

壳聚糖季铵盐/聚丙烯酰胺水凝胶 对刚果红的吸附研究

刘宏宇, 张惠灵*, 叶子嫣, 熊高宏, 吴月

(武汉科技大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081)

摘要:以丙烯酰胺(AM)为单体,过硫酸铵(APS)为引发剂,采用自由基聚合法合成聚丙烯酰胺,并将其与壳聚糖季铵盐,即羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖(HACC)混合,制备出羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖/聚丙烯酰胺(HACC/PAM)水凝胶。对制备得到的HACC/PAM水凝胶进行了一系列表征和性能的研究。此外,考察了HACC/PAM水凝胶在不同初始浓度、吸附时间、pH和温度条件下对刚果红(CR)吸附性能的影响。结果表明,在pH=7、温度25℃、初始浓度250 mg/L、吸附时间60 min时,HACC/PAM水凝胶的吸附达到平衡,吸附容量为183.22 mg/g。通过吸附等温线和吸附动力学拟合,结果显示该水凝胶对CR的吸附符合Langmuir模型和拟二级动力学模型,最大理论吸附容量为214.71 mg/g。结合表征分析,水凝胶对CR的吸附为单分子层的化学吸附,受氢键形成、静电作用和颗粒内扩散的共同影响。

关键词:羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖;水凝胶;刚果红;吸附

中图分类号:TQ314.24

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)08-0214-09

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.08.038

Preparation of hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride chitosan/polyacrylamide composite hydrogel and study on its adsorption performance for Congo red

LIU Hong-yu, ZHANG Hui-ling*, YE Zi-yan, XIONG Gao-hong, WU Yue

(School of Resources and Environment Engineering, Wuhan University of Science and Technology,
Wuhan 430081, China)

Abstract: Acrylamide (AM) and ammonium persulfate (APS) are used as monomer and initiator, respectively to synthesize polyacrylamide (PAM) through free radical polymerization, which is then combined with hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride chitosan (HACC) to form a HACC/PAM composite hydrogel. The prepared HACC/PAM hydrogel is characterized by means of SEM-EDS, FT-IR, XPS, and Zeta potential analysis. Its swelling behavior and reusability are also evaluated. Furthermore, the influences of initial concentration, adsorption time, pH, and temperature on the hydrogel's adsorption capacity for Congo red dye are studied. It is shown that the adsorption of Congo red by HACC/PAM hydrogel reaches the equilibrium, with a capacity of 183.22 mg/g when pH is 7, temperature is 25°C, the initial concentration of Congo red is 250 mg/L and the adsorption time is 60 min. It is revealed through adsorption isotherm and kinetic model fitting that the hydrogel's adsorption for Congo red follows the Langmuir isotherm model and pseudo-second-order kinetics, with a theoretical maximum adsorption capacity of 214.71 mg/g. Based on characterization and adsorption behavior analysis, the adsorption of Congo red by the HACC/PAM hydrogel is identified as a monolayer chemisorption process, jointly influenced by hydrogen bond formation, electrostatic interaction, and intra-particle diffusion.

Key words: hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride chitosan; hydrogel; Congo red; adsorption

工业生产排放的废水已成为目前全球水环境污染和安全的主要威胁^[1]。全球每年工业生产约 7×10^7 吨的合成染料,其中约20%~50%的染料在使用过程中流入废水,并最终排入水体,造成污染^[2]。在众多染料中,偶氮染料因其着色效果好、色彩鲜艳,广泛应用于印染行业,其产量约占全球染料的70%^[3]。尽管偶氮染料在商业上具有价值,但其毒性、致突变性和致癌性^[4]对环境和人体健康构成了重大风险。偶氮阴离子染料刚果红(CR)在印染、皮

革及化妆品制造等行业中取得了广泛应用。此外,刚果红还因其检测淀粉样蛋白和特异性染色能力,在医学领域被广泛使用^[5]。然而,刚果红染料难以降解,具有生物毒性^[6],如果未经妥善处理就直接排放,将对受纳水体的水生生态环境造成严重的破坏,进入人体后其联苯胺结构及代谢产物具有致癌性^[7]。

目前,刚果红染料废水的常用处理方法包括膜处理技术、光催化技术、高级氧化技术和吸附法。其

收稿日期:2024-11-11;修回日期:2025-06-12

作者简介:刘宏宇(2000-),男,硕士生,研究方向为水污染控制,lhysccd2000@wust.edu.cn;张惠灵(1969-),女,教授,研究方向为水污染治理和土壤修复方向,通讯联系人,525455406@qq.com。

中,膜处理技术由于分离过程中出现的浓差极化和膜污染问题,限制了其广泛应用^[8];光催化技术在工业规模上应用受限,且制备在光照下稳定可控的材料也是一大挑战^[9];高级氧化技术在处理工业废水中复杂底物时受限,成本高昂,且可能产生次生污染^[10]。在众多处理技术中,吸附法因其高效吸附能力和操作简便而被广泛应用。特别是水凝胶吸附材料,因其环保、可定制设计和易于改性的特点,成为理想的吸附材料,在水处理领域展现出广阔前景。

壳聚糖类水凝胶溶胀能力良好,具有 pH 和盐敏感性,具有较大的比表面积,表面含有众多活性吸附位点和大量活性基团,这些吸附位点与活性基团在吸附染料废水中的染料分子和其他有害物质时发挥了重要作用,同时对环境影响较小,不易产生二次污染。但壳聚糖水凝胶存在着对刚果红的吸附容量不高(约 92.59 mg/g),在酸性条件下易溶解,机械性能差的问题。为了克服上述缺点,加入单体丙烯酰胺(AM),通过自由基聚合和交联,形成半互穿网络结构中的交联聚合物网络,从而改善水凝胶的机械性能和吸水性。同时,用羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖(HACC)替代壳聚糖,作为半互穿网络结构中的线性聚合物网络,以提高对刚果红染料的吸附容量。最终制备出具有半互穿网络结构的 HACC/PAM 水凝胶。相较于传统壳聚糖水凝胶,该水凝胶具有更优秀的平衡溶胀比,并对刚果红染料表现出更高的吸附容量。

1 材料与仪器

1.1 材料

冰醋酸、无水乙醇、氯化钠(NaCl),购自国药集团化学试剂有限公司;丙烯酰胺(AM)、羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖(HACC,取代度 95%)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(NNMB)、刚果红(CR),购自上海麦克林生化科技有限公司;过硫酸铵(APS),购自上海沃凯生物技术有限公司。以上试剂直接使用。

1.2 仪器

分析天平 BSA224S,赛多利斯科学仪器有限公司;恒温加热磁力搅拌器 DF-101S,上海科升仪器有限公司;水浴恒温振荡器 SHA-BA,金坛市万华实验仪器厂;pH 计 Sartorius (PB-10)普及型,赛多利斯科学仪器有限公司;紫外分光光度计 TU1810,北京普析通用仪器有限公司;真空冷冻干燥器 TDL-4-1B,博医康仪器有限公司;场发射电子扫描显微

镜 GeminiSEM 300,德国卡尔·蔡司光学有限公司;Smartedx 型 EDS 能谱仪,德国卡尔·蔡司光学有限公司;傅里叶红外光谱仪 INVENIO R,德国布鲁克公司;X 射线光电子能谱仪 Thermo SCIENTIFIC K-ALPHA,美国赛默飞世尔公司;Zeta 电位仪,Malvern Nano ZS90,英国 Malvern 公司。

2 实验方法

2.1 水凝胶的合成

如图 1 所示,将丙烯酰胺(AM)、*N,N*'-亚甲基双丙烯酰胺(NNMB)、过硫酸铵(APS)和羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖(HACC)分别溶解于体积分数为 2%的冰醋酸溶液中,在 25℃ 下搅拌 30 min 后进行超声振荡,确保溶液分散均匀。然后,缓慢将 AM 溶液加入 HACC 溶液中,在磁力恒温搅拌器上搅拌均匀,并逐步升温至 50℃。当温度稳定后,依次快速加入 NNMB 溶液和 APS 溶液,密封并继续搅拌 5 min,随后关闭搅拌器,保持在 60℃ 条件下反应 3 h。反应结束后,将所得水凝胶用去离子水和无水乙醇交替浸泡 24 h,去除未反应的游离单体。滤干后,将水凝胶在 -15℃ 下预冷冻 24 h,再在 -50℃ 真空条件下冷冻干燥 24 h。最终干燥的水凝胶保存于干燥箱内,以供后续实验使用。

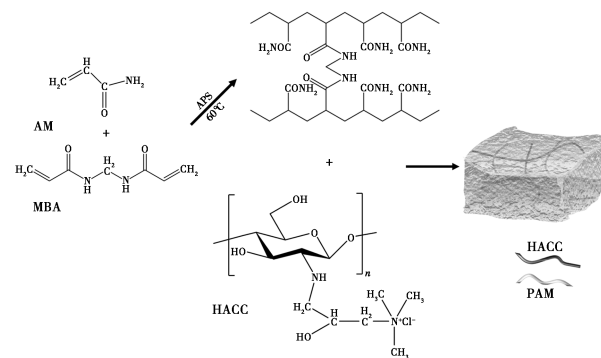


图 1 HACC/PAM 水凝胶的合成

2.2 HACC/PAM 水凝胶的吸附实验

使用瓶点法进行吸附研究。将一定质量的干燥 HACC/PAM 水凝胶材料加入到装有 50 mL 的 CR 溶液的 250 mL 锥形瓶中,振荡速率设置为 160 r/min。在达到设定时间后,通过抽滤过滤掉水凝胶材料,使用紫外-可见光分光光度计(TU1810,中国)检测上清液中残余的 CR 浓度。根据式(1)及式(2)计算水凝胶对刚果红染料的吸附容量。

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

$$Q_t = [(C_0 - C_t)V]/m \quad (2)$$

式中: C_0 为 CR 的初始浓度, mg/L; C_e 为吸附达到平衡时 CR 的浓度, mg/L; C_t 表示吸附时间为 t 时溶液中的 CR 浓度, mg/L; V 为染料溶液的体积, mL; m 为干燥 HACC/PAM 水凝胶的质量, mg。

随后, 通过研究单因素变量吸附时间 (0 ~ 360 min)、初始浓度 (50 ~ 400 mg/L)、吸附温度 (25 ~ 45℃) 和 pH (4 ~ 12) 来探索 HACC/PAM 水凝胶对 CR 的吸附能力。

2.3 溶胀能力的测试

为了探讨不同 pH 条件对水凝胶溶胀能力的影响, 实验采用了称重法测定 HACC/PAM 水凝胶的平衡溶胀比。称取 20.0 mg 的干燥 HACC/PAM 水凝胶, 将其浸泡在不同 pH (范围为 2 ~ 12) 的溶液中, 持续 24 h。然后取出水凝胶, 用滤纸吸去表面水分, 置于分析天平上, 等待示数稳定后, 读数得其质量。HACC/PAM 水凝胶的平衡溶胀比 (ESR) 通过以下式(3)计算得出^[11]:

$$ESR = (W_s - W_d) / W_d \quad (3)$$

式中 W_s 和 W_d 分别为溶胀后和干燥的水凝胶质量, mg。

2.4 HACC/PAM 水凝胶的重复利用性实验

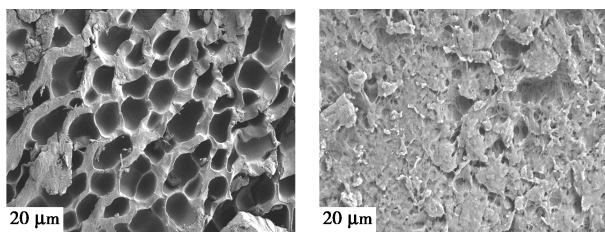
将吸附 CR 后的 HACC/PAM 水凝胶经过冷冻干燥后装入 250 mL 锥形瓶, 将体积比为 1:1 的 1 mol/L 的 NaCl 溶液和无水乙醇均匀混合作为再生液, 在 25℃、220 r/min 转速下振荡, 每隔 30 min 更换一次再生液, 直至通过紫外分光光度计检测不到再生液中存在 CR 染料, 收集水凝胶冷冻干燥后用于 HACC/PAM 水凝胶的可重复利用性研究。以吸附-再生作为 1 次循环, 将循环过程重复 6 次, 记录其每次再生后吸附容量, 以评价 HACC/PAM 水凝胶的可重复利用性。

3 结果与讨论

3.1 HACC/PAM 水凝胶的材料特性

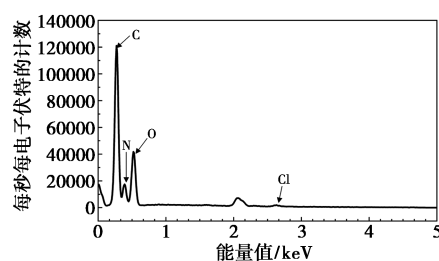
3.1.1 扫描电子显微镜-能量色散光谱 (SEM-EDS) 分析

HACC/PAM 水凝胶吸附 CF 前后的 SEM 如图 2。

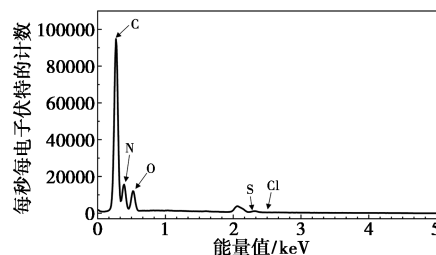


(a) HACC/PAM 扫描电镜图

(b) 吸附 CR 后的扫描电镜图



(c) HACC/PAMEDS 能谱图



(d) 吸附 CR 后的 EDS 能谱图

图 2 HACC/PAM 水凝胶吸附前后的形貌变化与能谱分析

通过 SEM 对 HACC/PAM 吸附前后的干燥水凝胶微观结构进行了表征。图 2(a) 显示, 吸附前水凝胶呈现致密的多孔网络结构, 其形成与冷冻干燥过程中水的升华有关。此外, 水凝胶合成中使用的引发剂 APS 在热分解时产生的 NH_3 也有助于多孔结构的形成。这些结构增加了 HACC/PAM 水凝胶的比表面积, 并提供更多吸附位点, 从而提高了吸附容量。图 2(b) 显示, 吸附后水凝胶表面出现附着物, 孔洞深度变浅。EDS 能谱分析显示, 吸附后样品中出现了刚果红的硫元素峰, 证明水凝胶成功吸附了刚果红。

3.1.2 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析

图 3 为 HACC/PAM 水凝胶吸附前后的 FT-IR 光谱图。在图 3(a) 中, 3400 cm^{-1} 的宽吸收带是由糖类化合物中存在的多个羟基引起的, 多个 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰与游离 $-\text{NH}_2$ 的 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰相互重叠, 3199 cm^{-1} 处为缔合的 $-\text{NH}_2$ 伸缩振动峰。 2938 cm^{-1} 的尖峰则来自于聚丙烯酰胺碳链中亚甲基 CH_2 的反对称伸缩振动, 表明丙烯酰胺已成功聚合; 2873 cm^{-1} 和 2778 cm^{-1} 处的小峰产生于 CH_3 基团与 N 原子直接相连, 导致其反对称和对称伸缩向振动峰向低波数移动; 1668 cm^{-1} 处为羰基的特征吸收峰, 对应酰胺 I 带中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰; 1616 cm^{-1} 处的峰归属于酰胺 II 带中 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动的吸收峰, 这两处峰的出现表明了 HACC/PAM

水凝胶中酰胺基团的存在。 1450 cm^{-1} 源于羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖其季铵盐侧链中与 N^+ 相连的 $-\text{CH}_3$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动吸收峰^[12]; 1415 cm^{-1} 处是多糖单元中 $\beta(1-4)$ 糖苷键的指示物^[13]; 1346 cm^{-1} 和 1321 cm^{-1} 分别是 CH_2 面外摇摆和扭曲振动特征峰; 1111 cm^{-1} 对应羟基的特征吸收峰。

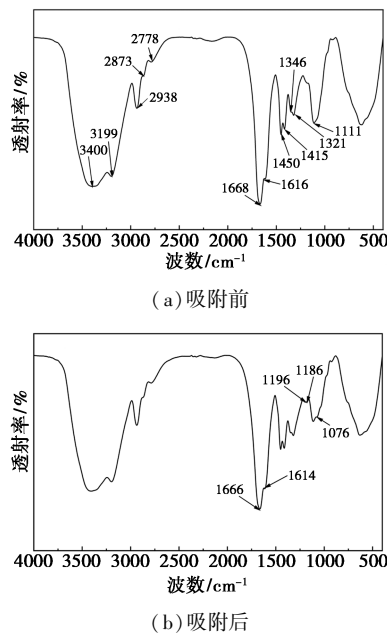


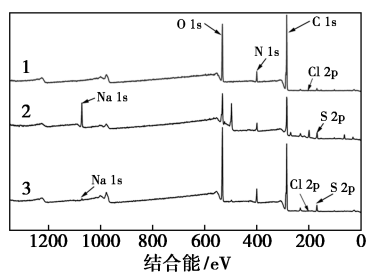
图3 HACC/PAM水凝胶吸附前后的FT-IR光谱图

为研究HACC/PAM水凝胶对CR染料的吸附,吸附后的HACC/PAM水凝胶FT-IR表征结果如图3

(b)所示。相较于吸附前,多出了 1196 、 1186 cm^{-1} 和 1076 cm^{-1} 这3个吸收峰。其中 1195 、 1186 cm^{-1} 两个吸收峰的产生是由于刚果红为芳香族磺酸盐,其磺酸基团中的 $\text{R}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{M}^+$ 的 SO_3 的反对称伸缩振动峰向低频移动后分裂产生的两个谱带, 1076 cm^{-1} 处的弱吸收峰是磺酸盐 $\text{R}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{M}^+$ 的 SO_3 的对称伸缩振动峰,以上特征峰的出现,证明了刚果红在HACC/PAM水凝胶上的成功吸附。此外,水凝胶中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰和 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动吸收峰红移至 1666 cm^{-1} 和 1614 cm^{-1} 处,说明吸附后可能形成了氢键。

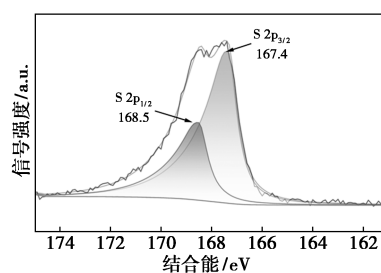
3.1.3 X射线光电子能谱(XPS)分析

通过XPS技术可以确定材料的表面元素组成和界面处的电子相互作用,本研究采用X射线光电子能谱技术对HACC/PAM水凝胶在吸附CR前后进行了测试见图4。图4(a)中吸附后的XPS全谱上出现了来自于CR磺酸钠基团中的Na和S元素信号,以及在吸附后的 C_{1s} 谱图中,出现了来自于CR分子中的 $\text{C}-\text{S}$ 键和苯环中的 $\text{C}=\text{C}$ 键,证实了HACC/PAM水凝胶对CR的成功吸附。吸附后 S_{2p} 的 $1/2$ 和 $3/2$ 轨道均发生了位移,结合能变大。这可能是由于在吸附过程中,静电吸引作用下,电子产生远离S原子核的趋势,电子云密度是降低,使得结合能增大。并且 $\text{C}-\text{S}$ 、 $\text{S}-\text{O}$ 分别增加了 0.8 eV 和 1.8 eV ,表明静电作用参与到了HACC/PAM水凝胶对CR的吸附过程。

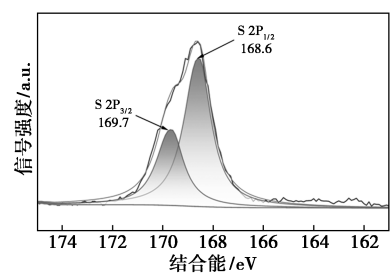


1—HACC/PAM水凝胶;2—刚果红(CR);
3—水凝胶吸附后

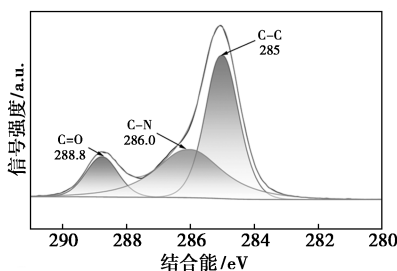
(a)HACC/PAM、CR及吸附后的XPS全谱



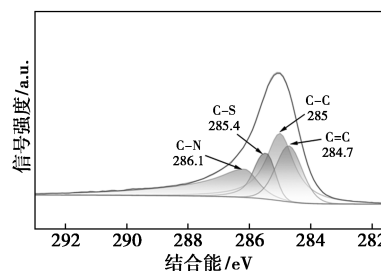
(b)CR的 S_{2p} 谱图



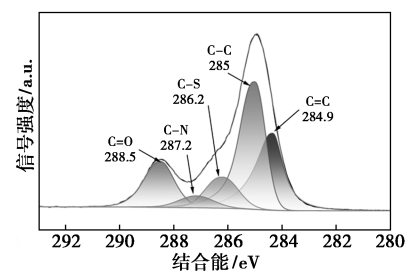
(c)吸附后的 S_{2p} 谱图



(d)HACC/PAM的 C_{1s} 谱图



(e)CR的 C_{1s} 谱图



(f)吸附后的 C_{1s} 谱图

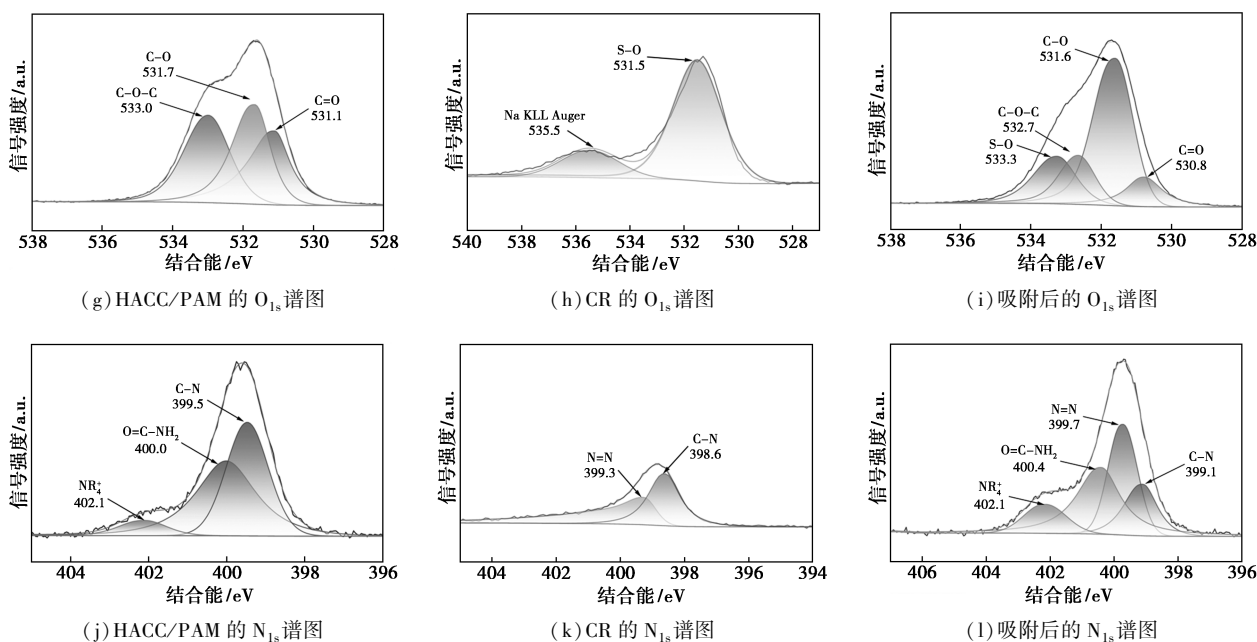


图 4 HACC/PAM 水凝胶吸附 CR 前后的 XPS 谱图分析

3.1.4 Zeta 电位分析

图 5 中展示了 HACC/PAM 水凝胶在 pH 范围 2~12 之间的 Zeta 电位变化趋势。如图所示,可以看出在 pH 2~8 时 HACC/PAM 水凝胶时 Zeta 电位为正且大于 25 mV,这表明在此范围内,水凝胶表面具有较好的电荷稳定性。这是因为在酸性环境至中性条件下,水凝胶可能因其表面基团质子化而保持正电荷。当 pH 上升至 8 及以上时,Zeta 电位开始逐渐下降,特别在 pH 10~12 之间,Zeta 电位迅速降至接近 0。表明在碱性条件下,水凝胶表面逐渐去质子化,导致表面正电荷减少。这种变化趋势说明,水凝胶在高 pH 碱性条件下的电荷稳定性降低。总的来说,HACC/PAM 水凝胶在 pH 为 2.0~12.0 的范围内的 Zeta 电位始终保持在零电位点以上,使得 HACC/PAM 水凝胶材料在处理刚果红这种带负电的阴离子污染物时,在静电吸引的作用下,表现出良好的吸附效果。

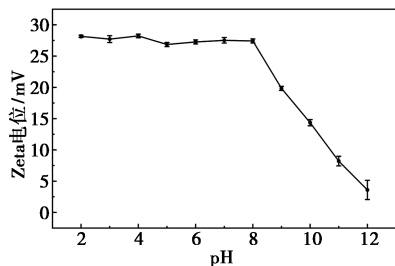


图 5 HACC/PAM 水凝胶在不同 pH 下的 Zeta 电位

3.1.5 溶胀性能分析

HACC/PAM 水凝胶在不同 pH 下的平衡溶胀比如图 6 所示,可以看出 HACC/PAM 水凝胶在不同 pH 下表现出明显的 pH 依赖性溶胀行为。在酸性条件下溶胀比随着 pH 的升高而减小,在中性条件下溶胀比最大,在碱性条件下随 pH 升高而降低。在弱碱性条件 (pH 为 7~9) 下,水凝胶仍保持着较高的溶胀能力,是来自于 OH⁻ 与疏水链的结合,水凝胶网络之间的疏水相互作用受到破坏,促进了水凝胶的膨胀。在水凝胶溶胀比在酸性条件下普遍高于碱性条件的原因是,氨基的质子化增加了 HACC 分子之间的静电斥力,导致孔隙度增大,进而增大了水凝胶的溶胀能力^[14]。

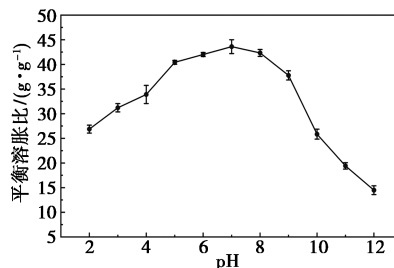


图 6 HACC/PAM 水凝胶在不同 pH 下的平衡溶胀比

3.2 HACC/PAM 水凝胶吸附 CR 的研究

3.2.1 吸附等温线

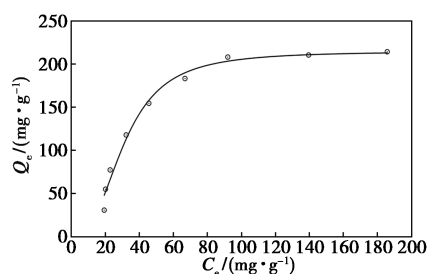
吸附等温线描述了水凝胶对污染物的吸附量与溶液中污染物浓度之间的关系,同时揭示了水凝胶

与污染物的相互作用机制。通过采用合适的等温线模型进行拟合,可以计算水凝胶的理论最大吸附容量。本文研究了在初始浓度范围为 50~400 mg/L、温度 25℃、pH=7, 吸附时间为 60 min 的条件下, HACC/PAM 水凝胶对 CR 溶液的吸附行为。实验数据通过 Langmuir(式 4)和 Freundlich(式 5)模型进行拟合,拟合结果见图 7,拟合参数见表 1。

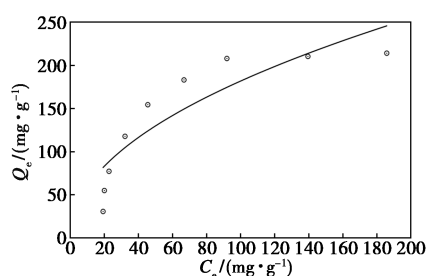
$$Q_e = (q_{\max} K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (4)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (5)$$

式中, q_{\max} 为理论最大吸附容量, mg/g; K_L 和 K_F 分别为 Langmuir 和 Freundlich 吸附平衡常数; n_F 为 Freundlich 模型常数。



(a) Langmuir 等温线模型拟合



(b) Freundlich 等温线模型拟合

图 7 HACC/PAM 水凝胶吸附 CR 的等温线模型拟合

表 1 Langmuir 和 Freundlich 模型对 CR 吸附的拟合参数

Langmuir			Freundlich		
$Q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_L	R^2	K_F	n_F	R^2
214.710	0.0001	0.983	19.352	2.055	0.779

由图 7 可见,随着 CR 初始浓度从 50 mg/L 上升到 200 mg/L, HACC/PAM 水凝胶的吸附容量快速增加,当 CR 溶液的初始浓度从 200 mg/L 进一步增加至 300 mg/L 时,虽然 HACC/PAM 水凝胶的吸附容量仍然增加,但增幅出现降低。这是因为较高的染料初始浓度会提供较大的驱动力,促使 CR 从溶液转移到水凝胶表面,从而提高了水凝胶的吸附容量。在初始浓度较低时增加染料浓度,水凝胶上

的吸附位点充足,可以快速增大吸附容量。随着浓度的不断增大和吸附的进行,吸附位点逐渐被 CR 分子占据,已吸附的 CR 与溶液中的 CR 分子相互排斥导致吸附速率降低^[15],吸附容量增长变缓,吸附达到饱和时, HACC/PAM 水凝胶对 CR 吸附容量不再增加。

由表 1 中的拟合参数可以看出, Langmuir 相比于 Freundlich 模型的拟合效果更好,说明 HACC/PAM 水凝胶对 CR 的吸附过程主要是单分子层化学吸附,此外 $0.1 < 1/n_F = 0.487 < 0.5$ 时,说明吸附较易进行。

3.2.2 吸附动力学

通过研究吸附过程的动力学行为,可以了解污染物在吸附剂表面的吸附速率并预测其发展趋势,从而分析吸附机理。通过动力学模型的拟合,可以评估吸附的速率控制步骤及影响吸附性能的因素。此处使用拟一级动力学(式 6)、拟二级动力学模型(式 7)和 Weber-Morris(式 8)颗粒内扩散模型对初始浓度 250 mg/L、温度 25℃、pH=7、不同吸附时间下的实验数据进行了拟合。

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

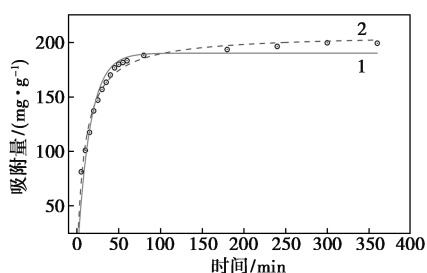
$$Q_t = (Q_e^2 k_2 t) / (1 + k_2 Q_e t) \quad (7)$$

$$Q_t = k_{WM} t^{0.5} + C \quad (8)$$

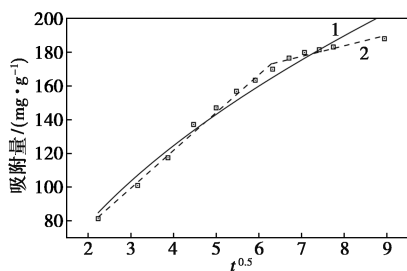
式中: Q_t 为时间 t 时,水凝胶对刚果红的吸附容量, mg/g; k_1 , k_2 , k_{WM} 分别为拟一级模型和拟二级模型、Weber-Morris 颗粒内扩散模型相关的速率常数; C 与边界层的厚度相关, mg/g。

如图 8(a) 所示,随着吸附时间的增加, HACC/PAM 水凝胶对 CR 的吸附容量在初始阶段增长较快,然后增长速率逐渐减慢,最后继续降低直至基本维持不变,达到最大吸附容量 183.22 mg/g。这可能是由于在吸附初期时, CR 与 HACC/PAM 水凝胶表面大量存在的吸附点位快速结合,随着吸附点位被 CR 分子逐渐占据,吸附速率开始降低,最终在达到饱和时趋于平缓^[16]。

表 2 中通过对比 3 种模型的 R^2 , 发现拟二级动力学模型 ($0.991 > 0.969 > 0.966$) 更适合描述 HACC/PAM 水凝胶对 CR 的吸附过程,说明整个吸附受化学机理的控制。此外通过对 Weber-Morris 颗粒内扩散模型进行研究,发现整个吸附过程存在两个阶段,并且其参数 C 不为 0,即不通过原点,说明颗粒内扩散机制并不是唯一控制吸附速率的因素。



(a) 拟一级动力学和拟二级动力学模型拟合



(b) Weber-Morris 颗粒内扩散模型拟合。

1—拟一级动力学模型拟合曲线;2—拟二级动力学模型拟合曲线

图 8 HACC/PAM 水凝胶吸附 CR 的动力学模型拟合

表 2 动力学拟合参数

拟一级动力学模型		拟二级动力学模型		Weber-Morris 颗粒内扩散模型		
k_1	R^2	k_2	R^2	k_{WM}	R^2	C
0.0658	0.969	0.0005	0.991	78.789	0.966	-33.010

3.2.3 初始 pH 的影响

不同 pH 下的溶液会改变 HACC/PAM 水凝胶的表面电势,从而影响其对 CR 的吸附性能。在初始 CR 浓度 250 mg/L、温度 25℃,吸附时间 60 min 的条件下,研究不同 pH 的水凝胶对 CR 的吸附效果,结果如图 9。

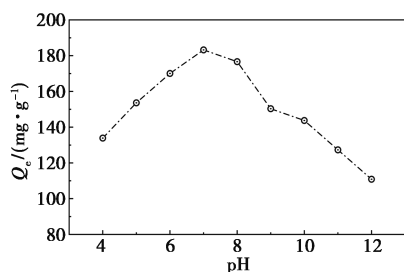


图 9 HACC/PAM 在不同 pH 下对 CR 的吸附

在酸性条件下,随着 pH 逐渐升高,HACC/PAM 水凝胶对溶液中 CR 的吸附量呈明显上升趋势,在 pH 升至 7 时达到最大吸附容量 183.22 mg/g。随着 pH 的继续上升,CR 的吸附容量出现下降趋势,显

然溶液 pH 影响了 HACC/PAM 水凝胶对 CR 的吸附。这是因为在酸性条件下,CR 分子会形成两性离子分子 $H_3N^+-R-SO_3^-$ ^[17],此时 H^+ 与两性离子分子产生竞争,使得吸附容量下降;在碱性条件下,发生氨基去质子化,同时大量存在的 OH^- 与 CR 分子竞争水凝胶上的吸附点位^[18],同样使得吸附容量下降。

3.2.4 吸附热力学研究

探究了不同吸附温度下 HACC/PAM 水凝胶对 CR 溶液的吸附性能,并研究了其热力学参数,以评估其热力学可行性。实验条件设定为初始 CR 浓度 250 mg/L、pH=7,吸附时间 60 min,吸附温度范围设置在 25~45℃,实验结果如图 10 所示,表 3 中列出了热力学参数。

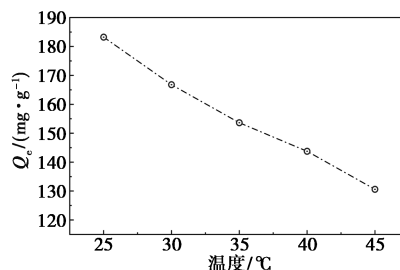


图 10 HACC/PAM 在不同温度下对 CR 的吸附

表 3 HACC/PAM 水凝胶对 CR 吸附的热力学参数

T/K	$\Delta G/(kJ\cdot mol^{-1})$	$\Delta H/(kJ\cdot mol^{-1})$	$\Delta S/(J\cdot mol^{-1})$
298.15	-2.502		
303.15	-1.752		
308.15	-1.194	-40.1768	-126.448
313.15	-0.787		
318.15	0.181		

如图 10 所示,随着温度的升高,HACC/PAM 水凝胶对 CR 溶液的最大吸附容量逐渐降低。在 25~40℃ 范围内并且热力学参数 $\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$ 表明 HACC/PAM 水凝胶对 CR 的吸附是放热并自发进行的,升高温度不利于吸附进行, $\Delta S < 0$,说明整个吸附过程为熵减。在前人的研究中发现, ΔH 绝对值在 0~40 kJ/mol 范围内,表示与物理吸附有关, ΔH 绝对值在 60~240 kJ/mol 与化学吸附过程的相关^[19]。本研究中 CPDA 复合水凝胶吸附 CR 的焓变 ΔH 绝对值介于二者之间,这可能是多种反应机制(如氢键形成、静电吸附等)共同作用于吸附过程,不能简单地完全归因于物理或者化学吸附。

3.3 重复利用性能研究

从经济效益的角度,吸附材料应具备优异的可重复使用性,以实现低成本和广泛应用。为此,本节研究了 HACC/PAM 水凝胶的重复使用性能,结果如图 11 所示,经过 4 轮吸附/解吸循环后, HACC/PAM 水凝胶对 CR 的去除效果保持稳定,在 5 至 6 次期间出现了略微下降。故说明了所制备的 HACC/PAM 水凝胶在吸附 CR 染料的过程中展现了出色重复利用能力。

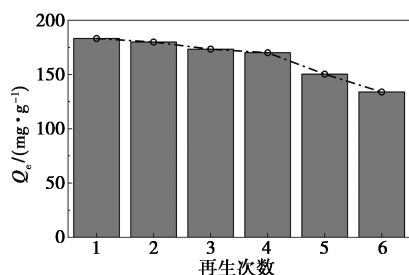


图 11 HACC/PAM 水凝胶重复利用性能

3.4 吸附机理

结合 HACC/PAM 水凝胶吸附前后的表征分析及对 CR 吸附的行为研究, HACC/PAM 水凝胶对 CR 的吸附主要是以单分子层的化学吸附控制,此外还有静电吸附,氢键形成,颗粒内扩散等因素共同作用(图 12)。

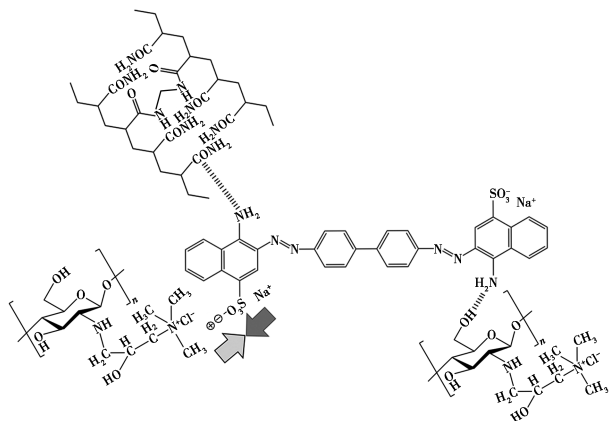


图 12 HACC/PAM 水凝胶的对刚果红的吸附机理图

4 结论

(1) 在 60℃ 条件下,利用过硫酸铵作为引发剂、丙烯酰胺作为单体,进行自由基聚合反应,并使用 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺作为交联剂,然后与羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖共混,成功制备了 HACC/PAM 水凝胶材料。

(2) 通过 SEM-EDS 对 HACC/PAM 水凝胶的表面形貌进行表征,观察到水凝胶呈现致密的网状多孔结构,为 CR 分子的附着提供了丰富的吸附位点。采用 FT-IR、XPS 和 Zeta 电位等多种分析手段进一步探究了水凝胶的组成和对 CR 的吸附机理。

(3) 在 pH 为 7,吸附温度为 25℃,初始 CR 浓度 250 mg/g 条件下, HACC/PAM 水凝胶对 CR 的吸附时间在 60 min 后,可达到 183.22 mg/g,在经历 4 次吸附解吸循环后,吸附容量保持在较高的 170.07 mg/g。此外在 pH 为 7 时,平衡溶胀比达到了 43.60 g/g。

(4) 对水凝胶吸附 CR 的行为进行了研究,其吸附过程符合拟二级动力学模型和 Langmuir 等温模型。结合表征结果分析, HACC/PAM 水凝胶对 CR 的吸附主要表现为单分子层的化学吸附,且该过程受氢键的形成和静电相互作用等多种因素的影响。

基于上述实验结果, HACC/PAM 水凝胶在广泛的 pH 和温度条件下,经过多次循环使用后, HACC/PAM 水凝胶依然保持较高的吸附容量,其优异的吸附性能与良好的重复使用性,使其在环境治理中具有广泛的前景。后续的研究应着力提升水凝胶的吸附能力,并进一步优化其回收和再利用性能,从而增强其在实际应用中的经济性和可持续性。

参考文献

- [1] Al-Tohamy R, Ali S S, Li F, *et al.* A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 231: 113160.
- [2] Selvaraj V, Swarna Karthika T, Mansiya C, *et al.* An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1224: 129195.
- [3] Sun L, Mo Y, Zhang L. A mini review on bio-electrochemical systems for the treatment of azo dye wastewater: State-of-the-art and future prospects [J]. *Chemosphere*, 2022, 294: 133801.
- [4] Ngo A C R, Tischler D. Microbial degradation of azo dyes: Approaches and prospects for a hazard-free conversion by microorganisms [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19(8): 4740.
- [5] Naseem K, Farooqi Z H, Begum R, *et al.* Removal of Congo red dye from aqueous medium by its catalytic reduction using sodium borohydride in the presence of various inorganic nano-catalysts: A re-

- view[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 187: 296–307.
- [6] Siddiqui S I, Allehyani E, Al-Harbi S, *et al.* Investigation of Congo red toxicity towards different living organisms: A review[J]. *Processes*, 2023, 11: 807.
- [7] Chatterjee S, Lee M W, Woo S H. Influence of impregnation of chitosan beads with cetyl trimethyl ammonium bromide on their structure and adsorption of congo red from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 155(1): 254–259.
- [8] Moradihamedani P. Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: A review[J]. *Polymer Bulletin*, 2022, 79(4): 2603–2631.
- [9] Gusain R, Gupta K, Joshi P, *et al.* Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, 272: 102009.
- [10] Solayman H M, Hossen M A, Aziz A A, *et al.* Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109610.
- [11] Liu Q, Xia N, Wan W, *et al.* Selective capture of toxic anionic dyes of a novel prepared DMDAAC-grafted chitosan/genipin/cellulose hydrogel beads with antibacterial activity[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 189: 722–733.
- [12] 张艳艳, 马启敏, 江志华. 壳聚糖季铵盐的合成及性质研究[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2005(3): 459–462.
- [13] Gopalakrishnan S, Kannan P, Balasubramani K, *et al.* Sustainable remediation of toxic congo red dye pollution using bio based carbon nanocomposite: Modelling and performance evaluation[J]. *Chemosphere*, 2023, 343: 140206.
- [14] Kuang J, Cai T, Dai J, *et al.* High strength chitin/chitosan-based aerogel with 3D hierarchically macro-meso-microporous structure for high-efficiency adsorption of Cu(II) ions and Congo red[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 230: 123238.
- [15] Wang C, Feng X Z, Li W B, *et al.* Fabricating cationic lignin hydrogels for dye adsorption[J]. *Journal of Renewable Materials*, 2023, 11(4): 1793–1805.
- [16] Zhang L, Li Q, Bai X, *et al.* Double network self-healing hydrogels based on carboxyethyl chitosan/oxidized sodium alginate/Ca²⁺: Preparation, characterization and application in dye absorption[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 264: 130564.
- [17] Wu Z, Zhao C, Zeng W, *et al.* Ultra-high selective removal of CR and Cr(VI) from aqueous solutions using polyethyleneimine functionalized magnetic hydrochar: Application strategy and mechanisms insight[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 448: 137464.
- [18] Bhaumik M, McCrindle R, Maity A. Efficient removal of Congo red from aqueous solutions by adsorption onto interconnected polypyrrole-polyaniline nanofibres[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 506–515.
- [19] Zahir A, Aslam Z, Kamal M S, *et al.* Development of novel cross-linked chitosan for the removal of anionic Congo red dye[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 244: 211–218. ■
- (上接第 213 页)
- [8] 孔丝纺, 彭丹, 程学勤. 垃圾焚烧中 NO_x 的生成及控制技术进展[J]. *资源节约与环保*, 2020, (2): 8–10.
- [9] Zhao J, Wei X, Li T, *et al.* Effect of HCl and CO on nitrogen oxide formation mechanisms within the temperature window of SNCR[J]. *Fuel*, 2020, 267: 117231.
- [10] Javed M T, Irfan N, Gibbs B M. Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction[J]. *Journal of Environmental Management*, 2007, 83(3): 251–289.
- [11] 刘天璐, 刚杰, 刘超. 生活垃圾焚烧发电烟气中 NO_x 污染控制技术综述[J]. *资源节约与环保*, 2019, (9): 109–111.
- [12] 高劲豪, 高原. 生活垃圾焚烧烟气脱硝超低排放技术经济比较[J]. *硫酸工业*, 2020, (2): 35–37.
- [13] 齐庆民. 高分子干法脱硝剂及其制备方法及脱硝工艺与脱硝设备: CN 201810088085.1[P]. 2018-06-22.
- [14] 姚建, 姚羽思. 一种脱硝剂、制备方法及干法脱硝方法: CN 201910304326.6[P]. 2019-07-19.
- [15] 许战峰, 刘俊, 闫珍, 等. 酰胺类高分子有机胺热分解及脱硝性能研究[J]. *现代化工*, 2024, 44(6): 181–184, 190.
- [16] 刘俊, 张彬彬, 闫珍, 等. 聚丙烯酰胺热分解与脱硝性能研究[J]. *应用化工*, 2024, 53(5): 1104–1108.
- [17] Xiao H M, Ma X Q, Lai Z Y. Isoconversional kinetic analysis of co-combustion of sewage sludge with straw and coal[J]. *Applied Energy*, 2009, 86(9): 1741–1745.
- [18] Hu J, Chen Z, He Y, *et al.* Synthesis and structure investigation of hexamethylene diisocyanate (HDI)-based polyisocyanates[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2017, 43(5): 2799–2816.
- [19] Wang X, Cao L, Hu Y, *et al.* Highly transparent, hydrophobic, hard and flexible coatings based on a novel melamine-formaldehyde resin synthesized by hydrophobic melamine[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 179: 107487.
- [20] Mariappan T, Zhou Y, Hao J, *et al.* Influence of oxidation state of phosphorus on the thermal and flammability of polyurea and epoxy resin[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(10): 3171–3180.
- [21] Glarborg P, Miller J A, Ruscic B, *et al.* Modeling nitrogen chemistry in combustion[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 67: 31–68.
- [22] 陈金宝, 罗俊伟, 杨文海, 等. 添加生物油对垃圾焚烧烟气选择性非催化还原脱硝的强化作用及其机理[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(11): 3589–3597.
- [23] 李小芝, 张俊丰, 黄妍. 活性粉末脱硝剂制备及其催化还原 NO_x 性能[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(8): 4641–4646.
- [24] Zhu Z, Xu B. Purification technologies for NO_x removal from flue gas: A review[J]. *Separations*, 2022, 9(10): 307–334. ■