗洛德利希模型(式(6))进行拟合。朗缪尔吸附等温线 $R^2=0.966$:

$$\rho_e/Q_e=\rho_e/Q_m+K_L/Q_m \quad (5)$$

式中: Q_m 为朗缪尔吸附模型预测的最大理论吸附量; K_L 为平衡常数。

弗洛德利希吸附等温线 $R^2=0.852$:

$$\lg Q_e=\lg K_f+(1/n)\lg \rho_e \quad (6)$$

拟合结果表明,朗缪尔模型更能拟合所得实验数据,因此,螯合树脂吸附钒为单分子层吸附。单分子层的化学吸附相比物理吸附有更强的化学键力,吸附到树脂上的钒离子不会轻易掉落,吸附过程不可逆,形成的吸附层能在溶液中保持稳定,且吸附选择性强^[17]。

2.4 吸附动力学

基于固体吸附量的 Lagergren(拉格尔格伦)拟一

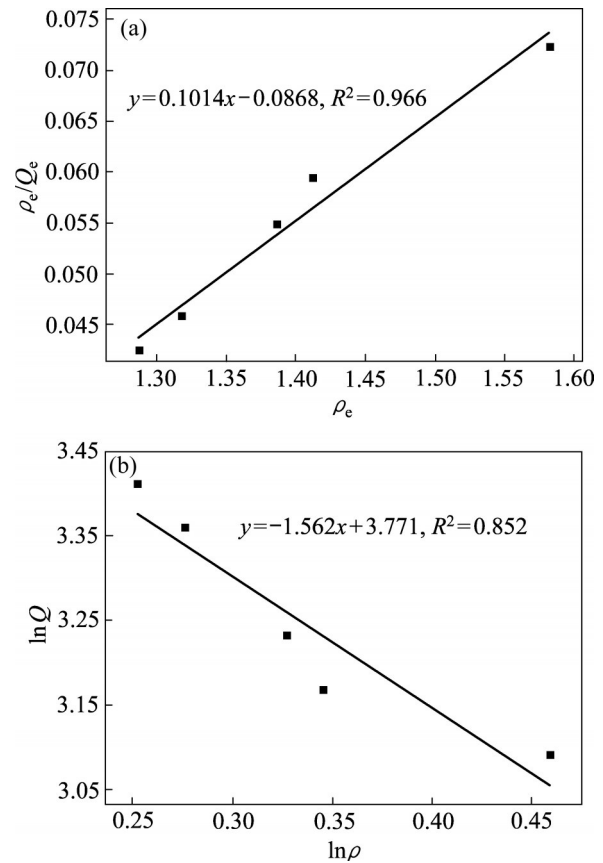


图3 吸附等温线拟合

Fig. 3 Adsorption isotherms fitting curves: (a) Langmuir isothermal model; (b) Freundlich isothermal model

级速率方程是最为常见的应用于液相的吸附动力学方程,拟一级、拟二级速率方程分别如式(7)、(8)所示:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - k_1 t \quad (7)$$

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (8)$$

式中: k_1 为拟一级反应速率常数, min^{-1} ; k_2 为拟二级反应速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ 。

以温度为298.15 K的动力学实验数据,分别用拟一级、拟二级速率方程进行拟合,其结果如表4所示。

拟合结果表明,298.15 K条件下树脂对钒的吸附更符合拟二级速率方程。这表明D751吸附强酸性溶液中的钒的过程是反应速率与两种反应物浓度(液相中钒离子浓度、固相树脂用量)呈线性关系的动力学过程。

液膜扩散控制方程和颗粒内扩散控制方程分别如式(9)和(10)所示。一般情况下,离子交换过程的交换反应要比膜扩散和颗粒扩散的过程快得多^[18],

表 4 拟一级、拟二级速率方程拟合相关系数

Table 4 Fitting correlation coefficients of pseudo first-order and pseudo second-order rate equations

Initial concentration of vanadium/(g·L ⁻¹)	Fitting coefficient of quasi first/second order equation
0.5	(0.9858, 0.9921)
1	(0.9752, 0.9879)
2	(0.985, 0.9892)
3	(0.9916, 0.9944)
4	(0.9943, 0.9970)

因此, 在室温条件下, 分别用液膜扩散控制模型、颗粒内扩散控制模型与实验动力学数据进行拟合, 拟合结果如图 4 所示。

$$-\ln(Q_e - Q_t) = k_1 t \quad (9)$$

$$3 - 3(1 - Q_t/Q_e)^{2/3} + 2(1 - Q_t/Q_e) = k_2 t \quad (10)$$

根据以上拟合结果, 液膜扩散与树脂颗粒内扩散拟合优度相差不大, 因此, 树脂吸附钒的过程可认为是由液膜扩散与颗粒内扩散协同控制。本实验所取溶液的钒离子初始浓度值均小于 0.03 mol/L,

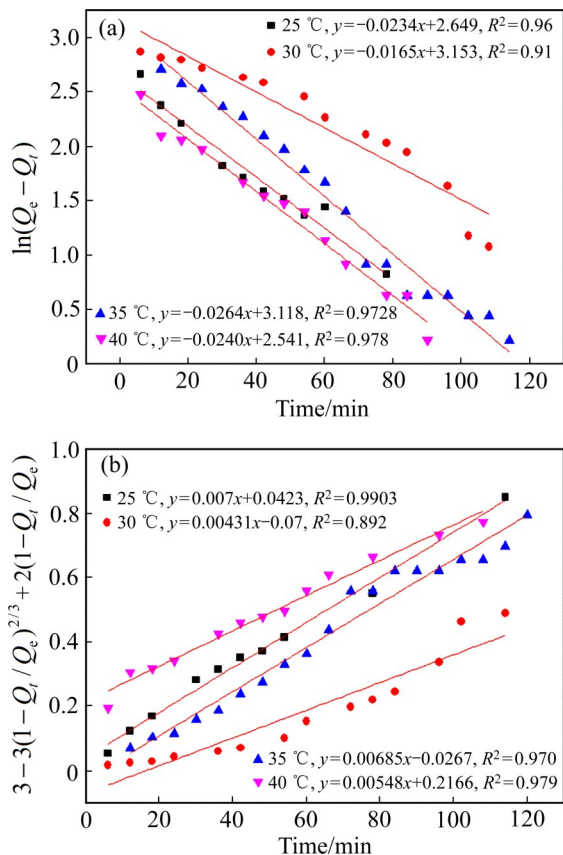


图 4 液膜扩散与颗粒扩散拟合结果

Fig. 4 Fitting results of liquid film diffusion(a) and particle diffusion(b)

属低浓度范围。在吸附过程中由于传质推动力不大, 一般受液膜扩散影响较大, 随着温度升高, 以及搅拌的实验条件可消除一部分液膜扩散阻力, 因此, 吸附过程会逐渐受颗粒孔道内扩散控制, 一般不受化学反应控制^[18]。

2.5 离子交换树脂吸附机理

树脂吸附前后的红外光谱如图 5 所示。

纯树脂上 3443 cm⁻¹ 处为羧基上 O—H 键吸收峰, 吸附后峰值明显增强, 可能是结构中游离羧基增加。吸附后, 1120 cm⁻¹ 处叔胺基的特征峰显现, 叔胺基特征峰强度较弱, 不易识别。2924.75 cm⁻¹ 处吸收峰为饱和烷基上 C—H 键伸缩振动峰, 吸附后峰基本无变化, 说明 C—H 并未参与反应; 1728 cm⁻¹ 处吸收峰为羧基的 C=O 吸收峰, 吸附后位置红移至 1731 cm⁻¹ 处, 表明羧基参与配位反应^[19]。1631、1399、1222 cm⁻¹ 处为苯环骨架的吸收峰(包含苯环上 C=C、C—C、C—H 键), 吸附后出峰位置无明显变化, 表明树脂结构未发生变化, 吸附后吸收峰的峰强度有所增加, 是由于吸附形成的环状配合物使骨架上的键更加稳定。吸附后 1048、979、608 cm⁻¹ 处新增峰为 V—O 键、V=O 键吸收峰^[20], 是溶液中钒酰基金属阳离子与羧基上氧原子配位的结果。

根据强酸性溶液中钒离子的赋存状态, 结合吸附前后树脂的红外光谱变化, 推测 D751 树脂吸附钒的机制如图 6 所示。

强酸性条件下溶液中的钒离子为钒酰基阳离

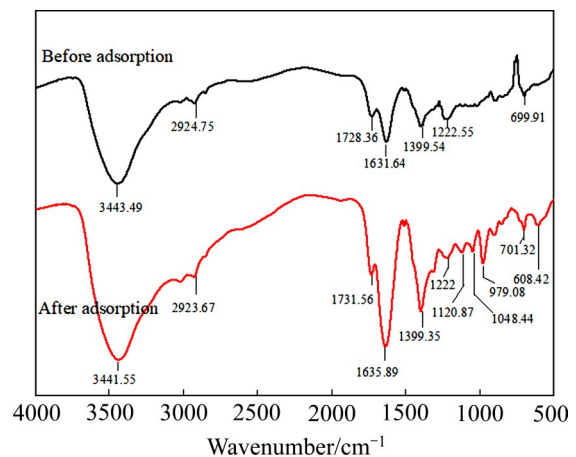


图 5 离子交换树脂吸附前后红外光谱对比

Fig. 5 Comparison of infrared spectra before and after ion exchange resin adsorption

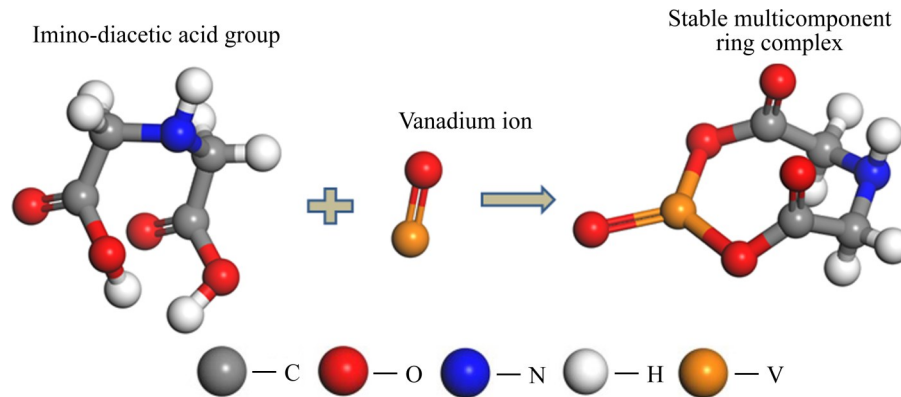


图6 D751吸附钒的机制

Fig. 6 Mechanism of vanadium adsorption by D751

子, 羧基上的氧原子容易提供孤对电子, 从而与容易提供空轨道的过渡金属形成配位键。树脂吸附钒离子的过程如下: 钒酰基阳离子 VO^{2+} 由溶液经液膜扩散到树脂表面, 再由树脂表面向树脂内部扩散, 最后在树脂内活性基团位置发生吸附反应。树脂吸附溶液中离子的行为不仅有阴阳离子间的静电作用, 还有钒氧双键能与树脂内部活性位上的亚胺二乙酸基官能团发生的配位作用, 依靠牢固的化学键力将钒酰基阳离子吸附在树脂上。

3 结论

1) D751树脂吸附钒(IV)的最佳pH范围为1.55~2.5, 吸附达平衡的时间约为2 h, 吸附量随着温度的增加呈上升趋势, 钒初始浓度的增加可在一定程度上改善钒的吸附效果。

2) D751树脂吸附钒的过程可采用朗缪尔等温吸附模型很好地拟合, $R^2=0.996$; 热力学计算结果 $\Delta H=28.6263 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S=117.989 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$, $\Delta G=-6.55212 \text{ kJ/mol}$, 表明D751吸附钒是吸热、熵增、自发进行的过程。

3) 在pH=1.5、温度为25 °C下测得D751树脂吸附溶液中钒的饱和吸附量为78 mg/g, 动力学实验结果表明D751吸附钒的过程符合拟二级速率方程; 吸附过程在微观上受液膜扩散与颗粒内扩散协同控制(实验范围内低浓度下吸附受液膜扩散控制, 高浓度下受液膜扩散、颗粒内扩散协同控制)。

4) 根据吸附前后树脂红外光谱图对比, 吸附后树脂上官能团的吸收峰增加, 表明溶液中钒离子成功吸附在树脂表面官能团上。

REFERENCES

- [1] 朱晓波, 巩文辉, 李望. 赤泥活化焙烧-联合浸出制备富钛料及组分溶解行为[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(8): 2227-2237.
ZHU Xiao-bo, GONG Wen-hui, LI Wang. Preparation of titanium-rich materials and dissolution behavior of components from red mud by active roasting and combined leaching[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(8): 2227-2237.
- [2] 李望, 杨小慧, 朱晓波. 钛白废液浸出赤泥回收钪和钒的实验研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2021, 49(3): 1-4.
LI Wang, YANG Xiao-hui, ZHU Xiao-bo. Experimental study on recovery of scandium and vanadium from red mud by leaching with titanium dioxide wastewater[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2021, 49(3): 1-4.
- [3] 张一敏, 包申旭. 含钒浸出液净化富集技术现状及前景[J]. 金属矿山, 2016, 51(7): 64-70.
ZHANG Yi-min, BAO Shen-xu. Current research state and prospect of purification and enrichment of vanadium from aqueous solutions[J]. Metal Mine, 2016, 51(7): 64-70.
- [4] 包申旭, 陈波, 张一敏. 我国钒页岩提钒技术研究现状及前景[J]. 金属矿山, 2020, 55(10): 20-33.
BAO Shen-xu, CHEN Bo, ZHANG Yi-min. Research status and prospect of vanadium extraction technology for vanadium-bearing shale in China[J]. Metal Mine, 2020, 55(10): 20-33.
- [5] GOMES H I, JONES A, ROGERSON M, et al. Removal and recovery of vanadium from alkaline steel slag leachates with anion exchange resins[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 187: 384-392.

- [6] 冯其明,孙健程,张国范,等. D201 树脂吸附钒(V)的过程[J]. 有色金属, 2010, 62(1): 73-75, 87.
FENG Qi-ming, SUN Jian-cheng, ZHANG Guo-fan, et al. Adsorption process of vanadium(V) with D201 resin[J]. Nonferrous Metals, 2010, 62(1): 73-75, 87.
- [7] 吴坚,赵长多,陈嘉宇,等. 钒、钨离子在D201树脂上的吸附分离性能[J]. 高校化学工程学报, 2020, 34(4): 897-903.
WU Jian, ZHAO Chang-duo, CHEN Jia-yu, et al. Adsorption and separation of vanadium and tungsten ions using D201 resins[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2020, 34(4): 897-903.
- [8] 郝喜才. 用离子交换法从废催化剂酸浸液中提取钒[J]. 湿法冶金, 2018, 37(4): 281-285.
HAO Xi-cai. Extraction of vanadium from acidic leaching of waste vanadium-catalyst using ion-exchange resin[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(4): 281-285.
- [9] 万洪强,宁顺明. 离子交换树脂吸附钒的动力学研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(4): 73-76.
WAN Hong-qiang, NING Shun-ming. Kinetics study on adsorption of vanadium by ion-exchange resin[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2010, 30(4): 73-76.
- [10] 高峰,颜文斌,石美莲,等. D201 树脂吸附钒的静态性能及动力学研究[J]. 应用化工, 2010, 39(6): 806-811.
GAO Feng, YAN Wen-bin, SHI Mei-lian, et al. Study on static adsorption properties and kinetics of vanadium for D201 resin[J]. Applied Chemical Industry, 2010, 39(6): 806-811.
- [11] 黄慧敏,陈惠,司士辉,等. 某螯合树脂对钒(IV)离子的吸附行为研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2012, 40(1): 18-20, 37.
HUANG Hui-min, CHEN Hui, SI Shi-hui, et al. Adsorption behavior of chelate resin for vanadium(IV) ion[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2012, 40(1): 18-20, 37.
- [12] 段继华,包申旭,张一敏,等. D860树脂对V(IV)的吸附性能研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016, 68(12): 32-36.
DUAN Ji-hua, BAO Shen-xu, ZHANG Yi-min, ZHOU Jia-yu. Study on adsorption of V(IV) with D860 resin[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016, 68(12): 32-36.
- [13] ZHU X Z, HUO G S, JIE N I, et al. Removal of tungsten and vanadium from molybdate solutions using ion exchange resin[J]. Transactions of Nonferrous Metals of Society of China, 2017, 27(12): 2727-2732.
- [14] 刘景文,阳征斐,周鹏,等. V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O系热力学研究与钒铁分离方法理论[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(4): 912-919.
LIU Jing-wen, YANG Zheng-fei, ZHOU Peng, et al. Thermodynamic of V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O system and its utilization for separating vanadium over ferric from acidic solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(4): 912-919.
- [15] 荆玲玲,朱志平,张辉,等. 电厂用阳离子交换树脂高温分解特性研究[J]. 热能动力工程, 2012, 27(1): 96-100, 139.
JING Ling-ling, ZHU Zhi-ping, ZHANG Hui, et al. Study of the pyrolytic characteristics of power-plant-purposed cation exchange resin[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2012, 27(1): 96-100, 139.
- [16] LI Wang, ZHANG Yi-min, LIU Tao, et al. Comparison of ion exchange and solvent extraction in recovering vanadium from sulfuric acid leach solutions of stone coal[J]. Hydrometallurgy, 2013, 131/132: 1-7.
- [17] 吴焕领,魏赛男,崔淑玲. 吸附等温线的介绍及应用[J]. 染整技术, 2006, 28(10): 12-14, 27, 1.
WU Huan-ling, WEI Sai-nan, CUI Shu-ling. Introduction and application of adsorption isotherm[J]. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2006, 28(10): 12-14, 27, 1.
- [18] 张梦. 阴离子交换树脂分离溶液中V(V)与Cr(VI)的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
ZHANG Meng. Separation of V(V) and Cr(VI) in aqueous solution by anion exchange resin[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.
- [19] 姜科,潘希贤,周惠. D751树脂对水溶液中氟的静态吸附性能研究[J]. 化学研究与应用, 2020, 32(11): 2061-2066.
JIANG Ke, PAN Xi-xian, ZHOU Hui. Static adsorption of fluoride in aqueous solution by the D751 resin[J]. Chemical Research and Application, 2020, 32(11): 2061-2066.
- [20] YONG C H, HAN S U. Crystalline vanadium nitride foam[J]. Scripta Materialia, 2008, 59(2): 262-264.

Mechanism of adsorption of vanadium (IV) ions in acidic solution by D751 resin

YANG Xiao-hui¹, LI Wang^{1,2,3}, ZHU Xiao-bo^{1,2,3}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Jiaozuo 454003, China;

2. State Environmental Protection Key Laboratory of Mineral Metallurgical Resources Utilization and Pollution Control, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

3. Collaborative Innovation Center for Safe Production and Clean and Efficient Utilization of Coal, Henan University of Technology, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: The chelating resin D751 was investigated to dislodge vanadium(IV) ion in acid solution, the effects of pH, initial concentration of vanadium in solution, temperature and concentration of impurity ions on the adsorption degree were discussed, the adsorption isotherm and kinetic process were analyzed, for which the adsorption mechanism was inspected gradually. The results show that D751 resin reveals a relatively sterling adsorption capacity for vanadium ion (IV) in strong acidic solution(the saturated adsorption capacity is 78 mg/g), in the presence of ferrous ion, the vanadium adsorption rate is still more than 80% (simultaneously the ferrous ion adsorption rate keeps a low level of <20%), which indicates that D751 resin can be suitably used for the separation of vanadium and iron in acidic system. The adsorption of vanadium in acidic solution by D751 resin is a spontaneous endothermic process, driven by entropy increase. Langmuir isothermal model can appropriately fit the experimental data, indicating the adsorption of vanadium in acidic solution by D751 resin is a monolayer adsorption. The process of vanadium adsorption by D751 resin is controlled by internal diffusion and liquid film diffusion. The infrared spectrum varies after adsorption, which can be inferred that the principle of the adsorption process is that the double carboxyl functional groups on the resin surface form a stable coordination bond with the vanadyl cations in the solution, and the vanadium ions are successfully adsorbed on the resin.

Key words: ion exchange; chelating resin; adsorption; vanadium(IV); coordination

Foundation item: Projects(51904097, 51804103) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2019GGJS056) supported by the Training Program for Young Backbone Teachers in Colleges and Universities of Henan Province, China; Project(HB201905) supported by the National Key Laboratory Open Fund; Project(202102310548) supported by the Science and Technology Research Project of Henan Province, China

Received date: 2021-10-27; **Accepted date:** 2021-12-14

Corresponding author: LI Wang; Tel: +86-18639104027; E-mail: liwang0805@126.com

ZHU Xiao-bo; Tel: +86-15978732365; E-mail: zhuxiaobo0119@126.com

(编辑 李艳红)