

改性棉纤维中的铜离子吸附性能研究

孙 燕,任学勤,陈 莉,张永涛

(西安工程大学 纺织与材料学院,陕西 西安 710048)

摘要:分别用丙酮(20%)、丙酮-氢氧化钠、丙酮-柠檬酸和低温等离子体改性工艺对棉纤维进行处理,用改性后的棉纤维吸附溶液中的铜离子,探讨了吸附剂投加量、pH值、溶液初始浓度等对吸附性能的影响。结果表明,在中性条件下,采用丙酮-氢氧化钠溶液改性的棉纤维吸附效果最好,最佳吸附条件为吸附剂投加量 0.15 g/25 ml,吸附时间 2.5 h;在酸性条件下,采用丙酮-柠檬酸改性的棉纤维的吸附率最高。

关键词:改性棉纤维;吸附性能;铜离子

中图分类号:TS190.92

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2015)03-0015-03

目前,去除废水中重金属离子的方法有很多,吸附是其中最有效也是使用最广泛的方法之一。活性炭作为传统吸附剂吸附废水中的重金属离子^[1],吸附能力强、去除率高,但成本较高,处理的水质也达不到国标要求,所以研究者们都致力于研究一种较经济的高效吸附剂。利用天然高分子材料制备高效吸附剂的研究越来越受到人们的关注^[2-4],将纤维素纤维用于吸附溶液中的金属离子,一方面是因为其多孔的物理结构和较大的比表面积可与金属离子发生物理吸附;另一方面由于其含有较多的亲水性基团,如-OH等,可通过离子交换和螯合等方式吸附金属离子^[5-7]。但是原生态的天然纤维吸附能力并不强,需要进行一些改性处理。实验将棉纤维进行改性处理后作为吸附剂,将不同改性工艺处理的棉纤维对铜离子的吸附性能作对比,研究了铜离子初始浓度、溶液 pH 值、吸附剂投加量等工艺参数对吸附性能的影响,最终得出最佳改性方法和吸附工艺。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:棉纤维; **药品:**丙酮、氢氧化钠、柠檬酸、硫酸铜、碳酸钠(均为分析纯,天津市富宇精细化工有限公司)。

仪器:JJ-1型精密增力电动搅拌机(上海浦东物理光学仪器厂),YHW1102型远红外线干燥箱(天津实验仪器厂),HX203T型电子天平(浙江省慈溪市天车衡器厂),722型可见光分光光度计、KL-009(1)型pH计数显笔(上海菁华科技仪器有限公司),SY-DT02型

低温等离子体处理仪(苏州市奥普斯等离子体科技有限公司)。

1.2 空白实验工艺

将 20 g 棉纤维洗净晾干,在干燥箱中 60 °C 条件下烘干,再将棉纤维用剪刀剪碎,储存备用。

1.3 改性工艺

丙酮改性工艺:将 5 g 棉纤维投入 750 ml、20% 的丙酮溶液中,搅拌 2 h,过滤,水洗至无色,60 °C 条件下烘干。

丙酮-氢氧化钠改性工艺:将 5 g 棉纤维先按照丙酮改性工艺处理,然后投入到 200 ml、0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中,搅拌 2.5 h,过滤,投入到 200 ml 清水中继续搅拌 30 min,室温下水洗至中性,55 °C 条件下烘干。

丙酮-柠檬酸改性工艺:将 5 g 棉纤维先按照丙酮改性工艺处理,然后投入到 100 ml、0.6 mol/L 的柠檬酸溶液中,25 °C 下搅拌 2 h,过滤,室温下水洗至中性,55 °C 条件下烘干。

低温等离子体改性工艺:将 5 g 棉纤维在低温等离子体处理仪的功率为 60 W,气压 30 Pa 条件下处理 2 min。

1.4 浓度-吸光度标准曲线的绘制

用移液器准确量取浓度分别为 0.02、0.04、0.06、0.08 和 0.1 mol/L 的硫酸铜标准溶液,利用分光光度计在最大吸收波长 456 nm 处测量各个标准液的吸光度,绘制出浓度-吸光度标准曲线,如图 1 所示。

1.5 吸附率和吸附量的测定

室温条件下,用已知浓度的硫酸铜溶液和吸附剂做吸附实验,待吸附平衡后过滤,取上清液,在其最大吸收波长下测量吸光度,根据标准曲线得出对应的浓度,由吸附前后的浓度差求出吸附量的大小,吸附率按

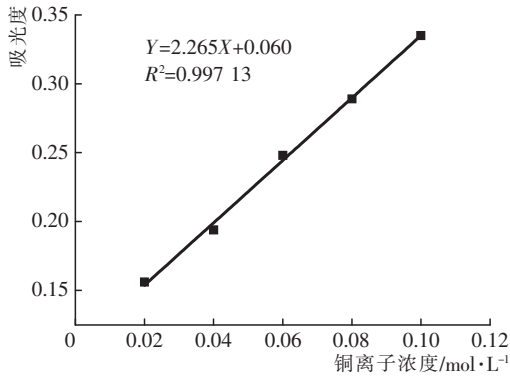


图1 浓度-吸光度标准曲线

公式(1),吸附量按公式(2)进行计算:

$$W(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

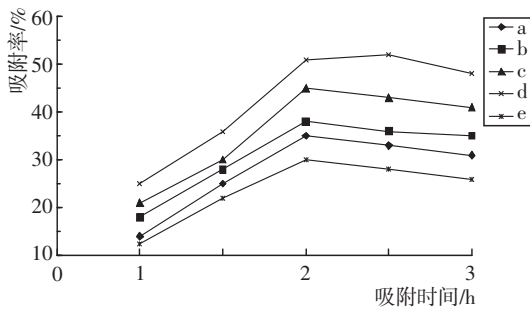
$$q(\text{mg/g}) = \frac{(C_i - C_f) \times V \times 63.5}{m} \times 1000 \quad (2)$$

式中 W 为吸附率(%); q 为铜离子的吸附量(mg/g); C_i 为铜离子的起始溶液浓度(mol/L); C_f 为铜离子的最终溶液浓度(mol/L); V 为铜离子溶液的体积(L); m 为吸附剂的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 不同改性方法对吸附性能的影响

室温称取未处理的和经过4种改性方法处理的棉纤维各0.05g,依次放入1~5号烧杯中,加入25ml、0.08mol/L的硫酸铜溶液,静置吸附,分别在1、1.5、2、2.5和3h时取出棉纤维吸附剂,吸取上层清液测其吸光度,在标准曲线中查出其对应的浓度。吸附结果如图2所示。



注:e为未经改性棉纤维;a为经低温等离子体改性;b为经丙酮-柠檬酸改性;c为经丙酮改性;d为经丙酮-氢氧化钠溶液改性;铜离子溶液pH=7。

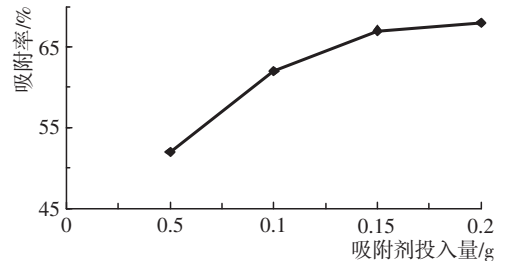
图2 不同改性方法对棉纤维吸附性能的影响

从图2可知棉纤维对铜离子的整个吸附过程可分为三个阶段,即开始吸附阶段(1~1.5h)、快速吸附阶

段(1.5~2h)和吸附平衡阶段。吸附率随时间逐渐增大,达到极值后吸附率随时间的增加反而稍有下降。这是由于吸附过程主要发生在棉纤维的表面,开始阶段棉纤维表面有大量的孔隙和羟基,铜离子很容易进入孔隙被吸附,随着孔隙的大小和羟基数量的不断减少,铜离子通过孔隙的阻力逐渐增大,吸附速度减慢,吸附率随着时间缓慢增加,直至吸附平衡,随后部分被吸附的铜离子由于吸附力和浓度差等因素又从棉纤维上解吸下来,所以最佳吸附时间为2.5h。纵向比较发现,改性棉纤维的吸附效果均比未改性的好,其中的吸附率最大。这是由于丙酮-氢氧化钠工艺改性的棉纤维除了一般的吸附外,纤维素分子上结合的钠离子与铜离子之间发生了离子交换。

2.2 吸附剂投加量对吸附性能的影响

常温下分别称取丙酮-氢氧化钠工艺改性的棉纤维0.05、0.10、0.15、0.20g投入至25ml、0.08mol/L的铜离子溶液中,室温下静置吸附2.5h,根据上述同种方法测得其吸附率如下图3所示。



注:铜离子溶液pH=7。

图3 吸附剂投加量对吸附性能的影响

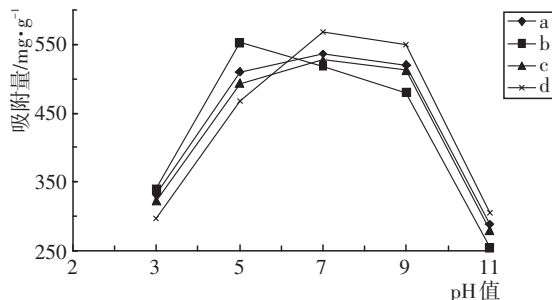
理论上讲吸附剂投加量越多吸附效率就会越高,从图3中可看出曲线也基本符合这一理论,但随着吸附剂用量的增加,吸附率增长的幅度越来越小,在用量为0.15g/25ml时,吸附率已基本趋于稳定,这是因为吸附剂量增加的同时也增加了吸附位点的数目,使得对铜离子的吸附率增大,但铜离子溶液浓度减小使得扩散速度减慢,吸附幅度减小甚至趋于零。所以0.15g/25ml为吸附剂的最佳使用量,既能有效吸附铜离子,也能降低成本。

2.3 pH值对吸附性能的影响

分别称取经过4种方法改性的棉纤维1.5g,依次放入pH值为3、5、7、9的25ml、0.08mol/L的铜离子溶液中,室温下静置吸附2.5h,测各自的吸附量,结果如图4所示。

从图4可看出,pH值对棉纤维吸附性能的影响较明显,随着pH值的增大,铜离子的吸附量都逐渐增大,pH

值大于7后吸附量又迅速下降。这是由于pH值偏低时棉纤维结构会遭到破坏, H^+ 也会与铜离子会发生竞争吸附, 吸附量较低; pH值偏高时, 棉纤维表面占据了较多的负电荷, 吸附量提高。但pH值偏高, 铜离子会生成氢氧化铜沉淀, 使吸附无法继续进行, 吸附量急剧下降。当溶液呈中性或弱碱性的条件下, 丙酮-氢氧化钠工艺改性棉纤维的吸附量达到最大。在溶液显弱酸性时, 经丙酮-柠檬酸改性的棉纤维吸附效果最好。

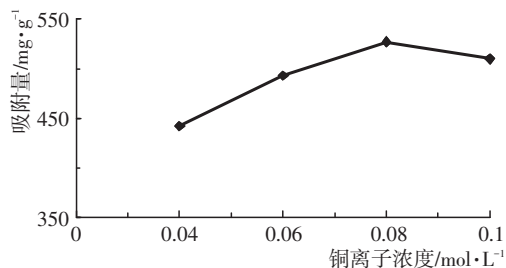


注: a 为经低温等离子体改性; b 为经丙酮-柠檬酸改性; c 为经丙酮改性; d 为经丙酮-氢氧化钠溶液改性。

图4 pH值对棉纤维吸附性能的影响

2.4 初始浓度对吸附性能的影响

分别称取丙酮-氢氧化钠工艺改性棉纤维 0.15 g, 依次投入到放有 0.04、0.06、0.08 和 0.1 mol/L 铜离子溶液中。室温下静置吸附 2.5 h, 测各自的吸附量, 结果如图 5 所示。



注: 溶液 pH=7

图5 溶液的初始浓度对棉纤维吸附性能的影响

从图 5 可看出, 随着初始铜离子浓度的增大, 吸附量上升, 这是因为一定量的吸附剂的吸附位点是一定的, 当铜离子溶液的质量浓度较低时, 大量的铜离子被迅速吸附在吸附剂表面, 而当溶液中的铜离子浓度增大到一定程度时, 吸附剂表面的吸附位点达到饱和, 剩余的铜离子不能被吸附, 以水合离子的形式存在于溶液中, 吸附量反而降低。由此可知, 棉纤维适合处理浓度 0.08 mol/L 左右的金属废水, 此时效率最高。

3 结论

(1) 通过改性的方法可明显提高棉纤维吸附铜离子的能力。

(2) 最佳吸附条件为在 pH 值呈中性或弱碱性时, 选用丙酮和 NaOH 共同改性, 吸附剂投入量为 0.15 g/25 ml, 铜离子浓度为 0.08 mol/L, 吸附时间 2.5 h; 当 pH 值在 6 附近时, 采用丙酮-柠檬酸对棉纤维进行改性效果最佳。

参考文献:

- [1] 杨 骏, 秦涨峰, 陈戎戎. 活性炭吸附水中铅离子的动态研究[J]. 环境科学, 1997, 16(5): 423-427.
- [2] 王 岚, 杜 郑. 生物吸附剂及其应用[J]. 江苏工业学院学报, 2006, 18(3): 61-64.
- [3] 李 春, 魏玉君, 黄 俊. 膜分离技术在印染废水中的应用[J]. 纺织科技进展, 2009, (4): 19-20.
- [4] 曲荣君, 孙向荣, 王春华, 等. 纤维素基吸附剂的研究进展[J]. 林产化学与工业, 2004, (3): 1 024-1 061.
- [5] 赵 莹, 李 淳, 任 亮. 低温等离子体改性对亚麻染色性能的影响[J]. 纺织科技进展, 2007, (4): 68-70.
- [6] 李芳清, 许剑平. 改性桂圆壳吸附废水中的 Zn^{2+} [J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 2011, 34(4): 384-386.
- [7] 刘智峰, 李 旭. 改性花生壳吸附废水中 $Cr(VI)$ 条件的优选试验[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(29): 16 498-16 500.

Study on the Adsorption Performance of Modified Cotton Fiber for Cu^{2+}

SUN Yan, REN Xue-qin, CHEN Li, ZHANG Yong-tao

(School of Textile & Materials, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The cotton fibers treated with acetone(20%), acetone-NaOH, acetone-citric acid and low-temperature plasma respectively were used to adsorb the copper ions in solution. The adsorbent dosage, pH value and initial concentration were studied. The results showed that under neutral conditions, the adsorption performance of cotton fiber treated by acetone-sodium hydroxide solution was the best. The optimum adsorption conditions were adsorbent dosage of 0.15 g/25 ml and adsorption time of 2.5 h. While the cotton fibers modified with acetone-citric acid had the highest adsorption rate under the acidic conditions.

Key words: modified cotton fiber; adsorption property; copper ion