

辐射接枝改性制备功能无纺布 用于酸性溶液中 Au(III) 的选择性吸附

冯鑫鑫^{1,2} 毛选之^{1,2} 张明星¹ 胡莉军¹ 韩泓炜¹ 邢哲¹ 李荣¹ 吴国忠^{1,3}

¹(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

²(中国科学院大学 北京 100049)

³(上海科技大学物质科学与技术学院 上海 201210)

摘要 为实现酸性溶液中 Au(III) 的选择性回收, 本研究以聚乙烯/聚丙烯(PE/PP)皮芯结构无纺布为基材, 通过丙烯腈与丙烯酸辐射接枝以及硫化钠改性制备得到含硫代酰胺基和羧基的双官能化无纺布吸附材料。通过红外光谱、热重分析、扫描电镜、能谱分析、接触角测定、X 射线光电子能谱和 X 射线衍射等测试对改性无纺布的结构与性能进行表征。通过批量吸附试验对改性无纺布的吸附性能进行测定。结果表明: 改性无纺布在较宽 pH 范围(2~7)内具有良好的 Au(III) 吸附能力; 在共存金属离子体系中具备良好的 Au(III) 选择性, 选择系数介于 55.00~2 429.17, 金回收率可达 98.5%; 改性无纺布的饱和 Au(III) 吸附容量为 133.91 mg/g, 吸附行为符合准二级动力学和 Langmuir 等温吸附模型; Au(III) 在吸附中可被还原为以晶体形式存在的 Au(0); 通过对吸附后样品的简单高温处理可去除吸附材料, 实现金的回收。

关键词 辐射接枝, Au(III), 吸附, 聚乙烯/聚丙烯无纺布

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0071

引用该文:

冯鑫鑫, 毛选之, 张明星, 等. 辐射接枝改性制备功能无纺布用于酸性溶液中 Au(III) 的选择性吸附[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2023, 41(6): 060201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0071.

FENG Xinxin, MAO Xuanzhi, ZHANG Mingxing, *et al.* Synthesis of functional nonwoven fabric using radiation grafting for the selective adsorption of Au(III) in an acidic solution[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2023, 41(6): 060201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0071.



Synthesis of functional nonwoven fabric using radiation grafting for the selective adsorption of Au(III) in an acidic solution

FENG Xinxin^{1,2} MAO Xuanzhi^{1,2} ZHANG Mingxing¹ HU Lijun¹
HAN Hongwei¹ XING Zhe¹ LI Rong¹ WU Guozhong^{1,3}

¹(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

²(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

基金资助: 国家自然科学基金(11605275、11675247)

第一作者: 冯鑫鑫, 女, 1995 年 4 月出生, 2020 年于中国科学院大学获得硕士学位

通信作者: 李荣, 副研究员, E-mail: lirong@sinap.ac.cn; 吴国忠, 研究员, E-mail: wuguozhong@sinap.ac.cn

收稿日期: 初稿 2023-08-29; 修回 2023-10-23

Supported by National Natural Science Foundation of China (11605275, 11675247)

First author: FENG Xinxin (female) was born in April 1995, and obtained her master's degree from University of Chinese Academy of Sciences in 2020

Corresponding author: LI Rong, associated professor, E-mail: lirong@sinap.ac.cn; WU Guozhong, professor, E-mail: wuguozhong@sinap.ac.cn

Received 29 August 2023; accepted 23 October 2023

³(School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)

ABSTRACT Herein, a bifunctional nonwoven fabric sorbent containing thioamide and carboxyl groups was synthesized via radiation grafting of acrylonitrile and acrylic acid, followed by modification with sodium sulfide, to selectively recover Au(III) from the acidic solution. A polyethylene/polypropylene skin-core-structured nonwoven fabric was used as the substrate. The structure and properties of the sorbent were characterized using infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, contact angle measurements, X-ray photoelectron spectroscopy, and X-ray diffraction. The adsorption performance of the sorbent was determined through batch adsorption tests. The results indicated that the sorbent exhibited excellent Au(III) adsorption capacity over a wide pH range (2–7) and demonstrated good selectivity for Au(III) in the presence of coexisting metal ions, with selectivity coefficients ranging from 55.00 to 2 429.17 and a gold recovery ratio of 98.5%. The adsorption followed the pseudo-second-order kinetic and Langmuir isotherm models, with an Au(III) saturation adsorption capacity of 133.91 mg/g. Au(III) could be reduced to crystalline Au(0) during the adsorption process. Moreover, the modified nonwoven fabric could be effectively removed via simple high-temperature treatment, facilitating Au recovery.

KEYWORDS Radiation grafting, Au(III), Adsorption, Polyethylene/polypropylene nonwoven fabric

CLC TL13

黄金是具有优异导电性、延展性与耐腐蚀性的典型贵金属，在催化与传感器领域具有重要的应用价值，但作为不可再生资源，金矿的储量非常有限^[1]。近年来，电子产品的快速迭代使得金需求量快速增长，同时产生了大量含金电子废弃物。含金电子废弃物中的黄金丰度可高达280 g/t，远高于天然金矿(5 g/t)^[2]，对其进行有效的回收处理既具有经济价值，又可在一定程度上缓解金资源短缺的现状。

传统湿法冶金工艺需使用氧化剂将金以及与之共存的金属溶解，而后通过化学沉淀或溶剂萃取等手段回收金离子^[3]，但这些方法仅适用于金含量较高的废液，且有机溶剂的使用与残留会对环境造成污染。吸附法是目前最具潜力的替代手段之一，多种吸附剂都已有用于金回收的相关报道，包括无机矿物、离子交换树脂、生物质吸附剂、高分子基材吸附剂等^[4-6]。但吸附剂在实际应用中面临诸多考验：(1)废弃电子产品或催化剂常含有大量浓度远高于金的共存金属离子，对吸附剂的选择性提出了要求；(2)湿法冶金环节中硝酸的使用增强了溶液酸性，需要吸附剂在酸性条件下仍具备高吸附量和稳定性；(3)吸附剂需具备施放-回收的便捷性，既减小设备复杂程度与操作难度，又可避免金的流失；(4)吸附剂制备成本应尽可能降低。综上所述，吸附量、选择性、使用的便捷性以及制备成本是衡量贵金属吸附剂性能的重要

指标，也是吸附剂应用于贵金属回收领域需解决的关键问题。

依据软硬酸碱理论，一些含硫、氮等供体原子的基团对Au(III)具有优异的亲和力^[7-8]。一系列基于含硫配体的吸附剂被开发用于溶液中Au(III)的回收，包括硫脲修饰的离子印迹壳聚糖树脂(吸附容量为933.2 mg/g)^[9]、半胱氨酸(含巯基)改性纤维素微球(吸附容量为714.28 mg/g)^[10]、以三聚硫氰酸作为有机配体的金属-有机框架材料(吸附容量为333.34 mg/g)^[11]、咪唑硫酮修饰的倍半硅氧烷(吸附容量为1 486.5 mg/g)^[12]以及硫代酰胺基修饰的纳米纤维膜(吸附容量为15.86 mmol/g)^[13]等。除含硫基团外，氨基、羧基、偕胺肟基等含氮与氧原子的基团也被用于Au(III)的吸附中。

辐射接枝是一种高效的聚合物改性手段，其利用高能射线在聚合物基材分子链中产生自由基，继而引发单体的接枝聚合，聚合过程无需引发剂，且基材限制较小。针对酸性溶液中Au(III)的回收，本研究使用聚乙烯/聚丙烯(PE/PP)皮芯结构无纺布(NWF)作为基材，将丙烯腈与丙烯酸辐射共接枝于无纺布上，以此引入氰基和羧基，而后通过与硫化钠的反应对氰基进行修饰，制备得到同时含有硫代酰胺基和羧基的双官能团无纺布。引入的功能基团对Au(III)具有良好的络合能力与选择性。Au(III)通过配位-还原的过程被高效吸附于改性无纺布上。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

PE/PP 皮芯结构无纺布(NWF), 购自河南科高辐射化工科技有限公司; 丙烯腈、丙烯酸、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、pH 缓冲溶液(pH=6.86)、甲醇、氢氧化钠、盐酸和硝酸, 购自国药集团化学试剂有限公司; 金属离子标准溶液(1 000 mg/L), 购自国家有色金属及电子材料分析测试中心; 九水合硫化钠($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 购自上海麦克林生化科技有限公司。以上试剂均达到分析纯级别, 且在使用前未经过纯化处理。实验所用去离子水由纯水仪制得。

1.2 吸附剂的合成

改性无纺布的制备路线如图1所示。首先, 将无纺布置于电子加速器下进行总吸收剂量为 80 kGy 的辐照处理(电子束能量 1.5 MeV; 束流 1.4 mA; 中国科学院上海应用物理研究所)。而

后, 将辐照后的无纺布(2 g)置于锥形瓶中, 加入混合均匀的单体溶液(丙烯腈, 90 mL; 丙烯酸, 15 mL; DMF, 45 mL), 在通入氮气 20 min 后将装置密封, 并置于 65 °C 水浴锅中反应 5 h。待反应结束后, 分别使用 DMF 和去离子水对无纺布进行洗涤, 以去除残余的均聚物、溶剂以及未反应单体, 并在 60 °C 下烘干至恒重。所得产物被命名为 NWF-g-P(AN-co-AA)。无纺布的单体总接枝率根据公式(1)进行计算。

$$D_g = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_0 和 W_1 分别是接枝前后无纺布的质量, g。本研究中所用无纺布的接枝率为 267%。为探究接枝链中的共聚物组成, 使用 X 射线光电子能谱对 NWF-g-P(AN-co-AA) 样品进行表面元素的半定量分析。结果显示, N、O 的原子含量分别为 17.77% 和 9.83%。通过计算得到接枝链中氰基的物质的量为羧基的 3.62 倍, 丙烯腈与丙烯酸的接枝率分别为 194% 和 73%。

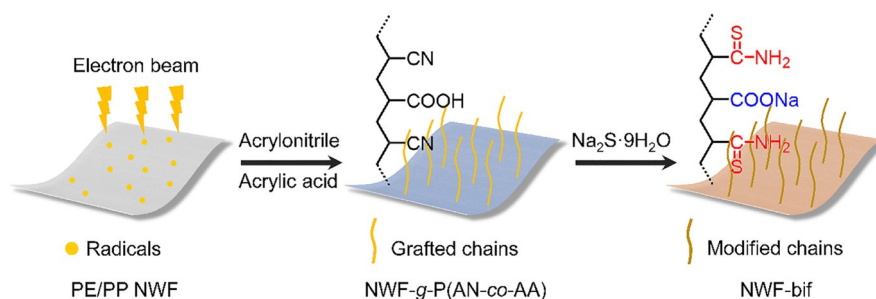


图1 NWF-bif的合成路线
Fig.1 Synthetic route for NWF-bif

NWF-g-P(AN-co-AA) 后续的化学改性在硫化钠溶液($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 10 g; pH 缓冲溶液, 100 mL; DMF, 40 mL)中进行。取 1.5 g NWF-g-P(AN-co-AA) 置于上述硫化钠溶液中, 并在 80 °C 恒温水浴锅中反应 6 h^[14]。待反应结束后使用去离子水对无纺布进行洗涤, 以去除表面残留的试剂, 并在 60 °C 下烘干至恒重, 所得改性吸附剂被命名为 NWF-bif, 用于后续的吸附实验。所引入硫代酰胺基团的密度依据公式(2)进行计算。为减少计算中钠元素的干扰, 样品在称重计算前用 0.1 mol/L HCl 溶液浸泡 1 h, 并洗涤、烘干。

$$\rho = \frac{W_2 - W_1}{34.08 \times W_2} \times 1\,000 \quad (2)$$

式中: ρ 为所引入硫代酰胺基团的密度, mmol/g; W_1 和 W_2 分别是改性前后无纺布的质量, g。本研究中 NWF-bif 样品的硫代酰胺基团密度为 2.3 mmol/g, 氰基的转化率为 25%。

1.3 结构表征

使用傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪对改性前后无纺布的化学结构进行表征, 模式为衰减全反射, 扫描范围为 600~4 000 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。

使用热重分析仪(TG)对改性前后无纺布的热降解行为进行表征,温度范围为30~600 °C,升温速率为10 °C/min,气氛为氮气。使用表面张力仪对改性前后无纺布的水接触角进行测定,纯水液滴体积为5 μL ;其中,原始PE/PP NWF在接触角测试前分别经过了DMF浸泡、去离子水洗涤和烘干处理,以减少其表面杂质的干扰。使用扫描电镜(SEM)和能谱分析(EDS)分别对无纺布的微观形貌和表面元素分布进行表征,样品表面镀层为铂。使用X射线光电子能谱仪(XPS)对吸附前后无纺布的化学组成进行表征。使用X射线衍射仪(XRD)对吸附前后无纺布的结晶性能进行表征,射线源为Cu K α ,波长为1.540 56 Å。

1.4 Au(III)吸附性能表征

吸附试验所用Au(III)溶液由1 000 mg/L金标准溶液稀释而得。将改性无纺布与Au(III)溶液加入塑料瓶,并置于恒温水浴振荡器中进行吸附(温度,25 °C;转速,120 r/min)。实验变量包括溶液初始pH(2~7)、吸附时间(24~240 h)和初始浓度(1~200 mg/L)。在吸附选择性试验中所加入的共存金属离子包括Cr(VI)、Pt(IV)、Cd(II)、Co(II)和Pb(II)。吸附前后溶液的金属离子浓度通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测得,测试前使用质量分数为2%的HNO₃溶液将待测样品稀释至合适浓度。金属离子去除率(R_{removal})和吸附量(Q)分别通过公式(3)和(4)进行计算。金属离子的分配系数(K)和选择系数(β)分别通过公式(5)和(6)进行计算。

$$R_{\text{removal}} = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (3)$$

$$Q = \frac{(C_1 - C_2) \times V}{W_3} \quad (4)$$

$$K = \frac{Q_c}{C_c} \quad (5)$$

$$\beta = \frac{K_{\text{target ions}}}{K_{\text{competing ions}}} \quad (6)$$

式中: C_1 、 C_2 和 C_c 分别是吸附前、吸附后和吸附到达平衡时溶液中的金属离子质量浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; W_3 为吸附剂质量,g。 Q_c 为到达吸附平衡时的金属离子吸附量,mg/g。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

2.1.1 傅里叶变换红外光谱

改性前后无纺布样品的红外光谱如图2所示。在原始PE/PP NWF的红外谱线中可观察到分别归属于 $-\text{CH}_2-$ 的不对称伸缩振动(2 914 cm^{-1})、对称伸缩振动(2 849 cm^{-1})、不对称弯曲振动(1 472 cm^{-1})以及面内变形摇摆振动(717 cm^{-1})的特征峰,对应于PE/PP无纺布中PE皮层的主链结构。在进行接枝聚合后,NWF-g-P(AN-co-AA)的红外谱线中出现分别归属于羰基(2 243 cm^{-1})和羧基(1 730 cm^{-1} ,碳氧双键)的特征峰,证明丙烯腈和丙烯酸的成功接枝。在与硫化钠溶液反应后,NWF-bif红外谱线中的羰基特征峰显著减弱、羧基特征峰(1 730 cm^{-1} ,碳氧双键)消失,并出现归属于硫代酰胺基(1 217 cm^{-1} ,碳硫双键)^[15]、羧酸根离子(1 564 cm^{-1} ,碳氧双键)以及N-H/O-H键伸缩振动(3 000~3 670 cm^{-1})的特征峰,表明羧基在反应后脱去质子以及羰基的成功修饰。

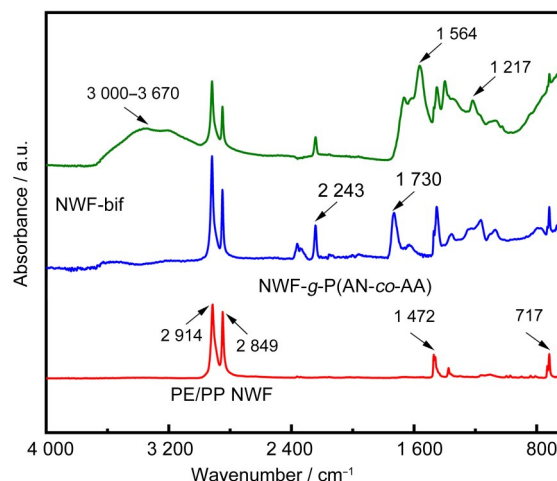


图2 改性前后无纺布样品的傅里叶变换红外光谱图
Fig. 2 FTIR spectra of NWF samples before and after modification

2.1.2 热重分析

改性前后无纺布样品的热降解行为如图3所示。原始PE/PP NWF呈现一步降解过程,初始热分解温度为393 °C(质量损失为5%),且在452 °C时降解速率达到最高,对应于无纺布中碳链的热降解。在进行丙烯腈与丙烯酸的接枝后,NWF-g-P(AN-co-AA)出现4个较为显著的热降解平台,其

中 30~100 °C 之间的热失重对应于样品中水分的挥发, 250~370 °C 以及 370~440 °C 之间的热失重分别对应于无纺布中羧基的脱羧和氰基的环化与碳化, 440~530 °C 之间的热失重对应于 PE/PP 基材碳主链的降解^[16]。此外, NWF-g-P(AN-co-AA) 的残碳量显著增大至 30%, 这可能归因于氰基的环化产物

具有较高的热稳定性、难以在 600 °C 被完全降解。在引入硫代酰胺基团后, NWF-bif 呈现更为复杂的热降解行为, 其中 30~100 °C 之间更高的失重率表明, 样品的亲水性得到了提高。此外, NWF-bif 仍具有较高的残碳量(29%), 这可能是由于硫代酰胺基参与氰基的环化中^[17]。

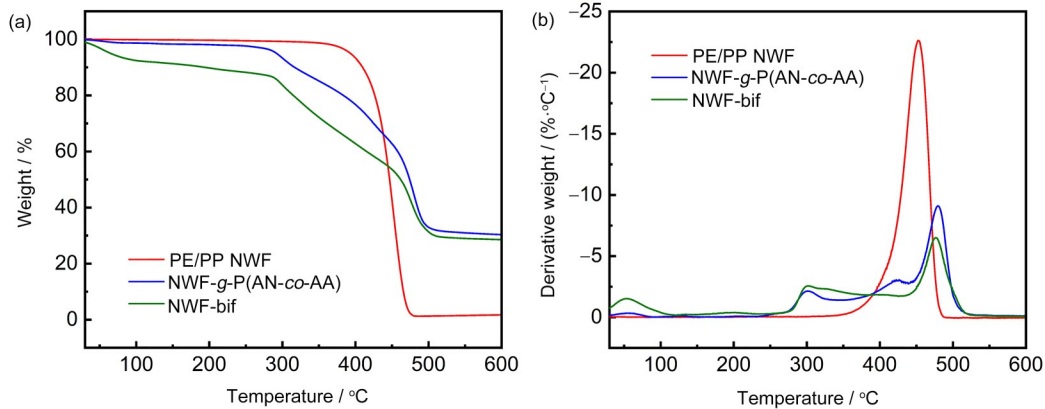


图3 改性前后无纺布样品的(a)热重曲线和(b)微商热重曲线(彩色见网络版)
Fig.3 TG and DTG curves of NWF samples before and after modification (color online)

2.1.3 接触角

改性前后无纺布样品的水接触角如图4所示。PE/PP NWF 基材由以 PE 为皮、PP 为内芯的纤维交织组成, 水接触角为 131°。在引入接枝链后, 尽管氰基属于疏水基团, 但同时引入的羧基具有较好的亲水性, 整体而言, NWF-g-P(AN-co-AA) 的亲水性得到提升, 接触角降低至 100°。在进行化学修饰后, 羧基发生了向酸盐的转化, 部分氰基转化为亲水性较好的硫代酰胺基团, 使得 NWF-bif 的亲水性极大提升, 可在接触液滴的 0.02 s 内将液滴完全吸收。

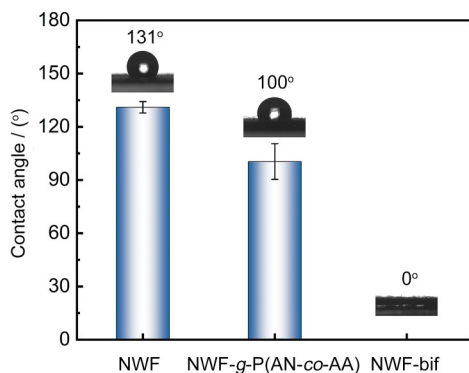


图4 改性前后无纺布样品的水接触角
Fig.4 Water contact angles of NWF samples before and after modification

2.1.4 微观形貌

改性前后无纺布样品的微观形貌如图5所示。原始 PE/PP NWF 表面呈现交织的纤维状, 纤维具有不规则纹理, 直径约为 11.5 μm。在进行辐射接枝与化学改性后, 接枝改性层的引入使得纤维直径显著增加至 21.4 μm, 且纤维表面出现不规则凸起。进行 Au(III) 吸附后, Au@NWF-bif 样品的微观形貌未出现破坏, 且表面有颗粒状物质附着。后续 §2.4 中的能谱分析表明, 附着的颗粒状物质为金。

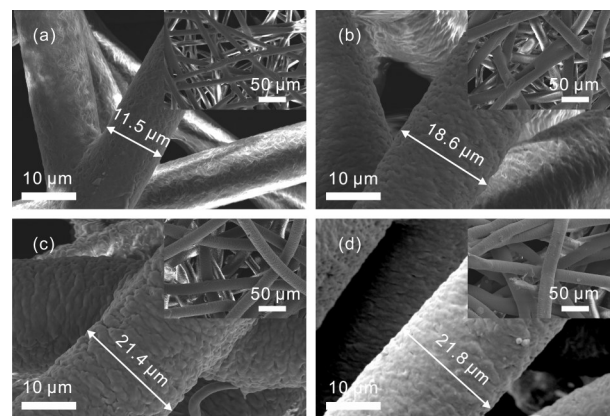


图5 (a)PE/PP NWF、(b)NWF-g-P(AN-co-AA)、(c)NWF-bif 和 (d)Au@NWF-bif 样品的 SEM 图
Fig.5 SEM images of (a) PE/PP NWF, (b) NWF-g-P(AN-co-AA), (c) NWF-bif, and (d) Au@NWF-bif

2.2 Au(III)吸附性能表征

2.2.1 pH对吸附的影响

本节探究了吸附剂NWF-bif在不同pH(2~7)下的Au(III)吸附性能,结果如图6所示。NWF-bif的Au(III)吸附量随pH的增加逐渐降低,且吸附后的样品颜色由深红棕色(pH 2)加深至黑色(pH 7),这可能归因于不同pH下Au(III)的存在形式不同。在pH为2时,AuCl₄⁻是Au(III)的主要存在形式。随着pH增加,AuCl₄⁻中的氯离子逐渐被氢氧根离子取代,在pH为7时Au(III)的主要存在形式为AuOH₄⁻和AuClO₃⁻ [18]。尽管溶液pH的增大使吸附量降低,但下降幅度较低,表明NWF-bif在测试pH范围内保持了较好的吸附能力。

2.2.2 吸附动力学

吸附动力学描述了吸附过程中吸附量随时间的变化。如图7(a)所示,NWF-bif的Au(III)吸附量随吸附时间的延长逐渐增加,并在168 h时接近平衡。继续延长吸附时间至240 h,吸附量几乎不变,为124.76 mg/g。为进一步分析吸附行为,使用准一级和准二级动力学模型对数据进行拟合,二者表达式分别示于公式(7)和(8) [19]。线性拟合结果示于图7(a)、(b)和表1中。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (7)$$

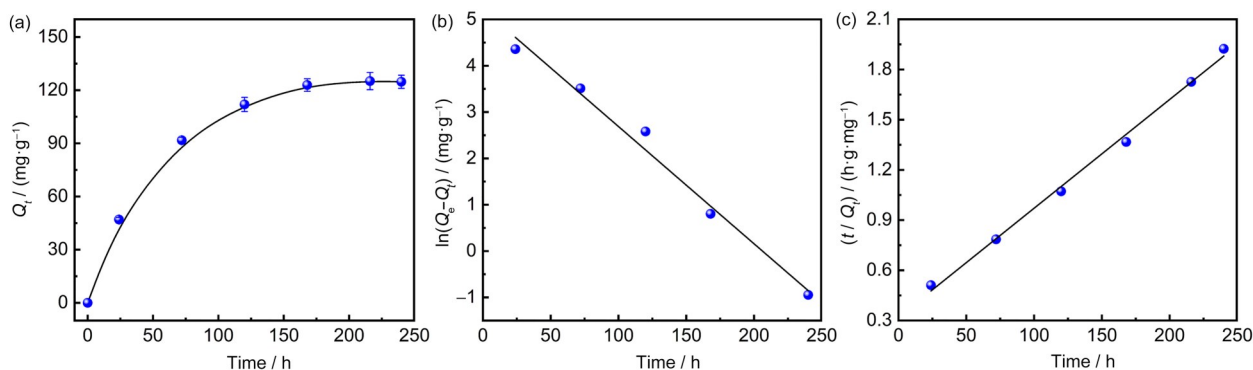


图7 (a)吸附时间对Au(III)吸附量的影响;(b)准一级和(c)准二级动力学模型拟合结果
(初始浓度,25 mg/L;吸附剂用量,0.1 g/L;pH,2)

Fig.7 (a) Effect of adsorption time on Au(III) adsorption capacity; fitting results of (b) pseudo-first-order and (c) pseudo-second-order models (initial concentration, 25 mg/L; sorbent dosage, 0.1 g/L; pH, 2)

表1 动力学模型拟合参数
Table 1 Fitting parameters of kinetic models

准一级动力学模型 Pseudo-first-order model				准二级动力学模型 Pseudo-second-order model		
$Q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	k_1 / h^{-1}	$Q_{e, \text{cal}} / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R_1^2	$k_2 \times 10^{-4} / \text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$	$Q_{e, \text{cal}} / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R_2^2
125.15	0.03	184.78	0.985	1.32	153.85	0.996

2.2.3 吸附等温线

吸附等温线描述了吸附到达平衡时Au(III)在NWF-bif和溶液两相中的分布情况。如图8(a)所

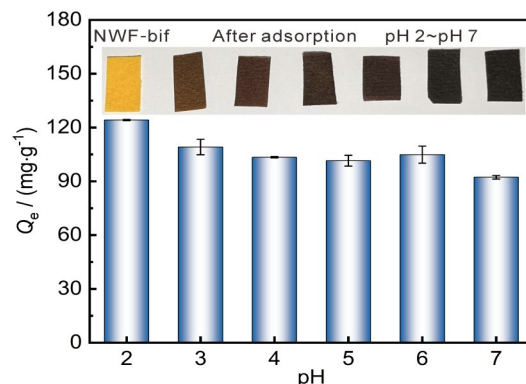


图6 pH对吸附Au(III)的影响(初始浓度,25 mg/L;吸附剂用量,0.1 g/L;吸附时间,240 h)(彩色见网络版)

Fig.6 Effect of pH on the Au(III) adsorption (initial concentration, 25 mg/L; sorbent dosage, 0.1 g/L; time, 240 h) (color online)

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad (8)$$

式中: t 为吸附时间, h ; Q_e 和 Q_t 分别为吸附到达平衡时与时刻 t 时的Au(III)吸附量,mg/g; k_1 和 k_2 分别是准一级和准二级动力学的速率常数。比较两种动力学模型拟合的相关系数 R^2 可知,准二级动力学具有更高的相关系数(0.996),更适合描述NWF-bif对Au(III)的吸附行为,表明在Au(III)吸附过程中化学吸附为决速步骤 [19]。

示,随着溶液中Au(III)平衡浓度的增加,吸附量先迅速增加而后逐渐趋于平缓。使用Langmuir和Freundlich等温模型对吸附结果进行拟合,二者表

达式分别示于公式(9)和(10)^[20]。线性拟合结果示于图8(b)、(c)和表2中。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (9)$$

$$\lg Q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \times \lg C_e \quad (10)$$

式中： C_e 为吸附达到平衡时溶液中 Au(III) 的质量浓

度，mg/L； Q_e 和 Q_m 分别为平衡和饱和 Au(III) 吸附量，mg/g； K_L 和 K_F 分别是 Langmuir 和 Freundlich 等温模型的吸附常数； n 是 Freundlich 模型中与吸附强度相关的常数^[21]。比较相关系数 R^2 可知，NWF-bif 对 Au(III) 的吸附更符合 Langmuir 等温模型($R_L^2=1.000$)，且拟合所得饱和 Au(III) 吸附量为 135.32 mg/g，与试验结果(133.91 mg/g)接近。

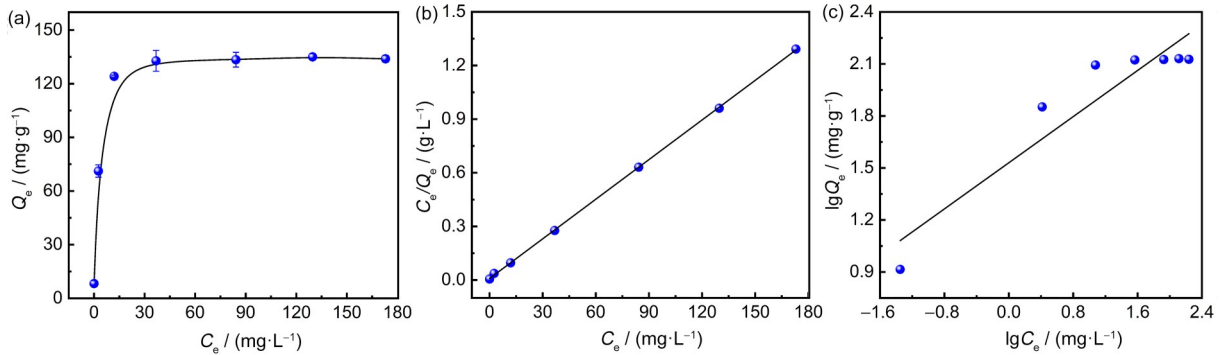


图8 (a)NWF-bif的Au(III)吸附等温线；(b)Langmuir和(c)Freundlich等温模型拟合结果 (吸附剂用量,0.1 g/L;吸附时间,240 h;pH, 2)

Fig.8 (a) Adsorption isotherm curve of NWF-bif to Au(III); Fitting results of (b) Langmuir and (c) Freundlich isotherm models (sorbent dosage, 0.1 g/L; time, 240 h; pH, 2)

表2 等温模型拟合参数
Table 2 Fitting parameters of isotherm models

Langmuir等温模型 Langmuir isotherm model				Freundlich等温模型 Freundlich isotherm model			
T / K	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R_L^2	T / K	$K_F / (\text{g}^{(1-1/n)}, (\text{g} \cdot \text{L}^{-1/n})^{-1})$	$1/n$	R_F^2
298	135.32	0.85	1.000	298	33.89	0.33	0.882

2.2.4 吸附选择性

含金电子废弃物中大量共存金属离子的存在是对金回收的重要挑战，因而探究共存金属离子对 Au(III) 吸附性能的影响至关重要。使用混合金属离子溶液对 NWF-bif 的吸附选择性进行研究。各金属离子的去除率、分配系数和选择系数如图9和表3所示。结果显示，金属离子的去除率顺序如下：Au(III) > Cr(VI) > Pt(IV) > Cd(II) > Co(II) > Pb(II)，对 Au(III) 的选择系数介于 55.00~2 429.17，金去除率达到 98.5%。

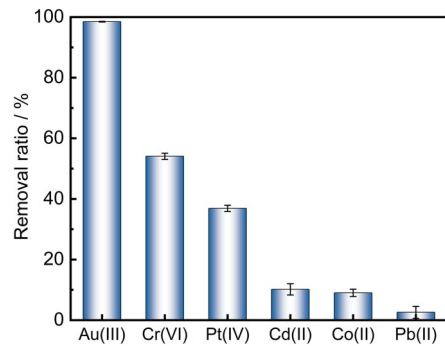


图9 混合金属离子溶液中 NWF-bif 的选择性 (各离子初始浓度, 10 mg/L; 吸附剂用量, 1 g/L; 吸附时间, 120 h; pH, 2)
Fig.9 Selectivity of NWF-bif in mixed metal ion solution (initial concentration of each ion, 10 mg/L; sorbent dosage, 1 g/L; time, 120 h; pH, 2)

表3 各金属离子的分配系数和对 Au(III) 的选择系数
Table 3 Distribution coefficient (K) of tested metal ions and selectivity coefficient (β) of Au(III)

金属离子 Heavy metal ions	Au(III)	Cr(VI)	Pt(IV)	Cd(II)	Co(II)	Pb(II)
分配系数 K distribution coefficient	63.73	1.16	0.58	0.11	0.10	0.03
选择系数 β selectivity coefficient	/	55.00	110.78	571.60	653.54	2 429.17

2.3 金的煅烧回收

使用聚合物基材制备吸附剂的优势之一是可以便捷地去除聚合物基体, 实现金的回收。本文使用管式炉对吸附金后的NWF-bif样品进行高温处理。管式炉在空气气氛中以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 并在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温 10 min 。处理前后的样品照片如图10所示。在高温处理中吸附剂发生降解, 但由于最高温度($900\text{ }^{\circ}\text{C}$)并未达到金的熔点(高于 $1\text{ }060\text{ }^{\circ}\text{C}$), 表面被吸附的金在吸附剂去除后仍呈现出无纺布原有的片状形态。

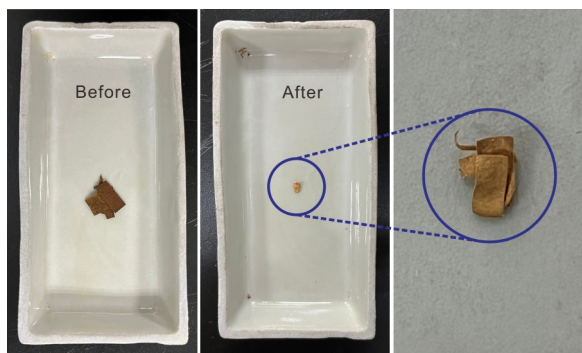


图10 高温处理前后Au@NWF-bif的光学照片
Fig.10 Optical photos of Au@NWF-bif before and after high-temperature treatment

2.4 机理推测

为探究Au(III)吸附机理, 对吸附前后的样品分别进行能谱分析、X射线光电子能谱和X射线衍射表征。能谱分析结果如图11所示, NWF-bif主要由C(质量分数66.08%)、N(质量分数19.21%)、O(质量分数11.47%)、S(质量分数1.41%)和Na(质量分数1.82%)元素组成。吸附后Na元素消失, 并出现Au(质量分数10.52%)和Cl(质量分数3.04%)元素。由图11(c)可知, 除大尺寸的金颗粒外, 无纺布表面均匀覆盖着金元素, 证明Au(III)的成功吸附。与能谱分析结果相符的元素组成变化也在XPS全谱扫描中被观察到, 如图12(a)所示。在

NWF-bif谱线中可观察到归属于C(285.1 eV)、N(400.1 eV)、O(532.1 eV)、S(163.1 eV)和Na($1\text{ }071.1\text{ eV}$)的特征峰, 在吸附金后, Na的特征峰消失, 同时出现了归属于Au(84.1 eV)和Cl(199.1 eV)的特征峰, 表明部分金以络合离子的形式被吸附于无纺布上。对金的精细谱进行分峰处理, 结果如图12(b)所示, 其中结合能在 83.9 eV 和 87.5 eV 处的双峰对应于Au(0)(56.8%)、 84.5 eV 和 88.2 eV 处的双峰对应于Au(I)(30.1%)、 85.9 eV 和 89.7 eV 处的双峰对应于Au(III)(13.1%)^[1]。低价态金的出现表明Au(III)在吸附过程中发生了还原。吸附金前后NWF-bif的O 1s、N 1s和S 2p的XPS精细谱示于图12(d~f), O 1s谱图中归属于 $-\text{COONa}$ 的C=O和C-O峰在吸附后向高结合能方向移动, N 1s和S 2p谱图中归属于S=C-N的峰向低结合能移动^[22], 表明羧基和硫代酰胺基中具有孤对电子的O、N、S原子可能参与到金的配位中。

为进一步了解金的存在状态, 使用XRD对无纺布样品的结晶行为进行分析, 结果示于图12(c)。在原始PE/PP NWF中可观察到5个特征衍射峰, 其中 14.0° 、 16.9° 和 18.3° 处的谱峰分别归属于聚丙烯的(110)、(040)和(130)晶面; 21.5° 和 23.9° 处的谱峰分别归属于聚乙烯的(110)和(200)晶面^[23]。在进行接枝与改性后, NWF-bif并未出现新的特征衍射峰, 表明接枝改性层呈现无定形态。此外, 无定形接枝改性层的引入降低了晶区比例, 使得聚乙烯与聚丙烯衍射峰的强度减弱。吸附金后, 在Au@NWF-bif谱线的 38.4° 、 44.6° 、 64.7° 和 77.6° 处可观察到金晶体的特征衍射峰, 分别归属于(111)、(200)、(220)和(311)晶面^[24]。此外, X射线的穿透深度与介质密度负相关, 故金的负载使得谱线中吸附剂的信号减弱。由上述分析可知, Au(III)在吸附过程中发生了还原并部分以晶体形式负载在NWF-bif吸附剂上。

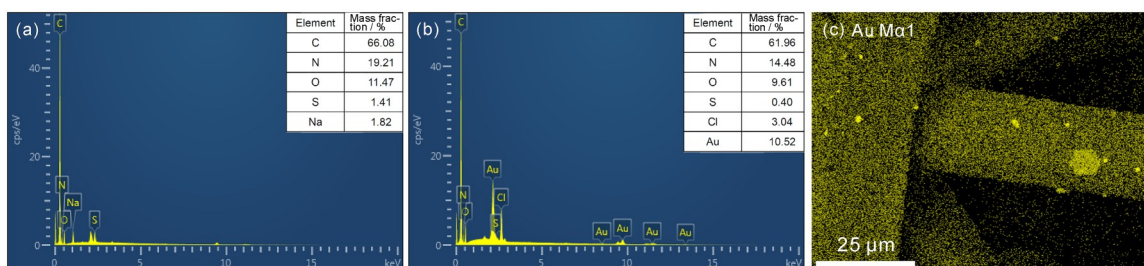


图11 吸附金前后NWF-bif的能谱分析
Fig.11 Elements distribution of NWF-bif before and after Au(III) adsorption

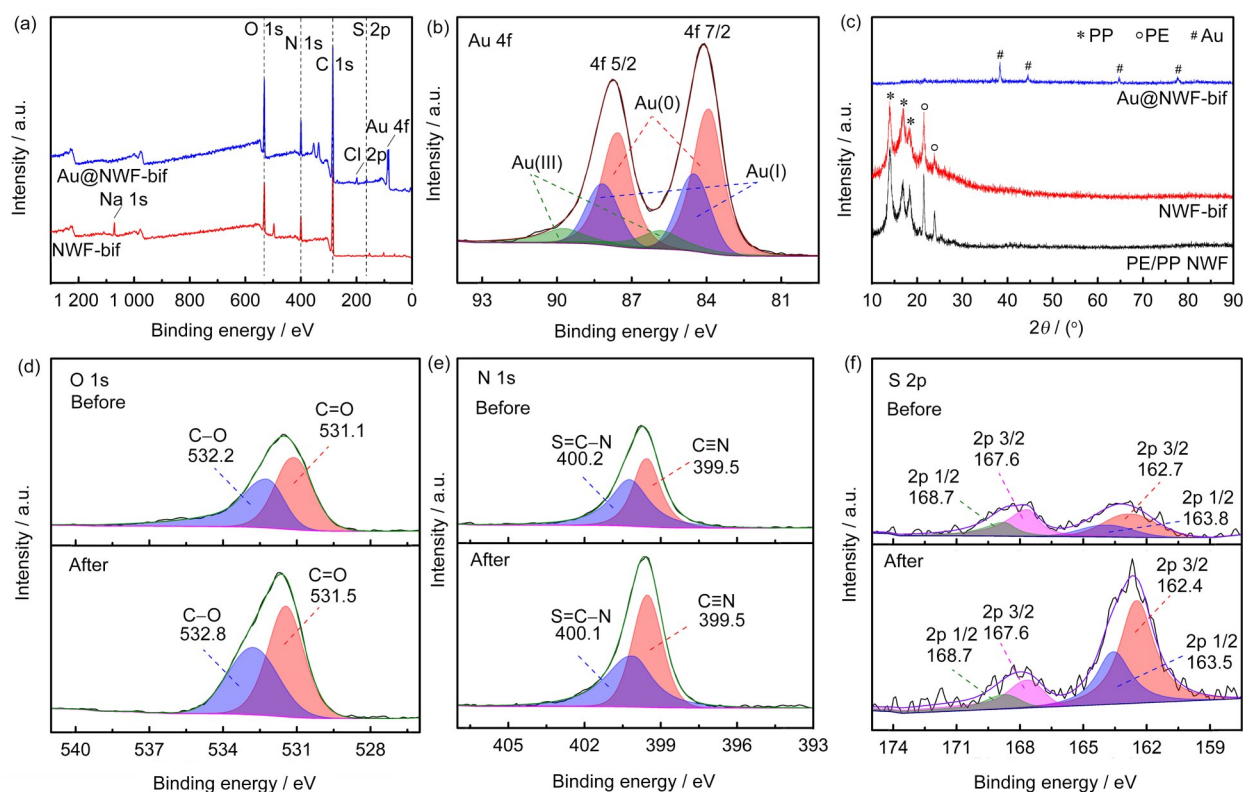


图 12 (a) 吸附前后 NWF-bif 的 XPS 全谱; (b) Au@NWF-bif 的 Au 4f 精细谱; (c) 原始 PE/PP NWF、NWF-bif 和 Au@NWF-bif 的 XRD 谱图; 吸附前后 NWF-bif 的 (d) O 1s、(e) N 1s 和 (f) S 2p 的 XPS 精细谱

Fig. 12 (a) XPS spectra of NWF-bif before and after adsorption; (b) Au 4f fine spectra of Au@NWF-bif; (c) XRD spectra of pristine PE/PP NWF, NWF-bif, and Au@NWF-bif; (d) O 1s, (e) N 1s, and (f) S 2p XPS fine spectra of NWF-bif before and after adsorption

3 结论

本文利用辐射接枝和化学修饰合成了含有硫代酰胺基和羧基的双官能化无纺布吸附剂 NWF-bif, 并对改性前后无纺布的结构与性能进行了表征。NWF-bif 吸附剂具备宽 pH 范围下(2~7)良好的 Au(III) 吸附能力和多种竞争金属离子体系中良好的 Au(III) 选择性。通过对吸附后的无纺布样品进行高温处理可直接回收金。颗粒状吸附材料(活性炭、沸石、金属有机框架材料等)虽然具有高比表面积、高吸附速率与高吸附量的优势, 但在水溶液体系中的回收较为困难。辐射接枝改性制备的无纺布基吸附剂在水溶液中易于布置、便于回收且容易洗脱与再生, 适合于规模化制造与应用。NWF-bif 吸附剂在酸性环境中良好的吸附容量与吸附选择性使其在金回收领域具有潜在的应用前景。

作者贡献声明 冯鑫鑫、李荣、吴国忠设计实验方案并撰写初稿; 冯鑫鑫、毛选之、张明星进行了实验; 冯鑫鑫、胡莉君、韩泓炜、邢哲对实验

数据进行了分析; 李荣和吴国忠对初稿进行了修改。所有作者均已对稿件的最终版本给予了认可。

参考文献

- 1 He Y L, Wang M L, Mao X Z, *et al.* Selective recovery of gold from e-waste with 3D hierarchical porous amidoximated fabrics and its application in the reduction of 4-nitrophenol[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2022, **194**: 110006. DOI: 10.1016/j.radphyschem. 2022. 110006.
- 2 Gurung M, Adhikari B B, Kawakita H, *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**(37): 11901-11913. DOI: 10.1021/ie3009023.
- 3 Syed S. Recovery of gold from secondary sources—a review[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, **115/116**: 30-51. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.12.012.
- 4 Choudhary B C, Paul D, Borse A U, *et al.* Surface

- functionalized biomass for adsorption and recovery of gold from electronic scrap and refinery wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2018, **195**: 260-270. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.12.024.
- 5 Lam K F, Yeung K L, McKay G. An investigation of gold adsorption from a binary mixture with selective mesoporous silica adsorbents[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, **110**(5): 2187-2194. DOI: 10.1021/jp055577n.
- 6 Jeffrey M I, Hewitt D M, Dai X, *et al.* Ion exchange adsorption and elution for recovering gold thiosulfate from leach solutions[J]. Hydrometallurgy, 2010, **100**(3/4): 136-143. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.11.003.
- 7 Iglesias M, Anticó E, Salvadó V. Recovery of palladium (II) and gold(III) from diluted liquors using the resin duolite GT-73[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, **381**(1): 61-67. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00707-7.
- 8 Ma T T, Zhao R, Li Z N, *et al.* Efficient gold recovery from E-waste via a chelate-containing porous aromatic framework[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, **12**(27): 30474-30482. DOI: 10.1021/acsami.0c08352.
- 9 Guo J K, Fan X H, Li Y P, *et al.* Mechanism of selective gold adsorption on ion-imprinted chitosan resin modified by thiourea[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **415**: 125617. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125617.
- 10 Yang X, Pan Q, Ao Y Y, *et al.* Facile preparation of L-cysteine-modified cellulose microspheres as a low-cost adsorbent for selective and efficient adsorption of Au(III) from the aqueous solution[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, **27**(30): 38334-38343. DOI: 10.1007/s11356-020-09789-8.
- 11 Huang Z, Zhao M H, Wang S X, *et al.* Selective recovery of gold ions in aqueous solutions by a novel trithiocyanuric-Zr based MOFs adsorbent[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, **298**: 112090. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112090.
- 12 Chen Z X, Wang D X, Feng S Y, *et al.* An imidazole thione-modified polyhedral oligomeric silsesquioxane for selective detection and adsorptive recovery of Au(III) from aqueous solutions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, **13**(20): 23592-23605. DOI: 10.1021/acsami.1c01965.
- 13 Li X, Zhang C C, Zhao R, *et al.* Efficient adsorption of gold ions from aqueous systems with thioamide-group chelating nanofiber membranes[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **229**: 420-428. DOI: 10.1016/j.cej.2013.06.022.
- 14 Deng S, Zhang G S, Liang S A, *et al.* Microwave assisted preparation of thio-functionalized polyacrylonitrile fiber for the selective and enhanced adsorption of mercury and cadmium from water[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, **5**(7): 6054-6063. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b00917.
- 15 Wang K J, Chen K, Xiang L M, *et al.* Relationship between Hg(II) adsorption property and functional group of different thioamide chelating resins[J]. Separation and Purification Technology, 2022, **292**: 121044. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121044.
- 16 Xing Z, Hu J T, Wang M H, *et al.* Properties and evaluation of amidoxime-based UHMWPE fibrous adsorbent for extraction of uranium from seawater[J]. Science China Chemistry, 2013, **56**(11): 1504-1509. DOI: 10.1007/s11426-013-5002-x.
- 17 Sivy G T, Coleman M M. Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers—IV[J]. Carbon, 1981, **19**(2): 137-139. DOI: 10.1016/0008-6223(81)90121-4.
- 18 Machesky M L, Andrade W O, Rose A W. Adsorption of gold(III) -chloride and gold(I) -thiosulfate anions by goethite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, **55**(3): 769-776. DOI: 10.1016/0016-7037(91)90340-B.
- 19 Revellame E D, Fortela D L, Sharp W, *et al.* Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: a review[J]. Cleaner Engineering and Technology, 2020, **1**: 100032. DOI: 10.1016/j.clet.2020.100032.
- 20 Chen X J. Modeling of experimental adsorption isotherm data[J]. Information, 2015, **6**(1): 14-22. DOI: 10.3390/info6010014.
- 21 李光珍, 高乾宏, 胡江涛, 等. 含有季铵盐的超分子量聚乙烯纤维对 Au(III)的吸附效应[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2016, **34**(3): 030301. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2016.rj.34.030301.
- LI Guangzhen, GAO Qianhong, HU Jiangtao, *et al.* Adsorption effects of quaternary ammonium-based ultrahigh molecular weight polyethylene fiber on Au(III) ions[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2016, **34**(3): 030301. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2016.rj.34.030301.
- 22 Liu J D, Jin C X, Wang C. Hyperbranched thiourea-grafted electrospun polyacrylonitrile fibers for efficient

- and selective gold recovery[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, **561**: 449-458. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.11.016.
- 23 Zhang M X, Chen J C, Wang M L, *et al.* Electron beam-induced preparation of AIE non-woven fabric with excellent fluorescence durability[J]. *Applied Surface Science*, 2021, **541**: 148382. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148382.
- 24 Liu C P, Mao Y L, Yang Y L, *et al.* Modification assisted Cu₂O/MCM-41 nanoarchitecture toward efficient recovery of Au (III) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **448**: 137651. DOI: 10.1016/j.cej.2022.137651.