

分类号: TB34; X506

单位代码: 10363

密 级: 公 开

学 号: 2210410106

题 目 功能化复合纤维膜的制备及其对 Cr(VI)吸附性能的研究

英文并列

题 目 PREPARATION OF FUNCTIONALIZED COMPOSITE FIBER MEMBRANE AND ITS ADSORPTION PROPERTIES IN Cr (VI) ION REMOVAL

学生姓名: 汪邓兵

导 师: 凤 权 (教授)

专 业: 纺织科学与工程

研究方向: 纳米纤维的制备与应用

论文答辩日期: 2024 年 5 月 24 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☐。

学位论文作者签名：

指导教师签名：

日期： 年 月 日

日期： 年 月 日

功能化复合纤维膜的制备及其对 Cr(VI)吸附性能的研究

摘 要

随着工业化和城市化步伐的日益加快,众多工业领域所产生的废水排放量持续攀升。重金属污染已成为全球范围内一个更具挑战性和紧迫性的环境污染问题。其中铬(Cr)是生物体必需的微量元素,然而,一旦摄入过量,便会对生物体产生有害影响(如头疼、呕吐、致癌等)。Cr(VI)在水中高度可溶性且稳定,易于穿透生物膜,具备出色的迁移能力,且毒性较强。因此,对工业废水中Cr(VI)的去除至关重要。因此,设计一种可重复使用且高效去除水中Cr(VI)的复合纤维膜迫在眉睫。其中吸附技术仍然更受青睐,因为它是一种灵活,简单,经济且有效的办法。该法主要是利用多孔性固体吸附剂以及表面官能团吸附污水中的某种或者多种污染物,从而使污水得到净化的方法。其中,金属有机骨架材料(MOFs)和聚乙烯亚胺(PEI)因高稳定性、高吸附性等优点,引起了众多学者的广泛关注,但其应用过程受到吸附时间久,吸收剂内部扩散阻力大等因素的限制。膜分离技术可实现对混合物中不同成分的分离与提纯。其中,聚丙烯腈(PAN)及其共聚物因出色的热稳定性、亲水性和耐溶剂性受到学者的重视,但其应用受到高压和低透水性的限制。

尽管不断努力改进这些方法,但使用单一方法高效、快速去除Cr(VI)仍然具有挑战性。研究表明,结合不同的去除方法和选择合适的

技术组合,从而提高 Cr(VI)的去除效率。本研究前期通过静态吸附实验,探究高效吸附剂过的制备参数、吸附量以及吸附机理;后期将吸附法与膜分离法结合,高效快速去除污水中的 Cr(VI)。主要工作包括:

(1)采用原位生长法将 UiO-66-NH₂ 均匀生长在水刺粘胶纤维表面,制备出 UiO-66-NH₂/水刺粘胶复合纤维膜。SEM、FT-IR、BET 和 XRD 表明,水刺粘胶纤维表面上均匀生长了 UiO-66-NH₂。此外,探究了 pH、吸附时间、吸附剂用量、Cr(VI)浓度对改复合纤维膜吸附性能的影响。最佳条件下,其最大吸附量为 129.37mg/g;当 pH=1 时,经过 4 次的循环吸附后,其对 Cr(VI)的去除率从 100%下降到 76%,展现出良好的循环使用性能。UiO-66-NH₂/水刺粘胶复合纤维膜对 Cr(VI)的化学吸附过程,经证实,符合拟二级动力学以及 Langmuir 等温吸附模型。

(2)采用水相合成法,即以水为溶剂,三氟乙酸为结构调节剂,在聚丙烯腈(PAN)纳米纤维上原位生长金属有机骨架 UiO-66-NH₂,制备了 PAN@ UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜。实验得出最佳比例是三氟乙酸的添加量为 30%,水热合成时长为 4 小时。扫描电镜表示:UiO-66-NH₂ 均匀且浓密的包裹在了 PAN 纳米纤维上。N₂ 吸附-脱附实验和热重表明:其比表面积达到 680.99 m²/g 和具有良好的热稳定性。选择 Cr(VI)进行间歇吸附实验。PAN@ UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜在 298 K 下对 Cr(VI)的吸附量为 312.25 mg/g,吸附过程符合 Langmuir 等温线和拟二阶模型。在重复使用性能方面,吸附 Cr(VI)5 次后,去除率仍

达到 91.01%。根据 Zeta 电位和 XPS 分析, PAN@ UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜通过静电相互作用有效地吸附 Cr (VI), 将高毒性 Cr (VI)部分还原为 Cr(III)。结果表明, 制备的 PAN@ UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜是一种高效、可重复使用的吸附剂, 对去除工业废水中的 Cr (VI)具有很高的潜力。

(3)采用静电纺丝法制备聚乙烯亚胺/聚丙烯腈(PEI/PAN)纳米纤维膜, 通过化学改性制备聚乙烯亚胺/胺脲化聚丙烯腈 (PEI/AOPAN) 纳米纤维膜, 研究了复合纤维膜的亲水性能、力学性能及其对 Cr (VI) 的吸附性能。通过对复合纤维膜的表征后发现: 当 PEI 含量为 3%, PAN 含量为 7%时, PEI/AOPAN 纳米纤维膜的纤维结构最佳, 胺脲化改性后的 PEI/AOPAN 纳米纤维膜的亲水性能得到较大改善, 同时具有高效的 Cr (VI)截留性能, 同时将高毒性 Cr (VI)部分还原为 Cr (III)。在 0.08Mpa 的条件下对 100 mg/L 的 Cr (VI)溶液进行吸附过滤, 滤液中 Cr (VI)浓度达到工业水标准 (0.5mg/L)。重复 6 次实验, 去除率仍保留在 99%以上。

关键词: 吸附, Cr (VI), 聚丙烯腈, 聚乙烯亚胺, 金属有机骨架, 膜分离技术

PREPARATION OF FUNCTIONALIZED COMPOSITE FIBER MEMBRANE AND ITS ADSORPTION PROPERTIES IN Cr (VI) ION REMOVAL

ABSTRACT

Industrialization and urbanization play a significant role in the development of the world. However, as the pace accelerates, wastewater emissions from many industrial fields continue to rise. Heavy metal pollution has become a major challenge and urgent environmental pollution problem worldwide. Among them, chromium (Cr) is an essential trace element for organisms. However, once ingested excessively, it has harmful effects on organisms (such as headache, vomiting, and carcinogenesis). Cr (VI) is highly soluble and stable in water, easy to penetrate biofilms, and has excellent migration ability and highly toxicity. Therefore, it is very imperative to remove Cr (VI) from industrial wastewater via potentially usage of well-designed composite fiber membrane that can efficiently remove Cr (VI) from water and reused severally. In particular, adsorption technology remains one of the most

preferred strategies due to its flexibility, simplicity, economical and effectiveness. This method mainly uses porous solid adsorbents and surface functional groups to adsorb one or more pollutants in sewage, in water purification. Among adsorbents used in water purification, metal-organic framework materials (MOFs) such as UiO-66-NH₂ and polyethyleneimine (PEI) have attracted extensive attention from many scholars due to their high stability and high adsorption. However, their application process is limited by factors such as long adsorption time and large internal diffusion resistance of the adsorbent. Membrane separation technology can realize the separation and purification of different components in the mixture. Among them, polyacrylonitrile (PAN) and its copolymers have attracted the attention of scholars due to their excellent thermal stability, hydrophilicity and solvent resistance, but their applications are limited by high pressure and low water permeability.

Despite continuous efforts to improve these methods, the efficient and rapid removal of Cr (VI) using a single method remains challenging. Studies have shown that the removal efficiency of Cr (VI) can be improved by combining different removal methods and selecting appropriate technical combinations. In the early stage of this study, the preparation parameters, adsorption capacity and adsorption mechanism of highly efficient UiO-66-NH₂, PAN@UiO-66-NH₂ nanofiber membrane and Polyethyleneimine/amidoxime polyacrylonitrile nanofiber membrane

adsorbents were explored through static adsorption experiments. In the later stage, the adsorption method was combined with the membrane separation method to efficiently and quickly remove Cr (VI) from sewage. The main work includes:

(1) UiO-66-NH₂ was uniformly grown on the surface of spun laced viscose fiber by in-situ growth method to prepare UiO-66-NH₂ /spun laced viscose composite fiber membrane. SEM, FT-IR, BET and XRD showed that UiO-66-NH₂ was uniformly grown on the surface of spun laced viscose fiber. In addition, the effects of pH, adsorption time, adsorbent dosage and Cr (VI) concentration on the adsorption performance of the modified composite fiber membrane were investigated. Under the optimum conditions, the maximum adsorption capacity was 129.37 mg / g; when pH = 1, the removal rate of Cr (VI) decreased from 100 % to 76 % after 4 cycles of adsorption, showing good recycling performance. The chemical adsorption process of Cr (VI) by UiO-66-NH₂/spun laced viscose composite fiber membrane was confirmed to conform to the pseudo-second-order kinetics and Langmuir isothermal adsorption model.

(2) PAN@UiO-66-NH₂ nanofiber membrane was prepared by in-situ growth of metal-organic framework UiO-66-NH₂ on polyacrylonitrile (PAN) nanofibers using water as solvent and trifluoroacetic acid as structure regulator. The optimum ratio of trifluoroacetic acid was 30 %, and the hydrothermal synthesis time was 4

hours. SEM images showed that UiO-66-NH₂ was uniformly and densely wrapped on PAN nanofibers. N₂ adsorption-desorption experiments and thermogravimetric analysis showed that its specific surface area reached 680.99 m² / g and had good thermal stability. The Cr (VI) adsorption capacity of PAN @ UiO-66-NH₂ nanofiber membrane was 312.25 mg / g at 298 K. The adsorption process conformed to the Langmuir isotherm and the pseudo-second-order model. In terms of reusability, the removal rate of Cr (VI) still reached 91.01 % after 5 times of adsorption. According to Zeta potential and XPS analysis, PAN @ UiO-66-NH₂ nanofiber membrane effectively adsorbs Cr (VI) through electrostatic interaction, and highly toxic Cr (VI) is adsorbed.

(3) Polyethyleneimine/amidoxime polyacrylonitrile (PEI/AOPAN) nanofiber membranes were prepared by chemical modification. The hydrophilicity, mechanical properties and adsorption properties of Cr (VI) of the composite fiber membranes were studied. Through the characterization of the composite fiber membrane, it was found that when the PEI content was 3 % and the PAN content was 7 %, good fiber structure of the PEI/AOPAN nanofiber membrane was obtained, and the hydrophilicity of the PEI/AOPAN nanofiber membrane after amidoxime modification was greatly improved. At the same time, it has efficient Cr (VI) rejection performance. Under the condition of 0.08 MPa, 100 mg/L Cr (VI) solution was adsorbed and filtered, and the Cr (VI)

concentration in the filtrate reached the industrial water standard (0.5mg/L). The removal efficiency still remained above 99 % even after six experimental tests.

Key words: adsorption, Cr (VI), polyacrylonitrile, polyvinyl imide, metal-organic framework, membrane separation technology

Wang DengBing

Supervised by Feng Quan

目 录

摘 要	I
ABSTRACT.....	IV
第 1 章 绪论	1
1.1 金属离子废水污染现状及处理方法	1
1.1.1 金属离子废水处理的现状	1
1.1.2 金属离子废水处理的方法	2
1.2 吸附法	3
1.2.1 吸附剂分类	3
1.2.2 UiO-66-NH ₂ 的结构以及性能	4
1.2.3 UiO-66-NH ₂ 在离子吸附领域的应用	5
1.2.4 PEI 的结构以及性能	6
1.2.5 PEI 在离子吸附领域的应用	7
1.3 膜分离技术	8
1.3.1 膜孔径分类	8
1.3.2 膜材质分类	8
1.3.3 膜分离技术在金属离子领域的应用	9
1.4 课题的研究目的和研究内容	9
1.4.1 研究目的	9
1.4.2 研究内容	10
1.4.3 创新点	10
第 2 章 基于水刺粘胶纤维膜/UiO-66-NH ₂ 的制备及其对 Cr(VI) 的吸附性能研究	12
2.1 引言	12
2.2 实验部分	12
2.2.1 实验药品及仪器	12
2.2.2 UiO-66-NH ₂ /水刺粘胶复合纤维膜的制备	13
2.3 性能与表征	13
2.3.1 SEM 形貌观察	13
2.3.2 红外光谱测定	14

2.3.3 能谱测试	14
2.3.4 氮气吸附-脱附测试	14
2.3.5 吸附性能测试	14
2.3.6 pH 对吸附性能的影响	14
2.3.7 时间对吸附性能的影响	15
2.3.8 初始投加量对吸附性能的影响	15
2.3.9 初始溶液浓度对吸附性能的影响	15
2.3.10 吸附动力学研究	15
2.3.11 吸附等温线研究	16
2.3.12 重复使用性能测试	16
2.4 结果与讨论	16
2.4.1 形貌分析	16
2.4.2 XRD 分析	17
2.4.3 红外光谱分析	17
2.4.4 BET 分析	18
2.4.5 pH 对吸附性能的影响分析	18
2.4.6 时间对吸附性能的影响分析	19
2.4.7 初始投加量对吸附性能的影响分析	20
2.4.8 初始溶液浓度对吸附性能的影响分析	20
2.4.10 吸附等温线拟合结果分析	21
2.4.11 重复使用性能分析	22
2.5 本章小结	23
第 3 章 基于 PAN/UiO-66-NH₂ 纤维膜的制备及其对 Cr (VI) 的吸附性能研究	24
3.1 引言	24
3.2 实验部分	24
3.2.1 实验材料及实验仪器	24
3.2.2 PAN 纤维膜的制备	25
3.2.3 不同 TFA 含量制备 PAN@UiO-66-NH ₂ 纳米纤维膜	26
3.2.4 不同水热时间下 PAN@UiO-66-NH ₂ 纳米纤维膜的制备	26
3.3 性能与表征	26
3.3.1 表征测试	26
3.3.2 吸附实验	26

3.3.3 pH 对吸附性能的影响	27
3.3.4 初始溶液浓度对吸附性能的影响	28
3.3.5 吸附动力学研究	28
3.3.6 吸附等温线研究	28
3.3.7 共生离子对吸附性能的影响	28
3.3.8 重复使用性能测试	29
3.4 结果与讨论	29
3.4.1 XRD 分析	29
3.4.2 扫描电镜分析	30
3.4.3 比表面积及孔径分布分析	32
3.4.4 红外光谱分析	33
3.4.5 热重分析	33
3.4.6 pH 对吸附及零点分析的影响	34
3.4.7 吸附动力学	35
3.4.8 吸附等温线	38
3.4.9 干扰离子对吸附的影响	39
3.4.10 吸附剂的可重复使用性	39
3.4.11 吸附机理	40
3.5 本章小结	42
第 4 章 基于 PEI/ AOPAN 纤维膜的制备及处理 Cr (VI)的应用研究	43
4.1 引言	43
4.2 实验部分	43
4.2.1 实验仪器及药品	43
4.2.2 PEI/AOPAN 纤维膜的制备	44
4.3 性能与表征	44
4.3.1 表征测试	44
4.3.2 静态吸附实验	45
4.3.3 吸附等温线	45
4.3.4 动态过滤测试	46
4.3.5 重复使用测试	46
4.4 结果与讨论	46
4.4.1 扫描电镜分析	46

4.4.2 EDS 能谱分析.....	47
4.4.3 傅立叶变换红外光谱分析	48
4.4.4 X 射线光电子能谱分析	49
4.4.5 比表面积和孔隙率分析	50
4.4.6 热重分析	51
4.4.7 XRD 分析.....	52
4.4.8 力学性能分析	52
4.4.9 接触角测试分析	53
4.4.10 pH 对吸附 Cr (VI)及零点的影响分析	53
4.4.11 吸附时间对吸附 Cr (VI)的影响分析	55
4.4.12 初始浓度对吸附 Cr (VI)的影响分析	55
4.4.13 吸附等温线	56
4.4.14 膜的层数对 Cr (VI)截留率和通量的影响	56
4.4.15 压强对 Cr (VI)截留率和通量的影响	57
4.4.16 重复使用测试	58
4.5 本章小结	58
第 5 章 结论与展望	60
5.1 结论	60
5.2 展望	61
参考文献	62
攻读硕士学位期间取得的科研成果	77
致谢	78

第1章 绪论

1.1 金属离子废水污染现状及处理方法

1.1.1 金属离子废水处理的现状

随着工业化的发展,重金属污染问题加剧,已成为全球范围内更具挑战性的环境污染难题^[1-2]。其中铬(Cr)是人体必需的微量元素,然而,摄入过量,对人体产生危害(如头疼、呕吐、致癌等)^[3-5]。其中, Cr(III)以可溶性 Cr^{3+} 配合物和氢氧配合物的形式存在,在 $\text{pH} < 4$ 下,其中 OH^- 配体与中心的 Cr^{3+} 结合形成 CrOH^{2+} 、 $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$,在 $\text{pH} \geq 5$ 下,以 CrOH^{2+} 为主,在 $\text{pH} \geq 8$ 下,以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 为主^[6]。Cr(VI)以氧离子的形式存在于水中,其中氧原子与 Cr 结合。当 $2 \leq \text{pH} \leq 6$ 时,氢铬酸盐(HCrO_4^-)占优势,当 $\text{pH} \geq 8$ 时,而铬酸盐(CrO_4^{2-})占优势。有证据表明,Cr(III)的毒性比 Cr(VI)低 100 倍。在水溶液中,Cr(VI)物种包括 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 、 H_2CrO_4 和 HCrO_4^- ,它们受到 pH、氧化还原电位和反应动力学的影响。 CrO_4^{2-} 在 pH 高于 7 时表现突出,而 HCrO_4^- 在 pH 范围为 1-6 时表现突出。另一方面,Cr(VI) 以铬酸盐和重铬酸盐(CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)的形式存在,表现出强氧化性能和高溶解度^[7-8]。同时,由于 Cr(VI)在水中高度可溶性且稳定,易穿入生物膜,具有较高的迁移能力和毒性。因此,对工业废水中 Cr(VI)的去除至关重要。

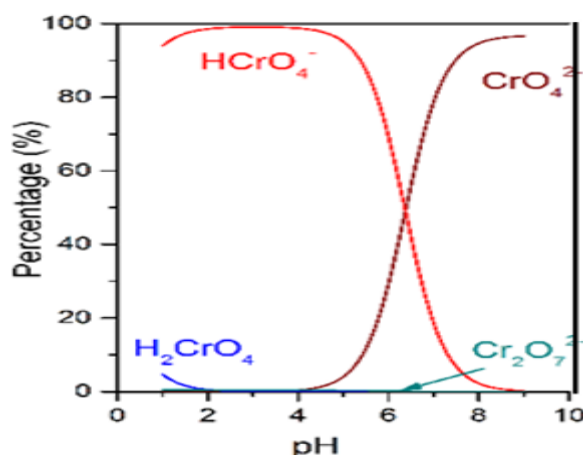


图 1-1 不同 pH 下 Cr(VI)在水溶液中的分布示意图^[9]

Figure 1-1 the schematic diagram of the distribution of Cr(VI) in aqueous solution at different pH

1.1.2 金属离子废水处理的方法

目前,学者针对工业废水中 Cr(VI)的去除方法,主要分为三大类化学法、生物法和物理法^[10]。其中化学法包括化学还原沉淀法^[11-13]电解法^[14-15],适用于处理高浓度的重金属离子废水,目前在全球范围内被广泛应用于处理含重金属离子的废水。化学法虽然目前应用广泛,但针对 Cr(VI)的去除还存在着一些问题,如沉淀法会随着处理反应的进行 pH 会变化, pH 过高或者过低,导致 Cr(VI)的沉淀效果不佳^[16-17];电化学法会产生大量污泥二次污染、后期处理费用昂贵等^[18-20]。生物法利用植物或微生物的絮凝、吸收和富集特性,有效处理含 Cr(VI)废水,包括生物吸附^[21-22]、生物絮凝^[23-24]以及植物修复^[25-27]方法。生物法的优点是可处理较低浓度污染,同时它不会受 pH 影响,造成二次污染低等,但由于人工培养、保存微生物困难,并且微生物受外部环境影响很大,同时修复过程比较缓慢限制了它的推广。物理法包括:离子交换法^[28-29]、吸附法^[30-32]和膜分离法^[33-37],用物理法处理 Cr(VI)废水的优点为处理废水容量大、重金属可回收利用、二次污染小。

其中膜分离技术可实现对混合物中各组分的有效分离、提纯^[38-40]。例如微滤和超滤膜虽然具有较高的水渗透通量,对大分子的过滤效率较高,但其孔径大且表面缺乏电荷,对 Cr(VI)的分离效率低下。例如纳滤和反渗透膜,可以提高 Cr(VI)的分离效率,但这类膜的应用受到高压和低透水性的限制,导致水渗透通量的大大降低。Balakrishna 等人^[41]报道了疏水聚砜(PSF)通过磺化(亲电取代)转化为亲水聚合物,随后通过加入纳米二氧化钛制成复合材料,来排斥 Cr(VI)和通过光催化还原去除其毒性,Cr(VI)去除率达到 98%。Pal 等人^[42]报道了包埋氢氧化铁(FeIII(OH)_x)功能化氧化石墨烯(GO)纳米颗粒的聚醚砜(PES)基薄膜纳滤(TFN)膜,GOF 膜在截留效率(Cr(VI): 97.2%),在最佳跨膜压力 16 bar 下持续通量为 184 L m⁻² h⁻¹ 方面表现出显著的性能。但需要在较高的压强分离。相比之下,吸附法是一种具有选择性高的离子分离过程,吸附剂和 Cr(VI)之间主要依靠物理或化学作用,但其应用过程受到吸附时间久,吸收剂内部扩散阻力大等因素的限制^[43-45]。Li 等人^[46]报道了在热塑性弹性体酯(TPEE)溶液中加入一种特殊的醇氧化铁溶胶形成电纺丝前驱体,制备了纳米纤维膜。通过静电力将 Cr(VI)吸附在表面,同时将 Cr(VI)还原为 Cr(III),几乎所有的 Cr(VI)都被去除。Feng 等^[47]

报道了一种新型吸附型铜基有机骨架/二氧化硅(HKUST-1/SiO₂)复合纳米纤维,在协同作用下有效去除 Cr(VI),最大吸附量为 62.38 mg/g。但都存在吸附过程时间较长的问题。

尽管不断努力改进这些方法,但使用单一方法高效、快速去除 Cr(VI)仍然具有挑战性。研究表明,结合不同的去除方法和选择合适的技术组合,从而提高 Cr(VI)的去除效率。膜吸附是一种以压力为驱动,动态吸附的过程,它结合了吸附法和膜分离技术的优点^[48-50]。与以筛分为主要分离机制的传统压力驱动膜相比,吸附膜利用膜与 Cr(VI)之间的相互作用(如静电作用、 π - π 互相作用、范德华力和氢键)来实现 Cr(VI)的高效和快速分离^[51-52]。Fang 等人^[53]报道了一种亲水性偕胺肟改性的固有微孔聚合物(AOPIM-1)作为膜吸附材料,以超高的处理能力选择性地吸附和分离水中的小有机分子。该膜对罗丹明 B 的吸附量达到 26.114 g/m²,是先前报道的吸附膜的 10-1000 倍。同时,该膜对各种纳米级有机分子的去除率达到 99.9%,水通量相较于类似的典型压力驱动膜高出 2 个数量级。Lan 等人^[54]通过在碳纳米管衬底上涂覆一层松散的 Cl⁻ 掺杂聚吡咯层,制备了一种电控吸附膜(ECAM-L),通过电位控制改变 ECAM-L 与 Cr(VI)之间的静电相互作用,经过氧化处理的 ECAM-L 材料,在高水通量条件下(达到 283 L/m²/h),展现出卓越的 Cr(VI)去除性能,去除率高达 50 μ g/L,同时其处理能力可达 3500 L/m²。此外,ECAM-L 还具备可重复使用的优势,使得其在废水处理中更加经济高效。因此,吸附膜有望通过同时兼顾致密膜的选择性和多孔膜的渗透性。然而,膜吸附也有一些缺陷。Wang 等人^[112]通过方便的界面交联制备了 β -环糊精聚合物(β -CDP)复合多孔膜。在优化条件下,复合膜的负荷量为 6.2 g m⁻²,渗透通量为 1300 L m⁻² h⁻¹,处理能力为 440 mg m⁻²,去除率为 100%。显然,这些常规吸附膜的吸附位点大多在 0.01-1 g m⁻² 范围内,整体处理能力很低。这种膜处理非常低浓度的溶液,并且需要频繁的清洗和再生,这不利于其发展和实际应用。因此又必要在吸附技术的基础上,探究出一种高吸附容量的吸附剂,并具有一定的孔隙、孔径,开发一种高效的,快速的吸附膜。

1.2 吸附法

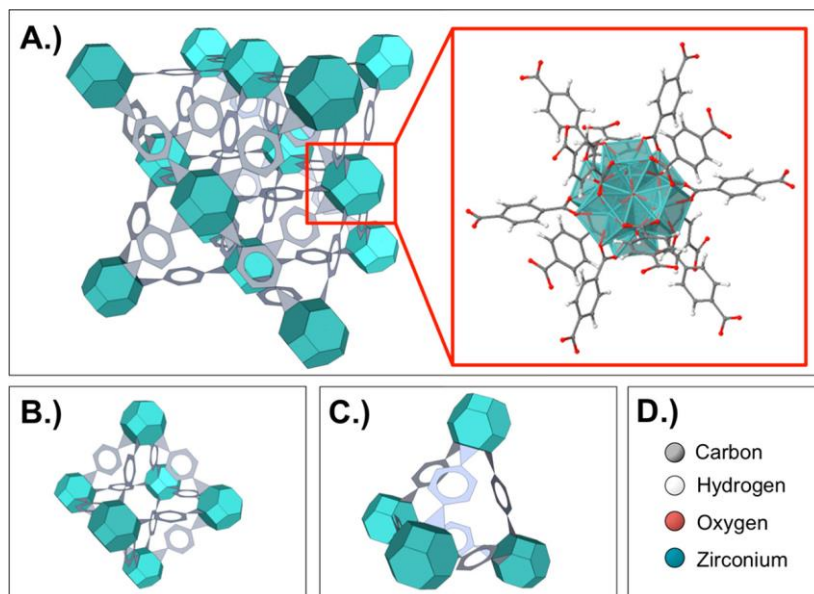
1.2.1 吸附剂分类

吸附剂的分类大概分为:碳基类、金属有机框架类、有机大分子类、生物质

类等几大类^[55-58]。碳基类吸附剂主要为活性炭、石墨烯、碳纳米管等，在使用的过程中它们往往制备流程复杂，价格高昂；同时，在实际运用中需要改性，造成极大的不便^[59-62]。生物质类吸附剂主要包括酶和微生物。酶具有专一性在实际复杂的水体环境中限制了其吸附性能；微生物则存在吸附时间长和环境因素影响大的弊端^[63-64]。而金属有机框架材料于 1999 年由加州大学伯克利分校的 Omar Yaghi 及其团队首次提出^[65]。该材料具有密度低，比表面积大，孔隙率、孔径大，同时可调节等优点^[66-67]。因此，它在催化转化、气体、电化学生物传感、药物缓释控制、分子识别、磁学、污染物吸附与分离等领域都是一个有吸引力的课题^[68]。为了充分发挥 MOFs 在水净化中的优势，研究人员对 MOFs 上的官能团进行了修饰，进一步提高了 MOFs 的吸附性能。这些 MOFs 在水净化方面都取得了显著的效果。金属有机框架类与活性炭和沸石相比较，其比表面积最多可达 $10000\text{m}^2/\text{g}$ ，其孔隙率可达 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$ ，远高于它们^[69]。同时 MOFs 具有水稳定性、良好的化学性和热稳定性能^[70]。有机大分子类则运用最为广泛，其不仅具有良好的吸附性能和机械特性，还可吸附水体中多种污染物质，具有广泛的应用范围^[71]。

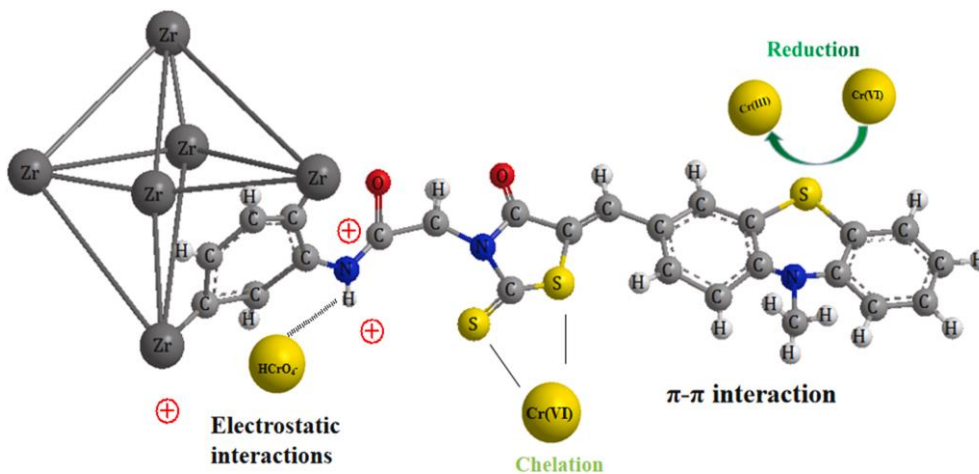
1.2.2 UiO-66-NH₂ 的结构以及性能

UiO-66 对比别的 MOFs 具有独特之处：其结构单元由 $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ 金属簇团与 12 个对苯二甲酸(H_2BDC)进行配位连接构成，拥有最高的有机配体与金属簇团配位数^[72]。Zr-O 键结合的坚固性赋予了 UiO-66 出众的水稳定性，并且拥有丰富的吸附活性位点^[73]。此外，UiO-66 易于进行修饰，通过添加功能基团可以调整其物理和化学性能。当我们将配体修饰上其他功能性基团并与 Zr 进行配位时，能够制备出具有特定功能的 Zr-MOFs，例如 UiO-66-NH₂ 和 UiO-66-NO₂ 等^[74]。值得注意的是，这类材料的合成密切依赖于反应温度的控制，温度的选择直接关系到金属中心与有机配体分子连接的动态过程以及晶体生长的速率，进而决定材料的最终结构和性质。因此，控制适当的反应温度会在 MOFs 的合成过程中产生缺陷。

图 1-2 UiO-66 结构示意图^[75]Figure 1-2 A representation of the UiO-66 structure ^[75].

1.2.3 UiO-66-NH₂ 在离子吸附领域的应用

UiO-66-NH₂ 在实际应用中具有良好的水热稳定性，而且其具有优异的比表面积适合运用到金属离子吸附，因此被广泛运用到离子吸附领域。一般来说，在酸性条件下，UiO-66-NH₂ 不仅能对重金属阳离子产生 Donnan 效应，还表现出对 Cr(VI) 的静电吸引作用^[76]。

图 1-3 UiO-66-PRAA 对 Cr (VI) 的去除机理^[77]Figure 1-3 The removal mechanism of Cr (VI) by UiO-66-PRAA ^[77]

Wang 等人^[77]揭示了吩噻嗪-N-绕丹宁对 UiO-66-NH₂ 的改性提高了对 Cr (VI) 的去除, 在 303K 和 pH=2 下的最大吸收能力为 333.67mg/g, 优于未改性的 UiO-66-NH₂。Wang 等^[78]研究发现甲酸修饰的 UiO-66 对 Cr (VI) 的最高吸附能力达到 243.9243.9 mg/g, 其比未改性的 UiO-66 (36.4 mg/g)。这表明 MOF 吸附剂的改性或合成条件对吸附剂的性能有显著影响。尽管 UiO-66-NH₂ 颗粒在废水处理中是有效的, 但回收或重复使用一直是一个耗时、复杂和巨大的挑战。UiO-66-NH₂ 颗粒在应用过程中也倾向于聚集, 这影响活性位点的暴露和吸附剂的性能。因此, 人们对易于回收和再利用的高效 UiO-66-NH₂ 吸附剂的工程化产生了浓厚的兴趣。San 等人^[79]开发了 UiO-66-NH₂, 并与 PAN/壳聚糖通过静电纺丝以获得有效去除水中重金属离子的膜。然而, 已经合成的固体-UiO-66-NH₂ 在合成过程中容易团聚, 从而影响 UiO-66-NH₂ 在复合材料中的分散。此外, 在这种策略中, 聚合物对活性 MOFs 的表面覆盖是不可避免的。目前, 在柔性纳米纤维上负载 MOFs 的方法包括喷涂法^[80]、共混法^[81]、原位生长法^[82]等。原位生长法是一种一锅合成方法, 将基质材料、金属盐和有机配体作为聚合物基质、MOFs 前体, 并且可以直接将金属盐添加到溶剂中以从原子水平发展成氧化物, 从而与衬底表面形成强结合。换句话说, 在合成过程中, MOFs 在聚合物表面而不是内部的生长可以避免 MOFs 团聚的常见挑战。

1.2.4 PEI 的结构以及性能

聚乙烯亚胺(PEI)是一种有机聚合物, 含有伯胺、仲胺和叔胺基团^[83]。它是一种水溶性聚合物, 包括碱性和带正电的脂肪族聚合物, 有线性和分支形式, 分子量从 700 Da 到 1000 kDa 不等^[84]。以前的报告已经展示了 PEI 基复合材料的各种应用。他们曾被研究利用 siRNA 递送的基因沉默效果, DNA 转染效率的提高, 体外和体内基因转染的应用和脂肪酶固定^[85]。他们还被调查使用二氧化碳捕获, 以及从气体混合物中去除 H₂S 用于氢气净化。它们具有吸附阴离子或带正电的染料的功能^[86]。此外, PEI 还被用于不同的应用, 包括磁分离和生物医学应用, 从溶液中回收和富集稀土元素, 碱物质的选择性回收, 盐的回收, 从城市矿山中回收黄金, 腐植酸的去除, 二硝基甲苯的识别^[87]。催化剂制备和苯酚吸附。它们在废水处理方面具有很大的优势。它们在废水处理方面也

有很大的应用，包括去除磷酸盐、 HCrO_4^- 离子吸附、硝酸盐离子隔离、双氯芬酸钠吸、重金属螯合剂和痕量 HMs 的回收^[88-89]。

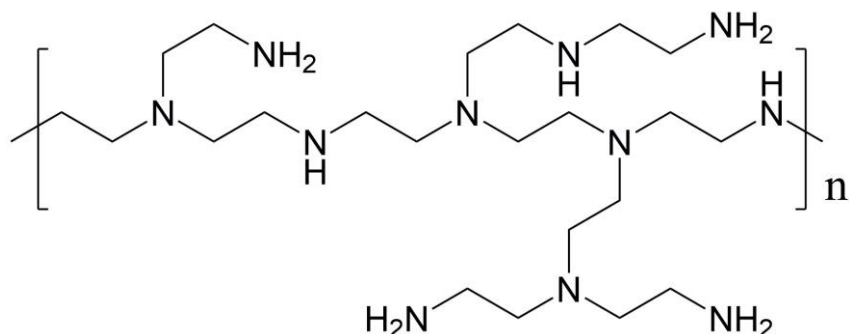


图 1-4 PEI 的化学结构式

Figure 1-4 Chemical structure formula of PEI

1.2.5 PEI 在离子吸附领域的应用

PEI 大分子链上存在很强的螯合性、亲水性和大量胺基有助于 HMs 的有效螯合。支链 PEI (BPEI) 对 HMs 的结合能力强于线性 PEI (LPEI)，因为其对 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等离子的稳定常数是线性形式的^[90]。PEI 中的氨基可能增强阴离子 Cr(VI) 的吸附^[91]。水溶性聚合物用于结合 HMs 以形成可被选定膜保留的大分子复合物^[92]。然而，PEI 的水溶性降低了 HMs 的有效螯合作用^[93]，并且由于悬浮颗粒在其大分子混合物上的积累，也阻碍了 PEI 吸附剂的再生潜力^[94]。因此，将 PEI 掺入不溶性介质中可以防止其在再生过程中浸出，并提高其可重复使用的潜力^[95]。Zhao 等人^[96]报道了一种 CNC-PEI 体系的合成，通过在水溶液中促进这两种组分的交联，近而不需要进一步添加任何有毒的交联剂来回收稀土。研究的所有稀土元素(La (III)，Eu (III)和 Er (III))的吸附在过程的初始阶段非常快，在前 5 分钟内达到最大吸收量的 45%。Kwak 等^[97]人通过聚乙烯亚胺(PEI)改性方法成功制备了球形木质素颗粒，这些颗粒具备高物理化学稳定性及出色的 Cr(VI) 吸附能力。该改性技术有效弥补了木质素颗粒的不稳定性，显著提升了其力学性能和水稳定性。此外，PEI 改性的木质素颗粒在去除 Cr(VI) 方面展现出卓越的性能，最大吸附量达到 657.9mg/g，这主要归功于其稳定的结构以及引入的胺官能团。PEI-木质素颗粒通过颗粒内扩散和吸附、共价键结合还原过程去除 Cr(VI) 。此外，PEI-木质素颗粒具有良好的可重复使用性，这使得它们在长时间的

重复吸附期内保持了较高的吸附效率。本文的研究结果有力地支持了 PEI -木质素颗粒作为一种高效生物吸附材料在水废水中重金属去除和解毒的潜力。可见,该木质素基生物吸附剂制造系统可提供可持续的生物资源循环利用和成本效益。Liu 等人^[98]采用交联技术合成了一种新型聚乙烯亚胺/聚丙烯腈共混膜(PEI/PAN),用于批量去除 Cu (II)、Cr (VI)、双酚 S (BPS)和 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4- d)等多种重金属和内分泌干扰物(EDCs)。这些吸附过程主要是由于 Cu (II)的络合作用、Cr (VI)的静电力作用、BPS 的氢键作用以及 2,4- d 的静电吸引和氢键作用。因此,PEI/PAN 膜对重金属和 EDCs 污染废水的净化具有很大的潜力。显而易见,其应用过程受到吸附时间久,吸收剂内部扩散阻力大等因素的限制。

1.3 膜分离技术

1.3.1 膜孔径分类

根据膜孔径大小,可分为五类:粗滤膜、微滤膜、超滤膜、纳滤膜以及反渗透膜。粗滤膜:滤膜的孔径通常在 10 μm 以上,主要用于去除溶液中的大颗粒物,如沉淀物、悬浮物、大型生物颗粒(如细菌和藻类)等。微滤:微滤膜的孔径大概在 0.1-10 μm 之间,主要用于去除微生物和大颗粒物,如:支原体、酵母菌等。超滤:超滤膜的孔径在 0.01-0.1 μm 之间,主要用于去除胶体、蛋白质、有机物^[99]。纳滤和反渗透孔径都小于 0.001 μm 。

1.3.2 膜材质分类

各种制膜材料的差异带来了不同的成膜后分类和应用领域。出于这个原因,根据制备材料的不同,膜被分为了有机膜、无机膜和复合膜等几大类。有机膜的优点在于制备技术简单,适用性广泛,因此被广泛应用于各种工业生产中,其主要材料包括聚丙烯腈(PAN)^[100]、聚氟乙烯(PVDF)^[101]、聚砜(PSF)^[102]等。无机膜具有半透明特性,例如金属氧化物^[103]、陶瓷^[104]、沸石^[105]等是其重要来源,其特点是稳定,耐热,强度大。但无机薄膜在使用过程中易脆性断裂,限制了其在工业领域的应用。共混膜是将无机颗粒与聚合物有机物共混制备的膜,以改变原有无机或有机分离膜的性能,从而优化无机膜、有机膜单一性能带来的不足。例如,在有机膜上原位生长催化剂以赋予其催化性能^[106],或者在有机膜表面进行界面聚合,使原始有机膜的表面更致密并具有更强的分离性能^[107]。

1.3.3 膜分离技术在金属离子领域的应用

膜工艺的核心元件就是膜，决定了分离性能的关键因素。众所周知，传统的聚合物膜在渗透性与选择性之间需要进行权衡。然而，随着新型的无机材料如 GO 和 MOFs 的涌现，提升膜的分离性能。混合基质膜（MMMs）不仅结合了高分子材料与无机材料的优点，还进一步增强了分离性能，具有非常广泛的应用前景。Yang 等人^[108]用无纺布纤维增强的 CEMs。由于膜上带负电荷的活性基团，如磺酸基团，CEMs 可以选择性地允许阳离子通过，同时阻碍阴离子。由于膜内离子交换和迁移率的显著差异，碱土和碱土金属离子通过 CEMs 的离子传输速率不同，可以被分离。Xu 等人^[109]利用带正电的超薄聚酰胺层在聚丙烯腈多孔基底上制备了纳滤膜， Li^+ 通量为 $5.79 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ， $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的电选择性为 11.3。Guo 等人^[110]采用 PES 基质、羧化纤维素纳米晶体（CNC-COOH）夹层和聚酰胺（PA）层构建了三层超薄双 Janus 纳滤膜。纳滤膜的疏水/亲水和正/负微观结构表现出增强的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 分离性能。Yu 等人^[111]将新型酸性单体- 4,4 -二氨基二苯乙烯- 2,2 -二磺酸(DSDA)引入到界面聚合中，制备了具有增强负电荷和 pH 稳定性的 TFC 纳滤膜。研究了界面聚合参数对膜性能的影响，在酸性环境下对 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的去除率具有巨大的优势。显而易见，膜分离技术一直存在渗透性和选择性之间平衡制约的难题。

1.4 课题的研究目的和研究内容

1.4.1 研究目的

由于 Cr (VI)在水中高度可溶性且稳定，易穿入生物膜，具有较高的迁移能力和毒性，很难被完全的分离出来。因此，对工业废水中 Cr (VI)的去除至关重要。目前大量的研究主要集中在吸附法和膜分离法对 Cr (VI)进行无害处理。吸附法是一种具有选择性高的离子分离过程，吸附剂和 Cr (VI)之间主要依靠物理或化学作用，但其应用过程受到吸附时间久，吸收剂内部扩散阻力大等因素的限制，同时单一的吸附剂存在回收难的问题，不利于重复使用。膜分离技术中的微滤和超滤虽然具有较高的水渗透通量，对大分子的过滤效率较高，但其孔径大且表面缺乏电荷，对 Cr (VI)的分离效率低下。纳滤和反渗透膜，可以提高 Cr (VI)的分离效率，但这类膜的应用受到高压和低透水性的限制，导致水渗透通量的大大降低。尽管不断努力改进这些方法，但使用单一方法高效、快速去除 Cr (VI)仍

然具有挑战性。研究表明,结合不同的去除方法和选择合适的技术组合,从而提高 Cr(VI)的去除效率。膜吸附是一种以压力为驱动,动态吸附的过程,它结合了吸附法和膜分离技术的优点。与以筛分为主要分离机制的传统压力驱动膜相比,吸附膜利用膜与 Cr(VI)之间的相互作用(如静电作用、 π - π 互相作用、范德华力和氢键)来实现 Cr(VI)的高效和快速分离。

1.4.2 研究内容

本课题以纳米纤维为载体,开发一种高效、快速的动态吸附膜。前期通过静态吸附实验,探究高效吸附剂的制备参数、吸附量以及吸附机理;随后阶段将吸附技术与膜分离技术相结合,以实现高效快速地去废水中的六价铬。主要工作包括:

(1)采用原位生长法将 UiO-66-NH₂ 均匀生长在水刺粘胶纤维表面,制备出 UiO-66-NH₂/水刺粘胶复合纤维膜。探究不同 pH 值、时间、用量、Cr(VI)浓度对复合纤维膜吸附性能的影响。

(2)采用水相合成法,三氟乙酸为结构调节剂,在聚丙烯腈(PAN)纳米纤维上原位生长金属有机骨架 UiO-66-NH₂,制备了 PAN@ UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜。选择 Cr(VI)进行间歇吸附实验。探究 PAN@ UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜对 Cr(VI)吸附效果,吸附过程和重复使用性能,同时也对 PAN@ UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜吸附机理提出适合的理论模型。

(3)采用静电纺丝法制备聚乙烯亚胺/聚丙烯腈(PEI/PAN)纳米纤维膜,通过胺胍化改性制备 PEI/AOPAN 纳米纤维膜,研究复合纤维膜的亲水性变化、力学性能变化和金属离子动态吸附性能。探究 PEI/AOPAN-S 纳米纤维膜的实际去除能力。

1.4.3 创新点

(1)将颗粒态的吸附剂与柔性材料相结合,解决了颗粒态吸附剂回收难的问题,同时也提高了吸附剂的重复使用次数。为吸附剂的开发使用进行了有益补充。

(2)设计了一种“串珠状”的纳米纤维膜,为吸附剂和柔性材料结合提供了新思路,避免了吸附剂与柔性材料结合时的团聚现象,造成吸附位点的减少,吸附性能下降。

(3) 将吸附法与膜分离法相结合, 制备出一种高通量、高截留率、低驱动的动态吸附膜。为金属离子去除提供了一定的理论依据和数据支撑。

第2章 基于水刺粘胶纤维膜/Uio-66-NH₂ 的制备及其对 Cr(VI)的吸附性能研究

2.1 引言

目前,学者们已应用了多种处理水和废水中铬的方法,包括吸附、化学沉淀、离子交换、光催化、反渗透和电渗析。在这些方法中,吸附技术因其操作简便、成本较低、高效以及较少二次污染受到了广泛关注。因此,对于 Cr(VI) 的去除和回收利用的吸附剂已成为当前研究的焦点。

吸附材料的主要代表包括活性炭和沸石。为了扩大吸附材料的种类选择,学者们提出了金属有机骨架材料(MOFs)。这种新型多孔材料具有较大的比表面积和更多的空隙,因此展示出良好的吸附潜力。其中 Uio-66-NH₂ 不仅具有优异的比表面积,而且其水热稳定性优异,因此常被应用于离子吸附领域。纳米纤维上载体 MOFs 目前采用的方法有很多种,常见的有:喷涂、热压、混纺、原位生长等。其中原位生长法是将基底材料、金属盐和有机配体一锅合成的方法,因为聚合物基底、MOFs 前驱体和金属盐,可以直接添加到溶剂中。另外,由于 MOFs 合成时会生长在聚合物的表面而不是内部,原位生长法可以避免常见的 MOFs 团聚的问题以及将 MOFs 引入到聚合物纤维之间的空隙,导致复合材料的机械性能差。此外,MOFs 是使用 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂热合成的,在合成过程中会溶解许多聚合物材料,因此大部分聚合物无法使用原位技术。

综上所述,为了提高现有吸附材料对 Cr(VI)的吸附性能。本章通过水热合成法制备 Uio-66-NH₂/水刺粘胶复合纤维膜。Uio-66-NH₂ 载在水刺粘胶纤维表面上,同时也解决其回收难的问题。

2.2 实验部分

2.2.1 实验药品及仪器

本章实验所需的主要药品和仪器分别列于表 2-1 和表 2-2 中。

表 2-1 主要实验药品

Table 2-1 Experimental materials

试剂及原料名称	规格	生产厂家
2-氨基对苯二甲酸	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
N,N-二甲基甲酰胺	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
氯化锆	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
重铬酸钾	分析纯	天津市化学试剂研究所
水刺粘胶纤维	/	浙江金三发有限公司

表 2-2 主要实验仪器

Table 2-2 Experimental apparatus

实验仪器	型号	生产厂家
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
傅立叶红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津公司
紫外可见光光度计	UV-1285	岛津仪器有限公司
PH 计	PHS-3C	上海盛磁仪器有限公司
恒温振荡器	SPH-200B	芜湖科标仪器设备有限公司

2.2.2 UiO-66-NH₂/水刺粘胶复合纤维膜的制备

在 250 mL 烧杯中，首先将 200 mL 的 DMF 加入，随后精确称量 815.6 mg 的 ZrCl₄ 和 634.0 mg 的 2-氨基对苯二甲酸，并溶于 200 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺中。室温下，用磁力搅拌器搅拌 2 小时，然后转移至超声仪器，以 120 W 的功率超声分散 120 分钟。接着，将此混合物移至 100 mL 聚四氟乙烯反应器，并加入 0.5 g 已用无水乙醇清洗并烘干的水刺粘胶纤维。最后，在 120 °C 的烘箱中反应 24 小时，得到浅褐色的复合膜。然后，将得到的产物置于烧杯中，分别于 50 mL DMF 和 50 mL 甲醇中搅拌 5 min，重复上述过程三次后，将得到的产物放入 60 °C 烘箱中，进行一夜的干燥处理，即可得到 UiO-66-NH₂/水刺粘胶复合纤维膜（以下简称复合纤维膜）。

2.3 性能与表征

2.3.1 SEM 形貌观察

在真空条件下，对复合纤维膜喷金处理，使用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜对复合纤维膜的形态结构进行了详细的观察和分析。

2.3.2 红外光谱测定

先将样品先放入 60℃烘箱 24h, 然后将其剪碎。采用日本岛津 IR Prestige-21 型傅里叶红外光谱仪进行红外光谱分析, 对水刺粘胶纤维膜、复合纤维膜采用溴化钾压片进行红外光谱分析。

2.3.3 能谱测试

将样品放入烘箱干燥过夜, 然后将复合纤维膜剪成小平块, 取小块平整横截面进行检测。样品扫描范围为 5°~35°。

2.3.4 氮气吸附-脱附测试

采用比表面积测定仪, 取少量复合纤维膜样品, 进行比表面积和孔径分布的测试。最终通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET)和 Barrettd-Joynerd-Halenda (BJH) 实验方法, 得出样品的孔径分布参数。

2.3.5 吸附性能测试

准确称取 20mg 复合纤维膜于装有 20 mL 100 mg/L 的 Cr (VI)溶液的玻璃瓶中, 于摇床中 35℃条件下, 24 h 后取样, 随后离心处理 (10000 r/min, 5 min), 采用二苯碳酰二肼分光光度法对反应前后的 Cr (VI)溶液进行处理, 待颜色稳定后, 使用紫外-可见分光光度计在 540 nm 波长处测定样品的吸光度。通过比较吸附前后的吸光度变化, 并进一步计算出相关的吸附参数或浓度变化。计算出其浓度相应的变化, 并由式 (1) 和 (2) 计算复合纤维膜对 Cr (VI)的吸附容量和去除率:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中, Q_e 为 Cr (VI)的吸附容量 (单位: mg/g), C_0 和 C_e 分别为 Cr(VI)的初始和 t 时刻的质量浓度 (单位: mg/L), V 为 Cr (VI)溶液的体积 (单位: mL), m 为吸附剂的质量 (单位: mg)。R 为 Cr (VI)的去除率 (单位: %)

2.3.6 pH 对吸附性能的影响

精确称取了 20mg 的复合纤维膜, 并将其置于含有 20mL 浓度为 100mg/L 的

Cr(VI)溶液的玻璃瓶中。为了研究不同酸碱度对吸附效果的影响,使用 0.1mol/L 的 NaOH 和 HCl 溶液调节溶液的 pH 值,分别设定为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10。在恒定的 35℃吸附温度下,让复合纤维膜与 Cr(VI)溶液充分接触。吸附完成后,利用紫外-可见分光光度计在 540nm 波长处测定溶液的吸光度,并根据吸光度的变化计算出 Cr(VI)的去除率,从而评估复合纤维膜在不同 pH 条件下的吸附性能。

2.3.7 时间对吸附性能的影响

控制 pH 为 1, 将 20mg 的复合纤维膜放入装有 20 mL 100 mg/L 的 Cr(VI)溶液的玻璃瓶中。在 35℃的条件下,分别吸附 0 h、2 h、4 h、6 h、8 h、12 h 和 24 h, 计算吸附容量。

2.3.8 初始投加量对吸附性能的影响

控制 pH 为 1, 分别将 20 mg, 40 mg, 60 mg, 80 mg 的复合纤维膜放入 20 mL 100 mg/L 的 Cr(VI)溶液的玻璃瓶中。在 35℃的条件下吸附 24 h, 计算去除率。

2.3.9 初始溶液浓度对吸附性能的影响

控制 pH 为 1, 将 20 mg 的复合纤维膜分别放入 1 mg/L、5 mg/L、25 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、250 mg/L、500 mg/L、1000 mg/L 的 Cr(VI)溶液的玻璃瓶中。在 35℃的条件下, 吸附 24 h, 计算吸附容量。

2.3.10 吸附动力学研究

控制 pH 为 1, 准确称量 20mg 复合纤维膜于装有 20 mL 100 mg/L 的 Cr(VI)溶液的玻璃瓶中进行吸附动力学实验, 吸附时间设置为 0~24 h。通过线性拟合得到准一级和准二级动力学模型, 研究制备的 UiO-66-NH₂/水刺粘胶复合纤维膜对 Cr(VI)的吸附机理。线性方程分别如 (3) 和 (4) 所示:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

式中: Q_e 代表吸附达到稳定状态时的吸附能力, 单位是 mg/g; Q_t 则表示在特定时间 t 下的吸附能力, 单位同样为 mg/g。 K_1 和 K_2 是描述吸附速率的常数, 其中 K_1 对应准一阶模型, 单位是 h⁻¹; 而 K_2 则对应于准二阶模型, 单位是 h g/mg。

2.3.11 吸附等温线研究

吸附等温线采用 Langmuir 模型式 (5) 和 Freundlich 模型式 (6) 对实验吸附数据进行拟合。

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L C_e} \quad (5)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

式中, Q_e 表示吸附过程达到平衡时的吸附量, 其单位为 mg/g ; Q_m 代表最大可能的吸附量, 同样以 mg/g 为单位。 C_e 则指的是吸附平衡时溶液中剩余物质的浓度, 单位为 mg/g 。 K_L 是 Langmuir 模型中的一个关键常数, 用于描述吸附表面的特性, 其单位为 L/mg 。而 K_F 和 n 是 Freundlich 模型中的参数, 其中 K_F 表示吸附容量, 单位为 $\text{mg}^{(1-n)}\text{L}^n\text{g}^{-1}$, 而 n 是一个常数, 用于描述吸附的非线性程度。

2.3.12 重复使用性能测试

控制 pH 为 1, 准确称量 80mg 复合纤维膜于装有 20 mL 100 mg/L 的 Cr(VI) 溶液的玻璃瓶中进行重复性能实验, 吸附时间设置为 0~12 h。同时配置 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液, 称取 50 mL 的氢氧化钠溶液, 将吸附至动态平衡后的复合纤维膜在室温下放入溶液中振荡解吸 30min。在完成一轮吸附实验后, 随即使用去离子水仔细清洗复合纤维膜, 直至其酸碱度达到中性。随后, 对已经干燥好的复合纤维膜再次进行吸附-解吸实验, 并且这一步骤重复进行了四次。为了保证实验结果的准确性和稳定性, 在每次实验中均设立了三个平行样本, 并计算它们的平均值作为最终的实验结果。将 4 次吸附实验的吸附量与第一次的吸附实验量进行比较, 计算其吸附率的大小。

2.4 结果与讨论

2.4.1 形貌分析

图 2-1 所示为实验样品的扫描电镜图(SEM)。如图 2-1 (a) 所示, 本次实验所合成的 UiO-66-NH_2 的形貌结构, 与先前研究者报道^[113]一致。对比图 2-1 (b) 和图 2-1 (d) 可知, 在相同的倍数下观察, 水刺粘胶纤维的表面相对光滑, 而复合纤维膜的表面粗糙。如图 2-1 (c) 所示, 水刺粘胶纤维膜表面有一层致密的 UiO-

66-NH₂ 颗粒，表明 UiO-66-NH₂ 颗粒已成功负载于水刺粘胶纤维表面。

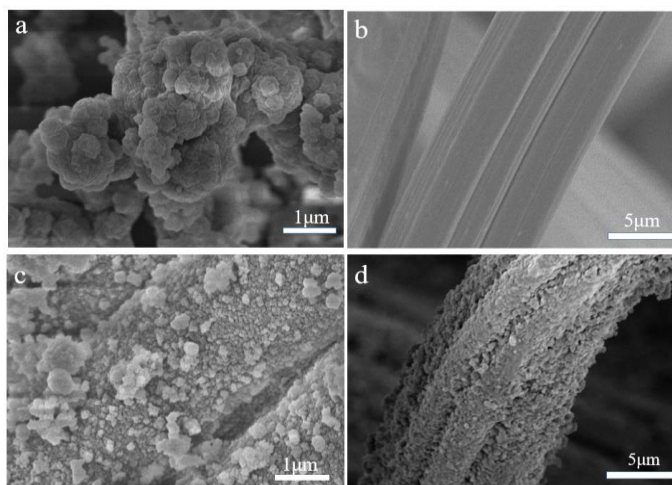


图 2-1 (a) UiO-66-NH₂ (b) 水刺粘胶纤维膜 (c, d) 复合纤维膜的 SEM 图

Figure2- 1 SEM image of UiO-66-NH₂ (a); Spunlanced viscose fiber membrane (b); Composite fiber membrane (c, d)

2.4.2 XRD 分析

图 2-2 是水刺粘胶纤维和复合纤维膜的 X-射线衍射图 (XRD)。如图 2-2 所示，合成的复合纤维膜具有尖锐的衍射峰，衍射峰的高度表明其具有优异的结晶度，同时，其特征衍射峰出现在 7.4°，8.5°，12°，25.7° 等位置，分别对应 UiO-66-NH₂ 的 (111)、(200)、(220)、(422) 晶面，与文献报道一致^[114]，说明 UiO-66-NH₂ 颗粒已成功附着于水刺粘胶纤维的表面。

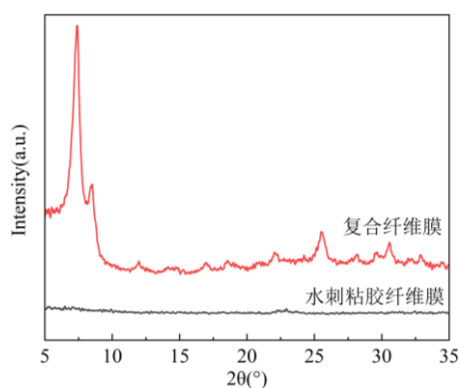


图 2-2 复合纤维膜和水刺粘胶纤维膜的 XRD 图

Figure 2-2 XRD patterns of composite fiber membrane and spunlanced viscose fiber membrane

2.4.3 红外光谱分析

图 2-3 是水刺粘胶纤维和复合纤维膜的红外光谱图(FT-IR)。观察图 2-3，我

们可以看到复合纤维膜在 1574 cm^{-1} 、 760 cm^{-1} 和 665 cm^{-1} 位置出现了新的吸收峰。具体来说, 1574 cm^{-1} 处的峰是由于 COO^- 的不对称伸缩振动引起的^[115-116], 而 760 cm^{-1} 和 665 cm^{-1} 处的峰则是由 Zr-O_2 的伸缩振动导致的^[117]。这些新的吸收峰的出现为我们提供了关于复合纤维膜结构的重要信息。综合上述结果分析, 证明了 UiO-66-NH_2 在水刺粘胶纤维上的成功合成。

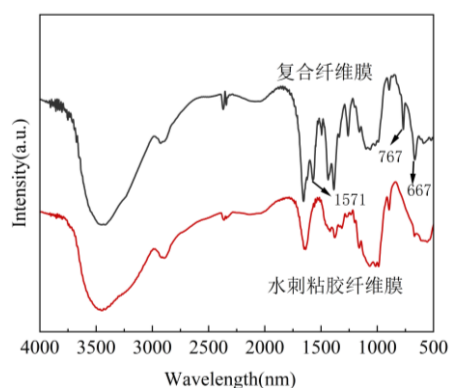


图 2-3 复合纤维膜和水刺粘胶纤维膜的红外光谱

Figure 2-3 TF-IR spectra of composite fiber membrane and spunlanced viscose fiber membrane

2.4.4 BET 分析

通过图对水刺粘胶纤维和复合纤维膜进行孔隙率以及密度测试, 测试数据如表 2-3 所示, 根据数据可知, 水刺粘胶纤维膜的比表面积为 $1.2329\text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.001872\text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径为 8.6811 nm 。负载了 UiO-66-NH_2 晶体后的复合纳米纤维膜的比表面积、孔容、平均孔径较水刺粘胶纤维膜的相比均有明显增大, 有利于吸附的进行。

表 2-3 水刺粘胶纤维膜及复合纤维膜比表面积和孔径参数

Table 2-3 Surface area and pore size parameters of composite fiber membrane and spunlanced viscose fiber membrane

	比表面积(m^2/g)	孔容(cm^3/g)	平均孔径(nm)
水刺粘胶纤维膜	1.2329	0.001872	8.6811
复合纤维膜	53.582	0.030903	13.814

2.4.5 pH 对吸附性能的影响分析

随着 pH 的降低, 复合纤维膜对 Cr^{6+} 的吸附吸能增强。在 $\text{pH}=1$ 时, 六价铬离子主要以 HCrO_4^- 的形态存在^[7-8], 呈阴离子价态, 水中的 H^+ 离子可以与 UiO-

66-NH₂ 表面的-NH₂ 基团结合, 形成-NH₃⁺基团。带正电荷的 NH₃⁺和带负电荷的 Cr(VI)之间的静电吸引导致 Cr(VI)吸附。带正电的 NH₃⁺与带负电的 Cr(VI)因静电吸引而实现 Cr(VI)的吸附。然而, 随着溶液 pH 值的提升, UiO-66-NH₂ 表面的 NH₃⁺会释放 H⁺并转变为中性的 NH₂, 从而无法通过静电作用再吸引 Cr(VI)负离子。

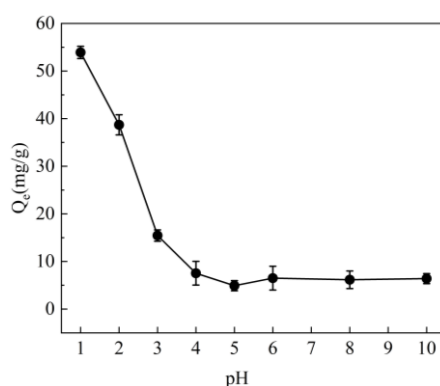


图 2-4 pH 对吸附性能的影响

Figure 2-4 Effect of pH on adsorption properties

2.4.6 时间对吸附性能的影响分析

随着吸附时间的增加, 复合纤维膜的吸附量也在不断的增加, 但其趋势逐渐平缓, 最终达到饱和。前 2h 内吸附容量达到 38mg/g, 吸附速率快, 说明复合纤维膜表面的吸附位点与 Cr(VI)发生反应被快速占领。2h 至 12h 复合纤维膜吸附速率有明显下降, 因为 Cr(VI)离子在复合纤维膜孔道内扩散速度慢。在 12h 后, 复合纤维膜表面的活性位点大多数被 Cr(VI)离子占据, 直至吸附时间为 24h 时, 复合纤维膜表面的活性位点基本被占据完全, 吸附量达到平衡。

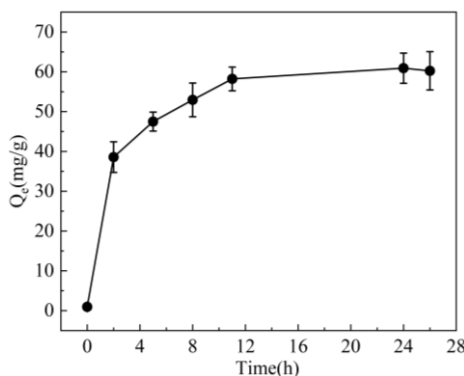


图 2-5 时间对吸附性能的影响

Figure 2-5 Influence of time on adsorption properties

2.4.7 初始投加量对吸附性能的影响分析

随着复合纤维膜的增加，其对 Cr(VI) 离子的去除率呈现先增加后平缓的趋势。因为复合纤维膜的增加，产生了更多的吸附位点以及增加了和 Cr(VI) 在溶液中碰撞的概率，最后溶液中的 Cr(VI) 离子接近去除，达到平衡，去除率不在上升，最终的去除率为 95% 左右。

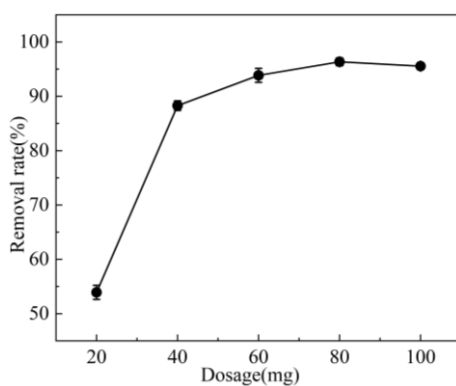


图 2-6 初始投加量对吸附性能的影响

Figure 2-6 Influence of initial dosage on adsorption properties

2.4.8 初始溶液浓度对吸附性能的影响分析

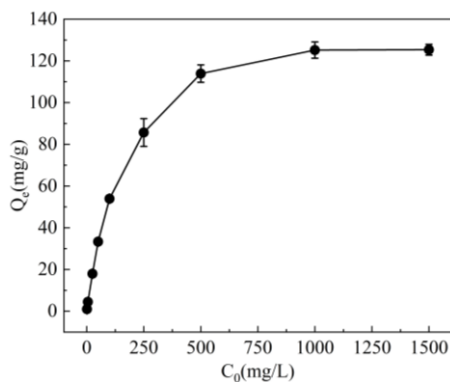


图 2-7 初始溶液浓度对吸附性能的影响

Figure 2-7 Influence of initial solution concentration on adsorption properties

当 Cr(VI) 离子的浓度从 1mg/L 增加到 1500mg/L ，复合纤维膜的吸附容量呈现不断增大，最后平衡的趋势。原因是复合纤维膜的质量一定，活性吸附位点也一定，随着 Cr(VI) 离子的浓度的增加，会使更多的 Cr(VI) 离子从溶液中转移至复合纤维膜的表面。至使吸附容量逐渐上升，活性吸附位点被占据，当活性位点被大部分占据，吸附容量也就达到饱和，其最终吸附容量为 126mg/g 。其中在 Cr(VI) 浓度在 5mg/L 的条件下其去除率达到 90% 以上，达到工业排放标准

(0.5mg/L)。

2.4.9 吸附动力学模拟结果分析

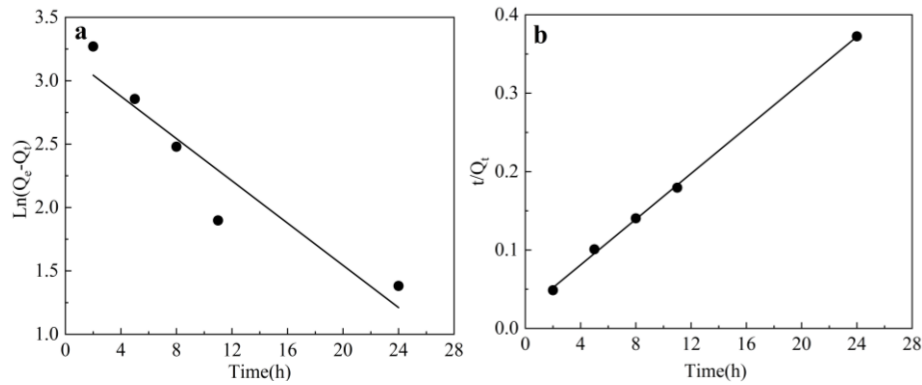


图 2-8 吸附动力学拟合曲线 (a) 准一级动力模型, (b) 准二级动力模型

Figure 2-8 Fitting curve of adsorption kinetics (a) quasi-first-order dynamic model, (b) quasi-second-order dynamic model

对复合纤维膜的吸附数据进行了动力学模型拟合, 包括准一级和准二级模型, 结果如图 2-8(a)、(b)所示, 详细参数列于表 2-4。准二级动力学模型的相关系数 R^2 达到了 0.9988, 显示出其对于描述吸附过程的优越性。通过准二级动力学模型方程计算出的理论吸附容量与实际吸附容量相吻合。因此, 我们可以确信, 准二级动力学模型准确地反映了复合纤维膜对 Cr(VI)的吸附行为。这进一步证明, 该吸附过程主要以化学吸附为主, 其特点在于具有强大的去除作用力、高效的去除效率以及快速的去除速率。

表 2-4 复合纤维膜的相关动力学模型参数

Table 2-4 Relevant kinetic model parameters of composite fiber membrane

Cr (VI)质量浓度		准一级动力模型		准二级动力模型		
mg/L	$k_1(h^{-1})$	$Q_e(mg/g)$	R^2	$k_2(h \cdot g/mg)$	$Q_e(mg/g)$	R^2
100	0.0833	67.85	0.8551	0.0092	68.73	0.9988

2.4.10 吸附等温线拟合结果分析

对复合纤维膜的吸附数据进行了等温线模型拟合, 包括 Langmuir 和 Freundlich 两种吸附等温模型, 结果如图 2-9(a)、(b)所示, 相关参数列于表 2-5。从图 2-9 可以看出, 在 35°C条件下, 对于 Cr(VI)的吸附而言, Langmuir 等

温线模型的相关系数 R^2 为 0.9941，明显高于 Freundlich 模型的 R^2 值 0.9816。这表明，Langmuir 模型更能准确描述复合纤维膜对 Cr(VI) 的吸附过程，揭示其单分子层吸附的特性。

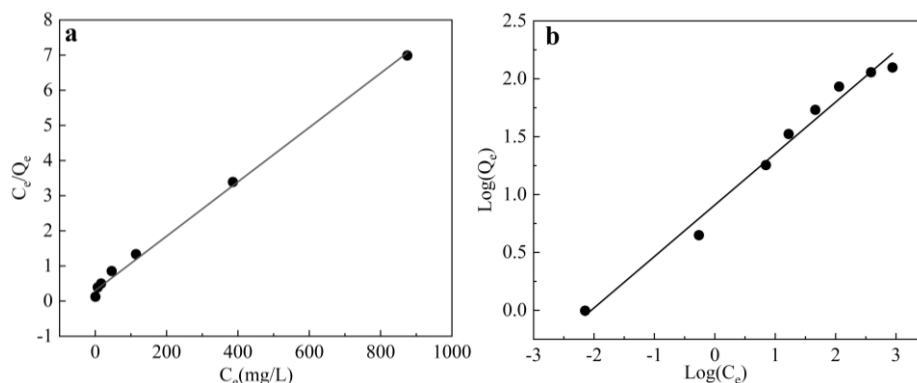


图 2-9 吸附等温线拟合曲线图 (a) Langmuir 吸附等温模型, (b) Freundlich 吸附等温模型

Figure 2-9 Fitting curve of adsorption isotherm (a) Langmuir adsorption isotherm model, (b) Freundlich adsorption isotherm model

表 2-5 复合纤维膜的吸附等温参数

Table 2-5 Adsorption isotherm parameters of composite fiber membrane

温度	模型			模型		
$^{\circ}\text{C}$	$Q_m(\text{mg/g})$	k_3	R^2	n	$k_4(\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
35	129.37	0.0257	0.9941	0.9101	8.1301	0.9816

2.4.11 重复使用性能分析

由图 2-10 可知，经过 4 次循环后，复合纤维膜对 Cr(VI) 的去除率随循环次数的增加而减少，并且随着循环次数的增加其去除率降低更加明显。其再生效果的降低的原因是在碱性溶液中解吸附，对水刺粘胶纤维的强度造成破坏使部分 UiO-66-NH₂ (MOFs) 脱落。其次解吸附不能完全进行。经过循环 4 次后，复合纤维膜对 Cr(VI) 的去除率保持在 76%，依旧有一定的吸附能力，表明所合成的复合纤维膜制作流程简便，同时方便回收。通过创新方法，成功解决了 UiO-66-NH₂ (MOFs) 材料不易回收的难题，有效避免了其在废水处理过程中可能产生的二次污染问题。同时，利用柔性载体作为负载平台，显著提升了 UiO-66-NH₂ (MOFs) 材料的重复利用性，实现了资源的高效利用与环境保护的双赢。

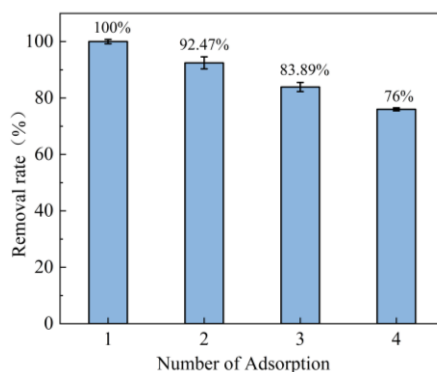


图 2-10 复合纤维膜吸附对 Cr (VI)的循环吸附性能

Figure2- 10 Cyclic adsorption of Cr (VI) by composite fiber membrane adsorption

2.5 本章小结

针对现有吸附类材料吸附效果单一和回收难、重复利用低的弊端，采用原位生长法将 UiO-66-NH₂ (MOFs) 材料原位生长到水刺粘胶纤维上，制得水刺粘胶@UiO-66-NH₂ 复合纤维膜，并探究其对六价铬离子的吸附性能及过程。

(1) 采用工业化生产、高性价比的水刺粘胶纤维为柔性基底进行 UiO-66-NH₂ (MOFs) 的原位生长法负载，特殊柔软膜结构相比于活性炭等吸附剂使用后易从废水中分离出来，解决了回收难，可重复利用低的弊端。

(2) 复合纤维膜对 Cr⁶⁺离子(pH=2)溶液具备良好的吸附效果，吸附率为：吸附量达到 129.37mg/g。

(3) 复合纤维膜对 Cr⁶⁺离子的吸附行为与准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型高度吻合，这进一步验证了吸附剂表面性质的均匀性，同时表明其吸附位点相互独立，互不干扰。

第3章 基于 PAN/UiO-66-NH₂ 纤维膜的制备及其对 Cr(VI)的吸附性能研究

3.1 引言

在第二章中,采用原位生长法将 UiO-66-NH₂ (MOFs) 材料原位生长到水刺粘胶纤维上,制得水刺粘胶@ UiO-66-NH₂ 复合纤维膜。但研究发现 UiO-66-NH₂ (MOFs) 材料在水刺粘胶纤维上的负载率低以及部分 UiO-66-NH₂ (MOFs) 材料发生团聚,造成其对 Cr⁶⁺离子的吸附率没有达到理想效果,因此本章探究如何提高 UiO-66-NH₂ 在柔性载体上的负载率和减少 UiO-66-NH₂ 发生团聚,提高其对 Cr⁶⁺离子的吸附率。

本文采用静电纺丝制备的聚丙烯腈纳米纤维膜(PAN)作为柔性支撑基底,通过一种以水为溶剂、三氟乙酸作为结构调节剂的原位生长法将 UiO-66 -NH₂ 负载在纳米纤维上,制备 PAN@UiO-66 -NH₂ 纳米纤维膜。后续选择 Cr (VI)进行间歇吸附实验,通过拟合吸附动力学和等温线的实验数据,分析了吸附机理。

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料及实验仪器

本章中使用的主要实验药品及仪器见表 3-1 和表 3-2。

表 3-1 实验药品

Table 3-1 Experimental materials

试剂及原料名称	规格	生产厂家
聚丙烯腈(PAN)	Mw=90000	国药试剂
2-氨基对苯二甲酸	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
氯化锆	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
三氟乙酸(TFA)	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
N-N 二甲基甲酰胺	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
无水乙醇	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
六水合氯化铁	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司

重铬酸钾	分析纯	天津市化学试剂研究所
氯化铜	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氯化铅	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氯化镉	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氯化锌	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
六水合氯化镍	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氯化钙	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
六水合硝酸锌	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
七水合硫酸锌	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
丙酮	分析纯	天津北联精细化学品开发有限公司
浓硫酸	分析纯	天津北联精细化学品开发有限公司
浓磷酸	分析纯	天津北联精细化学品开发有限公司
浓盐酸	分析纯	天津北联精细化学品开发有限公司

表 3-2 实验仪器

Table 3-2 Experimental apparatus

实验仪器	型号	生产厂家
恒温水浴振荡器	SHA-B	国华企业集团有限公司
静电纺丝机	HZ-12	青岛诺康环保科技有限公司
傅立叶红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
X 射线衍射仪	Bruker D8 Advance	山东研趣信息有限公司
热重差热分析仪	TGA-550	山东研趣信息有限公司
表面积和孔隙度分析仪	ASAP-2460	山东研趣信息有限公司
X 射线光电子能谱	K-Alpha	山东研趣信息有限公司

3.2.2 PAN 纤维膜的制备

称取适量 PAN 粉(3g)溶于 27 g DMF 中, 搅拌 6h, 得到均匀无气泡的 PAN 纺丝液。然后将溶液倒入连接 20 号针头的注射器中。所采用的静电纺丝参数为:18kv, 溶液流速 0.8 mL/h, 滚筒集热器转速 140 r/min。针尖与收集器之间的距离为 20 cm。纺丝后, 去除 PAN 纳米纤维膜, 在 60℃下过夜干燥。

3.2.3 不同 TFA 含量制备 PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜

本步骤分别取 TFA 含量为 10%、20%、30%、40%、50% 的溶剂 5 瓶(每瓶去离子水和 TFA 的总容积为 30ml)。准确称取 349.56 mg ZrCl₄ (1.5 mmol)和 407.57 mg NH₂-H₂BDC (2.25 mmol)加入 5 瓶稀释 TFA 溶剂中, 超声 30 min。将 PAN 纳米纤维膜(各 5 cm 5 cm)浸泡在上述 5 种不同的溶液中, 超声处理。然后将混合物倒入高压灭菌器, 在 100℃下水热反应 4 小时。样品用去离子水洗涤, 然后在 60℃下干燥备用。对于后续的实验工作, PAN@UiO-66-NH₂ 用 30% TFA (30%-PAN@UiO-66-NH₂)制备, 因为 UiO-66-NH₂ 在其表面生长良好。

3.2.4 不同水热时间下 PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜的制备

首先, 设置 4 瓶 TFA 含量为 30% (30ml)的溶剂。每种溶剂中分别加入 349.56 mg ZrCl₄ 和 407.57 mg NH₂-H₂BDC, 超声 30min。将 PAN 纳米纤维膜(每个 5cm * 5cm)置于前驱体混合物中, 倒入高压灭菌器中, 在 100℃下进行 1 小时、2 小时、4 小时和 6 小时的水热反应。在设定时间后, 用去离子水洗涤样品, 然后在 60℃的烤箱中干燥过夜。具体制备方法如图 3-1 所示。

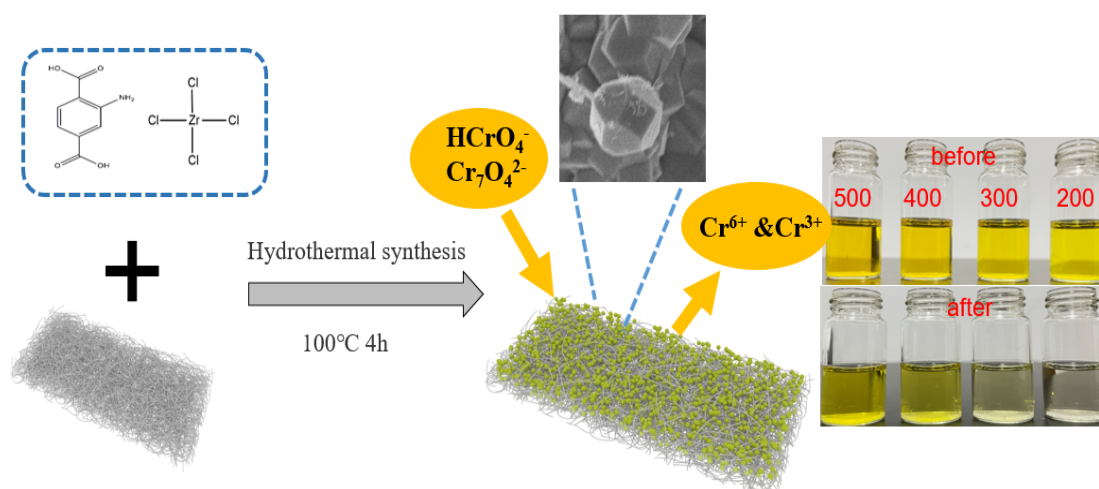


图 3-1 PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜的制备流程图

Figure 3-1 Schematic representation of PAN@UiO-66-NH₂ preparation and the removal process.

3.3 性能与表征

3.3.1 表征测试

在观察样品的表面形态时, 我们借助了扫描电子显微镜, 但在观察前需对样品进行喷金处理以增强其导电性。利用 X 射线衍射仪, 我们对样品的物相进行

了深入分析，扫描范围覆盖 5°至 60°。为了解样品的组成结构，我们采用了 FT-IR 红外光谱仪，并在 4000 至 500 cm^{-1} 的波长范围内进行了测试。为了评估样品的热稳定性和 UiO-66-NH₂ 的负载量，我们使用了热重-差热分析仪，测试温度从 30°C 逐渐升至 800°C，升温速率为 10°C/min。此外，我们还通过全自动比表面及孔隙度分析仪，以 N₂ 为吸附气体，在 120°C 的脱气温度下，对薄膜样品的比表面积、孔径分布及孔体积大小进行了测试。最后，利用 X 射线光电子能谱仪，我们对样品的化学元素价态及吸附机理进行了详细分析。

3.3.2 吸附实验

采用单一变量法探究不同因素对 PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜吸附 Cr(VI) 的影响。探究了 Cr(VI) 溶液的 pH、初始浓度、以及吸附时间和其他金属离子和阴离子共生的影响。同时，也对吸附动力学，等温线以及再生性能进行探究讨论。在吸附实验过程中，将 PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜（20mg）加入到以确定的浓度 Cr(VI) 溶液（20 mL）中。同时，用 0.1 mol/L NaOH 或 0.1 mol/L HCl 调节 pH 值，然后在恒温振荡器中以 120rpm 和 308 K 振荡 24 h，再用紫外分光光度计在 540nm 处测试平衡吸附后的残留 Cr(VI) 溶液浓度，并绘制标准曲线，最后采用式(1)和式(2)计算吸附量 Q_e (mg/g) 和去除率 R ：

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中， Q_e 为 Cr(VI) 的吸附容量（单位：mg/g）， C_0 和 C_e 分别为 Cr(VI) 的初始和 t 时刻的质量浓度（单位：mg/L）， V 为 Cr(VI) 溶液的体积（单位：mL）， m 为吸附剂的质量（单位：mg）。 R 为 Cr(VI) 的去除率（单位：%）

3.3.3 pH 对吸附性能的影响

准确称量 PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜 20 mg 放入 20 mL 初始质量浓度为 100 mg/L 的 Cr(VI) 溶液中，用 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L HCl 调节溶液 pH，使之 pH 分别为 1，2，3，4，5，6，7，8，10，12，在 308K 下，吸附 24 h。最后取样测定 Cr(VI) 的含量，计算出 Cr(VI) 的去除率。

3.3.4 初始溶液浓度对吸附性能的影响

准确称量 PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜 20 mg 放入 20 mL 的 Cr (VI) 溶液中，分别配置初始溶液浓度为 50-500mg/L，并且调节 pH 为 2，在 308K 下，吸附 24 h。最后取样测定 Cr (VI) 的含量，计算出 Cr (VI) 的吸附量。

3.3.5 吸附动力学研究

准确称量 PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜 20 mg 放入初始 Cr (VI) 浓度为 50、75 和 100 mg/L 的溶液中。并且调节 pH 为 2，在 308K，120 rpm 的条件下，每隔一定时间收集溶液进行测试。线性方程分别如 (3)、(4) 所示：

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

式中： Q_e 代表吸附达到稳定状态时的吸附能力，单位是 mg/g； Q_t 则表示在特定时间 t 下的吸附能力，单位同样为 mg/g。 K_1 和 K_2 是描述吸附速率的常数，其中 K_1 对应准一阶模型，单位是 h⁻¹；而 K_2 则对应于准二阶模型，单位是 h g/mg。

3.3.6 吸附等温线研究

准确称量 PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜 20 mg 分别放入初始 Cr (VI) 浓度为 50-500mg/L 的溶液中。并且在 pH=2，温度 298K、308K、318K，恒温摇床转速 120 rpm 的条件下，吸附 24 小时，最后取样测定 Cr (VI) 的含量。吸附等温线采用 Langmuir 模型式 (5) 和 Freundlich 模型式 (6) 对实验吸附数据进行拟合。线性方程分别如 (5)、(6) 所示：

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L C_e} \quad (5)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

式中， Q_e 表示吸附过程达到平衡时的吸附量，其单位为 mg/g； Q_m 代表最大可能的吸附量，同样以 mg/g 为单位。 C_e 则指的是吸附平衡时溶液中剩余物质的浓度，单位为 mg/g。 K_L 是 Langmuir 模型中的一个关键常数，用于描述吸附表面的特性，其单位为 L/mg。而 K_F 和 n 是 Freundlich 模型中的参数，其中 K_F 表示吸附容量，单位为 mg⁽¹⁻ⁿ⁾Lⁿg⁻¹，而 n 是一个常数，用于描述吸附的

非线性程度。

3.3.7 共生离子对吸附性能的影响

在 10mL Cr (VI)溶液中分别加入 10 mL 阳离子溶液(K^+ 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} ，溶液浓度均为 100 mg/L)和 10 mL 的阴离子溶液(Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ，浓度范围为 5-20 mmol/L)。然后，加入 10 mg PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜，调节 pH=2，在 308 K 下，吸附 24 h。同样，在 10mL Cr (VI)溶液中分别加入 10 mL 浓度范围为 5-20 mmol/L 的阴离子溶液(Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})。实验重复三次，结果取平均值，计算出 Cr (VI)的去除率和吸附量。

3.3.8 重复使用性能测试

取 20mg 的 PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜放入 100 mg/L 的 Cr (VI)溶液中，调节 pH 为 2，在 308K 下，吸附 24 h。吸附循环结束后，收集 PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜，加入 pH=12 的氢氧化钠溶液中，轻轻搅拌 1 h，随之用去离子水清洗至中性，然后将干燥好的 UiO-66-NH₂/水刺粘胶复合纤维膜再一次进行吸附—解吸实验，此实验步骤重复 5 次。每次实验设置 3 个平行样，并取其平均值。将 5 次吸附实验的吸附量与第一次的吸附实验量进行比较，计算其吸附率的大小。

3.4 结果与讨论

3.4.1 XRD 分析

图 3-2 为不同比例三氟乙酸(TFA)合成 PAN@UiO-66-NH₂ 样品的 XRD 图谱。将 10%、20%、30%、40%、50% TFA 合成的 PAN@UiO-66-NH₂ 分别记为 10%-PAN@UiO-66-NH₂、20%-PAN@UiO-66-NH₂、30%-PAN@UiO-66-NH₂、40%-PAN@UiO-66-NH₂、50%-PAN@UiO-66-NH₂。特征衍射峰位于 7.4°和 8.5°，分别对应 UiO-66-NH₂ 的(111)和(002)晶面^[119]，与文献报道一致。5.3°附近的峰值可以被分配给缺失的簇缺陷，这有助于形成八连通的拓扑结构^[120]。在 10~20°范围内的一个非常宽的峰对应着 PAN 的低结晶度^[121]。相比之下，20%-PAN@UiO-66-NH₂ 和 30%-PAN@UiO-66-NH₂ 在 7.40 和 8.5 处有明显的衍射峰，表明在 20%和 30% TFA 存在下制备的 PAN@UiO-66-NH₂ 上存在高结晶的 UiO-66-NH₂。当 TFA 浓度为 10%和 40%时，在 7.4°和 8.5°处出现弱峰。在 PAN@UiO-66-NH₂ 上，在

50% TFA 浓度下合成的 UiO-66-NH₂ 没有明显的峰值, 说明在 50% TFA 浓度下, 在 PAN 上合成 UiO-66-NH₂ 不成功。

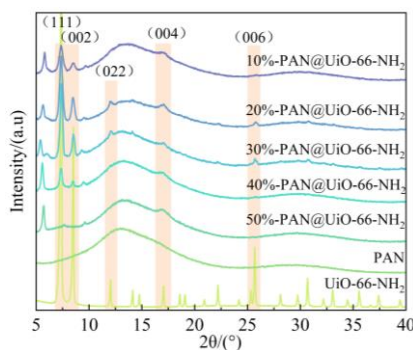


图 3-2 不同含量三氟乙酸合成的 PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜 XRD 图

Figure 3-2 XRD patterns of PAN@UiO-66-NH₂ nanofibrous membrane synthesized using different contents of TFA, PAN and UiO-66-NH₂.

3.4.2 扫描电镜分析

图 3-3 (a) - (h) 为不同 TFA 含量制备的 PAN 纳米纤维膜、UiO-66-NH₂ 和 PAN@UiO-66-NH₂ 的 SEM 图像。10%-PAN@UiO-66-NH₂ 未观察到 UiO-66-NH₂ 的明显规则晶体形状, 而 20%-PAN@UiO-66-NH₂ 在 PAN 纳米纤维膜表面生长出尺寸为~0.5μm 的 UiO-66-NH₂ 薄层。另一方面, UiO-66-NH₂ 的规则晶体在 PAN 纳米纤维膜上生长, 呈“珠”状, 尺寸约为 2μm-2.5μm, 30%-PAN@UiO-66-NH₂。然而, 当 TFA 浓度增加到 40% 时, 会对 40% 的 UiO-66-NH₂ 生长产生负面影响-PAN@UiO-66-NH₂, 导致 UiO-66-NH₂ 晶体形成不明确。此外, 在 50% 的表面上观察到 PAN 纳米纤维的光滑表面-PAN@UiO-66-NH₂。这表明当 TFA 浓度增加到 50% 时, PAN 纳米纤维表面没有形成明显的 UiO-66-NH₂。值得注意的是, 不同样品中 UiO-66-NH₂ 的形态结构和生长差异主要归因于 TFA 溶液的酸度。三氟乙酸作为调节剂, 随着 TFA 浓度的增加, 对溶剂的酸度有显著的调节作用。有人提出, TFA 较高的酸度减缓了结晶过程, 从而形成连续涂层, 从而使锆离子更好地与 PAN 纳米纤维膜结合。这优先促进了 UiO-66-NH₂ 在纳米纤维膜上的生长, 特别是在 30%-PAN@UiO-66-NH₂ 时, 而不是将 UiO-66-NH₂ 沉积在溶剂中^[122]。三氟乙酸浓度为 40%-PAN@UiO-66-NH₂ 和 50%-PAN@UiO-66-NH₂ 时, 会过度减缓 UiO-66-NH₂ 在 PAN 纳米纤维上的生长; 因此, UiO-66-NH₂ 在 PAN 纳米纤维膜上的负载率显著降低^[123]。样品的 SEM 图像分析趋势与前面讨论的 XRD

结果一致。考虑到 XRD 和 SEM 结果显示 30%-PAN@UiO-66-NH₂ 在 PAN 纳米纤维膜表面生长发育良好的 UiO-66-NH₂，我们选择它进行进一步的实验研究和分析。

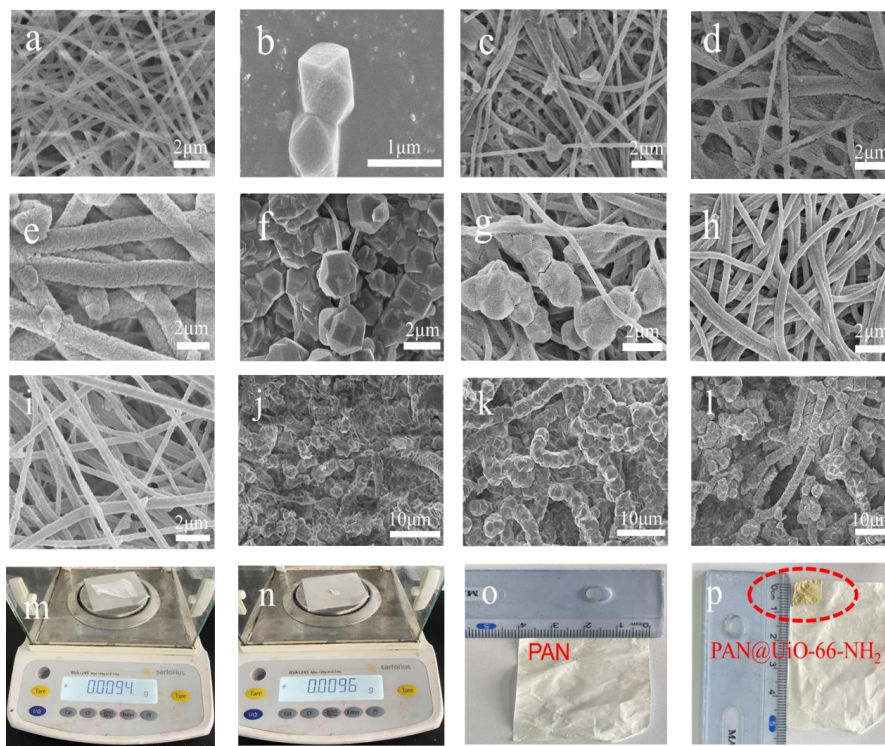


图 3-3 不同 TFA 含量合成 PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜的 SEM 图像:(a) PAN, (b) UiO-66-NH₂, (c) 0%, (d) 10%, (e) 20%, (f) 30%, (g) 40%, (h) 50%。不同水热生长时间合成 30%-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜的 SEM 图像:(i) 1 h, (j) 2 h, (k) 4 h, (l) 6 h。 (m)-(p) PAN 和 PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜的实物图。

Figure 3-3 SEM images of PAN@UiO-66-NH₂ nanofibrous membrane synthesized using different contents of TFA: (a) PAN, (b) UiO-66-NH₂, (c) 0%, (d) 10%, (e) 20%, (f) 30%, (g) 40% and (h) 50%. SEM images of 30%-PAN@UiO-66-NH₂ nanofibrous membrane synthesized by different hydrothermal growth time: (i) 1 h, (j) 2 h, (k) 4 h and (l) 6 h. (m)-(p) Physical drawing of PAN and PAN@UiO-66-NH₂ nanofibrous membrane.

图 3-3 (i) - (j)为不同水热反应时间制备的 30%-PAN@UiO-66-NH₂ 的图像。如图所示,水热反应 1 小时后,PAN 纳米纤维膜表面光滑。这意味着 UiO-66-NH₂ 不能在规定的时间内形成。另一方面,当水热时间为 2 小时时,UiO-66-NH₂ 在 PAN 纳米纤维膜上生长。在 4 小时的反应时间内,在 PAN 纳米纤维膜上成功生长出规则的 UiO-66-NH₂ 颗粒。与 2 小时制备的样品图像相似,当水热反应时间

增加到 6 小时时, PAN 纳米纤维膜表面生长出一层致密且不明确的 UiO-66-NH₂ 颗粒。这意味着在 4 小时的水热合成时间内, 成功地形成了生长良好、表面覆盖良好的规则珠状 UiO-66-NH₂ 颗粒。

3.4.3 比表面积及孔径分布分析

图 3-4 (a)和(b)为纳米纤维膜的 N₂ 吸附脱附曲线和孔径分布。样品的物质特性如表 3-3 所示。PAN 纳米纤维膜的表面积为 9.94 m²/g, 孔体积为 0.026 cm³/g, 平均孔径为 15.32 nm。在 PAN 纳米纤维膜上生长 UiO-66-NH₂ 后, 纳米纤维膜的织构性能显著提高。这主要与 PAN 纳米纤维膜表面生长的大表面积 UiO-66-NH₂ 颗粒的影响有关。在所有 PAN@UiO-66-NH₂ 样品中, 合成 4hr 的 30%-PAN@UiO-66-NH₂ (30%4h-PAN@UiO-66-NH₂)的比表面积和孔体积最大, 对污染物的吸附有很大的改善前景。与 PAN 纳米纤维膜相比, 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 的比表面积和孔体积分别增加了~68.5 倍和~12.8 倍, 有利于增强吸附。考虑到时间、能量、成本、比表面积以及 XRD 和 SEM 结果观察到的 UiO-66-NH₂ 颗粒在 PAN 纳米纤维膜上的成功生长, 后续实验采用 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂。

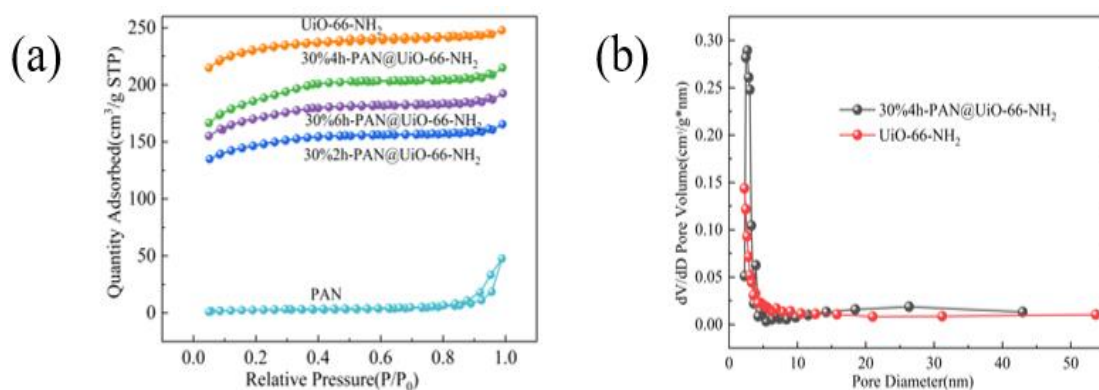


图 3-4 (a) PAN、UiO-66-NH₂ 和 PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜的 N₂ 吸附-解吸曲线和(b)孔径分布。

Figure 4 (a) N₂ adsorption-desorption curve and (b) pore size distribution of PAN, UiO-66-NH₂ and PAN@UiO-66-NH₂ nanofiber membranes.

表 3-3 聚丙烯腈和 PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜的表面积和孔径

Table 3-3 Surface area and pore size of PAN and PAN@UiO-66-NH₂ nanofiber membranes

样品	比表面积 (m ² /g)	孔容(cm ³ /g)	孔径(nm)
PAN nanofiber membrane	9.94	0.026	15.32

UiO-66-NH ₂	847.53	0.383	4.46
30%2h- PAN@UiO-66-NH ₂	536.72	0.256	4.62
30%4h- PAN@UiO-66-NH ₂	680.99	0.333	3.99
30%6h- PAN@UiO-66-NH ₂	621.84	0.298	4.43

3.4.4 红外光谱分析

图 3-5 (a)为 PAN 和 30%4hr-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜的 FT-IR 光谱。PAN 在 2235 cm⁻¹ 处的特征峰归因于 PAN 纳米纤维中 C≡N 的振动^[124]。在 PAN (30%4hr-PAN@UiO-66-NH₂) 上成功加载 UiO-66-NH₂ 后, 在 1420 cm⁻¹、1205 cm⁻¹、765 cm⁻¹ 和 661 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰。1420 cm⁻¹ 处的新吸附峰归因于 C-O 的弯曲振动^[125];1205 cm⁻¹ 处的峰对应 Car-N 的特征峰^[126];765 cm⁻¹ 和 661 cm⁻¹ 处的峰值为 Zr-O 的拉伸振动^[127]。基于以上结果, 可以进一步证实 PAN@UiO-66-NH₂ 合成成功。

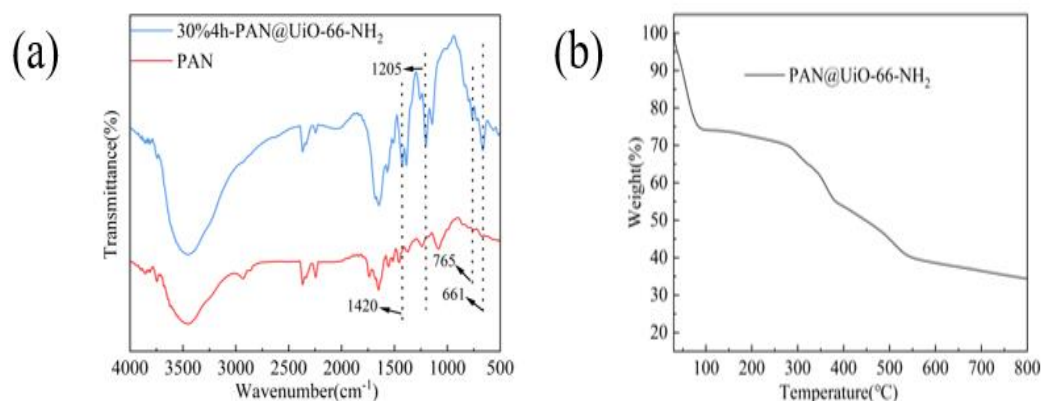


图 3-5 (a) PAN 和 30%4hr-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜的 FT-IR 光谱, (b) 30%4hr-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜的热重曲线。

Figure 3-5 (a) FT-IR spectra of PAN and 30%4hr-PAN@UiO-66-NH₂ nanofiber membranes, (b) Thermogravimetry curves of 30%4hr-PAN@UiO-66-NH₂ nanofiber membrane.

3.4.5 热重分析

为了探究 PAN@UiO-66-NH₂ 的热稳定性, 进行了热重分析试验。如图 3-5 (b) 所示, 30%4hr-PAN@UiO-66-NH₂ 在 280°C 之前出现了失重, 这与 MOFs 结构的脱水和去羟基化有关^[128]。280 ~ 800 °C 之间的失重是由于 NH₂-H₂BDC 有机配体的分解, 导致 UiO-66-NH₂ 晶体结构被破坏, 导致其结构完全崩溃。同时, PAN 纳米纤维膜进行热解^[129]。520°C 后未见明显的质量损失。与 PAN(分解温度为

260°C)相比, 在 280°C后稳定性提高了 30%4hr-PAN@UiO-66-NH₂^[130], 表明 PAN 纳米纤维膜具有良好的热稳定性, 这是由于在 PAN 纳米纤维膜表面生长了 UiO-66-NH₂ 颗粒。

3.4.6 pH 对吸附及零点分析的影响

如图 3-6 所示, 得到了 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜在不同 pH 值和表面电荷情况下对 Cr(VI)的吸附结果。由图 3-6 (a)的结果可知, pH 值会影响吸附剂的吸附能力, 还会影响铬离子的表面电荷。实验结果表明, 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 的吸附量随着 pH 值在 2 以上的增大而减小(图 6a)。在 pH=12 时, 吸附量几乎为零。这说明在碱性条件下, 吸附量受到较大影响。在 pH 2~6 时, 铬离子主要以 HCrO₄⁻的形式存在。当 pH 超过 6 时, 铬离子以 CrO₄²⁻的形式存在^[131]。图 3-6 (a)的实验结果表明, 当 pH 从 1 增加到 13.5 时, zeta 电位表现为表面电荷从 pH=1 时的~25 mV 增加到 pH=2 时的~27 mV, pH=2 后表面电荷突然减少。当 pH 值大于零 zeta 电位时(pH 值较低), 水中的 H⁺与 UiO-66-NH₂ 表面的-NH₂ 基团结合, 脱质子形成-NH₃⁺基团。这意味着 30%的 4hr-PAN@UiO-66-NH₂ 表面带有正电荷, 有利于阴离子污染物的静电吸引^[132]。当 pH 值小于零 Zeta 电位(较高 pH 值)时, 30%4hr-PAN@UiO-66-NH₂ 表面呈现高负电荷, 对阴离子污染物产生静电斥力, 降低吸附效率。由于 pH=2 在不同 pH 下的净正电荷最高, 性能最好, 所以后续的吸附实验在 pH=2 的条件下进行。

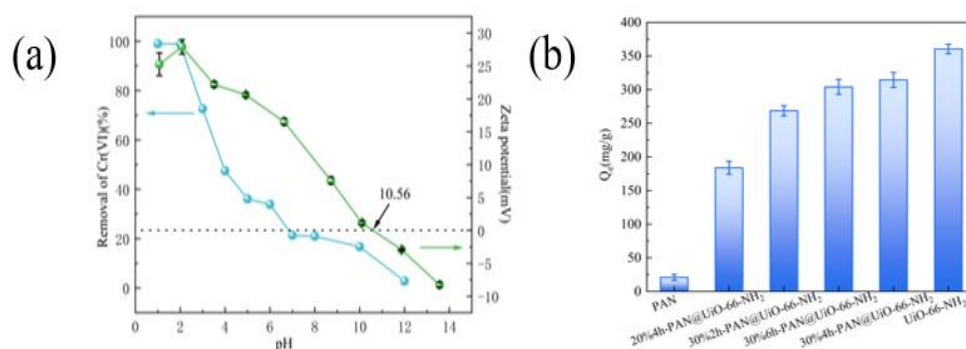


图 3-6 (a) 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜在不同 pH 值和 Zeta 电位下对 Cr(VI)的去除率及(b)三氟乙酸浓度和合成时间对吸附能力的影响。

Figure 3-6 (a) Cr(VI) removal rates on 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ nanofiber membranes at different pH levels and Zeta potentials at different pH and (b) Effect of trifluoroacetic acid concentration and synthesis time on adsorption capacity.

图 3-6 (b)为 pH=2 时不同 TFA 浓度和合成时间制备的 PAN@UiO-66-NH₂ 的吸附性能。为了阐明样品的效率,以 UiO-66-NH₂ 颗粒和 20%4h-PAN@UiO-66-NH₂(即合成 4h 的 20%-PAN@UiO-66-NH₂)作为参考。原始 UiO-66-NH₂(纯颗粒)的吸附量最高,达到 360.55 mg/g,而 PAN 纳米纤维膜的吸附量最低为 20.9 mg/g。PAN@UiO-66-NH₂ 复合材料的合成显著提高了 PAN 纳米纤维膜的吸附能力。在 PAN@UiO-66-NH₂ 样品中,30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 和 30%6h-PAN@UiO-66-NH₂ 的吸附量最高,分别为 312.25 mg/g 和 314.47 mg/g。这表明,PAN@UiO-66-NH₂ 复合材料在水热合成 4 小时后,其吸附能力没有明显提高。与纯 UiO-66-NH₂ 颗粒相比,30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 和 30%6h-PAN@UiO-66-NH₂ 的可重复使用容量相对较低是由于这两种样品中 UiO-66-NH₂ 的负载不均匀(水热法中 PAN 纳米纤维膜上负载的 UiO-66-NH₂ 较低%;用于测试的 20mg 样品包括 PAN 纳米纤维膜的重量)。考虑到成本、时间和能源消耗,30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 和 30%6h-PAN@UiO-66-NH₂ 的吸附量差异不大,因此前者具有进一步研究的选择性。除了 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 的 UiO-66-NH₂ 颗粒的可重复使用性增强外,值得注意的是,30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 的吸附能力比 PAN 纳米纤维膜提高~15 倍。

3.4.7 吸附动力学

吸附时间是评价吸附剂去除率的关键因素。图 3-7 (a)显示了三种不同初始浓度下 Cr(VI)在 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 上的吸附时间。观察到吸附量随吸附时间的延长而增加,在 300 min 以上达到平衡。其中,30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜对 Cr(VI)的吸附量在 240 min 内迅速增加,这可能归因于 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 表面丰富的吸附位点。之后,吸附效率逐渐降低,直到溶液中 100mg /g Cr(VI)几乎全部被吸附。对比不同 Cr(VI)浓度的 3 条吸附曲线,确定随着 Cr(VI)初始浓度从 50 mg/L 增加到 100 mg/L,30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 的吸附量增加。为进一步阐明 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜的吸附机理,分别采用动力学模型、伪一阶动力学模型和伪二阶动力学模型进行描述(如 3-7 图 (b)、(c)、(d)和(f)所示)。拟合相关动力学数据,得到相关动力学参数(表 2、3)。

为了消除建模偏差,识别建模陷阱,分别采用两种不同的拟合方法对伪一阶动力学模型和伪二阶动力学模型进行线性拟合和非线性拟合^[133](图 3-7 (b) - (d))。

对比表 2 中的数据可以发现, 虽然两者的 R^2 值接近, 但它们的 Q_e 值却存在显著差异。实验结果表明, 伪一阶动力学模型的非线性拟合更接近实际实验值。因此, 选择非线性拟合参数进行后续比较。同样, 伪二阶动力学模型的线性拟合更接近实际实验值(如表 3-5 所示)。临界比较表明, 较高的相关系数($R^2 > 0.99$); 伪二级动力学模型得到了接近实际的实验值。这表明 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜更符合准二级动力学模型。进一步证实 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜的吸附行为遵循化学吸附模式, 具有吸附力强、Cr (VI)去除率快的特点^[134]。

表 3-4 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜的拟一阶模型相关参数

Table 3-4 Relevant Pseudo-first-order model parameters of 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ nanofiber membrane

membrane							
Cr (VI)		伪一阶动力学模型					
		非线性模型			线性模型		
mg/L	$Q_{e\ exp}(\text{mg/L})$	$K_1(\text{min}^{-1})$	$Q_e(\text{mg/g})$	R^2	$K_2(\text{min} \cdot \text{g/mg})$	$Q_e(\text{mg/g})$	R^2
50	45.51	0.01138	40.02	0.907	0.00289	27.12	0.960
75	72.70	0.01103	68.89	0.964	0.00468	45.49	0.975
100	97.21	0.01057	91.90	0.989	0.00405	57.36	0.924

表 3-5 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜的相关拟二阶模型参数

Table 3-5 Relevant Pseudo-second-order model parameters of 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂

nanofiber membrane							
Cr (VI)		伪二阶动力学模型					
		非线性模型			线性模型		
mg/L	$Q_{e\ exp}(\text{mg/g})$	$K_1(\text{min}^{-1})$	$Q_e(\text{mg/g})$	R^2	$K_2(\text{min} \cdot \text{g/mg})$	$Q_e(\text{mg/g})$	R^2
50	45.51	0.00032	45.14	0.982	0.00026	47.24	0.998
75	72.70	0.00019	77.41	0.995	0.00020	76.39	0.999
100	97.21	0.00013	104.1	0.993	0.00014	102.24	0.999

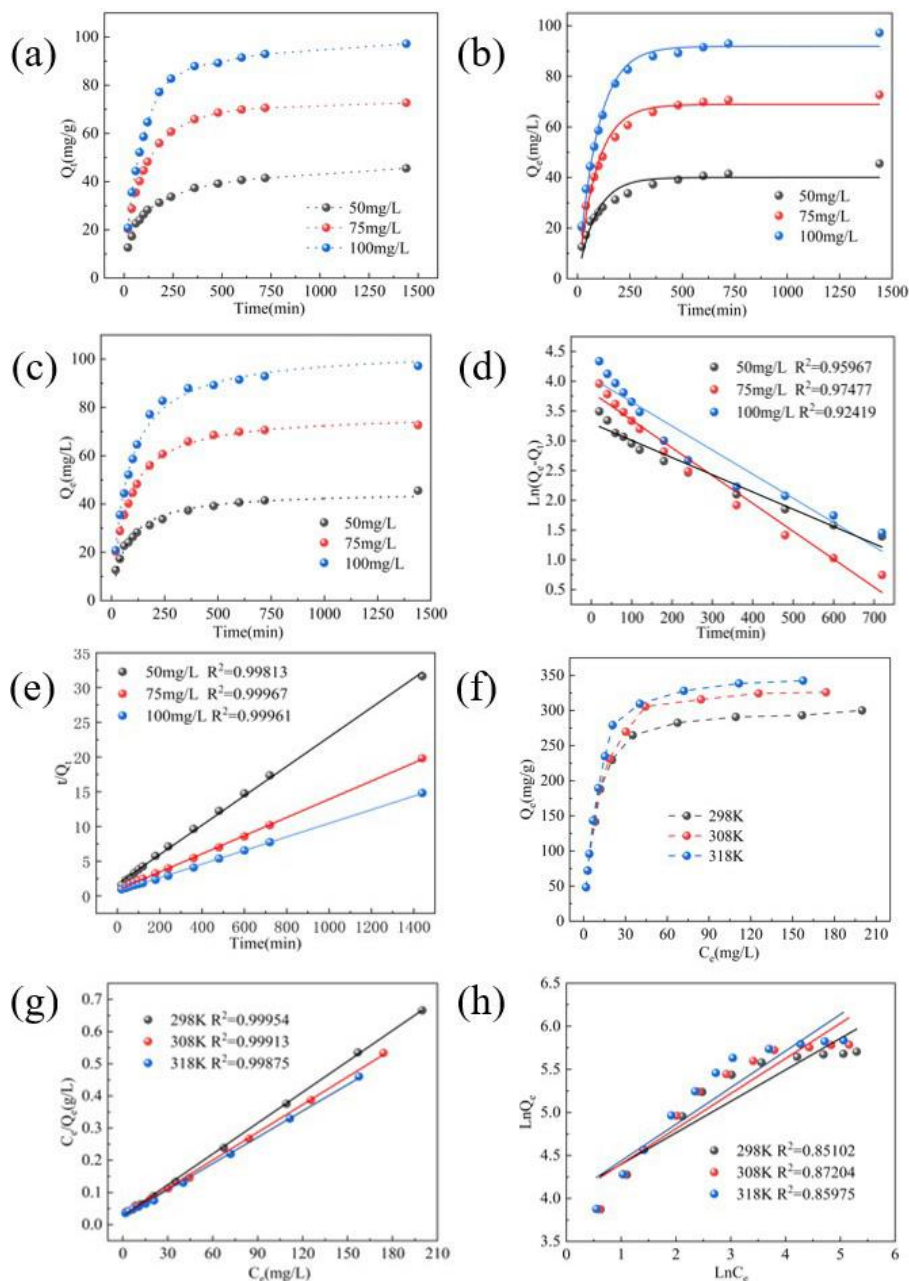


图 3-7 (a) 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜在 50、75、100 mg/L 下对 Cr(VI) 的吸附动力学 (b) 拟一级动力学非线性拟合 (c) 拟二级动力学非线性拟合 (d) 拟一级动力学线性拟合 (e) 拟二级动力学线性拟合 (f) Cr(VI) 在 298、308、318 K 下的吸附等温线 (g) Langmuir 等温线 (h) 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜上的 Freundlich 等温线。

Figure 3-7 (a) Adsorption kinetics for Cr(VI) at 50, 75, and 100 mg/L on 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ nanofiber membrane (b) Nonlinear fitting of Pseudo-first-order kinetics (c) Nonlinear fitting of Pseudo-second-order kinetics (d) Linear fitting of Pseudo-first-order kinetics (e) Linear fitting of Pseudo-second-order kinetics (f) Adsorption isotherm of Cr(VI) at 298, 308, and 318 K (g) Langmuir isotherm (h) Freundlich isotherm on 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ nanofiber membrane.

3.4.8 吸附等温线

初始浓度和温度对 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜吸附 Cr(VI)的影响如图 3-7 (f)所示。随着温度和初始 Cr(VI)浓度的增加,样品的吸附量也随之增加。说明 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 表面存在大量吸附位点,增强了对 Cr(VI)的吸附,直至达到平衡。同时,在初始浓度相同的情况下,随着温度的升高,吸附量增大。

表 3-6 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 不同温度下的吸附等温线参数

Table 3-6 Adsorption isotherm parameters of 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ at different temperature.

温度		Langmuir 模型			Freundlich 模型		
K	$Q_{e\ exp}(\text{mg/g})$	$Q_m(\text{mg/g})$	$K_L(\text{mg/L})$	R^2	1/n	$K_F(\text{L/g})$	R^2
298	300.12	312.25	0.115	0.999	0.365	56.316	0.851
308	325.98	348.43	0.102	0.999	0.408	54.192	0.872
318	342.40	367.64	0.103	0.998	0.425	55.181	0.860

探索 Langmuir 等温线模型和 Freundlich 等温线模型来描述吸附过程中的相互作用(图 3-7 (g)和(h)),并对相关吸附等温线数据进行拟合,得到相关吸附等温线参数(表 3-6)。可以看出,Langmuir 模型的相关系数(R^2)值大于 Freundlich 模型。这说明 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜表面主要以单层吸附的形式去除 Cr(VI)^[128, 135]。近年来报道的其他吸附剂对 Cr(VI)的最大吸附量见表 3-7。可以清楚地看到,本研究 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 的最大吸附容量为 312.25 mg/g,高于文献中其他吸附剂^[136-142]。

表 3-7 不同吸附剂对 Cr(VI)的吸附量

Table 3-7 Adsorption capacity of different adsorbents for Cr(VI) removal

吸附剂	$Q_m(\text{mg/g})$	pH	温度 (K)	文献
30%4h-PAN@UiO-66-NH ₂	312.5	2	298	This work
CP	299.89	3	318	[32]
CTS/CS-50	130.41	2	298	[33]
UiO-66 Modified Corncob	90.04	6.5	298	[34]
UiO-66-NH ₂ /MoS ₂ @PUF	125	2	303	[35]
Modified UiO-66-NH ₂ with	333.67	2	303	[12]

phenothiazine-N-rhodanine

Formic acid-modified-UiO-66 243.9 2 298 [13]

UiO-66-NH₂@silica 277.4 5 Not provided [36]

3.4.9 干扰离子对吸附的影响

在实际的废水处理中,存在大量的其他离子污染物,它们积极地相互竞争吸附位点。因此,研究干扰离子对 Cr(VI)吸附的影响势在必行。图 3-8 (a)显示,在金属阳离子溶液体系中,30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜对 Cr(VI)表现出选择性吸附。图 3-8 (b)显示,在阴离子溶液体系中,30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜对 Cr(VI)的选择性吸附能力(对于单价阴离子 NO₃⁻和 Cl⁻)不显著下降,而共存离子浓度的增加无关。然而,当加入二价阴离子 SO₄²⁻时,对 Cr(VI)的选择性吸附能力显著降低。这是由于二价阴离子 SO₄²⁻具有较大的半径,使得二价 SO₄²⁻的静电吸附能力和离子能超过单价 NO₃⁻和 Cl⁻[143]。

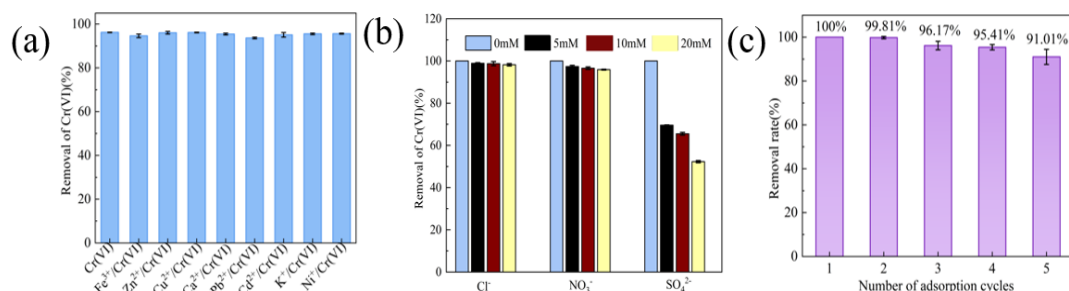


图 3-8 (a)共存阳离子对 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜吸附 Cr(VI)的影响(b)共存阴离子对 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜对 Cr(VI)的吸附量(c) 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜对 Cr(VI)的循环吸附

Figure 3-8 (a) Effect of coexisting cations on Cr(VI) adsorption by 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ nanofiber membrane (b) adsorption capacity of coexisting anions on Cr(VI) by 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ nanofiber membrane (c) Cyclic adsorption of Cr(VI) by 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ nanofiber membrane

3.4.10 吸附剂的可重复使用性

图 3-8 (c)显示了 30%4h-PAN-UiO-66-NH₂ 在 5 个循环中的可重用性。总体而言,第 5 个循环的吸附性能较第 1 个循环略有下降,但仍保持 90%以上的去除率。这表明 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜具有良好的可重复利用性,易

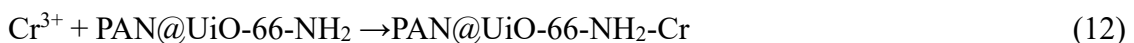
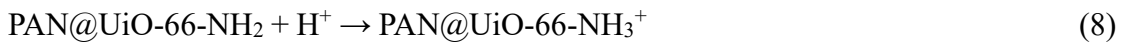
于回收。这一创新有助于克服 UiO-66-NH₂ 颗粒回收的挑战，并在处理废水时避免潜在的二次污染。

3.4.11 吸附机理

30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 吸附 Cr(VI)前后的 EDS 光谱如图 3-9 (a)所示。在 5.4 KeV 处，出现了一个新的峰，该峰归属于 Cr 的能谱峰^[144]，说明吸附剂表面吸附了 Cr(VI)。30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜表面均匀分布的 Cr 元素进一步证明了吸附剂对铬的吸附成功且均匀(图 3-9b)。

为探讨 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜的吸附机理，采用 XPS 研究了 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜的前后吸附效果。如图 3-9 (c)所示，30%4h-PAN@UiO-66-NH₂-after 吸附后的 Cr 特征峰，证明 Cr(VI)在 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 上吸附成功。将吸附后在 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 处发现的明显的 Cr2p 峰进行反卷积，清晰地识别出 Cr 的价态(VI)(图 3-9 (d))。586.18eV 和 576.58 eV 的结合能分配给 Cr(III)，588.08eV 和 578.48 eV 分配给 Cr(VI)^[145]。可以观察到，表面存在的 Cr(III)多于 Cr(VI)。这意味着 Cr(VI)被还原为 Cr(III)。N1s 的 XPS 光谱中出现了以 399.78 eV 和 398.68 eV 为中心的峰，对应于-NH₂ 和亚胺(-N=)官能团(图 3-9 (e)和(d))。在样品上吸附 Cr(VI)后，N1s 的 XPS 光谱在 400.08 eV 处出现一个新峰，归属于-NH₃⁺，表明在吸附过程中胺基质子化^[146]。

基于 XPS 结果，提出 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜吸附 Cr(VI)的机理为:首先，在酸性条件下，30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜上的氨基获得氢离子，氢离子质子化成-NH₃⁺，使表面带正电，从而通过静电吸引增强对阴离子 Cr(VI)的吸附^[143]。该步骤是去除 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜上 Cr(VI)的关键步骤。其次，30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜上的-NH₂、羟基提供电子将吸附的 Cr(VI)还原为 Cr(III)^[154]。具体反应如(8)~(12)所示。最后，还原后的 Cr(III)通过与-NH₂ 形成螯合物吸附在纳米纤维膜表面。



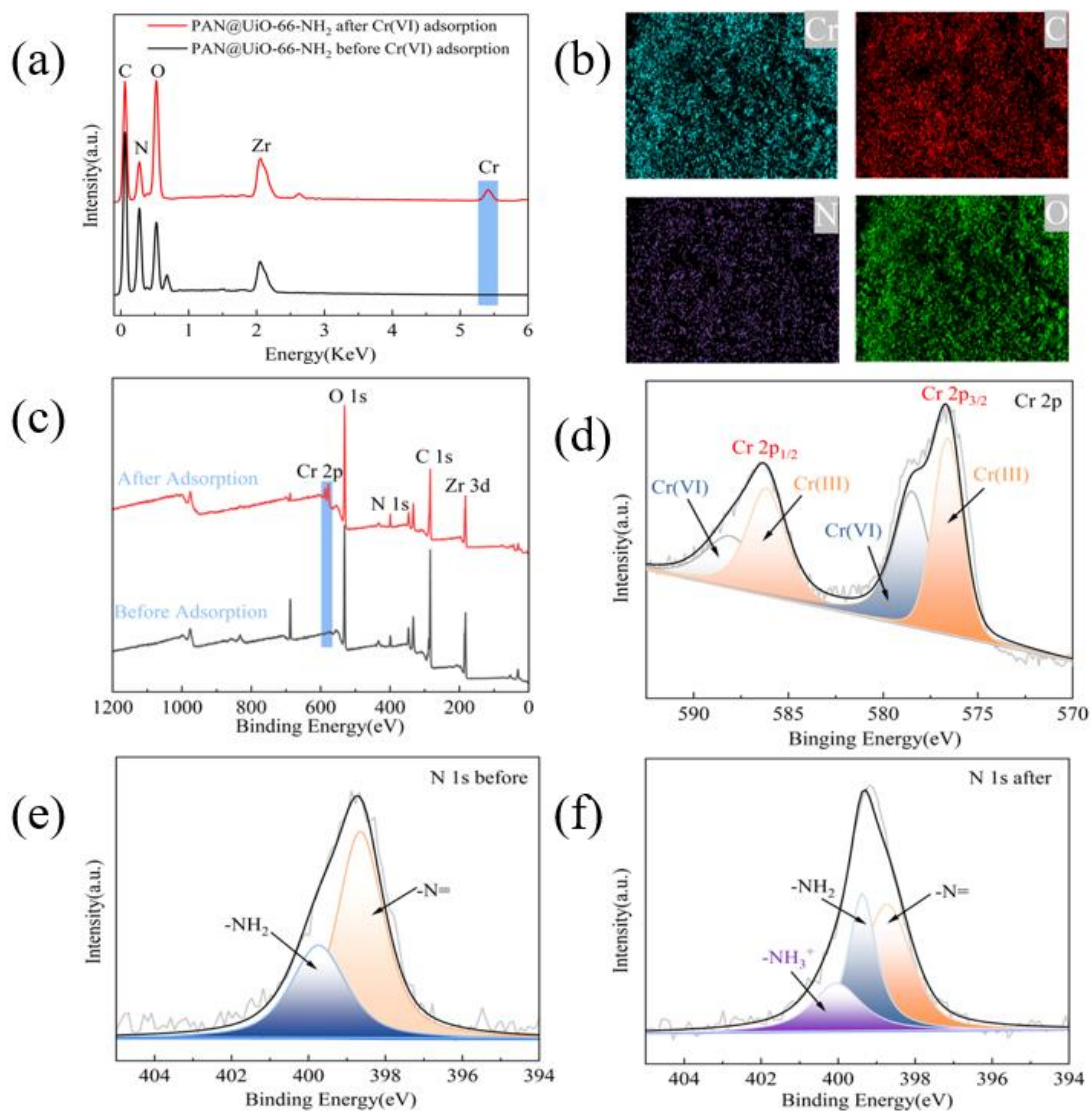


图 3-9 (a) 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜吸附 Cr (VI)前后的 EDS 谱图和(b) 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜吸附 Cr (VI)后的作图结果。(c) 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜吸附 Cr (VI)前后的全 XPS 光谱, (d) 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜吸附 Cr (VI)后的 Cr2p 光谱(e) 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜的 N1s 峰(f) 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜吸附 Cr (VI)后的 N1s 峰。

Figure 3-9 (a) EDS spectra of 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ nanofiber membrane before and after Cr (VI) adsorption and (b) Mapping results of 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ nanofiber membrane after Cr (VI) adsorption. (c) Full XPS spectra of 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ nanofiber membrane before and after Cr (VI) adsorption, (d) Cr2p spectrum of 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ nanofiber membrane after Cr (VI) adsorption (e) Peak N1s of 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ nanofiber membrane (f) Peak N1s of 30%4h-PAN@UiO-66-NH₂ nanofiber membrane after Cr (VI) adsorption.

3.5 本章小结

针对第二章水刺粘胶@UiO-66-NH₂复合纤维膜的 UiO-66-NH₂ (MOFs) 材料在水刺粘胶纤维上的负载率低以及部分 UiO-66-NH₂ (MOFs) 材料发生团聚的弊端, 采用一种简单的以水为溶剂、三氟乙酸为结构调节剂的原位生长方法, 以静电纺丝制备的聚丙烯腈纳米纤维膜(PAN)作为柔性支撑基底, 通过原位生长法将 UiO-66 -NH₂ 负载在纳米纤维上, 制备 PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜, 并探究其对六价铬离子的吸附性能和吸附机理。

(1) PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜是由 PAN 纳米纤维膜为基底, 通过以水为溶剂的原位生长法将 UiO-66-NH₂ (MOFs) 负载到其表面上。SEM 表明 UiO-66-NH₂ (MOFs) 可以呈“串珠状”均匀分布在 PAN 纳米纤维膜上, 解决了 UiO-66-NH₂ (MOFs) 材料发生团聚。

(2) 在 298 K 下, PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜对 Cr (VI)的吸附量为 312.25 mg/g, 吸附过程符合 Langmuir 等温线和准二阶模型。在重复使用性能方面, 吸附 Cr (VI)5 次后, 去除率仍达到 91.01%。

(3) 根据 Zeta 电位和 XPS 分析, PAN@ UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜通过静电相互作用有效地吸附 Cr (VI), 同时将高毒性 Cr (VI)还原为 Cr(III), 最后以螯合物的形式被吸收。

第4章 基于 PEI/ AOPAN 纤维膜的制备及处理 Cr (VI)的应用研究

4.1 引言

在第三章中,采用吸附膜高效的、大量的去除了 Cr(VI),但仍存在吸附时间太久的弊端,因此使用单一方法高效、快速去除 Cr(VI)仍然具有挑战性。研究表明,结合不同的去除方法和选择合适的技术组合,从而提高 Cr(VI)的去除效率。膜吸附是一种以压力为驱动,动态吸附的过程,它结合了吸附法和膜分离技术的优点。与以筛分为主要分离机制的传统压力驱动膜相比,吸附膜利用膜与 Cr(VI)之间的相互作用(如静电作用、 π - π 互相作用、范德华力和氢键)来实现 Cr(VI)的高效和快速分离因此,吸附膜有望通过同时兼顾致密膜的选择性和多孔膜的渗透性。

本章采用静电纺丝法制备聚乙烯亚胺/聚丙烯腈(PEI/PAN)纳米纤维膜,通过化学改性制备聚乙烯亚胺/胺肟化聚丙烯腈 (PEI/AOPAN)纳米纤维膜,研究复合纤维膜的亲水性变化、力学性能变化和金属离子吸附性能。

4.2 实验部分

4.2.1 实验仪器及药品

本章中使用的主要实验药品及仪器见表 4-1 和表 4-2。

表 4-1 实验药品

Table 4-1 Experimental materials

试剂及原料名称	规格	生产厂家
聚乙烯亚胺(PEI)	Mw=10000	上海麦克林生化科技股份有限公司
聚丙烯腈(PAN)	Mw=90000	上海麦克林生化科技股份有限公司
碳酸钠	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
盐酸羟胺	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
N-N 二甲基甲酰胺	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
重铬酸钾	分析纯	天津市化学试剂研究所

水刺无纺布

/

三江超纤无纺布有限公司

表 4-2 实验仪器

Table 4-2 Experimental apparatus

实验仪器	型号	生产厂家
接触角仪	SDC-200S	佛山华世通精密仪器有限公司
静电纺丝机	HZ-12	青岛诺康环保科技有限公司
傅立叶红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
X 射线衍射仪	Bruker D8 Advance	山东研趣信息有限公司
热重差热分析仪	TGA-550	山东研趣信息有限公司
表面积和孔隙度分析仪	ASAP-2460	山东研趣信息有限公司
X 射线光电子能谱	K-Alpha	山东研趣信息有限公司

4.2.2 PEI/AOPAN 纤维膜的制备

称取一定量的 PAN 粉末(3g)，溶解于 27 g DMF 中。同时称取一定量 PEI 粉(2g)溶于 18 g DMF 中，按 9:1、8:2、7:3、6:4、5:5 的比例混合 PAN 纺丝液与 PEI 纺丝液。搅拌 6h，得到均匀无气泡的 PAN 纺丝液和 PEI/PAN 纺丝液。然后将溶液倒入连接 20 号针头的注射器中。所采用的静电纺丝参数为:25 kV，溶液流速 1.5 mL/h，圆筒收集器转速 140 r/min。针尖与收集器之间的距离为 20 cm。纺丝 12h 后，除去纳米纤维膜，在 60℃下过夜干燥。分别将不同配比的纺丝膜记为 PEI1/PAN9、PEI2/PAN8、PEI3/PAN7、PEI4/PAN6 和 PEI5/PAN5。

将 PEI/PAN 纳米纤维膜进一步浸入 0.15 M 盐酸羟胺溶液中，通过加入 Na₂CO₃ 水溶液将溶液的 pH 值调整为 7。在 65℃下反应 2 h，取出膜，蒸馏水冲洗 3 次，40℃真空烘箱干燥，得到 PEI/AOPAN 纳米纤维膜。将 PEI/AOPAN 纳米纤维膜和水刺无纺布在 40℃下热压 2 小时，以提高机械强度。热压工艺提供了光滑的表面。记为 PEI/AOPAN-S 膜。

4.3 性能与表征

4.3.1 表征测试

采用利用扫描电镜观察样品的表面形貌，样品在观察前涂上一层金。利用能

谱仪对样品的元素组成进行了观察。采用波长范围为 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 的傅立叶变换红外光谱仪对样品的组成和结构进行了分析。X 射线光电子能谱分析样品的化学元素价态。测试元素为 C、N、O、Cr。薄膜样品的比表面积、孔径分布和孔体积使用全自动表面积和孔隙率分析仪进行测试。采用氮气，脱气温度为 120°C 。用热重差热分析仪测试样品的热稳定性。试验温度范围为 $30 \sim 800^\circ\text{C}$ ，升温斜坡速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构(扫描范围设置为 $5^\circ \sim 60^\circ$ ，扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$)。Zeta 电位分析仪测量了粉末样品在不同 pH 值下在水中的 Zeta 电位。采用接触角测定仪测试膜的接触角，并评价膜的亲水性。用微注射器将去离子水滴置于膜表面，观察其接触角。样品在 40°C 下充分干燥和热压 30 分钟后进行测试。使用拉伸试验机测量试样的力学性能。将样品裁剪成尺寸为 $1 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 的矩形形状，并测量样品的厚度。拉伸速度为 $20 \text{ mm}/\text{min}^{-1}$ 。

4.3.2 静态吸附实验

采用单变量法，考察了不同因素(pH、吸附时间和初始浓度)对 PEI/AOPAN 纳米纤维膜吸附 Cr(VI)的影响。吸附实验时，将 PEI/AOPAN 纳米纤维膜(20 mg)加入到一定浓度的 Cr(VI)溶液(20 mL)中;浓度为 $5 \sim 300 \text{ mg}/\text{L}$ 。溶液在恒温(303K)下 120 rpm 振荡 1-24 小时。采用 (SHIMADZU UV mini1285) 紫外分光光度计 (540 nm)检测平衡吸附后的 Cr(VI)残留浓度，考察溶液对 Cr(VI)的去除效率。采用式(1)(2)计算吸附量 Q_e (mg/g)和去除率 R

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中， Q_e 为 Cr(VI)的吸附容量 (单位: mg/g)， C_0 和 C_e 分别为 Cr(VI)的初始和 t 时刻的质量浓度 (单位: mg/L)， V 为 Cr(VI)溶液的体积 (单位: mL)， m 为吸附剂的质量 (单位: mg)。R 为 Cr(VI)的去除率 (单位: $\%$)

4.3.3 吸附等温线

准确称量 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜 20 mg 分别放入初始 Cr(VI)浓度为 $5 \sim 300 \text{ mg}/\text{L}$ 的溶液中。并且在 $\text{pH}=2$ ，温度 303K，恒温摇床转速 120 rpm 的条件下，吸附 6 小时，最后取样测定 Cr(VI)的含量。吸附等温线采用 Langmuir 模型式

(3) 和 Freundlich 模型式 (4) 对实验吸附数据进行拟合。线性方程分别如 (3)、(4) 所示:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L C_e} \quad (3)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

式中: Q_e 代表吸附达到稳定状态时的吸附能力, 单位是 mg/g ; Q_t 则表示在特定时间 t 下的吸附能力, 单位同样为 mg/g 。 K_1 和 K_2 是描述吸附速率的常数, 其中 K_1 对应准一阶模型, 单位是 h^{-1} ; 而 K_2 则对应于准二阶模型, 单位是 h g/mg 。

4.3.4 动态过滤测试

文中采用单变量法, 考察了不同因素(膜厚度和跨膜压力)对 PEI/AOPAN-S 膜过滤 Cr(VI) 的影响。采用自制的终端过滤系统对 Cr(VI) 的分离性能进行了测定。在过滤实验中, 将不同厚度的 PEI/AOPAN-S 膜添加到自制的终端过滤系统中。一定浓度的 Cr(VI) 溶液(50ml; 浓度为 200mg/L , $\text{pH}=2$) 用不同压力过滤, 记录过滤时间。采用岛津 UV mini1285 紫外分光光度计(540 nm)检测过滤实验后溶液中残留 Cr(VI) 的浓度, 考察溶液中 Cr(VI) 的去除率。采用式(2)和式(5)计算去除率 R 和通量 J

$$J = \frac{V}{A * T} \quad (5)$$

其中, J 为渗透通量($\text{L} * \text{m}^{-2} * \text{h}^{-1}$), V 为渗透溶液的总体积(L); T 为时间间隔(h); 膜的有效面积用 $A (\text{m}^2)$ 表示。

4.3.5 重复使用测试

以 0.01 M NaOH 溶液为洗脱液, 将过滤后的 PEI/AOPAN-S 膜放入洗脱液中摇床摇 1 h(30°C), 再用去离子水洗涤, 放入烘箱烘干 3 h(40°C)。随后, 再次使用 PEI/AOPAN-S 膜过滤 Cr(VI)。过滤/解吸过程共重复了 6 次。所有过滤实验均在上述最优条件下进行。

4.4 结果与讨论

4.4.1 扫面电镜分析

SEM 图像用于表征表面形貌。图 4-1 (a)-(d) 为 PAN 纳米纤维膜、PEI3/PAN7

纳米纤维膜、PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜和过滤 Cr (VI)溶液后的 PEI3/AOPAN7-s 纳米纤维膜的 SEM 图像。PAN 纳米纤维膜表面光滑，纤维分布均匀，平均直径为 214 nm。当与 PEI 共纺时，PEI3/PAN7 纳米纤维膜的直径发生了细小的变化;PEI3/PAN7 纳米纤维膜的平均直径增加到 220 nm。与 PEI3/PAN7 纳米纤维膜相比，PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜结构没有明显变形，但胺脲化改性后，纳米纤维表面略微变粗，纤维平均直径明显增大，达到 311 nm，如图 4-1 (b)和(c)所示。从图 4-1 (d)可以看出，经过 Cr (VI)溶液过滤后，PEI3/AOPAN7-s 膜直径增大，纳米纤维表面变得粗糙。然而，它仍然具有良好的形态学。正如预期的那样，PEI3/AOPAN7-S 膜具有良好的稳定性和持续过滤能力。

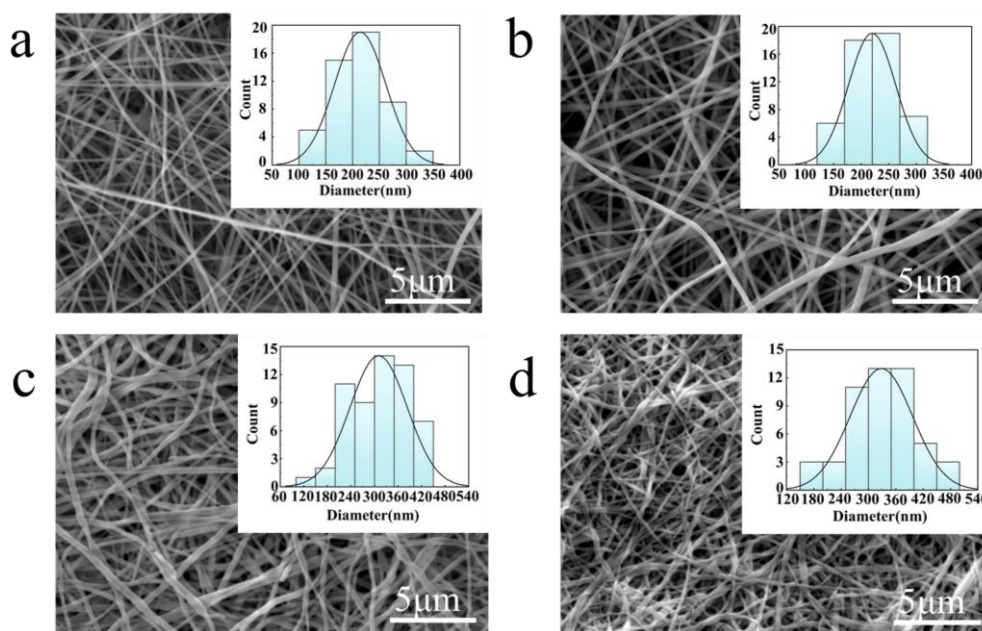


图 4-1 (a) PAN 纳米纤维膜 (b) PEI3/PAN7 纳米纤维膜 (c) PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜
(d) PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜吸附 Cr (VI)后的电镜的 SEM 图

Figure 4-1 SEM of (a) PAN nanofiber membrane (b) PEI3/PAN7 nanofiber membrane (c) PEI3/AOPAN7 nanofiber membrane (d) PEI3/AOPAN7 nanofiber membrane after adsorbed Cr (VI)

4.4.2 EDS 能谱分析

通过 EDS 分析，考察了 PEI3/AOPAN7-S 膜过滤其水溶液中的 Cr (VI)离子。在 EDS 分析中，通过分析样品发出的 X 射线的波长和强度来获取各种元素的类型和含量信息。然而，在检测过程中，样品中各种元素的含量只是定性测量。PEI3

/AOPAN7-S 膜过滤 Cr(VI)前后的 EDS 谱如图 4-2 (a)所示。在 5.4 KeV 和 5.9 KeV 处,出现了两个新的峰,这两个峰归属于 Cr 的能谱峰,表明 PEI3/AOPAN7-S 膜表面过滤了 Cr(VI)^[144]。经过 Cr(VI)离子过滤后, PEI3/AOPAN7-S 膜对 Cr 的质量比为 25.4%。在 PEI3/AOPAN7-S 膜表面均匀分布的 Cr 元素进一步证明了吸附剂对铬的吸附成功且均匀,如图 4-2 (b)所示。

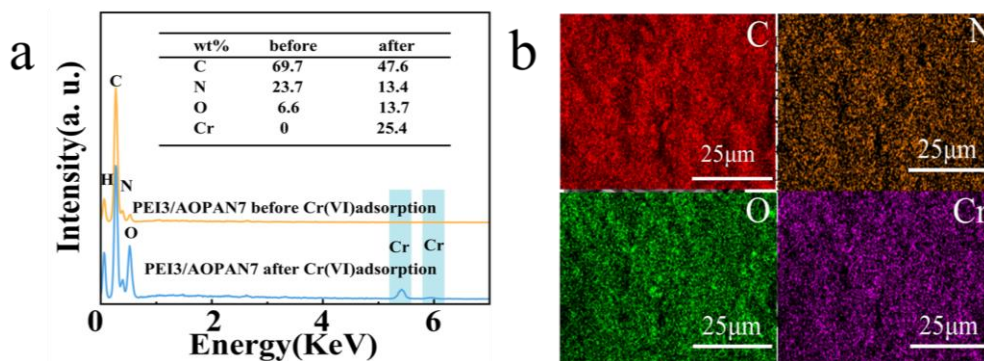


图 4-2 (a) PEI3/AOPAN7-S 膜吸附 Cr(VI)前后的 EDS 谱图和(b) PEI3/AOPAN7-S 膜吸附 Cr(VI)后的作图结果。

Figure 4-2 (a) EDS spectra of PEI3/AOPAN7-S membrane before and after Cr(VI) adsorption and (b) Mapping results of PEI3/AOPAN7-S membrane after Cr(VI) adsorption.

4.4.3 傅立叶变换红外光谱分析

图 4-3 为 PAN、PEI3/PAN7、PEI3/AOPAN7 以及过滤 Cr(VI)溶液后的 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的 FT-IR 光谱。PAN 在 2243 cm^{-1} 和 1734 cm^{-1} 处的特征峰归因于 PAN 纳米纤维中 $\text{-C}\equiv\text{N}$ 和 $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$ 的振动,表明 PAN 是丙烯腈和丙烯酸甲酯的共聚物^[147]。当与 PEI (PEI3/PAN7)共纺时,在 1585 cm^{-1} 处出现了一个新的吸收峰,这是由于 -NH- 的振动^[148]。PEI3 /PAN7 在 1734 cm^{-1} 处 $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$ 的峰值强度降低,而在 1654 cm^{-1} 处出现了新的酰胺基团 $\text{O}=\text{C}-\text{NH-}$ 的拉伸振动峰,表明 PEI 与 PAN 之间发生了交联反应^[149-150]。结果证实了改性 PAN 基板结构中 PEI 的成功加载。胺脲化改性后,由于 N-O 的振动,在 925 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,表明部分 $\text{-C}\equiv\text{N}$ 基团转化为 $\text{C}(\text{NH}_2)\text{-NOH}$ 基团^[1]。成功地在 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜上形成胺脲基。过滤 Cr(VI)溶液后,PEI3/AOPAN7 在 1585 cm^{-1} N-H 处的峰值强度降低,而在 796 cm^{-1} 处出现了新的 N-Cr 拉伸振动峰^[151]。这一发现令人鼓舞,结果表明,PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜通过官能团(N-H)吸附 Cr(VI)。

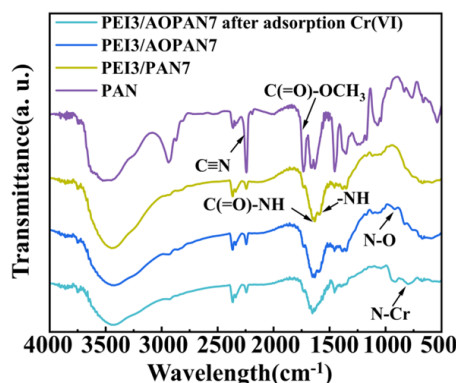


图 4-3 PAN、PEI3/PAN7、PEI3/AOPAN7 以及过滤 Cr (VI)溶液后的 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的 FT-IR 光谱

Figure 4-3 The FT-IR spectra of PAN, PEI3/PAN7, PEI3/AOPAN7 and after filtering Cr (VI) solution PEI3/AOPAN7 nanofiber membranes.

4.4.4 X 射线光电电子能谱分析

为了进一步确定 PEI3/AOPAN7-S 膜的吸附机理,采用 XPS 的方法考察了前后吸附对 PEI3/AOPAN7-S 膜的影响。如图 4-4 (a)所示,经过 Cr (VI)过滤前后,PEI3/AOPAN7-S 膜的 XPS 总光谱。与原始样品不同的是,过滤后的 PEI3/AOPAN7-S 膜上的 Cr 特征峰表明,Cr (VI)被成功吸附在 PEI3/AOPAN7-S 膜上。此外,在 PEI3/AOPAN7-S 膜表面存在丰富的 N、C 和 O 元素,分别对应 400.08、285.08 和 531.06 eV 下的 N 1s、C 1s 和 O 1s。过滤后在 PEI3/AOPAN7-S 膜上发现的明显的 Cr2p 峰被反卷积,清晰地识别出 Cr 的价态(VI)(图 4-4 (b))。Cr (III)的结合能为 586.08eV 和 576.38 eV, Cr (VI)的结合能为 587.88eV 和 578.78 eV。可以观察到,Cr (III)存在于表面,而 Cr (III)不存在于原始过滤溶液中。这表明 Cr(VI)被还原为 Cr(III)。在 N1s 的 XPS 光谱中,以 400.58 eV 和 398.98 eV 为中心的峰对应于-NH₂ 和亚胺(-N=)官能团(图 3 (d)和(e))。样品上 Cr (VI)过滤后,N1s 的 XPS 光谱在 400.28 eV 处出现了一个新峰,属于-NH₃⁺,表明在吸附过程中胺基质子化^[146]。

根据 XPS 结果,PEI3 /AOPAN7-S 膜吸附 Cr (VI)的主要机理为:首先,在酸性条件下,PEI3 /AOPAN7-S 膜上的氨基获得氢离子,氢离子质子化成-NH₃⁺,使表面带正电,从而通过静电吸引增强对阴离子 HCrO₄⁻的吸附^[143]。其次,通过消耗电子给体(氨基、羟基)的质子,将 PEI3/AOPAN7-S 膜上的部分 Cr (VI)还原为

Cr (III)。最后，还原后的 Cr (III)通过与-NH₂ 形成螯合物吸附在纳米纤维膜表面 [154]。

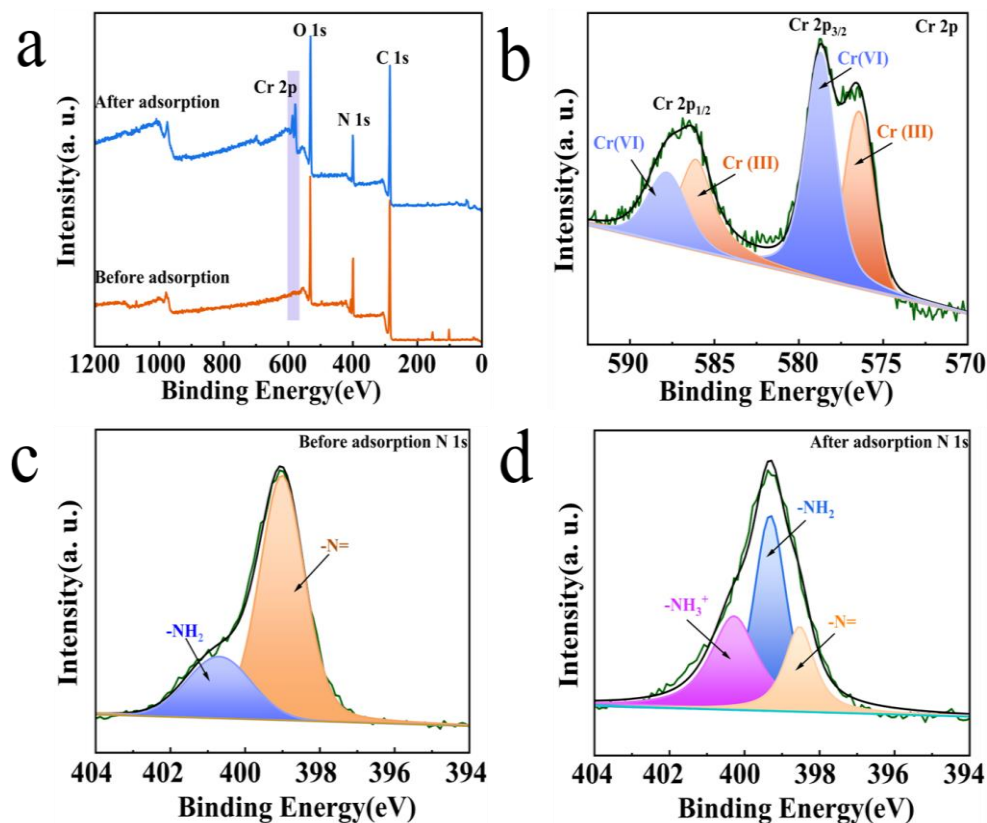


图 4-4 (a) PEI3/AOPAN7-S 膜吸附 Cr (VI)前后的全 XPS 光谱, (b) PEI3/AOPAN7-S 膜吸附 Cr (VI)后的 Cr2p 光谱, (c) PEI3/AOPAN7-S 膜的 N1s 峰, (d) PEI3/AOPAN7-S 膜吸附 Cr (VI)后的 N1s 峰。

Figure 4-4 (a) Full XPS spectra of PEI3/AOPAN7-S membrane before and after Cr (VI) adsorption, (b) Cr2p spectrum of PEI3/AOPAN7-S membrane after Cr (VI) adsorption (c) Peak N1s of PEI3/AOPAN7-S membrane (d) Peak N1s of PEI3/AOPAN7-S membrane after Cr (VI) adsorption.

4.4.5 比表面积和孔隙率分析

为了系统地研究 PEI3/PAN7 纳米纤维膜和热压后的 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的多孔性和比表面积, 进行了氮气吸附/解吸试验。图 4-5 (a)和(b)为纳米纤维膜的 N₂ 吸附解吸曲线和孔径分布。从图 4-5 (a)可以清楚地看出, 它显示了一个典型的 IV 等温线, 显示了毛细管冷凝的存在, 证实了介孔结构的存在^[147]。这种特殊的结构有利于快速吸收污染物。此外, PEI3/PAN7 纳米纤维膜和 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的比表面积、孔体积和平均孔径分别为 2.35 m²/g、0.029

cm/g、5.22nm 和 5.80 m²/g、0.022 cm /g、10.08nm。与 PEI3/PAN7 纳米纤维膜相比, PEI3/AOPAN7-S 纳米纤维膜的 BET 表面积略有变化, 这一结果在 SEM 分析中也得到了进一步的支持。

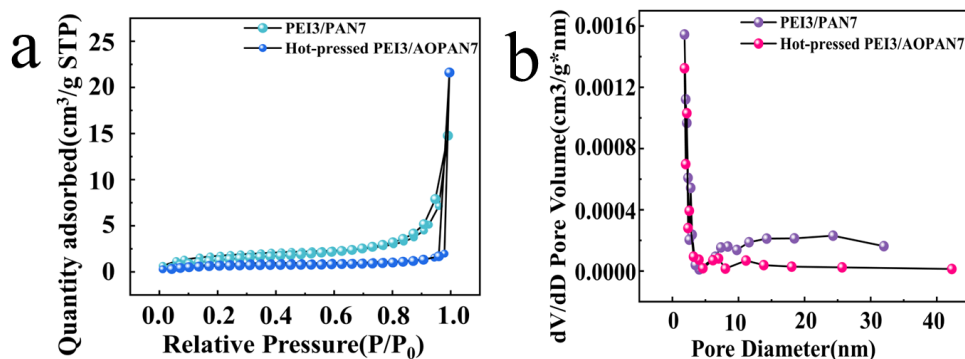


图 4-5 (a) PEI3/PAN7 纳米纤维膜和热压后的 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的 N₂ 吸附-解吸曲线和(b)孔径分布。

Figure 4-5 (a) N₂ adsorption-desorption curve and (b) pore size distribution of PEI3/PAN7 nanofiber membranes and hot-pressed PEI3/AOPAN7 membranes

4.4.6 热重分析

为了探究 PEI3/PAN7 纳米纤维膜和 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的热稳定性, 进行了热重分析试验。如图 4-6 所示, 对比 PEI3/PAN7 和 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜, 热重分析测试结果几乎相同。吸附剂的热分析结果表明, 在 100°C之前, 由于吸附水的蒸发, 吸附剂的重量有轻微的损失。在 300~450°C的温度范围内, 由于吸附剂的剧烈热解, 发生了明显的失重。在此基础上, PEI3/PAN7 和 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜在空气中 300°C前具有优异的热稳定性, 适用于水处理。

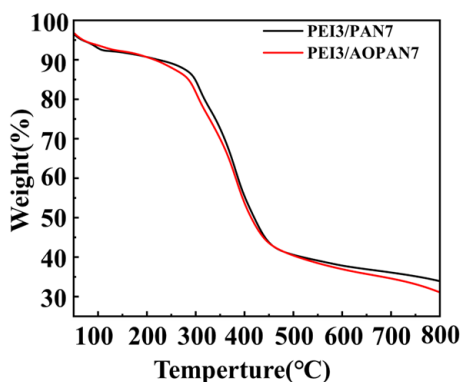


图 4-6 PEI3/PAN7 纳米纤维膜和 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的热重曲线。

Figure 4-6 Thermogravimetry curves of PEI3/PAN7 and PEI3/AOPAN7 nanofiber membrane.

4.4.7 XRD 分析

图 4-7 为 PEI3/PAN7 和 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的 XRD 谱图。对比 PEI3/PAN7 和 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜, XRD 光谱图有相同的峰。在 $10 \sim 20^\circ$ 范围内的一个非常宽的峰对应于 PAN 的低结晶度^[121]。在 $25 \sim 35^\circ$ 范围内的另一个非常宽的峰对应于 PEI 的低结晶度。

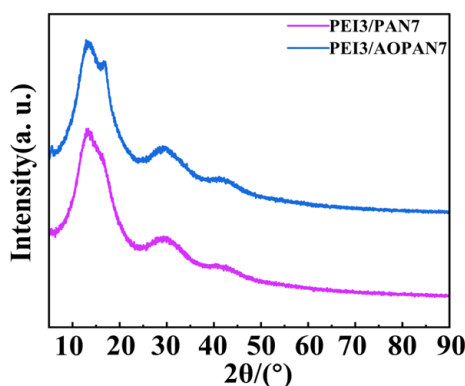


图 4-7 PEI3/PAN7 纳米纤维膜和 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的 XRD 曲线。

Figure 4-7 The XRD patterns of PEI3/PAN7 and PEI3/AOPAN7 nanofiber membranes.

4.4.8 力学性能分析

为了探究 PAN 纳米纤维膜、PEI3/PAN7 纳米纤维膜和热压后的 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的力学性能, 进行了拉伸测试。

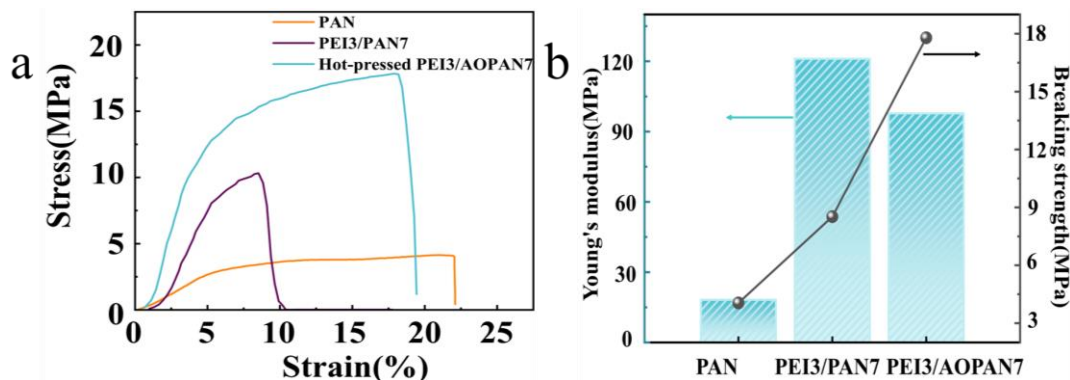


图 4-8 (a) PAN 纳米纤维膜、PEI3/PAN7 纳米纤维膜和热压后的 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的应力应变曲线 (b) 杨氏模量和断裂强度图

Figure 4-8 (a) Stress-strain curves of PAN nanofiber film PEI3/PAN7 and PEI3/AOPAN7 nanofiber film after hot pressing (b) Young's modulus and fracture strength diagram

如图 4-8 (a) 所示, 对比 PAN 和 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜, 我们发现添加 30% 的 PEI 后, 纳米纤维膜的断裂伸长率从 22% 下降到 10%, 但其断裂强度却大

幅度上升,提高了大约2倍左右。断裂强度的提高使其更加满足其运用到平板膜的使用场景,但强度依然有不足。通过多层 PEI3/PAN7 纳米纤维膜的热压处理后,在保持相同的厚度和纤维形态良好的情况下,断裂伸长率和断裂强度都有一定提高。如图 4-8 (b) 所示,是 PAN 纳米纤维膜、PEI3/PAN7 纳米纤维膜和热压后的 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜对应的杨氏模量和断裂强度。可以直观的表达出经过添加 PEI 和热压处理,强度提升,使其更加适用于水处理,满足日常压力驱动的强度要求^[145]。

4.4.9 接触角测试分析

为了探究 PAN 纳米纤维膜、PEI3/PAN7 纳米纤维膜和 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的亲水性能,进行了接触角测试。如图 4-9 所示,对比 PAN 纳米纤维膜和 PEI3/PAN7 纳米纤维膜,在添加 30%PEI 后,其亲水性能有大幅提高,接触角从 137.4° 下降到 46.5° 。这是由于 PEI 中含有大量的氨基,氨基是一种亲水性的基团,氨基的一个氢原子能够作为氢键的受体,与水分子形成氢键相互作用。同时,胺脲化改性后,将 PAN 纳米纤维膜中的部分 $C\equiv N$ 基团转化为 $C(NH_2)-NOH$ ^[1],因此亲水性小幅增加,可以适用于水处理。

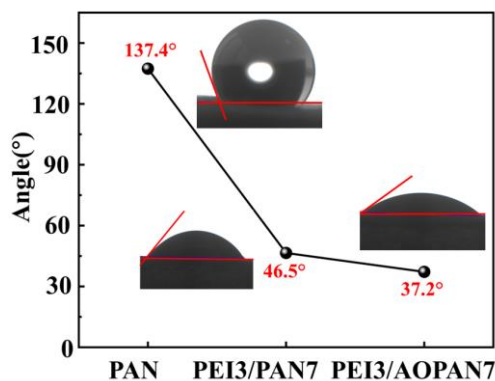


图 4-9 PAN 纳米纤维膜、PEI3/PAN7 纳米纤维膜和 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的接触角

Figure 4-9 Contact Angle of PAN nanofiber film, PEI3/PAN7 nanofiber film and PEI3/AOPAN7 nanofiber film

4.4.10 pH 对吸附 Cr(VI)及零点的影响分析

如图 4-10 (a)-(c)所示,得到了 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜静态吸附机理图以及不同 pH 值对 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜表面电荷和对 Cr(VI)吸附能力的影响。从图 4-10 (b)和(c)的结果可以看出, pH 不仅影响吸附剂的吸附能力,还会影响

PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的表面电荷。

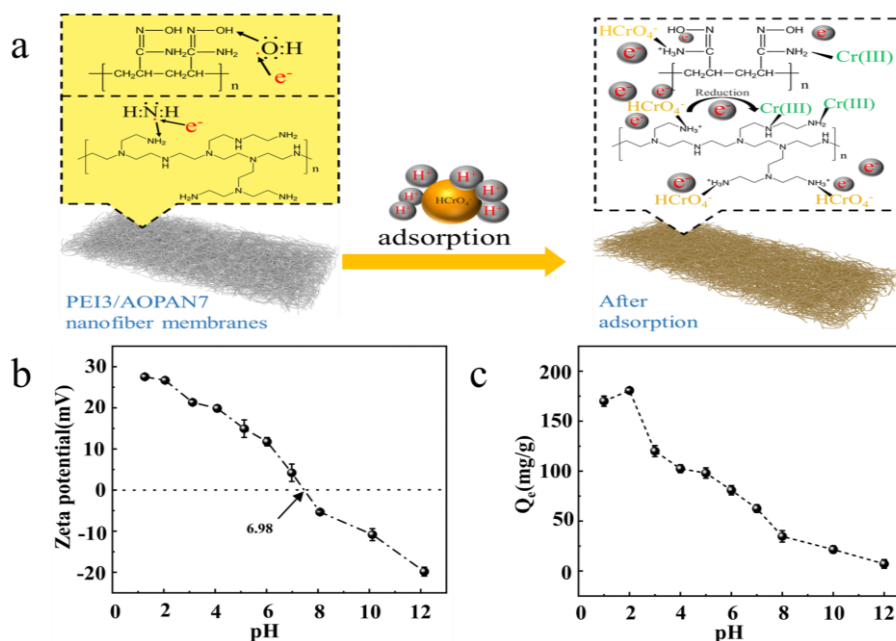


图 4-10 (a) PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜静态吸附机理图, (b)不同 pH 下 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的 Zeta 电位, (c)不同 pH 下 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜对 Cr (VI) 的去除率

Figure 4-10 (a) Static adsorption mechanism of PEI3/AOPAN7 nanofiber membrane, (b) Zeta potential of PEI3/AOPAN7 nanofiber films at different pH values, (c) Cr (VI) removal rates on PEI3/AOPAN7 nanofiber membranes at different pH values.

如图 4-10 (b)所示, PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的 zeta 电位为零为 6.98, 这表明当 pH 值低于 6.98 时, PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜表面带正电;当 pH 值高于 6.98 时, PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜表面带负电荷。表面电荷随 pH 值的增加而减小。众所周知, PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜对重金属离子的吸附受到溶液 pH 值的影响。实验结果表明, 当 pH 值为 2 时, PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的吸附能力最佳。当 pH 值从 2 变为 1 时, PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜对 Cr (VI) 离子的吸附能力下降(图 4-10c), 而 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的 Zeta 电位升高(图 4-10b), 其主要原因是:在酸性 pH 值为 0 ~ 2.0 范围内, 铬酸盐溶液的氧化性变强, 容易与其他物质发生氧化还原反应。因此, 部分 Cr(VI)被还原为 Cr(III), 并以八面体六水离子 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的形式存在于溶液中, 不利于质子化胺基的吸附^[153]。当 pH 值为 1.0 时, Cr (VI) 离子以 H_2CrO_4 的形式存在, 削弱了 HCrO_4^- 与氨基质子化之间的静电吸引力。当 pH 值为 2 ~ 12 时, PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜对 Cr (VI) 离子的吸附能力下降, 主要原因是: pH 值为 2 ~ 6.5 时, 铬离子主要以 HCrO_4^- 的形式

存在^[131]。当 pH 值低于 6.98 时，水中的 H^+ 与 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜表面的 $-NH_2$ 基团结合，脱质子形成 $-NH_3^+$ 基团^[146]。这意味着通过静电吸引增强了阴离子 $HCrO_4^-$ 的吸附。当 pH 超过 6.5 时，铬离子以 CrO_4^{2-} 的形式存在，但其表面呈现出较高的负电荷，对 CrO_4^{2-} 产生静电斥力，降低了吸附效率^[131]。这说明在碱性条件下，吸附量受到较大影响。综上所述，pH=2 在不同 pH 下的净正电荷较高，性能最好，后续的吸附实验在 pH=2 的条件下进行。

4.4.11 吸附时间对吸附 Cr (VI)的影响分析

吸附时间是评价吸附剂去除率的关键因素。图 4-11 为 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜吸附 Cr (VI)的时间对去除率的影响。结果表明，吸附量随吸附时间的延长而增加，并在 180 min 以上达到平衡。其中，在 60 min 内，PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜对 Cr (VI)的吸附量迅速增加，这可能归因于 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜表面丰富的吸附位点。之后，吸附效率逐渐降低，直到溶液中 100mg /g Cr (VI)几乎全部被吸附。最终去除率达 98%以上。

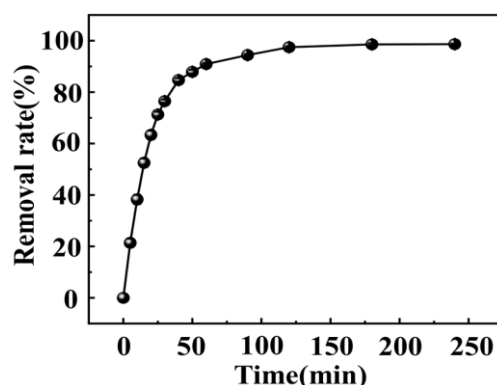


图 4-11 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜吸附 Cr (VI)的时间对去除率的影响

Figure 4-11 Influence of the time of Cr (VI) adsorption on PEI3/AOPAN7 nanofiber membrane on the removal rate

4.4.12 初始浓度对吸附 Cr (VI)的影响分析

如图 4-12 所示，初始浓度对 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜吸附 Cr (VI)的影响。随着初始 Cr (VI)浓度的增加，样品的吸附量增大。PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜对 Cr (VI)离子的吸附能力由 4.9 mg/g 提高到 184 mg/g。这说明在 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜表面存在大量的吸附位点，增强了对 Cr (VI)的吸附，直至达到平衡。

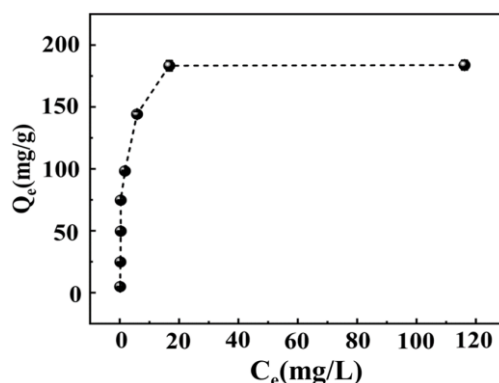


图 4-12 初始浓度对 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜吸附 Cr (VI)的影响

Figure 4-12 Effect of initial concentration on the adsorption of Cr (VI) by PEI3/AOPAN7 nanofiber membrane

4.4.13 吸附等温线

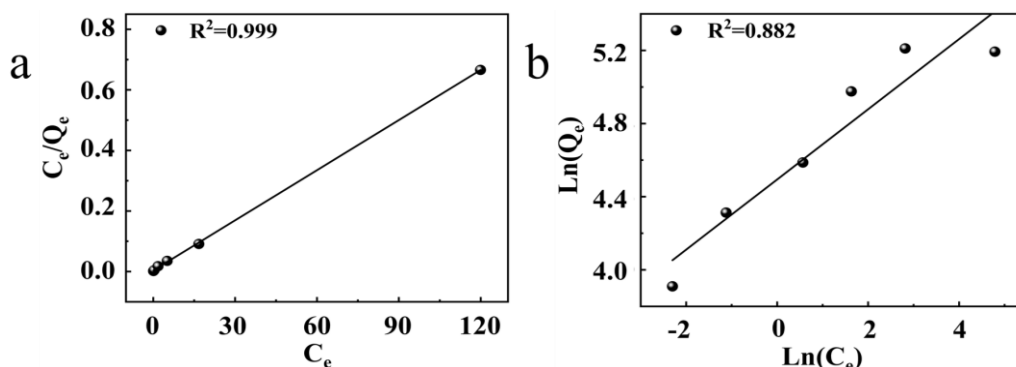


图 4-13 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的(a)Langmuir 等温线(b) Freundlich 等温线。

Figure4-13 (a)Langmuir isotherm(b) Freundlich isotherm on PEI3/AOPAN7 nanofiber membrane.

表 4-3 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的吸附等温线参数

Table 4-3 Adsorption isotherm parameters of PEI3/AOPAN7 nanofiber membrane.

温度		Langmuir 模型			Freundlich 模型		
K	$Q_{e\ exp}(\text{mg/g})$	$Q_m(\text{mg/g})$	$K_L(\text{mg/L})$	R^2	$1/n$	$K_F(\text{L/g})$	R^2
303	183.84	181.16	1.476	0.999	5.21	87.77	0.882

如图 4-13(a)和(b)所示, Langmuir 等温模型与 Cr (VI)吸附的相关性优于 Freundlich 等温模型。并对相关吸附等温线数据进行拟合, 得到相关吸附等温线参数(表 4-3), 可以看出, Langmuir 模型的相关系数(R^2)值大于 Freundlich 模型。Langmuir 等温模型能较好地描述 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜对 Cr (VI)的吸附行为, 说明 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜表面主要以单层吸附的形式去除 Cr (VI)^[128]。

^{135]}。经 Langmuir 模型拟合后，在 303 K 下的最大吸附量分别为 181.16mg/g。其中 K_L 的值为 1.476，其值的大小说明吸附剂的吸附性能越强，表明其吸附良好^[134]。

4.4.14 膜的层数对 Cr (VI)截留率和通量的影响

如图 4-14 所示，是 PEI3/AOPAN7-S 膜的层数对 Cr (VI)截留率和通量的影响。在相同的纺丝参数下，将纺丝 12h 的 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜记为一层，底部只添加一层水刺无纺布作为支撑层，后续实验如上所述。从图 4-14 中，不难发现，当膜层数只有一层时其对 Cr (VI)的去除率为 63%左右，通量为 1800 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ，其去除率远远低于日常工业排放的标准。同时经过三次重复实验发现，PEI3/AOPAN7-S 膜稳定性也存在差异，有较大的误差棒，这是纺丝过程中接收器两侧不及接收器中部接受的均匀所造成的。综上所述，需要增加 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的层数以提高对 Cr (VI)的去除率和 PEI3/AOPAN7-S 膜的稳定性。当 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜的层数分别为 2、3、4 层时，其去除率均达到了 99.5% 及以上，达到了工业排放的标准。同时 PEI3/AOPAN7-S 膜的稳定性也有所提升，误差棒均控制在很小的范围。但通量随着 PEI3/AOPAN7 纳米纤维膜层数的增加大幅下降。因此在相同的压强驱动下，采用两层膜的效果最佳，后续实验均保持相同。

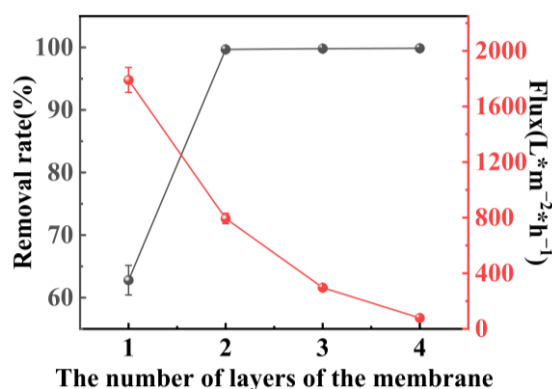


图 4-14 PEI3/AOPAN7-S 膜的层数对 Cr (VI)截留率和通量的影响图

Figure 4-14 Influence of PEI3/AOPAN7-S membrane layers on Cr (VI) retention and flux

4.4.15 压强对 Cr (VI)截留率和通量的影响

如图 4-15 所示，是压强对 Cr (VI)截留率和通量的影响。从图 4-15 中，不难发现，压强对 Cr (VI)截留率的影响为负相关，对通量的影响为正相关。因此需要

探究最佳的压强以满足对 Cr(VI)截留率和通量之间的平衡。当压强为 0.02、0.04、0.06、0.08MPa 时, PEI3/AOPAN7-S 膜对 Cr(VI)截留率都能达到 99.5%以上, 均满足工业排放的标准。随着压强的再度提高, 其去除率就无法满足工业排放标准。综上所述, 在满足工业排放标准的前提下, 尽可能提高 PEI3/AOPAN7-S 膜的通量, 最佳压强为 0.08MPa。后续探究重复使用等实验均在 0.08 MPa 的压强条件下进行。

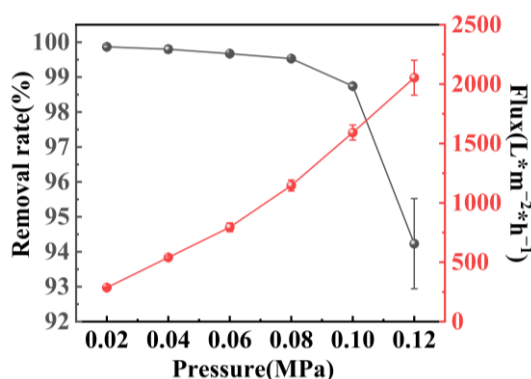


图 4-15 压强对 Cr(VI)截留率和通量的影响图

Figure 4-15 Effect of pressure on Cr(VI) retention and flux

4.4.16 重复使用测试

图 4-16 显示了 PEI3/AOPAN7-S 膜吸附脱附循环重复 6 次的去除率图。总体而言, 6 次重复循环后的吸附性能较第 1 个循环略有下降, 但仍保持 99%以上的去除率。这表明 PEI3/AOPAN7-S 膜具有优秀的可重复利用性。

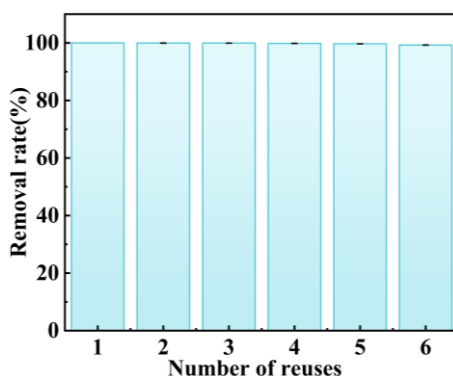


图 4-16 PEI3/AOPAN7-S 膜对 Cr(VI)的循环吸附

Figure 4-16 Cyclic adsorption of Cr(VI) on PEI3/AOPAN7-S membrane

4.5 本章小结

针对第三章 PAN@UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜对吸附 Cr(VI)时间久和 UiO-66-

NH₂脱落的弊端，采用静电纺丝法制备聚乙烯亚胺/聚丙烯腈(PEI/PAN)纳米纤维膜，通过化学改性制备聚乙烯亚胺/胺脒化聚丙烯腈 (PEI/AOPAN)纳米纤维膜，通过动态吸附高效快速地去去除 Cr(VI)，并探究其对六价铬离子的吸附过滤性能、吸附机理、通量以及截留率。

(1) PEI3/AOPAN7-S 膜是由 PAN 和 PEI 静电纺丝以及化学改性而来，SEM 表明，当 PEI 含量为 3%，PAN 含量为 7%时，PEI/AOPAN 纳米纤维膜的纤维结构最佳。

(2) 在 pH=2、303K 的条件下对 100 mg/L 的 Cr(VI)溶液进行静态吸附实验，其去除率达到 98%以上。在 0.08Mpa 的条件下对 100 mg/L 的 Cr(VI)溶液进行吸附过滤，通量达到 1200 L*m⁻¹*h⁻¹，截留率达到 99.5%滤液中 Cr(VI)浓度达到工业水标准 (0.5mg/L)。

(3) 根据 XPS 分析，PEI3/AOPAN7-S 膜通过静电相互作用有效地吸附六价铬离子，同时将高毒性六价铬离子还原为三价铬离子，最后以螯合物的形式被吸收。同时进行重复 6 次吸附脱附实验，去除率任保留在 99%以上。

第5章 结论与展望

5.1 结论

本课题主要以柔性纤维材料为基底, 负载 UiO-66-NH₂ 进行对 Cr (VI)吸附, 后为改进 UiO-66-NH₂ 易脱落的问题, 将柔性纳米材料与 PEI 混合纺丝, 但又出现吸附剂吸附时间久, 吸收剂内部扩散阻力大的问题, 采用动态吸附方式, 开发了一种高效、快速的动态吸附膜材料。前期通过静态吸附实验, 探究高效吸附剂过的制备参数、吸附量以及吸附机理; 后期将吸附法与膜分离法结合, 高效快速去除污水中的 Cr (VI)。主要工作包括:

(1)采用原位生长法将 UiO-66-NH₂ 均匀生长在水刺粘胶纤维表面, 制备出 UiO-66-NH₂/水刺粘胶复合纤维膜。探究了 pH、吸附时间、吸附剂用量、Cr (VI) 浓度对改复合纤维膜吸附性能的影响。最佳条件下, 其最大吸附量为 129.37mg/g; 当 pH=1 时, 经过 4 次的循环吸附后, 其对 Cr (VI)的去除率从 100%下降到 76%, 证明其具有良好的循环使用性能。UiO-66-NH₂/水刺粘胶复合纤维膜对 Cr (VI)的化学吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型。

(2) 采用水相合成的方法, 以水为溶剂, 三氟乙酸为结构调节剂, 在聚丙烯腈 (PAN) 纳米纤维上原位生长金属有机骨架 UiO-66-NH₂, 制备了 PAN@ UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜。选择 Cr (VI)进行间歇吸附实验。PAN@ UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜在 298 K 下对 Cr (VI)的吸附量为 312.25 mg/g, 吸附过程符合 Langmuir 等温线和准二阶模型。在重复使用性能方面, 吸附 Cr (VI)5 次后, 去除率仍达到 91.01%。根据 Zeta 电位和 XPS 分析, PAN@ UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜通过静电相互作用有效地吸附 Cr (VI), 将高毒性 Cr (VI)还原为 Cr(III)。结果表明, 制备的 PAN@ UiO-66-NH₂ 纳米纤维膜是一种高效、可重复使用的吸附剂, 对去除工业废水中的 Cr (VI)具有很高的潜力。

(3) 采用静电纺丝法制备聚乙烯亚胺/聚丙烯腈(PEI/PAN)纳米纤维膜, 通过化学改性制备聚乙烯亚胺/胺脲化聚丙烯腈 (PEI/AOPAN)纳米纤维膜。研究表明, 当 PEI 含量为 3%, PAN 含量为 7%时, PEI/AOPAN 纳米纤维膜的纤维结构最佳, 胺脲化改性后的 PEI/AOPAN 纳米纤维膜的亲水性能得到较大改善, 同时具有高

效的 Cr(VI)截留性能。在 0.08Mpa 的条件下对 100 mg/L 的 Cr(VI)溶液进行吸附过滤，滤液中 Cr(VI)浓度达到工业水标准 (0.5mg/L)。重复 6 次实验，去除率任保留在 99%以上。

5.2 展望

本课题主要基于柔性纤维膜开发一种高效、快速的动态吸附膜材料，及其在 Cr(VI)去除中提供了必要的实验参考和理论依据。但展望未来，本人认为以下几个方法可以进一步深入研究。

(1) PEI3/AOPAN7-S 纤维膜存在实际使用中存在吸附位点饱和的问题，需要吸附脱附才能再次使用。同时还未探究到与 UiO-66-NH₂ 结合，以及如何结合来提高其吸附量，使其在实际运用更久。

(2) 研究中，对通量和截留率之间的平衡未探究到最佳，可以通过后期结构设计，如：通过多级过滤的形式，在不影响截留率的前提下，来提高通量。探究出最佳的呈现形式。

参考文献

- [1] Feng Q, Wu DS, Zhao Y, et al. Electrospun AOPAN/RC blend nanofiber membrane for efficient removal of heavy metal ions from water[J]. Journal of Hazard Mater, 2018,344:819-828.
- [2] Huang YY, Zheng HL, Hu XB, et al. Enhanced selective adsorption of lead (II) from complex wastewater by DTPA functionalized chitosan-coated magnetic silica nanoparticles based on anion-synergism[J]. Journal of Hazard Mater,2021, 422:126856.
- [3] Blowes D. Environmental chemistry Tracking hexavalent Cr in groundwater[J]. Science, 2002, 295(5562):2024-2025.
- [4] Renu M A, Singh K, Upadhyaya S, et al. Removal of heavy metals from wastewater using modified agricultural adsorbents - ScienceDirect[J]. Materials today: proceedings, 2017,49:10534-10538.
- [5] Kipp A P, Strohm D, Brigelius-Flohé R, et al. Revised Reference Values for Selenium Intake[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2015, 32:195-199.
- [6] Zeng HT, Zeng HH, Zhang H, et al. Efficient adsorption of Cr (VI) from aqueous environments by phosphoric acid activated eucalyptus biochar[J]. Clean Prod, 2020, 286:124964.
- [7] Rama Sinha, Rakesh Kumar, Prabhakar Sharma, et al. Removal of hexavalent chromium via biochar-based adsorbents: State-of-the-art, challenges, and future perspectives[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 317:115356.
- [8] Marko Chigondo, Benias Nyamunda, Munashe Maposa, et al. Polypyrrole-based adsorbents for Cr (VI) ions remediation from aqueous solution: a review[J]. Water Science Technol, 2022, 85(5): 1600-1619.
- [9] Al-Ghafri B, Lau WJ, Al-Abri M, et al. Titanium dioxide-modified polyetherimide nanofiber membrane for water treatment[J]. Water Process Eng, 2019, 32:100970.
- [10] Li D W, Yang K, Fan M, et al. Research Progress on Heavy Metal Pollution Control and Remediation[J]. Research Journal of Chemistry and Environment, 2013, 17(2):

76-83.

[11] Tumolo M, Ancona V, De Paola D, et al. Chromium pollution in European water, sources, health risk, and remediation strategies: an overview[J]. *Int. J. Environ. Sci. Res. Public Health*, 2020, 17(15):1-25.

[12] Mdlalose L, Balogun M, Setshedi K, et al. Performance evaluation of polypyrrole-montmorillonite clay composite as a re-usable adsorbent for Cr (VI) remediation[J]. *Polymer Bull*, 2020, 78(8):1-13.

[13] 来勇. 化学沉淀—絮凝法处理双碱法烟气脱硫废水[D]. 杭州: 浙江大学, 2005: 60.

[14] Dinker MK, and Kulkarni PS. Recent advances in silica-based materials for the removal of hexavalent chromium: a review[J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2015, 60(9), 2521-2540.

[15] Rimu SH. and Rahman MM. Insight of chitosan-based nanocomposite for removal of hexavalent chromium from wastewater—a review[J]. *Int. J. Environ. Anal. Chem*, 2020, 102(18):1-18.

[16] Ennaassia E, El Kacemi K, Kossir A, et al. Study of the removal of Cd(II) from phosphoric acid solutions by precipitation of CdS with Na₂S[J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 64(2):101-109.

[17] Ye M, Li G, Yan P, et al. Removal of metals from lead-zinc mine tailings using bioleaching and followed by sulfide precipitation[J]. *Chemosphere*, 2017, 185:1189-1196.

[18] Oden M. K, Sari-Erkan H. Treatment of metal plating wastewater using iron electrode by electrocoagulation process: Optimization and process performance[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 119:207-217.

[19] Aljaberi FY. Studies of autocatalytic electrocoagulation reactor for lead removal from simulated wastewater[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(5):6069-6078.

[20] Xu L., Cao G., Xu X., et al. Simultaneous removal of cadmium, zinc and manganese using electrocoagulation: Influence of operating parameters and electrolyte nature[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 204:394-403.

- [21] Bachate S, Nandre VS, Ghatpande NS, et al. Simultaneous reduction of Cr (VI) and oxidation of As(III) by *Bacillus firmus* TE7 isolated from tannery effluent[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(8):2273-2278.
- [22] Zouboulis A. I., Loukidou M. X., Matis K. A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils[J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39(8):909-916.
- [23] Nemr AE. Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(1):132-141.
- [24] Chen J., Song D., Yang P. Study on adsorption of Cu(II)-Cr (VI) binary system by carbonized *Eupatorium adenophorum*[J]. *Separation science and technology*, 2016, 51(5):749-758.
- [25] Zhang Q., Yan Z., Li X., et al. Formation of iron plaque in the roots of *Spartina alterniflora* and its effect on the immobilization of wastewater-borne pollutants[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 168:212-220.
- [26] Lee G, Suonan Z, Kim SH, et al. Heavy metal accumulation and phytoremediation potential by transplants of the seagrass *Zostera marina* in the polluted bay systems[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 149:110509.
- [27] Tripathi RD, Tripathi P, Dwivedi S, et al. Roles for root iron plaque in sequestration and uptake of heavy metals and metalloids in aquatic and wetland plants[J]. *Metallomics*, 2014, 6(1):1718-1789.
- [28] Pathania D, Sharma G, Thakur R. Pectin @ zirconium(IV) silicophosphate nanocomposite ion exchanger: Photo catalysis, heavy metal separation and antibacterial activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 267:235-244.
- [29] Khan MA. Fabrication and applications of polyaniline Zr(IV) iodate nanocomposite ion exchanger for heavy metal sorption with antibacterial activity[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2020, 11:100427.
- [30] Mdallalose L, Balogun M, Setshedi K., Chimuka L. & Chetty A. Performance evaluation of polypyrrole-montmorillonite clay composite as a re-usable adsorbent for Cr (VI) remediation[J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 78 (8), 1–13.

- [31] Hosseini SM, Alibakhshi H, Jashni E, et al. A novel layer-by-layer heterogeneous cation exchange membrane for heavy metal ions removal from water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 381:120884.
- [32] Sherugar P, Naik NS, Padaki M, et al. Fabrication of zinc doped aluminium oxide/polysulfone mixed matrix membranes for enhanced antifouling property and heavy metal removal[J]. Chemosphere, 2021, 275:130024.
- [33] Muhammad A and Bilal S. Effective adsorption of hexavalent chromium and divalent nickel ions from water through polyaniline, iron oxide, and their composites. Applied Sciences, 2020, 10(8): 2882.
- [34] Almomani F, Bhosale R, Khraisheh M, et al. Heavy metal ions removal from industrial wastewater using magnetic nanoparticles (MNP)[J]. Applied Surface Science, 2020, 506:144924.
- [35] Maneechakr P, Mongkollertlop S. Investigation on adsorption behaviors of heavy metal ions (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} and Pb^{2+}) through low-cost/active manganese dioxide-modified magnetic biochar derived from palm kernel cake residue[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(6):104467.
- [36] Wang H., Wang Z., Yue R., et al. Functional group-rich hyperbranched magnetic material for simultaneous efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384:121288.
- [37] Hou Q, Zhou H, Zhang W, et al. Boosting adsorption of heavy metal ions in wastewater through solar-driven interfacial evaporation of chemically-treated carbonized wood[J]. Science of The Total Environment, 2021, 759:144317.
- [38] Abdullah N, Yusof N, Lau WJ, et al. Ismail Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019 ,76:17-38.
- [39] Adam MR, Salleh NM, Othman MHD, et al. The adsorptive removal of chromium (VI) in aqueous solution by novel natural zeolite based hollow fibre ceramic membrane[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 224: 252-262.
- [40] Ganji R, Peyravi M, Khalili S, et al. Bilayer adsorptive ceramic membranes supported cage-like mesoporous silica for hexavalent chromium removal: experimental

- and DFT studies[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 143: 45-54.
- [41] Jyothi MS, Padakia M, Balakrishna RG, et al. Eco-friendly membrane process and product development for complete elimination of chromium toxicity in wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 332:112-123.
- [42] Malhotra M, Pal M, Pal P, et al. A single functionalized graphene nanocomposite in cross flow module for removal of multiple toxic anionic contaminants from drinking water[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30: 65250-65266.
- [43] Doshi B, Ayati A, Tanhaei B, et al. Partially carboxymethylated and partially cross-linked surface of chitosan versus the adsorptive removal of dyes and divalent metal ions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 197:586-597.
- [44] Yaashikaa P, Kumar PS, Babu VM, et al. Modelling on the removal of Cr (VI) ions from aquatic system using mixed biosorbent (*pseudomonas stutzeri* and acid treated banyan tree bark) [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 276:362-370.
- [45] Dong L, Liang J, Li Y, et al. Effect of coexisting ions on Cr (VI) adsorption onto surfactant modified *Auricularia auricula* spent substrate in aqueous solution[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 166:390-400.
- [46] Xu GR, Wang JN and Li CJ. Preparation of hierarchically nanofibrous membrane and its high adaptability in hexavalent chromium removal from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 198-199:310-317.
- [47] Feng SS, Ni J, Zhang Y, et al. Removal of Hexavalent Chromium by Electrospun Silicon Dioxide Nanofibers Embedded with Copper-Based Organic Frameworks[J]. *Sustainability*, 2022, 14(21):13780.
- [48] Uliana, AA, Ngoc TB, Jeffery JU, et al. Ion-capture electrodialysis using multifunctional adsorptive membranes[J]. *Science*, 2021, 372:296-299.
- [49] Wang, H, Zhao S, Liu Y, et al. Membrane adsorbers with ultrahigh metal-organic framework loading for high flux separations[J]. *Nature Communications*, 2019, 10:4204.
- [50] Fenton, JL, Burke, DW, Qian, D, et al. Polycrystalline covalent organic framework films act as adsorbents, not membranes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143:1466–1473.

- [51] Hao, S, Jia ZQ, Wen PJ, et al. Progress in adsorptive membranes for separation-A review[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 255:117772.
- [52] Roper DK and Lightfoot EN. Separation of biomolecules using adsorptive membranes[J]. Journal of Chromatography A, 1995, 702:3-26.
- [53] Wang ZG, Luo XF, Song ZJ, et al. Microporous polymer adsorptive membranes with high processing capacity for molecular separation[J]. Nature Communications, 2022, 13:4169.
- [54] Liu L, An XQ, Tang QW, et al. Electrically Controlled Adsorptive Membranes with Tunable Affinity for Selective Chromium (VI) Separation from Water[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(39):13658-13668.
- [55] Singh NB, Nagpal G, Aagawal S, et al. Water purification by using Adsorbents: A Review[J]. Environmental Technology & Innovation, 2018, 11: 187-240.
- [56] Liu YF and Zhang ZH. Preparation of Polymeric Adsorbent and Study of Its Adsorption of Heavy Metal Ions in Water[J]. Journal of Coastal Research, 2018, 41: 4-7.
- [57] 刘秀平. 吸附法去除水体重金属中吸附剂 的应用及研究进展[J]. 东化工, 2015, 42(14): 139-40.
- [58] 陈佑宁, 赵维, 曹蕾. 型吸附剂处理水体中重金属离子的研究进展[J]. 学工程师, 2016, 30(11): 44-48.
- [59] Lal S, Singhal A, Kumari P, et al. Exploring carbonaceous nanomaterials for arsenic and chromium removal from wastewater[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 36:101276.
- [60] Zhan g X, Xing X, Li N, et al. Effect of acid and hydrothermal treatments on the multilayer adsorption of Cr (VI) and dyes on biomass-derived nano/mesoporous carbon[J]. Journal of Materials Research, 2019, 34:3020-3029.
- [61] Yin W, Guo Z, Zhao CC, et al. Removal of Cr (VI) from aqueous media by biochar derived from mixture biomass precursors of Acorus calamus Linn. and feather waste[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019, 140:86-92.
- [62] Lesaoana M, Mlaba RPV, Mtunzi FM, et al. Influence of inorganic acid modification on Cr (VI) adsorption performance and the physicochemical properties of

- activated carbon[J]. South African Journal of Chemical Engineering, 2019, 28:8-18.
- [63] Qin H, Hu T, Zhai Y, et al. The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: a review[J]. Environmental Pollution, 2020, 258:113777.
- [64] Huang D, Li B, Ou J, et al. Megamerger of biosorbents and catalytic technologies for the removal of heavy metals from wastewater: preparation, final disposal, mechanism and influencing factors[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 261:109879.
- [65] Cavka JH, Jakobsen S, Olsbye U, et al. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(42): 13850-13851.
- [66] Yan XY, Li PX, Song XM, et al. Recent progress in the removal of mercury ions from water based MOFs materials[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, 443: 214034.
- [67] Rego RM, Kuriya G, Kurkuri MD, et al. MOF based engineered materials in water remediation: Recent trends[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123605.
- [68] Raeiszadeh M, Hakimian A, Shojaei A, et al. Nanodiamond-filled chitosan as an efficient adsorbent for anionic dye removal from aqueous solutions[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(2): 3283-3294.
- [69] Cui YJ, Li B, He H, et al. Metal-Organic Frameworks as Platforms for Functional Materials[J]. Accounts of Chemical Research, 2016, 49(3): 483-493.
- [70] Hu ML, Masoomi MY, Morsali A. Template strategies with MOFs[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 387:415-435.
- [71] Hassan MM, Carr CM. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents[J]. Chemosphere, 2018, 209:201-19.
- [72] 任龙芳, 高晓东, 张馨月等. UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的制备及其对 Cr(VI) 的吸附[J]. 精细化工, 2023, 40(02): 398-406.
- [73] Ru J, Wang X, Wang F, et al. UiO series of metal-organic frameworks composites as advanced sorbents for the removal of heavy metal ions: Synthesis, applications and adsorption mechanism[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 208:111577.

- [74] 郝肖柯, 翟振宇, 孙亚昕等. 柔性可水洗的 Zr-MOFs 复合纳米纤维薄膜的制备和性能表征[J]. 化学学报, 2022, 80(01): 49-55.
- [75] Joseph W, Bohan S, Sean M, et al. A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal–Organic Framework[J]. Crystal Growth Design, 2020, 20, 1347-1362.
- [76] 冯瀚. 金属有机骨架改性的聚芳醚砜超滤膜的制备及性能研究[D]. 吉林大学, 2021.
- [77] Wang H, Wang S, Wang SX, et al. Efficient and selective removal of Cr (VI) by the modified UiO-66-NH₂ with phenothiazine-N-rhodanine from aqueous solution: Performance and mechanisms[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 336: 111834.
- [78] Wang YL, Zhang N, Chan, et al. Facile synthesis of acid-modified UiO-66 to enhance the removal of Cr (VI) from aqueous solutions[J]. Science of the total environment, 2019, 682 :118–127.
- [78] Jamshidifarda S, Koushkbagh S, Hosseini S, et al. Incorporation of UiO-66-NH₂ MOF into the PAN/chitosan nanofibers for adsorption and membrane filtration of Pb(II), Cd(II) and Cr (VI) ions from aqueous solutions[J]. Journal of Hazard. Mater, 2019, 368: 10-20.
- [80] Zhang L, Chen H, Bai X, et al. Fabrication of 2D metal-organic framework nanosheet@fiber composites by spray technique[J]. Chemical Communications, 2019,55(57):8293
- [81] Rada HZ, Abid RH, Sun HQ, Shang J, Lie JY, He YD, Liu SM and Wang SB. Effects of-NO₂ and-NH₂ functional groups in mixed-linker Zr-based MOFs on gas adsorption of CO₂ and CH₄[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2018, 28(02):160-167.
- [82] Wang SB, Lin Y, Yang J, Shi L, Yang G, Zhuang XP and Li ZH. UiO-66-NH₂ functionalized cellulose nanofibers embedded in sulfonated polysulfone as proton exchange membrane[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021,44(36): 106-115.

- [83] Liu C, Wu L, Zhang C, et al. Surface hydrophilic modification of PVDF membranes by trace amounts of tannin and polyethyleneimine[J]. Applied Surface Science, 2018, 457: 695-704.
- [84] Gu K, Wang S, Li Y, et al. A facile preparation of positively charged composite nanofiltration membrane with high selectivity and permeability[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 581: 214-223.
- [85] Shen L, Yi M, Tian L, et al. Efficient surface ionization and metallization of TFC membranes with superior separation performance, antifouling and anti-bacterial properties[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 586: 84-97.
- [86] Zheng J, Li Y, Xu D, et al. Facile fabrication of a positively charged nanofiltration membrane for heavy metal and dye removal[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 282: 120155.
- [87] Yee MSL, Khiew P S, Chu W S, et al. Polyethyleneimine-capped silver nanoparticles as antifouling photocatalyst for wastewater treatment[J]. Materialstoday: Proceedings, 2019, 19: 1497-1506.
- [88] You M, Li W, Pan Y, et al. Preparation and characterization of antibacterial polyamine-based cyclophosphazene nanofiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 592: 117371.
- [89] Bediako JK, Choi JW, Song MH, et al. Self-coagulating polyelectrolyte complexes for target-tunable adsorption and separation of metal ions[J]. Journal of Hazard Mater, 2021, 401:123352.
- [90] Kobayashi S, Hiroishi K, Tokunoh M, et al. Chelating properties of linear and branched poly(ethyleneimines)Macromolecules, 1987, 20(7) :1496-1500.
- [91] Zhu J, Wei S, Gu H, et al. One-pot synthesis of magnetic graphene nanocomposites decorated with core@double-shell nanoparticles for fast chromium removal[J]. Environmental science and technology, 2012, 46(2) :977-985.
- [92] Khulbe KC and Matsuura T. Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques[J]. Applied water science., 2018, 8(1) :1-30.
- [93] Huang Q, Liu M, Zhao J, et al. Facile preparation of polyethylenimine-tannins coated SiO₂ hybrid materials for Cu²⁺ removal[J]. Applied surface science, 2018,

427 :535-544.

[94] Chen Y, Pan B, Zhang S, et al. Immobilization of polyethylenimine nanoclusters onto a cation exchange resin through self-crosslinking for selective Cu (II) removal[J]. Journal of Hazard Mater, 2011, 190 (1–3) :1037-1044.

[95] Thakur AK, Nisola GM, Limjoco LA, et al. Polyethylenimine-modified mesoporous silica adsorbent for simultaneous removal of Cd (II) and Ni (II) from aqueous solution[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 49 :133-144.

[96] Zhao FP, Yang ZQ, Wei ZS, et al. Polyethylenimine-modified chitosan materials for the recovery of La(III) from leachates of bauxite residue[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388:124307.

[97] Kwak HW, Lee HJ and Lee KH. Surface-modified spherical lignin particles with superior Cr (VI) removal efficiency[J]. Chemosphere, 2020, 239:124733.

[98] Liu MY, Zhang XT, Han RP, et al. Crosslinked polyethylenimine/polyacrylonitrile blend membrane for multifunctional adsorption of heavy metals and endocrine disrupting chemicals in solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 365:120124.

[99] Wang J, Liu YP, Liu T, et al. Improving the perm-selectivity and anti-fouling property of UF membrane through the micro-phase separation of PSF-b-PEG block copolymers[J]. Journal of Membrane Science, 2020,599: 117821.

[100] 赵磊, 周堂, 刘祖一, 等. AOPAN/PU 中空纤维膜的制备及微量金属离子吸附性能[J]. 武汉纺织大学学报, 2022, 35(05): 76-80.

[101] Li Hongbin, Zi Xingchen, Shi Wenying, et al. Preparation of highly hydrophobic PVDF hollow fiber composite membrane with lotus leaf-like surface and its desalination properties[J]. Membrane Water Treatment, 2019, 10(4): 287-298.

[102] Wan Peng, Bernards Matthew, Deng Baolin. Modification of Polysulfone (PSF) Hollow Fiber Membrane (HFM) with Zwitterionic or Charged Polymers[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(26): 7576-7584.

[103] 刘华, 高雪超, 彭莉, 等. TiO₂ 掺杂用于调变 α -Al₂O₃ 中空纤维膜烧结性能与表面性质[J]. 无机化学学报, 2022,38(01): 14-20.

- [104] 刘金云, 张玉亭, 洪周, 等. 共挤出法制备双层中空纤维陶瓷复合膜[J]. 无机材料学报, 2020,35(12): 1333-1339.
- [105] Cao Y, Li YX, Wang M, et al. High-flux NaA zeolite pervaporation membranes dynamically synthesized on the alumina hollow fiber inner-surface in a continuous flow system[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 570-571: 445-454.
- [106] Hailemariam RH, Choi JS, Damtie MM, et al. Enhancing performances of polyamide thin film composite membranes via co-solvent assisted interfacial polymerization[J]. Desalination, 2022, 524: 115481.
- [107] Ding HZ, Xie F, Wang ZY, et al. 2D nanosheets optimized electrospray-assisted interfacial polymerization polyamide membrane with excellent separation performance[J]. Journal of Membrane Science, 2022 ,647: 120308.
- [108] Fukuda K, Kishino M, Yoshie K, et al. Development of Novel Ion-exchange Membrane with Non-woven Fabric Reinforcement[J]. Membrane, 2017, 42:255-258.
- [109] Sheng F, Hou L, Wang X, et al. Electro-nanofiltration membranes with positively charged polyamide layer for cations separation[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 594:117453.
- [110] Guo CS, Nan Li, Qian XM, et al. Ultra-thin double Janus nanofiltration membrane for separation of Li and Mg^{2+} “Drag” effect from carboxyl-containing negative interlayer[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 230:115567.
- [111] Yu WH, Gan ZQ, Wang JR, et al. A novel negatively charged nanofiltration membrane with improved and stable rejection of Cr (VI) and phosphate under different pH conditions[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 639:119756.
- [112] Wang ZH, Guo SH, Zhang B, et al. Interfacially crosslinked β -cyclodextrin polymer composite porous membranes for fast removal of organic micropollutants from water by flow-through adsorption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384:121187.
- [113] Hao X, Liang Y, Zhen H, et al. Fast and sensitive fluorescent detection of nitrite based on an amino-functionalized MOFs of UiO-66-NH₂[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2020, 287: 121323
- [114] Luan Y, Qi Y, Gao H, et al. Synthesis of an amino-functionalized metal-organic

- p>framework at a nanoscale level for gold nanoparticle deposition and catalysis[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(48): 20588-20596.
- [115] Shen C, Mao Z, Xu H, et al. Catalytic MOF-loaded cellulose sponge for rapid degradation of chemical warfareagents simulant[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 213: 184-191.
- [116] Chen C, Chen D, Xie S, et al. Adsorption behaviors of organic micropollutants on zirconium metal-organic framework UiO-66: analysis of surface interactions[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(46): 41043-41054.
- [117] Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(42): 13850-13851.
- [118] Wang X B, Fang Z S, Li Z Y, et al. R-phycoerythrin proteins@ZIF-8 composite thin films for mercury ion detection[J]. Analyst, 2019, 144: 3892-3897.
- [119] Ahmadijokani F, Ahmadipouya S, Haris MH, et al. UiO-66 Metal–Organic Framework: An Efficient Adsorbent for Water Treatment[J]. Applied materials and interfaces, 2023, 15, 30106–30116.
- [120] Zhang XL, Sun YX, Liu YF, et al. UiO-66-NH₂ Fabrics: Role of Trifluoroacetic Acid as a Modulator on MOF Uniform Coating on Electrospun Nanofibers and Efficient Decontamination of Chemical Warfare Agent Simulants[J]. Applied materials and interfaces, 2021, 13: 39976–39984.
- [121] Mohammed YAYA, Abdel-Mohsen AM, Zhang QJ, et al. Facile synthesis of ZIF-8 incorporated electrospun PAN/PEI nanofibrous composite membrane for efficient Cr (VI) adsorption from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 461: 141972.
- [122] Ma KK, Islamoglu T, Chen Z, et al. Scalable and Template-Free Aqueous Synthesis of Zirconium-Based Metal–Organic Framework Coating on Textile Fiber[J]. The Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(39).
- [123] Yu F, Cen LS, Lei CH, et al. Fabrication of recyclable UiO-66-NH₂/PVDF hybrid fibrous membrane for Cr (VI) removal in wastewater[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023, 123: 104-115.
- [124] Shamsabadi AS, Ranjbar M and Tavanai H. Electrospinning of gold nanoparticles

incorporated PAN nanofibers via in-situ laser ablation of gold in electrospinning solution[J]. Mater Research Express, 2019, 6:055051.

[125] Soltani R, Pelalak R, Pishnamazi M, et al. Novel Bimodal Micro-mesoporous Ni₅₀Co₅₀-LDH/UiO-66-NH₂ Nanocomposite for Tl(I) Adsorption[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2021, 14(4):103058.

[126] Wang LP, Dai XR, Man Z, et al. Dynamics and Treatability of Heavy Metals in Pig Farm Effluent Wastewater by Using UiO-66 and UiO-66-NH₂ Nanomaterials as Adsorbents[J]. Water Air and Soil Pollution, 2021, 232(7): 294.

[127] Zhang XF, Wang ZG, Yao JF, et al. Adsorptive desulfurization from the model fuels by functionalized UiO-66(Zr)[J]. Fuel, 2018, 234, 256-262.

[128] Zhang XL, Sun YX, Liu YF, et al. UiO-66-NH₂ Fabrics: Role of Trifluoroacetic Acid as a Modulator on MOF Uniform Coating on Electrospun Nanofibers and Efficient Decontamination of Chemical Warfare Agent Simulants[J]. Applied materials and interfaces, 2021, 13: 39976–39984.

[129] Xu R, Wu T, Li C, Jiao XL and Chen DR. Self-Assembled MOF-on-MOF Nanofabrics for Synergistic Detoxification of Chemical Warfare Agent Simulants[J]. Applied materials and interfaces, 2023, 15:30360–30371.

[130] Hao XK, Zhai ZY, Sun YX and Li CJ. Preparation and Performance Characterization of Flexible and Washable Zr-MOFs Composite Nanofiber Membrane[J]. Acta Chimica Sinica, 2022, 80(1):49-55.

[131] Pattarith K, Nugroho D and Nanan S, Benchawattananon R. Cellulose Modified with Polyethylenimine (PEI) Using Microwave Methodology for Adsorption of Chromium from Aqueous Solutions[J]. Molecules, 2023, 28:4514.

[132] Kang ZY, Gao H, Ma XL, et al. Fe–Ni/MWCNTs Nano-Composites for Hexavalent Chromium Reduction in Aqueous Environment[J]. Molecules, 2023, 28:4412.

[133] Revellame ED, Fortela DL, Sharp W, et al. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review[J]. Cleaner Engineering and Technology, 2020, 1: 100032.

[134] Jurcic M, Peveler WJ, Savory CN, et al. Sensing and discrimination of explosives

- at variable concentration with a large-pore MOF as part of a luminescent array[J]. *Applied materials and interfaces*, 2019, 501(12): 518-524.
- [135] Wu SB, Ge YJ, Wang YQ, et al. Adsorption of Cr (VI) on nano UiO-66-NH₂ MOFs in water[J]. *Environmental Technology*, 2018, 39(15): 1937-1948.
- [136] Wang H, Wang S, Wang SX, Zhang LB, Zhou Y and Yang F. Efficient and selective removal of Cr (VI) by the modified UiO-66-NH₂ with phenothiazine-N-rhodanine from aqueous solution: Performance and mechanisms[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 336: 111834.
- [137] Wang YL, Zhang N, Chan, DN, et al. Facile synthesis of acid-modified UiO-66 to enhance the removal of Cr (VI) from aqueous solutions[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 682 :118–127.
- [138] Han SQ, Zhou XL, Xie HH, et al. Chitosan-based composite microspheres for treatment of hexavalent chromium and EBBR from aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2022, 305:135486.
- [139] Wu SJ, Li MY, Xin LL, et al. Efficient removal of Cr (VI) by triethylenetetramine modified sodium alginate/carbonized chitosan composite via adsorption and photocatalytic reduction[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 366:120160.
- [140] Xie HZ, Yan LW, Chen H, et al. Cr (VI) adsorption from aqueous solution by UiO-66 modified corncob[J]. *Sustainability*, 2021, 13(23): 685969.
- [141] Ren LF, Gao XD, Zhang XY et al. Preparation and absorption performance of UiO-66-NH₂ /MoS₂ @PUF for Cr (VI)[J]. *Fine Chemicals*, 2023, 40(02): 398-406.
- [142] El-Mehalmey WA, Ibrahim AH, Abugable AA, et al. Metal–organic framework@silica as a stationary phase sorbent for rapid and cost-effective removal of hexavalent chromium[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 10: 1039.
- [143] Peng YR, Azeem M, Li RH, et al. Zirconium hydroxide nanoparticle encapsulated magnetic biochar composite derived from rice residue: application for As(III) and As(V) polluted water purification[J]. *Journal of Hazard Mater*, 2022, 423:127081.
- [144] Wang XH, Li X, Peng LL, et al. Effective removal of heavy metals from water using porous lignin-based adsorbents[J]. *Chemosphere*, 2021, 279:130504.
- [145] Gao XP, Guo C, Hao JJ, et al. Efficient removal of Cr (VI) by modified sodium

alginate via synergistic adsorption and photocatalytic reduction[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 579:152259.

[146] Bao SY, Yang WW, Wang YJ, et al. PEI grafted amino-functionalized graphene oxide nanosheets for ultrafast and high selectivity removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption combined with reduction: behaviors and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399:125762.

[147] Neghlani PK, Raffzadeh M, Taromi FA, et al. Preparation of aminated-polyacrylonitrile nanofiber membranes for the adsorption of metal ions: comparison with microfibers[J]. *Journal of Hazard Mater*, 2011, 186 :182–189.

[148] Zhang J, Xue Q, Pan X, et al. Graphene oxide/ polyacrylonitrile fiber hierarchical-structured membrane for ultra-fast microfiltration of oil-water emulsion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307:643–649.

[149] Gao J, Sun SP, Zhu WP, et al. Polyethyleneimine (PEI) cross-linked P84 nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for Pb²⁺ removal[J]. *Journal of Membranes Science*, 2014, 452:300–310.

[150] Deng S and Ting YP. Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu (II), Pb (II) and Ni (II)[J]. *Water Research*, 2005, 39: 2167–2177.

[151] Bao SY, Yang WW, Wang YJ, et al. PEI grafted amino-functionalized graphene oxide nanosheets for ultrafast and high selectivity removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption combined with reduction: Behaviors and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399:125762.

[152] Wang D, Yue Y, Wang Q, et al. Preparation of cellulose acetate-polyacrylonitrile composite nanofibers by multi-fluid mixing electrospinning method: morphology, wettability, and mechanical properties[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 510:145462.

[153] Zhao R, Li X, Sun B, et al. Branched polyethylenimine grafted electrospun polyacrylonitrile fiber membrane: a novel and effective adsorbent for Cr (VI) remediation in wastewater[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 10:1039.

[154] Bandara PC, Pea-Bahamonde J, Rodrigues DF .Redox mechanisms of conversion of Cr (VI) to Cr(III) by graphene oxide-polymer composite[J].*Scientific Reports*, 2020, 10.

攻读硕士学位期间取得的科研成果

发表论文

- [1] 汪邓兵, 凤权*等. 功能性水刺粘胶纤维膜/Uio-66-NH₂ 的制备及其对 Cr(VI) 的吸附性能研究[J].武汉纺织大学学报 (录用) (对应第二章内容)
- [2] Wang D B, Feng Q*. Reusable UiO-66-NH₂ functionalized polyacrylonitrile nanofiber membrane for effective removal of Cr (VI) from water[J]. Fibers and Polymers, 2024, 25:829-842. (对应第三章内容)
- [3] 周堂, 汪邓兵, 凤权*等. 细菌纤维素/Au 纳米纤维负载 WO₃ 及其催化性能 [J].纺织学报 2023,44(04) .
- [4] Yang X, Bismark, Wang D B, Zeolitic Imidazolate Framework-8 Modified Bacterial Cellulose/Sodium Alginate Composite Aerogel for Efficient Removal of Tetracycline Hydrochloride. [J] Journal of Industrial Textiles,2023, 53:1-33
- [5] 刘祖一, 徐文正, 杨旭, 汪邓兵等.基底温度对射频磁控溅射 PI 基 ITO 薄膜的影响[J]. 微纳电子技术,2023,60(06):965-970.

发表专利

- [1] 一种透明导电柔性薄膜及其制备方法, 发明人: 刘祖一, 凤权, 徐文正, 武丁胜, 杨旭, 汪邓兵等 (实审: CN202311419791.7)。
- [2] 一种功能性中空复合纤维膜及其制备方法和应用, 发明人: 赵磊, 凤权, 周堂, 刘祖一, 王伟, 丁程, 杨旭, 汪邓兵 (实审: CN202211615124.1)。
- [3] 一种高通量、快吸附的 PAN/PEI/Uio-66-NH₂ 吸附膜的制备及吸附 Cr (VI)应用, 发明人: 汪邓兵, 凤权等 (已受理)。

获奖情况

- [1] 2021.12 和 2023.05 分别参加第五第六届中国纺织类高校大学生创意创新创业大赛荣获**三等奖和二等奖**。(排名第五, 排名第三)
- [2] 2023 年参加第十一届“金三发·当盛”杯荣获**三等奖** (排名第三)
- [3] 2023 年参加第九届互联网+创新创业大赛获得校**一等奖** (排名第一)

致谢

时光匆匆，我获得了众多人的帮助与支持，收获满满。在我的研究过程中，凤老师总是鼓励我勇往直前，不断突破自我。这份师恩，我将永远铭记。其次，师兄们也给予我分享经验和技巧。在生活中，在我面临压力和挑战时，他们总是鼓励我坚持下去，让我有了克服困难的勇气和力量。他们的陪伴让我感受到了生活的美好和温暖，让我更加珍惜这段时光。他们的辛勤付出和无私奉献让我们能够在这里茁壮成长，实现自己的梦想。最后，我要感谢那些曾经帮助过我的陌生人。在生活和学习道路上，我遇到了许多好心人，他们在我需要帮助的时候伸出了援手，让我感受到了社会的温暖和善良。他们的善良和无私，让我更加坚定了自己的信念，让我相信只要用心去感受和付出，世界就会变得更加美好。

回首过去，在未来的日子里，我将带着这份感激和敬意，继续努力学习和工作，回报那些曾经帮助过我的人。再次感谢所有在我研究生生涯中给予我帮助和支持的人。你们的关心和付出让我更加坚定了自己的信念和目标。我会珍惜这段宝贵的经历，将其化作前进的动力和勇气，迎接未来的挑战和机遇。在这个特殊的时刻，我想对你们说一声：感谢！我会永远铭记你们的恩情和友谊。