



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113186718 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 22

(21) 申请号 202110651461.5
(22) 申请日 2021.06.10
(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113186718 A

(43) 申请公布日 2021.07.30

(73) 专利权人 浙江工商大学
地址 310012 浙江省杭州市西湖区教工路
149号

(72) 发明人 王如意 徐子萌 叶统 陈佳骏
陈雪丹 厉炯慧

(74) 专利代理机构 丽水布锐芝专利代理事务所
(普通合伙) 33435
专利代理师 程志军

(51) Int. Cl.
D06M 13/41 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)
C02F 101/20 (2006.01)
D06M 101/28 (2006.01)
审查员 严俊芳

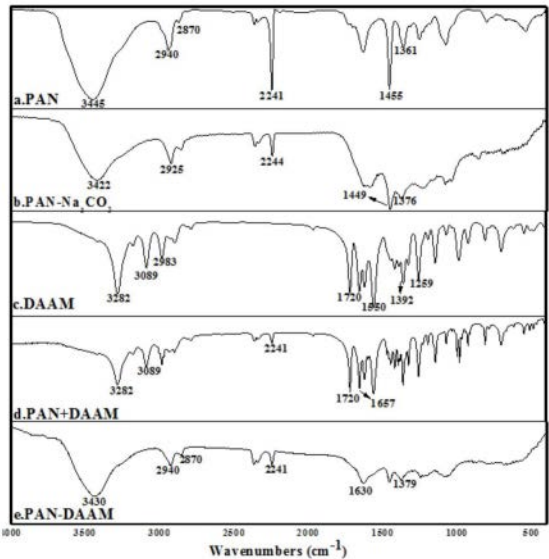
权利要求书1页 说明书8页 附图9页

(54) 发明名称

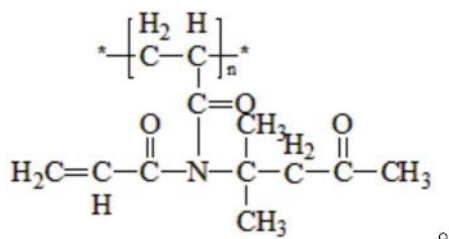
一种螯合纤维PAN-DAAM、其制备方法及其应
用

(57) 摘要

本发明公开了一种螯合纤维PAN-DAAM、其制
备方法及其应用,其包括以下步骤,以聚丙烯腈
纤维为母体,以双丙酮丙烯酰胺为配体发生接枝
反应,得到所述螯合纤维PAN-DAAM,所述螯合纤
维PAN-DAAM对Cu(II)具有选择吸附性。本发明有
益效果:一是合成路线简单,比起传统的水热法,
大大缩短了反应时间,反应体系更均一、稳定,反
应效率高;二是制备过程绿色安全,没有引入毒
性材料,不产生毒性物质,且成本低廉,材料来源
广泛;三是制备的PAN-DAAM可以应用在电解铜废
水的铜离子回收中。



1. 一种螯合纤维PAN-DAAM,其特征在于:其结构式如下,



2. 一种如权利要求1所述的螯合纤维PAN-DAAM的制备方法,其特征在于:包括以下步骤,

以聚丙烯腈纤维为母体,以双丙酮丙烯酰胺为配体发生接枝反应,得到所述螯合纤维PAN-DAAM。

3. 根据权利要求2所述的螯合纤维PAN-DAAM的制备方法,其特征在于:所述制备方法还包括以下步骤,

将所述聚丙烯腈纤维于反应溶剂中充分溶胀6h得到混合物;

在所述混合物中加入所述配体和三乙胺,输入反应参数为反应温度110~140℃、反应时间25~100min、微波功率400~1000W,在微波合成工作站中进行接枝反应,得到聚合物;

将所述聚合物过滤,并用母液、无水乙醇、丙酮、乙醚依次洗涤多次后,置于50℃烘箱内干燥至恒重得到所述螯合纤维PAN-DAAM。

4. 根据权利要求3所述的螯合纤维PAN-DAAM的制备方法,其特征在于:所述反应溶剂为乙二醇。

5. 根据权利要求2所述的螯合纤维PAN-DAAM的制备方法,其特征在于:所述聚丙烯腈纤维与所述配体的摩尔比为1:1~1:4。

6. 根据权利要求3所述的螯合纤维PAN-DAAM的制备方法,其特征在于:所述聚丙烯腈纤维与所述三乙胺摩尔比为1:1~1:4。

7. 一种螯合纤维PAN-DAAM的吸附性能,其特征在于:包括如权利要求2所述制备方法制得的螯合纤维PAN-DAAM,所述螯合纤维PAN-DAAM对Cu(II)具有选择吸附性。

8. 根据权利要求1所述的一种螯合纤维PAN-DAAM,其特征在于应用于电解铜废水中的铜离子吸附回收中。

一种螯合纤维PAN-DAAM、其制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及螯合纤维的技术领域,尤其涉及一种螯合纤维PAN-DAAM、其制备方法及其应用。

背景技术

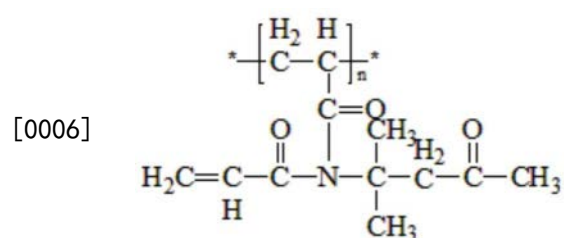
[0002] 近年来,电解铜产业中的废水量巨大,其中含有大量的铜离子、锌离子、铅离子、镍离子,对人类健康和环境危害很大。现有的电镀废水处理工艺繁琐,设备大,运行方法不标准,能耗高。环保领域对重金属铜的重视不断加强。常见的治理铜污染的手段有:吸附法、离子交换法、沉淀法、溶剂萃取法等等。其中,吸附法作为一种富集和分离的手段,由于其材料来源广泛、操作简便、灵活性高等优点,成为了本领域内瞩目的焦点。吸附法主要包括物理吸附法、化学吸附法和生物吸附法这三种方法。随着技术的发展,非选择性吸附剂逐渐被时代淘汰,随之代替而来的是可以重复利用、原料来源广泛、能耗低的选择性吸附剂。

[0003] 腈纶纤维,即聚丙烯腈纤维,具有机械强度高、弹性好、耐光热、耐酸碱等特点,是近年来又一类具有良好前景的吸附材料。通过对腈纶母体进行改性,接枝上带有O、N、S等含有孤电子对原子的配体,所合成的纤维统称为螯合纤维。合成得到的螯合纤维可以与重金属离子进行配位反应形成配位键。

[0004] 由于诱导效应、空间位阻等各种原因,一些配体改性腈纶纤维后形成的螯合纤维可以与某些特定离子形成更稳定的配位键,产生一齿、二齿乃至多齿类化合物,即体现出螯合纤维的选择性吸附性能。这为低成本、高效率的处理含铜废水提供了良好的选择。

发明内容

[0005] 为解决上述技术问题,本发明目的在于提供一种螯合纤维PAN-DAAM,其结构式如下:

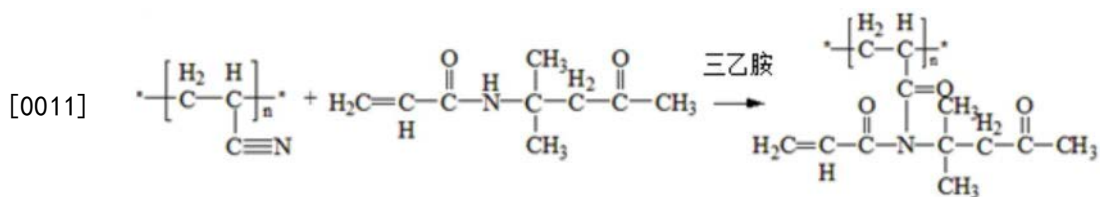


[0007] 为达上述目的,本发明还提供一种螯合纤维PAN-DAAM的制备方法,其包括以下步骤,以聚丙烯腈纤维为母体,以双丙酮丙烯酰胺为配体发生接枝反应,得到所述螯合纤维PAN-DAAM。

[0008] 优选的,所述制备方法还包括以下步骤,将所述聚丙烯腈纤维于反应溶剂中充分溶胀6h得到混合物;在所述混合物中加入所述配体和三乙胺,输入不同的反应参数,在微波合成工作站中进行接枝反应,得到聚合物;将所述聚合物过滤,并用母液、无水乙醇、丙酮、乙醚依次洗涤多次后,置于50℃烘箱内干燥至恒重得到所述螯合纤维PAN-DAAM。

[0009] 优选的,所述反应溶剂为乙二醇。

[0010] 优选的,所述制备方法的反应路线如下:



[0012] 优选的,所述聚丙烯腈纤维与所述配体的摩尔比为1:1~1:4。

[0013] 优选的,所述聚丙烯腈纤维与所述三乙胺摩尔比为1:1~1:4。

[0014] 优选的,所述微波合成工作站的反应参数为反应温度110~140℃、反应时间25~100min、微波功率400~1000W。

[0015] 本发明还提供一种螯合纤维PAN-DAAM的性能,包括如权利要求2~7所述制备方法制得的螯合纤维PAN-DAAM,所述螯合纤维PAN-DAAM对Cu(II)具有选择吸附性。

[0016] 本发明也提供了一种螯合纤维PAN-DAAM的应用,其对电解铜废水中的共存离子存在下(镍离子、镉离子、钴离子和锌离子等),纤维表现出对铜离子良好的选择性吸附效果,且吸附量为79.403mg/g,1.3mol/L盐酸可充分洗脱回收铜离子,并且重复10次吸附-解吸循环后,其对铜离子的吸附量仍保持在首次吸附量的96.4%以上。

[0017] 本发明有益效果:一是合成路线简单,比起传统的水热法,大大缩短了反应时间,反应体系更均一、稳定,反应效率高;二是制备过程绿色安全,没有引入毒性材料,不产生毒性物质,且成本低廉,材料来源广泛。三是发明中利用三乙胺作为催化剂,提升了催化效率。其催化机理既可以作为催化剂提高反应速率;又是缚酸剂,保证反应体系免受质子化的影响;还可作为氨基供体,提升产物对铜的吸附容量。四是发明的PAN-DAAM为一种新化合物,合成方法高效。

附图说明

[0018] 图1为本发明所述螯合纤维PAN-DAAM的红外光谱图;

[0019] 图2为本发明所述聚丙烯腈纤维(PAN)的热重分析图;

[0020] 图3为本发明所述螯合纤维PAN-DAAM的热重分析图;

[0021] 图4为本发明所述聚丙烯腈纤维(PAN)的扫描电镜分析图;

[0022] 图5为本发明所述螯合纤维PAN-DAAM的扫描电镜分析图;

[0023] 图6为本发明所述聚丙烯腈纤维(PAN)和螯合纤维PAN-DAAM的XPS全谱分析谱图;

[0024] 图7为本发明所述聚丙烯腈纤维(PAN)和螯合纤维PAN-DAAM的XPS碳谱分析图;

[0025] 图8为本发明所述聚丙烯腈纤维(PAN)和螯合纤维PAN-DAAM的XPS氮谱分析图;

[0026] 图9为本发明所述螯合纤维PAN-DAAM对铜离子吸附量随温度变化曲线图;

[0027] 图10为本发明所述螯合纤维PAN-DAAM对铜离子吸附量随时间变化曲线图;

[0028] 图11为本发明所述螯合纤维PAN-DAAM对铜离子吸附量随配体和PAN摩尔比变化曲线图;

[0029] 图12为本发明所述螯合纤维PAN-DAAM对铜离子吸附量随微波功率变化曲线图;

[0030] 图13为本发明所述螯合纤维PAN-DAAM对铜离子吸附量随三乙胺与PAN摩尔比的变化曲线图;

[0031] 图14为PAN-DAAM在不同pH下对Cu(II)、Ni(II)、Cd(II)、Co(II)和Zn(II)的吸附量

示意图；

[0032] 图15为本发明吸附Cu(II)前后螯合纤维PAN-DAAM的红外光谱分析图；

[0033] 图16为本发明吸附Cu(II)后螯合纤维PAN-DAAM的热重分析图；

[0034] 图17为本发明吸附Cu(II)后螯合纤维PAN-DAAM的扫描电镜图；

[0035] 图18为本发明吸附铜离子前后螯合纤维PAN-DAAM的XPS全谱分析对比图；

[0036] 图19为本发明吸附铜离子前后螯合纤维PAN-DAAM的XPS碳谱分析对比图；

[0037] 图20为本发明吸附铜离子前后螯合纤维PAN-DAAM的XPS氮谱分析对比图；

[0038] 图21为本发明吸附铜离子前后螯合纤维PAN-DAAM的XPS氧谱分析对比图；

[0039] 图22为本发明在不同pH下所述聚丙烯腈纤维(PAN)母体和螯合纤维PAN-DAAM对铜离子的吸附量示意图；

[0040] 图23为本发明在不同温度下螯合纤维PAN-DAAM对铜离子吸附量随时间变化关系图。

具体实施方式

[0041] 下面结合附图,对本发明的具体实施方式进行详细描述,但应当理解本发明的保护范围并不受具体实施方式的限制。应当说明的是,下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法;下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径可购得。

[0042] 实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。

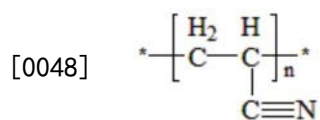
[0043] 实施例1

[0044] 针对当前铜离子吸附材料的成本高、制备工艺复杂、选择性差等问题,本实施例提出一种螯合纤维PAN-DAAM的制备方法,具体的制备方法如下:

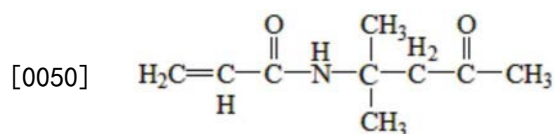
[0045] 依次进行以下步骤:

[0046] 称100mg聚丙烯腈纤维于250mL三颈烧瓶内,加入适量乙二醇试剂后,根据不同的三乙胺摩尔比和配体摩尔比依次加入三乙胺和双丙酮丙烯酰胺配体,待搅拌一段时间使混合物均匀后,在微波合成仪上输入一定的合成温度、合成时间和微波功率。反应结束后,过滤出螯合纤维,并用母液、无水乙醇、丙酮、乙醚依次洗涤多次后,置于50℃烘箱内干燥至恒重备用。

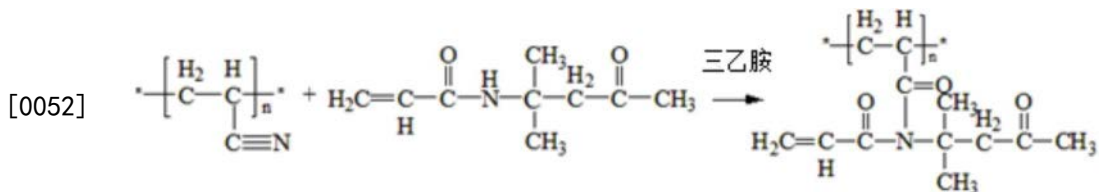
[0047] 其中聚丙烯腈纤维的结构式如下:



[0049] 配体双丙酮丙烯酰胺的结构式如下:



[0051] 该整合纤维PAN-DAAM制备过程反应方程式如下所示：



[0053] 为探究上述反应的机理，本实施例对反应前后的纤维进行了红外光谱测试，结果如图1所示。

[0054] 图1中由上至下依次分为a、b、c、d、e五个部分，其中a部分示意为腈纶纤维母体的红外吸收图像。其中，2241cm⁻¹峰是腈纶纤维中氰基的伸缩振动吸收峰，2940cm⁻¹峰为腈纶分子骨架中-CH₂的不对称伸缩振动峰，而2864cm⁻¹峰则为-CH₂对称伸缩振动峰，1454cm⁻¹、1362cm⁻¹处为C-H的面内弯曲振动吸收峰，3445cm⁻¹峰为多聚体分子间氢键的振动峰。

[0055] 图1中b部分示意为腈纶母体与三乙胺反应后产物的红外吸收图像，根据图谱推测三乙胺不仅作为催化剂提高反应效率，还为反应提供了碱性的环境。

[0056] 图1中c部分示意为配体双丙酮丙烯酰胺 (DAAM) 的红外吸收图像。其中，3282cm⁻¹和3089cm⁻¹为仲酰胺基中的N-H键的伸缩振动峰，2983cm⁻¹的中强吸收峰为乙烯基中=CH₂的伸缩振动峰，3179、2984cm⁻¹吸收峰分别为甲基和亚甲基的C-H伸缩振动峰，1720cm⁻¹吸收峰为酮羰基上C=O双键的伸缩振动峰，1550cm⁻¹处为仲酰胺上N-H键的特征峰，1657cm⁻¹处为酰胺羰基上C=O双键的伸缩振动峰，1622cm⁻¹的吸收峰是由于C=C双键的伸缩振动，1420cm⁻¹和1392cm⁻¹这2个强度不等的吸收峰是由叔丁基上甲基的伸缩振动峰发生裂化所生成，1259cm⁻¹为C-N键的伸缩振动峰，1072~927cm⁻¹吸收峰为乙烯基的C-H弯曲振动。

[0057] 图1中d部分示意为腈纶母体与配体DAAM的机械混合。其中，2241cm⁻¹处为氰基的特征峰，由于机械混合时的摩尔比导致峰强不高。3282cm⁻¹和3089cm⁻¹为仲酰胺中的N-H键的伸缩振动峰。1720cm⁻¹吸收峰为酮羰基上C=O双键的伸缩振动峰，1657cm⁻¹处为酰胺羰基上C=O双键的伸缩振动峰，可知二者机械混合并不发生化学反应。

[0058] 图1中e部分示意为腈纶母体接枝配体DAAM后所合成的整合纤维的红外谱图。由该图可知，经过DAAM改性，2241cm⁻¹处的氰基峰明显减弱，2940cm⁻¹和2870cm⁻¹处的峰分别为原腈纶母体骨架中-CH₂-的对称和不对称吸收峰。3430cm⁻¹峰为原PAN中多聚体分子间氢键的振动峰。原配体中3282cm⁻¹和3089cm⁻¹的两个仲酰胺的强特征峰消失，而1630cm⁻¹处为叔酰胺C=O的伸缩振动峰，说明原配体中仲酰胺已被反应成叔酰胺。1379cm⁻¹处的吸收峰为C-N键的伸缩振动峰，540-510cm⁻¹为C-C=O的无α取代的脂肪酮的一串振动谱带。

[0059] 综上所述，可以证明配体DAAM已成功接枝于PAN上，与推测反应路线基本吻合。

[0060] 为进一步证明上述反应机理，本实施例对反应前后的纤维分别进行了热重分析、扫描电镜分析和X射线光电子能谱分析。

[0061] 参照图2和图3的示意，分别是PAN和PAN-DAAM整合纤维的热重分析图。在温度较低，即：

[0062] 270℃之前时，PAN纤维主要发生热致收缩反应，失重率较小。

[0063] 270℃后，根据DTG曲线，PAN的失重主要有三个阶段：第一阶段是270℃~380℃，第二阶段是380℃~485℃，这两个阶段主要生成了小分子气体，为氰基分解产生氨气和氢氰酸气体导致的失重；第三阶段是485℃~846℃，主要是纤维主链发生的碳化。对比整合前后

的两条DTG曲线,可以发现螯合后纤维的热分解温度总体上升,这是由于接枝配体后分子量更大,热稳定性更强,需要的热量也更多。

[0064] 由图3可知,在270℃前有一段失重,随着温度的升高失重速率先快后慢,这可能是纤维内部结合水的挥发所致;270℃~370℃和370℃~480℃这两个温度梯度可能是螯合纤维主链和配体之间的C-N键断裂以及表面的功能基团分解所致;480℃后为螯合纤维骨架的碳化,890℃后失重率大幅下降,是因为前期受配体中叔碳原子稳定性的影响碳化速率较慢,在叔碳原子周围区域逐渐碳化不受影响后,碳化速率加快。

[0065] 参照图4和图5的示意,分别是PAN和PAN-DAAM螯合纤维的扫描电镜分析。对比可知,PAN母体表面较为光滑,无太大起伏;而合成后的PAN-DAAM螯合纤维表面有条状物质,是接枝配体后,配体在纤维表面有所堆积所致。放大后可看到原本光滑的母体表面变得凹凸不平,这是因为配体的接枝破坏了纤维的内部结构,使分子链松散。这进一步证明配体DAAM已成功接枝在了母体PAN上。

[0066] 图6~图8示意为PAN和PAN-DAAM螯合纤维的XPS分析谱图。其中图6示意为二者的XPS全谱,图7示意为二者的C1s精细谱图,图8为二者的N1s精细谱图。

[0067] 对比PAN母体和PAN-DAAM螯合纤维的XPS全谱可知,接枝配体后纤维的N和O含量明显增加,证明已成功接枝上配体双丙酮丙烯酰胺。PAN纤维中含有第二单体丙烯酸甲酯,所以含有O。对二者的精细谱进行分峰处理,其中,PAN的C1s图谱中主要为C-C键,结合能为284.03eV,PAN-DAAM螯合纤维的C1s图谱中有C-C、C-N和C=O键,其结合能分别为284.16eV、285.82eV、286.96eV。对比二者的N1s图谱,发现螯合前后都有C≡N键,其结合能为398.95eV,且螯合后还有C-N键,结合能为397.56eV,是因为螯合后有部分氰基未接枝上配体,故残留有C≡N键,C-N键的存在证明了PAN母体主链与配体的反应。

[0068] 实施例2

[0069] 为探索PAN-DAAM螯合纤维最佳合成条件,本实施例根据正交实验原理设计了正交实验表,避免了大量重复、繁琐的工作。通过前期的大量探索,本实施例得出以下五个因素是影响PAN-DAAM螯合纤维合成效果的主要内容:

[0070] 反应温度、反应时间、配体摩尔比、微波功率和三乙胺摩尔比。

[0071] 在每个因素下选取了四个水平,设计了 $L_{16}(4^5)$ 正交实验水平因素表,如下表1所示。根据所设计的正交实验表,在不同的实验条件下合成PAN-DAAM螯合纤维样品备用,以对铜离子的吸附量为标准,筛选合成条件适宜的PAN-DAAM螯合纤维。

[0072] 表1: $L_{16}(4^5)$ 正交实验水平因素表。

[0073]	水平	反应温度 (℃)	反应时间 (min)	配体摩尔比	微波功率 (W)	三乙胺摩尔 比
	1	110	25	1	400	1
	2	120	50	2	600	2
[0074]	3	130	75	3	800	3
	4	140	100	4	1000	4

[0075] 该正交试验的目的是为了探索出PAN-DAAM螯合纤维的最佳合成条件,故将铜离子

的吸附量作为正交试验的筛选指标。取15mg PAN-DAAM螯合纤维于250mL磨口锥形瓶内,用25mL移液管移入16mL醋酸-醋酸钠缓冲溶液,在35℃环境下静置溶胀6h。溶胀完毕后,用5mL移液管移入4mL提前准备好的浓度为2000ppm的标准铜离子储备液,在35℃转速为150rpm/min的摇床内恒温振荡24h后,过滤,分离吸附后的纤维和吸附液备用。

[0076] 用SPS8000型电感耦合等离子体发射光谱仪测量吸附后的铜离子溶液浓度,计算PAN-DAAM螯合纤维对铜离子的吸附量。吸附量计算公式如下式所示:

$$[0077] \quad Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

[0078] 式中Q (mg/g) 为PAN-DAAM螯合纤维对铜离子的吸附量,V为 (mL) 吸附液体积,m (g) 为纤维质量, C_0 (ppm) 为对照组的铜离子浓度, C_e (ppm) 为达到吸附平衡时的铜离子浓度。

[0079] 图9~图13示意为PAN-DAAM螯合纤维对铜离子吸附量随五种影响因素的效应曲线图。根据正交实验结果显示,五个因素的影响程度依次为:反应温度>反应时间>配体摩尔比>碳酸钠摩尔比>微波功率。

[0080] 分析该结果后,本实施例优选出PAN-DAAM螯合纤维的最佳合成条件为:反应温度为130℃,反应时间为100min,配体与纤维的摩尔比为3,微波功率为1000W,三乙胺与纤维的摩尔比为4。

[0081] 实施例3

[0082] 铜是动植物生长的必需元素,与人体健康也关系密切。作为蛋白质和酶的重要组成部分,适量的铜可以维持生物体内机能的正常运转。但当铜累积过量的时候,反而会破坏机体的氧化还原进程,影响动植物的遗传表达。如若人体饮食含铜过量的物质,不仅会通过氧化作用使溶酶体膜破裂以致肝组织坏死,而且也会因为损伤红细胞导致溶血和贫血,引发各种器官的病理性改变,致使机体受阻或者发育停滞,严重可致死亡。而在快速发展的科技时代,无论是工业中生产的废水废渣,还是广泛应用在生活中的铜制品及其废弃物,都会造成一定程度的铜污染,最终影响人类的身体健康。

[0083] 因此本实施例探索了PAN-DAAM螯合纤维选择性吸附性能。具体实验步骤和结果如下:

[0084] 取15mgPAN-DAAM螯合纤维于250mL磨口锥形瓶内,用25mL移液管移入16mL醋酸-醋酸钠缓冲溶液,在35℃环境下静置溶胀6h。溶胀完毕后,用5mL移液管移入4mL提前准备好的浓度为2000ppm的混合离子储备液,在35℃转速为150rpm/min的摇床内恒温振荡24h后,过滤,测量吸附液中各重金属离子浓度。

[0085] 图14为不同pH下PAN-DAAM螯合纤维对Cu(II)、Ni(II)、Cd(II)、Co(II)和Zn(II)的吸附量。在以上五种重金属离子中,PAN-DAAM螯合纤维对Cu(II)的吸附效果最好。在有干扰离子存在的条件下,该螯合纤维于pH=6.0时吸附量达到最高,即66.806mg/g。在pH较低时,PAN-DAAM螯合纤维对Cu²⁺的选择性受影响,这是因为低pH时,氰基被质子化,对金属阳离子有排斥力。随着pH的增加,螯合纤维功能基团中的N原子与Cu²⁺的配位键更稳定,且相比于其他重金属离子来说对Cu²⁺的配位能力更强。同种螯合纤维对不同重金属离子的竞争吸附与离子半径和电荷数等有关。在这五类重金属元素中,Cu(II)的离子半径偏小,电荷数偏大,故受空间位阻的影响较小,配位键也更稳定。

[0086] 为进一步证明PAN-DAAM螯合纤维对Cu²⁺的吸附性能,本实施例对吸附前后的纤维

分别进行了热重分析、扫描电镜分析和X射线光电子能谱分析。

[0087] 图15为吸附Cu(II)前后PAN-DAAM螯合纤维的红外光谱分析图。其中, 528cm^{-1} 为金属离子Cu与氮原子配位键的吸收峰。由图可知, PAN-DAAM吸附 Cu^{2+} 后的吸收峰与吸收前相差无几, 只是峰的强度和位置有些变化。吸附后的特征峰总体蓝移, 这可能是因为Cu与N形成的配位键改变了化合物的电子云密度。

[0088] 图16为吸附Cu(II)后PAN-DAAM螯合纤维的热重分析图。与图3对比可知, 由于吸附了重金属铜, 铜离子的位阻和配位键的存在增大了吸附后螯合纤维的热稳定性, 导致整体的热分解温度升高。260℃之前的热失重是由于结合水的挥发; 260℃~500℃之间的失重速率较快, 可能是由于配位键与C-N键的断裂以及N的挥发; 500℃后开始纤维和配体骨架的碳化, 由于叔碳原子的阻碍, 刚开始的失重率下降较为缓慢, 随着周围键的断裂, 在830℃后失重速率加快。

[0089] 图17为吸附Cu(II)后PAN-DAAM螯合纤维的扫描电镜图。相比吸附前的螯合纤维表面, 吸附铜离子后的螯合纤维表面有粒子堆积, 且沟壑进一步加深, 表面更加粗糙, 证明的确吸附上了铜离子。粗糙的表面也有助于扩大比表面积, 有利于铜离子的吸附。

[0090] 图18~图21为吸附铜离子前后PAN-DAAM螯合纤维的XPS的全谱分析、C1s谱、N1s谱以及O1s谱图的分析对比示意图。其图18是二者的全谱对比图, 图19、图20和图21分别为二者的C1s、N1s和O1s精细谱对比图。对比PAN-DAAM螯合纤维吸附铜前后的XPS谱图可知, PAN-DAAM在吸附后多了Cu的峰, 显然吸附上了铜离子。吸附前后的三类精细谱图总体变化不大, 但结合能的大小有所改变。其中C1s中C=O键的峰有所减弱, 可能是因为Cu的存在影响了O上的电子云密度所致。N1s谱中C-N键结合能在吸附后有所增大, 是因为N上接有配位键影响了电子云密度所致。同样可以在O1s图中发现吸附前的结合能为531.1eV, 对应的是O=C-N键, 吸附后的结合能为531.78eV, 对应O=C键, 这也是由于N上配位了Cu所致。由XPS的分析可知, PAN-DAAM螯合纤维在吸附铜离子后纤维结构变化不大。

[0091] 实施例4

[0092] 本实施例探索了PAN-DAAM螯合纤维对Cu(II)的最佳吸附pH。具体实验步骤和结果如下:

[0093] 取6份15mgPAN-DAAM螯合纤维分别置于250mL磨口锥形瓶内, 用25mL移液管分别移入16mL pH=4、4.5、5、5.5、6和6.5的醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 在35℃环境下静置溶胀6h, 溶胀完毕后, 用5mL移液管移入4mL提前准备好的浓度为2000ppm的铜离子储备液, 记录其pH。在35℃转速为150rpm/min的摇床内恒温振荡24h后, 过滤, 记录其pH并测量吸附液中的铜离子浓度。

[0094] 图22为不同pH下PAN母体和PAN-DAAM螯合纤维对铜离子的吸附量。随着pH的增大, PAN腈纶母体和PAN-DAAM螯合纤维对铜离子的吸附量总体呈上升趋势, 是因为低pH下两种纤维的功能基团质子化程度较高, 与溶液中的铜离子产生竞争吸附。随着pH的上升, 质子化程度有所减弱, 故吸附量也有所上升。在pH=6的时候, PAN-DAAM螯合纤维对铜离子的吸附量达到最大, 即74.28mg/g。超过pH=6后, 吸附量有所下降, 这可能是因为铜离子在这种环境下开始以 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 的形式出现。

[0095] 实施例5

[0096] 本实施例为说明PAN-DAAM螯合纤维对Cu(II)吸附的热力学和动力学性能。具体实

验步骤和结果如下：

[0097] 取若干份15mgPAN-DAAM螯合纤维分别置于250mL磨口锥形瓶内，用25mL移液管每瓶移入16mLpH=6的醋酸-醋酸钠缓冲溶液，在15℃、25℃、35℃这三个温度的环境下分别溶胀6h，溶胀完毕后，用5mL移液管移入4mL提前准备好的浓度为2000ppm的铜离子储备液，在15℃、25℃、35℃这三个温度的摇床内分别恒温振荡1min、2min、5min、10min、15min、20min、30min、1h、2h、4h、8h、12h、24h，摇床转速皆为150rpm/min。过滤后测溶液中的铜离子含量。

[0098] 图23为不同温度下PAN-DAAM对铜离子吸附量随时间变化关系图。吸附环境的温度越高，PAN-DAAM螯合纤维对铜离子的吸附量越大，吸附速率也越快，这是因为随着温度的升高，反应物分子的运动空间和运动速率也越大。同时，随着时间的延长，PAN-DAAM螯合纤维对铜离子的吸附量越大，并在240min后达到饱和。这是因为一开始纤维上有较多空着的活性位点，随着时间的推移不断结合铜离子，活性位点也越来越少，直至饱和。虽然在螯合纤维35℃、720min时的吸附量最大，为79.403mg/g，但是为节约时间成本，本实施例选择240min为最佳吸附时间，在35℃、240min的吸附量为78.096mg/g。

[0099] 实施例6

[0100] 将制备的PAN-DAAM可以应用在电解铜废水的铜离子回收中应用，具体过程为：

[0101] 取15mgPAN-DAAM螯合纤维置于50mL磨口锥形瓶内，用移液管移入16mLpH=6的醋酸-醋酸钠缓冲溶液，在35℃这三个温度的环境下分别溶胀6h，溶胀完毕后，用5mL移液管移入电解铜废水样品，在35℃下的摇床内恒温振荡3h后过滤收集滤液，利用ICP-AES测定吸附前后电解铜废水中铜离子、锌离子、铅离子、镍离子的浓度，发现吸附前后仅有铜离子浓度明显下降，其余种类的重金属离子浓度无明显变化，说明本发明制备的PAN-DAAM螯合纤维可以应用在电解铜废水的回收利用中。

[0102] 应当理解的是，本发明通过实施方式加以描述，实施例仅为针对本发明权利要求所提出技术方案能够实现所给出清楚完整的说明，即对权利要求的解释说明，因此当评判本发明说明书记载的技术方案是否公开充分时，应当予以充分考虑权利要求所限定方案的旨在核心要义，而在说明书中必然存在与本实施例所提出解决核心技术问题相无关的其他技术问题，其对应的技术特征、技术方案均不属于本实施例要义所指，属于非必要技术特征，故可参照隐含公开，本领域技术人员完全可以结合现有技术和公知常识进行实现，因此无任何必要做详述。

[0103] 应说明的是，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制，尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本发明技术方案的精神和范围，其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

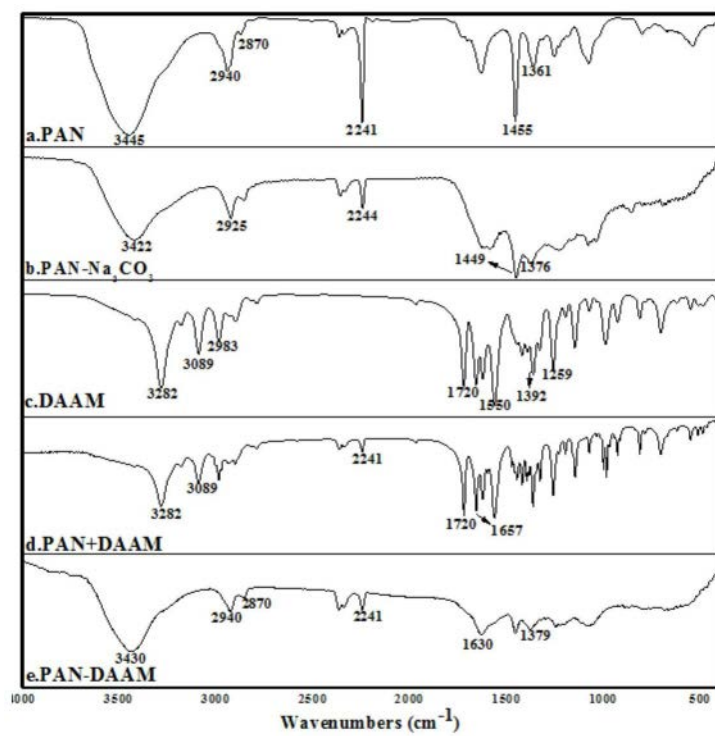


图1

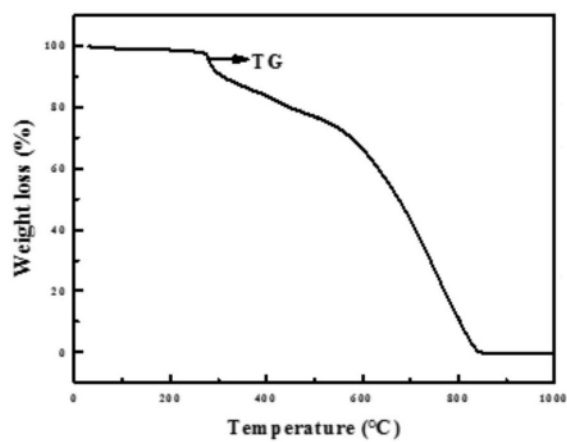


图2

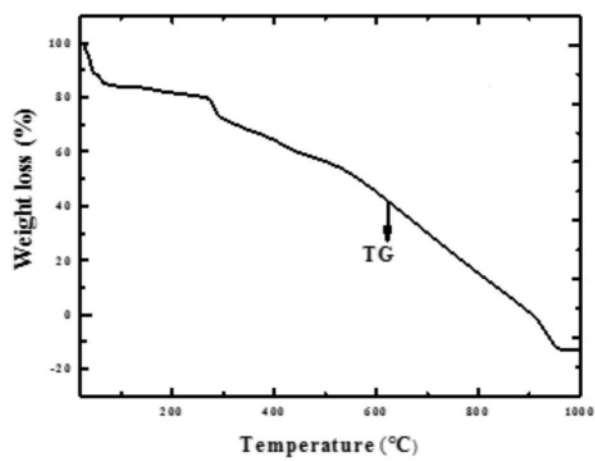


图3

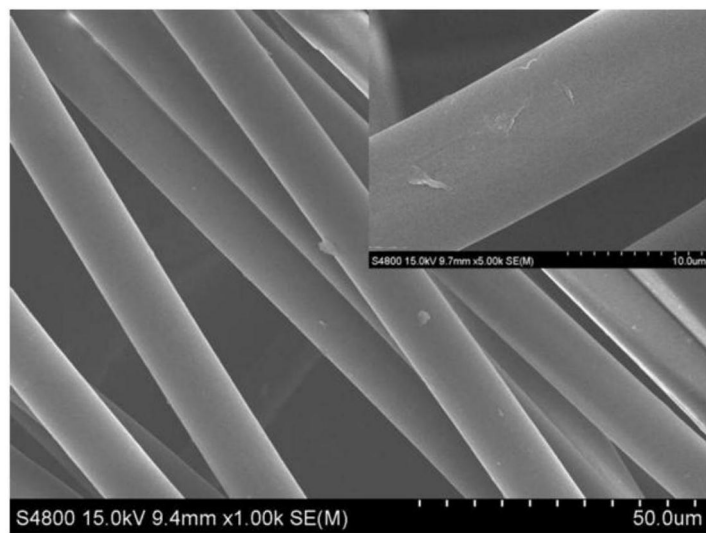


图4

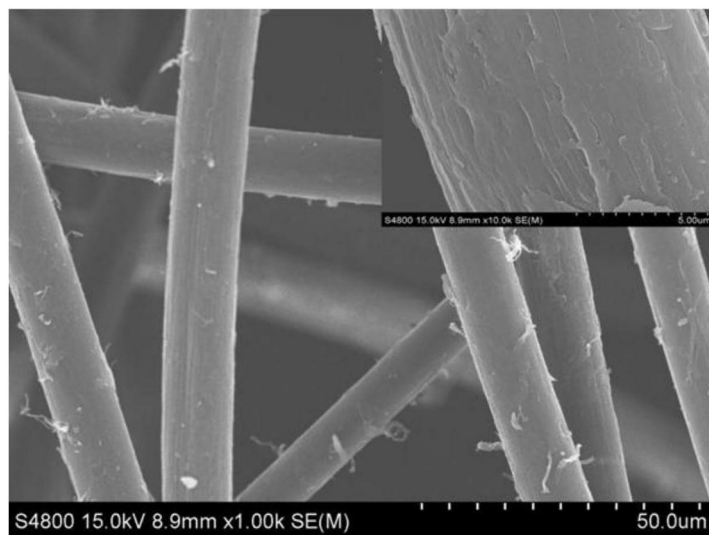


图5

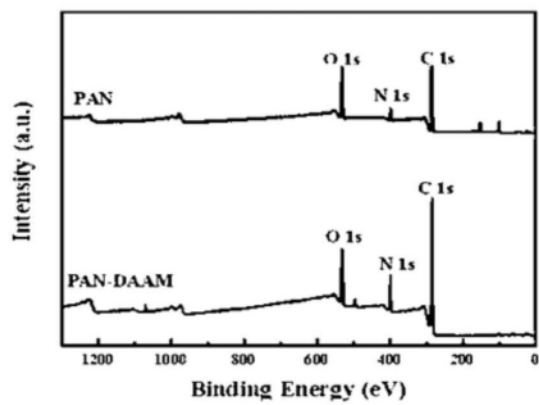


图6

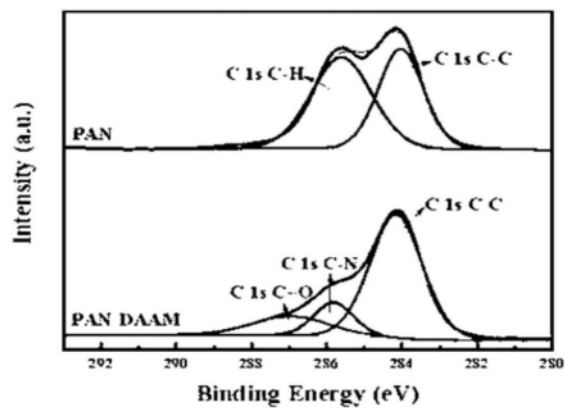


图7

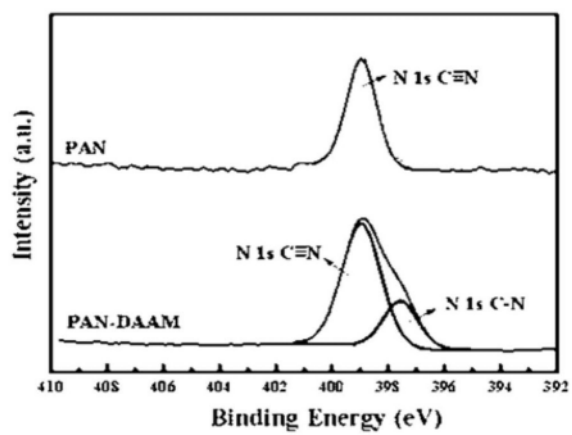


图8

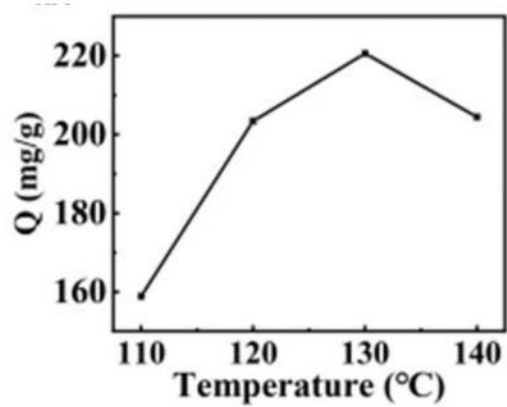


图9

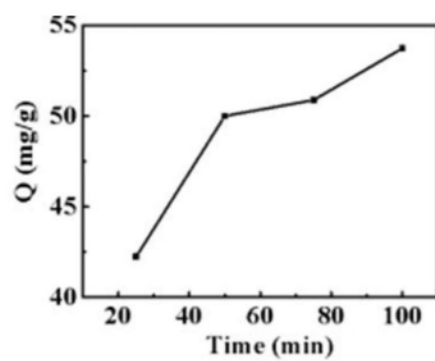


图10

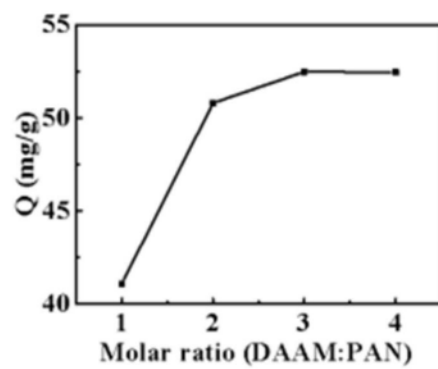


图11

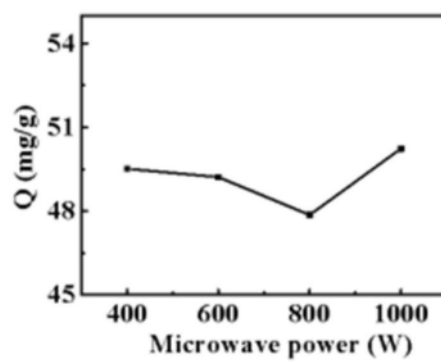


图12

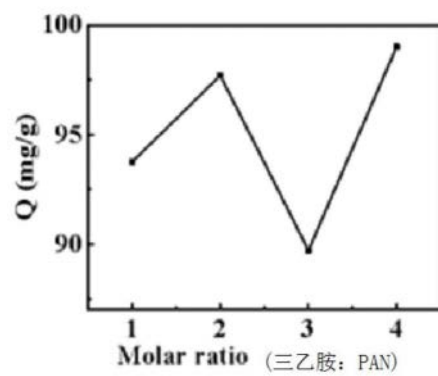


图13

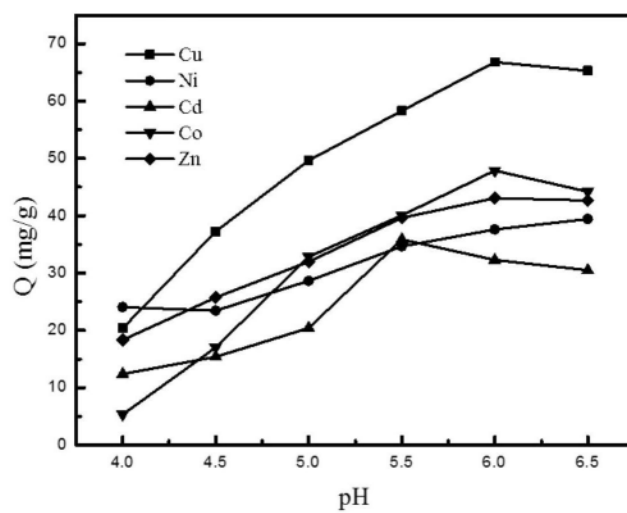


图14

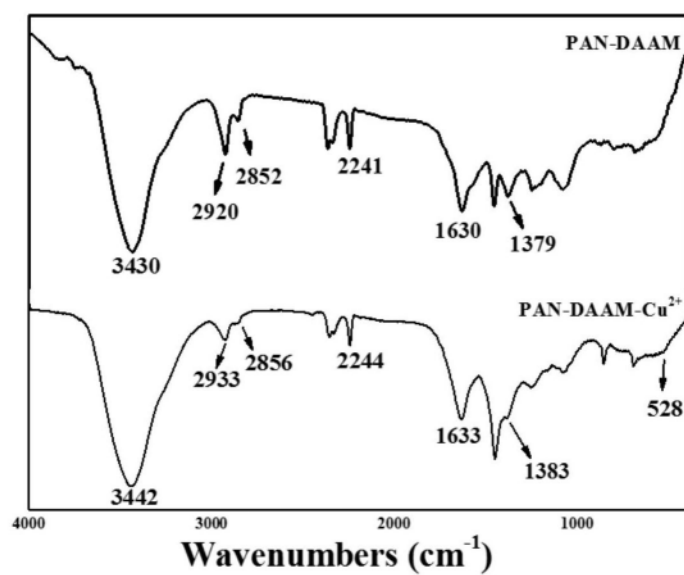


图15

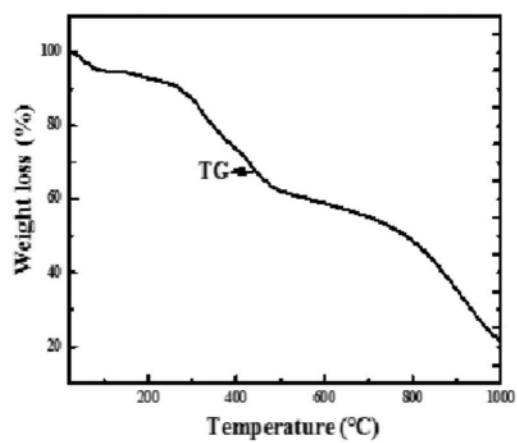


图16

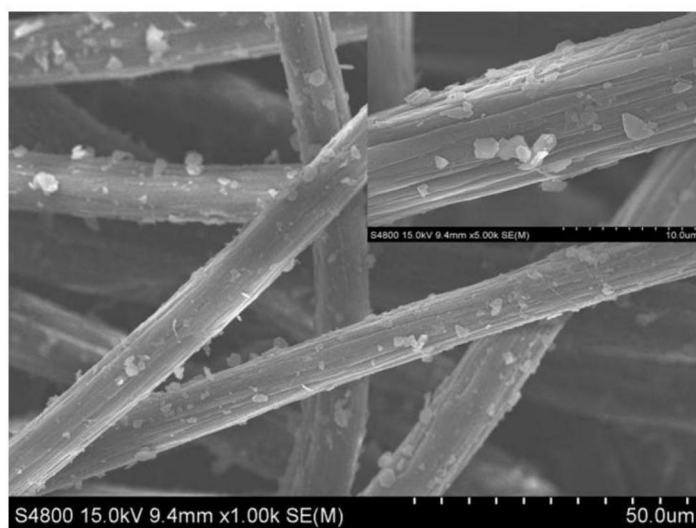


图17

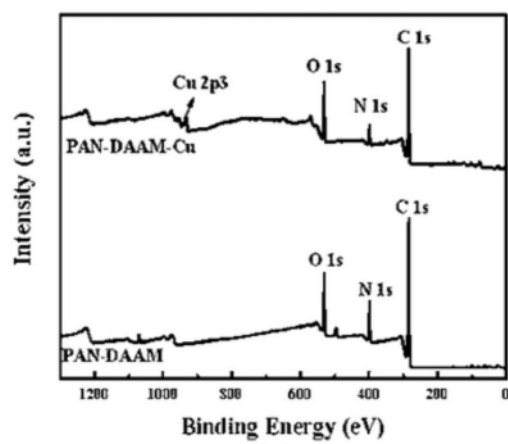


图18

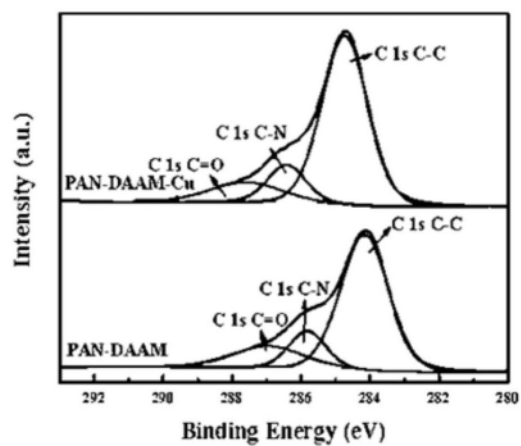


图19

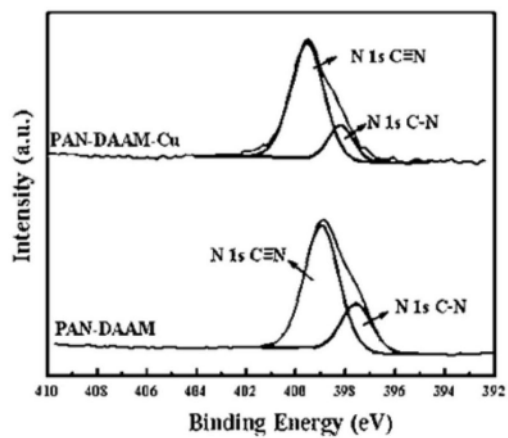


图20

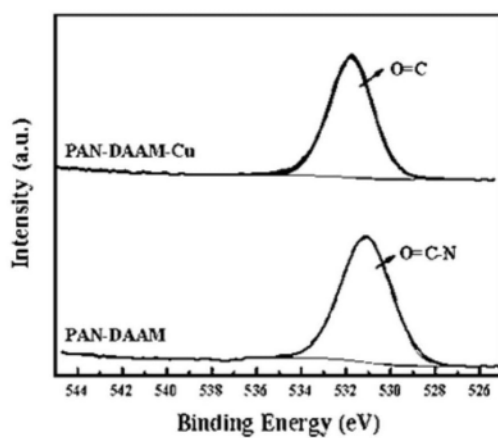


图21

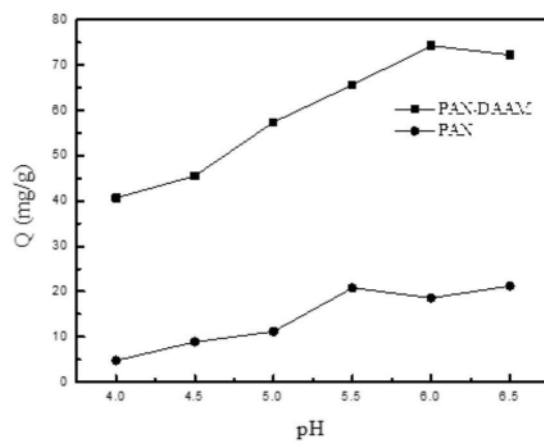


图22

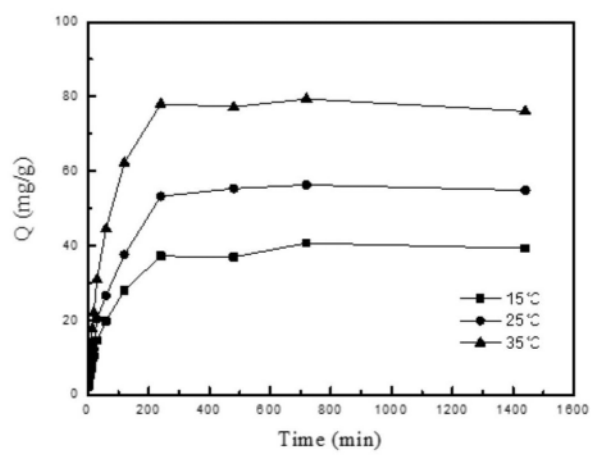


图23