



木质素磺酸钠基水凝胶吸附剂的制备 及其对刚果红的吸附性能

田妮妮^{1a}, 李瑞超^{1a}, 姜建堂^{1b}, 倪华钢^{1a}, 宗鑫桐², 汪玉美², 宗良²

(1. 浙江理工大学, a. 理学院; b. 纺织科学与工程学院(国际丝绸学院), 杭州 310018;

2. 浙江赛格染整股份有限公司, 浙江金华 321035)

摘要: 为了快速高效地去除废水中的有机染料污染物, 以木质素磺酸钠(Sodium lignin sulfonate, SLS)为原料, 将其胺化后与超支化聚酰胺(Hyperbranched polyamide, HP)混合, 经聚乙二醇二缩水甘油醚(Polypropylene glycol diglycidyl ether, PEGDGE)引发交联反应, 制备了木质素磺酸钠/超支化聚酰胺复合水凝胶吸附剂(Lignosulfonate/hyperbranched polyamide composite hydrogel adsorbent, NHP- n (n 为交联剂用量, $n=2, 3, 4, 5$)). 采用 FTIR、XPS 和 SEM 等手段对吸附剂的特征官能团、表面组成及形貌进行了表征, 以刚果红(Congo red, CR)为模型污染物, 考察了不同交联剂用量下制备的吸附剂对 CR 的吸附性能。优选出 NHP-4, 探究了染料初始浓度、吸附时间、吸附剂用量和体系 pH 对吸附 CR 性能的影响, 并探究了 NHP-4 的吸附机理及重复利用性能。结果表明: 在染料初始质量浓度为 6000 mg/L、pH 为 4~5、温度为 35 °C, 吸附剂 NHP-4 用量为 0.8 g/L 时, 制备所得吸附剂对 CR 的实际最大吸附量可达 5118 mg/g, 吸附 3 h 后达到吸附平衡。NHP-4 对 CR 的吸附为自发吸热过程, 符合 Langmuir 等温吸附模型和伪二级动力学模型。NHP-4 对 CR 高效去除, 其原因主要是吸附材料与染料的强静电相互作用以及吸附材料的丰富孔结构和大量吸附位点。重复使用 5 次后, NHP-4 对 CR 去除率仍保持在 96% 以上。该研究为水中有机污染物去除用高性能生物质基吸附剂的制备提供了新方法。

关键词: 木质素磺酸钠; 超支化聚酰胺; 水凝胶; 刚果红; 吸附; 有机污染物

中图分类号: O636.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 11-0882-11

Preparation of sodium lignosulfonate based hydrogel adsorbent and its adsorption properties for Congo red

TIAN Nini^{1a}, LI Ruichao^{1a}, JIANG Jiantang^{1b}, NI Huagang^{1a}, ZONG Xintong², WANG Yumei², ZONG Liang²

(1a. School of Science; 1b. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk), Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Saige Dyeing and Finishing Co., Ltd., Jinhua 321035, China)

Abstract: In order to quickly and efficiently remove the organic dye pollutants in the wastewater, sodium lignin sulfonate (SLS) was used as the raw material to be mixed with hyperbranched polyamide (HP) and to arouse crosslinked reaction with polyethylene glycol diglycidyl ether (PEGDGE), and the lignosulfonate/hyperbranched polyamide composite hydrogel adsorbent (NHP- n , n is the amount of crosslinker, and $n=2, 3, 4, 5$) was prepared. The characteristic functional group, surface composition and morphology of the adsorbent were characterized by FTIR, XPS and SEM. Congo red (CR) was used as a model pollutant to investigate the adsorption performance of the adsorbent prepared with different amounts of crosslinking agent on CR. NHP-4 was optimized, and the effects of initial concentration of dye,

收稿日期: 2022-03-25 网络出版日期: 2022-07-08

基金项目: 浙江省教育厅科研项目(Y202147803); 金华市重大(重点)科学技术研究计划项目(2021-3-168)

作者简介: 田妮妮(1996—), 女, 陕西渭南人, 硕士研究生, 主要从事功能聚合物处理染料废水方面的研究。

通信作者: 倪华钢, E-mail: nhuag@163.com

adsorption time, the amount of adsorbent and pH of the system on the adsorption properties of CR were investigated. The adsorption mechanism and reusability of NHP-4 were also investigated. The results showed that when the initial concentration of dye was 6000 mg/L, pH was 4~5, temperature was 35 °C, and the amount of adsorbent NHP-4 was 0.8 g/L, the actual maximum adsorption capacity could reach 5118 mg/g, and the adsorption equilibrium could be reached in 3 h. The adsorption of Congo red (CR) by NHP-4 is a spontaneous endothermic process, which conforms to Langmuir isothermal adsorption model and the quasi-second-order kinetic model. The main reasons for the efficient removal of CR by NHP-4 are attributed to the strong electrostatic interaction between the adsorbent and dye, the rich pore structure and a large number of adsorption sites of the adsorbent. The CR removal rate remained at about 96% after five times of repeated use. The results of this study provide a new method for the preparation of high-performance biomass-based adsorbents for the removal of organic pollutants from water.

Key words: sodium lignin sulfonate; hyperbranched polyamide; hydrogel; Congo red; adsorption; organic pollutant

0 引 言

随着我国纺织、印刷等相关产业的快速发展,一些有害染料及其衍生物被排放到水体中,对人类健康和生态环境造成了严重的威胁^[1]。如何高效去除水体中有机污染物一直是环境领域研究的热点^[2]。当前水体中污染物的去除方法主要有絮凝法、膜分离法、高级氧化法、吸附法等。其中,吸附法由于操作简便、成本低、易循环利用等优点,被认为是近年来最有前途的方法之一^[3]。

天然生物质吸附剂具有环境友好、成本低廉等特点,在水处理方面得到了广泛的研究和应用^[4]。木质素磺酸钠(Sodium lignin sulfonate, SLS)是造纸工业的废弃料副产品,且含有大量的磺酸基、羟基和共轭双键等功能基团,可与污染物发生作用,从而实现去除污染物的目的。然而,由于木质磺酸钠水溶性非常好,其应用受到了限制。Hu^[3]和 Ma^[5]制备了磁性木质素,实现了吸附剂的可回收利用,但其对染料的吸附量有限,对 CR 最大吸附量仅为 198 mg/g。利用木质素磺酸钠与壳聚糖共混制备复合型吸附材料,尽管在一定程度上提高了该吸附剂对染料的吸附容量,但该吸附剂的可重复利用性能不佳^[6]。此外,通过引入高分子聚合物对木质素磺酸钠等生物质材料进行改性,可明显提高吸附能力,例如通过聚乙炔亚胺^[7]、聚苯胺^[8]、超支化聚酰胺^[9]等对废竹粉、纤维素、木质素磺酸盐等进行改性,其中超支化聚酰胺改性的纤维素对金橙 OII 的吸附效果较佳,吸附量可达 935 mg/g。在水凝胶因具有大量亲水基团和稳固三维网状结构,且其官能团可与染料相互作用,有望成为一种去除染料的高

效吸附剂,也逐渐成为染料废水处理的研究热点^[10-11]。其中以纤维素^[12]、淀粉^[13]、壳聚糖^[14]等生物质材料为原料制备的水凝胶,对废水中染料呈现一定的吸附效果,更符合可持续发展的政策。Mondal^[15]以二环氧甘油醚为交联剂,制备了木质素磺酸盐离子水凝胶,对亚甲基蓝和甲基橙染料有一定的吸附能力,但其吸附量较低。已有研究表明,吸附活性位点数量及特殊的三维空间网络结构是决定水凝胶材料吸附容量和吸附速率的关键^[16]。超支化聚酰胺(Hyperbranched polyamide, HP)具有大量的氨基基团^[9]和内部“孔洞”,为染料分子提供了充足的吸附活性位点和反应场所,有望高效去除废水中有机染料;此外,利用交联反应获得的稳固的三维网络水凝胶结构为吸附材料的回收提供了可行性,且特定的亲水三维网状结构促进了染料的传质,加快了吸附过程的进行^[17]。

刚果红(Congo red, CR)是一种联苯胺基阴离子染料,以棕红色晶体形式在空气中稳定存在,常被用作指示剂^[18]。它不仅会对动物的皮肤、眼睛和胃肠道产生刺激,也会影响动物的血液凝结,引起嗜睡和呼吸系统紊乱,而且还会分解产生致癌物。此外,水体中若含有大量 CR,水生生物的生存也将受到很大的威胁^[19]。近年来,利用高效吸附剂去除水中 CR 的研究引起了研究者的关注。

本文以木质素磺酸钠为原料,将其胺化后与超支化聚酰胺混合,然后以聚乙二醇二缩水甘油醚(Polyethylene glycol diglycidyl ether, PEGDGE)为交联剂,通过交联反应制备出了具有三维网络结构的木质素磺酸钠/超支化聚酰胺复合水凝胶吸附剂(Lignosulfonate/hyperbranched polyamide composite

hydrogel adsorbent, NHP- n (n 为交联剂用量, $n=2, 3, 4, 5$)。以 CR 为模型污染物, 考察了不同交联剂用量下制备的吸附剂对 CR 吸附性能的影响。优选出 NHP-4, 探究了染料初始浓度、吸附时间、吸附剂用量和体系 pH 等因素对其去除水中 CR 性能的影响, 采用 FTIR、XPS 和 SEM 等手段对吸附剂 NHP-4 的结构和形貌进行了表征, 并对其吸附染料的机制和重复利用性能进行了探究。本文的研究为去除水中有机污染物用高性能生物质基水凝胶吸附剂的制备提供了新的方法。

1 实验部分

1.1 实验材料与设备

主要实验材料: 木质素磺酸钠(分析纯)、丙烯酸甲酯(分析纯), 购自上海阿拉丁试剂有限公司; 二乙烯三胺(分析纯)、甲醛(分析纯), 购自杭州米克化工仪器有限公司; 盐酸(36.0%~38.0%, 分析纯), 购自杭州双林化工试剂有限公司; 异丙醇(>99.7%)、甲醇(>99.5%)、乙醇(>99.7%), 购自杭州高晶精细化工有限公司; 聚乙二醇二缩水甘油醚, 购自上海麦克林生化科技有限公司; 氢氧化钠(分析纯), 购自浙江三鹰化学试剂有限公司; 刚果红(CR), 指示剂级, 购自上海阿拉丁试剂有限公司。所有实验均使用去离子水, 自制, 电导率为 $1.36 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

主要实验设备: Nicolet 5700 型傅立叶红外光谱仪(美国热电公司); Ultra 55 型扫描电子显微镜(SEM, 德国 Carl Zeiss 公司); X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); Malvern Nano-ZS 纳米分析仪(英国马尔文公司); PERSEE-TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计(浙江普析仪器有限公司)。

1.2 NHP- n 的制备

HP 的合成按照文献[9]进行; 胺化木质素磺酸钠($\text{NH}_2\text{-SLS}$)按文献[20]中的方法制得。在 25°C 下, 将 $0.125 \text{ g NH}_2\text{-SLS}$ 溶于 5 mL 去离子水中, 加入 0.500 g HP 搅拌混合均匀, 接着分别加入 $2, 3, 4, 5 \text{ mL PEGDGE}$ 。将混合液置于 70°C 水浴中反应 1 h , 取出后进行冷冻干燥处理, 即可制得 NHP- n (n 为交联剂用量, $n=2, 3, 4, 5$)。

1.3 测试与表征

1.3.1 NHP- n 的结构及形貌表征

利用溴化钾压片法测试 $\text{NH}_2\text{-SLS}$ 、PEGDGE、HP 和 NHP-4 样品的傅里叶红外(FTIR)谱图, 波数范围为 $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$; 利用 XPS 对样品进行

元素分析; 利用 SEM 观察样品的形貌。

1.3.2 NHP- n 的吸附性能测试

配制一定初始质量浓度的 CR 溶液, 并用 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 调节溶液 pH 值($2\sim 12$), 取 25 mL CR 溶液并加入一定质量的吸附剂, 依次放入锥形瓶中, 在多点磁力搅拌器上以 400 r/min 转速搅拌吸附, 吸附一定时间后, 将悬浮液在 3000 r/min 条件下离心分离, 取上层清液, 使用紫外可见分光光度计在 498 nm 波长处测定上层清液吸光度, 计算吸附后 CR 溶液浓度和吸附剂的吸附量($q_e, \text{mg/g}$)。吸附剂对染料的吸附能力通过式(1)计算:

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

其中: C_0 为 CR 溶液初始质量浓度, mg/L ; C_e 为平衡时溶液中的 CR 质量浓度, mg/L ; V 为溶液体积, mL ; m 为吸附剂质量, mg 。每组实验平行做 3 次, 取平均值。

1.3.3 NHP- n 的吸附剂循环性能测试

将吸附饱和后的 NHP- n 依次用去离子水、乙醇反复冲洗, 随后用乙醇水溶液抽提 12 h 脱附, 随后真空烘箱干燥至恒重, 重新用于废水中 CR 的吸附, 考察其重复使用性能。吸附剂对染料的去除效率通过式(2)计算:

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

其中: R 为去除效率, %; C_t 表示 t 时刻 CR 的质量浓度, mg/L 。

2 结果与讨论

2.1 NHP- n 的 IR 及 XPS 分析

由于 SLS 只含有羟基、磺酸基等, 对染料的亲和性相对不足, 且羟基与 PEGDGE 反应活性不够, 无法形成有效的三维网络结构[20]。为此, 通过对 SLS 进行胺化反应, 引入氨基, 以增加吸附活性, 同时提高 SLS 与 PEGDGE 的反应活性, 以获得木质素含量高、溶胀性好的水凝胶吸附材料[8]。此外, HP 本身是一种具有大量内腔结构, 且与具有三维网络结构的 $\text{NH}_2\text{-SLS}$ 在 PEGDGE 的作用下, 发生交联反应可形成多级网络结构。加之 $\text{NH}_2\text{-SLS}$ 和 HP 均含有丰富的氨基官能团, 这些含氮基团可以进一步提高该吸附剂和污染物之间的亲和力。 $\text{NH}_2\text{-SLS}$ 、HP 通过 PEGDGE 交联反应形成 NHP- n 的过程示意图如图1所示。

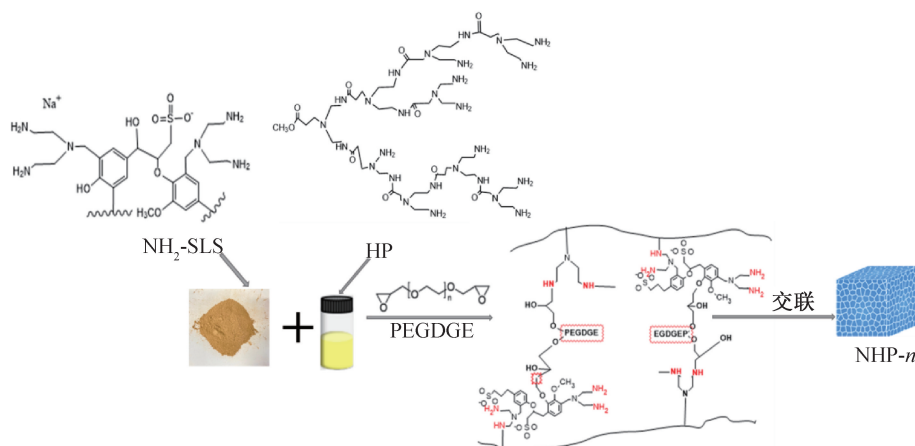
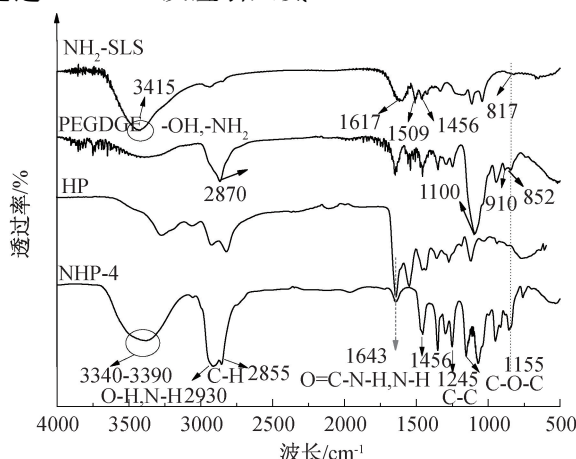


图 1 木质素磺酸钠/超支化聚酰胺复合水凝胶吸附剂 NHP-*n* 的交联过程示意图

NH₂-SLS、PEGDGE、HP 和 NHP-4 的红外谱图如图 2(a)所示。从图 2(a)可见, 3420 cm⁻¹ 和 2932 cm⁻¹ 的峰归属于 NH₂-SLS 中 O—H 和 C—H 的伸缩振动, 3415 cm⁻¹ 处峰较宽, 可能是氨基引入后造成的。1509 cm⁻¹ 对应于木质素上苯环骨架的振动, 1594 cm⁻¹ 和 1419 cm⁻¹ 的峰是芳环中 C—C 伸缩振动, 1113 cm⁻¹ 处的峰为甲氧基中 C—O—C 的伸缩振动, 1036 cm⁻¹ 处的峰对应于 S—O 的伸缩, 归属于磺酸基团。在 817 cm⁻¹ 处出现了归属于取代芳环 C—H 伸缩振动峰, 表明木质素磺酸钠中苯环成功地通过 Mannich 反应引入氨

基^[20]。PEGDGE 在 852 cm⁻¹ 和 910 cm⁻¹ 有明显归属于环氧基团的特征峰^[15]。HP 在 1643 cm⁻¹ 明显有归属于酰胺键(O=C—)的特征峰, 1260 cm⁻¹ 和 1552 cm⁻¹ 处分别为 C—N 的伸缩振动峰和弯曲振动峰^[9]。对于 NHP-4, 明显看到归属于环氧的特征峰消失, 同时归属于聚氧乙烯的 2930 cm⁻¹ 和 2855 cm⁻¹ 处峰强度增强, 说明经过交联反应, 成功地制备了 NHP-4。此外, 从图 2(b)中也可以看出, 胺化处理后 NH₂-SLS 颜色变浅, 且得到的 NHP-4 明显为多孔性疏松状。



(a) NH₂-SLS、PEGDGE、HP、NHP-4 的红外谱图



(b) SLS、NH₂-SLS、NHP-4 的照片

图 2 原料及吸附剂的红外光谱图和照片

对 SLS 及 NHP-4 进行了表面元素分析,其 XPS 谱图如图 3 所示。从图 3(a)可见,SLS、NH₂-SLS、NHP-4 材料在 399.5 eV 处明显有归属于 N1s 峰。对 NH₂-SLS 和 NHP-4 的 N1s 进行高分辨分析如图 3(b)和图 3(c),其中处于 401.0、400.7、400.4、399.9 eV 和 399.3 eV 等处的峰分别归属于 N—C=O、N=C、N(C)₃、N—C 和 C—N—C。氨基与阴离子染料相互作用能力依次为伯胺、仲胺、叔胺,且各种胺基的含量决定着吸附材料对阴离子染料的吸附能力,一般氨基总含量越高,吸附剂的总体吸附能力越强^[21]。NH₂-SLS 具有丰富的伯胺基,但其水溶性太好,致使其无法回用^[20];经 PEGDGE 交联的 NHP-*n* 在水中有良好的溶胀能力,且 NHP-4 中伯胺、仲胺和叔胺总含量最高,达到 80% 以上,伯胺含量大于 49%,这将直接影响着其吸附染料的能力。

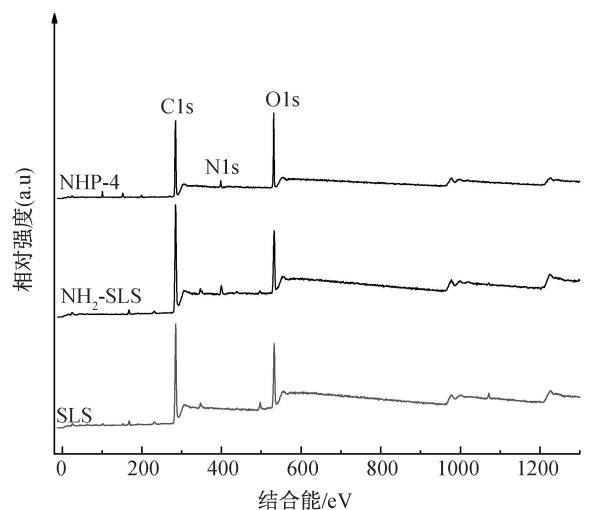
2.2 NHP-*n* 的吸附性能探究

2.2.1 交联剂用量对 NHP-*n* 吸附性能的影响

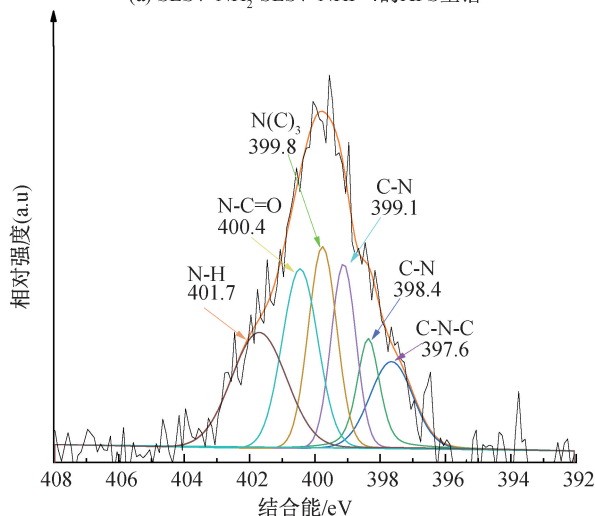
以阴离子染料 CR 为模型污染物,研究了交联剂用量对 NHP-*n* 吸附性能的影响。当吸附剂用量为 80 mg,初始染料质量浓度为 2000 mg/L,体积为 100 mL,pH 4 时,考察了室温下吸附量随时间变化,结果如图 4 所示。从图 4 可见,所有吸附剂均表现出较优异的吸附性能,在 1 h 内染料吸附量达到 1200 mg/g 以上,且随着时间延长,吸附量继续增加。另外,随交联剂用量的增加,对染料的平衡吸附量先增大后减小。其中,NHP-4 对染料吸附量为最大,达到了 2568 mg/g。吸附 3 h 后,吸附量基本达到饱和和吸附量的 90%。基于以上分析,优选 NHP-4 研究其他因素对吸附剂吸附染料性能的影响。

2.2.2 染料初始质量浓度对吸附量的影响

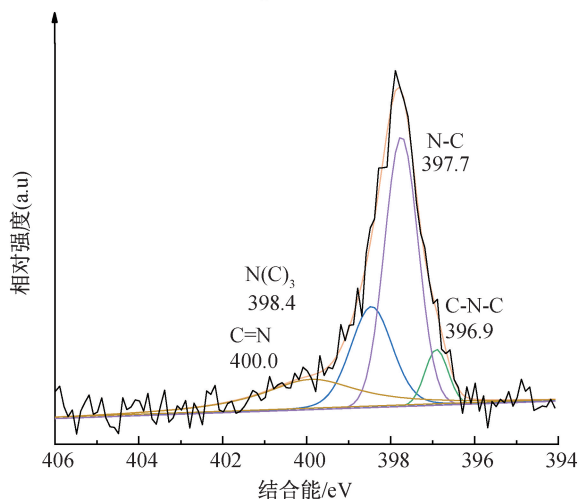
当吸附剂用量为 80 mg,体积为 100 mL,pH 未调时,考察了室温下染料初始质量浓度对吸附量的影响,结果如图 5 所示。从图 5 可见,随着染料溶液初始浓度的增加,吸附剂的吸附量先增加后达到平衡吸附量。这是由于吸附通常为物质在两相界面处的累积,在较低初始浓度下,染料分子的吸附非常强烈,并很快达到平衡。随着 CR 初始质量浓度的增加,CR 与吸附剂表面的接触机会大幅增加,活性吸附位点得到充分利用,有利于吸附进行,吸附量增加。当初始质量浓度为 6000 mg/L 时,吸附量最大达到 5118 mg/g;当染料初始质量浓度的继续增加,更多的染料分子吸附在吸附剂 NHP-4 表面,使活性中心被染料分子占据,CR 的质量浓度大于或等



(a) SLS、NH₂-SLS、NHP-4 的 XPS 全谱



(b) NH₂-SLS 的 N1s 谱图



(c) NHP-4 的 N1s 谱图

图 3 SLS、NH₂-SLS、NHP-4 的 XPS 谱图

于吸附位点数目的上限时,由于吸附位点数目不变,吸附达到平衡吸附量后不再上升^[22]。

2.2.3 吸附时间对吸附量的影响

当初始质量浓度为 3000 mg/g,吸附剂用量

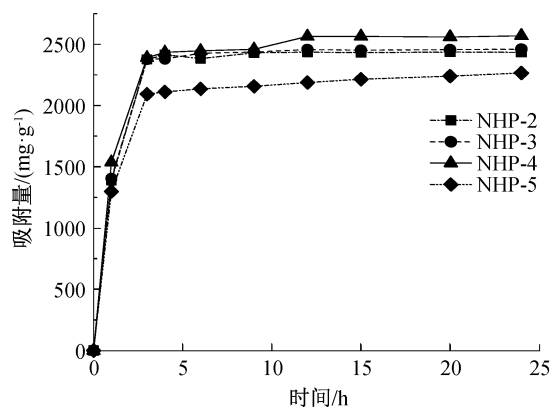


图 4 不同交联剂用量制备所得 NHP-*n* 对 CR 的吸附量随时间变化的情况

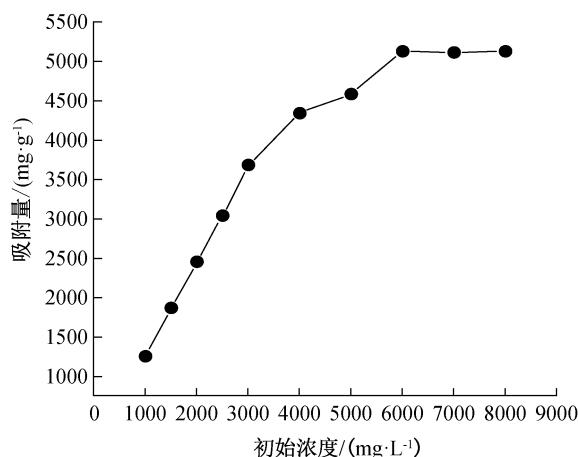


图 5 NHP-4 对不同初始浓度 CR 染料的吸附量

20 mg, 染料溶液体积为 25 mL, 考察了吸附时间对吸附量的影响, 结果如图 6 所示。从图 6 可见, NHP-4 对 CR 的吸附量先快速增加, 然后逐渐减慢。在吸附开始前 3 h, 吸附速度较快; 在 3~4 h, 吸附速率明显降低趋于平缓, 在 4 h 内基本达到平衡, 在此条件下的最大平衡吸附量为 3594 mg/g。

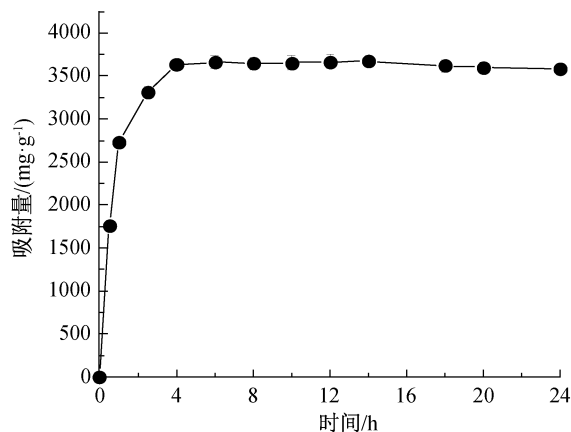


图 6 不同吸附时间下 NHP-4 对 CR 染料的吸附量

2.2.4 不同吸附剂用量对吸附量的影响

当初始质量浓度为 3000 mg/L, 体积为 25 mL

时, 考察了吸附剂用量对吸附量的影响如图 7 所示。从图 7 可见, 随着吸附剂用量增加, 吸附量先增加后减少, 可能是因为当吸附剂用量继续增加时, 过量的吸附剂所提供的吸附位点在溶液中已经达到饱和, 吸附过程达到平衡, 过量的吸附剂并未参与试剂的吸附过程^[23]。当吸附剂用量为 20 mg 时, 吸附量为最高, 可达 3594 mg/g; 当吸附剂用量为 25 mg 时, 吸附完全, 即 25 mL、3000 mg/L 的染料溶液中的染料全部被去除, 但此时吸附剂未达到自身饱和吸附。

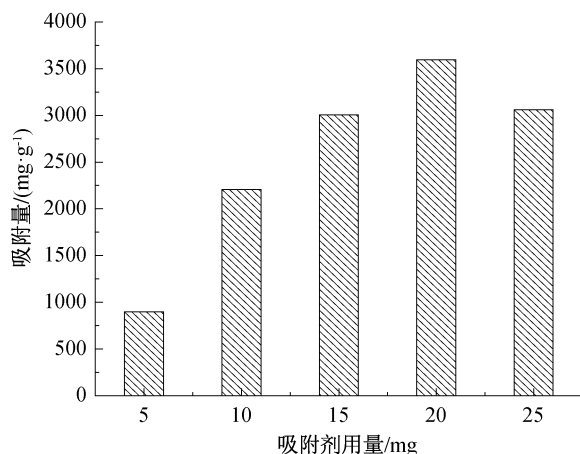


图 7 不同吸附剂用量下 NHP-4 对 CR 染料的吸附量

2.2.5 不同 pH 对吸附量的影响

染料溶液的酸碱度是研究吸附机理的重要因素。由于酸(H^+)和碱(OH^-)的所带电荷电负性不同, 对染料和吸附剂的表面电荷和化学性质产生影响, 从而对吸附剂的吸附性能产生影响^[24]。溶液 pH 值对吸附量的影响如图 8 所示。从图 8 可见, 在 25 °C 下, 当 CR 质量浓度为 1000 mg/L、吸附剂用量为 20 mg、吸附体积为 25 mL, 在 pH 为 2~5 时, 吸附量随 pH 的增加而增加, 归因于吸附剂上一 NH_2R 的质子化基团以及富含 $-N_3R$ 的缘故。pH 为 4.0~5.0 时, 吸附量最大, 这可能是由于 CR 分子中含有两个磺酸基团, 在酸性介质中很容易电离, 形成可溶性 CR 阴离子, 可溶性的染料阴离子 (SO_3^-) 和吸附剂上的基团 ($-NH_2$) 之间产生强静电相互作用所致。随着 pH 值继续增加时, 吸附量降低, 这可能是因为碱性环境中, OH^- 的增加与阴离子染料之间存在竞争关系, 从而导致吸附量降低。此外, 在更高 pH (如 $pH > 12$), CR 染料的结构受到破坏, 体系的稳定性下降^[24], 因此不作进一步研究。

2.3 NHP-*n* 对染料的吸附机理分析

2.3.1 NHP-*n* 的吸附动力学分析

为了探究 NHP-*n* 对 CR 的吸附过程, 以 NHP-4

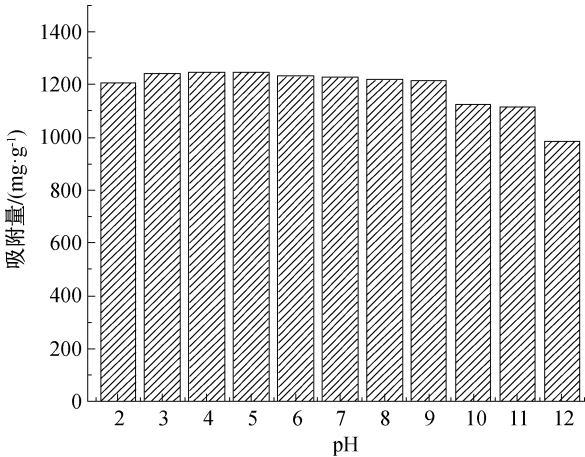
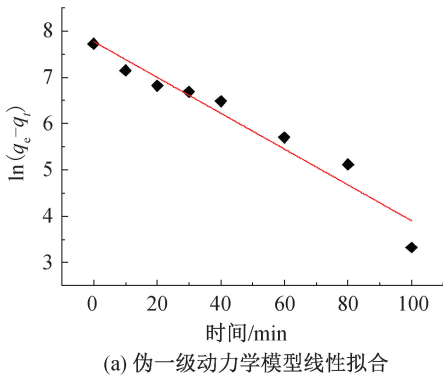
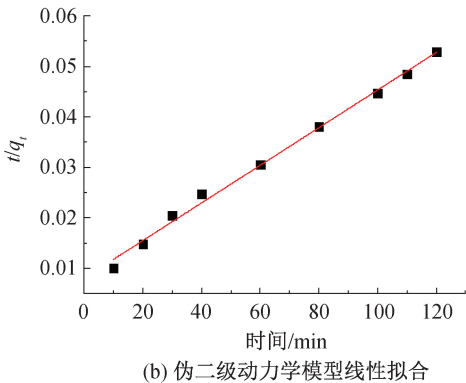


图8 不同pH下NHP-4对CR染料的吸附量



(a) 伪一级动力学模型线性拟合



(b) 伪二级动力学模型线性拟合

图9 伪一级动力学和伪二级动力学模型线性拟合图

CR在NHP-4上吸附过程的伪一级模型和伪二级模型拟合如图9(a)和图9(b)所示,表1则列出了这两种模型的参数。通过比较,发现伪二级模型的相关系数(0.9950)大于伪一级模型的相关系数(0.9348),说明NHP-4对CR的吸附较遵循准二级动力学模型,表明该吸附过程主要以化学吸附为主^[25]。

表1 NHP-4 吸附CR的动力学模型参数			
动力学模型	q_m (mg·g ⁻¹)	k	R^2
伪一级动力学	2314	-0.0384	0.9348
伪二级动力学	6219	3.7273	0.9950

2.3.2 NHP-4 的吸附等温线分析

在35℃下,NHP-4对CR的吸附过程分别采用Langmuir和Freundlich吸附模型进行拟合。Langmuir等温线模型用式(5)表示:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}} \tag{5}$$

Freundlich等温线模型用式(6)表示:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{6}$$

其中: C_e 是溶液的平衡浓度,mg/L; K_L 是Langmuir

为例对其吸附动力学进行了研究,采用伪一级和伪二级动力学模型对实验数据进行分析,伪一级动力学方程用式(3)表示:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{3}$$

伪二级动力学方程用式(4)表示:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{\max}^2} + \frac{t}{q_{\max}} \tag{4}$$

其中: k_1 为伪一级方程的速率常数; k_2 为伪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_{\max} 为最大吸附量,mg/g; q_t 是 t 时刻对CR的吸附量,mg/g。

常数; K_F 和 n 是模Freundlich型的相关系数。

NHP-4对CR的吸附过程的Langmuir和Freundlich等温线模型如图10(a)和图10(b)所示,表2给出了两种等温线模型相关参数。通过相关系数比较可知,Langmuir吸附模型相关系数(0.996)明显高于Freundlich吸附模型的相关系数(0.960),表明NHP-4对CR的吸附过程遵循Langmuir模型。Langmuir模型中 n 为经验参数,当 $1/n$ 小于1时有利于吸附过程的进行,当 $1/n$ 大于1时不利于吸附过程的进行,本文中 $1/n$ 为0.073,即该吸附剂的Langmuir模型表明其是有利于吸附的。因此,该吸附过程属于单分子层吸附,吸附过程主要发生在吸附剂均匀的表面^[19],其理论最大吸附量为6378 mg/g。

表2 NHP-4 吸附CR的等温模型参数					
Langmuir model			Freundlich model		
$q_m /$ (mg·g ⁻¹)	$K_L /$ (L·mg ⁻¹)	R^2	$1/n$	$K_F /$ (mg·g ⁻¹)	R^2
6378	3.787	0.996	0.073	0.335	0.960

2.3.3 NHP-4 的吸附热力学分析

在25、35、45℃下分别进行NHP-4对CR的吸

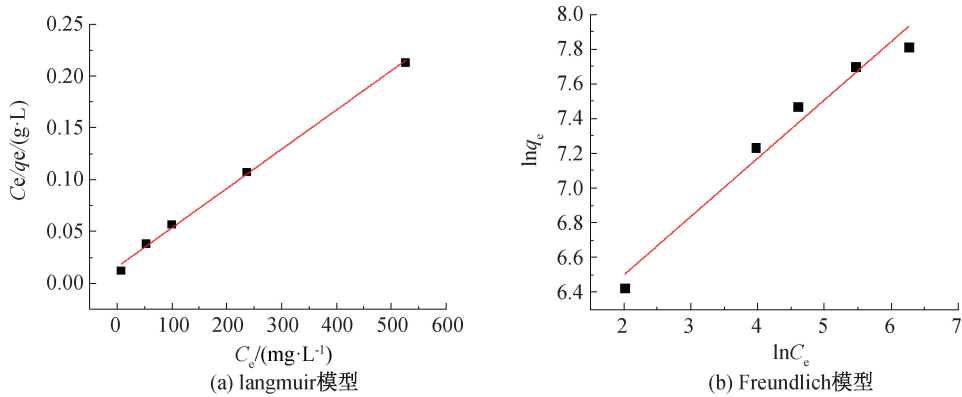


图 10 NHP-4 吸附 CR 的 langmuir 模型和 Freundlich 模型

附实验。热力学参数由式(7)—(9)计算:

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \tag{7}$$

$$\Delta H = -RT \ln(K_d) \tag{8}$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{9}$$

其中: K_d 是吸附过程的分配系数; R 是通用气体常数,8.314 J/(mol·K); T 是温度,K; C_0 是染料的初始质量浓度,mg/L; C_e 是吸附质平衡质量浓度,mg/L; V 是染料溶液体积,L; m 是吸附剂的用量,mg。根据式(7)和式(8),计算了各温度下的 K_d 值和 ΔH 参数。

$\ln K$ 与 $1/T$ 的线性拟合曲线如图 11 所示,斜率为 ΔH (kJ/mol),截距为 ΔS (kJ/mol·K)。NHP-4 吸附 CR 的热力学参数见表 3。结果表明:不同温度下的 ΔG 均小于零,说明 NHP-4 对 CR 的吸附具有自发性; $\Delta H > 0$ 表明 NHP-4 对 CR 的吸附是一种吸热过程; $\Delta S > 0$ 说明该过程混乱度增大,无序度增大^[18]。与文献[9]利用 HP 改性纤维素吸附有机染料的研究的结果($\Delta G < 0$ 、 $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S > 0$)一

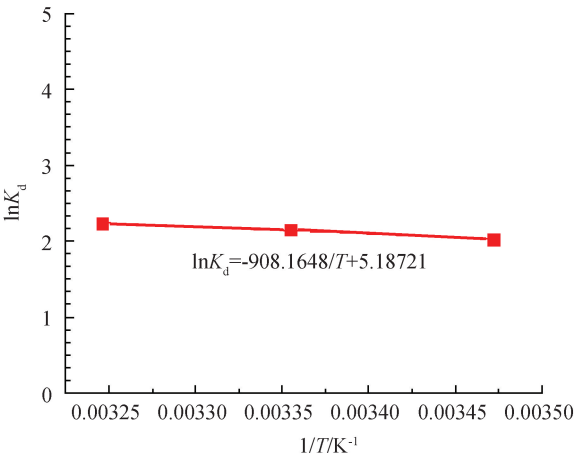


图 11 $\ln K_d$ 与 $1/T$ 的线性拟合曲线

致。更重要的是,与表 4 中总结的大多数吸附剂相比,NHP-4 具有更高的 CR 吸附量。这些结果表明,NHP-4 可能是一种有前途的吸附剂,用于去除废水中的有机污染物。

表 3 不同温度下 NHP-4 对 CR 的热力学吸附参数

温度/K	$\Delta G/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S/$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
298	-5.717		
308	-5.334	7.550	43.125
318	-2.213		

表 4 不同吸附剂对 CR 吸附量的对比

吸附剂种类	CR 吸附量/ (mg·g ⁻¹)	相关文献
交联的二醛纤维素	42.0	[19]
聚(N,N-二甲基丙烯酰胺)接枝羧乙基纤维素水凝胶	102.4	[18]
聚吡咯/聚苯胺纳米颗粒	147.0	[26]
季铵盐改性蒙脱土	248.1	[27]
高分子季铵盐水凝胶	427.3	[28]
超支化聚酰胺功能化纤维素	976.0	[9]
新型壳聚糖水凝胶	2592.0	[24]
NHP-4	5118.0	本文

2.3.4 NHP-4 的 Zeta 电位分析

吸附剂 NHP-4 在不同 pH 下的 Zeta 电位如图 12 所示。从图 12 可见,pH 为 2~7 时,吸附剂的 Zeta 电位值均为正值,说明该 9 吸附剂对阴离子染料具有静电相互作用^[29]。NHP-4 在 pH 小于 7 时所带电荷为正,有利于吸附阴离子染料。在 pH 在 4~5 时,Zeta 电位正向最大,表明 NHP-4 在 pH 为 4~5 之间与阴离子染料静电相互作用最强,对阴离子染料的吸附量也最大^[29]。

2.3.5 NHP-4 的形貌分析

NHP-4 的 SEM 图如图 13 所示。从图 13(a)可见,冷冻干燥后 NHP-4 明显存在着三维多孔网络

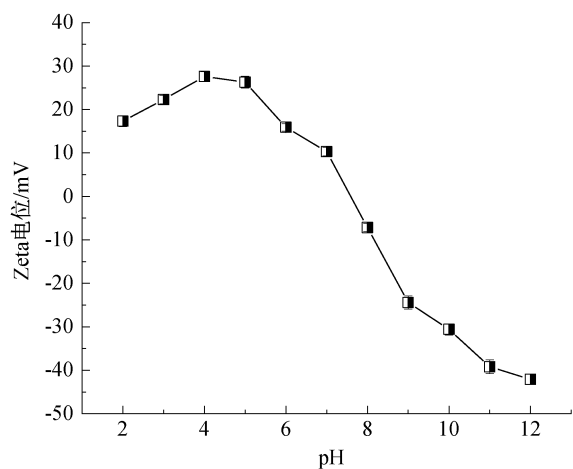


图 12 NHP-4 在不同 pH 条件下的 Zeta 电位图

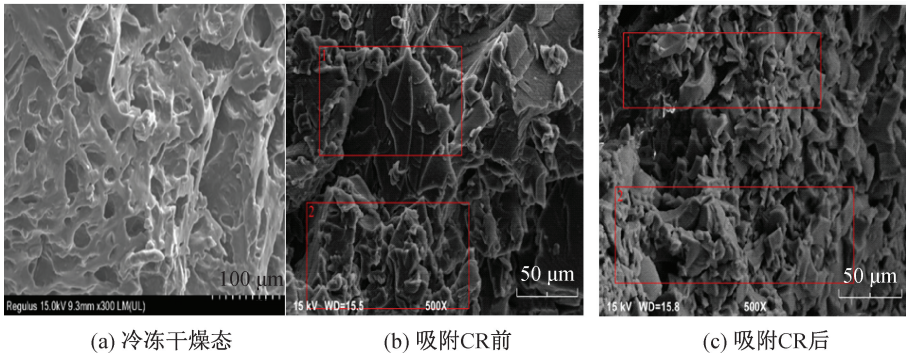


图 13 NHP-4 水凝胶冷冻干燥态与吸附 CR 前后的 SEM 图

2.3.6 NHP-4 吸附 CR 前后的 FTIR 分析

具有三维多孔结构和大量氨基活性位点的 NHP-4 吸附剂,通过吸附作用去除废水中的有机染料。事实上,吸附剂的结构、电荷和官能团等都可能很大程度上影响其吸附能力^[24]。因此,本文通过 FT-IR 探索吸附剂的吸附机理。图 14 显示了吸附前后 CR 和 NHP-4 的 FTIR 谱图。从图 14 可以看到,经 NHP-4 吸附后,CR 上的磺酸基(—SO_3)峰(1067 cm^{-1})移至 1037 cm^{-1} (图中 NHP-4+CR),NHP-4 的 —N—H 峰由 3467 cm^{-1} 移至吸附 CR 后的 3330 cm^{-1} 。此外,吸附后 NHP-4+CR 上也存在 $647\sim 900$ 和 2911 cm^{-1} CR 之间的特征峰^[31]。这一结果表明 CR 上的 —SO_3 和质子化胺基(—NH^{3+})之间的静电相互作用吸附到 NHP-4。因此,CR 的高吸附量主要依赖于静电相互作用。

2.4 NHP-4 的循环使用性能分析

本文研究了 NHP-4 的循环利用性能。当染料初始质量浓度为 1000 mg/L ,体积为 25 mL ,吸附剂 NHP-4 用量为 20 mg , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时该吸附剂的循环使用性能如图 15 所示。从图 15 可见,NHP-4 在吸附-解吸 5 个循环后,仍然有 96% 以上的染料 CR 被去除,表明该超支化复合胺化的木质素磺酸盐基水凝

结构,这种三维多孔结构归因于芳环结构的部分重叠或 $\pi\text{—}\pi$ 堆叠而成。孔数量多、直径大,为吸附剂提供更多的可吸附位点,因为在吸附过程中,吸附作用主要发生在微孔中,微孔数量和大小的增加能够提供更大的吸附驱动力暴露更多的吸附位点,从而提高吸附量,进而快速有效地去除废水中染料分子^[30]。为了进一步对比该吸附剂吸附 CR 前后的变化,测试了 NHP-4 吸附 CR 前后的 SEM 图,结果如图 13(b)和图 13(c),从中可以看到吸附剂吸附 CR 前后形貌没有发生明显的变化且孔结构不明显,可能是因为该水凝胶吸附剂极易吸水导致溶胀。

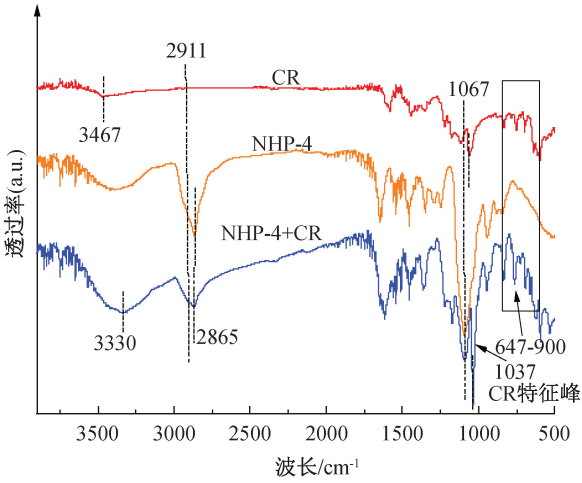


图 14 NHP-4 吸附 CR 前后的 FTIR 谱图
胶吸附剂具有良好的循环性能及应用前景。

3 结 论

本文以 SLS 为原料,将其胺化后与 HP 混合,以 PEGDGE 为交联剂,制备了 NHP-*n*。考察了交联剂用量对其吸附 CR 的影响,优选出 NHP-4,对其特征官能团、表面元素及形貌进行了分析,探究了染料初始浓度、吸附时间、吸附剂用量和体系 pH 对 NHP-4 吸附 CR 性能的影响,并进一步研究了

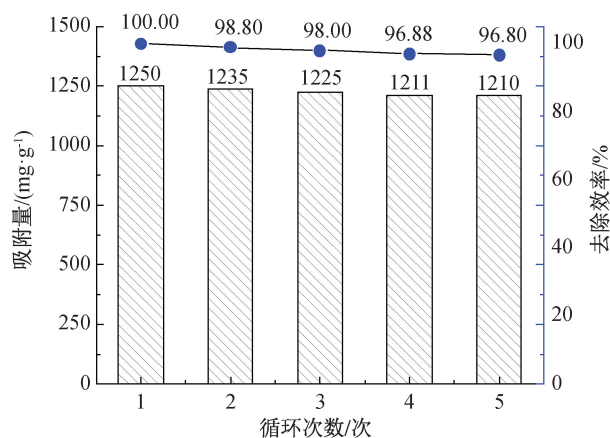


图 15 不同循环使用次数下 NHP-4 对 CR 染料的吸附量和去除效率变化情况

NHP-4 的吸附机理及重复利用性能。所得主要结论如下:

a)该吸附剂具有非常高的吸附容量和吸附速率。在染料初始质量浓度为 6000 mg/L、pH 为 4~5、温度为 35 °C, NHP-4 吸附剂用量为 0.8 g/L 时,其实际最大吸附量可达 5118 mg/g,并且 3 h 内达到吸附平衡。

b)通过热力学和动力学分析, NHP-4 吸附 CR 是一个自发吸热过程,符合 Langmuir 模型和伪二级动力学模型,说明该吸附过程主要以化学吸附为主,且在吸附剂均匀的表面上发生。

c)该吸附剂有良好的循环使用性能,重复使用 5 次, CR 去除率仍保持在 96% 以上。NHP-4 对 CR 高效去除的原因主要是吸附材料与染料的强静电相互作用以及吸附材料的丰富孔结构和大量吸附位点。

参考文献:

- [1] Bhat S A, Zafar F, Mondal A H, et al. Efficient removal of congo red dye from aqueous solution by adsorbent films of polyvinyl alcohol/melamine-formaldehyde composite and bactericidal effects [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 255: 120062.
- [2] Li L X, Zhang J P, Wang A Q. Removal of organic pollutants from water using superwetting materials[J]. *Chemical Record*, 2018, 18(2): 118-136.
- [3] Hu L S, Guang C Y, Liu Y, et al. Adsorption behavior of dyes from an aqueous solution onto composite magnetic lignin adsorbent [J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125757.
- [4] Yu F, Chen L, Ma J, et al. Self-regenerative adsorbent based on the cross-linking chitosan for adsorbing and mineralizing azo dye[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(11): 5518.

- [5] Ma Y Z, Zheng D F, Mo Z Y, et al. Magnetic lignin-based carbon nanoparticles and the adsorption for removal of methyl orange[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 559: 226-234.
- [6] Gu F, Geng J, Li M L, et al. Synthesis of chitosan-lignosulfonate composite as an adsorbent for dyes and metal ions removal from wastewater[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(25): 21421-21430.
- [7] Zhang J, Lu W J, Li H, et al. Polyethyleneimine-impregnated alkali treated waste bamboo powder for effective dye removal [J]. *Water Science and Technology*, 2021, 83(5): 1183-1197.
- [8] Xu W J, Chen Y Z, Kang J X, et al. Synthesis of polyaniline/lignosulfonate for highly efficient removal of acid red 94 from aqueous solution[J]. *Polymer Bulletin*, 2019, 76(8): 4103-4116.
- [9] Yu D Y, Wang Y J, Wu M H, et al. Surface functionalization of cellulose with hyperbranched polyamide for efficient adsorption of organic dyes and heavy metals[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 232: 774-783.
- [10] 杜国勇, 奚君男, 王永红, 等. CMS/AMPS/AM 水凝胶的制备及其对亚甲基蓝的吸附[J]. *山东化工*, 2021, 50(9): 10-12.
- [11] 郑易安, 王金磊, 王爱勤. 聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)/膨润土/腐植酸钠三维网络凝胶吸附剂对 Cd²⁺ 吸附性能研究[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(9): 1719-1724.
- [12] Kono H. Preparation and characterization of amphoteric cellulose hydrogels as adsorbents for the anionic dyes in aqueous solutions[J]. *Gels*, 2015, 1(1): 94-116.
- [13] Lin F C, You Y Z, Yang X, et al. Microwave-assisted facile synthesis of TEMPO-oxidized cellulose beads with high adsorption capacity for organic dyes [J]. *Cellulose*, 2017, 24(11): 5025-5040.
- [14] Chen L W, Zhu Y Y, Cui Y M, et al. Fabrication of starch-based high-performance adsorptive hydrogels using a novel effective pretreatment and adsorption for cationic methylene blue dye: Behavior and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126953.
- [15] Mondal A K, Wu S, Xu D Z, et al. Preparation of lignosulfonate ionic hydrogels for supercapacitors, sensors and dye adsorbent applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 187: 189-199.
- [16] 欧阳娜, 林松柏, 柯爱茹, 等. P(AA-/APDM)MDAAC 互穿网络超大孔水凝胶的制备及吸附染料研究[J]. *黎明职业大学学报*, 2010(1): 41-44.
- [17] 应宗耀, 郑煜铭, 邵再东, 等. 胺基改性二氧化硅水凝

- 胶的制备及对刚果红的吸附性能[J]. 材料导报, 2021, 35(20): 20005-20010.
- [18] Jana S, Pradhan S S, Tripathy T. Poly (N, N-dimethylacrylamide-co-acrylamide) grafted hydroxyethyl cellulose hydrogel: A useful congo red dye remover[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2018, 26(7): 2730-2747.
- [19] Kumari S, Mankotia D, Chauhan G S. Crosslinked cellulose dialdehyde for Congo red removal from its aqueous solutions [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(1): 1126-1136. [J].
- [20] Teng X X, Xu H, Song W J, et al. Preparation and properties of hydrogels based on PEGylated lignosulfonate amine[J]. ACS Omega, 2017, 2(1): 251-259.
- [21] He H, Zhuang L Z, Chen S X, et al. Structure design of a hyperbranched polyamine adsorbent for CO₂ adsorption[J]. Green Chemistry, 2016, 18(21): 5859-5869.
- [22] 农晶愿, 邹政, 杨惠越, 等. 纤维素气凝胶的制备及对刚果红的吸附性能[J]. 东北林业大学学报, 2019, 47(2): 95-103.
- [23] 谈学松, 范志磊, 张勇. 纤维素-氨基硫脲吸附材料的制备及其性能评价[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2019, 41(2): 154-159.
- [24] Chatterjee S, Tran H N, Godfred O B, et al. Supersorption capacity of anionic dye by newer chitosan hydrogel capsules via green surfactant exchange method [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(3): 3604-3614.
- [25] Maqbool M, Sadaf S, Bhatti H N, et al. Sodium alginate and polypyrrole composites with algal dead biomass for the adsorption of Congo red dye: Kinetics, thermodynamics and desorption studies [J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 25: 101183.
- [26] Aliabadi R S, Mahmoodi N O. Synthesis and characterization of polypyrrole, polyaniline nanoparticles and their nanocomposite for removal of azo dyes; sunset yellow and Congo red[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 179: 235-245.
- [27] 王彦博, 蒋文伟, 袁璐璇, 等. 功能季铵盐改性蒙脱土吸附刚果红染料[J]. 化工环保, 2022, 42(1): 87-93.
- [28] Du J F, Dong Z, Yang X, et al. Facile fabrication of polymeric quaternary ammonium salt hydrogel by radiation for dyes removal from aqueous solution[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2021, 188: 109670.
- [29] Zhu W J, Liu L, Liao Q, et al. Functionalization of cellulose with hyperbranched polyethylenimine for selective dye adsorption and separation[J]. Cellulose, 2016, 23(6): 3785-3797.
- [30] 陈俊峰. 氮掺杂纤维素基碳气凝胶对染料吸附的影响 [J]. 中国造纸, 2019, 38(9): 26-31.
- [31] Yao W, Yu S J, Wang J, et al. Enhanced removal of methyl orange on calcined glycerol-modified nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxides[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 476-486.

(责任编辑:刘国金)