

CMC-g-PAA/AM/ATP 水凝胶对水体中 Cd(II) 的吸附性能及机理研究

邓红梅¹ 张紫君^{1,2} 许楠^{2,†}

1. 广州大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 北京大学深圳研究生院环境与能源学院, 深圳 518055;

† 通信作者, E-mail: xunan@szpku.edu.cn

摘要 在凹凸棒黏土(ATP)的存在下,以羧甲基纤维素(CMC)为主链,过硫酸铵(APS)作为引发剂,以 N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)作交联剂,与丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)进行接枝共聚,合成羧甲基纤维素-接枝-聚丙烯酸/丙烯酰胺/凹凸棒黏土(CMC-g-PAA/AM/ATP)复合水凝胶。采用该种材料吸附去除水体中的 Cd(II),考察溶液初始 pH、金属离子浓度、反应时间、反应温度、吸附剂投加量等因素对吸附反应的影响,并借助傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和 X 射线光电子能谱(XPS)探究吸附机理。结果表明,初始 pH 范围在 4.0~8.0 内吸附效果佳,吸附反应在 40 分钟内达到平衡,整个吸附过程更符合准二级动力学模型,吸附过程中放热。CMC-g-PAA/AM/ATP 可以快速、有效地去除水溶液中的 Cd(II),吸附机理包括静电作用、络合作用和离子交换作用。

关键词 CMC-g-PAA/AM/ATP; Cd(II); 吸附; 机理

中图分类号 X522

Studies on Removal and Mechanisms of Cd(II) Ions from Aqueous Solution Using CMC-g-PAA/AM/ATP

DENG Hongmei¹, ZHANG Zijun^{1,2}, XU Nan^{2,†}

1. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006;

2. School of Environment and Energy, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055;

† Corresponding author, E-mail: xunan@szpku.edu.cn

Abstract In presence of the attapulgite, the absorbent carboxymethyl cellulose-g-poly(acrylic acid)/acrylamide /attapulgite (CMC-g-PAA/AM/ATP) was synthesized by solution grafting copolymerization of carboxymethyl cellulose, acrylic acid and acrylic amide with ammonium peroxydisulphate as an initiator and MBA as crosslink agent. CMC-g-PAA/AM/ATP was applied in the Cd(II) adsorption from aqueous solution. The influences of pH, initial Cd(II) concentration, reaction time, temperature and dosage on the adsorption were investigated. The adsorption capacity reached a high level when pH was in the range of 4.0–8.0. The reaction reached equilibrium within 40 min and the adsorption kinetics was better described by pseudo-second order equation. The reaction was an exothermic process. The as-prepared and Cd-loaded CMC-g-PAA/AM/ATP were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to identify the structure of the adsorbents, and verify the removal mechanisms. CMC-g-PAA/AM/ATP proved to be a promising candidate for the fast removal of Cd(II) from aqueous solution. The Cd(II) removal mechanisms by CMC-g-PAA/AM/ATP include electrostatic interaction, chelation and ion exchange.

Key words CMC-g-PAA/ATP; Cd(II); adsorption; mechanisms

现代社会经济飞速发展,产生大量的生活污水、工业废水以及固体废弃物的渗滤液,这些废水通常含有众多的重金属离子,进入水体中难以降解,并具有生物积累性,极易通过食物链富集,威胁人类健康。镉(Cd)是生物毒性最强的重金属元素之一,各种化学形态存在的Cd通过废水、废气及废渣进入环境或者生态系统后,会发生迁移、转化和积累,不仅造成严重的污染,也威胁着饮用水安全。因此,世界自然基金会的《环境中具有生殖和内分泌干扰作用的化学物质清单》将其与Pb、Hg一起列为仅有的3种金属类内分泌干扰物,美国环保总署和日本环境厅也分别将Cd列为疑似内分泌干扰物^[1]。目前常用的去除水体中Cd(II)的方法有化学沉淀法^[2]、吸附法^[3]、离子交换法^[4]、生物法^[5]等。化学沉淀法因沉淀难于处理而造成二次污染,离子交换法因处理成本昂贵而使其推广受到限制,吸附法因其工艺简单、成本低、去除效果好而颇受青睐。

水凝胶是一种经适度交联而具有三维网络结构的新型功能高分子材料,含有大量的如羟基、羧基、磺酸基、酰胺基等多种活性基团,它们可通过配位作用、离子交换作用等与重金属结合^[6]。由于水凝胶合成成本低廉,吸附性能好,可循环利用,因此在水处理领域的研究愈来愈多^[7-8],已经公认为是一种有发展潜力的,从工业废水和自然水体中富集、分离和回收重金属的新材料。羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose, CMC)是一种含有羧甲基取代基的天然纤维素衍生物,其成本低廉、来源广泛,无毒且抗盐性强^[9]。CMC分子量不大,其黏度、强度和吸水性受到一定限制。然而,CMC分子链上丰富的羧基和羟基使其易于进行接枝改性,形成不溶于水的水凝胶,性能得以改善和提高。并且,CMC接枝型水凝胶具有良好的生物降解性,是一种环境友好型高分子材料^[10]。凹凸棒黏土(attapulgite, ATP)是一种天然富含镁铝的硅酸盐矿物,其表面含有大量的—OH和Si—O等活性基团,选用其做基体水凝胶的接枝材料,既能改善其性能,又能降低成本^[11]。近年来,用化学引发、辐射引发等技术合成纤维素基水凝胶并将其用于超水材料及染料和重金属废水处理的研究较多,但对于吸附去除重金属离子的机理研究报道却较少^[12]。

本文在ATP的存在下,以CMC为主链,选用过硫酸铵(ammonium peroxodisulphate, APS)作为引

发剂,以N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)作交联剂,与丙烯酸(acrylic acid, AA)和丙烯酰胺(acrylic amide, AM)进行接枝共聚,合成羧甲基纤维素-接枝-聚丙烯酸/丙烯酰胺/凹凸棒黏土(CMC-g-PAA/AM/ATP)复合水凝胶材料,考察其对Cd(II)的吸附性能及脱附再生行为,并借助傅里叶转换红外光谱(FT-IR)以及X射线光电子能谱(XPS)对吸附机理进行探究。本文的结果对开发高性能水凝胶材料的合成方法,研究吸附过程的化学本质和参与吸附作用的化学功能团具有重要的科学意义。

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂

羧甲基纤维素(CMC): 国药集团化学试剂公司,化学纯;丙烯酸(AA): C. P, 上海五联化学试剂厂,化学纯,使用前经减压蒸馏;丙烯酰胺(AM): 上海化学试剂公司,分析纯;过硫酸铵(APS): 上海化学试剂公司,分析纯,使用前使用蒸馏水重结晶;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA): 上海化学试剂公司,化学纯,直接使用;天然凹凸棒石(ATP): 工业级,江苏盱眙奥特邦矿物有限公司,经碾碎,过320目。所用试剂HCl, NaOH, HNO₃, CH₃COOH和Cd(NO₃)₂均为分析纯,购自中国广州化学试剂厂,实验室用水为超纯水。

实验仪器有AA6800原子吸收分光光度计(日本)、Phs-3C赛多利斯酸度计、TDL-5-A冷冻离心机、81-2型恒温磁力搅拌器、BT125D电子分析天平、ZHWY-100B经典型多振幅轨道摇床、JSM-7001F型扫描电子显微镜、Nicolet Nexus型红外光谱分析仪(KBr压片)以及Kratos ASIS-HS型X射线电子能谱仪。

1.2 CMC-g-PAA/AM/ATP的制备

在装有搅拌棒、回流冷凝管、温度计和N₂管的250 mL四口烧瓶中,加入0.72 g CMC,搅拌至完全溶解,然后加入7.2 g AA(中和度为70%)和0.95 g AM,同时加入0.0296 g交联剂MBA,搅拌使之完全溶解后,再加入3.0 g ATP。通入N₂30分钟后开始升温,到40℃时加入APS引发剂0.0956 g,在80℃维持3小时后,产物用蒸馏水洗涤,然后在70℃烘干后,粉碎,过40~80目筛,备用。

1.3 去除Cd(II)的静态吸附实验

取一定初始质量浓度的Cd(II)溶液20 mL置

于 50 mL 离心管内,通过滴加稀 HCl 和稀 NaOH 调节 pH 值,加入一定量的 CMC-g-PAA/AM/ATP 后放入恒温振荡器中,调节反应温度,转速 250 rpm。振荡结束后,通过 0.45 μm 微孔滤膜过滤分离得上清液,用火焰原子吸收光谱(FAAS)测定 Cd(II)浓度。根据实验设计,在保持其他反应条件不变的情况下,改变其中一个条件进行批实验。具体实验参数如表 1 所示。

脱附实验使用的脱附剂为 0.1 mol/L 的 HNO_3 和 CH_3COOH 溶液。将吸附 Cd(II)后的吸附剂烘干,重新装入盛有 20 mL 酸液的离心管中,室温下振荡脱附 4 小时,结束后测定溶液中 Cd(II)的浓度,计算脱附量与脱附率。

1.4 数据分析

吸附达到平衡时,CMC-g-PAA/AM/ATP 对 Cd(II)的吸附量 $q_e(\text{mg/g})$ 以及去除率(Ads%)的计算公式为

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m,$$

$$\text{Ads}\% = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100,$$

式中, q_e 表示平衡时单位吸附剂吸附溶液中重金属的量(mg/g), C_0 表示初始溶液中重金属离子的浓度(mg/L), C_e 表示平衡时溶液中重金属离子的浓度(mg/L), V 表示溶液体积(L); m 表示吸附剂用量(g)。

脱附率(%)的计算公式为

$$\text{脱附率} = \text{吸附容量}/\text{脱附容量} \times 100。$$

所有检测的数据都重复 3 次,所有处理均独立重复 3 次,以平均值作为测定结果。

2 结果与讨论

2.1 溶液初始 pH 对吸附的影响

重金属溶液的初始 pH 是吸附过程中一个重要的影响因素,考虑到 Cd(II)的水解和沉淀作用,在 pH 为 2~8 的范围内进行研究。CMC-g-PAA/AM/ATP 对不同 pH 值溶液中 Cd(II)的吸附结果如图 1

所示。

从图 1 可以看出,在 pH 为 2 时,CMC-g-PAA/AM/ATP 对 Cd(II)的吸附量非常小;当 pH 值逐渐增加至 4 时,吸附量随之迅速增大;当 pH 继续增大至 8 时,CMC-g-PAA/AM/ATP 对 Cd(II)吸附量的变化趋于平缓,逐渐达到平衡状态。这可能是因为,低 pH 值时,吸附剂中的一 NH_2 的质子化作用非常明显,形成大量 $-\text{NH}_3^+$,与 Cd^{2+} 之间产生静电斥力,减少了可吸附金属离子的结合位点。此外,大量的羧酸基团被质子化,并且参与分子间的氢键形成,这就意味着一些结合位点被氢原子占据,导致 CMC-g-PAA/AM/ATP 的吸附能力降低。随着 pH 值的逐渐增大,一 NH_2 的质子化作用减小,更多的一 NH_2 可能与金属离子发生络合作用,使得吸附率逐渐增大^[13]。此外,较高的 pH 值条件下,一 COOH 可电离产生 $-\text{COO}^-$,与金属离子之间产生静电引力,使得吸附量增加;并且,一 COOH 还可能直接与二价金属离子产生离子交换作用^[14]。因此可以推断,CMC-g-PAA/AM/ATP 对 Cd(II)的吸附机理可能包括静电作用、络合作用和离子交换作用,具体过程如下:

一 NH_2 的质子化作用: $\text{R}-\text{NH}_2 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{R}-\text{NH}_3^+$,

Cd^{2+} 与一 NH_2 的络合作用: $\text{R}-\text{NH}_2 + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{R}-\text{NH}_2\text{Cd}^{2+}$;

一 COOH 的电离: $\text{R}-\text{COOH} \leftrightarrow \text{R}-\text{COO}^- + \text{H}^+$;

Cd^{2+} 与一 COO^- 的络合作用: $\text{R}-\text{COO}^- + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{R}-\text{COO}^- \text{Cd}^{2+}$;

一 COOH 与 Cd^{2+} 的离子交换作用: $\text{R}-\text{COOH} + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{R}-\text{COO}^- \text{Cd}^{2+} + \text{H}^+$ 。

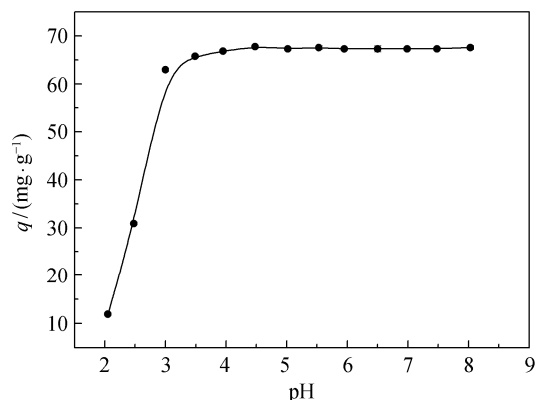


图 1 溶液初始 pH 对 CMC-g-PAA/AM/ATP 吸附 Cd(II)的影响

Fig. 1 Effect of initial pH on the sorption of Cd(II) onto CMC-g-PAA/AM/ATP

表 1 CMC-g-PAA/AM/ATP 吸附 Cd(II)批实验参数
Table 1 Parameters of batch test for Cd(II) adsorption onto CMC-g-PAA/AM/ATP

批次	投加量/mg	反应温度/K	溶液初始 pH 值	初始 Cd(II)质量浓度 $C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
1	15	303	2~8	50
2	5, 15, 25	303	6	50
3	10	288, 303, 318	6	10~1000

2.2 吸附动力学

为探究这种复合水凝胶材料对 Cd(II) 的吸附速率, 对其进行吸附动力学实验。图 2 显示 3 种不同吸附剂用量(5, 15 和 25 mg)下, 不同反应时间点吸附容量和吸附去除率的变化。从图 2 可以看出, 吸附反应的前 10 分钟, CMC-g-PAA/AM/ATP 对 Cd(II) 的吸附容量急速增加, 反应速率非常快。当吸附剂用量较大时(15, 25 mg), 吸附反应在 20 分钟内达到平衡, 吸附剂用量较小时(5 mg), 吸附速率显得稍慢些, 但也在 40 分钟内达到平衡。从吸附容量的变化来看, 随着吸附剂用量的增加, 单位吸附剂上的 Cd(II) 吸附容量逐渐降低, 这主要是由于吸附位点不饱和引起的。投加量为 5, 15 和 25 mg 时对应的最大吸附去除率分别为 96.55%, 98.45% 和 98.47%。这是因为更多的吸附剂意味着更大的吸附表面以及更多的有效吸附位点, 而当吸附剂用量达到一定水平时, 吸附剂与吸附质之间达到平衡, 吸附位点饱和, 去除率不再增加。

采用准一级和准二级吸附动力学模型对实验结果进行拟合, 方程如下:

准一级方程: $\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$,

准二级方程: $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$,

其中, k_1 (min^{-1}) 和 k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$) 是吸附速率常数, q_t 是 t 时间的吸附量 (mg/g), q_e 是平衡吸附容量 (mg/g)。

表 2 列出 CMC-g-PAA/AM/ATP 吸附 Cd(II) 动力学准一级和准二级模型参数。可以看出, 二者都可以很好地拟合吸附过程, 但准二级动力学的相关性更大, 比准一级模型更优越。此外, 准二级动力学模型计算得到的最大吸附容量值与实验测定值非常接近, 而准一级动力学的计算值与真实值差别很大, 因此准二级能够真实准确的拟合吸附容量随时间的变化趋势。化学键的形成是影响准二级动力学吸附作用的主要因素, 这种结果也说明吸附速率是被化学吸附所控制的, 不受物质传输步骤的控制。

2.3 等温吸附曲线

3 种温度(288, 303 和 318 K)下 CMC-g-PAA/AM/ATP 对不同初始浓度 Cd(II) 的吸附等温线如图 3 所示。从图 3 可以看出, 在整个研究浓度范围内, CMC-g-PAA/AM/ATP 对 Cd(II) 的吸附都随着初始浓度的增大而增大, 甚至当 Cd(II) 初始浓度达到 1000 mg/L 时, 吸附才慢慢接近平衡。Cd(II) 的吸附容量随着反应温度的升高而降低, 说明吸附过程中放热, 温度过高会影响吸附反应的进行。为了

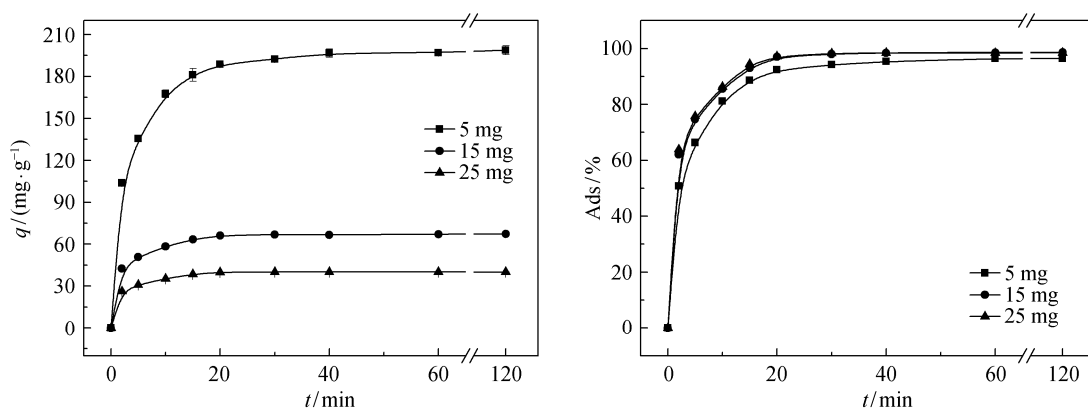


图 2 不同吸附剂用量下反应时间对 CMC-g-PAA/AM/ATP 吸附 Cd(II) 的影响

Fig. 2 Effect of contact time on the sorption of Cd(II) onto CMC-g-PAA/AM/ATP at different dosage

表 2 不同吸附剂用量下 CMC-g-PAA/AM/ATP 吸附 Cd(II) 的动力学参数

Table 2 Constants and correlation coefficients of the two kinetic models for Cd(II) adsorption onto CMC-g-PAA/AM/ATP composites at different dosage

剂量/mg	$q_{\text{exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	$q_{1,\text{cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	r_1^2	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{2,\text{cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	r_2^2
5	195.98	0.119	101.37	0.979	0.0021	208.33	0.999
15	67.22	0.182	44.04	0.988	0.0080	70.92	0.999
25	40.15	0.312	63.51	0.925	0.0148	42.37	0.999

说明: q_{exp} , $q_{1,\text{cal}}$ 和 $q_{2,\text{cal}}$ 分别表示实验测定的吸附容量、准一级动力学方程计算的吸附容量和准二级动力学方程计算的吸附容量。

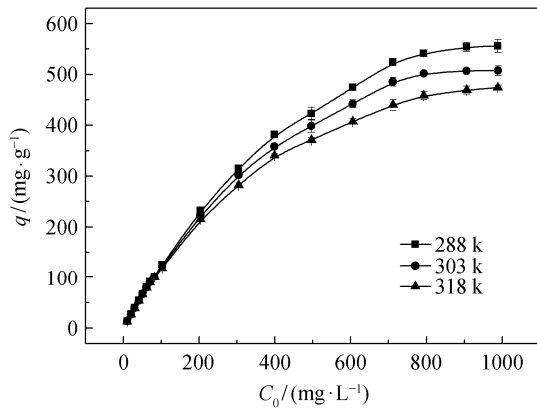


图 3 不同温度下 CMC-g-PAA/AM/ATP 吸附 Cd(II) 的热力学曲线

Fig. 3 Isotherms of Cd(II) sorption onto CMC-g-PAA/AM/ATP at different temperatures

更好地解释上述趋势, 采用 Langmuir 型和 Freundlich 型吸附等温线对实验结果进行拟合, 各参数的计算结果见表 3。

Langmuir 方程属于理论推导公式:

$$q_e = q_m k_L C_e / (1 + k_L C_e),$$

式中, q_e 是平衡吸附容量(mg/g); q_m 为理论单层最大吸附容量(mg/g); C_e 为平衡时溶液中重金属离子的浓度(mg/L); k_L 为 Langmuir 吸附特征常数(L/g), 是表征吸附剂与吸附质之间亲和力的一个参数, 其值越大, 吸附亲和力越大^[15]。

Freundlich 模型一般应用在不均匀表面发生的多分子层吸附和非理想吸附中, 吸附剂表面的被吸附分子存在吸附热分布不均匀的相互反应, 属于纯经验公式:

$$q_e = k_F C_e^{1/n},$$

式中, k_F 表示吸附能力(mg/g), 其值越大, 吸附能力越强; n 是与吸附强度和吸附剂表面不均匀性有关的常数, 值越大, 吸附能力越大。

相关系数的计算结果表明, CMC-g-PAA/AM/ATP 吸附 Cd(II) 更符合 Langmuir 模型, 但两种模型的拟合结果相关性差别不大, 说明 CMC-g-PAA/AM/ATP 吸附 Cd(II) 更倾向于 Langmuir 单分子层吸附, 这可能是因为 CMC-g-PAA/AM/ATP 中的一COO⁻基团与 Cd²⁺之间的静电引力作用, 以及—NH₂基团与 Cd²⁺之间的络合作用更强烈。 k_L 的计算结果均在 0~1 之间, 说明 CMC-g-PAA/AM/ATP 对 Cd(II) 的吸附过程为优惠吸附^[16]。

2.4 脱附再生实验

采用 CH₃COOH 的吸附-脱附实验进行一遍, 采用 HNO₃ 的吸附-脱附实验重复进行三遍, 结果见图 4。CH₃COOH 溶液的脱附效果远不及 HNO₃, HNO₃ 洗脱 CMC-g-PAA/AM/ATP 上的 Cd(II) 的一次脱附率为 94.6%; CH₃COOH 洗脱 Cd(II) 的一次脱附率仅为 15.9%。这可能是因为 HNO₃ 的酸性强, 产生大量的 H⁺, 可以将与羧基离子交换和氨基络合的金属离子脱附下来。从图 4 还可以看出, 采用 HNO₃ 对水凝胶材料进行再生实验, 对比第一次与第三次的吸附结果, CMC-g-PAA/AM/ATP 对 Cd(II) 的吸附容量从 67.3 mg/g 降低至 59.7mg/g, 降低

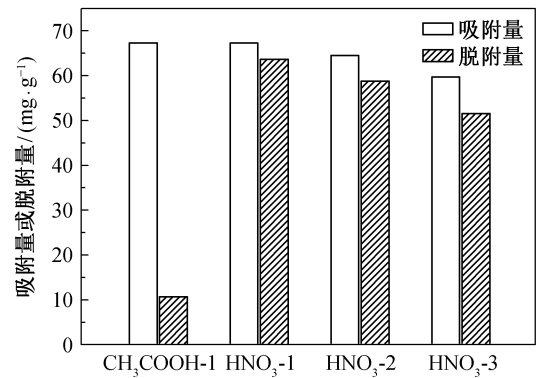


图 4 CMC-g-PAA/AM/ATP 对 Cd(II) 的脱附再生实验

Fig. 4 Desorption and reuse of CMC-g-PAA/AM/ATP for Cd(II)

表 3 不同温度下 CMC-g-PAA/AM/ATP 吸附 Cd(II) 的 Langmuir 和 Freundlich 模型参数

Table 3 Langmuir and Freundlich isotherm constants and correlation coefficients for Cd(II) sorption onto CMC-g-PAA/AM/ATP at different temperatures

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$q_{max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	r^2	$k_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	n	r^2
288	555.56	0.039	0.989	61.99	2.71	0.987
303	526.32	0.045	0.990	56.36	2.72	0.985
318	479.19	0.054	0.989	49.99	2.70	0.978

11.3%。可以看出,经过三次脱附再生实验的复合水凝胶材料对 Cd(II)仍具有较好的吸附性能。然而,经过再生后的水凝胶强度有一定程度的降低,开始分解为细小的颗粒,因此,不宜再进一步重复利用。

2.5 FT-IR 表征

图 5 是 CMC-g-PAA/AM/ATP 吸附 Cd(II)的红外光谱图。可以看出,吸附前在 3392 和 3200 cm^{-1} 附近有酰胺吸收峰,以及 CMC 和 AM 的 N—H, —OH 特征吸收峰,在 2947 cm^{-1} 处的吸收峰为亚甲基的伸缩振动峰,在 1670 和 1560 cm^{-1} 处出现 —CONH₂ 中羰基特征吸收峰,此特征峰是酰胺基和羧基相互作用的结果^[17],在 1450 cm^{-1} 处出现 —COONa 的特征吸收峰,1402 cm^{-1} 处为羟基(面内)吸收峰。由此可知,AA, AM 与 CMC 大分子链发生了聚合,所用原料的特征吸收峰在产物的红外光谱上均有体现,制得的产物接枝聚合效果良好。在 1025 cm^{-1} 处出现的特征峰可归因为 ATP 中 Si—O—Si 键的存在。这说明 ATP 的羟基并未完全发生共聚反应,过量的部分以物理填充的方式存在复合材料中^[18]。CMC-g-PAA/AM/ATP 吸附 Cd(II)之后的红外谱图发生以下变化:—NH₂ 和—OH 振动引起的宽峰变宽,强度变弱,并向高频移动(3423 cm^{-1}); 1670 cm^{-1} 处—COOH 基团中的 C=O 振动强峰明显减弱; 1560 cm^{-1} 处的 C=O 谱峰变弱。这些吸附 Cd(II)后的红外谱图的变化表明—NH₂, —OH 和—COOH 官能团都参与了吸附反应,由此可以推断络合作用在 CMC-g-PAA/AM/ATP 吸附 Cd(II)的过程中占重要部分。下面采用 XPS 分析复合材料的元素组成和形态,进一步验证该反应

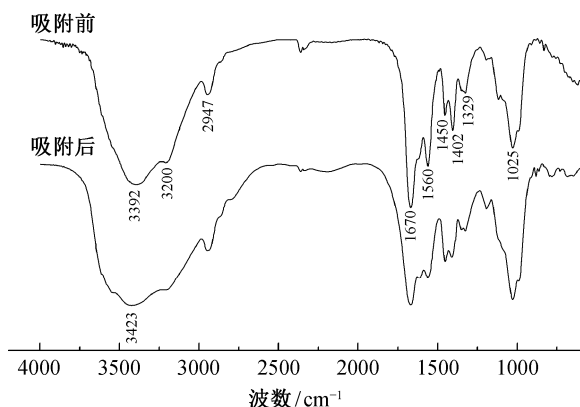


图 5 CMC-g-PAA/AM/ATP 的红外光谱图

Fig. 5 FT-IR images of CMC-g-PAA/AM/ATP

机理。

2.6 XPS 表征

XPS 分析有助于判断特定元素的存在以及元素的价态,图 6 是 CMC-g-PAA/AM/ATP 吸附 Cd(II)前后的全扫描 XPS 图以及 C 1s 和 O 1s 的 XPS 分峰谱图。从图 6(b1)中可以看出, C 1s 峰被分为 4 个结合能值不同的峰,分别归属为 C=O, C—N, C—O 和 C—C 键,而 C=O 和 C—N 键又分别来自于羰基和氨基。图 6(c1)显示, O 1s 峰被分为两个不同结合能值的峰,分别归属为 C=O, C—O 和 —OH 键。吸附 Cd(II)后的全扫描图可以看出,吸附反应后 Cd 的特征峰为 405.5 eV,说明 Cd 吸附在材料表面。由于 Cd 含量较少,同时与 N 的特征峰值接近,二者能谱扫描可能存在重叠部分,所以特征峰并不明显。N 的电子结合能从吸附前的 399.4 eV 升高至 399.8 eV。与 N 相关的基团的电子结合能中, —NH₂ > —NH₂M²⁺ > —NH⁺, 这是因为 N 的外层电子偏移,使得 N 价态升高,进而引起 N 的电子结合能升高^[19]。这说明 CMC-g-PAA/AM/ATP 中的 N 与 Cd 通过络合作用相结合, N 与 Cd²⁺共用一对电子, N 的电子云密度降低,结合能值升高。CMC-g-PAA/AM/ATP 中 C=O, C—N, C—O 和 C—C 的结合能值从 287.8, 285.8, 284.6 和 284.3 eV 分别变为 288.0, 285.8, 284.9 和 284.0 eV, C=O 和 C—O 的结合能值升高。这可能也是由于 O 原子和 N 原子向 Cd²⁺提供电子对,从而使得邻近的 C 原子周围电子密度降低,说明羰基和氨基参与了吸附过程。CMC-g-PAA/AM/ATP 吸附 Cd(II)之后的 O 1s 仍分为两个峰,未见新的峰型,说明 O 与 Cd²⁺之间不存在共用电子,即不存在络合作用。然而吸附后, C=O 峰与 C—O 峰的峰面积比有所下降,可能是离子交换作用引起的。

结合上述分析, CMC-g-PAA/AM/ATP 吸附 Cd(II)的吸附机理包括静电作用, —NH₂(或 —NH⁺)、—OH 与 Cd²⁺之间的络合作用,以及 —COOH 与 Cd²⁺之间的离子交换作用。

3 结论

CMC-g-PAA/AM/ATP 能够高效快速地去除水体中的 Cd(II)。溶液初始 pH 值对反应的影响较大,初始 pH 在 4.0~8.0 范围内吸附效果佳。吸附反应在 40 分钟内达到平衡,整个吸附过程更符合准二级动力学模型。与 Freundlich 模型相比, Langmuir

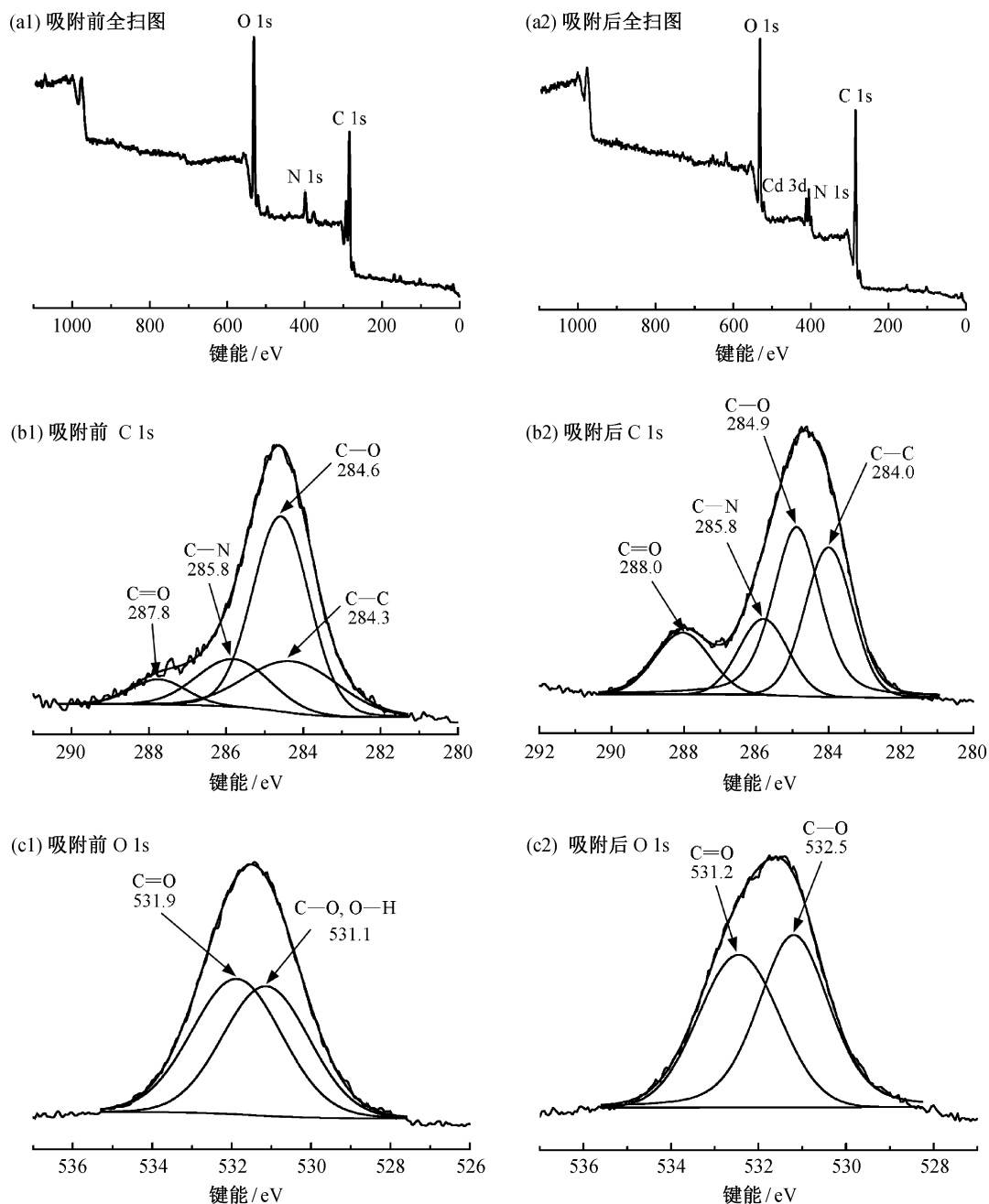


图 6 CMC-g-PAA/AM/ATP 的 XPS 谱图
Fig. 6 XPS images of CMC-g-PAA/AM/ATP

模型能够更好地拟合吸附过程。吸附过程放热,随着温度升高,去除率降低。三次脱附再生实验结果显示,CMC-g-PAA/AM/ATP 对 Cd(II)始终保持较好的吸附性能。红外谱图的变化和 XPS 表征结果分析得出 CMC-g-PAA/AM/ATP 吸附 Cd(II)的吸附机理包括静电作用, -NH_2 或 -NH^+ , -OH 与 Cd^{2+} 之间的络合作用,以及 -COOH 与 Cd^{2+} 之间的

离子交换作用。综合考虑其制备工艺、耐酸碱、优越的吸附和再生能力,CMC-g-PAA/AM/ATP 是去除水体中 Cd(II)的理想材料。

参考文献

- [1] 黄鑫,高乃云,张巧丽. 改性活性炭对镉的吸附研究. 同济大学学报, 2008, 36(4): 508-513

- [2] 郭燕妮, 方增坤, 胡杰华, 等. 化学沉淀法处理含重金属废水的研究进展. 工业水处理, 2011, 31(12): 9-13
- [3] Hardiljeet K, Boparai, Joseph, M, et al. Cadmium (Cd^{2+}) removal by nano zerovalent iron: surface analysis, effects of solution chemistry and surface complexation modeling. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(9): 6210-6221
- [4] 李孟璐, 胡书红, 崔跃男. 离子交换法的发展趋势及应用. 广东化工, 2014, 14(41): 112
- [5] 王璞, 闵小波, 柴立元. 含镉废水处理现状及其生物处理技术的进展. 工业安全与环保, 2006, 32(8): 14-20
- [6] El-Hag A A, Shawky H A, El-Rehim H A A, et al. Synthesis and characterization of PVP/AAC copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution. European Polymer Journal, 2003, 39(12): 2337-2344
- [7] Alexandre T P, Laurence A B, Lauro T K, et al. Efficiency of hydrogels based on natural polysaccharides in the removal of Cd^{2+} ions from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(1): 68-76
- [8] Pekel N, Güven O. Separation of heavy metal ions by complexation on poly (*N*-vinyl imidazole) hydrogels. Polymer Bulletin, 2004, 51(4): 307-314
- [9] 徐浩龙. 羧甲基纤维素接枝丙烯酸复合材料的制备及对 Cr(VI)的吸附研究. 科学技术与工程, 2012, 12(14): 3532-3536
- [10] 曹向宇, 李垒, 陈灏. 羧甲基纤维素/ Fe_3O_4 复合纳米磁性材料的制备、表征及吸附性能的研究. 化学学报, 2010, 68(15): 1461-1466
- [11] 张秀兰, 栗印环, 牛明改, 等. 沸石/羧甲基纤维素接枝丙烯酰胺复合型保水剂的制备. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2012, 25(4): 534-538
- [12] 曹春, 巨天珍, 陈兴鹏. CMC/P (AMPS-co-AA)水凝胶对 Pb(II)的吸附动力学及吸附机理研究. 环境化学, 2013, 32 (10): 1909-1916
- [13] Liu Y, Cao X, Hua R, et al. Selective adsorption of uranyl ion on ion-imprinted chitosan/PVA cross-linked hydrogel. Hydrometallurgy, 2010, 104(2): 150-155
- [14] Liu J, Ma Y, Xu T, et al. Preparation of zwitterionic hybrid polymer and its application for the removal of heavy metal ions from water. Journal of Hazardous Material, 2010, 178: 1021-1029
- [15] Dong X, Ma L Q, Li Y. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing. Journal of Hazardous Material, 2011, 190: 909-915
- [16] Wang Q, Zhang J P, Wang A Q. Preparation and characterization of a novel pH-sensitive chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgit/sodium alginate composite hydrogel bead for controlled release of diclofenac sodium. Carbohydrate Polymers, 2009, 78(4): 731-737
- [17] 苏文强, 杨磊, 朱明华. 羧甲基纤维素与丙烯酸的接枝共聚. 东北林业大学学报, 2004, 32(4): 58-61
- [18] 胡盛, 周红艳, 田大昕, 等. 凹凸棒石/聚丙烯酸高吸水复合材料的制备与表征. 化工新型材料, 2012, 40(7): 134-137
- [19] Li N, Bai R B. A novel amine-shielded surface cross-linking of chitosan hydrogel beads for enhanced metal adsorption performance. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(17): 6692-6670