

# 碳基水凝胶 AC/DMAPS/HEMA/MMA 的制备及其对环烷酸的吸附研究

杨敏<sup>1</sup>, 马海瑞<sup>2</sup>, 孟祖超<sup>1\*</sup>, 郝雨<sup>1</sup>, 齐佳华<sup>1</sup>, 钱金琳<sup>1</sup>

(1. 西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安 710065; 2. 西安航天动力研究所, 陕西 西安 710100)

**摘要:**采用溶液自由基聚合法将活性炭(AC)与3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲氨基)-丙磺酸盐(DMAPS)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚制备出具有互穿三维网络多孔结构的AC/DMAPS/HEMA/MMA水凝胶。结果表明,在溶液pH=4, 20℃, 0.6 g/L条件下,该水凝胶对环烷酸的最大吸附量达105.87 mg/g,较未添加AC的水凝胶提高28.34 mg/g。吸附过程符合Temkin模型与准二级动力学模型。经5次循环利用后仍保持良好吸附性能,为油田环烷酸废水处理提供了新思路。

**关键词:**活性炭;水凝胶;环烷酸;吸附;废水

中图分类号:X703;TQ427.26

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)06-0107-09

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.019

## Preparation of carbon-based hydrogel AC/DMAPS/HEMA/MMA and its adsorption study on naphthenic acids

YANG Min<sup>1</sup>, MA Hai-rui<sup>2</sup>, MENG Zu-chao<sup>1\*</sup>, HAO Yu<sup>1</sup>, QI Jia-hua<sup>1</sup>, QIAN Jin-lin<sup>1</sup>

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China;

2.Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** Using solution radical polymerization, activated carbon (AC) was copolymerized with 3-(2-methylacryloxyethyl dimethylamino) propane sulfonate (DMAPS), hydroxyethyl methacrylate (HEMA), and methyl methacrylate (MMA) to prepare an AC/DMAPS/HEMA/MMA hydrogel with an interpenetrating three-dimensional porous network structure. The results showed that under conditions of pH 4, 20°C, and 0.6 g/L, the maximum adsorption capacity of this hydrogel for naphthenic acid reached 105.87 mg/g, an increase of 28.34 mg/g compared to the hydrogel without AC. The adsorption process conformed to the Temkin model and the pseudo-second-order kinetic model. The hydrogel maintained good adsorption performance even after five cycles of reuse, offering a new approach for the treatment of naphthenic acid-containing wastewater in oilfields.

**Key words:** activated carbon; hydrogel; naphthenic acid; adsorption; wastewater

随着石油行业的快速发展,油田采出水中污染物的检测和处理越来越受关注。环烷酸是油田采出水中有机物污染物之一<sup>[1]</sup>,具有很强的生态毒性,会对各生物体产生毒害作用<sup>[2-3]</sup>,在自然条件下难以被降解。近年,随着我国环保要求的提高,《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)对石化企业废水应控制的有机污染及排放限制做出了相关规定,其中规定了环烷酸的排放限值为10 mg/L<sup>[4]</sup>,因此有效除去废水中的环烷酸显得尤为重要。

目前国内外已经研发出多种环烷酸的去除方法。高级氧化技术去除环烷酸会引入一些金属离子,形成二次污染,对后续的处理带来新问题<sup>[5]</sup>。生物法降解环烷酸具有良好的环保性能,但去除率

较低。吸附法是一种处理污染物的简单方法,具有很大应用潜力<sup>[6-10]</sup>。水凝胶吸附材料因其独特的多孔结构和三维网络中存在大量活性基团在工业废水处理中展现了良好的应用前景<sup>[11]</sup>。但是传统的水凝胶循环利用性差,阻碍了它的实际应用推广<sup>[12]</sup>。石墨烯具有大的比表面积,吸附性能优异。将石墨烯掺杂在水凝胶中,有利于提高其吸附性能。Das等<sup>[13]</sup>合成氧化石墨烯浸渍壳聚糖-PVA水凝胶,其对溶液中刚果红染料的吸附效率可达88.17%。Gouda等<sup>[14]</sup>使用聚乙烯醇(PVA)、碘卡拉胶(IC)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)合成三元共混聚合物,并将磺化氧化石墨烯(SGO)混合到聚合物基质中,制备出一种新型碳基水凝胶。实验结果表明,SGO的存

收稿日期:2025-08-15;修回日期:2026-03-31

基金项目:陕西省自然科学基金项目(2018JQ2014);西安石油大学研究生创新基金项目(YCX2513111)

作者简介:杨敏(2001-),女,硕士生,研究方向为纳米材料的制备及应用,3384305094@qq.com;孟祖超(1978-),男,博士,教授,研究方向为油气田助剂开发与应用、功能纳米材料的制备及应用、电化学分析及应用,通讯联系人,zcmeng@xsyu.edu.cn。

在显著提高了 PVA/IC/PVP 水凝胶的吸附效率。含有质量分数为 3% 的 SGO 的复合水凝胶对亚甲蓝和硫酸庆大霉素抗生素的最大吸附容量分别为 606 mg/g 和 654 mg/g。

活性炭 (AC) 具有价格低廉、化学稳定性好和吸附能力强等特点, 将其掺入水凝胶中, 有利于提高吸附剂的吸附性和重复使用性能<sup>[15-18]</sup>。本文采用溶液自由基聚合法, 将具有大的比表面积和发达的孔隙结构的活性炭引入到水凝胶中, 制备出碳基水凝胶 AC/DMAPS/HEMA/MMA, 研究其对环烷酸的吸附性能和吸附机理, 旨在开发出兼具高吸附容量与环境友好性的新型材料, 为油田环烷酸废水的有效处理提供新思路。

## 1 实验部分

### 1.1 主要实验试剂与仪器

实验试剂: 木质素磺酸钙 (工业级); 碳酸氢钠、盐酸多巴胺、壳聚糖、乙酸乙酯、1,3-丙磺酸内酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸甲酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、过硫酸铵、环烷酸 (均为分析纯)。

实验仪器: OTF-1200X 型管式炉, 合肥科晶材料科技有限公司; DXY-2 型恒温水浴锅, 常州越新仪器制造有限公司; DZ-2BCII 型真空干燥箱, 天津泰斯特仪器有限公司; KQ2200DE 型超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; UV-2600 型紫外-可见分光光度计, 日本岛津有限公司; TGA-DSC 型热重分析仪, 梅特勒托利多科技 (中国) 有限公司; SIGMA-FE 型扫描电子显微镜, 蔡司集团; 5700 型尼高力红外光谱仪, 赛默飞世尔科技公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪, 布鲁克 (北京) 科技有限公司。

### 1.2 水凝胶 AC/DMAPS/HEMA/MMA 的制备

#### 1.2.1 活性炭的接枝改性

称取 2 g 木质素磺酸钙与 3 g 碳酸氢钠 (致孔剂) 分别完全溶解在去离子水中并混合, 所得沉淀物在 60℃ 烘箱中干燥后, 将其产物放入管式炉中, 以 10℃/min 的升温速率在 700℃ 的 N<sub>2</sub> 流量下热解 2 h, 并将碳化后的材料研磨成粉末。所得粉末用水和乙醇交替洗涤 3 次, 并在烘箱中干燥过夜, 便得到煅烧好的活性炭 (AC<sub>0</sub>)。

将活性炭超声分散于 pH 为 4.2 的柠檬酸/柠檬酸钠缓冲溶液, 并向溶液中添加盐酸多巴胺 (DA), 通入氮气, 在 25℃ 下水浴条件下磁力搅拌 24 h, 将产物抽滤洗涤, 60℃ 真空干燥 10 h 备用。

将 30 mL 的 0.5% 壳聚糖溶液与 30 mL 的 3% 的戊二醛搅拌混合反应 24 h, 得壳聚糖/戊二醛 (CS/GA) 溶液; 将修饰好的活性炭加入到 CS/GA 溶液中反应 24 h, 最后将不稳定的希夫碱合成产物用 10 mmol/L 的硼氢化钠还原成更加稳定的活性炭复合材料, 将反应液抽滤, 用乙酸溶液及水溶液洗涤数次, 以彻底去除游离的壳聚糖, 60℃ 下真空干燥 10 h。接枝改性活性炭如图 1 所示。

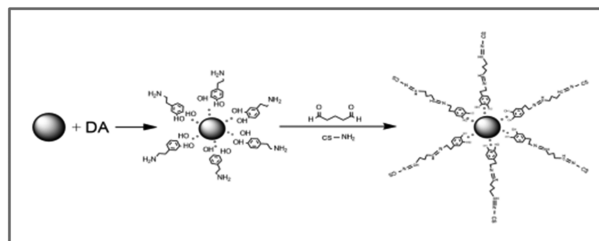


图 1 AC 接枝改性合成示意图

#### 1.2.2 水凝胶 AC/DMAPS/HEMA/MMA 的合成

##### (1) 3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲氨基)-丙磺酸盐 (DMAPS) 的合成

向装有磁子的 250 mL 圆底烧瓶中加入 100 mL 乙酸乙酯以及 0.1 mol 的 1,3-丙磺酸内酯, 用恒压滴液漏斗向溶液中滴加 0.1 mol 的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEMA)。24 h 后停止反应, 进行真空抽滤。随后用乙酸乙酯洗涤数次, 干燥后得到白色粉末状产物。

##### (2) 水凝胶 AC/DMAPS/HEMA/MMA 的制备

将质量分数 5% 的 DMAPS 粉末在去离子水中搅拌溶解后, 置于三颈烧瓶里, 依次加入 40% 的 HEMA、5% 的 MMA 以及 AC, 在通氮除氧, 在 60℃ 温度下搅拌, 后加入化学交联剂 2% 聚乙二醇二甲基丙烯酸酯 (PEGDMA) 和 0.5% 的引发剂过硫酸铵 (APS), 充分交联后得到水凝胶 AC/DMAPS/HEMA/MMA, (反应过程见图 2), 所得产品取出干燥备用。

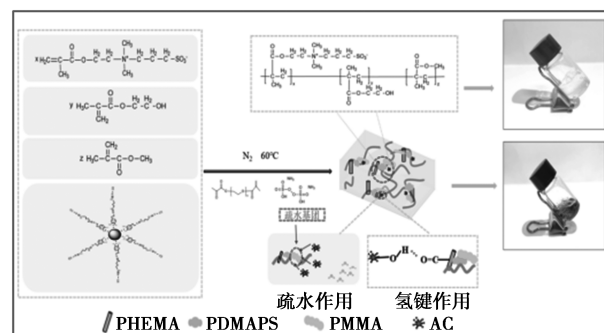


图 2 AC/DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶合成反应图

### 1.2.3 溶胀实验

水凝胶的吸水性能测试:将干燥的 AC/DMAPS/HEMA/MMA 置于去离子水中,固定时间后取出,然后将其表面上残留的水分擦干称量,溶胀率根据公式(1)计算。

$$Q = (m_t - m_0)/m_0 \quad (1)$$

式中, $Q$  为水凝胶的溶胀率,  $g/g$ ;  $m_0$  为水凝胶的质量,  $g$ ;  $m_t$  为复合水凝胶吸水后在各个时间的质量,  $g$ 。

### 1.2.4 环烷酸的分光光度测定

环烷酸和乙酸铜-吡啶反应生成蓝色多元络合物,在波长 705 nm 处,其色度与环烷酸含量成正比,故以此作为分光光度法测定的基础。根据文献所述方法检测环烷酸(NA)的浓度,所得标准曲线如图3所示,线性相关方程如式(2)所示。

$$y = 0.444 5x + 0.327 6 (R^2 = 0.993 9) \quad (2)$$

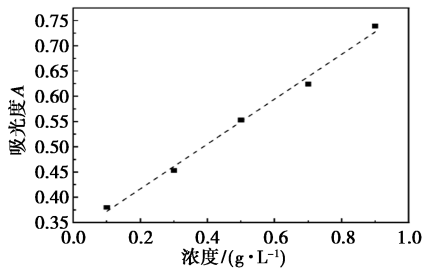


图3 NA 的标准曲线

### 1.2.5 吸附实验

向配制好的环烷酸溶液加入一定质量的吸附剂材料,放置一定时间后,滤出清液,使用紫外-可见分光光度计记录溶液在 705 nm 处的吸光度。每个样品的吸附量和去除率根据公式(3)、(4)计算。

$$q_e = (c_0 - c_e)V/m_0 \quad (3)$$

$$R = [(c_0 - c_e)/c_0] \times 100\% \quad (4)$$

式中, $c_0$  为溶液初始质量浓度,  $mg/L$ ;  $c_e$  为吸附后溶液的平衡浓度  $mg/L$ ;  $V$  为溶液体积,  $L$ ;  $m_0$  为凝胶的质量,  $g$ ;  $q_e$  为平衡吸附量,  $mg/g$ ;  $R$  为去除率,  $\%$ 。

### 1.2.6 吸附动力学实验

采用在室温下,环烷酸溶液初始浓度分别为 600  $mg/L$  的条件下,在不同时间(1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 h)取样,研究碳基水凝胶复合材料的吸附动力学。为了分析碳基水凝胶复合材料对环烷酸的吸附动力学过程,采用准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散模型拟合,表达式见式(5)~(7)。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (6)$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (7)$$

式中, $k_1$  ( $min^{-1}$ )、 $k_2$  ( $min^{-1}$ ) 和  $k_{id}$  [ $mg/(g \cdot h^{0.5})$ ] 分

别是准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散模型的吸附速率常数; $q_e$  ( $mg/g$ ) 和  $q_t$  ( $mg/g$ ) 分别为平衡吸附容量和在  $t$  ( $h$ ) 时间的吸附量; $C$  ( $mg/g$ ) 为与吸附剂表面特性有关的常数。

### 1.2.7 吸附热力学实验

水凝胶吸附过程中的热力学参数通过公式(8)~(10)可计算焓变( $\Delta_r H_m^\ominus$ )、熵变( $\Delta_r S_m^\ominus$ )和吉布斯自由能( $\Delta_r G_m^\ominus$ )。

$$\ln K_d = -(\Delta_r H_m^\ominus)/RT + (\Delta_r S_m^\ominus)/R \quad (8)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_d \quad (9)$$

$$K_d = q_e/c_e \quad (10)$$

式中, $R$  为气体常数 [ $8.314 J/(mol \cdot K)$ ];  $T$  为温度 ( $K$ );  $q_e$  ( $mg/g$ ) 和  $c_e$  ( $mg/L$ ) 同公式(3)。

### 1.2.8 吸附等温线实验

采用在室温下,环烷酸溶液初始浓度分别为 500、600、700、800、900  $mg/L$ ,计算 AC/DMAPS/HEMA/MMA 对环烷酸的吸附量。研究碳基水凝胶的吸附等温线变化规律。采用 Langmuir、Freundlich、Temkin 模型进行拟合,其表达式见式(11)~(14)。

$$c_e/q_e = 1/(K_L q_m) + c_e/q_m \quad (11)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln c_e \quad (12)$$

$$q_e = B_T \ln c_e + B_T \ln K_T \quad (13)$$

$$R_L = 1/(1 + K_L c_0) \quad (14)$$

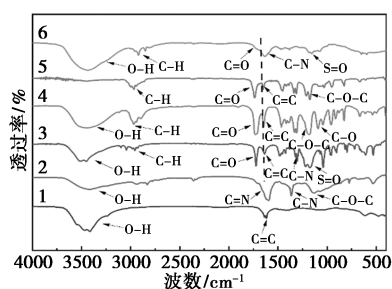
式中, $K_L$  ( $L/mg$ )、 $K_F$  [ $mg^{(1-1/n)} \cdot L^{1/n}/g$ ]、 $B_T$  和  $K_T$  ( $L/mol$ ) 分别是 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型中和吸附有关的常数; $n$  是 Freundlich 吸附指数,与吸附剂的性质有关; $R_L$  为 Langmuir 的平衡常数; $c_0$  ( $mg/L$ ) 为污染物初始浓度; $q_m$  ( $mg/g$ ) 为单层饱和吸附量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AC/DMAPS/HEMA/MMA 的红外光谱分析

$AC_0$ 、AC、DMAPS、HEMA、MMA、AC/DMAPS/HEMA/MMA 复合材料的傅里叶红外光谱(FT-IR)光谱图如图4所示。3 421  $cm^{-1}$  处为  $AC_0$ 、AC 中参与氢键形成的羟基伸缩振动峰,1 510  $cm^{-1}$  处为  $AC_0$  的 C=C 拉伸振动;当接枝上壳聚糖后,2 367  $cm^{-1}$  处为 AC 的对称与非对称振动吡喃糖环;1 600  $cm^{-1}$  处为 CS/GA 中的亚胺键的—N=CH—伸缩振动,证明 GA 的醛基与 CS 中的氨基发生反应,生成了亚胺键;1 363  $cm^{-1}$  处为酰胺中 C—N 拉伸振动;1 123  $cm^{-1}$  处为 C—O—C 伸缩振动;774  $cm^{-1}$  处为芳香环振动,证明 DA 已交联到 CS 上,活性炭接枝改性成功。合成的碳基水凝胶复合材料的红外谱图中,3 576  $cm^{-1}$

为—SO<sub>3</sub>H 或碳材料中的—OH 伸缩振动;2 967 cm<sup>-1</sup> 为 C—H 的伸缩振动;1 716 cm<sup>-1</sup> 为 C=O 的伸缩振动;1 640 cm<sup>-1</sup> 处对比 3 个单体 C=C 峰值减小,证明 3 个单体已经共聚;1 179 cm<sup>-1</sup> 处为 S=O 的对称和不对称伸缩振动。FT-IR 结果证实了碳基水凝胶复合材料的成功制备。

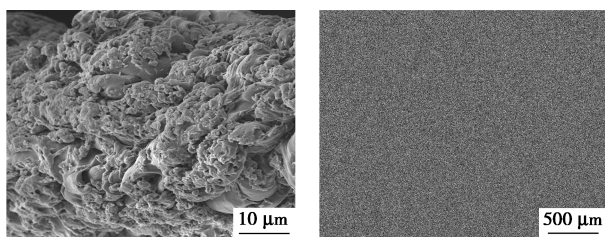


1—AC<sub>0</sub>; 2—AC; 3—DMAPS; 4—HEMA; 5—MMA;  
6—AC/DMAPS/HEMA/MMA

图 4 复合材料的 FT-IR 图

## 2.2 AC/DMAPS/HEMA/MMA 的扫描电镜图分析

图 5 为 DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶与 AC/DMAPS/HEMA/MMA 复合材料的扫描电子显微镜图,由图可知,AC/DMAPS/HEMA/MMA 复合材料由于 AC 的引入表面呈现更加粗糙的三维网络堆积及孔洞结构,具有较好的比表面结构,方便其与环烷酸的界面吸附及孔洞扩散。并且碳基材料分散在聚合物网络中使得聚合物胶体弹性模量增加,这是由于碳基材料表面存在不饱和残键,使其在水凝胶体系形成三维结构时容易参与到三维网络结构充当交联点。



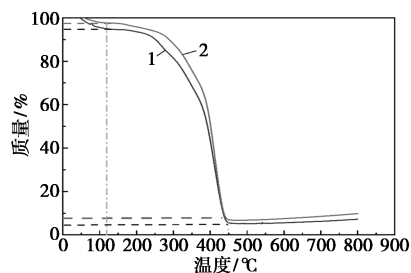
(a) DMAPS/HEMA/MMA (b) AC/DMAPS/HEMA/MMA

图 5 DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶与 AC/DMAPS/HEMA/MMA 复合材料的 SEM 图

## 2.3 AC/DMAPS/HEMA/MMA 的热重分析(TGA)分析

DMAPS/HEMA/MMA 和 AC/DMAPS/HEMA/MMA 复合材料的 TGA 谱图如图 6 所示。在 30~120℃ 下,小幅失重源于游离水分的蒸发。温度在 120~450℃ 时有明显的失重,且失重速率明显大于

之前,此阶段的失重是由于 DMAPS 的磺酸基团、HEMA 的羟基或 MMA 的酯基发生断裂热分解造成。AC/DMAPS/HEMA/MMA 中由于 AC 具有高热导率,可均匀分散热量,以及化学相互作用 AC 表面官能团—OH 与聚合物链形成氢键,增强热稳定性,延缓局部过热导致的分解,相比于 DMAPS/HEMA/MMA 具有较优的热稳定性。

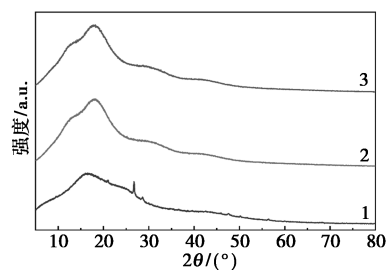


1—DMAPS/HEMA/MMA; 2—AC/DMAPS/HEMA/MMA

图 6 DMAPS/HEMA/MMA 和 AC/DMAPS/HEMA/MMA 复合材料的 TGA 图

## 2.4 AC/DMAPS/HEMA/MMA 的 X 射线多晶衍射(XRD)分析

XRD 图谱结果如图 7 所示,AC 在 26.5° 处有弱小的特征峰,说明活性炭存在部分晶化的炭且颗粒较小<sup>[19]</sup>,DMAPS/HEMA/MMA 和 AC/DMAPS/HEMA/MMA 复合材料样品都在 18° 出现衍射峰,推断改性活性炭并未影响 DMAPS/HEMA/MMA 的晶体结构。在 AC/DMAPS/HEMA/MMA 中,AC 峰消失或减少,一方面归因于 AC 被有机组分包覆,导致 AC 的部分特征峰消失,另一方面是 AC 在有机体系中分散性良好,衍射峰强度也会下降<sup>[20]</sup>。



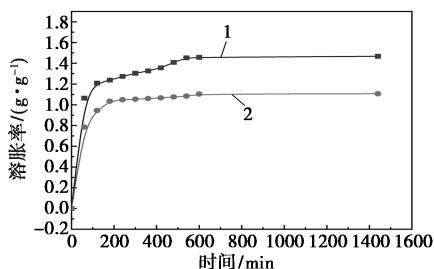
1—AC; 2—DMAPS/HEMA/MMA; 3—AC/DMAPS/HEMA/MMA

图 7 AC、DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶与 AC/DMAPS/HEMA/MMA 的 XRD 图

## 2.5 溶胀实验

在室温下,将 DMAPS/HEMA/MMA、AC/DMAPS/HEMA/MMA 复合凝胶放入蒸馏水中,其溶胀率如图 8 所示,凝胶都在 1 h 前重量变化较快,当时间超过 600 min 后,水凝胶的溶胀率基本无变化,在开始

时,水分子进入水凝胶的外层相对较容易,所以其溶胀率变化较快,当外层充满水分子后,由于水易与水凝胶形成结合水,所以其继续向内层扩散的阻力增加,所以到一定时间后,水凝胶的溶胀率变化相对较小,吸水达到平衡后,其溶胀率保持稳定。AC/DMAPS/HEMA/MMA 具有更高的交联密度,溶胀率低通常意味着交联更紧密,可能提供更多稳定的吸附位点,且选择性吸附性能更优,低溶胀材料可通过尺寸排阻效应选择性吸附小分子环烷酸,而排除大分子杂质。

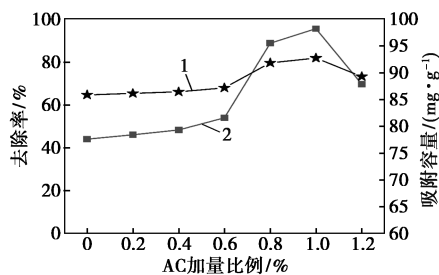


1—DMAPS/HEMA/MMA; 2—AC/DMAPS/HEMA/MMA

图8 DMAPS/HEMA/MMA、AC/DMAPS/HEMA/MMA 复合材料的溶胀图

## 2.6 活性炭掺杂量对 AC/DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶吸附性能的影响

在  $T = 20^{\circ}\text{C}$  时,采用  $0.1\text{ g}$  不同配比的 AC/DMAPS/HEMA/MMA 置于  $20\text{ mL}$ 、 $600\text{ mg/L}$  的环烷酸溶液中,探索了活性炭加量对 DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶吸附性能的影响,结果如图 9 所示。掺杂活性炭后 DMAPS/HEMA/MMA 展现出更优异的吸附性能,这主要归功于 AC 通过其独特的孔隙分布和表面化学性质,为凝胶网络引入了丰富的多孔结构和大量表面官能团,增强了对目标污染物的亲和力。但是,当活性炭含量超过最佳比例时,过量的碳材料可能会部分堵塞凝胶基质中的传输通道,同时高浓度下碳颗粒的团聚现象也会影响其分散性。因此,活性炭掺杂量在 DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶中最佳掺杂量为  $1\%$ 。

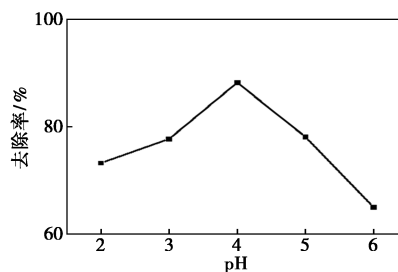


1—去除率; 2—吸附容量

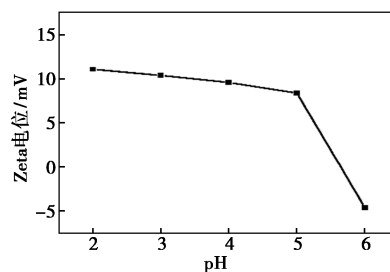
图9 AC 掺杂量对吸附性能的影响

## 2.7 pH 对 AC/DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶吸附性能的影响

为探究 pH 对 AC/DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶吸附性能的影响,在  $T = 20^{\circ}\text{C}$  时,采用  $0.1\text{ g}$  的 AC/DMAPS/HEMA/MMA 置于不同 pH 下  $20\text{ mL}$ 、 $600\text{ mg/L}$  的环烷酸溶液中,所得结果如图 10 所示。随着 pH 值增加,吸附容量先增后减,在  $\text{pH} = 4$  处达到最好吸附效果。从 Zeta 电位图可得,当 pH 低于 5 时,Zeta 电位呈现  $7\sim 11\text{ mV}$  正电位,源于材料表面质子化作用产生的正电荷。 $\text{pH} = 5.6$  处出现等电位,此时 Zeta 电位接近零值,表面净电荷消失。随着 pH 值继续升高至 6,Zeta 电位迅速下降至  $-4.6\text{ mV}$ ,归因于 DMAPS 中的  $-\text{SO}_3^-$  负电荷逐渐抵消了壳聚糖与 DMAPS 产生的  $-\text{N}^+/-\text{NH}_3^+$  正电荷。



(a) 溶液 pH 对吸附性能的影响



(b) 不同 pH 下复合材料的 Zeta 电位

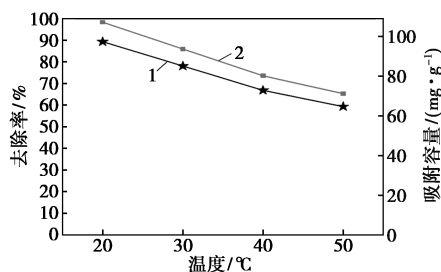
图10 溶液 pH 对吸附性能的影响以及不同 pH 下 AC/DMAPS/HEMA/MMA 的 Zeta 电位图

在酸性条件,DMAPS 由于  $-\text{SO}_3^-$  的负电荷被中和和聚合物链呈现净正电性,壳聚糖的  $-\text{NH}_2$  质子化为  $-\text{NH}_3^+$ ,与环烷酸阴离子 ( $\text{R}-\text{COO}^-$ ) 形成离子键,都利于吸附阴离子污染物环烷酸。HEMA 的  $-\text{OH}$  可与环烷酸的羧基形成氢键,增强吸附稳定性。但在  $\text{pH} = 2\sim 4$  范围内,环烷酸主要以中性分子 ( $\text{R}-\text{COOH}$ ) 形式存在,其强疏水性使其更易被凝胶中的疏水组分(如 MMA 和活性炭)通过范德华力高效吸附。尽管此时 AC/DMAPS/HEMA/MMA 复合材料因表面带正电(高 Zeta 电位)而可能对  $\text{R}-\text{COOH}$  产生一定的静电排斥,但活性炭的高比表面积和丰富的疏水吸附位点仍能有效捕获环烷酸分子,显著提

升吸附效率。当  $\text{pH}=4$  时, 环烷酸处于分子态 ( $\text{R}-\text{COOH}$ ) 与离子态 ( $\text{R}-\text{COO}^-$ ) 的平衡状态, 此时疏水作用、静电吸引和氢键协同作用达到最佳, 使得吸附率最大化。随着  $\text{pH}$  继续升高 ( $\text{pH}>4$ ), Zeta 电位逐渐降低, 最终在  $\text{pH}=6$  时转变为负值, AC/DMAPS/HEMA/MMA 显负电性。此时, 环烷酸主要以  $\text{R}-\text{COO}^-$  离子态存在, 静电吸附能力减弱, 导致吸附率下降。

## 2.8 温度对 AC/DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶吸附性能的影响

为探究温度对 AC/DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶吸附性能的影响, 在  $\text{pH}=4$  时, 采用  $0.1\text{ g}$  的 AC/DMAPS/HEMA/MMA 置于不同温度下  $20\text{ mL}$ 、 $600\text{ mg/L}$  的环烷酸溶液中, 得到实验结果如图 11 所示。随着温度升高, AC/DMAPS/HEMA/MMA 复合材料对环烷酸的吸附性能呈现下降趋势。这主要是因为升温会导致凝胶网络发生脱水收缩, 降低其孔隙率和比表面积, 从而影响环烷酸分子的扩散效率。虽然温度升高理论上可以促进环烷酸分子向吸附剂表面的扩散速率, 但同时也会加速已吸附分子的脱附过程, 最终表现为净吸附量降低。



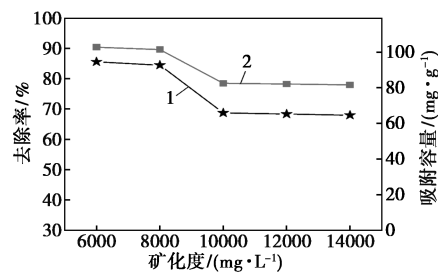
1—去除率; 2—吸附容量

图 11 溶液温度对吸附性能的影响

## 2.9 矿化度对 AC/DMAPS/HEMA/MMA 吸附性能的影响

为探究矿化度对 AC/DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶吸附性能的影响, 在  $T=20^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=4$  时, 采用  $0.1\text{ g}$  的 AC/DMAPS/HEMA/MMA 置于不同矿化度下  $20\text{ mL}$ 、 $600\text{ mg/L}$  的环烷酸溶液中, 结果如图 12 所示。可以看出在  $6\,000\sim 14\,000\text{ mg/L}$  的矿化度范围内, 该吸附剂的吸附容量维持在  $81.57\sim 102.72\text{ mg/g}$  水平, 波动幅度不大, 展现出良好的耐盐稳定性。尽管盐离子会影响凝胶表面电荷, 但活性炭的引入赋予复合材料显著的结构稳定性抗盐干扰能力, 活性炭的物理吸附机制不受盐离子影响, 其发达的孔隙结构在高盐环境下仍能保持对环烷酸的高效捕获,

使得 AC/DMAPS/HEMA/MMA 碳基水凝胶复合材料仍能在高盐环境下保持接近最好吸附容量附近。这一发现充分证明该吸附剂具有突出的耐盐性能, 其吸附效果几乎不受环境矿化度变化的影响。

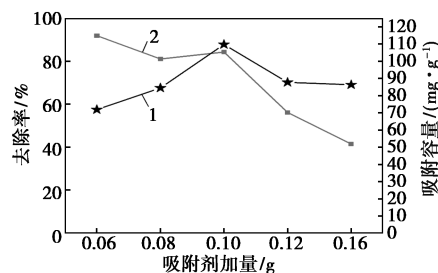


1—去除率; 2—吸附容量

图 12 矿化度对吸附性能的影响

## 2.10 AC/DMAPS/HEMA/MMA 加量对环烷酸吸附性能的影响

为研究不同加量 AC/DMAPS/HEMA/MMA 复合材料对环烷酸的吸附效果, 在  $T=20^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=4$  时, 采用不同质量的 AC/DMAPS/HEMA/MMA 置于  $20\text{ mL}$ 、 $600\text{ mg/L}$  的环烷酸溶液中, 结果如图 13 所示。随着用量增加, 吸附容量呈现上升趋势, 当质量达到  $100\text{ mg}$  时, 吸附趋于饱和。之后用量再增加, 吸附容量出现下降趋势, 可能因为吸附剂过多, 单位体积内吸附剂颗粒间距减小, 导致部分活性位点因空间位阻或分子覆盖而失效。



1—去除率; 2—吸附容量

图 13 吸附剂加量对吸附性能的影响

## 2.11 AC/DMAPS/HEMA/MMA 的循环利用性

为探究循环利用次数对 AC/DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶吸附性能的影响, 在  $T=20^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=4$  时, 采用  $0.1\text{ g}$  的 AC/DMAPS/HEMA/MMA 置于  $20\text{ mL}$ 、 $600\text{ mg/L}$  的环烷酸溶液中, 循环几次使用后结果如图 14 所示。碳基水凝胶 AC/DMAPS/HEMA/MMA 的稳定性和可再生能力的考察对节约材料成本起着重要作用, 实验讨论了 AC/DMAPS/HEMA/MMA 的 5 个吸附-解吸循环, 结果如图 14 所示。由图可知, 在吸附解吸过程中, 吸附剂对环烷酸

的吸附容量没有明显的下降。综上所述, AC/DMAPS/HEMA/MMA 在多次吸附解吸可重复使用, 展现了良好的稳定性和再生性。

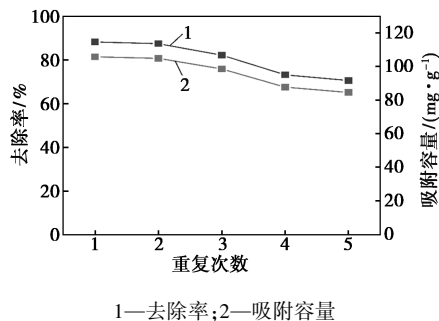
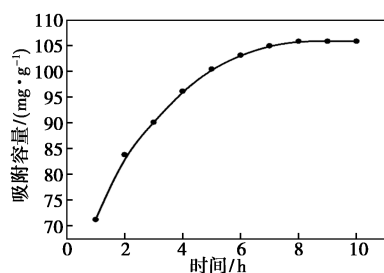


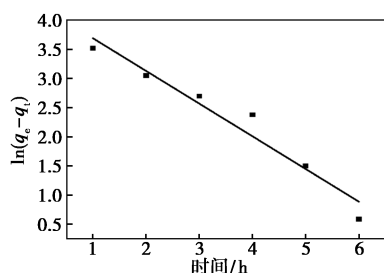
图 14 重复利用次数对吸附性能的影响

## 2.12 AC/DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶对环烷酸的吸附动力学

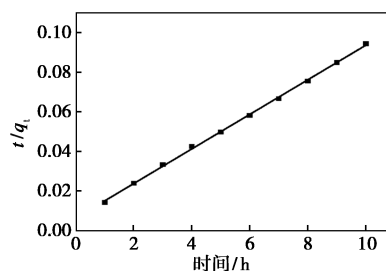
图 15(a) 为 AC/DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶对 NA 的吸附随时间的变化。0~5 h 时吸附量迅速增加, 5~7 h 缓慢增加, 7 h 以后基本稳定吸附达到平衡。采用准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散模型拟合了碳基水凝胶复合材料对环烷酸的吸附动力学过程, 如图 15(b)~(d) 所示, 拟合参数如表 1 所示。准一级动力学平衡吸附容量  $q_e$  与实验数据相差较大, 其  $R^2$  也较小。而准二级动力学能够很好地拟合碳基水凝胶复合材料对环烷酸的吸附, 其  $R^2$  大于 0.99, 计算出的平衡吸附容量  $q_e$  (114.2857 mg/g) 也更接近实验数据 (105.87 mg/g)。同时也说明环烷酸在碳基水凝胶表面发生了化学吸附过程。由颗粒内扩散模型拟合的结果可知, 凝胶对环烷酸的吸附  $t < 1$  h 为凝胶表面的液膜扩散过



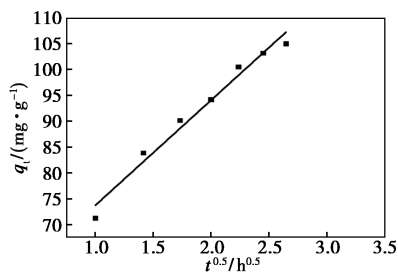
(a) 时间对吸附性能影响



(b) 一级动力学模型



(c) 二级动力学模型



(d) 颗粒内扩散模型

图 15 AC/DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶对 NA 的吸附动力学

表 1 AC/DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶对 NA 的吸附动力学拟合参数

吸附物	准一级反应动力学			准二级反应动力学			颗粒内扩散模型		
	$q_e/$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$K_1/$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e/$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$K_2/$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$R^2$	$k_{id}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$ )	$C/$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$R^2$
NA	70.22	4.25	0.93	114.29	0.0087	0.99	20.36	50.36	0.97

程, 在 1~7 h 受颗粒内部扩散影响, 7 h 之后逐渐达到吸附平衡, 表面吸附位点逐渐饱和。

## 2.13 AC/DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶对环烷酸的吸附热力学

热力学拟合参数如表 2 所示。  $\Delta_r G_m^\ominus$  为负值, 说明吸附过程是自发的, 随着温度的增加  $\Delta_r G_m^\ominus$  变为正值, 说明反应过程变为非自发; 焓变  $\Delta_r H_m^\ominus$  为负值, 证明吸附过程为放热过程。有研究认为, 当焓变在 2.1~20.9 kJ/mol 时吸附作用主要为物理吸附, 当焓变在 20.9~418.4 kJ/mol 时吸附作用为化学吸附<sup>[21]</sup>。本研究中碳基水凝胶复合材料对环烷酸的

表 2 AC/DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶对 NA 的吸附热力学拟合参数

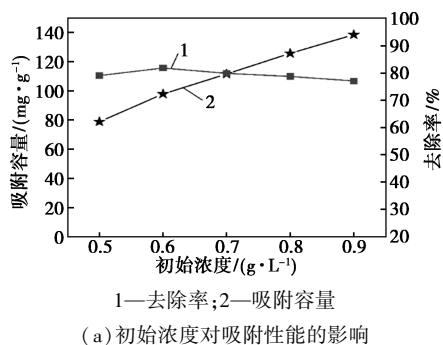
吸附物	$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				$\Delta_r H_m^\ominus /$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta_r S_m^\ominus /$ ( $\text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
	293 K	303 K	313 K	323 K		
NA	-1.2612	0.8508	2.3625	3.3052	-46.003	-153.63

焓变值为  $-46.003 \text{ kJ/mol}$ , 推断吸附过程为化学吸附; 熵变  $\Delta_r S_m^\ominus$  为负值, 说明对吸附物的吸附使得吸附质分子的自由度减少, 吸附过程熵减少。

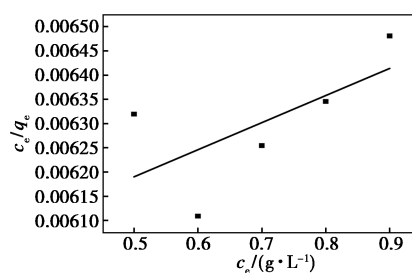
## 2.14 AC/DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶对环烷酸的吸附等温线

图 16(a) 显示了不同初始浓度对 NA 吸附容量和去除率的影响结果。由图可知, 碳基水凝胶复合材料对环烷酸的吸附能力随着初始浓度的增大先增后减。原因是低浓度时, 环烷酸分子较少, 吸附主要受扩散速率限制, 随着初始浓度增加, 浓度梯度(驱动力)增大, 促进环烷酸向凝胶内部扩散, 吸附率提高。高浓度下, 环烷酸分子可能在溶液中聚集, 分子尺寸过大, 难以进入凝胶微孔, 疏水相互作用增强, 使部分环烷酸保留在溶液而非吸附到凝胶上。

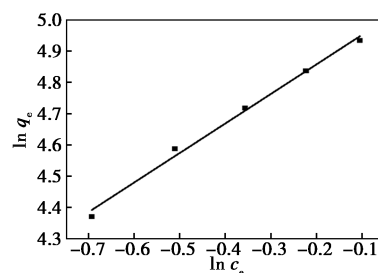
吸附等温线模型如图 16(b)~(d) 所示, 拟合参数如表 3 所示, Freundlich 和 Temkin 模型均能较好地拟合吸附等温线, Langmuir 模型拟合效果较



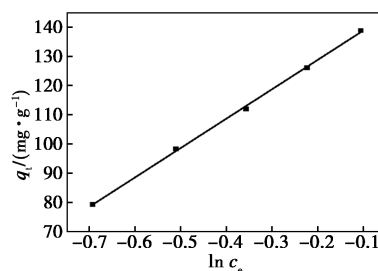
(a) 初始浓度对吸附性能的影响



(b) Langmuir 模型



(c) Freundlich 模型



(d) Temkin 模型

图 16 AC/DMAPS/HEMA/MMA 复合材对 NA 的吸附等温线

表 3 AC/DMAPS/HEMA/MMA 复合材对 NA 的吸附等温线拟合参数

模型	Langmuir				Freundlich			Temkin	
	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$R_L$	$K_F / [\text{g}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}]$	$n$	$R^2$	$K_T / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$R^2$
数值	1787.31	0.0947	0.2324	0.0173	155.47	1.05	0.9916	4.3925	0.9986

差。与 Freundlich 等温吸附模型相比, Temkin 等温吸附模型的  $R^2$  相对更高, 对环烷酸吸附数据的拟合效果更好, 这表明 Temkin 等温吸附模型更适用于表示 AC/DMAPS/HEMA/MMA 复合凝胶对环烷酸的吸附, 即该吸附过程由于该聚合物表面含有多种功能基团, 形成能量分布不均匀的吸附位点, 不同基团与环烷酸的相互作用能不同, 导致吸附热随覆盖度变化。

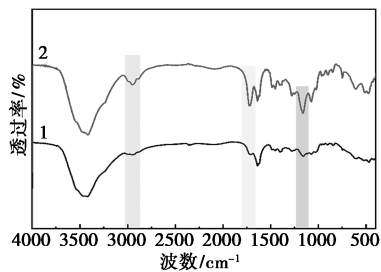
## 2.15 吸附机理分析

AC/DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶的良好吸附性能源于活性炭与聚合物网络的协同增效作用, 其吸附机理涉及物理和化学吸附。AC 的多级孔结构为体系提供了大量吸附位点, AC 在凝胶网络中形成“吸附热点”, 显著提升局部吸附密度。并且由于

AC 的热稳定性保障材料在宽温度范围内性能稳定, 以及化学惰性使其在酸碱环境中保持结构完整。其疏水表面优先吸附 R-COOH 分子态环烷酸, 表面正电荷区域通过静电作用捕获 R-COO<sup>-</sup>。MMA 聚合后形成的疏水区域(—CH<sub>3</sub> 和 —COOCH<sub>3</sub>)与环烷酸的疏水烷基链通过疏水相互作用结合进行吸附。在酸性条件, DMAPS 由于 —SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的负电荷被中和聚合物链呈现净正电性, 壳聚糖的 —NH<sub>2</sub> 质子化为 —NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, 与环烷酸阴离子 (R-COO<sup>-</sup>) 形成离子键, 都利于吸附阴离子污染物环烷酸。HEMA 的 —OH 可与环烷酸的羧基形成氢键, 增强吸附稳定性。

吸附前后 FT-IR 的变化如图 17 所示, 环烷酸被吸附时环烷基 C—H 特征峰在  $2967 \text{ cm}^{-1}$  处增加; 凝胶本身的酯基与环烷酸的 C=O 峰重叠, 在  $1729 \text{ cm}^{-1}$

处峰增大;在酸性条件下,环烷酸提供的羧基与 AC/DMAPS/HEMA/MMA 复合材料提供的磺酸基形成氢键耦合使得  $1\ 161\ \text{cm}^{-1}$  处的峰值增强。以上变化表明复合材料成功吸附环烷酸。



1—吸附 NA 前红外谱图;2—吸附 NA 后红外谱图

图 17 AC/DMAPS/HEMA/MMA 复合材料吸附 NA 前后对比 FT-IR 图

### 3 结论

(1) 本文采用溶液自由基聚合法在  $60^\circ\text{C}$ 、通  $\text{N}_2$ 、单体摩尔比为 DMAPS/HEMA/MMA = 1:8:1、AC 掺杂量为 1% 条件下制备出 AC/DMAPS/HEMA/MMA 水凝胶,通过 SEM、FT-IR、XRD 和 TGA 等进行表征分析。

(2) 当溶液 pH = 4、温度  $20^\circ\text{C}$ 、初始浓度为  $0.6\ \text{g/L}$  时对环烷酸最大吸附量达到  $105.87\ \text{mg/g}$ ,吸附容量较纯水凝胶提高了  $28.34\ \text{mg/g}$ ,吸附过程符合 Temkin 吸附等温模型和准二级动力学模型。

(3) 该碳基水凝胶吸附剂不仅具有良好的吸附能力,而且能在含油废水环境下实现重复利用,不产生二次污染,契合高吸附容量与环境友好发展理念。

### 参考文献

[1] Klemz A C, Damas M S P, González S Y G, *et al.* The use of oilfield gaseous byproducts as extractants of recalcitrant naphthenic acids from synthetic produced water [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 248: 117123.

[2] Wang N, Chelme-Ayala P, Perez-Estrada L, *et al.* Impact of ozonation on naphthenic acids speciation and toxicity of oil sands process-affected water to *Vibrio fischeri* and mammalian immune system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (12): 6518–6526.

[3] Huang R, Qin R, Chelme-Ayala P, *et al.* Assessment of ozonation reactivity of aromatic and oxidized naphthenic acids species separated using a silver-ion solid phase extraction method [J]. *Chemosphere*, 2019, 219: 313–320.

[4] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 31571—2015 石油化学工业污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2015.

[5] 张凯,刘君成,唐景春,等.高级氧化技术降解环烷酸的研究进展[J].*化工环保*,2014,34(5):429–433.

[6] Hendges L T, Costa T C, Temochko B, *et al.* Adsorption and desorp-

tion of water-soluble naphthenic acid in simulated offshore oilfield produced water [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 145: 262–272.

[7] Rashed Y, Messele S A, Zeng H, *et al.* Mesoporous carbon xerogel material for the adsorption of model naphthenic acids: Structure effect and kinetics modelling [J]. *Environmental Technology*, 2020, 41 (27): 3534–3543.

[8] Benally C, Messele S A, El-Din M G. Adsorption of organic matter in oil sands process water (OSPW) by carbon xerogel [J]. *Water Research*, 2019, 154: 402–411.

[9] Migliorin L S, Franco D S P, Knani S, *et al.* Application of mesoporous zeolite Socony Mobil-5 (ZSM-5) as an adsorbent material for the removal of naphthenic acid present in oil-produced water [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 344: 112216.

[10] Niasar H S, Das S, Xu C C, *et al.* Continuous column adsorption of naphthenic acids from synthetic and real oil sands process-affected water (OSPW) using carbon-based adsorbents [J]. *Chemosphere*, 2019, 214: 511–518.

[11] Tian R, Liu Q, Zhang W, *et al.* Preparation of lignin-based hydrogel and its adsorption on  $\text{Cu}^{2+}$  ions and  $\text{Co}^{2+}$  ions in wastewaters [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2018, 28: 2545–2553.

[12] Zhu H, Chen S, Luo Y. Adsorption mechanisms of hydrogels for heavy metal and organic dyes removal: A short review [J]. *Journal of Agriculture and Food Research*, 2023, 12: 100552.

[13] Das L, Das P, Bhowal A, *et al.* Synthesis of hybrid hydrogel nanopolymer composite using Graphene oxide, Chitosan and PVA and its application in waste water treatment [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 18: 100664.

[14] Gouda M H, Khowdiary M M, Alsnani H, *et al.* Adsorption and antibacterial studies of a novel hydrogel adsorbent based on ternary copolymers doped with sulfonated graphene oxide developed from up-cycled plastic waste [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2024, 264: 104362.

[15] Quesada H B, de Araújo T P, Vareschini D T, *et al.* Chitosan, alginate and other macromolecules as activated carbon immobilizing agents: A review on composite adsorbents for the removal of water contaminants [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 2535–2549.

[16] Khan A S, Ibrahim T H, Khamis M I, *et al.* Preparation of sustainable activated carbon-alginate beads impregnated with ionic liquid for phenol decontamination [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 321: 128899.

[17] Nasrullah A, Bhat A H, Naeem A, *et al.* High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 107: 1792–1799.

[18] Kumar A, Patra C, Rajendran H K, *et al.* Activated carbon-chitosan based adsorbent for the efficient removal of the emerging contaminant diclofenac: Synthesis, characterization and phytotoxicity studies [J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 135806.

[19] 李娜. 负离子/活性炭复合材料的制备及其在甲醛去除中的应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.

[20] Usman A, Hussain Z, Riaz A, *et al.* Enhanced mechanical, thermal and antimicrobial properties of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide/starch/silver nanocomposites films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 153: 592–599.

[21] Sağ Y, Kutsal T. Determination of the biosorption activation energies of heavy metal ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus* [J]. *Process Biochemistry*, 2000, 35 (8): 801–807. ■