

功能材料

膨润土/羧甲基纤维素钠水凝胶的 制备及其应用

卢健康², 汪争先², 吴称意^{1,2*}, 韩昆仑², 李婷婷², 王鹏婷²

[1. 超轻弹性材料国家民委重点实验室(湖北民族大学), 湖北恩施 445000; 2. 湖北民族大学 化学与环境工程学院, 湖北恩施 445000]

摘要: 以 HNO₃ 处理后的 BT (NBT)、羧甲基纤维素钠 (CMC) 为原料, 通过简单的化学交联制备了 BT-g-CMC 水凝胶, 采用 FTIR、XRD、TG、N₂ 吸附-脱附及 SEM 对其进行了表征。随后, 将其用于废水中磷的回收, 考察其对 H₂PO₄⁻ 的吸附性能、吸附动力学、吸附等温线及吸附机理。最后, 将富含磷的 BT-g-CMC1.0 水凝胶 (NBT/CMC 质量比为 1.00 : 1) 用作缓释肥料 (SRFs), 对其保水、缓释行为及盆栽实验进行了评价。结果表明, BT-g-CMC1.0 水凝胶在 298 K 下对 H₂PO₄⁻ 具有良好的亲和力, 吸附量为 18.78 mg/g, 吸附平衡时间为 120 min。拟二级动力学模型和 Freundlich 等温线模型可以更好地描述 H₂PO₄⁻ 的吸附过程, 化学吸附在吸附过程中起主导作用。SRFs 具有优良的保水和缓释能力, 对蔬菜生长具有促进作用。SRFs (用量为 0.30 g) 浸出 3 次时, 对土壤中 Cr(III) 的固定化率为 82.9%。

关键词: 羧甲基纤维素钠; 膨润土; 水凝胶; 吸附; 缓释肥料; 功能材料

中图分类号: TQ424; TQ427.2

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2022) 07-1376-10

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Preparation and application of bentonite/sodium carboxymethyl cellulose hydrogel

LU Jiankang², WANG Zhengxian², WU Chengyi^{1,2*}, HAN Kunlun²,
LI Tingting², WANG Pengting²

[1. Key Laboratory of Green Manufacturing of Super-light Elastomer Materials of State Ethnic Affairs Commission (Hubei Minzu University), Enshi 445000, Hubei, China; 2. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Minzu University, Enshi 445000, Hubei, China]

Abstract: BT-g-CMC hydrogels were prepared by simple chemical cross-linking between HNO₃ treated BT (NBT) and sodium carboxymethyl cellulose (CMC), which were then characterized by FTIR, XRD, TG, N₂ adsorption-desorption and SEM. Next, the hydrogels were used to recover phosphorus from wastewater, upon which their adsorption performance such as kinetics, isotherms and mechanism of H₂PO₄⁻ were investigated. Finally, BT-g-CMC1.0 hydrogel with a NBT/CMC mass ratio of 1.00 : 1 rich in phosphorus was experimented as slow-release fertilizer (SRFs), and evaluations were conducted on its water retention ability, controlled-release behavior and fertilizing effects on pot plants. The results showed that the BT-g-CMC1.0 hydrogel had a good affinity for H₂PO₄⁻ at 298 K with an adsorption capacity of 18.78 mg/g, and equilibrium time of 120 min. It was also found that chemisorption played a leading role in the adsorption process that was better described by pseudo-second-order kinetic model and Freundlich isotherm model. Moreover, SRFs exhibited excellent performance in water retention, slow-release and plant growth promotion. When the amount of SRFs was 0.30 g and leaching for three times, the immobilization rate of Cr(III) in soil was 82.9%.

收稿日期: 2021-12-20; 定用日期: 2022-03-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211301

基金项目: 湖北省青年自然科学基金面上项目 (2014CFB618); 湖北民族大学高水平科研成果培育项目 (PY20010); 生物资源保护与利用湖北省重点实验室开放项目 (PT012014); 超轻弹性材料国家民委重点实验室开放项目 (PT092012)

作者简介: 卢健康 (1994—), 男, 硕士生, E-mail: ljk15225799530@163.com。联系人: 吴称意 (1982—), 男, 副教授, E-mail: wcygfz@126.com。

Key words: CMC; bentonite; hydrogels; adsorption; slow-release fertilizers; functional materials

磷元素作为生命体中不可或缺的营养元素, 已被用于食品添加剂、洗涤剂、肥料、抛光剂和生物生长营养物质等领域^[1]。然而, 这些含磷资源的过度开发利用产生了大量的富磷废水, 不仅造成诸多环境风险, 而且对人类健康构成了严重威胁^[2]。因此, 有必要在排放前去除水体中过量的磷酸盐^[3]。

吸附法具有高效、操作简单、成本低廉、避免产生化学污泥等优点, 被认为是去除废水中含磷污染物最有效的方法之一^[4]。常用的吸附剂〔如活性炭、金属(氢)氧化物、氧化石墨烯、碳纳米管和树脂等〕存在分离困难、吸附量低和对环境不友好的问题^[5]。羧甲基纤维素钠(CMC)基水凝胶作为吸附剂由于可生物降解性、成本低廉、制备简单而越来越受到人们的关注。但 CMC 水凝胶的机械强度较低, 在作为农业养分保持剂应用时受到限制^[6]。掺入无机材料, 如氧化石墨烯、层状双氢氧化物纳米片、SiO₂ 纳米粒子, 可以有效提高其机械强度^[7]。然而, 这些无机材料由于高成本和复杂的制备工艺限制了其应用。膨润土(BT)是最常用的黏土矿物之一, 因优异的化学和机械稳定性、大的比表面积和高的离子交换容量而被广泛用作吸附剂^[8]。缓释肥料(SRFs)是一种可提高肥料有效利用率和肥效周期的新型肥料, 为吸附剂的再利用提供了一种途径^[9]。水凝胶基 SRFs 不仅能够保持水分来满足植物的需要, 而且表现出良好的缓释性能, 可提高肥料的有效利用率、减少过度施肥造成的经济损失和环境污染^[10]。然而, 大规模应用于农业的 SRFs 仍然面临着许多挑战, 如包膜工艺复杂、包膜材料不可降解

性等, 因而具有潜在的环境风险和释放不稳定性^[11]。鉴于上述问题, 本研究尝试以 HNO₃ 处理后的 BT (NBT)、CMC 为原料, 通过简单的化学交联来制备 BT-g-CMC 水凝胶, 将其用作吸附剂去除废水中的 H₂PO₄⁻。考察 BT-g-CMC 水凝胶对 H₂PO₄⁻ 的吸附行为。随后, 将含磷的 BT-g-CMC1.0 (NBT/CMC 的质量比为 1.00 : 1) 用作 SRFs〔命名为 SRFs(BT-g-CMC1.0)〕, 并对 SRFs(BT-g-CMC1.0) 的保水和释放性能进行研究, 旨在提供一种新的 SRFs, 用于农业和园艺领域, 以提高作物的生产力。

1 实验部分

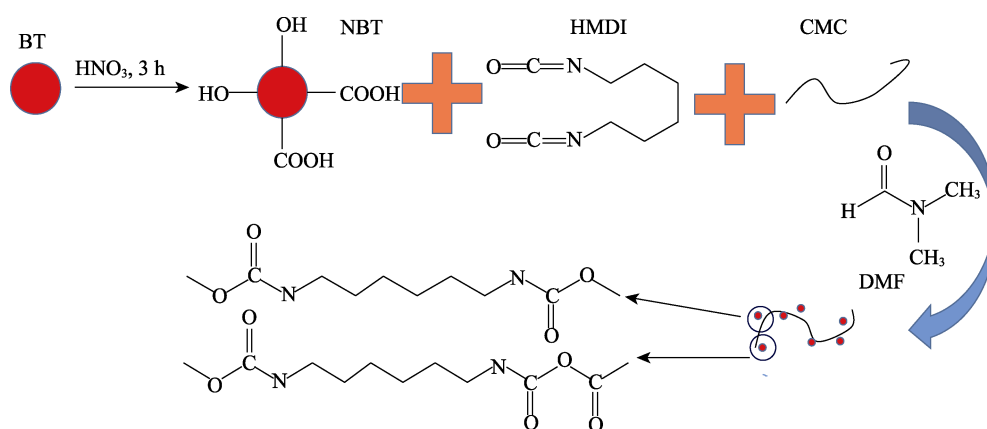
1.1 试剂与仪器

CMC、无水氯化铁(FeCl₃)、六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、BT, 国药集团化学试剂有限公司; HNO₃, 麦克林(上海)生化科技有限公司。实验用水均为纯净水, 所有试剂均为 AR。

Avatar 360 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; XRD-7000 X 射线衍射仪、UV-2550 紫外-可见分光光度计, 日本 Shimadzu 公司; TG/DTA7300 同步热分析仪, 日本 Hitachi High-Tech 公司; S4800 扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; Autosorb-iQ 全自动比表面积和孔径分布分析仪, 美国 Quantachrome 公司。

1.2 BT-g-CMC 水凝胶的制备

BT-g-CMC 水凝胶的制备示意图如下所示。



将 10.0 g BT 与 500 mL 体积分数为 10% 的 HNO₃ 溶液在 1 L 烧杯中混合, 并在室温下以 150 r/min 搅拌 3 h。将 HNO₃ 处理后的 BT 离心分离, 用水洗涤残液至 pH 接近 7.0, 80 °C 真空干燥 4 h, 得到的样品记为 NBT。

将 1.00 g NBT 超声分散在装有 5 mL DMF 的三口烧瓶中, 然后加入 1.00 g CMC 和 40 mL DMF, 再逐滴滴加 1 mL HMDI, 接着在 N₂ 保护下于 70 °C 反应 7 h, 最后使用纯净水洗涤除去 DMF, 得到白色黏性糊状 BT-g-CMC 中间体。用注射器将该中间

体滴加到 100 mL 0.1 mol/L 的 FeCl_3 溶液中以形成水凝胶, 过滤, 用纯净水洗涤, 60 °C 下真空干燥 4 h。将制得的 NBT/CMC 质量比为 1.00 : 1 的 BT-g-CMC 水凝胶命名为 BT-g-CMC1.0。得到白色黏性糊状 BT-g-CMC 中间体用纯净水洗涤, 60 °C 下真空干燥 4 h, 备用。

其余产物的制备方法同上, 保持 1.00 g NBT 不变, 只需改变 CMC 的质量、将 NBT/CMC 质量比为 0.50 : 1、0.67 : 1、1.50 : 1、2.00 : 1 的产物分别命名为 BT-g-CMC0.5、BT-g-CMC0.67、BT-g-CMC1.5、BT-g-CMC2.0。

1.3 表征和性能测试

FTIR 测试: 在 4000~400 cm^{-1} 范围内用 KBr 压片法测定样品的 FTIR 谱图。XRD 测试: $\text{Cu K}\alpha$ 辐射 (40 kV, 40 mA) 条件下, 扫描速度为 8 ($^\circ$)/min。TG 测试: 采用同步热分析仪在 N_2 保护下, 升温速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 对水凝胶进行了 TG 测试。SEM 测试: 观察产品的表面形态和微观结构。X 射线光电子能谱 (XPS) 测试: 用于检测样品的电子结合能。 N_2 吸附-脱附测试: 采用全自动比表面积和孔径分布分析仪, 通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法测定 BT-g-CMC 水凝胶的比表面积、孔结构和孔隙率。

1.4 吸附实验

1.4.1 BT-g-CMC 水凝胶吸附性能的测试

H_2PO_4^- 质量浓度使用钼蓝法和紫外-可见分光光度计在 880 nm 波长下测定^[12]。得到的标准曲线方程为 $y=0.3552+0.0170x$ ($R^2=0.9968$), 其中, y 为 H_2PO_4^- 溶液在 880 nm 波长下的吸光度, x 为 H_2PO_4^- 的质量浓度, mg/L。

1.4.1.1 NBT/CMC 质量比对 BT-g-CMC 水凝胶吸附性能的影响

将 0.05 g 不同 NBT/CMC 质量比的 BT-g-CMC 水凝胶加入到 50 mL KH_2PO_4 溶液 (质量浓度 25 mg/L, pH=5.53) 中, 在 298 K、200 r/min 条件下搅拌 2 h, 并取 5 mL 上清液测定溶液中 H_2PO_4^- 的质量浓度。

1.4.1.2 pH 对 BT-g-CMC 水凝胶吸附性能的影响

在不同 pH (2、4、6、8、10、12) 的 50 mL 质量浓度为 50 mg/L KH_2PO_4 溶液中加入 0.05 g 吸附剂 (BT-g-CMC1.0), 于 298 K、200 r/min 下搅拌 2 h, 然后取 5 mL 上清液, 测其在 880 nm 波长下的吸光度, 根据标准曲线方程计算溶液中 H_2PO_4^- 的质量浓度。

1.4.2 BT-g-CMC 水凝胶的吸附动力学和等温线测定

吸附动力学方法: 将 0.05 g BT-g-CMC 水凝胶加到 50 mL 质量浓度为 25 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液 (pH=5.53) 中, 在不同时间间隔 (1、3、5、10、15、20、30、45、60、90 和 120 min) 下取 5 mL 上清液, 并同时向体系内补充 5 mL 纯净水以维持体系

溶液的总质量不变。吸附剂的平衡吸附量 (q_e , mg/g) 和时间 t 时对 H_2PO_4^- 的吸附量 (q_t , mg/g) 按式 (1) 和 (2) 计算:

$$q_t = \frac{(\rho_0 - \rho_t) \times V}{m} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e) \times V}{m} \quad (2)$$

式中: ρ_0 为 H_2PO_4^- 的初始质量浓度, mg/L; ρ_t 为时间 t 时的溶液中 H_2PO_4^- 质量浓度, mg/L; ρ_e 为吸附平衡后的 H_2PO_4^- 的质量浓度, mg/L; V 为 KH_2PO_4 溶液的体积, L; m 为吸附剂的质量, g。

等温线测试方法: 在不同初始质量浓度 (25、50、75、100、125 和 150 mg/L) 的 KH_2PO_4 溶液中加入 0.05 g 吸附剂 (BT-g-CMC1.0), 在不同温度 (298、308 和 318 K) 下搅拌 2 h (200 r/min), 然后取 5 mL 上清液, 测其在 880 nm 波长下的吸光度, 根据标准曲线方程计算溶液中 H_2PO_4^- 的质量浓度。 H_2PO_4^- 的去除率按式 (3) 计算:

$$R/\% = \frac{(\rho_0 - \rho_e)}{\rho_0} \times 100 \quad (3)$$

式中: R 为去除率, %; ρ_0 为 H_2PO_4^- 的初始质量浓度, mg/L; ρ_e 为平衡时的 H_2PO_4^- 质量浓度, mg/L。

1.5 SRFs (BT-g-CMC1.0) 的制备

将已经制备的 1.0 g BT-g-CMC1.0 水凝胶在 25 °C 下浸入到 1000 mL 质量浓度为 150 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液中 24 h, 使 BT-g-CMC1.0 水凝胶达到吸附平衡; 然后以过滤的方式收集吸附平衡后的 BT-g-CMC1.0 水凝胶并于 60 °C 烘箱中干燥 4 h。干燥后的富磷 BT-g-CMC1.0 水凝胶为大小均一的黄色小球, 即为 SRFs (BT-g-CMC1.0), 其 KH_2PO_4 含量为 72.4 mg/g。

1.6 土壤中 SRFs (BT-g-CMC1.0) 的保水行为

将不同质量 (0、1、2 g) 的 SRFs (BT-g-CMC1.0) 分别与 100 g 干燥土壤在 250 mL 烧杯中混合均匀, 然后, 向每个烧杯中加入 50 mL 水并称其质量。烧杯的质量每 3 d 称量记录 1 次, 持续 30 d。土壤保水率按式 (4) 计算:

$$W_r/\% = \frac{m_i - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (4)$$

式中: W_r 为保水率, %; m_0 为土壤、样品和烧杯的总质量, g; m_1 为土壤、样品、烧杯和水的总质量, g; m_i 为一定时间段后土壤、样品、烧杯和剩余纯净水的总质量, g。

1.7 SRFs (BT-g-CMC1.0) 在土壤中的缓释行为

将 1 g SRFs (BT-g-CMC1.0) 与 100 g 干燥土壤 (<18 目) 混合均匀, 然后加入带有砂芯的层析柱 (22 mm×50 cm) 中。向层析柱中加入 50 mL 水,

在不同时间段 (1、3、5、10、15、20、25 和 30 d) 收集 5 mL 浸出液, 并向层析柱中补加 5 mL 水以保持水分恒定。采用紫外-可见分光光度计在 880 nm 测定土壤浸出液中 $H_2PO_4^-$ 的吸光度, 根据标准曲线方程, 计算 $H_2PO_4^-$ 的质量浓度。最后, 不同时间 $H_2PO_4^-$ 的累积释放率由式 (5) 计算:

$$CRP / \% = \frac{V \sum_{i=1}^{n-1} \rho_i + V_0 \rho_n}{M_0} \times 100 \quad (5)$$

式中: CRP 为累积释放率, %; V 为取样体积, L; V_0 为释放介质的初始体积, L; n 和 i 是取样次数; ρ_i 和 ρ_n 分别为 n 和 i 次取样后 SRFs (BT-g-CMC1.0) 中 $H_2PO_4^-$ 的质量浓度, mg/L; M_0 为 KH_2PO_4 的总质量, mg。

1.8 盆栽实验

将 1 g SRFs (BT-g-CMC1.0) 和 72.4 mg KH_2PO_4 分别与 100 g 土壤在两个盆 (直径 8.5 cm, 高 7.0 cm 的 PVC 管道) 中混合均匀。将大白菜种子种下, 每天向实验盆中加入 5 mL 水。同时将种有大白菜种子的 100 g 不含任何营养物质的干土作为对照组 (CK)。

1.9 SRFs (BT-g-CMC1.0) 对土壤中 Cr(III) 的固定

图 1 为浸出实验的洗脱装置图。

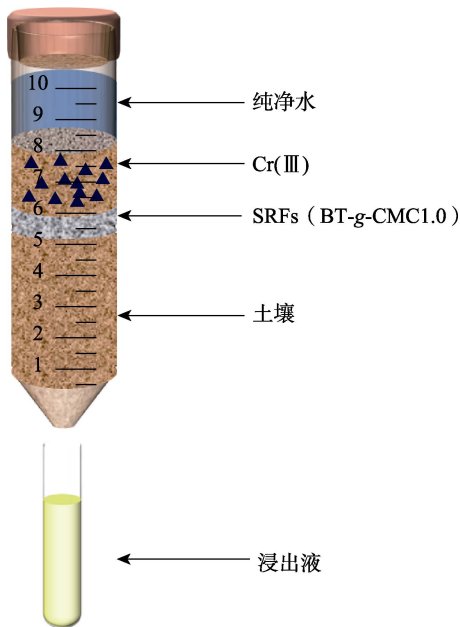


图 1 浸出实验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of leaching experiment

浸出实验装置是用 50 mL 离心管改装而成。将 20 g 土壤 (<18 目) 放入 50 mL 底部有孔 (直径 2 mm) 的离心管中, 在离心管底部放一小团棉花防止土壤流失, 加入不同质量的 SRFs (BT-g-CMC1.0) (0、0.15 和 0.30 g) 分别均匀地铺在土壤表面。随后, 将 100 mg

$CrCl_3$ 与 10 g 土壤混合均匀后放在系统顶部。从离心管顶部加入 20 mL 去离子水, 然后从离心管底部连续收集滤液。最后, 浸出液中 $Cr(III)$ 的质量浓度根据 GB 7466—1987 采用二苯碳酰二肼分光光度法通过紫外-可见分光光度计测量。每个实验重复进行 3 次。 $Cr(III)$ 含量按式 (6) 计算:

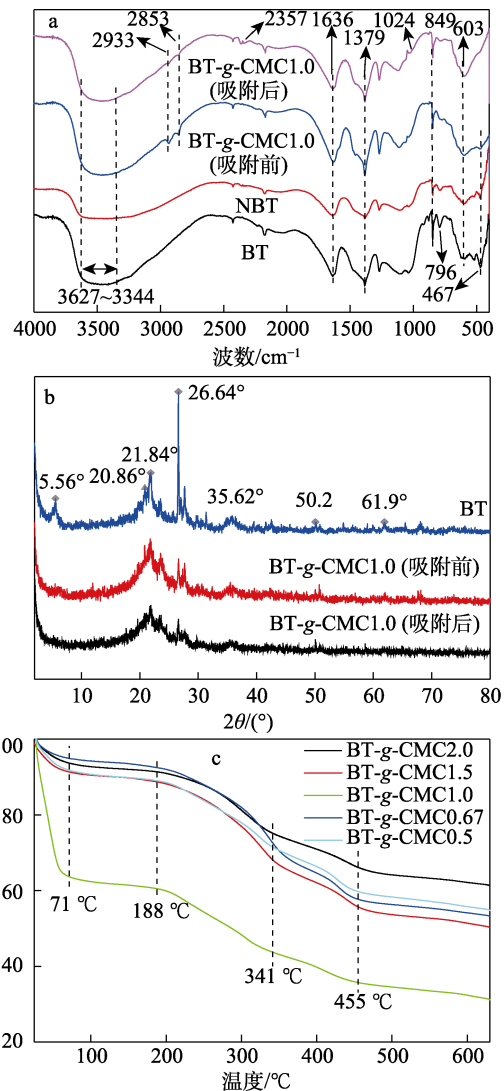
$$I / \% = \frac{V \sum_{i=1}^{n-1} \rho_i + V_0 \rho_n}{M_0} \times 100 \quad (6)$$

式中: I 为固定化 $Cr(III)$ 含量, %; V 为取样体积, 0.001 L; V_0 为洗脱装置内的初始体积, 0.02 L; n 和 i 为取样次数; ρ_n 和 ρ_i 分别为 n 和 i 次取样后溶液中 $Cr(III)$ 的质量浓度, mg/L; M_0 为 $Cr(III)$ 的总质量, mg。

2 结果与讨论

2.1 FTIR、XRD、TG 和 BET 分析

对 BT、NBT、BT-g-CMC 水凝胶进行了 FTIR、XRD、TG 和 BET 测试, 结果见图 2。



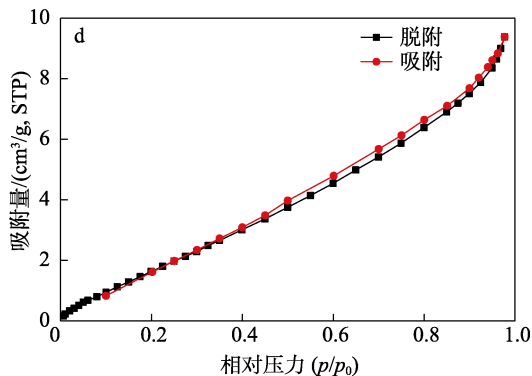


图 2 BT、NBT 及吸附 H₂PO₄ 前后 BT-g-CMC1.0 的 FTIR 谱图 (a); BT 及吸附 H₂PO₄ 前后 BT-g-CMC1.0 的 XRD 谱图 (b); BT-g-CMC 水凝胶的 TG 曲线 (c); BT-g-CMC1.0 的 N₂ 吸附-脱附曲线 (d)

Fig. 2 FTIR spectra of BT, NBT and BT-g-CMC1.0 before and after adsorption of H₂PO₄ (a); XRD patterns of BT, BT-g-CMC1.0 before and after adsorption of H₂PO₄ (b); TG curves of BT-g-CMC hydrogels (c); N₂ adsorption-desorption isotherm of BT-g-CMC1.0 (d)

由图 2a 可见, 在 3627~3344 cm⁻¹ 处观察到一个较宽的吸收峰, 这是由游离羟基与缔合羟基 (Si—OH、Al—OH、Fe—OH、Mg—OH 键和 H₂O) 的伸缩振动所致。用 HNO₃ 处理后的 NBT 的羟基峰变宽, 这是因为, HNO₃ 处理后 BT 的缔合羟基增加^[13]。在 BT-g-CMC1.0 的光谱中, —OH 在 3627~3344 cm⁻¹ 处的吸收峰发生红移。同时, 在 2933 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰, 归属于—CH₂—的弯曲振动吸收峰, 而 Al—OH—Mg 在 796 cm⁻¹ 处的特征峰消失。此外, Si—O—Mg 在 603 cm⁻¹ 处的特征吸收峰显著增强, 这些变化进一步证实了 CMC 成功接枝到 BT 上。BT-g-CMC1.0 吸附 H₂PO₄ 后在 2357 和 1024 cm⁻¹ 处出现两个弱峰, 分别归属于 P—H 和 P—O 键的伸缩振动。此外, BT-g-CMC1.0 吸附 H₂PO₄ 后在 467 cm⁻¹ 处的 Mg—OH 键的特征峰消失, 表明 H₂PO₄ 被水凝胶成功吸附。由图 2b 可知, BT 在 2θ=5.56° 有一个衍射峰, 与 BT 的(110)晶面一致; 在 2θ=20.86°、35.62° 处的衍射峰与蒙脱石的(101)和(107)晶面一致 (JCPDS No. 29-1499); 而 2θ=21.84°、26.64° 处的衍射峰与 SiO₂ 的(101)和(107)晶面一致 (JCPDS No. 46-1045)。接枝后 BT 的衍射峰基本消失, 表明 CMC 成功接枝到 BT 上。由图 2c 可知, BT-g-CMC2.0、BT-g-CMC1.5、BT-g-CMC1.0、BT-g-CMC0.67 和 BT-g-CMC0.5 的失重发生在 3 个不同温度阶段, 分别为 71~80 °C、188~341 °C、341~455 °C, 对应于水分的蒸发, 去糖环的脱水和 CMC 中 C—O—C 键的断裂、酸酐的形成和主链的断裂^[14]。由图 2d 可见, BT-g-CMC1.0 的 N₂ 吸附-脱附等温线为 IV 型等温线和 H3 型迟滞回线。BET 比表面积为 10.346 m²/g, BJH

吸附孔隙累积体积为 0.014 cm³/g, 平均吸附孔径为 5.620 nm, 表明 BT-g-CMC1.0 是介孔材料^[15]。

图 3 为 BT、BT-g-CMC1.0 中间体、BT-g-CMC1.0 的 SEM 图。

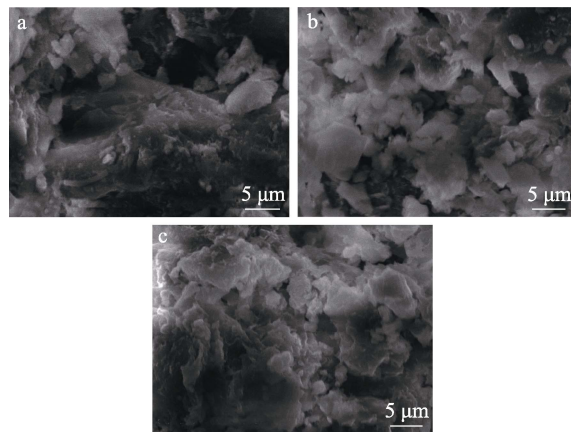


图 3 BT (a)、BT-g-CMC1.0 中间体 (b) 及 BT-g-CMC1.0 (c) 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of BT (a), BT-g-CMC1.0 intermediate (b) and BT-g-CMC1.0 (c)

由图 3a 可见, BT 的表面呈现出规则形状和片状结构, 表面致密平整, 具有晶体结构。由图 3b 可见, 引入 CMC 后, BT 原本致密平坦的表面变得粗糙松散, 这表明 CMC 成功引入到 BT 表面。由图 3c 可见, 经过 FeCl₃ 进一步交联后, BT-g-CMC1.0 水凝胶表面的粗糙度和松散度进一步增加, 出现团聚现象, 从而暴露出更多的活性位点, 将促进 H₂PO₄ 的吸附。

2.2 BT-g-CMC 水凝胶对 H₂PO₄ 的吸附性能

2.2.1 NBT/CMC 质量比对 H₂PO₄ 吸附量的影响

按 1.4.1.1 节实验条件, 考察了 NBT/CMC 质量比对 BT-g-CMC 水凝胶吸附 H₂PO₄ 的影响, 结果见图 4。

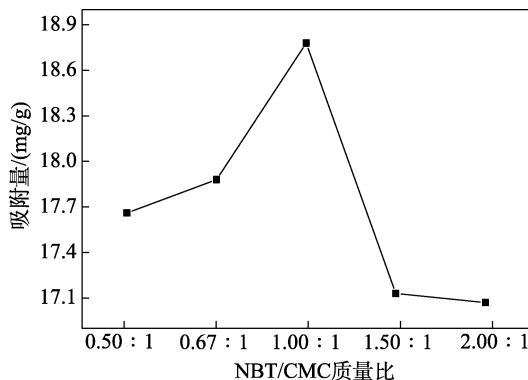


图 4 NBT/CMC 质量比对 BT-g-CMC 水凝胶吸附量的影响

Fig. 4 Effect of NBT/CMC mass ratio on adsorption capacity of BT-g-CMC hydrogels

由图 4 可知, 随着 NBT/CMC 质量比的增加, BT-g-CMC 水凝胶对 H₂PO₄ 的吸附量呈先增大后减

少的趋势, BT-g-CMC1.0 对 $H_2PO_4^-$ 的吸附量最大, 为 18.78 mg/g。这归因于 NBT 中含有的大量—OH 和层状结构有利于对 $H_2PO_4^-$ 的吸附, 当 NBT/CMC 质量比 >1.00 : 1 时, BT-g-CMC 水凝胶对 $H_2PO_4^-$ 的吸附量开始下降。这是因为, 过量的 NBT 填充到 BT-g-CMC 水凝胶的孔隙中, 导致 BT-g-CMC 水凝胶比表面积减小, 从而降低了对 $H_2PO_4^-$ 的吸附量。

2.2.2 溶液初始 pH 对 $H_2PO_4^-$ 吸附量的影响

按照 1.4.1.2 节实验条件, 探究了 KH_2PO_4 溶液的初始 pH 对 BT-g-CMC1.0 吸附 $H_2PO_4^-$ 的影响, 结果见图 5。

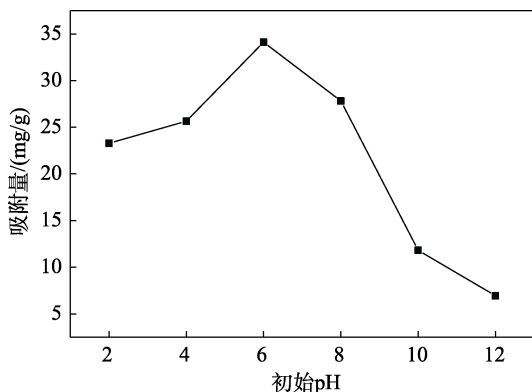


图 5 KH_2PO_4 溶液的初始 pH 对 BT-g-CMC1.0 水凝胶吸附量的影响

Fig. 5 Effect of initial pH on adsorption capacity of BT-g-CMC1.0 hydrogel

由图 5 可知, 当 KH_2PO_4 溶液的初始 pH 从 2 增加到 6 时, BT-g-CMC1.0 对 $H_2PO_4^-$ 的吸附量从 23.29 mg/g 增加到 34.12 mg/g。然而, 当 KH_2PO_4 溶液的初始 pH 增加到 10 时, BT-g-CMC1.0 对 $H_2PO_4^-$ 的吸附量急剧下降至 11.82 mg/g。 KH_2PO_4 在溶液中的存在形式分别为 $H_2PO_4^-$ (pH=2.13~7.20)、 HPO_4^{2-} (pH=7.20~12.33)、 PO_4^{3-} (pH≥12.33) [1]。BT-g-CMC1.0 对 $H_2PO_4^-$ 的吸附量在 pH=6 时达到最大值, 其原因如下: (1) 当 pH>7 时, 大量的—OH 会与 $H_2PO_4^-$ 形成竞争吸附; (2) pH 不仅影响溶液中 $H_2PO_4^-$ 的形态, 而且会影响吸附剂表面的吸附位点;

(3) 当 pH>10, BT-g-CMC1.0 对 $H_2PO_4^-$ 的吸附量急剧下降, 这可能是 BT-g-CMC1.0 表面的吸附位点被破坏。当 pH 在 6 左右时, 溶液中的 $H_2PO_4^-$ 主要以 $H_2PO_4^-$ 的形式存在, 有利于被吸附 [16]。

2.3 吸附动力学

按照 1.4.2 节实验条件, 考察了吸附时间对 $H_2PO_4^-$ 在不同 BT-g-CMC 水凝胶上吸附量的影响, 结果见图 6。

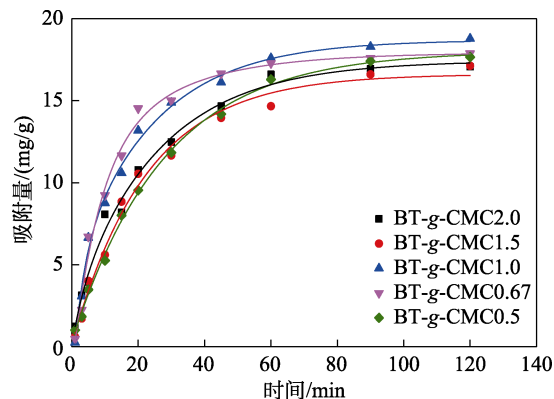


图 6 吸附时间对 $H_2PO_4^-$ 在不同 BT-g-CMC 水凝胶上吸附量的影响

Fig. 6 Effects of adsorption time on adsorption capacity of $H_2PO_4^-$ on different BT-g-CMC hydrogels

由图 6 可见, 随着吸附时间的增加, 不同 BT-g-CMC 水凝胶对 $H_2PO_4^-$ 的吸附量迅速增加, 在 120 min 内达到平衡。为此, 120 min 作为后续实验的吸附时间。

使用拟一级和拟二级动力学模型研究了该吸附机理, 见式 (7)、(8):

$$\text{拟一级动力学模型: } q_t = q_e[1 - \exp(-K_1t)] \quad (7)$$

$$\text{拟二级动力学模型: } q_t = \frac{K_2q_e^2t}{1 + K_2q_e t} \quad (8)$$

式中: t 为吸附时间, min; q_t 为时间 t 时 $H_2PO_4^-$ 的吸附量, mg/g; q_e 为平衡时刻 $H_2PO_4^-$ 的吸附量, mg/g; K_1 为拟一级吸附速率常数, min^{-1} ; K_2 为拟二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

表 1 为不同 BT-g-CMC 水凝胶对 $H_2PO_4^-$ 吸附动力学参数。

表 1 不同 BT-g-CMC 水凝胶对 $H_2PO_4^-$ 吸附动力学参数
Table 1 Kinetics parameters of $H_2PO_4^-$ adsorption on different BT-g-CMC hydrogels

	拟一级动力学模型				拟二级动力学模型			
	$q_{e, \text{exp}}/(\text{mg/g})$	$q_{e, \text{cal}}/(\text{mg/g})$	K_1/min^{-1}	R^2	$q_{e, \text{exp}}/(\text{mg/g})$	$q_{e, \text{cal}}/(\text{mg/g})$	$K_2/[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	R^2
BT-g-CMC0.5	17.66	15.13	0.0239	0.9659	17.66	20.83	0.0018	0.9872
BT-g-CMC0.67	17.88	13.39	0.0474	0.9541	17.88	20.41	0.0024	0.9848
BT-g-CMC1.0	18.78	15.35	0.0401	0.9821	18.78	21.74	0.0012	0.9945
BT-g-CMC1.5	17.13	16.12	0.0362	0.9817	17.13	21.37	0.0018	0.9832
BT-g-CMC2.0	17.07	14.74	0.0385	0.9953	17.07	19.72	0.0029	0.9969

注: $q_{e, \text{cal}}$ 为 $H_2PO_4^-$ 的理论吸附量; $q_{e, \text{exp}}$ 为 $H_2PO_4^-$ 的实际吸附量。

由表 1 可知, 拟一级动力学模型计算出的 $q_{e, cal}$ 比拟二级动力学模型更接近 $q_{e, exp}$ 。而拟二级动力学模型的相关系数 (R^2) 高于拟一级动力学模型, 说明拟二级动力学模型可以更好地描述 BT-g-CMC 水凝胶对 $H_2PO_4^-$ 的吸附过程。

2.4 不同温度下 $H_2PO_4^-$ 在 BT-g-CMC1.0 上的等温吸附

按照 1.4.2 节实验条件, 测定了不同温度下 $H_2PO_4^-$ 在 BT-g-CMC1.0 上的吸附等温线, 结果见图 7。

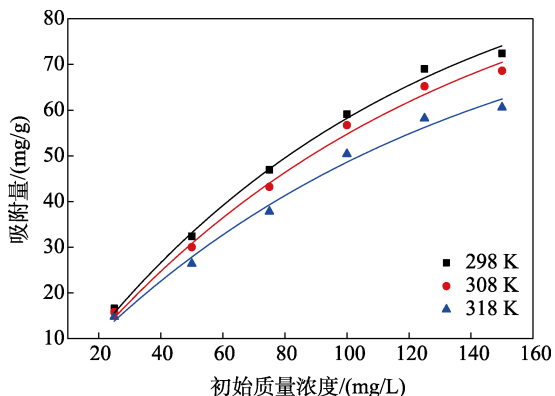


图 7 不同温度下 $H_2PO_4^-$ 在 BT-g-CMC1.0 上的吸附等温线
Fig. 7 Adsorption isotherms of $H_2PO_4^-$ on BT-g-CMC1.0 at different temperatures

由图 7 可知, $H_2PO_4^-$ 的 q_e 随着初始质量浓度的增加而增加, 并最终达到平衡。这是因为, 较高质量浓度的 $H_2PO_4^-$ 不仅提高了吸附质与吸附剂之间的驱动力, 而且增加了 BT-g-CMC1.0 与 $H_2PO_4^-$ 之间的碰撞概率。在不同温度 (298、308 和 318 K) 下, 随着 $H_2PO_4^-$ 的初始质量浓度从 25 mg/L 增加到 150 mg/L, BT-g-CMC1.0 水凝胶对 $H_2PO_4^-$ 的 q_e 分别从 16.6、15.8 和 14.8 mg/g 增加到 72.4、68.6 和 60.6 mg/g。然而, $H_2PO_4^-$ 的去除率则从 66.6%、63.3% 和 59.1% 降低到 48.2%、45.7% 和 40.4%。这是因为, 随着 $H_2PO_4^-$ 质量浓度的增加, BT-g-CMC1.0 水凝胶中的活性位点数量被更有效地占据, 从而导致更高的吸附量。然而, 当 $H_2PO_4^-$ 的用量超过 BT-g-CMC1.0 中活性位点的数量时, 剩余的 $H_2PO_4^-$ 无法被吸附, 因此, $H_2PO_4^-$ 的去除率降低^[17]。

表 2 为不同温度下 $H_2PO_4^-$ 在 BT-g-CMC1.0 上的吸附等温线参数。

利用 Langmuir 和 Freundlich 模型研究了 BT-g-CMC1.0 水凝胶的吸附机理。

$$\text{Langmuir 吸附等温线方程: } q_e = q_{\max} \frac{K_L \rho_e}{1 + K_L \rho_e} \quad (9)$$

$$\text{Freundlich 吸附等温线方程: } q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (10)$$

式中: q_e 为平衡时 $H_2PO_4^-$ 的吸附量, mg/g; q_{\max} 为单层 $H_2PO_4^-$ 的理论最大吸附量, mg/g; ρ_e 为吸附平衡时溶液中 $H_2PO_4^-$ 的质量浓度, mg/L; K_L 为 Langmuir

等温常数, L/mg; K_F 为 Freundlich 等温常数, (mg/g) $(L/mg)^{1/n}$ 。

表 2 BT-g-CMC1.0 水凝胶在不同温度下对 $H_2PO_4^-$ 吸附等温系数

Table 2 Isotherm parameters for $H_2PO_4^-$ adsorption on BT-g-CMC1.0 hydrogels at various temperatures

T/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{\max}/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2	n	$K_F/[(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}]$	R^2
298	123.5	0.0205	0.9605	1.4678	4.2892	0.9654
308	125.0	0.0166	0.9457	1.4209	3.5733	0.9666
318	112.4	0.0143	0.9298	1.4440	3.0334	0.9761

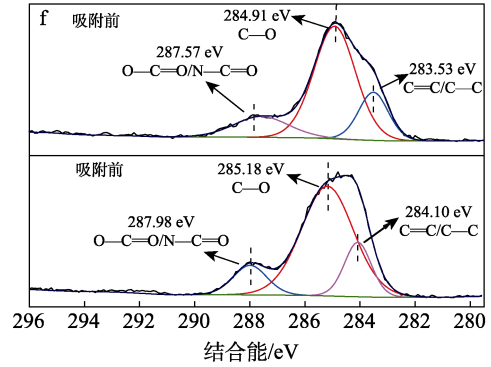
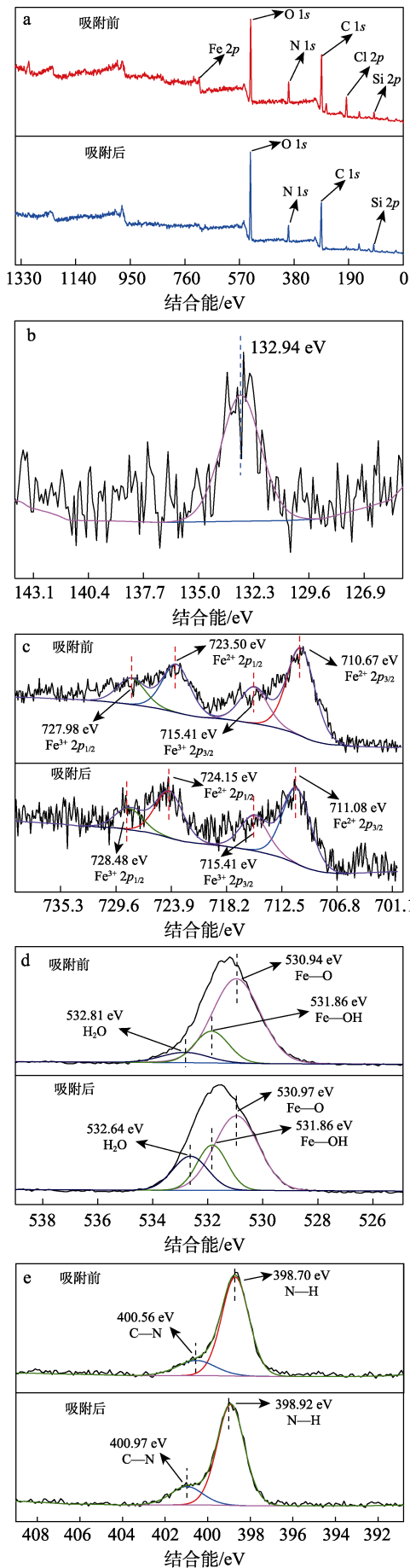
由表 2 可知, Freundlich 等温线模型更适合描述 $H_2PO_4^-$ 的吸附过程, 表明化学吸附在吸附过程中起主导作用, 同时也说明 BT-g-CMC1.0 在吸附过程中提供了异质吸附面, 从而在随后的 $H_2PO_4^-$ 吸附过程中导致多重吸附平衡。

2.5 吸附机理

为了进一步阐明 BT-g-CMC1.0 的吸附机理, 进行了吸附 $H_2PO_4^-$ 前后的 BT-g-CMC1.0 水凝胶 XPS 分析, 结果如图 8 所示。

由图 8a 可以观察到, BT-g-CMC1.0 吸附前含有 Fe、O、N、C、Cl 和 Si 元素; BT-g-CMC1.0 吸附后含有 O、N、C 和 Si 元素。由图 8b 可见, 吸附后的 BT-g-CMC1.0 在 132.94 eV 处出现了一个新的 P 2p 峰, 进一步证实了 $H_2PO_4^-$ 已经成功吸附在 BT-g-CMC1.0 上。 $H_2PO_4^-$ (134.0 eV) 的结合能下降到 132.94 eV 的现象表明, $H_2PO_4^-$ 和 BT-g-CMC1.0 之间形成了强的 Fe—O—P 化学键和内层配位, 其原因是 $H_2PO_4^-$ 的氧阴离子与 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 位点的未占据轨道相配位。由图 8c 可见, 在 Fe 2p 的高分辨光谱中, 710.67、715.41、723.50 和 727.98 eV 处的峰分别归属于 $Fe^{2+} 2p_{3/2}$ 、 $Fe^{3+} 2p_{3/2}$ 、 $Fe^{2+} 2p_{1/2}$ 和 $Fe^{3+} 2p_{1/2}$ 。吸附 $H_2PO_4^-$ 后, $Fe^{2+} 2p_{3/2}$ 、 $Fe^{2+} 2p_{1/2}$ 和 $Fe^{3+} 2p_{1/2}$ 的峰均向更高的结合能 (711.08、724.15 和 728.48 eV) 移动, 表明在 Fe 2p 价带中可能存在电子转移, 并形成了 Fe 配合物沉淀。由图 8d 可见, O 1s 在 530.94、531.86 和 532.81 eV 处的分峰分别对应 Fe—O、Fe—OH 和 H_2O 。吸附 $H_2PO_4^-$ 后, Fe—O 的峰面积从 70.7% 降低到 53.6%, 这与 Fe—P 键的形成有关^[18]。由图 8e 可见, N—H 和 C—N 键的结合能从 398.70 和 400.56 eV 略微增加到 398.92 和 400.97 eV, 这表明, BT-g-CMC1.0 中的酰胺基团也参与了 $H_2PO_4^-$ 的吸附。由图 8f 可知, 在 C 1s 的高分辨光谱中, 3 个分峰分别位于 283.53、284.91 和 287.57 eV, 分别归属于 C=C/C—C, C—O 和 O—C=O/N—C=O。吸附 $H_2PO_4^-$ 后, 3 个峰的结合能均有所增强,

说明 $H_2PO_4^-$ 与羧基和酰胺之间有很强的相互作用^[19]。



a—全谱; b—P 2p; c—Fe 2p; d—O 1s; e—N 1s; f—C 1s

图 8 BT-g-CMC1.0 吸附 $H_2PO_4^-$ 前后的 XPS 谱图

Fig. 8 XPS spectra of BT-g-CMC1.0 before and after adsorption of $H_2PO_4^-$

2.6 SRFs (BT-g-CMC1.0) 的土壤保水性

保水能力是干旱少雨地区土壤的重要特性之一。图 9 为不同质量分数的 SRFs (BT-g-CMC1.0) 在土壤中的保水性能。

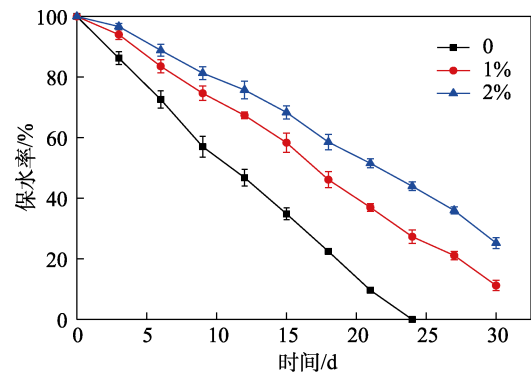


图 9 含有质量分数为 0、1% 和 2% SRFs (BT-g-CMC1.0) 的土壤的保水性能

Fig. 9 Water-retention capacity of soils with mass fraction of 0, 1% and 2% SRFs (BT-g-CMC1.0)

由图 9 可知, 含有质量分数分别为 1% 和 2% SRFs (BT-g-CMC1.0) 的土壤在 30 d 后的保水率分别为 11.23% 和 25.24%。而不含 SRFs (BT-g-CMC1.0) 的土壤在 24 d 时就已经失去了所有的水分。这种现象归因于 SRFs (BT-g-CMC1.0) 中的水分子与化学基团之间形成的氢键所致^[20]。结果表明, SRFs (BT-g-CMC1.0) 可以通过提高土壤的保水率来降低灌溉的频率, 进而提高对水资源的利用率和作物的抗旱性。

2.7 土壤中 SRFs (BT-g-CMC1.0) 的缓释行为

图 10 为 SRFs (BT-g-CMC1.0) 中 $H_2PO_4^-$ 在土壤中的 CRP。

由图 10 可知, CRP 在第 3、第 15 和第 30 d 分别为 5.08%、37.68% 和 51.87%。结果表明, SRFs (BT-g-CMC1.0) 具有良好的缓释行为, 这是因为, 其具有较高的比表面积。因此, SRFs (BT-g-CMC1.0) 可以减缓土壤中 $H_2PO_4^-$ 的释放, 满足作物的长期生

长需要，并且能够减少水体富营养化等环境问题。

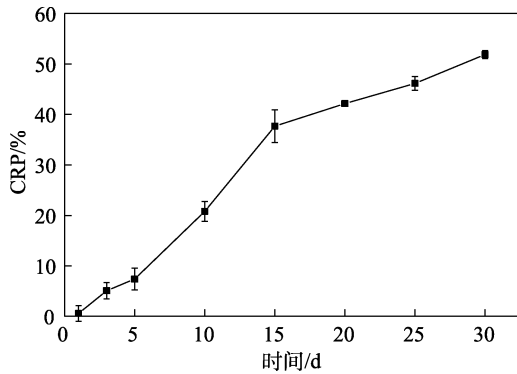


图 10 SRFs (BT-g-CMC1.0) 在土壤中的释放行为
Fig. 10 Release behavior of SRFs (BT-g-CMC1.0) in soil

2.8 盆栽实验

分别采用 SRFs (BT-g-CMC1.0)、KH₂PO₄、CK 对大白菜进行盆栽实验，结果见图 11。

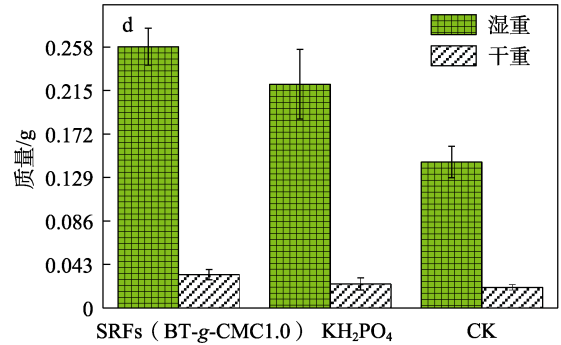
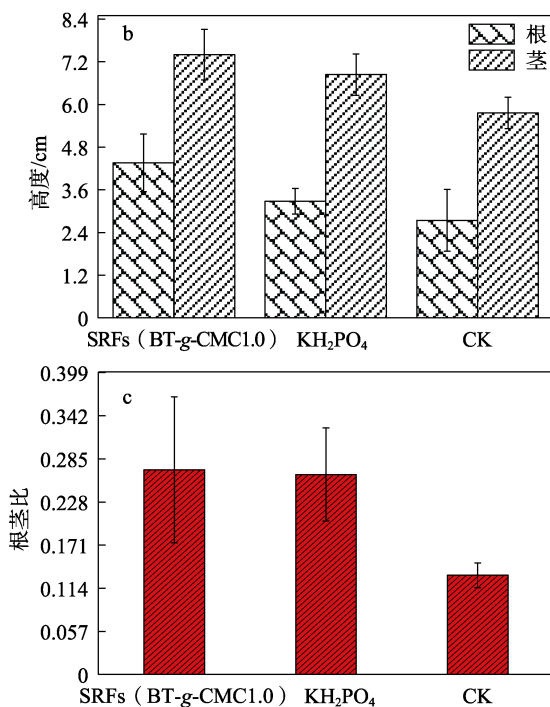
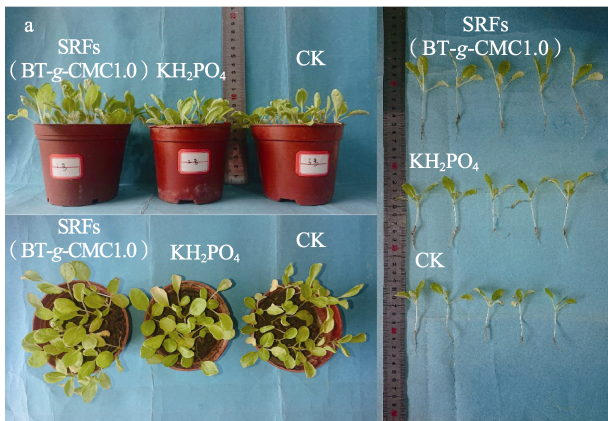


图 11 大白菜盆栽实验结果

Fig. 11 Pot experiment results of Chinese cabbage

由图 11a 可知，施用 SRFs (BT-g-CMC1.0) 的大白菜的高度和叶片均明显大于施用 KH₂PO₄ 和 CK 组的大白菜。由图 11b 和 d 可知，与 KH₂PO₄ 和 CK 处理的两组相比，SRFs (BT-g-CMC1.0) 处理后的促进作用最为显著。施用 SRFs (BT-g-CMC1.0) 的大白菜的鲜重和干重显著高于 KH₂PO₄ 和 CK 两组，其根、茎高度和干、湿重分别为 4.36、7.80 cm 和 0.02272 和 0.22656 g，比 KH₂PO₄ 和 CK 两组 (3.28、6.84 cm 和 0.02198、0.18510 g；2.74、5.76 cm 和 0.01814、0.13126 g) 增加了 32.93%、14.04%、26.11%、22.40% 和 59.12%、35.42%、52.81%、72.60%。结果表明，SRFs (BT-g-CMC1.0) 能有效促进大白菜的生长。

2.9 SRFs (BT-g-CMC1.0) 对土壤中 Cr(III) 的固定化

图 12 为浸出次数和 SRFs (BT-g-CMC1.0) 用量对土壤中 Cr(III) 固定化的影响。

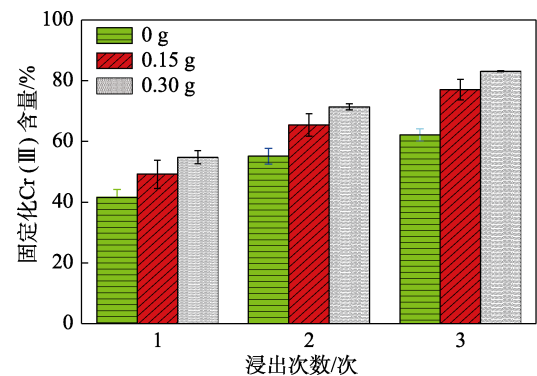


图 12 浸出次数和 SRFs (BT-g-CMC-1.0) 用量对 Cr(III) 固定化的影响

Fig. 12 Effects of leaching times and SRFs (BT-g-CMC-1.0) amount on immobilization of Cr(III)

由图 12 可见，随着 SRFs (BT-g-CMC1.0) 用量和浸出次数的增加，被固定的 Cr(III) 含量显著增加。浸出 3 次后，随着 SRFs (BT-g-CMC1.0) 用量

从 0 g 增加到 0.30 g, 固定化 Cr(III) 的含量从 60.6% 增加到 82.9%。研究发现, SRFs (BT-g-CMC1.0) 能增强土壤中 Cr(III) 的吸附, 这主要是 SRFs (BT-g-CMC1.0) 表面的负电荷与 Cr(III) 之间存在静电相互作用。另外, SRFs (BT-g-CMC1.0) 中的羟基、甲氧基和羧基可以与金属离子螯合, 提高了 Cr(III) 的固定能力。

3 结论

通过 FTIR、XRD、SEM 对材料的微观结构和官能团进行了分析。BT-g-CMC 水凝胶中的羟基和酯基等含氧官能团数量增加使结晶度相对降低, 其表面结构也有明显的变化, 由 BT 致密平坦的表面变得粗糙松散。此外, BT-g-CMC1.0 水凝胶对 H_2PO_4^- 的吸附涉及氢键、配体交换、表面沉淀和内层配位。

动力学结果表明, 吸附过程受化学吸附控制; 吸附实验结果表明, 在 pH=6、BT-g-CMC1.0 用量为 0.05 g、吸附时间为 120 min 条件下, BT-g-CMC1.0 对 H_2PO_4^- 的最大吸附量为 34.12 mg/g。

含有质量分数为 1% 和 2% SRFs (BT-g-CMC1.0) 的土壤在 30 d 后的保水率分别为 11.23% 和 25.24%; 含有 1.0 g SRFs (BT-g-CMC1.0) 的土壤 (100 g) 在第 3、第 15 和第 30 d 的累积释放率分别为 5.08%、37.68% 和 51.87%。

SRFs (BT-g-CMC1.0) 处理的大白菜的根、茎高度和干、湿重比 KH_2PO_4 和 CK 处理的两组大白菜分别增加了 32.93%、14.04%、26.11%、22.40% 和 59.12%、35.42%、52.81%、72.60%。

浸出次数为 3 次, 当 SRFs (BT-g-CMC1.0) 的剂量从 0 g 增加到 0.30 g 时, 土壤中被固定化的 Cr(III) 含量从 60.6% 增加到 82.9%。

在之前的报道中, 往往只考虑对吸附剂的简单重复使用而没有考虑吸附质的再利用。BT-g-CMC1.0 作为一种无毒害吸附剂, 在回收 H_2PO_4^- 后作为 SRFs (BT-g-CMC1.0) 可进一步应用在农业领域, 在解决水体污染的同时也可以作为工业磷肥的补充。为治理水体富营养化提供了新的方向。

参考文献:

- [1] DENG W D, ZHANG D Q, ZHENG X X, *et al.* Adsorption recovery of phosphate from waste streams by Ca/Mg-biochar synthesis from marble waste, calcium-rich sepiolite and bagasse[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 288: 125638.
- [2] WANG B, MA Y N, LEE X Q, *et al.* Environmental-friendly coal gangue-biochar composites reclaiming phosphate from water as a slow-release fertilizer[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 758: 143664.
- [3] ZHENG Q, YANG L F, SONG D L, *et al.* High adsorption capacity of Mg-Al-modified biochar for phosphate and its potential for phosphate interception in soil[J]. *Chemosphere*, 2020, 259: 127469.
- [4] WANG X G, LYU S Y, GAO C M, *et al.* Recovery of ammonium and phosphate from wastewater by wheat straw-based amphoteric adsorbent and reusing as a multifunctional slow-release compound fertilizer[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(4): 2068-2079.
- [5] ALMANASSRA W I, KOCHKODAN V, MCKAY G, *et al.* Review of phosphate removal from water by carbonaceous sorbents[J]. *J Environ Manage*, 2021, 287: 112245.
- [6] BAULI C R, LIMA G F, SOUZA A G D, *et al.* Eco-friendly carboxymethyl cellulose hydrogels filled with nanocellulose or nanoclays for agriculture applications as soil conditioning and nutrient carrier and their impact on cucumber growing[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 623: 126771.
- [7] OLAD A, ZEBHI H, SALARI D, *et al.* Synthesis, characterization, and swelling kinetic study of porous superabsorbent hydrogel nanocomposite based on sulfonated carboxymethylcellulose and silica nanoparticles[J]. *Journal of Porous Materials*, 2018, 25(5): 1325-1335.
- [8] RESENDE R F, SILVA T F B, SANTOS N A V, *et al.* Anionic collector adsorption onto bentonites and potential applications in the treatment of mining wastewater[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 629: 127401.
- [9] FERTAHI S, ILSOUK M, ZEROUAL Y, *et al.* Recent trends in organic coating based on biopolymers and biomass for controlled and slow release fertilizers[J]. *Journal of Controlled Release*, 2021, 330: 341-361.
- [10] GUO L Z, WANG Y Q, WANG M, *et al.* Synthesis of bio-based MIL-100(Fe)@CNF-SA composite hydrogel and its application in slow-release N-fertilizer[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 324: 129274.
- [11] YAN H Y, ZHU X H, DAI F L, *et al.* Porous geopolymer based eco-friendly multifunctional slow-release fertilizers for promoting plant growth[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 631: 127646.
- [12] LI Y Y, FU F L, CAI W T, *et al.* Synergistic effect of mesoporous ferroxhyte nanoparticles and Fe(II) on phosphate immobilization: Adsorption and chemical precipitation[J]. *Powder Technology*, 2019, 345: 786-795.
- [13] OLAD A, ZEBHI H, SALARI D, *et al.* Slow-release NPK fertilizer encapsulated by carboxymethyl cellulose-based nanocomposite with the function of water retention in soil[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2018, 90: 333-340.
- [14] XI H, LI Q Q, YANG Y, *et al.* Highly effective removal of phosphate from complex water environment with porous Zr-bentonite alginate hydrogel beads: Facile synthesis and adsorption behavior study[J]. *Applied Clay Science*, 2021, 201: 105919.
- [15] JIAO G J, MA J L, LI Y C, *et al.* Enhanced adsorption activity for phosphate removal by functional lignin-derived carbon-based adsorbent: Optimization, performance and evaluation[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 761: 143217.
- [16] XI H, JIANG H L, ZHAO D, *et al.* Highly selective adsorption of phosphate from high-salinity water environment using MgO-loaded and sodium alginate-immobilized bentonite beads[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 313: 127773.
- [17] CUI G R, LIU M, CHEN Y, *et al.* Synthesis of a ferric hydroxide-coated cellulose nanofiber hybrid for effective removal of phosphate from wastewater[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 154: 40-47.
- [18] WANG B, ZHANG W, LI L, *et al.* Novel talc encapsulated lanthanum alginate hydrogel for efficient phosphate adsorption and fixation[J]. *Chemosphere*, 2020, 256: 127124.
- [19] WANG W S, YANG S Q, ZHANG A P, *et al.* Synthesis of a slow-release fertilizer composite derived from waste straw that improves water retention and agricultural yield[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 768: 144978.
- [20] LI T, LYU S Y, ZHANG S F, *et al.* Lignin-based multifunctional fertilizer for immobilization of Pb(II) in contaminated soil[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 91: 643-652.