

PAN 基弱碱性离子交换纤维对钒的吸附性能研究

马楠楠, 耿红涛, 段建榜, 冯 修, 张 翔

(郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001)

摘 要: 以一种 PAN 基弱碱性离子交换纤维为材料,研究了其对钒的吸附性能.静态吸附条件下,对比了两种功能基纤维(氢氧型、氯型)对钒吸附和再生性能的影响;探讨了 pH、温度、吸附时间、钒溶液浓度对氯型纤维吸附性能的影响;考察了氢氧化钠解吸纤维的最佳浓度.动态吸附条件下,研究了温度、流速对纤维吸附钒的影响.实验结果表明:氯型纤维比多胺型纤维更稳定;氯型纤维在 pH 值为 6~8 时吸附性能最好,温度越高吸附量越大,反应 6 h 时吸附达到一种动态平衡,饱和离子吸附量为 294 mg/g,钒的去除率达到 98% 以上.用 0.5 mol/L 的氢氧化钠进行解吸,解吸率 98.02% 以上.

关键词: PAN 基; 弱碱性离子交换纤维; 钒; 吸附性能

中图分类号: TQ342.84 文献标志码: A doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2019.02.004

0 前言

钒是一种稀有金属,被广泛应用于钢铁、航空、火箭、化工、生物制药等领域^[1].含钒废水不仅破坏生态环境,也危害人类健康.当人体内钒含量超过规定指标时,将会引起肾脏等器官衰竭,对神经、呼吸以及免疫系统都有损害^[2].因此,针对含钒溶液,建立简便、稳定、高效的去除钒的方法尤为重要.

目前,处理重金属的方法大致分为 4 类:生物法、化学法、物理法和物理化学法^[3].生物法实际应用难度大,化学法、物理法应用最为广泛.李先荣等^[4]利用羟氧化铬去除铬酸钠溶液中的钒,除钒后溶液中钒杂质的质量浓度能降低到工业生产的允许量,但是羟氧化铬粒度较小(1~10 μm)、过滤性能较差.林海等^[5]研究了水生植物黑藻和狐尾藻对水体中重金属的削减效果,结果表明黑藻和狐尾藻对 Pb²⁺、Cd²⁺、Cr⁶⁺ 的消减效果都很好,但是对 V⁵⁺ 的消减率不高.关洪亮等^[6]利用铵离子和六聚钒酸盐生成六聚钒酸铵沉淀机理,采用氯化铵处理酸性含钒废水,钒去除率可达 96% 以上,该方法虽然操作简单,但是不利于钒资源回收,造成浪费.

物理化学法中的离子交换法由于在净化废

水的同时还能实现重金属的资源化回收^[7],而且离子交换纤维具有吸附-解吸速度快、渗透压稳定性高等优势^[8],因此,近年来在重金属废水治理方面得到了很好的应用^[9].余训民等^[10]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,该纤维对电镀废水中铜及镍有较好的吸附效果,饱和吸附量分别达到 337.3 mg/g 和 396.9 mg/g.崔兰等^[11]研究了 PAN 基弱碱离子交换纤维在含铬废水资源化治理中的应用,该纤维对 Cr(VI) 的饱和吸附容量高达 300 mg/g,且经多次吸附、再生循环后,纤维吸附容量基本不变,具有很好的实际应用前景.

本实验所选用的新材料弱碱性离子交换纤维,以腈纶(PAN, polyacrylonitrile)为基体,在非溶剂体系下与三乙烯四胺直接反应制得^[12].该纤维制备简单、交换容量大,而且由于外比表面积大、传质距离短,所以在离子交换与吸附过程中具有突出的优势^[13].笔者研究了该材料对钒的吸附性能,考察了功能基类型(氢氧型、氯型)、溶液 pH、温度、时间对吸附的影响,并探讨了解吸纤维所需的最佳氢氧化钠浓度.为含钒废水资源化提供了系统的理论依据和工艺参数.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂:实验室自制 PAN 基弱碱性阴离子交换纤维^[12];偏钒酸铵、浓盐酸、氢氧化钠均为分析纯。

主要仪器:DZF-O 型真空干燥仪(上海跃进医疗器械厂);UV-2450 紫外分光光度计(日本岛津);PHS-3C PH 计(杭州奥立龙);BS-IE 恒温震荡培养箱(常州国华仪器有限责任公司)。

1.2 静态吸附过程

准确称取一定量的离子交换纤维,加入含一定浓度钒溶液的具塞锥形瓶中,进行恒温振荡,不同的时间段进行取样,测定溶液中钒的浓度,达到吸附平衡为止。按下面公式计算吸附量 Q ,

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)V}{W}, \tag{1}$$

式中: Q 为吸附量,mg/g; C_0 、 C_t 分别为吸附前、吸附后的钒浓度; W 为纤维的质量; V 为含钒溶液体积。

1.3 动态吸附过程

用一定量的纤维填充离子交换柱,含钒溶液在一定流速下通过交换柱,每隔一定的时间测定流出液的浓度,吸附量 Q 的计算如下:

$$Q = \frac{(C_a - C_b)V}{W}, \tag{2}$$

式中: Q 为吸附量,mg/g; C_a 、 C_b 分别为进水、出水的钒浓度; W 为纤维的质量; V 为含钒溶液的体积。

采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定溶液中钒离子的浓度,该检测方法简便快捷,具有较好的可靠性^[14]。

2 结果与讨论

2.1 静态吸附条件下功能基型式对纤维吸附钒的影响

图 1 为纤维型式对吸附钒的影响。用一定浓度的 HCl 溶液把氢氧型多胺纤维转化为氯型多胺纤维,分别用两种不同功能基型式的纤维处理钒溶液,测定其饱和吸附量,然后用一定浓度的氢氧化钠溶液解吸,重复吸附。从图 1 中可以看出,氯型纤维的饱和吸附量明显大于氢氧型纤维。这是由于氯型纤维是强电解质,Cl⁻ 在溶液中更易发生解离,与钒酸根进行高效率的离子交换。此外,从图 1 中还可以看出,氯型纤维经吸附解吸几

次后的饱和吸附量维持在 290 mg/g 左右,而氢氧型纤维的饱和吸附量逐渐下降,可见氯型纤维吸附更稳定,本实验将选用氯型纤维进行吸附研究。

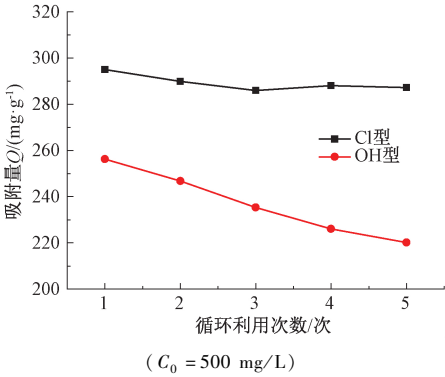


图 1 纤维型式对吸附钒的影响

Fig.1 The effect of fiber type on adsorption of Vanadium

2.2 静态吸附条件下溶液 pH 对纤维吸附钒的影响

图 2 是溶液 pH 对纤维吸附钒的影响。取一定质量(m)的纤维,加入适当体积(V)的钒溶液,进行吸附实验。从图 2 可以看出,溶液 pH 值对纤维的吸附有很大影响。pH 值从 1 增加到 7,纤维对钒的吸附量逐渐增大,随着 pH 值继续增大,纤维吸附量反而不断降低。因为钒酸根在 pH 值为 2~5 时主要以 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 、 $HV_{10}O_{28}^{5-}$ 和 $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ 形式存在,pH 值为 8~10 时,主要以 HVO_4^{2-} 、 $HV_2O_7^{3-}$ 和 $V_2O_7^{4-}$ 形式存在,而在 pH 为 6~8 时,主要以 $H_2VO_4^-$ 和 VO_3^- 存在^[15],交换吸附时离子占用的交换基数相对较少。所以 pH 为 6~8 时,吸附效果最好。

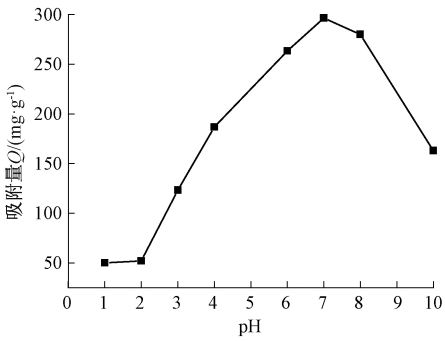


图 2 溶液 pH 对纤维吸附钒的影响

Fig.2 The effect of pH on fiber adsorption of Vanadium

2.3 静态吸附条件下温度对纤维吸附钒的影响

图 3 为温度对纤维吸附钒的影响。如图 3 所示,纤维对钒的吸附量随温度的升高不断增加。这说明此吸附过程是一个典型的吸热过程,适当提高温度有利于吸附。

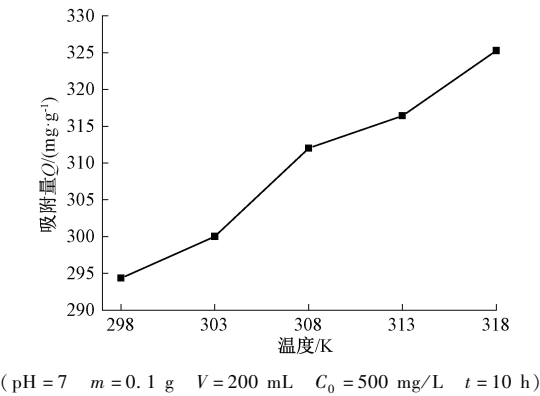


图3 温度对纤维吸附钒的影响

Fig.3 The effect of temperature on fiber adsorption of Vanadium

2.4 静态吸附条件下时间对纤维吸附钒的影响

图4是吸附时间对纤维吸附钒的影响.从图4可以看出,随着反应的进行,纤维对钒的吸附量不断增加,吸附时间达到6 h后,纤维对钒的吸附接近动态平衡,可见,吸附时间6 h时,纤维对溶液中钒的吸附达到饱和.

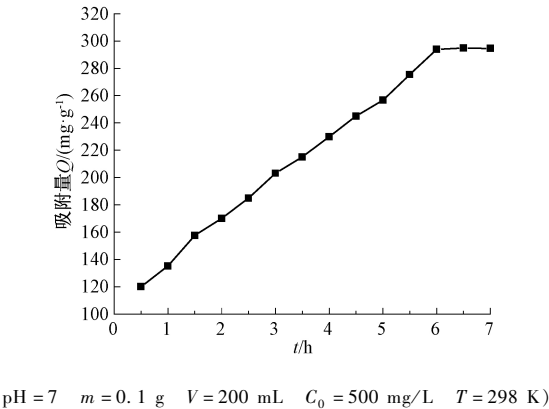


图4 时间对纤维吸附钒的影响

Fig.4 The effect of adsorption time on fiber adsorption of Vanadium

2.5 静态吸附条件下钒溶液浓度对纤维吸附钒的影响

图5为钒溶液浓度对纤维吸附钒的影响.由图5可知,溶液中钒的浓度越大,纤维对钒的吸附量越大.这表明 PAN 基弱碱性离子交换纤维在吸附钒方面展现出优良性能.

为探究纤维在溶液体系中对钒的吸附机理,分别采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型[式(3)、(4)]对吸附等温线进行线性拟合,其拟合常数与相关系数列于表1.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{bC_e q_{\max b}}; \tag{3}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n}, \tag{4}$$

式中: b 、 K_F 、 n 为方程特征常数; q_e 为纤维的平衡吸附容量,mg/g; C_e 为钒溶液中钒的平衡浓度,mg/L; q_{\max} 是纤维的饱和吸附量,mg/g.

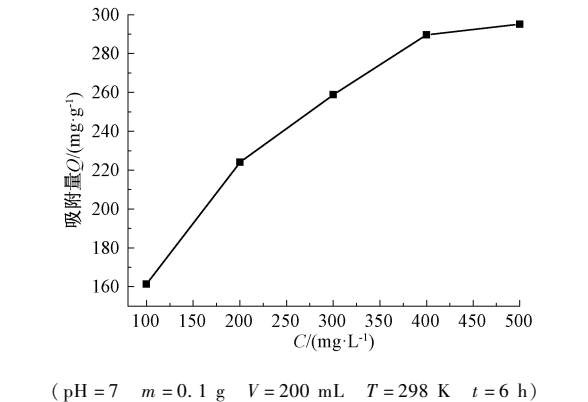


图5 钒溶液浓度对纤维吸附钒的影响

Fig.5 The effect of Vanadium solution concentration on fiber adsorption of Vanadium

表1 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型常数和
相关系数

Tab.1 Langmuir and Freundlich adsorption isotherm constants and correlation coefficients						
数值	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	b	q_{\max}	R^2	n	K_F	R^2
V	0.008	385.66	0.9950	2.73	31.33	0.9947

从表1中可以看出,两种吸附等温模型相关系数均大于0.99,说明其拟合曲线能很好地描述 PAN 基弱碱性阴离子交换纤维对钒的吸附,其吸附过程以单分子层吸附为主. Freundlich 模型中 $n > 1$,说明吸附过程易于进行.

2.6 静态吸附条件下氢氧化钠浓度对纤维解吸钒的影响

图6是 NaOH 浓度对纤维解吸钒的影响.采用氢氧化钠对纤维进行解吸,由图6可知,氢氧化钠的浓度越高,已吸附钒的纤维解吸率越高,当氢氧化钠的浓度达到 0.5 mol/L 以后,继续升高浓度、纤维的解吸率反而减小,因此 0.5 mol/L 为最佳解吸剂浓度.

2.7 静态吸附条件下纤维处理工业含钒废水

以南阳某钒矿的废水为研究对象,此废水中含有高浓度的铁铝矾,经过碱性除铁-中和沉铝-铵盐沉钒后,废水中钒含量为 96.6 mg/L.取一定质量的纤维,在 pH = 7 常温条件下,对含钒废水吸附 6 h,结果废水中钒含量减至 1.84 mg/L,钒的去除率达到 98% 以上,废水中钒含量小于 2 mg/L,即符合国家规定的排放标准 (GB 26452—2011).

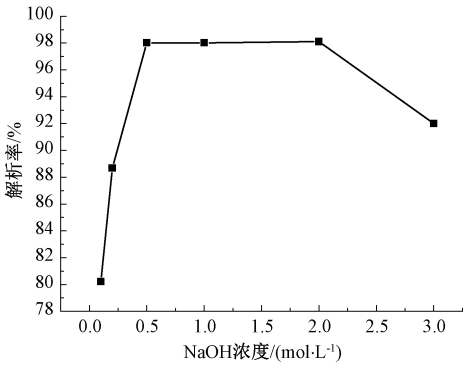
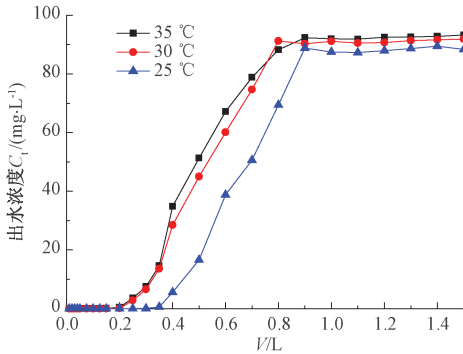


图 6 NaOH 浓度对纤维解吸钒的影响

Fig. 6 The effect of sodium hydroxide solution concentration on fiber desorption of Vanadium

2.8 动态吸附条件下温度对纤维吸附钒的影响

图 7 为动态条件下温度对纤维吸附钒的影响。从图 7 可以看出,升高温度有利于纤维对溶液中钒的吸附,可能是由于升高温度有助于旧键断裂新键形成,所以纤维吸附钒的过程表现为吸热过程。



(pH = 7 m = 1.0 g C₀ = 100 mg/L U = 2 mL/min)

图 7 动态条件下温度对纤维吸附钒的影响

Fig. 7 The effect of temperature on fiber adsorption of Vanadium under the dynamic adsorption condition

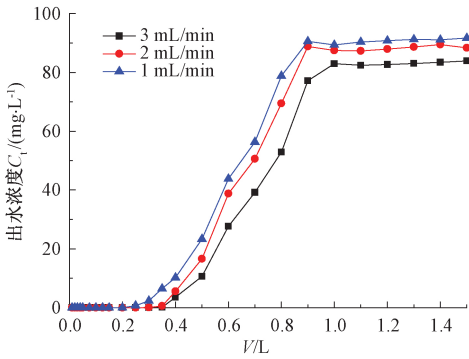
2.9 动态吸附条件下流速对纤维吸附钒的影响

图 8 为动态条件下流速对纤维吸附钒的影响。由图 8 可知,低流速有利于纤维对钒的吸附。增大流速,一方面钒溶液的负荷增大,在较短时间内就可达到动态吸附饱和。另一方面,增大流速也会使进水的水力停留时间缩短。水力停留时间越短,钒与纤维接触越不充分,导致穿透时间提前。但是流速也不宜过低,过低会导致处理废水量下降,影响工作效率,同时也易出现柱内液相的“纵向返混”。

3 结论

(1) 考察了一种 PAN 基弱碱性离子交换纤维对钒的吸附性能。发现不同型式功能基的纤维对吸附钒有影响,氯型离子交换纤维吸附及再生性能明显优于多胺型纤维。

(2) 静态吸附条件下,溶液 pH 为 6 ~ 8 时,氯



(pH = 7 m = 1.0 g C₀ = 100 mg/L T = 298 K)

图 8 动态条件下流速对纤维吸附钒的影响

Fig. 8 The effect of velocity on fiber adsorption of Vanadium under the dynamic adsorption condition

型纤维对钒的吸附效果最好,温度越高吸附量越大,反应时间 6 h 时吸附达到饱和,饱和离子吸附量为 294 mg/g;氢氧化钠解吸纤维的最佳浓度为 0.5 mol/L,解吸率达到 98.02% 以上。

(3) 分别采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对纤维与钒的吸附等温线进行了线性拟合,两种吸附等温模型相关系数均大于 0.99, n > 1,说明吸附过程以单分子层吸附为主,且易于进行。

(4) 含钒工业废水经过纤维吸附处理后,钒含量降低,达到了排放标准。

(5) 动态吸附条件下,升高温度有利于纤维对钒的吸附,该吸附是一个吸热过程。

参考文献:

[1] 吴起鑫,王建平,车东,等. 中国钒资源现状及可持续发展建议[J]. 资源与产业, 2016, 18(3): 29-33.
[2] 李延芬,刘叶凤,罗浩,等. 提钒技术研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(1): 223-229.
[3] 周楠楠,张威,赵金龙,等. 废水深度处理的研究进展[J]. 无机盐工业, 2017, 49(2): 10-14.
[4] 李先荣,陈宁,董明甫,等. 铬酸钠碱性液除钒工艺研究[J]. 能源化工, 2015, 36(1): 59-63.
[5] 林海,陈思,董颖博,等. 黑藻、狐尾藻对重金属铅、镉、铬、钒污染水体的修复[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(1): 178-186.
[6] 关洪亮,王杏林,张璐,等. 氯化铵处理含钒废水的研究[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(5): 122-125.
[7] 刘萍. 离子交换纤维应用研究进展[J]. 化学工程与装备, 2015(7): 221-223.
[8] 代立波,周从章,原思国. 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, 2012, 26(4): 674-678.
[9] TIINA L, MUHAMMAD K K, ARJA S, et al. Remov-

al of vanadium from industrial wastewater using iron sorbents in batch and continuous flow pilot systems[J]. Journal of environmental management, 2017, 190: 231–242.

[10] 余训民,张璐,王术智,等. 一种新型离子交换纤维对铜和镍的吸附及其动力学研究[J]. 武汉工程大学学报, 2015, 37 (12): 10–15.

[11] 崔兰,代立波,原思国. 离子交换纤维对含铬废水的资源化治理研究[J]. 离子交换与吸附, 2015, 31 (2): 123–130.

[12] 原思国,曾汉民. 新型有机功能纤维的制备、结构及其性能研究[J]. 高科技纤维与应用, 2002, 27 (2): 35–40.

[13] 原思国,吕邢鑫,安威威,等. 弱碱型离子交换纤维对铬酸雾的吸附性能研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2013, 34 (2): 7–10.

[14] 刘琳琳,薛晓康,王露. 水中铝元素和钒元素测定方法的研究[J]. 环境科学导刊, 2012, 31 (6): 119–122.

[15] XING X Y, NING S M, LI S J. Extraction of vanadium from acid leaching solution of stone coal by anion exchange resin[J]. Hydrometallurgy of China, 2009, 35 (6): 86–87.

Adsorption Performance of Weak Alkaline Ion Exchange Fiber for Vanadium

MA Nannan, ZHI Hongtao, DUAN Jianbang, FENG Xiu, ZHANG Xiang*

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A kind of PAN-based weak alkaline ion exchange fiber was synthesized to remove for vanadium. The adsorption and regeneration performance of two different types of functional groups of ion exchange materials were compared. Effects of pH, temperature, time, and the concentration of vanadium on fiber saturated adsorption amount were investigated. The optimal concentration of sodium hydroxide for desorption the fiber was discussed. The results showed that the static adsorption capacity of Cl^- form fiber were more superior; The maximum adsorption capacity (294 mg/g) was obtained under pH 6 ~ 8 and adsorption capacity increased with the increase of temperature; the adsorptive equilibrium can be achieved with in 6 hours, and the removal ratio for Vanadium was more than 98%. The desorption rate of the fiber was above 98.02%, when the concentration of desorption solution (sodium hydroxide) was 0.5 mol/L.

Key words: PAN-based; weak alkaline ion exchange fiber; Vanadium; adsorption performance

(上接第 58 页)

Research and Implementation of Self-Help 3D Consultation System

HUANG Yunhui¹, LIU Xiaohan², LÜ Yiqing¹, YAO Junfeng², CHEN Jinchun³, LAN Zhijie¹

(1. The Chinese Traditional Medicine Hospital of Xiamen, Xiamen, Fujian Province 361009; 2. Center for Digital Media Computing of Xiamen University, Xiamen University, Xiamen, Fujian Province 361005; 3. The People's Congress of Xiamen, Xiamen, Fujian Province 361000)

Abstract: The traditional hospital division is too professional and medical treatment process separates. In the absence of good consultation service, patients are very inconvenient. With the development of information technology, more and more hospitals begin the construction of consultation system, but the function of these systems is still not comprehensive. The consultation system in this paper is used for 3D modeling of the Chinese Traditional Medicine Hospital of Xiamen, with walking, roaming, automatic navigation, hospital department introduction and other functions. The system is based on Windows platform, using 3DMAX, MAYA to build 3D models, and interaction is implemented in Unity3d. The core of interaction is automatic navigation. It use A* algorithm. According to the relative fixation of the objects in the hospital and the crisscrossing of the road, the heuristic function of Manhattan is adopted to simplify the algorithm. The system can effectively help patients understand the medical environment, and the operation of the system is simple and intuitive, which is convenient for patients among different ranks.

Key words: 3D consultation system; virtual hospital; outpatient service information system; A* algorithm; virtual reality