

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.07.2015121801

张思敬, 王永平, 敖凤娇, 等. 改性丝胶生物吸附剂对 Ag^+ 的选择性吸附[J]. 环境化学, 2016, 35(7): 1516-1525

ZHANG Sijing, WANG Yongping, AO Fengjiao, et al. Selective sorption of Ag^+ on chemically modified silk sericin[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(7): 1516-1525

改性丝胶生物吸附剂对 Ag^+ 的选择性吸附*

张思敬¹ 王永平^{1**} 敖凤娇¹ 赵俊学²

(1. 西安建筑科技大学理学院, 西安, 710055; 2. 西安建筑科技大学冶金学院, 西安, 710055)

摘 要 以蚕丝丝胶(SS)为基材,通过接枝 2,5-二硫二脲制备了改性丝胶生物吸附剂(SO),探讨了影响生物吸附的因素,并对比研究了不同体系中生物吸附剂对 Ag^+ 的吸附行为.结果表明,在 pH 1.0—6.0 范围,吸附率随着 pH 升高而增大.相同条件下,SO 吸附容量和吸附率明显优于 SS,在单组分 Ag^+ 溶液中,pH5.0 时,SO 和 SS 对 Ag^+ 的吸附率分别为 96.2% 和 57.8%,吸附容量分别为 $20.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $12.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.在三组分 (Ag^+ - Cu^{2+} - Zn^{2+}) 及五组分 (Ag^+ - Cu^{2+} - Zn^{2+} - Ni^{2+} - Pb^{2+}) 溶液中,SO 对 Ag^+ 显示出良好的吸附选择性.pH5.0 时,SO 对其它金属离子很少吸附,而对 Ag^+ 的吸附率分别高达 95.8% 和 93.7%;SS 尽管对其它贱金属离子吸附率也较低,但其对 Ag^+ 的吸附率仅为 25.4% 和 23.7%.吸附动力学表明,吸附剂对 Ag^+ 的吸附符合准二级动力学模型,吸附过程为化学吸附,吸附过程活化能 $E_a(\text{SO}) = 43.23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_a(\text{SS}) = 59.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.吸附热力学表明吸附过程为放热的自发过程. 25 °C 吸附平衡时, Ag^+ 在固液两相的分配系数为 $K_D^{\text{SO}} = 5111$, $K_D^{\text{SS}} = 273$.SO 对 Ag^+ 吸附机理主要为配位作用,粒子内扩散为吸附过程的速控步骤.

关键词 丝胶, 2,5-二硫二脲, 改性, 选择性吸附, 银.

Selective sorption of Ag^+ on chemically modified silk sericin

ZHANG Sijing¹ WANG Yongping^{1**} AO Fengjiao¹ ZHAO Junxue²

(1. School of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, 710055, China;

2. School of Metallurgy, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, 710055, China)

Abstract: A silk sericin-based novel bio-adsorbent, named “SO”, was synthesized by immobilizing bithiourea (BTU) ligand on silk sericin (SS). The factors which influence biosorption were discussed and biosorption behaviors towards Ag^+ along with other coexisting metal ions were also comparably studied by batch tests. The results indicated that higher pH favoured biosorption in both single and multiple metal ion solutions in pH1.0—6.0. Biosorption efficiency of SO was much higher than that of SS under the same conditions. In single component Ag^+ solution at pH5.0, the adsorption efficiency of SO and SS was 96.2% and 57.8%, and adsorption capacity was $20.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $12.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. SO exhibited better selectivity than that of SS for Ag^+ over other metal ions in both Ag^+ - Cu^{2+} - Zn^{2+} and Ag^+ - Cu^{2+} - Zn^{2+} - Ni^{2+} - Pb^{2+} solutions. Both SO and SS adsorbed little coexisting metal ions at pH5.0 in both systems. The adsorption efficiency of SO for Ag^+ was 95.8% in the former and 93.7% in the latter solution, while for SS, the corresponding values were merely 25.4% and 23.7% respectively. Biosorption kinetics revealed that adsorption of Ag^+ obeyed the pseudo-second-order equation, which indicated that adsorption involved chemisorption. The

2015 年 12 月 18 日收稿 (Received: December 18, 2015).

* 陕西省教育厅自然科学基金(2013JK0873)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Education Department of Shaanxi Provincial Government(2013JK0873).

** 通讯联系人, Tel:18892091370, E-mail:2280968072@qq.com

Corresponding author, Tel:18892091370, E-mail:2280968072@qq.com

activation energy, E_a for SO and SS were $43.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $59.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectively. Biosorption thermodynamics showed that biosorption process was exothermic and spontaneous. The partition coefficients (K_D^θ) between biosorbent and aqueous phase at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ in equilibrium for SO and SS were 5111 and 273 respectively. Possible mechanism of biosorption mainly contributes to coordination through the thiocarbonyl group, and intraparticle diffusion step is probably the rate limiting step in biosorption.

Keywords: silk sericin, 2,5-bisthiourea, modification, selective biosorption, silver.

生物吸附法因效率高,成本低,不产生二次污染等优点,在贵金属回收研究中受到青睐^[1].近年来,国内外对贵金属的生物吸附研究主要集中于回收金、钯,对银及其它铂族金属的研究不足^[2].丝胶是蚕丝纤维外层起胶黏作用的组织蛋白,富含羟基、羧基、氨基以及巯基等官能团,是理想的生物吸附剂.然而在原丝加工提取丝素蛋白过程中,丝胶大多随废水排放,既浪费了资源,也易引发水体富营养化.据文献报道每年全球产生近 5 万吨丝胶废弃物^[3-5].在高分子材料及化妆品领域已有关于丝胶回收利用的研究^[4-5].然而,丝胶作为生物吸附剂的研究明显不足.Hyo 等^[4]研究了丝胶吸附废水中 $\text{Cr}(\text{VI})$,去除率可达 70%以上.Chen 等^[5]研究表明,在五组分 ($\text{Au}^+ - \text{Co}^{2+} - \text{Ni}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$) 溶液中,蚕丝丝胶对 Au^+ 具有良好的吸附选择性,而丝胶在二组分 ($\text{Cu}^{2+} - \text{Ag}^+$) 溶液中对 Ag^+ 吸附程度较低,与本课题前期研究结果相符^[6].

因此,提高丝胶对 Ag^+ 吸附容量及吸附选择性,对于银的回收以及丝胶的资源化利用具有重要意义.本文以蚕丝丝胶为基材,通过接枝 2,5-二硫二脲对丝胶改性,探讨了影响生物吸附的因素,对比研究了丝胶改性前后在多组分含银溶液中对 Ag^+ 的吸附选择性,并对吸附机理进行了分析.

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 材料与仪器

蚕茧、环氧氯丙烷、硫脲、2,5-二硫二脲 (BTU)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、 AgNO_3 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 等,所有试剂均为分析纯.

傅里叶转换红外光谱仪 (IR-21, 日本岛津)、原子吸收分光光度计 (Sollars2, 美国 Thermo)、元素分析仪 (Vario MACRO cube, 德国 ELEMENT)、Zeta 电位仪 (ZS90, 英国马尔文)、恒温振荡器 (SHA-B 国华).

1.2 生物吸附剂的制备

丝胶 (SS) 提取:称取 13.0 g 蚕茧,清洗干净,置于 1 L 烧杯中,加入 700 mL 去离子水,煮沸 2 h 后过滤,将滤饼置于烧杯中,重复上述步骤,最后将 2 次煮沸滤液混合均匀后浓缩, $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥后研磨.

改性丝胶 (SO) 制备:SO 合成基于保护丝胶表面活性基团氨基并通过交联剂环氧氯丙烷在羟基上接枝 BTU 而成,合成路线如图 1 所示.

(1) 氨基保护

称取 3.0 g 丝胶置于 250 mL 三口烧瓶中,加入 90 mL 去离子水使其充分溶胀.后加入 60 mL 甲醇,再缓慢滴加 15 mL 甲醇和 4 mL 苯甲醛,于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌回流反应 4 h.加入 68 mL 5% NaOH 和 20 mL 甲醇,保持 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌回流 12 h.离心分离,先以甲醇,继以去离子水洗涤,烘干备用.

(2) 交联

取上述产物置于 100 mL 三口烧瓶中,加入 60 mL 5% NaOH,升温至 $55 \text{ }^\circ\text{C}$.滴加环氧氯丙烷 15 mL,搅拌反应 8 h, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干备用.

(3) 接枝改性

称取交联产物 0.5 g 于 100 mL 三口烧瓶中,加入 0.8 g BTU, 50 mL DMF 和 0.8 g 碳酸钠, $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌回流 10 h,以去离子水洗涤,烘干.

(4) 氨基脱保护

将产品置于 2% HCl 中浸泡 12 h 后过滤,以去离子水洗涤, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干.

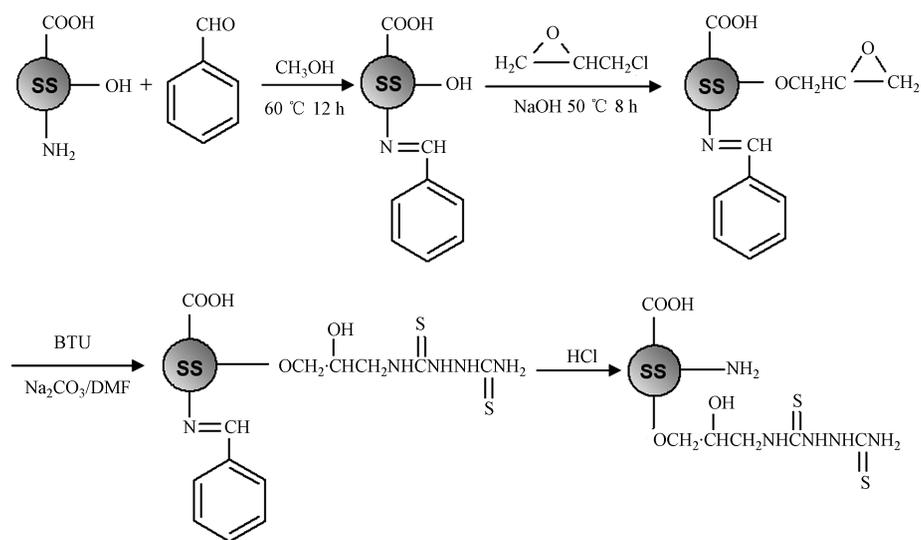


图 1 SO 合成路线图(图中 SS 代表丝胶基质)

Fig.1 Preparation route for SO (Hypothetical structure is shown, where “SS” stands for matrix of silk sericin)

1.3 材料表征

采用 KBr 压片法测定样品的红外光谱,以元素分析仪对样品 SS 及 SO 中 C、N、S 含量进行测定,采用马尔文 Zeta 电位仪测定不同 pH 下样品的 Zeta 电位。

1.4 吸附实验

称取一定量吸附剂 SS 和 SO 置于 100 mL 三角烧瓶中,加入含 Ag^+ $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液 20 mL,恒温振荡,经一定时间间隔取样过滤,利用原子吸收分光光度计测定吸附前后溶液中 Ag^+ 含量,考察吸附时间、pH、吸附剂投加量以及温度对吸附过程的影响。

称取吸附剂 SS 和 SO 各 0.1 g 置于 100 mL 三角烧瓶中,分别加入 20 mL 下述多组分含 Ag^+ 酸浸液,25 °C 下恒温振荡 15 h 取样过滤,测定滤液中各金属离子的浓度.考察其在三组分溶液(其中含 Ag^+ $61.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 Cu^{2+} $77.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 Zn^{2+} $47.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)及五组分手机线路板酸浸液^[7](其中含 Ag^+ $62.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 Cu^{2+} $77.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 Zn^{2+} $46.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 Ni^{2+} $60.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 Pb^{2+} $124.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)中的吸附选择性。

以 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫脲和 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸混合液作为解吸液,取上述吸附 Ag^+ 后的 1 份 SO 置于 100 mL 三角烧瓶中,加入 20 mL 解吸液,25 °C 下恒温振荡 8 h 取样过滤,测定滤液中各金属离子的浓度以评估解吸效果.重复吸附-脱附实验 4 次,测定各次的吸附率,评价 SO 的重复使用性能。

1.5 吸附计算

吸附剂吸附容量和吸附率按下式计算。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad \eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$$

式中, q_e 为吸附平衡时吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_0 为金属离子初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_e 为金属离子平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为反应液体积(L), M 为吸附剂的质量(g), η 为吸附率(%).

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 材料表征

2.1.1 FTIR 光谱分析

红外光谱可定性提供生物吸附剂表面官能团的相关信息.SS 和 SO 的红外光谱如图 2 所示,图中 $3300\text{—}3500 \text{ cm}^{-1}$ 的宽峰是 O—H 及 N—H 的伸缩振动峰. 2937 cm^{-1} 和 $3446\text{—}3288 \text{ cm}^{-1}$, 分别为酰胺 A 和酰胺 B 的 N—H 伸缩振动峰, 1641 cm^{-1} 、 1655 cm^{-1} 为酰胺 I 谱带中的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1530—

1570 cm^{-1} 为酰胺 II 谱带中的 N—H 面内弯曲振动,上述峰位与文献 [8] 报道的酰胺键峰位相符。 1400 cm^{-1} 为 C—N 的伸缩振动峰, 1242 cm^{-1} 为 N—H 的弯曲振动峰, 1071 cm^{-1} 、 1076 cm^{-1} 与 C—OH 的伸缩振动有关。SS 接枝 BTU 后出现了新的吸收峰, 1161 cm^{-1} 处出现了 C—O—C 的伸缩振动峰, 872 cm^{-1} 弱峰归属于 C=S 的伸缩振动,显示 SO 结构中 C=S 的存在, 1460 cm^{-1} 出现了 C—N 的伸缩振动和 N—H 的弯曲振动组合产生的硫代酰胺谱带^[9]。可见,生物吸附剂富含 N、S 等官能团的结构特征使其通过配位作用吸附金属离子成为可能。

2.1.2 Zeta 电位分析

SS 和 SO 在不同 pH 的 Zeta 电位示于图 3。可见,SS 的等电点约为 3.7,与 Voegeli^[10] 等报道的相符,SO 的等电点较 SS 有所降低,约为 3.1。pH 低于等电点时,生物吸附剂表面官能团的质子化使其带正电荷,有利于通过静电作用吸附溶液中的配阴离子。pH 高于等电点时,生物吸附剂表面带负电荷,有利于通过静电作用吸附溶液中金属阳离子。

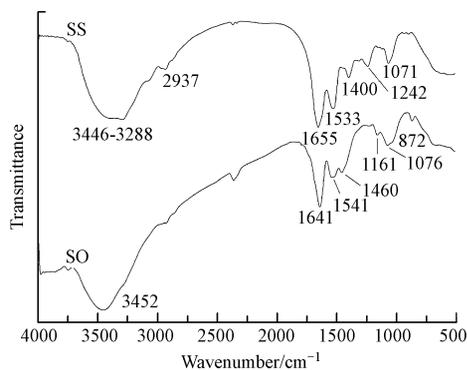


图 2 SS 和 SO 的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of SS and SO

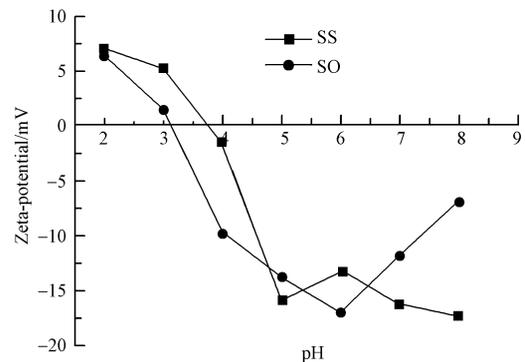


图 3 SS 和 SO 在不同 pH 的 Zeta 电位

Fig.3 Zeta potentials of SS and SO at different pH

2.1.3 元素分析

元素分析可定量分析生物吸附剂表面官能团相关元素的含量。SS 和 SO 元素分析结果见表 1,SS 含 N 13.45%,与文献 [11] 报道的 12%—14% 相近,S 含量仅为 0.254%,SS 上引入了 BTU 后 SO 中 S 含量提高至 2.031%。

表 1 SS 和 SO 元素分析结果

Table 1 Elemental composition of biosorbents SS and SO

吸附剂 adsorbents	元素成分 elemental composition/%			
	C	H	N	S
SS	39.86	6.033	13.45	0.254
SO	40.01	6.108	14.65	2.031

2.2 吸附过程的影响因素

2.2.1 吸附时间

$25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 吸附时间对吸附剂吸附 Ag^+ 的影响如图 4 所示。图 4 可见,在起初 2 h 内吸附速率较快,15 h 基本达到吸附平衡时,SS 和 SO 对 Ag^+ 的吸附率分别为 57.8% 和 96.2%。吸附容量分别为 $12.5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $20.8\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.2.2 吸附剂投加量

吸附剂投加量对 Ag^+ 吸附率和吸附容量的影响示于图 5。图 5 可见, Ag^+ 的吸附率随着吸附剂投加量的增大而升高,当投加量为 $5.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,SS 和 SO 对 Ag^+ 的吸附率分别为 58.5%、97.1%。吸附剂增多,有效比表面积和吸附位点增多,吸附率升高。吸附容量则随投加量增加而减小。投加量少时,吸附剂表面的有限活性位点易被吸附质所覆盖,而随着投加量增加,虽然吸附剂表面活性位点增多,但由于溶液本体与吸附剂表面存在浓度梯度,仍有部分吸附质无法到达吸附剂表面导致吸附容量下降。

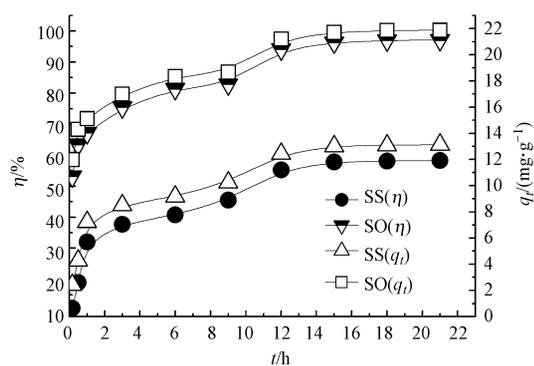


图4 吸附时间对 Ag^+ 吸附率的影响

($\text{pH}=5.0$, 投加量 $=5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_0(\text{Ag}^+) = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.4 Effect of contact time on adsorption efficiency of Ag^+
($\text{pH}=5.0$, biosorbent dose $=5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $C_0(\text{Ag}^+) = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

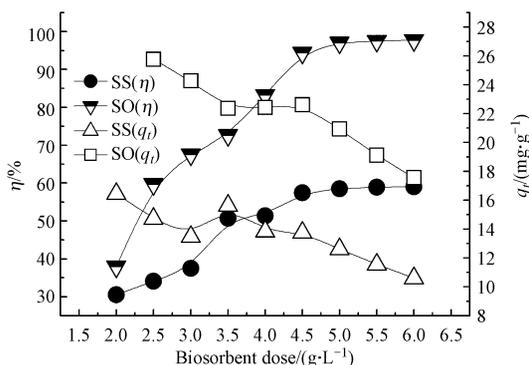


图5 吸附剂投加量对 Ag^+ 吸附率的影响

($\text{pH}=5.0$, $t=15 \text{ h}$, $C_0(\text{Ag}^+) = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.5 Effect of biosorbent dose on adsorption
efficiency of Ag^+
($\text{pH}=5.0$, $t=15 \text{ h}$, $C_0(\text{Ag}^+) = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

2.2.3 pH

pH 对吸附剂吸附 Ag^+ 影响示于图 6. 随着 pH 的升高, SS、SO 对 Ag^+ 的吸附率和吸附容量逐渐增大. 对比图 3, pH 高于等电点时, 吸附剂表面呈负电荷有利于对 Ag^+ 的静电吸附. pH 低于等电点时, H^+ 可使吸附剂表面的配位原子 N、S 发生质子化, 从而减弱对 Ag^+ 的配位作用和静电吸附作用, 降低吸附剂对 Ag^+ 的吸附. 为了防止金属离子以氢氧化物沉淀析出, 选取 $\text{pH}\approx 5.0$ 为宜. 同时, 在相同 pH 下, SO 对 Ag^+ 的吸附率和吸附容量远高于 SS, 说明改性后 SO 对 Ag^+ 吸附能力显著提高.

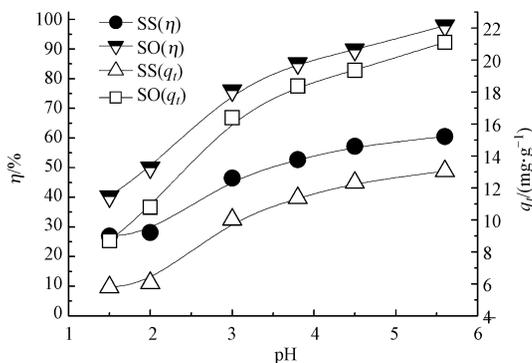


图6 溶液 pH 对 Ag^+ 吸附率的影响 ($t=15 \text{ h}$, 投加量 $=5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_0(\text{Ag}^+) = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.6 Effect of pH on adsorption efficiency of Ag^+ ($t=15 \text{ h}$, biosorbent dose $=5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_0(\text{Ag}^+) = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

2.2.4 温度

25—55 $^{\circ}\text{C}$, 温度对 Ag^+ 吸附率的影响如图 7 所示. SS 和 SO 对 Ag^+ 的吸附率随温度的升高而降低, 说明吸附过程为放热过程. SS 的吸附率从 57.8% 降到 50.6%, SO 的吸附率从 96.2% 降到 91.6%, 总体上吸附率降低幅度并不大.

2.3 吸附选择性

25 $^{\circ}\text{C}$, 吸附时间 15 h, 考察生物吸附剂在 Ag^+ - Cu^{2+} - Zn^{2+} 和 Ag^+ - Cu^{2+} - Zn^{2+} - Ni^{2+} - Pb^{2+} 溶液体系中对 Ag^+ 的吸附选择性, 结果如表 2 和表 3 所示. 可见, 无论在三组分还是五组分体系中, SO 明显较 SS 对 Ag^+ 具有更好的吸附选择性. pH 5.0 时 SS 和 SO 对 Ag^+ 吸附优于 pH 3.0, 与前述 pH 的影响趋势吻合. 由于 Ag^+ 是软酸, 而 SO 所含的硫脲基团是软碱, 因此 SO 对 Ag^+ 的吸附率较高, 而对于其它硬酸或交界酸来说, 吸附率相对较低.

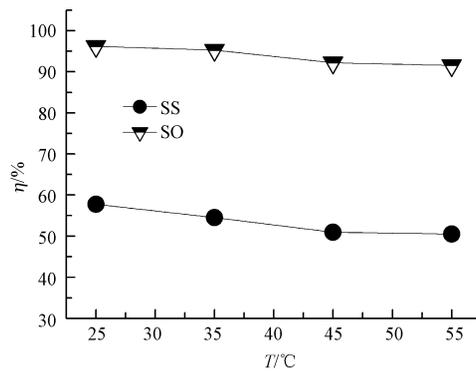


图 7 温度对 Ag^+ 吸附率的影响 ($t = 15 \text{ h}$, $\text{pH} = 5.0$, 投加量 $= 5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_0(\text{Ag}^+) = 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.7 Effect of temperature on adsorption efficiency of Ag^+

($t = 15 \text{ h}$, $\text{pH} = 5.0$, biosorbent dose $= 5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_0(\text{Ag}^+) = 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

表 2 不同 pH 下生物吸附剂在三组分酸浸液中的吸附效果

Table 2 Adsorption efficiency of biosorbents in $\text{Ag}^+ - \text{Cu}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$ system at pH3.0 and pH5.0

金属离子 Metal ions	pH	$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SS		SO	
			$C_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\eta/\%$	$C_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\eta/\%$
Ag^+	3.0	61.8	50.4	18.4	17.5	71.7
	5.0		46.1	25.4	2.6	95.8
Cu^{2+}	3.0	77.5	75.0	3.2	74.6	3.7
	5.0		74.7	3.6	75.5	2.6
Zn^{2+}	3.0	47.0	43.0	8.5	43.7	7.0
	5.0		45.8	2.6	45.4	3.4

表 3 不同 pH 下生物吸附剂在五组分酸浸液中的吸附效果

Table 3 Adsorption efficiency of biosorbents in $\text{Ag}^+ - \text{Cu}^{2+} - \text{Zn}^{2+} - \text{Ni}^{2+} - \text{Pb}^{2+}$ system at pH3.0 and pH5.0

金属离子 metal ions	pH	$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SS		SO	
			$C_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\eta/\%$	$C_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\eta/\%$
Ag^+	3.0	62.0	53.1	14.4	16.1	74.0
	5.0		47.3	23.7	3.9	93.7
Cu^{2+}	3.0	77.0	75.3	2.2	73.8	4.2
	5.0		76.0	1.5	77.0	0.0
Zn^{2+}	3.0	46.0	40.1	12.8	42.1	8.5
	5.0		45.8	0.4	45.7	0.7
Ni^{2+}	3.0	60.0	52.5	12.5	54.7	8.8
	5.0		58.7	2.2	59.6	0.7
Pb^{2+}	3.0	124.0	117.4	5.3	118.7	4.3
	5.0		118.8	4.2	115.8	6.6

2.4 吸附动力学

吸附动力学对于揭示吸附机理及吸附过程工艺设计都至关重要,对于固液吸附体系,多采用准一级^[12]和准二级^[13]动力学模型来拟合实验数据.吸附选择性结果显示,SS和SO主要表现为对 Ag^+ 的吸附,而对贱金属很少吸附.因此,可利用单组分溶液中SS、SO对 Ag^+ 的吸附进行动力学分析.

Lagergren 准一级动力学模型方程式为:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (1)$$

式中, q_t 为 t 时刻吸附容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_1 为准一级动力学方程速率常数(h^{-1}).

准二级动力学模型通常描述化学吸附过程,吸附剂与吸附质之间涉及通过电子共用或电子转移以

及离子交换等的价键力作用^[13],方程式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

式中, k_2 为准二级动力学方程速率常数($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

活化能(E_a)对吸附速率有显著影响,其大小对于研判吸附过程机理至关重要, E_a 可由 Arrhenius 公式计算.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4)$$

式中, E_a 为活化能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), T 为绝对温度(K), R 为气体常数($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), A 为 Arrhenius 常数, k 为动力学方程速率常数.

动力学模型拟合和反应活化能的计算结果如表 4 所示.从所示数据看,SS 和 SO 对 Ag^+ 的吸附更符合准二级动力学模型,理论吸附容量与实验值吻合.因此可以推测, Ag^+ 在生物吸附剂 SS 和 SO 上的吸附过程主要为化学吸附.

表 4 SS 和 SO 吸附 Ag^+ 的动力学参数

Table 4 Adsorption kinetic parameters of Ag^+ onto biosorbents SS and SO

吸附剂 Adsorbents	$T/^\circ\text{C}$	准一级动力学 Pseudo-first-order			准二级动力学 Pseudo-second-order			活化能 Activation energy $E_a/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
		$k_1/$ h^{-1}	$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	$k_2/$ ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	
SS	25	0.1959	7.1	0.8519	0.0550	12.8	0.9908	59.32
	35	0.3144	6.8	0.833	0.1537	12.0	0.9930	
	45	0.1841	7.4	0.8684	0.5242	11.1	0.9992	
	55	0.1210	7.8	0.8928	0.4859	10.9	0.9980	
SO	25	0.2252	8.5	0.9549	0.0871	20.7	0.9903	43.23
	35	0.2616	6.3	0.9451	0.1507	20.7	0.9979	
	45	0.2501	4.8	0.9731	0.2599	20.1	0.9998	
	55	0.2598	10.0	0.9335	0.0780	20.2	0.9947	

图 8 所示为 SS 和 SO 吸附 Ag^+ 的 $\ln k-1/T$ 关系图,由斜率可求出吸附过程活化能 E_a .SS 和 SO 吸附 Ag^+ 的活化能分别为 $59.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $43.23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,一般认为,活化能高于 $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 为化学吸附^[14],与准二级动力学模型结果一致.

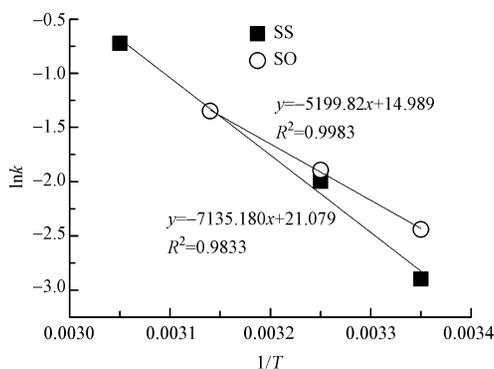


图 8 SS 和 SO 吸附 Ag^+ 的 $\ln k-1/T$ 关系图

Fig.8 Plots of relationship between $1/T$ and $\ln k$ for adsorption of Ag^+ onto SS and SO

2.5 吸附热力学

吸附过程热力学分析可以推测吸附过程的可能性,热效应以及体系无序度变化情况,热力学参数包

括吉布斯自由能 ΔG^\ominus 、焓变 ΔH^\ominus 、熵变 ΔS^\ominus 。 ΔG^\ominus 可通过下式计算:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_D^\ominus \quad (5)$$

式中, K_D^\ominus 为分配常数, 反映吸附平衡时被吸附金属离子在吸附剂和溶液两相的分配。根据热力学, 上式关系中 K_D^\ominus 应是量纲为 1 的量, 对于稀溶液, 可以浓度近似代替活度, 因此 K_D^\ominus 可定义^[15]为:

$$K_D^\ominus = \frac{q_e}{C_e/d} \times 10^3 \quad (6)$$

式中, d 为溶液密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 稀溶液取 $d = 1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

根据 ΔG^\ominus 、 ΔH^\ominus 、 ΔS^\ominus 三者之间的关系可得:

$$\ln K_D^\ominus = -\frac{\Delta G^\ominus}{RT} = -\frac{\Delta H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta S^\ominus}{R} \quad (7)$$

以 $\ln K_D^\ominus$ 对 $1/T$ 线性拟合, 计算热力学参数 ΔH^\ominus 和 ΔS^\ominus 。

SS 和 SO 吸附 Ag^+ 的 K_D^\ominus 、 ΔG^\ominus 、 ΔH^\ominus 以及 ΔS^\ominus , 计算结果示于表 5, 可见, SS 和 SO 对 Ag^+ 吸附过程的 $\Delta G^\ominus < 0$ 、 $\Delta H^\ominus < 0$, 说明吸附过程为放热的自发过程。

吸附过程的熵变由下述两个过程共同决定: 金属离子从液相进入固相, 会失去部分自由度, 导致体系熵减小; 而伴随吸附过程吸附剂与金属离子的脱水, 又会造成体系熵增加^[16]。

SS 吸附 Ag^+ 的 $\Delta S^\ominus > 0$, 意味着上述两种趋势中熵增过程占优, 说明仅有少量 Ag^+ 被吸附。同理, SO 吸附 Ag^+ 的 $\Delta S^\ominus < 0$, 意味着上述两种趋势中熵减过程占优, 说明大量 Ag^+ 被吸附。以上熵变的差异恰恰反映 SO 比 SS 具有更好的吸附性能。

表 5 SS 和 SO 吸附 Ag^+ 的热力学参数

Table 5 Adsorption thermodynamic parameters of Ag^+ onto biosorbents SS and SO

吸附剂 Adsorbents	T/K	K_D^\ominus	$\Delta G^\ominus /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H^\ominus /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^\ominus /$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
SS	298	273.4	-13.90	-8.29	18.73
	308	239.8	-14.03		
	318	210.7	-14.15		
	328	204.5	-14.51		
SO	298	5110.7	-24.25	-25.75	-15.19
	308	4044.5	-22.60		
	318	2374.7	-22.17		
	328	2169.7	-21.86		

2.6 吸附剂 SO 的循环利用性能

SO 循环使用性能通过吸附-洗脱实验加以评估, 结果示于图 9。SO 重复使用 4 次对 Ag^+ 的吸附率分别为 96.32%、91.08%、80.46% 和 74.57%。可见, SO 可实现再生并具有良好的循环使用性能。

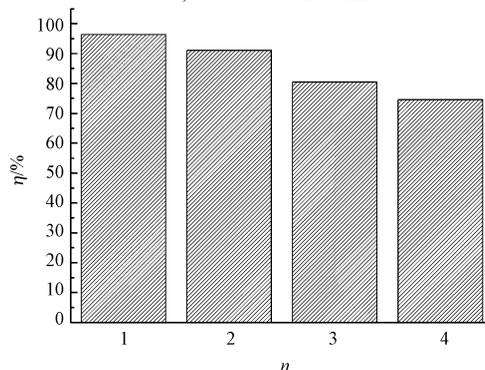


图 9 SO 的重复利用性能

Fig.9 Plot of reusable properties of regenerated SO

2.7 生物吸附剂吸附 Ag^+ 的机理探讨

粒子内扩散模型常用于研究吸附过程机理,其数学模型为:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (8)$$

式中, k_i ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1/2}$) 是粒子内扩散系数,参数 C 反映边界层效应,以 q_t 对 $t^{1/2}$ 作图,往往得到分段直线,分别代表吸附过程经历的几个阶段^[4,15,17],截距越大,边界层效应越强^[4,15,17].SS、SO 吸附 Ag^+ 的粒子内扩散模型模拟示于图 10.

可见,生物吸附剂吸附 Ag^+ 经历 3 个阶段:外表面快速吸附的初始阶段,粒子内扩散为主的速控阶段,以及吸附-解吸平衡阶段.速控阶段截距不为零,说明吸附过程除了粒子内扩散外,也存在一定边界层效应,即液膜扩散在一定程度上也影响吸附速率.

图 11 所示为 SO 吸附 Ag^+ 前后的红外光谱图.SO 吸附 Ag^+ 后, 1541 cm^{-1} 处 N—H 的面内弯曲振动峰向低频移动到 1535 cm^{-1} .另外, 1460 cm^{-1} 处 C—N 的伸缩振动和 N—H 的弯曲振动组合产生的硫代酰胺谱带移动到 1456 cm^{-1} , 872 cm^{-1} 处 C=S 的伸缩振动峰移动到 874 cm^{-1} ,表明 N—H 及 C=S 基团参与了与 Ag^+ 的配位^[18].

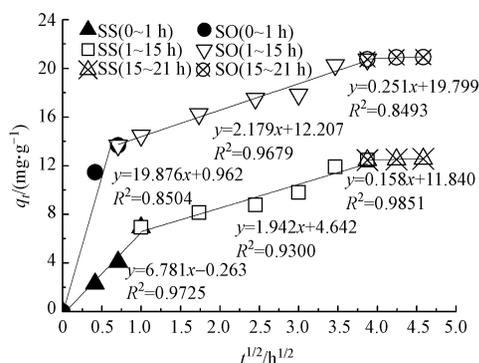


图 10 SS 和 SO 吸附 Ag^+ 粒子内扩散模型图

Fig.10 Plots of the intraparticle diffusion model simulation of Ag^+ adsorption onto SS and SO

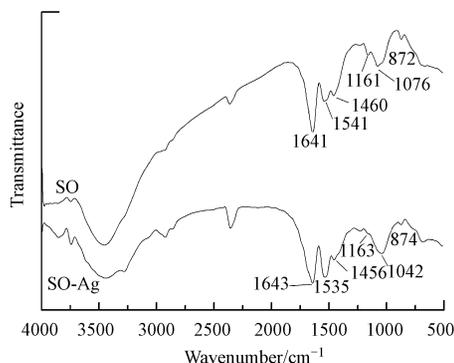


图 11 SO 吸附 Ag^+ 的前后的红外光谱

Fig.11 FTIR spectra of fresh and Ag^+ -loaded SO

多数含 N、S 原子的基团可以作为单齿、双齿或多齿配体与 Ag^+ 形成具有网状结构的配合物^[19].从 FTIR 分析结果和 SO 的结构特征推测, Ag^+ 可能与 SO 表面的 S、N 原子形成分子内或分子间配合物.因此,SO 在吸附过程中对 Ag^+ 表现出良好的吸附性能.

从吸附动力学,吸附过程活化能以及吸附前后 FTIR 图谱推断, Ag^+ 在生物吸附剂表面的吸附主要为化学吸附.由于吸附剂表面改性存在的大量软碱基团,配位作用应是 Ag^+ 被吸附的主要作用.pH 高于等电点时,吸附剂表面呈负电,SO 对 Ag^+ 的吸附还存在静电吸附.pH 低于等电点时,由于吸附剂表面位点的质子化,减弱了吸附剂对 Ag^+ 的配位作用和静电吸附作用,从而降低了吸附剂对 Ag^+ 的吸附.

吸附过程经历 Ag^+ 从溶液本体扩散→液膜扩散→表面吸附→粒子内扩散→吸附-解吸平衡等过程.吸附质自溶液本体的扩散以及吸附-解吸平衡过程,一般认为是快速可忽略的^[20].如前所述,粒子内扩散模型模拟显示,吸附过程除了粒子内扩散外,也存在一定边界层效应,然而在充分搅拌条件下, Ag^+ 在吸附剂外部的传质过程液膜扩散并不是吸附过程的速控步骤^[20],扩散至外表面被吸附的 Ag^+ 只是少量,因此, Ag^+ 向吸附剂孔道内表面扩散便成为吸附过程的速控步骤^[20].

3 结论 (Conclusion)

通过在 SS 基质上接枝 2,5-二硫二脲制备生物吸附剂 SO,对比改性前后 SS 和 SO 对 Ag^+ 的吸附性能.得到以下主要结论:

- (1) SO 比 SS 对 Ag^+ 具有更高的吸附容量和吸附选择性,吸附剂可有效再生并循环使用.
- (2) 吸附热力学和吸附动力学表明 SO 对 Ag^+ 吸附过程为熵减小,放热的自发过程.吸附行为符合准

二级动力学模型,吸附过程主要为化学吸附。

(3) 吸附机理主要为配位作用, Ag^+ 可能与 SO 表面官能团所含的 S、N 原子形成分子内或分子间配合物, 粒子内扩散是控制吸附速率的主要步骤。

参考文献 (References)

- [1] 李晓静, 梁莎, 郭学益. 生物吸附法从电子废弃物中回收贵金属的研究进展[J]. 贵金属, 2010, 31(3): 64-69.
LI X J, LIANG S, GUO X Y. Progress of precious metals recovery from electronic waste by biosorption[J]. Precious Metals, 2010, 31(3): 64-69(in Chinese).
- [2] ROMERA E, GONZALEZ F, BALLESTER A, et al. Biosorption with algae: A statistical review[J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2006, 26(4): 223-235.
- [3] ZHANG Y Q. Applications of natural silk protein sericin in biomaterials[J]. Biotechnology Advances, 2002, 20: 91-100.
- [4] HYO W K, YEONWOO K, NA K Y, et al. Silk sericin microparticles as a biosorbent for hexavalent chromium ion[J]. Macromolecular Research, 2014, 22(7): 788-795.
- [5] CHEN X, LAM K F, MAK S F, et al. Precious metal recovery by selective adsorption using biosorbents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186: 902-910.
- [6] 张思敬, 冯丽, 苗波波, 等. 电子废弃物中银的生物吸附研究[J]. 应用化工, 2011, 40(10): 1699-1703.
ZHANG S J, FENG L, MIAO B B, et al. Silver recovery from electronic waste by biosorption[J]. Applied Chemical Industry, 2011, 40(10): 1699-1703(in Chinese).
- [7] MANJU G, BIRENDRA B A, HIDETAKA K, et al. Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiourea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin[J]. Hydrometallurgy, 2013, 133: 84-93.
- [8] GULRAJANI M L, BRAHMA K P, KUMAR P S, et al. Application of silk sericin to polyester fabric[J]. Journal Applied Polymer Science, 2008, 109: 314-321.
- [9] RAO C N R, VENKATARAGHAVAN R, KASTURI T R. Contribution to the infrared spectra of organosulphur compounds[J]. Canadian Journal Chemistry, 1964, 42(1): 36-42.
- [10] VOEGELI R, MEIER J. Sericin silk protein: Unique structure and properties[J]. Cosmet Toiletries, 1993, 108: 101-108.
- [11] VAITHANOMSAT P, KITPREECHAVANICH V. Sericin separation from silk degumming wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 59: 129-133.
- [12] LAGARGREN S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe[J]. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 1898, 24(4): 1-39.
- [13] HO Y S, MCKAY G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat[J]. The Canadian Journal Chemical Engineering, 1998, 76(4): 822-827.
- [14] HENDRIK N, MURIELLE R, PIERRE L, et al. Removal of PCBs from wastewater using fly ash[J]. Chemosphere, 2003, 53(6): 655-665.
- [15] ABDEL RAHMAN R O, LBRAHIM H A, HANAFY M, et al. Assessment of synthetic zeolite Na A-X as sorbing barrier for strontium in a radioactive disposal facility[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 157: 100-112.
- [16] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 303-304.
ZHAO Z G. Adsorption principle for application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 303-304(in Chinese).
- [17] UNUABONAH E I, ADEBOWALE K O, OLU-OWOLABI B I. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead(II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144: 386-395.
- [18] MANJU G, BIRENDRA B A, HIDETAKA K, et al. Selective recovery of precious metals from acidic leach liquor of circuit boards of spent mobile phones using chemically modified persimmon tannin gel[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51: 11901-11913.
- [19] 程瑞学. 硫脲浸出金和银的微观机理[J]. 黄金, 1987(2): 41-46.
CHENG R X. The micromechanism of leaching for gold and silver using thiourea[J]. Gold, 1987(2): 41-46(in Chinese).
- [20] VADIVELAN V, KUMAR K V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 286(1): 90-100.