

氨基硫脲改性硅胶对 Pd^{2+} 的动态吸附性能

杨明珠¹, 李耀威¹, 王刚², 刘健¹

(1. 华南师范大学 化学与环境学院 环境理论化学省部共建教育部重点实验室, 广州 510006;

2. 广东省环境科学研究院, 广州 510045)

摘要: 采用异相合成法, 以硅胶为基质、氨基硫脲为功能试剂, 通过硅烷偶联剂连接制备出一种新型吸附材料。利用 FT-IR、BET、TG 与 XRD 等分析技术对材料的性质进行表征, 并进一步研究其对 Pd^{2+} 的动态吸附性能。结果表明: 与未改性的硅胶相比, 经氨基硫脲改性后的硅胶对 Pd^{2+} 的吸附性能得到大幅度提升; Thomas 模型能够准确地反映吸附过程特征, 其相关性系数均大于 0.930。在给定的实验条件下, 其动态最大吸附容量为 0.121 mmol/g, 最大回收率为 55.91%; 提高溶液初始浓度和吸附柱高度, 或者降低流速, 可提高材料的饱和吸附容量; 材料经过 5 次循环使用后, 吸附能力基本保持不变, 可重复利用。

关键词: 硅胶; 氨基硫脲; Pd^{2+} ; 动态吸附

中图分类号: TQ424.3

文献标志码: A

Dynamic adsorption behavior of Pd^{2+} on silica gel functionalized with thiosemicarbazide

YANG Ming-zhu¹, LI Yao-wei¹, WANG Gang², LIU Jian¹

(1. Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Ministry of Education,

School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China;

2. Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangzhou 510045, China)

Abstract: A novel thiosemicarbazide modified silica gel (SG-TSC) was prepared and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), specific surface area (BET), thermogravimetric (TG), X-ray diffraction (XRD), and so on. The property of SG-TSC of adsorbing Pd^{2+} from aqueous solution was studied in fixed-bed column. The results show that the adsorption ability of thiosemicarbazide modified silica gel for Pd^{2+} is enhanced obviously. The Thomas model is found to be suitable for describing the dynamic adsorption process with correlation coefficient more than 0.930. The dynamic highest loading capacity and recovery rate are 0.121 mmol/g and 55.91% under the specified experimental conditions. The dynamic saturation adsorption capacities increase with the increase of both influent metal concentration and bed height, but decrease with increase of flow rate. The adsorption capacity of the adsorbent is found to be apparently constant even after its repeating use for 5 cycles. The SG-TSC can be used as an adsorbent for recovery of Pd^{2+} ions from aqueous solution.

Key words: silica gel; thiosemicarbazide; Pd^{2+} ; dynamic adsorption

贵金属钯具有耐高温、抗氧化性强及优良的催化活性, 作为重要的催化材料, 被广泛应用于石油化工、电子电器及汽车尾气净化等重要研究领域。钯资源储

量较少、价格昂贵, 因此, 回收二次资源中的钯尤为重要^[1-2]。固相萃取技术因具有有机溶剂消耗少、操作简单、选择性高等优势被广泛应用于回收贵金属离子,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21006037); 广东省自然科学基金资助项目(06300845)

收稿日期: 2013-11-13; **修订日期:** 2014-04-21

通信作者: 李耀威, 副教授, 博士; 电话: 020-39310250; E-mail: liyaowei@scnu.edu.cn

特别是将与贵金属具有络合能力的官能团通过化学修饰负载于各种基体上制备新型吸附剂已成为该领域的研究热点^[3-6]。硅胶因具有热稳定性好、化学性质稳定、比表面积大、机械强度高和易于进行表面化学改性等优势,常被用来改性作吸附材料富集回收溶液中的贵金属离子^[6-8]。

因不同的络合官能团对金属离子的选择性不同,结合能力的强弱也不同,因此,官能团的选择是有效分离富集 Pd^{2+} 的关键因素之一。根据软硬酸碱理论,本文作者选择易与 Pd^{2+} 形成稳定络合物且含有 S、N 配位原子的氨基硫脲(TSC)作为功能试剂,以硅胶为基体,制备出氨基硫脲改性硅胶(SG-TSC)固相萃取吸附剂,用于吸附溶液中的 Pd^{2+} 。考察了动态吸附条件下,流速、吸附柱高度及溶液初始 Pd^{2+} 浓度等对 SG-TSC 吸附 Pd^{2+} 性能的影响,确定最佳吸附条件,以期为该材料的实际应用提供理论支持。

1 实验

1.1 实验主要仪器及试剂

硅胶(SG, 150~250 μm , 青岛谱科分离材料有限公司); 氨基硫脲(TSC, 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯); 3-氯丙基三甲氧基硅烷(CPTMO, 98%, 阿拉丁试剂); 钯离子标准溶液(1000 mg/L, 国家有色金属及电子材料分析测试中心)。傅里叶变换红外光谱仪(IRPrestige-21, 日本岛津), 热重分析仪(Perkin-Elmer TGA7, 美国 Perkin-Elmer), 比表面积及孔径分布仪(ASAP2020M, 美国麦克公司), 场发射扫描电子显微镜配 Oxford-X-Max-50 电制冷 X 射线能谱仪(ZEISS-Ultra-55, 德国 Carl Zeiss 公司), X 射线粉末衍射仪(BRUKER D8 ADVANCE, 德国 Bruker 公司), 火焰原子吸收分光光度计(TAS-986, 北京普析通用仪器有限公司)。

1.2 SG-TSC 的制备

将 20 g SG 加入浓 HCl 中, 加热回流 6 h, 用去离子水洗涤至中性, 180 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 16 h。将 8 g 活化 SG 加入 80 mL 干燥的甲苯溶剂中, 慢慢向其中滴加 8 mL 3-氯丙基三乙氧基硅烷(CPTMO), N_2 保护下, 回流反应 12 h, 过滤, 产物依次用甲苯、乙醇和乙醚多次洗涤, 80 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 6 h。将 6 g 氨基硫脲(TSC)加入到 100 mL 乙醇中, 加热使其溶解, 加入 8 g 上述产品, 回流反应 8 h, 过滤, 用乙醇和热水多次洗涤, 80 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 12 h, 得到产品 SG-TSC。制备原理如图 1 所示。

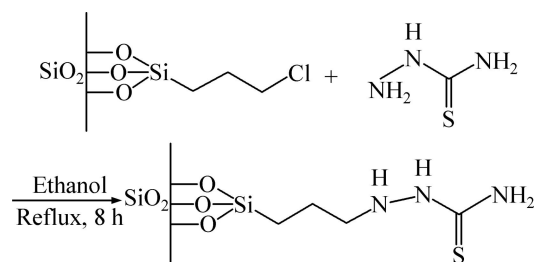


图 1 SG-TSC 的制备原理

Fig. 1 Preparation principle of SG-TSC

1.3 SG-TSC 对 Pd^{2+} 的动态吸附实验

自制玻璃小柱(100 mm $\times$ 9 mm)依次用去离子水、无水乙醇、pH=3 的缓冲溶液洗涤备用。取 50 mg SG-TSC 湿法装柱, 用缓冲溶液调节至吸附柱达到最佳状态, 将 10 mg/L Pd^{2+} 溶液以适当的流速过柱, 每隔 4 min 取样, 用 FAAS 测定残留 Pd^{2+} 的含量。

吸附柱中 SG-TSC 对 Pd^{2+} 总吸附量 q_t /(mmol/g)按式(1)计算^[9]:

$$q_t = \sum_{i=4}^{\infty} \frac{(c_{(t-4)} - c_t)V_m}{106.42m}$$

式中: q_t 为时间为 t 时的吸附量, mmol/g; c_t 和 $c_{(t-4)}$ 分别为在 t 和 $(t-4)$ 时 Pd^{2+} 的浓度, mg/L; m 为吸附剂质量, mg; V_m 为 4 min 内收集的溶液体积, mL。

1.4 数据分析

Thomas 模型^[10-11]假设在吸附柱吸附过程中有平推流作用, 常用来描述吸附柱动态吸附过程中的理论性能, 其线性表达式按式(2)进行:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c_t} - 1\right) = \frac{k_T q_{\max} m}{v} - k_T c_0 t \quad (2)$$

式中: k_T 为 Thomas 模型常数, L/(min $\cdot$ mmol); c_0 和 c_t 分别为初始和在时间 t 时 Pd^{2+} 的浓度, mmol/L; v 为溶液流速, mL/min; m 为吸附剂质量, mg; t 代表整个流出时间, min; $q_{\max}$ 为理论最大吸附量, mmol/g。

2 SG-TSC 的表征

2.1 红外光谱分析

图 2 所示为 SG-TSC 的红外光谱。由图 2 可知, 在 3442.94、1101.35、470.63 和 800.46 cm^{-1} 处的吸收峰为硅胶的特征吸收峰。经 TSC 改性后, SG 在 975.98 cm^{-1} 处自由硅羟基特征峰消失, 而在 688.59、1384.89、

1448.54、2935.66和2981.95 cm⁻¹处出现了一CCl—、—CN—、—NH—与—CH₂—伸缩振动特征峰^[12-13],证明SG被成功改性。

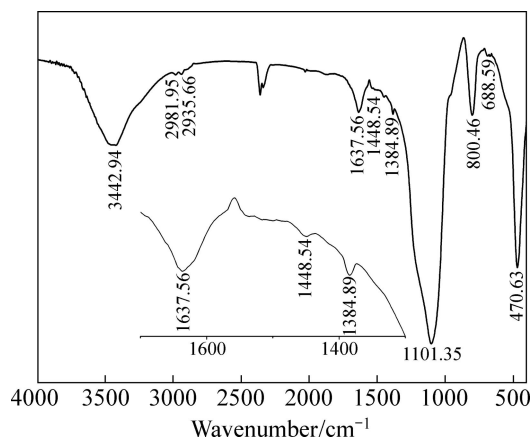


图2 SG-TSC的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of SG-TSC

2.2 XRD 分析

图3所示为SG、SG-TSC和SG-TSC-Pd的XRD谱。由图3可知,硅胶及改性硅胶的最强衍射峰都出现在22°左右,反应前后硅胶的拓扑结构没有发生本质的变化,说明硅胶在功能化之后机械强度的稳定性仍然较好。图中产品没有新的衍射峰出现,表明接枝到硅胶表面功能基团是以非晶态形式存在的^[14]。

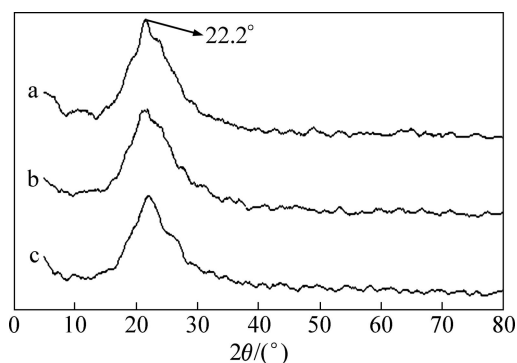


图3 SG、SG-TSC与SG-TSC-Pd的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of SG (a), SG-TSC (b) and SG-TSC-Pd (c)

2.3 BET 及孔结构分析

图4所示为SG和SG-TSC的氮气吸附-脱附等温线。由图4可知,吸附-解吸等温线中滞后环的形状相似,按照BDDT分类法可知,该吸附等温线属于第IV类型等温吸附线,说明它们可以对氮气分子发生多层吸附,并且本身存在可以引起毛细管凝聚的介孔结构。

在吸附-脱附等温线中,两种吸附等温线均在 p/p_0 约为0.7处分离,证明吸附材料具有统一的介孔结构^[15]。另外,经TSC改性后,BET由原来321.808 m²/g下降到305.843 m²/g,孔容由原来的0.859 mL/g下降到0.696 mL/g,孔径分布向小孔径处移动。这是因为硅胶表面接枝量的增加,交联产物的出现以及接枝物的位阻效应等在一定程度上阻碍了硅胶对氮气分子的吸收,导致改性硅胶的BET、孔容与孔径均降低。图5所示为SG和SG-TSC的BJH脱附孔径分布曲线。

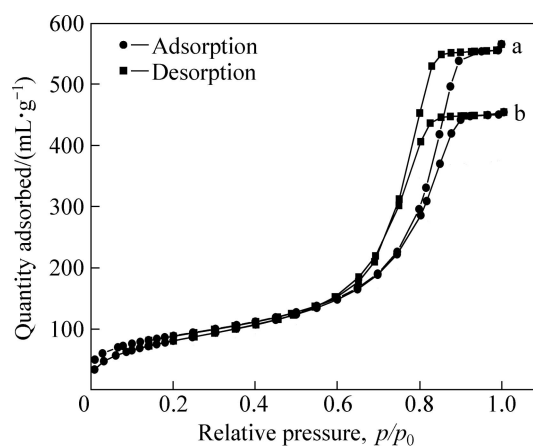


图4 SG与SG-TSC的氮气吸附-脱附等温线

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of SG (a) and SG-TSC (b)

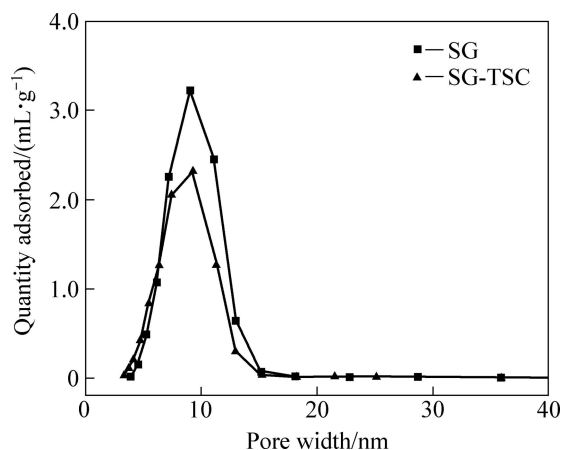


图5 SG(a)与SG-TSC(b)的BJH脱附孔径分布

Fig. 5 BJH desorption pore size distribution of SG and SG-TSC

2.4 热稳定性分析

图6所示为SG和SG-TSC热重分析曲线。由图6可知,在0~180 °C温度范围内,SG与SG-TSC质量损失主要是物理吸附水的减少;在180~600 °C温度范围内,SG-TSC的质量损失率比SG的高4.8%,说明

SG 表面有机试剂受热分解导致质量损失^[16]; 在约 300 °C 时, SG-TSC 迅速产生质量损失, 此时, 嫁接到硅胶表面上的氨基硫脲开始分解, 证明材料稳定性较好, 能耐 300 °C 高温。

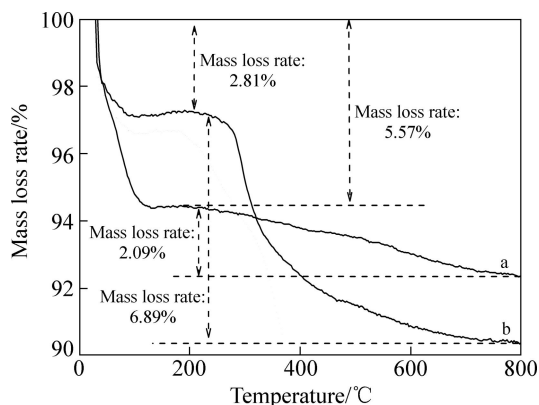


图 6 SG 与 SG-TSC 的热重分析图

Fig. 6 Thermogravimetric analysis curves of SG (a) and SG-TSC (b)

2.5 EDX 分析

图 7 所示为 SG-TSC 的能谱分析图。由图 7 可知, SG-TSC 中元素质量分数分别为 23.36% C、31.1% Si、42.45% O、1.49% N、11.24% C、0.36% S。证明氨基硫脲成功地改性硅胶, 通过含 S 量计算可知, 嫁接到硅胶表面 TSC 的量为 0.113 mmol/g。

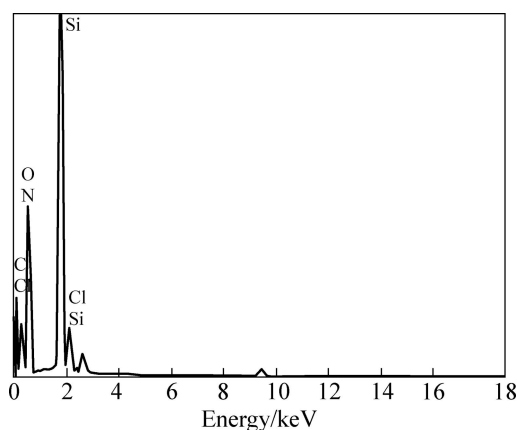


图 7 SG-TSC 的能谱分析图

Fig. 7 Energy spectrum analysis of SG-TSC

3 动态吸附结果与讨论

3.1 流速、吸附高度和初始 Pb^{2+} 浓度对吸附性能的影响

图 8 所示为流速、吸附高度和初始 Pb^{2+} 浓度对

SG-TSC 吸附水溶液中 Pd^{2+} 穿透曲线的影响。由图 8(a) 可看出: 随着流速由 0.375 mL/min 增加到 1.5 mL/min, 吸附柱穿透加快, 穿透时间由 48 min 缩短至 4 min, 而饱和时间由 244 min 缩短至 50 min。这是因为流速过快, SG-TSC 与 Pd^{2+} 接触时间较短, 吸附不充分。而在低流速的条件下, Pd^{2+} 有足够的时间通过材料的孔道向颗粒内部扩散, 因而使材料内部的活性位点也能够被占据。但流速也不宜太慢, 否则易造成柱内液

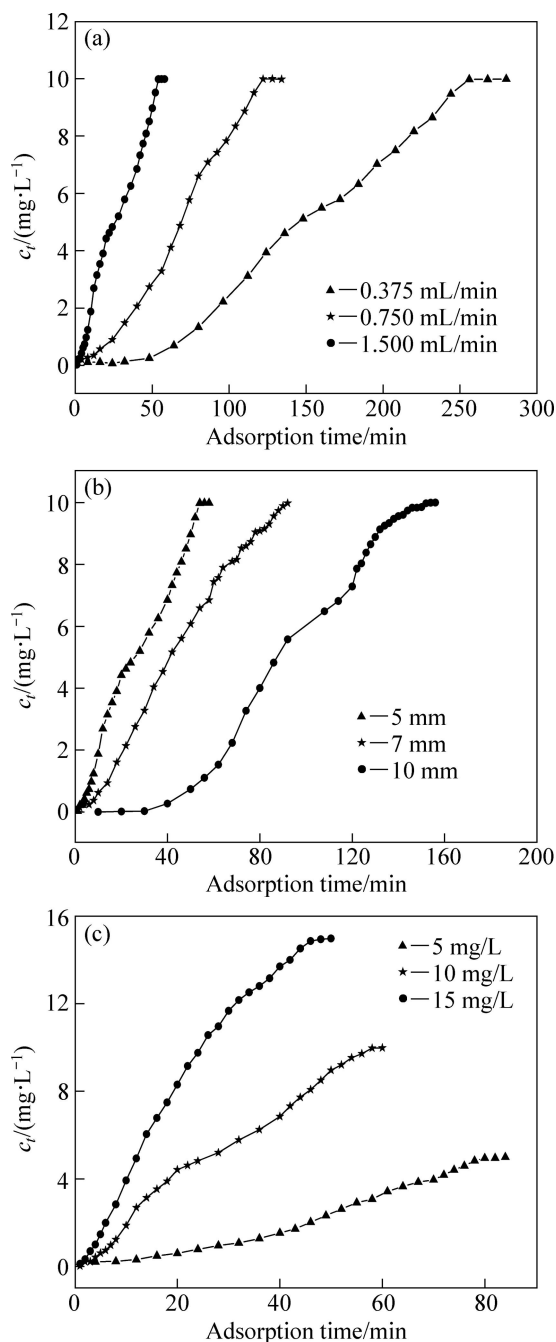


图 8 流速、吸附高度和初始 Pd^{2+} 浓度对穿透曲线的影响

Fig. 8 Effect of flow rate (a), bed height (b) and influent Pd^{2+} concentration (c) on breakthrough curves

相的纵向返混, 处理量降低, 操作时间延长。由表 1 实验结果可知, 当流速由 0.375 mL/min 增加到 1.5 mL/min 时, 实验饱和吸附容量($q_{m,c}$)由原来的 0.102 mmol/g 下降到 0.074 mmol/g, 回收率(η)由原来的 51.79%下降到 44.95%。因此, 在实际应用中, 当处理量不大时, 尽量选择低流速通过吸附柱来确保高的回收率。

控制流速为 1.5 mL/min, 进水初始 Pd²⁺浓度为 10 mg/L, 考察了吸附柱高度对 SG-TSC 吸附水溶液中 Pd²⁺穿透曲线的影响。由图 8(b)可知, 随吸附柱高度由 5 mm 提高到 10 mm, 对应装入吸附柱中吸附剂的质量由 50 mg 增加到 100 mg, 吸附柱穿透减慢, 穿透时间由 4 min 延长到 45 min, 而饱和时间由 40 min 延长到 140 min。这是因为随吸附柱高度的增加, 吸附柱表面吸附位点增加, 停留时间延长, 使得吸附柱穿透减慢, 有利于提高 Pd²⁺的回收率。但吸附柱过高, 反而会增加水流阻力, 使处理效率降低。由实验结果表 1 可知, 当吸附柱高度由 5 mm 提高到 10 mm 时, $q_{m,c}$ 与回收率都显著提高。因此, 在实际应用中, 当处理量较小时, 尽量选择较高的吸附柱以确保高的回收率, 但当处理量较大时应适当降低柱高, 从而提高吸附效率。

在 3 根相同 50 mg 的 SG-TSC 吸附柱上, 控制流速为 1.5 mL/min, 考察了不同初始 Pd²⁺浓度对 SG-TSC 吸附水溶液中 Pd²⁺穿透曲线的影响。由图 8(c)可知, 随进水初始 Pd²⁺浓度由 5 mg/L 提高到 15 mg/L, 吸附柱穿透加快, 穿透时间由 16 min 缩短到 2 min, 而饱和时间由 74 min 缩短到 44 min。这是因为随进水初始 Pd²⁺浓度的增加, 溶液在吸附剂中的扩散动力增加,

扩散速率加快, 有利于材料孔道内部活性位点的吸附, 从而提高了 $q_{m,c}$ 。但高浓度易导致吸附柱穿透加快, 穿透点提前, 回收率下降。由表 1 实验结果可知, 当初始浓度由 5 mg/L 增加到 15 mg/L 时, 回收率下降了 18.07%, 所以该材料处理低浓度的溶液具有良好的吸附效果, 可很好地应用于回收环境中的微量金属钯。

3.2 Thomas 模型线性拟合

为了进一步研究吸附柱动态吸附过程中的理论性能, 利用 Thomas 模型对实验数据进行线性拟合。拟合所得理论饱和吸附容量($q_{m,c}$)和吸附速率常数(K_T)值列于表 1。由表 1 拟合结果可知: $q_{m,c}$ 与 $q_{m,c}$ 变化趋势一致且误差较小, 拟合的线性相关系数 R^2 (0.930~0.989)均接近于 1, 则说明 Thomas 模型适用于描述该吸附过程。因此, 该吸附行为符合 Langmuir 模型与二级动力学规律, 其吸附机理属于单分子层化学吸附, 即一个吸附位点一旦被占据后吸附就不再发生^[10]。

重复性使用是吸附材料的一个重要性能指标。材料经过 5 次循环利用后, 吸附与解吸曲线基本相同, 经 Thomas 模型拟合, 其吸附能力基本保持不变, 回收率均大于 90%。说明材料具有很好的重复利用性。

4 结论

- 1) 经过化学改性, 将 TSC 成功嫁接到 SG 结构中, 可用于水溶液中 Pd²⁺的富集回收。
- 2) 动态吸附研究结果表明: Thomas 模型能够很好的预测该吸附过程, 提高溶液初始浓度与吸附柱高

表 1 Thomas 模型拟合曲线各参数数据

Table 1 Parameters of Thomas model under different conditions using linear regression analysis

$c_0/$ (mg·L ⁻¹)	$v/$ (mL·min ⁻¹)	H/mm	$q_{m,c}/$ (mmol·g ⁻¹)	q_{total}/mg	$\eta/\%$	$K_T/$ (L·min ⁻¹ ·mmol ⁻¹)	$q_{m,c}/$ (mmol·g ⁻¹)	R^2
10	0.375	5	0.102	1.050	51.79	0.322	0.111	0.965
10	0.750	5	0.091	1.005	48.39	0.580	0.098	0.989
10	1.500	5	0.074	0.870	44.95	1.201	0.082	0.960
10	1.500	7	0.084	1.380	45.34	0.796	0.093	0.969
10	1.500	10	0.121	2.340	54.84	0.789	0.137	0.949
5	1.500	5	0.066	0.630	55.91	1.821	0.065	0.956
15	1.500	5	0.080	1.125	37.84	1.070	0.089	0.930

度并降低流速,可提高材料的饱和吸附容量。

3) 该材料吸附效果较好且再生能力优良,具有一定的实际应用价值。

REFERENCES

- [1] 余建民. 贵金属萃取化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 3-5.
YU Jian-min. Solvent extraction chemistry of precious metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 3-5.
- [2] 汪云华, 吴晓峰, 童伟锋. 铂族金属催化剂回收技术及发展动态[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 76-81.
WANG Yun-hua, WU Xiao-feng, TONG Wei-feng. Present research status and developments on recycling technology of renewable resources of platinum group metals[J]. Precious Metals, 2011, 32(1): 76-81.
- [3] SUN J, CHEN Z M, GE M Y, XU L, ZHAI M L. Selective adsorption of Hg(II) by γ -radiation synthesized silica-graft-vinyl imidazole adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 244/245: 94-101.
- [4] BAI L, HU H P, FU W, WAN J, CHENG X L, ZHUGE L, XIONG L, CHEN Q Y. Synthesis of a novel silica-supported dithiocarbamate adsorbent and its properties for the removal of heavy metal ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 195: 261-275.
- [5] LIU W, YIN P, LIU X G, DONG X Q, ZHANG J, XU Q. Thermodynamics, kinetics, and isotherms studies for gold(III) adsorption using silica functionalized by diethylenetriaminemethylenephosphonic acid[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2013, 1237: 1-11.
- [6] SHARMA R K, PANDEY A, CULATI S, ADHOLEYA A. An optimized procedure for preconcentration, determination and on-line recovery of palladium using highly selective diphenyldiketone-monothiosemicarbazone modified silica gel[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 209/210: 285-292.
- [7] HASSANIEN M M. FAAS determination of palladium after its selective recovery by silica modified with hydrazone derivative[J]. Microchim Acta, 2009, 167(1/2): 81-89.
- [8] RASTEGARZADEH S, POURREZA N, KIASAT A R, YAHYAVI H. Selective solid phase extraction of palladium by adsorption of its 5(p-dimethylaminobenzylidene)rhodanine complex on silica-PEG as a new adsorbent[J]. Microchim Acta, 2010, 170(1/2): 135-140.
- [9] BARAL S S, DAS N, RAMULU T S, SAHOO S K, DAS S N, ROYCHAUDHURY G. Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2/3): 1427-1435.
- [10] HASFALINA C M, MARYAM R Z, LUQMAN C A, Rashid M. Adsorption of copper(II) from aqueous medium in fixed-bed column by kenaf fibres[J]. Procedia APCBEE, 2012, 3: 255-263.
- [11] NECIP A, ASIM O, WANG S B. Adsorption of cadmium(II) and zinc(II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions: Batch and fixed-bed system studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 192: 1-7.
- [12] GANDHI M R, MEENAKSHI S. Preparation and characterization of silica gel/chitosan composite for the removal of Cu(II) and Pb(II)[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2012, 50: 650-657.
- [13] MIHAELA M, AURORA R, NICOLETA C, ION T, VASILE H. Mesoporous silica functionalized with 1-furoyl thiourea urea for Hg(II) adsorption from aqueous media[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1/3): 197-203.
- [14] 张 盈. 硅胶键载脂肪多胺吸附材料的设计、合成及性能研究[D]. 烟台: 鲁东大学, 2009: 25-27.
ZHANG Yin. Studies on design, synthesis and properties of fatty polyamines-bonded silica-gel adsorption materials[D]. Yantai: Ludong University, 2009: 25-27.
- [15] TIAN Y, YIN P, QU R J, WANG C H, ZHENG H G, YU Z X. Removal of transition metal ions from aqueous solutions by adsorption using a novel hybrid material silica gel chemically modified by triethylenetetraminomethylenephosphonic acid[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(2): 573-579.
- [16] YIN P, XU Q, QU R J, ZHAO G F. Removal of transition metal ions from aqueous solutions by adsorption onto a novel silica gel matrix composite adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1/3): 228-232.

(编辑 李艳红)