

改性纤维素高吸水树脂 对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附性能研究

邱海燕¹, 王舰苇¹, 薛松松¹, 鲁莹纯², 金李³, 徐波^{1*}

(1.西南石油大学化学化工学院, 四川成都 610500; 2.吉林省环境工程评估中心, 吉林长春 130000; 3.宁波镇海炼化利安德化学有限公司, 浙江宁波 315000)

摘要:以羧甲基纤维素钠(CMC)为共聚骨架, 丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠(AMPS)和2-丙烯酰胺基十四烷基磺酸钠($\text{NaAMC}_{14}\text{S}$)为接枝单体, 过硫酸铵(APS)为引发剂, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂, 采用水溶液聚合合法合成了一种新型 CMC-*g*-poly(AM-co-AMPS-co- $\text{NaAMC}_{14}\text{S}$)高吸水树脂, 并添加氢氧化钠(NaOH)与酰胺基发生水解反应, 使得酰胺基($-\text{CONH}_2$)变成羧酸根($-\text{COO}^-$)。通过单因素优选法筛选出树脂对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的最佳吸附条件。当 pH 为 4、吸附时间为 12 h、树脂质量分数为 0.01% 时, CMC-*g*-poly 高吸水树脂对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 去除率可分别达到 85.89%、82.09%, 展示出极好的吸附性能。吸附动力学表明, 该吸附过程受化学吸附控制。重金属离子可以有效地被 CMC-*g*-poly 树脂吸附。

关键词:高吸水树脂; 羧甲基纤维素钠; 吸附动力学; 重金属

中图分类号: TQ324.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)03-0176-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.03.038

Adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} by modified cellulose super absorbent polymer

QIU Hai-yan¹, WANG Jian-wei¹, XUE Song-song¹, LU Ying-chun², JIN Li³, XU Bo^{1*}

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. Jilin Appraisal Center for Environment & Engineering, Changchun 130000, China;

3. Ningbo ZRCC Lyondell Chemical Co., Ltd., Ningbo 315000, China)

Abstract: Using sodium carboxymethyl cellulose (CMC) as copolymer skeleton, acrylamide (AM), 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonate sodium (AMPS) and sodium 2-acrylamide-tetradecyl sulfonate ($\text{NaAMC}_{14}\text{S}$) as grafting monomers, ammonium persulfate (APS) as initiator, and N,N' -methylene bi-acrylamide (MBA) as crosslinking agent, a new type of super absorbent polymer CMC-*g*-poly(AM-co-AMPS-co- $\text{NaAMC}_{14}\text{S}$) is synthesized through aqueous solution polymerization method. Sodium hydroxide is added to react with amide group so that the amide group ($-\text{CONH}_2$) in the polymer becomes carboxylic acid ($-\text{COO}^-$). The optimal conditions for adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} by the obtained super absorbent polymer are selected by means of single factor optimization method. The results show that the removal rates of Cu^{2+} and Pb^{2+} by CMC-*g*-poly(AM-co-AMPS-co- $\text{NaAMC}_{14}\text{S}$) can reach 85.89% and 82.09%, respectively when both Cu^{2+} and Pb^{2+} concentrations are 200 ppm, pH is 4, adsorption time is 12 h, and the dosage of the polymer is 0.01 wt%. Adsorption kinetics indicates that the adsorption process is controlled by chemisorption. Heavy metal ions can be effectively adsorbed by CMC-*g*-poly(AM-co-AMPS-co- $\text{NaAMC}_{14}\text{S}$).

Key words: super absorbent polymer; carboxymethylcellulose sodium; adsorption kinetics; heavy metal

高吸水性树脂又称水凝胶, 是一种三维交联聚合物^[1], 由于该材料分子中含有大量的羧基、羟基等强亲水性基团而具有高分子电解质的分子扩张性能。同时, 由于微交联三维网络结构阻碍了分子的进一步扩张, 使得分子在水中只溶胀不溶解, 可膨胀几百至几千倍, 即使在一定的压力下也不容易失去水, 具有吸水保水的能力^[2-3]。高吸水树脂因其优异的吸水性、保水性和环保性能被广泛应用于农业、林业、园艺^[4]、生物医学^[5]和环保等领域。

重金属废水是对环境污染最严重和对人体危害最大的工业废水。一些重金属通过饮水和食物链的传递并积累于人体中产生严重的危害。因此, 针对重金属治理方面的科研有待加强^[6]。由于纤维素具有资源丰富、价格低廉且可再生等优势, 因此对其性能的开发与应用研究已成为高吸水性树脂发展的重要方面^[7-8]。鉴于大部分吸水树脂都含有大量的官能团, 如羧基、酰胺基等, 因此, 吸水树脂对重金属离子、染料分子的吸附、交换、螯合引起了研究者的

收稿日期: 2019-05-16; 修回日期: 2020-01-12

基金项目: 典型工业聚集区废水处理稳定达标技术集成研发与示范(18ZDYF0051)

作者简介: 邱海燕(1976-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为有机合成, windqq2002@163.com; 徐波(1977-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为环境生物技术, 通讯联系人, guihonglan416@sina.com。

极大兴趣^[9]。宋安新等^[10]合成了淀粉/AMPS/DMC高吸水树脂,对于金属离子的吸附在2~3 min内即可基本完成,该树脂对 CuSO_4 和 NiSO_4 的吸附极限质量浓度均为2 g/L,质量浓度再增大,吸附量没有明显增加;张思思等^[11]以羧甲基马铃薯淀粉为原料合成的高吸水树脂,在较宽的pH范围内对溶液中重金属离子都有较高的去除率,高吸水树脂对初始质量浓度100 mg/L的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr(VI) 溶液中重金属离子的去除率分别达55.5%、90.5%和88.3%;蒲生彦等^[12]以壳聚糖为原材料制备了一种新型壳聚糖凝胶微球吸附剂CS-citrate/ Fe_3O_4 ,吸附过程以化学吸附为主,对Pb(II)最大吸附容量可达178.25 mg/g;余响林等^[13]研究了吸水树脂对不同重金属的吸附能力,并发现pH对吸附重金属有很大的影响,在pH=5时吸附效果最好。

笔者在纤维素系高吸水树脂中加入AM、AMPS和NaAMC₁₄S单体,制备了CMC-g-poly(AM-co-AMPS-co-NaAMC₁₄S)高吸水树脂(简称CAAN-14),同时在反应过程中加入氢氧化钠(NaOH)与酰胺基(-CONH₂)发生水解反应^[14],生成氨气(NH₃)和羧酸钠(-COONa),羧酸钠和磺酸钠(-SO₃Na)在水溶液中电离出Na⁺,带负电的羧酸根(-COO⁻)和磺酸根(-SO₃⁻)与重金属离子产生静电吸引,通过带负电的磺酸根和羧酸根基团来提高树脂对重金属的吸附能力。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

羧甲基纤维素钠(CMC)、丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠(AMPS)、过硫酸铵(APS)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、氢氧化钠(NaOH),均为分析纯(AR),成都市科龙化学试剂厂生产;2-丙烯酰胺基十四烷基磺酸钠(NaAMC₁₄S),实验室自制^[15]。

恒温水浴锅,HH-ZK4型,巩义市予华仪器有限责任公司生产;集热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101S型,巩义市予华仪器有限责任公司生产;电子天平,FA2004b型,上海精科天美科学仪器有限公司生产;原子吸收分光光度计,AA7700型,北京东西分析仪器有限公司生产;扫描电子显微镜,SU3500型,天美(中国)科学仪器有限公司生产;真空干燥箱,DZF-6020型,上海鸿都电子科技有限公司生产;pH计,PHS-3C型,上海佑科仪器仪表有限公司生产。

1.2 CAAN-14高吸水树脂的合成

以CMC为共聚物骨架,AM、AMPS和NaAMC₁₄S为接枝共聚单体,APS为引发剂,MBA为交联剂,固含量为20%。首先,将CMC加入30 mL纯水中并在水浴中加热溶解,然后将其他反应物包括AM、AMPS、NaAMC₁₄S和MBA等溶解在10 mL纯水中。搅拌5 min后,将混合液加入CMC溶液中,并将APS加入其中进行反应。继续搅拌5 min,然后关闭磁力搅拌器并将温度保持在70℃静止反应3 h,产物呈无色透明凝胶后取出。用剪刀将凝胶剪碎,加入适量NaOH一起放入密封袋中,在90℃下水解12 h后,将产物置于真空干燥箱中于90℃干燥24 h,制得CAAN-14高吸水树脂。

1.3 CAAN-14对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附性能测试

分别配制质量浓度为200 mg/L的 CuSO_4 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,称取一定量的树脂于配制好的溶液中,达到吸附平衡后,用原子吸收分光光度计测定溶液中残留的 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 质量浓度。计算树脂对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附率 A ^[16]:

$$A = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为溶液中 Cu^{2+} 或 Pb^{2+} 的初始质量浓度,mg/L; C 为树脂吸附后残留液中 Cu^{2+} 或 Pb^{2+} 的质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 水解度对吸附性能的影响

水解过程可以将树脂中的-CONH₂转变为-COO⁻,因此水解度会影响树脂对重金属离子的吸附能力。水解度计算式为^[16]:

$$m_2 = m_1 \times f \times 40 \div 71 \quad (2)$$

其中: m_1 和 m_2 分别为AM和NaOH的质量,g; f 为AM水解度(DH);40和71分别是NaOH和AM的相对分子质量,g/mol。

水解度对重金属离子(Cu^{2+} 、 Pb^{2+})吸附率的影响如图1所示。

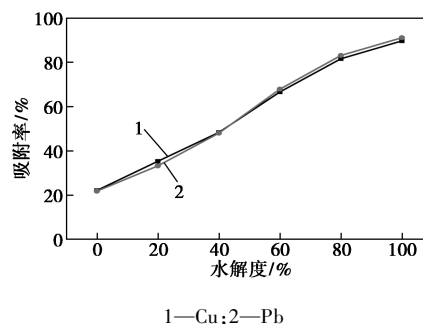


图1 水解度对重金属离子(Cu^{2+} 、 Pb^{2+})吸附率的影响

由图 1 可以看出,在水解度为 0% 时,树脂对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量最低,此时,只有少量 $-\text{SO}_3^-$ 能够与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 产生静电吸引,而由于 $-\text{OH}$ 和 $-\text{CONH}_2$ 对重金属离子的络合能力较差,导致树脂对重金属离子的吸附能力较差。随着水解度增大,越来越多的 $-\text{CONH}_2$ 与 NaOH 发生水解转变为 $-\text{COO}^-$,如图 2 所示。随着 AM 中 $-\text{CONH}_2$ 水解转变为 $-\text{COO}^-$,增加了树脂中能够吸附重金属离子的吸附位点,从而提高树脂对重金属离子的吸附能力。

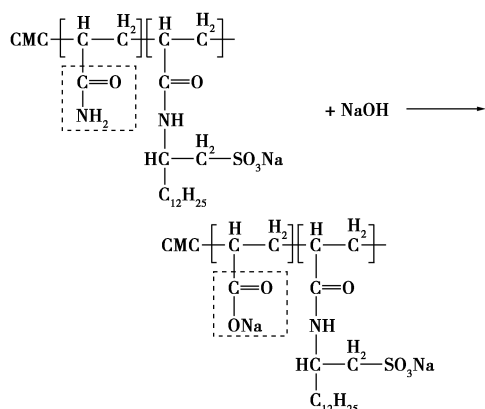


图 2 酰胺基水解过程示意图

2.2 吸附时间对吸附性能的影响

吸附时间对重金属离子 (Cu^{2+} 、 Pb^{2+}) 吸附率的影响如图 3 所示。

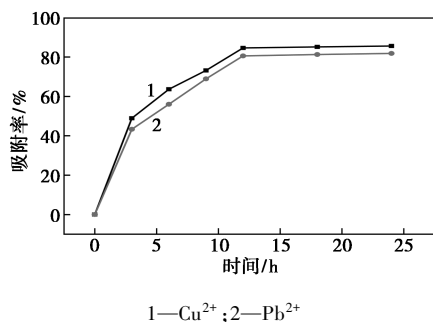


图 3 吸附时间对重金属离子 (Cu^{2+} 、 Pb^{2+}) 吸附率的影响

由图 3 可以看出,树脂在 0~40 min 期间吸附速度非常迅速,吸附率增大的较快,主要是因为一方面树脂吸附位点较多,与金属离子接触的几率增大,金属离子会附着在树脂内部网络上;另一方面,树脂内外溶液的渗透压差较大,吸附速率增强。随着时间的推移,由于金属离子的作用,树脂内外渗透压差几乎为零^[18],到 12 h 时吸附率基本趋于平稳,最后维持不变。

2.3 溶液 pH 对吸附性能的影响

溶液 pH 不仅影响溶液中重金属离子的存在形

态,也会改变树脂表面所带电荷以及羧酸根 ($-\text{COO}^-$) 和磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$) 的数量。pH 对重金属离子 (Cu^{2+} 、 Pb^{2+}) 吸附率的影响如图 4 所示。

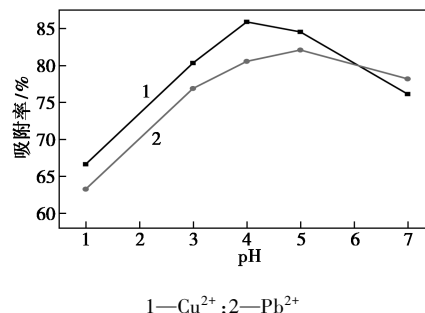


图 4 pH 对重金属离子 (Cu^{2+} 、 Pb^{2+}) 吸附率的影响

从图 4 中可以看出,树脂对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附率随着 pH 的增大呈现先增大后减小的趋势,当 pH 在 4~5 时吸附性能较好,对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附率分别达到 85.89%、82.09%。这是因为随着 pH 的增大^[19],树脂分子链上的 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{SO}_3^-$ 含量逐渐增大,吸附位点增多;另一方面,随着 Na^+ 的电离及阴离子间的静电斥力而使其网络结构的弹性模量增大,树脂网络结构得以有效的扩张,因此树脂的吸附性能也随之增大。但是当溶液 pH 过低 ($\text{pH} < 3$) 时, H^+ 占据树脂中的吸附位,与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 产生竞争吸附^[20],不利于吸附作用的进行。而随溶液 pH 的增加,溶液中的 H^+ 逐渐减少,竞争吸附减弱,吸附率增加。pH 大于 5 时,吸附率呈现下降趋势,原因是溶液中的重金属离子发生水解作用转变为氢氧化物,导致游离的重金属离子减少;同时导致溶液变浑浊,残余的重金属离子不能有效地扩散,从而树脂对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量降低。

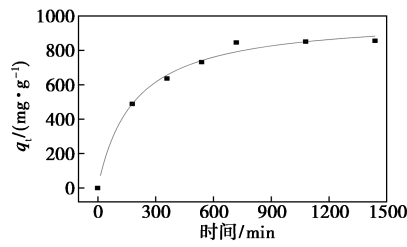
2.4 吸附动力学

为了进一步探究 CAAN-14 对重金属离子 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附机理,采用假二级动力学模型和颗粒内扩散模型对其吸附过程进行模拟,结果如图 5、图 6 和表 1、表 2 所示。假二级动力学及颗粒内扩散方程表达式分别为^[21-22]:

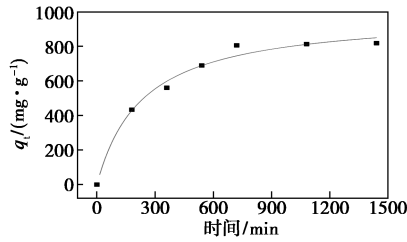
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_2 t \quad (3)$$

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (4)$$

式中: q_e 为吸附平衡时树脂对重金属离子的单位吸附量, mg/g ; q_t 为 t 时刻树脂对重金属离子的单位吸附量, mg/g ; k_2 为假二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; k_p 为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$; C 为常数。

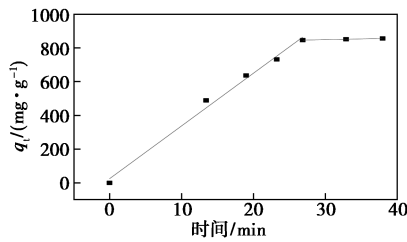


(a) 吸附 Cu²⁺

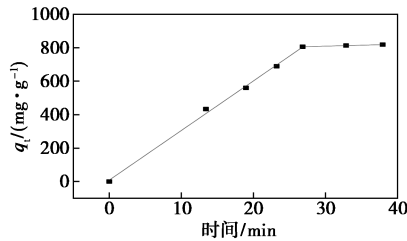


(b) 吸附 Pb²⁺

图5 CAAN-14 吸附 Cu²⁺、Pb²⁺的假二级动力学模型



(a) 吸附 Cu²⁺



(b) 吸附 Pb²⁺

图6 CAAN-14 吸附 Cu²⁺、Pb²⁺的颗粒内扩散模型

表1 假二级动力学参数

重金属离子	$k_2 \times 10^{-5} / [g \cdot (mg \cdot min)^{-1}]$	$q_e / (mg \cdot g^{-1})$	R^2
Cu ²⁺	0.533	1000	0.95299
Pb ²⁺	0.429	990.09901	0.94025

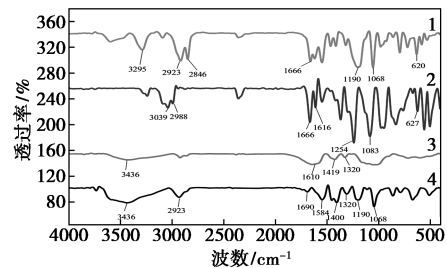
表2 颗粒内扩散模型参数

重金属离子	$k_p / [mg \cdot (g \cdot min^{0.5})^{-1}]$	C	R^2
Cu ²⁺	31.26805	24.90242	0.98881
	0.87241	822.57157	0.99989
Pb ²⁺	29.61845	8.9478	0.99662
	1.1355	775.04178	0.9978

由表1可以得出,该吸附过程较好地符合假二级动力学模型, q_e 表明CAAN-14对Cu²⁺、Pb²⁺的最大吸附能力。由表2可以得出,CAAN-14吸附Cu²⁺、Pb²⁺的过程很好地符合颗粒内扩散模型,在吸附过程中,扩散速率常数 k_p 随着吸附量的变大而不断变小。表明随着时间的增长树脂内部的重金属离子越来越多,未使用的吸附位点越来越少;同时树脂内部与外部环境的离子浓度差降低,导致渗透压差降低,驱动力减小。因此吸附过程后期吸附阻力不断增大,导致吸附速率逐渐减小。结合假二级动力学模型和颗粒内扩散模型表明,CAAN-14吸附Cu²⁺、Pb²⁺主要受化学吸附控制,成键强度以及吸附位点数量是控制吸附过程的主要因素。

2.5 红外光谱(FT-IR)分析

NaAMC₁₄S、AMPS、CMC和CAAN-14的红外光谱图如图7所示。



1—NaAMC₁₄S;2—AMPS;3—CMC;4—CAAN-14

图7 NaAMC₁₄S、AMPS、CMC和CAAN-14的红外光谱图

由图7中谱线1可以看出,3295 cm⁻¹为缔合态N—H特征吸收峰,1666 cm⁻¹附近出现了酰胺基中羰基的伸缩振动峰,1190、1068 cm⁻¹和620 cm⁻¹为磺酸盐R—SO₃Na的特征吸收峰。由图7中谱线2可以看出,1666 cm⁻¹附近出现了酰胺基中羰基的伸缩振动峰,1616 cm⁻¹处为C=C的伸缩振动峰,1254 cm⁻¹和1083 cm⁻¹处为O=S=O的特征吸收峰,627 cm⁻¹处为S=O的特征吸收峰。由图7中谱线3可以看出,1610 cm⁻¹和1419 cm⁻¹处分别是羧酸盐中羰基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰,1320 cm⁻¹处是C—O—C的伸缩振动吸收峰。与图7中谱线1~谱线3相比,谱线4中1690 cm⁻¹和1584 cm⁻¹附近出现了羧基和酰胺基的羰基振动吸收峰,1400 cm⁻¹处出现了羧酸盐的—C=O—伸缩振动吸收峰,1320 cm⁻¹附近是C—O—C的伸缩振动吸收峰,1190 cm⁻¹和1068 cm⁻¹附近为磺酸盐R—SO₃Na的特征吸收峰,说明是CAAN-14共聚物。

2.6 吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 后树脂的 SEM 和 EDS 分析

对吸附重金属离子 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 后的树脂进行形貌及物质元素分析,结果分别如图 8、图 9 所示。

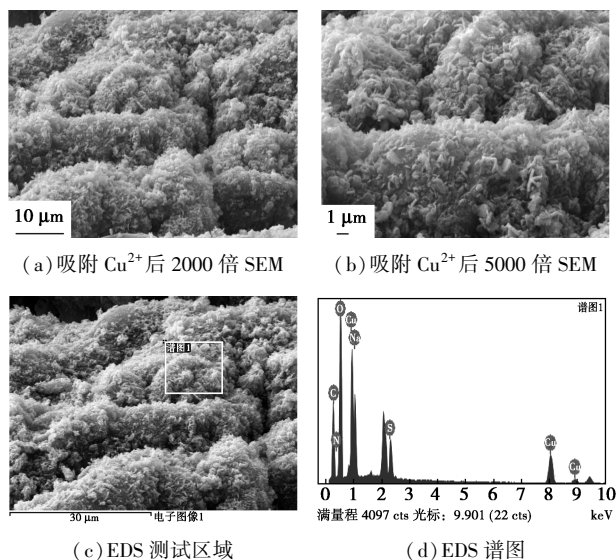


图 8 CAAN-14 吸附 Cu^{2+} 后的 SEM 和 EDS 谱图

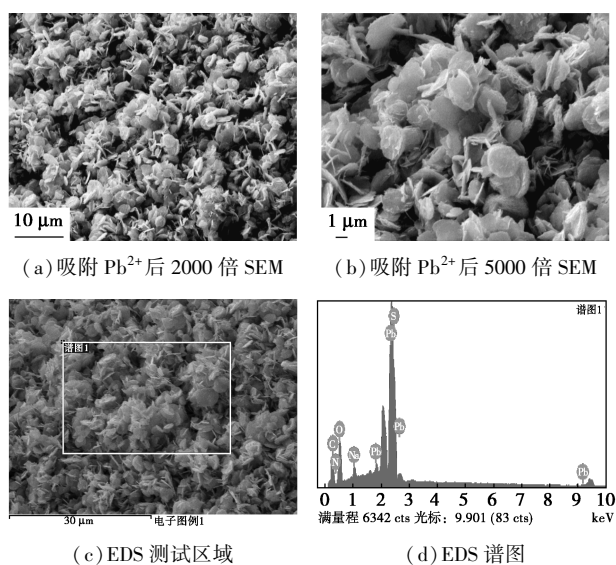


图 9 CAAN-14 吸附 Pb^{2+} 后的 SEM 和 EDS 谱图

通过对图 8、图 9 分析可知,CAAN-14 吸附重金属离子 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 后树脂的形貌均发生较大的变化,树脂表面形貌凹凸不平,呈现不同的形态,重金属离子 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 可很好地被树脂吸附。并且通过 EDS 谱图分析也可以看出,重金属离子可以有效地被吸附在树脂上,从微观层面上展示树脂对重金属离子具有一定的吸附能力。

3 结论

(1)通过水溶液聚合法,在聚合反应中引入 AM、AMPS 和 $\text{NaAMC}_{14}\text{S}$ 单体,合成 CAAN-14 高吸

水树脂。

(2)通过加入 NaOH 进行水解,将 $-\text{CONH}_2$ 转变成 $-\text{COO}^-$,从而提高树脂对重金属离子的吸附能力。

(3)引入的 AMPS 和 $\text{NaAMC}_{14}\text{S}$ 单体中还含有 $-\text{SO}_3^-$,与 $-\text{COO}^-$ 协同作用,进一步提高树脂对重金属离子的吸附能力,同时还改善了树脂的抗盐性能和强度。

(4)CAAN-14 性能研究发现,水解度、吸附时间及溶液的 pH 对重金属离子 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附率有很大的影响。在研究范围内发现,当水解度为 100%、pH 为 4、吸附时间 40 min 时,树脂对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附率为 85.89%、82.09%,展示出极好的吸附性能。

参考文献

- [1] Tian Wei, Bai Fuchen, Li Tianyi, *et al.* Research progress and application of super absorbent polymer[J]. Liaoning Chemical Industry, 2009, 1: 38-42, 45.
- [2] Omidian H, Hashemi S A, Sammes P G, *et al.* A model for the swelling of superabsorbent polymers[J]. Polymer, 1998, 39(26): 6697-6704.
- [3] Kabiri K, Omidian H, Hashemi S A, *et al.* Synthesis of fast-swelling superabsorbent hydrogels: Effect of crosslinker type and concentration on porosity and absorption rate[J]. European Polymer Journal, 2003, 39(7): 1341-1348.
- [4] Thombare N, Mishra S, Siddiqui M Z, *et al.* Design and development of guar gum based novel, superabsorbent and moisture retaining hydrogels for agricultural applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 185: 169-178.
- [5] Peppas N A, Bures P, Leobandung W, *et al.* Hydrogels in pharmaceutical formulations[J]. Netherlands; Elsevier B. V., 2000; 50: 27-46.
- [6] Liu Lihua, Yang Zhengchi, Zhao Lu. Research progress in adsorption materials for heavy metals[J]. Materials China, 2018, 37(2): 100-108.
- [7] Bao Y, Ma J, Li N. Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly(AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(1): 76-82.
- [8] Ling P, Liu F, Li L, *et al.* Adsorption of divalent heavy metal ions onto IDA-chelating resins: Simulation of physicochemical structures and elucidation of interaction mechanisms[J]. Talanta, 2010, 81(1-2): 424-432.
- [9] Shalla A H, Yaseen Z, Bhat M A, *et al.* Recent review for removal of metal ions by hydrogels[J]. Separation Science and Technology, 2019, 54(1): 89-100.
- [10] Song Anxin, Huo Xiaoyue, Gao Xue, *et al.* Synthesis and absorption properties of starch/AMPS/DMC superabsorbent resin[J]. Chemistry, 2017, 80(1): 94-98.

(下转第 185 页)

- [P_xW_mO_y]^{q-} co-catalyst, system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 217-218: 366-373.
- [4] Dong Y M, He K, Yin L, *et al.* Catalytic degradation of nitrobenzene and aniline in presence of ozone by magnesia from natural mineral [J]. *Catalysis Letters*, 2007, 119(3-4): 222-227.
- [5] Matatov-meytal Y I, Sheintuch M. Catalytic abatement of water pollutants[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37(2): 309-326.
- [6] MacGlashan J D, Bixby J L, King C J. Separation of phenols from dilute aqueous solution by use of trioctyl phosphine oxide as extractant[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1985, 1(3): 1-25.
- [7] Li N, Descorme C, Besson M. Catalytic wet air oxidation of 2-chlorophenol over Ru loaded Ce_xZr_{1-x}O₂ solid solutions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 76(1-2): 92-100.
- [8] Barbier J, Jacques, Oliviero L, *et al.* Catalytic wet air oxidation of ammonia over M/CeO₂ catalysts in the treatment of nitrogen-containing pollutants[J]. *Catalysis Today*, 2002, 75(1-4): 29-34.
- [9] Manole C C, Julcour-Lebigue C, Wilhelm A M, *et al.* Catalytic oxidation of 4-hydroxybenzoic acid on activated carbon in batch autoclave and fixed-bed Reactors [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(25): 8388-8396.
- [10] Chen Y, Zheng H, Guo Z, *et al.* Pd catalysts supported on MnCeO_x mixed oxides and their catalytic application in solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol; Support composition and structure sensitivity[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 283: 34-44.
- [11] Wang J, Zhu W, He X, *et al.* Catalytic wet air oxidation of acetic acid over different Ruthenium catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(13): 2163-2167.
- [12] Yu D Q, Liu Y, Wu Z B. Low-temperature catalytic oxidation of toluene over mesoporous MnO_x-CeO₂/TiO₂ prepared by sol-gel method[J]. *Catalysis Communication*, 2010, 11: 788-791.
- [13] Song Aiyong, Lu Gongxuan. Enhancement of Pt-Ru catalytic activity for catalytic wet air oxidation of methylamine via tuning the Ru surface chemical state and dispersion by Pt addition [J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 15325-15331.
- [14] Wang Yamin, Sun Wenjing, *et al.* Extended study of ammonia conversion to N₂ using a Ru/0.2TiZrO₄ catalyst via catalytic wet air oxidation[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 6144-6151.
- [15] Yang S, Zhu W, Wang J, *et al.* Catalytic wet air oxidation of phenol over CeO₂-TiO₂ catalyst in the batch reactor and the packed-bed reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(3): 1248-1253.
- [16] Yang S, Zhu W, Jiang Z, *et al.* The surface properties and the activities in catalytic wet air oxidation over CeO₂-TiO₂ catalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(24): 8499-8505.
- [17] Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials[J]. *Catalysis Reviews*, 1996, 38(4): 439-520.
- [18] Hosokawa S, Kanai H, Utani K, *et al.* State of Ru on CeO₂ and its catalytic activity in the wet oxidation of acetic acid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 45(3): 181-187.
- [19] Sun G, Xu A, He Y, *et al.* Ruthenium catalysts supported on high-surface-area zirconia for the catalytic wet oxidation of *N,N*-dimethyl formamide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156(1-3): 335-341.
- [20] Keav S, Delos Monteros A E, Barbier J, *et al.* Wet air oxidation of phenol over Pt and Ru catalysts supported on cerium-based oxides: Resistance to fouling and kinetic modelling[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 150-151(14): 402-410.
- [21] Walker A P, Rayment T, Lambert R M, *et al.* Structure and reactivity of ammonia synthesis catalysts derived from CeRu₂ precursors; A study by in Situ X-ray absorption spectroscopy [J]. *J Catal*, 1990, 125(1): 67-76.
- [22] Walker A P, Lambert R M. Properties of the ruthenium(0001)/cerium-hydrogen interface; A model system for transition-metal/rare-earth hydride catalysts[J]. *The J Phy Chem*, 1992, 96(5): 2265-2271. ■
- (上接第 180 页)
- [11] Zhang Sisi, Wen Guohua, Fu Yuan, *et al.* Performance of carboxymethyl starch super absorbent resin's removing heavy metal ions[J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2013, 19(1): 26-30.
- [12] Pu Shengyan, Wang Kexin, Ma Hui, *et al.* Adsorption properties of magnetic chitosan hydrogel microspheres to Pb(II) from aqueous solutions[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(4): 1364-1370.
- [13] Yu Xianglin, Hu Zhengjie, Cheng Dongbing, *et al.* The absorbency and adsorption of the superabsorbent resin in salt solutions of heavy metal ions [J]. *Journal of Hubei University (Natural Science)*, 2011, 33(4): 528-532.
- [14] Lan G, Zhang M, Liu Y, *et al.* Synthesis and swelling behavior of super-absorbent soluble starch-g-poly(AM-co-NaAMC14S) through graft copolymerization and hydrolysis [J]. *Starch-Stärke*, 2019, 71(5-6): 0038-9056.
- [15] Liu Kangkai, Gao Baojiao, Guo Haopeng. Synthesis and micellar behavior of cation-type surface active monomer AMC-(14)AB[J]. *Chinese Journal of Colloid and Polymer*, 2006, 24(3): 10-12, 15.
- [16] Zhang M, Lan G, Qiu H, *et al.* Preparation of ion exchange resin using soluble starch and acrylamide by graft polymerization and hydrolysis[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 26(4): 3803-3813.
- [17] Haiyan Q, Songsong X. Synthesis and properties of CMC-g-P(AM-co-NaAMC14S) superabsorbent resin[J]. *Fine Chemicals*, 2018, 35(9): 1609-1614.
- [18] Liang F, Song Y, Huang C, *et al.* Synthesis of novel lignin-based ion-exchange resin and its utilization in heavy metals removal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(3): 1267-1274.
- [19] Zhang K, Yang S. Effect of pH on fumaric acid adsorption onto IRA900 ion exchange resin [J]. *Separation Science and Technology*, 2015, 50(1): 56-63.
- [20] Zhang L, Zeng Y, Cheng Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan; A review[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 214: 175-191.
- [21] Zewail T M, Yousef N S. Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed[J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2015, 54(1): 83-90.
- [22] De Luna M D G, Flores E D, Cenia M C B, *et al.* Removal of copper ions from aqueous solution by adlai shell (Coix lacryma-jobi L.) adsorbents[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 841-844. ■