

文章编号:1674-2869(2015)12-0010-06

# 一种新型离子交换纤维对铜和镍的吸附及其动力学研究

余训民,张 璐,王术智,关洪亮

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**为了处理电镀废水中的铜及镍,以棉纤维为原料,采用二乙烯三胺进行接枝共聚,制备了一种新型离子交换纤维.采用扫描电子显微镜、红外光谱仪对样品进行形貌及结构表征,并研究了不同时间、温度、pH 条件下新型离子交换纤维对电镀废水中铜及镍的吸附效果.结果表明:该离子交换纤维中含有大量的氨基基团,在温度为 35 ℃、pH 为 3~4,吸附时间为 1 h 时,对铜和镍有较好的吸附效果,且其饱和吸附量分别达到 337.3 mg/g 和 396.9 mg/g,其吸附动力学符合准二级吸附速率方程,对铜和镍的吸附常数分别为  $2.8 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$  和  $1.3 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ . 研究为电镀废水中的铜及镍的安全处理提供理论依据.

**关键词:**离子交换纤维;电镀废水;吸附;动力学

**中图分类号:**TQ317.5

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2015.12.002

## 0 引 言

电镀工业是目前全球三大污染工业之一<sup>[1]</sup>.电镀废水中含有大量的金属离子,如镍、镉、铜、金、铬、锌、银等,对环境的危害极大,因此,对电镀工业废水的无害化处理已显得越来越迫切<sup>[2-3]</sup>.本试验所处理的废水主要来自湖北鄂州表面工业园,废水中的金属离子主要为铜和镍,镍为《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中第一类污染物,而镍在全球的需求量不断增加<sup>[4]</sup>.铜为人体所必须的微量元素之一,但体内的铜含量超标则会导致中毒,人体接触高浓度铜化合物时则会得皮肤等疾病<sup>[5]</sup>.目前,处理电镀工业废水的主要方法分为化学法、物理化学法和生物处理法<sup>[6]</sup>.宋艳阳<sup>[7]</sup>等通过自制离子交换纤维对电镀废水中  $\text{Ni}^{2+}$  进行吸附性能的研究,结果表明,钠型羧酸纤维的平衡吸附容量远高于相应的氢型纤维,且静态条件下纤维对  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附容量可达 220 mg/g 以上;梁志宏<sup>[8]</sup>等采用羧酸钠型离子交换纤维对  $\text{Cu}^{2+}$  进行吸附,结果表明,其交换容量可达到 4.8 mmol/g 以上.

本试验自配含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的模拟溶液,以实验室自制的新型离子交换纤维为吸附材料,研究了其对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附性能及动力学研究.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

红外光谱仪:WQF-410,上海力晶科学仪器有限公司生产;X 射线光电子能谱仪:ESCALAB 250XiXPS,北极中西远大科技有限公司生产;扫描电镜:QUANTA 200,荷兰 FEI 公司生产;火焰原子吸收分光光度计:TAS-986,天津市普瑞斯仪器有限公司生产;显数水浴恒温振荡器:SHA-C,金坛市科兴仪器厂生产;精密 pH 计:PHS-3G,上海精密科学仪器有限公司生产.

医用脱脂棉:徐州舒康卫生材料厂生产;NaOH:分析纯,天津市天力化学试剂有限公司生产;环氧氯丙烷:分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;无水乙醇:分析纯,天津市天力化学试剂有限公司生产;丙酮:分析纯,阿拉丁试剂有限公司生产; $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :分析纯,天假博迪化工股份有限公司生产;二乙烯三胺:CP,国药集团化学试剂有限公司生产;金属铜粉:纯度 $\geq 99.9\%$ ,阿拉丁试剂有限公司生产;金属镍粉:纯度 $\geq 99.9\%$ ,阿拉丁试剂有限公司生产;硝酸:分析纯,开封东大化工有限公司试剂厂生产.

收稿日期:2015-11-16

基金项目:湖北省教育厅科学研究计划指导性项目(B2015321)

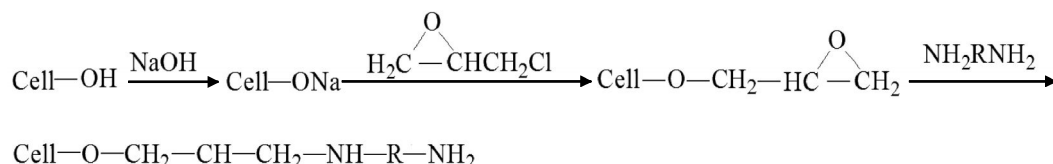
作者简介:余训民(1957-),湖北监利人,教授.研究方向:功能高分子材料.

## 1.2 离子交换纤维的合成实验方法

准确称取 3.0 g 医用脱脂棉于锥形瓶中,加入质量分数 30% 的 NaOH 溶液,在 90 °C 下水浴加热 3 h,水洗至中性,在 70 °C 烘干备用;将活化后的棉纤维加入磨口锥形瓶中,加入 150 mL 质量分数 8% 的 NaOH 溶液、10 mL 无水乙醇、30 mL 环氧氯丙烷,在 70 °C 下反应 8 h,水洗至中性后再用丙酮

清洗 3 次,烘干备用;将环氧化后的棉纤维投入四口烧瓶中,按照循序依次加入 100 mL 去离子水、1.5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、8.0 g 二乙烯三胺,在氮气保护下于一定温度反应 3 h,水洗至中性,烘干得到白色二乙烯三胺弱碱性离子交换纤维。

其反应机理主要如下:



## 1.3 吸附性能测定

**1.3.1 铜离子及镍离子溶液的配制** 准确称取 0.5 g 镍粉(或 0.5 g 铜粉)溶于 20 mL 硝酸中,待完全溶解后,溶液转移至 1 000 mL 容量瓶,用去离子水定容,待用。

**1.3.2 离子交换纤维的预处理** 由于离子交换纤维投入到离子溶液中,纤维素先吸附水,再吸附金属离子,这样会使离子溶液的浓度升高,使检测结果带来误差,为了避免该误差,必须使离子交换纤维充分溶胀。具体步骤为:在 25 °C 室温下,准确称取 0.05 g 离子交换纤维置于 100 mL 锥形瓶中,加入一定体积的去离子水淹没离子交换纤维,置于振荡器上振荡一定时间,使离子交换纤维充分溶胀,待用。

**1.3.3 吸附实验** 将预处理好的离子交换纤维加入 Ni<sup>2+</sup>或 Cu<sup>2+</sup>质量浓度为 0.5 mg/mL 的酸性溶液中,分别在不同条件下进行吸附,并采用火焰原子吸收法测定溶液经吸附后的浓度。

**1.3.4 吸附动力学研究** 选择 Cu<sup>2+</sup>和 Ni<sup>2+</sup>为吸附研究对象,在锥形瓶中放入 0.05 g 离子交换纤维,加入 40 mL 质量浓度一定的 Cu<sup>2+</sup>(或 Ni<sup>2+</sup>)溶液,分别在 288、298、308、318 K 温度条件下,于一定时间测定溶液质量浓度。用式(1)计算:

$$Q = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

式(1)中: C<sub>0</sub>—初始质量浓度, mg/mL; C<sub>e</sub>—平衡质量浓度, mg/mL; V—溶液体积, mL; m—离子交换纤维质量, g; Q—平衡吸附量, mg/g。

## 1.4 分析方法

用扫描电镜仪对离子交换纤维进行结构形貌表征;用红外光谱仪检测离子交换纤维的主要分子结构;火焰原子吸收分光光度计测定各金属离子的浓度。

## 2 结果与分析

### 2.1 离子交换纤维的 SEM 表征

该离子交换纤维采用医用脱脂棉制备而成,通过采用扫描电镜仪对原料及离子交换纤维进行结构形貌表征,由图 1 及图 2 可知,原料纤维表面光滑,经改性后的纤维表面撕裂严重,且有大量颗粒状或绒毛状物质附于上面。可能原因是棉纤维经碱处理后导致纤维素表面破坏,通过接枝二乙烯三胺,导致纤维素表面有大量颗粒状或绒毛状

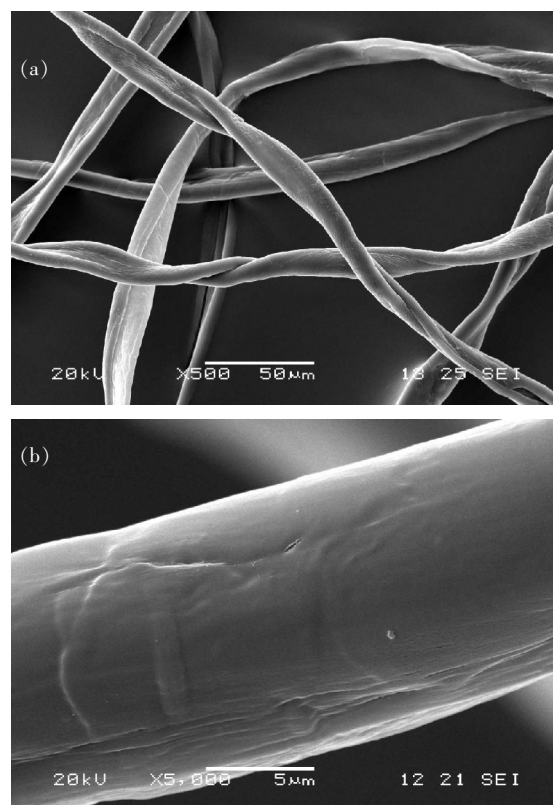


图 1 原料棉纤维 SEM 图。(a)放大 500 倍;(b)放大 5 000 倍  
Fig.1 SEM images of raw cotton fiber. (a)Enlarge 500 times; (b)Enlarge 5 000 times

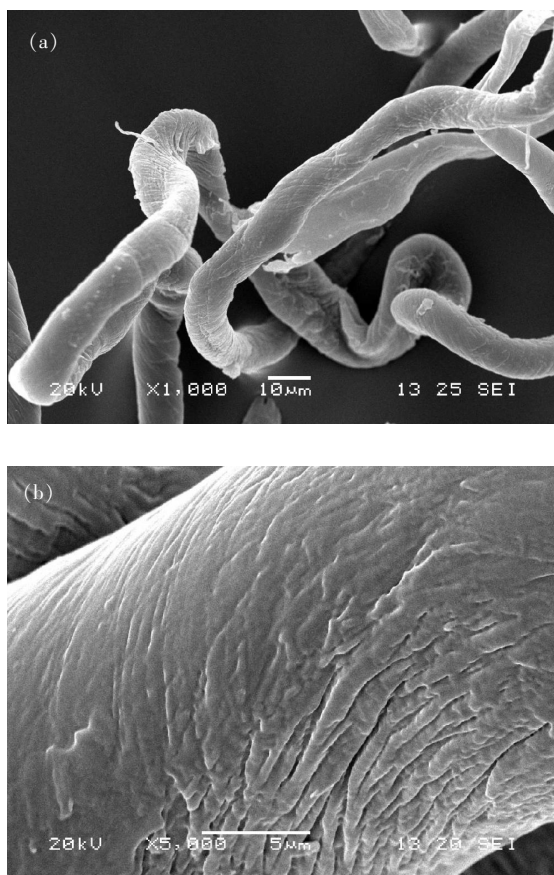


图2 离子交换纤维 SEM 图。(a)放大 1000 倍;(b)放大 5000 倍  
Fig.2 SEM images of ion exchange fiber. (a)Enlarge 1 000 times; (b)Enlarge 5 000 times

物质附于上面。

## 2.2 离子交换纤维的红外表征

采用 WQF-410 型红外光谱仪对离子交换纤维进行红外光谱分析,由图 3 可知,(a)、(b)和(c)都在  $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  附近出现  $\text{—OH}$  伸缩振动吸收峰,在  $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$  附近出现一弱小吸收峰,证明三种纤维都是  $\beta$  纤维,(b)在  $890\ \text{cm}^{-1}$  附近出现  $\text{—CH(O)CH—}$  伸缩振动吸收峰,(c)在  $3\ 450$ 、 $1\ 570$ 、 $900\ \text{cm}^{-1}$  附近出现  $\text{—NH}$  伸缩振动吸收峰,由此可以判断,纤维素经环氧氯丙烷反应后接枝  $\text{—CH(O)CH—}$  基团,随着二乙烯三胺的引入,环氧基团逐渐消失,峰位变弱,进而逐渐出现  $\text{—NH}$  基团振动吸收峰。

## 2.3 pH 对吸附效果的影响

在 100 mL 锥形瓶中放入预处理好的离子交换纤维(干重为 0.05 g),加入 40 mL 0.5 mg/mL 配制好的铜离子(或镍离子)溶液,调整溶液 pH 分别为 0.5、1、2、3、4、5、6,在  $25\ ^\circ\text{C}$  下吸附为 1 h,其结果如图 4 所示。

由图 4 可知,当溶液 pH 小于 3 时,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量随 pH 的增大而逐渐升高,当 pH 大于 3 时,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量随 pH 的增大而逐渐降低;当溶液 pH 小于 4 时,  $\text{Ni}^{2+}$  离子的吸附量随 pH 的增大而逐渐升高,当 pH 大于 4 时  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附量随 pH 的增大而逐渐降低。可能原因是,当 pH 过低时,强酸性环境抑制了去离子交换纤维上的吸附活性基团,而

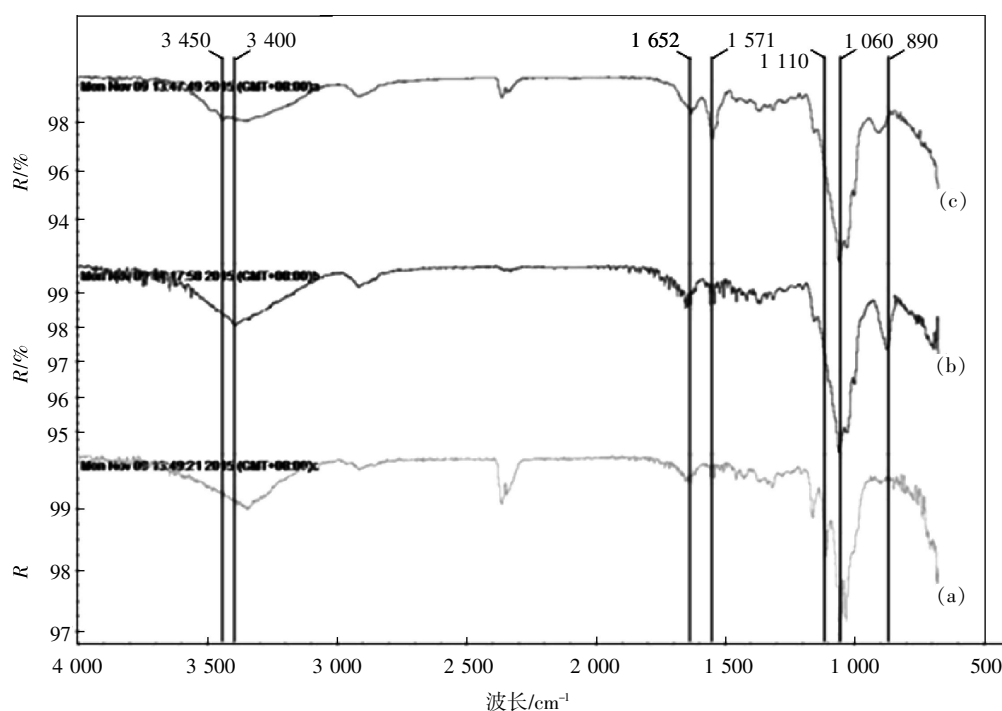


图3 不同纤维素红外光谱图。(a)碱化棉纤维;(b)环氧棉纤维;(c)离子交换纤维

Fig.3 IR spectra of different cellulose. (a)Alkaline cotton fiber; (b)Epoxy cotton fiber; (c)Ion exchange fiber

导致吸附效果不理想,当 pH 过高时,溶液未能提供其吸附的酸性环境,且当 pH 超过 4 时, $\text{Cu}^{2+}$ 将会以沉淀析出,pH 接近 6 时, $\text{Cu}^{2+}$ 几乎完全沉淀.因此,本试验适宜在酸性条件下吸附,且最佳吸附 pH 为 3~4.

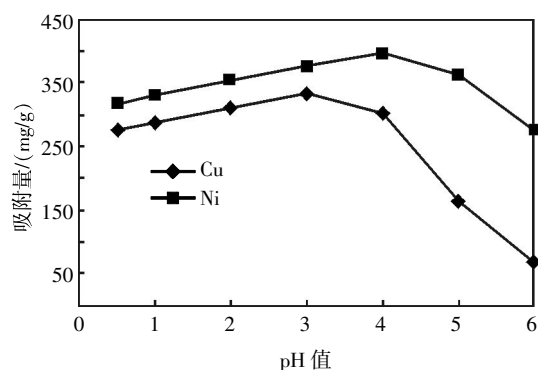


图 4 pH 对铜、镍吸附量的影响

Fig.4 Effect of pH on the adsorption capacities of copper and nickel

## 2.4 温度对吸附效果的影响

在锥形瓶中加入预处理好的离子交换纤维(干重为 0.05 g),加入 40 mL 0.5 mg/mL 配制好的铜离子(或镍离子)溶液,调整溶液温度分别为 5、15、25、35、45、50、55、65  $^{\circ}\text{C}$ ,在 pH 为 3 的条件下吸附 1h,其结果如图 5 所示.

由图 5 可知,当溶液温度小于 35  $^{\circ}\text{C}$ 时,离子交换纤维对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附量随温度的增加而增加;当溶液温度大于 35  $^{\circ}\text{C}$ 时,离子交换纤维对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附量随温度的增加而降低.可能原因是,温度过高对离子交换纤维吸附基团造成破坏,影响吸附性能.因此,综合考虑,本试验的最佳吸附温度为 35  $^{\circ}\text{C}$ .

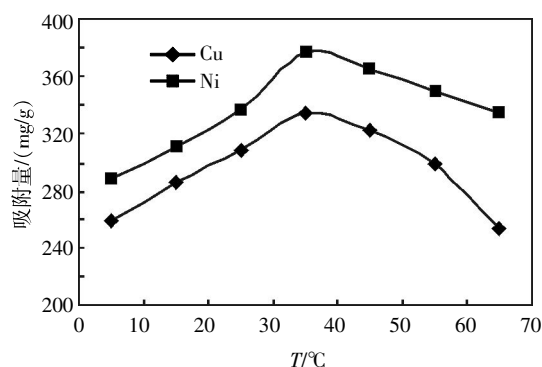


图 5 温度对铜、镍吸附量的影响

Fig.5 Effect of temperature on the adsorption capacities of copper and nickel

## 2.5 时间对吸附效果的影响

在锥形瓶中加入预处理好的离子交换纤维,

加入 40 mL 0.5 mg/mL 配制好的铜离子(或镍离子)溶液,调整溶液温度为 35  $^{\circ}\text{C}$ ,在 pH 为 3 的条件下分别吸附 10、20、40、60、80、100 min,其结果如图 6 所示.

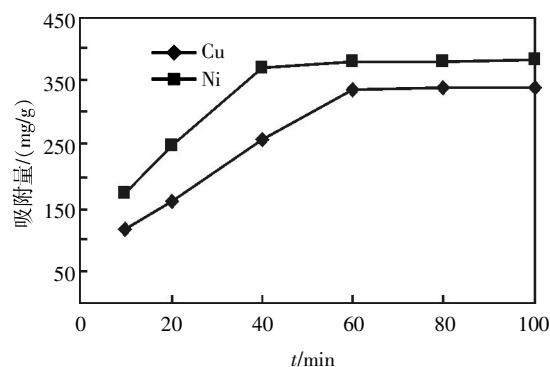


图 6 时间对铜、镍吸附量的影响

Fig.6 Effect of time on the adsorption capacities of copper and nickel

由图 6 可知,随着时间的增加,离子交换纤维对  $\text{Cu}^{2+}$ 或  $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附量也增加,但一定时间后趋向于平衡.当吸附时间大于 40 min 时,  $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附量趋于平衡,当吸附时间大于 60 min 时,  $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附量也趋于平衡.可能原因是,吸附初期,由于离子交换纤维上活性基团多,吸附容量大,所以对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附量也增加,当达到一定吸附量后,由于离子交换纤维上活性基团的吸附倾向于饱和,所以吸附量也不再增加.因此,本试验的最佳吸附时间为 60 min.

## 2.6 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 的初始浓度对吸附效果的影响

在锥形瓶中加入预处理好的离子交换纤维,分别加入 40 mL 质量分数 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 mg/mL 的铜离子(或镍离子)溶液,调整溶液温度为 35  $^{\circ}\text{C}$ ,在 pH 为 3 的条件下吸附 1 h,其结果如图 7 所示.

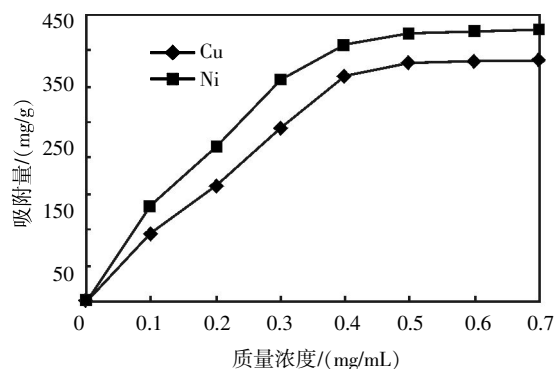


图 7 初始浓度对铜、镍吸附量的影响

Fig.7 Effect of initial concentration on the adsorption capacities of copper and nickel

由图 7 可知,该离子交换纤维对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  都有较好的吸附效果,在相同条件下,该离子交换纤维对  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附曲线始终位于  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附曲线之上.随着金属离子浓度的增加,离子交换纤维对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的吸附量也增加,但一定时间后趋向于平衡,离子交换纤维对  $\text{Cu}^{2+}$  的饱和吸附量约为 336.4 mg/g,对  $\text{Ni}^{2+}$  的饱和吸附量约为 379.2 mg/g.

### 3 反应动力学研究

#### 3.1 离子交换纤维对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附动力学研究

选择离子交换纤维吸附  $\text{Cu}^{2+}$  为研究对象,由图 8 可知,当时间小于 60 min 时,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量迅速增加,随后逐渐减缓,60 min 后趋于平衡.对实验数据采用准二级动力学方程  $t/q_t = 1/(kq_e^2) + t/q_e$  拟合(见图 9),采用  $t$  对  $t/q_t$  作图,拟合线性相关性  $R$  达到 0.99 以上,由图 8 可知,吸附速率常数  $K_{\text{Cu}^{2+}} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ .

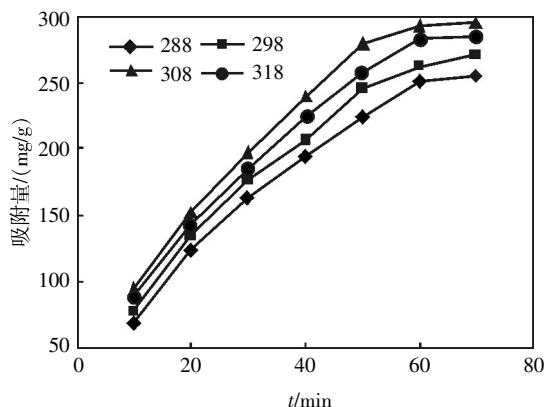


图 8 不同温度和吸附时间下离子交换纤维对铜的吸附量  
Fig.8 Adsorption capacity of copper on ion exchange fiber at different temperatures and times

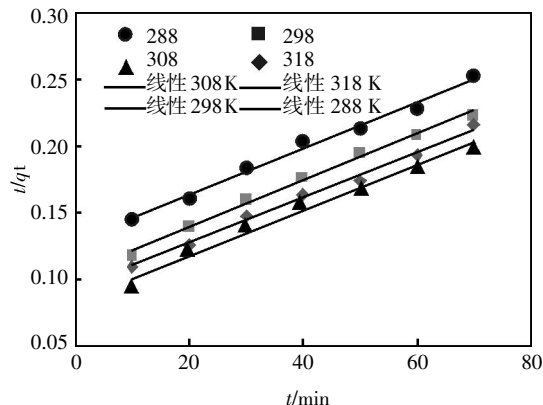


图 9 铜的吸附准二级动力学方程拟合  
Fig.9 Pseudo second order kinetics equation of the absorption of copper

#### 3.2 离子交换纤维对 $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附动力学研究

选择离子交换纤维吸附  $\text{Ni}^{2+}$  为研究对象,由图 10 可知,当时间小于 60 min 时,  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附量迅速增加,随后逐渐减缓,60 min 后趋于平衡.对实验数据采用准二级动力学方程  $t/q_t = 1/(kq_e^2) + t/q_e$  拟合(见图 11),拟合线性相关性  $R$  达到 0.99 以上,吸附速率常数  $K_{\text{Ni}^{2+}} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ .

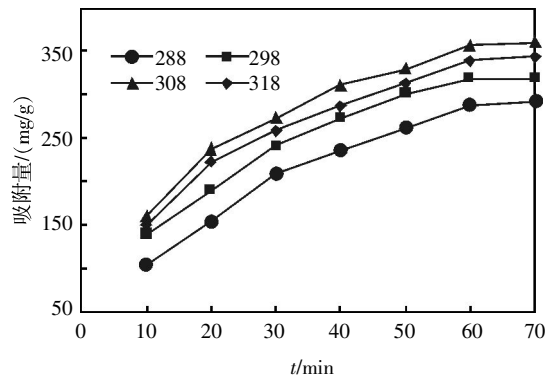


图 10 不同温度和吸附时间下离子交换纤维对镍的吸附量  
Fig.10 Adsorption capacities of nickel on ion exchange fiber at different temperatures and times

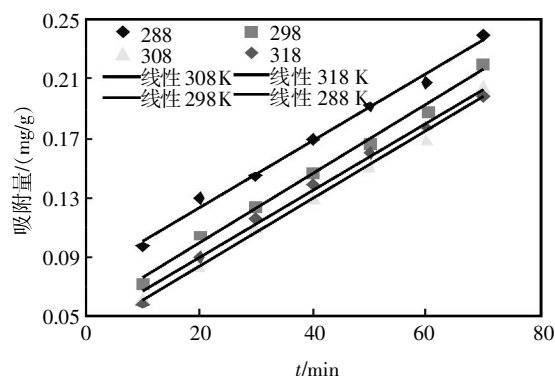


图 11 镍的吸附准二级动力学方程拟合  
Fig.11 Pseudo second order kinetics equation of nickel absorption

## 4 结 语

1) 该试验针对新型离子交换纤维对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附效果分析发现,在温度为 35  $^{\circ}\text{C}$ 、pH 为 3~4,吸附时间为 1 h 时,该离子交换纤维对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  有较好的吸附效果,对  $\text{Cu}^{2+}$  的饱和吸附量约为 337.3 mg/g,对  $\text{Ni}^{2+}$  的饱和吸附量约为 396.9 mg/g.

2) 在相同条件下,该离子交换纤维对  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附效果要好于对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附效果.

3) 该新型离子交换纤维对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附符合二级动力学方程  $t/q_t = 1/(kq_e^2) + t/q_e$ , 其吸附速率常数  $K_{\text{Cu}^{2+}} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ,  $K_{\text{Ni}^{2+}} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ .

## 致 谢

感谢武汉工程大学化学与环境工程学院余训民老师课题组其他成员的帮助和支持!感谢武汉工程大学测试中心的支持!

## 参考文献:

- [1] 胡翔,陈建峰,李春喜.电镀废水处理技术研究现状及展望[J].新技术新工艺,2008(12):5-9.  
HU Xiang, CHEN Jian-feng, LI Chun-xi. Present status and Prospect of research on electroplating wastewater treatment technology[J]. New Technology & New Process, 2008(12):5-9. (in Chinese)
- [2] 王亚东,张林生.电镀废水处理技术的研究进展[J].安全与环境工程,2008,15(3):69-72.  
WEANG Ya-dong, ZHANG Lin-sheng. Research progress of electroplating waste water treatment technology [J]. Safety & Environmental Engineering, 2008, 15(3): 69-72. (in Chinese)
- [3] 肖静晶.电镀废水中铜、镍的回收技术研究[D].长沙:中南大学化学化工学院,2012.  
XIAO Jing-jin. Study on the recovery technology of copper and nickel in electroplating waste water [D]. Changsha: Central South University College of Chemical Engineering, 2012. (in Chinese)
- [4] 金虹,余训民,关洪亮.SI-2 树脂对镍离子的静态吸附动力学[J].武汉工程大学学报,2015,37(5):41-45.  
JIN Hong, YU Xun-ming, GUNA Hong-liang. Static adsorption kinetics of nickel ions on SI-2 resin [J]. Wuhan Inst Tech, 2015, 37(5):41-45. (in Chinese)
- [5] 王亮.电镀铜镍废水化学处理工艺的优化研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学市政环境工程学院,2014.  
WANG Liang. Optimization of electroless copper plating wastewater treatment process [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology Municipal Environmental Engineering College, 2014. (in Chinese)
- [6] 黄其祥,胡衍华,徐凑友,等.电镀废水处理技术研究现状及展望[J].广东化工,2010,37(4):128-130.  
HUANG Qi-xiang, HU Yan-hua, XU Cou-you, et al. Present status and Prospect of research on electroplating wastewater treatment technology [J]. Guangdong Chemical Industry, 2010, 37(4):128-130. (in Chinese)
- [7] 宋艳阳,原思国,周从章.弱酸离子交换纤维对含镍废水的吸附性能研究[J].功能材料,2012,15(43):2014-2017.  
SONG Yan-yang, YUAN Si-guo, ZHOU Cong-zhang. Study on Adsorption Properties of acid ion exchange fiber for nickel containing waste water [J]. Functional Material. 2012, 15(43):2014-2017. (in Chinese)
- [8] 梁志宏,原思国,刘清,等.羧酸钠型离子交换纤维对Cu<sup>2+</sup>的吸附性能研究[J].合成纤维工业,2007,30(3):33-35.  
LIAN Zhi-hong, YUAN Si-guo, LIU Qing, et al. Study on Adsorption Properties of Cu<sup>2+</sup> by sodium carboxylate type ion exchange fiber [J]. Synthetic Fiber Industry, 2007, 30(3): 33-35. (in Chinese)

## Adsorption process and kinetics of copper and nickel on a novel ion exchange fiber

YU Xun-ming, ZHANG Lu, WANG-Shu-zhi, GUAN Hong-liang

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** To treat the copper and nickel in electroplating wastewater, we prepared a new ion exchange fiber by grafting copolymerization of diethylenetriamine using cotton fiber as raw materials. The morphology and structure of the samples were characterized by the scanning electron microscope and infrared spectrometer, and the absorption efficiencies of copper and nickel on ion exchange fiber in electroplating wastewater were studied at different times, temperatures and pH values. Result shows that the new ion exchange fiber contains a large number of amino groups, which has better adsorption efficiency to copper and nickel at 35 °C, pH 3-4, the adsorption time of 1 h, and the saturated adsorption capacities of copper and nickel reach 337.3 mg/g and 396.9 mg/g, respectively. The adsorption kinetics of copper and nickel follow pseudo-second order kinetics equations, the adsorption constant (K) of copper and nickel are  $2.8 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$  and  $1.3 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ , respectively. The study provides a theoretical basis for safe treatment of copper and nickel in electroplating wastewater.

**Keywords:** ion exchange fiber; electroplating wastewater; adsorption; kinetics

本文编辑:张 瑞