

前 言

随着全球战略性关键金属资源的日益紧缺，以及冶金过程对环境保护和资源高效利用要求的不断提高，分离与富集技术在金属资源加工、冶金环保及高纯材料制备等领域的重要性愈发凸显。传统分离方法在处理低浓度、复杂组分的溶液体系时，面临着效率低、选择性差、操作复杂等诸多挑战。为此，亟需发展新型高效的分离富集技术，以应对复杂溶液中溶解态物质的精准提取与深度净化。

本书系统总结了郑州大学团队在泡沫提取领域多年来的研究成果与技术积累，聚焦两类重要的泡沫提取迭代方法：载体吸附浮选与微泡浮游萃取。全书共 12 章，内容涵盖从基础理论到关键技术、从实验室研究到实际应用的全过程，融入了作者团队大量的原创性研究成果与独立思考。

在载体吸附浮选方面，本书详细介绍了金属配位聚合物载体药剂的制备、性质调控及其在水体污染物脱除、关键金属分离中的应用。通过对吸附聚集体表面性质的调控机制、气泡矿化行为、作用能分析等的深入研究，揭示了载体吸附浮选的微观过程与强化机制，为高效分离无机阴离子提供了新的技术路径。

在微泡浮游萃取方面，本书围绕钨、钼、钒等战略金属的富集提取与高纯化制备，系统探讨了溶液中金属离子形态调控、浮萃药剂筛选、气泡-油泡协同强化等关键科学问题。通过对钨钼酸根离子的硫化转化、聚合行为、浮游萃取分离过程的系统研究，建立了基于微泡浮游萃取的高效分离新工艺，展示了该方法在复杂冶金体系中的广阔应用前景。

本书由韩桂洪、刘炯天任主编，讨论并拟定著作大纲和撰写框架。作者所在的郑州大学的众多老师参加了编写工作，具体分工为：王文娟负责第 0 章至第 4 章，黄艳芳、谢雨菲负责第 5 章，苏胜鹏负责第 6 章至第 9 章，孙虎、汤佳安负责第 10 章，杨淑珍、梁瑞负责第 11 章。全书内容由韩桂洪、刘炯天审定和统稿，苏胜鹏、刘兵兵、黄艳芳负责修改。在编写过程中，得到了郑州大学资源加工与高效利用研究团队的大力支持。同时，作者也参考了大量国内外相关文献，在此向所有支持单位、个人和相关文献作者表示诚挚的感谢。

由于编著人员水平有限，书中难免存在不足之处，恳请广大读者和同行专家批评指正，以促进该领域的不断进步与发展。

作 者

2025 年 10 月

目 录

前言

(一)载体吸附浮选技术篇

第 0 章	载体吸附浮选提出的背景与意义	3
0.1	载体吸附浮选在泡沫提取中的地位及特点	3
0.2	载体吸附浮选过程的影响因素	5
0.3	载体药剂研究进展	6
第 1 章	铁配位聚合物载体药剂的制备、性质及吸附性能	9
1.1	金属配位聚合物药剂简介	9
1.1.1	金属配位聚合物的性质及其特点	9
1.1.2	铁配位聚合物在无机阴离子吸附领域的研究进展	10
1.2	载体药剂 Fe-PTA 的制备及物化性质	12
1.2.1	Fe-PTA 的晶体结构	12
1.2.2	Fe-PTA 的形貌及粒度	13
1.2.3	Fe-PTA 的比表面积及孔径	13
1.2.4	Fe-PTA 的热稳定性	14
1.3	溶液 pH 对 Fe-PTA 吸附性能的影响	15
1.3.1	溶液 pH 对 Fe-PTA 与无机阴离子性质的影响	15
1.3.2	溶液 pH 对 Fe-PTA 吸附无机阴离子的影响	16
1.3.3	溶液 pH 对 Fe-PTA 吸附过程的影响机制	17
1.4	不同形态无机阴离子与 Fe-PTA 的吸附性能	19
1.4.1	无机阴离子初始浓度对其溶液化学形态的影响	19
1.4.2	无机阴离子形态及聚合度对 Fe-PTA 吸附性能的影响	20
1.4.3	无机阴离子形态与 Fe-PTA 亲和性分析	22
1.5	其他因素对 Fe-PTA 吸附性能的影响	24
1.5.1	吸附时间的影响	24
1.5.2	Fe-PTA 用量的影响	24
1.5.3	吸附温度的影响	25
1.5.4	共存离子的影响	25
1.6	Fe-PTA 对无机阴离子的吸附作用机制	26
1.6.1	吸附动力学	26
1.6.2	吸附等温线	28

1.6.3	XPS 分析	29
1.7	本章小结	32
第 2 章	Fe-PTA-无机阴离子吸附聚集体的表界面性质调控及泡沫提取行为	33
2.1	吸附聚集体的表界面性质	33
2.1.1	吸附聚集体的宏观粒度	33
2.1.2	吸附聚集体的表面接触角	34
2.1.3	吸附聚集体的表面电性	35
2.2	吸附聚集体的泡沫提取过程效果	35
2.2.1	阴离子表面活性剂 SDS 浓度的影响	36
2.2.2	泡沫提取溶液 pH 的影响	36
2.3	表面活性剂对吸附聚集体的性质调控机制	37
2.3.1	SDS 对吸附聚集体表界面性质的影响	37
2.3.2	FTIR 分析	38
2.3.3	XPS 分析	39
2.3.4	量子化学计算分析	42
2.4	吸附聚集体的气泡矿化行为	44
2.4.1	吸附聚集体与气泡相互作用概率	44
2.4.2	吸附聚集体的泡沫提取分离效率	47
2.4.3	吸附聚集体的微观气泡矿化过程	48
2.5	泡沫提取过程作用能分析	51
2.5.1	吸附聚集体间的相互作用能	52
2.5.2	吸附聚集体与气泡间的相互作用能	54
2.5.3	气泡对吸附聚集体的承载能力	57
2.6	载体药剂 Fe-PTA 的再生循环性能分析	59
2.7	本章小结	60
第 3 章	Fe-PTA 的硅烷化修饰及其泡沫提取过程强化	62
3.1	载体药剂 Fe-PTA 的硅烷化修饰	62
3.2	硅烷化修饰 Fe-PTA 的泡沫提取强化机制	65
3.2.1	硅烷化修饰对 Fe-PTA 的表界面性质的影响	65
3.2.2	硅烷化修饰对 Fe-PTA 与气泡相互作用概率的影响	68
3.2.3	硅烷化修饰对 Fe-PTA-水-气泡体系作用能的影响	68
3.2.4	硅烷化修饰对 Fe-PTA 的微观气泡矿化过程的影响	70
3.2.5	硅烷化修饰 Fe-PTA 对无机阴离子泡沫提取的预测评估	72
3.3	硅烷化修饰条件参数对 DCTES-Fe-PTA 性能的影响	72
3.3.1	硅烷化反应温度的影响	73
3.3.2	硅烷化试剂用量的影响	74
3.3.3	硅烷化反应时间的影响	76
3.4	DCTES-Fe-PTA 的载体吸附浮选行为	77

3.4.1	吸附时间的影响	77
3.4.2	吸附溶液 pH 的影响	78
3.4.3	体系温度的影响	78
3.4.4	泡沫提取溶液 pH 的影响	79
3.4.5	表面活性剂浓度的影响	80
3.5	DTCES-Fe-PTA 载体的再生循环性能分析	82
3.6	本章小结	83
第 4 章	铁基黄腐酸载体药剂制备及其吸附-泡沫提取性能	84
4.1	铁基黄腐酸载体药剂 Fe-FA 的制备、结构及性质	84
4.1.1	有机配体 PTA 与 FA 的性质结构差异	84
4.1.2	Fe-FA 的制备	85
4.1.3	Fe-FA 的结构	86
4.1.4	Fe-FA 的表观形貌	86
4.1.5	Fe-FA 的比表面积及孔径	87
4.2	Fe-FA 与无机阴离子的吸附行为	87
4.2.1	吸附动力学	87
4.2.2	吸附等温线	90
4.2.3	其他影响因素	91
4.3	Fe-FA-无机阴离子吸附聚集体的泡沫提取过程影响因素	94
4.3.1	表面活性剂 SDS 作用下泡沫提取溶液 pH 的影响	94
4.3.2	表面活性剂 CTAB 作用下泡沫提取溶液 pH 的影响	96
4.3.3	表面活性剂 CTAB 浓度的影响	98
4.3.4	其他竞争离子的影响	100
4.4	表面活性剂 CTAB 对 Fe-FA 吸附作用的强化机制	101
4.4.1	CTAB 对 Fe-FA 吸附性能的影响	101
4.4.2	FTIR 分析	102
4.4.3	Zeta 电位分析	103
4.4.4	XPS 分析	104
4.5	表面活性剂 CTAB 对吸附聚集体的泡沫提取强化机制	107
4.5.1	CTAB 对吸附聚集体表界面性质的影响	107
4.5.2	CTAB 对吸附聚集体间相互作用能的影响	110
4.5.3	CTAB 对吸附聚集体与气泡相互作用的影响	111
4.6	载体药剂 Fe-FA 的再生循环性能分析	112
4.7	本章小结	114
第 5 章	基于金属配位聚合物载体药剂的泡沫提取技术	115
5.1	基于铁配位聚合物载体药剂的钨钼泡沫提取	115
5.1.1	载体药剂的离子选择性评价	115
5.1.2	钨钼选冶废水组成及性质	117

5.1.3	载体吸附浮选分离效果	118
5.2	基于铁配位聚合物载体药剂的钒铬泡沫提取	120
5.2.1	引言	120
5.2.2	Fe-PTA 对 V(V) 的吸附行为分析	120
5.2.3	Fe-PTA 对 V(V) 的吸附机制	124
5.2.4	Fe-PTA 对 Cr(VI) 的吸附行为分析	132
5.2.5	Fe-PTA 对 Cr(VI) 的吸附机制	135
5.2.6	Fe-PTA 吸附-泡沫提取分离钒铬行为研究	143
5.2.7	吸附-泡沫提取分离过程机制研究	149
5.2.8	Fe-PTA 再生循环性能研究	153
5.2.9	实际废水处理效果	154
5.2.10	流程评价	154
5.3	基于锆配位聚合物载体药剂的钼铈泡沫提取	155
5.3.1	引言	155
5.3.2	Zr-MOF 的制备与表征	155
5.3.3	载体药剂选择性吸附过程参数的影响	159
5.3.4	吸附聚集体浮选过程参数的影响	161
5.3.5	Mo(VI) 的选择性载体吸附浮选分离机制	164
5.3.6	Zr-MOF 的再生循环性能	169
5.3.7	实际废水处理效果	169
5.3.8	流程评价	170
5.4	基于铝配位聚合物载体药剂的氟泡沫提取	171
5.4.1	引言	171
5.4.2	Al-MOF 的制备与表征	171
5.4.3	Al-MOF 对氟离子的吸附-泡沫浮选性能研究	175
5.4.4	Al-MOF 对氟离子的去除机制	180
5.4.5	流程评价	184
5.5	本章小结	185

(二)微泡浮游萃取技术

第 6 章	微泡浮游萃取提出的背景与意义	189
6.1	基于泡沫提取的浮游萃取方法	189
6.2	浮游萃取技术原理及过程特征	190
6.3	浮游萃取过程作用机制研究	191
6.4	浮游萃取与其他方法的差异	193
第 7 章	溶液化学体系钨钼酸根离子性质差异调控研究	195
7.1	溶液中钨钼富集分离的特点与问题	195

7.1.1	钨钼对硫的亲合力差异	196
7.1.2	钨钼过氧化物稳定性差异	198
7.1.3	钨钼同多酸根形成能力差异	199
7.1.4	钨钼矿化行为差异	200
7.1.5	其他性质差异	200
7.2	多元体系钨钼离子形态热力学分析	201
7.2.1	一元 W(Mo)-H ₂ O 系离子形态特征	201
7.2.2	二元 W-Mo-H ₂ O 系离子形态特征	204
7.2.3	三元 W-Mo-S-H ₂ O 系离子形态特征	206
7.3	钨酸盐溶液中钨钼离子硫化转化过程调控	207
7.3.1	钨钼离子硫化转化理论基础	208
7.3.2	钨钼离子硫化转化行为	209
7.3.3	高钼钨酸盐溶液分步硫化新思路	216
7.4	钼酸盐溶液中钨钼离子聚合转化过程调控	217
7.4.1	钨钼离子聚合转化理论基础	218
7.4.2	钨钼离子聚合转化行为	218
7.4.3	钨钼离子聚合转化过程的数学模型	222
7.5	本章小结	224
第 8 章	碱浸液中钨钼酸根离子的浮游萃取分离行为研究	225
8.1	浮游萃取分离体系的构建	225
8.2	高钨低钼溶液浮游萃取分离钼	227
8.2.1	Mo 浮萃药剂的选择	227
8.2.2	钨钼离子药剂作用行为	229
8.2.3	离子-药剂络合物浮选分离行为	232
8.3	高钼低钨溶液浮游萃取分离钨	235
8.3.1	W 浮萃药剂的选择	235
8.3.2	钨钼离子药剂作用行为	237
8.3.3	离子-药剂络合物浮选分离行为	239
8.4	等量钨钼溶液的浮游萃取分离	241
8.4.1	等量钨钼溶液分离钼	241
8.4.2	等量钨钼溶液分离钨	242
8.5	本章小结	243
第 9 章	钨钼酸根离子分离过程强化及深度脱除研究	244
9.1	钨酸盐溶液中钼杂质的分离	244
9.1.1	钨酸盐溶液中宏量钼的分步硫化-浮游萃取	244
9.1.2	钨酸盐溶液中微量钼的深度分离	245
9.1.3	WO ₃ 产品的制备及表征	247
9.2	钼酸盐溶液中钨杂质的分离	249

9.2.1	钼酸盐溶液中宏量钨的选择性分步分离	249
9.2.2	协同药剂强化钼酸盐溶液中微量钨的深度分离	251
9.2.3	MoO ₃ 产品的制备及表征	253
9.3	浮游萃取负载油相中钨钼离子的分离回收	255
9.3.1	油相中离子-药剂络合物的稳定-失稳机理	256
9.3.2	负载钼油相中钨钼离子的分离回收	256
9.3.3	负载钨油相中钨钼离子的分离回收	260
9.4	本章小结	263
第 10 章	浮游萃取过程离子转化-分离-富集机制研究	265
10.1	浮萃药剂对钨钼离子的选择性结合作用	265
10.1.1	浮萃药剂 N263 对钼的选择性结合作用	265
10.1.2	浮萃药剂 N1923 对钨的选择性结合作用	269
10.2	水相体系浮萃药剂对钨钼离子的微观作用行为	272
10.2.1	水相体系浮萃药剂 N263 对 MoS ₄ ²⁻ 的作用行为	272
10.2.2	水相体系浮萃药剂 N1923 对 Mo ₆ WO ₂₄ ⁶⁻ 的作用行为	275
10.3	油相体系离子-药剂络合物的溶解富集行为	276
10.3.1	油相体系 N263-MoS ₄ ²⁻ 络合物的溶解富集	277
10.3.2	油相体系 N1923-Mo ₆ WO ₂₄ ⁶⁻ 络合物的溶解富集	278
10.4	离子-药剂络合物水油相际分离传质规律	279
10.4.1	离子-药剂络合物水-油界面作用行为	279
10.4.2	离子-药剂络合物水油两相传质分离行为	280
10.5	本章小结	282
第 11 章	浮游萃取方法应用探究	283
11.1	高钼白钨矿浸出液浮游萃取分离钼	283
11.1.1	白钨矿物化特性	283
11.1.2	白钨矿中钨钼浸出行为	284
11.1.3	浸出液分步浮游萃取深度除钼	286
11.2	低钨辉钼矿浸出液浮游萃取分离钨	290
11.2.1	辉钼矿物化特性	290
11.2.2	辉钼矿氧化焙烧-碱浸	291
11.2.3	浸出液多级浮游萃取深度除钨	293
11.3	废 SCR 催化剂浸出液中钨钒浮游萃取	295
11.3.1	溶液中钨钒分离可行性分析	295
11.3.2	溶液中钨钒浮游萃取分离回收研究	299
11.3.3	废 SCR 催化剂中钨钒的化学浸出-浮游萃取分离	306
11.4	废 HDS 催化剂浸出液中钼钒浮游萃取	309
11.4.1	溶液中钼钒分离理论基础	309
11.4.2	浮游萃取分离钼钒行为研究	312

11.4.3 废 HDS 催化剂中钨钼的化学浸出-浮游萃取分离	316
11.5 本章小结	319
参考文献	320

(一) 载体吸附浮选技术篇

第0章 载体吸附浮选提出的背景与意义

0.1 载体吸附浮选在泡沫提取中的地位及特点

载体吸附浮选是在泡沫提取技术基础上迭代发展起来的技术，也是一种用于溶液体系的特殊分离方法。1970 年东京都立大学化学系 Sasaki Takeo 团队基于分离材料性质的差异明确了载体吸附浮选法的概念^[1]。1972 年，美国辛辛那提大学化工与核能团队的 Robert Lemlich 在总结前人工作的基础上进一步阐述了载体吸附浮选这一概念，即利用载体药剂对溶液体系中的目标离子进行吸附或交换吸附并形成吸附聚集体，然后通过添加合适的表面活性剂使吸附聚集体漂浮^[1]。随后，Rubio 和 Tessele^[2]、Féris 等^[3]和 Zamboulis 等^[4]利用载体吸附浮选开展了一系列相关研究。载体吸附浮选技术具有高效、简便、选择性好等优点，逐渐被广泛应用于废水的处理^[5,6]。利用 Web of Science 数据库对“adsorbing particle flotation”、“adsorbing flotation”、“adsorptive flotation”、“sorpitive flotation”、“adsorptive particulate flotation”和“adsorption-flotation”等关键词进行聚类分析，相关结果如图 0-1 所示。

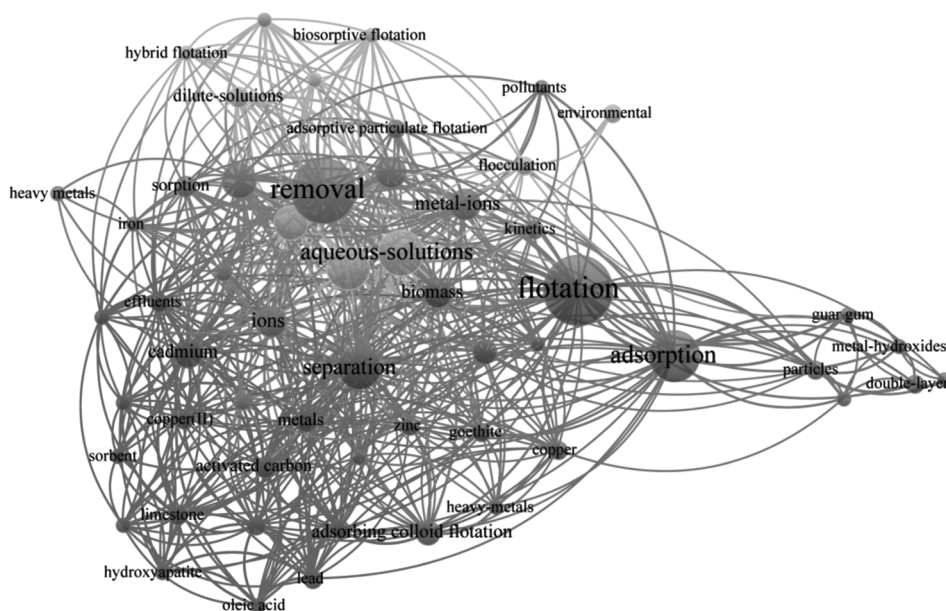


图 0-1 载体吸附浮选聚类视图

载体吸附浮选类似于金属离子对氧化物的浮选活化过程，以及阴离子对硫化物的抑制和油类浮选煤等过程。但处理对象不同，载体吸附浮选的处理对象主要包括阳离子、

阴离子或有机物等,其载体药剂可以是矿物颗粒、聚合树脂、活性炭、副产物、生物质和微生物等。载体吸附浮选处理溶液体系中的目标物质属于物理化学综合作用过程^[3],如图 0-2 所示。该过程主要包括:①目标物质通过物理吸附、化学吸附等作用富集在载体药剂表面,形成吸附聚集体;②表面活性剂的选择性作用使吸附聚集体进一步聚集或疏水化;③吸附聚集体的泡沫浮选分离。

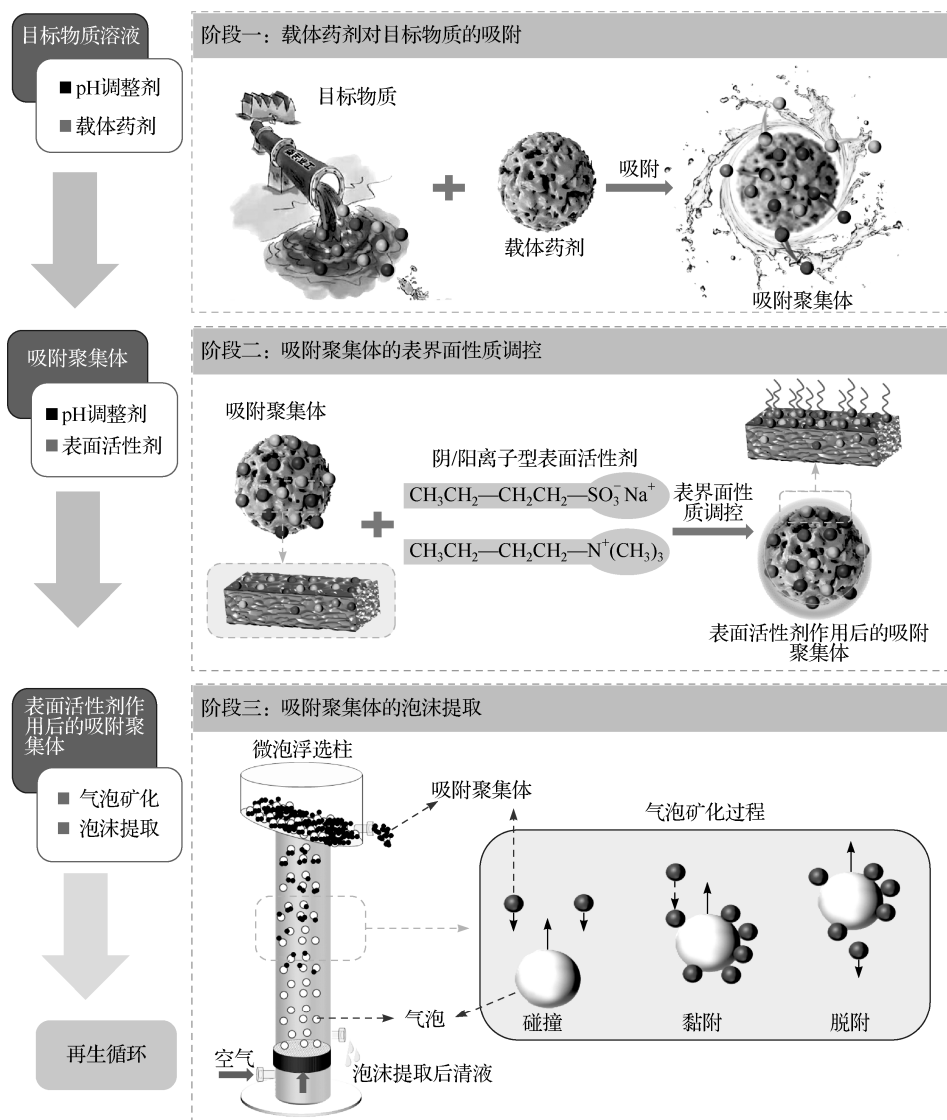


图 0-2 载体吸附浮选过程示意图

相较于离子浮选和沉淀浮选技术,载体吸附浮选具有选择性高、溶液浓度窗口宽和载体药剂可再生等一系列优点^[7-9]。例如,Abdulhussein 和 Alwared^[10]采用人工神经网络(ANN)对离子浮选和载体吸附浮选过程中 Cu^{2+} 的去除过程进行了建模。实验结果表明,与离子浮选相比,载体吸附浮选的表面活性剂用量更少、去除效率更高、离子浓度适用

范围更广。Mohammed 等^[11]比较了离子浮选和载体吸附浮选对铅离子的脱除效果。当表面活性剂浓度从 50 mg/L 增加至 100 mg/L 时,离子浮选对 Pb^{2+} 的去除率从 90% 增加至 90.4%,载体吸附浮选对 Pb^{2+} 的去除率从 96% 降低至 93%;当 Pb^{2+} 初始浓度从 25 mg/L 增加至 50 mg/L 时,离子浮选对 Pb^{2+} 的去除率从 73.6% 增加至 85%,而载体吸附浮选对 Pb^{2+} 的去除率增加至 95%。Lazaridis 等^[12]综合比较了载体吸附浮选、离子浮选以及沉淀浮选对废水中 Cu^{2+} 的去除效果差异。实验结果表明,载体吸附浮选和离子浮选均能快速高效地去除目标离子,但相对于离子浮选和沉淀浮选,载体吸附浮选可利用钾盐实现金属离子与载体药剂的解吸,解吸率高达 90%,具有载体药剂可再生的明显优势。因此,采用载体吸附浮选技术处理废水中低浓度无机阴离子具有潜在的应用优势及实用价值。

0.2 载体吸附浮选过程的影响因素

在载体吸附浮选过程中,无机阴离子的去除率及吸附聚集体的分离效率受多种因素影响。

对于吸附阶段,目标离子的去除主要受溶液 pH、吸附时间、目标离子的初始浓度、吸附温度及共存离子等的影响。

(1) 溶液 pH 的影响:载体药剂的表面电荷、电离程度和目标物质的存在形态均受溶液 pH 的影响^[13]。总的来说,重金属在载体药剂表面的吸附强度依赖于溶液 pH。例如,Peng 等^[14]以氧化石墨烯为载体药剂,氧化煤油为表面活性剂,萘烯油为起泡剂,对废水中的铅离子进行了载体吸附浮选分离研究。实验结果表明,当吸附溶液 pH 为 8 时,铅的去除率达到 99% 以上,但随着 pH 的下降,吸附效果明显削弱,当 pH 下降至 2 时,铅的去除率低于 40%。

(2) 吸附时间的影响:目标离子与载体药剂之间需保证足够的接触时间,才能达到吸附平衡。吸附速率越快,所需平衡时间越短。其中,目标离子的分配系数和扩散速率以及载体药剂的物化性质都是决定吸附速率常数的关键。考虑到吸附过程的吸附效率和经济效益,应根据单因素实验确定适宜的吸附时间。

(3) 目标离子的初始浓度的影响:在一定的浓度范围内,目标离子浓度的升高导致与载体药剂表面的活性位点的碰撞概率增大,可能促进载体药剂吸附量的增加及饱和。此外,过渡金属中的 V、Cr、Mo、W 等元素在水体中的单体阴离子形态会通过聚合反应形成同多酸根形态。离子的形态转化和平衡受溶液中 pH 和目标离子初始浓度的影响。因此,探明无机阴离子初始浓度对吸附的影响及无机阴离子在环境中的迁移具有特殊意义。

(4) 吸附温度的影响:溶液温度对吸附行为也有重要影响。许多研究表明,在化学吸附支配目标物质与载体药剂的相互作用时,温度升高可以提供更多能量来驱动污染物向载体药剂的表面转移。然而,以物理吸附为主的吸附过程,温度的升高往往削弱了两者之间的相互作用。因此,有必要研究吸附温度对载体药剂吸附无机阴离子的影响。

(5) 共存离子的影响:在实际应用中,所需处理的并非单一污染物废水,而是多组分污染物的混合物。共存物质一方面可能通过静电作用、配位作用或其他化学相互作用与

目标离子竞争载体药剂表面的吸附位点来削弱吸附反应;另一方面也有可能通过共吸附/络合作用或改变溶液环境来强化吸附过程。鉴于共存离子的影响多样性,需要对实际共存体系的特性进行具体分析。

吸附聚集体的泡沫提取阶段,主要受表面活性剂浓度、泡沫提取溶液 pH 等的影响。

(1)表面活性剂浓度的影响:表面活性剂不仅可以改善吸附聚集体的可浮性,同时也用于分散气体,产生稳定的泡沫,加速泡沫提取速度。表面活性剂浓度过低或过高均不利于泡沫提取的进行。表面活性剂浓度过低时,颗粒的疏水性调控不完全,导致颗粒的气泡矿化分离程度低,分离效果较差。当表面活性剂浓度较高时,会发生疏水碳链缔合进而形成反向双分子层的胶束,降低颗粒的固液分离效率^[11]。例如,当利用大麦壳作为载体药剂来去除废水中的 Pb(II)时,由于表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)用量不足,吸附聚集体分离效果较差。当 SDS 浓度增加至 50 mg/L 时,泡沫提取分离完全,且 Pb(II)的去除率明显高于 SDS 浓度为 100 mg/L 时对应的离子去除率^[11]。

(2)泡沫提取溶液 pH 的影响:泡沫提取溶液 pH 能够直接或间接影响吸附聚集体的可浮性。但临界 pH 与泡沫提取条件密切相关。当表面活性剂种类和浓度改变时,对应的临界 pH 就会发生变化。因此,在一定的泡沫提取条件下,探究其较为适宜的泡沫提取溶液 pH 是提高载体吸附浮选工艺指标的重要办法之一。

0.3 载体药剂研究进展

载体吸附浮选工艺所涉及的相关药剂主要包括载体药剂、表面活性剂、絮凝剂等。这些药剂的设计和选择直接影响了载体吸附浮选过程的效果。

载体药剂作为载体吸附浮选的核心因素,主要作用是将目标物质从溶液中吸附到其表面或孔隙中。因此,载体药剂与目标物质的亲和性决定了目标离子的富集分离效果。亲和性越强越有利于目标物质的物理化学吸附。例如, Féris 等^[3]利用载体吸附浮选进行实验时发现载体药剂选煤尾矿(CBT)对油类、重金属和亚甲基蓝具有普适性,对应的去除率分别为 75%、85%和 85%;而煤对废水中油类的选择性去除率高达 96%;膨润土对染料的选择性去除率达到了 95%~100%。Ezzat 等^[15]利用膨润土和高岭土作为载体药剂去除废水中的 Eu(III)。实验结果表明,当 pH 为 4,黏土浓度为 10 g/L,吸附时间为 60 min,泡沫提取时间为 15 min 时, Eu(III)的去除率高达 95%。

对于载体吸附浮选,颗粒固液分离的关键在于颗粒的疏水性差异。例如, Hu 等^[16]利用疏水性二氧化硅纳米颗粒(SNP)泡沫提取分离废水中的亚甲基蓝时发现,在不使用表面活性剂的条件下,亚甲基蓝的去除率和疏水性 SNP 的回收率分别为 $(91.1 \pm 4.6)\%$ 和 $(93.9 \pm 4.7)\%$ 。Wang 等^[17]研究中发现,在高 pH 且未添加表面活性剂的情况下萤石具有天然疏水性,有利于实现与亲水性方解石的选择性泡沫提取分离。Féris 等^[3]研究表明,当载体药剂粒度细、比表面积高,且具有亲水形式时所形成的吸附聚集体的泡沫提取分离效果不好,需要通过添加絮凝剂和表面活性剂强化颗粒的团聚效果,增强颗粒疏水性来实现颗粒的气泡矿化分离。

综上所述,载体药剂的吸附性能和可浮性能是影响载体吸附浮选处理目标物质的关

键，这不仅涉及如何对载体药剂自身吸附特性进行设计，同时也涉及如何揭示泡沫提取分离过程中吸附聚集体疏水转化及气泡矿化分离的机制。然而，目前的研究主要侧重于载体吸附浮选过程工艺的优化，对过程机制的研究不足，尤其对于吸附聚集体的表界面性质调控及后续的微观气泡矿化分离过程机制的阐释存在明显的研究空白。因此，深入了解载体药剂在吸附浮选过程中的作用具有重要意义。

目前，已开发的载体药剂主要包括矿物颗粒、选冶过程副产物、活性炭、生物载体药剂等，如表 0-1 所示。其中，Rubio 和 Tessele^[2]、Jurkiewicz^[18]、Féris 等^[19]和 Oliveira 和 Rubio^[20]等众多学者关于载体吸附浮选的研究重点集中在重金属阳离子和有机物方面，对于无机阴离子的研究尚未得到足够关注。对于无机阴离子，传统载体药剂存在一系列问题，包括药剂用量大、普适性差及 pH 应用范围窄等。例如，Zamboulis 等^[4]利用超细沸石作为载体药剂去除水体中的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cr(VI) 无机阴离子。当溶液 pH 为 6、沸石用量为 4 g/L、SDS 浓度为 40 mg/L 时， Cu^{2+} 的去除率接近 100%，负载金属离子的沸石吸附聚集体的固液分离效率高达 99%，但无机阴离子 Cr(VI) 基本不参与反应，去除率低于 20%。Matis 等^[21]以针铁矿为载体药剂去除水体中的 As(V) 无机阴离子。研究结果表明，在载体药剂用量为 2 g/L，吸附溶液 pH 为 3.0，泡沫提取溶液 pH 为 7.0 的条件下， As(V) 的去除率接近 100%。但是当吸附溶液 pH 高于 7.0 时， As(V) 的去除率迅速降低。因此，克服传统载体药剂的弊端，开发新型载体药剂具有重要的意义。

表 0-1 载体吸附浮选法中常见的载体药剂

载体药剂		目标物质	参考文献
矿物颗粒	沸石	Ni(II) 、 Cu(II) 、 Zn(II) 、 Hg(II) 、 As(V) 、 Se(VI)	[2, 22]
	黄铁矿	Cu(II) 、 As(V)	[23, 24]
	针铁矿	As(V)	[21]
	白云石	Pb(II)	[24]
	石灰石	Pb(II) 、 Zn(II)	[25, 26]
	羟基磷灰石	Cd(II)	[27]
	黏土	Cr(VI)	[28]
副产物	赤泥	Cu(II)	[24]
	粉煤灰	Ni(II)	[24]
	煤跳汰尾矿	Ni(II) 、 Cu(II) 、 Zn(II)	[19]
	大理石废料	Cu(II)	[29]
活性炭	活性炭粉末	Au(I) 、 Cu(II)	[30, 31]
生物吸附材料	大麦壳	Pb(II)	[11]
	活性污泥	Cd(II)	[32]
	葵花籽壳	Cu(II)	[33]

续表

载体药剂	目标物质	参考文献
二氧化锰	Zn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)	[18]
新型吸附材料	氧化石墨烯	[14, 34]
	纳米二氧化硅	[35]
	叶酸修饰纳米二氧化硅	[36]

鉴于目前使用的载体药剂存在不同程度的优劣之处,非常有必要开发新型的载体药剂,通过深入研究载体吸附浮选分离机制,进一步优化药剂的结构和功能,克服传统载体药剂的缺陷,提高载体药剂的性能,从而更有效地去除目标物质。这一方向的研究有望为废水处理领域提供创新解决方案,为环境保护和资源回收提供更为高效可行的技术手段。

第1章 铁配位聚合物载体药剂的制备、性质及吸附性能

钨钼选冶过程中产生大体量的低浓度 P(V)、Mo(VI) 和 W(VI) 无机阴离子的废水，但传统载体药剂存在吸附能力差、pH 应用范围窄等局限性。相较于传统载体药剂，铁配位聚合物因其丰富的不饱和金属位点、高比表面积和良好的孔隙率等优势被认为是极具前景的吸附材料^[37-39]。然而目前大多数研究主要关注载体药剂的吸附能力，忽略了无机阴离子的自身聚合行为对吸附过程的影响。此外，铁配位聚合物在选冶废水中 Mo(VI) 和 W(VI) 无机阴离子去除方面的研究尚未报道。

本章介绍了铁基对苯二甲酸(Fe-PTA)配位聚合物的制备，并将其作为载体药剂用于溶液中 P(V)、Mo(VI) 和 W(VI) 无机阴离子的去除。系统考察了溶液 pH、无机阴离子初始浓度、无机阴离子形态及聚合度、吸附时间、载体药剂用量和吸附温度等参数对吸附效果的影响。同时利用吸附动力学、吸附等温线及 X 射线光电子能谱(XPS)等表征技术详细探究了载体药剂 Fe-PTA 对无机阴离子的吸附作用机制。

1.1 金属配位聚合物药剂简介

1.1.1 金属配位聚合物的性质及其特点

配位聚合物是由金属离子或者无机金属簇与有机配体通过配位键桥连构筑而成的具有无限拓展性和高度规律性的一维、二维或三维结构。如图 1-1 所示，配位聚合物的概念首次由 Hoskins 和 Robson^[40]于 1989 年提出，这类配位聚合物主要是以四氟硼酸四(乙腈)合铜作为金属中心，通过配位作用与四(4-氰基苯基)甲烷中性配体构筑而成的金刚石拓扑结构材料。该合成策略的提出标志着配位聚合物领域的重要突破。第二代配位聚合物的探索始于 1995 年，当时 Yaghi 等^[41]首次报道了由 1, 3, 5-均苯三甲酸和钴合成的具有二维稳定结构的配位聚合物，并正式将此命名为金属有机骨架(metal-organic framework, MOF)。此后，以其为基础制备的 MOF-1、MOF-2 等类型的配位聚合物迅速发展。1999 年，Yaghi 团队利用对苯二甲酸和 Zn 成功制备了具有三维结构的 MOF-5，意味着配位聚合物的发展迎来了新的里程碑^[42]。自 1999 年之后，大量优秀的配位聚合物相继涌现，主要包括 HKUST-1、MIL-53^[43]、MIL-101^[44]、ZIFs 系列^[45]、PCN 系列^[46]和 UiO 系列^[47]等。Kitagawa 和 Kondo^[48]在 1998 年开发出了第三代配位聚合物，即柔性或“软多孔晶体”MOF。这类配位聚合物基于柔性和动态可逆形变的性质特征，在外界条件(光、压力和温度等)的刺激下，框架进行可逆变化，被广泛应用于气体吸脱附分离或催

化领域。随后,研究者利用基于化学键的形成作为分类标准的后合成修饰方法制备了第四代多孔配位聚合物。该类材料在功能化之后仍保持其原本的拓扑结构完整性^[49,50]。截至2023年,在众多的多孔配位聚合物中,被定义为MOF的配位聚合物超过7万例,而可定义为多孔配位聚合物(porous coordination polymer, PCP)的化合物数量更是以指数级增长。

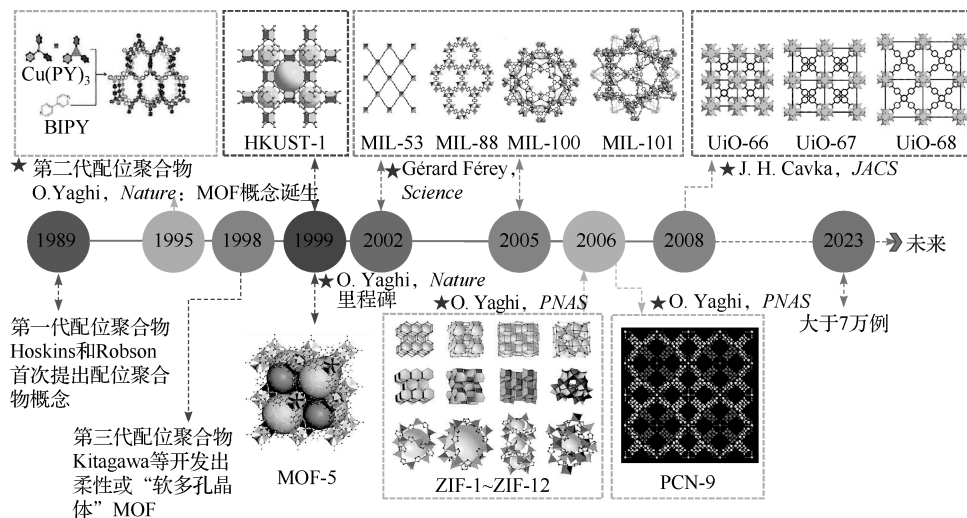


图 1-1 配位聚合物的发展时间轴^[41-50]

配位聚合物具有一系列显著特征,其中包括孔隙率可调、光学性质可变、比表面积大、吸附能力强、磁性稳定等。这些特点使得配位聚合物在多个方面展现出潜在的应用价值。通过精确选择金属离子(主族元素、过渡元素等)和设计有机配体(如芳香类多羧酸化合物、含氮杂环类、含有羧基和氮杂环的配体等),以及调控溶剂配比、温度和溶液的酸碱度等多种因素,可以构建具有多样结构和性能的金属配位聚合物。这些调控手段使得配位聚合物能够适应不同需求,为其在众多领域中的应用打开了广阔的前景。

1.1.2 铁配位聚合物在无机阴离子吸附领域的研究进展

根据金属离子或无机金属簇的不同,可将金属配位聚合物划分为铅基、铜基、锰基、锌基、钴基、铝基和铁基等类别。其中,铁配位聚合物是以金属中心铁(Fe)和有机配体通过配位键自组装而成的一类化学物质。与其他金属配位聚合物相比,铁配位聚合物的优势更为显著。从原料上来说,Fe元素具有地壳丰度高、分布广泛等特征。其平均丰度高于5%,仅次于元素O、Si和Al。资源丰富、经济效益高、环境友好等诸多优势推进了铁配位聚合物的快速发展。从铁配位聚合物的制备手段来看,目前提出的方法主要包括溶剂热法、微波辅助法、超声波法、电化学法和机械化学法等,手段较为丰富。与此同时,由于铁配位聚合物的不饱和金属中心具有较高的能量密度,Fe(III)和有机配体中