

辐射诱导合成水凝胶及其处理重金属废水的研究进展^{*}

陈玉伟 王建龙^{**}

(清华大学核能与新能源技术研究院环境技术研究室 北京 100084)

摘 要 水凝胶是一种经适度交联而具有三维网络结构的新型功能高分子材料。辐射法制备水凝胶因操作简单、无须添加交联剂和引发剂等优点而受到关注。传统的处理重金属废水的方法或成本较高,或效率低,利用水凝胶处理重金属废水成为一种新的颇具潜力的方法。本文综述了辐射法制备水凝胶及其在重金属吸附去除方面的研究进展包括材料的制备、改性、去除重金属性能等方面的研究进展,并指出了水凝胶去除重金属的发展前景和今后的研究方向。

关键词 水凝胶 交联聚合物 辐射聚合 重金属废水 吸附

中图分类号: X703; O648.17 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2009)10-2250-07

The Radiation-Induced Synthesis of Hydrogels and Their Application for Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution

Chen Yuwei Wang Jianlong^{**}

(Laboratory of Environmental Technology, INET, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Hydrogels are cross-linked functional polymers with three-dimensional networks. Preparation of hydrogels by radiation-induced polymerization has received increasing attention in recent years due to easy process control, no necessity to add any initiators, crosslinkers, etc. Traditional processes for the treatment of heavy metal-containing wastewater encounter some disadvantages such as higher operational cost or low removal efficiency. It is a new promising method for the removal of heavy metals from aqueous solution using hydrogels. In this paper, recent advances in research on the radiation-induced synthesis of hydrogels and their application in the removal of heavy metals are reviewed including the preparation and modification of hydrogels and the performances of the adsorption of heavy metals. The prospects of this technology and the future directions are also proposed.

Key words hydrogels; cross-linked polymers; radiation-induced polymerization; heavy metal-containing wastewater; adsorption

Contents

1 Introduction	solutions of polymers
2 Radiation-induced synthesis of hydrogels	2.3 Radiation treatment of monomers
2.1 Radiation-induced polymerization of solid polymers	2.4 Preparation of copolymer hydrogels by radiation treatment
2.2 Radiation-induced polymerization of aqueous	3 Radiation-induced synthesis of hydrogels and their application in removal of heavy metal ions

收稿: 2008 年 10 月, 收修改稿: 2008 年 12 月

* 国家自然科学基金项目 (No. 50830302) 资助

* ** Corresponding author e-mail: wangjl@tsinghua.edu.cn

- 3.1 Hydrogels based on synthetic polymers for the adsorption of heavy metals
- 3.2 Hydrogels based on natural polymers for the adsorption of heavy metals
- 3.3 Hydrogels loaded metal ions for the adsorption of heavy metals
- 3.4 Hydrogels loaded microorganisms for the adsorption of heavy metals
- 3.5 Desorption and recovery of heavy metals
- 4 Conclusion

1 引言

水凝胶(hydrogels)是一种经适度交联而具有三维网络结构的新型功能高分子材料。它在水中能够溶胀并保持大量水分,而本身又不能溶解于水中^[1-3]。它们可以吸收自身重量 20 %—100 % 的水分,当吸收的水分超过其自身重量 100 % 的时候又称为超强吸水剂^[4]。水凝胶材料以其独特的吸水、保水和良好的生物相容性广泛应用于农业、工业、医药、环保和生物工程材料领域。

水凝胶种类繁多,有各种分类方法。根据来源不同,可将其分为天然高分子水凝胶和合成高分子水凝胶。淀粉、壳聚糖、藻酸盐、右旋糖苷、琼脂、蛋白质等天然高分子可以交联形成水凝胶;合成高分子水凝胶包括聚甲基丙烯酸羟烷基酯、聚丙烯酰胺、聚环氧乙烷、聚 *N*-乙烯基-2-吡咯烷酮、聚乙烯醇等。

根据水凝胶网络键合力的不同,水凝胶可以分为物理凝胶和化学凝胶。物理凝胶是通过物理作用如链的缠绕、氢键、静电作用、疏水作用等形成的,这种凝胶是非永久性的,加热时可以转变为溶液,也称为假凝胶或热可逆凝胶;化学凝胶是通过化学键交联形成的三维网络聚合物,是永久性的,又称为真凝胶。

根据水凝胶对外界环境的敏感程度可将其分为传统水凝胶和智能水凝胶。传统水凝胶对环境的变化不是特别敏感,如对温度、pH 值的变化响应不敏感;智能水凝胶是指自身能感知外界环境微小的变化或刺激,并能产生相应的物理结构和化学性质变化甚至突变的一类高分子水凝胶,如 pH 敏感、温度敏感、离子强度敏感、电敏感、光敏感等水凝胶。

根据尺寸水凝胶可分为微观凝胶和宏观凝胶。宏观凝胶根据形状不同又可分为柱状、多孔海绵状、纤维状、膜状和球状等^[5]。

水凝胶合成常用的聚合方法有溶液法、反向悬浮法、反向乳液法和分散聚合法等。引发方式除了

化学引发外,还有辐射引发、光引发、等离子体引发等。辐射交联法被看作是制备水凝胶的一个非常合适的方法。此方法制备过程操作简单、容易控制、可在室温或低温环境下进行,同时无须添加引发剂、交联剂,因此,可使产物更加纯净,同时运行费用相对较低^[6]。

重金属废水因其毒性大、不能降解、对环境污染严重而备受人们的关注^[7-11]。去除重金属离子通常采用的方法包括化学沉淀、膜分离、离子交换、蒸发、电解等,这些方法尤其是在去除稀溶液中的重金属离子时,或者成本较高、或者效率不高。而在水凝胶的聚合物网络中,很容易修饰加上各种螯合官能团,用于络合吸附重金属离子。基于水凝胶的高吸水保水性能、化学稳定性和热稳定性,其在重金属去除方面的研究受到越来越多的关注。本文综述了辐射法制备水凝胶的研究成果及其在重金属吸附去除方面的研究进展。

2 辐射法制备水凝胶

辐射法中使用的辐射源类型可以直接影响水凝胶的性能。常使用的辐射源主要有两种:钴 60,钴 60 产生的 γ 射线有极强的穿透能力;电子束加速器,其辐射强度大但穿透能力较差。

辐射法制备水凝胶的方式包括辐照固体聚合物、辐照水溶液聚合物、辐照单体(固态或溶液态)^[12]。

2.1 辐照交联固态聚合物

这种方法直接辐照固态的聚合物,存在一些缺点。在样品的准备过程中可能需要一些特殊的处理,如加压或熔化;不易得到均质溶液;彻底去除氧气也比较困难,而氧气的存在会大大提高副反应发生可能性。同时,相比较辐照溶液,辐照固体需要更大的剂量,其中一个原因是固态比液态自由基(交联的前体物)的产量低,自由基的运动也受到限制,从而降低了交联的效率。

2.2 辐照交联水溶液聚合物

在聚合物比单体容易获得的情况下,通过辐照作用,分子链之间形成共价键,完成交联作用,形成凝胶。聚环氧乙烷(PEO)和聚乙烯醇(PVA)是最常用的合成凝胶聚合物。

2.3 辐照单体

相比较辐照聚合物,辐照单体是更常用的方法。在辐照单体的过程中,首先发生单体聚合,随后聚合物再进行交联。当单体容易获得而聚合物难以获得

的情况下,这种方法显得更方便。值得注意的是,有些单体是有害的甚至是有毒的(通常相对其对应聚合物而言),因此要保证单体已全部反应或者不需要的残留已排出系统外。辐照单体的过程中也可能发生连续反应和平行反应,因此整个反应系统非常复

杂,难以进行定性描述。用于聚合的单体都需要带有能进行自由基聚合的反应基团,它包括碳与碳原子间的不饱和结构、碳与杂原子间的不饱和结构、环烃结构、杂环结构化合物^[2]。表 1 给出了可进行自由基聚合制备水凝胶的主要烯类单体^[2]。

表 1 自由基聚合的主要单体

Table 1 The main monomers used for free radical polymerization

type	monomers		
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Y} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{F}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \searrow \text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \parallel \\ \quad \text{O} \end{array} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{Y} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$
	$\text{CH}_2=\text{CF}_2$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$
		$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$

2.4 辐照制备共聚物水凝胶

如果辐照的单体或聚合物为单一物质,则得到的高分子产物为均聚物,如果有两种或两种以上单体一起聚合交联,生成含有两种或者两种以上结构单元的聚合物,这种聚合物则称为共聚物。共聚物的大分子有两种(或多种)结构单元,其性能也就取决于两种(或多种)单体单元的性质、相对数量及其排列方式。因此,可以通过多种单体共聚反应来改变高分子聚合物的组成和结构以达到改进水凝胶性能的目的。共聚物按单体单元的排列方式,可以分为无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物。接枝共聚物是以一种单体单元构成的长链作为聚合物主链,以另一单体单元的链段作为支链。

3 辐射法制备水凝胶及其吸附去除重金属

水凝胶在水中能够溶胀并吸收大量水分,同时可以吸收水中的污染物质,因此水凝胶在环境净水领域发挥着越来越重要的作用。在污染物中,重金属因其不能生物降解一直备受研究者的关注,用水凝胶吸附去除重金属已经进行了广泛研究。前已述及,水凝胶去除重金属,主要基于凝胶中含有螯合官能团,能够络合吸附重金属。因此,用于吸附去除重金属离子的水凝胶一般都含有各种螯合官能团,如羧基($-\text{COOH}$)、氨基($-\text{NH}_2$)、羟基($-\text{OH}$)、磺酸基

($-\text{SO}_3$)等,所以一般的水凝胶如果不带有螯合重金属的官能团,就需要本身发生化学反应引入功能基团,或者引入其他物质形成共聚物获得功能基团。基于本体物质的不同,可以将用于去除重金属的水凝胶分为合成高分子水凝胶和天然高分子水凝胶,常用的天然高分子水凝胶主要为碳水化合物。此外,水凝胶还可以负载金属离子或者微生物用于重金属离子的去除。

3.1 基于合成高分子的水凝胶用于吸附重金属

此种水凝胶主要包括接枝二元酸/三元酸,使接枝共聚物上带上羧基($-\text{COOH}$),或者接枝丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯酰胺类物质或者对聚合物进行修饰,引入各种官能团。

3.1.1 接枝二元酸/三元酸

Gülen 等^[4]以丙烯酰胺(AAm)/N-乙烯基-2-吡咯烷酮(VP)作为基本单体,二元酸作为共聚单体,用钴 60 辐照基本单体和共聚单体的混合溶液来制备水凝胶,采用的二元酸为衣康酸(IA)和马来酸(MA),剂量率 0.75 kGy/h,剂量达到 2.00—5.70 kGy。加入二元酸以后,增强了凝胶的刺激响应性能,溶液 pH 值成为影响溶液溶胀动力学和溶胀平衡的重要因素。他们研究了共聚单体的组成、辐射剂量、pH 值对溶胀度的影响,以及这种水凝胶络合重金属的能力,结果表明二元酸的加入提高了水凝胶的螯合

性能,络合重金属或者通过离子交换或者通过选择性吸附来实现。Abdel-Aal 等^[13]辐照合成了 2-羟乙基-甲基丙烯酸酯 (HEMA)/柠檬酸 (CAs)、HEMA/酒石酸 (TA)、HEMA/琥珀酸 (SA) 水凝胶,并用于去除重金属离子 (Fe ()、Ni ()、Co ()、Cu ()) ,研究了处理时间、pH 值、溶液初始浓度和温度对重金属离子去除的影响。

除了辐照二元酸与聚合物单体的混合溶液来制备凝胶外,还可以辐照二元酸/三元酸与聚合物来制备凝胶。聚乙烯醇 (PVA) 是一种非离子型共聚物,为了增加其 pH 值敏感性以及对金属的吸附性能, Bodugöz 等^[14]采用剂量率为 4.2 kGy/h 的钴源将柠檬酸 (CA) 和琥珀酸 (SA) 接枝到 PVA 上,研究了其在纯水和不同 pH 值缓冲溶液中的溶胀性能,同时研究了这种接枝共聚水凝胶对 Ni () 和 Co () 的吸附性能。单独的 PVA 对 Co () 的吸附容量为 82mg/g 干凝胶,对 Ni () 基本没有吸附,而加入 CA 和 SA 的凝胶 PVA/CA 和 PVA/SA 对 Co () 的吸附容量分别为 105mg/g 和 77mg/g,对 Ni () 的吸附容量分别达到 792mg/g 和 410mg/g,由此可见柠檬酸和琥珀酸的加入增强了凝胶对金属离子的吸附,柠檬酸的加入对金属离子的吸附更加有效,同时 Ni () 比 Co () 更容易与聚合物螯合。Ajji^[15]同样在室温下利用 γ 射线合成了 PVA/CA 和 PVA/SA 水凝胶并用于 Ni ()、Co () 和 Cu () 的去除,合成凝胶的溶胀度和凝胶分数开始随着辐射剂量的增加而增加,达到一定剂量后下降。对于 Ni () 与 Co () 的去除,与 Bodugöz 等的结论一致,酸的加入提高了凝胶对 Ni () 和 Co () 的吸附,同时去除量随着结合酸的浓度的增加而增加,但是此种凝胶对于 Cu () 的去除却非常有限,相比较 Ni () 和 Co () (吸附容量在几十到几百 mg/g 干凝胶), Cu () 仅有 1mg/g 干凝胶左右的吸附容量,他们对该现象的机理并没有进行深入探讨,有待进一步研究。

除了 PVA,聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 也可以作为聚合物接枝三元酸。Ajji^[16]在不同的辐射剂量下,制备了 PVP/CA 共聚水凝胶。结果发现凝胶分数随着辐射剂量的增加而增加,但是随着接枝共聚物中 CA 含量的增加而减少,而溶胀度则随着辐射剂量和 CA 含量的增加而减小,这是因为辐射剂量和 CA 含量的增加,分别导致了交联度和氢键数量的增加,由此影响了溶胀度。其离子交换能力和对铈酰离子的吸附去除能力都随着接枝共聚物上 CA

含量的增加而增加。

3.1.2 接枝丙烯酸/丙烯酸酯/丙烯酰胺

El-Hag Ali 等^[17]用辐射法制备了 PVP/AAC 共聚物水凝胶,用以去除 Fe ()、Cu () 和 Mn () ,研究了 PVP 含量、辐射剂量以及 pH 值对溶胶溶胀性能的影响,以及处理时间、pH 值、初始浓度对金属离子去除的影响。结果发现,金属离子的去除遵循以下的顺序 Fe () > Cu () > Mn () ,同时随着处理时间和 pH 值的增加,金属离子的去除量也随之增加。Essawy 等^[18]合成了 PVP/甲基丙烯酸甲酯水凝胶并用于去除重金属离子 Cu ()、Cd () 和 Ni () 。Francis 等^[19]合成了聚乙烯亚胺 (PEI)/丙烯酰胺 (AAM) 水凝胶,用于吸附 Pb () 和 Cd () ,结果 PEI/AAM 水凝胶比纯的 AAM 水凝胶具有更高的离子去除效率,尤其在离子浓度低于 50mg/L 的情况下效果明显。Ajji 等^[20]合成了 PVA/*N*-乙烯基咪唑/丙烯酸共聚物并用于吸附去除 Cu () 离子,对 Cu () 的吸附容量随着接枝率的增加而增加。同时吸附容量受 pH 值的影响很大,在强酸性介质中 (pH = 1),对 Cu () 的吸附非常有限;而当 pH ≥ 6.2 时,吸附容量达到 970mg/g。

3.1.3 修饰聚合物

可以通过对聚合物的修饰引入一些不同的官能团,例如引入带氨基的聚丙烯酰胺,其在中性范围内可以保持稳定,而通过水解作用可以将氨基转变为羧基,通过与甲醛反应可以转变为羟基,通过霍夫曼反应可以转变为氨基,通过磺甲基化作用可以转变为磺酸基^[21-23]。修饰后的聚合物带有羧基、氨基、羟基、磺酸基等官能团就可以用作络合剂去除水中的金属离子。Kasgöz 等^[24]将交联的聚丙烯酰胺发生 Mannich 反应和磺甲基化反应而带上不同的官能团, Mannich 反应利用的试剂为乙二胺 (EDA)、二亚乙基三胺 (DETA) 和三亚乙基四胺 (MSDS)。并对修饰的交联聚合物进行表征以及用作螯合剂去除 Cu () 和 Pb () ,研究了不同 pH 值,竞争和非竞争条件下,对 Cu () 和 Pb () 的去除情况。结果表明对金属离子的去除能力取决于水凝胶基本官能团的数量和它们的溶胀度。Mannich 反应的产物对 Cu () 具有更大的选择吸附性,而磺甲基化反应的产物则对 Pb () 具有更大的选择吸附性。

3.2 基于天然高分子的水凝胶用于吸附重金属

用于吸附天然高分子的水凝胶主要指碳水化合物,包括纤维素、壳聚糖、海藻酸钠等,同合成高分子水凝胶一样,可以将纤维素、壳聚糖等进行修饰引入

官能团,也可以形成它们的接枝共聚物和互穿网络共聚物(interpenetrating polymer networks, IPN 或 IPNs)。IPN 是由两种或两种以上的聚合物通过网络互穿、交联缠结而形成的一类独特的聚合物共混物^[25]。

3.2.1 纤维素

纤维素含量丰富、材料易得,作为吸附材料受到研究者的关注。因其低的稳定性和水反应性,将其及其衍生物制成水凝胶并进行修饰,或者制成共聚水凝胶,增强其化学稳定性和吸附能力。

纤维素很容易引入一些功能基团如羟基、烷羟基、胍基、氰基和磷酸盐,金属离子活性共聚物 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AAmPSA),可以通过吸附、螯合和离子交换作用用于富集或分离金属离子。Chauhan 等^[26]采用辐射法合成了羟丙基纤维素(HPC)/AAmPSA 互穿网络聚合物,并用于吸附 Fe()、Cu()和 Cr(),该水凝胶具有高保水能力和分离金属离子的能力,对金属离子的吸附能力与 AAmPSA 的含量无关,纤维素上的活性基团起吸附作用。除了水凝胶的结构因素,离子的电荷密度、水合能以及离子的水合半径对水凝胶的选择吸附也有重要作用,因此吸附顺序为 Fe() > Cu() >> Cr()。

Chauhan 等^[27]利用 射线辐照得到了基于纤维素及其衍生物(如羟丙基纤维素(HPC)、氰乙基纤维素、羟乙基纤维素、胍去氧纤维素、带丙烯酰胺的磷酸纤维素、甲叉双丙稀酰胺)的聚合物网络,也用于吸附去除重金属离子 Fe()、Cu()和 Cr()。聚合物网络在 0.5M NaOH 溶液中水解,引入官能团,研究了部分水解对去除金属离子的影响,结果表明水凝胶引入官能团以后,对 Fe()去除量显著增加,对 Cu()的去除也达到可观的数量,但是对 Cr()的去除却有抑制。

3.2.2 壳聚糖

壳聚糖被看作是吸附重金属的理想材料。作为甲壳素的衍生物,壳聚糖是一种原料来源广泛、储量丰富、成本低廉、不易造成二次污染、可生物降解的理想高分子材料。壳聚糖分子中含有氨基和羟基,可与重金属离子发生络合作用^[28],对金属离子具有良好的吸附能力^[29]。壳聚糖处理成凝胶形式以后,可以改善其吸附性能,同时吸附离子以后可以进行再生和再利用。

对壳聚糖聚合物进行修饰可以很大程度上改变聚合物的性能。例如,羧甲基作用可以创造新的材

料,甲壳素/壳聚糖进行羧甲基作用后,不仅可以溶于酸性介质中,还可以在整个 pH 值范围内溶解^[30]。用 射线或电子束对羧甲基甲壳素/羧甲基壳聚糖进行进一步的修饰,可以形成具有三维网络结构的水凝胶^[31],这些水凝胶可以用于稀溶液中回收重金属。

Wasikiewicz 等^[32]用电子束辐射交联了羧甲基甲壳素和羧甲基壳聚糖,研究了该水凝胶对不同金属离子的吸附性能,动力学研究表明其对多数金属离子的吸附都可以在相对短时间内(2h)完成。Wang 等^[33]用钴 60 辐射诱导合成了羧甲基壳聚糖水凝胶,并用于吸附去除 Fe()。动力学研究表明,羧甲基壳聚糖水凝胶对 Fe()的吸附速率很快;pH = 4.7 时吸附效果最佳;同时通过 Langmuir 吸附等温式得出最大吸附容量为 18.5mg/g 干凝胶。

此外,壳聚糖还可以通过接枝乙烯基单体形成接枝共聚物,强化其溶胀性能、去除离子的能力和凝聚性能即改善共聚物的物理和化学性能。Cad^[34]通过 照射在壳聚糖上接枝 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS),并用于去除 Cd()和 Cr(),研究了 pH 值、壳聚糖和 AMPS 的比例、污染物的浓度对吸附过程的影响。结果表明聚合物的吸附能力随着 AMPS 含量的增加而增加。对于 AMPS 含量为 40% 的凝胶,研究了其在不同 pH 值下对 Cd() (pH < 6) 和 Cr() (pH < 4) 的吸附,当 pH = 5 时,得到 Cd() 的最大吸附量,为 68.1 mg/g,而 pH = 3 时,得到 Cd() 的最大吸附量为 22.5 mg/g。

3.2.3 海藻酸钠

Nizam El-Din 等^[35]利用 照射制备了聚丙烯酸(PAA)/海藻酸钠(AG)互穿网络式共聚物。研究了它吸附 Cu()、Co()和 Ni()的性能,该凝胶为刺激-响应型水凝胶。研究表明 PAA 水凝胶比 AAc/AG 水凝胶对 Cu()具有更强的吸附能力,而 AAc/AG 水凝胶比 PAA 水凝胶则具有更强的对 Co()和 Ni()的吸附能力,这种现象的出现是由于不同金属离子电化学活性不同造成的。

3.3 负载金属离子的水凝胶用于吸附重金属

聚合物中加入金属离子作为官能团可以改变它的一些性能,合成聚合物-金属复合物同样可以用于吸附重金属离子。Abou Taleb 等^[36]将聚酰胺-胺型树枝状分子和甲基丙烯酸通过 射线照射进行接枝共聚,并在此接枝共聚物上负载不同含量的镍盐,研究了此聚合物-金属复合物中镍离子的释放和对其他金属离子的吸附性能,同时研究了此复合物的热

稳定性。结果负载的镍离子含量越高,复合物对 Cu()和 Co()的吸附能力越高。同时,镍离子的存在明显地增强了复合物的热稳定性。

3.4 负载微生物的水凝胶用于吸附重金属

众所周知,重金属不能被破坏,只能被固定或者去除,细菌、真菌等微生物可以实现重金属的固定和去除^[37]。将这些微生物负载在水凝胶上,可以有效实现重金属的去除。Fernández Degiorgi 等^[38]将一些耐重金属的土著菌种分离出来并且将它们固定在聚合物载体上,通过辐照丙烯酸单体或聚乙烯醇膜,菌种可以很好地附着在聚合物载体上,尤其是聚丙烯酸水凝胶上,并能够去除溶液中的 Pb()和 Cd()。

3.5 吸附剂解吸及重金属离子的回收

水凝胶吸附重金属离子以后,一般用酸进行凝胶的解吸和重金属离子的回收。

Döker 等^[39,40]用 射线合成聚(*N*-(羟甲基)甲基丙烯酸胺-1-烯丙基-2-硫脲)水凝胶,即 NHMMA-ATU,合成的凝胶可用于金、铂和钯的回收利用,吸附完成以后用含有 0.8M 硫脲的盐酸(3M)进行解吸,回收 3 种贵金属。Kılç 等^[41]合成了聚(丙烯酸胺-1-烯丙基-2-硫脲),即聚(AAmr-ATU),用于回收金,同样采用含 0.8M 硫脲的盐酸(3M)进行解吸。Wasikiewicz 等^[42]用辐照合成的羧甲基甲壳素和羧甲基壳聚糖吸附去除 Pd 和 Pt,吸附完成以后用盐酸和硝酸进行解吸。具体过程为样品吸附完成以后,先用去离子水清洗,然后在 35 进行真空干燥,干燥后的样品放在不同浓度的盐酸和硝酸进行解吸。

4 结语

水凝胶具有优良的吸水保水性能、化学稳定性和热稳定性,可以有效地吸附去除水中重金属离子。辐射法制水凝胶因操作简单、容易控制、无须添加交联剂引发剂、可进行大规模制备等优点引起越来越广泛的关注。

在前已述及的辐射法制备水凝胶并将其用于重金属去除的研究中,更多地侧重于水凝胶材料的制备、改性以及凝胶本身性质的研究,而对于水凝胶与重金属的相互作用过程的研究比较少,包括传质、反应动力学、热力学、反应机理及不同价态金属的作用等。在实际水环境中,有机物和各种阴离子的存在对水凝胶吸附金属的影响也需要深入的探讨。

在材料制备方面,主要是通过高分子化合物中引进官能团来实现对金属的螯合去除,过程主要为

吸附作用。今后的研究中,可以将纳米铁负载在聚合物网络上,制备金属-聚合物复合物,实现重金属的还原和吸附,使重金属的去除相对更加彻底。

我国在水凝胶用于重金属去除方面的研究报道还比较少,而重金属污染已经成为我国环境污染中一个日益突出的问题,水凝胶的制备及其在重金属污染治理方面的应用研究有很多工作亟待开展。

参 考 文 献

- [1] 顾蓉(Gu R),朱育平(Zhu Y P). 凝胶化学(Cheical Gel). 北京:化学工业出版社(Beijing: Chemical Industry Press), 2005. 1—12
- [2] 邹新禧(Zou X X). 超强吸水剂(Superabsorbents). 第二版(Second Edition)北京:化学工业出版社(Beijing: Chemical Industry Press), 2002. 36—635
- [3] 吴季怀(Wu J H),林建明(Lin J M),魏月琳(Wei Y L)等. 高吸水保水材料(High Water-absorbent material). 北京:化学工业出版社(Beijing: Chemical Industry Press), 2005. 1—12
- [4] Güren O, Sen M, Karada E, et al. Radiat. Phys. Chem., 1999, 56: 381—386
- [5] 翟茂林(Zhai M L),哈鸿飞(Ha H F). 大学化学(Chemistry of the University), 2001, 16(5): 22—27
- [6] 李谦(Li Q),李东辉(Li D H),全寿益(Quan S Y)等. 辐射研究与辐射工艺学报(Radiation Research and Radiation Processing), 1984, 2(2): 12—16
- [7] Molina M J, Gómez-Anton M R, Rivas B L, et al. J. Appl. Polym. Sci., 2001, 79(8): 1467—1475
- [8] Salih B, Pekel N, Guven O. J. Appl. Polym. Sci., 2001, 82(2): 446—453
- [9] 王建龙(Wang J L). 生物固定化技术与水污染控制(Microbial Immobilization Techniques and Water Pollution Control). 北京:科学出版社(Beijing: Science Press), 2002
- [10] Wang J L, Chen C. Biotechnol. Adv., 2006, 24: 427—451
- [11] Abd El-Rehim H A, Hegazy E A, El-Hag Ali A. React. Funct. Polym., 2000, 34: 105—116
- [12] Rosiak J M, Ula ski P. Radiat. Phys. Chem., 1999, 55: 139—151
- [13] Abdel-Aal S E, Hegazy E A, Abou Taleb M F, et al. J. Appl. Polym. Sci., 2008, 107: 1759—1776
- [14] Bodugöz H, Pekel N, Güren O. Radiat. Phys. Chem., 1999, 55: 667—671
- [15] Ajji Z. Radiat. Phys. Chem., 2005, 74: 36—41
- [16] Ajji Z. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 2007, 265: 179—182
- [17] El-Hag Ali A, Shawky H A, Abd El-Rehim H A, et al. Eur. Polym. J., 2003, 39: 2337—2344
- [18] Essawy H A, Ibrahim H S. React. Funct. Polym., 2004, 61: 421—432
- [19] Francis S, Varshney L, Tirumalesh K. Radiat. Phys. Chem., 2006, 75: 747—754
- [20] Ajji Z, Ali A M. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 2005,

- 236: 580—586
- [21] Kawaguchi H, Hoshino H J. Colloid Interface Sci. , 1984, 97(2): 465—475
- [22] Kamel A A, Ma C M, El-Aasser M S, et al. J. Dispersion Sci. Technol. , 1981, 2: 315—330
- [23] Schiller M, Suen T J. Ind. Engng. Chem. , 1956, 48: 2132—2137
- [24] Kasgöz H, Ög ün ũ S, Orbay M. Polymer, 2003, 44: 1785—1793
- [25] 郭宝春 (Guo B C), 邱清华 (Qiu Q H), 贾德民 (Jia D M). 功能材料 (Journal of Functional Materials), 2000, 31: 29—32
- [26] Chauhan G S, Guleria L, Mahajan S. Desalination, 2001, 14: 125—329
- [27] Chauhan G S, Singh B, Chauhan S, et al. Desalination, 2005, 181: 217—224
- [28] Piron E, Domard A. Int. J. Biol. Macromol. , 1998, 22: 33—40
- [29] Bassi R, Prasher S O, Simpson B K. Sep. Sci. Technol. , 2000, 35: 547—560
- [30] Muzzarelli R A A, Tanfani T, Emanuelli M. Carbohydr. Res. , 1982, 107(2): 199—214
- [31] Zhao L, Mitomo H, Nagasawa N, et al. Carbohydr. Polym. , 2003, 51(2): 169—178
- [32] Wasikiewicz J M, Nagasawa N, Tamada M, et al. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 2005, 236: 617—623
- [33] Wang M, Xu L, Zhai M L, et al. Carbohydr. Polym. , 2008, 74: 498—503
- [34] Gad Y H. Radiat. Phys. Chem. , 2008, 77: 1101—1107
- [35] Nizam El-Din H M, Abou Taleb M F, El-Naggar A W M. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 2008, 266: 2607—2613
- [36] Abou Taleb M F, Elsigeny S M, Ibrahim M M. Radiat. Phys. Chem. , 2007, 76: 1612—1618
- [37] Chang J S, Huang J C. Biotechnol. Prog. , 1998, 14: 735—741
- [38] Fernández Degiorgi C, Pizarro R A, Smolko E E. Radiat. Phys. Chem. , 2002, 63: 109—113
- [39] Döker S, Çelikbçak Ŗ, Doğan M, et al. Microchem. J. , 2006, 84: 80—87
- [40] Dökerç S, Mılcı S, Doğan M. Anal. Chim. Acta, 2005, 553: 73—82
- [41] Kılç A G, Mılcı S, Çelikbçak Ŗ. Anal. Chim. Acta, 2005, 547: 18—25
- [42] Wasikiewicz J M, Mitomo H, Seko N, et al. J. Appl. Polym. Sci. , 2007, 104: 4015—4023