

# $\beta$ -CD 星形接枝偕胺肟聚合物吸附剂 对镓的选择吸附性能研究

邓 敏<sup>1</sup>, 张 典<sup>1</sup>, 胡斐然<sup>2</sup>, 程玉强<sup>1</sup>, 祁俊生<sup>1,2\*</sup>, 胡绪则<sup>1</sup>

(1. 重庆三峡科技大学环境与化学工程学院, 重庆 404100;

2. 重庆三峡科技大学生物与食品工程学院, 重庆 404100)

**摘要:**以 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)为基体,经接枝共聚-偕胺肟化两步法制备了 $\beta$ -环糊精星形接枝偕胺肟聚合物吸附剂( $\beta$ -CD-PAO)。通过扫描电子显微镜(SEM)、BET比表面积分析、热重-差热分析(TG)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线光电子能谱(XPS)等手段表征其理化结构,系统考察了 $\beta$ -CD-PAO对镓离子Ga(Ⅲ)的吸附行为和选择性,并验证了其在实际拜耳母液应用效果及循环再生性能。结果表明, $\beta$ -CD-PAO具有良好的孔结构与热稳定性,对Ga(Ⅲ)具有高选择性,在拜耳母液60℃工况下,最快6 min即可达到吸附平衡,饱和吸附容量最高达33.1 mg/g;以0.1 mol/L硝酸为解吸剂,经5次吸附-解吸循环后,吸附容量保留率仍超81%。吸附过程符合准二级动力学模型与Langmuir等温模型,为自发进行的吸热配位螯合过程,可为镓的高效分离回收提供了新选择。

**关键词:** $\beta$ -环糊精;偕胺肟;吸附;镓

中图分类号:O646

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0168-09

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.029

## Study on selective adsorption performance of $\beta$ -CD star-grafted amidoxime polymer adsorbent for gallium

DENG Min<sup>1</sup>, ZHANG Dian<sup>1</sup>, HU Fei-ran<sup>2</sup>, CHENG Yu-qiang<sup>1</sup>, QI Jun-sheng<sup>1,2\*</sup>, HU Xu-ze<sup>1</sup>

(1.College of Environmental and Chemical Engineering, Chongqing Sanxia University of Science and Technology,

Chongqing 404100, China; 2.College of Biology and Food Engineering, Chongqing Sanxia University of  
Science and Technology, Chongqing 404100, China)

**Abstract:**In this study, using  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) as the matrix, a star-shaped  $\beta$ -cyclodextrin grafted amidoxime polymer adsorbent ( $\beta$ -CD-PAO) was synthesized via a two-step method of graft copolymerization and amidoximation. The physicochemical structure of the adsorbent was characterized by scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, thermogravimetric (TG) analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The adsorption behavior and selectivity of  $\beta$ -CD-PAO toward gallium ions [Ga(Ⅲ)] were systematically investigated, and its practical application performance in real Bayer mother liquor as well as cyclic regeneration performance were verified. The results show that  $\beta$ -CD-PAO possesses a favorable pore structure and thermal stability, as well as high selectivity toward Ga(Ⅲ). Under the working conditions of Bayer mother liquor at 60℃, the adsorption equilibrium can be reached within as short as 6 min, with a maximum saturated adsorption capacity of 33.1 mg/g. Using 0.1 mol/L nitric acid as the desorbent, the adsorbent still maintained an adsorption capacity retention rate of over 81% after 5 consecutive adsorption-desorption cycles. The adsorption process conforms well to the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm model, which is a spontaneous and endothermic coordination chelation process. This adsorbent provides a new alternative for the efficient separation and recovery of gallium.

**Key words:** $\beta$ -cyclodextrin; amidoxime; adsorption; gallium

镓是一种稀散金属,被誉为半导体工业的粮食,是新一代半导体、光电子器件、太阳能电池及航空航天技术的核心支撑材料<sup>[1-2]</sup>。全球约90%的镓产自氧化铝工业中间产物—拜耳母液<sup>[3-4]</sup>。然而,拜耳母液具有强碱性(NaOH浓度150~200 g/L)、高铝

浓度( $\text{Al}^{3+}>100\text{ g/L}$ )、镓浓度极低(通常仅0.1~0.2 g/L)的特点,导致镓的选择性提取极为困难<sup>[5]</sup>。我国作为全球最大的氧化铝生产国,每年因拜耳母液中镓未充分回收造成的资源损失价值数十亿元<sup>[6]</sup>。因此,开发高效、高选择性、低成本的拜耳母液镓回

收稿日期:2026-04-02;修回日期:2026-06-13

基金项目:重庆市自然科学基金创新发展联合基金(CSTB2025NSCQ-WZQLHJJZDX0001);自然科学基金面上项目(CSTB2025NSCQ-GPX0243);材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金(2023CL16);重庆市研究生科研创新项目(YJSKY25101);重庆市研究生科研创新项目(YJSKY25080)

作者简介:邓敏(1999-),男,硕士生,研究方向为环境功能材料,2802774475@qq.com;祁俊生(1964-),男,博士,二级教授,研究方向为中药材种植与深加工、生物技术及环境科学,通讯联系人,1208986565@qq.com。

收技术,对于保障我国关键金属资源安全、提升氧化铝产业附加值具有重大战略意义<sup>[7]</sup>。

偕胺肟树脂离子交换技术是当前镓回收的主流技术<sup>[8]</sup>。其主要是利用偕胺肟基团 $[-C(NH_2)=N-OH]$ 中的氨基和肟基可与  $Ga^{3+}$  形成稳定的五元环螯合物,是目前拜耳母液镓回收的首选功能基团<sup>[9]</sup>。工业上广泛应用的 LSC-600 型偕胺肟树脂,对拜耳母液中镓的吸附率可达 93.37%,饱和吸附容量约为 9.4 g/L(约合 9~14 mg/g 干树脂)。然而,现有偕胺肟树脂存在 3 大核心瓶颈:其一,吸附容量有限,常规产品饱和吸附量仅 5~13 mg/g;其二,活性位点利用率低,传统线性聚合物链易发生链间缠绕与团聚,大量偕胺肟基团被包埋于树脂内部无法参与吸附;其三,树脂骨架为交联聚苯乙烯或聚丙烯腈,不可生物降解,废弃后造成二次污染<sup>[10-11]</sup>。

近年来,学术界围绕提高偕胺肟材料镓吸附性能开展了多项创新探索。郑州大学团队通过金属有机框架材料(MOFs)材料的原位偕胺肟工程化,在拜耳母液体系中实现了 205.13 mg/g 的镓吸附量,较同类材料提升近一个数量级<sup>[12]</sup>。然而,MOFs 材料的成本较高、稳定性不足,离工业应用尚有距离<sup>[13-14]</sup>。在机理研究方面,研究者通过密度泛函理论(DFT)计算和 X 射线光电子能谱(XPS)表征证实,偕胺肟基团通过 N/O 双配体协同配位与  $Ga^{3+}$  形成强相互作用<sup>[15]</sup>。上述研究表明,提高偕胺肟基团的可及性与配位效率是提升镓吸附性能的关键突破口。因此,偕胺肟基镓吸附材料的发展呈现 3 大趋势:从线性聚合物向星形、树枝状等拓扑结构演变,以提高活性位点暴露率;引入第二功能基团(如羟基)构建协同配位体系,增强对镓的选择性识别能力;向绿色可降解材料转型,降低环境负担。

本文提出以环糊精为分子核,构建星形分子结构的偕胺肟接枝聚合物。采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、傅里叶红外光谱(FT-IR)和 BET 比表面系统表征其微观结构与表面化学特性。结合吸附动力学、吸附等温模型探究环糊精偕胺肟接枝聚合物对镓的选择性吸附机制。为拜耳母液中镓的资源化回收提供理论依据与材料支持。

## 1 材料与仪器

### 1.1 实验材料

氢氧化钠(NaOH),硝酸铈铵 $[Ce(NH_4)_2(NO_3)_6]$ ,无水碳酸钠( $Na_2CO_3$ ),盐酸羟胺( $NH_2OH \cdot HCl$ ), $\beta$ -

环糊精( $C_{42}H_{70}O_{35}$ ),环氧氯丙烷( $C_3H_5ClO$ ),丙烯腈( $C_3H_3N$ ),无水乙醇( $C_2H_5OH$ ),三氧化二镓( $Ga_2O_3$ ),硝酸( $HNO_3$ ),盐酸(HCl),硫酸( $H_2SO_4$ ),五氧化二钒( $V_2O_5$ ),硝酸铝( $AlH_{18}N_3O_{18}$ )均为分析纯,购于重庆川东化工(集团)有限公司。

### 1.2 实验仪器

102ZWYR-C2102 智能型振荡培养箱,上海智城分析仪器制造有限公司;LSC-20H 离心机,常州崢嵘仪器有限公司;Voptima 7000 DV 电感耦合等离子体光谱发射仪,珀金埃尔默公司;Irpstige-21 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),岛津公司;STA449F5 热重分析仪(TGA),岛津公司;SEM5000 场发射扫描电子显微镜(SEM),国仪量子;BELSORP MAX 全自动比表面积及孔隙分析仪(BET),麦奇克拜尔;Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱分析(XPS),美国赛默飞世尔科技公司。

## 2 实验方法

### 2.1 $\beta$ -环糊精接枝偕胺肟聚合物吸附剂( $\beta$ -CD-PAO)的制备

先将 1 g  $\beta$ -环糊精溶于 20 mL 超纯水,置于三颈烧瓶中 50℃ 水浴搅拌至澄清,通高纯氮气排除空气,冷却至室温后加装冷凝回流管,加入 0.5 mL 丙烯腈搅拌 15 min 混匀,再加入 0.03 g 硝酸铈铵,室温氮气保护下反应 2 h,产物经减压抽滤、超纯水与无水乙醇反复洗涤除杂后,60℃ 真空干燥至恒重,得到  $\beta$ -环糊精接枝聚丙烯腈聚合物( $\beta$ -CD-PAN);随后,向三颈烧瓶中加入 100 mL 纯水、4 g 盐酸羟胺和 2.6 g 无水碳酸钠调节 pH=7,加入 2.5 g  $\beta$ -CD-PAN,75℃ 水浴反应 3 h,产物经洗涤、干燥后得到  $\beta$ -环糊精接枝偕胺肟聚合物( $\beta$ -CD-PAO)(图 1)。

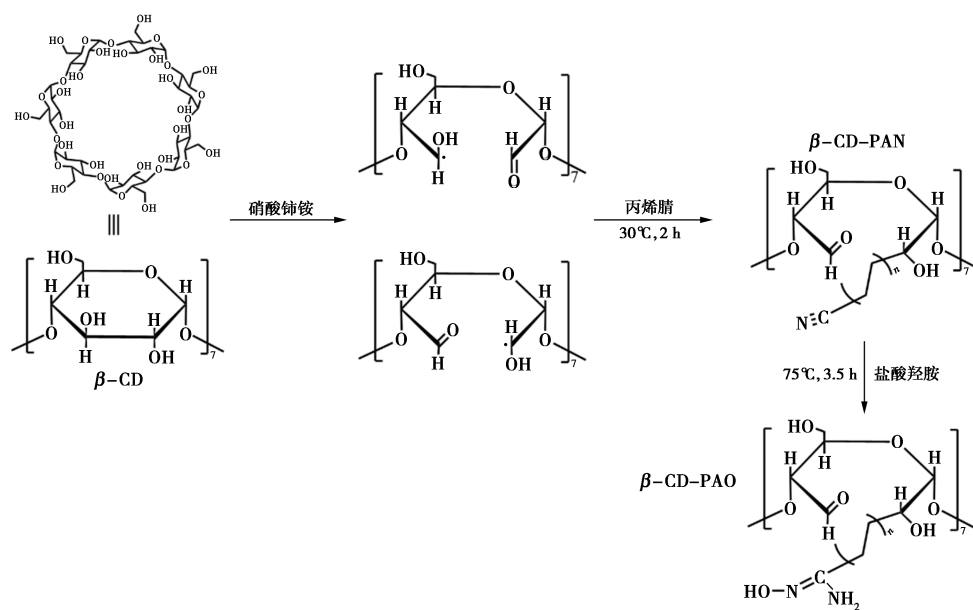
### 2.2 吸附实验方法

#### 2.2.1 选择性吸附实验

固定  $\beta$ -CD-PAO 用量(50 mg)、待吸附溶液体积(20 mL)、镓铝钒离子初始浓度(100 mg/L)、吸附温度(40℃)和吸附时间(8 h)的条件下,开展吸附实验。

#### 2.2.2 吸附性能评价实验

采用单因素变量法考察不同条件对  $\beta$ -CD-PAO 吸附 Ga(Ⅲ)性能的影响,基础实验体系为:以含 Ga(Ⅲ)的溶液为处理对象,固定溶液体积为 10 mL,置于 50 mL 具塞锥形瓶中,加入 10 mg  $\beta$ -CD-PAO 吸附剂,密封后置于恒温振荡培养箱中,以 80 r/min 的转速恒温振荡至吸附平衡。

图 1 合成  $\beta$  环糊精接偕胺肟聚合物吸附剂的过程示意图

分别考察溶液初始 pH (2、3、12、13、13.7)、吸附温度 (40、50、60℃)、吸附时间 (1~10 min)、Ga (Ⅲ) 初始浓度 (200~1 000 mg/L)、吸附剂投加量 (6~14 mg) 对吸附性能的影响, 吸附平衡后取样, 测定溶液中剩余 Ga (Ⅲ) 浓度, 按式 (1)、式 (2) 分别计算吸附剂对 Ga (Ⅲ) 的平衡吸附容量  $Q$  与吸附率  $E$ 。

$$Q = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

式中,  $C_0$  为金属离子的初始浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;  $C_e$  为平衡时金属离子的浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;  $V$  为所加溶液的体积, mL;  $m$  为所加吸附剂质量, mg。

$$E = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $C_0$  为金属离子的初始浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;  $C_e$  为平衡时金属离子的浓度,  $\mu\text{g/mL}$ 。

### 2.3 解吸实验

取吸附 Ga (Ⅲ) 达到饱和的  $\beta$ -CD-PAO, 用超纯水反复洗涤 3 次, 60℃ 真空干燥至恒重。分别称取 50 mg 上述饱和吸附剂, 置于 50 mL 锥形瓶中, 分别加入 10 mL 不同的解吸剂: 0.1、0.5、1.0 mol/L 的盐酸、硫酸、硝酸溶液, 密封后置于 40℃ 恒温振荡培养箱中, 80 r/min 振荡 2 h。解吸反应结束后, 取样测定解吸液中 Ga (Ⅲ) 的浓度, 按式 (3) 计算解吸率  $R$ , 筛选最优解吸剂体系。

$$R = [C_1 V_1 / (Q \cdot m)] \times 100\% \quad (3)$$

式中,  $C_1$  为解吸液中金属离子的浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;  $V_1$  为解吸液体积, mL;  $Q$  为单位质量吸附剂对金属离子的吸附量 mg/g;  $m$  为吸附剂的质量, mg。

### 2.4 循环使用性能

0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  作为解吸剂再生  $\beta$ -CD-PAO,

在 40℃、80 r/min 条件下振荡 2 h 进行解吸, 进行 5 个再生循环。

### 2.5 金属离子浓度的测定

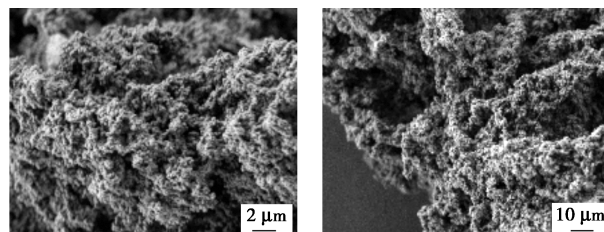
采用 PerkinElmer 公司 Avio 200 系列电感耦合等离子体光谱发射仪测定。步骤如下: 吸附实验后的上清液或解吸液, 用体积分数 5% 的硝酸溶液按适当倍数稀释, 确保待测元素浓度落于校准曲线的线性范围内; 稀释后的溶液经 0.45  $\mu\text{m}$  水系聚醚砜针头过滤器过滤, 取澄清滤液置于样品管中待测, 所有样品均设置 3 组平行样, 测试结果取平均值。

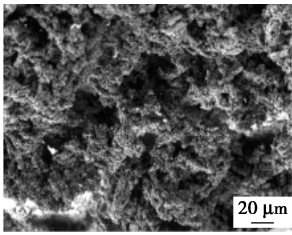
## 3 结果与讨论

### 3.1 $\beta$ -CD-PAO 吸附剂的表征分析

#### 3.1.1 SEM 分析

$\beta$ -CD-PAO 的扫描电子显微镜 (SEM) 如图 2 所示,  $\beta$ -CD-PAO 呈疏松多孔的结构; 低倍下可见连续贯通大孔道, 高倍下表面粗糙, 纳米颗粒团聚形成丰富凹凸结构与介孔间隙, 这些孔隙结构有利于吸附性能提升。

(a) 2  $\mu\text{m}$ (b) 10  $\mu\text{m}$

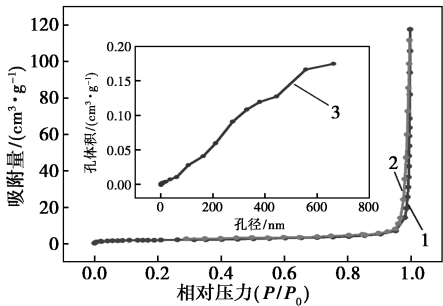


(c) 20 μm

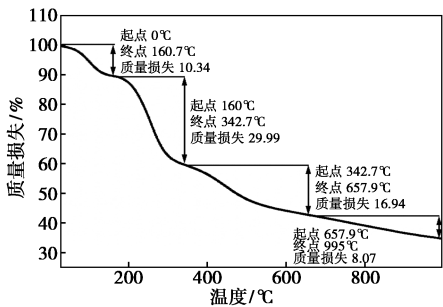
图 2 SEM 表征图

3.1.2 BET 和 TGA 分析

图 3(a) 和表 1 表明,β-CD-PAO 的比表面积约为 7.3 m<sup>2</sup>/g,总孔体积为 0.17 cm<sup>3</sup>/g,平均孔径为 95.2 nm,属于典型的大孔材料。图 3(b)TG 曲线显示,β-CD-PAO 热降解分 4 阶段,其中 160℃ 以下仅为水分挥发,无功能基团降解,具备优异热稳定性,可满足拜耳母液提镓工况要求<sup>[11]</sup>。



1—吸附量;2—吸附量;3—孔体积  
(a) N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线与孔径分布图



(b) 热重分析图

图 3 β-CD-PAO 吸附剂的比表面积与平均孔径图和热重分析图

表 1 BET 测试结果

| 参数                                      | β-CD-PAO |
|-----------------------------------------|----------|
| 比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 7.3      |
| 孔体积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 0.17     |
| 平均孔径/nm                                 | 95.2     |

3.2 β-CD-PAO 选择吸附性能研究

通过在等浓度镓、铝、钒离子共存的竞争吸附环

境中,探究 β-CD-PAO 的选择性吸附性能。如图 4 所示,β-CD-PAO 对镓离子的吸附率高达 93%,而对于铝离子的吸附率仅为 7%,对钒离子的吸附率也仅维持在 15%,其对镓的吸附率分别是铝离子的 13 倍以上、钒离子的 6 倍以上。这表明 β-CD-PAO 有优异的选择性吸附能力。

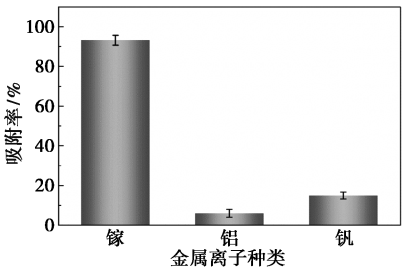


图 4 吸附选择性

3.3 β-CD-PAO 对模拟碱性溶液中 Ga(Ⅲ) 吸附性能的影响因素分析

3.3.1 投加量

如图 5(a)所示,随着 β-CD-PAO 投加量从 14 mg 降至 10 mg,吸附容量由 59 mg/g 升至 71 mg/g,进一步降至 6 mg 时,吸附容量变化不大(72 mg/g),其原因是投加量过高易导致颗粒团聚、活性位点包裹,且单位质量吸附剂可结合的 Ga(Ⅲ) 数量受限,从而降低吸附容量。

3.3.2 Ga(Ⅲ) 初始浓度

如图 5(b)所示,Ga(Ⅲ) 初始浓度从 200 mg/L 升至 1000 mg/L 时,吸附容量由约 60 mg/g 升至近 120 mg/g,高浓度时固液浓度梯度增大,推动 Ga(Ⅲ) 与更多活性位点结合。

3.3.3 吸附温度和时间

如图 5(c)所示,β-CD-PAO 具有超快的吸附速度,能在极短时间达到吸附平衡,且吸附容量随温度升高而提升,60℃ 条件下最快 5 min 即可达到吸附平衡,吸附容量达 76 mg/g,因为温度升高可促使聚合物网络发生膨胀,进而使吸附剂孔径得以增大,Ga(Ⅲ) 能够更顺畅地通过孔道<sup>[16]</sup>。

3.3.4 pH

如图 5(d)所示,pH 对吸附性能影响显著。酸性条件下,pH=2 时吸附容量仅 41 mg/g,镓离子形态为 Ga<sup>3+</sup>,β-CD-PAO 的偕胺肟质子化带正电荷,两者互相排斥<sup>[17]</sup>。pH=12 时吸附容量达最大值(约 101 mg/g),因中性至弱碱性环境中偕胺肟基团去质子化,N、O 原子孤对电子暴露,配位作用增强<sup>[18]</sup>。强碱性区间(pH 13~13.7)吸附容量有所

下降,但  $\text{pH} = 13.7$  时仍达  $71 \text{ mg/g}$ ,表明  $\beta\text{-CD-PAO}$  具备优异的强碱性耐受性,可适配拜耳母液工业工况。

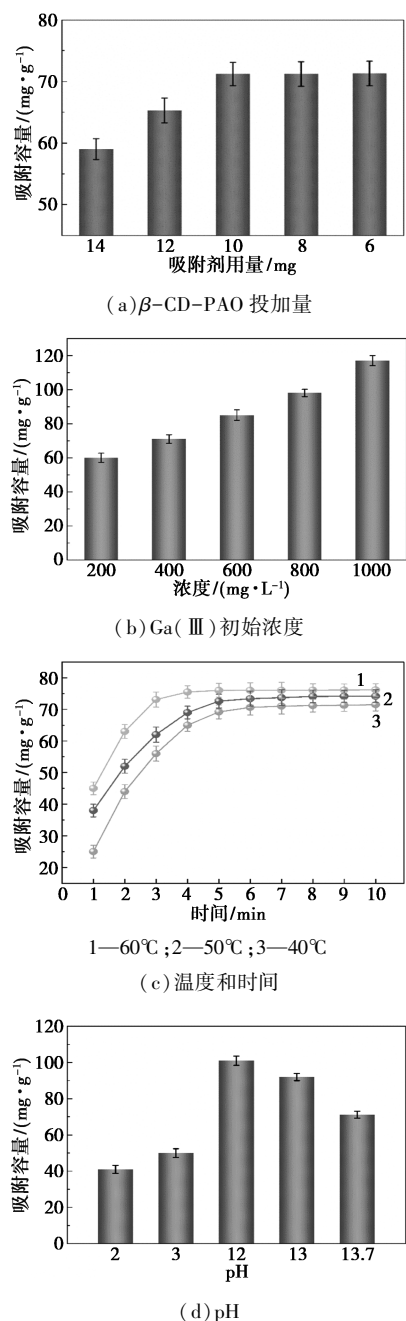


图5  $\beta\text{-CD-PAO}$  投加量、初始浓度、温度和时间、pH 对吸附性能的影响

### 3.4 $\beta\text{-CD-PAO}$ 对实际拜耳母液中 $\text{Ga(III)}$ 吸附性能的影响因素分析

#### 3.4.1 投加量

如图6(a)所示,随着  $\beta\text{-CD-PAO}$  投加量从  $14 \text{ mg}$  降至  $10 \text{ mg}$ ,吸附容量由  $25 \text{ mg/g}$  升至  $31.5 \text{ mg/g}$ ,进一步降至  $6 \text{ mg}$  时,吸附容量稍微增加( $32 \text{ mg/g}$ ),其原因与 3.3.1 部分结论一致。

#### 3.4.2 吸附温度和时间

如图6(b)所示, $\beta\text{-CD-PAO}$  在拜耳母液中也显现超快的吸附速度,在极短时间达到吸附平衡,且吸附容量随温度升高而提升, $60^\circ\text{C}$  条件下最快  $6 \text{ min}$  即可达到吸附平衡,吸附容量达  $33.1 \text{ mg/g}$ 。实验结果表明, $\beta\text{-CD-PAO}$  在拜耳母液工业常用的  $40 \sim 60^\circ\text{C}$  工况下,可实现对  $\text{Ga(III)}$  的快速高效吸附,能满足实际工业提镓的应用要求。

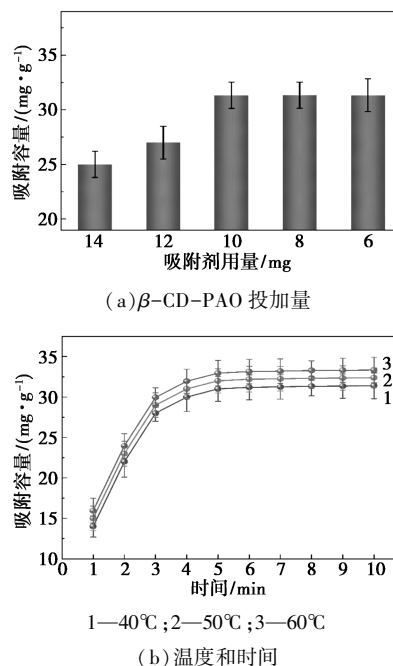


图6 拜耳母液中  $\beta\text{-CD-PAO}$  投加量、温度和时间对吸附性能的影响

### 3.5 吸附机理研究

#### 3.5.1 吸附动力学

用准一级动力学方程(4)、准二级动力学方程(5)进行线性拟合回归分析。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (4)$$

式中, $Q_e$  为吸附平衡时吸附材料中金属离子的吸附容量, $\text{mg/g}$ ;  $Q_t$  为  $t$  时刻吸附材料中金属离子的吸附容量, $\text{mg/g}$ ;  $k_1$  为准一级吸附速率常数, $\text{min}^{-1}$ ;  $t$  为反应时间, $\text{min}$ 。

$$t/Q_t = 1/k_2 Q_e^2 + t/Q_e \quad (5)$$

式中, $Q_t$  为  $t$  时刻吸附材料中金属离子的吸附容量, $\text{mg/g}$ ;  $Q_e$  为吸附平衡时吸附材料中金属离子的吸附容量, $\text{mg/g}$ ;  $K_2$  为准二级吸附速率常数, $\text{min}^{-1}$ ;  $t$  为反应时间, $\text{min}$ 。

拟合结果如下:由图7和表2数据可知,准一级动力学模型拟合的饱和吸附容量与实验数据偏差较大,因此该模型不适用于描述实验初始阶段。相比

之下,准二级动力学模型拟合  $R^2=0.99$  (接近 1),拟合数据与实验数据吻合度高,可较好地描述 β-CD-PAO 对 Ga(Ⅲ) 的吸附过程。

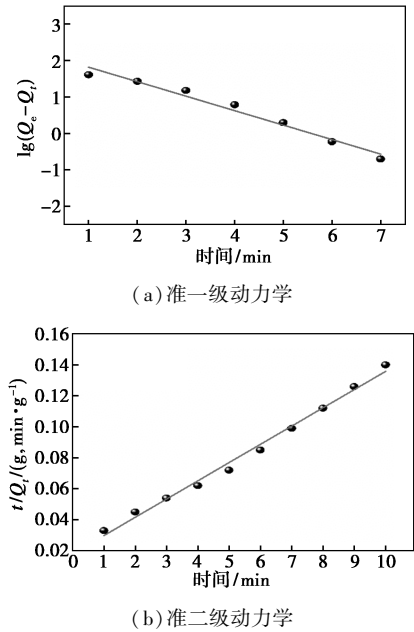


图 7 β-CD-PAO 吸附 Ga(Ⅲ) 的动力学拟合

表 2 动力学拟合参数

| 动力学模型  | 参数                                                      | Ga(Ⅲ)   |
|--------|---------------------------------------------------------|---------|
| 准一级动力学 | $K_1/\text{min}^{-1}$                                   | 0.916   |
|        | $Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$                     | 166     |
|        | $R^2$                                                   | 0.97    |
|        |                                                         |         |
| 准二级动力学 | $K_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$ | 0.00071 |
|        | $Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$                     | 84.9    |
|        | $R^2$                                                   | 0.99    |
|        |                                                         |         |

3.5.2 吸附等温线

采用 Langmuir(6) 与 Freundlich(7) 两种经典吸附等温线性模型,对 β-CD-PAO 的吸附实验数据进行拟合分析。

$$C_e/Q_e = 1/K_L Q_m + C_e/Q_m \tag{6}$$

式中,  $C_e$  为平衡时溶液中 Ga(Ⅲ) 离子的浓度, mg/L;  $Q_e$  为吸附平衡时偕胺肟材料中 Ga(Ⅲ) 离子的吸附容量, mg/g;  $K_L$  为 Langmuir 模型平衡常数, L/mg;  $Q_m$  为理论单层饱和吸附容量, mg/g。

$$\ln Q_e = \ln k_F + 1/n \ln C_e \tag{7}$$

式中,  $Q_e$  为吸附平衡时材料中 Ga(Ⅲ) 离子的吸附容量, mg/g;  $k_F$  为 Freundlich 模型平衡常数, 大致表征吸附容量, mg/g;  $1/n$  为为异质性因子, 反映吸附强度与表面不均匀性;  $C_e$  为平衡时溶液中 Ga(Ⅲ) 离子的浓度, mg/L。

结果见图 8 和表 3。由图和表可知 Langmuir 模型比 Freundlich 模型更好的模拟 β-CD-PAO 对镓的吸附情况, Langmuir 模型的  $R^2$  更接近 1, 同时线性回归得到的吸附容量更加接近实验所得的数据。在温度为 60、50℃ 和 40℃ 时, β-CD-PAO 对镓的饱和吸附量分别为 136.5、136.7 mg/g 和 137.1 mg/g, 说明温度升高时 β-CD-PAO 对镓的吸附量会增加, 且吸附反应过程是吸热反应<sup>[19]</sup>。

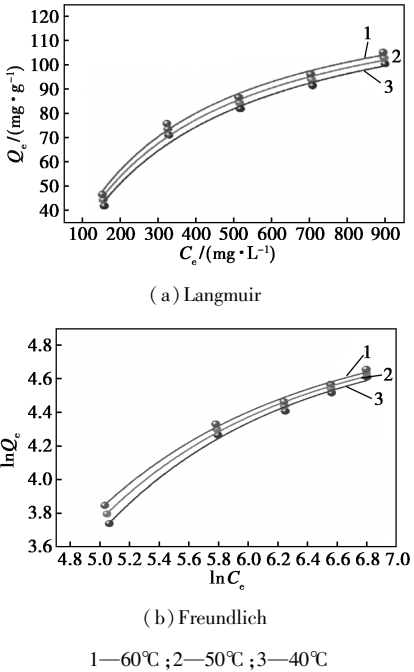


图 8 不同温度下的等温线模型拟合

表 3 不同温度下的等温线模型拟合参数

| $T/^\circ\text{C}$ | Langmuir                                           |                                          |       | Freundlich                          |      |       |
|--------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------|-------|-------------------------------------|------|-------|
|                    | $K_L \times 10^{-3}/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$ | $Q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | $R^2$ | $K_F/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$ | $n$  | $R^2$ |
| 40                 | 3.00                                               | 136.5                                    | 0.99  | 1.69                                | 1.86 | 0.97  |
| 50                 | 3.27                                               | 136.7                                    | 0.99  | 1.79                                | 1.96 | 0.98  |
| 60                 | 3.53                                               | 137.1                                    | 0.99  | 1.87                                | 2.05 | 0.98  |

3.5.3 吸附热力学

采用公式(8)与 Van't Hoff 方程式(9)进行热力学分析,对 β-CD-PAO 的吸附实验数据进行拟合分析。

$$\Delta G = -RT \ln K_d \tag{8}$$

式中,  $R$  为通用气体常数, 8.314 J/(mol·K);  $T$  为绝对温度, K;  $K_d$  为吸附分配系数;  $\Delta G$  为吉布斯自由能, kJ/mol。

$$\ln K_d = -\Delta H/RT + \Delta S/R \tag{9}$$

式中,  $K_d$  为吸附分配系数;  $R$  为通用气体常数,

8.314 J/(mol·K);  $T$  为反应温度, K;  $\Delta H$  为焓变, kJ/mol;  $\Delta S$  为熵变, J/(mol·K)。

图 9 和表 4 为吸附热力学由图和表可知:  $\Delta G$  的数值均小于零, 表明  $\beta$ -CD-PAO 对的 Ga(III) 的吸附过程是自发进行的,  $\Delta G$  随温度的变化规律呈负相关。而  $\Delta H$  的数值为 8.69 kJ/mol, 数值为正, 表明  $\beta$ -CD-PAO 吸附溶液中的 Ga(III) 的过程是吸热反应。 $\Delta S$  大于零, 说明吸附后系统开始变得更加混乱。

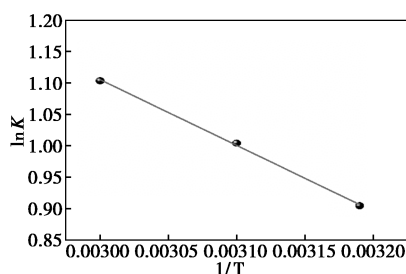


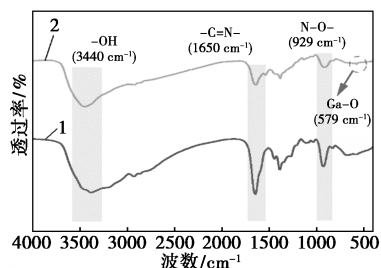
图 9  $\beta$ -CD-PAO 对 Ga(III) 吸附的热力学研究

表 4  $\beta$ -CD-PAO 吸附 Ga(III) 的热力学参数

| $T/^{\circ}\text{C}$ | $\Delta G/$<br>(kJ·mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta H/$<br>(kJ·mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta S/$<br>(J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ) |
|----------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 40                   | -2.35                                  |                                        |                                                        |
| 50                   | -2.69                                  | 8.69                                   | 35                                                     |
| 60                   | -3.05                                  |                                        |                                                        |

### 3.5.4 FT-IR 分析

图 10 为  $\beta$ -CD-PAO 吸附前后 FT-IR 图, 如图所示: 吸附前, 材料在 3 440 cm<sup>-1</sup>、1 650、929 cm<sup>-1</sup> 处呈现  $\beta$ -环糊精羟基、偕胺肟—C=N—与 N—O 键的特征吸收峰, 证明吸附剂的成功构建。吸附 Ga(III) 后, 3 440 cm<sup>-1</sup> 处羟基峰强度显著减弱, 1 650 cm<sup>-1</sup> 与 929 cm<sup>-1</sup> 处偕胺肟特征峰强度下降、峰位偏移, 证明 N、O 活性位点参与配位反应, 579 cm<sup>-1</sup> 处新增 Ga—O 配位键特征峰, 证明 Ga(III) 被吸附。



1— $\beta$ -CD-PAO 吸附前; 2— $\beta$ -CD-PAO 吸附后

图 10  $\beta$ -CD-PAO 吸附前后的 FT-IR 光谱

### 3.5.5 XPS 分析

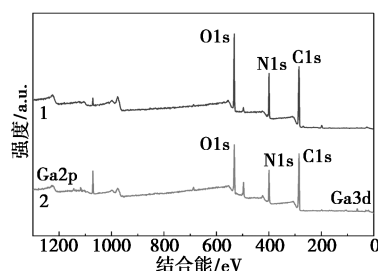
图 11(a) 为  $\beta$ -CD-PAO 吸附前后的 XPS 全谱

图, 谱图中可清晰观察到 Ga 2p、Ga 3d、N 1s、O 1s 和 C 1s 的结合峰, Ga 2p 和 Ga 3d 为新增 Ga 元素的特征峰, 直接证明 Ga(III) 被成功吸附。

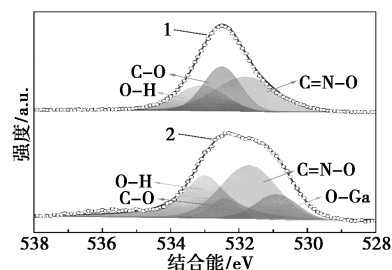
图 11(b) 为  $\beta$ -CD-PAO 吸附前后的 O 1s 高分辨 XPS 谱显示, 吸附前可拟合为 3 个特征峰: 531.8 eV 处的 C=N—O 峰, 532.5 eV 处的 C—O 峰, 533.1 eV 处的 O—H 峰。在吸附 Ga(III) 后, 在 530.9 eV 处新增 O—Ga 特征峰, 同时 C=N—O 与 O—H 特征峰均向高结合能方向偏移。

图 11(c) 为  $\beta$ -CD-PAO 吸附前后的 N 1s 高分辨 XPS 谱显示, 吸附前可拟合为 3 个特征峰: 398.7 eV 处的 C—N 峰, 399.8 eV 处的 C=N 峰, 400.9 eV 处的 N—H 峰。在吸附 Ga(III) 后, 在 400.5 eV 处新增 N—Ga 特征峰, 并且原有 C—N、C=N、N—H 特征峰均向高结合能方向发生偏移。

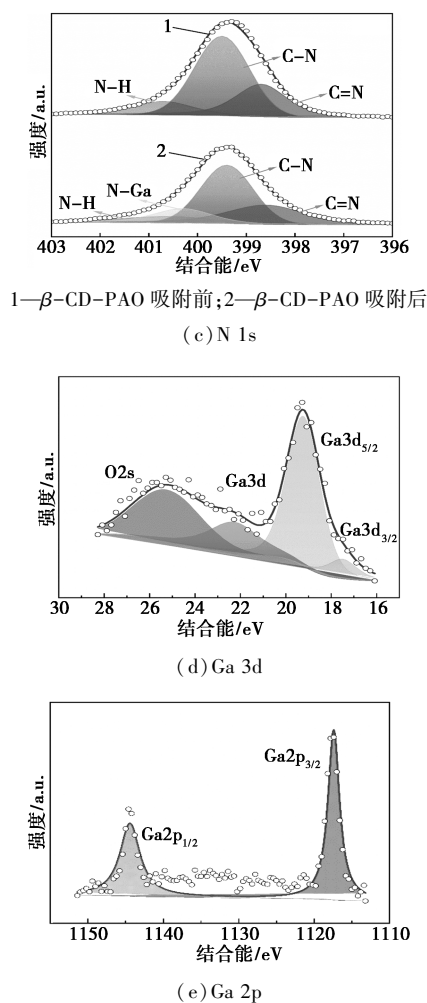
图 11(d) 为  $\beta$ -CD-PAO-Ga 的 Ga 3d 高分辨 XPS 谱显示, 出现了 Ga 3d<sub>3/2</sub>、Ga 3d<sub>5/2</sub> 以及 O 2s 的谱峰。图 11(e) 为  $\beta$ -CD-PAO-Ga 的 Ga 2p 高分辨 XPS 谱显示, 出现了分别位于 1117.8 eV 的 Ga 2p<sub>3/2</sub> 和 1144.7 eV 的 Ga 2p<sub>1/2</sub> 的谱峰。综上所述,  $\beta$ -CD-PAO 对 Ga(III) 的吸附为配位螯合机理: 偕胺肟基团的氨基 N、肟基亚胺 N 为核心配位位点, 以偕胺肟基 O、 $\beta$ -环糊精骨架活性羟基 O 为辅助配位位点, Ga(III) 作为中心离子, 与上述 N、O 配位原子形成稳定的五元螯合环结构, 实现对 Ga(III) 的特异性识别与富集<sup>[12]</sup>。



1— $\beta$ -CD-PAO 吸附前; 2— $\beta$ -CD-PAO 吸附后  
(a)  $\beta$ -CD-PAO 吸附前后的 XPS 全谱图



1— $\beta$ -CD-PAO 吸附前; 2— $\beta$ -CD-PAO 吸附后  
(b) O 1s

图 11  $\beta$ -CD-PAO 吸附前后的 XPS 光谱

### 3.6 $\beta$ -CD-PAO 的解吸性能

采用 HCl、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$  3 种解吸剂,评价  $\beta$ -CD-PAO 对 Ga(Ⅲ) 的解吸性能,结果如图 12 所示。3 种酸均能有效解吸 Ga(Ⅲ),解吸效果呈现“ $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl}$ ”的规律,且解吸率均随酸浓度升高而下降。0.1 mol/L 低浓度条件下,3 种酸解吸率达峰值,其中 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  解吸效果最优,解吸率可达 95%,优于同浓度下的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与 HCl。当酸浓度升高至 0.5、1 mol/L 时,解吸率明显下降,其原因是

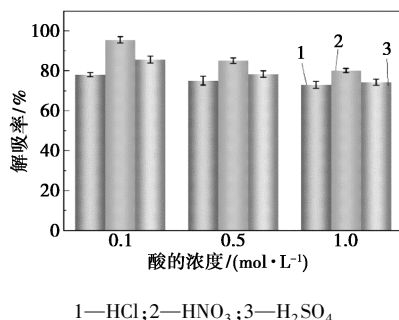


图 12 解吸性能

酸浓度过高时, Ga(Ⅲ) 与溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+$  竞争活性位点,导致解吸效果减弱<sup>[20]</sup>。结果表明, 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  为最优解吸剂。

### 3.7 $\beta$ -CD-PAO 的循环使用性能

以 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  为解吸剂,对吸附 Ga(Ⅲ) 饱和的  $\beta$ -CD-PAO 进行连续吸附-解吸循环实验,考察  $\beta$ -CD-PAO 在实际拜耳母液体系中的循环使用性能,结果如图 13 所示。随着循环次数增加,  $\beta$ -CD-PAO 对 Ga(Ⅲ) 的吸附容量缓慢下降但无显著衰减,完成 5 次循环后,吸附容量仍达 25.6 mg/g,保留率超 81%,表明  $\beta$ -CD-PAO 在实际拜耳母液体系中具有较好的循环使用性能。

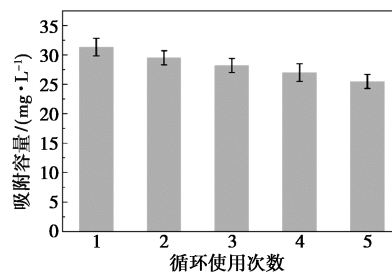


图 13 循环使用性能

## 4 结论

本研究针对拜耳母液强碱性复杂体系中镓选择性分离难度大、传统吸附材料选择性不足、吸附速率慢的行业痛点,以  $\beta$ -环糊精为基体,通过接枝共聚-偕胺肟化两步法制备了  $\beta$ -CD-PAO,系统考察了其对 Ga(Ⅲ) 的吸附性能、作用机理及实际拜耳母液应用潜力,并通过 SEM、BET、TG、FT-IR、XPS 等手段表征了材料理化结构。结果表明,  $\beta$ -CD-PAO 具有疏松多孔结构与优异的热稳定性,可适配拜耳母液 40~60℃ 工业工况;  $\beta$ -CD-PAO 对 Ga(Ⅲ) 吸附速率快、选择性高,实际拜耳母液中最快 6 min 即可达到吸附平衡,循环再生性能良好,5 次吸附-解吸循环后吸附容量保留率仍超 81%。吸附过程符合准二级动力学模型与 Langmuir 等温模型,属于自发进行的吸热配位整合过程,偕胺肟基团的 N、O 原子为核心配位位点。本研究有效突破了传统提镓吸附剂的性能瓶颈,所制备的  $\beta$ -CD-PAO 为拜耳母液中镓的高效、绿色分离回收提供了新型功能材料与技术支撑,具备一定的工业化应用前景。

## 参考文献

[1] 高文华,张于天,高丰,等.偕胺肟化 D301 树脂的制备及其对镓

- 的吸附性能研究[J].现代化工,2021,41(12):136-139,145.
- [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,2014,40(S1):36-38.
- [3] Zhao Z, Yang Y, Xiao Y, *et al.* Recovery of gallium from Bayer liquor: A review[J]. Hydrometallurgy, 2012, 125: 115-124.
- [4] 邹铭金,李栋,田庆华,等.从二次资源中分离回收镓的研究进展[J].有色金属科学与工程,2020,11(5):45-51.
- [5] Kou Z, Bian W, Wang C. Preparation of novel amidoxime resin and its performance in gallium(Ⅲ) extraction from Bayer liquor[J]. Chemical Engineering Journal Advances, 2022, 11: 100317.
- [6] Lu S, Chen L, Hamza M F, *et al.* Amidoxime functionalization of a poly(acrylonitrile)/silica composite for the sorption of Ga(Ⅲ)-Application to the treatment of Bayer liquor[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368: 459-473.
- [7] Lu F, Xiao T, Lin J, *et al.* Resources and extraction of gallium: A review[J]. Hydrometallurgy, 2017, 174: 105-115.
- [8] Zhao Z, Li X, Chai Y, *et al.* Adsorption performances and mechanisms of amidoxime resin toward Gallium(Ⅲ) and Vanadium(V) from bayer liquor[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 4(1): 53-59.
- [9] Long H, Zhao Z, Chai Y, *et al.* Binding mechanism of the amidoxime functional group on chelating resins toward gallium(Ⅲ) in Bayer liquor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(33): 8025-8030.
- [10] Guo W, Zhang J, Yang F, *et al.* Highly efficient and selective recovery of gallium achieved on an amide-functionalized cellulose[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 237: 116355.
- [11] Yi T, Cen Z, Ji Y, *et al.* Amidoxime-based star polymer adsorbent with ultra-high uranyl affinity for extremely fast uranium extraction from natural seawater[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(41): 2404220.
- [12] Lv Z, Fan G, Bai Y, *et al.* Dual-ligand metal-organic frameworks via in situ amidoxime engineering for selective ion separation[J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(30): e26751.
- [13] Stock N, Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 933-969.
- [14] Shekhah O, Liu J, Fischer R, *et al.* MOF thin films: Existing and future applications[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(2): 1081-1106.
- [15] Qin Z, Wang S, Zhang S, *et al.* Cross-linked amidoxime porous resin for selective gallium separation in Bayer solutions: Reaction mechanism and kinetic study[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 481: 148340.
- [16] Diakonov I I, Pokrovski G S, Bénéth P, *et al.* Gallium speciation in aqueous solution. Experimental study and modelling: Part 1. Thermodynamic properties of Ga(OH)<sub>4</sub>— to 300 °C[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(7): 1333-1343.
- [17] 卢思名.树脂吸附法从拜耳溶液中分离回收镓的研究[D].南宁:广西大学,2020.
- [18] Zhao Y, Li J, Zhao L, *et al.* Synthesis of amidoxime-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell magnetic microspheres for highly efficient sorption of U(VI)[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 235: 275-283.
- [19] 秦达峰.偕胺基吸附剂的制备及对镓离子的分离性能研究[D].成都:四川大学,2023.
- [20] Lu X, He S, Zhang D, *et al.* Synthesis and characterization of amidoxime modified calix[8] arene for adsorption of U(VI) in low concentration uranium solutions[J]. RSC Advances, 2016, 6(103): 101087-101097. ■

(上接第167页)

- [4] 米楚,赖小娟,冯小龙,等.荧光聚丙烯酰胺纳米微球的制备与性能研究[J].现代化工,2023,43(1):169-174.
- [5] Pang S C, Zhu H M, Ma J Y, *et al.* Sulfonated sodium tannin and AM/AMPS copolymer complex as an anti-temperature viscosity reducer for water-based drilling fluid[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2022, 44(4): 9827-9843.
- [6] Ritter J J, Minieri P P. A new reaction of nitriles. i. amides from alkenes and mononitriles[J]. Journal of the American Chemical Society, 1948, 70: 4045-4048.
- [7] 高旭.N-叔丁基丙烯酰胺的合成及反应动力学和固液相平衡的研究[D].上海:华东理工大学,2015.
- [8] 李斗星,齐兰芝,黄凤兴,等.一种回收N-叔丁基丙烯酰胺的方法及装置:CN 201410472828.7[P].2016-04-13.
- [9] Li W B, Zhao Y J, Sun W L, *et al.* Multi-responsive poly N-isopropylacrylamide/poly N-tert-butylacrylamide nanocomposite hydrogel with the ability to be adsorbed on the chitosan film as an active antibacterial material[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 208: 1019-1028.
- [10] 朱卓岩,欧阳坚,任建军,等.N-叔丁基丙烯酰胺、AMPS与丙烯酰胺共聚物及其水溶液特性的研究[J].精细与专用化学品,2009,17(7):21-22.
- [11] 赵地顺,申晓冰,李倩,等.Brønsted酸离子液体催化合成N-叔丁基丙烯酰胺[J].化学工程,2010,38(5):42-45,90.
- [12] 赵计虎,单保卿,李金磊.一种2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的生产工艺及生产设备:CN 2020109905512[P].2020-12-08.
- [13] 李斗星,齐兰芝,黄凤兴,等.一种叔丁基丙烯酰胺磺酸的合成方法:CN 201110252780.5[P].2014-05-28.
- [14] 松本吉裕,梅田靖,青山茂之,等.一种降低着色的N-叔丁基丙烯酰胺的生产方法:JP 2011178715A[P].2011-09-15.
- [15] 李猛,田勇,胡永玲,等.AMPS的反应历程及副产物[J].中国化工贸易,2012,4(5):25-26. ■