



新型水凝胶高效吸附废水中 Cd(II) 的研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.02.004

周贵寅 黄剑敏 蒋玉香
黄灵 李瑶 缪楚宇
汤建新

湖南工业大学
生命科学与化学学院
湖南 株洲 412007

摘要:以廉价的海藻酸钠、丙烯酸和三乙烯四胺作为原料,设计并制备出具有双网络互穿结构的海藻酸钠/聚丙烯酸水凝胶。通过对水凝胶的物理化学性能表征,发现该凝胶具有三维网络结构和较好的稳定性能。以 Cd(II) 离子作为研究对象,以水凝胶作为重金属吸附剂进行吸附实验,结果表明该水凝胶能在 pH 值大于 2.5 时具有较高的吸附率;吸附实验中由于水凝胶的三维网络结构, Cd(II) 离子能在其内部进行有效扩散,在离子质量浓度为 120 mg/L,水凝胶质量浓度为 1g/L 的条件下,整个吸附过程在 60 min 内达到吸附平衡;离子质量浓度低于 120 mg/L 时,大量暴露的活性位点使水凝胶的吸附效率达到 95% 以上。在选择性吸附实验中,水凝胶对 Cd(II) 的吸附效率最高,分配系数 K_d 达到 84.62 L/g。海藻酸钠/聚丙烯酸水凝胶是一种具有处理重金属废水潜力的吸附材料。

关键词:双网络;水凝胶;吸附;Cd(II)

中图分类号: O648.17; O647.33

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2019)02-0021-07

引文格式:周贵寅,黄剑敏,蒋玉香,等.新型水凝胶高效吸附废水中 Cd(II) 的研究 [J].包装学报,2019,11(2):21-27.

1 研究背景

随着工业化进程的不断加快,含重金属的工业废水肆意排放,使得天然水体、饮用水源遭到了不同程度的污染^[1]。镉大米、重金属蔬菜等一系列事件频频出现,对重金属工业废水的处理已成为亟待解决的环境问题之一^[2]。工业废水中重金属的污染治理主要采用两种途径:一是降低重金属在水体中的迁移能力和生物可利用性;二是从工业废水中将重金属彻底清除。常见的治理方法有化学沉淀法、氧化还原法、

电化学法、吸附法、膜分离法、絮凝法等^[3-5],其中吸附法是利用吸附剂吸附污染物,是一种低成本、高效率的方法,被广泛应用于工业废水的处理。

重金属吸附剂从结构上可分为两大类,一类是具有宏观结构的颗粒状吸附剂,如活性炭、活性氧化铝、螯合树脂等^[6];另一类是具有微小尺寸的纳米吸附剂,如纳米氧化物、富勒烯、氧化石墨烯等。颗粒状吸附剂的内孔主要为微孔和介孔,在吸附过程中由于离子的构型扩散和克努森扩散作用,离子在颗粒状吸附剂内扩散过程较缓慢,降低了吸附速率,且内部吸附位

收稿日期: 2019-01-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51708204, 51774128),湖南省自然科学基金资助项目(2018JJ3125),湖南工业大学“绿色包装与安全”专项研究基金资助项目(2017ZBLY14)

作者简介:周贵寅(1987-),男,四川攀枝花人,湖南工业大学讲师,博士,主要研究方向为水凝胶的控制扩散,
E-mail: zhouguiyin@live.cn

通信作者:汤建新(1965-),男,湖南宁乡人,湖南工业大学教授,博士,主要从事功能纳米材料、环境生物技术、生物芯片与传感器等方面的研究, E-mail: jxtang0733@163.com

点的堆埋、堵塞也导致了颗粒状吸附剂的吸附容量下降^[7]；纳米吸附剂虽克服了以上两个缺点，具有较快的吸附速率和较高的吸附容量，但纳米级尺寸使其分离困难，且分离不当还会造成二次污染，因而也限制了纳米吸附剂的应用^[8-9]。

双网络水凝胶是将两种相互独立的网络结构互穿交联，形成的一种高含水率和高渗透压的宏观块体材料。第一网络为交联密度较高的聚电解质网络结构，其为水凝胶提供刚性支架，保持其外形；第二网络为柔性的高分子聚合物，它填补到刚性网络中，对外界应力起到良好的吸收作用^[10]。因此，双网络水凝胶具有较好的力学性能，克服了传统凝胶易碎等缺点；且水凝胶的三维网络多孔结构及其较高的渗透压，能实现快速吸附溶液中重金属离子；此外网络结构中的所有吸附位点均能充分暴露出来，使其具有较高的吸附容量^[11]。

本研究设计了一种新型的双网络水凝胶，利用丙烯酸单体在海藻酸钠溶液里进行自由基聚合，形成两种性能互补的网络结构，进一步通过氨基化修饰得到富含活性基团的双网络水凝胶吸附剂。并通过扫描电子显微镜（scanning electron microscope, SEM）、傅里叶红外光谱仪（fourier transform infrared spectrometer, FTIR）、热重分析仪（thermo gravimetric analyzer, TGA）等对该水凝胶的微观形貌、化学基团、热稳定性进行测定与表征；然后将其用于吸附废水中的Cd(II)，并对该水凝胶的实际应用进行了评估。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

1) 主要试剂

丙烯酸（acrylic acid, AA；质量分数不低于95%，使用前需减压蒸馏除去阻聚剂）、过硫酸铵、四甲基乙二胺，均为分析纯，购于国药集团化学试剂有限公司；海藻酸钠，分析纯，购于天津市光复精细化工研究所；N, N'-亚甲基双丙烯酰胺，分析纯，购于天津博迪化工股份有限公司；环氧氯丙烷，分析纯，购于山东西亚化学工业有限公司；三乙烯四胺，分析纯，购于广州金华大化学试剂有限公司；去离子水，实验室自制；工业废水，取自湖南株洲某冶炼厂。

2) 主要仪器

原子吸收光谱仪（atomic absorption spectro-

meter, AAS），AA-7020型，北京东西分析仪器有限公司；扫描电子显微镜，Hitachi S-4800型，日本日立公司；傅里叶红外光谱仪，Nicolet 5700型，美国赛默飞世尔科技；热重分析仪，TG/DTA7300型，日本精工株式会社。

2.2 实验方法

2.2.1 双网络水凝胶的制备

先将0.2 g海藻酸钠加入到盛有2 mL去离子水的烧杯中，加热搅拌直至形成透明、低黏度溶液后，再加入0.4 mL丙烯酸单体，并计算丙烯酸单体的物质的量（ n_{AA} ），以0.5% n_{AA} 的过硫酸铵作为引发剂、1.5% n_{AA} 的N, N'-亚甲基双丙烯酰胺作为交联剂、0.5% n_{AA} 的四甲基乙二胺作为助交联剂，混合均匀后加入到模具中，通入N₂以去除模具及溶液中O₂；然后将模具放入60℃的水浴中反应2 h，即得到未修饰的水凝胶。

将该水凝胶放入6 mL含有0.45 mL环氧氯丙烷的碱性二甲基亚砷溶液中，在60℃的水浴中反应1 h，将水凝胶取出，放入到质量分数为10%的三乙烯四胺水溶液中，在60℃的水浴中反应2 h，得到氨基修饰的水凝胶。最后，用去离子水浸泡洗去水凝胶表面未反应的试剂，即得到海藻酸钠/聚丙烯酸双网络水凝胶，储存备用。

2.2.2 吸附实验

预先配制好Cd(II)离子溶液，实验过程中采用0.1 mol/L的盐酸溶液或NaOH溶液调节其pH值。将干的水凝胶切成小块，按质量浓度为1 g/L加入到Cd(II)离子溶液中，吸附过程在恒温振荡器内进行，温度设置为25℃，吸附完成后采用原子吸收光谱仪对溶液中剩余重金属离子浓度进行检测，记为平衡浓度（ C_e ），其吸附率（ E ）、吸附量（ q_e ）和分配系数（ K_d ）分别按以下公式计算：

$$E = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

$$q_e = \frac{V \times (C_0 - C_e)}{m}, \quad (2)$$

$$K_d = \frac{V \times (C_0 - C_e)}{C_e \times m}, \quad (3)$$

式中： C_0 为溶液中Cd(II)离子的初始浓度；

V 为溶液体积；

m 为吸附剂质量。

此外，采用Langmuir, Freundlich等温吸附模型和准一级、二级动力学模型分析吸附实验的等温曲线

和吸附动力学。所有吸附实验均重复两次, 结果取平均值。

2.3 测试与表征

利用 SEM 观察水凝胶的内部结构: 取 3 mm 大小的水凝胶, 经冷冻干燥后置于扫描电镜下, 在 5.0 kV 下进行观察。

利用 FTIR 对水凝胶的化学成分进行分析: 采用溴化钾压片法, 在 4 000~400 cm^{-1} 波段范围内分析水凝胶的 FTIR 谱图。

利用 TGA 对水凝胶的热稳定性能进行分析: 在氮气保护下, 通入氮气速率为 50 mL/min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度从室温升至 700 $^{\circ}\text{C}$, 获得数据曲线。

利用 ΔpH 法测得水凝胶的零电荷点 (pH_{PZC}): 将质量分数为 1% 的干凝胶加入到 pH 值为 2~10, 浓度为 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液中, 并将其置于恒温摇床内反应 10 h 后, 测定溶液 pH 值的变化情况, 并对初始 pH 值、 ΔpH 作图, $\Delta\text{pH}=0$ 与 x 轴交点的值即为海藻酸钠 / 聚丙烯酸水凝胶零电荷点。

3 结果与讨论

3.1 水凝胶的性能表征

3.1.1 SEM 分析

将海藻酸钠 / 聚丙烯酸水凝胶经冷冻干燥得到气凝胶, 并对其内部结构进行 SEM 表征, 结果如图 1 所示。

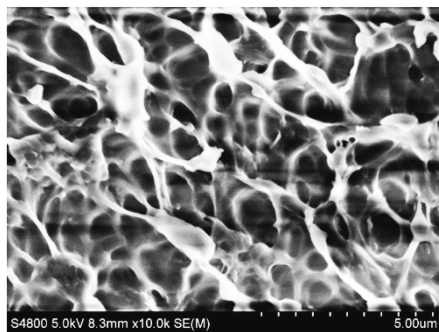


图 1 水凝胶的 SEM 图

Fig. 1 The SEM image of hydrogel

由图 1 可知, 水凝胶内部呈三维网络结构, 该形态特征使水凝胶的吸附位点能较好地暴露在水体环境中, 并有利于重金属离子在水凝胶内部快速扩散, 提高了水凝胶的吸附容量和吸附速率。

3.1.2 FTIR 分析

为了考察海藻酸钠 / 聚丙烯酸水凝胶对 Cd(II) 的吸附性能, 利用 FTIR 得到水凝胶吸附 Cd(II) 前后的

光谱图, 如图 2 所示。

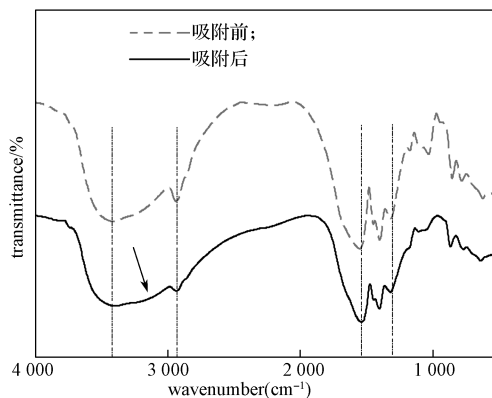


图 2 吸附 Cd(II) 前后水凝胶的 FTIR 图

Fig. 2 The FTIR spectra of hydrogels before and after adsorption of Cd(II)

由图 2 可知, 位于 2 930, 1 730, 1 250~1 150 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于甲基的 C—H 键、羧基的 C=O 键、羟基的 C—O 键的伸缩振动峰, 位于 3 200~3 600 cm^{-1} 处的吸收峰为羟基、羧基的 O—H 键和氨基的 N—H 键振动吸收峰。相比吸附前, 吸附 Cd(II) 后的水凝胶在 3 200 cm^{-1} 附近的光谱吸收明显增强, 由此说明在吸附过程中, 水凝胶上的羟基、氨基与 Cd(II) 形成配位键, 增强了对该段光谱的吸收强度。

3.1.3 TGA 分析

为了研究海藻酸钠 / 聚丙烯酸水凝胶的热稳定性能, 利用 TGA 得到水凝胶的热重分析图, 如图 3 所示。

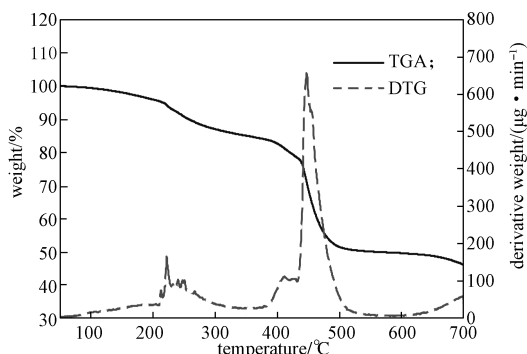


图 3 水凝胶的热重分析图

Fig. 3 The TGA and DTG curves of the hydrogel

由图 3 中的 TGA 和 DTG (derivative thermogravimetry) 曲线可以看出, 水凝胶的分解主要分为两个阶段: 第一个阶段为 200~300 $^{\circ}\text{C}$, 该过程主要是羟基、羧基、氨基等活性基团的分解; 第二个阶段为 400~500 $^{\circ}\text{C}$, 该过程主要是淀粉及聚丙烯酸中的主链 (C—C 键) 的断裂。通过对水凝胶的 TGA 和 DTG 曲线分析可知, 该水凝胶在正常的温度范围内

具有较好的热稳定性能。

3.2 pH 值对吸附过程的影响

为了考察 Cd(II) 离子溶液的 pH 值对海藻酸钠 / 聚丙烯酸水凝胶吸附 Cd(II) 离子的影响, 本研究将溶液的 pH 值设定在影响较为敏感的 1.5~3.0 区间, 得到不同 pH 值对水凝胶吸附 Cd(II) 离子的影响曲线, 如图 4 所示。

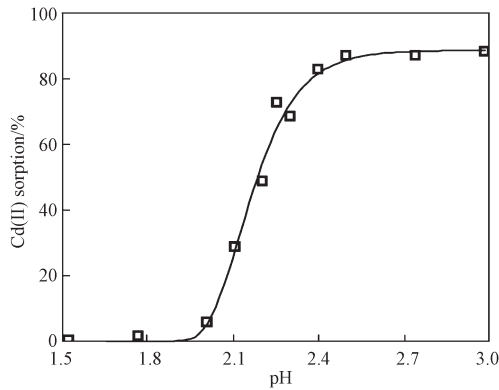


图 4 溶液 pH 值对水凝胶吸附 Cd(II) 的影响

Fig. 4 Effect of pH on Cd(II) adsorption by the hydrogels

由图 4 可知, 当溶液的 pH 值为 1.5 时, 水凝胶的吸附率几乎为零; 根据 H⁺ 和 Cd(II) 离子在吸附过程中的竞争关系, 可推断当溶液的 pH 值低于 1.5 时, 水凝胶对 Cd(II) 离子的吸附率仍为零; 在溶液的 pH 值为 2.0 时, 水凝胶的吸附率仍不足 5%; 而溶液的 pH 值在 2.0~2.5 区间时, 水凝胶的吸附率增幅明显, 并在 pH 值为 2.5 时吸附率达到 85%; pH 值在 2.5~3.0 区间时, 水凝胶仍然保持较高的吸附率, 这是因为此时溶液中 H⁺ 的浓度较低, 不足以影响水凝胶对 Cd(II) 离子的吸附。因此该水凝胶具有较广泛的吸附范围。

利用 ΔpH 法测得水凝胶的零电荷点, 如图 5 所示。

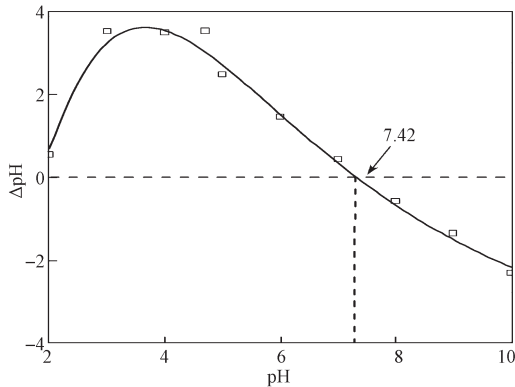


图 5 水凝胶的零电荷点

Fig. 5 The pH_{pzc} measure of the hydrogel by ΔpH method

由图 5 可知, 根据水凝胶的零电荷点实验, 测

得海藻酸钠 / 聚丙烯酸水凝胶的零电荷点为 7.42。在 pH 值低于零电荷点时, 由于质子化作用, 溶液中的 H⁺ 使水凝胶表面带正电, 同时使溶液的 pH 值升高, ΔpH 值为正。当溶液的 pH 值继续降低, 水凝胶对溶液中 H⁺ 的吸附达到饱和, 当 pH 值小于 4 时, 水凝胶吸附了的 H⁺ 占溶液中 H⁺ 浓度的比例减少, 其 ΔpH 值也随之减少。在溶液的 pH 值小于 4 时, Cd(II) 离子和 H⁺ 两种正离子出现竞争吸附, 因此可将水凝胶的吸附行为视为固 / 液相界面的离子交换过程, 遵循以下平衡式:



式中 Sur 代表水凝胶, 上划线表示固相界面。

由式 (4) 可知, 达到吸附平衡时其热力学平衡常数 (K_{eq}) 符合

$$K_{eq} = \frac{[\overline{\text{Sur}_n\text{Cd(II)}}] \cdot [\text{H}^+]^n}{[\overline{\text{SurH}}]^n \cdot [\text{Cd(II)}]}. \quad (5)$$

由式 (2) 可知, 达到吸附平衡时分配系数 (K_d) 符合

$$K_d = \frac{[\overline{\text{Sur}_n\text{Cd(II)}}]}{[\text{Cd(II)}]}. \quad (6)$$

将式 (6) 带入式 (5), 可得到 K_d 与 K_{eq} 的关系式

$$K_d = K_{eq} \cdot [\overline{\text{SurH}}]^n \cdot [\text{H}^+]^{-n}, \quad (7)$$

$$\log K_d = \log K_{eq} + n \log [\overline{\text{SurH}}] + npH. \quad (8)$$

通过对 pH 和 logK_d 作图, 线形图如图 6 所示。

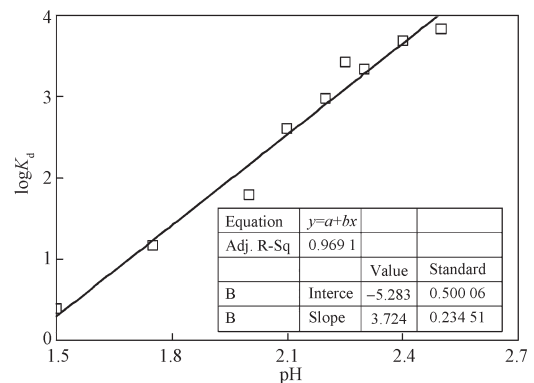


图 6 log K_d 与 pH 值的线形图

Fig. 6 Linear plot of logK_d and pH

由图 6 可知, 斜率 n 表示水凝胶吸附一个 Cd(II) 离子时需要交换到溶液中 H⁺ 的数量, -n 值为 3.7, 说明水凝胶在吸附过程并非等电荷数的离子交换, 而

是羟基、氨基与 Cd(II) 离子发生了配位反应^[12]。

3.3 吸附动力学研究

吸附速率是评价吸附剂性能的一项重要指标。本研究对海藻酸钠 / 聚丙烯酸水凝胶吸附 Cd(II) 离子的动力学进行了考察, 采用准一级、二级动力学模型拟合其实验数据, 结果如图 7 所示。

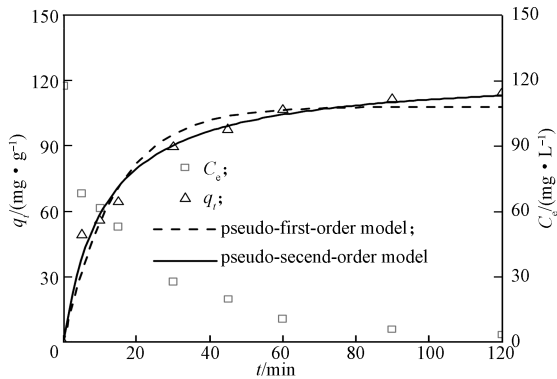


图 7 水凝胶的吸附动力学曲线

Fig. 7 Time-dependent Cd(II) sorption on hydrogel

图 7 中 q_t 为 t 时刻水凝胶的吸附量, 从图中可以看出, 溶液中离子浓度为 120 mg/L 时, 经过 30 min 水凝胶的吸附率便能达到 75%, 60 min 时接近吸附平衡。较快的吸附速率归因于水凝胶的三维网络结构, 该结构能让 Cd(II) 离子快速扩散至水凝胶内部, 并与网络上的吸附位点快速反应。此外, 图中的准一级、二级动力学模型的拟合度分别为 0.954 8 和 0.981 8, 由此说明水凝胶的吸附过程符合准二级模型及机理解释, 即吸附过程是水凝胶的活性位点与 Cd(II) 离子间发生化学反应。

3.4 等温吸附模型

吸附容量是评价吸附剂性能的另一项重要参数, 通过等温吸附试验可以考察吸附剂吸附容量的高低。本研究分析了海藻酸钠 / 聚丙烯酸水凝胶在 25 °C 时对 Cd(II) 离子的吸附等温曲线, 采用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合等温吸附数据, 如图 8 所示。

从图 8 中可以看出, 随着溶液中 Cd(II) 离子浓度的增加, 水凝胶的吸附量也随之增加, 吸附量为 200 mg/g 左右达到饱和。此外, 在 Cd(II) 离子浓度低于 120 mg/L 时, 其吸附率高达 95% 以上, 该水凝胶表现出优异的吸附性能。

此外, 图 8 中 Langmuir 模型 (相关系数 $R^2=0.934 1$) 的拟合度要高于 Freundlich 模型 ($R^2=0.701 8$), 由此说明该过程主要为单分子层的化学吸附^[13]。根据 Langmuir 模型拟合出水凝胶的最大吸附量为 219.7

mg/g, 远高于传统的活性炭等吸附剂。

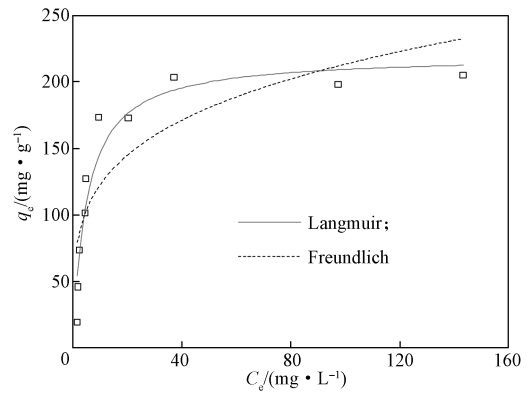


图 8 凝胶对 Cd(II) 的吸附等温曲线

Fig. 8 Sorption isotherm of Cd(II) on hydrogel

综上所述, 海藻酸钠 / 聚丙烯酸水凝胶具有较高的吸附能力, 具备处理重金属废水的潜力。

3.5 选择性吸附实验

在选择性试验中, 本研究采用 Cd(II)、Pb(II)、Cu(II)、Zn(II)、Mn(II) 5 种常见二价金属离子的混合溶液进行吸附实验, 各金属离子的浓度为 50~60 mg/L, 吸附结果如图 9 所示。吸附过程中, 5 种离子的分配系数如表 1 所示。

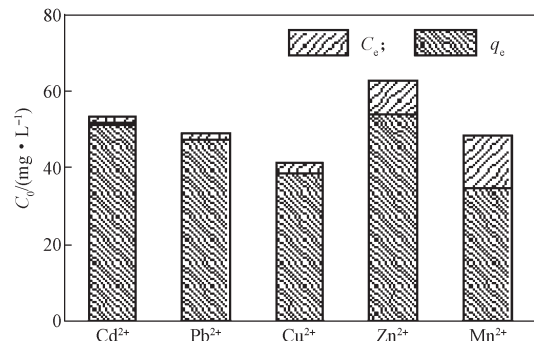


图 9 水凝胶的选择性吸附

Fig. 9 Selective adsorption of the hydrogel

表 1 5 种混合离子的分配系数

Table 1 The distribution adsorption coefficient of the five mixed ions

离子	C_0 (mg·L ⁻¹)	C_e (mg·L ⁻¹)	E /%	K_d (L·g ⁻¹)
Cd ²⁺	55.65	0.65	98.83	84.62
Pb ²⁺	49.15	1.85	96.24	25.57
Cu ²⁺	41.23	2.80	93.21	13.72
Zn ²⁺	62.85	8.80	86.00	6.14
Mn ²⁺	48.25	13.75	71.50	2.51

结合图 9 和表 1 中的吸附率数据可以看出, 海藻酸钠 / 聚丙烯酸水凝胶对 Cd(II) 的吸附率最高,

达到 98.83%，其次分别为 Pb(II)、Cu(II)、Zn(II)、Mn(II)。通过表 1 中各离子的分配系数也可看出，水凝胶吸附 Cd(II) 的分配系数最高，达到 84.62 L/g，吸附 Mn(II) 的分配系数最低，仅为 2.51 L/g。水凝胶对 5 种重金属离子吸附能力略有差异，其主要原是由各金属离子中 *d* 轨道的电子排布不同，与水凝胶上的氨基和羟基的配位能力不同，以及各种离子的稳定常数、电负性、水合作用、荷质比等均对水凝胶的吸附能力产生影响。

3.6 工业废水应用

为了评估海藻酸钠 / 聚丙烯酸水凝胶的实际应用能力，本研究选取了冶炼厂的工业废水作为处理对象。工业废水中的总有机碳为 16 mg/L，悬浮物质量浓度为 110 mg/L，此外废水中还含有大量的 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等，以及腐殖酸等有机物。在吸附实验前要先将工业废水用滤纸过滤，然后用 NaOH 溶液将过滤后废水的 pH 值调到 5.0 ± 0.1。水凝胶处理工业废水的吸附数据如表 2 所示。

表 2 水凝胶对工业废水处理数据

Table 2 The industrial effluent adsorbed by hydrogel

离子	$C_0/(mg \cdot L^{-1})$	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$E/\%$
Pb ²⁺	24.75	24.25	97.99
Cd ²⁺	4.75	3.90	82.11
Zn ²⁺	389.62	254.81	65.40
Mn ²⁺	18.75	4.75	25.33
Cu ²⁺	8.75	2.25	25.71

从表 2 中可以看出，经水凝胶吸附处理后，工业废水中 5 种常见的重金属离子中 Pb(II) 离子的去除率最高，达到 97.99%。这主要是因为 Pb(II) 离子的稳定系数较小，在复杂的废水体系里，Pb(II) 离子不稳定，易生成其他物质而利于吸附。该水凝胶对 Cd(II) 离子亦具有较高的分配系数，在处理工业废水实验中也表现出较高的吸附效率。

通过分析海藻酸钠 / 聚丙烯酸水凝胶对冶炼工业废水的吸附处理数据可知，如若增大水凝胶的使用量，其对金属离子能起到较好的吸附效果。因此，该水凝胶在处理含有多种金属离子的工业废水中具有很大的应用潜力。

4 结论

本研究通过两步法制备出一种新型的海藻酸钠 / 聚丙烯酸水凝胶，并对其进行了物理化学性能的表征及吸附实验研究，得到以下结论。

1) 水凝胶具有良好的三维网络结构，因而具备较高的吸附速率和吸附容量；在正常的温度范围内具有较好的热稳定性。

2) 对 Cd(II) 离子的吸附实验中，发现该凝胶能在 pH 值大于 2.5 的环境中具有较高的吸附效率；根据离子交换模型，水凝胶中的活性基团与 Cd(II) 离子的吸附过程并非等电荷数的离子交换，而是羟基、氨基与 Cd(II) 离子发生了配位反应，为化学吸附过程。

3) 吸附动力学和等温吸附实验中，整个吸附过程在 60 min 内可达到吸附平衡，Langmuir 模型拟合出该水凝胶的最大吸附量为 219.7 mg/g。

4) 在选择性吸附实验中，该水凝胶吸附 Cd(II) 的分配系数最高，达到 84.62 L/g，且对多种金属离子具有较好的吸附能力。

综上所述，在处理冶炼工业废水中，海藻酸钠 / 聚丙烯酸水凝胶表现出优良的吸附性能，为研制低成本、高性能的吸附剂提供了一条新的途径。

参考文献:

- [1] LIU X M, SONG Q J, TANG Y, et al. Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soil-Vegetable System: A Multi-Medium Analysis[J]. Science of the Total Environment, 2013, 463/464: 530–540.
- [2] RIEDERER A M, BELOVA A, GEORGE B J, et al. Urinary Cadmium in the 1999–2008 US National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES)[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47(2): 1137–1147.
- [3] ULRICH B A, IM E A, WERNER D, et al. Biochar and Activated Carbon For Enhanced Trace Organic Contaminant Retention in Stormwater Infiltration Systems[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 49(10): 6222–6230.
- [4] SUBRAHMANYAM K S, MALLIAKAS C D, SARMA D, et al. Ion-Exchangeable Molybdenum Sulfide Porous Chalcogenel: Gas Adsorption and Capture of Iodine and Mercury[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(43): 13943–13948.
- [5] FOX D I, STEBBINS D M, ALCANTAR N A. Combining Ferric Salt and Cactus Mucilage for Arsenic Removal from Water[J]. Environmental Science and Technology, 2016, 50(5): 2507–2513.
- [6] GUO X J, YANG Z, DONG H Y, et al. Simple Combination of Oxidants with Zero-Valent-Iron (ZVI)

- Achieved very Rapid and Highly Efficient Removal of Heavy Metals from Water[J]. *Water Research*, 2016, 88: 671–680.
- [7] HE J S, CHEN J P. A Comprehensive Review on Biosorption of Heavy Metals by Algal Biomass: Materials, Performances, Chemistry, and Modeling Simulation Tools[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 160: 67–78.
- [8] QU X L, ALVAREZ P J J, LI Q L. Applications of Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment[J]. *Water Research*, 2013, 47(12): 3931–3946.
- [9] LOWRY G V, GREGORY K B, APTE S C, et al. Transformations of Nanomaterials in the Environment[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(13): 6893–6899.
- [10] SHIBAYAMA M. Structure-Mechanical Property Relationship of Tough Hydrogels[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(31): 8030–8038.
- [11] MI X, HUANG G B, XIE W S, et al. Preparation of Graphene Oxide Aerogel and Its Adsorption for Cu^{2+} Ions[J]. *Carbon*, 2012, 50(13): 4856–4864.
- [12] LUO J M, LUO X B, CRITTENDEN J, et al. Removal of Antimonite (Sb(III)) and Antimonate (Sb(V)) from Aqueous Solution Using Carbon Nanofibers that are Decorated with Zirconium Oxide (ZrO_2)[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(18): 11115–11124.
- [13] GAO Z M, BANDOSZ T J, ZHAO Z B, et al. Investigation of Factors Affecting Adsorption of Transition Metals on Oxidized Carbon Nanotubes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3): 357–365.

(责任编辑: 李玉华)

A New Type of Hydrogel-Based Sorbent for Efficient Absorption of Cd(II) in Wastewater

ZHOU Guiyin, HUANG Jianmin, JIANG Yuxiang, HUANG Ling, LI Yao, MIU Chuyu, TANG Jianxin

(College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: A new type of double network hydrogel-based adsorption was prepared by using simple free-radical polymerization of acrylic acid in alginate, and functionalized by the triethylenetetramine. By characterization of the hydrogel, it implied that the hydrogel possessed three-dimensional interpenetrating network structure and fair mechanical stability. In the experiment of adsorption, the hydrogel had a higher adsorption rate when the pH value was greater than 2.5. Cd(II) ion could be effectively diffused owing to the three-dimensional network structure of the hydrogel. Under the condition of the ion concentration being 120 mg/L and the hydrogel mass concentration being 1g/L, the adsorption equilibrium was reached within 60 min. When the ion concentration was lower than 120 mg/L, the adsorption efficiency of the hydrogel reached more than 95% because of a large number of exposed active sites. In the selective adsorption experiment, the hydrogel had the highest adsorption efficiency for Cd(II), and the distribution adsorption coefficient (kd) reached 84.62 L/g. This work developed a highly practical adsorption process based on hydrogel adsorbents for the removal of heavy metals in actual wastewater.

Keywords: double network; hydrogel; sorbent; Cd(II) ion