



纤维素-氨基硫脲吸附材料的制备及其性能评价

谈学松, 范志磊, 张 勇

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院, 杭州 310018)

摘 要: 为获得对 Cu^{2+} 具有良好吸附性能的吸附材料, 采用戊二醛化学交联氨基硫脲并与竹浆纤维素进行反应, 制备纤维素-氨基硫脲吸附材料(Bamboo pulp cellulose-g-thiosemicarbazide, BPC-g-TSC)。利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、傅立叶红外吸收光谱(FT-IR)仪和有机元素分析仪对竹浆纤维素和BPC-g-TSC进行表征分析, 并研究了不同条件(pH值、接触时间、 Cu^{2+} 初始浓度等)对 Cu^{2+} 吸附性能的影响。结果表明: 纤维素被氨基硫脲成功修饰; BPC-g-TSC对 Cu^{2+} 的吸附最佳pH值为7, 在吸附4 h后基本达到吸附平衡, 平衡吸附量为51.40 mg/g; 吸附过程较好地符合准二级动力学模型和朗格缪尔等温吸附模型, 说明吸附过程主要是以单层的表面吸附和化学吸附为主, 理论最大吸附容量为121.95 mg/g。通过该研究可制备出一种对 Cu^{2+} 具有良好吸附性能的吸附材料, 在废水处理领域具有潜在的应用前景。

关键词: 纤维素; 氨基硫脲; 交联; 吸附; Cu^{2+}

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 03-0154-06

Preparation and performance evaluation of cellulose-g-thiosemicarbazide adsorption materials

TAN Xuesong, FAN Zhilei, ZHANG Yong

(Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to obtain adsorption materials with good adsorption property for Cu^{2+} , Bamboo pulp cellulose-g-thiosemicarbazide (BPC-g-TSC) was prepared by chemically cross-linking cellulose and thiosemicarbazide with glutaraldehyde. BPC-g-TSC was characterized by Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and organic elemental analyzer. The influence of different conditions (pH, contact time, the initial concentration of Cu^{2+} , etc.) on the adsorption of Cu^{2+} was further investigated. The results showed that cellulose was successfully modified by thiosemicarbazide, the optimum pH of BPC-g-TSC for Cu^{2+} adsorption was 7, and the adsorption equilibrium was basically reached after 4 h. The equilibrium adsorption capacity was 51.40 mg/g. The adsorption process was in good agreement with the Pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm model, which indicated that the adsorption process is mainly single-layer surface adsorption and chemical absorption. The theoretical maximum adsorption capacity is 121.95 mg/g. An adsorption material with good adsorption performance for Cu^{2+} can be prepared by this study, which has potential application prospects in the field of wastewater treatment.

Key words: cellulose; thiosemicarbazide; cross-linking; adsorption; Cu^{2+}

收稿日期: 2018-06-22 网络出版日期: 2018-09-04

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(61571002); 浙江省公益技术应用研究项目(2017C31034)

作者简介: 谈学松(1992-), 男, 湖北鄂州人, 硕士研究生, 主要从事生物基水处理材料方面的研究。

通信作者: 张 勇, E-mail: zhangyong@zstu.edu.cn

0 引言

近年来随着工业的快速发展,大量含重金属离子的废水不经处理直接排入土壤和江河当中,导致环境污染问题越来越严重^[1-2]。其中, Cu^{2+} 是目前废水中常见的重金属离子污染之一,含 Cu^{2+} 超标的废水进入水体会严重危害人体健康,如何治理工业废水中的重金属离子污染成为目前水处理研究领域的热点之一^[3]。在废水处理工艺中,最常见的几种方法主要有化学沉淀法、反渗透法、吸附法、离子交换法等^[4]。其中,吸附法因为其具有操作简单,吸附效率高和成本低等特点而成为当前广泛应用的方法^[5]。近年来,纤维素、壳聚糖等高分子由于具有非常良好的生物降解性能、自然界中蕴含丰富以及吸附性能好等特点,在吸附去除重金属离子方面得到了广泛关注^[6-7]。

纤维素是自然界中分布最为广泛的一种天然高分子多糖,是人类拥有的最宝贵的天然可再生资源,表面含有大量羟基基团、比表面积大,便于化学改性,因而在制备吸附材料方面具有广阔的应用前景^[8-11]。然而,天然纤维素结构中存在着大量氢键,降低了骨架中羟基的活性,使其自身吸附容量小。因此学者们通过对纤维素进行化学改性从而在纤维素骨架上引入对重金属离子具有选择性吸附能力的吸附基团,以此来增强纤维素对水体中金属离子的吸附能力^[12]。

与现有研究相比,本文缩减了将纤维素氧化处理后再与氨基硫脲反应的加工工序,通过以纸浆纤维素和氨基硫脲为原料,直接利用交联剂戊二醛经化学交联纸浆纤维素和氨基硫脲来制备纤维素-氨基硫脲吸附材料(Bamboo pulp cellulose-g-thiosemicarbazide, BPC-g-TSC),对其进行系统的分析和表征,并研究其对 Cu^{2+} 的吸附性能。在资源化利用纸浆纤维素的同时,期望制备得到一种对 Cu^{2+} 具有良好吸附效果的吸附材料。

1 实验

1.1 实验材料

毛竹浆板(贵州赤天化纸业股份有限公司),氨基硫脲(分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司),戊二醛(分析纯,杭州米克化工仪器有限公司),浓盐酸(分析纯,杭州米克化工仪器有限公司),硝酸铜(分析纯,杭州米克化工仪器有限公司),无水乙醇(分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司),去离子水(自制)。

1.2 实验方法

1.2.1 BPC-g-TSC 的制备

用剪刀将毛竹浆板剪碎,再利用微型植物粉碎机粉碎得到粒径 $120\text{ }\mu\text{m}$ 左右的竹浆纤维备用。取 1.00 g 纤维素放入 50 mL 去离子水中溶胀 24 h 得到溶胀纤维素溶液备用,将 1.00 g 氨基硫脲加入到 50 mL 去离子水中溶解,用盐酸调节溶液 pH 值为 6 后转移至 250 mL 圆底烧瓶中,放置在恒温磁力搅拌水浴锅中,调节反应温度在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,然后缓慢滴加 0.50 g 戊二醛溶液,反应 2 h 后加入纤维素溶液继续反应 4 h 得到交联产物。将反应产物抽滤后用无水乙醇和去离子水依次洗涤产物,直到溶液的 pH 值达到中性,最后在真空烘箱中干燥得到纤维素-氨基硫脲吸附材料(BPC-g-TSC)。

1.2.2 吸附实验

BPC-g-TSC作为吸附剂用于去除 Cu^{2+} ,将 0.02 g 吸附剂加入到 50 mL 的 100 mg/L Cu^{2+} 金属离子溶液中,使用稀盐酸溶液调节溶液的 pH 值。将混合物在恒温水浴振荡器中以 120 r/min 转速下振荡 12 h 以达到吸附平衡。吸附剂的吸附容量按照式(1)计算:

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

其中: q_e 为吸附剂的吸附容量, mg/g ; V 为水溶液体积, L ; C_0 为溶液中 Cu^{2+} 的初始质量浓度, mg/L ; C_e 为 Cu^{2+} 在溶液中达到吸附平衡时的质量浓度, mg/L ; m 为吸附剂的质量, g 。

1.3 测试与表征

1.3.1 材料基本性能表征

使用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi S-4800)来表征纤维素和吸附材料的表面形态变化;采用 Nicolet 5700 型傅立叶红外吸收光谱仪表征样品结构,设定测定波数范围为 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$;采用有机元素分析仪对样品元素进行定量分析。

1.3.2 吸附动力学测试

称量 0.02 g BPC-g-TSC 加入到 50 mL 含 Cu^{2+} (100 mg/L)的溶液中,在水浴振荡器中进行振荡,每隔一段时间取上清液 2 mL 并离心,用火焰原子吸收光谱法测定吸附后溶液中的离子浓度,计算吸附容量。

1.3.3 吸附等温线测试

用事先配置好的 1000 mg/L 的 Cu^{2+} 储存液配制成 $25\sim 200\text{ mg/L}$ 的溶液,在不同浓度的离子溶液中分别加入 0.02 g 吸附剂,振荡吸附,吸附平衡

后取上清液测量吸附后溶液中的离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 合成原料和 BPC-g-TSC 的表征分析

2.1.1 合成原料和 BPC-g-TSC 的扫描电镜分析

图 1 是竹浆纤维素和产物 BPC-g-TSC 的扫描电镜图,从图 1(a)可以看出,原始的竹浆纤维素呈单根棒状结构,表面较为平整光滑,而图 1(b)中的 BPC-g-TSC 形貌较竹浆纤维素有明显的变化,其表面变得粗糙且附着很多细小颗粒,增大了比表面积,为吸附提供了更多的吸附位点,有利于吸附的进行。

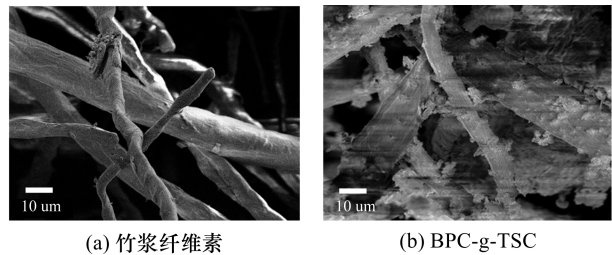


图 1 竹浆纤维素和 BPC-g-TSC 的场发射扫描电镜图

2.1.2 合成原料和 BPC-g-TSC 的红外谱图分析

为了进一步探究纤维素改性前后的结构变化,对纤维素和 BPC-g-TSC 进行了红外表征,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,2901 cm^{-1} 处的谱带对应于 C—H 的伸缩振动,1602 cm^{-1} 处的峰表示 C=N 双键的存在^[13],说明有希夫碱结构的生成,1528 cm^{-1} 和 1266 cm^{-1} 处的峰则是 N=C=S 和 C=S 的特征峰^[14-15]。基于以上分析,可以认为氨基硫脲成功改性纤维素。

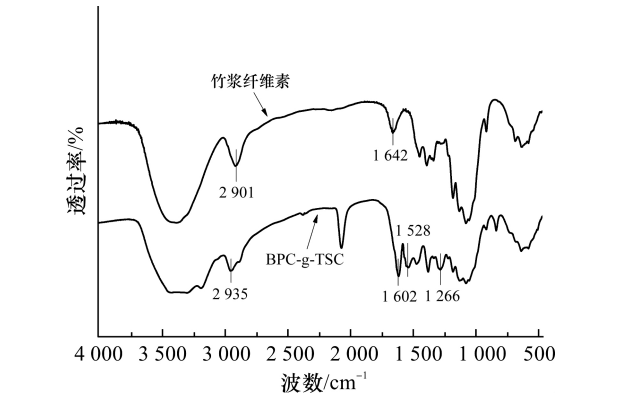


图 2 竹浆纤维素和 BPC-g-TSC 的红外光谱图

2.1.3 合成原料和 BPC-g-TSC 的元素分析

表 1 为对原料及产物的元素含量的分析结果,从表中可以看出,纤维素自身不含有 N 元素和 S 元素,而 BPC-g-TSC 中新出现了 N 元素和 S 元素,且含量分别达到 17.73% 和 11.28%。这是因为氨基硫脲的引入,说明氨基硫脲成功交联到纤维素骨架中。

表 1 纤维素、氨基硫脲及 BPC-g-TSC 的元素分析

样品	元素含量/%			
	C	N	H	S
纤维素	44.45	0	6.17	0
氨基硫脲	13.19	46.15	5.49	35.16
BPC-g-TSC	46.43	17.73	6.13	11.28

2.2 影响 BPC-g-TSC 吸附性能的因素分析

2.2.1 溶液 pH 对吸附的影响

溶液的 pH 值是影响金属离子吸附的重要因素,也影响着金属离子的溶液化学性质。当溶液环境为碱性($\text{pH} > 7$)时, Cu^{2+} 会生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,因而,本文仅研究溶液 $\text{pH} \leq 7$ 时 pH 值对 BPC-g-TSC 吸附性能的影响,结果如图 3 所示。从图 3 中可知, Cu^{2+} 的吸附量随着 pH 值的升高而增加,当 pH 值较小时,溶液中 H^+ 离子浓度较高,BPC-g-TSC 中的氨基容易质子化,使其表面带有正电荷,与 Cu^{2+} 发生静电排斥作用导致吸附量较低;随着 pH 值的增加,溶液中 OH^- 离子增多,碳硫双键(C=S)容易发生电荷转移从而形成硫醚,氨基也易发生解质子化反应,导致游离的氨基增多^[12],同时产生静电吸附作用,使得吸附量逐渐变大。根据 3 图结果,吸附最佳的 pH 值为 7。

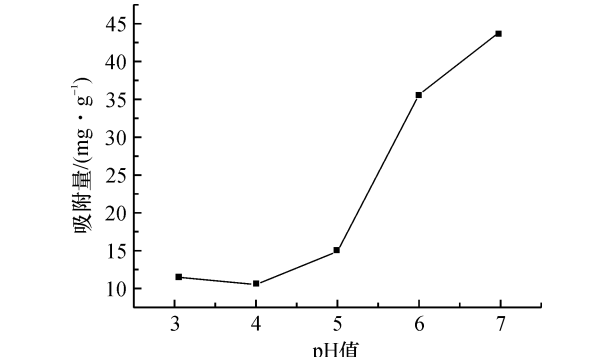


图 3 溶液 pH 值对 BPC-g-TSC 上 Cu^{2+} 吸附量的影响

2.2.2 接触时间对吸附的影响

图 4 显示了不同接触时间对 BPC-g-TSC 上 Cu^{2+} 吸附的影响。从图 4 中可以看出吸附能力随着时间的延长而增加,在开始的 1 h 内,吸附量随着时间的增加急剧增加,2 h 后吸附速率开始变缓,吸附 4 h 后基本达到吸附平衡,平衡吸附量达到 51.40 mg/g 。

2.2.3 吸附剂质量对吸附的影响

图 5 显示了不同吸附剂用量对吸附性能的影响,从图中可以看出,随着吸附剂用量的增加,吸附量逐渐减少,可能原因是当吸附剂用量过多时,吸附过程早已经达到平衡,过量的吸附剂所提供的吸附位点在溶液中已经达到饱和和未参与吸附过程,导致单位吸附剂的吸附容量减少,综合吸附量和成本等

因素,所以最佳的吸附剂用量定为 0.02 g。

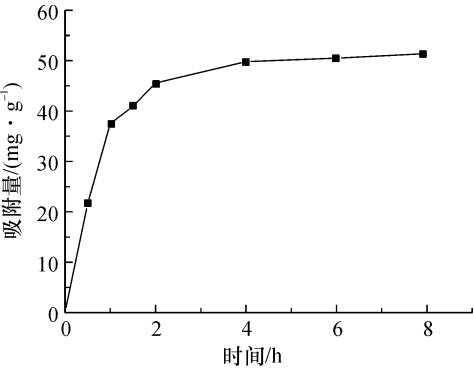


图 4 不同接触时间对 BPC-g-TSC 上 Cu²⁺ 吸附量的影响

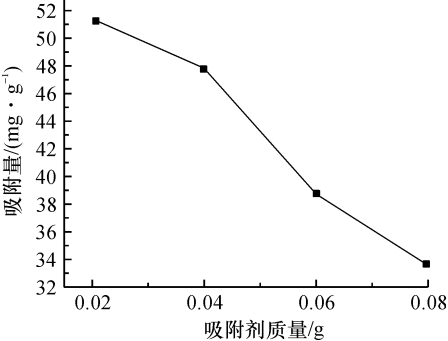


图 5 不同吸附剂质量对 Cu²⁺ 吸附量的影响

2.2.4 溶液初始浓度对吸附的影响

在吸附剂用量一定的条件下,探究了不同初始浓度的溶液对吸附剂吸附量的影响。从图 6 可以看出,随着溶液中 Cu²⁺ 浓度的增加,在低浓度下,吸附量的增加较为明显,在浓度超过 100 mg/L 后,吸附量的增速逐渐变慢。这可能是由于在高浓度环境下,吸附剂上所含有的吸附位点的数量有限并随着吸附的进行逐渐达到饱和^[16],使其对 Cu²⁺ 的吸附速率逐渐降低。

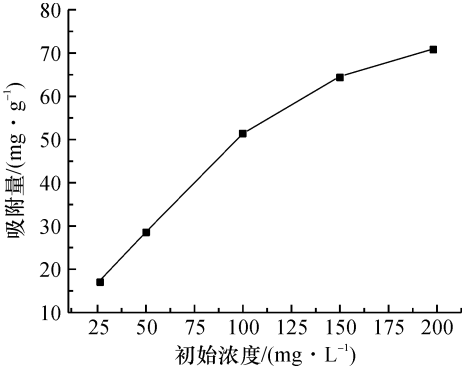


图 6 溶液不同初始浓度对 BPC-g-TSC 上 Cu²⁺ 吸附量的影响

2.3 吸附动力学结果分析

为了研究 Cu²⁺ 在 BPC-g-TSC 上的吸附过程,采用准一级模型和准二级模型对实验数据进行分析,准一级动力学方程用式(2)表示:

$$\ln \frac{q_e}{q_e - q_t} = k_1 t \tag{2}$$

准二级动力学方程用式(3)表示:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{3}$$

其中: k_1 为准一级方程的速率常数; k_2 为准二级方程的速率常数; t 为吸附时间,min; q_e 为平衡吸附量,mg/g; q_t 是 t 时刻对 Cu²⁺ 的吸附量,mg/g。

图 7 显示了准一级和准二级模型的拟合曲线,表 2 列出了这两种模型的参数。通过比较两种模型的相关系数,准二级模型的相关系数 0.9922 大于准一级相关系数,说明 Cu²⁺ 的吸附过程比较遵循准二级模型,表明该吸附过程主要以化学吸附为主^[17]。

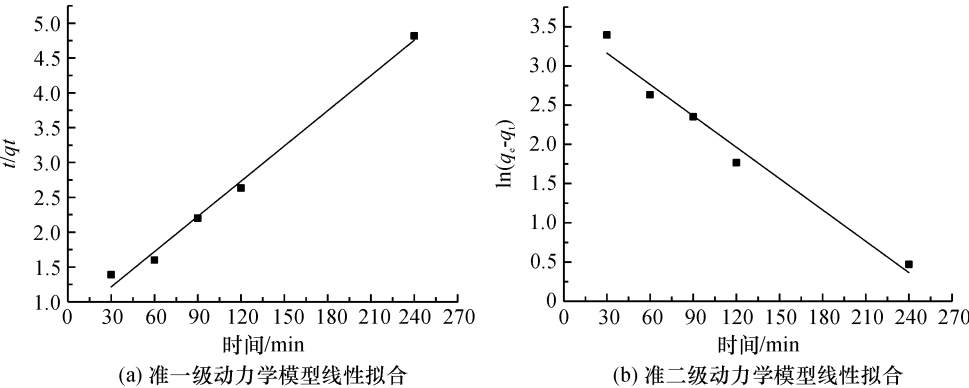


图 7 准一级和准二级动力学模型线性拟合图

表 2 BPC-g-TSC 吸附 Cu²⁺ 的吸附动力学模型参数

准一级动力学模型			准二级动力学模型		
$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1 / min^{-1}	R_1^2	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R_2^2
35.21	0.0133	0.9747	59.17	0.4037×10^{-3}	0.9922

2.4 吸附等温线结果分析

为了研究吸附剂的吸附行为,常采用 Langmuir 和 Freundlich 等温线对其进行分析。Langmuir 等温线模型用式(4)表示:

Ce/qe=Ce/qm+1/bqm(4)

Freundlich 等温线模型用式(5)表示:

lnqe=lnKf+1/nlnCe(5)

其中:qe为平衡吸附量,mg/g;Ce是溶液的平衡

浓度,mg/L;qm表示最大吸附量,mg/g;b是Langmuir常数,Kf和n是Freundlich模型的相关系数。

图8显示了Langmuir和Freundlich等温线模型图,表3给出了Langmuir和Freundlich等温线模型参数。通过比较表中相关系数,Langmuir模型的相关系数(R²=0.9862)高于Freundlich模型相关系数(R²=0.9691)。以上结果表明:BPC-g-TSC对Cu²⁺的吸附过程遵循Langmuir模型,因此,吸附过程主要发生在吸附剂均匀的表面上,理论最大吸附量达到121.95 mg/g。

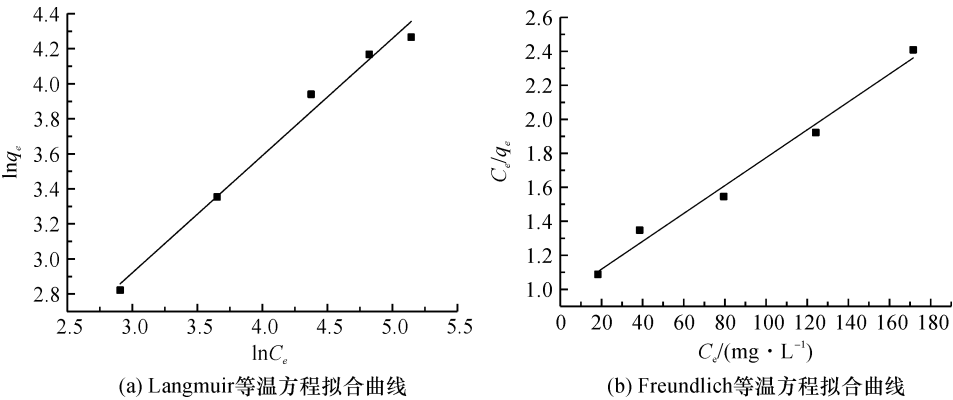


图8 Langmuir和Freundlich等温线模型曲线

表3 BPC-g-TSC吸附Cu²⁺的吸附等温线模型参数

Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
qm/(mg·g ⁻¹)	b/(L·mg ⁻¹)	R ₁ ²	K _f /mg ⁻¹	1/n	R ₂ ²
121.95	0.0085	0.9862	2.9241	0.6394	0.9691

3 结 论

本文通过利用交联剂戊二醛交联氨基硫脲改性纤维素制备出一种重金属离子吸附材料BPC-g-TSC,对其进行了扫描电镜、红外、元素分析等表征,并研究了其对Cu²⁺的吸附性能,得出以下主要结论:

a) 对纤维素和BPC-g-TSC吸附材料的形貌和结构表征结果说明氨基硫脲成功改性纤维素,戊二醛与纸浆纤维素和氨基硫脲分别发生半缩醛反应和席夫碱反应,得到席夫碱结构,并在纤维素链上引入了吸附基团;

b) BPC-g-TSC对Cu²⁺的吸附在中性条件下效果最佳,且在4h后便基本可以达到吸附平衡,吸附量达到51.40 mg/g;

c) BPC-g-TSC对Cu²⁺的吸附过程符合准二级动力学模型和Langmuir等温线模型,说明吸附主要以化学吸附为主,且发生在吸附剂均匀的表面,理论最大吸附量为121.95 mg/g。

参考文献:

[1] Yin P, Wang Z, Qu R, et al. Biosorption of heavy metal ions onto agricultural residues buckwheat hulls functionalized with 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(47):1664-1674.

[2] 黄雅婷,鲁建江,刘子龙.玛纳斯湖沉积物中重金属的含量水平及污染评价[J].石河子大学学报,2014,32(4):481-484.

[3] 蔡立芳,杨光,何领好,等.壳聚糖/纤维素水凝胶对铬(VI)离子吸附性能的研究[J].塑料工业,2016,44(9):83-86.

[4] 张继国,王艳,张琼,等.聚乙烯亚胺-羧甲基纤维素的合成及对金属离子的吸附性能[J].高分子材料科学与工程,2014,30(3):15-20.

[5] 邹文雅,武娜娜,葛华才.氨基硫脲-戊二醛螯合树脂的合成及对Cr(VI)的吸附性能[J].广州化工,2015,43(23):73-74.

[6] 王艳,张继国,李淑君,等.Fe₃O₄-羧甲基纤维素-聚乙烯亚胺微球的制备及对Cd²⁺的吸附性能[J].功能材料,

- 2014,45(2):2095-2100.
- [7] Futralan C M, Kan C C, Dalida M L, et al. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite [J]. Carbohydrate Polymers,2011,83(2):528-536.
- [8] Klemm D, Philipp B, Heinze T, et al. Comprehensive cellulose chemistry. volume1: Fundamentals and analytical methods [J]. Journal of the American Chemical Society,1999,121(37):8677.
- [9] Schurz J. A bright future for cellulose[J]. Progress in Polymer Science,1999,24(4):481-483.
- [10] Klemm D, Heublein B, Fink H P, et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material [J]. Angewandte Chemie International Edition,2005,44(22):3358-3393.
- [11] Klemm D, Kramer F, Moritz S, et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials[J]. Angewandte Chemie International Edition,2011,50(24):5438-5466.
- [12] 肖时勇,熊启中,赵惠军.氨基硫脲改性纤维素的合成及其对 Hg(II)的吸附[J].功能高分子学报,2015,28(2):165-171.
- [13] Zhang Y, Chen Y, Wang C, et al. Immobilization of 5-aminopyridine-2-tetrazole on cross-linked polystyrene for the preparation of a new adsorbent to remove heavy metal ions from aqueous solution [J]. Journal of Hazardous Materials,2014,276(5):129-137.
- [14] Monier M, Abdellatif D A. Modification and characterization of PET fibers for fast removal of Hg (II), Cu (II) and Co (II) metal ions from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials,2013,250/251:122-130.
- [15] Bai L, Hu H, Fu W, et al. Synthesis of a novel silica-supported dithiocarbamate adsorbent and its properties for the removal of heavy metal ions[J]. Journal of Hazardous Materials,2011,195(1):261-275.
- [16] 李仁英,吴洪生,黄利东,等.不同来源生物炭对土壤磷吸附解吸的影响[J].土壤通报,2017,48(6):1398-1403.
- [17] 彭慧丽,王义西,吴建宁,等.纤维素/壳聚糖复合气凝胶的制备及其对 Cu(II)吸附的研究[J].石河子大学学报,2016,34(4):479-485.

(责任编辑:刘国金)