

胶原纤维固化杨梅单宁对 Mo(VI)和 V(V)的吸附特性研究

应用化学

硕士生 曾滔

指导教师 王茹 副教授

本文以动物皮胶原纤维为底物,通过胶原-单宁-醛反应制备出了固化单宁吸附材料,并系统的研究了该吸附材料对 Mo(VI)和 V(V)两种金属的吸附特性。研究了酸度 (pH)、温度、初始金属离子浓度等因素对吸附容量的影响。研究了吸附平衡、吸附动力学、固定床吸附动力学、金属的吸附-解吸特性及 Mo(VI)在二元及多元金属离子混合溶液中和 V(V)在多元金属离子混合溶液中的选择性吸附。同时研究了吸附材料对 Mo(VI)—V(V)的混合吸附,包括混合吸附固定床动力学、解吸实验和在多元混合金属离子中的选择性吸附。最后,依据对以上研究数据和结果的整理分析,得出了固化杨梅单宁吸附材料对 Mo(VI)和 V(V)的可能吸附机理。该研究不仅为这类吸附材料在环保、冶金、医学等领域的广泛应用奠定了基础,而且对丰富单宁化学及吸附理论同样具有一定的科学意义。

实验表明,当温度为 303K 时,Mo(VI)和 V(V)的初始浓度分别为 1.042 mmolMo/L 和 2.75mmolV/L 时,固化杨梅单宁的吸附量分别可达 0.859mmol/g 和 1.013 mmol/g,同时随着温度升高,吸附容量变化不大,说明温度对吸附容量的影响不明显。进一步用 Langmuir 和 Freundlich 方程分析吸附平衡数据,发现固化杨梅单宁对 Mo(VI)的吸附符合 Freundlich 方程,对 V(V)的吸附符合 Langmuir 方程。这说明 Mo(VI)和 V(V)的吸附机理可能不同。研究 Mo(VI)和 V(V)的吸附动力学发现,用拟二级速率方程(详见 2.3.3)可以很好地描述固化杨梅单宁对 Mo(VI)和 V(V)的吸附动力学,且由该方程计算出的平衡吸附量与实际测得值吻合得很好。

由 Mo(VI)的静态解吸实验发现,通过三次静态吸附-解吸实验,用 0.02 mol/L 的 EDTA 溶液作解吸液,能让 Mo(VI)从固化杨梅单宁上较完全地解吸下来,且解吸后对 Mo(VI)的吸附容量没有显著变化,说明 0.02 mol/L EDTA 能很好地使吸附剂再生,并循环使用。Mo(VI)、V(V)的柱动力学吸附和解吸实验数据表明,采用 0.1 mol/L HCl

溶液和 0.02mol/L 的 EDTA 溶液就能将吸附在固定床上的 V(V)和 Mo(VI)解吸下来, 经解吸后再生柱的穿透点略有提前, 穿透曲线的形状与新柱基本相同。Mo(VI)-V(V) 的固定床混合吸附表明, 在室温条件下, 溶液 pH 值为 4.0 时, 先采用 0.1mol/L HCl 溶液就能将 V(V)洗脱下来但同时保留 Mo(VI)不被洗脱, 等到 V(V)洗脱完全之后再用 0.02mol/L EDTA 溶液就能将 Mo(VI)完全洗脱下来, 流出的解吸液浓度最高可达到进样浓度的 23 倍和 18 倍, 从而实现了 Mo(VI)、V(V)的有效分离和富集, 这预示着该新型吸附剂在水处理方面会有重要的应用价值。

在多种金属离子的混合溶液中, 固化杨梅单宁能对 Mo(VI)和 V(V)进行选择性的吸附。对于 Mo(VI)-Ni(II)、Mo(VI)-Cu(II)和 Mo(VI)-Fe(III)二元混合溶液中的选择性吸附, 固化杨梅单宁对 Mo(VI)的吸附率均大于 95%; 在 Mo(VI)-Fe(III)-Mn(II)-Al(III)四元混合溶液中, 当温度为 303K 时, 固化杨梅单宁对 Mo(VI)的吸附率随 Mo(VI)的初始浓度降低而升高, 最高吸附率可达 97.6%, 表明固化杨梅单宁对 Mo(VI)具有明显的吸附选择性, 同时温度升高, 吸附率上升, 说明高温更利于 Mo(VI)的选择性吸附。在 V(V)-Mg(II)-Fe(III)-Ni(II)-Cu(II)-Zn(II)的多元混合溶液中, 当 pH=4.0 时, 随 V(V)的初始浓度降低, 固化杨梅单宁对 V(V)的吸附率升高, 最高可达 92%, 说明固化杨梅单宁对 V(V)具有明显吸附选择性, 而温度对 V(V)的吸附选择性影响不大。在 Ni(II)-Cu(II)-Fe(III)-Zn(II)-Mg(II)-Mo(VI)-V(V)七元混合金属离子溶液中, Mo(VI)、V(V) 吸附容量明显高于其它金属离子, 说明固化杨梅单宁对 Mo(VI)、V(V)有很好的选择性。同时还表明高温有利于 Mo(VI)、V(V)的选择性吸附。因此, 固化杨梅单宁可用于以上混合金属离子溶液中 Mo(VI)和 V(V)的选择性吸附, 从而起到分离、提纯和富集金属的目的, 颇具实用价值。

关键词: 杨梅单宁, 胶原, 固化, Mo(VI), V(V), 吸附

Study of Adsorption Behavior on Collagen Fiber Immobilized Bayberry Tannin to Mo(VI) and V(V)

Applied Chemistry

Master Candidate *Zeng Tao* Supervisor *Associate Prof. Wang Ru*

ABSTRACT

Using tegument collagen fiber as matrix, immobilized bayberry tannin was prepared through aldehydic cross-linking reaction, and adsorption behavior of the immobilized bayberry tannin to Mo(VI) and V(V) were studied carefully. Effect of the factors such as pH, temperature, initial concentration of metal ions to adsorption capacity were studied. And the adsorption equilibrium, adsorption kinetics, column adsorption kinetics, adsorption-desorption behaviors and the adsorption selectivity of Mo(VI) and V(V) in mixed metal ions solutions were investigated. Meanwhile, adsorption of the adsorbent to Mo(VI)—V(V) mixture was also investigated, including column kinetics of mixed adsorption, desorption and selectivity adsorption in mixed metal ions solutions. Finally, basing on the analysis of research data and results above, conceivable adsorption mechanism of immobilized bayberry tannin to Mo(VI) and V(V) were educed. Those studies had not only established an extensive application in environmental protection, metallurgy and iatrology, but also be scientifically valuable to enrich the knowledge of tannin chemistry and adsorption theory.

The experiment data indicated that, adsorption capacity of the adsorbent to Mo(VI) and V(V) were 0.859mmol/g and 1.013 mmol/g respectively when initial concentration were 1.042 mmolMo/L and 2.75mmolV/L at 303K. Meanwhile, it had also showed that the adsorption capacity had little change with the raise of temperature, which meant the temperature had un conspicuous effect on adsorption capacity. The adsorption equilibrium data was analyzed by the Langmuir and the Freundlich equations further, from which we found that the adsorption of Mo(VI) could be described by the Freundlich equation, while that of V(V) fitted the Langmuir equation. This would indicate the adsorption mechanism

of Mo(VI) and V(V) might differ from each other. The adsorption kinetics investigation of Mo(VI) and V(V) indicated that, the adsorption kinetics could be well described by the pseudo-second-order rate model, by which the adsorption capacity calculated inosculated with those determined by actual measurements.

By the static desorption experiment of the two metal ions, it was found the immobilized bayberry tannin after adsorption of Mo(VI) could be easily regenerated by 0.02 mol/L EDTA solution, and the adsorption capacity had nearly un conspicuous change in three consecutive adsorption-regeneration cycles, this well indicated that 0.02 mol/L EDTA solution could be used as a desorption reagent and be used recurrently. And the data of column adsorption and desorption of Mo(VI) and V(V) illustrated that, the two meal ions on the adsorbent could be easily eluted by 0.02mol/L EDTA and 0.1 mol/L HCl solution respectively. After desorption, the breakthrough of regenerated column moved up slightly, and the figure of the breakthrough curve was the same as the new one, which illustrated the immobilized bayberry tannin had a nice adsorption-desorption ability, and could be employed circularly but its efficiency decreased. The mixed column adsorption of Mo(VI)-V(V) illustrated that, at the room temperature when pH in the aqueous solution was 4.00, 0.1mol/L HCl solution could be used for the elution of V(V) firstly while Mo(VI) in the same column didn't be eluted, then 0.02mol/L EDTA solution could be adopted to elute Mo(VI), and the concentration of the effluent were 23 times and 18 times high as that of the sample respectively, which showed the adsorbent had the use of separation and enrichment of Mo(VI) and V(V), and would have important application in water treatment in future.

Mo(VI) and V(V) could be selectively adsorbed by immobilized bayberry tannin in mixture solution. The selective adsorption rate to Mo(VI) in Mo(VI)-Ni(II)、Mo(VI)-Cu(II) and Mo(VI)-Re(VII) binary mixtures solution exceeded 95%; and the adsorption rate of immobilized bayberry tannin to Mo(VI) increased with the decline of initial concentration of Mo(VI) in multicomponent solution of Mo(VI)-Fe(III)-Mn(II)-Al(III) at 303K, the highest adsorption rate could reach at 97.6%, which assuredly indicated the adsorption selectivity of immobilized bayberry tannin to Mo(VI) was distinct, meanwhile, the adsorption rate ascended with the raise of temperature, it meant high temperature would profit for the selective adsorption of Mo(VI). In multicomponent solution of V(V)-Mg(II)-Fe(III)-Ni(II)-Cu(II)-Zn(II), with the decrease of initial concentration of

V(V) when pH at 4.0, the adsorption rate of immobilized bayberry tannin to V(V) increase, with the highest rate could reach to 92%, which showed that the adsorption selectivity of the adsorbent to V(V) was remarkable, while temperature had little influence on adsorption selectivity. Meanwhile, the adsorption capacity of Mo(VI) and V(V) were remarkably higher than other metal ions in the mixed Ni(II)-Cu(II)-Fe(III)-Zn(II)-Mg(II)-Mo(VI)-V(V) solution, which indicated the adsorbent had a good selectivity to Mo(VI) and V(V), and it also showed high temperature would benefit the selectivity adsorption of Mo(VI) and V(V) as well. Hence, the immobilized bayberry tannin could be used in the selective adsorption of Mo(VI) and V(V) in multicomponent solution, and reached the motive of separation, purification and enrichment of the metals accordingly, which had practical worthiness.

Key words: bayberry tannin, collagen, immobilized, Mo(VI), V(V), adsorption

论文声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在王茹老师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得四川大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

本学位论文成果是本人在四川大学读书期间在王茹老师的指导下取得的，论文成果归四川大学所有，特此声明。

研究生：曾福

2007.5.24

指导教师：王茹

2007.5.24

第一章 前言

1.1 研究背景

1.1.1 钼钒资源概述

1.1.1.1 钼资源应用

钼是一种外观呈银白色的高熔点稀有金属,属于元素周期表中第五周期的VIB族。钼的延展性使其易于受压加工,制成很薄的箔材和丝材。

钼是生产合金钢、不锈钢和合金铸铁的重要合金化元素,在钢铁工业中它的用量约占钼总消费量的80%^[1]。在钢铁工业中,它的关键作用在于能提供综合的物理和机械性能,这是其它金属不可替代的。钼及其合金具有良好的导热性、导电性、低热膨胀系数、高温强度、低蒸气压、耐磨抗腐蚀性和化学稳定性等特性。钼及其合金可进行机加工,加工后表面光洁度好且精度高。钼及其合金还可进行熔焊和钎焊,常用的焊接技术都可焊接钼及其合金。19世纪初,人们发现将钼用作合金添加到炮钢中能提高钢的强度,钼钢在空气中冷却后能增加钢的硬度,从那时起,钼作为合金化元素在冶金工业中开始得到广泛应用。同时,钼在军事(航天、航空、国防)、能源、化工(主要用作催化剂)、电子、电子计算机、生物医学、农业等领域也有广泛应用。总之,钼是一种特别珍贵的稀有高熔点金属,也是一种重要的战略金属。

同时,工业生产过程中的含钼离子工业废水也给环境造成了不小的危害,也威胁着人的健康。钼元素虽然在地壳中含量甚微,但在特殊的自然条件下或在工业加工利用(如洗选)过程中,释放出来并且得以富集,从而对环境和人类身体健康造成危害。美国环保署就规定,饮用水中钼的允许量为10-70 $\mu\text{g/L}$,用于农业灌溉水中最高允许钼含量为50 mg/kg ^[2]。可见,水体中Mo(VI)含量对环境的影响应得到足够的重视。

1.1.1.2 钒资源应用

钒是一种在地壳中广为分布,通常以相对难溶性矿物和有机金属复合体形式存在的稀有金属元素^[3]。纯净的钒是银灰色富有展性的金属,能加工成比纸还薄的钒箔。

钒自发现以来,就与化学工业,特别是冶金工业有着天然密不可分的联系^[4]。在接触法制硫酸中,最先使用的是贵重的铂做催化剂,后来发现了用钒和钒盐做催化剂,效果不仅同铂一样,成本还更低,而且钒催化剂不怕催化反应造成的中毒。在冶金工业中,钒是主要的合金元素之一。钒与铂、铁、铝、铜都能组成合金。在钢中加入 0.1-0.2% 的钒,就可以使钢的强度、弹性、韧性、展性、高温稳定性显著增加,其中弹性大约提高 50%。往生铁中加入钒,能大大提高生铁的抗拉、抗压、抗弯及耐磨等性能。钒不仅能改善钢的性能,而且能改善其它金属性能。含 0.5%钒的青铜和黄铜不逊于钢的机械性能,因而被用来制造构形复杂的零件;添加 18-20%钒的镍合金,其化学稳定性能和惰性贵金属匹敌。近来,钒多加到钛基合金中。

同时钒在环境中的去向及其对生态系统的影响也引起了环境科学工作者的关注。原因是钒和它的多种化合物都是具有毒性的,且五价钒具有比元素状态更高的毒性。研究发现,钒在原油和原煤中的含量较高,燃烧这些燃料是导致钒进入大气环境的主要原因。进入大气中的钒再通过降水、降尘过程向土壤和水体环境中扩散^[5]。钒也会随冶炼铁、钼以及玻璃、水泥、电子、冶金和磷灰石等工厂排放的“三废”进入土壤和水环境中^[6-8]。环境中的钒可通过呼吸、饮水、食物等途径进入人体,对人体健康产生不良影响。钒化物对肾脏、神经系统、造血系统、心血管系统都有严重的损伤并能导致明显的病理变化^[9-10]。因此,如何有效的从废水中分离回收钒,是一个急需解决的重要课题。

1.1.2 含钼钒离子废水的处理方法

目前,国内外研究了10余种处理含钼钒离子废水的方法,这些方法归纳起来可分为四大基本类型:物理法,化学法,物理化学法和生物法。

物理法主要有:有硅藻土吸附法、活性炭吸附法,物理方法虽操作简便,使用范围却十分有限,且吸附率也不高。

化学法主要指化学沉淀法。它是在含重金属离子的废水中加入碱,硫化物沉淀剂,铁盐钡盐等,使重金属离子生成不溶于水的沉淀物质,然后加以分离。化学法操作简单,处理成本低,但这种处理方法实质上却是一种污染转移,对于沉淀反应后产生的重金属离子沉淀物质,通常进行填埋处理,因此从长期来看,这些有毒重金属对环境的潜在危害依然存在。

物理化学法主要有离子交换法^[11]、TBP 萃取法、溶剂萃取法^[12]、二氧化

碳超临界萃取法^[13]，反渗透法、电解法等。虽然这些方法处理效果比较稳定，但是再生困难，处理成本偏高，从而导致不能得到大规模工业化应用。

吸附法是近年新兴发展起来的一种物理化学方法。研究表明，它是目前处理重金属离子废水特别是低浓度（ $<100\text{mg/L}$ ）重金属离子废水的最有效方法。常用的吸附材料包括活性炭、合成树脂、矿物质、微生物及天然生物质^[14]等。但是，这些吸附材料在实际的工业应用中还是存在着不少问题。一是吸附容量较低，如活性炭，它只对少数几种金属离子有吸附效果，且吸附容量在 $5\text{--}30\text{mg/g}$ 之间^[15-16]；二是吸附和解吸速度慢，现在所使用的吸附材料多依赖于材料本身的多孔性质来进行吸附的，金属离子主要进入的是材料内孔表面，吸附速度慢；同理，当解吸时金属离子又从内孔表面脱离，速度也慢；三是很多吸附材料达到吸附饱和后难以再生及循环使用，大多只能当成固体废弃物进行填埋或焚烧处理，这样又容易造成二次污染；四是处理废水的成本依然较高，特别是使用合成树脂^[17-19]。因此研究开发新型的具有高效、廉价、广泛使用的吸附材料对处理有害金属离子废水具有重要意义。

1.1.3 处理钼钒等稀有金属离子发展趋势

1.1.3.1 膜分离技术

用膜分离技术进行废水处理已经取得了一定的进展，如目前有一种较新的水处理技术——胶束增强超滤法^[20]（Micellar-enhanced ultra filtration, MEUF），它是将表面活性剂和超滤膜耦合起来的新技术，这项技术目前还处在研究阶段，是由表面活性剂形成的胶团表面有高度的电荷密度和高电势，多价金属离子通过静电作用被吸附。当溶液通过超滤膜时，金属离子与胶团一起被截留，透过膜的几乎是纯水，从而达到分离金属离子的目的^[21]。依据这个原理，该技术有可能应用于钼钒等稀有技术离子的处理中。

1.1.3.2 分子印迹法

分子印迹技术^[22]也是近年来发展起来的一门新兴学科。它主要是利用所合成的聚合物内部含有特殊的结构对所使用的印迹分子的高度选择识别性能进行研究，通过金属离子和与之配合的功能单体形成络合物，后处理去除印迹离子，即得到金属离子印迹聚合物，因此印迹聚合物就具有较好的选择性。该技术可能利用在对钼钒离子的吸附中。

1.1.3.3 光催化法

光催化法^[23]是一种环境友好型水处理方法。它是利用光催化剂表面的光生电子或空穴等活性物种,通过还原或氧化反应去除水相中的金属离子。据研究报道,利用这一原理,光催化法对Cr、Hg、Cu、Ni、Ag、Pt、Pd、Mn、U等贵金属的光催化去除效果。基于这一原理,这项技术也有可能应用在对钼钒的处理方法中。

1.1.3.4 生物法

近年来,采用生物法处理重金属废水越来越受到国内外专家的重视。生物法处理重金属离子的依据是,许多微生物对于某些重金属都具有较高的耐活性,并且能在好氧或厌氧状态下将重金属还原,达到去除污染物的目的。现在国内有许多采用微生物处理金属废水的研究,如瞿建国采用硫酸盐还原菌处理含铬(VI)废水,并探讨了其去除铬(VI)的最适宜工艺条件;李福德则介绍了SR复合功能菌处理电镀废水的机理、工艺流程、运行结果等情况,所以这些研究都显示微生物法具有效率高、选择性强、吸附容量大、废水处理成本低等优点,且不会造成二次污染。国外研究表明,在自然界中存在某些微生物能够进行钒降解,即将 V^{5+} 还原成 V^{4+} 。已报道有两种假单胞菌属菌株(*Pseudomonas strains*)具有降解钒的能力;此外,沙雷菌(*Shewanella oneidensis*)也可以在厌氧条件下与乳酸盐、甲酸盐和丙酮酸盐共同作用,将 V^{5+} 还原成 V^{4+} ,并最终形成含 V^{4+} 的固体沉淀。可见从受钼钒废水污染的土壤中分离出具有较高耐钼钒性能的微生物并将其应用到含钼钒废水的治理中去,是含钼钒废水处理技术的发展趋势之一。

此外,当含钒废水中的重金属得到有效去除后,其仍是一种低碳高氨氮废水,而且废水中的碳多为无机碳源,采用传统的生物脱氮工艺不能保证足够的碳源,因此需研究开发一种新的低碳高氨氮生物脱氮工艺。

厌氧氨氧化工艺^[24](anaerobic ammonium oxidation, 简称ANAMNOX 工艺)是由荷兰Delft 大学1990 年提出的一种新型脱氮工艺,是指在厌氧或缺氧条件下,厌氧氨氧化细菌以 NO_2^- 为电子受体,将 NH_4^{4+} 直接氧化为 N_2 的过程,它与传统的硝化反硝化脱氮工艺相比具有需氧量低、运行费用低和不需外加碳源等优点。目前国外在对ANAMNOX 工艺的大规模污水处理厂的建设已经开始,

国内的研究虽然还主要停留在菌种的驯化与反应器的启动阶段，离实际应用还有一段距离，但它为低碳高氨氮废水的治理指明了方向，因此研究ANANNOX工艺用于处理含钒高浓度氨氮废水也成为含钒废水处理技术的一个重要发展趋势。

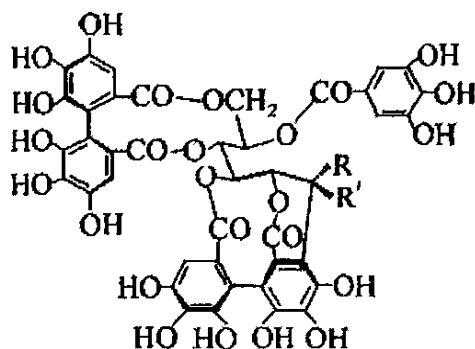
1.2 选题依据

1.2.1 胶原纤维固化单宁吸附材料

1.2.1.1 单宁的化学结构及主要特性

(1) 单宁的化学结构

单宁是一类天然多酚类化合物，广泛地存在于植物的根、皮、叶及果实中，是森林资源综合利用的重要对象之一。单宁分子中具有多个反应活性基团和活性部位，其中最具典型特征的基团是酚羟基，它使得单宁能发生一般酚类发生的反应。按照化学结构特征，单宁分为水解单宁（hydrolysable tannin）和缩合单宁（condensed tannin）两种^[25]。水解类单宁是指在酸、碱或酶的作用下水解后产生没食子酸或鞣花酸的单宁，如葡萄糖；而缩合单宁一般衍生于黄烷醇类化合物，为黄烷-3-醇或黄烷-3, 4-二醇的多聚体，如落叶松单宁和杨梅单宁。图 1.1 和图 1.2 为典型的水解单宁和缩合单宁的结构示意图。



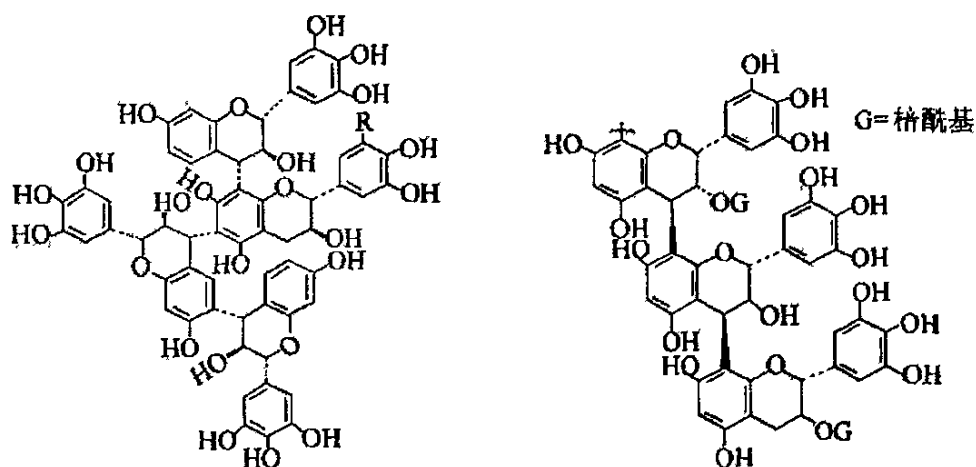
(1-27) $R = H, R' = OH$ Casuarinin

$R = OH, R' = H$ Stachyurin

Casuarinin

图 1.1 典型的水解单宁分子结构示意图

Fig.1.1 Scheme of molecular structures of typical hydrolysable tannins



黑荆树皮单宁结构单元

杨梅单宁结构单元

The cell structure of black wattle

the cell structure of bayberry tannin

图 1.2 典型的缩合类单宁分子结构示意图

Fig.1.2 Scheme of molecular structures of typical condensed tannins

(2) 单宁的反应特性

a) 与蛋白质的反应

单宁与蛋白质的反应是单宁最重要的化学性质。其反应模式是多酚按多点结合的形式在蛋白质分子间形成交联。而产生这种模式的内在原因由多酚(尤其是单宁)的化学结构特点(分子量大、反应基团多)决定。关于交联模式的有力证据为单宁与胶原的反应。单宁能使胶原提高湿热稳定性(表现为收缩温度 T_s 提高 10—20℃)、耐酶解性和耐化学试剂性并能增强纤维强度。

b) 与金属离子反应

单宁能与大多数金属离子发生显著的络合反应, 其原因是由于单宁分子中含有多个邻位酚羟基, 它们能以两个配位原子和一个金属原子结合, 从而形成五元螯合环结构, 同时还可能伴随发生氧化还原和水解配聚等化学反应。

综上所述, 单宁与蛋白质和金属离子的反应, 是将单宁固化到皮胶原纤维上制备成吸附材料, 并用作吸附废水中有害金属离子的理论基础。

1.2.1.2 单宁的固化

单宁具有易溶于水和极性有机溶剂的特点, 这使得它不能直接用于工业废

水的处理。已有的研究表明,单宁固化后,得到的是一个高分子底物和多酚两者性质的结合体,这样既保留了单宁的活性,也使高分子的性质有所改变。因此单宁固化后不仅能用于金属离子的选择性吸附,还能用于蛋白质、生物碱、多糖等的吸附。常用的单宁固化方法有环氧氯丙烷(ECH)激活法、氰尿酰氯偶合法、重氮偶合法、油脂 GMA 活化法、酯键结合等几种方法^[25]。

1.2.2 固化单宁吸附材料的研究现状及发展趋势

1.2.2.1 固化单宁吸附材料的改性

单宁能与蛋白质、多糖、非离子表面活性剂、金属离子(特别是重金属盐)结合产生沉淀。但天然植物单宁电荷密度较小,性质活泼,易发生缩合或者降解失去活性,絮凝效果不理想。为了提高单宁的絮凝效果,人们将一些带电荷的基团如含氮基团、磺酸基等引入单宁中,大大提高了单宁絮凝剂的性能和使用价值。经过改性的单宁絮凝剂性质比较稳定,能够生物降解,不会对环境造成二次污染,从而可减轻污水后续处理的压力。目前单宁改性^[26]主要有三方面:阳离子化、阴离子化、两性化。

(1) 阳离子化

胶体和悬浮物颗粒通常都是带负电荷的,因此在实际应用中多将植物单宁改性为阳离子絮凝剂。常通过以下两种方式改性得到:一是与带正电荷的离子型单体接枝共聚产生;二是通过酚羟基醚化的方法将N 原子引入单宁分子,获得季铵盐型絮凝剂。改性后的阳离子单宁通过与水中带负电荷微粒中和和吸附架桥作用,使体系中的微粒脱稳、絮凝,同时还有脱色功能,因此比较适于处理有机物质含量较高的废水。

(2) 阴离子化

单宁含有酚羟基、羧基等活性基团,水溶液有半胶体溶液的性质,脱粒带负电,能与带正电荷粒子如金属离子悬浮颗粒络合形成稳定螯合物产生沉淀,因此可用来去除废水中的有毒重金属离子。李琳等^[27]用橡碗单宁处理 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 六种重金属离子,在中性或微碱性条件下,几种金属离子去除率分别达到80%以上。张力平等^[28]也证实了落叶松单宁能有效去除 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 等金属离子。

(3) 两性化

利用缩合单宁A 环的亲核反应活性,采用仲胺、甲醛与单宁进行曼尼希反

应, 将胺甲基引入A 环, 制成胺化单宁, 所得的改性产物是一种两性化合物^[29-30]。两性单宁既带有阴离子基团又带有阳离子基团, 其阳离子可以捕捉水中的有机悬浮杂质, 阴离子可以促进无机悬浮物的沉降, 在处理许多其他絮凝剂难以处理的水质时有很好的应用效果。絮凝丹即是这类产品, 絮凝丹用于城市饮用水的净化和其他给水、污水处理, 可以提高絮凝物的沉降过滤速率, 且有价廉无毒的优点; 用落叶松栲胶制的絮凝丹对长江水、黄河水的絮凝效果是硫酸铝的10~30 倍^[30]。

1.2.2.2 固化单宁吸附材料的复合化

(1) 单宁树脂

植物单宁在水处理方面的应用由来已久, 如水稳剂、絮凝剂等。但植物单宁分子结构中含有大量的酚羟基使其具有一定的亲水性, 在水中以胶体形式存在, 这是造成其在很多领域的应用受到影响的主要原因。如果把植物单宁与不溶于水的高分子材料结合在一起, 则可充分发挥二者的优势, 用来处理含重金属离子废水。J. L. Santana^[31]研究了不同pH 条件下单宁树脂对Ce、Cu(II)、U(VI)、Eu、Fe(III)、Th、Nd 的吸附性能, 实验表明该单宁树脂对锕类元素及稀有元素表现出很好的吸附性能, 通过放射性示踪剂显示单宁中大量儿茶素亚基形成单宁—金属络合物。张力平^[32]等人选用落叶松(*Larix gmelini*)栲胶(缩合类单宁)和橡(*Valonia tannin*)栲胶(水解类单宁), 以重氮偶合法对其进行固化, 得到含有多酚羟基的弱酸性大孔吸附树脂^[33-37], 以碱性橙为模拟废水, 从动力学和热力学两个方面对其吸附机理进行了研究, 通过动力学分析得出, 单宁改性树脂对于碱性橙的吸附过程是由液膜扩散控制的。

同时, 单宁树脂可以直接处理废水, 但是单宁具有水溶性, 直接作为吸附剂用于水处理受到了限制, 将单宁固化即以单宁为主体合成一类不溶性的树脂类物质, 会减少它的水溶性^[38]。固化单宁保持了其分子中大部分活性基团, 同时又是多孔物质, 存在一定的比表面积, 对金属离子具有一定的表面吸附作用, 极大地改善了单宁作为选择性吸附剂的使用性能并且可以经再生反复使用。在废水处理中已被广泛地用来回收稀贵金属, T. 萨卡库奇^[39]用固化的柿子单宁水溶液回收金, 试验结果显示固化柿子单宁具有良好的吸附金的能力, 可以应用于批次或柱式反应器中吸附金。

(2) 固化单宁微球

由于单宁溶于水,一般通过固化改性制备吸附材料^[40-41]。研究表明,将单宁固化在纤维素、氨基聚苯乙烯、琼脂糖等介质上可得到对许多金属离子有较高吸附容量的吸附材料^[4, 42]。肖玲等人以壳聚糖微球为固化介质,将与金属离子均有螯合作用的单宁和壳聚糖以共价方式结合,制备了壳聚糖固化单宁微球,通过二者对金属离子吸附的协同作用,提高微球对金属离子的吸附容量。实验研究表明,与原材料相比,该固化单宁微球的对金属离子的吸附容量增大,对 Cd^{2+} 的吸附容量从 0.6mmol/g 增加到 2.2mmol/g ,比原来提高了2.66倍。这表明该微球在含金属离子的废水处理中可能具有较好的应用前景。

1.2.3 吸附作用应用原理

1.2.3.1 吸附作用

吸附(adsorption)作用^[43]是两个不可混合的物质相(固体、液体或气体)之间的界面性质。它取决于界面上分子间或原子间作用力所产生的热力学性质。吸附体系由吸附剂(adsorbent)和吸附质(adsorbate)组成。吸附剂一般指固体或能够进行吸附的液体,吸附质一般指能够以分子、原子或离子的形式被吸附的固体、液体或气体。

按照吸附机理的不同,吸附作用分为物理吸附(physisorption)和化学吸附(chemisorption)两大类。其各自特点如表 1.1 所示。

表 1.1 物理吸附与化学吸附的比较

Table 1.1 Comparison of physisorption and chemisorption

	物理吸附	化学吸附
是否可逆	可逆	不可逆
吸附力	范德华力、偶极-偶极作用力、氢键	共价键、配合键或离子键
吸附热	$63\sim 84\text{ kJ/mol}$	$84\sim 126\text{ kJ/mol}$
吸附层数	单层或多层	单层
吸附速度	快	有时较慢

1.2.3.2 吸附理论模型

由于实际体系的复杂性(包括吸附质、吸附剂的多样性和各种影响因素),很难用一种吸附理论来解释各种吸附现象。这里主要介绍 Langmuir 单分子层吸附模型和 Freundlich 吸附模型。

Langmuir 吸附模型假设：①吸附热与表面覆盖度无关，即吸附热为常数。这一假设暗示吸附剂表面是均匀的，吸附分子间无相互作用。②吸附是单分子层的定位吸附。结合本文所研究的吸附原理，导出 Langmuir 公式为：

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

式中 q_e —平衡吸附量 (mmol V/g); C_e —平衡浓度 (mmol/L); $q_{\max}$ —最大吸附量 (mmol/g); b —吸附强度相关系数, $b=k_a/k_d$ (k_a —吸附速率, k_d —解吸速率)

在吸附剂是无机固体并作为催化剂时, Langmuir 吸附模型不能准确的拟合实验结果。此时可以用 Freundlich 吸附模型来解释。在吸附过程中, Langmuir 方程可表示为:

$$\log(q_e) = 1/n \log(C_e) + \log(k)$$

q_e —平衡吸附量 mg/g; C_e —平衡浓度 mg/L; k 及 $1/n$ —Freundlich 参数分别与吸附容量和吸附强度有关。

通过设计出能与吸附质具有特定相互作用的吸附剂, 就能将一定的吸附质从混合物中高选择性地分离出来, 吸附作用的这种选择性, 使其能广泛地应用在科学技术与工业生产的各个领域。而本文的选题依据也是基于这个原理, 利用胶原纤维固化杨梅单宁对某些金属离子具有特殊吸附能力, 通过吸附作用实现从复杂的混合金属离子中对特定金属离子的选择性吸附来达到对特定金属离子的分离、提取和富集。另外, 这两个理论模型在后文中还有叙述, 故在此不在赘述。

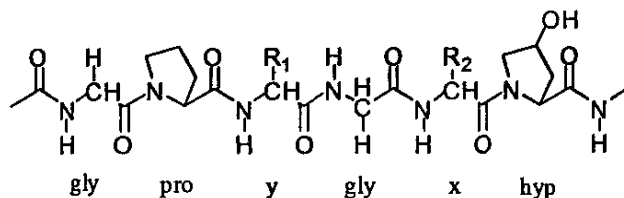
1.2.4 前期研究工作

1.2.4.1 胶原纤维固化单宁吸附材料的制备

(1) 胶原纤维固化单宁的原理

胶原纤维属于结构性蛋白, 主要存在于动物的骨、肌腱、软骨、皮肤及其它结缔组织中。其中, 动物皮中胶原蛋白含量在 90% 以上, 是世界上资源量最大的可再生动物生物质资源。高等动物中的胶原主要为 I 型胶原, 其分子是由三条 α 多肽链组成的三股螺旋体, 每条肽链的氨基酸排列顺序为 $(\text{Gly-X-Y})_{100-400}$, 其中 Gly 是甘氨酸, X 通常为脯氨酸, Y 有时为羟脯氨酸。各螺旋体的肽基间形成的氢键将三条螺旋体连接在一起, 多个胶原分子自装配

形成胶原纤维^[44], 图 1.3 为 I 型胶原的分子结构简图。



collagen type I

图 1.3 I 型胶原的分子结构简图

Fig.1.3 Diagram of molecule structures of collagen type I

胶原纤维传统上主要用于制革工业。由此我们得到启示, 动物皮有可能用来作为单宁固化的底物制备固化单宁。同时, 胶原纤维含有许多功能基团, 包括 $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CONH}_2$ 和 $-\text{CONH}-$, 这类天然高分子材料特殊的化学结构和超分子结构是许多合成高分子材料无法比拟的。但在制革化学中, 单宁与胶原纤维以氢键结合, 单宁会被水和有机溶剂溶出, 因此, 按制革植鞣工艺得到的固化单宁仍不能解决单宁的水溶性问题, 解决问题的关键是在胶原纤维—单宁之间形成共价交联。

研究表明, 缩合类单宁分子中 A 环的 6 位和 8 位具有较高的亲核反应活性, 易于发生亲电取代反应。因此, 在醛类化合物的作用下可使单宁和胶原侧链的氨基之间形成共价交联。本课题组已有的研究表明, 采用双官能团醛类交联剂可将缩合类单宁固化在胶原纤维上, 从而制备出耐水及有机溶剂的固化单宁吸附材料, 固化原理如图 1.4 所示。

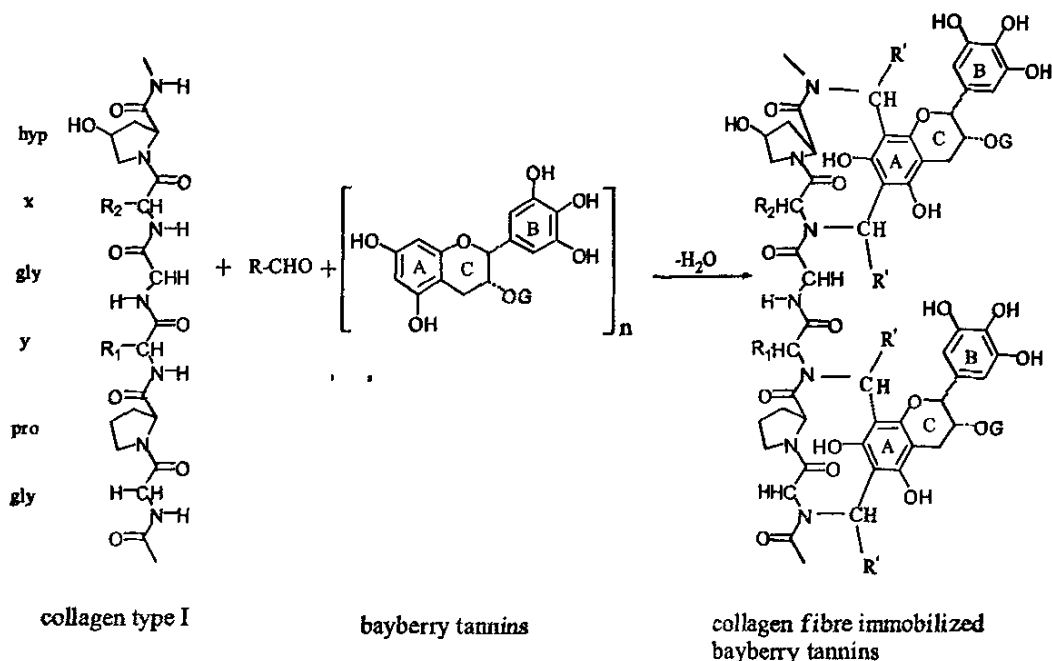


图 1.4 胶原分子与杨梅单宁的醛胶联反应图

Fig.1.4 The scheme of the cross-linking reactions between collagen type I and bayberry by aldehyde

(2) 胶原纤维固化单宁的制备

本课题组已经建立了胶原纤维及胶原纤维固化单宁吸附材料的制备方法^[45-46]。胶原纤维的制备：以牛皮为为原料，主要包括原料皮的清洗、碱处理、剥皮、脱碱、缓冲液处理、脱水、干燥及研磨。

胶原纤维固化单宁的制备：将制备的胶原纤维 15g、单宁 9g 加入 400mL 蒸馏水中，25℃下反应 24h；反应物经过过滤并洗涤后，放入 300mL 浓度为 20g/L 的戊二醛水溶液中，调节 pH 值至 6.4-6.6，在 25℃下反应 1 h，然后在 50℃下反应 4 h；反应物用蒸馏水洗涤后在 60℃下真空干燥 12 h 即得固化单宁。

1.2.4.2 胶原纤维固化单宁吸附材料对多种金属离子的吸附

作者课题组研究表明，可利用单宁与蛋白质结合的特性，通过醛交联反应，将杨梅单宁固化在皮胶原纤维上，制备成胶原纤维固化单宁吸附材料。这种材料对水体中多种重金属离子，如 Pb(II)、Hg(II)、Pt(IV)和 Pd(IV) 等具有较大的吸附容量^[46-47]，特别是对 Cu(II)、Au(III)、U(VI)、Th(IV)等离子吸附能力

最强^[48-51]而且,对不同金属离子的吸附机理也有明显差别,如对于简单金属阳离子 Pb(II)、Cd(II)和 Cu(II)等,单宁主要以邻位二酚羟基与金属离子形成五元螯合物,实现对它们的吸附^[3-4];而对于氧化能力较强的高价金属离子如 Mn(VII)、Cr(VI)、Au(III)、Pt(IV)和 Pd(IV),在吸附过程中则主要发生了氧化还原反应^[47,50,52]。已有文献报道,单宁可以将 Au(III)、V(V)、Cr(VI)和 Mn(VII)还原为单质 Au、V(IV)、Cr(III)和 Mn(II)^[53-55]。

1.3 本文研究内容和意义

本文将以吸附能力较强的胶原纤维固化杨梅单宁为吸附材料,较系统的研究其对 Mo(VI)和 V(V)的吸附特性和规律。研究考察包括温度、酸度(pH 值)及初始浓度等因素对吸附容量的影响;同时还研究了吸附剂对金属的吸附等温线、吸附动力学、固定床吸附动力学及吸附剂的解吸性能;另外,本文还研究了固化杨梅单宁对金属离子的选择性吸附特性,目的是探索该吸附材料在分离提纯领域的应用价值。最后,根据大量的实验数据分析,得出了 Mo(VI)和 V(V)各自不同的吸附机理,这不仅可以丰富单宁化学的内容,而且对完善固化单宁对金属离子的吸附理论也具有重要的科学意义。

参考文献

- [1] 我国钼金属资源概况[J], 矿业快报. 2003 (3): 53
- [2] Zhou D H, Ma D, Liu X C, et al. A simulation study on the adsorption of molybdenum species in the channels of HZSM-5 zeolite[J]. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2001, 168 (1-2): 225-232.
- [3] J.M.Beusen, B.Neven. Toxicity of vanadium to different freshwater organisms[J]. Bull Environ Contam Toxicol. 1987, 39: 194-201.
- [4] 刘崇志. 趣谈化学元素(四) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992, 34-39.
- [5] P.Holloway, T.H.Etsell. Recovery of vanadium from oil sands fly ash[J]. Proceedings of the International Symposium on Vanadium. 2002, 14(8): 227-242.
- [6] R.R.Moskalyk, A.M.Alfantazi. Processing of Vanadium: a review[J]. Minerals Engineering. 2003, 16: 793-805.
- [7] N.Seko, M.Tamada, F.Yoshii. Current status of adsorbent for metal ions with radiation

- grafting and cross-linking techniques[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (B).2005,231:244-253.
- [8] I.Takagi, N.Matsubara, M.Akiyoshi, et al. Deuterium trapping near vanadium surface bombarded with hydrogen ions[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (B).2005,232: 327-332.
- [9] L.Minelli, E.Veschetti, S.Giammanco, et al. Vanadium in Italian waters: monitoring and speciation of V(IV) and V(V)[J]. Microchemical Journal.2000, 67:83-90.
- [10] L.J.Aleman, M.A.Larrubia, J.M.Blasco. A new use of boiler ash: recovery of vanadium as a catalytic VPO system[J]. Sci.1998,77(15):1735-1740.
- [11] Che R R. The treatment of wastewater containing molybdenum ion by ion exchange [J]. 1994, 10(2) : 180-184
- [12] Kersch C, Ortiz S P, Woerlee G F, et al. Leachability of metals from fly ash: leaching tests before and after extraction with supercritical CO₂ and extractants[J]. Hydrometallurgy, 2004, 72 (1-2) : 119-127.
- [13] Alamdadari E K, Sadrnezhaad S K. Thermodynamics of extraction of MoO₄²⁻ from aqueous sulfuric acid media with TBP dissolved in kerosene[J]. Hydrometallurgy, 2000, 55: 327-341.
- [14] 马建标, 黄文强. 吸附分离功能高分子材料的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001, 103-145.
- [15] Chang H L, Huang C P, Chang P C. The adsorption of benzene and methylethylketone onto activated carbon: thermodynamic aspects[J]. Chemosphere, 2002, 46: 143-152.
- [16] Gomez-Serrano V, Macias-Garcia A. Adsorption of mercury, cadmium and lead from aqueous solution on heat-treated and sulfurized activated carbon[J]. Water Research,1998, 32(1): 1-4.
- [17] Yang W B, Li A M, Zhang Q X, et al. Adsorption of 5-sodiumsulfoisophthalic acids from aqueous solutions onto acrylic ester polymer YWB-7 resin[J]. Separation and Purification Technology, 2005, 46: 161-167.
- [18] Bai X, Liu B, Yan J. Adsorption behavior of water-wettable hydrophobic porous resins based on divinylbenzene and methyl acrylate[J]. Reactive and Functional Polymers, 2005, 63: 43-53
- [19] Chojnacki A, Chojnacka K, Hoffmann J, et al. The application of natural zeolites for

mercury removal: from laboratory tests to industrial scale[J]. Minerals Engineering, 2004, 17: 933-937.

[20] 张永峰, 徐振良. 重金属废水处理最新进展[J]. 工业水处理, 2003, 23 (6) : 1-5

[21] 罗希权. 基于表面活性剂的膜分离技术[J]. 日用化学工业, 1999, 3, 23-26

[22] 于萍, 任月明, 张密林. 处理重金属废水技术的研究进展[J], 环境科学与管理, 2006, 31(7): 103-108

[23] 刘守新, 孙承林, 金属离子的光催化去除研究进展[J], 化学通报, 2004, 12: 898-903

[24] 张清明, 艾南山, 徐帅等. 含钒废水的处理现状及发展趋势[J]. 科技情报开发与经济, 2007, 17(2): 142-143.

[25] Shi Bi, Di Ying. Plant Polyphenol [M]. Beijing: China Science Press, 2000

[26] 秦小玲, 刘艳红. 植物单宁在水处理中的研究和应用[J]. 工业水处理, 2006, 26 (3) : 8-11

[27] 李琳, 冯易君, 谢家理, 等. 橡胶单宁去除水中有毒重金属离子的研究[J]. 环境工程, 1997, 15(5) : 14 - 16.

[28] 张力平, 孙长霞, 江明开. 落叶松单宁净化有毒金属离子的研究[J]. 林产工业, 2004, 31(2) : 32 - 34.

[29] 石碧, 狄莹. 植物多酚[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 186, 199 -215

[30] 孙达旺. 栲胶生产工艺学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1997: 9 -10, 233 - 242.

[31] Ssantana J L. Simultaneous metal adsorption on tannin resins[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear chemistry, 2002, 25 (3) : 467 - 471.

[32] 张力平, 孙长霞. 植物单宁改性树脂吸附机理的研究[J]. 2006, 28(4): 6-11.

[33] HE B L , HUANG W Q. Ion exchange and adsorption resin [M]. Shanghai : Shanghai Scientific and Technological Education Publishing House , 1992 : 822159.

[34] ZHANG L P , SUN C X, JIANG M K. Study on removal of toxic metal ions by Larix tannin [J]. China Forest Products Industry , 2004 ,31 (2) :322234.

[35] ZHANG L P, SUN C X, LI J Q , et al . The present conditions and development trend of plant polyphenols research[J]. Scientia Silvae Sinicae , 2005 , 41(6) : 15722162.

[36] LIU J , ZHANG L P , CHEN J. Development of macroporous adsorption resin immobilized tannin [J]. China Forest Products Industry , 2006 , 33(1) : 262228.

[37] XIAO L , GONG J S , YAO J M, et al . Study on tannase immobilization and its characters [J]. Chinese Journal of Pharmaceuticals , 2003 , 34(11) :549-552.

- [38] 孙达旺. 植物单宁化学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1995: 2 - 3, 422 - 427.
- [39] 萨卡库奇T. 利用固化的柿子丹宁吸附回收金[J]. 国外金属矿选矿, 1997, (7): 19 - 23
- [40] Graciela P, Juanita F, Jaime B. Removal of metal ions by modified pinus radiata bark and tannins from water solutions [J]. Water Research, 2003, 37: 4974 - 4989.
- [41] Xin - Min Zhan, Xuan Zhao. Mechanism of lead adsorption from aqueous solutions using an adsorbent synthesized from natural condensed tannin[J]. Water Research, 2003, 37: 3905 - 3912.
- [42] Ichiro C, Tetsuya T, TakaoM, et al. Immobilized tannin —— a novel adsorbent for protein and metal ion [J]. Enzyme Microb Technol, 1986, 8: 130 - 136.
- [43] Huang W Q, Li C X. Adsorption separation materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 1-6
- [44]W. Friess. Collagen-biomaterial for drug delivery[J]. European J. Pharmaceutics and Biopharmaceutics.1998, 45:113-136.
- [45] 廖学品, 邓惠, 陆忠兵等. 胶原纤维固化单宁及其对 Cu^{2+} 吸附[J]. 林产化学与工业, 2003, 23: 11-16
- [46]Ma Hewei, Liao Xuepin, Wang Ru,et al. Immobilized of tannin on collagen fiber membrane and its adsorption to $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Hg}(\text{II})$ in aqueous solution[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2005, 56 (10): 1907-1911
- [47]Wang R, Liao X P, Shi B. Adsorption behaviors of $\text{Pt}(\text{II})$ and $\text{Pd}(\text{II})$ on collagen fiber immobilized bayberry tannin[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44(12): 4221-4226
- [48] Liao X P, Lu Z B, Zhang M N, et al. Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ from aqueous solution by tannins immobilized on collagen[J]. Journal of Chemistry Technology and Biotechnology, 2004, 79: 335-342.
- [49] Liao X P, Deng H, Lu Z B, et al. Collagen immobilized myrica rubra tannin and its adsorption for UO_2^{2+} [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2003, 19(5): 407-415
- [50] Liao X P, Zhang M N, Shi B. Collagen-fiber-immobilized tannins and their adsorption of $\text{Au}(\text{III})$ [J]. Industry Engineering Chemistry Research, 2004, 43: 2222-2227
- [51] Liao X P, Li L, Shi B. Adsorption recovery of thorium(IV) by *myrica rubra* tannin and *larch* tannin immobilized onto collagen fibers[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, 79(4): 335-342.

- [52] Chang Wenbao, Li Kean. Brachylogy Analytical Chemistry Enchiridion[M]. Beijing: Beijing University Press, 1981: 182-200
- [53] Palma G, Freer J, Baeza J. Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions[J]. Water Research, 2003, 37: 4974-4980
- [54] Babic B M, Milonjic S K, Polovina M J. Adsorption of zinc, cadimium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth[J]. Carbon, 2002, 40 (7):1109-1115
- [55] Nakajima A, Baba Y. Mechanism of hexavalent chromium adsorption by persimmon tannin gel[J]. Water Research, 2004, 38: 2859-2864

第二章 胶原纤维固化杨梅单宁对 Mo(VI)的吸附特性研究

2.1 引言

钼是一种重要工业元素, 尤其作为催化剂, 广泛地应用于有机合成。钼还大量应用在铁、钢、不锈钢及某些钴基、镍基和钛合金中, 以增强硬度和耐腐蚀性能^[1]。钼具有重要的生物活性, 是动植物代谢中的基本元素^[2]。但钼对动物有微毒, 长期摄入过多, 会造成生长不良、贫血、厌食和运动失调等不良症状。美国环保署规定, 饮用水中钼的允许量为 10-70 $\mu\text{g/L}$, 用于农业灌溉水中最高允许钼含量为 50 mg/kg ^[3], 因此, 控制水体中 Mo(VI)含量是非常必要的。

目前从水体中分离、提纯和富集钼的方法主要包括: 溶剂萃取法^[2]、二氧化碳超临界萃取法^[4]和吸附法。其中吸附法是脱除低浓度金属离子的有效方法之一。它所用的吸附剂主要包括化学修饰的壳聚糖^[5]、 Al_2O_3 和 TiO_2 ^{[6][7]}、Pt(111) 电极^[8]以及活性炭^[9]等。

本章研究胶原纤维固化杨梅单宁对 Mo(VI)的吸附特性, 包括 pH、温度对吸附平衡的影响, Mo(VI)的吸附动力学和吸附-解吸特性, 同时研究在 Mo(VI)-Ni(II)、Mo(VI)-Cu(II) 和 Mo(VI)-Re(VII)二元混合溶液中, 固化杨梅单宁对 Mo(VI)的选择性-吸附性能。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料和仪器

固化杨梅单宁吸附材料按本文1.2.2.1的方法进行^[13]。立式全温振荡培养箱(太仓华美生化仪器, HZQ - F160型), 自动部分收集器(上海青浦沪西仪器厂, BS - 100A型), 恒流泵(上海青浦沪西仪器厂, HL - 2S型), 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 ICP - AES (美国PE公司, ARL - 3410 型), 酸度计(上海精密科学仪器有限公司, pHs - 25型)。

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 、 NiCl_2 、 CuSO_4 、 NH_4ReO_4 及其它试剂均为分析纯。

2.2.2 实验方法

2.2.2.1 pH 值对吸附容量的影响

将 0.100 g 固化杨梅单宁放入 100 ml, 初始浓度为 1.042 mmol Mo/L 的

(NH₄)₂MoO₄ 溶液中, 用 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L HCl 将溶液的 pH 值分别调至 2.0、3.0、4.0、5.0 和 6.0, 在 303K 下振荡吸收 24h, 分析吸附后溶液中的 Mo(VI)含量, 计算吸附容量 (以每克吸附剂吸附金属离子的毫摩尔数表示, 以下同)。

2.2.2.2 吸附平衡

方法同 1.2.1, 溶液的 pH 值调至 2.0, 溶液中 Mo(VI)的初始浓度分别为 0.208, 0.417, 0.625, 0.834 和 1.042 mmol/L。

2.2.2.3 吸附动力学

将 0.100 g 固化杨梅单宁放入 100 ml、Mo(VI)的初始浓度为 1.042 mmol/L、pH=2.0 的 (NH₄)₂MoO₄ 溶液中。分别在 303K、313K 和 323K 下振荡吸附, 按一定时间间隔取样, 分析溶液中 Mo(VI)的含量。

2.2.2.4 解吸实验

将四份 0.100 g 吸附剂分别放入 100 ml, pH=2.0, 初始浓度均为 1.042mmol/L (NH₄)₂MoO₄ 溶液中, 在 303K 下振荡吸附 24h。过滤后, 再将吸附剂分别放入 100 ml 0.02 mol/L EDTA、0.02 mol/L 柠檬酸、0.1mol/L Na₂HPO₄ 和 0.1 mol/L NaHCO₃ 溶液中, 在 303K 下振荡解吸 24h, 将吸附剂取出, 用蒸馏水洗至中性。按照以上实验方法, 重复进行三次吸附-解吸实验, 测定每次吸附后溶液中 Mo(VI)浓度, 计算吸附量。

2.2.2.5 二元混合溶液中 Mo(VI)的选择性吸附

在一些低品级钼矿湿法冶炼混合溶液中, 主要含有 Mo(VI)、Fe(III)、Mn(II) 和 Al(III), 而在一些以 Mo(VI)为活性成分的催化剂中, 如 WN298 和 KF842, 还含有 Ni(II)、Cu(II)和 Re(VII)^[14], 而在酸性条件下, 固化杨梅单宁对 Ni(II)、Cu(II)、Re(VII)、Al(III)、Mn(II)和 Fe(III)的吸附量很低, 因此固化杨梅单宁可望用于 Mo(VI)、Fe(III)、Mn(II)和 Al(III)四元混合溶液以及 Mo(VI)-Ni(II)、Mo(VI)-Cu(II)和 Mo(VI)-Re(VII)二元混合溶液中 Mo(VI)的分离和提取。

(1) 二元混合溶液中 Mo(VI)的选择性吸附

Mo(VI)-Ni(II)、Mo(VI)-Cu(II)和 Mo(VI)-Re(VII)二元混合溶液体积为 100mL, 每种离子的初始浓度均为 50.0 mgM/L (M-代表金属离子, 以下同), 实验方法同 2.2.2.1。

(2) 四元混合溶液中 Mo(VI)的选择性吸附

在研究温度的影响时, Mo(VI)、Fe(III)、Mn(II)和 Al(III)混合溶液体积为 100mL, 各金属离子的浓度分别为 50.0mgM/L, 温度分别为 303K、313K 和 323K, 实验方法同 2.2.2.1。

在研究初始浓度的影响时 Mo(VI)、Fe(III)、Mn(II)和 Al(III)混合溶液体积为 100mL, 其中 Fe(III)、Mn(II)和 Al(III) 的浓度均为 50.0mgM/L, Mo(VI)的浓度分别为 10.0、20.0、30.0、40.0 和 50.0mg/L, 实验方法同 2.2.2.1。

2.2.2.6 固化杨梅单宁吸附 Mo(VI)前后的红外光谱分析

在室温下分别将固化杨梅单宁吸附 Mo(VI)前后的样品与 KBr 混合研磨, 压片, 用傅立叶红外光谱仪 (Bio-Rad FTIR Model FTS135) 进行红外光谱分析。

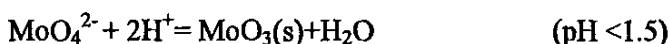
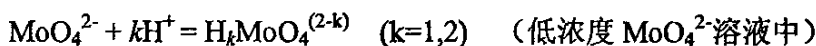
2.2.2.7 金属离子浓度测定

用等离子体发射光谱仪(ICP-AES, Perkin-Elmer Optima 2100DV, German) 测定溶液中金属离子的浓度。

2.3 结果与讨论

2.3.1 pH 值对吸附平衡的影响

pH 对吸附平衡的影响如图 1 所示。可见, pH 对吸附容量的影响较大, 随 pH 升高, 吸附容量降低, 这可能与 MoO_4^{2-} 在水溶液中发生水解聚合, 生成不同状态的离子有关。pH 对 MoO_4^{2-} 水解和聚合的影响较大, 如下式所示^[15]:



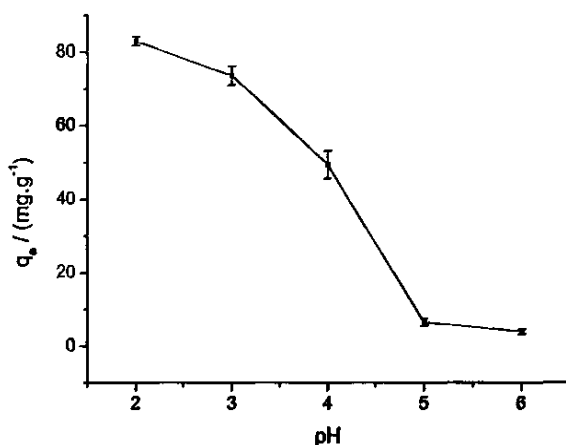


图 2.1 pH 值对固化杨梅单宁吸附 Mo(VI) 的平衡吸附量的影响

Fig.2.1 Influences of pH value on the adsorption capacity of Mo(VI) on immobilized bayberry tannin

水溶液中 Mo(VI) 的存在形态随 pH 降低, Mo(VI) 的聚合增加, 聚合离子的体积以及所带的负电荷也增加^[15]; 同时随 pH 降低, 吸附剂表面可能带有更多的正电荷, 更有利于静电结合, 导致吸附剂对 Mo(VI) 的吸附随 pH 降低而增加, 但过高或过低的 pH 值将会使 Mo(VI) 沉淀。因此, 实验中控制 pH 在 2.0- 6.0 之间。

2.3.2 吸附等温线

如图 3 所示, 当温度为 303K, pH=2.0, 初始浓度为 1.042 mmolMo/L 时, 固化杨梅单宁对 Mo(VI) 的吸附量可达 0.859mmol/g, 但温度升高, 吸附容量变化不大, 表明温度对吸附容量的影响不明显。有文献报道, 活性炭对 Mo(VI) 的吸附量为 0.876 mmol/g^[9], TiO₂ 对 Mo(VI) 的吸附量为 0.546 mmol/g^[16], 可见, 固化杨梅单宁对该种离子有较高的吸附容量。

进一步用 Langmuir 和 Freundlich 方程分析吸附平衡数据, 发现 Mo(VI) 的实验数据可以用经典的 Freundlich 方程^[17]拟合。

Freundlich 方程为:

$$\log(q_e) = 1/n \log(C_e) + \log(k) \quad (1)$$

(q_e —平衡吸附量 mg/g; C_e —平衡浓度 mg/L; k 及 $1/n$ —Freundlich 参数分别与吸附容量和吸附强度有关)。Freundlich 常数 $1/n$ 和 k 列于表 1.1 中。由表可见, $1/n$ 和 k 值随温度的变化不明显, 相关系数均大于 0.99, 说明 Freundlich 方程能很好地拟合固化杨梅单宁对 Mo(VI) 的吸附平衡。

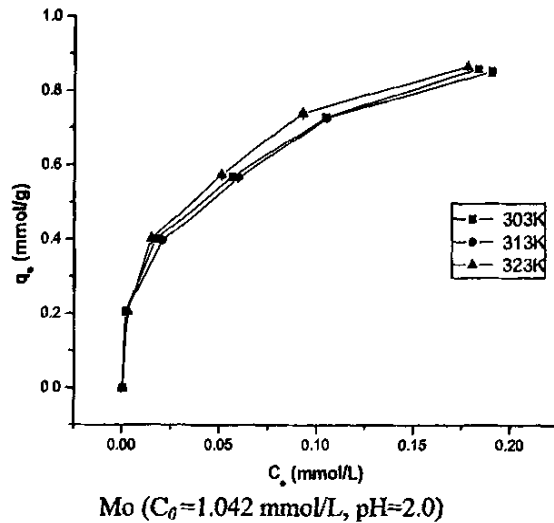


图 2.3 固化杨梅单宁对 Mo(VI) 的吸附等温线

Fig.2.3 Adsorption isotherms of Mo(VI) on immobilized bayberry tannin

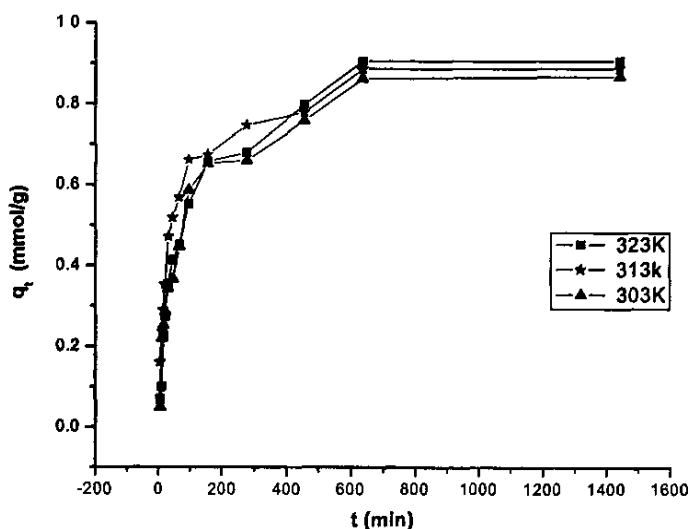
表 2.1 固化杨梅单宁吸附 Mo (VI) 的 Freundlich 参数

Table 2.1 Freundlich parameters of Mo(VI) on immobilized bayberry tannin

温度(K)	$1/n$	k	相关系数 R^2
303	0.347 ± 0.027	3.48 ± 0.053	0.993 ± 0.005
313	0.282 ± 0.017	3.54 ± 0.041	0.993 ± 0.003
323	0.304 ± 0.024	3.51 ± 0.059	0.997 ± 0.001

2.3.3 吸附动力学

通过对实验数据分析发现, 固化杨梅单宁对 Mo(VI) 的吸附速率开始较快, 随着吸附的进行逐渐趋于平衡。从图 4 可得, 固化单宁对 Mo(VI) 的吸附时间约为 600min 时基本达到平衡。



Mo ($c_0 = 1.042 \text{ mmol/L}$, $\text{pH} = 2.0$)

图 2.3 固化杨梅单宁对 Mo(VI)的吸附动力学

Fig.2.3 Adsorption kinetics of Mo (VI) on immobilized bayberry tannin

同时通过分析发现, 固化杨梅单宁吸附 Mo(VI)的动力学可以用拟二级速率方程来描述^[18]:

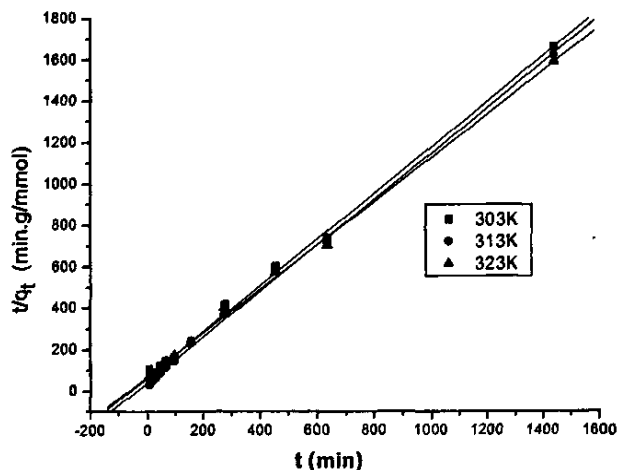
$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

(其中: k 为拟二级速率常数, $\text{g} / \text{mg} \cdot \text{min}$, q_e 为平衡吸附量, mg / g , q_t 为时间 t 时吸附量, mg / g)

经变形处理后得方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

由图 5 所示, 拟二级速率方程与实验数据吻合得很好。通过 t/q_t 对 t 作图为一 直线, 由直线的截距和斜率计算得到 k 和 q_e 。固化杨梅单宁吸附 Mo(VI) 的动力学参数列于表 2 中。可见, 拟二级速率方程可以很好地描述固化杨梅单宁对 Mo(VI)的吸附动力学, 并且由拟二级速率方程计算得到的平衡吸附量与实测值相差较小, 误差在 $\pm 5\%$ 以内。



Mo ($c_0 = 1.042 \text{ mmol/L}$, $\text{pH} = 2.0$)

图 2.4 拟二级速率方程拟合固化杨梅单宁对 Mo(VI)的吸附动力学

Fig.2.4 Pseudo-second-order model fitting adsorption kinetics of Mo(VI) on immobilized bayberry tannin

表 2.2 固化杨梅单宁吸附 Mo(VI)的动力学参数

Table 2.2 The adsorption kinetics parameters of Mo(VI) on immobilized bayberry tannin

温度 (K)	$k_2 \times 10^2$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	Calc. q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Exp. q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Error% ^{a)}	相关系数 R^2
303	1.71	86.40	83.30	-3.82	0.999
313	2.71	86.90	85.20	-2.03	0.999
323	1.52	91.00	87.00	-4.65	0.999

a) Error = (Exp. q_e - Calc. q_e) / Exp. q_e × 100%

2.3.4 解吸实验

如图 2.5 所示, 通过三次静态吸附-解吸实验, 发现用 0.02 mol/L EDTA 作解吸液, 固化杨梅单宁解吸后对 Mo(VI)的吸附容量没有显著变化, 说明 0.02 mol/L EDTA 能很好地使吸附剂再生, 并且循环使用; 而用 0.02 mol/L 柠檬酸, 0.1 mol/L Na_2HPO_4 及 0.1 mol/L NaHCO_3 溶液均不能使吸附的 Mo(VI)完全解

吸。这可能是因为：一方面 EDTA 呈弱碱性，能改变吸附剂表面电荷性质，让吸附剂表面带负电荷，使通过静电相吸的 $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ 、 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 、 $\text{Mo}_7\text{O}_{24-n}(\text{OH})_n^{(6-n)}$ ^[14]等离子解吸；另一方面，由于 EDTA 具有很强的配位能力，可以取代单宁分子中的羟基而与 Mo(VI) 配位，从而使通过配位键与固化杨梅单宁结合的 Mo(VI) 解吸。所以固化杨梅单宁用 EDTA 溶液解吸后再吸附，吸附容量基本不变。

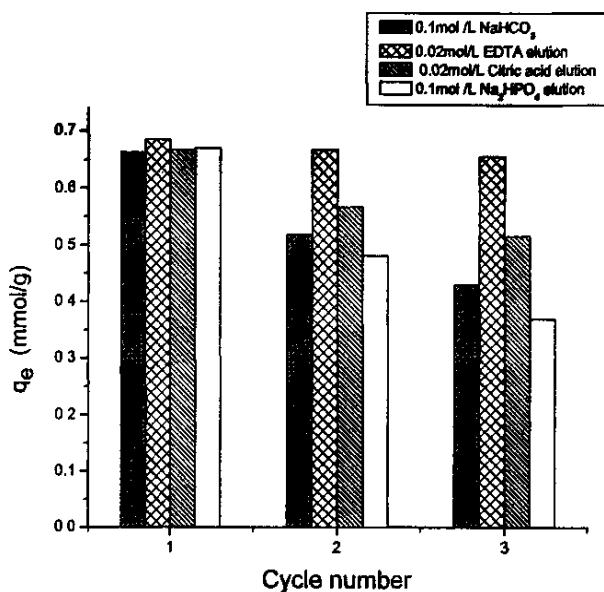


图 2.5 三次循环解吸后固化杨梅单宁对 Mo(VI) 吸附量的变化

Fig 2.5 Adsorption capacity changes of Mo(VI) on the immobilized bayberry tannin after adsorption by different agents

2.3.5 固化杨梅单宁对 Mo(VI) 的选择性吸附

二元混合溶液中 Mo(VI) 的选择性吸附如表 2.3 所示，在 Mo(VI)-Ni(II)、Mo(VI)-Cu(II) 和 Mo(VI)-Re(VII) 二元混合溶液中，固化杨梅单宁对 Mo(VI) 的吸附率均大于 95%，而对 Ni(II)、Cu(II) 和 Re(VII) 的吸附率均低于 5%。可见在酸性条件下 (pH=2.0)，固化杨梅单宁能用于 Mo(VI)-Ni(II)、Mo(VI)-Cu(II) 和 Mo(VI)-Re(VII) 二元混合溶液中 Mo(VI) 的选择性吸附。

表 2.4 为 Mo(VI)、Fe(III)、Mn(II) 和 Al(III) 四元混合溶液中 Mo(VI) 的吸附特性，当温度为 303K 时，固化杨梅单宁对 Mo(VI) 的吸附量为 43.4mg/g，而对其它金属离子的吸附量小于 4.0mg/g，表明固化杨梅单宁对 Mo(VI) 具有明显的

吸附选择性。同时随温度的升高，Mo(VI)的吸附量增加，而对其它三种金属离子的吸附量没有明显变化，因此，高温更有利于 Mo(VI)的选择性吸附。

表 2.3 二元混合溶液中 Mo(VI)、Ni(II)、Cu(II)和 Re(VII)的吸附率和吸附量

Table 2.3 Adsorption extent and capacities of metal ions in duality mixture solution

混合 溶液	温度 (K)	Mo(VI) q_e^a , 吸附率% ^{b)}	Ni(II) q_e , 吸附率%	Cu(II) q_e , 吸附率%	Re(VII) q_e , 吸附率%
Mo(VI)	303K	48.1, 96.2	0.6, 1.2	-	-
-Ni(II)	313K	47.9, 95.8	1.5, 2.9	-	-
	323K	48.1, 96.2	0.3, 0.7	-	
Mo(VI)	303K	48.3, 96.6		2.2, 4.4	
-Cu(II)	313K	48.5, 97.0	-	1.4, 2.8	-
	323K	47.8, 95.6	-	0.4, 0.8	-
Mo(VI)	303K	48.7, 97.4	-	-	0.6, 1.2
-Re(VII)	313K	48.5, 97.0	-	-	2.5, 5.0
	323K	48.5, 97.0	-	-	1.4, 2.7

a) q_e 的单位为 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

b) (初始浓度-平衡浓度) / 初始浓度 $\times 100\%$

表 2.4 混合溶液中 Mo(VI) 的吸附量随温度的变化

Table 2.4 Adsorption capacity of Mo(VI) in mixture solution at different temperatures

温度(K)	q _e (mg/g)							
	Mo(VI) ^{a)} , 吸附率% ^{b)}		Fe(III), 吸附率%		Mn(II), 吸附率%		Al(III), 吸附率%	
303K	43.4,	86.8	0.3,	0.6	1.0,	2.0	3.7,	7.4
313K	46.2,	92.4	0.5,	1.0	0.2,	0.4	3.2,	6.4
323K	48.7,	97.4	0.1,	0.2	1.0,	2.0	3.4,	6.8

a) q_e 的单位为 mg · g⁻¹

b) (初始浓度-平衡浓度) / 初始浓度×100%

2.3.6 Mo(VI)的浓度对竞争性吸附的影响

Mo(VI)、Fe(III)、Mn(II)和 Al(III)四元混合溶液中 Mo(VI)的初始浓度对吸附选择性的影响如图 2.6 和表 2.5 所示。在不同 Mo(VI)初始浓度的四元混合溶液中, 固化杨梅单宁对 Mo(VI)的吸附量远远大于其它金属离子, 当 Mo(VI)的初始浓度为 10.0mg/L 时, 吸附剂对 Mo(VI)的吸附率达到 97.6%, 而对 Fe(III)、Mn(II)和 Al(III)的吸附率分别为 1.9%、4.2%和 7.1%; 而当 Mo(VI)的初始浓度为 50.0mg/L 时, 吸附剂对 Mo(VI)的吸附率为 86.9%, 而对 Fe(III)、Mn(II)和 Al(III)的吸附率分别为 0.5%、2.0%和 7.4%。除 Al(III)外, 随 Mo(VI)的初始浓度的增加, Fe(III)和 Mn(II)的吸附率逐渐降低。

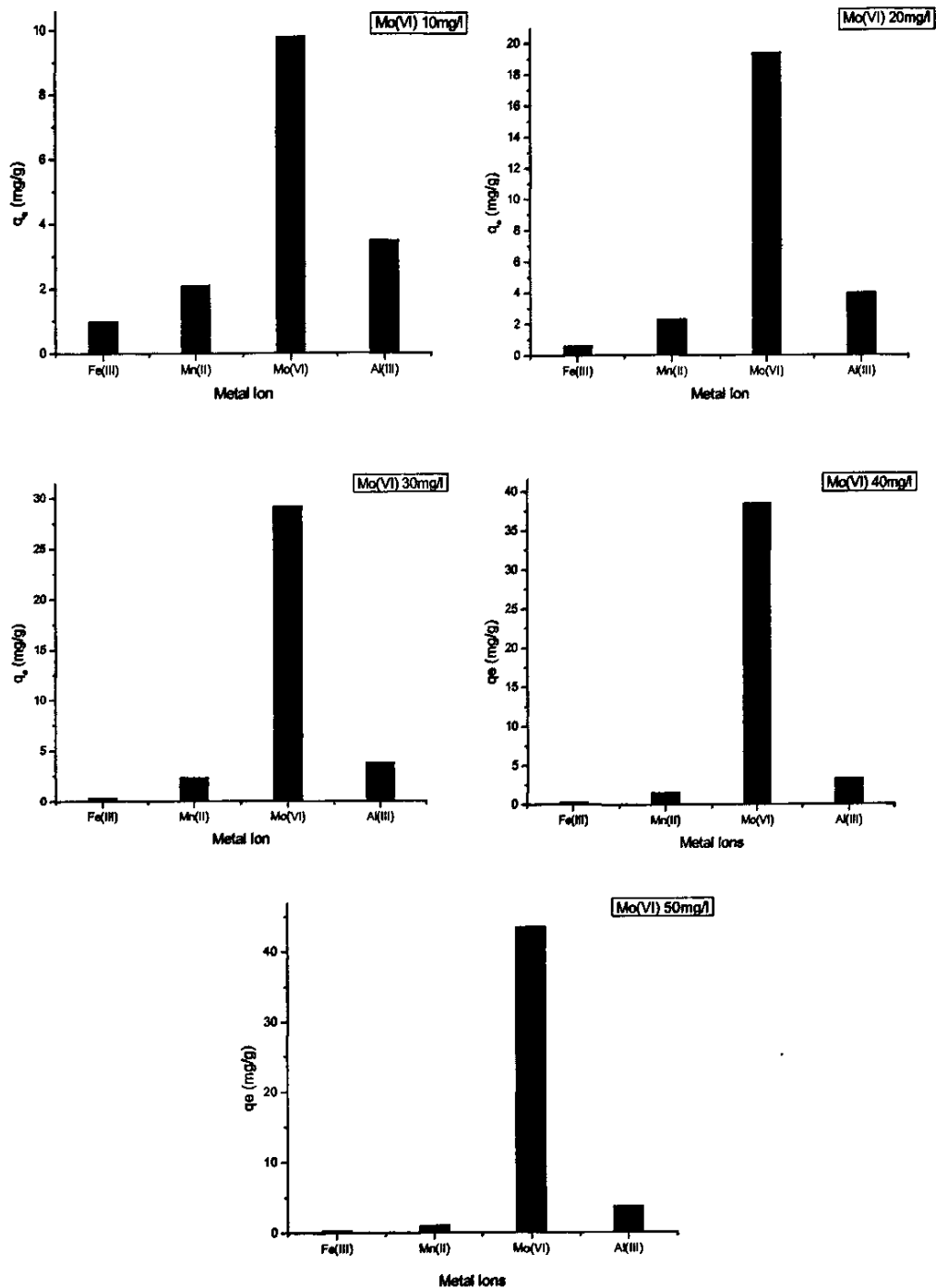


图 2.6 Mo(VI)的浓度对金属离子在固化杨梅单宁上吸附容量的影响

Figure.2.6 Effect of concentration of Mo(VI) on adsorption capacities of metal ions on

immobilized bayberry tannin

表 2.5 Mo(VI)、Fe(III)、Mn(II)和 Al(III)四元混合溶液中 Mo(VI)的初始浓度对吸附选择性的影响

Table 2.5 Influence of initial concentration of Mo(VI) on selective adsorption of Mo(VI) from Mo(VI)-Fe(III)-Mn(II) -Al(III) mixture solution

Mo(V)	q_e (mg/g)				吸附率 (%)			
	Mo(VI)	Fe(III)	Mn(II)	Al(III)	Mo(VI)	Fe(III)	Mn(II)	Al(III)
10.0	9.8	1.0	2.1	3.5	97.6	1.9	4.2	7.1
20.0	19.4	0.6	2.3	4.0	97.0	1.2	4.6	8.0
30.0	29.1	0.3	2.3	3.8	96.9	0.7	4.7	7.5
40.0	38.5	0.3	1.5	3.3	96.3	0.5	3.0	6.6
50.0	43.4	0.3	1.0	3.7	86.9	0.5	2.0	7.4

2.3.7 红外谱图

固化杨梅单宁吸附 Mo(VI)前后的红外谱图如图 2.7 所示, 红外光谱所对应基团列于表 2.6 中。由分析可知, 在吸附 Mo(VI)之后, 仅在 898.94cm^{-1} 处出现了新的特征峰,表明单宁上形成了新基团 ($\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$) ^[20], 而图中表征 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰的(a) 3398.54cm^{-1} 和(b) 3391.94cm^{-1} , 芳烃的骨架振动吸收带 (a) 1648.84cm^{-1} 、 1534.59cm^{-1} 、 1450.12cm^{-1} 、 1230.89cm^{-1} , 及表征 $\text{C}-\text{H}$ ($-\text{CH}_2-$) 伸缩振动峰 2931.32cm^{-1} 、 $\text{C}-\text{H}$ ($-\text{CH}_3$) 的特征峰 1336.04cm^{-1} , $\text{C}-\text{O}$ 特征峰的 1082.73cm^{-1} , 1033.50cm^{-1} 等在吸附前后只有微小的变化, 说明在固化杨梅单宁吸附剂表面, Mo(VI)与单宁结构中苯环上的邻位羟基形成螯合, 并没有新的物质生成。因此, 吸附过程中没有发生氧化还原反应, 只是 Mo(VI)与单宁邻位羟基发生了螯合反应。

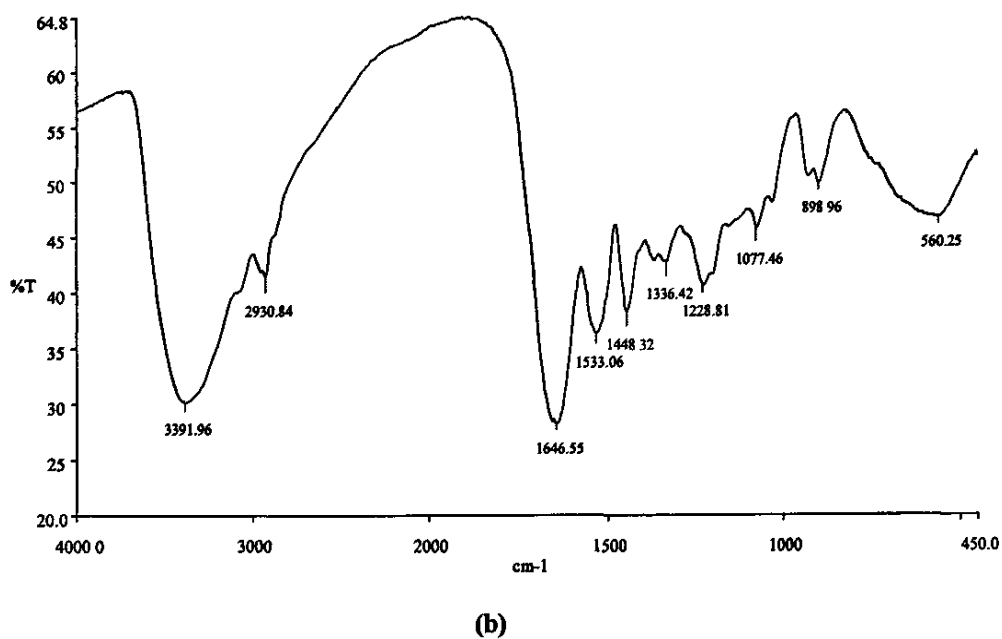
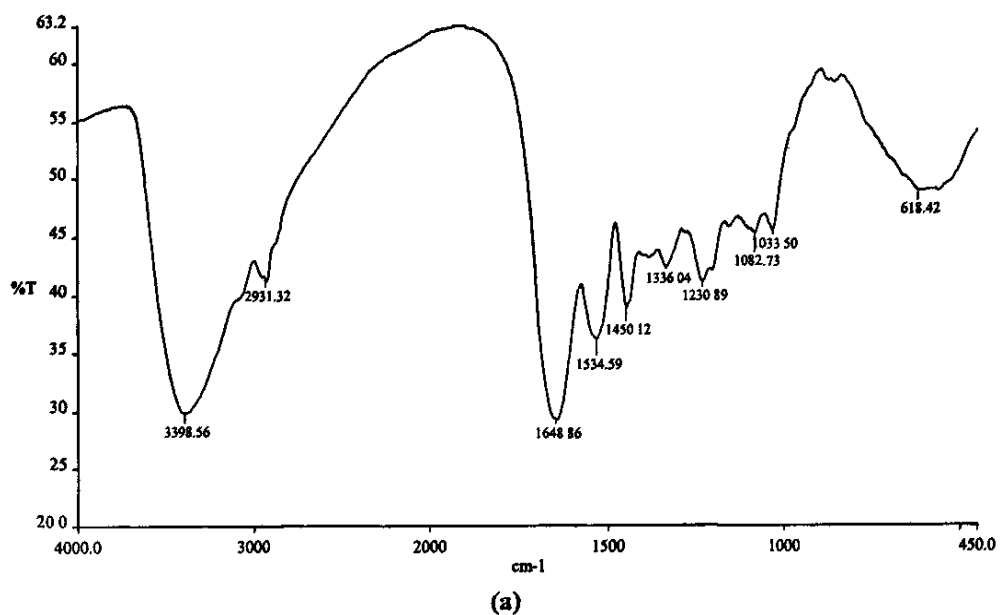
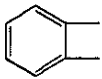


图 2.7 固化杨梅单宁吸附 Mo(VI) 前后的红外光谱图 (a) 吸附前 (b) 吸附后
 Fig.2.7 FTIR spectra of (a) immobilized bayberry tannin and (b) Mo(VI) absorbed immobilized bayberry tannin

表 2.6 固化杨梅单宁吸附 Mo(VI)前后红外光谱峰归属

Table 2.6 Assignments of FTIR adsorption peaks of immobilized bayberry tannin before and after adsorption of Mo(VI)

波 数 (cm^{-1})			
吸附前	吸附后	归 属	
3398.54	3391.94	—OH (H_2O) 的伸缩振动 ^[21]	
2931.32	2930.84	C—H (—CH ₂ —)伸缩振动 ^[21]	
1648.84、1534.59、1450.12、	1646.55、1533.06、	C=C()伸缩振动 ^[21]	
1230.89	1448.32、1228.81		
618.42	560.25	 伸缩振动 ^[21]	
1336.04	1336.42	C—H (—CH ₃ —)伸缩振动 ^[21]	
1082.73、1033.50	1077.46	C—O (—CH ₂ —OH) ^[21]	
无	898.94	O—Mo—O 伸缩振动 ^[21]	

2.4 结论

当温度为 303K, pH=2.0, 初始浓度为 1.042 mmolMo/L 时, 固化杨梅单宁对 Mo(VI)的吸附量为 0.859mmol/g, 温度对吸附量的影响不明显。用 Freundlich 方程可以很好地拟合固化杨梅单宁对 Mo(VI)的吸附平衡。

pH 对吸附容量的影响较大, 随 pH 升高, 吸附容量降低, 这可能与 MoO_4^{2-} 在水溶液中发生水解聚合, 生成不同状态的离子有关。

拟二级速率方程可以很好地描述固化杨梅单宁对 Mo(VI)的吸附动力学, 计算所得的平衡吸附量与实测值相差较小, 误差小于 $\pm 5\%$ 。

解吸实验表明, 0.02mol/LEDTA 溶液能使吸附的 Mo(VI)完全解吸下来, 吸附材料能够重复使用。

固化杨梅单宁对 Mo(VI)有较强的吸附能力, 可用于水体中低浓度 Mo(VI)的分离及脱除。在酸性条件下(pH=2.0), 固化杨梅单宁可用于二元混合金属离子 Mo(VI)-Ni(II)、Mo(VI)-Cu(II)和 Mo(VI)-Re(VII)中 Mo(VI)的富集、分离和提取, 具有重要应用价值。

另外, 红外谱图实验表明 Mo(VI)在吸附过程中有新的 O—Mo—O 键形成, 这说明 Mo(VI)可能与单宁的邻位酚羟基螯合, 形成了五元环。

参考文献

- [1] Gu Qidong, Xie Gaoyang, Song Yuan. Inorganic Chemistry Series (8), (V, Ti and Cr Group Metals)[M]. Beijing: China Science Press, 1998, 449-458.
- [2] Kersch C, Ortiz S P, Woerlee G F, et al. Leachability of metals from fly ash: leaching tests before and after extraction with supercritical CO₂ and extractants[J]. Hydrometallurgy, 2004, 72 (1-2): 119-127.
- [3] Zhou D H, Ma D, Liu X C, et al. A simulation study on the adsorption of molybdenum species in the channels of HZSM-5 zeolite[J]. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2001, 168 (1-2): 225-232.
- [4] Alamdadari E K, Sadrnezhaad S K. Thermodynamics of extraction of MoO₄²⁻ from aqueous sulfuric acid media with TBP dissolved in kerosene[J]. Hydrometallurgy, 2000, 55: 327-341.
- [5] Katsutoshi I, Kazuharu Y, Keisuke O. Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 388: 209-218.
- [6] Bourikas K, Spanos N, Lycourghiotis A. Advances in the mechanism of deposition of MoO₄²⁻ and Mo₇O₂⁶⁻ species on the surface of titania consisted of anatase and rutile[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 184: 301-318.
- [7] Saripalli K.P, Mcgrail B.P, Donald C.G. Adsorption of molybdenum on to anatase from dilute aqueous solutions[J]. Applied Geochemistry, 2002, 17: 649-656.
- [8] Sun Y.C, Mierzwa J, Lan C.R. Direct determination of molybdenum in seawater by adsorption cathodic stripping square-wave voltammetry[J]. Talanta, 2000, 52: 417-424.
- [9] Sergio L C F, Heloysa M C A, Hilda C D S. Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic properties of the adsorption of the molybdenum(VI)-calmagite complex onto active carbon[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 270: 276-280.
- [10] Shi Bi, Di Ying. Plant Polyphenol [M]. Beijing: China Science Press, 2000.
- [11] Liao X P, Zhang Minna, Wang Ru, et al. Adsorption behavior of solid waste of leather manufacture[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2004, 55 (12): 2051-2059.
- [12] Ma Hewei, Liao Xuepin, Wang Ru, et al. Immobilized of tannin on collagen fiber

membrane and its adsorption to Pb(II) and Hg(II) in aqueous solution[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2005, 56 (10) : 1907-1911

[13] Liao X P, Lu Z B, Du X, et al. Collagen fiber immobilized myrica rubra tannin and its adsorption to UO_2^{2+} [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38 (1) : 324-328

[14] Saily A, Khurana U, Yadav S K, et al. Thiophosphinic acids as selective extractants for molybdenum recovery from a low grade ore and spent catalysts[J]. Hydrometallurgy, 1996, 41 (1) :99-105.

[15]Carvalho F M S, Abrao A. Sorption and desorption of molybdenum in alumina microspheres[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1997, 218 : 259-262.

[16] Concellon A, Vazquez P, Blanco M, et al. Molybdophosphoric acid adsorption on titania from ethanol-water solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 204 (2) : 256-267.

[17] Moreno-Villoslada I, Bernabe L R. Retention of metal ions in ultrafiltration of mixtures of divalent metal ions and water-soluble polymers at constant ionic strength based on freundlich and langmuir isotherms [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 215 (1-2) : 195-202.

[18] Liao X P, Lu Z B, Zhang M N, et al. Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by tannins immobilized on collagen[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, 79 (4) : 335-342.

[19] Dai Anbang. Inorganic chemistry series(12): Coordination chemistry: 配位化学[M]. Beijing: Science Press, 1998: 27-117

[20] Dean J A. 分析化学手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 18: 5-10, 6: 28-30.

[21]李润卿, 范国梁等. 有机结构波谱分析[M]. 天津大学出版社, 2002, 78-95.

[22] Chang Wenbao, Li Kean. Brachylogy Analytical Chemistry Enchiridion [M]. Beijing: Beijing University Press, 1981: 182-200.

第三章 胶原纤维固化杨梅单宁对 V(V) 的吸附特性研究

3.1 引言

钒是一种稀有金属元素，在地壳中分布较广，通常以相对难溶性矿物和有机金属复合体形式存在^[1]。它有很多用途，例如它是一种用于制造合金，生产磁铁及超导体的材料，还可用作重要有机合成催化剂^[2]。随着科学技术的发展，一方面由于钒在高科技领域应用的扩大，对其需求量也在不断增加，但其自然资源却相对不足，另一方面，钒会随工厂排放的“三废”进入土壤和水环境中，尤其是生成 V(IV) 和 V(V) 的化合物^[3-4]，会对生态系统产生强烈负面影响。有文献报道，近 50 年来，由于化石能源消耗量持续增加以及钒在催化剂和合金制造领域的广泛应用，大气、土壤和水体中钒的含量正逐步增加^[5]。故钒的回收、富积及提取已备受关注^[6]。

本文主要研究固化杨梅单宁对 V(V) 的吸附动力学、固定床吸附动力学以及温度、pH 值等对吸附平衡的影响，同时研究 V(V)、Mg(II)、Fe(III)、Ni(II)、Cu(II) 和 Zn(II) 的混合溶液中，固化杨梅单宁对 V(V) 的选择性吸附特性。

3.2 材料和方法

3.2.1 实验材料和仪器

NH_4VO_3 及其它试剂均为分析纯。仪器同 2.2.1。

胶原纤维固化单宁吸附材料的制备按本文 1.2.2.1 的方法进行。

3.2.2 实验方法

3.2.2.1 pH 对平衡吸附量的影响

将 0.100g 固化杨梅单宁放入 100mL 浓度为 1.96mmol/L 溶液中，用 0.1mol/L HNO_3 和 0.1mol/L NaOH 将溶液的 pH 值调到 3.0、4.0、5.0、6.0 和 7.0，在 303K 下振荡吸附 24h，分析吸附后溶液中 V(V) 的浓度。以每克吸附剂吸附 V(V) 的毫摩尔数来表示 (mmol/g，以下相同)。

3.2.2.2 吸附平衡

方法同 3.2.2.1， NH_4VO_3 溶液的初始浓度分别为 0.392, 0.784, 1.176, 1.568,

1.96, 2.352, 2.744mmol/L, 吸附温度分别为 303K, 313K 和 323K。

3.2.2.3 吸附动力学

将 0.100g 固化杨梅单宁用蒸馏水浸泡 12h, 然后放入 100mL 浓度为 1.96mmol/L 的溶液中, 用 0.1mol/L HNO_3 和 0.1mol/L NaOH 将溶液的 pH 值调至 4.0。在 303K、313K 和 323K 下振荡吸附 24h, 按相同时间间隔取样分析溶液中 V(V) 的浓度。

3.2.2.4 混合溶液中 V(V) 的选择性吸附

将 0.100g 固化杨梅单宁放入 100ml 含有 V(V)、Mg(II)、Fe(III)、Ni(II)、Cu(II) 和 Zn(II) 浓度均为 50mg/L 的混合溶液中, 用 0.1mol/L 的 NaOH 和 0.1mol/L 的 HNO_3 将溶液的 pH 值调到 4.0, 在 303K, 313K, 323K 下振荡吸附 24 h, 分析吸附后溶液中 V(V), Al(III), Mn(II), Ni(II), Mg(II) 的浓度, 由吸附前后各离子浓度的变化计算平衡吸附量。

3.2.2.5 金属离子浓度的测定

用等离子体发射光谱仪(ICP-AES, Perkin-Elmer Optima 2100DV, German) 测定溶液中金属离子的浓度。

3.3 结果与讨论

3.3.1 pH 值对平衡吸附量的影响

pH 对吸附平衡的影响如图 3.1 所示。当 pH=4.0 时, 固化杨梅单宁对 V(V) 的吸附量最大。根据吸附原理, 吸附剂对金属离子吸附量的高低取决于离子在溶液中的存在状态。根据这个原理, 已知在 pH=4.0 时, 溶液中的 V(V) 主要以 H_3VO_4 的形式存在, 这表明吸附剂对 H_3VO_4 有最大吸附。同时我们知道, pH 在 3.0—7.0 范围内, 还有 VO_2^+ 和 H_2VO_4^- 等主要离子存在, 这表明吸附剂对 V(V) 的吸附可能不同于 Mo(VI) 的静电吸附, 而是一个化学吸附过程。

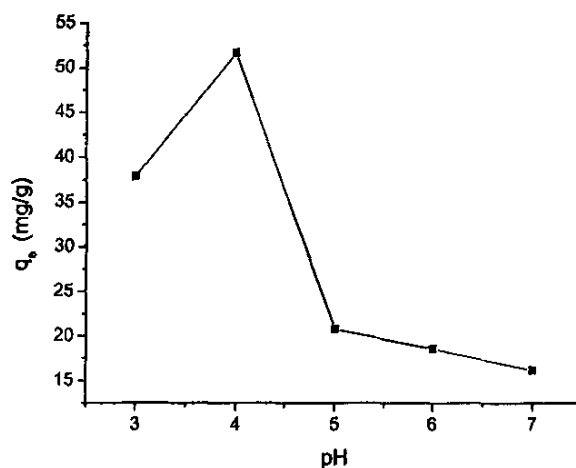


图 3.1 pH 值对固化杨梅单宁吸附 V(V) 的平衡吸附量的影响

Fig.3.1 Influence of pH on adsorption capacity of V(V) on immobilized bayberry tannin

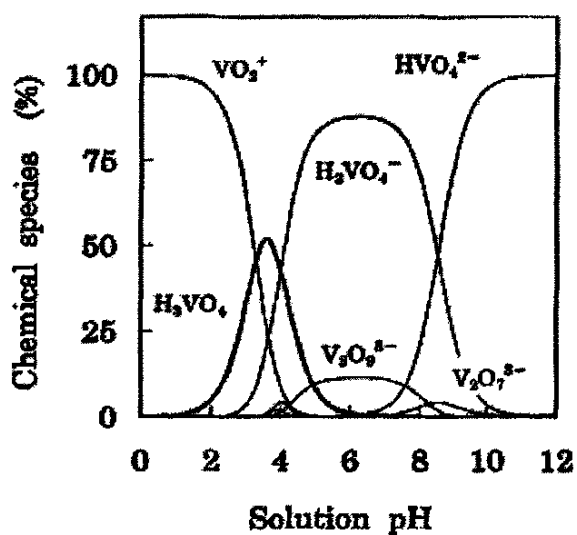


图 3.2 不同 pH 值条件下 V(V) 在水溶液中的存在形态^[8]

Fig.3.2 Chemical species of V(V) in aqueous solution at different pH values^[8]

3.3.2 温度对吸附平衡的影响

温度对吸附平衡的影响如图 3.3 所示。当初始浓度为 2.75mmol/L，温度分别为 303K、313K 和 323K 时，吸附剂对 V(V) 的吸附量分别为：1.013、1.005

和 1.029mmol/g ，表明温度对吸附平衡的影响不明显。已报道含单宁的吸附材料，如柿子单宁凝胶 (persimmon tannin gel) 和 *pinus radiata* 树皮对 V(V) 的吸附量分别为 0.987 和 1.064mmol/g ^[8-9]。实验发现，在同样的 pH 条件下，固化杨梅单宁对 Mg(II) 、 Fe(III) 、 Cu(II) 、 Ni(II) 和 Zn(II) 的吸附量很低，因此使用固化杨梅单宁可从混合溶液中选择性地吸附分离 V(V) 。

用 Langmuir 和 Freundlich 方程 (详见 2.3.2) 对吸附平衡进行分析，发现实验数据可以用经典的 Langmuir 方程进行拟合^[10-11]，如图 3.4 所示，拟合参数列于表 3.2 中。

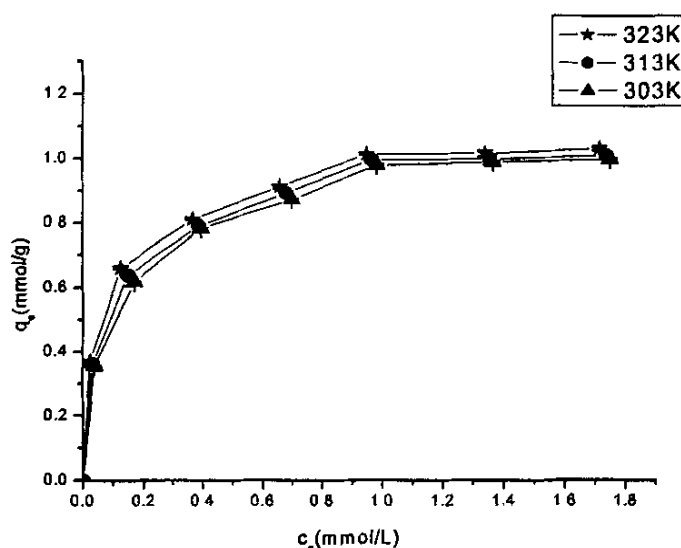


图 3.3 固化杨梅单宁对 V(V) 的吸附等温线(pH=4.0)

Fig.3.3 Adsorption isotherms of V(V) on immobilized bayberry tannin

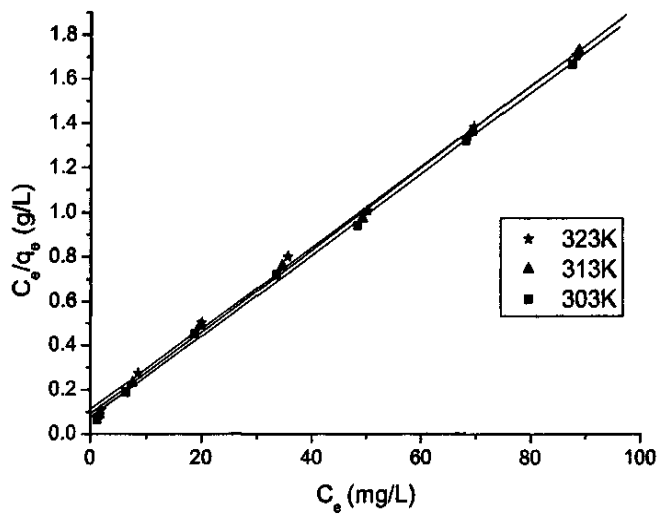


图 3.4 Langmuir 方程拟合固化杨梅单宁对 V(V)的吸附等温线

Fig.3.4 Langmuir isotherms of V(V) on immobilized bayberry tannin

表 3.2 固化杨梅单宁吸附 V(V)的 Langmuir 参数

Table 3.2 Langmuir parameters of V(V) on immobilized bayberry tannin

温度 (K)	$q_{\max}$ (mmol/g)	b	R^2
303K	1.060	8.850	0.998
313K	1.062	10.300	0.998
323K	1.074	12.200	0.998

3.3.3 吸附动力学

如图 3.5 可见，吸附过程开始进行得很快，随着吸附过程的进行而逐渐减缓。在 400min 时基本上达到平衡。

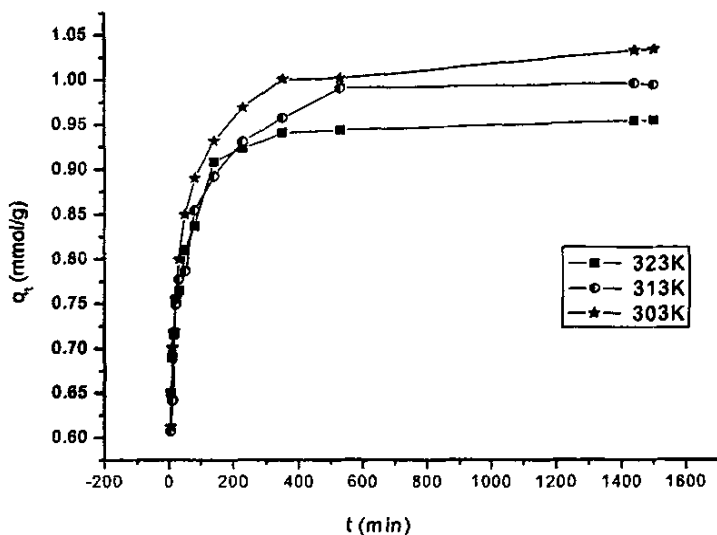


图 3.5 固化杨梅单宁对 V(V) 的吸附动力学

Fig.3.5 Adsorption kinetics of V(V) on immobilized bayberry tannin

由图 3.6 所示, 拟二级速率方程 (详见 2.3.3) 可以很好地描述固化杨梅单宁对 V(V) 的吸附动力学, 吸附动力学参数列于表 5.3 中。可见, 实验数据与拟二级速率方程吻合得很好, 由拟二级速率方程计算得到的平衡吸附量与实测值误差在 $\pm 7\%$ 以内。

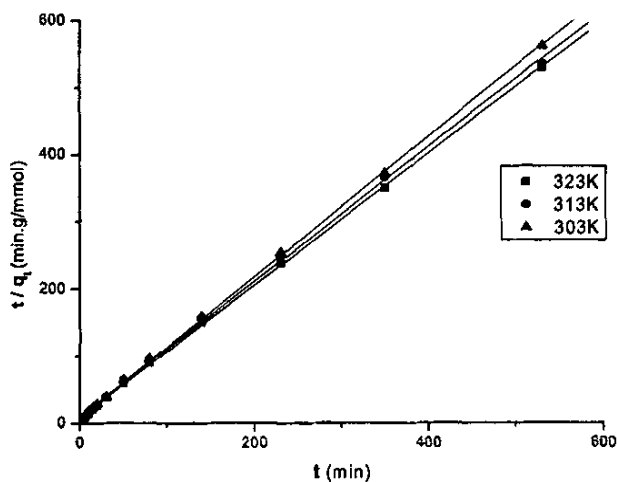


图 3.6 拟二级速率方程拟合固化杨梅单宁对 V(V) 的吸附动力学($C_0=1.96$ mmol/L, pH=4.0)

Fig.3.6 Pseudo-second-order model fitting of adsorption kinetics of V(V) on immobilized bayberry tannin

表 3.3 固化杨梅单宁对 V(V) 的吸附动力学参数

Table 3.3 The adsorption kinetics model parameters of V(V) on immobilized bayberry tannin (initial conc. $C_0=1.96$ mmol/L, pH=4.0)

Temp(K)	$k_2 \times 10^{-2}$ (g/mmol.min)	Calc. q_e (mmol/g)	Exp. q_e (mmol/g)	Error(%) ^{a)}
303K	10.300	0.971	0.967	-0.480
313K	10.600	0.995	0.996	0.020
323K	10.800	1.027	1.033	0.600

a) Error=(Exp. q_e -Calc. q_e)/Exp. q_e ×100%

3.3.4 V(V) 的浓度对竞争性吸附的影响

工业废弃物、矿渣及环境水体中, 含有多种金属离子。因此, 研究金属离子混合溶液中 V(V) 的分离具有重要的应用价值。从图 3.7 和表 3.4 可见, 当 pH=4.0 时, 在 V(V)、Mg(II)、Fe(III)、Ni(II)、Cu(II) 和 Zn(II) 的混合溶液中, 固化杨梅单宁对 V(V) 的吸附量明显高于对其它金属离子的吸附量。当 303K 时, 对 V(V) 的吸附量为 24.9mg/g, 而对其它金属离子的吸附量小于 5.0mg/g。温度对吸附选择性的影响不明显。

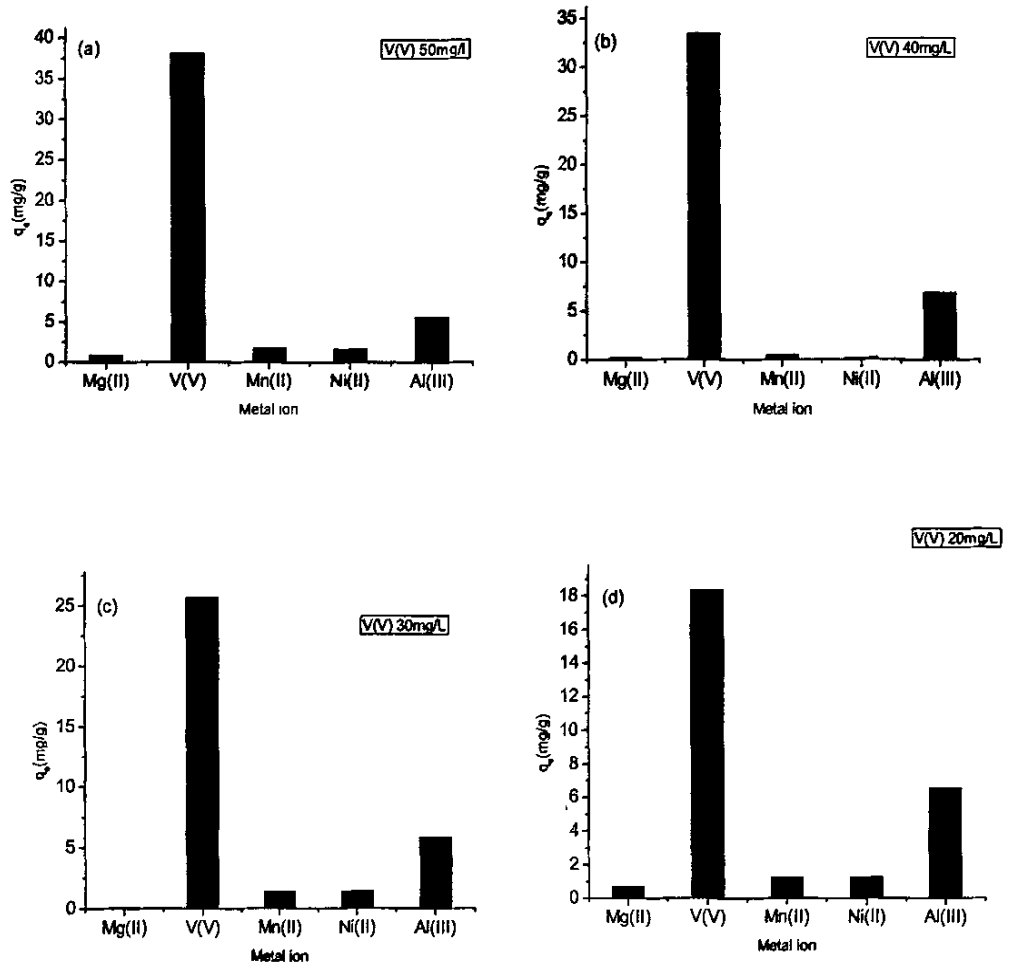


图 3.7 固化杨梅单宁对混合溶液中 V(V) 的选择性吸附

Fig.3.7 Selective adsorption of V(V) from mixture solutions of metal ions

表 3.4 V(V)-Mg(II)-Fe(III)-Ni(II)-Cu(II)-Zn(II)六元混合溶液中 V(V)的初始浓度对吸附选择性的影响
Table 3.4 Influence of initial concentration of V(V) on selective adsorption of V(V) from V(V)-Mg(II)-Fe(III)-Ni(II)-Cu(II)- Zn(II) mixture solution

初始浓度 Initial conc.(mg/L)					吸附容量 q_e (mg/g)					吸附率 Extent of adsorption % ^{b)}				
V(V)	Mg(II)	Al(III)	Ni(II)	Mn(II)	V(V)	Mg(II)	Al(III)	Ni(II)	Mn(II)	V(V)	Mg(II)	Al(III)	Ni(II)	Mn(II)
50	50	50	50	50	38.13	0.86	5.54	1.62	1.79	76.26	1.70	11.08	3.20	3.60
40	50	50	50	50	33.51	0.21	6.85	0.20	0.42	83.78	0.40	13.70	0.40	0.80
30	50	50	50	50	25.73	0.10	5.90	1.42	1.37	85.77	0.20	11.80	2.80	2.70
20	50	50	50	50	18.34	0.70	6.52	1.27	1.23	91.70	1.40	13.04	2.50	2.40
10	50	50	50	50	9.24	0.52	4.67	1.64	0.44	92.40	1.00	9.34	3.30	0.90

b) (初始浓度-平衡浓度) / 初始浓度×100%

3.4 结论

胶原纤维固化杨梅单宁对 V(V)有很好的吸附能力,当 pH=4.0,温度为 303K 时,固化杨梅单宁对 V(V)的附容量为 1.005mmol/g, 吸附平衡符合 Langmuir 方程。

吸附动力学研究发现, 固化杨梅单宁对 V(V)的吸附 300 分钟左右即达到平衡, 并可用拟二级速度方程进行描述, 计算所得到的平衡吸附量与实测的平衡吸附量非常吻合。

酸性条件下, 在 V(V)-Mg(II)-Fe(III)-Cu(II)-Ni(II)-Zn(II)的混合溶液中, 固化杨梅单宁对 V(V)具有良好的吸附选择性, 可选择性分离 V(V)。

参考文献

- [1] Beusen J M, Neven B. Toxicity of vanadium to different freshwater organisms[J]. Bull Environment Contamination Toxicology, 1987, 39:194-201.
- [2] Hopert B K. Division of chemistry and chemical technology-environmental studies board national research council vanadium[M]. National Academy of Sciences, Washington, D.C., USA, 1974. 163-168.
- [3] Poder D, Penot M. The effect of vanadate on phosphate transport in aged potato tuber tissue (*Solanum tuberosum*)[J]. Journal of Experiment Botany, 1992, 43:189-193.
- [4] Mikkonen A, Tummavuori J. Retention of vanadium (V) by three finnish mineral soils[J]. Journal of European Soil Science, 1994, 45:361-368.
- [5] Hope B K. An assesment of the global impact of anthropogenic vanadium[J]. Biogeochemistry, 1997, 37(1): 1-13.
- [6] Mcodonald M, Mila I, Scalbert A. Precipitation of metal ions by plant polyphenols: Optimal conditions and origin of precipitation[J]. Journal of Agriculture & Food Chemistry, 1996, 44(2):599-606.
- [7] 戴安邦. 无机化学丛书(12), 配位化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 72-82.
- [8] Akira Nakajima. Electron spin resonance study on the vanadium adsorption by persimmon tannin gel[J]. Talanta, 2002, 57:537-544.
- [9] Graciela P, Juantita F, Jaime B. Removal of metal ions by modified pinus radiate bark and

tannins from water solutions[J]. *Water Research*, 2003, 37:4974-4980.

[10] Miki K, Owen J H G, Bowler D R, et al. Bismuth-induced structures on Si(001) surfaces[J]. *Surface Science*, 1999, 421(3):397-418.

[11] Moreno-Villoslada I, Rivas B L. Retention of metal ions in ultrafiltration of mixtures of divalent metal ions and water-soluble polymers at constant ionic strength based on Freundlich and Langmuir isotherms[J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 215:195-202.

第四章 胶原纤维固化杨梅单宁对 Mo(VI)—V(V)混合吸附特性研究

4.1 引言

Mo(VI) 和 V(V) 是一类重要的工业用稀有金属元素, 尤其作为催化剂广泛地应用于有机合成中^[1]。例如在石油炼制和化学工业中常见的加氢脱硫(HDS)反应中^[2], HDS 催化剂由活性组份钼、钒、镍、钴和载体氧化铝等组成。在使用过程中, 原料中金属钒和镍的沉积会导致催化剂逐渐失去活性, 因此大量废催化剂必须排放, 这样既污染环境, 又使得有用金属流失。从HDS 废催化剂中提取Mo、V、Ni、Al 等有用金属, 不仅可以避免固体废物的堆放, 而且使资源得以充分利用, 此项研究工作在国外已引起很大的重视^[3-4]。日本学者提出利用过氧化氢使废催化剂中的硫化物和低级氧化物氧化, 再用 Na_2CO_3 浸取提钒和钼, 使Al, Co, Ni 等留在残渣中。该过程避免高温焙烧时产生的废气污染, 但此法的钒和钼回收率较低, 且反应速率较慢, 若要取得较高的金属回收率, 需要很长的浸取时间^[5]。国内有很多学者采用加碱焙烧水浸取工艺处理废催化剂^[6], 仍然存在环境污染问题。

本章在前两章实验结论基础上, 进一步研究了 Mo(VI)、V(V)吸附柱动力学及 Mo(VI)—V(V)混合吸附的柱动力学, 金属混合离子中 Mo(VI)、V(V) 的选择性吸附, 以此探究胶原纤维固化杨梅单宁能否适用于 Mo(VI)、V(V)离子的提取、分离和富集, 最后还得出 Mo(VI) 和 V(V)可能的吸附机理。

4.2 实验部分

4.2.1 实验材料和仪器

固化杨梅单宁吸附材料按文献所述的方法进行^[7]。 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4VO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4ReO_4 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 及其它试剂均为分析纯。

4.2.2 实验方法

4.2.2.1 柱动力学

将 2.50 g 固化杨梅单宁用蒸馏水浸泡 12 h, 然后装入和前面实验相同的固定床中。将 pH 值为 2.0, 初始浓度为 0.208 mmolMo/L 的钼酸铵溶液以 1.60 BV/h 的流速流过床层(BV-床层体积), 用自动收集器收集流出液, 分析 Mo(VI) 的浓度, 绘制吸附穿透曲线。吸附饱和后, 用浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 溶液进行解吸, 解吸液流速也为 1.60 BV/h, 分析解吸液中 Mo(VI) 的浓度, 绘制解吸曲线。同样地, V(V) 的柱动力学吸附与 Mo(VI) 类似, 不同的是, 偏钒酸铵溶液的初始浓度为 0.393 mmolV/L, 且溶液 pH 值为 4.0。之后重做一次吸附-解吸实验。

另外, 在溶液 pH 值为 4.0, Mo(VI) 和 V(V) 的初始浓度分别为 0.208 和 0.393 mmol/L 条件下, 研究了 Mo(VI)-V(V) 混合溶液的柱动力学吸附, 研究方法同上, 流速保持 1.60 BV/h, 吸附达到饱和后分别用 0.1 mol/L HCl 和 0.02 mol/L EDTA 洗脱 V(V) 和 Mo(VI)。

4.2.2.2 金属混合离子溶液中的 Mo(VI)-V(V) 的选择性吸附

吸附剂用量为 0.1g, Mo(VI)-V(V)-Cu(II)-Zn(II)-Ni(II)-Mg(II)-Fe(III) 混合溶液中每种离子浓度分别为 0.521, 0.982, 0.787, 0.765, 0.852, 2.057 and 0.895 mmol/L。用 0.1mol/L HCl 调节 pH 至 2.0。实验方法同吸附等温线实验。

4.2.2.3 Mo(VI) 和 V(V) 吸附机理

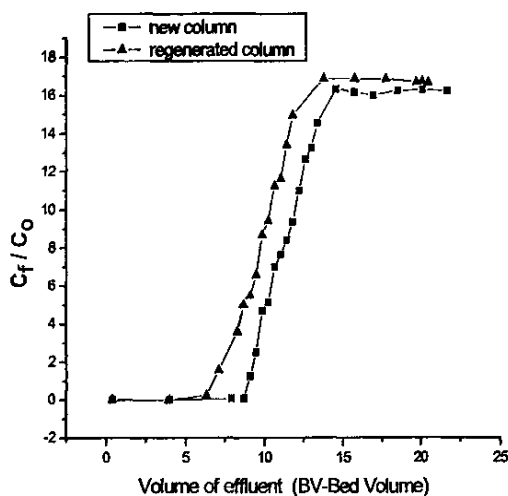
1) 固定加入法对吸附剂表面零点电荷的测定^[8-9]

为了测定吸附剂的表面零点电荷, 采用固定加入法^[8-9]。用 0.1 mol/L HCl 或 0.1mol/L NaOH 将 100 mL 蒸馏水的 pH (初值 pH_i) 分别调至 2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5 和 7.0。然后分别加入 0.100 g 吸附剂, 在 303K 下振荡反应 36h, 测定溶液的 pH (中间值 pH_m), 再分别滴加 0.5ml, 2mol/L KCl 溶液, 继续反应 3 小时后, 测定溶液的 pH 值 (末值 pH_f)。将末值 (pH_f) 与中间值 (pH_m) 的差 (ΔpH) 对初值 (pH_i) 作图, 图中 $pH_f - pH_m = 0$ 点对应的 pH_i 即为该吸附剂表面零点电荷 (pH_{pzc})。 $pH_f - pH_m > 0$ 时表明该吸附剂表面带正电荷; $pH_f - pH_m < 0$ 时即表明该吸附剂表面带负电荷。

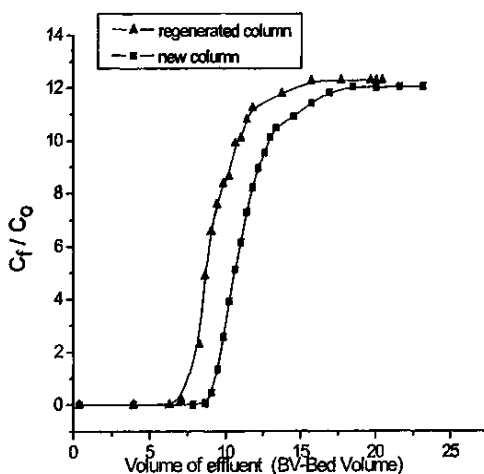
4.3 结果与讨论

4.3.1 柱动力学吸附

图 4.1 和图 4.2 是固化杨梅单宁在固定床上分别对 Mo(VI) 和 V(V) 的吸附穿透曲线和解吸曲线。从图 4.1 中可看出, 第一次吸附时 Mo(VI) 的穿透点在 5 BV (床层体积) 左右, 此时 V(V) 的约为 8 BV, 经过穿透点后, 流出液的浓度迅速增加, 说明床层利用率较高, 能用于 Mo(VI) 和 V(V) 的富集。当采用 0.1 mol/L HCl 溶液和 0.02mol/L 的 EDTA 溶液时, 就能将吸附在固定床上的 V(V) 和 Mo(VI) 解吸下来, 经解吸后再生柱的穿透曲线形状与新柱基本相同, 而穿透点略有提前, 表明固化杨梅单宁吸附剂具有良好的吸附-解吸性能。



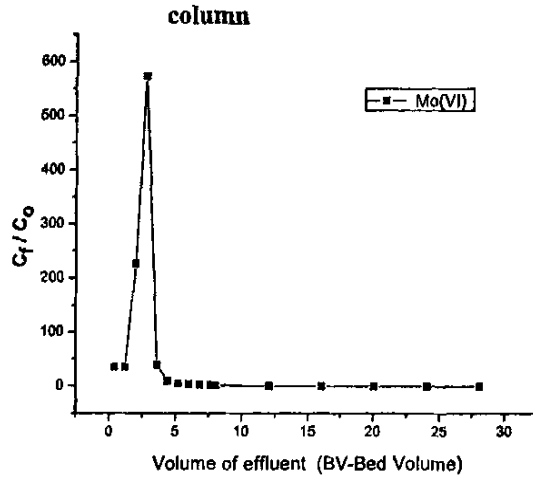
a adsorption of Mo(VI) (initial con.= 0.208mmol/L)



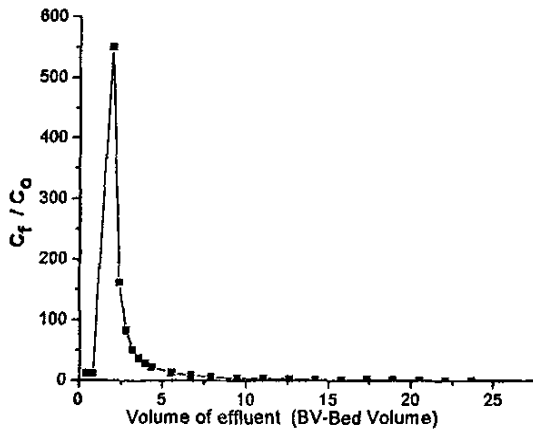
b adsorption of V(V) (initial con.= 0.393mmol/L)

图 4.1 (a) Mo(VI) 和 (b)V(V)在固化杨梅单宁固定床上的穿透曲线

Fig.4.1 Breakthrough curves of (a) Mo(VI) and (b)V(V) on immobilized bayberry tannin



a eluting Mo(VI) (elution solution: 0.02 mol/L EDTA solution)



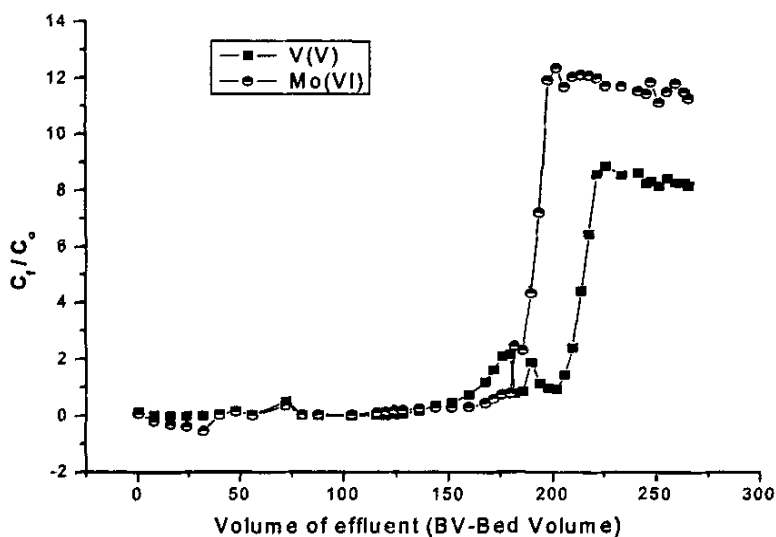
b eluting V(V) (elution solution: 0.1mol/L HCl)

图 4.2 (a)Mo(VI)和(b)V(V)在固化杨梅单宁固定床上的解吸曲线

Fig.4.2 Elution curves of (a)Mo(VI) and (b)V(V) adsorbed on immobilized bayberry tannin column

另外, 图 4.3 是 Mo(VI)-V(V)在固定床上的混合吸附曲线。从图中可以看出 Mo(VI) 的穿透点大概在 180 BV, V(V)的穿透点为 202 BV, 这与 Mo(VI)、V(V)单独吸附时相比, 床层利用率大幅提高, 表明混合吸附的吸附率明显高于二者单独吸附时的吸附率, 同时也说明固化杨梅单宁对 Mo(VI)-V(V)混合吸附

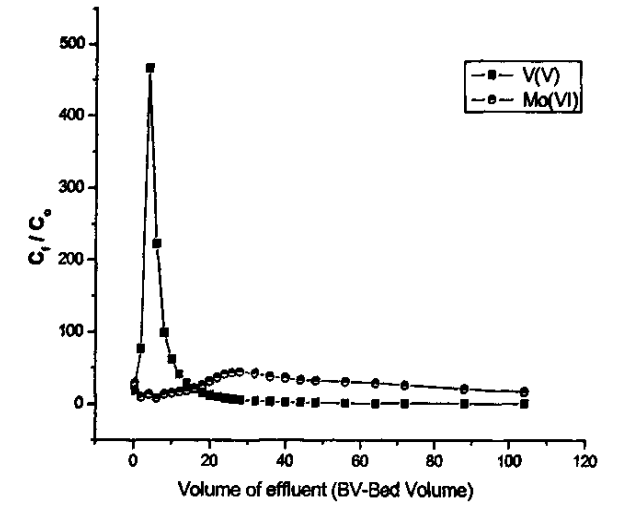
柱有较高的吸附-解吸能力。值得注意的是,如图 4.4 所示,当用 0.1mol/L HCl 溶液洗脱 V(V)时, V(V)的浓度在较短时间内迅速增加并形成一峰值,而在此洗脱过程中 Mo(VI)的浓度相对 V(V)的基本保持不变,实现了洗脱 V(V)而又保存 Mo(VI),即实现了 Mo(VI)、V(V)的有效分离,且完成了 V(V)的富集。而此后,在同一固定床上,用 0.02mol/L EDTA 溶液又能将之前未被洗脱的 Mo(VI)较完全的洗脱下来, Mo(VI)的浓度在短时间内增加迅速并有最大值,也实现了 Mo(VI)的富集。同时,我们发现约 357mL 0.1mol/L HCl 溶液和 285 mL 0.02mol/L EDTA 溶液即可分别将吸附的 V(V)和 Mo(VI)全部解吸下来,流出的解吸液浓度最高可达到进样浓度的 23 倍和 18 倍,因此固化杨梅单宁可用作 Mo(VI)和 V(V)的分离,浓缩和富积。



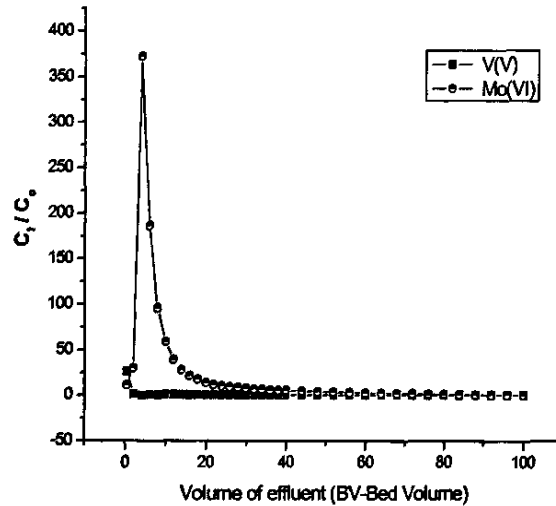
(Initial con.= 0.208mmolMo/L, 0.393mmolV/L)

图 4.3 Mo(VI)–V(V)在固化杨梅单宁固定床上的混合吸附穿透曲线

Fig.4.3 Breakthrough curves of Mo(VI)–V(V) mixed solution on immobilized bayberry tannin column



a eluting V(V) (elution solution: 0.1mol/L HCl solution)



b eluting Mo(VI) (elution solution: 0.02 mol/L EDTA solution)

图 4.4 Mo(VI)—V(V)混合溶液在固化杨梅单宁固定床上的解吸曲线

Fig.4.4 Elution curves of Mo(VI)—V(V) mixed solution adsorbed on immobilized bayberry tannin column

4.3.2 混合金属离子溶液中的 Mo(VI)-V(V)的选择性吸附

Mo(VI)-V(V) 在 Ni(II)-Cu(II)-Fe(III)-Zn(II)-Mg(II)-Mo(VI)-V(V)七元混合金属离子溶液中的选择性吸附如图 4.5 所示。由图可看出, 在 pH=4.0 的混合溶液中, Mo(VI)、V(V)吸附容量明显高于其它金属离子, 这说明固化杨梅单宁对 Mo(VI)、V(V)有很好的选择性。同时还表明, 温度对于吸附过程来讲是

十分重要的。具体地说, Mo(VI) 的吸附量随温度升高而增加, 而 V(V) 的吸附量随温度升高略有降低, 但对于整个选择性吸附过程来说没有影响。同时 Fe(III), Cu(II), Zn(II), Mg(II) and Ni(II) 随温度升高没有明显变化, 因此, 高温有利于 Mo(VI)、V(V) 的选择性吸附。

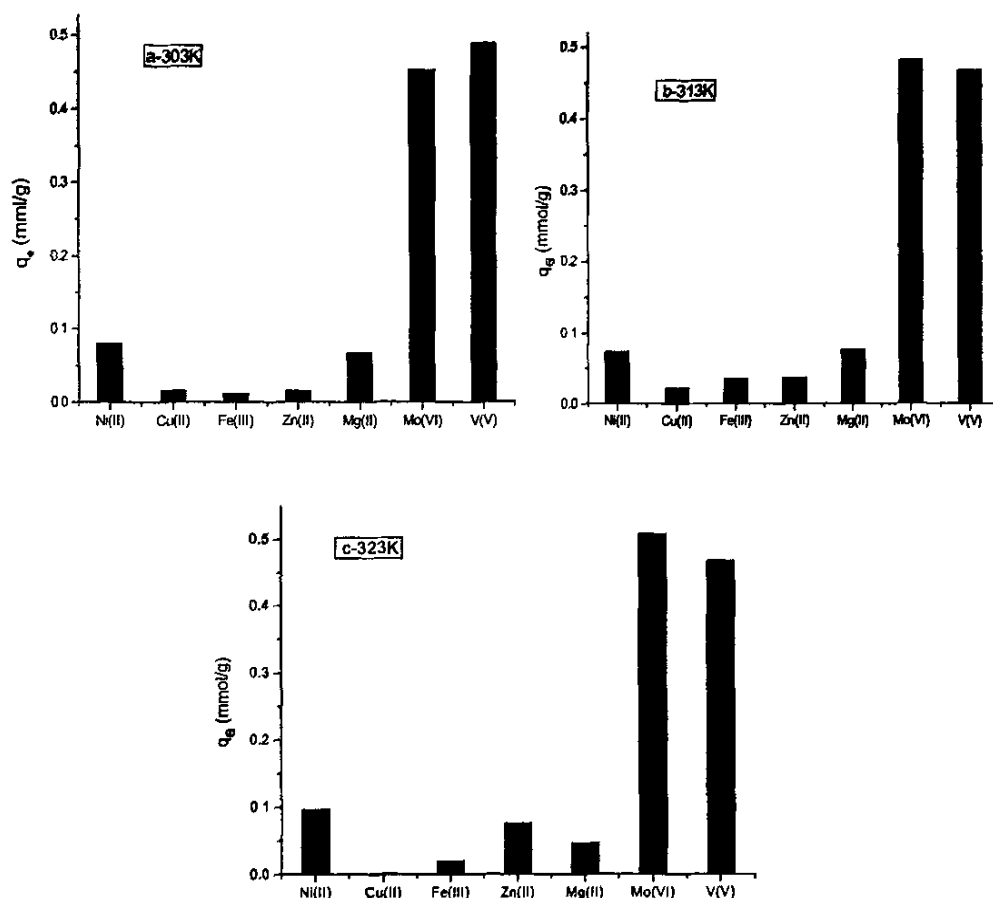


图 4.5 混合金属离子溶液中 Mo(VI)-V(V) 的选择性吸附

Fig. 4.5 Selective adsorption of Mo(VI)-V(V) from mixture solutions of metal ions

4.3.3 Mo(VI) 和 V(V) 的吸附机理

我们之前的研究结果表明, 固化杨梅单宁对 Mo(VI) 和 V(V) 的吸附量随 pH 值升高而降低 (图 2.1 和 3.1), 但有些金属离子如 Pb(II)、Cd(II) 和 Cu(II) 吸附容量随 pH 升高而增加^[10-11], 这可能是由于不同的吸附机理造成的。

4.3.3.1 Mo(VI)的吸附机理

MoO_4^{2-} 的标准氧化还原电位为 $E_{\text{MoO}_4^{2-}/\text{Mo}}^\theta = -0.92\text{V}$ 和 $E_{\text{H}_2\text{MoO}_4/\text{Mo}}^\theta = 0.00\text{V}$ [12], 可以看出Mo(VI) 的氧化还原电位很低, 通过前面第二章 (2.3.6) 中的红外图谱发现, 固化杨梅单宁在吸附前后其主要基团特征峰的位置并未发生改变, 所以在Mo(VI)的吸附过程中没有氧化还原反应发生。

Mo(VI)在不同pH条件下存在状态如图4.6所示。从图中可看出, 随着0.1mol/L HCl 溶液的不断加入, Mo(VI)的存在状态由从碱性溶液中的 MoO_4^{2-} 过渡到酸性溶液中的 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 、 $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ 基团, 最后变成为带有大量负电荷的聚阴离子[13]。同时, 最近的实验结果表明[14], 这些无机聚钼酸盐在溶液中能发生自聚集作用, 形成带有很高电荷的纳米级有序聚集体, 而构成这些无机大分子的基本单元是由Mo-O共同形成的八面体, 钼原子位于八面体中心, 氧原子分布在八面体的六个顶点。因此当pH 降低时, 这种Mo(VI)的团聚增加, 同时团聚体的体积和负电荷数也增加。所以由此推断, 固化杨梅单宁对Mo(VI)的吸附应是主要是依靠强静电力作用, 即它主要通过静电力作用来完成吸附的。

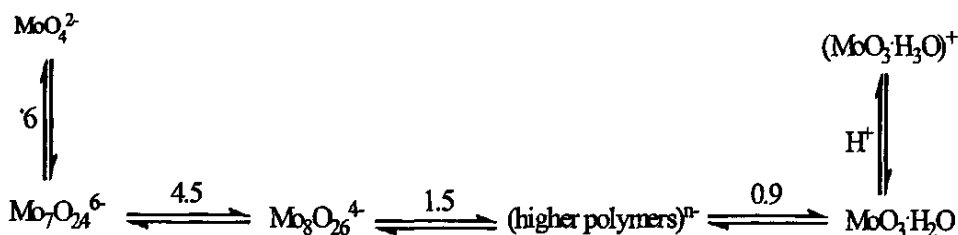


图 4.6 水溶液中 Mo(VI)的存在形态随 pH 的变化 [10]

Figure 4.6 Chemical species of Mo(VI) in aqueous solution at different pH value [10]

固化杨梅单宁表面电荷性质的曲线如图 4.7 所示。从图中可以看出, $\text{pH}=5$ 是吸附剂的表面零点电荷 (pH_{pzc})。当 $\text{pH}>5$, 吸附剂表面负电荷增加; $\text{pH}<5$ 时吸附剂表面带有富余的正电荷。这是因为如果 pH 降低, 吸附剂上的羟基和胺基会发生质子化反应, 从而生成醇化质子和氨化质子, 因此吸附剂表面将带有更多的正电荷, 如式 4.2 所示。

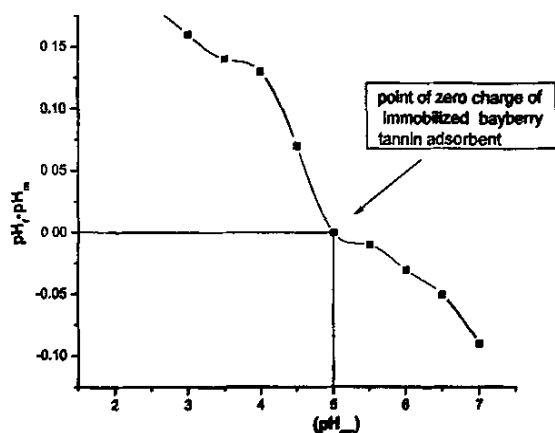
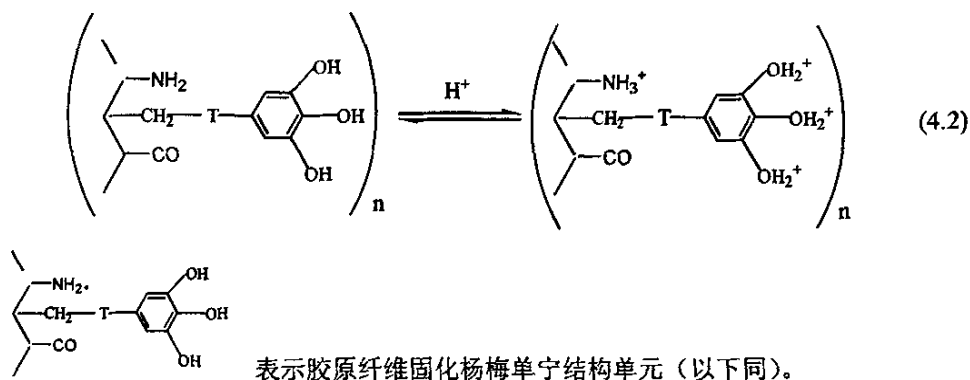


图 4.7 pH 值对固化杨梅单宁的表面电荷的影响

Fig.4.7 Effect of pH on surface charge of immobilized bayberry tannin



然而从第二章的表2.2可以看出,随着温度的升高,速率常数并没有出现规律变化,且由 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图可看出非线性明显,这意味着固化单宁对Mo(VI)的吸附可能包含有两个或两个以上的基元反应。因此在吸附过程中可能还存在有其它的反应类型。根据第二章中2.3.6的红外谱图可知,吸附前后红外光谱有新的特征峰出现,对照标准谱图可知,这是O—Mo—O的特征峰,说明吸附过程中可能有螯合键产生,同时证明了吸附过程中有螯合反应发生。

因此固化杨梅单宁对Mo(VI)的吸附是一个复合反应。一方面,吸附过程主要是静电吸附作用,其反应机理如图4.8中a)所示。在低pH条件下,吸附剂表面带有大量正电荷,而溶液中的Mo(VI)在此条件下形成了大量高聚钼阴离子,与简单钼阴离子相比,这些聚合离子体积庞大且带有的负电荷量很高,

这将导致更强的静电结合，而且随着 pH 值降低，吸附剂与 Mo(VI) 之间的吸附容量增加明显。另一方面，少数游离的 Mo(VI) 有可能与邻位酚羟基螯合，这将使得 Mo(VI) 与吸附剂的结合更加紧密和牢固。Mo(VI) 的螯合作用如图 4.8 中 b) 所示，在图中儿茶素用 B-环来表示杨梅单宁分子，它作为螯合剂与 Mo(VI) 基团形成五元螯合环。

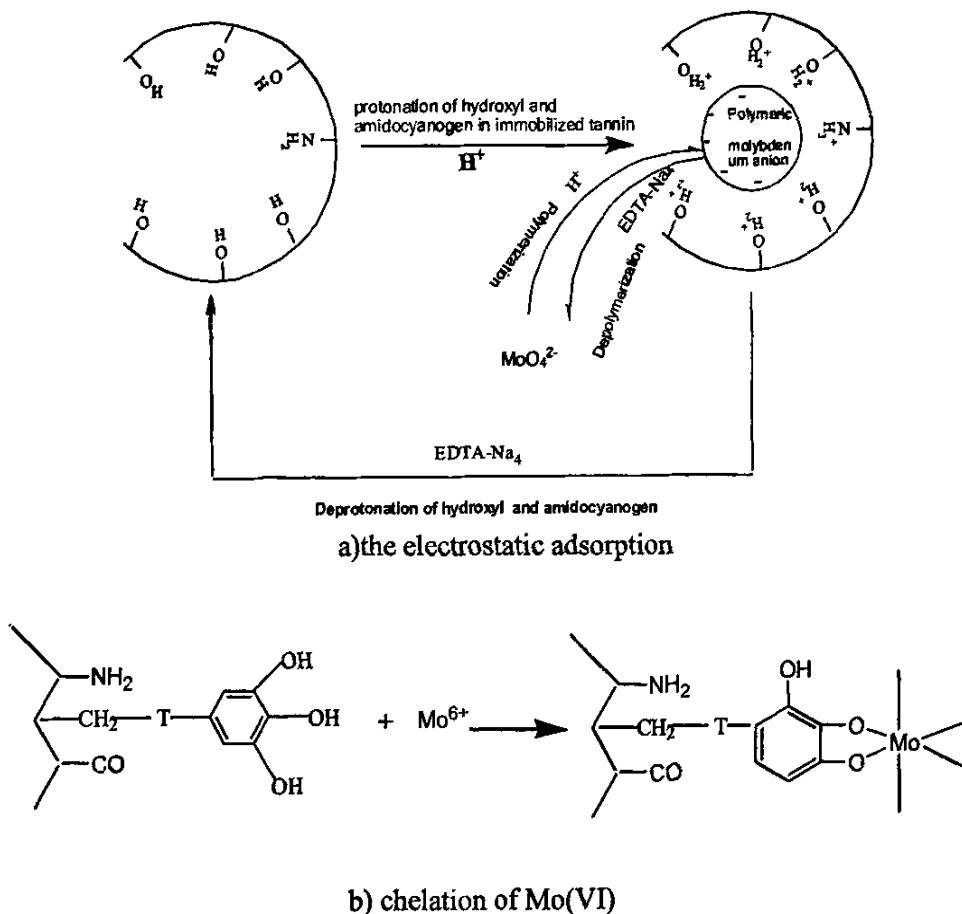


图 4.8 Mo(VI) 的静电吸附和螯合反应图

Fig.4.8 The scheme of the electrostatic adsorption and the chelation of Mo(VI)

4.3.3.2 V(V) 的吸附机理

V(V) 的吸附机理与 Mo(VI) 的有些不同。从第三章图 3.1 可知，V(V) 在 pH 等于 4.0 时有最大吸附量，此时 V(V) 主要以 H_3VO_4 为主要存在形式。根据吸附原理，金属离子与单宁间的吸附作用主要取决于金属离子在溶液中的存在状

态。这就意味着吸附过程中吸附剂对 H_3VO_4 有最大吸附。而由第三章图 3.2^[15] 可知，溶液中此时还存在有大量的 VO_2^+ 和 H_2VO_4^- ，它们都带有电荷（正的或负的），而 H_3VO_4 是中性分子，由此可以推断 V(V) 的吸附过程中基本不存在静电吸附作用。另一方面，根据之前的研究，有文献报道交联壳聚糖在 pH 为 4.0 时对 Cu(II) 和 V(V) 有最大吸附量^[16-17]，这与固化单宁对 V(V) 的最大吸附时的 pH 值一致。可以肯定的是，这种一致不是巧合，它从侧面反应了 V(V) 在与有些基团反应时，反应的机理有可能是类似的。文献报道说 V(V) 在交联壳聚糖上的吸附机理主要取决于 Cu(II) 或 V(V) 与 $-\text{NH}_2$ 基团的螯合作用。从壳聚糖的机理出发，让我们得到启示，V(V) 在固化杨梅单宁上的吸附也有可能是 V(V) 与单宁上的某个基团发生螯合反应。

因此，V(V) 在固化杨梅单宁上的吸附机理如下：螯合反应分两步进行。首先，酚羟基解离，然后，氧负离子作为螯合剂与 V(V) 进行螯合并形成五元环。 H_3VO_4 的结构和可能的机理如图 4.9 所示。

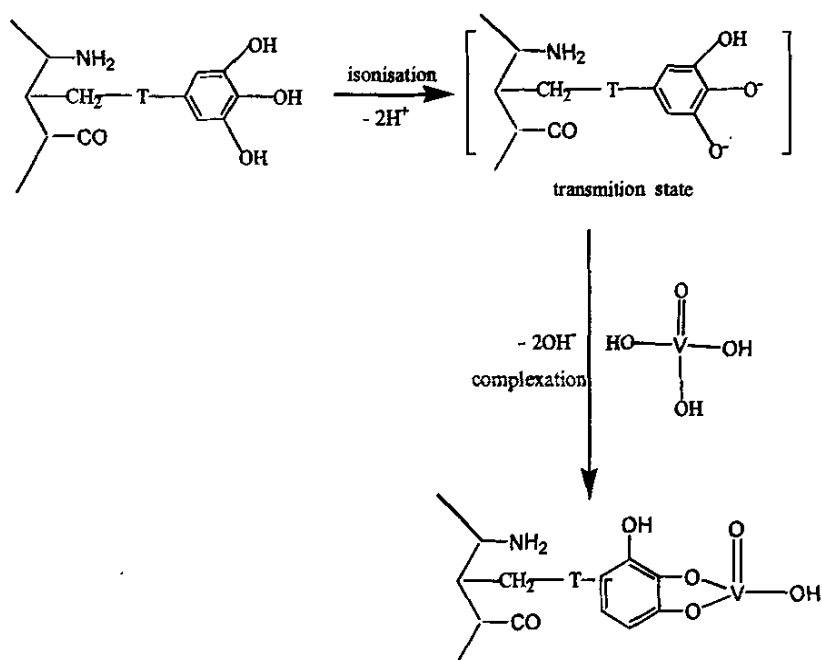


图 4.9 V(V) 的螯合反应机理图

Fig.4.9 Scheme of the chelation of V(V)

4.4 结 论

Mo(VI)、V(V)柱动力学吸附和解吸实验数据说明固化杨梅单宁对 Mo(VI)和 V(V)具有良好的吸附解吸能力。同时 Mo(VI)-V(V)混合吸附实验说明,先用 0.1mol/LHCl 溶液能够将 V(V)洗脱下来而 Mo(VI)仍保留在吸附柱上,再用 0.02mol/L EDTA 溶液可以将 Mo(VI)较完全的洗脱下来,这样就实现了 Mo(VI)、V(V)的有效分离,在吸附过程中还同时能完成 Mo(VI)、V(V)的富集,这预示着该新型吸附剂在水处理方面会有重要的实用价值。

Mo(VI)-V(V) 在混合金属离子溶液中的选择性吸附说明,该吸附剂在酸性溶液中(pH=4.0)对 Mo(VI)、V(V)有着良好的选择性,这将使得其能用于多种混合金属离子溶液中 Mo(VI)、V(V) 的分离、提纯和富集。实验同时还表明,高温有利于 Mo(VI)、V(V)的选择性吸附。

另外, Mo(VI) 和 V(V) 的吸附机理不尽相同。根据分析得出的结论是:Mo(VI)的吸附主要依靠静电力,同时溶液中游离的 Mo(VI)可能发生了螯合反应。而 V(V)的吸附则是由于吸附过程中 V(V)与单宁中的酚羟基发生了螯合反应。

参考文献

- [1] Gu Qidong, Xie Gaoyang, Song Yuan. Inorganic Chemistry Series (8), (V, Ti and Cr Group Metals)[M]. Beijing: China Science Press, 1998, 449-458.
- [2] 胡建锋, 朱云, 胡汉. 从废催化剂中综合提取钒和钼[J]. 稀有金属, 2006, 30 (5): 711-714
- [3] United States Patent 4, 075, 277, 1978.
- [4] JP Patent 10- 8157, 1998.
- [5] 刘公召.重油加氢脱硫(HDS) 失活催化剂中提取钒、钼、镍的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2002.
- [6] 刘公召, 隋智通. 从HDS 废催化剂中提取钒和铂的研究[J]. 矿产综合利用, 2002, 2 : 39-41
- [7] Liao X P, Lu Z B, Du X, et al. Collagen fiber immobilized myrica rubra tannin and its adsorption of UO_2^{2+} [J]. Environment Science Technology, 2004, 38: 324-328
- [8] Tripathy S S, Kanungo S B. Adsorption of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} from 0.5 M NaCl and major ion sea water on a mixture of $\delta\text{-MnO}_2$ and amorphous FeOOH [J]. Journal of Colloid and

Interface Science, 2005, 284:30-38

[9] Liao L.X., Hu H.Q., He, J.Z.. Relationship between surface charge properties of several kinds of zonal soils in central southern China and Ph[J]. Journal of Huazhong Agricultural University (Chinese) 24 (1), 29-32, 2005.

[10] Ma Hewei, Liao Xuepin, Wang Ru, et al. Immobilized of tannin on collagen fiber membrane and its adsorption to Pb(II) and Hg(II) in aqueous solution[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (化工学报), 2005, 56(10): 1907-1911.

[11] Liao X P, Lu Z B, Zhang M N, et al. Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by tannins immobilized on collagen[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, 79(4): 335-342.

[12] Chang Wenbao, Li Kean. Brachylogy Analytical Chemistry Enchiridion[M]. Beijing: Beijing University Press, 1981: 182-200.

[13]Carvalho F M S, Abrao A. Sorption and desorption of molybdenum in alumina microspheres[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1997, 218: 259-262.

[14]Jia X F, Fan D W, Tang P Q, et al. "Second organized structures" of nanoscale inorganic polyoxomolybdates compounds[J]. Acta Phys.-Chim.Sin.,2006, 22(10):1300-1304.

[15] Akira Nakajima. Electron spin resonance study on the vanadium adsorption by persimmon tannin gel[J]. Talanta, 2002, 57:537-544.

[16]Ji J H. XPS study on Cu²⁺-chitosan chelate and adsorption mechanism of chitosan for Cu²⁺[J]. Chinese journal of applied chemistry, 2000, 17(1): 115-116

[17]Mo S B, Xiao M, Weng Y, et al. Study on the adsorption mechanism of vanadium (V) on the crosslinked chitosan by XPS[J]. Journal of Analytical Science, 2004, 20(5): 534-536.

第五章 结 论

当温度为 303K 时, Mo(VI)和 V(V)的初始浓度分别为 1.042 mmolMo/L 和 2.75mmolV/L 时, 固化杨梅单宁的吸附量分别可达 0.859mmol/g 和 1.013 mmol/g, 与文献报道的其它吸附材料对 Mo(VI)和 V(V)的吸附量比较, 杨梅单宁对这两种金属离子的吸附容量处于较高水平。同时随着温度升高, 温度对吸附容量的影响不明显。

固化杨梅单宁对 Mo(VI)的吸附符合 Freundlich 方程, 对 V(V)的吸附符合 Langmuir 方程。用拟二级速率方程可以很好地描述固化杨梅单宁对 Mo(VI)和 V(V)的吸附动力学, 且由该方程计算出的平衡吸附量与实际测得值吻合得很好, 实验误差分别在 $\pm 5\%$ 和 $\pm 7\%$ 以内。

Mo(VI)静态解吸实验表明, 用 0.02 mol/L 的 EDTA 溶液作解吸液, 能使被吸附的 Mo(VI)从固化杨梅单宁上较完全地解吸下来, 且解吸后对 Mo(VI)的吸附容量没有显著变化, 说明 0.02 mol/L EDTA 能很好地使吸附剂再生, 并循环使用。固定床吸附—解吸实验表明, 采用同样的洗脱液可将吸附在固定床上 Mo(VI)解吸下来。用 0.1 mol/L HCl 溶液可解吸吸附在固定床上 V(V), 经解吸后再再生柱对 Mo(VI)和 V(V)的穿透点略有提前, 穿透曲线的形状与新柱基本相同, 说明固化杨梅单宁对 Mo(VI)和 V(V)具有良好的吸附解吸能力。

Mo(VI)和 V(V)二元混合金属离子的固定床吸附—洗脱实验表明, 先用 0.1mol/L HCl 溶液能够将 V(V)洗脱下来而 Mo(VI)仍保留在吸附柱上, 再用 0.02mol/L EDTA 溶液可以将 Mo(VI)较完全的洗脱下来, 流出的解吸液浓度最高可达到进样浓度的 23 倍和 18 倍, 表明该吸附材料可有效分离和富集 Mo(VI)和 V(V), 这预示着该新型吸附剂在水处理方面可能具有潜在的应用价值。

在多种金属离子的混合溶液中, 固化杨梅单宁能对 Mo(VI)和 V(V)进行选择吸附。在 Mo(VI)的二元和四元混合溶液中, 固化杨梅单宁对 Mo(VI)的吸附率分别大于 95%和 97%, 表明固化杨梅单宁对 Mo(VI)具有明显的吸附选择性, 同时高温更利于 Mo(VI)的选择性吸附。在 V(V)的多元混合溶液中, 固化杨梅单宁对 V(V)具有明显吸附选择性, 随 V(V)的初始浓度降低, 固化杨梅单宁对 V(V)的吸附率升高, 最高可达 92%, 而温度对 V(V)的吸附选择性影响不明显。

纵观国内外的该研究领域现状，笔者对本课题研究提出进一步的思考：

一、对吸附材料本身特性的研究还不够深入。

单宁自身有多种活性官能团，有特殊的分子构型。目前在对材料特性方面的研究还相对较少，加强结构与性能之间的研究，将有利于从分子水平上认清单宁在水处理中的作用机理。

二、对固化单宁的吸附机理未进行深入、细致的研究。

对单宁本身结构认识的不完全，直接阻碍了单宁吸附机理研究的发展。进一步加强对单宁吸附机理等理论方面的研究工作，可为单宁的实际应用提供更多理论指导。

三、进一步加强对材料的优化，将有利于扩大单宁的实用范围。

加强其衍生化方面的研究，有望得到一些生理活性更强、实用价值更高的水处理产品。如增强单宁与新型绿色水处理剂复配和枝接等方面的研究。新型水处理剂如生物絮凝剂和聚天冬氨酸阻垢剂等是今后水处理业发展的重点，如果单宁能结合这些水处理剂的优势，将会更加扩大单宁的使用范围。

攻读硕士期间发表的论文

- 1 曾 滔, 范庆军, 王 茹. β 型线型碳向金刚石的转化研究[J]. 化学研究与应用, 2007, 19(3): 312-314
- 2 曾 滔, 谢克难. 超细镍粉制备进展[J]. 四川化工, 2005, 8 (6): 16-19.
- 3 王茹, 曾 滔, 石碧. 胶原纤维固化杨梅单宁对 Mo(VI)的吸附[J]. 林产化学与工业.(接受发表).
- 4 Wang Ru, Liao Xueping, Zeng Tao, Shi Bi. Research of Adsorption Performance of Mo (VI) and V(V) on collagen fiber immobilized bayberry tannin. Water Research.(评审中)

致 谢

在本硕士论文完成之际，我要真诚感谢我的导师王茹博士。在攻读硕士学位期间，导师在学术上给予精心指导，在思想和工作上给予了无微不至的关怀。特别是当我在研究中遇到困难的时候，导师总能用她博学敏锐的才思和高瞻远瞩的见识给我指明正确的方向，让我备受鼓舞。导师不断创新的科学思想，严谨的治学态度和忘我的工作作风更是我永远学习的榜样。在此，谨向王老师表示衷心的感谢。

此外，我要感谢轻纺与食品学院的石碧教授、廖学品教授和马贺伟博士在论文研究过程中给予的热情帮助和指导，感谢你们对论文提出的宝贵意见和建议。

在论文研究过程中，同时得到皮革系石碧教授课题组许多老师同学和本实验室同学的热情帮助。他们是曹明蓉老师、顾迎春老师、丁云同学、王玉路同学，梁强同学、彭娜同学及我的朋友谭光辉等，感谢你们给予我的关心、帮助和指导。

化工学院梁斌院长及学院全体领导和老师对于我的成长倾注了大量的心血，在此一并表示诚挚的感谢。