

静电纺纳米纤维膜处理重金属离子污水研究进展

孟亚飞 裴广玲*

(北京服装学院材料科学与工程学院,北京 100029)

摘 要 静电纺纳米纤维膜具有比表面积大、孔隙率高、易于分离、可重复利用性能好等优点,可有效克服传统重金属污水处理方法的缺点。主要从功能纳米纤维膜、表面改性纳米纤维膜和复合纳米纤维膜三个方面对静电纺纳米纤维膜在重金属污水处理领域的应用加以归纳总结,对不同纳米纤维膜的制备工艺、改性方法、吸附特点及性能等方面进行了对比分析。

关键词 静电纺丝,纳米纤维膜,重金属污水处理

Research progress on treatment of heavy metal ions wastewater by electrospinning nanofiber membrane

Meng Yafei Pei Guangling

(College of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology,
Beijing 100029)

Abstract Electrospun nanofiber membrane has a large surface area and advantages of high porosity, easy separation as well as good reusability, which can effectively overcome the shortcomings of traditional heavy metal wastewater treatment method. Study on the electrospun nanofiber membranes which were used in the field of heavy metal wastewater treatment were summarized, those studies were classified into three categories: the functional nanofiber membranes, the surface modified nanofiber membranes and the composite nanofiber membranes. In addition, the preparation, the adsorption characteristics and performance of those membranes were introduced comparatively.

Key words electrospinning, nanofiber membrane, heavy metal wastewater treatment

随着全球经济的发展,水体污染已成为严重的环境问题之一。水体污染物中,重金属离子因其难以生物降解、容易在生态环境中富集、对生物体和人类危害较大而引起人们的广泛关注。重金属约有 45 种,主要包括金、银、铜、铅、锌、镍、钴、砷、铬、汞和镉等物质。水体中重金属离子的来源主要是矿山开采、金属冶炼加工、电池制造和农药制造等行业的化工废水排放。传统治理重金属污水的方法主要有三类^[1]:一是化学反应法,包括中和沉淀法、铁氧体共沉淀法、化学还原法和电化学还原法等;二是物理处理法,包括吸附、溶剂萃取、离子交换和膜分离等;三是生物处理法,包括生物化学法、生物絮凝和植物生态修复等。传统处理方法具有能耗大、成本高、易产生二次污染等缺点。一些工农业废弃物或副产品如水稻秸秆^[2]、香蕉皮^[3]、棕榈花^[4]等,虽然这些材料吸附效率相对较高且廉价易得,但吸附过程中会

释放可溶性有机物质,导致水体化学需氧量和微生物量增加,影响水体生态环境。近年来,人们发现纳米无机粒子对重金属离子有较好的选择性吸附,例如纳米铁氧化物^[5-6]等。但纳米无机氧化物粒子具有团聚趋势,导致吸附位点减少,实际吸附效果并不理想。

静电纺丝纳米纤维膜具有比表面积大($10 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$)、孔隙率高($>80\%$)、制备过程简单和成本低廉等优点。目前用于处理重金属离子污染的静电纺纳米纤维膜主要三种类型:(1)成膜聚合物分子链上存在吸附重金属离子的官能团,如氨基、羧基、羟基等,这种膜称之为功能纳米纤维膜。(2)聚合物分子链上不存在具有吸附性能的官能团,但可通过化学改性的方法获得所需官能团,如聚丙烯腈(PAN)纳米纤维膜通过偕氨脲化改性获得氨基^[7]等。这种方法制备的膜称之为改性纳米纤维膜。(3)复合纳

作者简介:孟亚飞(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为功能化纳米纤维膜材料的制备。

联系人:裴广玲。

米纤维膜,如王娇娜等^[8]结合静电纺丝和水热法,制备了去除 Cr^{6+} 的表面负载水滑石的聚酰胺 6 纤维(PA6@LDH)-有机、无机复合纳米纤维膜等。笔者从以上三个方面,对静电纺纳米纤维膜在处理重金属离子污染方面的研究进行了归纳总结,并着重介绍了纤维膜的制备方法、改性方法及纤维膜的吸附性能。

1 静电纺纳米纤维膜吸附重金属离子的影响因素

1.1 官能团的种类和数量

静电纺纳米纤维膜吸附重金属离子的机理,主要有离子交换、静电吸附、离子螯合等,吸附机理与分子链上的功能基团有关。纤维膜上官能团的种类和数量是决定其吸附选择性和吸附量的重要因素。如离子螯合吸附重金属离子,要求聚合物分子链上存在含有孤对电子对、可和重金属离子空轨道发生络合反应的官能团,如 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 等。

1.2 比表面积

比表面积是影响反应速率的重要因素,同时也是评价吸附剂优劣的一项重要指标。静电纺纳米纤维膜本身具有较高的比表面积,还可以通过后处理工序进一步增大其比表面积,提高吸附效率和吸附量。增大纳米纤维膜比表面积的方法主要有:(1)调节纺丝液和纺丝工艺参数,制备直径更小的纳米纤维膜;(2)制备中空纳米纤维膜;(3)在纤维膜表面负载多层结构纳米无机粒子。

1.3 纳米纤维膜的亲水性

纳米纤维膜亲水性越好,越容易与水中的重金属离子发生吸附作用。因此分子链上带有亲水性官能团($-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 等)的纳米纤维膜,更适用于重金属离子污水的处理。例如,Li 和 Xu 等^[9-10]分别在 PA6、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚乙二醇(PEG)共混热塑性聚酯弹性体(TPEE)纳米纤维膜上负载铁氧化物,制备复合纤维膜并进行吸附 Cr^{6+} 实验,以亲水性 PA6 为基质制备的复合纤维膜的吸附量为 150mg/g ,而以 TPEE 为基质的复合纤维膜的吸附量仅有 5mg/g 。

2 静电纺纳米纤维膜处理重金属离子污染的应用研究

2.1 功能纳米纤维膜

有些聚合物本身带有能与金属离子发生络合、螯合或者静电吸引作用的官能团,这类聚合物制备

的纤维膜不需要经过进一步的改性或与其他无机物复合,即可用于重金属污水的处理。如聚丙烯酸分子链上含有大量的端羧基,Xiao 等^[11]将聚丙烯酸(PAA)和聚乙烯醇(PVA)两种聚合物进行混纺,制备了 PAA/PVA 纳米纤维膜,用于去除 Cu^{2+} ,结果发现在 3h 内, Cu^{2+} 的浓度就下降了 91%,在 Cu^{2+} 和 Ca^{2+} 共存情况下,纤维膜对 Cu^{2+} 有较好的选择吸附性。此外,研究发现聚氯乙烯(PVC)分子链上的 $-\text{Cl}$ 也可以作为带正电金属离子的吸附位点。Sang 等^[12]采用不同方法研究了 PVC 静电纺纳米纤维膜对重金属离子的吸附性能,结果发现其对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量分别为 5.65、5.03 和 5.35mg/g 。

角质蛋白表面含有大量的氨基和羧基等功能基团,能够吸附重金属离子,但其分子量较低,单独纺丝形成的膜机械强度低。Aluigi 等^[13]以甲酸为溶剂,将角质蛋白和 PA6 混合,通过静电纺制备了不同角质蛋白含量的纳米纤维膜,用于去除 Cu^{2+} 。当角质蛋白含量达到 90% 时,纤维膜对 Cu^{2+} 的吸附量达到 103.5mg/g 。红外分析表明,纤维膜对 Cu^{2+} 的吸附机理主要是角质蛋白分子链上的自由端羧基对 Cu^{2+} 的静电吸引作用。类似地,Aluigi 等^[14]又用角质蛋白/PA6 纳米纤维膜去除 Cr^{6+} ,该纤维膜对铬的吸附量高达 55.9mg/g ,吸附机理为离子交换作用。

壳聚糖(CTS)分子链上带有大量的氨基官能团,对重金属离子有较好的吸附性能。Haider 等^[15]以三氟乙酸为溶剂制得直径为 235nm 左右的 CTS 纳米纤维膜,然后利用 K_2CO_3 水溶液对纤维膜进行处理,以提高该膜的水稳定性和对重金属离子的吸附性能。为了获得良好的多孔结构,在 -70°C 的条件下对纤维膜进行冷冻干燥。吸附实验显示,纤维膜对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大平衡吸附量分别达到 485.44 和 263.15mg/g ,吸附机理为纤维膜的多孔结构以及裸露的 $-\text{NH}_2$ 对重金属离子的螯合作用。但 CTS 分子链上存在大量分子内和分子间氢键,导致 CTS 在大多数有机溶剂中的溶解度不高,可纺性差。研究发现,将 CTS 和其他聚合物共混纺丝可有效克服这些缺点。Lee 等^[16]采用同轴静电纺丝法,制得以聚乳酸(PLA)为芯层、CTS 为皮层的皮芯结构纳米纤维膜,在 Ag^+ 初始浓度为 10mg/L 的条件下,该膜对 Ag^+ 的去除效率达 51.8%。

2.2 表面改性纳米纤维膜

对于分子链上没有可吸附重金属离子的官能

团,但可纺性好的聚合物,通过静电纺丝制备纳米纤维膜,改性后也可用于去除重金属污水的处理,如PAN。汪滨等^[7]利用盐酸羟胺水溶液对PAN纳米纤维膜进行偕氨肟化改性,将氰基转变为 $-\text{NH}_2$,得到偕氨肟化PAN纳米纤维膜(AOPAN)。该膜对铬离子的吸附量达到102.5mg/g,吸附过程满足准一级动力学方程,吸附热力学满足Langmuir吸附模型,吸附机理为质子化的 $-\text{NH}_2$ 和重铬酸根的静电吸附作用。

Neghlani等^[17]利用乙二胺四乙酸(EDTA)对静电纺PAN纳米纤维膜进行改性。结果显示氨基改性过程为热力学吸热反应,在一定范围内,随着温度和改性时间的增加,氨基改性接枝率明显提高,最高可达60%。氨基改性后的PAN纳米膜(APAN)对 Cu^{2+} 的吸附过程满足Langmuir等温吸附模型,吸附量达116.52mg/g。Zhao等^[18]在利用EDTA对PAN纳米纤维膜进行氨基改性的基础上,又使用多聚甲醛和磷酸混合溶液对其进行磷酸接枝改性,得到磷酸化改性的PAN纳米纤维膜(P-PAN)。用该膜分别吸附水溶液中的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ag^+ ,吸附量依次为: Pb^{2+} (98.06mg/g)、 Cu^{2+} (78.03mg/g)、 Ag^+ (102.40mg/g),比APAN对 Pb^{2+} (81.78mg/g)、 Cu^{2+} (68.37mg/g)和 Ag^+ (94mg/g)的吸附量有了显著提高,且P-PAN的吸附过程满足Freundlich等温吸附模型,但对 Cd^{2+} 的吸附量则由APAN的35.06mg/g下降到18.89mg/g,吸附过程满足Langmuir等温吸附模型。Zahabi等^[19]利用3-巯丙基三甲氧基硅烷(TMPTMS)对静电纺聚酰胺66(PA66)纳米纤维膜进行巯基改性,改性后的纤维膜用于 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 水溶液的过滤。改性后的膜对20mg/L Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的过滤效率分别达到93%、97.6%,吸附过程满足Freundlich等温吸附模型。按照Freundlich模型,理论上巯基改性后的PA66纤维膜最大吸附量可达 Cd^{2+} (956mg/g)、 Ni^{2+} (1269mg/g)。此外,在醋酸纤维素(CA)电纺纤维膜表面接枝聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)后,该膜对 Hg^{2+} 有较好的吸附性能^[20]。

2.3 复合纳米纤维膜

纳米无机材料作为吸附剂时,存在易团聚、不易分离等缺点,使其应用受到极大限制。研究发现,纳米无机材料和静电纺纤维相结合,可以克服这些不足。Aliabadi等^[21]将羟基磷灰石(HAP)粉末与CTS共混纺丝,制备的复合纤维最细可达198nm,在45℃、吸附时间为0.5h的条件下,纤维膜对各种

离子的吸附量如下: Pb^{2+} (296.7mg/g)、 Co^{2+} (213.8mg/g)、 Ni^{2+} (180.2mg/g),吸附过程满足Langmuir等温吸附模型和准二级动力学速率方程。HAP-CTS复合纤维膜在循环使用5次后,仍保持较高的吸附量。纳米 TiO_2 在处理重金属离子污水方面已有所应用^[22]。Razzaz等^[23]利用 TiO_2 表面涂覆和内嵌两种方法,分别制备了CTS@ TiO_2 复合静电纺纳米纤维膜,在45℃、吸附时间为0.5h的条件下,内嵌法制备的膜对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量分别为710.3和579.1mg/g,表面涂覆法制备的膜对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量分别为526.5和475.5mg/g,而且纤维膜对 Cu^{2+} 具有较好的选择性吸附,吸附过程满足Redlich-Peterson等温吸附模型和准一级动力学速率方程。Wanjale等^[24]制备了不同 TiO_2 含量的聚苯乙烯/ TiO_2 (PS/ TiO_2)复合纳米纤维膜,其对 Cu^{2+} 的最大吸附量达552mg/g。

复合纳米纤维膜的制备还可分两步进行,即首先静电纺丝制备纯的纳米纤维膜,然后利用水热法^[25]或者溶胶-凝胶法^[26]等方法,在纳米纤维膜表面负载功能性无机材料。Jia等^[27]先制得PA6纳米静电纺纤维膜,然后通过水热法在膜表面生长花瓣状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,制得PA6@ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合纳米纤维膜,在 Cr^{6+} 初始浓度为110mg/L的条件下,该膜对 Cr^{6+} 的吸附量达到296.4mg/g,吸附过程符合Freundlich模型。该膜经过4次循环吸附实验后,依然保持50%的除铬效率。该吸附过程主要以离子交换作用为主,同时,由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的花瓣状多层次结构,使复合膜的比表面积从10.85m²/g增大到25.52m²/g,这也是PA6@ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合纳米纤维膜具有较高吸附量的重要因素。张凡等^[28]利用水热法,在偕氨肟化氨基改性PAN(AOPAN)纳米纤维膜表面,原位生长具有片状多层次结构的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米粒子,制得AOPAN@ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合纳米纤维膜。在 Cr^{6+} 溶液的pH=2时,AOPAN@ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合纤维膜对 Cr^{6+} 的吸附量达到123.5mg/g。在酸性条件下, $-\text{NH}_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可以质子化为带正电的 $-\text{NH}_3^+$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{H}^+$,对 HCrO_4^- 有静电吸附作用。

Lin等^[29]制备了PAN@ $\gamma\text{-AlOOH}$ 复合纳米纤维膜,该膜循环使用4次后,还能保持最大吸附量的85%以上。Sun等^[30]在此基础上,结合静电纺丝技术、化学改性和水热法制备了氨基改性、具有多层次结构的PAN(APAN)和 $\gamma\text{-AlOOH}$ 复合纳米纤维膜,该膜可以发挥APAN的 $-\text{NH}_2$ 和 $\gamma\text{-AlOOH}$

的—OH 对重金属离子吸附的协同作用, APAN@ γ -AlOOH 对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量分别为 180.83、48.68 和 114.94 mg/g, 吸附过程满足 Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学速率方程式。此外, PA6@ Fe_xO_y 纳米纤维膜^[31]、PVA/沸石复合纳米纤维膜^[32]等物质也被证实具有优异的重金属离子吸附性能。

3 结论

虽然静电纺纳米纤维膜在实验阶段对重金属离子取得了优异的处理效果, 且成本低廉、操作简便, 但其应用存在生产效率不高、膜机械强度不够等问题, 相信随着该领域研究的深入, 这些问题终将会被解决。

参考文献

- [1] Min M, Shen L, Hong G, et al. Micronano structure poly (ether sulfones)/poly (ethyleneimine) nanofibrous affinity membranes for adsorption of anionic dyes and heavy metal ions in aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 197(14): 88-100.
- [2] Gao Liu Y, H, Zeng G, et al. Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste-rice straw [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(2): 446-452.
- [3] Park D, Lim S R, Yun Y S, et al. Development of a new Cr(VI)-biosorbent from agricultural biowaste [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(18): 8810-8818.
- [4] Elangovan R, Philip L, Chandraraj K. Biosorption of hexavalent and trivalent chromium by palm flower (Borassus aethiopicum) [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 141(1-3): 99-111.
- [5] Qu Q, Yang S, Feng X. 2D sandwich-like sheets of iron oxide grown on graphene as high energy anode material for supercapacitors [J]. Advanced Material, 2011, 23(46): 5574-5580.
- [6] Hu J S, Zhong L S, Song W G, et al. Synthesis of hierarchically structured metal oxides and their application in heavy metal ion removal [J]. Advanced Materials, 2008, 20(15): 2977-2982.
- [7] 汪滨, 张凡, 李秀艳, 等. 偕胺肟化 PAN 纳米纤维膜除铬性能的研究 [J]. 高分子学报, 2016(8): 1105-1111.
- [8] 王娇娜, 贺欢, 李秀艳, 等. PA6@LDH 纳米纤维膜的制备及其除 Cr(VI) 性能的研究 [J]. 高分子学报, 2015(7): 778-784.
- [9] Li C J, Li Y J, Wang J N, et al. PA6@ Fe_xO_y nanofibrous membrane preparation and its strong Cr(VI)-removal performance [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 220(6): 294-301.
- [10] Xu G R, Wang J N, Li C J. Preparation of hierarchically nanofibrous membrane and its high adaptability in hexavalent chromium removal from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 198-199(2): 310-317.
- [11] Xiao S, Shen M, Ma H, et al. Fabrication of water-stable electrospun polyacrylic acid-based nanofibrous mats for removal of copper(II) ions in aqueous solution [J]. Appl Polym Sci, 2010, 116(4): 2409-2417.
- [12] Sang Y, Li F, Gu Q, et al. Heavy metal-contaminated groundwater treatment by a novel nanofiber membrane [J]. Desalination, 2008, 223(1): 349-360.
- [13] Aluigi A, Tonetti C, Vineis C, et al. Adsorption of copper(II) ions by keratin/PA6 blend nanofibres [J]. European Polymer Journal, 2011, 47(9): 1756-1764.
- [14] Aluigi A, Tonetti C, Vineis C, et al. Study on the adsorption of chromium(VI) by hydrolyzed keratin/polyamide 6 blend nanofibres [J]. Nanosci Nanotechnol, 2012, 12(9): 7250-7259.
- [15] Haider S, Park S Y. Preparation of the electrospun chitosan nanofibers and their applications to the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from an aqueous solution [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 328(1): 90-96.
- [16] Lee D M, Kao C W, Huang T W, et al. Electrospinning of sheath-core structured chitosan/polylactide nanofibers for the removal of metal ions [J]. International Polymer Processing, 2016, 31(5): 533-540.
- [17] Neghlani P K, Rafizadeh M, Taromi F A. Preparation of amine-terminated-polyacrylonitrile nanofiber membranes for the adsorption of metal ions; comparison with microfibers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 182-189.
- [18] Zhao R, Li X, Sun B, et al. Preparation of phosphorylated polyacrylonitrile-based nanofiber mat and its application for heavy metal ion removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 268: 290-299.
- [19] Zahabi S R, Hosseini Ravandi S A, Allafchian A. Removal of nickel and cadmium heavy metals using nanofiber membranes functionalized with (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (TMPTMS) [J]. Journal of Water and Health, 2016, 14(4): 630-639.
- [20] Tian Y, Wu M, Liu R, et al. Electrospun membrane of cellulose acetate for heavy metal ion adsorption in water treatment [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 743-748.
- [21] Aliabadi M, Irani M, Ismaeili J, et al. Design and evaluation of chitosan/hydroxyapatite composite nanofiber membrane for the removal of heavy metal ions from aqueous solution [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(2): 518-526.
- [22] Qi H, Wang S W, Liu H T, et al. Synthesis of an organic-inorganic polypyrrole/titanium(IV) biphosphate hybrid for Cr(VI) removal [J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 215: 402-409.
- [23] Razzaz A, Ghorban S, Hosayni L, et al. Chitosan nanofibers functionalized by TiO_2 nanoparticles for the removal of heavy metal ions [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 58: 333-343.