

DOI:10.3969/j.issn.1000-1565.2024.03.006

N 掺杂木质素对钨的吸附

张保平^{1,2}, 柯晶^{1,2}, 方诗媛^{1,2}, 李文灿^{1,2}

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

摘要:木质素经胺化和季铵化改性后制备了 N 掺杂木质素,并用于吸附钨,通过 SEM-EDS 和 FTIR 对吸附剂进行表征,考察 pH 值、钨初始质量浓度、吸附时间和吸附剂用量对吸附容量的影响,利用 SEM-EDS、FTIR 和 XPS 分析揭示吸附过程的机制.结果表明,N 掺杂木质素表面疏松多孔且含有大量的酚羟基、胺基和季铵官能团,在总钨浓度为 0.005 mol/L、pH<4.7 时,钨的存在形态为 $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$. $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ 通过与 N 掺杂木质素中氢键的静电吸引、胺基的配合和氯离子的离子交换作用而被吸附.在 pH=4.0、钨初始质量浓度为 800 mg/L、吸附时间为 960 min 的条件下,1 g/L N 掺杂木质素对钨的饱和吸附容量为 421.68 mg/g.吸附过程遵循 Langmuir 模型和准二级动力学模型,表明吸附过程为单分子层均质化学吸附.

关键词: N 掺杂木质素;钨;吸附行为;吸附机制

中图分类号:TF839 文献标志码:A 文章编号:1000-1565(2024)03-0269-12

Adsorption of tungsten by N-doped lignin

ZHANG Baoping^{1,2}, KE Jing^{1,2}, FANG Shiyuan^{1,2}, LI Wencan^{1,2}

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

Abstract: N-doped lignin used for adsorption of tungsten was synthesized by polyamination and quaternization from lignin. The adsorbent was characterized by SEM-EDS and FTIR. The effects of pH, initial mass concentration of tungsten, adsorption time and amount of adsorbent on the adsorption capacity were investigated. The adsorption mechanism was revealed by SEM-EDS and FTIR and XPS. The results showed that N-doped lignin was loose and porous and contained a large amount of phenolic hydroxyl, amine and quaternary ammonium functional groups. When the total concentration of tungsten was 0.005 mol/L and the value of pH was smaller than 4.7, the existing form of tungsten was $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$. $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ was adsorbed by N-doped lignin through electrostatic attraction of hydrogen bond and coordination with amino and ion exchange with Cl^- . The saturated adsorption capacity of 1 g/L N-doped lignin for tungsten reached 421.68 mg/g at pH of 4.0, with initial tungsten mass concentration of 800 mg/L and adsorption time of 960 min. The adsorption followed Langmuir model and quasi-second-order kinetic model, indicating that the adsorption was monolayer homogeneous chemisorption.

Key words: N-doped lignin; tungsten; adsorption behavior; adsorption mechanism

收稿日期:2023-12-28;修回日期:2024-02-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1960108)

第一作者:张保平(1974—),男,武汉科技大学副教授,博士,主要从事生物质吸附剂改性与应用研究.

E-mail:zhangbaoping@wust.edu.cn

钨具有熔点最高、耐磨性强和硬度大的特点,是当代高新技术发展的战略金属,广泛应用于电子光学材料、特殊合金、航天军事和医疗卫生等领域^[1-4]. 中国钨矿品位较低且成分复杂,白钨矿占 68.7%、黑钨矿占 20.9%和黑白钨混合矿占 10.4%^[5]. 随着钨应用领域的扩大,较易提取的优质黑钨矿面临枯竭,而难选冶的白钨矿成为钨的主要来源^[6]. 目前,主要采用溶剂萃取法^[7]、化学沉淀法^[8]、膜分离法^[9]和离子交换法^[10]从碱分解钨矿后的粗钨酸钠溶液中提取钨. 这些提取方法化学试剂耗量大、耗时长和成本高,离子交换法所使用的树脂中毒后的焚烧会产生苯和焦油等有机污染物^[11]. 吸附法因具有操作简单、成本低和无污染等优点而备受关注^[12]. 但水滑石、沸石、蒙脱石、海泡石、海藻酸钠、金属氧化物和金属硫化物等各种无机吸附剂的吸附性能较差. 生物吸附剂因具有来源广、成本低、无污染和吸附性能好等优点而备受关注,尤其是木质素及其衍生物,在储能、医药、废水处理、碳的制备和提取冶金等领域广泛使用^[13-17]. 然而,作为吸附剂,木质素相比于其衍生物具有更少的支链和更低的活性,木质素的 zeta 电位因—COOH 而变负,难以吸附阴离子. 近年来,利用甲胺、伯胺和仲胺改性木质素,但因这些胺的碱性较弱,吸附容量并不理想. 众所周知,氨基中季铵碱性最强^[18],对阴离子具有最强的吸附性能. 此外,阴离子还可通过与胺的配合实现吸附^[19],多胺因氨基含量多,可提高吸附剂对阴离子的吸附容量. 因此,利用多胺和季铵对木质素进行化学改性,探明 N 掺杂木质素对钨的吸附行为和机制具有重要的研究意义.

本文采用(3-氯-2-羟丙基)三甲基氯化铵和四乙烯五胺对木质素进行季铵化和胺化改性,考察了 pH 值、钨初始质量浓度、吸附时间和 N 掺杂木质素用量对钨吸附效果的影响,通过 SEM-EDS、FTIR 和 XPS 揭示 N 掺杂木质素对钨的吸附机制.

1 实验部分

1.1 材料和试剂

木质素购于合肥巴斯夫生物科技有限公司;HCl 和 NaOH(昆山金城试剂有限公司);多聚甲醛和 N,N-二甲基甲酰胺(上海山浦化工有限公司);苯酚和氯化亚砷(济南鑫顺化工有限公司);四乙烯五胺(西安天茂化工有限公司);(3-氯-2-羟丙基)三甲基氯化铵(上海阿拉丁生化科技股份有限公司);Na₂WO₄(天津市博华通化工)均为分析纯.

1.2 N 掺杂木质素的合成

1.2.1 木质素的季铵化

先将 4 g 木质素和 40 mL 苯酚在三口烧瓶中混合均匀,再加入 30 mL 丙酮将其溶解,在 30 °C 恒温磁力搅拌下反应 30 min,随后在 70 °C 恒温干燥箱中蒸发以去除多余的丙酮. 在 100 °C 油浴下加入 80 mL 质量分数 72% 的浓硫酸并搅拌均匀,随后加入 5 g 多聚甲醛反应 12 h,待溶液冷却后加入饱和 NaHCO₃ 溶液中和至不再出现气泡时过滤,滤渣在 90 °C 恒温干燥箱中干燥 10 h. 将 3 g 干燥后的粉末加入 120 mL 吡啶中,在冰浴和搅拌下逐滴加入 18 mL 氯化亚砷,缓慢加热到 70 °C 反应 5 h 后冷却过滤,将滤渣加入 20 mL 质量分数 60% 的(3-氯-2-羟丙基)三甲基氯化铵和 30 mL 5 mol/L NaOH 溶液中搅拌 20 min,在 80 °C 下搅拌反应 24 h 后过滤,滤渣在 75 °C 恒温干燥箱中烘干. 季铵化过程如图 1 所示.

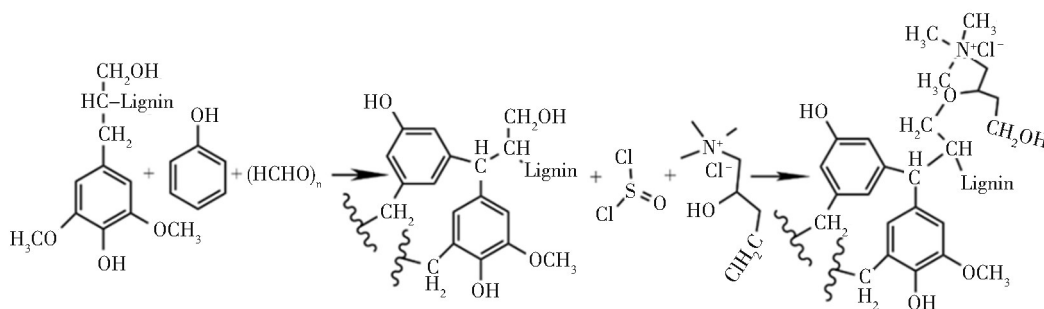


图 1 木质素的季铵化

Fig. 1 Quaternization of lignin

1.2.2 季铵木质素的多胺化

取 5 g 季铵木质素加入 10 mL 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液中, 随后加入 1 mL 甲醛和 10 mL 四乙烯五胺, 在 75 °C 下搅拌 5 h 进行曼尼希反应^[20], 用盐酸中和后过滤洗涤, 滤渣在 60 °C 恒温干燥箱中干燥 5 h 得到多胺/季铵木质素. 多胺化过程如图 2 所示.

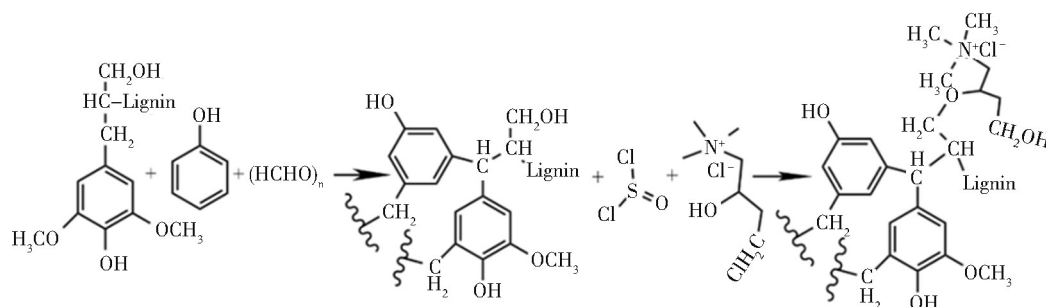


图 2 季铵木质素的多胺化

Fig. 2 Polyamination of quaternary ammonium lignin

1.3 钨组分与 pH 值的关系

吸附容量受钨形态的影响, 而钨的形态又受 pH 值的影响. 因此, 有必要对 W-H₂O 体系进行热力学分析, 探明钨的存在形态与 pH 值的关系. 在该体系中可能存在 WO₄²⁻、HWO₄⁻、H₂WO₄、W₇O₂₄⁶⁻、HW₇O₂₄⁵⁻、H₂W₁₂O₄₂¹⁰⁻、H₂W₁₂O₄₀⁶⁻^[21-25]. 在 c(W)=0.005 mol/L 时, 不同形态钨摩尔分数与 pH 值的关系如图 3 所示. 结果表明, WO₄²⁻ 在 pH≥6.2 时主要以 WO₄²⁻ 形态存在, 在 4.7<pH<6.2 时主要以 W₇O₂₄⁶⁻ 形态存在, 在 pH≤4.7 时主要以 H₂W₁₂O₄₀⁶⁻ 形态存在. 在 pH 值由大变小的过程中, 体系中的含钨形态转变过程为 WO₄²⁻→W₇O₂₄⁶⁻→H₂W₁₂O₄₀⁶⁻.

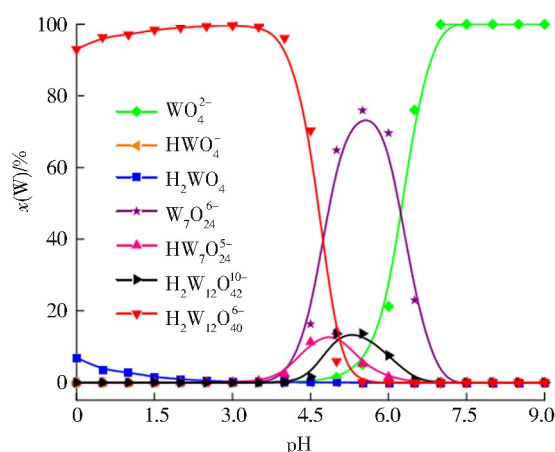


图 3 不同形态钨的摩尔分数与 pH 值的关系

Fig. 3 Relationship between the mole fractions of tungsten species and the value of pH

1.4 吸附

用盐酸调节溶液 pH 值, 将一定质量的 N 掺杂木质素与一定酸度和质量浓度的钨酸钠溶液混合, 进行静态吸附. 考察 pH 值、钨初始质量浓度、吸附时间和 N 掺杂木质素用量对钨吸附容量和吸附率的影响, 吸附容量和吸附率的计算如公式(1)和(2)所示.

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho_e)}{m} \times V, \quad (1)$$

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

式中, q 为钨的吸附容量, mg/g; ρ_0 为钨初始质量浓度, mg/L; ρ_e 为钨的平衡质量浓度, mg/L; m 为吸附剂质量, mg; V 为钨酸钠溶液的体积, mL; η 为钨的吸附率, %.

1.5 分析与表征

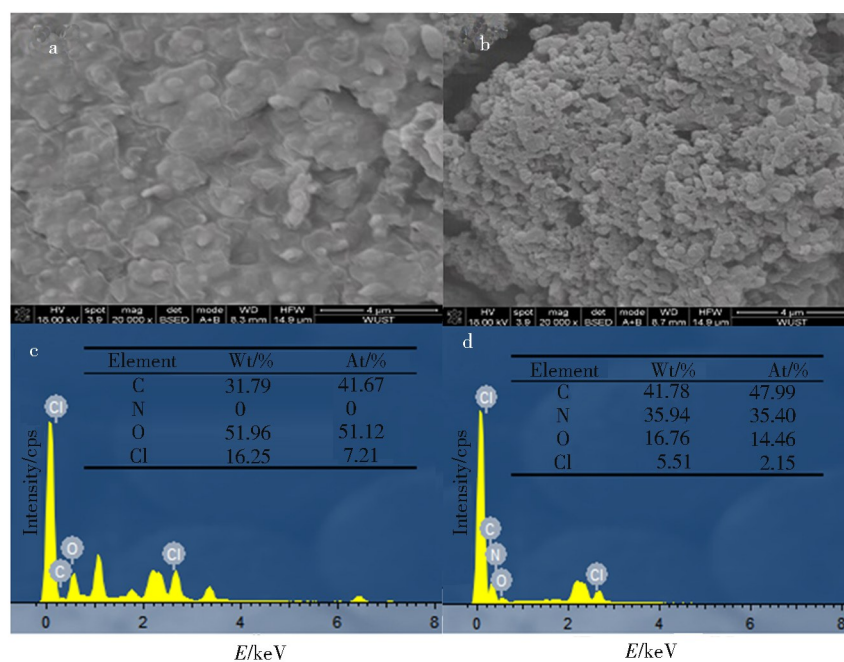
利用扫描电镜和能量色散 X 线光谱仪(FlexSEM1 000 日立高新公司)对木质素和 N 掺杂木质素的微观形貌和元素进行分析. 采用傅里叶变换红外光谱仪(iS™ 20 美国赛默飞公司)分析木质素改性前后官能团的变化. 通过 X 线光电子能谱仪(Xplore15 牛津仪器科技有限公司)分析 N 掺杂木质素吸附前后电子结合能的变化. 用电感耦合等离子光谱仪(ICP MS 300 钢研纳克检测技术股份有限公司)测定吸附前后溶液中钨的质量浓度. 通过酸碱度测定仪(PHSJ-5 常州三丰仪器科技有限公司)对溶液的 pH 值进行测定.

2 结果与讨论

2.1 表征

2.1.1 木质素改性前后的微观形貌及元素分析

通过 SEM 对木质素和 N 掺杂木质素的微观形貌进行分析, 采用 EDS 对木质素改性前后的元素进行分析. 图 4a 显示, 木质素表面光滑致密, 图 4b 中的 N 掺杂木质素表面疏松多孔, 这是由于改性后的支链增多所致, 疏松多孔的表面更有利于目标离子的吸附. 图 4c 和图 4d 显示, 木质素中 C、N、O 和 Cl 的质量分数分别为 31.79%、0.51.96% 和 16.25%, 而多胺/季铵木质素中 C、N、O 和 Cl 的质量分数分别为 41.78%、35.94%、16.76% 和 5.51%, 表明改性后的木质素中含有大量的 N 元素. 因此, SEM-EDS 结果表明, 改性后的木质素表面疏松多孔且含有大量的 N 元素.



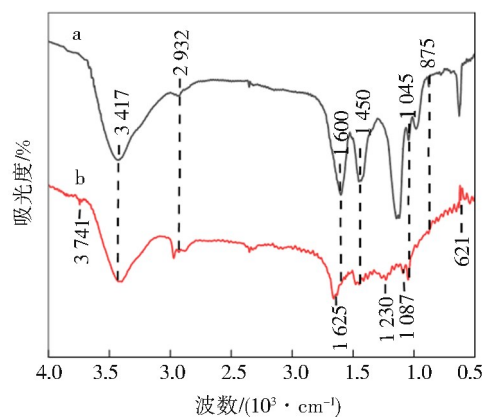
a、b. 为木质素和 N 掺杂木质素的 SEM 图; c、d. 为木质素和 N 掺杂木质素的 EDS 图

图 4 木质素和 N 掺杂木质素的 SEM-EDS 图

Fig. 4 SEM and EDS images of lignin and N-doped lignin

2.1.2 木质素改性前后的官能团分析

通过 FTIR 对木质素改性前后的官能团分析,如图 5 所示。图 5 表明,木质素和 N 掺杂木质素存在一些相同的峰,如在 $3\,417$ 、 $1\,045$ 、 $2\,932\text{ cm}^{-1}$ 处的波峰分别归因于醇羟基 O—H 和 C—O 的伸缩振动及甲基中 C—H 的不对称伸缩振动,在 $1\,600$ 、 $1\,450$ 、 875 cm^{-1} 处的波峰为苯环的骨架振动。然而,与木质素相比,N 掺杂木质素出现了新的峰,在 $3\,741\text{ cm}^{-1}$ 处的弱峰为 O—H 的伸缩振动引起的,在 $1\,230\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为 C—O 伸缩振动引起的,表明 $3\,741\text{ cm}^{-1}$ 处为少量游离的酚羟基。 $1\,625\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是 NH_2 的变形振动与 NH_2 的伸缩振动发生费密共振的结果。 621 cm^{-1} 处的弱峰为季铵 N—H 面外弯曲振动引起的。 $1\,087\text{ cm}^{-1}$ 处的弱峰是 C—N 伸缩振动的吸收峰。红外光谱结果进一步表明 N 掺杂木质素中含有的 N 为胺基和季铵官能团。



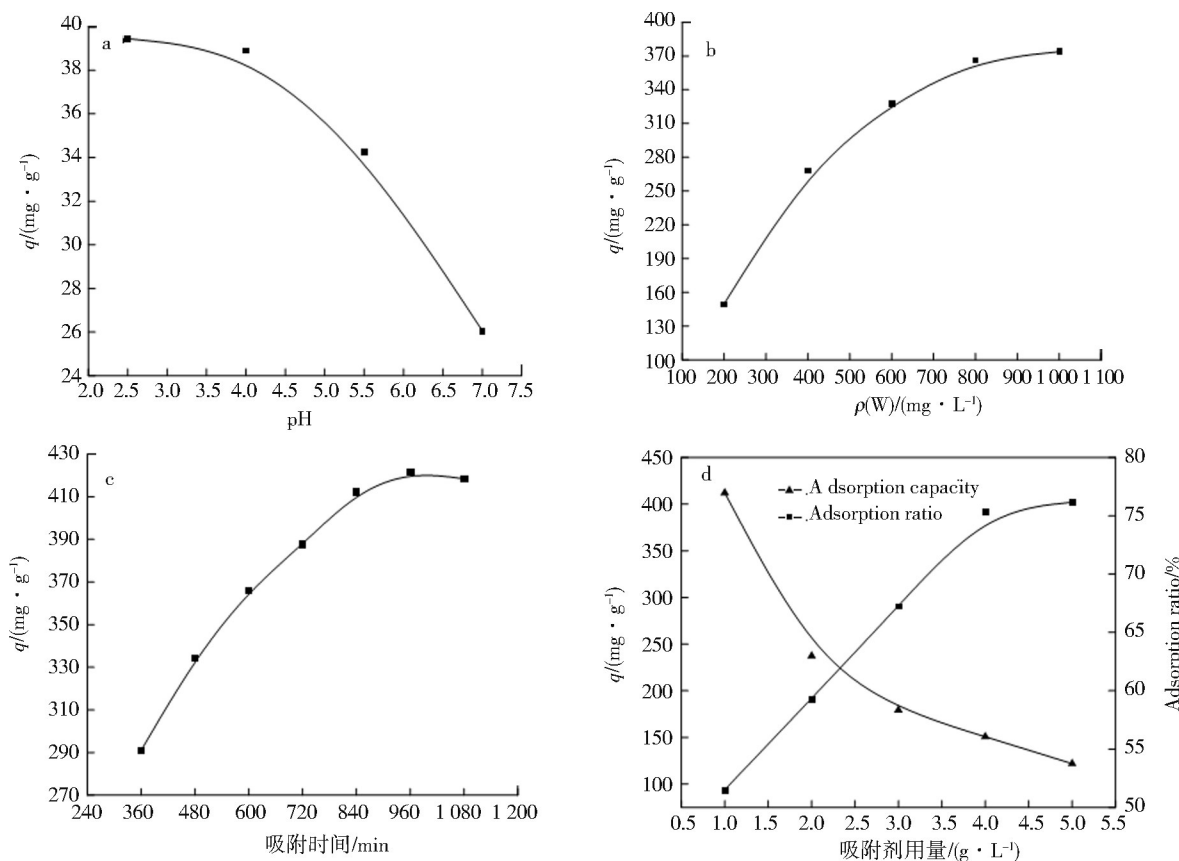
a. 木质素; b. N 掺杂木质素

图 5 木质素和多胺/季铵木质素的红外光谱图

Fig. 5 FTIR spectra of lignin and N-doped lignin

2.2 吸附行为

pH 值,钨初始质量浓度,吸附时间和吸附剂用量对钨吸附效果的影响见图 6。



实验条件:400 r/min,25 ℃和 10 mL 待吸附液,其中,a 的条件为钨初始质量浓度为 40 mg/L、10 mg N 掺杂木质素和 600 min;b 的条件为 pH 值为 4、10 mg N 掺杂木质素和 600 min;c 的条件为 pH 值为 4、钨初始质量浓度为 800 mg/L 和 10 mg N 掺杂木质素;d 的条件为 pH 值为 4、钨初始质量浓度为 800 mg/L 和吸附时间 960 min

a. pH 值;b. 钨初始质量浓度;c. 吸附时间;d. 吸附剂用量

图 6 吸附参数对吸附容量的影响

Fig. 6 Effect of adsorption parameters on adsorption capacity

图 6a 显示,随着 pH 值的增大,钨的吸附容量呈下降趋势. pH 在 2.5~4.0 时的吸附容量变化很小,这是因为溶液中钨的主要存在形态为 $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$; pH 在 4.0~7.0 时的吸附容量急剧下降,归因于 $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 逐渐转变为 WO_4^{2-} ,导致 N 掺杂木质素同等数量位点吸附的 WO_4^{2-} 更少. 因此,最佳 pH 值为 4.0,此时的吸附容量为 39.90 mg/g. 图 6b 表明,钨的吸附容量随着钨初始质量浓度的增加先快速增加后趋于平缓. 在钨的初始质量浓度由 200 mg/L 增加到 600 mg/L 时,吸附容量增速较快,这是因为 N 掺杂木质素的吸附位点充足. 在钨初始质量浓度由 600 mg/L 增加到 800 mg/L 时,吸附容量的增速放缓,这是由于随着吸附质浓度的增加,吸附质的量也增多,而 N 掺杂木质素的吸附位点不变;钨的初始质量浓度大于 800 mg/L 时,吸附容量保持不变,主要是因为 N 掺杂木质素上的吸附位点几乎完全被 $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 占据,而增加的吸附质无法再被吸附. 因此,最佳钨初始质量浓度为 800 mg/L,此时的吸附容量为 365.90 mg/g. 图 6c 表明,随着吸附时间的延长, N 掺杂木质素对钨的吸附容量先快速增加后趋于平缓. 吸附时间由 360 min 延长到 960 min 时,吸附容量增速较快,主要是 N 掺杂木质素的吸附位点充足,溶液中钨的质量浓度和吸附在木质素上钨的浓度梯度大,扩散驱动力大;吸附时间超过 960 min 后,吸附达到平衡,吸附容量几乎不变,这是因为吸附剂中 $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 对溶液中 $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 静电排斥力,较大的静电排斥力和较小的扩散驱动力使 $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 很难再被吸附. 此时 1 g/L N 掺杂木质素对钨的饱和吸附容量为 421.68 mg/g. 图 6d 显示, N 掺杂木质素对钨的吸附率随着吸附剂用量的增加而增加,而吸附容量却减少,这是因为 N 掺杂木质素的吸附位点增多,而溶液中 $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 的浓度不变,导致吸附率增加,而单位质量吸附剂上吸附的 $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 减少,导致吸附容量逐渐降低.

表 1 为不同吸附剂对钨吸附容量的比较. 由表 1 可知, N 掺杂木质素的饱和吸附容量高于其他吸附剂的饱和吸附容量,表明多胺/季铵木质素具有良好的吸附性能.

表 1 不同种类吸附剂对钨吸附容量的比较

Tab. 1 Comparison of adsorption capacities of different adsorbents on tungsten

吸附剂	$q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	参考文献
TVEX-TOPO resin	17.60	[10]
D201 resin	144.90	[26]
Morpholine chelate resin	349.20	[27]
Fe/Ce/Ti -Garlic peel	91.50/84/83	[28]
Fe-Mg type hydrotalcite	54.60	[29]
Modified Montmorillonite	222.40	[30]
N-doped lignin	421.68	本文

2.3 模型拟合

2.3.1 吸附等温模型

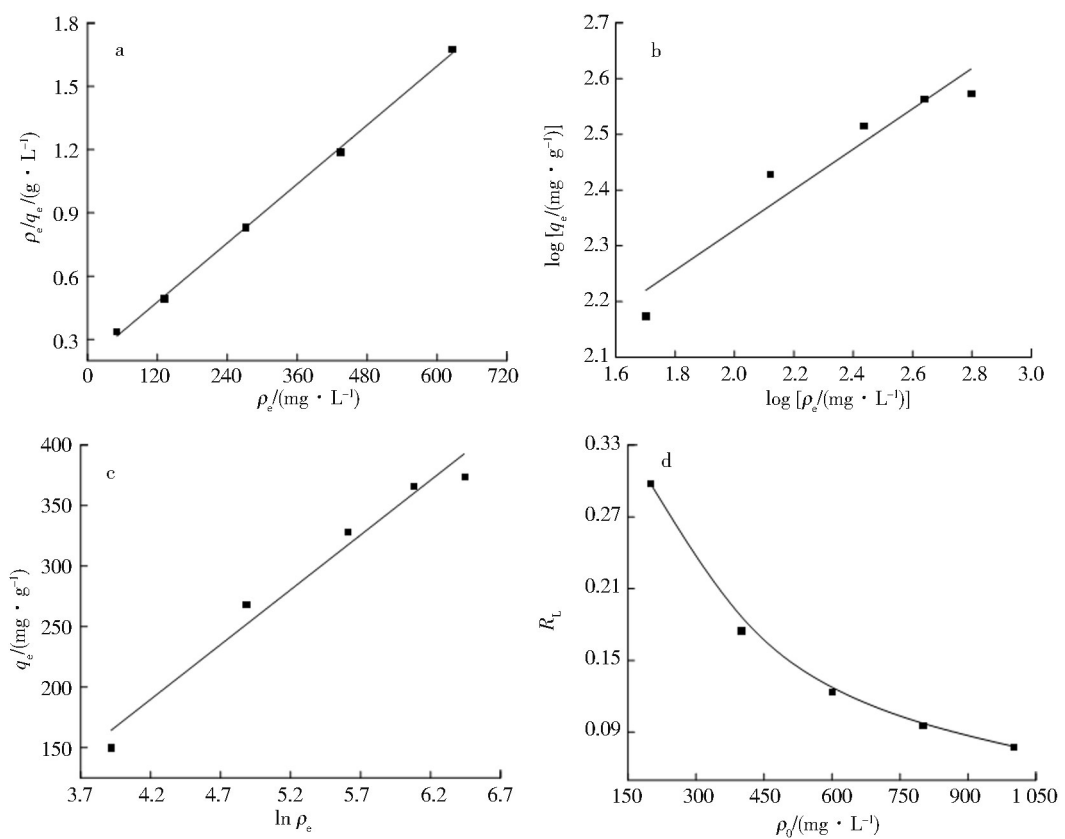
为进一步对吸附过程进行深入研究,将平衡质量浓度和平衡吸附容量 q_e 的实验结果代入 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型进行拟合^[31],结果如图 7 和表 2 所示.

表 2 表明, Freundlich 模型($R^2=0.900\ 6$)和 Temkin 模型($R^2=0.961\ 1$)的相关系数均小于 Langmuir 模型的相关系数($R^2=0.998\ 3$),饱和吸附容量 421.68 mg/g 与 Langmuir 模型的理论饱和吸附容量 429.18 mg/g 非常接近. 图 7a 显示, Langmuir 模型拟合线上的点均分布在线上,拟合度高. 因此, N 掺杂木质素对钨的吸附遵循 Langmuir 模型,表明吸附过程为单分子层均质吸附.

分配因子(R_L)^[32]反映了吸附的难易程度和可逆性: $R_L=0$ 时,不可逆吸附; $0<R_L<1$ 时,可逆且易吸附; $R_L=1$ 时,可逆且线性吸附; $R_L>1$ 时,难吸附. 计算公式如(3)式所示.

$$R_L = (1 + bC_0)^{-1}. \quad (3)$$

分配因子与钨初始质量浓度的关系如图 7d 所示, $0.078<R_L<0.298$,表明吸附可逆且容易发生.



a. Langmuir 模型; b. Freundlich 模型; c. Temkin 模型; d. 分配因子

图 7 N 掺杂木质素对钨的吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherm of tungsten by N-doped lignin

表 2 N 掺杂木质素对钨吸附等温模型及相关参数

Tab. 2 Parameters and adsorption isotherm models of tungsten by N-doped lignin

吸附等温模型	拟合方程	相关参数		
Langmuir	$y=0.002\ 3x+0.198\ 1$	$q_m=429.18$	$b=0.011\ 8$	$R^2=0.998\ 3$
Freundlich	$y=0.362\ 3x+1.604\ 0$	$n=2.76$	$K_F=40.179\ 1$	$R^2=0.900\ 6$
Temkin	$y=90.535\ 9x-190.333\ 1$	$Z=90.54$	$K_T=0.122\ 2$	$R^2=0.961\ 1$

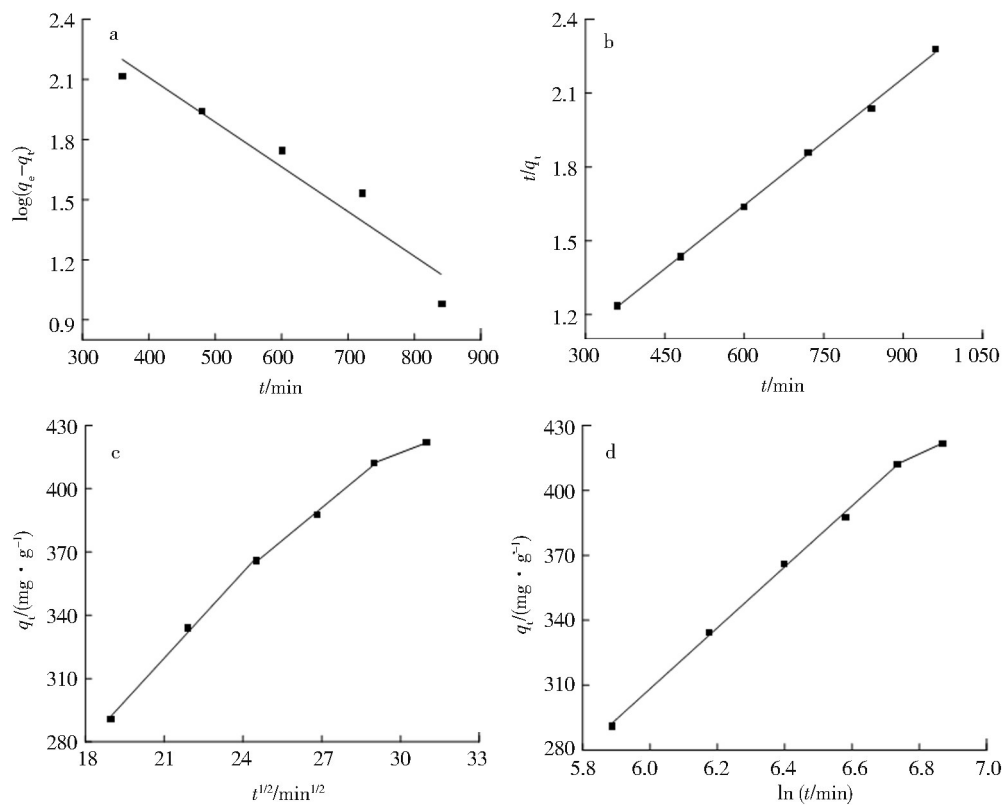
q_m 为理论吸附容量, mg/g; R^2 为相关系数; b 、 K_T 、 K_F 分别为 Langmuir、Freundlich、Temkin 吸附平衡常数 L/mg; n 为浓度指数; Z 为经验常数.

2.3.2 吸附动力学模型

吸附快慢体现了吸附效率的高低. 因此, 有必要对吸附过程进行动力学研究. 将吸附时间与吸附容量的实验结果进行准一级动力学模型、准二级动力学模型、分子内扩散模型和 Elovich 模型^[33]拟合, 结果如图 8 和表 3 所示.

由表 3 可知, 准二级动力学模型的相关系数($R^2=0.999\ 0$)大于准一级动力学模型($R^2=0.906\ 5$)、分子内扩散模型($R^2=0.994\ 8$)和 Elovich 模型($R^2=0.998\ 3$)的相关系数.

图 8 表明, 准二级动力学模型拟合后的点均集中在直线上. 因此, N 掺杂木质素对钨的吸附符合准二级动力学模型, 表明吸附过程为化学吸附控制. 图 8c 显示, 拟合线没有经过原点, 表明内扩散不是主要控制步骤.



a. 准一级动力学模型; b. 准二级动力学模型; c. 分子内扩散模型; d. Elovich 模型

图 8 N 掺杂木质素对钨吸附的动力学模型拟合曲线

Fig. 8 Kinetic fitting curves of tungsten by N-doped lignin

表 3 N 掺杂木质素对钨吸附动力学模型及相关参数

Tab. 3 Kinetic model parameters of tungsten by N-doped lignin

吸附动力学模型	拟合方程	相关参数		
准一级动力学模型	$y = 3.002\ 8 - 0.002\ 2x$	$q_e = 1\ 006.47$	$K_1 = 5.066\ 6 \times 10^{-3}$	$R^2 = 0.906\ 5$
准二级动力学模型	$y = 0.001\ 7x + 0.612\ 4$	$q_e = 588.24$	$K_2 = 4.719\ 1 \times 10^{-6}$	$R^2 = 0.999\ 0$
分子内扩散模型	$y = 13.573\ 1x + 34.607\ 6$	$A_1 = 34.61$	$K_{31} = 13.573\ 1$	$R_1^2 = 0.994\ 8$
	$y = 10.279\ 7x + 113.343\ 5$	$A_2 = 113.34$	$K_{32} = 10.279\ 7$	$R_2^2 = 0.993\ 0$
	$y = 4.787\ 3x + 273.349\ 8$	$A_3 = 273.35$	$K_{33} = 4.787\ 3$	
Elovich 模型	$y = 140.922\ 9x - 537.2290$	$\alpha_1 = 3.11$	$\beta_1 = 7.096\ 1 \times 10^{-3}$	$R_1^2 = 0.998\ 3$
	$y = 71.743\ 4x - 70.977\ 3$	$\alpha_2 = 26.68$	$\beta_2 = 13.938\ 6 \times 10^{-3}$	

q_e 为平衡时的吸附容量, mg/g ; K_1 为准一级速率常数, min^{-1} ; K_2 为准二级速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; A 为边界层厚度; α 为起始吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; β 为化学吸附时与表面覆盖程度及活化能有关常数, g/mg

由图 8d 和表 3 可知,在吸附平衡前拟合点分布集中且 R^2 达到了 0.998 3,表明 N 掺杂木质素对钨的吸附为化学吸附^[34].此外,表 3 显示,吸附后期扩散速率最小 ($K_{31} > K_{32} > K_{33}$),这是因为扩散层厚度增加 ($A_1 < A_2 < A_3$),吸附后期没有有效吸附位点,吸附受液膜扩散控制.因此,反应前期受化学吸附控制,后期受化学吸附和液膜扩散混合控制^[35].

2.4 再生性

在 25 ℃、振荡速率为 250 r/min 和振荡时间为 60 min 的条件下,采用 10 mL 2 mol/L NaCl 和 1 mol/L NaOH 混合溶液对 10 mg 负载钨 N 掺杂木质素进行解吸.通过吸附-解吸循环实验探明 N 掺杂木质素的再生性能,结果如图 9 所示.图 9 结果表明,再生后 N 掺杂木质素对钨的吸附容量下降缓慢,第 5 次再生后的吸附容量仅比第 1 次再生后的吸附容量下降了 10.64%,表明 N 掺杂木质素具有很好的再生性能,利用 N 掺杂木质素吸附钨具有很广阔的应用前景.

2.5 吸附机制

为揭示 N 掺杂木质素对钨的吸附机制,对吸附前后的 N 掺杂木质素进行 SEM-EDS、FTIR 和 XPS 分析,结果可见图 10 和图 11.

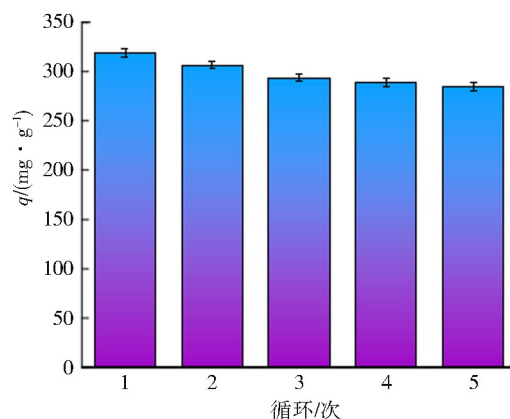
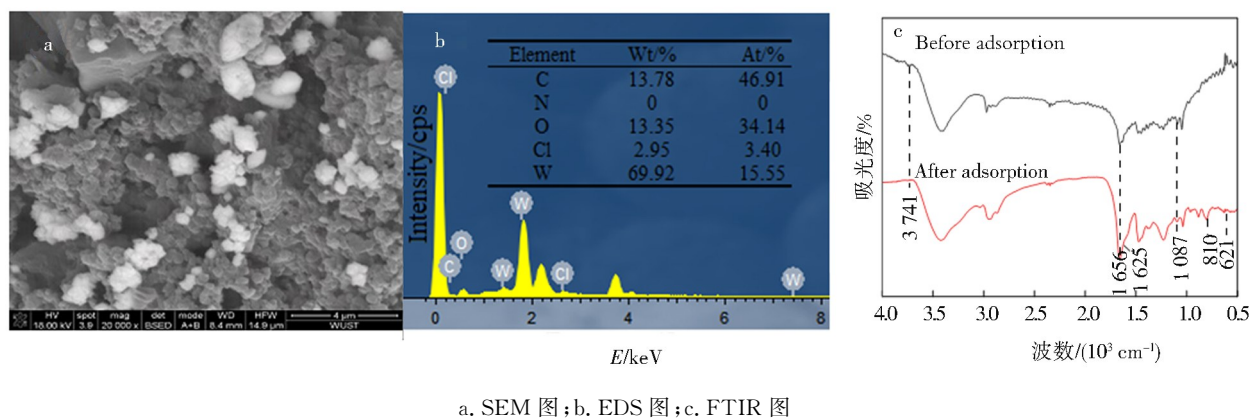


图 9 N 掺杂木质素的再生性能

Fig. 9 Regenerability of N-doped lignin



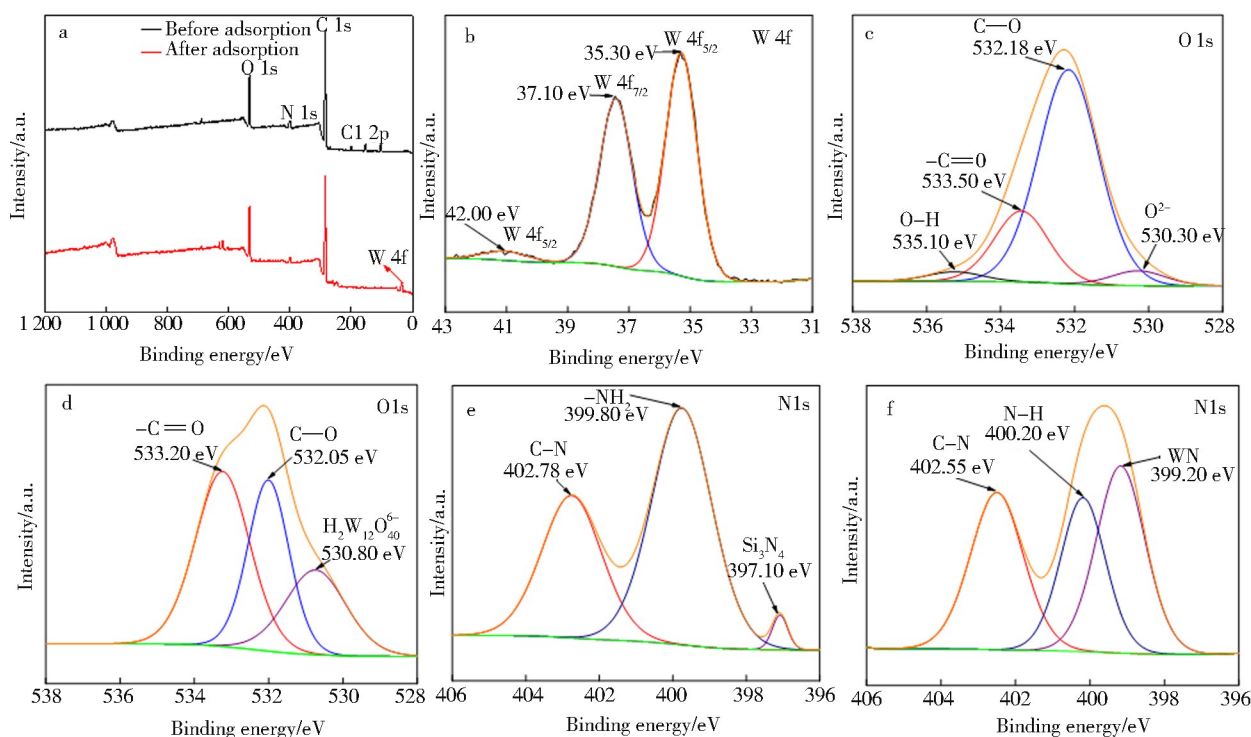
a. SEM 图;b. EDS 图;c. FTIR 图

图 10 N 掺杂木质素吸附后的 SEM-EDS 图和吸附前后的 FTIR 图

Fig. 10 SEM-EDS images of N-doped lignin after adsorption and FTIR spectra of N-doped lignin before and after adsorption

图 10a 显示,吸附后的 N 掺杂木质素含有白色颗粒,图 10b 的电子能谱结果表明白色颗粒为钨.从图 10c 可以看出,810 cm^{-1} 为 $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 的特征峰^[36].吸附后 N 掺杂木质素在 3741 cm^{-1} 处羟基的波峰消失,表明 N 掺杂木质素中的氢键通过静电吸引吸附了钨;1656 cm^{-1} 和 1087 cm^{-1} 处的 C=O 和 C—N 处的波峰基本无变化,表明季铵官能团无价键变化,季铵通过离子交换吸附钨;1625 cm^{-1} 处 NH_2 的变形振动和 621 cm^{-1} 处 N—H 面外弯曲振动引起的峰消失,表明 NH_2 通过配合反应吸附钨^[37].

由图 11a 可知,在 N 掺杂木质素吸附钨后,198 eV 处的 Cl 2p 特征峰消失,35 eV 处出现了 W 4f 的特征峰,这是因为 Cl^- 与 $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 发生了离子交换.从图 11b 可以看出,35.30 eV 和 42.00 eV 为 W 4f_{5/2} 的特征峰,37.10 eV 为 W 4f_{7/2} 的特征峰,表明 N 掺杂木质素吸附了钨.图 11c 和 11d O1s 的光谱图显示,535.10 eV 处的 O—H 特征峰消失,吸附后 530.80 eV 处出现了 $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 的特征峰^[38],表明氢键通过静电吸引吸附钨.图 11e 和 11f 表明,吸附后 399.80 eV 处的 —NH₂ 峰发生了偏移,在 400.20 eV 处的 N—H 峰明显减弱.同时,在 399.20 eV 处出现的胺基与钨配合峰变宽,表明多胺基通过配合反应吸附钨.XPS 的结果与 SEM-EDS 和 FTIR 的结果一致.因此,N 掺杂木质素通过静电吸引、离子交换和配合反应吸附钨.N 掺杂木质素对钨的吸附机制示意图 12 所示.



a. 全谱图; b. W 4f 光谱图; c, e. N 掺杂木质素的光谱图; d, f. N 掺杂木质素吸附钨后的光谱图

图 11 N 掺杂木质素吸附前后的 XPS 图

Fig. 11 XPS spectra of N-doped lignin before and after adsorption

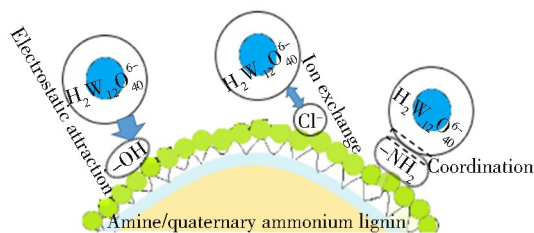


图 12 N 掺杂木质素对钨的吸附机制

Fig. 12 Adsorption mechanism of tungsten by N-doped lignin

3 结论

1) N 掺杂木质素表面疏松多孔且含有大量的酚羟基、胺基和季铵官能团。2) 在 $\text{pH}=4$ 、钨初始质量浓度为 800 mg/L 、 25°C 和吸附时间为 960 min 的条件下, 1 g/L N 掺杂木质素对钨的饱和吸附容量为 421.68 mg/g 。N 掺杂木质素对钨的吸附遵循 Langmuir 吸附等温模型和准二级动力学模型, N 掺杂木质素对钨的吸附为单分子层均质化学吸附。3) N 掺杂木质素通过静电吸引、离子交换和配合反应吸附钨。

参 考 文 献:

- [1] HU Z P, LIU Y, CHEN S H, et al. Achieving high-performance pure tungsten by additive manufacturing: Processing, microstructural evolution and mechanical properties[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2023, 113: 106211. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2023.106211.

- [2] LO S C, CHENG T M, HU C C, et al. Separation of tungsten and cobalt from cemented tungsten carbide by rapid breakdown anodization[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 310: 123140. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.123140.
- [3] PANDEY A K, SHARMA A K, MARQUES C. On the application of stacked periodic tungsten grating nanostructure in wide-range plasmonic sensing and other photonic devices[J]. *Plasmonics*, 2021, 16(1): 9-17. DOI: 10.1007/s11468-020-01248-x.
- [4] BARIK R, YADAV A K, JHA S N, et al. Two-dimensional tungsten oxide/selenium nanocomposite fabricated for flexible supercapacitors with higher operational voltage and their charge storage mechanism[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(7): 8102-8119. DOI: 10.1021/acsami.0c15818.
- [5] TIMOFEEV I, KOSHELEVA N, KASIMOV N. Contamination of soils by potentially toxic elements in the impact zone of tungsten molybdenum ore mine in the Baikal region: A survey and risk assessment[J]. *Sci Total Environ*, 2018, 642: 63-76. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.042.
- [6] GUO W, LI J Q, MANICA R, et al. Quantifying bubble-scheelite interaction under the effect of sodium oleate[J]. *Miner Eng*, 2023, 204: 108371. DOI: 10.1016/j.mineng.108371.
- [7] CHEN Y L, HUO G S, GUO X Y, et al. Sustainable extraction of tungsten from the acid digestion product of tungsten concentrate by leaching-solvent extraction together with raffinate recycling[J]. *J Clean Prod*, 2022, 375: 133924. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133924.
- [8] ZEILER B, BARTL A, SCHUBERT W D. Recycling of tungsten: Current share, economic limitations, technologies and future potential[J]. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2021, 98: 105546. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2021.105546.
- [9] ALI N, SHAH S, KHAN A, et al. Selective separation of tungsten from the model and industrial effluents through supported liquid membrane[J]. *Chem Pap*, 2021, 75(2): 553-563. DOI: 10.1007/s11696-020-01309-9.
- [10] MASRY B A, DAOUD J A. Sorption behavior of tungsten and molybdenum on TVEX-TOPO resin from nitric acid solution[J]. *J Chem Tech & Biotech*, 2021, 96(5): 1399-1410. DOI: 10.1002/jctb.6660.
- [11] 张恒, 张保平, 肖煜坤, 等. 氨基硫脲/季铵木质素对钨的吸附[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(10): 4674-4684. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20211018.004.
- [12] DIAS D, DON D, JANDOSOV J, et al. Highly efficient porous carbons for the removal of W(VI) oxyanion from wastewaters[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 412: 125201. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125201.
- [13] WANG X, LENG W Q, NAYANATHARA R M O, et al. Recent advances in transforming agricultural biorefinery lignins into value-added products[J]. *J Agric Food Res*, 2023, 12: 100545. DOI: 10.1016/j.jafr.2023.100545.
- [14] CULEBRAS M, COLLINS G A, BEAUCAMP A, et al. Lignin/Si hybrid carbon nanofibers towards highly efficient sustainable Li-ion anode materials[J]. *Eng Sci*, 2022, 17: 195-203. DOI: 10.30919/es8d608.
- [15] ZHANG B P, WANG Y, LIN G, et al. Extraction of gold from the leachate of copper anode slime by quaternary ammonium rice husk lignin[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2023, 41(1): 1-19. DOI: 10.1080/07366299.2022.2115845.
- [16] YADAV R, ZABIHI O, FAKHRHOSEINI S, et al. Lignin derived carbon fiber and nanofiber: Manufacturing and applications[J]. *Compos Part B: Eng*, 2023, 255: 110613. DOI: 10.1016/j.compositesb.2023.110613.
- [17] DU B Y, LI W J, ZHU H W, et al. A functional lignin for heavy metal ions adsorption and wound care dressing[J]. *Int J Biol Macromol*, 2023, 239: 124268. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124268.
- [18] 曹才放, 章行, 李小文, 等. 氯型季铵树脂对钨酸根吸附的热力学研究[J]. *有色金属科学与工程*, 2018, 9(3): 1-4. DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2018.03.001.
- [19] LI F Y, LIANG H N, SHAN J X, et al. Lignin-grafted quaternary ammonium phosphate with temperature and pH responsive behavior for improved enzymatic hydrolysis and cellulase recovery[J]. *Int J Biol Macromol*, 2023, 234: 123779. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123779.
- [20] SONG C Y, GAO C, FATEHI P, et al. Influence of structure and functional group of modified kraft lignin on adsorption behavior of dye[J]. *Int J Biol Macromol*, 2023, 240: 124368. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124368.
- [21] WANG H, LIU P Y, CHEN X Y, et al. Efficient dissolution of tungstic acid by isopolytungstate solution based on the polymerization theory of tungsten[J]. *Hydrometallurgy*, 2022, 209: 105835. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105835.
- [22] 梁英教, 车荫昌, 刘晓霞. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
- [23] REDKIN A F, BONDARENKO G V. Raman spectra of tungsten-bearing solutions[J]. *J Solut Chem*, 2010, 39(10):

- 1549-1561. DOI:10.1007/s10953-010-9595-9.
- [24] CRUYWAGEN J J, LZAK F J, MERWE V D. Tungsten(VI) equilibria: a potentiometric and calorimetric investigation[J]. J Chem Soc, Dalton Trans, 1987(7):1701-1705. DOI:10.1039/DT9870001701.
- [25] 张家靓, 赵中伟, 陈星宇, 等. W-Mo-H₂O 体系钨钼分离的热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(5):1463-1470. DOI:10.19476/j.ysxb.1004.0609.2013.05.040.
- [26] LUO B Y, LIU X H, LI J T, et al. Kinetics of tungstate and phytate adsorption by D201 resin[J]. JOM, 2021, 73(5):1337-1343. DOI:10.1007/s11837-021-04626-w.
- [27] 朱倩倩, 熊春华, 厉炯慧, 等. 吗啡啉螯合树脂对水中钨离子的吸附及解吸性能[J]. 化工学报, 2017, 68(8):3119-3125. DOI:10.11949/j.issn.0438-1157.20170163.
- [28] WANG Y Y, HUANG K. Biosorption of tungstate onto garlic peel loaded with Fe(III), Ce(III), and Ti(IV)[J]. Environ Sci Pollut Res, 2020, 27(27):33692-33702. DOI:10.1007/s11356-020-09309-8.
- [29] OGATA F, NAKAMURA T, UETA E, et al. Adsorption of tungsten ion with a novel Fe-Mg type hydrotalcite prepared at different Mg²⁺/Fe³⁺ ratios[J]. J Environ Chem Eng, 2017, 5(4):3083-3090. DOI:10.1016/j.jece.2017.06.017.
- [30] ORDINARTSEV D P, SVIRIDOV A V, SVIRIDOV V V. Extracting vanadium, molybdenum, and tungsten from acidic solutions via adsorption on modified montmorillonite[J]. Russ J Phys Chem A, 2018, 92(10):2060-2064. DOI:10.1134/S0036024418100229.
- [31] WANG J L, GUO X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method[J]. Chemosphere, 2020, 258:127279. DOI:10.1016/j.chemosphere.2020.127279.
- [32] RAMRAJ S M, KUBAIB A, IMRAN P M, et al. Utilizing sida acuta leaves for low-cost adsorption of chromium(VI) heavy metal with activated charcoal[J]. Journal of Hazardous Materials Advances, 2023, 11:100338. DOI:10.1016/j.hazadv.2023.100338.
- [33] JUNIOR A B B, PINHEIRO E F, ESPINOSA D C R, et al. Adsorption of lanthanum and cerium on chelating ion exchange resins; Kinetic and thermodynamic studies[J]. Sep Sci Technol, 2022, 57(1):60-69. DOI:10.1080/01496395.2021.1884720.
- [34] GÜRKAN E H, İLYAS B, TIBET Y. Adsorption performance of heavy metal ions from aqueous solutions by a waste biomass based hydrogel: comparison of isotherm and kinetic models[J]. Int J Environ Anal Chem, 2023, 103(6):1343-1360. DOI:10.1080/03067319.2021.1873314.
- [35] PITCHAY T, JAWAD A H, JOHARI I S, et al. Kinetics studies of metallic ions adsorption by immobilised chitosan[J]. Sci Lett, 2022, 16(1):137-148. DOI:10.24191/sl.v16i1.15932.
- [36] DENG Z E, LUO Y, BIAN M, et al. Synthesis of easily renewable and recoverable magnetic PEI-modified Fe₃O₄ nanoparticles and its application for adsorption and enrichment of tungsten from aqueous solutions[J]. Environ Pollut, 2023, 330:121703. DOI:10.1016/j.envpol.2023.121703.
- [37] BATUEVA T D, SHCHERBAN M G, KONDRASHOVA N B. Mesoporous silica materials and their sorption capacity for tungsten(VI) and molybdenum(VI) ions[J]. Inorg Mater, 2019, 55(11):1146-1150. DOI:10.1134/S0020168519110013.
- [38] HONG H J, YOO H J, JEON J H, et al. Differential adsorption of vanadium(V) and tungsten(W) on ion exchange resins: A novel approach for separation and recovery of spent catalyst leachate[J]. J Clean Prod, 2023, 426:139157. DOI:10.1016/j.jclepro.2023.139157.

(责任编辑:梁俊红)