

# 不同两性复配修饰半碳纤维对 $Pb^{2+}$ 的吸附差异

郭梦婷<sup>1</sup>, 王尹菲<sup>1</sup>, 李文斌<sup>1\*</sup>, 邓红艳<sup>1</sup>, 阳红<sup>2</sup>

(1. 西华师范大学环境科学与工程学院, 四川 南充 637000; 2. 南充市天然林资源保护工程管理中心, 四川 南充 637000)

**摘要:**以聚丙烯腈为原料制备半碳纤维(SCF),经化学和生物两性修饰后,再以海藻酸钠进行复配修饰,得到不同的两性复配修饰SCF,通过试验考察其对 $Pb^{2+}$ 的等温吸附和动力学特征,分析pH值、温度和离子强度对 $Pb^{2+}$ 吸附的影响。结果表明:供试材料对 $Pb^{2+}$ 的吸附等温线符合Langmuir和Freundlich模型,最大吸附量( $q_m$ )为495.09 mmol/kg~770.56 mmol/kg,两性和两性复配修饰后的SCF对 $Pb^{2+}$ 的吸附量提高了1.8%~55.6%。pH值升高有利于各供试材料对 $Pb^{2+}$ 的吸附,离子强度在0.01 mol/L~0.5 mol/L范围内,各供试材料对 $Pb^{2+}$ 的吸附量呈现先增加后减小的趋势,并在0.1 mol/L时达到最大。热力学参数表明, $Pb^{2+}$ 吸附是一个自发、吸热和熵增的过程。

**关键词:**半碳纤维;两性复配修饰; $Pb^{2+}$ ;吸附;废水处理

中图分类号:X703;TQ424

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2024)03-0059-04

## Adsorption Difference of $Pb^{2+}$ by Different Modified Semi-carbon Fiber

GUO Mengting<sup>1</sup>, WANG Yinfei<sup>1</sup>, LI Wenbin<sup>1\*</sup>, DENG Hongyan<sup>1</sup>, YANG Hong<sup>2</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, China West Normal University, Nanchong, Sichuan 637000, China; 2. Nanchong Natural Forest Resources Protection Project Management Center, Nanchong, Sichuan 637000, China)

**Abstract:** Semi-carbon fiber (SCF) prepared from polypropylene hydrocarbon was chemically and biologically modified, and then complexly modified with sodium alginate. Through experiments, the isothermal adsorption and kinetic characteristics of different modified SCFs on  $Pb^{2+}$  were investigated, and the effects of pH value, temperature and ionic strength on  $Pb^{2+}$  adsorption were analyzed. The results showed that the adsorption isotherm of these test materials conformed to Langmuir and Freundlich models, and the maximum adsorption capacity ( $q_m$ ) was from 495.09 mmol/kg to 770.56 mmol/kg. The adsorption capacity of  $Pb^{2+}$  by different modified SCFs increased by 1.8%~55.6%. The increase of pH value was conducive to the adsorption of  $Pb^{2+}$  by various test materials. When the ion strength ranged from 0.01 mol/L to 0.5 mol/L, the adsorption capacity of various test materials increased first and then decreased, and reached the maximum at 0.1 mol/L. The thermodynamic parameters indicated that the adsorption of  $Pb^{2+}$  was a spontaneous, endothermic and entropy-increasing process.

**Key words:** Semi-carbon fiber; Complex modification;  $Pb^{2+}$ ; Adsorption; Wastewater treatment

近年来,工农业生产废水的大量排放造成了周边水体严重的 $Pb^{2+}$ 污染, $Pb^{2+}$ 污染不仅会影响动植物,更甚者还会危害人体健康<sup>[1-2]</sup>。去除水体中 $Pb^{2+}$ 的方法有吸附法<sup>[3]</sup>、化学沉淀法<sup>[4]</sup>、离子交换法<sup>[5]</sup>、膜方法<sup>[6]</sup>和电化学法<sup>[7]</sup>等,吸附法以其高效、价格低廉、操作简单等优点而被广泛应用于水体 $Pb^{2+}$ 污染修复工艺中<sup>[8]</sup>。常见的吸附材料有生

物炭、黏土矿物、农林废弃物等,传统吸附材料对水

收稿日期:2023-03-06;修订日期:2024-03-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41271244);西华师范大学科研业务基金资助项目(18B023)

作者简介:郭梦婷(1999—),女,四川成都人,在读研究生,研究方向为环境污染修复。

\*通信作者:李文斌 E-mail: lwb062@163.com

体中大量 Pb<sup>2+</sup> 的吸附存在化学稳定性低、吸附能力差、吸附动力学缓慢和选择性有限等缺点<sup>[9-10]</sup>。半碳纤维(SCF)的高比表面积和丰富的孔径分布使其具备优异的吸附性能,在重金属废水处理方面具有较好的应用前景<sup>[11]</sup>。SCF表面化学性呈惰性且缺少活性官能团,导致吸附能力有限<sup>[12]</sup>,无法充分发挥其优异性,采用改性的方式可以增加材料表面的吸附位点和活性官能团数量<sup>[13]</sup>。若采用两性复配修饰剂对 SCF 进行表面改性,则可以大大提高 SCF 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附能力。

今以聚丙烯腈为原料制备 SCF,以化学两性修饰剂(十二烷基二甲基甜菜碱,BS)和生物两性修饰剂(壳聚糖,CA)对 SCF 进行两性修饰,再以海藻酸钠(SA)作为复配修饰剂进行复配修饰。研究不同供试材料对 Pb<sup>2+</sup> 的等温吸附和动力学特性,并对比温度、pH 值、离子强度对 Pb<sup>2+</sup> 吸附的影响,以期为 SCF 材料在重金属废水处理中的应用提供理论依据。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

供试 SCF 制备原料聚丙烯腈,湖南长沙汇祥纤维有限公司;BS(分析纯),无锡桑德瑞科技发展有限公司;CA、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(分析纯),成都科隆化学试剂厂;SA(分析纯),天津市登峰化学试剂厂。

将聚丙烯腈用去离子水浸泡 24 h,再用乙醇进行脱色处理。将经过脱水处理的聚丙烯腈用锡箔纸密封包裹置于坩埚中,放进马弗炉中 400 ℃ 下炭化 1.5 h。待马弗炉冷却至室温后,将其取出研磨过 60 目尼龙筛,得到 SCF。

两性和两性复配修饰 SCF 均采用湿法<sup>[14]</sup> 制备。称取一定量的 SCF,按材料和去离子水质量比为 1:10 加入预先制备好的 BS 或 CA 溶液中,在水浴锅中 60 ℃ 下恒温反应 6 h 后,以 4 800 r/min 的速率离心 10 min,再用去离子水以离心分离的方式反复洗涤 3 次,弃去上清液。不溶物在烘箱中 60 ℃ 下干燥,研磨后过 60 目筛得到 BS 两性修饰 SCF(BS-SCF)或 CA 两性修饰 SCF(CA-SCF)。以 BS-SCF 和 CA-SCF 为原始材料,按照上述两性修饰的方法重复添加复配修饰剂 SA,制得两性复配修饰 SCF(SA-BS-SCF 和 SA-CA-SCF)。

### 1.2 试验设计

等温吸附试验:配制 Pb<sup>2+</sup> 为 0 mg/L、20 mg/L、

50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L 和 500 mg/L 的标准系列溶液,每个处理设 3 个平行。控制温度为 20 ℃,溶液 pH 值为 5,离子强度为 0.1 mol/L。

吸附动力学试验:分别设置 Pb<sup>2+</sup> 的吸附时间为 5 min、10 min、30 min、60 min、120 min、180 min、240 min、300 min、360 min、480 min、600 min 和 720 min,控制温度为 20 ℃,溶液 pH 值为 5,离子强度为 0.1 mol/L。

影响因素试验:①将温度、pH 值及离子强度作为主要影响因素,控制溶液 pH 值分别为 3、4、5、6 和 7,温度为 20 ℃,离子强度为 0.1 mol/L;②控制温度分别为 10 ℃、20 ℃、30 ℃ 和 40 ℃,溶液 pH 值为 5,离子强度为 0.1 mol/L;③离子强度设为 0.01 mol/L、0.1 mol/L、0.2 mol/L 和 0.5 mol/L,此时 pH 值为 5,温度为 20 ℃。

### 1.3 试验方法

采用批量平衡法<sup>[15]</sup>进行 Pb<sup>2+</sup> 的吸附试验。分别准确称取各修饰材料 0.500 0 g,加入 9 只 50 mL 具塞塑料离心管中,向各离心管中加入 20.00 mL 上述 Pb<sup>2+</sup> 系列溶液。恒温振荡 12 h(经动力学预试验证明,12 h 已达到吸附平衡),以 4 800 r/min 的速率离心 5 min,取上清液,采用火焰原子吸收分光光度法(Hitachi Z-5000 型),以蒸馏水为参比测定吸光度,并通过插入标准溶液进行质量控制。

### 1.4 数据处理

根据吸附等温线趋势,分别选择 Freundlich 和 Langmuir 模型等温式进行拟合,模型中的参数  $b$  是与平衡常数等价的表观吸附常数,以  $b$  计算表观热力学参数。采用准一级和准二级动力学方程模型来模拟供试材料对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附动力学。用 Curve-Expert 1.3 拟合软件以逐步逼近法对吸附等温线进行拟合,用 Origin 2019b 软件绘图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同修饰 SCF 对 Pb<sup>2+</sup> 的等温吸附特征

在温度为 20 ℃,pH 值为 5,离子强度为 0.1 mol/L 的条件下,各供试材料对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附量随平衡浓度的增加而增大,吸附等温线呈现出“L”型趋势。相同平衡浓度下,修饰后的 SCF 的吸附量均高于 SCF。采用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合各供试材料对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附等温线<sup>[14]</sup>,拟合相关系数均达到极显著水平,说明 Langmuir 和 Fre-

undlich 模型适合用来描述各材料对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附。各供试材料吸附 Pb<sup>2+</sup> 的最大吸附量 ( $q_m$ ) 在 495.09 mmol/kg ~ 770.56 mmol/kg 范围内,与原始材料相比,修饰后的材料对 Pb<sup>2+</sup> 的最大吸附量提高了 1.8% ~ 55.6% (见表 1)。相同修饰模式下,CA 修饰 SCF 相比 BS 修饰 SCF 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附能力更强。吸附强度参数  $n$  值均 > 1,说明两性与两性复配修饰 SCF 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附亲和力较强。

## 2.2 不同修饰 SCF 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附动力学特征

在温度为 20 °C, pH 值为 5, 离子强度为 0.1 mol/L 的条件下,不同供试材料吸附 Pb<sup>2+</sup> 的动力学曲线显示:在前 240 min 内,各供试材料对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附量迅速增加,表明吸附速率快,为快速吸附阶段;在 240 min 后吸附曲线逐渐变平缓,Pb<sup>2+</sup> 吸附接近平衡。分别采用准一级动力学方程式(1)和准二级动力学方程模型式(2)来模拟吸附动力学曲线。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中: $q_t$  为  $t$  时刻吸附剂对应的吸附量,mmol/kg; $q_e$  为供试材料对重金属离子的平衡吸附量,mmol/kg; $k_1$  和  $k_2$  分别为准一级和准二级反应速率常数; $t$  为吸附时间,min。

结果表明,准二级动力学方程拟合相关性 ( $R^2$  为 0.989 5~0.992 3) 比准一级动力学方程相关性 ( $R^2$  为 0.963 0~0.979 4) 更高,说明准二级动力学方程能较准确地描述该吸附动态。

## 2.3 各因素对供试材料吸附 Pb<sup>2+</sup> 的影响

随着 pH 值的增加,各供试材料对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附量均有增加,在 pH 值为 7 时达到最佳,呈正相关关系。不同修饰材料对 Pb<sup>2+</sup> 吸附量的增幅为 7.83% ~ 26.54%。这主要是由于 pH 值较低时,溶液中含有大量 H<sup>+</sup>,可与两性修饰剂亲水端上的负电荷结合,占据了材料表面的吸附位点,阻碍 Pb<sup>2+</sup> 进入材料表面,对 Pb<sup>2+</sup> 产生了竞争吸附作用,影响了材料与 Pb<sup>2+</sup> 之间的离子交换吸附<sup>[16]</sup>。随着 pH 值的升高,修饰材料的负电性增强,增加了材料与 Pb<sup>2+</sup> 之间的离子交换,促进了对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附。

离子强度在 0.01 mol/L ~ 0.1 mol/L 范围内,随着离子强度的增加,各供试材料对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附量逐渐增加,吸附量增幅为 2.78% ~ 11.93%。当离子强度从 0.1 mol/L 增加到 0.5 mol/L 时,供试

材料对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附量逐渐降低,且降幅为 4.18% ~ 10.33%。当离子强度为 0.1 mol/L 时,供试材料对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附能力最强。这主要是由于随着离子强度的增加,溶液中的 Na<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 增加,各供试材料表面的双电层结构被压缩,电荷密度变大,负电性变强,促进了材料表面电荷和重金属离子之间的静电相互作用,增加了吸附剂表面的吸附位点,促使 Pb<sup>2+</sup> 的吸附量增加<sup>[17]</sup>。而当离子强度进一步增大时,溶液中的 Na<sup>+</sup> 则会和 Pb<sup>2+</sup> 产生竞争吸附,影响材料与重金属离子之间的静电引力,进而导致吸附量降低<sup>[18]</sup>。

在 10 °C ~ 40 °C 范围内,各供试材料对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附量均随着温度的升高而增加,表现出正的增温效应,吸附量增加了 6.97% ~ 30.51%。这主要是由于温度升高可使分子之间无规则热运动变得更加强烈,有利于 Pb<sup>2+</sup> 与各修饰材料表面的吸附位点充分接触,从而增强吸附效果<sup>[19-20]</sup>。不同材料吸附 Pb<sup>2+</sup> 的热力学参数见表 1。

表 1 各供试材料吸附 Pb<sup>2+</sup> 的  $q_m$  和热力学参数

Table 1  $q_m$  and thermodynamic parameters of adsorption of Pb<sup>2+</sup>

供试材料	$q_m / (\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S / [\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$
		10 °C	40 °C		
SCF	495.09	-20.51	-22.48	3.38	84.37
BS-SCF	504.05	-20.34	-22.12	3.09	82.73
CA-SCF	696.13	-19.02	-20.50	2.76	76.93
SA-BS-SCF	613.46	-19.97	-21.50	2.72	80.13
SA-CA-SCF	770.56	-18.64	-20.15	2.86	75.93

各供试材料对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附自由能 ( $\Delta G$ ) 均 < 0,表明吸附过程为自发。由表 1 可知,在相同条件下温度为 40 °C 时的自发性更强;各供试材料吸附 Pb<sup>2+</sup> 的焓变 ( $\Delta H$ ) 均为正值,表明吸附过程为吸热反应,温度升高有利于对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附,这与增温正效应的结果一致;各供试材料吸附 Pb<sup>2+</sup> 的熵变  $\Delta S$  均 > 0,表明各供试材料对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附属于熵增反应<sup>[21]</sup>。

## 2.4 两性复配修饰 SCF 吸附 Pb<sup>2+</sup> 的过程分析

不同改性材料的 FTIR 结果表明,随着两性和复配修饰剂的加入,SCF 材料表面的 C=C 和 O—H 基团明显增强,说明修饰剂成功修饰到 SCF 表面,且更多的羟基基团被引入 SCF 表面<sup>[22]</sup>,有助于对重金属离子的吸附。将各供试材料吸附 Pb<sup>2+</sup>



的  $q_m$  和 SCF 的基本理化性质做相关性分析,发现 pH 值和比表面积与  $q_m$  无相关性,而阳离子交换量与  $q_m$  则存在一定的正相关性,说明离子交换是两性复配修饰 SCF 吸附 Pb<sup>2+</sup> 的主要机制。

### 3 结语

两性 and 两性复配修饰均提高了 SCF 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附能力,其对 Pb<sup>2+</sup> 的  $q_m$  保持在 504.05 mmol/kg ~ 770.56 mmol/kg 范围内。pH 值和温度升高均有利于各供试材料对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附,当离子强度为 0.1 mol/L 时,供试材料对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附能力最强。热力学参数表明,两性复配修饰 SCF 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附是自发、吸热和熵增的过程。综上所述,当 pH 值为 7、离子浓度为 0.1 mol/L 和温度为 40 °C 时,两性与两性复配修饰 SCF 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附效果可达到最佳。上述研究所采用的 BS、CA 和 SA 均为生态友好型表面修饰剂,不同修饰的 SCF 在 Pb<sup>2+</sup> 污水处理中不会造成二次污染,且 SA-CA-SCF 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附效果最佳。相比生物炭、黏土矿物等修复材料,SA-CA-SCF 在 Pb<sup>2+</sup> 污水处理中具有较高生态性和经济性。

#### [参考文献]

- [1] 肖龙恒,唐续龙,卢光华,等. 重毒性铅污染土壤清洁高效修复研究进展[J]. 工程科学学报,2022,44(2):289-304.
- [2] WANG J L, GUO X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods [J]. J Hazard Mater, 2020,390:122156.
- [3] 张蕾,王家圆,邓鑫,等. MoS<sub>2</sub>/壳聚糖复合微粒的制备及其对水体中 Pb(II) 的吸附性能与吸附机制[J]. 陕西科技大学学报,2022,40(3):33-39.
- [4] 李晴晴,杨彦,席欢,等. 化学沉淀法处理高盐含磷废水[J]. 环境工程,2022,40(5):31-36.
- [5] 罗婷,蒋珍茂,任志杰,等. 树脂基纳米零价铁复合材料的制备及其去除重金属铅 Pb(II) 的性能研究[J]. 环境工程,2015,33(5):1-4.
- [6] 庆雅诗,李燕青,胡丹,等. 光催化分离膜的制备及其在水处理中的应用[J]. 化工进展,2021,40(8):4540-4550.
- [7] 叶静宏,吴庆川,宗志强,等. 电化学方法去除重金属的研究

- 进展[J]. 分析化学,2022,50(6):830-838.
- [8] 李娅,马飞跃,张明,等. 不同尺寸改性果胶基磁性微球的制备及对 Pb<sup>2+</sup> 吸附性能的研究[J]. 材料导报,2023(9):1-22.
  - [9] ZHAO X, YU X, WANG X, et al. Recent advances in metal-organic frameworks for the removal of heavy metal oxoanions from water[J]. Chemical Engineering Journal,2021,407:127221.
  - [10] 陈星宇,李文斌,邓红艳,等. 落叶 DOM 和 NDOM 对紫色土中铜迁移的影响[J]. 环境监测与管理技术,2022,34(6):69-71.
  - [11] 陈晓,张辉,刘勇,等. 预氧化时间对聚丙烯腈基碳纤维预氧丝结构与性能的影响[J]. 化工新型材料,2022,50(4):148-152.
  - [12] 吴波,郑帆,孙玉,等. 有机电解液电化学改性 PAN 基碳纤维的表面性能[J]. 材料工程,2016,44(9):52-57.
  - [13] 谢顺利,雷红红,张春丽,等. 表面改性对碳纤维及其复合材料性能影响的研究进展[J]. 表面技术,2022,51(11):186-195.
  - [14] 邓红艳,李文斌,郑莹,等. 两性膨润土增强不同层次紫色土吸附 Cu<sup>2+</sup> 的研究[J]. 地球与环境,2018,46(4):403-409.
  - [15] 李文斌,朱浪,邓红艳,等. 施加生物炭对河流沿岸土吸附铜的影响机制[J]. 地球与环境,2020,48(2):250-257.
  - [16] 施周,胡慧君,杨灵芳,等. 酸性条件下微波改性活性炭纤维对 Pb(II) 的吸附[J]. 环境工程学报,2015,9(6):2693-2698.
  - [17] 邹献中,徐建民,赵安珍,等. 离子强度和 pH 对可变电荷土壤与铜离子相互作用的影响[J]. 土壤学报,2003(6):845-851.
  - [18] 李文斌,张义方,谢佳,等. 生物炭修饰材料对嘉陵江(川渝段)沿岸土吸附 Cu<sup>2+</sup> 的影响[J]. 环境化学,2020,39(6):1597-1606.
  - [19] 李文斌,鄢心雨,沈蝶,等. 两性修饰红薯渣对紫色土吸附 Cu<sup>2+</sup> 的影响[J]. 环境监测与管理技术,2020,32(5):60-71.
  - [20] 陈凌源,何海霞,赵幼琳,等. 非溶解性有机质对沿岸带土壤铜吸附及老化的影响[J]. 农业环境科学学报,2021,40(8):1696-1706.
  - [21] 张义方,李文斌,朱浪,等. 两性磁化炭添加比对河流沿岸土吸附 Cu<sup>2+</sup> 的影响[J]. 环境监测与管理技术,2021,33(1):61-64.
  - [22] LI W B, LIU Z, MENG Z F, et al. Composite modification mechanism of cationic modifier to amphoteric modified kaolin and its effects on surface characteristics[J]. International Journal of Environmental Science and Technology,2016,13(11):2639-2648.

本栏目编辑 吴珊

## 启 事

本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》、万方数据-数字化期刊群、重庆维普中文科技期刊数据库,凡被录用的稿件将同时在相关数据库产品中进行网络出版或提供信息服务,其作者著作权使用费与本刊稿酬一并支付。如作者不同意将文章编入数据库,请在来稿中注明,本刊将做适当处理。