

羧甲基化沙柳木粉对水溶液中 Pb^{2+} 的吸附性能

扈佳琪, 王 丽*

(内蒙古农业大学 材料科学与艺术设计学院, 内蒙古 呼和浩特 010018)

摘要:以沙柳木粉(SPP)为原料,以无水乙醇、氢氧化钠、氯乙酸为反应试剂,通过对 SPP 醚化改性得到羧甲基化沙柳木粉(CMS)。采用透射电镜(TEM)、X 线衍射(XRD)、X 线光电子能谱分析(XPS)等表征手段对 SPP 和 CMS 的微观结构进行分析。考察吸附剂用量、 Pb^{2+} 溶液初始浓度、吸附时间、吸附温度、 Pb^{2+} 溶液 pH 值等因素对 SPP 和 CMS 吸附 Pb^{2+} 性能的影响,研究 SPP 和 CMS 吸附 Pb^{2+} 的吸附动力学和吸附等温线。结果表明,SPP 经羧甲基化改性形成的 CMS,表面变得疏松多孔,晶体结构发生了变化,羧甲基成功引入到了 CMS 中。当 SPP 和 CMS 的投加量分别为 0.7 g 和 0.5 g, Pb^{2+} 溶液初始浓度均为 $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附时间为 120 min, 吸附温度为 30°C , Pb^{2+} 溶液 pH 值分别为 5 和 4 时, SPP 和 CMS 对 Pb^{2+} 的吸附量最大,分别为 $30.64 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $71.55 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。SPP 和 CMS 对 Pb^{2+} 的吸附过程均更符合伪二级动力学模型和 Freundlich 等温线模型。

关键词:羧甲基化;沙柳;吸附;表征;动力学;等温线; Pb^{2+}

中图分类号:S781.29

文献标志码:A

文章编号:1001-7461(2018)04-0198-08

Adsorption Properties of Pb^{2+} in Aqueous Solution by Carboxymethyl *Salix psammophila* Powder

HU Jia-qi, WANG Li*

(College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot, Inner Mongolia 010018, China)

Abstract: The carboxymethyl *Salix psammophila* powder (CMS) was prepared by using *S. psammophila* powder (SPP) as raw material, anhydrous ethanol, sodium hydroxide and chloroacetic acid as the reaction reagents. The micro structures of SPP and CMS were characterized by means of TEM, XRD and XPS. The adsorption properties of Pb^{2+} on SPP and CMS under different adsorption conditions such as the adsorbent dosage, initial concentration of Pb^{2+} , adsorption time, adsorption temperature and the pH of Pb^{2+} solution were investigated, and the adsorption kinetic and isotherm of Pb^{2+} adsorption on SPP and CMS were studied. The characterization results showed that the surface of CMS became loose and showed a porous network structure, crystal structure changed, the $-\text{CH}_2\text{COO}-$ was grafted and introduced into the CMS. The experiments results showed that the adsorption capacities of SPP and CMS reached a maximums of $30.64 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $71.55 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ as the dosages were 0.7 g and 0.5 g respectively, the initial concentration of Pb^{2+} was $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the adsorption time was 120 min, the adsorption temperature was 30°C and the pH values of Pb^{2+} solution were 5 and 4, respectively. Adsorption processes of SPP and CMS were in good agreement with the Pseudo-second-order kinetic and Freundlich isotherm model.

Key words: carboxyl methylation; *Salix psammophila*; adsorption; characterization; kinetic; isotherm; Pb^{2+}

收稿日期:2017-09-20 修回日期:2018-01-21

基金项目:内蒙古自然科学基金(2016MS0210);内蒙古农业大学优秀青年科学基金(2014XYQ-12)。

作者简介:扈佳琪,男,在读硕士,研究方向:水环境污染物的处理。E-mail:hjq173@126.com

*通信作者:王 丽,女,教授,博士,研究方向:生物质吸附材料的制备、结构及性能。E-mail:w12083663@126.com

随着工业的迅速发展,环境污染也日益严重,在众多的水体污染问题中,重金属污染是最严重的水污染问题之一,是我国21世纪面临和亟待解决的重大课题^[1]。重金属离子对环境尤其是水体环境有极大的污染作用,它能够在水体环境中富集,并能通过与人体直接接触或食物链进入人体,从而对人体健康造成极大伤害。铅主要影响人的造血系统、免疫系统及神经系统,铅会对人体脑细胞造成直接伤害,过量铅的积累会导致染色体损伤、智力低下等^[2]。面对严重的重金属污染问题,主要的处理方法有化学法、物理法^[3-4]及生物法^[5]。在这些处理方法中有的存在成本高、不易操作、易造成二次污染等问题^[6-7],而吸附法因为不引入新的污染物,且能从水中富集分离、回收重金属离子而受到广泛应用^[8]。木材中含有丰富的可再生天然高分子资源,在我国每年木材加工的剩余物和废弃物的量是巨大的^[9],木材剩余物资源拥有十分大的利用潜力。木粉是一种重要的生物质资源,它来源广、价格低廉、可再生、可生物降解,随着新能源技术和新材料技术的快速发展,木粉及其相关产物的研究在国内外也受到了广泛的关注和重视^[10]。

沙柳,属杨柳科柳属植物,在我国内蒙古、宁夏、甘肃、陕西等省区均有分布。沙柳枝干富含纤维素、半纤维素、木质素,具有很高的生物质材料利用价值^[11]。沙柳木粉中纤维素含量为36.95%,综合纤维素含量为71.92%,木质素含量为24.77%,并含有大量以羟基为代表的活性成分^[12]。目前,对于羧甲基化改性主要分为对纤维素和多糖类进行羧甲基化改性和对纤维进行部分羧甲基化^[13],其中对纤维素的羧甲基化在国内外更是做了大量的研究,羧甲基化纤维素是天然纤维素改性后生成的一种纤维素醚,它具有一定的吸附性能^[14]。A. Tiwari^[15]等制备出了羧甲基化纤维素并用于去除水溶液中的砷离子。周睿^[16]等对马铃薯渣进行羧甲基化改性并用来吸附水溶液中的铅离子,实验证明羧甲基化马铃薯渣可有效满足工业化污水铅离子处理的要求。闫永海^[13]对棉织物和黏胶纤维进行羧甲基化改性,用改性后的棉织物黏胶纤维进行重金属离子性能研究,证明改性材料具有很好的吸附和解吸能力。李孝玉^[17]研究了羧甲基化后的碱木质素对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附能力均有所提高。胡玉涛^[18]等对茯苓全粉进行了羧甲基化改性,改性之后其水溶性得到了改善。迄今为止,据我们所知对沙柳木粉(SPP)进行羧甲基化改性并用来吸附水溶液中 Pb^{2+} 的研究在国内外还鲜见报道。因此,本文采用烧碱溶液对SPP进行处理,使其溶胀,然后加入一氯乙酸参

与反应,在SPP中接枝羧甲基基团得到羧甲基化沙柳木粉(CMS),研究吸附剂投加量、 Pb^{2+} 溶液初始浓度、吸附时间、吸附温度、 Pb^{2+} 溶液pH值对SPP和CMS吸附 Pb^{2+} 性能的影响,并对SPP和CMS吸附 Pb^{2+} 的吸附动力学和吸附等温线进行研究。本研究以内蒙地区丰富的沙柳资源为原料,制备CMS吸附剂,为生物质资源在重金属废水处理方面提供参考,也为沙柳资源的多元化利用提供一种新途径。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

沙柳:采购于内蒙古鄂尔多斯新街治沙站产,将沙柳刨花粉碎过200目筛,干燥至绝干后,放置于密封袋备用;氢氧化钠、冰乙酸:天津市风船化学试剂科技有限公司;一氯乙酸:天津市北联精细化学品开发有限公司;无水乙醇:天津市河东区红岩试剂厂;硝酸铅:国药集团化学试剂有限公司;六次甲基四胺:天津市盛奥化学试剂有限公司。所用化学试剂均为分析纯。

高速多功能粉碎机:RHP-400,浙江省永康市金穗机械制造有限公司;水浴恒温振荡器:SHA-C,金坛市荣华仪器制造有限公司;离心机:H2050R,长沙湘仪离心机仪器有限公司;双光束紫外可见分光光度计:TU-1901,北京普析通用仪器有限责任公司;pH计:STARTER 3100,奥豪斯仪器(上海)有限公司;真空干燥箱:DZF-6210,上海善志仪器设备有限公司。

1.2 羧甲基化沙柳木粉(CMS)的制备

将沙柳刨花粉碎后过200目筛子,置于烘箱烘干得到绝干沙柳木粉(SPP)。称取2g SPP,将其置于100 mL质量浓度为15%的氢氧化钠溶液中,浸泡12 h后将SPP从氢氧化钠溶液分离并置于盛有20 mL无水乙醇的三口烧瓶中,充分搅拌后将2g氯乙酸分3批加入三口烧瓶中,在匀速搅拌的情况下先于室温条件反应30 min,然后在60℃条件下反应2 h,反应结束后将产物溶于10 mL蒸馏水中,用1:1(体积比,与蒸馏水1:1混合)醋酸水溶液将其pH值调至7后倒入100 mL无水乙醇并浸泡、稳定15 min后抽滤,于85℃真空干燥箱中干燥2 h后粉碎研磨得到CMS。

1.3 吸附试验

称取一定质量的吸附剂加入到盛有50 mL一定质量浓度、一定pH值的 Pb^{2+} 溶液的锥形瓶中,将锥形瓶盖紧后放入水浴恒温振荡器中(120 r/min),在一定的温度下吸附一定的时间,吸附结束后用离心机(6 000 r/5 min)将吸附剂和 Pb^{2+} 溶液分离,将吸附后

溶液中 Pb^{2+} 的浓度通过利用双光束紫外可见分光光度计进行测量,按式(1)计算吸附量 Q_e 。

$$Q_e = (C_e - C_0) \times V / m \quad (1)$$

式中, Q_e —吸附量($mg \cdot g^{-1}$); C_0 — Pb^{2+} 溶液的初始浓度($mg \cdot L^{-1}$); C_e —吸附后溶液中剩余 Pb^{2+} 的浓度($mg \cdot L^{-1}$); V — Pb^{2+} 溶液的体积(L); m —吸附剂的用量(g)。

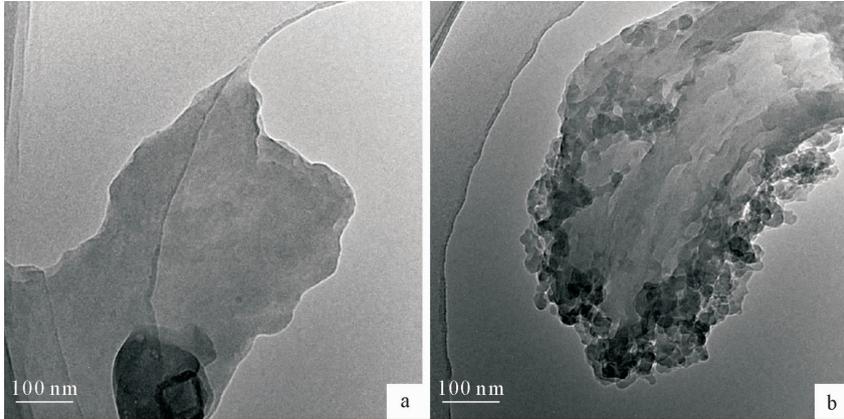


图1 SPP(a)和CMS(b)的TEM照片

Fig. 1 TEM micrograph of SPP(a) and CMS(b)

2.1.2 XRD 分析 由图2可见,CMS在 $2\theta = 14.99^\circ$ 和 24.38° 附近的反射峰显著降低,在 $2\theta = 26.58^\circ$ 的反射峰强度变强,在 $2\theta = 29.85^\circ$ 的反射峰消失,说明SPP经羧甲基化改性后破坏了它的晶体结构。且 $2\theta = 21.99^\circ$ 附近反射峰的形状变宽,这和陈明凤^[19]报道的纤维素的去结晶化结果一致。结果表明羧甲基化改性的沙柳木粉结晶度降低了。

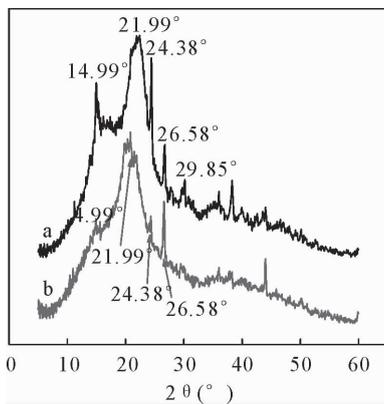


图2 SPP(a)和CMS(b)的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of SPP(a) and CMS(b)

2.1.3 XPS 分析 由图3可见,SPP和CMS均检测出C(285eV)、O(532eV)、Ca(351eV)、N(400eV)4种元素,其中CMS还检测出Na(1072eV)元素,这是由于CMS在羧甲基化改性中利用NaOH作的预润胀剂。表1所示的通过XPS数据分析得到的SPP和CMS中各元素的含量。

2 结果与分析

2.1 SPP和CMS的微观结构表征

2.1.1 TEM 分析 由图1可见,SPP的表面比较光滑致密,而CMS主要是呈颗粒聚集在一起的形貌特征,且颗粒尺寸较小,形成了疏松多孔的结构,这样的结构有利于CMS对 Pb^{2+} 的吸附。

由图4可见,SPP和CMS中的C1s在284~285 eV为C—C键和C—H键的结合能,可以观察到CMS在286.3 eV和288.3 eV处出现了新的C1s峰,其中286.3 eV处为C—O键和C—N键的结合能,288.3 eV处为O—C=O键的结合能,说明羧甲基引入到了CMS中^[20]。由表1可以看出,CMS中O元素含量的增加和Na元素的出现,更加有力说服了羧甲基引入到了CMS中。

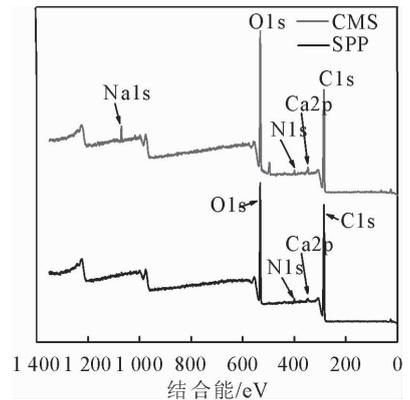


图3 SPP和CMS的XPS全谱图

Fig. 3 XPS spectra of SPP and CMS

2.2 吸附条件对SPP和CMS吸附 Pb^{2+} 性能的影响

2.2.1 吸附剂投加量对吸附 Pb^{2+} 性能的影响 图5所示的是当 Pb^{2+} 溶液初始浓度均为 $900 mg \cdot L^{-1}$,吸附时间均为120 min,吸附温度均为 $30^\circ C$,

Pb²⁺ 溶液 pH 值分别为 5 和 4 时, SPP 和 CMS 的投加量对 SPP 和 CMS 吸附 Pb²⁺ 性能的影响。由图 5 可见, 随着吸附剂投加量的增加, SPP 和 CMS 对 Pb²⁺ 的吸附量均呈现先上升后下降的趋势, 当 SPP 和 CMS 的投加量分别为 0.7 g 和 0.5 g 时, 吸附量达到最大, 分别为 30.64 mg · g⁻¹ 和 71.55 mg · g⁻¹。这是由于 Pb²⁺ 溶液中吸附剂数量的增多, 那么吸附剂上的吸附位点和活性官能团的数量也会随之增多, 吸附剂对 Pb²⁺ 的吸附量会越来越大直至饱和, 又由于溶液中 Pb²⁺ 浓度是一定的。由式(1)可知, 当吸附达到饱和后吸附剂的投加量继续增大会使吸附量减小。

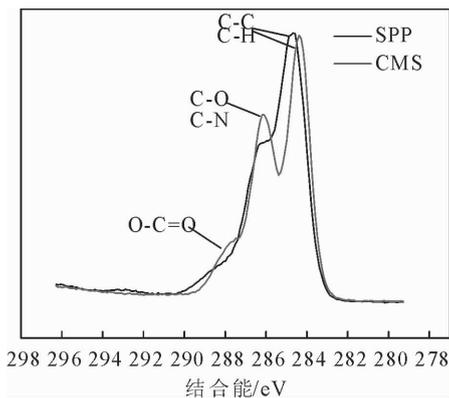


图 4 SPP 和 CMS 的 C1s 谱图

Fig. 4 XPS spectra of C1s in SPP and CMS

表 1 SPP 和 CMS 各元素相对含量

Table 1 The relative contents of elements in SPP and CMS %

	C1s	O1s	Ca2p	N1s	Na1s
SPP	71.71	26.20	0.66	1.43	—
CMS	66.85	29.02	1.04	1.45	1.64

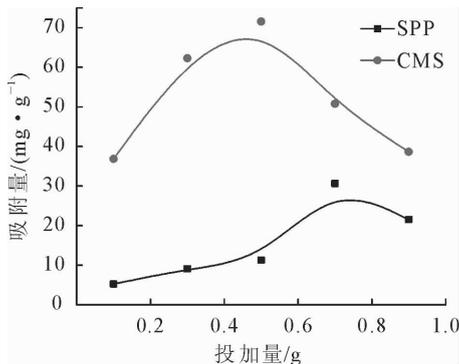


图 5 投加量对 SPP 和 CMS 吸附 Pb²⁺ 吸附性能的影响

Fig. 5 Effect of dosage on adsorption capacity of SPP and CMS for Pb²⁺

2.2.2 Pb²⁺ 溶液初始浓度对吸附 Pb²⁺ 性能的影响

图 6 所示的是当 SPP 和 CMS 的投加量分别为 0.7 g 和 0.5 g, 吸附时间均为 120 min, 吸附温度均为 30℃, Pb²⁺ 溶液 pH 值分别为 5 和 4 时, Pb²⁺ 溶液的初始浓度对 SPP 和 CMS 吸附 Pb²⁺ 性能的影响。

由图 6 可见, 随着 Pb²⁺ 溶液初始质量浓度的逐渐升高, SPP 和 CMS 对 Pb²⁺ 的吸附量呈现先逐渐增大后趋于平衡的趋势, 当 Pb²⁺ 溶液浓度为 900 mg · L⁻¹ 时, SPP 和 CMS 对 Pb²⁺ 的吸附量均达到最大, 分别为 30.64 mg · g⁻¹ 和 71.55 mg · g⁻¹。这是由于, 随着 Pb²⁺ 初始浓度的升高, Pb²⁺ 与吸附剂上的羧基等活性基团的接触几率增大^[21], 同时加速了离子向吸附剂扩散^[22], 这都有利于吸附的进行。随着 Pb²⁺ 溶液浓度的不断升高, 吸附剂达到吸附饱和状态, 继续升高 Pb²⁺ 浓度, 吸附量就逐渐趋于平衡。

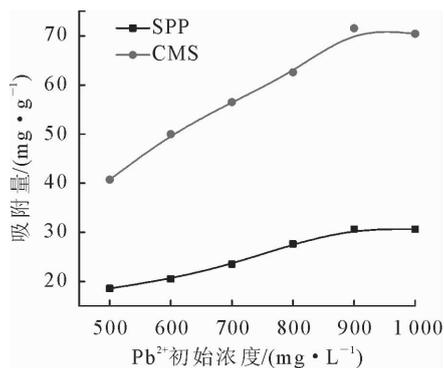


图 6 Pb²⁺ 初始浓度对 SPP 和 CMS 吸附 Pb²⁺ 吸附性能的影响

Fig. 6 Effect of the initial concentration of Pb²⁺ on adsorption capacity of SPP and CMS for Pb²⁺

2.2.3 吸附时间对吸附 Pb²⁺ 性能的影响

图 7 所示的是当 SPP 和 CMS 的投加量分别为 0.7 g 和 0.5 g, Pb²⁺ 溶液初始浓度均为 900 mg · L⁻¹, 吸附温度均为 30℃, Pb²⁺ 溶液 pH 值分别为 5 和 4 时, 吸附时间对 SPP 和 CMS 吸附 Pb²⁺ 性能的影响。由图 7 可见, 随着吸附时间的延长, SPP 和 CMS 对 Pb²⁺ 的吸附量先增大后趋于平衡, 分别在 120 min 和 90 min 时达到吸附平衡, 最大吸附量分别为 30.64 mg · g⁻¹ 和 71.55 mg · g⁻¹。在吸附初期, 吸附剂表面及内部孔径的吸附位点充足, 有利于 Pb²⁺ 快速吸附, 随着吸附时间延长没有空余的吸附位点对 Pb²⁺ 进行吸附, 吸附达到饱和。

2.2.4 吸附温度对吸附 Pb²⁺ 性能的影响

图 8 所示的是当 SPP 和 CMS 的投加量分别为 0.7 g 和 0.5 g, Pb²⁺ 溶液初始浓度均为 900 mg · L⁻¹, 吸附时间均为 120 min, Pb²⁺ 溶液 pH 值分别为 5 和 4 时, 吸附温度对 SPP 和 CMS 吸附 Pb²⁺ 性能的影响。由图 8 可见, 随着温度的升高 SPP 和 CMS 对 Pb²⁺ 的吸附量逐渐减小, 但变化不是很明显。30℃ 时, SPP 和 CMS 对 Pb²⁺ 的吸附量分别为 30.64 mg · g⁻¹ 和 71.55 mg · g⁻¹, 从 30℃ 继续升高温度吸附

量逐渐减小,这主要是由于随着温度的升高,会破坏金属离子与吸附剂络合的稳定性,会使 SPP 和 CMS 的细胞壁结构发生变化,导致脱附的发生^[23],因此升高温度不利于对 Pb^{2+} 的吸附,从实际环境和操作方面考虑,选择 $30^{\circ}C$ 为最佳吸附温度。

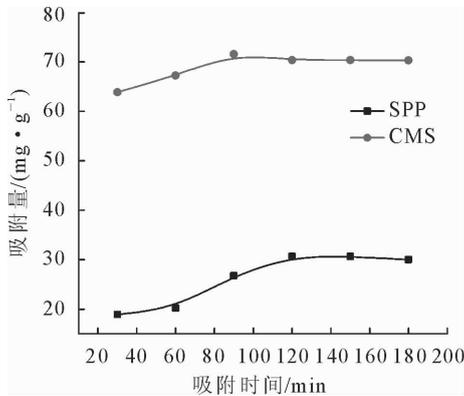


图7 吸附时间对 SPP 和 CMS 吸附 Pb^{2+} 吸附性能的影响

Fig. 7 Effect of the adsorption time on adsorption capacity of SPP and CMS for Pb^{2+}

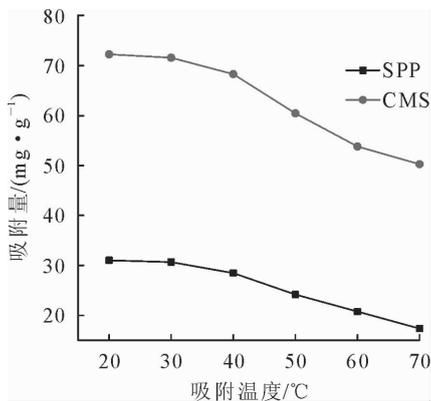


图8 吸附温度对 SPP 和 CMS 吸附 Pb^{2+} 吸附性能的影响

Fig. 8 Effect of the adsorption temperature on adsorption capacity of SPP and CMS for Pb^{2+}

2.2.5 Pb^{2+} 溶液 pH 值对吸附 Pb^{2+} 性能的影响

图 9 所示的是当 SPP 和 CMS 的投加量分别为 0.7 g 和 0.5 g, Pb^{2+} 溶液初始浓度均为 $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附时间均为 120 min, 吸附温度均为 $30^{\circ}C$ 时, Pb^{2+} 溶液的 pH 值对 SPP 和 CMS 吸附 Pb^{2+} 性能的影响。由图 9 可见,沙柳木粉和羧甲基化沙柳木粉对 Pb^{2+} 的吸附量随 PH 值的增大呈现先升高后降低的趋势,当 Pb^{2+} 溶液的 pH 值分别为 5 和 4 时,SPP 和 CMS 对 Pb^{2+} 的吸附量达到最大,分别为 $30.64 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $71.55 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。pH 较低时,溶液中 H^{+} 较多, H^{+} 会与 Pb^{2+} 争夺一定的吸附位点^[24],同时吸附剂中的 $-COOH$ 、 $-OH$ 由于酸性较强电离会受到抑制,不利于生成配合物^[25],随着 pH 值增大, H^{+} 的数量越来越少, $-COOH$ 等活性基团会很

好地对 Pb^{2+} 进行吸附,使吸附量增大。但是,随着 pH 不断增大,金属离子会与 OH^{-} 形成络合物,而络合物会占据一定的吸附位点^[26],不利于金属离子吸附,从而使吸附量下降。

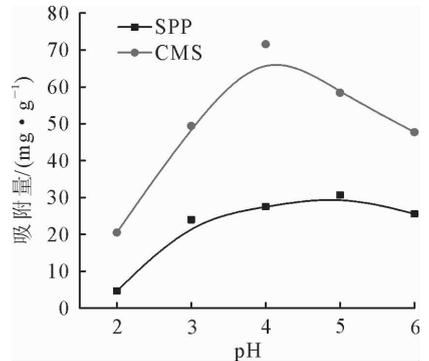


图9 Pb^{2+} 溶液 pH 值对 SPP 和 CMS 吸附 Pb^{2+} 吸附性能的影响

Fig. 9 Effect of pH on adsorption capacity of SPP and CMS for Pb^{2+}

2.3 吸附动力学

吸附过程中吸附速率和吸附动态平衡的关系常用吸附动力学来描述。伪一级动力学和伪二级动力学模型常用来表示液相吸附过程中吸附量和吸附时间之间的关系^[27]。

影响伪一级动力学模型中吸附的主要因素是扩散步骤,其认为吸附速率与平衡吸附量与 t 时刻吸附量的差值成正比关系^[28]。

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 t / 2.303 \quad (2)$$

影响伪二级动力学模型中吸附速率的主要因素是化学吸附机理,主要是吸附剂与吸附质之间的电化性质的影响^[28]。

$$t/q_e = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (3)$$

式中, q_e —平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_t — t 时刻吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 —伪一级动力学模型速率常数, $1/\text{min}$; k_2 —伪二级动力学模型速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

SPP 和 CMS 吸附 Pb^{2+} 的伪一级动力学和伪二级动力学模型分别如图 10、图 11 所示,其动力学模型参数如表 2 所示。

由表 2 可见,当 SPP 和 CMS 的投加量分别为 0.7 g 和 0.5 g, Pb^{2+} 溶液初始浓度均为 $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附时间均为 120 min, 吸附温度均为 $30^{\circ}C$, Pb^{2+} 溶液 pH 值分别为 5 和 4 时,SPP 和 CMS 对 Pb^{2+} 吸附的伪一级动力学模型线性相关系数 R^2 值分别为 0.966 7 和 0.624 1,理论吸附量分别为 $22.66 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $23.87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。SPP 和 CMS 对 Pb^{2+} 吸附的伪二级动力学模型线性相关系数 R^2 值

分别为 0.985 0 和 0.996 5, 理论吸附量分别为 $34.97 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $72.99 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。实际测得的 SPP 和 CMS 对 Pb^{2+} 的最大吸附量分别为 $30.64 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $71.55 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。根据以上动力学分析, 相比伪一级动力学, SPP 和 CMS 的吸附过程更符合伪二级动力学模型。在伪二级动力学中化学键的形成是影响其主要因素^[29], 说明 SPP 和 CMS 对 Pb^{2+} 的吸附主要靠化学吸附。

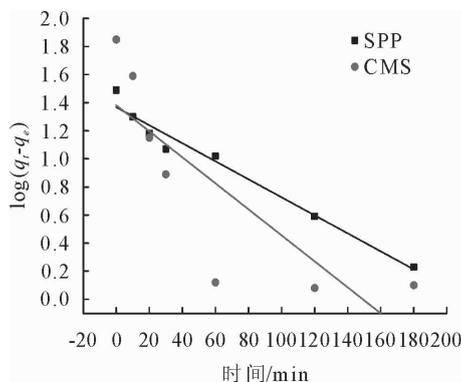


图 10 SPP 和 CMS 吸附 Pb^{2+} 的伪一级动力学模型

Fig. 10 Pseudo-first-order models for the adsorption of Pb^{2+} by SPP and CMS

表 2 SPP 和 CMS 吸附 Pb^{2+} 的伪一级、伪二级动力学模型参数

Table 2 The parameters of the two kinetic models for the adsorption of Pb^{2+} by SPP and CMS

	伪一级动力学			伪二级动力学		
	K_1/min	$q_{e,cal}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$K_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e,cal}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
SPP	0.015 4	22.66	0.966 7	0.001 594	34.97	0.985 0
CMS	0.020 9	23.87	0.624 1	0.000 188	72.99	0.996 5

Langmuir 吸附等温线:

$$c_e/q_e = 1/(K_l \cdot q_{\max}) + c_e/q_{\max} \quad (4)$$

Freundlich 吸附等温线:

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \cdot \ln c_e \quad (5)$$

式中, c_e —液相平衡吸附浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e —液相平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_{\max} —理论最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_l —Langmuir 常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_f —Freundlich 常数, $(\text{mg}/\text{g})(\text{L}/\text{mg})^{1/n}$ 。

SPP 和 CMS 吸附 Pb^{2+} 的 Langmuir 等温线模型和 Freundlich 等温线模型分别如图 12、图 13 所示, 等温线模型参数如表 3 所示。

由表 3 可见, SPP 和 CMS 吸附 Pb^{2+} 的 Langmuir 等温线模型的线性相关系数 R^2 值分别为 0.824 6 和 0.233 3, 理论吸附量分别为 $48.78 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $250.00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, Freundlich 等温线模型的线性相关系数 R^2 值分别为 0.966 5 和 0.988 5, SPP 和 CMS 对 Pb^{2+} 的实际最大吸附量分别为 $30.64 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $71.55 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此, 与 Langmuir 等温线模型相比, SPP 和 CMS 对 Pb^{2+} 的吸附

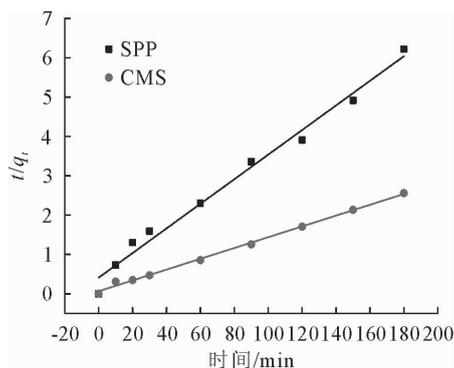


图 11 SPP 和 CMS 吸附 Pb^{2+} 的伪二级动力学模型

Fig. 11 Pseudo-second-order models for the adsorption of Pb^{2+} by SPP and CMS

2.4 吸附等温线

被吸附离子和吸附剂表面作用的关系常用吸附等温线来描述。在本试验中用 Langmuir^[30] 吸附等温线和 Freundlich^[31] 吸附等温线模型来对吸附数据进行分析。Langmuir 吸附等温线假设的是单分子层吸附, 吸附的活性点均匀的分布在吸附剂表面; Freundlich 吸附等温线假设吸附过程是非均相的, 在吸附剂的表面具有不同的吸附位点^[32]。

更符合 Freundlich 等温线模型。

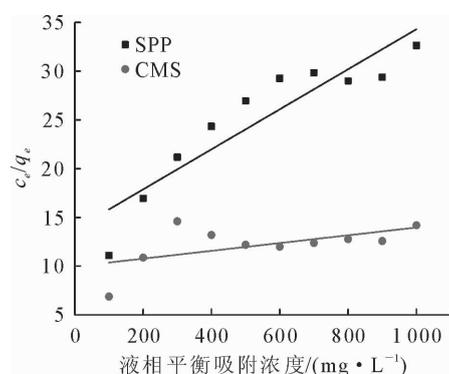


图 12 SPP 和 CMS 吸附 Pb^{2+} 的 Langmuir 等温线模型

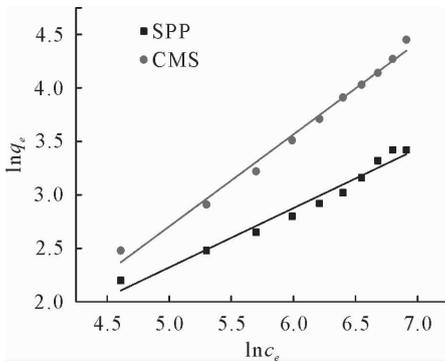
Fig. 12 Langmuir models for the adsorption of Pb^{2+} by SPP and CMS

3 结论

SPP 经羧甲基化改性形成的 CMS, 羧甲基成功引入到了 CMS 中, 表面变得疏松多孔, 晶体结构发生了变化, 这样的结构更加有利于对 Pb^{2+} 的吸附, 提升对沙柳这种生物资源的利用效率。

表 3 SPP 和 CMS 吸附 Pb^{2+} 的 Langmuir、Freundlich 等温线模型参数Table 3 The parameters of the two isotherm models for the adsorption of Pb^{2+} by SPP and CMS

	Langmuire 等温线			Freundlich 等温线		
	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$q_{max}/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	$K_f/((mg \cdot g^{-1})(L \cdot mg^{-1})^{1/n})$	$1/n$	R^2
SPP	0.001 49	48.78	0.824 6	0.638 8	0.553 9	0.966 5
CMS	0.000 40	250.00	0.233 3	0.363 6	0.764 5	0.988 5

图 13 SPP 和 CMS 吸附 Pb^{2+} 的 Freundlich 等温线模型Fig. 13 Freundlich models for the adsorption of Pb^{2+} by SPP and CMS

当 SPP 和 CMS 的投加量分别为 0.7 g 和 0.5 g, Pb^{2+} 溶液初始浓度均为 $900 mg \cdot L^{-1}$, 吸附时间均为 120 min, 吸附温度均为 $30^\circ C$, Pb^{2+} 溶液的 pH 值分别为 5 和 4 时, SPP 和 CMS 对 Pb^{2+} 的吸附量最大, 分别为 $30.64 mg \cdot g^{-1}$ 和 $71.55 mg \cdot g^{-1}$; SPP 和 CMS 对 Pb^{2+} 的吸附过程均更符合伪二级动力学模型和 Freundlich 等温线模型。因此, 对沙柳这种生物质资源进行简单的羧甲基化改性之后, 提高了其利用效率, 对沙柳资源的利用开辟了新途径。

参考文献:

[1] GAO X L, CHEN C A. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay[J]. Water Research, 2012, 46(6):1901-1911.

[2] 王鹤. 施用硅酸盐和生物炭对土壤铅形态与含量的影响[J]. 农业科技与装备, 2013(4):10-12.

WANG H. Effect of applying silicate and biochar on the changes of soil plumbum morphology[J]. Agricultural Science & Technology and Equipment, 2013(4):10-12. (in Chinese)

[3] YUAN L, LIU Y. Removal of Pb(II) and Zn(II) from aqueous solution by ceramisite prepared by sintering bentonite, iron powder and activated carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 215-216(2):432-439.

[4] WANG H L, LIU J, LU C X, *et al.* Remove of heavy metals (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+}) in water through modified diatomite[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2013, 29(3):445-448.

[5] 闵明华. 基于聚乙烯胺纳米纤维亲和膜研究[D]. 东华大学, 2012.

[6] 李顺庆, 李超凡. 离子交换树脂在废水中的应用[J]. 世界家苑, 2012(8):321.

[7] 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[J]. 工业水处理, 2011, 31(12):9-12.

GUO Y N, FANG Z K, HU J H, *et al.* Research development of treating wastewater containing heavy metals by chemical precipitation process [J]. Industry Water Treatment, 2011, 31(12):9-12. (in Chinese)

[8] 毕克新, 唐伟, 闫超, 等. 利用林木剩余物开发复合型木质纤维保温材料研究[J]. 林业机械与木工设备, 2008, 36(3):27-28.

BI K X, TANG W, YAN C, *et al.* Study on compound wood fiber insulation materials developed by forest residue [J]. Forestry Machinery & Woodworking Equipment, 2008, 36(3):27-28. (in Chinese)

[9] AMIDON T E, WOOD C D, SHUPE A M, *et al.* Biorefinery. Conversion of woody biomass to chemicals energy and materials[J]. J Biobased Mater Bio, 2008, 2(2):100-120.

[10] 多化琼, 谢孔辉, 张晓涛. 木质纤维素/蒙脱土纳米复合材料对 $Hg(II)$ 的吸附性能[J]. 西北林学院学报, 2016, 31(4):252-258, 297.

DUO H Q, XIE K H, ZHANG X T. Adsorption and desorption properties of $Hg(II)$ on lignocellulose/montmorillonite nanocomposite[J]. Journal Northwest Forestry University, 2016, 31(4):252-258, 297. (in Chinese)

[11] 周锋利. 沙柳木屑栽培杏鲍菇与菌糠利用技术研究[D]. 杨陵:西北农林科技大学, 2013.

[12] 黄明星. 沙柳制备微晶纤维素的工艺研究[D]. 郑州:郑州大学, 2014.

[13] 闫永海. 棉织物羧甲基化改性工艺研究[D]. 青岛:青岛大学, 2013.

[14] CRINI G, MORIN N, ROULAND J C, *et al.* Adsorption de béta-naphtolsur des gels de cyclodextrine-carboxyméthyl celluloseréticulés [J]. European Polymer Journal, 2002, 38(6):1095-1103.

[15] TIWARI A, DEWANGAN T, BAJPAI A K. Removal of toxic as (V) ions by adsorption onto alginate and carboxymethyl cellulose beads[J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2008, 55(5):952-961.

[16] 周睿, 曹龙奎, 鹿保鑫. 羧甲基马铃薯渣对水溶液中铅离子吸附性能的优化[J]. 科技导报, 2011, 29(5):46-50.

ZHOU R, CAO L K, LU B X. Adsorption performance of optimization carboxymethyl potato pulp for Pb^{2+} from aqueous solution [J]. Science & Technology Review, 2011, 29(5):46-50. (in Chinese)

[17] 李孝玉. 碱木质素的改性及对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附性能[D]. 广州:华南理工大学, 2016.

[18] 胡玉涛, 梅光明, 刘莹, 等. 茯苓全粉羧甲基化改性工艺研究[J]. 中草药, 2010, 41(12):1977-1981.

- HU Y T, MEI G M, LIU Y, *et al.* Carboxymethylated modification technology of poria cocos powder [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2010, 41(12): 1977-1981. (in Chinese)
- [19] 陈明凤. 纤维素的去结晶[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [20] 安静, 刘繁, 赵紫华, 等. Ag-羧甲基壳聚糖复合微粒的制备及其抑菌活性[J]. 复合材料学报, 2016, 33(10): 2371-2379.
- AN J, LIU F, ZHAO Z H, *et al.* Preparation and antibacterial activity of Ag-carboxymethyl chitosan composite particles [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(10): 2371-2379. (in Chinese)
- [21] 谭义秋, 蒙永寅, 韦良兴. 木薯交联羧甲基淀粉的合成及对铜离子的吸附研究[J]. 粮食与饲料工业, 2013, 32(6): 32-35.
- TAN Y Q, MENG Y Y, WEI L X. Adsorption of Pb^{2+} in wastewater using cassava cross-linking carboxymethylated starch [J]. Hydrometallurgy, 2013, 32(6): 32-35. (in Chinese)
- [22] 苏文鹏, 杨益琴, 蒋玲玉, 等. 杉木树皮吸附重金属离子性能和动力学研究[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(4): 9-15.
- SU W P, YANG Y Q, JIANG L Y, *et al.* Adsorption performance of heavy metal ions by fir bark and its kinetics. [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2014, 34(4): 9-15. (in Chinese)
- [23] 苏燕艳. 油茶壳吸附铅镉离子性能的研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2011.
- [24] 杜敏. 木质纤维素基水凝胶对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附性能的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2014.
- [25] 张军科, 郝庆菊, 江长胜, 等. 废弃茶叶渣对废水中铅(II)和镉(II)的吸附研究[J]. 中国农学通报, 2009, 25(4): 256-259.
- ZHANG J K, HAO Q J, JIANG C S, *et al.* Study on adsorption of lead(II) and cadmium(II) from waste water with waste tea [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2009, 25(4): 256-259. (in Chinese)
- [26] 蒋新宇, 黄海伟, 曹理想, 等. 毛木耳对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 生物吸附的动力学和吸附平衡研究[J]. 环境科学学报, 2010, 30(7): 1431-1438.
- JIANG X Y, HUANG H W, CAO L X, *et al.* Kinetics and equilibrium of biosorption Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} by macrofungus (*auricularia polytricha*) biomass [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(7): 1431-1438. (in Chinese)
- [27] DEMIR H, TOP A, BALKOSE D. Dye adsorption behavior of *Luffacylindrica* fibers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(1-2): 389-397.
- [28] 林春香, 詹怀宇, 刘明华, 等. 球形纤维素吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附动力学与热力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2010, 26(3): 226-238.
- LIN C X, ZHAN H Y, LIU M H, *et al.* Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution onto a spherical cellulose adsorbent [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2010, 26(3): 226-238. (in Chinese)
- [29] HO Y S. Second order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non linearmethods[J]. Water Research, 2006, 40(1): 119-125.
- [30] LANGMUIR I. Adsorption of gases on plain surfaces of glass, mica and platinum[J]. Journal of American Chemistry Society, 1918, 40(12): 1361-1403.
- [31] FREUNDLICH H. Ueber die adsorption in lasungen[J]. Physical Chemistry Periodical, 1906, 62(5): 385-470.
- [32] 包维维. 吸附材料的制备及其对重金属离子和染料吸附性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.

(上接第29页)

- [28] 阎秀峰, 李晶, 祖元刚. 干旱胁迫对红松幼苗保护酶活性及脂质过氧化作用的影响[J]. 生态学报, 1999(6): 850-854.
- YAN X F, LI J, ZU Y G. Effect of drought stress on activity of cell defense enzymes and lipid peroxidation in korean pine seedlings[J]. Acta Ecologica Sinica, 1999(6): 850-854. (in Chinese)
- [29] 齐建波, 荣新民, 陈虎, 等. 不同水分胁迫水平对葡萄叶水势及生理指标的影响[J]. 石河子大学学报: 自然科学版, 2011, 29(4): 437-441.
- QI J B, RONG X M, CHEN H, *et al.* Effect of different water stress quantity on leaf water potential and the physiological indexes of grape[J]. Journal of Shihezi University: Natural Science, 2011, 29(4): 437-441. (in Chinese)
- [30] 周玲, 王乃江. 干旱胁迫下文冠果幼苗叶片的生理响应[J]. 西北林学院学报, 2012, 27(3): 7-11, 16.
- ZHOU L, WANG N J. Physiological responses of *Xanthoceras sorbifolia* seedling leaves under soil drought stress[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2012, 27(3): 7-11, 16. (in Chinese)
- [31] 郭相平, 郭枫, 刘展鹏, 等. 水分胁迫及复水对玉米光合速率及可溶性糖的影响[J]. 玉米科学, 2008, 16(6): 68-70.
- GUO X P, GUO F, LIU Z P, *et al.* Effects of water stress and rewatering on photosynthetic rate and soluble sugar of maize [J]. Journal of Maize Sciences, 2008, 16(6): 68-70. (in Chinese)
- [32] 吉增宝, 王进鑫, 李继文, 等. 不同季节干旱及复水对刺槐幼苗可溶性糖含量的影响[J]. 西北植物学报, 2009, 29(7): 1358-1363.
- JI Z B, WANG J X, LI J W, *et al.* Dynamic changes of soluble sugar in the seedlings of *Robinia pseudoacacia* under drought stress and rewatering in different seasons[J]. Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica, 2009, 29(7): 1358-1363. (in Chinese)
- [33] 王川, 谢惠民, 王娜, 等. 小麦品种可溶性糖和保护性酶与抗旱性关系研究[J]. 干旱地区农业研究, 2011, 29(5): 94-99.
- WANG C, XIE H M, WANG N, *et al.* Study on the relation of soluble sugar, protective enzyme and drought resistance in wheat[J]. Agricultural Research in the Arid Areas, 2011, 29(5): 94-99. (in Chinese)