

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.23.011

ZIF-8掺杂聚合物包容膜耦合电沉积分离Ag(I)

金思颐¹, 孟晓荣^{1,2,3}, 朱俊锋¹, 霍姗姗³, 田应昕¹, 李文玉¹

(1. 西安建筑科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710055; 2. 陕西省膜分离重点实验室, 陕西 西安 710055; 3. 西安金藏膜环保科技有限公司, 陕西 西安 710055)

摘要: 针对电沉积法回收工业废水中低浓度贵金属的纯度问题,在以聚氯乙烯(PVC)为基础聚合物、二(2-乙基己基)磷酸酯(D2EHPA)为载体的聚合物包容膜(PD-PIM)中,引入荷正电性金属有机骨架(MOFs)材料ZIF-8,并耦合电沉积技术研究其对Ag(I)的分离和提取行为。采用ATR-FTIR、XRD、BET、SEM和Zeta电位分析技术表征ZIF-8及ZIF-PD-PIM的微观形貌、结构特征及界面性质;以Ag(I)的渗透系数为考察指标,优化ZIF-PD-PIM体系中ZIF-8添加量、电压和电极面积,评价ZIF-PD-PIM耦合电沉积技术对Ag(I)的分离选择性。结果表明,ZIF-8在PIM表面及内部分布相对均匀,有效提高了ZIF-PD-PIM表面的电荷,强化了Ag(I)的分离选择性。电沉积耦合能提高PIM的传质速率,在1.5 V优化电压下,PD-PIM对Ag(I)的分离因子下降,但ZIF-PD-PIM-2Z的渗透系数从6.93 $\mu\text{m/s}$ (无电压)提升至13.67 $\mu\text{m/s}$ (有电压),Ag(I)相对于Fe(III)、Zn(II)、Cu(II)、Cd(II)的分离因子分别由无电压时的18.09、3.42、5.43、14.11提升至20.12、9.82、11.15、15.97。

关键词: 电沉积技术; Ag(I)分离; 聚合物包容膜; ZIF-8; 选择性

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)23-0077-07

Performance of Coupled Electrodeposition of ZIF-8 Doped Polymer Inclusion Membrane for Ag(I) Separation

JIN Si-yi¹, MENG Xiao-rong^{1,2,3}, ZHU Jun-feng¹, HUO Shan-shan³, TIAN Ying-xin¹, LI Wen-yu¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China; 3. Xi'an Gold-in Membrane Environmental Protection Technology Co. Ltd., Xi'an 710055, China)

Abstract: To enhance the purity of low-concentration precious metals recovered from industrial wastewater through electrodeposition, a polymer inclusion membrane (PIM) composed of polyvinyl chloride (PVC) as the base polymer and di(2-ethylhexyl) phosphate (D2EHPA) as the carrier was developed by incorporating positively charged metal-organic frameworks (MOFs) ZIF-8, and its separation and extraction behavior of Ag(I) ions were investigated through the coupling of electrodeposition. The microscopic morphology, structure, and interfacial properties of ZIF-8 and ZIF-PD-PIM were

基金项目: 陕西省科技创新引导专项——区域创新能力引导项目(2022QFY10-03、2022QFY10-04); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2019JM-596)

通信作者: 孟晓荣 E-mail: mxr5@163.com

characterized using ATR-FTIR, XRD, BET, SEM, and Zeta potential analysis techniques. Using the permeability coefficient of Ag(I) as a benchmark, the addition amount of ZIF-8, voltage, and electrode area in the ZIF-PD-PIM system were optimized, and the separation selectivity of Ag(I) through ZIF-PD-PIM coupled electrodeposition was subsequently assessed. The distribution of ZIF-8 both on the surface and within PIM was relatively uniform, which significantly enhanced the surface charge of ZIF-PD-PIM and improved the separation selectivity for Ag(I) . Electrodeposition coupling enhanced the mass transfer rate of PIM. At the optimized voltage of 1.5 V, the separation factor for Ag(I) by PD-PIM decreased. However, the permeability coefficient of ZIF-PD-PIM-2Z increased from 6.93 $\mu\text{m/s}$ (without voltage) to 13.67 $\mu\text{m/s}$ (with voltage). The separation factors for Ag(I) in relation to Fe(III) , Zn(II) , Cu(II) , and Cd(II) rose from 18.09, 3.42, 5.43, and 14.11 (without voltage) to 20.12, 9.82, 11.15, and 15.97 (with voltage) respectively.

Key words: electrodeposition technology; separation of Ag(I) ; polymer inclusion membrane; ZIF-8; selectivity

Ag作为一种贵金属,被广泛用于电子技术、珠宝加工、金属防腐蚀、摄影和医疗等领域^[1-2],同时产生了大量工业废水。随着工业需求的日益增加,从含Ag废水中回收 Ag(I) 具有重要的意义。在传统的分离方法中,化学法^[3]和电解法^[4]不适用于复杂水体中低浓度 Ag(I) 的回收;萃取法^[5]、离子交换法^[6]和吸附法^[7]操作成本高,工艺繁琐。 Ag(I) 具有较强的还原能力,在电沉积过程中无需添加大量还原剂,可减少化学试剂的污染,因此在湿法冶金中通过电沉积法回收 Ag(I) 是一种常规技术。纯度是确定贵金属回收质量的关键因素。工业废水中 Ag(I) 浓度通常较低^[8],并且会与一些高价金属离子如 Fe(III) 、 Zn(II) 、 Cu(II) 、 Cd(II) 等共存,在电沉积提取 Ag(I) 过程中会影响其纯度。通过与其他技术耦合提高选择性,降低杂质离子含量有利于得到高纯度的贵金属Ag。有研究表明,荷正电性的金属有机骨架(MOFs)掺杂可以提高膜萃取材料对高价金属离子的排斥作用^[9]。为此,笔者制备了掺杂ZIF-8的聚合物包容膜(PD-PIM),以提高 Ag(I) 的膜萃取选择性;并设计了ZIF-PD-PIM耦合电沉积体系,优化ZIF-8添加量、电极面积和操作电压等参数,考察 Ag(I) 相对于 Fe(III) 、 Zn(II) 、 Cu(II) 、 Cd(II) 等干扰离子的分离选择性,旨在为贵金属工业废水的综合治理提供高效、绿色处理技术。

1 实验部分

1.1 实验试剂

聚氯乙烯(PVC)和二(2-乙基己基)磷酸酯

(D2EHPA)购自天津恒兴化学试剂有限公司;2-甲基咪唑(2-Hmim)购自上海麦克林生化科技有限公司;硝酸银(AgNO_3)、硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 购自天津市大茂化学试剂厂;硫脲、硝酸购自天津科密欧化学试剂有限公司;硝酸镉 $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、四氢呋喃(THF)购自西安化学试剂厂。实验所用试剂均为分析纯。

1.2 ZIF-8材料的合成

ZIF-8的合成方法参照文献[10],将1.02 g的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于7 g去离子水中,置于烧杯1中;再称取19.77 g的2-Hmim溶于70 g去离子水中,置于烧杯2中;烧杯1和2通过超声溶解试剂,将烧杯1和2中的溶液混匀、机械搅拌溶解后转移到聚四氟乙烯反应釜中,密封后放入150 $^{\circ}\text{C}$ 恒温鼓风干燥箱中反应3 h,然后将反应釜冷却至室温,样品经充分水洗、离心、干燥后得到白色晶体ZIF-8。

1.3 ZIF-PD-PIM膜的制备

将定量ZIF-8与四氢呋喃混合超声30 min;再加入一定量的D2EHPA,超声10 min;之后加入四氢呋喃溶解的PVC(0.25 g)并超声30 min,然后机械搅拌10~12 h,将铸膜液倒入培养皿中,用保鲜膜覆盖,在相对湿度为28%、30 $^{\circ}\text{C}$ 恒温的烘箱中,通过溶剂挥发得到ZIF-PD-PIM。基于ZIF-8的质量百分比,将其命名为ZIF-PD-PIM- $x\text{Z}$,其中 x 为与0.25 g PVC相对应的ZIF-8添加量,选取厚度为 $(200 \pm 5) \mu\text{m}$ 的膜进行传质实验。

1.4 表征与分析

采用扫描电子显微镜(SEM)观察薄膜的表面和断面。膜断面通过液氮淬断,具体操作步骤为:用镊子夹住膜两边,放入盛有液氮的烧杯中,一定时间后,取出夹断,取新鲜断面观察分析,样品测试前进行60 s的真空镀金。采用傅里叶漫反射红外光谱仪(ATR-FTIR)研究膜组分间的相互作用,扫描范围为 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。采用 N_2 吸附-脱附和X射线衍射仪(XRD)测定ZIF-8的孔径和结晶度。采用Zeta电位分析仪测定ZIF-8和膜的表面电荷。

1.5 耦合体系对Ag(I)的传质与分离

1.5.1 对Ag(I)的传质

传质实验在用PIM分隔的两个容器,且解吸相中附以石墨为阳极、铜为阴极的装置中进行,如图1所示。膜的有效面积为 3.14 cm^2 ,料液相为酸性的Ag(I)溶液,解吸相为硫脲溶液,有效体积为100 mL,传质在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、400 r/min条件下进行,每隔1 h分别在两相取样0.5 mL,同时补充0.5 mL去离子水。采用原子吸收法测定两相溶液中的Ag(I)浓度。

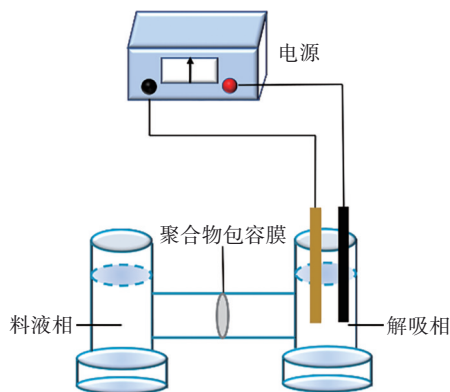


图1 电沉积Ag(I)装置示意图

Fig.1 Schematics of electrodeposition Ag(I) device

ZIF-PD-PIM传质Ag(I)的速率常数(k)通过一级反应方程计算得出:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k \cdot t \quad (1)$$

通过 $\ln(C_0/C_t)$ 对时间作图,得出渗透系数(P):

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = \frac{A}{V} \cdot P \cdot t \quad (2)$$

当Ag(I)的料液相浓度恒定时,通过 P 可以表征初始通量(J_0)的变化:

$$J_0 = P \cdot C_0 \quad (3)$$

料液相中Ag(I)的去除率(R_e)、解吸相中Ag(I)

的回收率(R_f)和沉积百分率(R_d)计算方法如下:

$$R_e = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\% \quad (4)$$

$$R_f = C_s/C_0 \times 100\% \quad (5)$$

$$R_d = R_e - R_f \quad (6)$$

式中: k 为速率常数, s^{-1} ; C_0 为料液相中Ag(I)的初始浓度, mg/L ; C_t 为 t 时刻料液相中的Ag(I)浓度, mg/L ; C_s 为 t 时刻解吸相中的Ag(I)浓度, mg/L ; A 为膜的有效面积, cm^2 ; V 为料液相体积, mL ; P 为膜对Ag(I)的渗透系数, $\mu\text{m/s}$; J_0 为膜对Ag(I)的初始通量, $\text{mg}/(10^3\text{ m}^2\cdot\text{s})$ 。

1.5.2 对Ag(I)的分离选择性

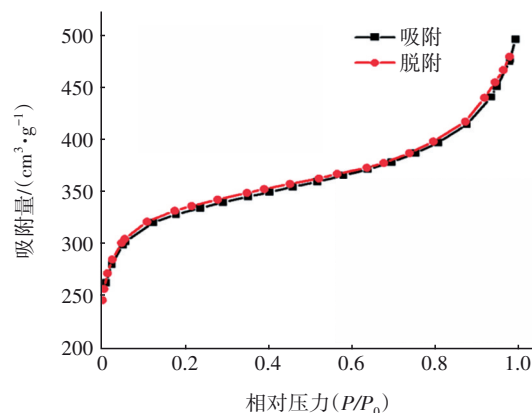
实验以 $\text{pH}=1.3$,含Ag(I)、Zn(II)、Cu(II)、Cd(II)、Fe(III)的硝酸盐混合溶液为料液相(金属离子浓度均为 20 mg/L),以 0.6 mol/L 硫脲溶液为解吸相,以选择性分离因子(S)为评价ZIF-PD-PIM耦合电沉积系统选择性分离Ag(I)的参数。

$$S = P_{M1}/P_{M2} \quad (7)$$

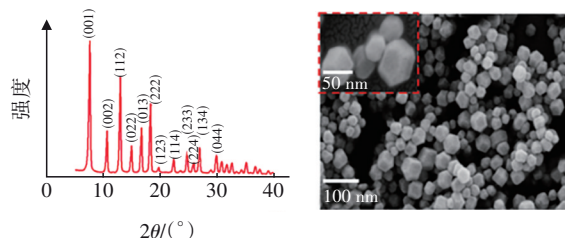
2 结果与讨论

2.1 ZIF-8的理化性质

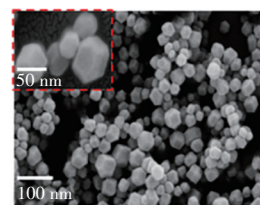
图2为ZIF-8的 N_2 吸附-脱附等温曲线、XRD和SEM图。



a. N_2 吸附-脱附等温曲线



b. XRD图谱



c. SEM图像

图2 ZIF-8的 N_2 吸附-脱附等温曲线、XRD和SEM图像

Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms, XRD and SEM images of ZIF-8

从图2可以看出,与ZIF-8颗粒有关的特征峰位于 $2\theta=7.3^\circ$ 、 10.3° 、 12.7° 、 14.7° 、 16.4° 、 18.2° 、 19.5° 、 22.5° 、 24.6° 、 25.8° 、 26.7° 和 29.7° 处,分别与(011)、(002)、(112)、(022)、(013)、(222)、(123)、(114)、(233)、(224)、(134)和(044)晶面对应,这与文献[11]的研究结果一致,说明实验成功合成了ZIF-8。ZIF-8颗粒吸附等温线为I型,表明样品具有微孔材料的典型特征。ZIF-8的比表面积为 $1\,043.45\text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.77\text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径为 3.95 nm 。以上数据说明,ZIF-8具有较大的孔容和适宜的外形尺寸,引入PIM中将有利于载体的储存,并能够丰富PIM的内部结构。

2.2 ZIF-PD-PIM的理化性质

不同样品的红外光谱如图3所示。可以看出,D2EHPA在 $1\,007\text{ cm}^{-1}$ 处的P—OH伸缩振动吸收峰,由于PVC中Cl原子基团的偶极作用影响而极性增强,导致其吸收波向短波方向移动(蓝移)。这说明D2EHPA和PVC之间存在的偶极相互作用得到了固定。在ZIF-PD-PIM-2Z中, $3\,423$ 、 $1\,625$ 、 763 cm^{-1} 处分别出现了ZIF-8的合成单体的N—H伸缩振动峰、C—N拉伸振动峰和芳香环中C—H弯曲振动峰,以上结果说明ZIF-8被成功引入PIM中。

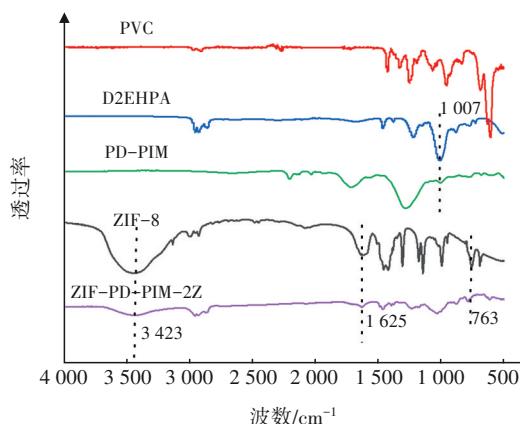


图3 样品的ATR-FTIR谱图

Fig.3 ATR-FTIR spectrum of samples

表1显示了ZIF-8和PIM在不同pH环境中的Zeta电位。可知,当pH由3增至9时,ZIF-8的Zeta电位由 29.60 eV 逐渐降到 -25.11 eV ,等电点为 5.5 eV 。ZIF-8在 $\text{pH}<5$ 的环境中能维持较高的正电性,而当 $\text{pH}>5$ 后Zeta电位迅速下降,这与其在接近等电点(5.5 eV)时体系不稳定、易受溶液环境影响有关,而且在碱性条件下溶液中的 OH^- 会对ZIF-8表

面正电荷产生中和甚至改变其荷电行为,高的荷正电性将有利于PIM选择性的提升。引入ZIF-8以后PD-PIM膜表面的Zeta电位有所提升,这与ZIF-8自身的荷正电性有关。PIM膜表面电荷的提高,有利于降低PIM中载体与高价阳离子的络合速率,进而有利于提高ZIF-PD-PIM的分离选择性。

表1 ZIF-8和PIM在不同pH条件下的Zeta电位

Tab.1 Zeta potential of ZIF-8 and PIM under different pH conditions mV

项目	pH=3	pH=5	pH=7	pH=9
ZIF-8	29.60	5.58	-18.70	-25.11
PD-PIM	-30.05	-32.85	-33.18	-33.19
ZIF-PD-PIM	-25.12	-26.84	-27.90	-28.09

PIM样品的SEM图像见图4。ZIF-PD-PIM-2Z膜表面相对平整光滑,但能看到少许ZIF-8的团聚体,EDS数据显示膜表面Zn的分布相对均匀。综合分析SEM和EDS谱图后认为,ZIF-8在PIM基体内分布相对均匀,膜表面出现的少量团聚体与ZIF-8自身的分散性不足有关,部分ZIF-8发生的轻微团聚并不会影响膜的整体传质性能。由断面图可知,ZIF-8的引入使PD-PIM断面的粗糙度增加,进而丰富了PD-PIM内部结构的多重性。膜表面ZIF-8及其携带的载体使PIM的传质速率增加,多孔的内部结构更有利于增加PIM的离子通量。

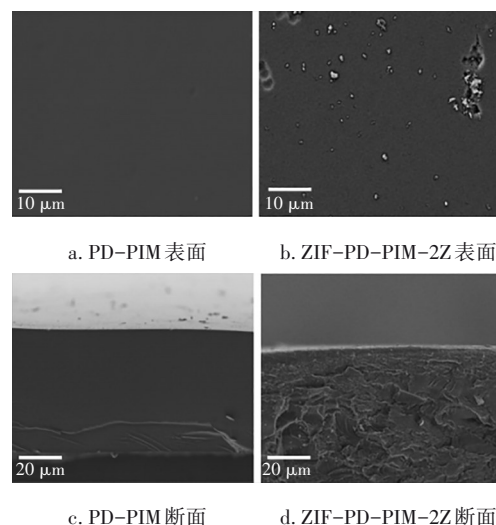


图4 PIM的SEM图像

Fig.4 SEM images of PIM

2.3 耦合体系对 Ag(I) 的传质与分离效果

2.3.1 ZIF-8添加量的优化

在料液相为 $\text{pH}=1.3$ 、 20 mg/L 的 Ag(I) 溶液,

解吸相为0.6 mol/L的硫脲,电压为1.5 V,电极面积为4.8 cm²的条件下,ZIF-8添加量对Ag(I)传质的影响见图5。可知,PD-PIM膜对Ag(I)的渗透系数为11.08 μm/s,而ZIF-PD-PIM系列的聚合物包容膜对Ag(I)的最大渗透系数可达到13.67 μm/s。这是因为膜中引入的ZIF-8对膜内载体具有一定的吸附作用,在保持膜内载体绝对含量的前提下,降低了D2EHPA对膜的塑化作用,使得膜内黏度降低,传质速率提高。但当引入的ZIF-8过多时,会导致膜内游离的载体量降低,不足以形成可供络合物传输的连续通道,进而使得传质速率降低。

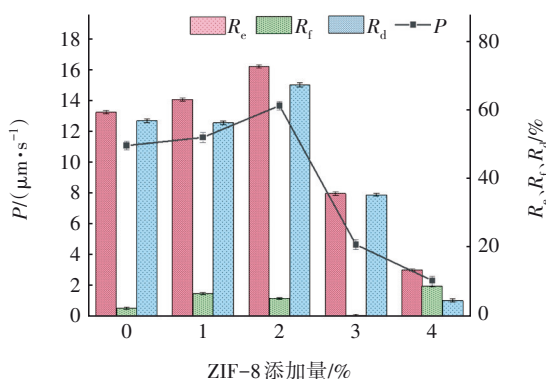


图5 ZIF-8添加量对PIM传质Ag(I)的影响

Fig.5 Effect of ZIF-8 addition on mass transfer of Ag(I) in PIM

2.3.2 电沉积操作电压的优化

在料液相为pH=1.3、20 mg/L的Ag(I)溶液,解吸相为0.6 mol/L的硫脲,电极面积为4.8 cm²的条件下,将不同电压施加到解吸相中,对ZIF-PD-PIM-2Z传质Ag(I)的影响见图6。

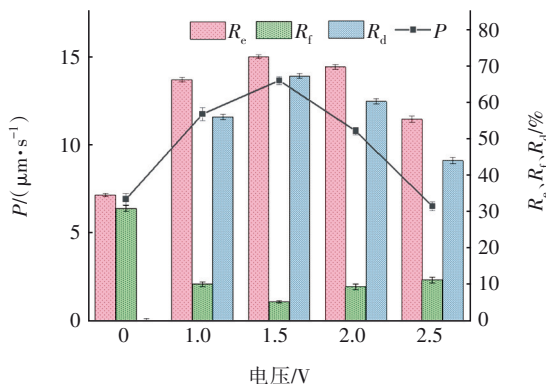


图6 电压对ZIF-PD-PIM-2Z传质Ag(I)的影响

Fig.6 Effect of voltage on mass transfer of Ag(I) in ZIF-PD-PIM-2Z

从图6可以看出,随着电压的升高,渗透系数从

6.93 μm/s增至13.67 μm/s,这是由于Ag(I)易于电沉积,使得膜两侧Ag(I)浓度梯度增加,进而传质速率提升。在1.5~2.0 V电压范围内,Ag(I)的传质速率变化缓慢。此后,随着电压进一步提高至2.5 V,Ag(I)的传质速率急剧下降。这是因为在高电压(2.5 V)下,SCN⁻被氧化为硫并覆盖在膜的表面,堵塞了膜中的微孔,从而降低了Ag(I)的传质速率。

2.3.3 电沉积板面积的优化

在料液相为pH=1.3、20 mg/L的Ag(I)溶液,解吸相为0.6 mol/L的硫脲,电压为1.5 V的条件下,电极面积对ZIF-PD-PIM-2Z传质Ag(I)的影响见图7。可以看出,随着电极面积的增加,渗透系数逐渐增加,这是由于电极面积的增加使得电沉积在铜电极上的单质Ag量增加,两相Ag(I)浓度差变大,传质速率增加。

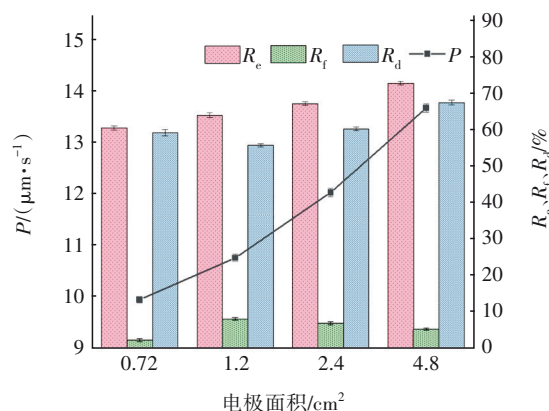


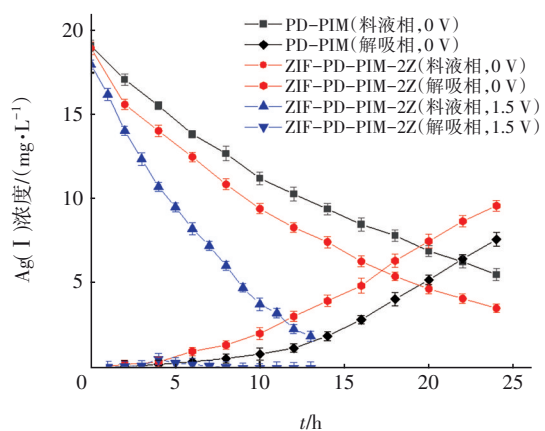
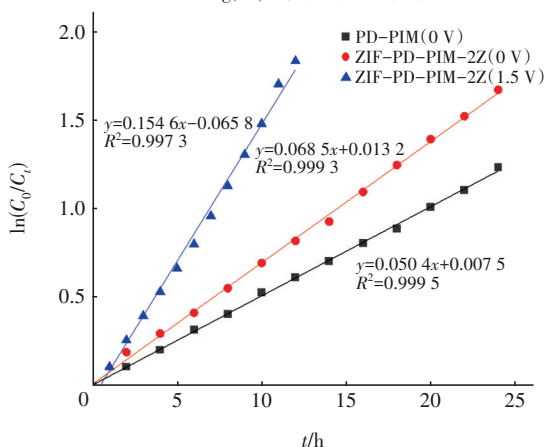
图7 电极面积对ZIF-PD-PIM-2Z传质Ag(I)的影响

Fig.7 Effect of electrode area on mass transfer of Ag(I) in ZIF-PD-PIM-2Z

2.4 耦合体系中Ag(I)的传质动力学

在料液相为pH=1.3、20 mg/L的Ag(I)溶液,解吸相为0.6 mol/L硫脲的条件下,ZIF-PD-PIM对Ag(I)的传质动力学见图8。从图8(a)可以看出,未引入ZIF-8、传质24 h后,料液相溶液中的Ag(I)浓度从20 mg/L下降至5.54 mg/L,而引入ZIF-8后Ag(I)浓度下降至3.55 mg/L(萃取率为81.27%),解吸相溶液中的Ag(I)浓度成比例增加。当在解吸相中施加电压时,料液相溶液中的Ag(I)浓度从20 mg/L迅速下降至1.89 mg/L,并且13 h后,萃取率提高至90.0%。在解吸相阶段,Ag(I)浓度保持在非常低的水平,这意味着大部分Ag(I)沉积在阴极铜上;以料液相中Ag(I)初始浓度和t时刻Ag(I)

浓度之比的对数 $\ln(C_0/C_t)$ 与分离时间 t 作图,结果如图8(b)所示,得到线性相关系数为0.999 5、0.999 3和0.997 3的直线,表明 ZIF-PD-PIM 耦合电沉积对 Ag(I) 的传质符合一级动力学。

a. Ag(I) 浓度随时间的变化b. $\ln(C_0/C_t)$ 随时间的变化图8 ZIF-PD-PIM对 Ag(I) 的传质动力学Fig.8 Mass transfer kinetics of Ag(I) in ZIF-PD-PIM

2.5 耦合体系对 Ag(I) 的分离选择性

PD-PIM 和 ZIF-PD-PIM 对 Ag(I) 的分离选择性如表2所示。可知,未耦合电沉积时(电压=0 V),ZIF-PD-PIM-2Z 对 Ag(I) 的传质选择性比 PD-PIM 要高,这与 ZIF-8 的引入提高了 ZIF-PD-PIM-2Z 的表面荷电性,在 $\text{pH}=1.3$ 溶液环境中,膜表面及其内部荷正电性的 ZIF-8 对高价阳离子能够产生强烈的排斥性有关,其中 $S_{\text{Ag(I)}/\text{Fe(III)}}$ 和 $S_{\text{Ag(I)}/\text{Cd(II)}}$ 的提升幅度高于 $S_{\text{Ag(I)}/\text{Zn(II)}}$ 和 $S_{\text{Ag(I)}/\text{Cu(II)}}$ 。这归因于 Fe(III) 受到 ZIF-8 的排斥作用更强,而 Cd(II) 与 D2EHPA 形成了体积更大的配合物 ($\text{CdR}_2 \cdot 4\text{HR}$),受 ZIF-8 内部孔径尺寸的限制,传质受到抑制。与电沉积耦合后(电压=1.5 V),除 Fe(III) 之外,PD-PIM 系统中

Ag(I) 相对于 Cd(II) 、 Cu(II) 和 Zn(II) 三种离子的选择性均低于未耦合前[料液相中 Ag(I) 浓度下降减缓],这与电场可加速阳离子的移动速率、且高价阳离子受益更强有关。在 ZIF-PD-PIM-2Z 耦合电沉积体系中, Ag(I) 相对其他4种金属离子的选择性较 PD-PIM 耦合电沉积体系大幅提升,特别是 $S_{\text{Ag(I)}/\text{Fe(III)}}$ 和 $S_{\text{Ag(I)}/\text{Cd(II)}}$ 分别提升至20.12和15.97,这依然归功于 ZIF-8 的正电性提高了 ZIF-PD-PIM-2Z 表面的荷电性后,对高价阳离子的电荷排斥作用。这也说明,不同于传统 PIM 材料,经过 ZIF-8 等荷正电性 MOF 材料改性后的 PIM,这类高选择性的膜萃取材料可以有效提升电沉积提取回收贵金属的纯度。

表2 PD-PIM 和 ZIF-PD-PIM 萃取 Ag(I) 的选择性Tab.2 Selectivity of Ag(I) extraction by PD-PIM and ZIF-PD-PIM

项目		Ag(I)	Fe(III)	Zn(II)	Cu(II)	Cd(II)
D2EHPA 络合最适 pH		—	1.2	2.6	4.1	5
D2EHPA 离子配位数		1	3	2	2	3
D2EHPA 形成配合物		$\text{AgR} \cdot \text{HR}$	$\text{FeR}_3 \cdot 3\text{HR}$	$\text{ZnR}_2 \cdot 2\text{HR}$	$\text{CuR}_2 \cdot 2\text{HR}$	$\text{CdR}_2 \cdot 4\text{HR}$
电压=0 V	PD-PIM	$P/(\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	3.37	2.08	1.74	1.12
		S	—	1.62	1.94	3.02
	ZIF-PD-PIM-2Z	$P/(\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	4.22	2.22	1.23	0.78
		S	—	18.09	3.42	5.43
电压=1.5 V	PD-PIM	$P/(\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	4.21	2.22	3.66	2.61
		S	—	1.90	1.15	1.61
	ZIF-PD-PIM-2Z	$P/(\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	5.03	0.25	0.51	0.45
		S	—	20.12	9.82	11.15

ZIF-PD-PIM 耦合电沉积体系在 1.5 V 的操作电压下运行 10 h 后,对阴极 Cu 极板进行 EDS 能谱分析。结果显示,除去 Cu 阴极自身的贡献,以及因解吸相中 SCN^- 被还原的单质 C、N、S 元素外,其他4种金属离子中 Ag 的含量最高,初步说明了在高选择性的膜萃取耦合下电沉积技术提取贵金属的纯度可得到进一步的改善。

3 结论

① 将一种高荷正电性的 MOFs 材料 ZIF-8 成功引入到聚合物包容膜 PD-PIM 中,在改善 PD-PIM 内部结构、提升传质速率的同时,有效提高了 PD-PIM 表面的荷电性,大幅提升了 PD-PIM 对一价金属离子(相对于高价金属离子)的分离选择性。

② ZIF-PD-PIM 耦合电沉积体系中,在 ZIF-8

添加量为2%、电压为1.5 V的最佳条件下,Ag(I)的渗透系数可提高至13.67 $\mu\text{m/s}$,并随着阴极板面积的增加而增大。

③ ZIF-PD-PIM耦合电沉积提升了Ag(I)相对于Fe(III)、Zn(II)、Cu(II)、Cd(III)的分离因子,受金属离子价态和配合物体积的影响,Ag(I)相对于Fe(III)和Cd(II)的分离因子可分别提高到20.12、15.97。耦合ZIF-PD-PIM可有效提高电沉积处理贵金属工业废水时阴极板上贵金属的回收质量。

参考文献:

- [1] YANG T Z, LIU W, LIU W F, *et al.* Study on reduction of silver with sodium sulfite from silver-containing liquid waste[J]. *Precious Metals*, 2009, 30(1): 6-10.
- [2] 黎洁, 纪翠翠, 谢贤, 等. 云南某富银锌精矿银浮选分离实验研究[J]. *过程工程学报*, 2020, 20(8): 938-946.
LI Jie, JI Cuicui, XIE Xian, *et al.* Experimental study on separation of zinc and silver flotation from a silver-rich zinc concentrate in Yunnan [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2020, 20(8): 938-946 (in Chinese).
- [3] JOHN M, HEUSS-ASSBICHLER S, TANDON K, *et al.* Recovery of Ag and Au from synthetic and industrial wastewater by 2-step ferritization and Lt-delafofossite process via precipitation [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2017, 30: 100532.
- [4] NAWAZ T, SENGUPTA S, YANG C L. Silver recovery as Ag(I) nanoparticles from ion-exchange regenerant solution using electrolysis[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 78: 161-173.
- [5] RIOS-VERA R M, CHAGNES A, HERNÁNDEZ-PERALES L, *et al.* Trihexyl (tetradecyl) phosphonium bis-2,4,4-(trimethylpentyl)phosphinate micellar behavior in the extraction of Ag(I) from acidic nitrate media [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 358: 119132.
- [6] BIESUZ M, BORTOLOTTI M, TESSAROLO F, *et al.* Solid-state field-assisted ion exchange of Ag in lithium aluminum silicate glass-ceramics: a superfast processing route toward stronger materials with antimicrobial properties[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(4): 1750-1761.
- [7] WU K, WANG B, TANG B, *et al.* Adsorption of aqueous Cu(II) and Ag(I) by silica anchored Schiff base decorated polyamidoamine dendrimers: behavior and mechanism[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(5): 2721-2725.
- [8] 姚静华, 连霞, 齐珺, 等. 制药废水的重金属排放特征及去除效果分析[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(13): 83-88.
YAO Jinghua, LIAN Xia, QI Jun, *et al.* Discharge characteristics and removal efficiency of heavy metals in pharmaceutical wastewater [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(13): 83-88 (in Chinese).
- [9] KAZEMZADEH H, KARIMI-SABET J, DARIAN J T, *et al.* Evaluation of polymer inclusion membrane efficiency in selective separation of lithium ion from aqueous solution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 251: 117298.
- [10] PAN Y, LAI Z. Sharp separation of C₂/C₃ hydrocarbon mixtures by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes synthesized in aqueous solutions [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(37): 10275-10277.
- [11] HADI A, KARIMI-SABET J, DASTBAZ A. Parametric study on the mixed solvent synthesis of ZIF-8 nano and micro-particles for CO adsorption: a response surface study [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2020, 14(4): 579-594.

作者简介:金思颐(1994-),女,陕西咸阳人,硕士研究生,主要研究方向为聚合物材料改性及其膜分离研究。

E-mail:1097509110@qq.com

收稿日期:2022-06-02

修回日期:2023-01-13

(编辑:刘贵春)