

ZH型重金属螯合纤维对水溶液中 Sr^{2+} 的吸附行为

周琳^{1,2}, 董发勤², 张伟^{3,4}, 周磊^{2,5}, 霍婷婷^{2,5}, 聂小琴⁶, 周嘉琪¹, 谢陶玲¹

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川绵阳 621010; 2. 西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川绵阳 621010; 3. 西南科技大学分析测试中心, 四川绵阳 621010; 4. 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川绵阳 621900; 5. 西南科技大学环境与资源学院, 四川绵阳 621010; 6. 西南科技大学核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川绵阳 621010)

摘要: 研究了ZH型重金属螯合纤维对水溶液中 Sr^{2+} 的吸附行为, 考察了pH值、纤维加入量、 Sr^{2+} 初始浓度、作用时间等对吸附行为的影响, 并采用SEM、EDS和FTIR等现代分析测试手段探讨了ZH型重金属螯合纤维对 Sr^{2+} 的吸附机制。结果表明, 在pH值为7.0、纤维加入量为2.0 g/L、 Sr^{2+} 初始质量浓度为50 mg/L的条件下, 纤维对 Sr^{2+} 的吸附在4 h左右基本达到平衡。实验条件下ZH型重金属螯合纤维对 Sr^{2+} 的最大吸附量可达26.22 mg/g。等温吸附拟合结果表明, ZH型重金属螯合纤维对 Sr^{2+} 的吸附可能是以单分子层为主的单分子层和多分子层吸附共同作用的结果。纤维对 Sr^{2+} 的动力学吸附过程符合准二级动力学模型。红外光谱分析表明 Sr^{2+} 与纤维上 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 等基团进行配位络合从而吸附在纤维表面, $-\text{CH}_2-$ 和 $\text{C}=\text{CH}_2$ 等基团参与此吸附过程。能谱分析表明 Sr^{2+} 与纤维上 Na^+ 和 Ca^{2+} 还存在着离子交换作用。

关键词: ZH型重金属螯合纤维; 吸附; Sr^{2+} ; 等温吸附; 机制

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)04-0679-08

Adsorption behavior of Sr^{2+} by ZH heavy metal chelating fiber in aqueous solution

ZHOU Lin^{1,2}, DONG Fa-qin², ZHANG Wei^{3,4}, ZHOU Lei^{2,5}, HUO Ting-ting^{2,5}, NIE Xiao-qin⁶,
ZHOU Jia-qi¹ and XIE Tao-ling¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 3. Analytical and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 4. Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China; 5. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 6. Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The adsorption of strontium from aqueous solution with heavy metal chelate fiber was studied. The effects of several experimental parameters such as pH, dosage, temperature, contact time and initial concentration of strontium on adsorption efficiency of strontium were investigated. The adsorption mechanism of strontium ions by ZH heavy metal chelating fiber was discussed by contemporary analytical testing methods such as SEM, SEM-EDS and FTIR analysis. The results indicated that, under the conditions pH = 7.0, biomass dose = 2.0 g/L, the initial con-

收稿日期: 2017-08-31; 接受日期: 2018-04-06

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(“973”计划)项目(2014CB846003); 四川省教育厅科技项目(17ZB0445); 国家自然科学基金项目(41602033)

作者简介: 周琳(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 对污染废水中放射性核素的处理研究, E-mail: 504326775@qq.com; 通讯作者: 董发勤(1963-), E-mail: fqdong@swust.edu.cn

centration of strontium ions = 50.0 mg/L, and adsorption time = 4 h, the fibers exhibited the best biosorption capacities. The biosorption equilibrium indicated that the process was mainly based on monolayer adsorption combined with multi-molecular layer adsorption. The results indicated that the maximum adsorption capacity of Sr^{2+} by ZH heavy metal chelating fiber was 26.22 mg/g. The equilibrium sorption capacity of strontium was determined from the Langmuir equation, and the dynamic adsorption process conformed to the secondary dynamic model. FTIR analysis found that Sr^{2+} was coordinated to $-\text{NH}_2$ and $-\text{COOH}$ on the surface of fibers, and $-\text{CH}_2-$ and $\text{C}=\text{CH}_2$ were involved in the adsorption. DES analysis indicated that there was ion exchange between Sr^{2+} and Na^+ , Ca^{2+} on fibers.

Key words: ZH heavy metal chelating fiber; adsorption; strontium ions; isotherm sorption; mechanism

Fund support: National Key Basic Research and Development Plan (“973” Plan) Project (2014CB846003); Scientific Research Fund of Sichuan Provincial Education Department (17ZB0445); Projects of the National Natural Science Foundation of China (41602033)

在核能发电过程中, ^{235}U 和 ^{239}Pu 核裂变产生的放射性锶(^{90}Sr 和 ^{89}Sr)广泛存在于放射性废水中。2011年日本福岛核电站在爆炸后,排放出大量含锶的放射性废水,其中 ^{90}Sr 浓度超过法定浓度标准约300万倍。放射性锶毒性很高,作为 β 射线辐射源的 ^{90}Sr 放射性持久,半衰期长达28.9年,易诱发人体病变(骆欣,2014)。当 ^{90}Sr 进入骨组织后,会蓄积于靠近骨髓腔的无机质中,进而辐射骨髓,可诱发白血病和骨肉瘤(Rahman *et al.*, 2010)。非放射性锶虽然毒性较低,但由于锶在体内的代谢与钙极为相似,锶过多时,骨组织中的钙化过程受到严重抑制,会出现自发性骨折以及弥散性骨质疏松。因此,安全、高效去除放射性废水中的锶是近年来研究的热点。

目前,放射性废液中核素的处理方法主要有化学沉淀法、离子交换法、膜技术和生物法(Tan *et al.*, 2010; Younjin *et al.*, 2010; 张伟等, 2015; 汪萍等, 2016)等,这些方法都不同程度地存在成本高、去除效率低或二次污染严重等问题。相对而言,吸附法是近年来提及较多且经济有效的去除方法(Sepehrian *et al.*, 2010)。在众多吸附剂中,螯合纤维以其比表面积大、螯合基团多样、易洗脱、成本低廉且易回收可反复利用等优点,受到研究者的关注。

螯合纤维对重金属离子具有很好的吸附作用(Fu and Wang, 2011; Wang *et al.*, 2012; Bozkaya *et al.*, 2012),因此被广泛应用于重金属元素及部分放射性元素的分离回收中(Hong *et al.*, 2010; 尹兴荣等, 2011; 孙耀冉等, 2012,)。例如,Young等(2011)研发制备出一种新型螯合纤维,对水溶液中重金属铬的去除率高达100%,对铜也有较强的吸附作用;王兴慧(2013)的研究指出偕胺肟基类螯合纤

维可以选择性地与铀离子螯合形成配合物,被认为是从海水提铀的最佳材料。螯合纤维表面基团与不同金属离子以配位键结合,可形成不同的具有稳定结构的金属多元螯合物。不同类型螯合纤维对金属离子的选择性和吸附量及其吸附所需的环境条件也不相同。因此,研究不同类型纤维对重金属离子及放射性核素的吸附具有重要意义。

本文选取一种由蚕丝改性获得的ZH型重金属螯合纤维作为吸附剂,从宏观吸附条件的考察到微观吸附机理的探讨,系统研究了ZH型重金属螯合纤维对锶的去除机理,为螯合纤维吸附处理含锶废水的应用提供基础数据支撑,为处理高放射性核素的相关研究及不同环境中用于处理重金属及放射性核素的纤维种类选择提供必要的参考。

1 实验

1.1 实验材料与仪器

本实验采用的ZH型重金属螯合纤维是一种新型吸附材料,由桂林奥尼斯特节能环保科技有限责任公司提供。该吸附纤维材料含羧基、氨基、羟基等活性基团,不仅对Hg、Pb、Cd、Cr、Cu、As等重金属离子具有选择性吸附,在高背景碱金属和碱土金属离子浓度下也可去除水中的多种微量重金属,达到深度处理效果。

试剂 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 HNO_3 、 NaOH 均为分析纯。

主要仪器有电感耦合等离子体发射光谱仪(iCAP6500型,美国ThermoFisher公司)、场发射扫描电子显微镜(Ultra 55型,德国蔡司仪器公司)、傅立叶变换红外光谱仪(Spectrum One型,美国PE仪

器公司)、恒温振荡器(DQHZ-2001B, 太仓市华美生化仪器厂)、电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A, 上海精宏实验设备有限公司)、精密 pH 计(PHS-3C, 上海精密科学仪器有限公司)、电子天平(TP-114, 丹佛仪器(北京)有限公司)。

1.2 实验方法

称取 2.420 0 g 的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 用去离子水溶解后定容于 1 000 mL 容量瓶中, 得到浓度为 1 000 mg/L 的 Sr^{2+} 储备液, 使用时根据实验需要按比例稀释成不同浓度的镉溶液。用 0.1 mol/L 的稀 HNO_3 与 NaOH 调节溶液 pH 值。

移取 100 mL 一定浓度的镉溶液加入锥形瓶中, 调节 pH 值至实验条件, 加入一定量的 ZH 型重金属螯合纤维后, 置于恒温振荡器(150 r/min, 30℃)中振荡反应一段时间后取样过滤, 收集上清液利用 ICP-OES 测定残余 Sr^{2+} 质量浓度; 收集反应后纤维, 于 60℃ 条件下干燥 12 h 后, 保存备用。

1.3 吸附量与去除率的计算

吸附量 q (mg/g) 和去除率 n (%) 可用下式表示:

$$q = (C_0 - C_t) / M \quad (1)$$

$$n = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_0 为溶液中 Sr^{2+} 初始质量浓度 (mg/L), C_t 为反应 t 时刻溶液中 Sr^{2+} 质量浓度 (mg/L), M 为 ZH 型重金属螯合吸附纤维干基含量 (g/L)。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对 ZH 型重金属螯合纤维去除 Sr^{2+} 的影响

溶液 pH 值不同, 纤维表面功能基团质子化程度也会随之发生变化, 这不仅会影响纤维的表面电荷状态, 还会影响溶液中金属离子的存在形式 (Hajiaghbabaei *et al.*, 2017)。本文考察了 pH 值为 2.0 ~ 10.0 时, ZH 型重金属螯合纤维对 Sr^{2+} 的去除情况。如图 1 所示, 在 Sr^{2+} 初始浓度为 100.0 mg/L、纤维质量浓度为 2.0 g/L、作用时间为 6 h 的实验条件下, pH = 2.0 时, 吸附量较低, 只有 3.76 mg/g; 当 $2.0 < \text{pH} \leq 5.0$ 时, 吸附量和去除率呈现逐渐急剧上升的趋势; 在 $5.0 < \text{pH} \leq 7.0$ 吸附量和去除率的上升趋势变缓; pH = 7.0 时, 去除率和吸附量达到最大值 (分别为 31% 和 16.94 mg/g); pH > 7.0, 吸附量出现小幅下降, 但总体上相差不大。实验结果说明在较宽的 pH 值范围内 (5.0 ~ 10.0), ZH 型重金属螯合

纤维对 Sr^{2+} 都有着较高的吸附容量。

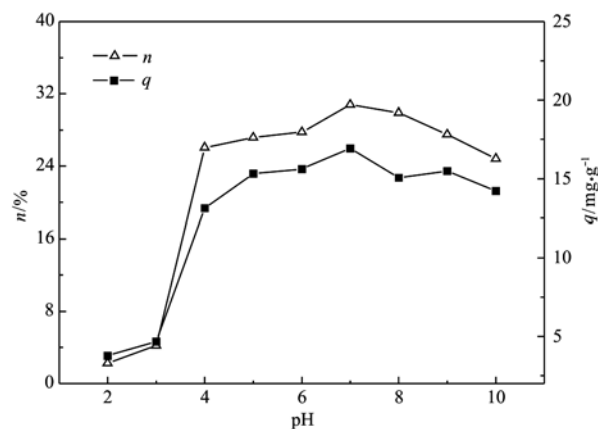


图1 pH 值对 ZH 型重金属螯合纤维去除 Sr^{2+} 的影响

Fig. 1 Effect of pH values on removal of Sr^{2+} by heavy metal chelating fiber

这一现象产生的原因可能是: 在酸性条件下, 纤维表面基团中的氮原子被质子化成为 NH_3^+ (汪滨等, 2016), 失去了与 Sr^{2+} 的配位能力; 此外, 羧酸基团是一种弱酸性基团, 在水中部分电离, 当溶液 pH 值较低时, 溶液中的 H^+ 浓度较高, 羧酸根负离子易与 H^+ 结合成羧酸, 使得吸附剂带负电荷量减少, 导致其对带正电的 Sr^{2+} 的吸附能力减弱, 因而去除率较低。当 pH 值逐渐增大时, 羧酸根负离子与 H^+ 结合减少, 纤维表面负电性增加, 纤维对 Sr^{2+} 的吸附能力增强, 因此吸附容量增加。随着 pH 值继续增大, 溶液中的 OH^- 增多, 干扰吸附剂上的官能团, 而导致吸附量出现小幅下降 (薛文平等, 2015)。本实验中最大的吸附容量出现在 pH 值为 7.0 时, 因此后续实验将 pH 值设为 7.0。

2.2 纤维加入量对 ZH 型重金属螯合纤维去除 Sr^{2+} 的影响

在处理重金属废水时, 吸附剂用量对吸附量和去除率有较大影响。图 2 显示了不同 ZH 型重金属螯合纤维加入量对吸附 Sr^{2+} 的影响。从图 2 中可看出, 在 Sr^{2+} 初始浓度为 100.0 mg/L、pH = 7.0、作用时间为 6 h 的实验条件下, 纤维加入量与去除率呈正相关关系。纤维加入量从 0.05 g/L 增大到 0.5 g/L 时, Sr^{2+} 的去除率从 10% 增加到 58%, 在此过程中, 吸附量则呈现下降的趋势。这是由于吸附剂加入量的增大, 导致吸附剂所提供的活性位点数目随之增多, Sr^{2+} 与活性位点结合的机率增大, 因此去除率亦随之增大; 但是溶液中 Sr^{2+} 总数恒定, 随着纤维加入

量的增加,单位质量纤维能够吸附到的离子数目减少,或由于部分吸附剂聚集导致空间位阻增大,暴露出来的有效活性位点数目减少,导致吸附量下降。

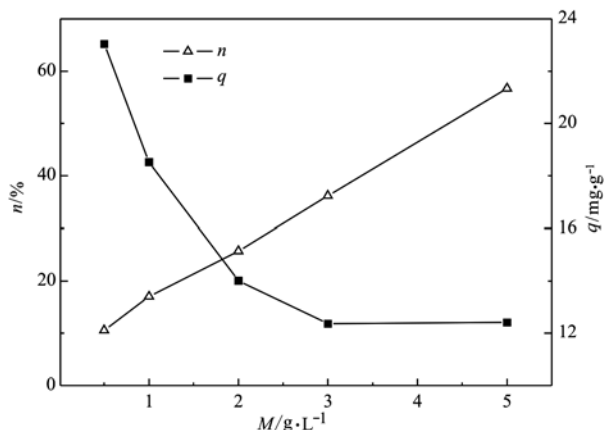


图2 纤维加入量对 Sr²⁺ 去除的影响

Fig. 2 Effects of fibers weight on removal of Sr²⁺

2.3 Sr²⁺ 初始浓度对 ZH 型重金属螯合纤维去除 Sr²⁺ 的影响

不同 Sr²⁺ 初始浓度对吸附效果的影响如图3所示。在纤维质量浓度为 2.0 g/L、pH = 7.0、作用时间为 6 h 的实验条件下,随着 Sr²⁺ 初始浓度从 7 mg/L 增加到 210 mg/L, ZH 型重金属螯合纤维 Sr²⁺ 去除率从 94% 下降到 22%, 吸附量则由 3.24 mg/g 增加到 26.22 mg/g, 而后轻微下降。这是因为,当溶液中吸附剂总量一定时,所提供的吸附位点数目保持不变,吸附未饱和时,增大 Sr²⁺ 浓度,吸附位点逐渐被结合,故吸附量逐渐提高;当 Sr²⁺ 增大到一定浓度时,吸附剂基本饱和,继续增大 Sr²⁺ 浓度,吸附量也不会

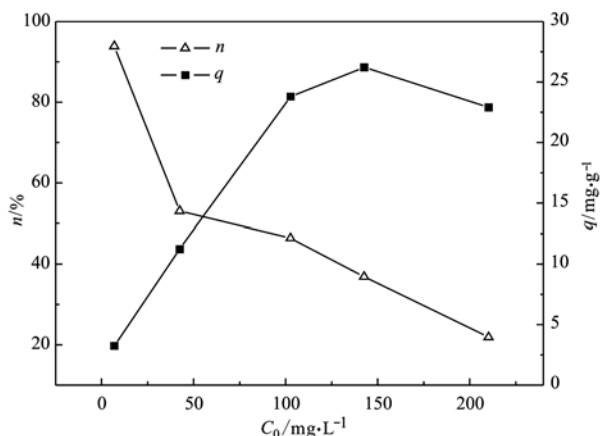


图3 Sr²⁺ 初始浓度对去除的影响

Fig. 3 Effects of initial Sr²⁺ concentrations on removal of Sr²⁺

出现明显提高。由于吸附是一个动态平衡的过程,在平衡中可能会释放一定的 Sr²⁺,进而导致吸附量略微下降。在反应过程中。由于吸附位点数目不变,当增大 Sr²⁺ 浓度,单位体积内未被吸附的 Sr²⁺ 量大幅度增加,故去除率显著下降。

2.4 时间对 ZH 型重金属螯合纤维去除 Sr²⁺ 的影响

实验考察了在 Sr²⁺ 初始浓度 50.0 mg/g、纤维质量浓度 2.0 g/L、pH = 7.0 条件下作用时间(0 ~ 48 h)对纤维吸附 Sr²⁺ 的影响,结果见图4。由图5可看出,纤维对 Sr²⁺ 吸附分为 2 个阶段:① 0 ~ 15 min 的快速吸附阶段,吸附量从 0 增加到 10.37 mg/g;② 15 min ~ 4 h 的慢速增长阶段,吸附量从 10.37 mg/g 增加到 10.83 mg/g,吸附基本达到平衡。

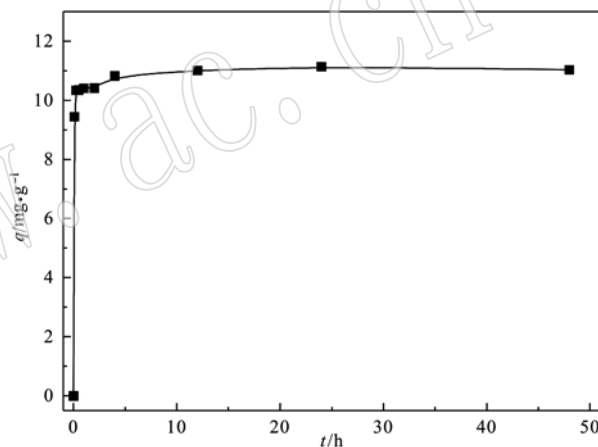


图4 时间对去除 Sr²⁺ 的影响

Fig. 4 Effects of time on removal of Sr²⁺

2.5 等温吸附分析

本文采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对实验数据进行拟合,进一步探究 ZH 型重金属螯合纤维对 Sr²⁺ 的等温吸附过程。

Langmuir 吸附等温模型基于单分子层吸附理论,假定吸附剂上的吸附位点是均匀分布且吸附能相同,被吸附的吸附质之间不相互影响。Freundlich 吸附等温方程是一个半经验方程,可以应用于各种非理想条件下的多分子层吸附和表面吸附。

Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程式分别见式(3)和式(4):

$$c_e/q_e = 1/q_{\max} b + c_e/q_{\max} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln \alpha + 1/k \cdot \ln c_e \quad (4)$$

式中 q_e 为平衡吸附量(mg/g), $q_{\max}$ 为理论饱和吸附量(mg/g), b 为吸附平衡常数(mg/L), c_e 为吸附平衡时溶液中剩余 Sr²⁺ 浓度(mg/L), α 为 Freundlich 容量系

数 $[\text{mg} \cdot \text{L}^{1/k} / (\text{g} \cdot \text{mg}^{1/k})]$; $1/k$ 为 Freundlich 强度系数。

将所得实验数据进行 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式拟合, 结果见图 5。由图 5 可见, Langmuir ($R^2 = 0.95799$) 和 Freundlich ($R^2 = 0.96806$) 吸附等温式拟合曲线均具有良好的线性关系。实验计算的 ZH 型重金属螯合纤维对锶的吸附量 $q_{\text{exp}} = 26.22 \text{ mg/g}$, 接近并稍大于理论计算的最大吸附量 $q_{\text{max}} =$

25.87 mg/g , 结合这一结果推测 ZH 型重金属螯合纤维对锶的吸附可能是以单分子层为主的单分子层和多分子层吸附共同作用的结果。Freundlich 吸附等温模型中, 平衡常数 $1/k < 0.5$ 时, 吸附过程比较困难, 而当 $2 < 1/k < 10$ 时, 吸附过程容易进行。此吸附过程拟合得到的 $1/k = 2.46383$, 说明此吸附过程比较容易进行(覃贻琳, 2017)。

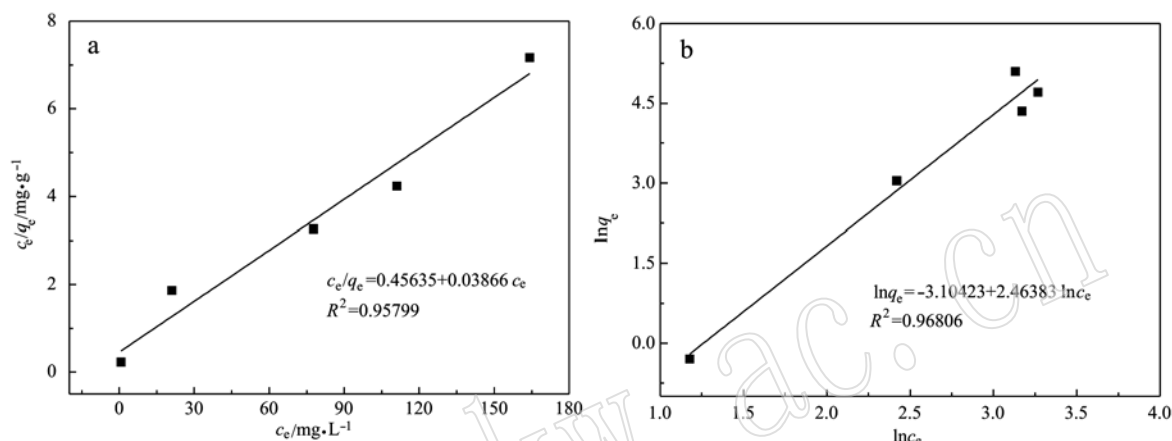


图 5 Langmuir 吸附等温式(a)和 Freundlich 吸附等温式(b)拟合曲线

Fig. 5 Langmuir isothermal line (a) and Freundlich isothermal line (b) of adsorption

2.6 动力学分析

为进一步探究金属纤维对溶液中 Sr^{2+} 吸附过程中的控制机理, 本文采用准二级动力学模型对所得吸附数据进行了拟合(代立波等, 2012; 黄沅清等, 2015; 王燕霞等, 2015)。

准二级动力学线性表达式如下:

$$t/q_t = 1/q_e^2 k_2 + t/q_e \quad (5)$$

式中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡时吸附量 (mg/g), t 为吸附时间 (min), k_2 为准二级吸附速率常数 ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$)。

由图 6 可看出准二级动力学方程的线性回归系数 $R^2 = 0.99997$, 说明 ZH 型重金属螯合纤维对 Sr^{2+} 的吸附过程符合准二级动力学模型, 揭示吸附过程中存在化学作用且是限速步骤。由拟合结果计算得出理论平衡吸附量 ($q_e = 11.07 \text{ mg/g}$) 与实际吸附量 ($q_{0.08\text{h}} \sim q_{4\text{h}} = 9.44 \sim 11.01 \text{ mg/g}$) 接近。

2.7 SEM-EDS 分析

从扫描电镜图 7 可以看出, 反应前, ZH 型重金属螯合纤维表面较为光滑, 形状规则呈圆柱状, 反应后纤维表面有大量裂缝出现, 这可能由于浸水后纤维膨胀导致。图 8 是反应前后纤维的能谱扫描结果, 从图中可以看出, 反应前纤维的能谱图未显示有

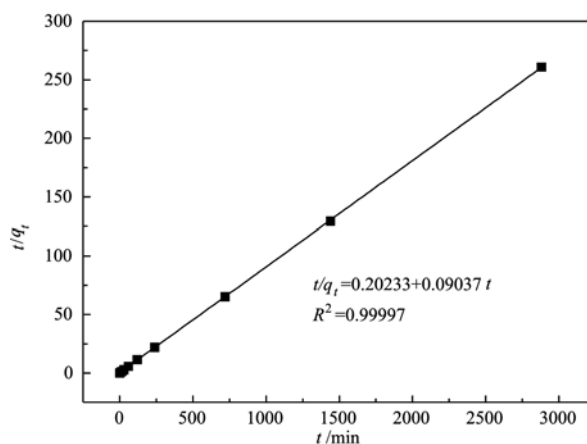


图 6 准二级动力学模型拟合曲线

Fig. 6 Pseudo-second order kinetic curve

Sr 元素的特征峰, 而反应后纤维能谱图中在结合能 $1.5 \sim 2.0 \text{ keV}$ 附近出现明显的 Sr 的特征峰, 其含量占纤维质量分数 12.51% , 摩尔比 7.94% 。这说明反应后 ZH 型重金属螯合纤维吸附上了一定量的 Sr^{2+} , 证实了纤维对锶具有吸附作用。观察反应前后纤维的能谱图发现, Na、Ca 元素的特征峰在反应后基本消失, 说明其在纤维体中的含量大量减少, 这一现象表明吸附过程中存在离子交换作用。

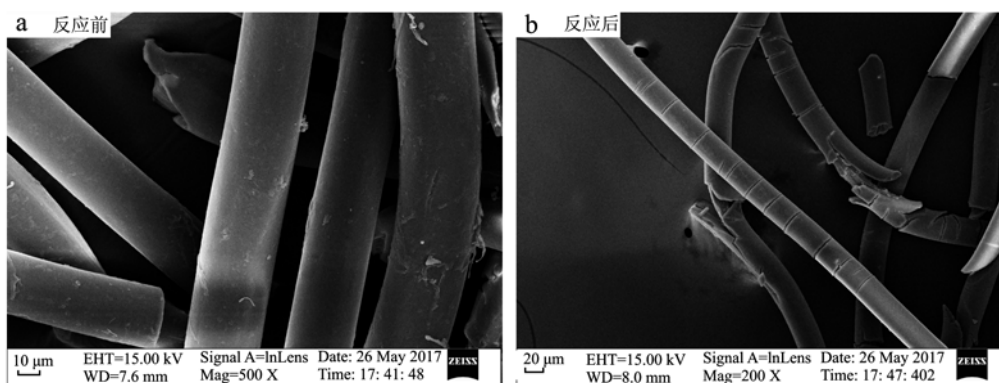


图7 ZH型重金属螯合纤维反应前后的SEM图像

Fig. 7 SEM images of heavy metal chelating fiber before and after reaction

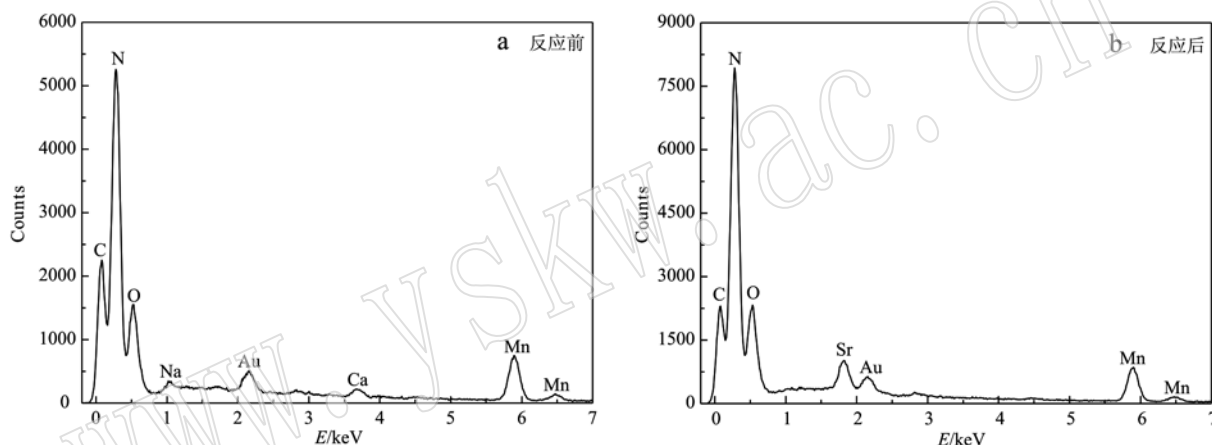


图8 反应前后ZH型重金属螯合纤维EDS图

Fig. 8 SEM-EDS images of heavy metal chelating fiber before and after reaction

2.8 FTIR 分析

将原始纤维和反应后纤维磨碎后加入KBr进行压片,用红外吸收光谱仪测定其红外光谱。结果如图9所示,3 301 cm^{-1} 左右处为 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动峰,3 088 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰,2 934 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的对称振动吸收峰,2 866 cm^{-1} 附近为 $-\text{CH}_2-$ 的非对称振动吸收峰,1 641 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰,说明纤维具有羧基结构;1 641和1 541 cm^{-1} 处的吸收峰分别处于酰胺I带和II带,1 462 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动谱带,1 416 cm^{-1} 附近为 $-\text{CH}_3$ 的对称弯曲振动谱带,1 383 cm^{-1} 附近的吸收峰为羧基的对称伸缩振动吸收峰,1 263 cm^{-1} 附近的吸收峰为 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动峰,1 201 cm^{-1} 附近的吸收峰为 $\text{C}=\text{C}$ 的面外变形振动峰,1 050 cm^{-1} 附近的吸收峰为 $\text{C}-\text{OH}$ 的伸缩振动峰,880 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{C}=\text{CH}_2$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 的面

外变形振动峰。

对比纤维吸附锶前后的红外光谱图可看出,如 $\text{C}-\text{N}$ (1 263 cm^{-1})和 $\text{C}=\text{C}$ (1 201 cm^{-1})这些骨架结构的峰位几乎没有变化,说明该吸附反应对纤维的骨架结构没有影响,但是在 Sr^{2+} 的诱导下某些基团的特征峰出现了变化。反应后, $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动峰位从3 301 cm^{-1} 移动至3 305 cm^{-1} ,说明 $-\text{NH}_2$ 基团的氢键化程度减弱; $-\text{CH}_2-$ (2 934 cm^{-1} 和2 866 cm^{-1})的振动吸收峰位移了5~6个波数,说明 $-\text{CH}_2-$ 的氢键化程度增强;酰胺I、II带减弱,其中酰胺II带吸收峰从1 541 cm^{-1} 移动至1 538 cm^{-1} ,略微红移,说明 $-\text{NH}_2$ 同 Sr^{2+} 发生配位作用;反应后,羧基的伸缩振动峰从1 383 cm^{-1} 位移至1 388 cm^{-1} 处,羧基中 $\text{C}-\text{OH}$ 基团的伸缩振动峰(1 050 cm^{-1})基本消失,这是由于羧基基团的结合

氢键遭到破坏, RCOO^- 与 Sr^{2+} 形成配位而造成的; $\text{C}=\text{CH}_2$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 的面外变形振动峰 (880 cm^{-1}) 基本消失, 说明反应过程中 $\text{C}=\text{CH}_2$ 参与了对锶的吸附。综上可知, 在纤维吸附 Sr^{2+} 的过程中, Sr^{2+} 与纤维上 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 等基团进行了配位络合而被吸附, $-\text{CH}_2-$ 和 $\text{C}=\text{CH}_2$ 等基团也参与了此吸附过程。

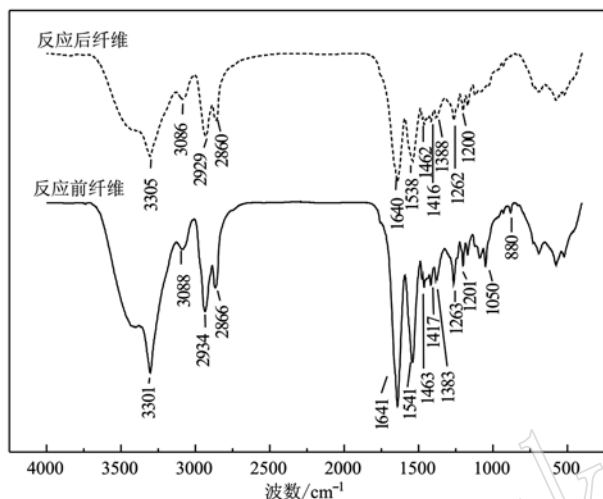


图9 ZH型重金属螯合纤维金属的红外光谱图

Fig. 9 IR spectroscopy of heavy metal chelating fiber

3 结论

(1) ZH型重金属螯合纤维能够有效去除水体中的 Sr^{2+} , 实验获得的最大吸附量为 26.22 mg/g 。在 $\text{pH}=7.0$ 、纤维加入量 2.0 g/L 、 Sr^{2+} 初始质量浓度为 50 mg/L 的条件下, 作用 4 h 后, ZH型重金属螯合纤维对 Sr^{2+} 的吸附基本达到平衡。

(2) 对 ZH型重金属螯合纤维吸附 Sr^{2+} 进行等温吸附拟合, 结果表明, 该纤维对锶的吸附可能是以单分子层为主的单分子层和多分子层吸附共同作用的结果, 其动力学吸附过程符合准二级动力学模型; 同时此吸附过程与准二级动力学模型符合, 说明该吸附过程中存在化学作用且由表面反应控制其吸附速率。

(3) 结合 SEM-EDS 和 FTIR 图谱分析, 推断在 ZH 重金属螯合纤维去除锶的过程中, Sr^{2+} 与纤维上 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 等基团进行配位络合从而吸附在纤维表面, $-\text{CH}_2-$ 和 $\text{C}=\text{CH}_2$ 等基团也参与了此吸附过程, 同时, Sr^{2+} 与纤维上 Na^+ 和 Ca^{2+} 也存在着离子交换作用。

References

- Bozkaya O, Yiğitoğlu M and Arslan M. 2012. Investigation on selective adsorption of $\text{Hg}(\text{II})$ ions using 4-vinyl pyridine grafted poly(ethylene terephthalate) fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 124(2): 1 256 ~ 1 264.
- Dai Libo, Zhou Congzhang and Yuan Siguo. 2012. $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorption properties of weak alkaline ion exchange fiber[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 194(5): 92 ~ 99 (in Chinese).
- Fu F and Wang Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. Journal of Environmental Management, 92(3): 407 ~ 418.
- Hajiaghbabaei L, Abozari S, Badii A, *et al.* 2017. Amino ethyl-functionalized Sba-15: A promising adsorbent for anionic and cationic dyes removal[J]. Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering-International English Edition, 36(1): 97 ~ 108.
- Hong H S, Jung H and Hong S J. 2010. Recycling of the indium scrap from ITO sputtering waste[J]. Research on Chemical Intermediates, 36(6): 761 ~ 766.
- Huang Yuanqing, Yang Chunping, Sun Zhichao, *et al.* 2016. Adsorption of Cd^{2+} by NTA anhydride (NTAA)-modified cellulose materials[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(6): 1 792 ~ 1 799 (in Chinese).
- Luo Xin. 2014. Research process in the strontium removal from radioactive wastewater[J]. Journal of North China Institute of Science and Technology, (3): 72 ~ 76 (in Chinese).
- Qin Yilin. 2017. Research on Deep Purification Wastewater Treatment which Contains Uranium Fluoride[D]. Southwest University of Science and Technology (in Chinese).
- Rahman R O A, Ibrahim H A, Hanafy M, *et al.* 2010. Assessment of synthetic zeolite Na A-X as sorbing barrier for strontium in a radioactive disposal facility[J]. Chemical Engineering Journal, 157(1): 100 ~ 112.
- Sepehrian H, Ahmadi S J, Waqifhusain S, *et al.* 2010. Adsorption studies of heavy metal ions on mesoporous aluminosilicate, novel cation exchanger[J]. Journal of Hazardous Materials, 176(1): 252 ~ 256.
- Sun Yaoran, Li Mingyu, Zeng Qingxuan, *et al.* 2012. The application of new chelating fibers in the enrichment of metal ions[J]. Journal of Functional Materials, 43(9): 1 089 ~ 1 094 (in Chinese).
- Tan S H, Chen X G, Ye Y, *et al.* 2010. Hydrothermal removal of Sr^{2+}

- in aqueous solution via formation of Sr-substituted hydroxyapatite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1): 559 ~ 563.
- Wang Bin, Zhang Fan, Wang Jiaona, *et al.* 2016. Amidoxime-modified polyacrylonitrile nanofibers and application to Cr(VI) ions adsorption [J]. *Acta Polymerica Sinica*, (8): 1105 ~ 1111 (in Chinese).
- Wang J, Xu L, Cheng C, *et al.* 2012. Preparation of new chelating fiber with waste PET as adsorbent for fast removal of Cu^{2+} , and Ni^{2+} , from water: Kinetic and equilibrium adsorption studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 193 ~ 194(25): 31 ~ 38.
- Wang Ping, Lü Caixia, Sheng Qing, *et al.* 2016. Research development of uranium-containing wastewater treatment technologies[J]. *Modern Chemical Industry*, (12): 23 ~ 27 (in Chinese).
- Wang Xinghui. 2013. Preparation of Amidoxime-functionalized Mesoporous Silica and Its Adsorption Properties of Uranium[D]. Ocean University of China (in Chinese).
- Wang Yanxia, Du Zhaolin, Zheng Tong, *et al.* 2015. Modification of jute and its adsorption behavior for copper ions[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 9(4): 1593 ~ 1598 (in Chinese).
- Xue Wenping, Yao Wenjun, Li Shicheng, *et al.* 2015. Research on adsorption of Cu^{2+} in water with different carbonized materials and carbon fibers[J]. *Gold*, (1): 63 ~ 66 (in Chinese).
- Yin Xingrong, Liu Guangyi, Yu Mingqiang, *et al.* 2011. Research progress in amidoxime chelate fiber[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 34(6): 28 ~ 33 (in Chinese).
- Young G K, Yong J C, Choong H K, *et al.* 2011. Removal of Cu(II) and Cr(VI) ions from aqueous solution using chelating fiber packed column: Equilibrium and kinetic studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 194(5): 92 ~ 99.
- Younjin P, Youngchae L, Wonsik S, *et al.* 2010. Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 162(2): 685 ~ 695.
- Zhang Wei, Dong Faqin, Qin Yilin, *et al.* 2015. Study on adsorption of uranium by inactivated *Saccharomyces cerevisiae* and volume reduction[J]. *Journal of Functional Materials*, (23): 23064 ~ 23070 (in Chinese).

附中文参考文献

- 代立波, 周从章, 原思国. 2012. 弱碱性离子交换纤维对六价铬吸附性能的研究[J]. *高校化学工程学报*, 26(4): 674 ~ 678.
- 黄沅清, 杨春平, 孙志超, 等. 2015. 氨三乙酸酐改性纤维素对 Cd^{2+} 的吸附性能[J]. *环境科学学报*, 35(6): 1792 ~ 1799.
- 骆欣. 2014. 含铯放射性废水的处理方法研究进展[J]. *华北科技学院学报*, (3): 72 ~ 76.
- 孙耀冉, 李明愉, 曾庆轩, 等. 2012. 新型螯合纤维在金属离子富集分离中的应用[J]. *功能材料*, 43(9): 1089 ~ 1094.
- 覃贻琳. 2017. 含氟、铀废水深度净化处理方法研究[D]. 西南科技大学.
- 汪滨, 张凡, 王娇娜, 等. 2016. 偕胺肟化 PAN 纳米纤维膜除铬性能的研究[J]. *高分子学报*, (8): 1105 ~ 1111.
- 汪萍, 吕彩霞, 盛青, 等. 2016. 含铀废水处理技术的研究进展[J]. *现代化工*, (12): 23 ~ 27.
- 王兴慧. 2013. 偕胺肟基官能化介孔二氧化硅的制备及其对铀的吸附性能研究[D]. 中国海洋大学.
- 王燕霞, 杜兆林, 郑彤, 等. 2015. 改性黄麻制备及其对铜离子的吸附[J]. *环境工程学报*, 9(4): 1593 ~ 1598.
- 薛文平, 姚文君, 李世成, 等. 2015. 不同炭化材料和碳纤维对水中重金属 Cu^{2+} 的吸附研究[J]. *黄金*, (1): 63 ~ 66.
- 尹兴荣, 刘广义, 喻名强, 等. 2011. 偕胺肟基螯合纤维的研究进展[J]. *合成纤维工业*, 34(6): 28 ~ 33.
- 张伟, 董发勤, 覃贻琳, 等. 2015. 灭活酿酒酵母菌对 U(VI) 的吸附行为及减量化研究[J]. *功能材料*, (23): 23064 ~ 23070.