

胺基稻草纤维的制备及对电镀废水中 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附

谭婷¹, 许秀成², 杨晨², 杨德敏³, 朱晓帆²

(1. 四川大学建筑与环境学院, 四川 成都 610065; 2. 四川大学分析测试中心, 四川 成都 610065; 3. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要:以稻草秸秆为原料,用多种胺基试剂经氯化 and 胺化反应对稻草秸秆进行改性,制成多种改性胺基稻草纤维并用于电镀废水中重金属离子 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附,并用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪等分析手段对改性纤维的表面形貌和结构性能进行了表征。实验结果表明:乙二胺基稻草纤维吸附 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 性能明显优于稻草纤维原料和其他胺基改性稻草纤维;胺基改性稻草纤维对金属离子吸附能力与含氮量有一定相关性;乙二胺基稻草纤维吸附电镀废液中 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Zn 效果明显。

关键词:稻草秸秆;改性纤维;电镀废水;重金属离子
中图分类号: X703 **文献标识码:** A

文章编号: 0253-4320(2011)06-0045-03

Preparation of modified rice straw fibers and its adsorption of Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} in plating wastewater

TAN Ting¹, XU Xiu-cheng², YANG Chen², YANG De-min³, ZHU Xiao-fan²

(1. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Analytical and Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The rice straw stalk is used as raw material for preparation of many modified amino fibers via chlorination and aminating. The modified amino rice straw fibers are used for absorbing the heavy metal ions (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}) in plating wastewater. The surface morphology and the structure of modified fibers are characterized by SEM and XRD. The results show that the ethylenediamine-based straw fiber has good adsorb ability of Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} in plating wastewater compared with the straw fiber raw materials and other amino modified rice straw fiber. The adsorption capacity of the modified amino rice straw fibers for heavy metal ions depends on their nitrogen content.

Key words: rice straw stalk; modified fiber; plating wastewater; heavy metal ions

稻草中含有丰富的纤维素和半纤维素。纤维素是由 D-吡喃葡萄糖酐通过 β -1,4-苷键连接的立体规整性高分子化合物,在其大分子链中每个葡萄糖基环上有 3 个活泼的羟基,即 2 个仲羟基和 1 个伯羟基。通过改性,可以将一些功能基团引入到羟基位置上^[1-2]。近年来,国内外以合成纤维作为骨架原料改性制备吸附剂研究较多^[3-6],但如何有效利用稻草秸秆作吸附剂的研究还较少。笔者以稻草秸秆为原料,用多种胺基试剂经氯化 and 胺化反应对稻草秸秆进行改性,制成多种改性胺基纤维并用于电镀废水中重金属离子 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附,并用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪等分析手段对改性纤维的结构进行了表征,旨在为稻草秸秆利用提供新途径。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

稻草秸秆(取自某农田成熟秸秆,过 20 目筛); N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、三氯氧磷、尿素、硫脲、乙二胺、二甲胺、水合肼、无水乙醇和硝酸,均为分析纯,成都科龙试剂厂; Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 标准溶液的质量浓度为 1.0 g/L,北京有色金属研究总院。荷兰 FEI 公司 Inspect F 型扫描电子显微镜(SEM); 荷兰飞利浦公司 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪(XRD);美国 Varian 公司 Spectra AA 220FS 原子吸收光谱仪;意大利 Euro Vector S. P. A 公司 Euro EA3000 型元素分析仪。

1.2 电镀废水水质

电镀废水取自成都某电镀厂电镀原废液,废水

收稿日期:2011-01-26

作者简介:谭婷(1986-),女,硕士生;朱晓帆(1962-),女,博士,教授,硕士生导师,主要从事烟气脱硫、水污染控制方面的研究,通讯联系人, emailxfzhu@sina.com。

水质见表 1。

表 1 电镀废水水质特征

重金属离子	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	pH
质量浓度/mg·mL ⁻¹	51.49	2.69	10.48	33.40	4.79

1.3 胺基稻草纤维制备

制备过程分为氯化 and 胺化 2 步。①氯化:称取 10 g 处理好的稻草粉末放入一定量的 DMF 溶剂中,在室温条件下溶胀 12 h;将溶胀后的稻草粉末与 200 mL 体积分数为 5% 的 POCl₃ 和 DMF 混合液在烧瓶中于 80℃ 下反应 1 h,取出产物,冷却至室温,依次用 DMF、体积分数为 50% 的乙醇溶液、纯水洗涤产物至中性并抽滤,于 70℃ 恒温烘干(约 15 h);②胺化:将烘干后的氯化产物加入各类含改性基团的饱和溶液,置于烧瓶中,在 80℃ 下反应 1 h,取出产物,冷却,用纯水洗涤至中性,抽滤,烘干,装袋备用^[7]。

1.4 饱和吸附容量测定

取适量胺基改性稻草纤维于锥形瓶中,分别加入一定量的 1.0 g/L 的 Fe³⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 标准溶液,置于摇床上震荡吸附 1 h,取下静置 1 h,过滤,收集滤液,分析滤液元素含量,计算各自的饱和吸附容量。

1.5 电镀废水吸附实验

取 3 g 胺基改性稻草纤维于 25 mL 吸附管中,电镀废水在室温下以一定流速自上而下缓缓流过改性纤维,每隔 20 min 收集 10 mL 流出液,分析流出液中 Fe³⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 的含量。

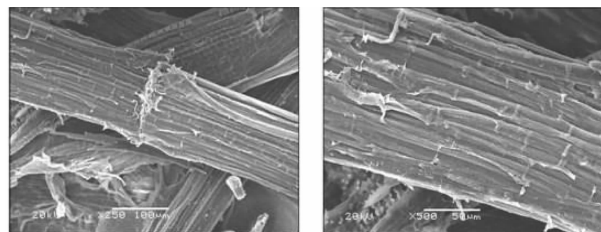
1.6 分析方法

用元素分析仪测定改性纤维中 C、H 和 N 的含量,用扫描电镜仪和 X 射线衍射仪对改性纤维进行结构形貌表征,用原子吸收光谱仪测定各金属离子的浓度。

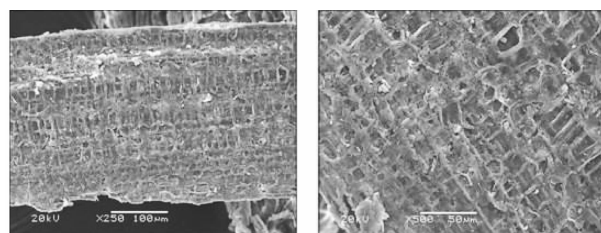
2 结果与讨论

2.1 SEM 表征

取稻草原料纤维和乙二胺基稻草纤维作为观察对象,在不同放大倍数下其 SEM 照片如图 1 所示。由图 1(a) 可看出,改性前的天然稻草纤维表面光滑、结构致密;而经乙二胺改性后的稻草纤维,见图 1(b),其表面变得粗糙、凹凸不平,沟壑、裂纹显著增多,这表明稻草纤维的结构在改性反应中发生了很大的变化,胺化效果较好,改性后的纤维微孔得到了充分的扩张。



(a) 稻壳原料纤维 SEM 照片



(b) 乙二胺基稻草纤维 SEM 照片

图 1 稻壳原料纤维和乙二胺基稻草纤维 SEM 照片

2.2 XRD 分析

由图 2 可以看出,经改性处理后的乙二胺基稻草纤维没有出现新的晶峰,这表明改性并没有使样品产生新的结晶结构。在改性处理后,胺基稻草纤维部分结晶峰有所下降,这说明在胺基棉纤维的制备过程中,部分结晶区转化为非晶区。

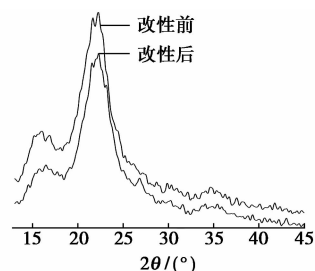
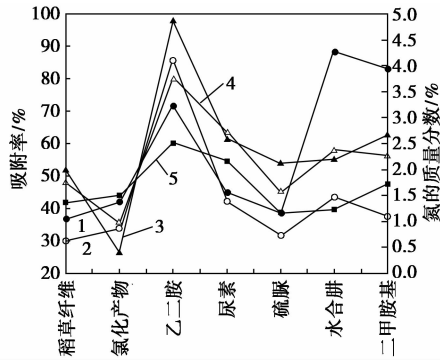


图 2 稻草纤维和乙二胺基稻草纤维 XRD 谱图

2.3 胺化试剂的选择

分别选用乙二胺、尿素、硫脲、二甲胺和水合肼作为胺化剂制成胺基改性稻草纤维,测定各自对 Fe、Ni、Cu、Zn 的饱和吸附量。同时测定各胺基稻草纤维的含氮量结果,如图 3 和表 2 所示。

由图 3 可以看出,原料稻草纤维粉末对重金属离子 Fe³⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 有一定的吸附效果。这是因为稻草秸秆本身具有纤维结构,同时也含有一定的氮、磷基团组分,因此对金属离子有一定吸附作用。同时,经胺化合成的改性纤维吸附效果都好于原稻草纤维,尤其是以乙二胺作为胺化剂合成的改性稻草纤维,吸附效果远远好于其他胺基改性稻草纤维,原因可能是乙二胺是线形结构的烷烃,分子



1—Fe;2—Ni;3—Cu;4—Zn;5—氮的质量分数/%

图3 不同胺化剂改性稻草纤维对 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附效果

表2 各类稻草纤维中 N、C、H 的质量分数 %

材料	C	H	N
稻草原料	37.540	5.430	1.360
稻草氯化物	32.960	5.090	1.510
乙二胺基稻草秸秆	32.650	5.390	2.520
尿素基稻草秸秆	34.270	5.390	2.160
硫脲基稻草秸秆	35.330	5.450	1.170
水合肼基稻草秸秆	31.610	5.059	4.277
二甲胺基稻草秸秆	36.779	5.864	3.944

支链少,分子体积小,供电能力和胺基碱性强,溶剂化好,反应位阻比较小,易引入—NH₂,反应较彻底。

结合图3和表2可以发现,胺基改性稻草纤维对重金属离子的去除效果与含氮量之间有一定的相关性。含氮量越高表明取代反应引入含N的胺基团越多,从而提供更多的电子与金属阳离子结合,获得更好的去除效果。但它们之间又不存在完全的正相关,如水合肼稻草纤维中含氮量较高,但它吸附金属离子效果不是最好。这表明吸附率除与引入胺基多少有关外,可能还与胺基分子结构有关。

2.4 电镀废水中 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附

图4是乙二胺基稻草纤维对电镀废水中 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附率随反应时间变化的曲线。

由图4可知,未改性的稻草纤维对电镀废液中金属离子吸附作用很弱,由于稻草本身纤维结构而具有的吸附作用随着时间推移很快消失。而乙二胺基稻草纤维,由于功能基团引入和吸附位点的增加,吸附电镀废水中的金属离子 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 效果显著。当吸附约20 min时,乙二胺基稻草纤维对电镀废液中 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附趋于饱和,其去除率高达99%;随着吸附的不断进行,乙二

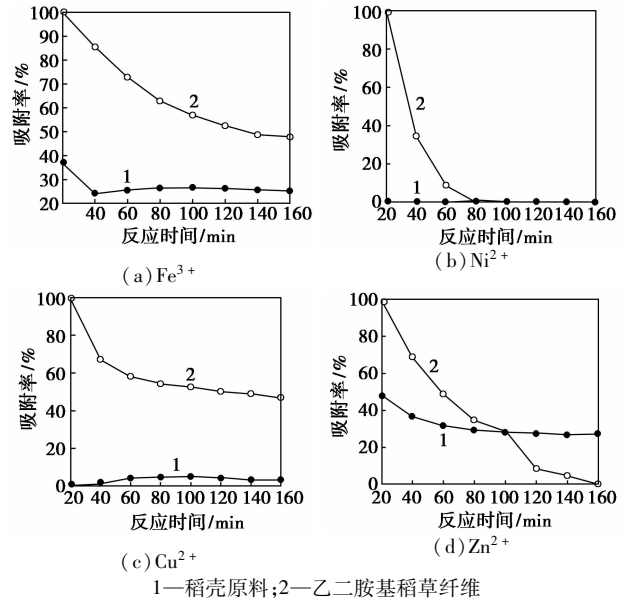


图4 乙二胺基稻草纤维对 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附率随反应时间变化的曲线

胺基稻草纤维对金属离子的吸附率逐渐下降。

3 结语

以天然稻草秸秆纤维为原料,经过氯化 and 胺化反应制备胺基改性纤维,合成工艺简单,方法可靠,操作简便。乙二胺基稻草纤维吸附 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 性能明显优于稻草纤维原料和其他胺基改性稻草纤维。胺基改性稻草纤维对金属离子吸附能力与含氮量有一定相关性。乙二胺基稻草纤维吸附电镀废液中 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 效果明显。

参考文献

- [1] 刘目,沈镭. 中国生物质能源的定量评价及其地理分布[J]. 自然资源学报,2007,22(1):9-18.
- [2] 韩彬,周美华,荣达. 稻草秸秆活性炭的制备及其表征[J]. 农业环境科学学报,2009,28(4):828-832.
- [3] 董绮功,张军平,李亚荣,等. 新型含氮、硫纤维素螯合树脂的合成及其吸附性能[J]. 高等学校化学学报,2003,24(4):719-723.
- [4] 王虹,王军. 氨基硫脲纤维对 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附性能的研究[J]. 生物质化学工程,2006,40(4):35-37.
- [5] da Silva Filho E C, de Melo J C, Airolidi C. Preparation of ethylenediamine-anchored cellulose and determination of thermo-chemical data for the interaction between cations and basic centers at the solid/liquid interface[J]. Carbohydrate Research, 2006, 341(17):2842-2850.
- [6] 沙保峰,赵亮,田振邦,等. 改性聚丙烯腈纤维处理电镀废水的试验研究[J]. 中国给水排水,2008,24(7):82-84.
- [7] 张志斌,李佳,管冬兴,等. 乙二胺基棉纤维脱硫剂的制备研究[J]. 环境工程学报,2009,3(6):1089-1093. ■