

植物单宁材料吸附贵金属的研究进展

易庆平^{1,2}, 许开华², 郭苗苗², 樊睿怡³, 张青林³, 罗正荣^{3*}

(1. 荆楚理工学院 生物工程学院, 湖北 荆门 448000; 2. 荆门市格林美新材料有限公司 国家电子废弃物循环利用工程技术研究中心, 湖北 荆门 448124; 3. 华中农业大学 园艺植物生物学教育部重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 生物吸附材料植物单宁因其来源丰富、成本低、富含酚羟基、容易改性, 对金属离子尤其是贵金属的吸附已成为近年来国内外相关研究的热点。从植物单宁的结构、吸附剂制备方法、吸附影响因素、吸附机理和应用等系统地介绍了国内外植物单宁材料吸附贵金属研究工作的进展。提出植物单宁吸附材料用于电子废物中稀贵金属的绿色循环回收, 将为单宁吸附材料的产业化奠定良好基础; 发展多用途的植物单宁相关产品, 是今后植物单宁吸附材料的研发趋势。

关键词: 有色金属冶金; 植物单宁; 贵金属; 吸附; 回收

中图分类号: TF19; X712 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)04-0090-09

Advance on the Adsorption of Precious Metals by Plant Tannin-based Materials

YI Qingping^{1,2}, XU Kaihua², Guo Miaomiao², FAN Ruiyi³, ZHANG Qinglin³, LUO Zhengrong^{3*}

(1. Bioengineering College, Jingchu University of Technology, Jingmen 448000, Hubei, China; 2. National Engineering Research Center of Electronic Wastes Recycling Utilization, Jingmen GEM new materials Co. Ltd., Jingmen 448124, Hubei, China; 3. Key Laboratory of Horticultural Plant Biology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Due to its abundant resource, low-cost, richness in phenol and easy modification, the adsorption of metal ions, especially precious metals, by bioadsorbent plant tannin has become a hot topic in recent years. Recent progress of plant tannin adsorption of precious metals at home and abroad, including tannin structure, preparation method of adsorbents, influencing factors and adsorption mechanisms were reviewed in this paper. Finally, it will be highlighted that tannin-based adsorption materials for precious metals recovery from e-wastes will lay a good foundation for the commercialization of tannin materials, and the development of multi-purpose plant tannin products is the research trend of plant tannin adsorption materials in the future.

Key words: nonferrous metallurgy; plant tannin; precious metals; adsorption; recovery

植物单宁又称植物多酚, 在自然界储量丰富, 是仅次于纤维素、半纤维素和木质素的第4大天然高分子, 如何开发和利用这类天然产物成分成为研究热点。植物单宁因其具有独特的多元酚羟基结构且为绿色可再生资源, 其应用从传统的制革、印染和石油开采等行业已扩展到了日化、医药、食品、农业、环保等多个领域^[1-4]。

贵金属包括金(Au)、银(Ag)和铂族元素铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)、铑(Rh)、锇(Os)和铱(Ir)共8种元素, 在电子、化工、医药、冶金等行业应用广泛。废旧线路板等电子废弃物含有贵金属金银钯、重金属和有毒有害材料, 具有数量多、危害大、潜在价值高、回收利用困难等特点, 处理不当会造成资源浪费, 更会对生态环境和人体健康构成严重危害^[5-6]。目

收稿日期: 2018-05-22

基金项目: 湖北省教育厅科学技术研究项目(D20174302)、荆楚理工学院新农村发展研究院科研项目(Z201504)。

第一作者: 易庆平, 男, 博士, 副教授, 博士后, 研究方向: 废弃物资源化利用。E-mail: jmyiqingping@126.com

*通讯作者: 罗正荣, 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 种质资源利用。E-mail: luozhr@mail.hzau.edu.cn

前，从电子废物中回收稀贵金属的方法较多，研究较多的主要有化学沉淀法、电化学法、离子交换法、溶剂萃取法、膜分离法等。虽然这些方法具有较高的处理效率，但存在处理费用高、能耗较高、二次污染等缺点。生物吸附方法具有原料来源丰富、回收率高、运行成本低等特点，成为最具前景的技术之一^[7-9]。

近年来，以植物单宁为原料的贵金属吸附材料制备及其应用的研究非常活跃，为贵金属回收提供了一种低成本、绿色友好的技术思路。本文将从植物单宁结构、吸附剂制备方法、吸附影响因素、吸附机理和应用等方面介绍植物单宁材料吸附贵金属的研究进展。

1 植物单宁的结构

1796 年 Seguin 首次提出了“Tannin”（单宁）一词来表示植物水浸提取物中能使生皮转变为革的化学成分。1920 年 Frenenberg 依据单宁化学结构不同将其分为水解单宁(Hydrolysable tannin)和缩合单宁(Condensed tannin)两大类，这种分类法得到普遍认可并沿用至今。水解单宁在酸、碱或酶的作用下能够水解生成没食子酸或鞣花酸等，如单宁酸和橄榄单宁等。缩合单宁由一系列黄烷-3-醇单体通过 C-C 键连接而成的多聚缩合物，具有 C₆-C₃-C₆ 的结构特点，根据组成单元排列方式的不同，可将其分为直链型、支链型 2 种(图 1)。

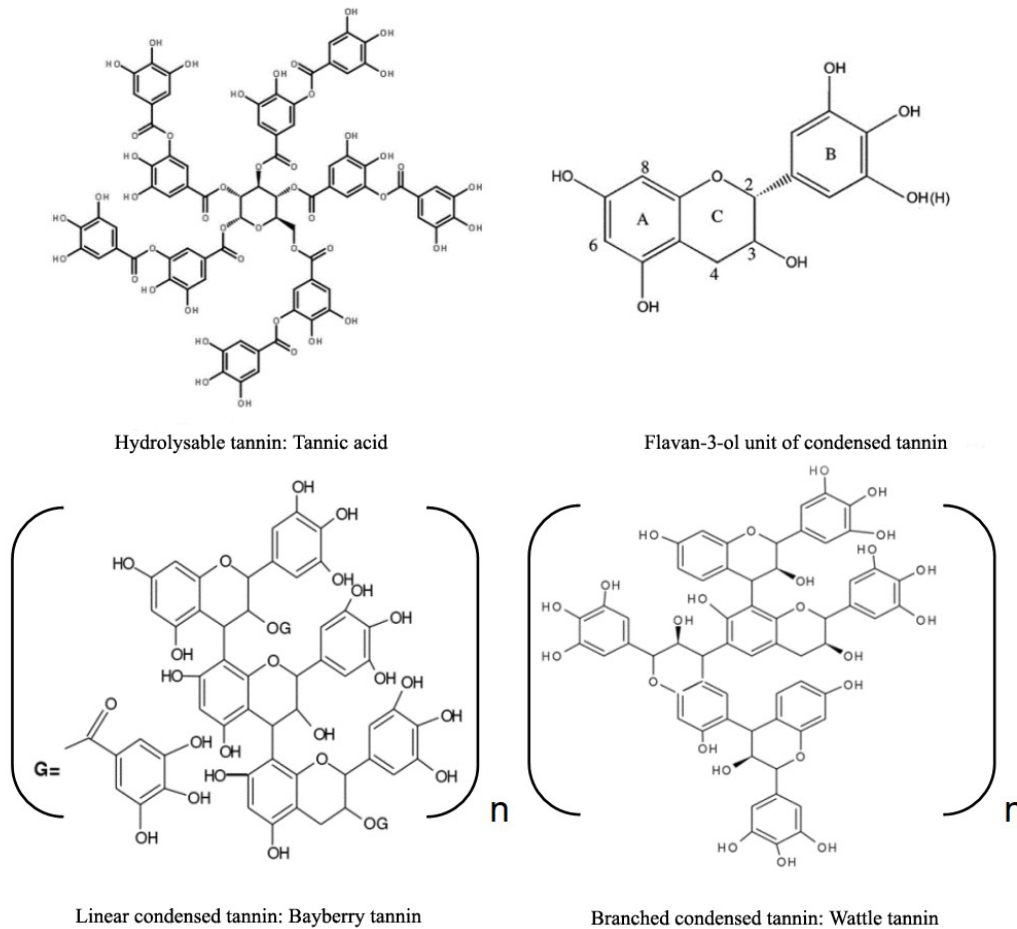


图 1 常见的植物单宁类型和结构^[1] Fig.1 The types and chemical structures of plant tannin

一般认为单宁的分子量为 500~20000，但不同来源的单宁由于其单体组成、聚合程度、连接方式、没食子酸酰基化程度等差异，有着极为复杂的结构，当前技术尚不能将高聚合度的单宁分离成纯化合物并直接阐明其结构^[2, 10]。一般认为植物单宁化学结

构式 B 环中大量酚羟基(邻苯二酚或邻苯三酚)容易与金属离子发生配体交换反应形成稳定的五元螯合物或进行氧化还原反应而具有较强的吸附能力。

2 植物单宁为原料的贵金属吸附剂的制备

植物单宁富含邻位酚羟基,易于与金属离子、小分子等发生络合、氧化还原等反应,是一种良好的生物吸附材料。单宁能够在水中溶解,因此需要制备成水不溶吸附材料才能使用。目前,含单宁吸附剂大致分为单宁酚醛树脂、改性单宁树脂、枝接高分子底物固化单宁、单宁泡沫等新型吸附材料等 4 种类型。

2.1 单宁酚醛树脂

单宁含有丰富的酚羟基,因此很多研究者利用碱性条件下催化酚羟基与醛类的缩合反应,在一定温度下交联反应,再利用稀酸中和碱、水洗、干燥及过筛获得单宁树脂,通常被命名为凝胶(gel)或树脂(resin)。1993年,Nakajima等^[11]首次报道在氢氧化钠催化条件下甲醛和柿单宁交联固化制备吸附剂,该吸附剂能高效吸附氯金酸水溶液中 Au(III),而对 NaAu(CN)₂ 和硫代苹果酸金钠中的 Au(I)基本无吸附能力,被吸附的金很容易被酸性硫脲溶液洗脱。Can等^[12]用氨水催化橡碗单宁和甲醛反应,研究发现合成酚醛树脂包括邻位羟甲基化和缩合反应 2 个步骤,其中缩合反应大部分形成亚甲基连接,少数形成二甲醚链接,二甲醚链接的存在使树脂存在一定的三维空隙结构。

选用的醛类通常为甲醛、乙醛、戊二醛等,甲醛的用量在 1~5.7 mmol/g (甲醛/单宁)范围,同时甲醛的聚合效果要优于乙醛^[13]。Sanchez-Martin等^[14]研究表明,甲醛浓度为 1~3.68 mol/L 时,黑荆树单宁能够发生缩合反应,而乙醛浓度为 1.3~4.85 mmol/L 时,聚合不成功。除此之外,浓硫酸可催化单宁通过自身的羟基交联发生缩合反应^[15]。但是,该吸附剂的制备条件为 100℃下搅拌 24 h,高温、浓酸和较长的反应时间限制了其应用发展。

2.2 改性单宁树脂

单宁酚醛树脂富含酚羟基,具有强氧化性,对金有较好的还原吸附能力,但是在酸性溶液中对其他贵金属离子如铂和钯离子吸附力较弱。根据软硬酸碱(Hard-Soft-Acid-Base, HSAB)理论,硬酸倾向于与硬碱相结合,而软酸倾向于与软碱结合。[AuCl₄]⁻、[PdCl₄]²⁻、[PtCl₆]²⁻作为一种软酸容易与含有氮、硫等功能基团的软碱结合。为了提高单宁树脂对其他贵金属离子的吸附能力,很多研究者对单宁树脂进行改性,使其表面负载含有 N、S 的软酸

官能团^[16]。改性方法主要为通过氯甲基化间接负载官能团法和直接负载基团法。

Xiong等^[17]利用二甲胺改性柿单宁树脂能提高对盐酸体系中钯和铂离子的吸附。Morisada等^[18]利用 10%(质量分数)氨水、固液比 50 g/L、100℃下振荡 12 h 改性黑荆单宁树脂,得到能够在强酸下吸附铑的 ATG(氨水单宁凝胶),而未改性的黑荆单宁树脂则对铑离子无吸附作用。Gurung等将柿单宁树脂氯甲基化后再分别利用季铵盐(QA)^[19]、双硫脲(BTU)^[20]、氨基胍(AG)^[21]及四乙基五胺(TEPA)^[22]等进行表面官能团修饰,以提高柿单宁吸附剂对钯和铂的吸附与回收。Yi等^[23]通过乙二胺改性柿粉甲醛树脂获得负载胺基的双功能基团柿单宁吸附剂,在盐酸介质中对 Au(III)和 Pd(II)有较高的选择吸附能力。Gong等^[24]用甘氨酸、甲醛和浓盐酸的混合改性溶液与柿单宁粉发生 Mannich 反应,将供电子基团 NH₂-CH₂COOH 负载到苯环上,可以增加酚羟基与 Pt(IV)的作用力。

2.3 枝接高分子底物固化单宁

单宁固化是指将单宁负载于三维结构材料上,目前已报道的枝接底物有胶原纤维、壳聚糖、大孔二氧化硅、石墨烯等。胶原纤维是一种来源丰富的天然材料,具有较强的机械性能,并且能够与单宁进行反应结合在一起,同时能形成一种特殊的纤维状亲水材料^[25]。Ma等^[26]利用杨梅单宁与皮革的非胶原部分反应,再用恶唑烷交联使得单宁与胶原纤维之间发生共价结合制备复合吸附材料,用于吸附钯和铂。Liu等^[27]用戊二醛将柿单宁固化在胶原纤维上制备吸附剂回收水溶液中的 Ag(I),在温度为 30℃、pH=7.0 时最大吸附容量达到 1947 mg/g。Zhou等^[28]利用戊二醛将柿单宁交联固化在壳聚糖上选择性回收水溶液中的 Pd(II),在 pH 5.0 时最大吸附量达到 330 mg/g。Huang等^[29]先将大孔二氧化硅氨基化,然后用戊二醛交联将杨梅单宁枝接固化在大孔二氧化硅底物上,对金有良好的吸附效果。Wang等^[30]将柿单宁和氧化石墨烯用戊二醛交联制备复合吸附材料,在最适 pH 条件下对 Au(III)、Ag(I)和 Pd(II)均有较好的吸附能力。

2.4 新型单宁材料

硬质单宁泡沫材料制备过程主要包括溶剂混合(单宁、糠醇、甲醛、发泡剂及添加剂),强酸催化膨胀及固化过程,最初用作一种绿色建筑材料,近期有研究将硬质单宁泡沫材料用于金属离子的吸附。Tondi等^[31]利用缩合单宁与糠醇和甲醛反应制

成泡沫材料，用于水溶液中低浓度金属离子 Cu(II) 和 Pd(II) 的处理。此外，本文笔者制备了单宁磁性吸附材料，将纳米四氧化三铁为核包裹二氧化硅，再对二氧化硅进行氨基化改性，利用戊二醛将柿单宁固化于磁性二氧化硅微球表面得到一种磁性柿单宁吸附剂^[32]。

3 影响植物单宁吸附剂吸附贵金属的因素

当前，已报道的植物单宁材料吸附对象有金、钯、铂、铑、银等贵金属。生物吸附过程受到许多因素影响，如吸附剂制备方法、被吸附的金属离子类型、溶液 pH、反应时间、温度、竞争离子浓度及固液比等。多种因素的共同作用决定着单宁吸附材料对贵金属离子的吸附容量、选择性等吸附特性，其中最大吸附量往往是评价吸附剂性能的重要指标，在比较吸附量大小时应注明吸附条件。

3.1 吸附剂制备方法

单宁吸附剂在使用前常通过催化聚合、负载功能基团、枝接底物等物理化学方法加以制备和改性，目的是暴露吸附剂表面吸附位点、增加吸附功能基团以及改善吸附剂性能。理想的生物吸附剂要求吸附量大、吸附速度快、选择性高、稳定性好以及良好的工业适用性。对植物单宁进行物理化学改性有利于提高吸附性能，但是也会造成额外的吸附剂制备费用，使制备过程复杂等^[9, 33]。无论采取何种方法、利用何种材料进行单宁吸附材料制备均需考虑制备成本，尽可能地采取简单的制备过程及廉价的试剂。

3.2 被吸附的金属离子类型

在盐酸酸性介质中金、钯、铂、铑离子通常以氯配阴离子络合物的形式存在，其类型分别为 $[\text{AuCl}_4]$ 、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 。而在水溶液中，贵金属离子的形态在一定 pH 范围内发生水解等作用。pH>2 时，金离子 $[\text{AuCl}_4]$ 会水解产生 $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]$ 、 $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]$ 离子；pH>4 时，会形成 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 微沉淀^[13]。类似地，pH 为 1~3、氯离子浓度为 0.01 mol/L 时，钯主要以 $[\text{PdCl}_3]$ 、 $[\text{PdCl}_2]$ 存在，当 pH>3 时，会水解产生 $[\text{Pd}(\text{OH})_2]$ 、 $[\text{PdCl}]^+$ 等离子^[34]。银在水溶液中则以 Ag^+ 形式存在。

3.3 溶液 pH 值

溶液 pH 值或酸度对金属离子吸附效果有重要影响，这是因为 pH 值不仅会影响吸附剂表面的正负电荷性质和结合位点的暴露程度，还能影响金属

离子在溶液中的化学形态和离子化状态。大量研究表明生物吸附剂对贵金属和重金属离子吸附的最适 pH 条件有所不同，重金属最适吸附 pH 值大多比较高(pH=4.0~6.0)；而适宜吸附贵金属的酸度一般较低(pH=1.0~3.0)，原因在于较低 pH 条件下带负电荷的贵金属离子与质子化的吸附剂表面产生静电吸引作用^[9, 35]。

3.4 反应时间

吸附是连续动态的过程，需要一定的时间才能达到平衡，吸附饱和后吸附量不再增加。通常情况下生物吸附剂对重金属离子的吸附速度较快，在几小时甚至几分钟内可达到吸附平衡。而对于金、钯、铂、银这类能够与吸附剂发生氧化还原反应的吸附类型，需要较长的时间达到吸附平衡。Fan 等^[36]采用柿粉甲醛树脂吸附电路板王水浸出液中的金，发现 24 h 才能达到吸附平衡，且随着吸附时间延长到 96 h，吸附率还在缓慢增加。

3.5 反应温度

反应温度通常影响溶液中金属离子的稳定性和扩散速度，以及吸附剂组分在水溶液中的稳定性。另外，根据吸附反应的热力学性质，温度对吸附率也有重要的影响。Ma 等^[26]发现当温度从 20℃ 提高到 40℃ 时，杨梅单宁-胶原纤维吸附剂对铂和钯的吸附率分别从 66.4%、44.2% 提高到 92.8% 和 71.1%，表明该吸附过程是吸热的。Morisada 等^[37]利用硫氰酸根改性单宁凝胶分离高浓度盐酸溶液中的 Pd(II) 和 Pt(IV) ，在 10℃ 下吸附剂对 Pd(II) 有选择性吸附而几乎不吸附 Pt(IV) ，升高温度能提高吸附剂对 Pt(IV) 的吸附量，而对 Pd(II) 的影响较小。因此，通过改变吸附温度条件可实现从 Pd(II)/Pt(IV) 混合溶液中选择性回收 Pd(II) 。

3.6 竞争离子

溶液中往往含有多种金属离子，这些离子包括 H^+ 、重金属离子和阴离子如 Cl^- 、 NO_3^- 等，它们可能会与目标金属离子竞争吸附位点、改变离子的化学形态或降低吸附剂的特性。Gurung 等^[20]发现双硫脲改性柿单宁吸附剂随着盐酸浓度升高，对体系中 $[\text{AuCl}_4]$ 、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 的吸附能力下降，原因在于高浓度的 Cl^- 和贵金属阴离子产生了竞争吸附，同时贵金属阴离子之间也存在竞争。Yi 等^[38]考察了不同酸性介质对柿单宁甲醛树脂对钯吸附的影响，发现该吸附剂对盐酸介质中的阴离子 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 吸附能力弱，而能够选择性吸附硝酸介质中阳离子 Pd(II) 。

3.7 吸附剂用量

在一定的金属离子浓度下, 较低的吸附剂用量会导致吸附剂活性位点不充足, 对金属离子的吸附率低而吸附量较高。增加吸附剂的用量可提高吸附率, 但是由于吸附位点的富余会导致单位质量吸附剂对金属离子的吸附量下降。Ma 等^[26]采用杨梅单宁固化胶原纤维吸附剂吸附铂和钯, 当吸附剂用量从 0.10 g 增加到 0.40 g 时, 对铂和钯的吸附率分别从 68.4%、44.2% 提高到 97.4% 和 95.0%。

3.8 初始离子浓度

在吸附剂用量一定的情况下, 金属离子初始溶液的浓度越大, 吸附剂的吸附量就越大, 直到达到饱和和吸附状态获得最大吸附容量。在较低离子浓度下, 被吸附金属离子的数量与吸附剂吸附位点相比是不足的, 会导致吸附没有饱和。随着金属离子浓度升高, 则吸附剂中吸附位点与金属离子接触更充分, 更容易被占满达到饱和, 吸附容量也比较大^[39]。

3.9 循环使用

为实现吸附剂的充分有效利用, 吸附金属离子后的吸附剂经常用洗脱溶液将金属离子洗脱下来后再生重复利用以评价其循环使用能力。Gurung 等^[20]将双硫脲改性柿单宁凝胶进行柱吸附实验, 吸附后 Pd(II)、Pt(IV) 离子容易被 0.5 mol/L 酸性硫脲溶液洗脱下来, 再生柱至少可以重复利用 5 次。

4 植物单宁吸附剂的表征与吸附机理

4.1 常见表征方法

制备吸附剂后通常需要对吸附剂进行物化性质的表征。如比表面积测定仪测定吸附材料比表面积、孔径和孔分布, 热重分析测试吸附剂热失重性能, 激光粒度仪测定样品粒径大小和分布, Zeta 电位分析仪测定其 Zeta 电位, 元素分析仪分析样品中元素。为弄清楚单宁吸附材料制备和吸附金属离子后功能基团、元素价态以及形貌变化, 常采用傅里叶红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD)、光电子能谱 (XPS)、扫描电镜 (SEM) 和 X 射线能谱 (EDS) 等表征技术对吸附前后吸附剂进行分析。

4.2 吸附机理

在化学结构上, 植物单宁本身富含酚羟基、酰基等含氧功能基团, 对金属离子有天然的络合、还原等吸附能力。在化学改性或枝接固化其他大分子后负载了羰基、羧基、胺基、磷酸基团等其他活性功能基团, 可增加吸附位点的数量和类型。单宁对

贵金属的吸附是一个非常复杂的反应过程, 其吸附机理主要取决于被吸附金属离子的类型和生物吸附剂种类, 可能涉及的机理包括离子交换、表面配合(螯合)、静电吸引、氧化还原反应等。

2003 年, Nakajima 等^[40]研究了柿单宁凝胶吸附金离子的机理, 经可见分光光度计扫描和 XRD 证实吸附后出现单质金 Au(0) 特征峰, 认为吸附过程可以分为三个步骤: 1) $[\text{AuCl}_4]^-$ 与柿单宁凝胶中的邻位酚羟基发生配体交换反应; 2) 吸附在表面的 Au(III) 被还原为 Au(0); 3) Au(0) 集聚产生肉眼可见的金颗粒。研究中还发现该吸附过程既不是物理吸附, 又不是简单的离子交换, 而是更为复杂的化学反应过程。这是植物单宁吸附剂对贵金属吸附机理里程碑式的研究, 其研究方法及结果为单宁吸附机理深入研究奠定了基础。Ogata 等^[13]描述了金离子在 pH=1.0~5.0 水溶液中形态分布情况, 通过 FTIR 解析吸附前后吸附剂功能基团变化, 进一步证实了黑荆树单宁甲醛树脂对金的还原吸附机理。

Kim 等^[34]研究发现在含氯体系中黑荆树单宁甲醛树脂吸附剂更容易吸附阴离子形态的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PdCl}_3]^-$, 而不是阳离子形态的 PdCl^+ 、 Pd^{2+} 和中性的 PdCl_2 。XRD 证实吸附后出现单质钯 Pd(0) 特征峰, 说明单宁吸附剂的酚羟基与 Pd(II) 发生了氧化还原反应。Kim 等^[41]通过动力学数据分析进一步证明在钯离子吸附过程中先后发生了 2 种不同的吸附速率决定过程。Zhou 等^[28]利用柿单宁固化在壳聚糖上选择性回收水溶液中的 Pd(II), 认为吸附机理为静电吸引和氧化还原反应。Yi 等^[38]研究柿粉甲醛树脂对硝酸体系中钯的吸附, SEM 可见吸附前吸附剂表面较为光滑, 吸附钯离子后, 表面变得粗糙, 很多钯颗粒附着在表面。Pd(3d)XPS 显示吸附后产生 2 个不同价态的钯, 证实其吸附机理是以络合反应为主, 同时伴随着氧化还原过程, 吸附过程中有部分钯离子还原为金属态钯颗粒(如图 2 所示)。

Gurung 等^[19-22]将柿单宁树脂氯甲基化后再进行一系列改性以提高对金、钯、铂的吸附选择性和吸附容量, 这类负载了氮、硫功能基团的改性后柿单宁吸附剂对贵金属的吸附机理更为复杂, 研究认为该类吸附剂在盐酸介质中被质子化而带上正电荷, 对金的吸附主要为阴离子交换、静电吸引和氧化还原作用, 肉眼可以看见金颗粒集聚在一起; 对铂和钯的吸附机理主要为螯合反应, 负载胺基中的氮、硫能提供孤电子对与钯和铂离子发生螯合作用, 从而大大增强其吸附能力(如图 3 所示)。作者认为

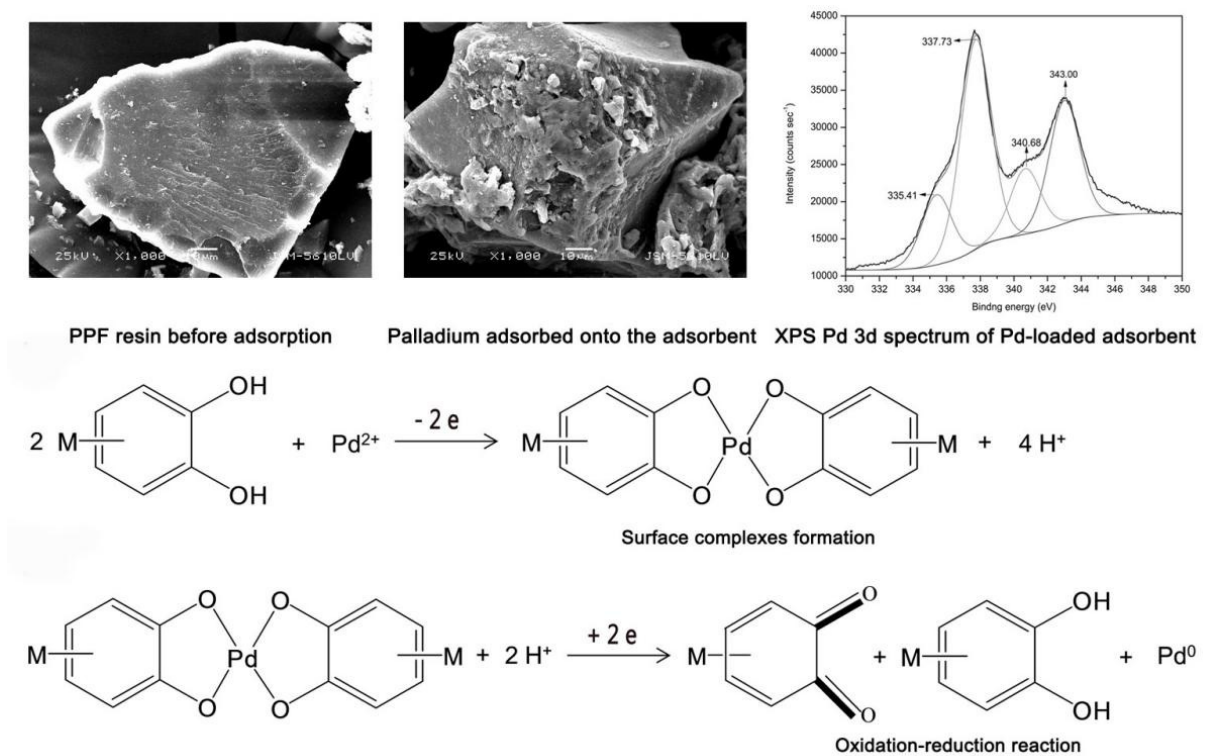


图 2 柿粉甲醛树脂吸附剂对硝酸介质中钯的吸附机理^[38]

Fig.2 Pd(II) adsorption mechanism of persimmon powder formaldehyde resin in nitric acid medium^[38]

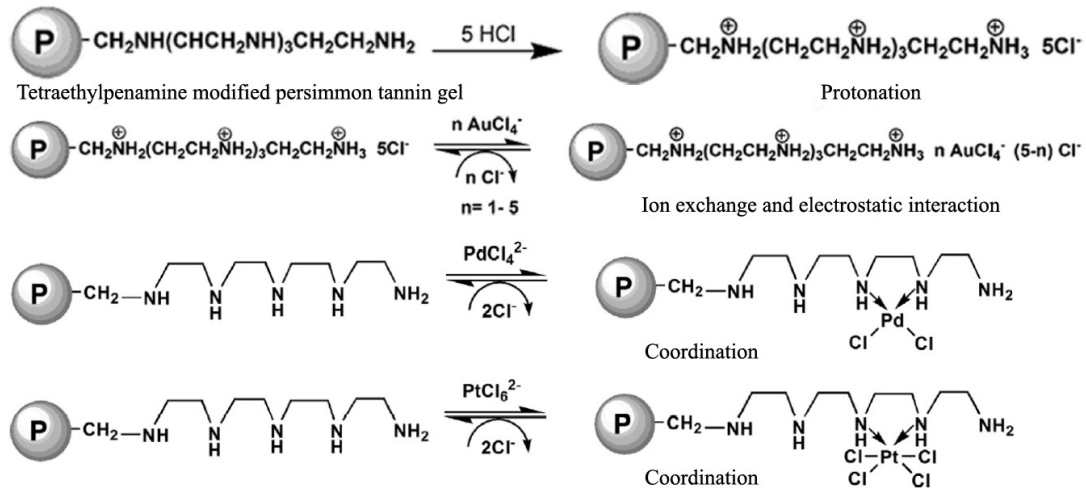


图 3 四乙基五胺改性柿单宁对盐酸介质中金、钯和铂吸附机理^[22]

Fig.3 Adsorption mechanism of tetraethylpenamine modified persimmon tannin gel towards Au, Pd and Pt in hydrochloric acid medium^[22]

四乙基五胺改性柿单宁对盐酸介质中 Pt(IV)的吸附亲和力比 Au(III)与 Pd(II)低，原因在于[PtCl₆]²⁻有更大离子体积和更低的氧化还原电位。

Liu 等^[27]用柿单宁固化胶原纤维吸附剂回收水溶液中的 Ag(I)，SEM 和 XRD 可证实出现了金属银单质颗粒，其吸附机理与 Au(III)类似，首先是 Ag(I)被吸附在吸附剂表面，然后被还原为单质银 Ag(0)，

集聚在吸附剂的表面。Can 等^[12]采用水解单宁橡胶酚醛树脂吸附 1 mol/L HCl 介质中 Rh(III)，发现吸附剂苯环上共轭 π 键位置吸附 H₃O⁺，可作为电子供体和铈阴离子氯化物[RhCl₆]³⁻、[RhCl₅·H₂O]²⁻形成配合物。因为苯环上有大量的羟基、羧基以及 C-C 连接，吸附剂上存在的自由 π 键数量较少，导致对 Rh(III)吸附能力很差。Morisada 等^[18]发现未改性的

黑荆树单宁树脂在强盐酸条件对 Rh(III)无吸附能力, 氨水改性黑荆树单宁树脂对 Rh(III)有一定的吸附能力, 原因在于改性后负载的胺基能和 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 形成稳定的络合物。

虽然植物单宁材料吸附贵金属的机理研究取得了很大的进展, 但是当前吸附研究采用的植物单宁原料纯度不高(如柿单宁含量约 30%, 黑荆树单宁含量 65%), 原料中含有纤维素、半纤维素、果胶、糖类物质, 这些物质具备羟基、羧基等活性基团, 对金属离子也有一定的吸附结合能力^[42]。因此有必要对其纯化获得高纯度单宁再制备吸附剂, 在排除杂质干扰前提下研究单宁组分对金属离子的吸附效应, 以便更好的进行吸附剂表征和吸附机理研究。

5 结语与展望

植物单宁来源丰富、成本低、富含酚羟基、容易改性, 是一种应用前景广阔的生物吸附材料。吸附对象除贵金属之外, 还有蛋白质^[43]、重金属^[44-46]、放射性金属^[47]、磷酸盐^[48]、染料^[49]、表面活性剂和小分子药物^[50]等。植物单宁及其衍生物吸附材料对贵金属吸附实验室研究较多, 已有丰富的积累, 但是也存在一些不足。

植物单宁吸附材料选择性回收电子废弃物中贵金属有显著的经济价值和环境效益, 但尚未实现工业应用。今后的研究重点应在以下几方面: 1) 应加强应用和产业化研究, 将实验室结果放大到工业规模。废旧电路板湿法工艺获得的酸浸出稀贵液具有较高酸度, 含有大量铜、镍、铁、铅等共存离子, 需要进一步研究优化吸附条件和因素, 形成环境友好、高效的电子废弃物贵金属高效回收方案。2) 完善植物单宁吸附剂的制备工艺。除了满足吸附容量高、选择性强、效率高等要求之外, 形成批量制备工艺, 做到吸附剂粒径、形貌稳定可控。3) 扩展植物单宁贵金属吸附材料功能。单宁能够将金、银、钯等还原为贵金属纳米颗粒, 吸附后是一种负载型贵金属纳米材料, 这类材料可以用作催化剂, 在制药、有机合成、石油化工等领域拓展应用。如 Huang 等^[51]将杨梅单宁用作还原剂和稳定剂在室温条件下下一步即可合成稳定的金纳米颗粒, 然后负载金纳米颗粒的杨梅单宁与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成多重氢键催化剂, 可高效催化对硝基苯酚还原为对氨基苯酚。Schaefer 等^[52]以金合欢单宁为碳源加入硝酸银进行热解反应, 合成了含有银纳米颗粒的超微孔碳, 用作催化乙烯环氧化。

因此, 开发以植物单宁为主要成分的金属吸附剂用于电子废物中稀贵金属的绿色循环回收, 将为单宁吸附材料的产业化应用奠定良好基础; 发展多用途的植物单宁产品, 是今后植物单宁吸附材料的研究趋势。

参考文献:

- [1] 石碧, 狄莹. 植物多酚[M]. 北京: 科学出版社, 2000. SHI B, DI Y. Plant polyphenols[M]. Beijing: Science Press, 2000.
- [2] KHANBABAEE K, VAN-REE T. Tannins: Classification and definition[J]. Natural product reports, 2001, 18(6): 641-649.
- [3] 易宗俊, 马兴元, 俞从正, 等. 栲胶的化学改性及其应用研究进展[J]. 皮革与化工, 2008, 25(6): 4-10. YI Z J, MA X Y, YU C Z, et al. Chemical modification and application development of vegetable tannin extract[J]. Leather and chemicals, 2008, 25(6): 4-10.
- [4] 豆佳媛, 王奇, 冯巩. 植物单宁的应用及其研究进展[J]. 饮料工业, 2014(6): 51-54. DOU J Y, WANG Q, FENG G. Application and research progress of vegetable tannin[J]. Beverage industry, 2014(6): 51-54.
- [5] ZHENG B, GUAN D. Take responsibility for electronic-waste disposal[J]. Nature, 2016, 536(7614): 23-25.
- [6] ZENG X, DUAN H, WANG F, et al. Examining environmental management of e-waste: China's experience and lessons[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2017, 72: 1076-1082.
- [7] 田庆华, 李宇, 邓多, 等. 电子废弃物中贵金属回收技术进展[J]. 贵金属, 2015, 36(1): 81-88. TIAN Q H, LI Y, DENG D, et al. Progress of precious metal recovery from waste electrical and electronic equipment[J]. Precious metals, 2015, 36(1): 81-88.
- [8] WU Z, YUAN W, LI J, et al. A critical review on the recycling of copper and precious metals from waste printed circuit boards using hydrometallurgy[J]. Frontiers of environmental science and engineering, 2017, 11(8): 31-44.
- [9] WON S, KOTTE P, WEI W, et al. Biosorbents for recovery of precious metals[J]. Bioresource technology, 2014, 160(6): 203-212.
- [10] 张亮亮, 汪咏梅, 徐曼, 等. 植物单宁化学结构分析方法研究进展[J]. 林产化学与工业, 2012, 32(3): 107-116. ZHANG L L, WANG Y M, XU M, et al. Research

- progress in analytical methods of vegetable tannins[J]. Chemistry and industry of forest products, 2012, 32(3): 107-116.
- [11] NAKAJIMA A, SAKAGUCHI T. Uptake and recovery of gold by immobilized persimmon tannin[J]. Journal of chemical technology and biotechnology, 1993, 57(4): 321-326.
- [12] CAN M, BULUT E, ÖRNEK A, et al. Synthesis and characterization of valonea tannin resin and its interaction with palladium(II), rhodium(III) chloro complexes[J]. Chemical engineering journal, 2013, 221(2): 146-158.
- [13] OGATA T, NAKANO Y. Mechanisms of gold recovery from aqueous solutions using a novel tannin gel adsorbent synthesized from natural condensed tannin[J]. Water research, 2005, 39(18): 4281-4286.
- [14] SANCHEZ-MARTIN J, BELTRAN-HEREDIA J, Delgado-Regana A, et al. Optimization of tannin rigid foam as adsorbents for wastewater treatment[J]. Industrial crops and products, 2013, 49(8): 507-514.
- [15] GURUNG M, ADHIKARI B, KAWAKITA H, et al. Recovery of Au(III) by using low cost adsorbent prepared from persimmon tannin extract[J]. Chemical engineering journal, 2011, 174(2/3): 556-563.
- [16] BACELO H, SANTOS S, BOTELHO C. Tannin-based biosorbents for environmental applications - A review[J]. Chemical engineering journal, 2016, 303: 575-587.
- [17] XIONG Y, ADHIKARI C, KAWAKITA H, et al. Selective recovery of precious metals by persimmon waste chemically modified with dimethylamine[J]. Bioresource technology, 2009, 100(18): 4083-4089.
- [18] MORISADA S, RIN T, OGATA T, et al. Adsorption recovery of rhodium(III) in acidic chloride solutions by amine-modified tannin gel[J]. Journal of applied polymer science, 2012, 126(S2): 34-38.
- [19] GURUNG M, ADHIKARI B, KHUNATHAI K, et al. Quaternary amine modified persimmon tannin gel: An efficient adsorbent for the recovery of precious metals from hydrochloric acid media[J]. Separation science and technology, 2011, 46(14): 2250-2259.
- [20] GURUNG M, ADHIKARI B, KHUNATHAI 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 and engineering chemistry research, 2012, 51(37): 11901-11913.
- [21] GURUNG M, ADHIKARI B, MORISADA S, et al. N-aminoguanidine modified persimmon tannin: A new sustainable material for selective adsorption, preconcentration and recovery of precious metals from acidic chloride solution[J]. Bioresource technology, 2013, 129(2): 108-117.
- [22] GURUNG M, ADHIKARI B, ALAM S, et al. Persimmon tannin-based new sorption material for resource recycling and recovery of precious metals [J]. Chemical engineering journal, 2013, 228(28): 405-414.
- [23] YI Q, FAN R, XIE F, et al. Selective recovery of Au(III) and Pd(II) from waste PCBs using ethylenediamine modified persimmon tannin adsorbent[J]. Procedia environmental sciences, 2016, 31: 185-194.
- [24] GONG Q, GUO X, LIANG S, et al. Study on the adsorption behavior of modified persimmon powder biosorbent on Pt(IV)[J]. International journal of environmental science and technology, 2016, 13(1): 47-54.
- [25] 张琦弦, 石碧. 基于胶原纤维的吸附分离材料研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(9): 2235-2243.
- ZHANG Q X, SHI B. Progress of preparation of adsorption and separation materials based on collagen fiber[J]. Chemical industry and engineering progress, 2014, 33(9): 2235-2243.
- [26] MA H, LIAO X, LIU X, et al. Recovery of platinum(IV) and palladium(II) by bayberry tannin immobilized collagen fiber membrane from water solution[J]. Journal of membrane science, 2006, 278(1): 373-380.
- [27] LIU F, WANG Z, Li G. Adsorption of Ag⁺ by persimmon tannins immobilized on collagen fiber[J]. Desalination and water treatment, 2014, 52(37/39): 7172-7179.
- [28] ZHOU Z, LIU F, HUANG Y, et al. Biosorption of palladium(II) from aqueous solution by grafting chitosan on persimmon tannin extract[J]. International journal of biological macromolecules, 2015, 77: 336-343.
- [29] HUANG X, WANG Y, LIAO X, et al. Adsorptive recovery of Au³⁺ from aqueous solutions using bayberry tannin-immobilized mesoporous silica[J]. Journal of hazardous materials, 2010, 183(1/3): 793-798.
- [30] WANG Z, LI X, LIANG H, et al. Equilibrium, kinetics and mechanism of Au³⁺, Pd²⁺ and Ag⁺ ions adsorption from aqueous solutions by graphene oxide functionalized persimmon tannin[J]. Materials science & engineering C, 2017, 79: 227.
- [31] TONDI G, OO C, PIZZI A, et al. Metal adsorption of tannin based rigid foams[J]. Industrial crops and products,

- 2009, 29(2): 336-340.
- [32] FAN R, MIN H, HONG X, et al. Plant tannin immobilized $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ microspheres: A novel and green magnetic bio-sorbent with superior adsorption capacities for gold and palladium[J]. Journal of hazardous materials, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.05.061>.
- [33] DODSON J, PARKER H, GARCIA A, et al. Bio-derived materials as a green route for precious and critical metal recovery and re-use[J]. Green chemistry, 2015, 17(4): 1951-1965.
- [34] KIM H, NAKANO Y. Adsorption mechanism of palladium by redox within condensed-tannin gel[J]. Water research, 2005, 39(7): 1324-1330.
- [35] DAS N. Recovery of precious metals through biosorption - A review[J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1): 180-189.
- [36] FAN R, XIE F, GUAN X, et al. Selective adsorption and recovery of Au(III) from three kinds of acidic systems by persimmon residual based bio-sorbent: a method for gold recycling from e-wastes[J]. Bioresource technology, 2014, 163(7): 167-171.
- [37] MORISADA S, KIM Y, YAKUWA S, et al. Improved adsorption and separation of palladium(II) and platinum(IV) in strong hydrochloric acid solutions using thiocyanate-retaining tannin gel[J]. Journal of applied polymer science, 2012, 126(S2): 478-483.
- [38] YI Q, FAN R, XIE F, et al. Recovery of palladium(II) from nitric acid medium using a natural resin prepared from persimmon dropped fruits residues [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 61: 299-305.
- [39] 赵华, 陈爱华, 焦必宁, 等. 柑橘皮对重金属生物吸附的研究进展[J]. 食品工业科技, 2011, 32(12): 532-536.
- ZHAO H, CHEN A H, JIAO B N, et al. Research progress of biosorption of heavy metal by orange peel[J]. Science and technology of food Industry, 2011, 32(12): 532-536.
- [40] NAKAJIMA A, OHE K, BABA Y, et al. Mechanism of gold adsorption by persimmon tannin gel[J]. Analytical sciences, 2003, 19(7): 1075-1077.
- [41] KIM Y, OGATA T, NAKANO Y. Kinetic analysis of palladium(II) adsorption process on condensed-tannin gel based on redox reaction models[J]. Water research, 2007, 41(14): 3043-3050.
- [42] 谢枫. 含柿单宁生物吸附剂的制备及其对 Au^{3+} 与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附效应研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2013.
- XIE F. Adsorption of Au^{3+} , Cu^{2+} and Pb^{2+} by bio-adsorbent prepared from persimmon powder[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2013.
- [43] WATANABE T, MATUO Y, MORI T, et al. Preparation of immobilized tannins for protein adsorption[J]. Journal of solid phase biochemistry, 1978, 3(3): 161-174.
- [44] OO C, KASSIM M, PIZZI A. Characterization and performance of *Rhizophora apiculata* mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper(II) and lead(II)[J]. Industrial crops and products, 2009, 30(1): 152-161.
- [45] 谢枫, 樊睿怡, 张青林, 等. 柿粉树脂的制备及其吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的效应[J]. 环境工程学报, 2015, 9(2): 711-718.
- XIE F, FAN R Y, ZHANG Q L, et al. Preparation of persimmon powder resin and its performance for adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2015, 9(2): 711-718.
- [46] XU Q, WANG Y, JIN L, et al. Adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cr(VI) from aqueous solutions using black wattle tannin-immobilized nanocellulose[J]. Journal of hazardous materials, 2017, 339: 91-99.
- [47] SAKAGUCHI T, NAKAJIMA A. Accumulation of uranium by immobilized persimmon tannin[J]. Separation science and technology, 1994, 29(2): 205-221.
- [48] OGATA T, MORISADA S, OINUMA Y, et al. Preparation of adsorbent for phosphate recovery from aqueous solutions based on condensed tannin gel[J]. Journal of hazardous materials, 2011, 192(2): 698-703.
- [49] PEI Y, WU X, XU G, et al. Tannin-immobilized cellulose microspheres as effective adsorbents for removing cationic dye (methylene blue) from aqueous solution[J]. Journal of chemical technology and biotechnology, 2017, 92(6): 1276-1284.
- [50] SANCHEZ M, BELTRAN H, DELGADO R, et al. Adsorbent tannin foams: New and complementary applications in wastewater treatment[J]. Chemical engineering journal, 2013, 228: 575-582.
- [51] HUANG X, WU H, PU S, et al. One-step room-temperature synthesis of Au@Pd core-shell nanoparticles with tunable structure using plant tannin as reductant and stabilizer[J]. Green chemistry, 2011, 13(4): 950-957.
- [52] SCHAEFER S, RAMIREZ A, MALLADA R, et al. Easy preparation of tannin-based Ag catalysts for ethylene epoxidation[J]. Chemistry select, 2017, 2(27): 8509-8516.