

海绵状镍印迹壳聚糖吸附剂对软锰矿脱硫尾液中镍离子的选择性去除性能研究

郭娜^{1,2}, 赵莹¹, 刘洁岭¹, 廖兵^{2,3}

- 四川建筑职业技术学院 四川省城市污泥建材资源化利用工程研究中心, 四川 德阳 618000;
- 四川建筑职业技术学院 德阳市建材环保资源化工程研究中心, 四川 德阳 618000;
- 成都理工大学 生态环境学院, 四川 成都 610059)

摘要:为了选择性去除软锰矿脱硫尾液中镍离子以提高硫酸锰纯度,以壳聚糖为基体,研究了采用离子印迹法和化学发泡法制备海绵状镍印迹壳聚糖吸附剂 Ni²⁺-IIP,探讨了其在模拟二元溶液中的竞争和选择性吸附行为,并考察了温度、吸附时间和脱硫尾液 pH 对实际软锰矿脱硫尾液中镍离子吸附量和去除率、锰离子损失率的影响。结果表明:在模拟二元溶液中,虽然锰镍离子之间存在竞争吸附,但是 Ni²⁺-IIP 仍对镍离子保持了较高的选择性;在实际软锰矿脱硫尾液中,当 pH=5.0、吸附温度 40 °C、吸附时间 1 440 min 时,镍离子吸附量和去除率分别为 15.3 mg/g 和 90%,而锰离子损失率约 11%;经过 5 次吸附—解吸循环, Ni²⁺-IIP 对脱硫尾液中镍的吸附量仅降低 13.1%,再生性能良好。Ni²⁺-IIP 能选择性地去除脱硫尾液中的镍离子,实现硫酸锰溶液提纯。

关键词:海绵状镍印迹壳聚糖吸附剂;软锰矿;离子印迹;镍;选择性;去除;吸附

中图分类号:TF815;TQ424;O647.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)05-0566-07

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.05.013

软锰矿作为锰矿资源的重要组成部分,在我国分布广泛,其主要成分为 MnO₂,品位一般为 20%~30%,是锰行业的重要原料来源。但随着锰行业的快速发展,高品位软锰矿资源日益稀缺,低品位软锰矿资源的技术开发与探索越来越受到重视^[1]。利用二氧化硫浸出低品位软锰矿,再用低品位软锰矿烟气脱硫,不仅能简化传统的脱硫工艺流程,节约成本,还能在一定程度上解决石灰石膏法脱硫所产生的石膏处理难题^[2-3],同时使低品位软锰矿得到高效开发利用。该法省去了原有碳还原—酸浸工艺的中间繁杂反应工序,二氧化硫和软锰矿仅需先进行一步反应浸出锰再除杂^[4-6],即可得到硫酸锰产品,大大降低能耗,对我国锰行业的发展具有重要意义。

目前,从软锰矿烟气脱硫尾液中去掉重金属离子采用的主要是硫化沉淀法^[7-8],该法虽可实现

重金属离子的去除,但存在硫化物投加量难以精确控制、生成的沉淀物中杂质金属离子难以有效回收利用等问题^[9]。针对上述问题,近年来,研究人员开始探索重金属离子去除新技术。这些新技术中,吸附法以其独特的优势受到重点关注,而该法的关键是吸附剂的研发。离子印迹壳聚糖吸附剂因具有高选择性和吸附容量而备受关注。该类吸附剂是通过离子印迹技术制备,即在壳聚糖分子中引入与目标重金属离子相匹配的印迹位点,从而实现特定重金属离子的高效、选择性吸附,目前已被用于混合金属离子废水中某种目标离子的去除和分离,并取得了一定效果^[10-12]。为从软锰矿脱硫尾液中选择性去除镍离子,提升硫酸锰产品纯度,试验研究了采用离子印迹法制备海绵状镍印迹壳聚糖吸附剂 Ni²⁺-IIP,并考察了 Ni²⁺-IIP 在模拟锰镍二元溶液中对镍离子的选择

收稿日期:2024-04-23

基金项目:四川省教育厅计划项目(16ZB0517);四川建筑职业技术学院科技项目(2023KJ07)。

第一作者简介:郭娜(1987—),女,博士,副教授,主要研究方向为污染控制及固体废弃物资源化利用。

通信作者简介:廖兵(1989—),男,博士,副教授,主要研究方向为水污染控制与资源化。E-mail:liaobing17@cdut.edu.cn。

性吸附特性,探究了尾液 pH、吸附温度和吸附时间对实际脱硫尾液中镍离子的选择性去除特性的影响,以期 Ni²⁺-IIP 在低品位软锰矿脱硫尾液提纯领域的工业化应用提供技术参考。

1 试验部分

1.1 原料、试剂及仪器

软锰矿烟气脱硫尾液:实验室软锰矿烟气脱硫尾液经沉淀、双氧水氧化、氢氧化钙除铁、沉淀、抽滤后的上清液(简称为脱硫尾液),pH 在 5~6 左右,初始温度约 40 °C,锰、镍质量浓度分别为 52 000 mg/L 和 17 mg/L。

试剂:硫酸(H₂SO₄)、氨水(NH₃·H₂O)、硫酸镍(NiSO₄·6H₂O)、环氧氯丙烷(C₃H₅Cl)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、乙酸(CH₃COOH)、壳聚糖和氢氧化钠(NaOH),均为分析纯,购于成都科龙化工试剂厂。

主要仪器:pH 电极(梅特勒-托利多(上海)仪器有限公司)、温度电极(上海精密科学仪器有限公司)、电子天平(梅特勒-托利多(上海)仪器有限公司)、往返振荡器(金坛市金航仪器厂)和 ICP-MS(NEXION 300X,美国 PerkinElmer 公司);FT-IR(Nicolet 6700,美国热电公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 海绵状镍印迹壳聚糖吸附剂的制备

采用离子印迹法和化学发泡法制备多孔印迹壳聚糖吸附剂^[13-14],主要包括 4 个步骤:以碳酸氢钠和醋酸为发泡剂制备海绵状壳聚糖、模板离子吸附(模板镍离子质量浓度 8.0 g/L)、交联反应(交联剂环氧氯丙烷,用量 5 mL/g)、模板离子解吸。所得海绵状镍印迹壳聚糖吸附剂,记为 Ni²⁺-IIP。

1.2.2 Ni²⁺-IIP 对溶液中镍离子的选择性吸附

1) 模拟镍锰溶液

配制镍、锰的单独溶液及镍锰二元溶液,溶液中各金属离子初始质量浓度均为 100 mg/L,调节溶液 pH=5。取一定量 Ni²⁺-IIP 吸附剂加入到上述溶液中,在 40 °C 的恒温摇床上吸附 24 h,控制摇床频率为 120 r/min,吸附后,固液分离,测定金属离子浓度。

2) 实际软锰矿脱硫尾液

(1) 考察脱硫尾液 pH 的影响。用氨水和硫酸的稀溶液分别调节脱硫尾液 pH 为 4.0、4.5、5.0、

5.5 和 6.0,将 0.05 g Ni²⁺-IIP 依次投加到盛有 50 mL 尾液的 150 mL 锥形瓶中,在 40 °C 的恒温摇床上吸附 24 h,控制摇床频率为 120 r/min,吸附后过滤,测定滤液中金属离子浓度。

(2) 考察反应温度的影响。用氨水和硫酸稀溶液调节脱硫尾液 pH=5.0,将 0.05 g Ni²⁺-IIP 分别投加到盛有 50 mL 上述脱硫尾液的 150 mL 锥形瓶中,在恒温摇床上吸附 24 h,控制摇床频率为 120 r/min,调节温度为 20~40 °C,吸附后过滤,测定滤液中金属离子浓度。

(3) 考察反应时间的影响。用氨水和硫酸稀溶液调节脱硫尾液 pH=5.0,将 0.5 g Ni²⁺-IIP 分别投入到盛有 500 mL 上述脱硫尾液的 1 L 锥形瓶中,在 40 °C 的恒温摇床上吸附 24 h,控制摇床频率为 120 r/min,固定时间间隔取滤液样品 1 mL,测定其中金属离子浓度。

1.3 分析方法

试验中重金属离子浓度均采用 ICP-MS 法测定,并配有自动进样器(SC2 DX,ESI)。平衡吸附量 q_e (mg/g)、去除率或损失率 η 、分离系数 β (Ni/Mn)、分散因子 K'_d 计算公式如下:

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m}; \quad (1)$$

$$\eta = (1 - \frac{\rho_e}{\rho_0}) \times 100\%; \quad (2)$$

$$\beta(\text{Ni/Mn}) = \frac{K'_d(\text{Ni})}{K'_d(\text{Mn})}; \quad (3)$$

$$K'_d = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m\rho_e}。 \quad (4)$$

式中: ρ_0 —金属离子初始质量浓度,mg/L; ρ_e —初始、吸附平衡时金属离子质量浓度,mg/L; m —吸附剂质量,g; V —溶液体积,L。

1.4 解吸试验

将负载金属离子的 Ni²⁺-IIP 吸附剂置于 0.05 mol/L EDTA 溶液中,静置 60 min,然后置于 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液中还原,最后用去离子水冲洗 Ni²⁺-IIP 至流出液为中性。

2 试验结果与讨论

2.1 模拟镍锰溶液中 Ni²⁺-IIP 对镍离子的选择性吸附

单独镍、锰模拟溶液和镍锰二元模拟溶液中, Ni²⁺-IIP 对镍、锰离子的吸附量随时间的变化曲线如图 1 所示。

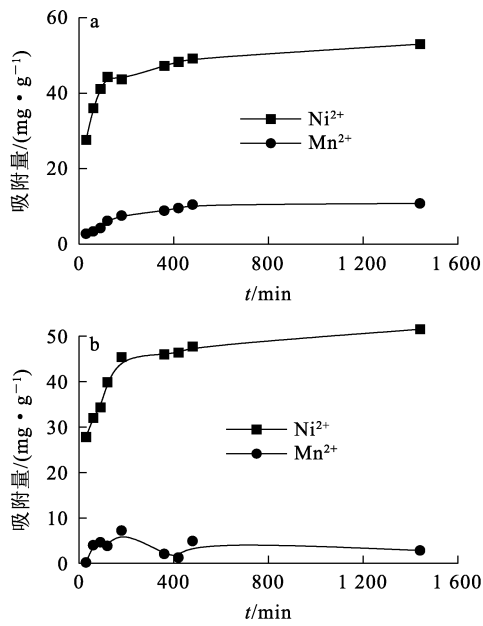


图 1 Ni²⁺-IIP 对单独(a)和二元(b)模拟溶液中镍、锰离子的吸附量变化曲线

由图 1(a)看出:随吸附时间延长,Ni²⁺-IIP 对单独镍、锰溶液中镍、锰离子的吸附量均逐渐增大而后趋于稳定,镍、锰离子最大吸附量分别为 53 mg/g 和 11 mg/g。K_d'是吸附剂对金属离子吸附难易程度的指标,K_d'越大则吸附越易进行^[15]。单独溶液中 K_d'(Ni)和 K_d'(Mn)分别为 1.1 和 0.13,说明镍离子比锰离子更易被吸附在 Ni²⁺-IIP 上。导致这种现象的主要原因可能有两方面:一是 Ni²⁺-IIP 制备过程中的印迹作用形成大量对镍离子具有“特异性吸附”的位点,有利于镍离子吸附;二是根据软硬酸碱理论, Ni²⁺-IIP 的官能团为碱,其硬度大小顺序大致为 O, O>O, N>N, N≈O, S>N, S>S, S^[16]。金属离子属于酸,根据硬酸优先与硬碱结合,软酸优先与软碱结合的原理, Ni²⁺ 属于交界离子,可与 N、O 中性配体形成较稳定配合物,而 Mn²⁺ 属于硬离子,与中性配体的结合不稳定,从而导致 Ni²⁺-IIP 对镍离子的吸附量远大于锰离子。

由图 1(b)看出:在镍锰二元溶液中,随吸附时间延长,镍离子吸附量持续增大,在 480 min 时基本达到吸附平衡,平衡吸附量约为 52 mg/g,较单独镍离子溶液中的吸附量(53 mg/g)仅降低 2%;而锰离子随吸附时间延长,吸附量呈先增大后降低趋势,最后稳定在 2.8 mg/g,与单独锰溶液中吸附量相比,二元溶液中锰离子吸附量则降

低 74%。Ni²⁺-IIP 对锰离子的吸附行为可能分为两步:一是吸附反应开始时,溶液中锰离子和镍离子浓度较高,均被吸附在 Ni²⁺-IIP 表面,二者吸附量均随吸附时间延长而增大;二是随吸附反应持续进行, Ni²⁺-IIP 表面的活性位点逐渐减少,溶液中锰离子和镍离子的竞争吸附增强,在镍溶液中临近活性位点的镍离子被吸附到活性位点上,并对相邻活性位点上所吸附的锰离子产生排斥力,使其发生解吸并进入到溶液中,从而实现镍离子对锰离子的取代^[14-18]。在镍锰二元溶液中 K_d'(Ni)约为 1.10,与单独溶液中一致,而 K_d'(Mn)从 0.13 降到 0.04,分离系数 β(Ni/Mn)约为 53.8。说明在二元溶液中 Ni²⁺-IIP 对镍离子仍具有较高的选择性,而锰离子则更难被 Ni²⁺-IIP 吸附。

2.2 实际软锰矿脱硫尾液中 Ni²⁺-IIP 对镍离子的选择性吸附

2.2.1 pH 对选择性吸附镍的影响

脱硫尾液 pH 对镍离子吸附量、镍离子去除率和锰离子损失率的影响试验结果如图 2、3 所示。

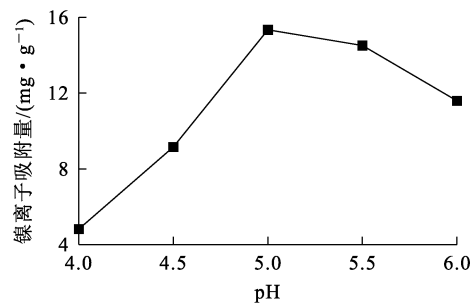


图 2 pH 对镍离子吸附量的影响

由图 2 看出:脱硫尾液 pH 从 4.0 升至 5.0,镍离子吸附量从 4.8 mg/g 增至 15.3 mg/g;之后随 pH 升高,镍离子吸附量呈下降趋势,在 pH 升至 6.0 时,降至 11.6 mg/g。这主要是因为 Ni²⁺-IIP 中的氨基在酸性溶液中会发生质子化作用,抑制活性吸附官能团与重金属离子发生吸附螯合作用。反应如下^[19-20]:



pH 越低,溶液中 H⁺ 浓度越高,式(6)为主要反应,即 Ni²⁺-IIP 中的氨基主要与 H⁺ 发生质子化

反应,使其吸附能力大大降低;而 pH 升高时,反应(5)会取代反应(6)成为主要反应,大量氨基会与金属离子发生螯合作用,使吸附性能大大提升。

溶液 pH 低于 4.0 时,溶液中存在大量 H^+ ,氨基会与 H^+ 反应生成 RNH_3^+ ,对镍离子产生强烈的离子排斥作用,抑制氨基与镍离子结合,从而导致镍离子吸附量较低;而随溶液 pH 升高,镍离子与氨基之间的螯合作用将成为主要反应,使 Ni^{2+} -IIP 吸附能力大大提升;但溶液 pH 过高,会导致部分 $-OH$ 转变成 $-O^-$ ^[21],无法与金属离子发生螯合反应,造成镍离子吸附量出现一定程度下降。

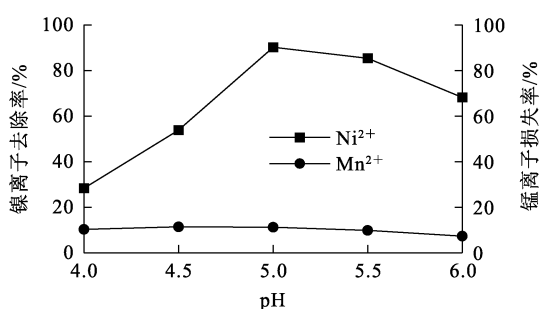


图 3 pH 对镍离子去除率和锰离子损失率的影响

由图 3 看出:在 Ni^{2+} -IIP 投加量相同(1 g/L)条件下,随脱硫尾液 pH 升至 5.0 时,镍离子去除率达最大,为 90.3%;而随 pH 升高,镍离子去除率开始下降,当 pH 升至 6.0 时,降至 68.2%;pH 在 4.0~6.0 范围内,随 pH 升高,锰离子损失率基本稳定在 10%~12%之间,变化不大。可见脱硫尾液 pH 在 5.0 左右时有利于从脱硫尾液中选择性去除镍离子,提高尾液中硫酸锰纯度。通过计算可知,pH=5.0 时,镍锰离子的分离系数 $\beta(Ni/Mn)$ 约为 73.7。

2.2.2 吸附温度对选择性吸附镍的影响

吸附温度对镍离子吸附量、镍离子去除率和锰离子损失率的影响试验结果如图 4、5 所示。

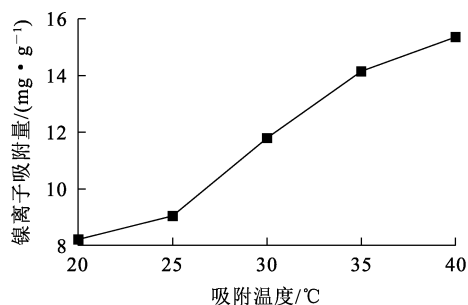


图 4 吸附温度对镍离子吸附量的影响

由图 4 看出:随吸附温度升高, Ni^{2+} -IIP 对镍离子的吸附量逐渐增大,这是因为 Ni^{2+} -IIP 对镍离子的吸附属于吸热反应^[22-23],升温可促进镍离子吸附;温度升至 40 °C 时, Ni^{2+} -IIP 对镍离子的吸附量达最大,为 15.3 mg/g。

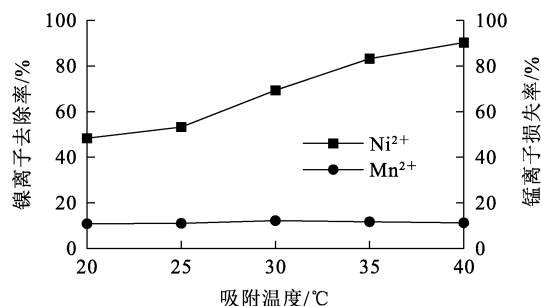


图 5 吸附温度对镍离子去除率和锰离子损失率的影响

由图 5 看出:吸附温度从 20 °C 升至 40 °C, Ni^{2+} -IIP 对镍离子去除率从 48.4% 增至 90.3%,而锰离子损失率基本稳定在 10%~11.5% 之间。可见升温有利于从脱硫尾液中选择性去除镍离子,提高尾液中硫酸锰纯度。通过计算可知,温度为 40 °C 时,镍锰离子的分离系数 $\beta(Ni/Mn)$ 约为 73.7。

2.2.3 吸附时间对选择性吸附镍的影响

吸附时间对镍离子吸附量、镍离子去除率和锰离子损失率的影响试验结果如图 6、7 所示。

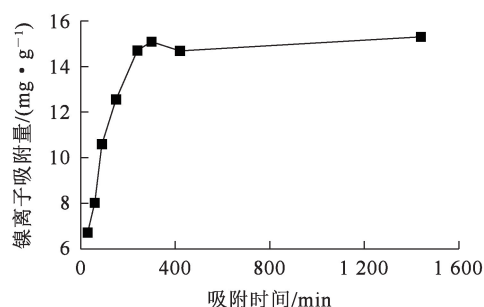


图 6 吸附时间对对镍离子吸附量的影响

由图 6 看出:随吸附进行,脱硫尾液中 Ni^{2+} -IIP 对镍离子的吸附量逐渐增大,且前期吸附量增速非常快,吸附 240 min 时,即可达 15.1 mg/g。这是因为吸附初期, Ni^{2+} -IIP 上拥有足够多的活性位点,可使溶液中的镍离子得到充分吸附。继续延长吸附时间,镍离子吸附量增加缓慢并趋于稳定,最大为 15.3 mg/g。

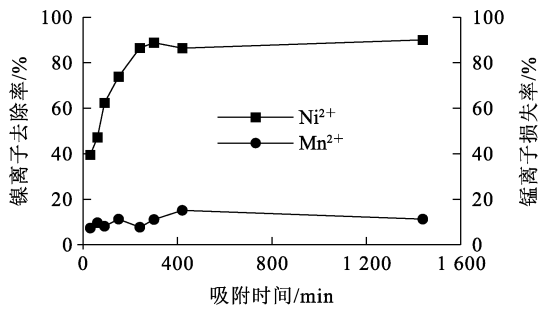


图 7 吸附时间对镍离子去除率和锰离子损失率的影响

由图 7 看出:镍离子去除率随吸附时间延长而增大,最后稳定在 90%左右,说明 Ni²⁺-IIP 对镍离子的去除率较高;而锰离子损失率随吸附时间延长出现几次先增加后降低的波动,之后逐渐稳定在 11%左右。出现波动的原因可能有两方面:一是在锰离子较高条件下, Ni²⁺-IIP 对锰离子的吸附稳定性较差,导致被吸附的锰离子因机械振荡、锰离子浓度的变化等原因而造成解吸;二是根据软硬酸碱理论, Ni²⁺-IIP 上的官能团与锰离子的结合力不稳定而造成锰离子的解吸。通过计算,吸附时间为 240 min 时,镍锰离子分离系数达最大值,约为 79,镍离子去除率为 86.5%;吸附时间为 1 440 min 时,镍锰离子分离系数达 73,镍离子去除率为 90%。综合考虑,吸附 1 440 min 时, Ni²⁺-IIP 对镍离子选择性最佳,锰离子纯度能得到大幅提高。

2.3 Ni²⁺-IIP 的再生性能

对负载镍离子的 Ni²⁺-IIP 吸附剂进行解吸,并在软锰矿脱硫尾液中对解吸后 Ni²⁺-IIP 进行 5 次吸附-解吸循环试验,以镍离子吸附量为评价指标,考察 Ni²⁺-IIP 的再生性能,结果如图 8 所示。

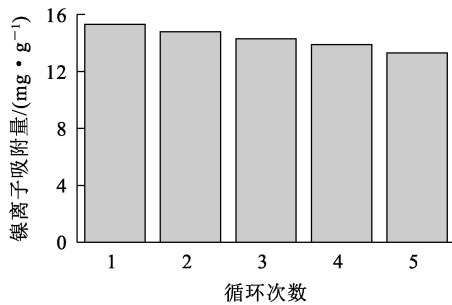


图 8 Ni²⁺-IIP 的再生性能测试结果

由图 8 看出:经 5 次吸附-解吸循环后, Ni²⁺-IIP 对脱硫尾液中镍离子的吸附量从 15.3 mg/g 降至 13.3 mg/g,降幅仅为 13.1%,表明 Ni²⁺-IIP 再生性能良好,是一种具有应用潜力的生物吸附剂。

2.4 吸附机制

为了探究 Ni²⁺-IIP 对镍离子和锰离子的吸附机制,考察了 Ni²⁺-IIP 吸附金属离子前、后的红外光谱,结果如图 9 所示。

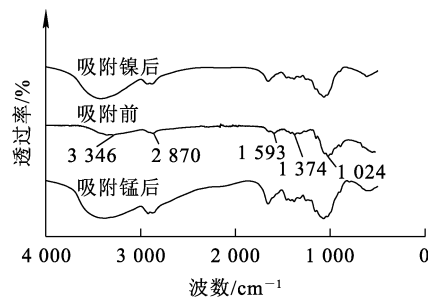


图 9 Ni²⁺-IIP 吸附剂吸附金属离子前、后的红外光谱

由图 9 看出: Ni²⁺-IIP 吸附前,在 3 346 cm⁻¹ 处附近的宽吸收带属于 -NH 和 -OH 的伸缩振动峰, Ni²⁺-IIP 吸附镍、锰离子后分别移至 3 426 和 3 373 cm⁻¹ 处,说明 Ni²⁺-IIP 上的 -NH 和 -OH 参与了镍、锰离子的吸附,且镍离子吸附前、后的变化较锰离子吸附大,推测对镍离子吸附量更大,进一步验证 Ni²⁺-IIP 具有镍离子的特异性吸附活性位点; Ni²⁺-IIP 吸附前,在 1 593 和 1 374 cm⁻¹ 处属于 -NH 吸收峰^[24],与 -NH 相关的 2 个特征峰也发生了位移,在吸附镍离子后移至 1 656 和 1 382 cm⁻¹ 处,吸附锰离子后分别移至 1 656 和 1 380 cm⁻¹ 处,也进一步说明 -NH 参与了镍、锰离子的吸附; Ni²⁺-IIP 吸附前,在 1 024 cm⁻¹ 处出现的吸收峰应为 C-OH 的伸缩振动峰^[25],在吸附镍离子后移至 1 066 cm⁻¹,吸附锰离子后移至 1 052 cm⁻¹。

综上所述, Ni²⁺-IIP 对镍、锰离子的吸附过程与氨基和羟基相关的官能团有关, -NH 和 -OH 等参与了 Ni²⁺-IIP 对镍离子的吸附。

3 结论

基于离子印迹技术和化学发泡法制备了海绵状镍印迹壳聚糖吸附剂 Ni²⁺-IIP 吸附剂,并用于

从模拟溶液和实际软锰矿脱硫尾液中选择性去除镍离子,提纯硫酸锰。结论如下:

1)无论是在单独镍、锰模拟溶液还是镍、锰二元模拟溶液中,镍离子的分散因子均高于锰离子,且在锰镍二元溶液中, Ni^{2+} -IIP 对镍离子的选择性吸附量稳定性较高。

2)在实际软锰矿脱硫尾液 $\text{pH}=5.0$ 、吸附温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、吸附时间 1440 min 条件下, Ni^{2+} -IIP 对镍离子的去除率约为 90% ,锰离子损失率仅为 11% ,镍锰离子分离系数约为 73 ,溶液中锰离子纯度可得到大幅提高; Ni^{2+} -IIP 对软锰矿脱硫尾液进行 5 个吸附—解吸循环后,镍离子吸附量仅降低 13.1% ,再生性能良好。

3) Ni^{2+} -IIP 对镍离子和锰离子吸附前、后的红外光谱变化显示氨基和羟基相关的基团参与了重金属离子的吸附。

Ni^{2+} -IIP 在保证锰离子损失率较低的前提下,可选择性去除软锰矿脱硫尾液中的镍离子,实现硫酸锰溶液提纯,有望应用于低品位软锰矿脱硫尾液提纯领域。脱硫尾液中其他杂质离子,如钴离子对 Ni^{2+} -IIP 选择性去除镍离子的影响,有待进一步研究。

参考文献:

[1] 杨春元,王家伟,王松,等. 乙酸/单宁酸还原浸出某低品位软锰矿[J]. 矿产保护与利用,2022,42(5):119-125.

[2] 孙峻,苏仕军,丁桑岚,等. 软锰矿浆烟气脱硫吸收液制取电解锰的工艺研究[J]. 高校化学工程学报,2006,14(6):967-973.

[3] 孙峻,苏仕军,丁桑岚,等. 软锰矿浆烟气脱硫资源化利用新工艺[J]. 环境工程,2007,25(4):49-52.

[4] 朱晓帆,苏仕军,任志凌,等. 软锰矿烟气脱硫研究[J]. 四川大学学报(工程科学版),2000,32(5):36-39.

[5] 罗炎,皮露,何克杰,等. 软锰矿烟气脱硫浸出液同步去除铁、铝试验研究[J]. 湿法冶金,2015,34(3):218-221.

[6] 许东东,易梦雨,郎婷,等. 锰粉置换法从软锰矿烟气脱硫尾液中去除重金属的研究[J]. 湿法冶金,2014,33(4):317-319.

[7] 伍碧,彭蜀君,孙铜,等. 软锰矿浸出液硫化铵去除重金属试验研究[J]. 湿法冶金,2013,32(2):117-121.

[8] 王玉珠. 有色冶金废水处理中硫化沉淀法的应用研究[J]. 化工管理,2013,322(10):226.

[9] 徐莹,苏仕军,孙维义. 脱硫尾渣中硫酸铵及锰离子的洗涤回收[J]. 中国锰业,2011,29(1):17-19.

[10] ZHOU L M, SHANG C, LIU Z R, et al. Selective adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions using the ion-

imprinted magnetic chitosan resins[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2012,366(1):165-172.

[11] MONIER M, ABDEL-LATIF D A. Synthesis and characterization of ion-imprinted resin based on carboxymethyl cellulose for selective removal of UO_2^{2+} [J]. Carbohydrate Polymers,2013,97(2):743-752.

[12] WANG J, DING L, WEI J, et al. Adsorption of copper ions by ion-imprinted simultaneous interpenetrating network hydrogel: thermodynamics, morphology and mechanism [J]. Applied Surface Science,2014,305(6):412-418.

[13] GUO N, SU S J, LIAO B, et al. Preparation and properties of a novel macro porous Ni^{2+} -imprinted chitosan foam adsorbents for adsorption of nickel ions from aqueous solution[J]. Carbohydrate Polymers,2017,165(6):376-383.

[14] 郭娜,胡敏,颜子博,等. 聚乙烯醇/壳聚糖复合泡沫吸附剂的制备及对镍离子的吸附性能试验研究[J]. 湿法冶金,2021,40(2):110-115.

[15] LIAO B, SUN W Y, GUO N, DING S L, et al. Comparison of Co^{2+} adsorption by chitosan and its triethylene-tetraamine derivative: performance and mechanism[J]. Carbohydrate Polymers, 2016,151(12):20-28.

[16] 李保花,刘福强,李兰娟,等. 分离与回收重金属的典型树脂研究进展[J]. 离子交换与吸附,2011,27(3):279-288.

[17] GUO N, SUN W Y, LIAO B, et al. Separation of nickel and cobalt in aqueous solution by Ni^{2+} -imprinted chitosan beads: behavior and mechanism[J]. Desalination and Water Treatment, 2017,58(7):93-105.

[18] 赵珊,张平,郭娜,等. 镍印迹壳聚糖珠体对软锰矿浸出液中镍离子的吸附性能[J]. 湿法冶金,2019,38(3):222-225.

[19] REPO E, WARCHOL J K, KURNIAWAN T A, et al. Adsorption of $\text{Co}(\text{II})$ and $\text{Ni}(\text{II})$ by EDTA- and/or DTPA-modified chitosan; kinetic and equilibrium modeling [J]. Chemical Engineering Journal,2010,161(1/2):73-82.

[20] MONIER M, AYAD D M, WEI Y, et al. Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, and $\text{Ni}(\text{II})$ ions by modified magnetic chitosan chelating resin[J]. Journal of Hazardous Materials,2010,177(1/2/3):962-970.

[21] JUANG R S, SHAN H J. Effect of pH on competitive adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, and $\text{Zn}(\text{II})$ from water onto chitosan beads[J]. Adsorption-Journal of the International Adsorption Society,2002,8(1):71-78.

[22] 蒋达,许倩倩,吴雪兰,等. 氨基功能化壳聚糖微球对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附性能及其机理[J]. 高分子材料科学与工程,2024,40(1):45-56.

[23] 王凤菊,宋艳,李子明,等. 胺基改性壳聚糖吸附材料的制备及其对铀的吸附性能研究[J]. 湿法冶金,2024,43(1):99-104.

[24] HEIDARI A, YOUNESI H, MEHRABAN Z, et al. Selective adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, and $\text{Ni}(\text{II})$ ions from aqueous solution using chitosan-MAA nanoparticles [J].

- International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 61(5):251-263.
- [25] SU H J, LI J, TAN T W. Adsorption mechanism for imprinted ion (Ni^{2+}) of the surface molecular imprinting adsorbent(SMIA) [J]. Biochemical Engineering Journal, 2008, 39(3):503-509.

Selective Removal of Nickel Ions from Desulphurization Tailing of Pyrolusite by Spongy Nickel-imprinted Chitosan Adsorbent

GUO Na^{1,2}, ZHAO Ying¹, LIU Jieling¹, LIAO Bing^{2,3}

1. Sichuan Engineering Research Center for Resource Utilization of Municipal Sludge for Building Materials, Sichuan College of Architectural Technology, Deyang 61800, China;
2. Deyang Research Center of Building Materials and Environmental Resource Engineering Technology, Sichuan College of Architectural Technology, Deyang 618000, China;
3. College of Ecology and Environment, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: In order to selectively remove nickel ions from the desulphurization tailing of pyrolusite and improve the purity of manganese sulfate, the spongy nickel-imprinted chitosan adsorbent Ni^{2+} -IIP was prepared by ion imprinting method and chemical foaming method on chitosan matrix, and its competition and selective adsorption behavior in simulated binary solution were discussed. The effects of temperature, adsorption time and desulphurization tailing pH on the adsorption amount and removal rate of nickel ions and the loss rate of manganese ions in the desulphurization tailing of pyrolusite were also investigated. The results show that in the simulated binary solution, Ni^{2+} -IIP still maintains high selectivity for nickel ions, although there is competitive adsorption between manganese and nickel ions. In the actual desulphurization tailing of pyrolusite, under the conditions of pH=5.0, adsorption temperature of 40 °C and adsorption time of 1 440 min, the adsorption capacity and rate of removal of Ni^{2+} is 15.3 mg/g and 90%, respectively, and the loss rate of manganese ions is about 11%. After 5 adsorption—desorption cycles, the adsorption capacity of Ni^{2+} -IIP for nickel ions in the desulphurization tailing reduces 13.1%, and the regeneration performance is good. Ni^{2+} -IIP can selectively remove nickel ions from the desulphurization tailing, and purify the manganese sulfate solution.

Key words: spongy nickel-imprinted chitosan adsorbent; pyrolusite; ionic imprinting; nickel; selectivity; removal; adsorption