

纤维素水凝胶的制备及其对 Pb^{2+} 的吸附性能研究

王伟斌¹ 刘东方^{1*} 冯德茂² 刘振波² 李松荣¹

(1.南开大学环境科学与工程学院,天津 300350;2.天津市茂联科技有限公司,天津 300280)

摘 要 以不同配比的羧甲基纤维素钠(CMC)和丙烯酰胺(AM)为原料,以 N,N -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,过硫酸钠为引发剂,通过自由基聚合法合成 4 种水凝胶(吸附剂),分别命名为 $\text{CMC}_1\text{-AM}$ 、 $\text{CMC}_2\text{-AM}$ 、 $\text{CMC}_3\text{-AM}$ 、 $\text{CMC}_4\text{-AM}$,并考察吸附剂含量、pH、温度、盐分等因素对水凝胶吸附水中 Pb^{2+} 的影响。结果表明: $\text{CMC}_4\text{-AM}$ 水凝胶对水中 Pb^{2+} 吸附效果最好,在初始 Pb^{2+} 浓度为 50mg/L,吸附剂含量为 1.5g/L,pH=7,温度为 15℃,无盐分条件下, Pb^{2+} 的去除率最高,可以达到 89.6%。 $\text{CMC}_4\text{-AM}$ 水凝胶最大吸附容量为 53.2mg/g,吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温模型,吸附过程是受化学吸附所控制的单分子层吸附。

关键词 水凝胶,吸附材料,重金属

中图分类号 X703.5,TQ427.6,O647.3

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0195-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.044

Study on preparation of cellulose hydrogel and its adsorption property for Pb^{2+}

Wang Weibin¹ Liu Dongfang¹ Feng Demao² Liu Zhenbo² Li Songrong¹

(1.College of Environmental Science and Engineering of Nankai University,Tianjin 300350;
2.Tianjin Maolian Science & Technology Co.,Ltd.,Tianjin 300280)

Abstract Four kinds of hydrogels were synthesized by free radical polymerization with different proportions of carboxymethyl cellulose sodium (CMC) and acrylamide (AM) as raw materials, N,N -methylene bis acrylamide (MBA) as crosslinking agent and sodium persulfate as initiator. They were named $\text{CMC}_1\text{-AM}$, $\text{CMC}_2\text{-AM}$, $\text{CMC}_3\text{-AM}$ and $\text{CMC}_4\text{-AM}$ respectively. The effects of sorbent content, pH, temperature and salinity on the Pb^{2+} adsorption of the hydrogel were investigated. The results showed that $\text{CMC}_4\text{-AM}$ hydrogel had the best adsorption effect on Pb^{2+} . When the initial Pb^{2+} concentration was 50mg/L, the adsorbent content was 1.5g/L, the temperature was 25℃, pH = 7, without salt, the removal rate of Pb^{2+} was the highest, which could reach 89.6%. The maximum adsorption capacity of $\text{CMC}_4\text{-AM}$ hydrogel was 53.2mg/g, and the adsorption process accorded with the quasi two level kinetic model and the Langmuir adsorption isothermal model. The adsorption process was controlled by chemisorption of monolayer adsorption.

Key words hydrogel, adsorbent, heavy metal

铅是一种典型的有毒重金属元素,能够稳定存在,污染周期长,广泛用于电池制造、颜料生产等行业^[1-3]。吸附法因其操作简便、反应时间短、适用范围广等特点,被认为是最具前景的重金属去除方法之一^[4-6]。

水凝胶是一种具有三维网状结构的高分子材

料,能够在水体中迅速溶胀,具有吸附容量高、吸附速度快等特点,常作为吸附材料使用^[7-9]。纤维素具有无毒性、可生物降解性,并且含有大量的反应位点,常被用作水凝胶的合成原料^[10-12]。目前,采用纤维素类水凝胶处理染料废水的研究较多^[13-15],但在重金属吸附方面的应用却鲜有报道。

收稿日期:2019-12-14;修回日期:2021-02-20

基金项目:国家科技重大专项(2017ZX07107-002)

作者简介:王伟斌(1997-),男,硕士研究生,主要从事水处理技术的研究,E-mail:1054769294@qq.com。

通讯作者:刘东方,男,教授,博士研究生导师,主要从事水处理技术工作,E-mail:Dongfangl@nankai.edu.cn。

本研究采取不同配比的羧甲基纤维素钠(CMC)和丙烯酰胺(AM)为原料,以 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,过硫酸钠为引发剂,采用自由基聚合法合成 4 种水凝胶。应用红外光谱分析(FT-IR)对合成的水凝胶进行表征,并分析了其对 Pb^{2+} 的吸附效果,考察吸附剂含量、pH、温度、盐分、反应时间等因素对 Pb^{2+} 吸附效果的影响。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

羧甲基纤维素钠(CMC, USP 级);丙烯酰胺(AM)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、过硫酸钠、硝酸铅、硝酸钠、硝酸,均为分析纯;所有溶液均用去离子水配制。

精确天平(BSA2244S 型);水浴加热锅(DF-101S 型);磁力搅拌器(HJ-6A 型);真空干燥箱(BPZ-6063LCB 型);pH 计(PHS-3E 型);摇床(ZHLY-180F 型);原子吸收仪(TAS-990AFG 型);傅里叶变化红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS50 型)。

1.2 水凝胶的制备

分别称取 0.25g、0.50g、0.75g 和 1.00g 的 CMC 于 100mL 烧杯中,加入 30mL 去离子水,静置 24h 使 CMC 完全溶解,向烧杯中加入 3g AM 和 0.3g MBA,使用磁力搅拌器不断搅拌使其溶解,将 0.3g 过硫酸钠溶于 20mL 去离子水后缓慢加入到烧杯中,将烧杯置于真空干燥箱中去除溶液内空气,密封烧杯后在水浴锅中进行搅拌,并逐渐升高温度至 70℃,出现凝胶后停止搅拌并维持 70℃ 反应 4h,取出水凝胶,剪碎后使用乙醇洗涤,60℃ 真空干燥至恒重即得到 4 种水凝胶,根据 CMC 添加含量依次命名为 CMC₁-AM、CMC₂-AM、CMC₃-AM、CMC₄-AM 水凝胶。

1.3 FT-IR 分析

将 CMC 及制成的 CMC₄-AM 水凝胶干燥磨碎后,使用溴化钾进行压片,进行扫描分析。

1.4 静态吸附实验

取 250mL 锥形瓶,分别向其中加入 100mL 不同浓度的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和一定质量的吸附材料,将锥形瓶封口后放入摇床中,在实验设定温度下以 180r/min 的速度摇晃 24h,过滤后用原子吸收仪测定上清液中 Pb^{2+} 浓度。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 CMC 和 CMC₄-AM 的 FT-IR 谱图。由图可见,对于 CMC₄-AM, 3345 cm^{-1} 和 3185 cm^{-1} 处为 N—H 伸缩振动峰, 2981 cm^{-1} 和 2927 cm^{-1} 处为 C—H 伸缩振动峰, 1646 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 处分别为酰胺基中 C=O 伸缩振动峰和 N—H 的弯曲振动峰, 1450 cm^{-1} 、1407 cm^{-1} 、1321 cm^{-1} 处分别对应 —CH₂ 的剪式振动峰、—COO— 的对称伸缩振动峰、—CH₂ 的蠕曲振动峰, 1118 cm^{-1} 处为 —CH—O—CH₂ 中 C—O 伸缩振动产生的峰^[14]。

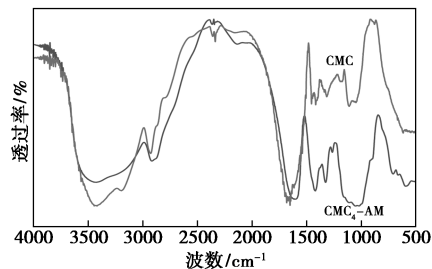


图 1 CMC 和 CMC₄-AM 的 FT-IR 谱图

相较于 CMC, CMC₄-AM 在 3185 cm^{-1} 与 1600 cm^{-1} 处新产生了 N—H 的伸缩振动峰和弯曲振动峰,表明 CMC₄-AM 水凝胶中存在酰胺基,这说明自由基聚合反应将 AM 单体接枝到 CMC 上。

2.2 各因素对 Pb^{2+} 吸附效果的影响

2.2.1 初始 CMC 含量

为了探究初始 CMC 含量对水凝胶吸附 Pb^{2+} 效果的影响,分别使用上述 4 种水凝胶进行 Pb^{2+} 静态吸附实验,4 种水凝胶投加量均为 1.5g/L,初始 Pb^{2+} 浓度为 50mg/L,实验温度为 25℃,各组材料均吸附饱和,结果见图 2。由图可见,随着 CMC 含量从 0.25g 增至 1g, Pb^{2+} 去除率从 21.5% 增至 88.8%,这表明初始 CMC 含量与 Pb^{2+} 去除率有正相关关系,这是因为 CMC 含量的增加,能够使水凝胶中羧基数目增多,而羧基可以通过强的静电吸引

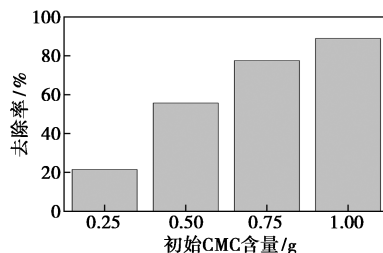


图 2 初始 CMC 含量对 Pb^{2+} 吸附效果的影响

作用捕获溶液中的 Pb^{2+} ,从而增强了水凝胶对水中 Pb^{2+} 的吸附效果^[14]。

2.2.2 吸附剂含量

为了进一步研究吸附剂含量对 Pb^{2+} 吸附效果的影响,在 25°C 下,分别向 100mL 初始浓度为 50mg/L 的 Pb^{2+} 溶液中加入 0.05g、0.10g、0.15g、0.20g、0.25g 的 $\text{CMC}_4\text{-AM-MBA}$ 水凝胶,进行静态吸附实验,结果见图 3。由图可见,随着吸附剂含量从 0.5g/L 增至 1.5g/L, Pb^{2+} 的去除率从 41.5% 提高到 88.8%,这是因为吸附剂表面有大量的 Pb^{2+} 吸附位点,增大吸附剂含量能够提供更多的 Pb^{2+} 吸附位点;但是,当吸附剂含量继续增加时, Pb^{2+} 去除率没有明显增加,稳定在 89.0% 左右,这是因为此时溶液中 Pb^{2+} 浓度很低, Pb^{2+} 接触到吸附位点的几率大大降低,许多吸附位点不能完成吸附作用。

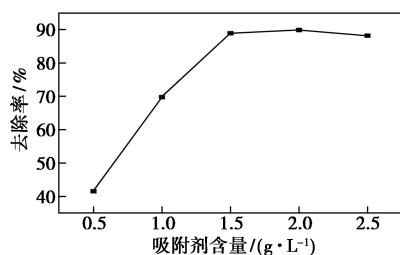


图3 吸附剂含量对 Pb^{2+} 吸附效果的影响

2.2.3 pH

考虑到 Pb^{2+} 在碱性环境下容易产生沉淀,本实验只研究酸性及中性环境下 pH 对水凝胶吸附效果的影响,使用 HNO_3 调节 Pb^{2+} 溶液 pH 分别为 2、3、4、5、7 后进行静态吸附实验,结果见图 4。由图可见,当 pH 从 2 变化到 4 时, Pb^{2+} 去除率从 0 迅速提高到 79.2%,之后随着 pH 继续增加, Pb^{2+} 去除率略微有所上升,在 pH=7 时, Pb^{2+} 去除率最高为 88.8%。这是因为,当 pH 较低时,体系中存在大量的 H^+ ,一方面,过多的 H^+ 能够使水凝胶中的羧基质子化,形成 $-\text{COOH}$,使羧基不能发挥其对 Pb^{2+} 的吸附作用;另一方面,过多的 H^+ 还会与 Pb^{2+} 产生竞争吸附作用,进一步降低 Pb^{2+} 的去除率^[16]。

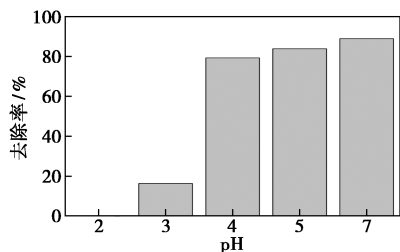


图4 pH 对 Pb^{2+} 吸附效果的影响

2.2.4 温度

为了探究温度对 Pb^{2+} 吸附效果的影响,分别在 15°C 、 25°C 、 35°C 和 45°C 的环境下进行静态吸附实验,结果见图 5。由图可见,一方面,随着温度的升高, Pb^{2+} 去除率不断降低,这可能是因为该水凝胶对 Pb^{2+} 的吸附反应是一个放热反应,升高温度不利于吸附反应的进行,从而使 Pb^{2+} 的吸附去除率有所降低;另一方面,温度从 15°C 升高到 45°C , Pb^{2+} 去除率由 89.6% 降低到 85.7%,只降低了 3.9%,始终保持在 85% 以上,这表明温度变化对 Pb^{2+} 去除率的影响较小。

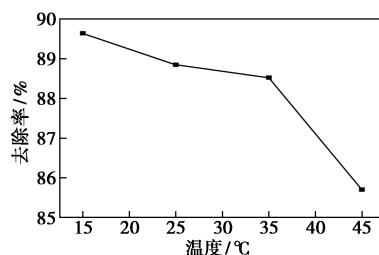


图5 温度对 Pb^{2+} 吸附效果的影响

2.2.5 盐分

向 100mL 50mg/L Pb^{2+} 溶液中分别加入 0.05g、0.10g、0.20g、0.50g 和 1.00g 的硝酸钠,使对应盐分浓度分别为 0.5g/L、1g/L、2g/L、5g/L、10g/L,进行静态吸附试验,以探究盐分对吸附过程的抑制作用,结果见图 6。由图可见,随着溶液中硝酸钠含量的增加, Pb^{2+} 的去除率迅速下降,这是因为硝酸钠含量增加时,溶液中的阳离子数目随之增多,大量的 Na^+ 与 Pb^{2+} 争夺吸附位点,使 Pb^{2+} 去除率降低。

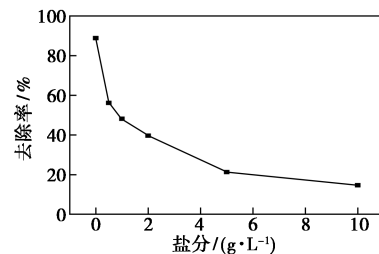


图6 盐分对 Pb^{2+} 吸附效果的影响

2.3 吸附动力学行为分析

考察反应时间对 Pb^{2+} 吸附效果的影响,结果见图 7(a)。由图可见,在 0~90min 内,水凝胶对 Pb^{2+} 的吸附量迅速增加,90~240min 内,水凝胶对 Pb^{2+} 的吸附速率逐渐减慢,这是因为吸附速率受溶液中 Pb^{2+} 浓度的影响,反应初期 Pb^{2+} 浓度大,吸附

速率快,之后 Pb^{2+} 不断地被吸附在水凝胶表面,溶液中 Pb^{2+} 浓度不断地减小,吸附速率因此逐渐降低;最终在 240min 达到吸附平衡,平衡吸附量 $Q_e = 29.6 \text{ mg/g}$ 。

对 Pb^{2+} 的吸附动力学结果进行准一级吸附动力学[式(1)]、准二级吸附动力学[式(2)]以及颗粒内扩散模型[式(3)]拟合^[17],动力学模型拟合结果见图 7(b—d)和表 1。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (1)$$

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

$$Q_t = K_p t^{1/2} + C_i \quad (3)$$

式中, Q_e 为吸附平衡时的吸附量, mg/g ; Q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g ; t 为吸附时间, h ; 其他参数均为对应常数。

由图 7(b—d)和表 1 可见,准二级动力学模型所得直线与实验数据拟合较好,拟合方程的相关系数 R^2 为 0.99209,非常接近 1;此外,由准二级动力学方程拟合得到的平衡吸附量为 30.3 mg/g ,与实验结果 29.6 mg/g 很接近。这表明 $\text{CMC}_4\text{-AM}$ 水凝胶对 Pb^{2+} 的吸附过程符合准二级动力学模型,吸附速率主要是受化学吸附所控制。

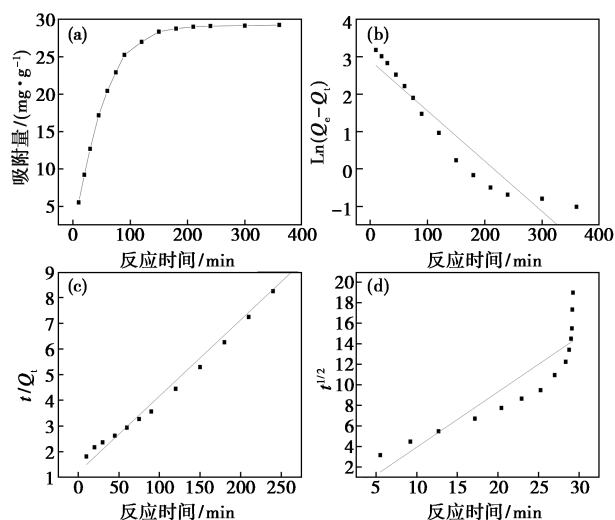


图 7 反应时间对吸附量的影响(a)、准一级动力学模型拟合图(b)、准二级动力学模型拟合图(c)和颗粒内扩散动力学模型拟合图(d)

表 1 动力学模型拟合参数

动力学模型	参数	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
准一级动力学模型	$K_1 = 0.01346$	18.2	0.89866
准二级动力学模型	$K_2 = 0.00307$	30.3	0.99209
颗粒内扩散动力学模型	$K_p = 1.85935$	—	0.79038

2.4 等温吸附行为分析

在 25°C 条件下,分别对初始浓度为 25 mg/L 、 50 mg/L 、 100 mg/L 、 150 mg/L 、 200 mg/L 和 250 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液进行静态吸附实验,结果见图 8(a),该图表示了吸附达到平衡时溶液中 Pb^{2+} 残留浓度和平衡吸附量之间的关系。由图可见,在初始 Pb^{2+} 浓度较低时,随着初始 Pb^{2+} 浓度的增加,水凝胶对 Pb^{2+} 平衡吸附量迅速增大;而当 Pb^{2+} 初始浓度超过 100 mg/L 时,平衡吸附量逐渐趋于稳定,最终在 53.2 mg/g 左右。

为分析水凝胶对 Pb^{2+} 的吸附过程,对上述实验结果进行 Langmuir[式(4)]以及 Freundlich[式(5)]等温线拟合^[18],结果见图 8(b—c)和表 2。

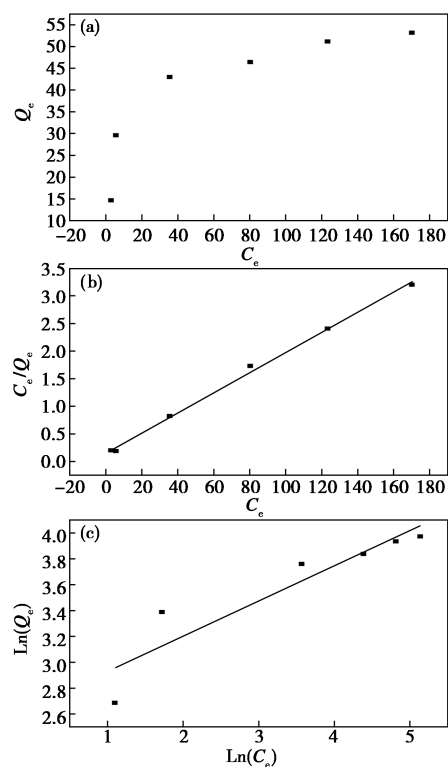


图 8 $\text{CMC}_4\text{-AM}$ 等温吸附模型图(a)、Langmuir 等温拟合图(b)和 Freundlich 等温拟合图(c)

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (4)$$

$$\ln Q_e = \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e + \ln K_L \quad (5)$$

式中, C_e 为吸附平衡时残留 Pb^{2+} 溶度, mg/L ; Q_e 为平衡时水凝胶对 Pb^{2+} 吸附量, mg/g ; Q_m 为理论最大吸附量, mg/g ; 其余均为方程参数。

由图 8(b—c)和表 2 可见,Langmuir 方程与实验数据拟合结果非常好,线性相关系数 R^2 为 0.99659;并且由该方程所得到的最大吸附量为

54.9 mg/g, 也与实验结果 53.2 mg/g 相近, 这表明 $\text{CMC}_4\text{-AM-MBA}$ 水凝胶对 Pb^{2+} 的吸附过程是单分子层化学吸附, 主要通过羧酸基团与 Pb^{2+} 的配位反应实现吸附作用。

表 2 $\text{CMC}_4\text{-AM}$ 等温方程拟合参数

金属离子	Langmuir 等温式			Freundlich 等温式		
	K_L	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	n	K_F	R^2
Pb^{2+}	0.11814	54.9	0.99659	3.67593	14.26002	0.82770

3 结论

以不同量的 CMC 为主体, AM 为单体, MBA 为交联剂, 通过自由基聚合反应制成水凝胶, 并研究了其对 Pb^{2+} 的吸附效果, 结论如下。

(1) 随着水凝胶中初始 CMC 含量的增加, 其对水中 Pb^{2+} 的吸附去除效果也提高; 当溶液中 $\text{CMC}_4\text{-AM}$ 水凝胶含量为 1.5 g/L 时, 可以达到最好的 Pb^{2+} 去除效果, 为 88.8%。

(2) 考察了 pH、温度、盐分对 $\text{CMC}_4\text{-AM}$ 水凝胶吸附效果的影响, 发现在一定范围内, pH 越高、温度越低、盐含量越少, 其对 Pb^{2+} 的去除效果越好。

(3) 吸附动力学实验结果表明, $\text{CMC}_4\text{-AM}$ 水凝胶对 Pb^{2+} 的吸附在 240 min 达到平衡, 吸附过程符合准二级动力学方程, 吸附速率主要受化学吸附所控制。

(4) 等温吸附实验结果表明, $\text{CMC}_4\text{-AM}$ 水凝胶的 Pb^{2+} 吸附容量为 53.2 mg/g, 吸附过程符合 Langmuir 方程, 为单分子层吸附。

参考文献

- [1] 张玲. 水体重金属污染的现状及生态效应[J]. 江西化工, 2017(3): 138-139.
- [2] 胡静. 饮用水源突发性铅污染应急工艺的研究[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2013, 30(6): 48-52.
- [3] 唐玉东. 浅谈水体中重金属危害及检测方法[J]. 农村经济与科技, 2016, 27(23): 64-65.
- [4] 牛耀岚, 吴曼菲, 胡湛波. 吸附法处理水体重金属污染的研究进展[J]. 华北水利水电大学学报(自然科学版), 2019, 40(2): 46-51.

- [5] 张帆, 贺盛福, 彭志远, 等. 处理含铅废水的现状与研究进展[J]. 化学通报, 2015, 78(5): 421-426, 437.
- [6] 崔海波. 重金属离子铅废水的处理研究进展[J]. 西部皮革, 2016, 38(2): 13.
- [7] Kandile Nadia G, Nasr Abir S. New hydrogels based on modified chitosan as metal biosorbent agents[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 64: 328-333.
- [8] 熊星滢, 蒲生彦, 马慧, 等. 水凝胶吸附法去除水中重金属离子研究综述[J]. 工业水处理, 2016, 36(5): 1-4, 9.
- [9] 史艳茹, 李奇, 王丽, 等. 三维网络水凝胶在重金属和染料吸附方面的研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(10): 2294-2303.
- [10] Zhou Yiming, Fu Shiyu, Zhang Liangliang, et al. Use of carboxylated cellulose nanofibrils-filled magnetic chitosan hydrogel beads as adsorbents for $\text{Pb}(\text{II})$ [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 101: 75-82.
- [11] Wang Fudong, Li Jin, Su Yuan, et al. Adsorption and recycling of $\text{Cd}(\text{II})$ from wastewater using straw cellulose hydrogel beads[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 80: 361-369.
- [12] 曾建, 李昱, 李锦荣, 等. 蔗渣纤维素/羧甲基纤维素钠复合水凝胶的制备与性能研究[J]. 纤维素科学与技术, 2019(4): 1-6.
- [13] 林丹, 赵斌, 巩莉. 羧甲基纤维素/壳聚糖/丙烯酸水凝胶对亚甲基蓝染料吸附性能的研究[J]. 企业技术开发, 2016, 35(15): 174-176.
- [14] Varaprasad Kokkarachedu, Jayaramudu Tippabattini, Sadiku Emmanuel Rotimi. Removal of dye by carboxymethyl cellulose, acrylamide and graphene oxide via a free radical polymerization process[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 164: 186-194.
- [15] 魏佳, 颜鲁春, 王晓兵, 等. TiO_2 /壳聚糖水凝胶膜对亚甲基蓝的吸附热力学研究[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(10): 165-166.
- [16] Moradi M, Aghaie K, Zare M, et al. The study of adsorption characteristics Cu^{2+} and Pb^{2+} ions onto PHEMA and P(MMA-HEMA) surfaces from aqueous single solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2): 673-679.
- [17] Bhattacharyya K G, Sharma A. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (azadirachta indica) leaf powder[J]. Dyes and Pigments, 2004, 65(1): 51-59.
- [18] Febrianto J, Kosasih A N, Sunarso J, et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 162(2): 616-645.