



# 天然纤维素纤维改性及其对水中砷的吸附

田野<sup>1,2</sup>, 吴敏<sup>2</sup>, 孟令蝶<sup>2</sup>, 黄勇<sup>2</sup>

1. 中国科学院化学研究所, 北京 100190
2. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190

**摘要** 以天然纤维素纤维作为基体材料, 通过  $Ce^{4+}$  引发的自由基聚合, 在其表面接枝聚甲基丙烯酸二甲胺基乙酯, 合成了阴离子吸附剂 cellulose-g-PDMAEMA (纤维素接枝聚甲基丙烯酸二甲胺基乙酯), 用于水中砷的去除。采用场发射扫描电镜 (FE-SEM)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 及元素分析对材料进行表征。并且分别用静态吸附实验和动态吸附实验研究材料的吸附性能, 结果表明, 该阴离子吸附剂可以有效地吸附水中三价砷和五价砷。

**关键词** 纤维素纤维; 砷; 吸附; 水处理

**中图分类号** TQ050.4+25

**文献标识码** A

**文章编号** 1000-7857(2010)22-0029-04

## Modification of Natural Cellulose Fibers for Arsenic Adsorption from Water

TIAN Ye<sup>1,2</sup>, WU Min<sup>2</sup>, MENG Lingdie<sup>2</sup>, HUANG Yong<sup>2</sup>

1. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
2. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

**Abstract** In this study, the natural cellulose fibers are chosen as template and the anion adsorbent cellulose-g-PDMAEMA is synthesized for arsenic removal. The cellulose fibers were surface modified by graft-polymerization of (*N,N*-dimethyl aminoethyl methacrylate) (DMAEMA) initiated by  $Ce^{4+}$ . The adsorbent was characterized by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and elemental analyzer. And the adsorption behavior was evaluated by both batch and column experiments. The results indicate that the adsorbent has a high efficiency in the removal of arsenite and arsenate from aqueous solutions.

**Keywords** cellulose fibers; arsenic; adsorption; water treatment

### 0 引言

近年来, 砷污染已成为一个严重的环境问题, 影响着世界很多国家, 例如中国、加拿大、美国、孟加拉国、印度、墨西哥等。砷污染主要起源于自然活动 (例如氧化性天气和地球化学反应) 及人类活动。砷主要以三价和五价的无机盐  $AsO_3^-$  和  $AsO_4^{3-}$  形式存在。砷具有很高的毒性, 被称为“第一类致癌物”。砷的摄取会导致皮肤癌、肺癌、肝癌、肾癌、膀胱癌等, 还会引起高血压及心血管疾病<sup>[1]</sup>。因此, 世界卫生组织

(WHO) 规定饮用水中的砷含量不得高于  $0.01\text{mg/L}$ <sup>[2]</sup>。

很多方法可以除砷, 例如化学沉淀法、离子交换法、吸附法、膜工程法、电化学法、絮凝法及石灰法<sup>[3-6]</sup>, 其中, 吸附法因为吸附剂的多样性, 可实现高效、低成本而被广泛应用。可用作吸附剂的材料有活性炭、壳聚糖、活性铝、粉煤灰、骨碳等<sup>[7-9]</sup>。理想的除砷吸附剂应该是既高效, 又廉价, 并且可以同时除三价砷和五价砷, 不需要提前氧化三价砷。纤维素是世界上丰富的可再生资源, 不仅廉价, 还富含羟基, 可以通过多种化

收稿日期: 2010-11-05; 修回日期: 2010-11-08

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 重大项目 (2011CB933700); 国家自然科学基金项目 (50773086, 50821062); 中国科学院天津专项 (TJZX2-YW-18)

作者简介: 田野, 博士研究生, 研究方向为高分子物理与化学, 电子信箱: field0531@iccas.ac.cn; 吴敏 (通信作者), 副研究员, 研究方向为天然高分子材料研究, 电子信箱: wumin@mail.ipc.ac.cn

学反应(例如酯化、醚化、接枝)来改性,若能在纤维素纤维表面修饰胺基,胺基在水中可以质子化为胺根正离子,这样通过静电相互作用就可以吸附水中有害阴离子  $\text{AsO}_2^-$  和  $\text{AsO}_4^{3-}$ 。

本文以天然纤维素纤维作为基体材料,通过  $\text{Ce}^{4+}$  引发的自由基聚合<sup>[10-11]</sup>接枝含有叔胺基的聚甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(PDMAEMA),并将得到的材料用于吸附水中的  $\text{AsO}_2^-$  和  $\text{AsO}_4^{3-}$ 。

## 1 材料与方法

### 1.1 天然纤维素纤维的接枝改性

原料:纤维素纤维是由棉浆纸版通过机械搅碎得到,使用前用去离子水、乙醇、丙酮各洗两遍,真空干燥;单体甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(DMAEMA),Aldrich 公司产品,使用前蒸馏;引发剂硝酸铈铵( $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ),Alfa Aesar 公司产品,直接使用;硝酸(65~68wt%),亚砷酸钠( $\text{NaAsO}_2$ ),磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ),氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ),盐酸( $\text{HCl}$ ),北京化学试剂公司,均为分析纯,直接使用。

对纤维素纤维的改性采用  $\text{Ce}^{4+}$  引发的自由基聚合。将 0.5g 纤维素纤维置于 42mL 含有 0.69mol/L 硝酸、 $4.34 \times 10^{-2}$ mol/L 硝酸铈铵的水溶液中后搅拌,使其分散均匀。将体系通  $\text{N}_2$  0.5h,加入 3mL DMAEMA,继续通  $\text{N}_2$  10min,封闭体系,转移至 50℃ 水浴中反应 3h。反应结束之后,反复水洗反应产物,真空干燥,得到用于水中除砷的纤维素基吸附材料 cellulose-g-PDMAEMA。

### 1.2 水中砷的吸附

吸附实验中, $\text{AsO}_2^-$  和  $\text{AsO}_4^{3-}$  溶液分别由亚砷酸钠( $\text{NaAsO}_2$ )和磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )用去离子水制得。在研究初始 pH 值对吸附性能的影响时,不同的 pH 值通过加稀 HCl 或稀 NaOH 调节。在静态吸附实验中,将吸附剂 cellulose-g-PDMAEMA 置于一定浓度的砷溶液中,磁力搅拌 12h 后过滤,测定吸附前后溶液中砷浓度,吸附能力可以通过以下公式计算:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

其中, $C_0$  和  $C_e$  分别为初始和平衡时水中砷含量, $V$  为溶液体积, $m$  为吸附剂质量。所有静态吸附实验中吸附剂的用量  $m/V$  均为 1g/L。在动态吸附实验中,用 2g 吸附剂 cellulose-g-PDMAEMA 填充一根内径 1cm,高 20cm 的玻璃柱,通过蠕动泵将砷溶液以 4mL/min 流速从下往上注入吸附柱中,测定出口处砷浓度随时间的变化。

### 1.3 分析和表征

纤维素纤维的形貌通过 JSM-6700F 场发射扫描电镜(FE-SEM)(日本电子株式会社)研究。改性前后的分子结构通过 TENSOR 27 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)(德国布鲁克光谱仪器公司)及 FLASH EA1112 元素分析仪(上海热电仪器有限公司)表征。吸附前后溶液中的砷含量通过 AFS-9130

原子荧光光谱仪(北京吉天公司)测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 天然纤维素纤维的接枝改性

改性前后纤维素纤维形貌和结构的变化可通过 FE-SEM、FT-IR 和元素分析表征。图 1 是接枝前后的 FE-SEM 图,可以看出,机械搅碎后得到的纤维素为直径 10~20 $\mu\text{m}$  的长纤维,由于纤维素只是分散并未溶解,反应属于非均相反应,所以接枝后形貌并没有发生变化。图 2 是接枝前后的 FT-IR 图,3410 $\text{cm}^{-1}$  附近的宽峰是纤维素上羟基—OH 的振动峰;2901 $\text{cm}^{-1}$  处是 C—H 伸缩振动峰;1637 $\text{cm}^{-1}$  处是吸收到纤维素上的水的峰;1431、1165、1115、900 $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰都是纤维素特征峰。接枝反应后,这些吸收峰都没有变化,说明接枝反应没有破坏纤维素的基本分子结构。图 2b 曲线中 1732 $\text{cm}^{-1}$  处出现酯键—COO—的吸收峰,这属于接枝链 PDMAEMA,此峰的出现,说明接枝成功。通过元素分析,可以得到接枝前后 N 元素的含量。接枝前的纤维素 N 元素含量只有不到 0.3wt%,接枝后 N 元素含量大大提高,达到 1.17wt%。说明含 N 单体 DMAEMA 成功接枝聚合到纤维素的表面。

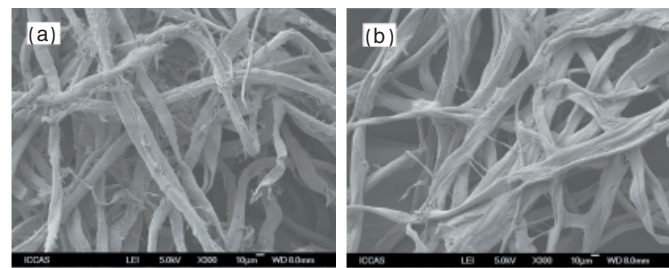


图 1 纤维素纤维接枝 PDMAEMA 前(a)、后(b)的场发射扫描电镜照片

Fig. 1 FE-SEM images of cellulose fibers before (a) and after (b) being grafted with PDMAEMA

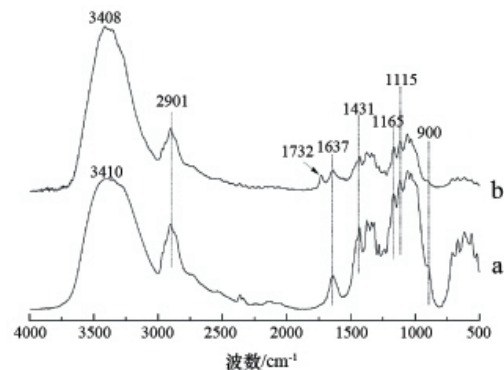


图 2 纤维素纤维接枝 PDMAEMA 前(a)、后(b)的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of cellulose fibers before (a) and after (b) being grafted with PDMAEMA

### 2.2 静态吸附实验

#### 2.2.1 初始浓度的影响

不同初始浓度下吸附剂 cellulose-g-PDMAEMA 对  $\text{AsO}_2^-$

(As(III))和  $AsO_4^{3-}$ (As(V))的吸附行为如图 3 所示。当初始质量浓度从 0.05mg/L 增加至 8.9mg/L 时,吸附剂对 As(III)的吸附能力从 0.05mg/g 上升至 7.8mg/g,对 As(V)的吸附能力从 0.05mg/g 上升至 8.7mg/g。之所以 As(V)的吸附能力强于 As(III),是因为 As(III)的活动性更强<sup>[12]</sup>。如果分析初始浓度对平衡浓度的影响,可以看到,本文所用的吸附剂用量为 1g/L,对于 As(III),只要初始浓度  $C_0$  低于 2.5mg/L,平衡浓度  $C_e$  就可以低于 WHO 规定的 0.01mg/L;而对于 As(V),初始浓度  $C_0$  低于 5mg/L 的水经处理后都可以达到 WHO 的标准。

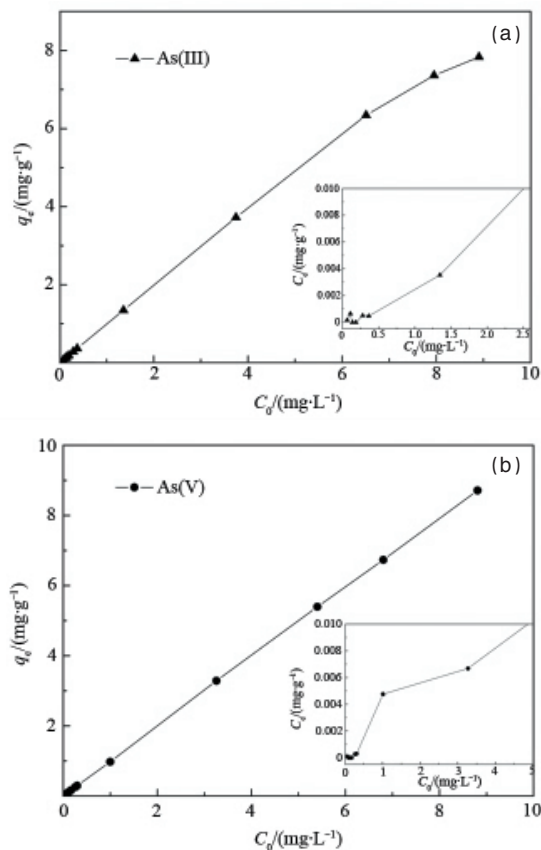


图 3 吸附剂用量为 1g/L 时,初始浓度对 cellulose-g-PDMAEMA 吸附  $AsO_2$ (三价砷)(a) 和  $AsO_4^{3-}$ (五价砷)(b)的影响

Fig. 3 Effect of initial concentrations on adsorption behaviors of cellulose-g-PDMAEMA for  $AsO_2$  (As(III)) (a) and  $AsO_4^{3-}$  (As(V)) (b) with the adsorbent dose being 1g/L

### 2.2.2 初始 pH 值的影响

图 4 是初始 pH 值对吸附能力的影响。因为 PDMAEMA 具有 pH 响应性,在低 pH 值下,其上的叔胺基  $-NR_1R_2$  会质子化为带正电的  $-NR_1R_2H^+$ ,电荷间的正电排斥作用可以克服分子链的聚集,于是在低 pH 值下,纤维素表面接枝的 PDMAEMA 聚合物链溶解在水中,与水中离子接触的几率会大大提高,再加上分子链上带正电,通过静电相互作用可以更有效地吸附阴离子  $AsO_2^-$ 和  $AsO_4^{3-}$ 。而在高 pH 值下,胺基去质子化,PDMAEMA 链塌缩在纤维素表面,且不带正电荷,所

以吸附阴离子的能力会大大降低。因此,从图 4 可以看出吸附能力的整体趋势:低 pH 值区(pH<10),吸附能力较高;高 pH 值区(pH>10),吸附能力较低。但是图 4 中 As(III)的吸附曲线在 pH<9 时,随着 pH 值的降低,吸附能力也降低,这是因为在 pH<9.2 时,不带电的  $H_3AsO_3$  在水中占主导<sup>[13]</sup>。而 As(V)在 pH<2 时才会出现不带电的  $H_3AsO_4$ ,所以吸附能力不会随着 pH 值的降低而降低。

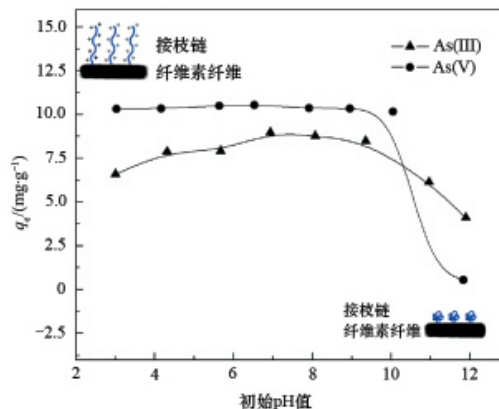


图 4 吸附剂用量为 1g/L 时,初始 pH 值对 cellulose-g-PDMAEMA 吸附  $AsO_2^-$ (三价砷)和  $AsO_4^{3-}$ (五价砷)的影响

Fig. 4 Effect of initial pH value on adsorption behaviors of cellulose-g-PDMAEMA for  $AsO_2^-$  (As(III)) and  $AsO_4^{3-}$  (As(V)), with the adsorbent dose being 1g/L

### 2.2.3 反离子影响

在实际的水中,共存有许多其他阴离子如  $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ , 它们的存在会占据吸附点,降低吸附效率。表 1 是没有反离子和存在反离子两种情况下,cellulose-g-PDMAEMA 对砷吸附能力的对比。可以看出,虽然反离子浓度远远高于砷的浓度,但是反离子的存在几乎不会影响 cellulose-g-PDMAEMA 对砷的吸附,去除率仍然保持在 99% 以上。说明该吸附剂对砷具有强选择性。因此在实际应用中,基本可以忽略反离子的影响。

表 1 反离子存在下 cellulose-g-PDMAEMA 对砷的去除率

Table 1 Arsenic removal rates of the cellulose-g-PDMAEMA with the competing anions

砷的价态	砷去除率/%	
	没有反离子	存在反离子
III	99.74	99.05
V	99.56	99.41

注:混合溶液的组成为: $AsO_2^-$ 或  $AsO_4^{3-}$ 为 1mg/L,  $Cl^-$ 为 20mg/L,  $HCO_3^-$ 为 20mg/L,  $SO_4^{2-}$ 为 20mg/L。

Note: The composition of the mixed solution is  $AsO_2^-$  or  $AsO_4^{3-}$ , 1mg/L;  $Cl^-$ , 20mg/L;  $HCO_3^-$ , 20mg/L;  $SO_4^{2-}$ , 20mg/L.

### 2.3 动态吸附实验

相比静态实验,连续动态吸附实验对吸附剂材料的实

实际应用将起到更重要的指导作用。用 2.0g 吸附剂 cellulose-g-PDMAEMA 填充一根内径 1cm, 高 20cm 的玻璃柱, 用蠕动泵控制流速 4mL/min, 将含砷水从下至上流经吸附剂。其中入水浓度采用中国废水排放标准 0.5mg/L, 且质量浓度比 As(III):As(V)=1:1, 图 5 是得到的穿透曲线。可以看出, 在 600min 之前, 出水砷浓度几乎为零。若采用 WHO 饮用水标准 0.01mg/L 作为穿透浓度(图 5 中虚线), 可以得到穿透时间为 782.1min, 穿透体积为 3128mL, 穿透吸附能力为 0.776mg/g。

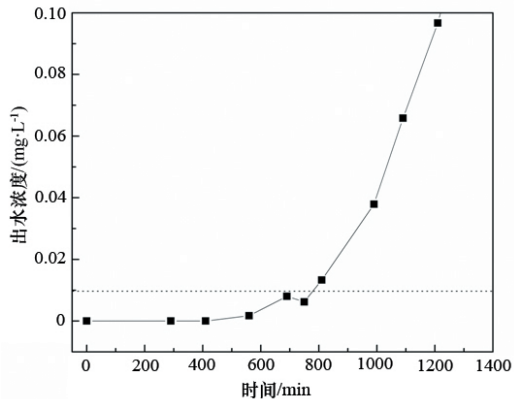


图 5 柱长 20cm、流速 4mL/min、入水浓度 0.5mg/L 时的砷穿透曲线

Fig. 5 Breakthrough curve for arsenic (with column height of 20cm, flow rate of 4mL/min and influent arsenic concentration of 0.5mg/L)

### 3 结论

通过  $Ce^{4+}$  引发自由基聚合, 在天然纤维素纤维表面接枝聚甲基丙烯酸二甲胺基乙酯, 形成阴离子吸附剂 cellulose-g-PDMAEMA。该吸附剂对  $AsO_2^-$  和  $AsO_4^{3-}$  具有极强的吸附作用, 即使是在较低的初始浓度下, 吸附能力依然很强, 并且可以满足 WHO 的饮用水标准。由于接枝链 PDMAEMA 的 pH 值响应性以及 As(III) 和 As(V) 在不用 pH 值下的不同存在状态, 该吸附剂对砷的吸附受溶液 pH 值的影响。该吸附剂对砷具有很强的选择性, 水中共存的阴离子  $Cl^-$ 、 $HCO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  几乎不会降低该吸附剂对砷的吸附率。

### 参考文献 (References)

- [1] Smith A H, Hopenhaynrich C, Bates M N, *et al.* Cancer risks from arsenic in drinking water. *Environ Health Perspect*[C]. Oxford, 1992, 97: 259-267.
- [2] WHO. Guidelines for drinking water quality [M]. Geneva: World Health Organization, 1993.
- [3] Camacho J, Wee H Y, Kramer T A, *et al.* Arsenic stabilization on water treatment residuals by calcium addition[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 165(1): 599-603.
- [4] Kim J, Benjamin M M. Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal[J]. *Water Res*, 2004, 38(8): 2053-2062.
- [5] Manning B A, Fendorf S E, Bostick B, *et al.* Arsenic (III) oxidation and arsenic (V) adsorption reactions on synthetic birnessite [J]. *Environ Sci Tech*, 2002, 36(5): 976-981.
- [6] Wang J W, Bejan D, Bunce N J. Removal of arsenic from synthetic acid mine drainage by electrochemical pH adjustment and coprecipitation with iron hydroxide[J]. *Environ Sci Tech*, 2003, 37(19): 4500-4506.
- [7] Jang M, Chen W, Cannon F S. Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon for arsenic removal[J]. *Environ Sci Tech*, 2008, 42(9): 3369-3374.
- [8] Boddu V M, Abburi K, Talbott J L, *et al.* Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent [J]. *Water Res*, 2008, 42(3): 633-642.
- [9] Kim Y, Kim C, Choi I, *et al.* Arsenic Removal Using Mesoporous Alumina Prepared via a Templating Method [J]. *Environ Sci Tech*, 2003, 38(3): 924-931.
- [10] Gupta K C, Sahoo S. Graft copolymerization of acrylonitrile and ethyl methacrylate comonomers on cellulose using ceric ions [J]. *Biomacromolecules*, 2001, 2(1): 239-247.
- [11] Gupta K C, Khandekar K. Temperature-responsive cellulose by ceric (IV) ion-initiated graft copolymerization of N-Isopropylacrylamide [J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4(3): 758-765.
- [12] Ferguson J F, Gavis J. Review of arsenic cycle in natural waters [J]. *Water Res*, 1972, 6(11): 1259-1274.
- [13] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters [J]. *Appl Geochem*, 2002, 17(5): 517-568.

(责任编辑 吴晓丽)

·学术动态·

## “中国力学学会学术大会”2011”征文

中国力学学会将于 2011 年 8 月在哈尔滨市召开“中国力学学会学术大会 ‘2011”。

通信地址: 北京北四环西路 15 号 中国力学学会办公室(100190)刘洋, 电话: 010-82543903, 传真: 010-62559588, 电子邮箱: liuyang@cstam.org.cn。会议网站: <http://www.cstam.org.cn>。

