



吴思邈,安莹,蒋浩源.改性纤维素吸附剂去除 Pb(Ⅱ)的试验研究[J].能源环境保护,2022,36(3):22-29.
WU Simiao, An Ying, Jiang Haoyuan. Study of Pb(Ⅱ) removal with modified microcrystalline cellulose[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(3): 22-29.

改性纤维素吸附剂去除 Pb(Ⅱ)的试验研究

吴思邈,安莹,蒋浩源*

(南京财经大学食品科学与工程学院,江苏南京 210023)

摘要:基于微晶纤维素负载有效官能团对 Pb²⁺进行还原与吸附,以微晶纤维素(Microcrystalline cellulose, MCC)为原料,采用氧化接枝法制备羧基-氨基改性微晶纤维素(Carboxyl-amino modified microcrystalline cellulose, CA-MCC)。通过扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)进行表征,研究了 CA-MCC 吸附剂对水体中 Pb²⁺的去除效果。结果表明:CA-MCC 的去除效果与 Pb²⁺浓度呈正相关,Pb²⁺浓度为 100 mg/L 时的去除率最高,达到 47.5%;在初始 Pb²⁺浓度为 20 mg/L 的条件下,吸附剂质量与废水体积比(m/V)为 1:3 000 时可达最高去除率(53.56%),配比为 1:4 000 时可以达到最高吸附容量(37.7 mg/g);与微米级纤维素颗粒相比,粒径小、比表面积大的纳米纤维素有广阔的应用空间。

关键词:改性;羧基;纤维素;吸附;Pb²⁺

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2022)03-0022-08

Study of Pb(Ⅱ) removal with modified microcrystalline cellulose

WU Simiao, AN Ying, JIANG Haoyuan*

(College of Food Science and Engineering, Nanjing University of Finance & Economics, Nanjing 210023, China)

Abstract: Microcrystalline cellulose (MCC) loading with effective functional groups can reduce and adsorb Pb²⁺. MCC was used as raw material to prepare carboxyl-amino modified microcrystalline cellulose (CA-MCC) by the method of oxidative grafting. CA-MCC was characterized by scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), and its removal effect on Pb²⁺ was studied. The results showed that the removal effect of CA-MCC was positively correlated with the concentration of Pb²⁺. When the concentration of Pb²⁺ was 100 mg/L, the removal rate was the highest, reaching 47.5%. When the initial concentration of Pb²⁺ was 20 mg/L, the highest removal rate was 53.56% when the ratio of adsorbent mass to wastewater volume (m/V) is 1:3 000, and the maximum adsorption capacity was 37.7 mg/g when the above ratio was 1:4 000. Compared with micron-sized cellulose particles, nano cellulose with small particle size and large specific surface area had broad application space.

Key Words: Modification; Carboxyl-amino; Cellulose; Adsorption; Pb²⁺

0 引言

现如今,重金属污染已然成为食品、医药、环境等行业亟待解决的问题,且重金属多具高蓄积

性,随废水排出的重金属,即使浓度很低,也可在藻类和底泥中积累,被鱼和贝的体表吸附,产生食物链浓缩,从而造成危害。铅^[1]作为一种柔软且延展性强的有毒重金属元素,具有高蓄积性和多

收稿日期:2022-01-06;责任编辑:蒋雯婷
基金项目:江苏省研究生科研与实践创新计划(KYCX21_1521 和 KYCX21_1525);国家青年自然科学基金(32001839);江苏省青年自然科学基金项目(BK20200836)
第一作者简介:吴思邈(1990-),女,安徽宿州人,讲师,主要研究方向为水资源回收。E-mail:wusimiao@nufe.edu.cn
通讯作者简介:蒋浩源(1997-),男,江苏泰兴人,硕士研究生,主要研究方向为新型吸附剂开发。E-mail:18852971865@163.com

亲和性,在进入环境或生态系统后就会存留、积累和迁移,危害环境。

目前,针对环境中铅的去除方法主要有絮凝法^[2-3]、吸附法^[4]、膜分离法、离子交换法^[5]、化学沉淀法^[6]、生物修复法^[7]等。由于简单易得、去除效率高等因素,吸附法已成为当前去除废水中铅的最普遍的方法^[8]。通过优化 pH、温度、改性剂剂量等可控参数最大限度地利用吸附剂;吸附剂解吸后,还可以重复使用,从而降低经济成本。在铅去除的过程中,研究者们对吸附剂进行了针对性的表面改性,其中,自由基接枝改性为最常用的改性方法^[9]。研究表明,羧基($-\text{COOH}$)^[10-11]、氨基($-\text{NH}_2$)^[12]、巯基($-\text{SH}$)^[13]、磺酸基团($-\text{SO}_3\text{H}$)^[14-15]等对水中的铅离子具有良好的吸附能力。

纤维素^[16-18]是自然界中最丰富的可再生资源,被认为是最适合合成绿色产品的候选原料之一,具有可再生性、无毒、生物降解性^[19]、胶体稳定性^[20-21]和低成本等特点。纤维素具有大量的吸附活性位点和较大的吸附容量,其高分子结构上存在大量的羟基^[22],为表面化学改性提供可能性^[23]。

如今已有多种纤维素基改性吸附剂用于废水中重金属的去除,且去除效果良好^[24],但大多数高自由基密度改性化合物存在毒害高、价格昂贵等缺点,且在酸性过高的废水中容易给废水带来新的毒性,从而限制了其实际应用。因此,选择无毒害、低成本的改性化合物尤为重要,且必将拓宽其适用性与实用价值,甚至还可应用于医药、液体食品等领域。

胺化与羧化是当前应用较多的纤维素改性方法,但改性所选化合物大多有毒有害,例如三乙烯四胺、1,2,3,4—丁烷四羧酸、氨基三唑等,在吸附处理过程,易向水体引入毒害物质,目前尚无安全、绿色、无毒害的研究结论。Ghanbarian 等^[25]将磁性纤维素与三乙烯四胺进行反应,得到磁性纤维素基吸附材料,随着氨基功能基团的增加,相比于改性前的材料,在 pH 为 3~4 时,改性后材料对 Cr(VI) 的吸附容量从 25 mg/g 增加至 250 mg/g。Yakout 等^[26]将丙烯酰胺接枝到纤维素上,再与氧化石墨烯交联,合成的氨基纤维素在 pH 为 7、温度为 25 ℃ 的条件下,对 Cu(II) 和 Pb(II) 的最大吸附容量分别为 46.39 mg/g 和 186.48 mg/g,去除率均达到 51% 以上。Chunxia Tang 等^[27]将处理后

的冷冻纤维素纤维与马来酸酐进行交联,合成的羧化纤维素羧基含量为 2.78 mmol/g,对 Cu(II) 的最大吸附容量为 82.17 mg/g。

本研究在此背景下,采用微晶纤维素(MCC)为基质,并提出利用无毒无害的氨基-羧基改性方法对 MCC 进行改性,以赖氨酸为单体,通过自由基聚合反应制成羧基改性吸附剂,增加 MCC 表面吸附位点,对比研究了 MCC 及改性 MCC 对 Pb^{2+} 的吸附效果,以期证实纤维素基无毒害改性吸附剂在重金属去除应用上的可能性。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 主要仪器

原子吸收分光光谱仪 AAS(M6 美国 Thermo);台式扫描电镜 SEM(TM-3000 日本 HITACHI);傅里叶红外光谱仪 FT-IR(LL 600300);电热鼓风干燥箱(DHG-9240A 上海一恒科技);pH 计(FE38 上海梅特勒-托利多);分析天平(上海梅特勒-托利多);恒温磁力搅拌器(524G 上海梅颖浦);旋转蒸发仪(RV3 德国 IKA);循环水式多用真空泵(SHB-III 郑州长城);实验室纯水系统(Smart-S15 上海和泰)。

1.1.2 主要试剂

氯化铅、微晶纤维素、高碘酸钠、乙二醇、赖氨酸、硼氢化钠、硝酸、二甲基亚砷,试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 CA-MCC 的制备

称取 24 g 微晶纤维素(MCC)于 1 L 高碘酸钠溶液(0.37 mol/L)中,调 pH 至 4,水浴搅拌 3 h,再添加 36 mL 乙二醇,调 pH 至 8,继续搅拌 30 min 后转透析 2~3 d。去上清液至溶液为 400 mL 后加入赖氨酸,使其含量为 0.4 mol/L,添加适量二甲基亚砷,40 ℃ 水浴搅拌 6 h,加入适量硼氢化钠反应 3 h 至无气泡后转透析 3~5 d。最后对所得悬浮液进行冷冻干燥,所得即为 CA-MCC 吸附剂。

1.2.2 模拟废水的配置

模拟铅废水(20 mg/L)的配制:准确称取分析纯氯化铅 0.676 g,用超纯水定容于 500 mL 容量瓶中,移取 2 mL 于 100 mL 容量瓶中,用超纯水稀释定容并摇匀。

1.2.3 静态吸附实验

取 100 mL 锥形瓶,分别向其中加入 20 mL 不

同浓度的 Pb^{2+} 溶液和一定质量的 MCC/CA-MCC 吸附剂,将锥形瓶封口后置于搅拌器上,在室温 ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) 以 400 r/min 的速度摇晃 30 min ,用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后用 AAS 测定上清液中 Pb^{2+} 浓度。

1.2.4 动力学吸附实验

取 100 mL 锥形瓶,向其中加入 20 mL 浓度为 20 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液和 0.1 g MCC/CA-MCC 吸附剂,在室温下以 400 r/min 转速搅拌,于 5 、 10 、 20 、 30 、 60 、 120 min 时取样,用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后用 AAS 测定 Pb^{2+} 浓度。

1.2.5 最优工艺选择

取 100 mL 锥形瓶,分别向其中加入一定体积的模拟铅废水和一定质量的 CA-MCC 吸附剂,将锥形瓶封口后置于搅拌器上,在室温 ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) 以 400 r/min 的速度摇晃 30 min ,每隔一段时间取适量上清液,经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后用 AAS 测定上清液中 Pb^{2+} 的浓度。

1.3 表征

1.3.1 FT-IR 分析

将 MCC 及制成的 CA-MCC 干燥磨碎后,使用溴化钾进行压片,在 $4\text{ }000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内进行扫描分析。

1.3.2 SEM 电镜观察

利用扫描电子显微镜来观察原始纤维素和改性纤维表面形态的变化。样品在测试前进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 CA-MCC 的结构表征

2.1.1 FT-IR 分析

图 1 为 MCC 和 CA-MCC 的 FTIR 谱图。由图 1 可见,CA-MCC 在 $1\text{ }163.45\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\text{ }032.97\text{ cm}^{-1}$ 处为分别是糖苷键和吡喃糖环 $\text{C}=\text{O}=\text{C}$ 的吸收峰, $1\text{ }166\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\text{ }060\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{O}$ 吸收峰, $3\text{ }352.60\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动峰, $1\text{ }761\text{ cm}^{-1}$ 为羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 的弯曲振动峰, $1\text{ }405.71\text{ cm}^{-1}$ 为羧基中 $-\text{OH}$ 的弯曲振动吸收峰。

相较于 MCC,CA-MCC 保留了 $1\text{ }163.45\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\text{ }032.97\text{ cm}^{-1}$ 处的 MCC 特征峰,说明赖氨酸的接入没有破坏纤维素的基础结构,在 $3\text{ }416\text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收带为 $-\text{OH}$ 的拉伸振动峰,却新产生了 $3\text{ }352.60\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰和 $1\text{ }761\text{ cm}^{-1}$ 处的羧基 $\text{C}=\text{O}$ 弯曲振动峰,由此可见,赖氨

酸成功接枝到纤维素表面,且其接枝方式是氨基 $-\text{NH}_2$ 与纤维素耦合,使得 CA-MCC 表面同时存在羧基和氨基 2 种可吸附官能团。

接枝耦合机理如下,高碘酸钠以其强氧化性打开 MCC 处于 $\text{C}2$ 、 $\text{C}3$ 处的 $\text{C}-\text{C}$ 键,形成双醛基纤维素结构。由图 1 可知,加入赖氨酸后,改性纤维素表面仍存在羧基 ($-\text{COOH}$) 峰,且多了 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰,由此可见 CA-MCC 为赖氨酸的氨基 $-\text{NH}_2$ 与双醛基纤维素的醛基进行耦合所得。

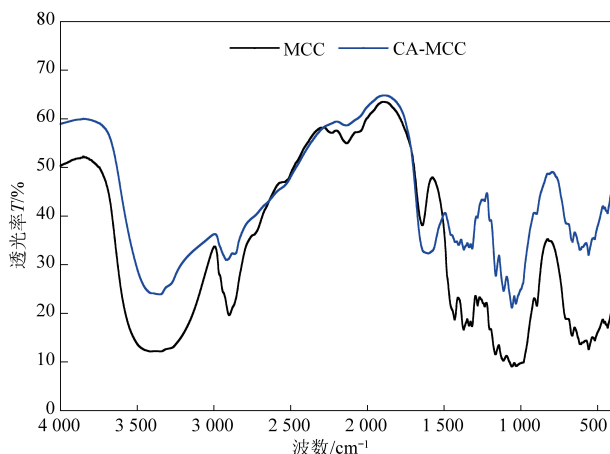


图 1 MCC 和 CA-MCC 的 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectra of MCC and CA-MCC

2.1.2 SEM 电镜分析

图 2 为 MCC 和 CA-MCC 的 SEM 电镜图。由图 2 可见,MCC 呈棒状,表面粗糙有较浅的沟壑,深浅均一,大小匀称,比表面积较大,而 CA-MCC 则呈片状,表面光滑,有较多且深的沟壑。从形貌来看,改性使得纤维素的表面形态发生了明显的

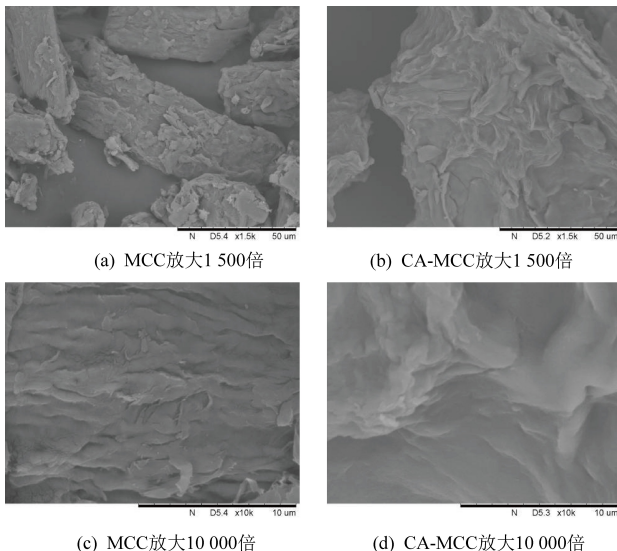


图 2 MCC 和 CA-MCC 的 SEM 图

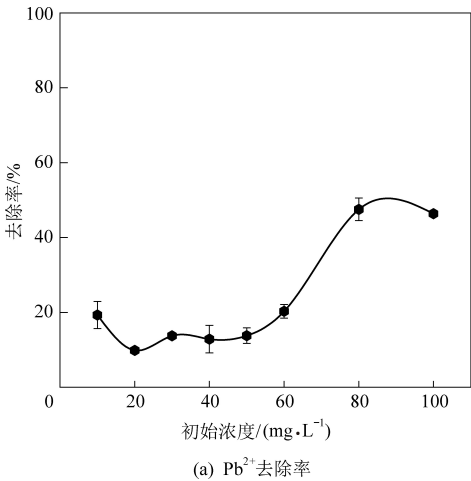
Fig.2 SEM images of MCC and CA-MCC

变化,再一次证明了赖氨酸接枝成功。从变化程度来看,比表面积变大,增加了表面的吸附位点,沟壑变深不仅提高了对 Pb²⁺ 的捕获能力,还增强了对 Pb²⁺ 的保留能力。

2.2 各因素对 Pb²⁺ 吸附效果的影响

2.2.1 初始 Pb²⁺ 浓度

为了探究初始 Pb²⁺ 浓度对吸附 Pb²⁺ 效果的影响,进行 Pb²⁺ 静态吸附实验,Pb²⁺ 浓度分别为 10、20、30、40、50、60、80、100 mg/L,CA-MCC 投加量为 0.10 g,模拟废水的体积为 20 mL,实验温度为 20 ℃,实验时间为 30 min。



如图 3 所示,随着初始 Pb²⁺ 浓度的增加,吸附效果逐渐提高,去除率由 9.85% 提高到 47.5%。这是因为 CA-MCC 表面有大量的吸附位点,氨基通过范德华力吸附 Pb²⁺,而羧基可以通过静电吸引力捕获溶液中的 Pb²⁺。模拟废水浓度的升高增加了溶液中 Pb²⁺ 的含量,提高了吸附位点与 Pb²⁺ 的接触与结合机率,从而增强了 CA-MCC 的吸附效果。考虑到实际水体铅污染少有 20 mg/L 以上的情况,因此本研究后续均用初始 Pb²⁺ 浓度为 20 mg/L 的模拟废水作为研究对象。

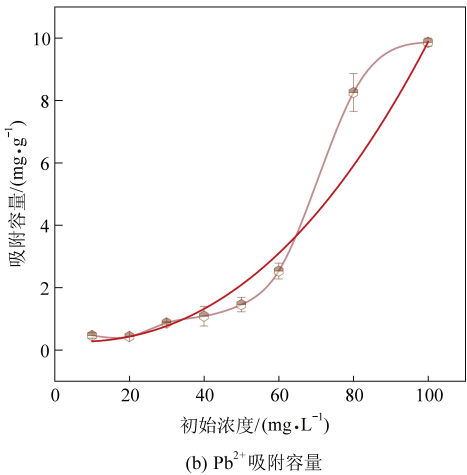


图 3 模拟废水初始 Pb²⁺ 浓度对 Pb²⁺ 吸附效果的影响

Fig.3 Influence of the initial Pb²⁺ concentration of simulated wastewater on the adsorption effect of Pb²⁺

2.2.2 吸附动力学

图 4 为 CA-MCC 对 Pb²⁺ 的吸附动力学,由图 4 可知,吸附过程在 10 min 的时候达到了去除率平衡点,之后变化不大。CA-MCC 对 Pb²⁺ 的吸附速率高,这是氨基和羧基官能团共同作用的效果。氨基具有配位性、电负性和弱碱性,可与 Pb²⁺ 迅速发生配位螯合作用;而羧基中的氧有未成键电子,可与 Pb²⁺ 的空轨道配合,形成配位键吸附。因此,利用 CA-MCC 的氨基-羧基吸附位点上的未成键孤对电子与 Pb²⁺ 螯合配位达到了快速分离去除 Pb²⁺ 的效果。

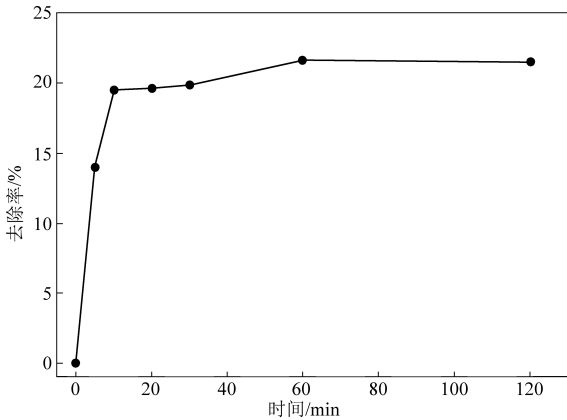


图 4 CA-MCC 对 Pb²⁺ 的吸附动力学

Fig.4 The adsorption kinetics of Pb²⁺ by CA-MCC

2.2.3 吸附剂含量

为了探究吸附剂含量对吸附 Pb²⁺ 效果的影响,进行 Pb²⁺ 的静态吸附实验,MCC/CA-MCC 的投加量分别为 0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.15、0.20 g,模拟废水的初始 Pb²⁺ 浓度为 20 mg/L,体积为 20 mL,实验温度为 20 ℃,实验时间为 30 min,结果见图 5。

没有显著增加,吸附容量围绕在 0 左右,这是因为 MCC 表面含大量羟基而不存在其他吸附位点,且羟基对于重金属离子的吸附效果较差所致。

成功接枝氨基-羧基后,随着 CA-MCC 的含量从 0.02 g 增加至 0.20 g,吸附效果仍旧不理想,甚至与其含量呈现负相关关系。但当 CA-MCC

由图 5 可见,随着 MCC 含量的增加,去除率

的含量为 0.01 g 时,其去除率与吸附容量有了极大的提高,去除率高达 56.8%,吸附容量达到了 24.3 mg/g,这是由于 CA-MCC 在模拟废水中的分散性较差,过多的吸附剂直接导致了肉眼可见的团聚现象的发生,从而减少了团聚结构表面的吸附位点,大大降低了 Pb^{2+} 与吸附位点接触与结合的机率,许多吸附位点不能进行有效吸附。

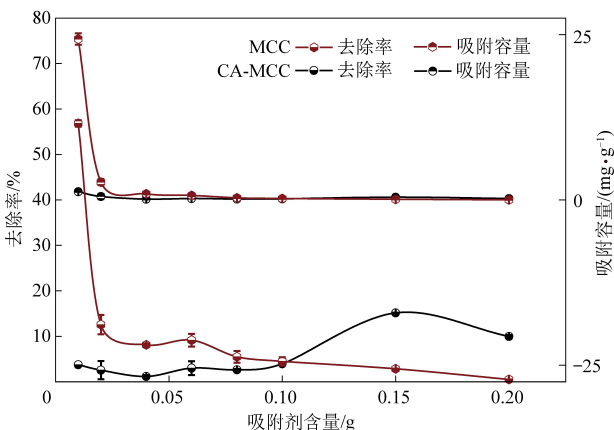


图5 初始 MCC/CA-MCC 含量对 Pb^{2+} 吸附效果的影响
Fig.5 Influence of initial MCC/CA-MCC content on the adsorption effect of Pb^{2+}

2.2.4 吸附剂含量与体积之比

为了进一步研究吸附剂含量对 Pb^{2+} 吸附效果的影响,在 Pb^{2+} 浓度为 20 mg/L 的情况下,分别向 10、20、30 mL 的 Pb^{2+} 溶液中加入 0.005、0.010、0.015 g CA-MCC 吸附剂,进行静态吸附实验,并以吸附剂含量 $m(\text{g})$ 与体积 $V(\text{mL})$ 的比值作为衡量因子,结果见图 6。

由图 6 可见,当吸附剂含量为 0.010~0.015 g 时,体积的增加有效缓解了 CA-MCC 的团聚现象,单位体积有效吸附位点的数量得到提高,使得去除率分别增加了 171.69%、387.68%,吸附容量分别增加了 7.15 倍、13.63 倍;随着体积的增大和吸附剂含量的增加,去除率与吸附容量均呈现上升趋势。但结合吸附剂含量为 0.005 g 的数据来看,去除率和吸附容量的变化趋势变得不甚稳定,这不单单是团聚以及竞争吸附的缘故。因此,以吸附剂含量 $m(\text{g})$ 与体积 $V(\text{mL})$ 的比值作为衡量因子,探究两者间的最佳配比。

如图 7 所示,随着 m/V 由 3 : 2 000 降至 1 : 6 000,去除率在 1 : 3 000 处达到峰值 53.56%,较 1 : 2 000 处升高了 3%,这是由于合适的配比减缓了竞争吸附和团聚现象所致,且在 1 : 2 000 和 1 : 3 000 处接近吸附饱和;吸附容量在 1 : 4 000

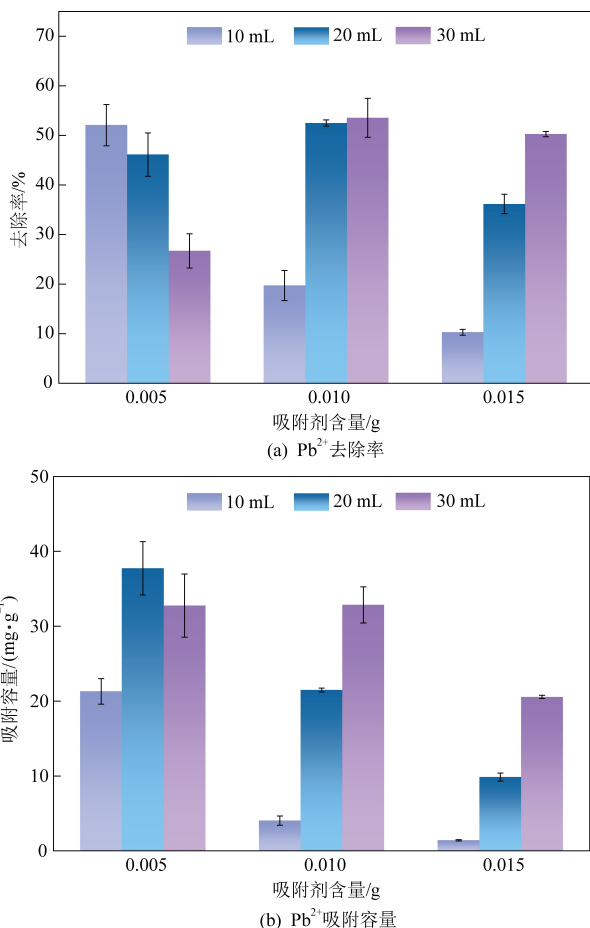


图6 体积与吸附剂含量对 Pb^{2+} 吸附效果的影响

Fig.6 Influences of the volume and mass of adsorbent content on the adsorption effect of Pb^{2+}

处达到峰值 37.7 mg/g,较 1 : 3 000 和 1 : 6 000 处均增加了约 15%,吸附效果的提高直接导致吸附容量的提高,吸附剂过多则易产生团聚,体积过大则易发生竞争吸附。

因此,合适的配比,即吸附剂的含量是使吸附剂达到理想吸附效能的一个重要因素。在初始 Pb^{2+} 浓度为 20 mg/L 的条件下,吸附剂质量与废水体积比 (m/V) 为 1 : 3 000 时可达最高去除率 53.56%,远高于原始微晶纤维素 (0), 配比为 1 : 4 000 时,可以达到最高吸附容量 37.7 mg/g。

2.2.5 转速

为了探究转速对吸附 Pb^{2+} 效果的影响,进行 Pb^{2+} 静态吸附实验。转速分别为 100、200、300、400、500 r/min,CA-MCC 投加量为 0.10 g,初始 Pb^{2+} 浓度为 20 mg/L,体积为 20 mL,实验温度为 20 °C,实验时间为 30 min,结果见图 8。由图 8 可见,随着转速的增加,吸附效果逐渐有所降低,去除率从 13.3% 降至 9.6%。一方面,转速的提高能缓解团聚现象,将更多的吸附位点暴露在溶液中

和 Pb²⁺ 面前,从而提高去除率,但由于 CA-MCC 粒径较大,搅拌对其分散性的优化并不明显;另一

方面,高速搅拌使 Pb²⁺ 与吸附位点结合而成的不稳定结构分离,最终导致部分被吸附的 Pb²⁺ 脱落。

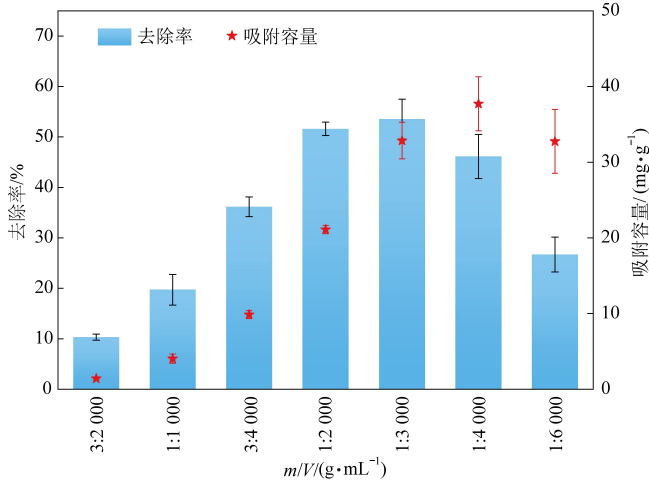


图 7 吸附剂质量和废水体积比对 Pb²⁺ 吸附效果的影响

Fig.7 Influence of the ratio of adsorbent mass to wastewater volume on the adsorption effect of Pb²⁺

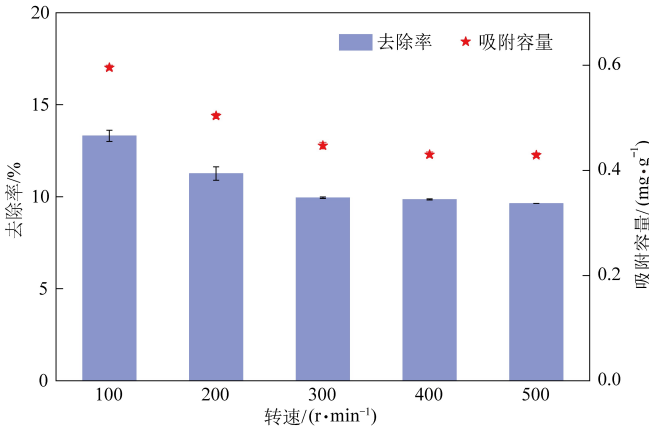


图 8 吸附过程中的转速对 Pb²⁺ 吸附效果的影响

Fig.8 Influence of rotation speed on the adsorption effect of Pb²⁺

2.3 吸附动力学行为分析

考察反应时间对 Pb²⁺ 效果的影响,结果见图 9。由图 9 可见,在 0~10 min 内,CA-MCC 对 Pb²⁺ 的去除率迅速增加,10~120 min 内,CA-MCC 对 Pb²⁺ 的吸附速率逐渐降低,这是因为吸附速率主要受溶液中 Pb²⁺ 浓度的影响。吸附初期,溶液中 Pb²⁺ 浓度高,CA-MCC 的吸附位点相对充足,吸附速率较快;吸附饱和的过程中,Pb²⁺ 被不断吸附到 CA-MCC 表面,浓度降低,吸附速率也由此逐渐变缓,最终在 60 min 处达到平衡,平衡时吸附容量为 37.7 mg/g。

为更好地探究 Pb²⁺ 的吸附动力学行为,对其结果进行准一级动力学、准二级动力学拟合,详见式(1)和式(2),动力学模型拟合结果见图 9。

ln(Q_e - Q_t) = lnQ_e - K₁ × t (1)

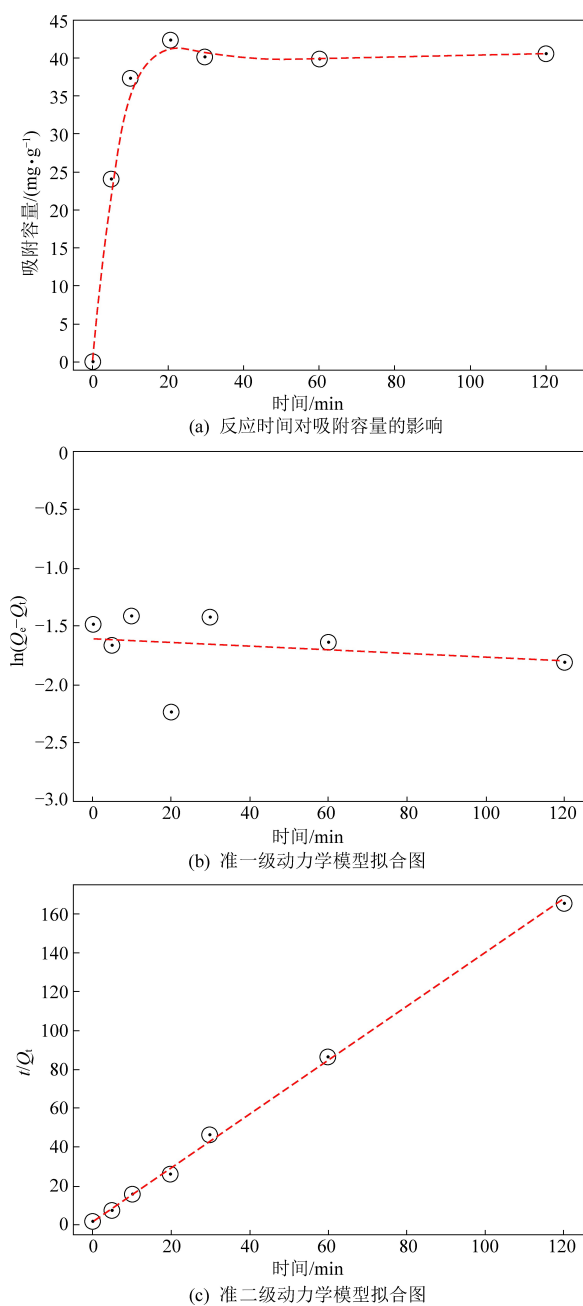
t / (Q_t - K₂ × Q_e²) = 1 / (K₂ × Q_e²) + t / Q_e (2)

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,min;K₁为准一级动力学模型吸附平衡常数,mg/(g · min);K₂为准二级动力学模型吸附平衡常数,g/(mg · min)。

由图 9(b) 和 (c) 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 R² 为 0.99,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 42.51 mg/g,与实验结果 37.7 mg/g 很接近,这表明 CA-MCC 吸附剂对 Pb²⁺ 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。

2.4 吸附剂粒径

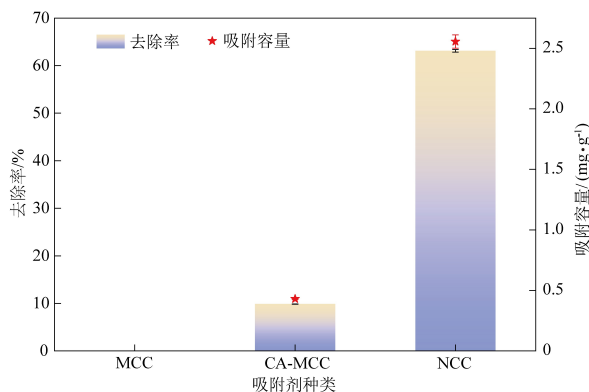
为了探究吸附剂颗粒大小对吸附 Pb²⁺ 效果的

图 9 反应时间对 Pb^{2+} 吸附效果的影响Fig.9 Influence of reaction time on adsorption capacity of Pb^{2+}

影响,进行 Pb^{2+} 的静态吸附实验,将纳米纤维素(NCC)作为 MCC 和 CA-MCC 的对照,投加量均为 0.10 g,初始 Pb^{2+} 浓度为 20 mg/L,体积为 20 mL,实验温度为 20 ℃,实验时间为 30 min。其中,MCC 粒径大小约为 100 μm ,CA-MCC 约为 25 μm ,NCC 粒径大小为 5~80 nm,结果见图 10。

由图 10 可见,去除率由 MCC 的 0 增至 NCC 的 65%,说明粒径越小,吸附效果越好。在相同质量的前提下,粒径越小,比表面积越大,相较于 MCC,NCC 的分散性得到了极大的提高,团聚现象大大减

轻,更多的吸附位点暴露在溶液中,从而能够更有效地捕获 Pb^{2+} ,提高去除率。通过羧氨改性,MCC 对 Pb^{2+} 的去除率仅提高到了 50%左右,理论上,羧氨改性的 NCC 比改性 MCC 更具有吸附潜能,因此作者将在后续实验中继续研究 NCC 的改性。

图 10 吸附剂粒径大小对 Pb^{2+} 吸附效果的影响Fig.10 Influence of adsorbent particle size on the adsorption effect of Pb^{2+}

3 结 论

以微米级微晶纤维素为基质,绿色、无毒害的赖氨酸为单体,通过自由基聚合反应制成吸附剂,并对照纳米级纤维素研究了对 Pb^{2+} 的吸附效果,结论如下:

(1)随着模拟废水中 Pb^{2+} 浓度的升高,CA-MCC 对 Pb^{2+} 的吸附效果也随之提高,最高可在 100 mg/L 处达到 47.5%。

(2)CA-MCC 质量与模拟废水体积比与去除率之间有相关关系,在一定范围内,质量体积比 m/V 越高,CA-MCC 对 Pb^{2+} 的吸附效果越好。当 m/V 值为 1 : 3 000 时,去除率最高,为 53.56%;当 m/V 值为 1 : 4 000 时,吸附容量最大,为 37.7 mg/g。

(3)转速对纤维素基吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附效果无显著性影响。吸附剂粒径越小从而带来的分散性高、比表面积大等优势极大提高了吸附效能。

纤维素作为自然界中最丰富的可再生资源,因其比表面积大、可改性空间大等优势已然促使其在重金属去除领域得到良好的应用与发展。改性后的 MCC 对 Pb^{2+} 的吸附效果相较于 MCC 有大幅提升,因 NCC 粒径小、比表面积大,吸附能力强,在后续的实验中,将关注改性后的 NCC 对 Pb^{2+} 的吸附效果,以期达到更高的吸附效能。

参考文献

[1] Gul I, Manzoor M, Hashim N, et al. Challenges in microbially

- and chelate-assisted phytoextraction of cadmium and lead-A review [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 287: 117667.
- [2] Xiao X, Yu Y, Sun Y, et al. Heavy metal removal from aqueous solutions by chitosan-based magnetic composite flocculants [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 108: 22-32.
 - [3] Xue J, Peldszus S, Van Dyke M I, et al. Removal of polystyrene microplastic spheres by alum-based coagulation-flocculation-sedimentation (CFS) treatment of surface waters [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130023.
 - [4] Chen X, Zhang W, Luo X, et al. Efficient removal and environmentally benign detoxification of Cr (VI) in aqueous solutions by Zr (IV) cross-linking chitosan magnetic microspheres [J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 991-1000.
 - [5] Hosseini SM, Alibakhshi H, Jashni E, et al. A novel layer-by-layer heterogeneous cation exchange membrane for heavy metal ions removal from water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120884.
 - [6] Zhao Y, Xie H, Qu J, et al. Extraction of Cu and Ni from low-Ni matte by combined chemical precipitation and molten salt electrolysis approach [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168 (6): 063501.
 - [7] Zeng Y, Chen Z, Du Y, et al. Microbiologically induced calcite precipitation technology for mineralizing lead and cadmium in landfill leachate [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 296: 113199.
 - [8] Qasem N A A, Mohammed R H, Lawal D U. Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review [J]. *npj Clean Water*, 2021, 4 (1): 36.
 - [9] Kumar M, Gehlot P S, Parihar D, et al. Promising grafting strategies on cellulosic backbone through radical polymerization processes-A review [J]. *European Polymer Journal*, 2021, 152: 110448.
 - [10] Hashem A, Mohamed L A, Fletcher A J, et al. Carboxylated cellulose for adsorption of Hg (II) ions from contaminated water: Isotherms and kinetics [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, 29 (9): 3040-3053.
 - [11] Hashem A, Fletcher A J, Younis H, et al. Adsorption of Pb (II) ions from contaminated water by 1, 2, 3, 4-butane tetracarboxylic acid-modified microcrystalline cellulose: Isotherms, kinetics, and thermodynamic studies [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 3193-3203.
 - [12] Guo Z, Yang R, Yang F, et al. Fabrication of polyethyleneimine functionalized magnetic cellulose nanofibers for the sorption of Ni (II), Cu (II), and Cd (II) in single-component and multi-component systems [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 184: 68-78.
 - [13] Li W, Ju B, Zhang S. Preparation of cysteamine-modified cellulose nanocrystal adsorbent for removal of mercury ions from aqueous solutions [J]. *Cellulose*, 2019, 26 (8): 4971-4985.
 - [14] 李杨. 磺酸负载型碳材料催化水解秸秆木质纤维素的研究 [J]. *能源环境保护*, 2014, 28 (2): 31-35.
 - [15] 李军, 李金. 亲水改性磺酸型碳材料催化纤维素水解研究 [J]. *环境科学与技术*, 2015, 38 (3): 77-80+90.
 - [16] Long W, Ouyang H, Hu X, et al. State-of-art review on preparation, surface functionalization and biomedical applications of cellulose nanocrystals-based materials [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 186: 591-615.
 - [17] Li Z, Wang J, Xu Y, et al. Green and sustainable cellulose-derived humidity sensors: A review [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 270: 118385.
 - [18] Khodayari A, Thielemans W, Hirn U, et al. Cellulose-hemicellulose interactions - A nanoscale view [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 270: 118364.
 - [19] Torlopov M A, Drozd N N, Paderin N M, et al. Hemocompatibility, biodegradability, and acute toxicity of acetylated cellulose nanocrystals of different types in comparison [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 269: 118307.
 - [20] Hanif Z, Khan Z A, Choi D, et al. One-pot synthesis of silver nanoparticle deposited cellulose nanocrystals with high colloidal stability for bacterially contaminated water purification [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9 (4): 105535.
 - [21] Bruel C, Davies T S, Carreau P J, et al. Self-assembly behaviors of colloidal cellulose nanocrystals: A tale of stabilization mechanisms [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 574: 399-409.
 - [22] Zou X, Liang L, Shen K, et al. Alkali synergetic two-step mechanical refining pretreatment of pond cypress for the fiber with intact 3D structure and ultrahigh cellulose accessibility fabrication [J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 170: 113741.
 - [23] Dhali K, Ghasemlou M, Daver F, et al. A review of nanocellulose as a new material towards environmental sustainability [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 775: 145871.
 - [24] 李照坤, 王晓丽, 彭士涛, 等. 化学改性纤维素吸附重金属的研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2021, 35 (2): 1-6.
 - [25] Ghanbarian M, Nabizadeh R, Nasseri S, et al. Potential of amino-riched nano-structured MnFe₂O₄@ cellulose for bio-sorption of toxic Cr (VI): Modeling, kinetic, equilibrium and comparing studies [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 104: 465-480.
 - [26] Yakout A A, El-Sokkary R H, Shreadah M A, et al. Cross-linked graphene oxide sheets via modified extracted cellulose with high metal adsorption [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 172: 20-27.
 - [27] Tang C, Brodie P, Brunsting M, et al. Carboxylated cellulose cryogel beads via a one-step ester crosslinking of maleic anhydride for copper ions removal [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 242: 116397.