DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201704028

季铵型稻草木质素的合成及其对$[PdCl_4]^{2-}$的吸附性能

张保平[1,2], 刘 运[1,2], 郭美辰[1,2], 马钟琛[1,2]

(1.钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室(武汉科技大学), 武汉,430081;
2.省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室(武汉科技大学), 武汉,430081)

摘 要: 为经济高效和无污染提取钯,采用硫酸法从稻草中提取木质素,经 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHMAC)化学改性后合成季铵型稻草木质素,并利用其从溶液中吸附$[PdCl_4]^{2-}$. 利用扫描电镜(SEM)、傅立叶红外光谱(FTIR)和差热-热重分析(TG-DSC)对木质素及其衍生物进行表征,同时考察 pH 值、$[PdCl_4]^{2-}$初始浓度和吸附时间对季铵型稻草木质素吸附性能的影响,并对$[PdCl_4]^{2-}$的选择性进行研究. 实验结果表明,季铵型稻草木质素为表面多孔且不规则的块状体,在 200 ℃内具有良好的热稳定性,1 469 cm^{-1}处出现季铵离子的弯曲振动特征峰. 最佳吸附 pH 值为 2,吸附平衡时间为 8 h,在$[PdCl_4]^{2-}$初始浓度为 4 mmol·L^{-1}时,季铵型稻草木质素对$[PdCl_4]^{2-}$的吸附达到饱和,饱和吸附容量为 1.120 mmol·g^{-1},吸附过程遵循准二级动力学方程,吸附等温模型与 Freundlich 方程拟合较好,表明吸附过程为单分子层非均质化学吸附,盐酸浓度低于 1 mol·L^{-1}时,季铵型稻草木质素对$[PdCl_4]^{2-}$具有良好的选择性. 降低盐酸浓度,提高$[PdCl_4]^{2-}$初始浓度和延长吸附时间均有利于提高季铵型稻草木质素对$[PdCl_4]^{2-}$的吸附容量和选择性.

关键词: 季铵型稻草木质素;合成;$[PdCl_4]^{2-}$;吸附性能;选择性
中图分类号: TF836;X758 **文献标志码**: A **文章编号**: 0367-6234(2017)11-0009-09

Synthesis of quaternary ammonium rice straw lignin and its adsorption properties on $[PdCl_4]^{2-}$

ZHANG Baoping[1,2], LIU Yun[1,2], GUO Meichen[1,2], MA Zhongchen[1,2]

(1 Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education (Wuhan University of Science and Technology), Wuhan 430081, China; 2 The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy (Wuhan University of Science and Technology), Wuhan 430081, China)

Abstract: In order to extract palladium economically, efficiently and environment friendly, lignin is firstly extracted from rice straw by sulfuric acid method, and then the quaternary ammonium rice straw lignin is synthesized through chemical modification with the 3-chloro-2-hydroxy-propyl-trimethyl ammonium chloride (CHMAC). After that, $[PdCl_4]^{2-}$ was adsorbed by the quaternary ammonium rice straw lignin. The lignin and its derivants were characterized by the scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (TG-DSC), respectively. Meanwhile, the effects of pH value, the initial concentration of $[PdCl_4]^{2-}$, the adsorption time on the adsorption properties of quaternary ammonium rice straw lignin were investigated. Furthermore, its selectivity for $[PdCl_4]^{2-}$ was also discussed. The results show that the quaternary ammonium rice straw lignin is porous, rough and irregular with excellent thermal stability below 200 ℃ and infrared absorption peak at 1469 cm^{-1} is attributed to the bending vibration of quaternary ammonium ion. Moreover, the optimum value of pH for $[PdCl_4]^{2-}$ adsorption is 2 and the time of adsorption equilibrium is 8 h. The adsorption reaches saturation when the concentration of $[PdCl_4]^{2-}$ is 4 mmol·L^{-1} with 1.120 mmol·g^{-1} of the saturated adsorption capacity. At the same time, the adsorption process could be described by pseudo-second order kinetic equation and adsorption isotherm could be simulated by Freundlich equilibrium adsorption equation, which indicates that the adsorption is chemical adsorption of monomolecular and nonhomogeneous. In addition, the quaternary ammonium rice straw lignin presents excellent selectivity for $[PdCl_4]^{2-}$ when the concentration of hydrochloric acid is less than 1 mol·L^{-1}. The lower concentration of hydrochloric acid, higher initial concentration of $[PdCl_4]^{2-}$ and longer adsorption indicate the better of adsorption capacity and selectivity.

Keywords: quaternary ammonium rice straw lignin; synthesis; $[PdCl_4]^{2-}$; adsorption properties; selectivity

收稿日期: 2017-04-06
基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金;冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室开放基金(FMRU201203)
作者简介: 张保平(1974—),男,副教授,硕士生导师
通信作者: 刘 运,13627225782@163.com

由于钯具有一些特殊的物理化学性质,目前,钯已广泛应用于工业催化、电子产品、核能以及汽车制造等领域. 钯资源主要包括矿产资源和二次资源,

矿产资源主要是钯矿,二次资源主要是各种含钯废弃电子产品,废钯电镀液,含钯废催化剂等. 传统回收钯的方法包括火法、湿法和离子交换法[1-3]. 火法对原料适应广,设备简单,但能耗高,污染严重,钯的直收率低;湿法工艺流程长,钯回收率较火法高,但污染严重,废水处理难度大,复杂离子体系分离困难. 离子交换法工艺流程短,金属回收率高,但成本高,离子交换树脂生命周期结束后因焚烧而产生的焦油和苯会对环境造成一定程度的污染. 因此,如何经济高效和无污染回收钯成为目前迫切需要解决的问题.

木质素及其衍生物在金属回收[4]和污水处理[5]中有着广泛应用. 木质素广泛存在于各种植物及部分动物体内,由于木质素含有羟基、醚、羰基等[6]功能团,因此可对其进行羟甲基化、胺甲基化、季铵化等化学改性. 中国作为农业大国,每年产出大量的废弃稻草,目前,这类农业废弃物多数被遗弃或者焚烧处理,导致资源浪费及环境污染,仅有一小部分用于造纸和饲料,实现了资源的再次利用. 稻草中含有大量的木质素,若能从中提取木质素并经过化学改性使其具有与离子交换树脂相似的性能,则对实现农业废弃物的综合利用以及经济高效、无污染回收钯具有重要的研究意义.

本文以稻草为原料,采用硫酸法提取木质素,并经酚化、交联、氯化和胺化合成季铵型稻草木质素,通过SEM、FT-IR、TG-DSC对样品进行表征,同时考察盐酸浓度、$[PdCl_4]^{2-}$初始浓度和吸附时间对季铵型稻草木质素吸附效果的影响,并对$[PdCl_4]^{2-}$选择性进行研究,分析吸附过程的动力学及吸附等温模型.

1 实 验

1.1 原料及试剂

稻草来源于湖北省黄冈市,经水洗和干燥后研磨成0.147 mm的粉末. 硫酸、苯酚、多聚甲醛、盐酸、$PdCl_2$和3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵等均为分析纯.

1.2 实验方法

1.2.1 季铵型稻草木质素的合成

取5 g处理过稻草粉于500 mL的烧杯中,并加入50 mL苯酚,在60 ℃温度下剧烈搅拌5 min后冷却至30 ℃,搅拌状态下缓慢加入100 mL 72 wt %硫酸,混合后立刻剧烈搅拌至反应物粘度稳定不变,随后,在30 ℃下再搅拌1 h,并静置分层,取上层有机相在冰浴条件下边搅拌边逐滴滴加300 mL乙醚,搅拌1 h后静置分层,取下层产物加入到150 mL丙酮中,经搅拌和过滤后除去不溶于丙酮的杂质,将得到的溶液真空干燥浓缩后静置分层,上层黑色有机相即为木质素酚(lignophenol). 取5 g木质素酚和50 mL 72 wt %硫酸加入到300 mL的烧瓶中搅拌8 min,加入6.5 g多聚甲醛,油浴加热至100 ℃下反应24 h后冷却至室温,搅拌下缓慢加入5 wt %碳酸氢钠溶液,直到溶液不再有气泡产生,过滤后滤渣先后经热水和1 g·L^{-1}盐酸洗涤,最终用冷水洗至滤液呈中性,所得滤渣放入恒温干燥箱中于90 ℃下干燥48 h,得到交联木质素酚(Crosslinked lignophenol). 取5 g交联木质素酚于三角烧瓶中,加入200 mL吡啶(Pyridine),在冰浴和搅拌条件下逐滴滴加30 mL氯化亚砜,然后缓慢加热到70 ℃,5 h后结束加热并冷却至室温,经过滤和蒸馏水洗涤,在50 ℃的恒温干燥箱中干燥5 h,得到氯化交联木质素酚(Chlorinated crosslinked lignophenol). 取2 g氯化交联木质素酚于500 mL烧杯中,加入200 mL浓度均为2 wt %碳酸钠和氯化钠溶液进行洗涤,搅拌3 h后过滤,滤渣用蒸馏水洗涤,75 ℃下干燥24 h,取2 g处理后氯化交联木质素酚于100 mL三角烧瓶中并加入20 mL 50 wt % 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵溶液和20 mL浓度为5 mol·L^{-1}氢氧化钠溶液搅拌15 min,逐渐加热到80 ℃,反应20 h,滤渣经过滤和蒸馏水洗涤后75 ℃下干燥24 h,研磨成0.147 mm的颗粒,得到季铵型稻草木质素,其合成过程见图1[6].

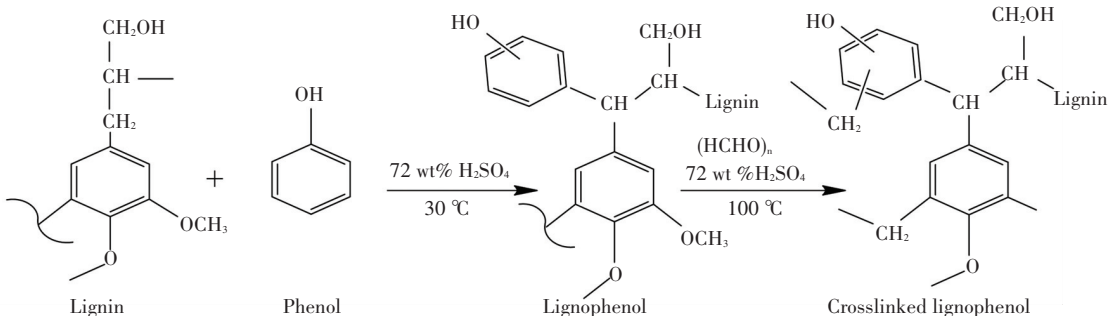
1.2.2 季铵型稻草木质素对$[PdCl_4]^{2-}$的吸附

采用静态吸附法,室温条件下,取一定质量的季铵型稻草木质素与一定浓度及体积的$[PdCl_4]^{2-}$溶液置于50 mL离心管中并用盐酸调节酸度,在振荡器上以300 rpm的转速振荡. 反应结束后过滤,量取滤液体积并采用等离子体光谱仪(ICP)测定$[PdCl_4]^{2-}$浓度,根据式(1)和(2)分别计算平衡吸附容量q_e和吸附时间为t时的吸附容量q_t.

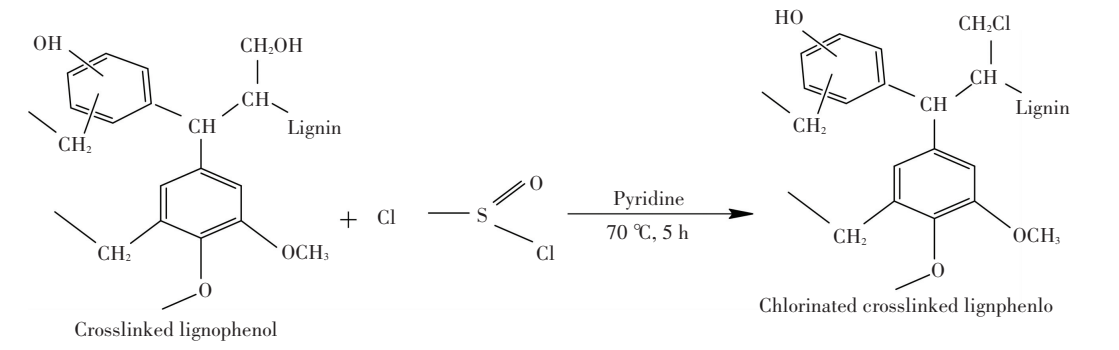
$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)\cdot V\cdot 10^{-3}}{m\cdot 10^{-3}}, \tag{1}$$

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)\cdot V\cdot 10^{-3}}{m\cdot 10^{-3}}. \tag{2}$$

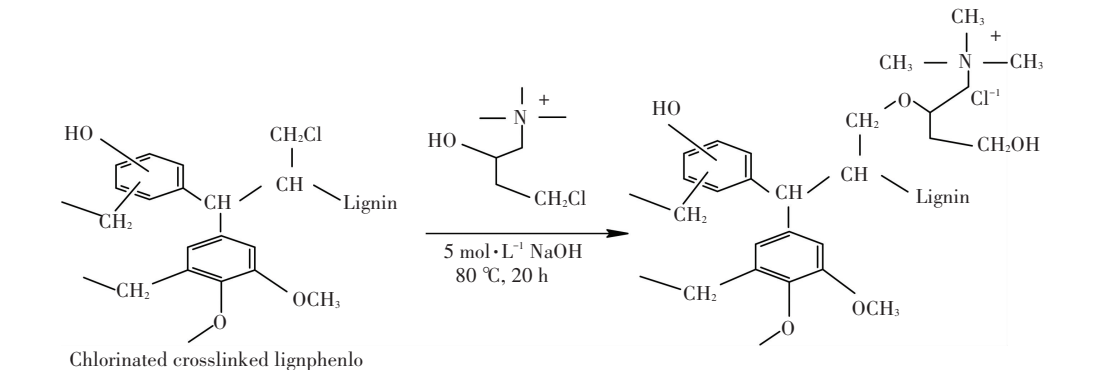
式中:q_e为平衡吸附容量(mmol·g^{-1});q_t为吸附时间t时的吸附容量(mmol·g^{-1});c_0为初始$[PdCl_4]^{2-}$的浓度(mmol·L^{-1});c_e为吸附平衡后溶液中剩余$[PdCl_4]^{2-}$的浓度(mmol·L^{-1});c_t为吸附时间t时溶液中剩余$[PdCl_4]^{2-}$的浓度(mmol·L^{-1});V为溶液的体积(mL);m为季铵型稻草木质素的质量(mg).



(a) 交联木质素酚



(b) 氯化交联木质素酚



(c) 季铵型稻草木质素

图 1　交联木质素酚、氯化交联木质素酚和季铵型稻草木质素的合成

Fig.1　The synthesis of Crosslinked lignophenol, Chlorinated crosslinked lignophenol and quaternary ammonium rice straw lignin

1.3　分析与表征

采用 JMS-5600LV 型扫描电镜对木质素、交联木质素酚和季铵型稻草木质素形貌进行表征. 按 1∶160 的比例将样品与 KBr 混合并压片，采用 VERTEX70 型红外光谱对木质素、木质素酚和季铵型稻草木质素的功能团进行分析，分辨率为 4 cm^{-1}，在 4 000~400 cm^{-1}采集波普信息. 采用 STA449 型综合热分析仪，在空气气氛下，以 10 ℃ · min^{-1}升温至 800 ℃，对木质素和季铵型稻草木质素热稳定性进行分析. 金属离子浓度采用等离子体光谱仪(ICP)进行测定.

2　结果与讨论

2.1　样品表征

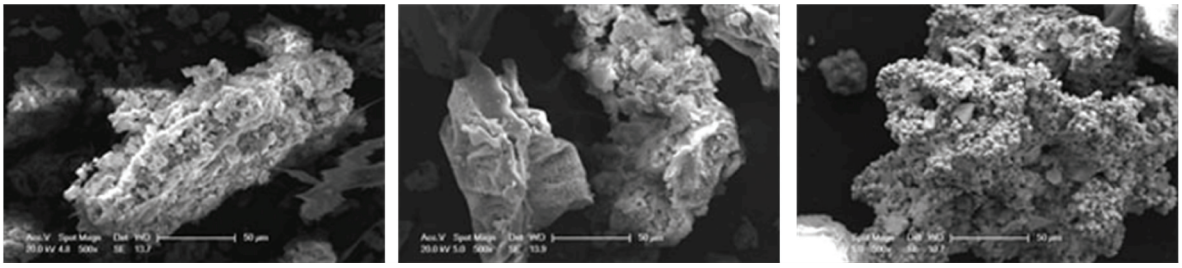
2.1.1　SEM 分析

图 2 中(a)、(b)和(c)分别为木质素、交联木质素酚和季铵型稻草木质素的 SEM 图. 可看出木质素表面粗糙疏松，有一定孔隙. 交联木质素酚表面光滑致密，这是由于木质素与小分子的苯酚连接后，支链之间的间隙减小，分子结构变得更加密实. 稻草木质素经季铵盐改性后，分子支链增多，表面更加疏松，空隙更多.

2.1.2　TG-DSC 分析

木质素和季铵型稻草木质素的 TG-DSC 曲线见图 3，图 3(a)表明，木质素失重分为三个阶段：第一阶段在 175 ℃之前，TG 曲线只有微小变化，失重 3 %，此阶段为木质素中水分的蒸发，DSC 曲线在 70 ℃有一个小吸热峰，为水分蒸发吸热峰；第二阶段在 175 ℃到 432 ℃之间，TG 曲线下降较快，木质素失重 35 %，DSC 曲线在 349.9 ℃处出现了一个很强放热峰，主要发生木质素支链断裂和酚类等小分子解离[7]；第三阶段从 432 ℃开始，TG 曲线呈直线

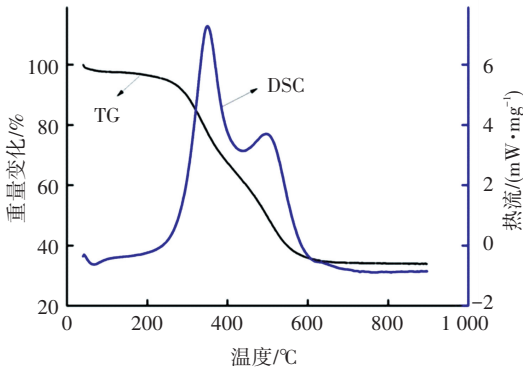
下滑,到 700 ℃以后趋于平缓,此时木质素的质量几乎不变,DSC 曲线在 496.3 ℃处出现一个放热峰,这个过程主要进行的是木质素骨架断裂和充分燃烧,木质素失重 28 %,剩下 34 %为灰分. 由此可知,稻草木质素具有较好的热稳定性,其热解是一个复杂过程,分解温度在 175 ℃到 700 ℃之间. 图 3(b)显示,在室温至 800 ℃的升温过程中,季铵型稻草木质素的失重主要发生在室温至 100 ℃和 200 ℃至 500 ℃两个区间内. 在室温到 100 ℃之间,TG 曲线下降缓慢,失重约 10 %,DSC 曲线显示在 70 ℃左右因水的蒸发出现一个小吸热峰;在 100 ℃至 200 ℃之间,质量基本保持不变;当温度超过 200 ℃以后,质量下降明显,TG 曲线呈直线下滑,DSC 曲线在 345 ℃处出现一个较强放热峰,这是由于季铵型稻草木质素发生了初步分解,部分小分子开始脱离,在 478 ℃处有一个极强放热峰,主要是由于季铵型稻草木质素的分解过程剧烈,分子骨架断裂造成的,在空气气氛下,季铵型稻草木质素与空气中的氧发生了氧化反应,生成了大量的水和二氧化碳;但在 500 ℃至 600 ℃后失重明显减小,特别是在 600 ℃后,失重不再变化,剩余产物为灰份,DSC 曲线在 543 ℃处出现一个较弱放热峰,这主要是部分残余固体发生了热分解反应. 表明,季铵型稻草木质素具有良好的热稳定性,在 200 ℃才开始发生分解.



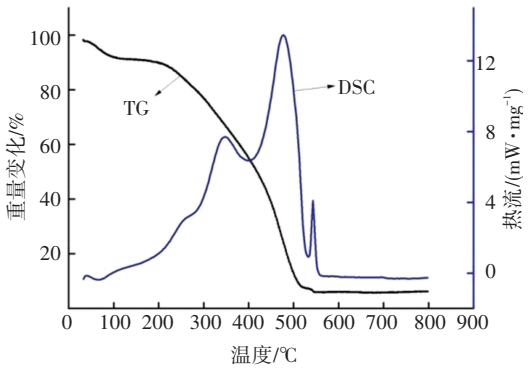
(a)木质素 (b) 交联木质素酚 (c)季铵型稻草木质素

图 2 木质素、交联木质素酚和季铵型稻草木质素的 SEM

Fig.2 SEM images of lignin, crosslinked lignophenol and quaternary ammonium rice straw lignin



(a)木质素



(b) 季铵型稻草木质素

图 3 木质素和季铵型稻草木质素的 TG-DSC

Fig.3 TG-DSC spectra of lignin and quaternary ammonium rice straw lignin

2.1.3 FTIR 分析

木质素、木质素酚和季铵型稻草木质素的 FTIR 图谱见图 4. 由图可看出,木质素在 1 100 cm^{-1}处有一个较宽的 C-O 伸缩振动峰. 木质素酚多了 1 230 cm^{-1}、840 cm^{-1}和 750 cm^{-1}三个峰,1 230 cm^{-1}处是酚中 C-O 键伸缩振动特征峰[8],840 cm^{-1}和 750 cm^{-1}处是苯环上 C-H 弯曲振动特征峰,3 372 cm^{-1}处是 O-H 伸缩振动峰,明显强于木质素,表明酚和木质素发生接枝反应,生成木质素酚. 通过季铵型稻草木质素与木质素的对比可以看出,季铵型稻草木质素保留 1 650 cm^{-1}处苯环 C ═ C 伸缩振动的特征峰,由于季铵离子的存在使酚中 C-O 伸缩振动特征峰偏移到 1 216 cm^{-1}和 1 038 cm^{-1}处,在 1 469 cm^{-1}处出现季铵离子的弯曲振动特征峰[9],表明 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵和木质素发生接枝反应,生成季铵型稻草木质素.

2.2 吸附

2.2.1 pH 对吸附效果的影响

通过盐酸调节体系 pH 值,pH 值对吸附效果的影响见图 5. pH 值小于 2 时,季铵型稻草木质素对$[PdCl_4]^{2-}$的吸附容量随 pH 值的增大而增大. pH 值超过 2 时,季铵型稻草木质素对$[PdCl_4]^{2-}$的吸附容量随着 pH 值的变化而变化趋缓. 由于吸附过程的本质是季铵型稻草木质素中可交换的 Cl^-与溶液中的$[PdCl_4]^{2-}$发生离子交换反应[10]. 在酸性条件下季铵型稻草木质素的胺基官能团被质子化,使吸附

剂表面带正电荷，随着 pH 值的减小，胺基官能团被质子化程度高，有利于离子交换反应的进行[11]，但是，pH 值小于 2 时，高浓度的 Cl^- 抑制离子交换反应的正向进行[11]. 因此，pH 值为 2 时，季铵型稻草木质素对[$PdCl_4$]$^{2-}$的吸附效果最好.

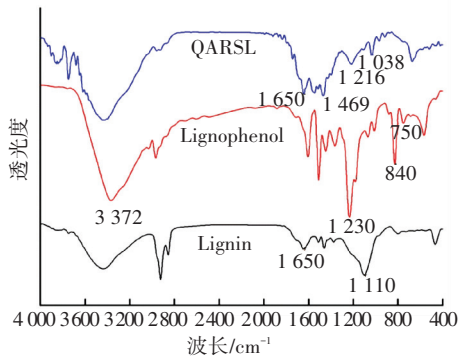


图 4　木质素、木质素酚和季铵型稻草木质素的 FTIR

Fig. 4　FTIR spectra of lignin, lignophenol and quaternary ammonium rice straw lignin

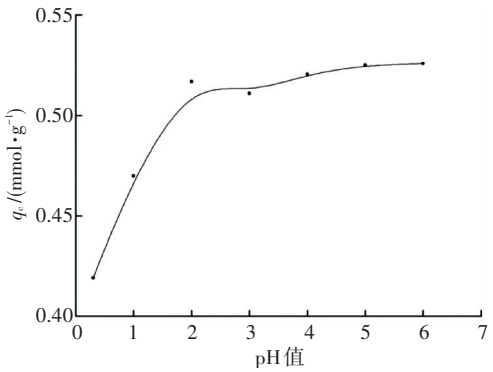


图 5　pH 值对[$PdCl_4$]$^{2-}$吸附效果的影响. 季铵型稻草木质素质量为 10 mg，溶液体积为 10 mL，[$PdCl_4$]$^{2-}$的初始浓度为 0.5 mmol · L^{-1}，振荡时间为 25 h

Fig. 5　Effect of the value of pH on adsorption capacity of [$PdCl_4$]$^{2-}$. The weight of quaternary ammonium rice straw lignin was 10 mg, the volume of solution was 10 mL, the initial concentration of [$PdCl_4$]$^{2-}$ was 0.5 mmol · L^{-1} and the shocking time was 25 h

2.2.2　[$PdCl_4$]$^{2-}$初始浓度对吸附效果的影响

图 6 为[$PdCl_4$]$^{2-}$初始浓度对吸附效果的影响. [$PdCl_4$]$^{2-}$ 初始浓度低于 4 mmol · L^{-1} 时，随着[$PdCl_4$]$^{2-}$初始浓度增加，平衡吸附容量增加，特别是[$PdCl_4$]$^{2-}$初始浓度较低时，季铵型稻草木质素有足够吸附位点吸附[$PdCl_4$]$^{2-}$，[$PdCl_4$]$^{2-}$初始浓度继续增大到 4 mmol · L^{-1}时，吸附位点逐渐减少，[$PdCl_4$]$^{2-}$必须选择与较难到达季铵型稻草木质素内部孔洞中的吸附位点进行吸附[12-13]. 同时，季铵型稻草木质素上吸附[$PdCl_4$]$^{2-}$增多使季铵型稻草木质素对溶液中[$PdCl_4$]$^{2-}$静电排斥力增大，另外，反应的消耗导致季铵型稻草木质素吸附位点对溶液中[$PdCl_4$]$^{2-}$静电吸引力减小，当静电吸引力和排斥力相等时，吸附达到平衡. 因此，在初始浓度由 0.2 mmol · L^{-1}升至 4 mmol · L^{-1}的过程中吸附容量增幅逐渐减小，吸附最终达到平衡. 初始浓度超过 4 mmol · L^{-1}时，所有的有效吸附位点全部参加吸附，增加[$PdCl_4$]$^{2-}$初始浓度时吸附容量不再变化，此时季铵型稻草木质素对[$PdCl_4$]$^{2-}$吸附达到饱和，饱和吸附容量为 1.120 mmol · g^{-1}.

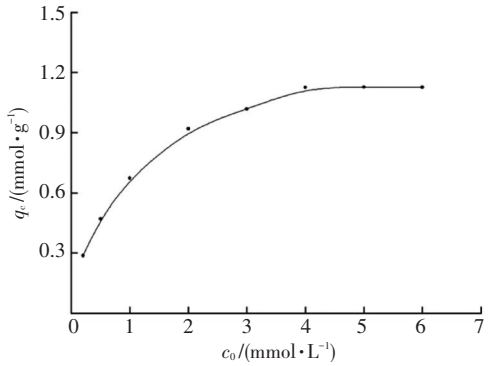


图 6　[$PdCl_4$]$^{2-}$初始浓度对[$PdCl_4$]$^{2-}$吸附效果的影响. 季铵型稻草木质素质量为 10 mg，溶液体积为 15 mL，pH 值为 2，振荡时间为 100 h

Fig. 6　Effect of the initial concentration of [$PdCl_4$]$^{2-}$ on adsorption capacity of [$PdCl_4$]$^{2-}$. The weight of quaternary ammonium rice straw lignin was10 mg, the volume of solution was 15 mL, the value of pH was 2 and the shocking time was 100 h

季铵型稻草木质素与三聚氰胺-甲醛树脂、改性壳聚糖树脂、海藻酸钙凝胶和杨梅单宁酸对[$PdCl_4$]$^{2-}$吸附容量比较见表 1，表明季铵型稻草木质素对[$PdCl_4$]$^{2-}$具有较高吸附容量.

表 1　不同吸附剂吸附容量的比较

Tab.1　Comparison of adsorption capacity with other adsorbents

吸附剂	pH	吸附容量 /mmol · g^{-1}	文献
三聚氰胺-甲醛树脂	4	0.144	[14]
改性壳聚糖树脂	–	1.070	[15]
海藻酸钙凝胶	2	1.190	[16]
杨梅单宁酸	2	0.410	[17]
季铵型稻草木质素	2	1.120	本研究

为探明季铵型稻草木质素对[$PdCl_4$]$^{2-}$吸附形式和吸附能力，根据图 6 中数据分别用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 吸附等温方程进行拟合[18-21]，吸附等温方程如式(3)、(4)和(5)，拟合结果见图 7 和表 2.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m}, \tag{3}$$

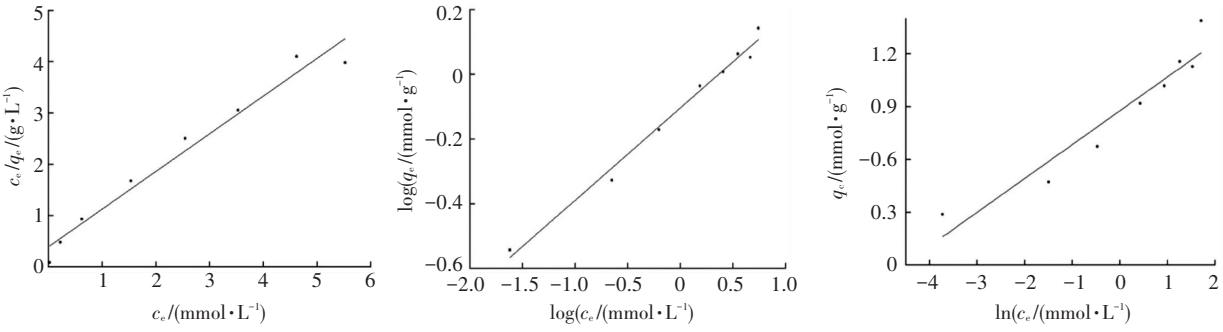
$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \cdot \lg c_e, \tag{4}$$

$$q_e = B \cdot \ln A + B \cdot \ln c_e. \tag{5}$$

式中：q_m 为饱和吸附容量(mmol · g^{-1})；K_L 为

Langmuir 吸附平衡常数(L · $mmol^{-1}$);K_F 为 Freundlich 吸附平衡常数($mmol \cdot g^{-1}$);$1/n$ 为吸附强度;A 和 B 为 Temkin 等温常数.

由表 2 可知,Freundlich 方程的相关系数 R^2 为 0.985,拟合度最好,图 7 显示 Freundlich 方程的吸附等温线上点的分布更集中,表明 Freundlich 方程线性拟合优于 Langmuir 和 Temkin 方程,季铵型稻草木质素吸附 $[PdCl_4]^{2-}$ 符合 Freundlich 吸附等温模型,表明吸附过程为单分子层非均质吸附. 同时,$1/n$ 为 0.285,远小于 1,表明季铵型稻草木质素对 $[PdCl_4]^{2-}$ 吸附能力强[22].



(a) Langmuir　　(b) Freundlich　　(c) Temkin

图 7　季铵型稻草木质素对 $[PdCl_4]^{2-}$ 吸附等温线

Fig.7　Adsorption isotherms for $[PdCl_4]^{2-}$ onto quaternary ammonium rice straw lignin

表 2　吸附等温模型及吸附参数

Tab.2　Adsorption isotherm models and parameters

吸附等温模型	吸附参数			
Langmuir	$q_{m,cal}$ / mmol · g^{-1}	$q_{m,exp}$ / mmol · g^{-1}	K_L / L · $mmol^{-1}$	R^2
	1.12	1.36	1.856	0.964
Freundlich	$1/n$	K_F / mmol · g^{-1}	R^2	
	0.285	0.786	0.985	
Temkin	A	B	R^2	
	95.172	0.192	0.901	

2.2.3　吸附时间对吸附效果的影响

图 8 为吸附时间对 $[PdCl_4]^{2-}$ 吸附效果的影响,吸附时间低于 8 h 时,季铵型稻草木质素对 $[PdCl_4]^{2-}$ 吸附容量随着吸附时间的增加而增大. 吸附时间超过 8 h 时,吸附容量几乎不再随吸附时间延长而变化. 这是由于季铵型稻草木质素对溶液中 $[PdCl_4]^{2-}$ 吸附受其微孔结构、吸附位点附近 $[PdCl_4]^{2-}$ 浓度梯度和位于吸附位点上 $[PdCl_4]^{2-}$ 与溶液中的 $[PdCl_4]^{2-}$ 之间的静电力的影响[13,23-24]. 吸附初期,溶液中 $[PdCl_4]^{2-}$ 浓度较高,而季铵型稻草木质素上吸附 $[PdCl_4]^{2-}$ 较少,较大浓度梯度驱动力和较大静电吸引力导致季铵型稻草木质素对 $[PdCl_4]^{2-}$ 的快速吸附,吸附容量增长较快. 随着季铵型稻草木质素表面上吸附位点减少[25],$[PdCl_4]^{2-}$ 必须选择与较难到达季铵型稻草木质素内部孔洞中吸附位点进行吸附,此外,因反应的消耗导致溶液中 $[PdCl_4]^{2-}$ 浓度减小及季铵型稻草木质素上吸附 $[PdCl_4]^{2-}$ 增多,变小浓度梯度驱动力和减小静电作用力,使吸附过程难以进行. 吸附时间超过 8 h 后,季铵型稻草木质素对 $[PdCl_4]^{2-}$ 的吸附达到平衡,吸附容量为 0.449 $mmol \cdot g^{-1}$.

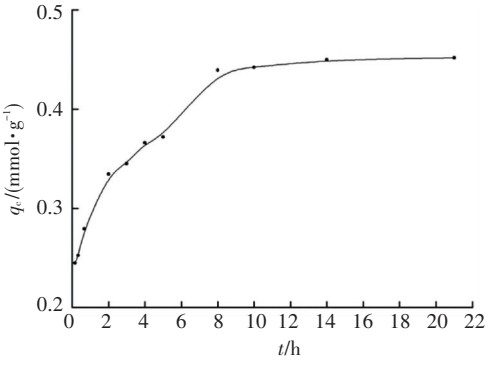
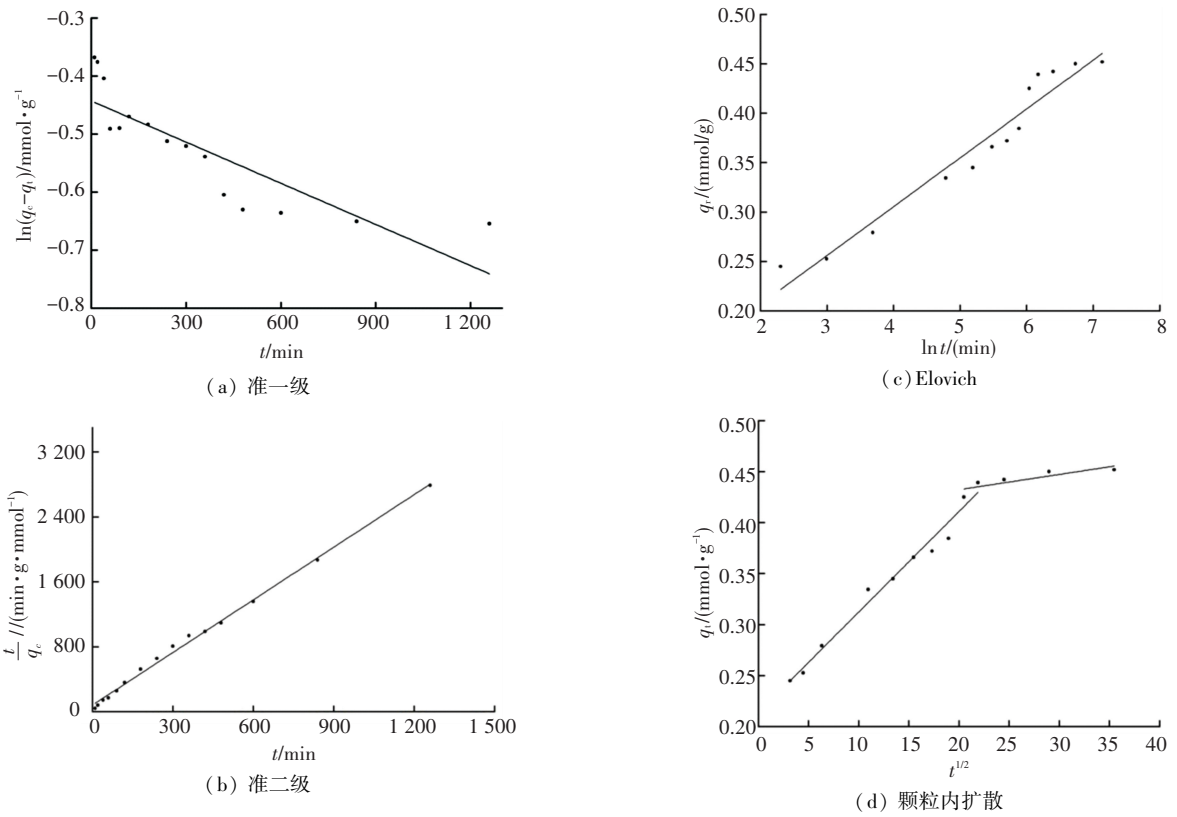


图 8　吸附时间对 $[PdCl_4]^{2-}$ 吸附效果的影响,季铵型稻草木质素质量为 10 mg,溶液体积为 10 mL,$[PdCl_4]^{2-}$ 的初始浓度为 1 mmol · L^{-1},pH 值为 2

Fig. 8　Effect of adsorption time on adsorption capacity of $[PdCl_4]^{2-}$. The weight of quaternary ammonium rice straw lignin was 10 mg, the volume of solution was 10 mL, the initial concentration of $[PdCl_4]^{2-}$ was 1 mmol · L^{-1} and the value of pH was 2



(a) 准一级　(c) Elovich

(b) 准二级　(d) 颗粒内扩散

图 9　季铵型稻草木质素对[$PdCl_4$]$^{2-}$吸附动力学

Fig.9　Adsorption kinetics for [$PdCl_4$]$^{2-}$ onto quaternary ammonium rice straw lignin

为探明季铵型稻草木质素对[$PdCl_4$]$^{2-}$吸附过程的控制环节和吸附方式，根据图 8 中的数据分别对季铵型稻草木质素进行准一级、准二级、Elovich 和颗粒内扩散动力学方程拟合，如式(6)~(9)[15,26-28]，通过比较拟合方程相关系数，拟合方程计算得到理论吸附容量与实际吸附容量偏差及拟合曲线上点离散性确定季铵型稻草木质素吸附[$PdCl_4$]$^{2-}$的动力学方程.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t, \tag{6}$$

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t, \tag{7}$$

$$q_t = A + B \cdot \ln t, \tag{8}$$

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C. \tag{9}$$

式中：k_1 (min^{-1})、k_2 ($g \cdot mmol^{-1} \cdot min^{-1}$)分别为准一级和准二级吸附速率常数；$A$ 和 B 为 Elovich 常数；k_{id} 为内扩散速率常数($mmol \cdot (g \cdot min^{1/2})^{-1}$)；$C$ 为边界层厚度常数.

准一级、准二级、Elovich 和颗粒内扩散动力学方程拟合结果见表 3 和图 9，表 3 显示，准二级方程相关系数为 0.996，拟合度最好，平衡吸附容量理论计算值为 0.463 $mmol \cdot g^{-1}$ 与实验值 0.449 $mmol \cdot g^{-1}$ 非常接近，图 9 表明，准二级方程动力学拟合曲线上点分布最集中，因此，季铵型稻草木质素吸附[$PdCl_4$]$^{2-}$过程遵循准二级动力学方程，吸附过程为化学吸附.

表 3　动力学模型及动力学参数

Tab.3　Kinetic models and parameters

动力学模型	动力学参数					
Pseudo-first order	k_1/min^{-1}		$q_{e,cal}$/$mmol \cdot g^{-1}$	$q_{e,exp}$/$mmol \cdot g^{-1}$	R^2	
	5.27×10^{-3}		0.318	0.449	0.711	
Pseudo-second order	k_2/ $g \cdot mmol^{-1} \cdot min^{-1}$		$q_{e,cal}$/$mmol \cdot g^{-1}$	$q_{e,exp}$/$mmol \cdot g^{-1}$	R^2	
	5.77×10^{-2}		0.463	0.449	0.996	
Elovich	A		B		R^2	
	0.108		0.0493		0.944	
Intra-particle diffusion	k_{i1}/ $mmol \cdot (g \cdot min^{1/2})^{-1}$	C_1	R_1^2	k_{i2}/ $mmol \cdot (g \cdot min^{1/2})^{-1}$	C_2	R_2^2
	0.009 86	0.214	0.978	0.001 5	0.402	0.639

2.2.4　盐酸浓度对$[PdCl_4]^{2-}$选择性的影响

盐酸浓度对$[PdCl_4]^{2-}$选择性的影响见图 10,盐酸浓度小于 1 mol·L^{-1}时,季铵型稻草木质素对$[PdCl_4]^{2-}$具有很好选择性,而对贱金属几乎不吸附. 这是因为在低浓度盐酸中钯氯配合物主要以$[PdCl_4]^{2-}$形态存在,而溶液中 Ni^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}和 Zn^{2+}则以阳离子形态存在,这些阳离子因无法参与阴离子交换反应而留在溶液中,仅有微量以物理吸附进入到季铵型稻草木质素中. 盐酸浓度大于 2 mol·L^{-1}时,体系中 Cl^-浓度增加造成部分贱金属离子与 Cl^-形成金属-氯配合阴离子,发生离子交换而进入到季铵型稻草木质素中,同时因 Cl^-浓度增大,抑制季铵型稻草木质素中可交换 Cl^-与$[PdCl_4]^{2-}$离子交换反应,导致选择性变差. 因此,盐酸浓度低于 1 mol·L^{-1}时,季铵型稻草木质素对$[PdCl_4]^{2-}$具有很好选择性.

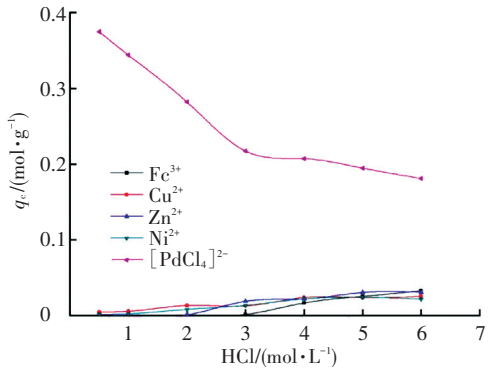


图 10　盐酸浓度对$[PdCl_4]^{2-}$选择性的影响,季铵型稻草木质素质量为 10 mg,溶液体积为 10 mL,Ni^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Zn^{2+}和$[PdCl_4]^{2-}$的初始浓度各为 0.5 mmol·L^{-1},振荡时间为 25 h

Fig. 10　Effect of the concentration of hydrochloric acid on selectivity of $[PdCl_4]^{2-}$. The weight of quaternary ammonium rice straw lignin was 10 mg, the volume of solution was 10 mL, the initial concentration of Ni^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, $Zn^{2+}$and $[PdCl_4]^{2-}$was 0.5 mmol·L^{-1}, respectively, the shaking time was 25 h

3　结　论

通过季铵型稻草木质素的合成及其对$[PdCl_4]^{2-}$吸附性能的研究,获取了以下结论.

1)采用硫酸法提取木质素,经酚化、交联、氯化和胺化后合成了季铵型稻草木质素,合成的季铵型稻草木质素为多孔且表面粗糙的块状体,在 200 ℃才开始热分解,具有良好的热稳定性.

2)低浓度盐酸有利于季铵型稻草木质素对$[PdCl_4]^{2-}$的吸附,最佳吸附 pH 值为 2.

3)吸附平衡时间为 8 h,饱和吸附容量为 1.120 mmol·g^{-1}. 吸附过程遵循准二级动力学方程,吸附等温模型与 Freundlich 方程拟合较好,表明吸附过程为单分子层非均质化学吸附.

4)盐酸浓度低于 1 mol·L^{-1}时,季铵型稻草木质素对$[PdCl_4]^{2-}$具有很好的选择性.

参考文献

[1] 董海刚, 赵家春, 陈家林, 等. 固态还原铁捕集法回收铂族金属二次资源[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(10): 2692-2693.
DONG Haigang, ZHAO Jiachun, CHEN Jialin, et al. Recovery of platinum group metal secondary resource by iron trapping method based on solid state[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(10): 2692-2693.

[2] 杜欣, 张晓文, 周耀辉, 等. 从废催化剂中回收铂族金属的湿法工艺研究[J]. 中国矿业, 2009, 18(4): 82-83.
DU Xin, ZHANG Xiaowen, ZHOU Yaohui, et al. Hydrometallurgical processes of platinum group metals recovery from exhaust catalysts[J]. China Mining Magazine, 2009, 18(4): 82-83.

[3] ALEKSANDAR N N, KWANG L A, DAN L. Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins[J]. Hydrometallurgy, 2015, 152: 20-32.

[4] 罗佳佳, 吕秋丰. 木质素-聚吡咯复合纳米粒子的制备及其 Ag+吸附性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(2): 130-134.
LUO Jiajia, LÜ Qiufeng. Adsorption performance of silver ions on lignin-polypyrrole composite nanoparticles[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(2):130-134.

[5] 郭学益, 公琪琪, 梁沙, 等. 改性柿子生物吸附剂对铜和铅的吸附性能[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 599.
GUO Xueyi, GONG Qiqi, LIANG Sha, et al. Adsorption properties of modified persimmon biosorbent onCu^{2+} and Pb^{2+}[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 559.

[6] KHUNATHAI K, PARAJULI D, OHTO K. Adsorption behavior of quaternary amine types of lignophenol compounds for some precious metals[J]. Taylor & Francis Group, 2010, 28: 404-407.

[7] 汪绪兰, 欧阳琴, 陈友汜, 等. 木质素磺酸盐调控水相自由基聚合反应制备聚丙烯腈[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(8): 5-10.
WANG Xulan, OUYANG Qing, CHEN Yousi, et al. Preparation of polyacrylonitrile by aqueous free-radical polymerization reaction with lignosulfonate as regulator[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(8): 5-10.

[8] 靳艳巧, 张义转, 何洲峰, 等. 木质素液化多元醇改性酚醛树脂胶粘剂的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(5): 5-8.
JIN Yanqiao, ZHANG Yizhuan, HE Zhoufeng, et al. Preparation and properties of phenol-formaldehyde resin modified with lignin-polyol[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(5): 5-8.

[9] 杨爱丽, 高伟, 魏文韫, 等. 新型木质素季铵盐絮凝剂的合成与絮凝性能[J]. 中国造纸学报, 2008, 23(2): 60-63.
YANG Aili, GAO Wei, WEI Wenyun, et al. Synthesis and flocculation performance of a new quaternary ammonium salt of lignin[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2008, 23(2): 60-63.

[10] BARAL S S, DAS N, CHAUDHURY G R, et al. A preliminary study on the adsorptive removal of Cr(VI) using seaweed, Hydrilla verticillata[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171: 358-369.

[11] HUBICKI Z, WOLOWICZ A, LESZCYNSKA M. Studies of removal

of palladium(Ⅱ) ions from chloride solutions on weakly and strongly basic anion exchangers[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 159: 282-283.

[12] AHMAD B A, ALA'A H A, NASIR A L, et al. Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 169(1-3): 20-30.

[13] LIANG F B, SONG Y L, HUANG C P, et al. Adsorption of hexavalent chromium on a lignin-based resin: equilibrium, thermodynamics, and kinetics[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1(4): 1301-1308.

[14] EMRE B, MUSTAFA G, ALI O A. Separation and recovery of palladium(Ⅱ) from base metal ions by melamine-formaldehyde-thiourea (MFT) chelating resin[J]. Hydrometallurgy, 2009, 95:15-21.

[15] MONIER M, ABDEL-LATIF D A, ABOU EL-REASH Y G. Ion-imprinted modified chitosan resin for selective removal of Pd(Ⅱ) ions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 469: 344-354.

[16] SALVATORE C, ANTONIO G, ALBERTOl P. Sorption of Pd(Ⅱ) ion by calcium alginate gel beads at different chloride concentrations and pH, a kinetic and equilibrium study[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2016, 9: 656-667.

[17] DURGA P, KANJANA K, CHAITANYA R A. Total recovery of gold, palladium, platinum using lignophenol derivative[J]. Minerals Engineering, 2009, 22: 1173-1178.

[18] RAVINDRA K, ACKMEZ M, GIUSY L, et al. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 2: 239-259.

[19] AFKHAMI A, MOOSAVI R. Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174: 398-403.

[20] AFKHAMI A, MADRAKIAN T, AMINI A. Mo(VI) and W(VI) removal from water samples by acid-treated high area carbon cloth [J]. Desalination, 2009, 243: 258-264.

[21] TIAN Y, WU W, LIN X, et al. Synthesis of magnetic wheat straw forarsenic adsorption[J]. Journal of Hazardous materials, 2011, 193: 10-16.

[22] BIRENDRA B A, MANJU G, SHAFIQ A, et al. Kraft mill lignin-a potential source of bio-adsorbents for gold recovery from acidic chloride solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 231: 190-197.

[23] NGUYEN V C, PHO Q H. Preparation of chitosan coated magnetic hydroxyapatite nanoparticles and application for adsorption of reactive blue 19 and Ni^{2+} ions[J]. The Scientific World Journal, 2014, 2014: 273082-273091.

[24] CUI L M, WANG Y G, GAO L. Removal of Hg(Ⅱ) from aqueous solution by resin loaded magnetic b-cyclodextrin bead and graphene oxide sheet:synthesis, adsorption mechanism and separation properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 456: 42-49.

[25] HUANG W Y, LI D, LIU Z Q. Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of $La(OH)_3$-modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236: 191-201.

[26] ZHANG B P, MA Z C, YANG F, et al. Adsorption properties of ion recognition rice straw lignin on $[PdCl_4]^{2-}$:Equilibrium, kinetics and mechanism [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 514: 260-268.

[27] 李青竹，覃文庆，柴立元，等. 酯化改性麦糟对 Pb(Ⅱ)的吸附特性[J]. 中国有色金属学报，2013，23(4)：1152-1159.
LI Qingzhu, QIN Wenqing, CHAI Liyuan, et al. Characteristics of Pb(Ⅱ) adsorption on esterified spent grain[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1152-1159.

[28] 信欣，姚力，崔钶，等. 耐铅产絮克雷伯氏菌胞外聚合物 EPS-07 吸附水中 Pb(Ⅱ)的特性[J]. 中国有色金属学报，2012，22(9)：2667-2672.
XIN Xin, YAO Li, CUI Ke, et al. Sorption characteristics of Pb(Ⅱ) from aqueous solution by extracellular polymeric substance (EPS-07) of lead-resistant and producing flocculant strain Klebsiella pneumonia[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(9): 2267-2672.

（编辑　苗秀芝）