

梁晓飞, 张 华, 王学晨, 等. 2006 腈氯纶吸附纤维对亚甲基蓝和铅离子的共吸附行为研究 [J]. 环境科学学报, 26(2): 197- 201

Liang X F, Zhang H, Wang X C, *et al.* 2006 Study on adsorption behavior of methylene blue and Pb^{2+} by AN-VDC copolymer absorbable fibers [J]. A c t a S c i e n t i a e C i r c u m s t a n t i a e, 26(2): 197- 201

腈氯纶吸附纤维对亚甲基蓝和铅离子的共吸附行为研究

梁晓飞, 张 华*, 王学晨, 牛建津

天津工业大学改性及功能纤维天津市重点实验室, 天津 300160

收稿日期: 2005-07-27 修回日期: 2005-11-30 录用日期: 2005-12-07

摘要: 采用无机活性炭与丙烯腈-偏氯乙烯共聚体共混, 以二甲基甲酰胺为溶剂纺制了腈氯纶吸附纤维, 并用水合肼控制预交联过程, 通过碱性水解制得羧酸钠型离子交换吸附纤维. 着重考察了该纤维在染料亚甲基蓝和重金属 Pb^{2+} 混合共存条件下对 2 种物质的共吸附行为. 结果表明, 混合条件下, 该纤维对亚甲基蓝和 Pb^{2+} 的吸附量可分别达到 9.5 mg g^{-1} 和 487.8 mg g^{-1} ; 活性炭对亚甲基蓝的物理吸附与改性纤维对 Pb^{2+} 的离子交换过程同时发生, 离子交换的发生对物理吸附的影响较大; Langmuir 模式比 Freundlich 模式更适于描述 Pb^{2+} 的等温吸附过程; 随着温度的升高, 纤维的物理吸附能力增强, 而对 Pb^{2+} 的离子交换性能变化不大; pH 为中性条件时, 纤维对 Pb^{2+} 和亚甲基蓝的吸附量均达到最大.

关键词: 腈氯纶吸附纤维; 物理吸附; 离子交换; 混合; 共吸附

文章编号: 0253-2468(2006)02-0197-05 中图分类号: X131.2 文献标识码: A

Study on adsorption behavior of methylene blue and Pb^{2+} by AN-VDC copolymer absorbable fibers

LIANG Xiaofei, ZHANG Hua*, WANG Xuechen, NU Jianjin

Institute of Functional Fiber, Tianjin Municipal Key Lab of Fiber Modification and Functional Fiber, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160

Received 27 July 2005; received in revised form 30 November 2005; accepted 7 December 2005

Abstract The wet-spun absorbable AN-VDC copolymer fibers containing various contents of activated carbon were produced via coagulation strategy, whereas the ion exchange AN-VDC copolymer fibers were obtained with acrylamide and hydrolysis in basic solution successively. The adsorption property of AN-VDC copolymer fibers towards methylene blue and Pb^{2+} were studied. It is shown that the maximum adsorption capacity of methylene blue and Pb^{2+} are 9.5 mg g^{-1} and 487.8 mg g^{-1} respectively. We initially think that the physical adsorption of activated carbon and ion exchange happened at the same time. It may be noticed that the chemical adsorption has great effect on physical adsorption. It has been found that Langmuir model is more fit to describe the adsorption kinetic behavior than Freundlich on Pb^{2+} on the obtained fibers. Also, increasing the temperature may improve the fiber's physical adsorption ability. The fibers have good adsorption efficiency when $\text{pH} = 7$.

Keywords AN-VDC copolymer fibers; physical adsorption; ion exchange; mixed adsorption

新型吸附分离功能纤维包括活性炭纤维、离子交换纤维、螯合纤维、氧化还原纤维及中空纤维膜等几类. 因其具有诸多优良特性, 如较大的比表面积、均一的孔结构和丰富的离子交换基团, 可以纸、布、毡等多种形式出现 (陈水挾等, 1999), 从而作为高效的吸附材料, 备受人们关注, 并得到了很大的

发展. 目前, 采用吸附纤维进行水质净化的报道屡见不鲜, 其中离子交换 (螯合) 纤维主要应用其改性后所含的离子交换基团进行吸附. Johannis 等 (1995) 对 PAN 采用交联与高温裂解的方法制得了对亚甲基蓝等亲水性染料具有很好吸附效果的多孔性纤维; LIU 等 (2002) 进一步将改性后的 PAN

基金项目: 天津市高等学校科技发展基金 (No. 20041012)

Supported by the Institute technology development Foundation of Tianjin of China (No. 20041012)

作者简介: 梁晓飞 (1978-), 男, 硕士研究生; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: Hua1210@126.com, Tel: 022-24528453

Biography: LIANG Xiaofei (1978-), male, Master candidate. * **Corresponding author:** E-mail: Hua1210@126.com, Tel: 022-24528453

纤维水解制取了对重金属离子具有吸附效果的羧酸钠型离子交换纤维,并将其用于处理氟化物、砷酸盐和磷酸盐。近年来对阳离子交换纤维及螯合纤维的报道大多是关于重金属离子方面的(吴之传等, 2003),但这些纤维不具备高效的物理吸附性能,吸附条件比较单一,只具有离子交换功能,且纤维强度一般较低,价格也偏高,在水质净化方面并没有被大量使用(Soldatov *et al.*, 1999)。

活性炭纤维具有发达的微孔结构和丰富的表面含氧官能团,吸附机理类似于活性炭,对水溶液中的有机物、微生物和重金属离子等都有较大的吸附容量(Four *et al.*, 2002; Shen *et al.*, 2001),可以利用其良好的物理吸附、离子交换和表面催化特性来去除复合污染及微生物(病毒等)(孙治荣等, 2000),梅建庭等(2001)测得活性炭纤维对水中亚甲基蓝有很好得吸附效果,吸附量达到 $192 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,李秋瑜等(2004)测得活性炭纤维对水中 Pb^{2+} 的最大吸附量只有 $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附量较小;对活性炭纤维进行表面处理可以提高其对重金属和微生物的吸附能力,但成本也会相应的提高,且活性炭纤维存在强度低、易造成二次污染、生产工艺复杂及只能吸附小分子的缺点,在一般的水质净化中还没有得到广泛的应用(Yu *et al.* 2000; 唐登勇等, 2003)。

在前期研究中,将活性炭粒子与腈氯纶纺丝原液共混纺制吸附纤维,然后对纤维进行交联水解改性制得具有离子交换功能的吸附纤维,该吸附纤维具有活性炭和离子交换纤维的双重功能,可解决上述问题(梁晓飞等, 2005)。本文模拟染料和重金属离子同时存在的复杂情况,研究了腈氯纶吸附纤维在亚甲基蓝和 Pb^{2+} 共混溶液中的吸附特性;并对影响吸附的各个因素,包括纤维的外观形貌、2种不同物质的浓度、温度和溶液 pH 值进行了探讨。

1 材料与方 法 (Materials and Methods)

1.1 实验原料及仪器

聚丙烯腈-偏氯乙烯共聚物纺丝原液(共聚物中 VDC 含量为 25%,原液中固体浓度为 20%),购自抚顺惠抚阻燃纤维有限公司。活性炭比表面积为 $(100 \pm 10) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,购自北京太平洋活性炭制品有限公司,粉状,过 300 目筛。水合肼(80%)为分析纯,购自天津市佳兴化工玻璃仪器工贸有限公司。氢氧化钠为分析纯,购自天津市化学试剂三厂。亚甲基蓝为分析纯,购自上海三爱思试剂有限公司。

硝酸铅为分析纯,购自天津化学试剂三厂。

采用捷克 Quanta 200 环境扫描电子显微镜观察纤维的微观形态,纤维试样经喷金处理。采用北京瑞利分析仪器公司 7220 型分光光度计对溶液中亚甲基蓝的浓度进行测量。采用上海天平仪器厂 TG 328A 天平(分度值为 0.1mg)对纤维质量进行测定。

1.2 实验方法

1.2.1 钠型离子交换纤维的研制 分别取活性炭含量为 0.16% 和 26.6% 的腈氯纶吸附纤维(梁晓飞等, 2005) 5g 放入体积分数为 20.9% 的水合肼溶液中,在 90~105°C 下反应 6h,去离子水洗至中性;加入 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中,95°C 左右下反应 5h,去离子水洗至中性,风干后得不同活性炭含量的钠型(Na^+ 型)离子交换纤维。

1.2.2 钠型离子交换纤维的性能测试 将 $27.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液与 $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液混合,加入约 0.2g 左右的吸附纤维,于柱塞锥形瓶中在恒定温度下进行吸附实验,每隔 0.5h 取样测试溶液中剩余亚甲基蓝和 Pb^{2+} 的浓度。

按式(1)计算溶液中亚甲基蓝的吸附量 q

$$q = [(A_0 - A) / A_0 \times V \times C_0 \times D] / m \quad (1)$$

式中, A_0 为染料亚甲基蓝的初始吸光度; A 为吸附后染料亚甲基蓝的吸光度; V 为 Pb^{2+} 和亚甲基蓝混合溶液的体积; C_0 为染料亚甲基蓝溶液的初始浓度; D 为亚甲基蓝的摩尔质量; m 为纤维质量。

取吸附后的溶液,以二甲酚橙作指示剂,颜色由酒红色变为亮黄色即为终点,根据滴定消耗的 EDTA 量,按式(2)计算出 Pb^{2+} 的吸附量 q_{pb} (吴之传等, 2003):

$$q_{\text{pb}} = [(V_1 - V_2) V_1 \cdot V \cdot C_0 \cdot D] / m \quad (2)$$

式中, V_1 为吸附前所消耗的 EDTA 溶液的体积; V_2 为吸附后所消耗的 EDTA 溶液的体积; V 为 Pb^{2+} 和亚甲基蓝混合溶液的体积; C_0 为 Pb^{2+} 的初始浓度; D 为 Pb^{2+} 的摩尔质量; m 为纤维质量。

2 结果 (Results)

2.1 腈氯纶吸附纤维的表观形貌分析

活性炭含量为 16.1% 的腈氯纶纤维水解前后的电镜照片如图 1 所示,由图 1a 可知活性炭粒子均匀分布于纤维表面及内部中,图 1b 与图 1a 相比,经 NaOH 水解后,纤维的表面及内部损伤比较严重,表面粗糙,有许多较宽的沟槽和裂缝;由图 1 知,纤维内部为空穴、大孔和微孔相贯通的多孔结构,这都

为染料分子的富集及重金属离子的附着提供了有利的条件。

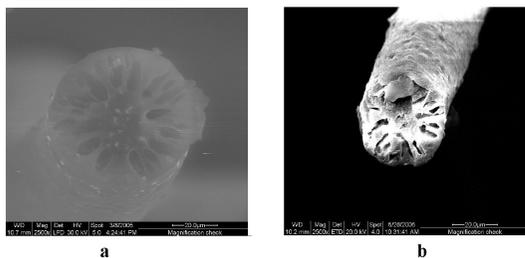


图 1 腈纶纤维的电镜照片 (a 水解前; b 水解后)

Fig 1 SEM image of the AN-VDC copolymer adsorbable fibers (a before hydrolysis; b After hydrolysis)

2.2 不同活性炭含量的纤维吸附能力的比较

不同活性炭含量吸附纤维对 Pb^{2+} 和亚甲基蓝的动态吸附曲线如图 2 所示, 图中 F 代表未离子交换改性的吸附纤维, I 代表水解改性后的吸附纤维, 括号中的百分数代表纤维中活性炭的含量. 由图 2a 可以看出, Na^+ 型纤维比未改性的纤维对 Pb^{2+} 的吸附量明显要大, 并且吸附都在 2h 左右达到平衡. 改性前活性炭含量不同的纤维对铅离子的平衡吸附量也随活性炭含量的增加而增加, 但差别并不明显; 改性后 3 个不同含量的纤维对 Pb^{2+} 的吸附没有明显的规律, 说明吸附纤维对 Pb^{2+} 的吸附主要以化学吸附为主.

由图 2b 可见, 混合条件下, 吸附纤维对染料亚甲基蓝的吸附量随活性炭含量的增加而增大. 纤维中不含活性炭时, 对染料的吸附是因为纤维本身的吸水性以及染料对纤维的亲合力所造成的; 纤维改

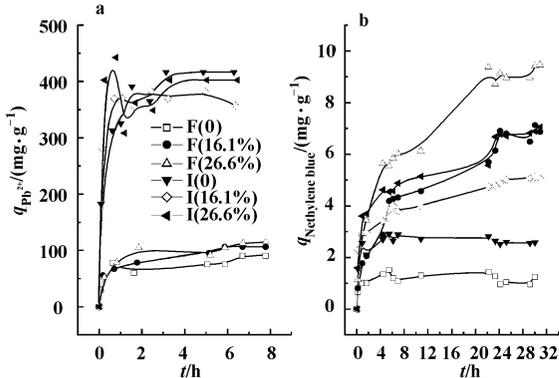


图 2 吸附纤维对 Pb^{2+} 和亚甲基蓝的动态吸附曲线 (a 对 Pb^{2+} 的吸附; b 对亚甲基蓝的吸附)

Fig 2 Kinetics curve of adsorbable fiber on Pb^{2+} ion and methylene blue (a Adsorption of Pb^{2+} ; b Adsorption of methylene blue)

性后, 对染料的吸附能力增强, 这是由于改性使纤维引入了亲水性基团 -COOH, 纤维本身吸水能力增强, 因此, 对亲水性染料亚甲基蓝的吸附量增大. 纤维中含活性炭时, 改性后纤维对染料的吸附能力下降, 是由于在吸附过程中, 改性后的纤维内外表面均有大量的 Pb^{2+} 附着, 会阻碍亚甲基蓝的进入.

2.3 混合条件下 2 种物质浓度对吸附纤维吸附能力的影响

混合条件下 2 种物质浓度对吸附纤维吸附能力的影响如图 3 所示, 图中 q_e 代表吸附纤维对亚甲基蓝的平衡吸附量. 图 3a 为在混合溶液中不含亚甲基蓝及亚甲基蓝浓度为 $13.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 情况下纤维对 Pb^{2+} 的吸附动力学曲线. 由图可见在染料分子存在与不存在的情况下纤维对 Pb^{2+} 的吸附动力学曲线基本相似, 说明亚甲基蓝的存在对 Pb^{2+} 的吸附没有造成太大影响, 离子交换的发生几乎不受物理吸附的影响. 图 3b 显示了不同 Pb^{2+} 浓度下纤维对亚甲基蓝平衡吸附量的大小, 随着 Pb^{2+} 浓度的增大, 吸附纤维对亚甲基蓝的吸附量明显减小, 当 Pb^{2+} 浓度达到一定量时, 纤维对亚甲基蓝的吸附量趋近于零, 说明 Pb^{2+} 的存在严重影响了活性炭对染料的吸附.

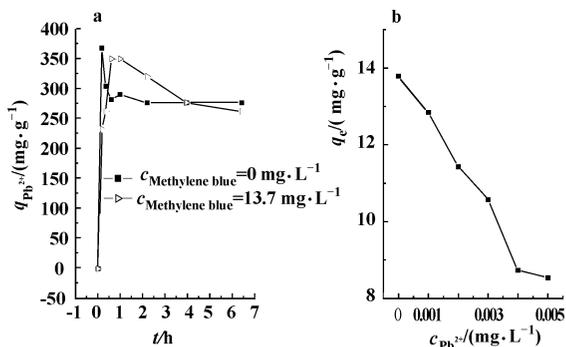


图 3 不同 Pb^{2+} 和亚甲基蓝浓度下吸附纤维的吸附能力 (a 对 Pb^{2+} 的吸附; b 对亚甲基蓝的吸附)

Fig 3 Adsorbable capability for Pb^{2+} and methylene blue on different concentrations (a Adsorption of Pb^{2+} ; b Adsorption of methylene blue)

将腈纶吸附纤维对 Pb^{2+} 的等温吸附曲线用 Langmuir 和 Freundlich 等温式进行线性化处理, 结果如表 1 所示, 其中 Q 为纤维对 Pb^{2+} 的平衡吸附量 ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$); C 为达到吸附平衡时溶液中 Pb^{2+} 浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). 由表可知 Langmuir 方程比 Freundlich 方程更适用于该种吸附纤维对 Pb^{2+} 的吸

附。Pb²⁺ 呈单分子层的状态被吸附在纤维的表面, 因此, 染料分子进入纤维内部活性炭粒子的通道就可能被 Pb²⁺ 部分堵塞, Pb²⁺ 浓度越高, 堵塞的程度就越大, 物理吸附也就越难发生, 当 Pb²⁺ 浓度为 0.005 mmol L⁻¹ 时, 吸附纤维对亚甲基蓝的吸附量已经很小了. 所以, 重金属离子和染料分子之间的协同作用并不明显. 腈纶吸附纤维适用于重金属离子浓度较低情况下对染料分子的深层净化.

表 1 吸附实验数据的回归分析

Table 1 Linear Regression Analysis for adsorption data

模型	方程	R ²	P	n
Langmuir	$C/Q = 0.354786C + 0.600823$	0.98125	1.32558×10^{-4}	6
Freundlich	$\lg Q = 0.00294 + 0.43852 \lg C$	0.85097	0.00878	6

2.4 温度对混合吸附的影响

不同温度下吸附纤维对亚甲基蓝和 Pb²⁺ 的动态吸附曲线如图 4 所示. 由图 4a 可见, 在 3 种不同温度下, 吸附纤维对 Pb²⁺ 的吸附行为相似, 说明温度对纤维的吸附性能没有造成太大的影响, 不同温度下纤维均表现出良好的吸附性能; 由图 4b 可见吸附纤维对亚甲基蓝的吸附速率随温度的升高而增大, 达到平衡的时间随温度的升高而减小, 说明升高温度有利于纤维中活性炭对染料亚甲基蓝的吸附.

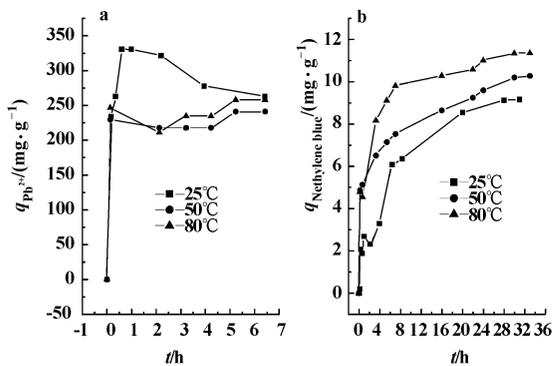


图 4 不同温度下吸附纤维对 Pb²⁺ 和亚甲基蓝的动态吸附曲线 (a 对 Pb²⁺ 的吸附; b 对亚甲基蓝的吸附)

Fig. 4 Kinetics curve for Pb(II) ion and methylene blue at different temperature (a Adsorption of Pb²⁺; b Adsorption of methylene blue)

2.5 混合条件下不同 pH 值对 Pb²⁺ 吸附的影响

pH 值对吸附纤维吸附能力的影响如图 5 所示. 由图 5a 可见, 在溶液 pH 值较低时 (pH = 2.6), 纤维对 Pb²⁺ 的吸附量相当低; 随 pH 值的增大, 吸附纤维

对 Pb²⁺ 的吸附量明显增大, 中性条件下, 吸附量达到最大; 由于 Pb²⁺ 在碱性溶液中会发生沉淀, 因此, 本研究没有考察碱性条件下吸附纤维对 Pb²⁺ 的吸附; 由图 5b 可见, 吸附纤维对亚甲基蓝的平衡吸附量随 pH 值的升高而增大.

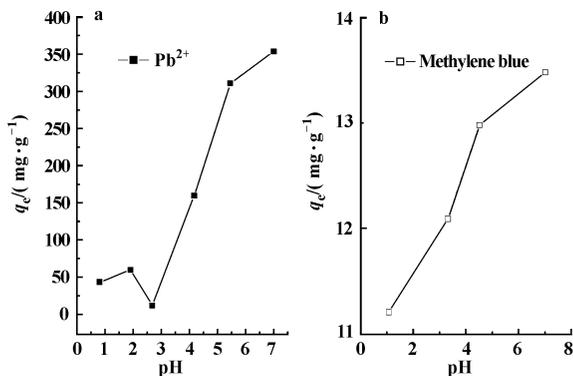


图 5 pH 值对吸附纤维吸附能力的影响 (a 对 Pb²⁺ 的吸附; b 对亚甲基蓝的吸附)

Fig. 5 Adsorbable capability for Pb²⁺ and methylene blue on different pH value (a Adsorption of Pb²⁺; b Adsorption of methylene blue)

3 结论 (Conclusions)

1) 腈纶吸附纤维在染料和重金属离子混合共存情况下对亚甲基蓝和 Pb²⁺ 均表现出良好的吸附性能. 中性条件下, 混合溶液中亚甲基蓝和 Pb²⁺ 的浓度分别为 13.7 mg L⁻¹ 和 0.005 mmol L⁻¹ 时, 活性炭含量为 26% 的吸附纤维对亚甲基蓝和 Pb²⁺ 的吸附量可分别达到 9.5 mg g⁻¹ 和 487.8 mg g⁻¹.

2) 混合条件下, 活性炭的物理吸附对离子交换的影响较小, 而离子交换的发生却严重影响了活性炭对染料的吸附, 随着 Pb²⁺ 浓度的增大, 吸附纤维对亚甲基蓝的吸附量明显减小.

3) Langmuir 方程比 Freundlich 方程更适于表述腈纶吸附纤维对 Pb²⁺ 的吸附, 染料亚甲基蓝和重金属 Pb²⁺ 之间的协同作用并不明显.

4) 随着温度的升高, 吸附纤维对染料亚甲基蓝的吸附量增加; 纤维对 Pb²⁺ 的吸附能力受温度影响较小. pH = 7 时, 对 Pb²⁺ 和亚甲基蓝的吸附量均达到最大.

通讯作者简介: 张 华, (1961—), 女, 辽宁抚顺人, 教授, 主要从事功能性纤维的改性与研究. E-mail: Hua1210@126.com, Tel: +86-022-24528453.

References

- Chen S X, Zeng H M, Lu Y. 1999. Progress on Function Fibers for Adsorption and Separation [J]. *Materials Science & Engineering* 18(3): 1—13(in Chinese)
- Four C B, Kadivek K, Chirec P L, *et al* 2002. Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths adsorption competition with organic [J]. *Carbon* 40 (13): 2387—2392
- Johannis S, Ekaterina T, Ivan M. 1995 Utilization of waste PAN fibers as adsorbents by chemical and thermal modification [J]. *Eur polym J* 31(12): 1261—1267
- Li Q Y, Hu Z H, Cai Q Q. 2004 Adsorption of Pb^{2+} by ACF from aqueous solution [J]. *High-Tech Fibre & Application* 29(5): 6—10 (in Chinese)
- Liu R X, Guo J L, Tang H X. 2002 Adsorption of Fluoride Phosphate, and Arsenate Ions on a New Type of Ion Exchange Fiber [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 248: 268—274
- Liang X F, Zhang H, Wang X C, *et al* 2005 Wet spun AN-VDC copolymer Fibers Containing Activated Carbon [J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University* 24(6): 12—15(in Chinese)
- Mei J T, Bai X L, Zhao Y J. 2001. A Study On Adsorptive Aqueous Decolorization of Methylene Blue by Activated Carbon Fiber [J]. *Dye stuff Industry*, 38(5): 42—43(in Chinese)
- Shen Z M, Wang W H, Jia J P, *et al* 2001. Degradation of dye solution by an activated carbon fiber electrode electrolysis system [J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 84(1): 107—116
- Sokolov V S, Shunkevich A A, Elinson I S, *et al* 1999 Chemically active textile materials as efficient means for water purification [J]. *Desalination*, 124 181—192
- Sun Z R, Fan Y Z, Li J *et al* 2000. The Removal of Micropollutants in Water by Activated Carbon Fiber [J]. *Environmental Science* 21(5): 101—103(in Chinese)
- Tang D Y, Zheng Z, Su D H, *et al* 2003 New Progresses in Applied Research on Activated Carbon Fiber in Water Treatment [J]. *Industrial Water & Wastewater* 34(4): 1—4(in Chinese)
- Wang A P, Liu Z H. 2002 Active Carbon Water Treatment Technology and Its Applicative Prospect in China [J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology*, 27(6): 48—51(in Chinese)
- Wu Z C, Tao T X, Gao H J, *et al* 2003. Adsorption Properties of Modified Polyacrylonitril Fiber on $Pb(II)$ $Cd(II)$ $Hg(II)$ [J]. *Technology of Waste Treatment* 29(2): 92—95(in Chinese)
- Yu J J, Chou S Y. 2000 Contaminated site remedial investigation and feasibility removal of chlorinated volatile organic compounds from groundwater by activated carbon fiber adsorption [J]. *Chemosphere*, 41(3): 371—378

中文参考文献

- 陈水挾, 曾汉民, 陆耘. 1999 高效吸附分离功能纤维及其应用 [J]. *材料科学与工程*, 18(3): 1—13
- 李秋瑜, 胡中华, 蔡巧巧. 2004 活性碳纤维吸附水溶液中的二价铅离子 [J]. *高科技纤维与应用*, 29(5): 6—10
- 梁晓飞, 张华, 王学晨, 等. 2005. 含活性炭的腈纶纤维纺丝工艺的研究 [J]. *天津工业大学学报*, 24(6): 12—15
- 梅建庭, 白雪莲, 赵玉君. 2001 活性炭纤维对水中亚甲基蓝的吸附脱色研究 [J]. *染料工业*, 38(5): 42—43
- 孙治荣, 范延臻, 李军, 等. 2000. 活性炭纤维去除水中有机微污染物的效果 [J]. *环境科学*, 21(5): 101—103
- 唐登勇, 郑正, 苏东辉, 等. 2003 活性炭纤维在水处理中的应用研究新进展 [J]. *工业用水废水*, 34(4): 1—4
- 王爱平, 刘中华. 2002 活性炭水处理技术及在中国的应用前景 [J]. *昆明理工大学学报*, 27(6): 48—51
- 吴之传, 陶庭先, 高红军, 等. 2003. 改性聚丙烯腈纤维对铅镉汞离子的吸附性能研究 [J]. *水处理技术*, 29(2): 92—95