

化学品与环境

木质素基水凝胶的制备及其水中重金属离子去除机制进展

王雅^{1,2}, 朱飞宇¹, 李启兰¹, 杨占金¹, 杨方源^{*1}, 蒋中英^{*2}

(1.新疆农业大学 数理学院, 新疆 乌鲁木齐 830000;

2.伊犁师范大学 a.网络安全与信息技术学院, b.微纳电传感技术与仿生器械校级重点实验室, 新疆 伊宁 835000)

摘要:木质素基水凝胶是一种新型的吸附材料,具有良好的除重金属离子能力,可以解决生物质附加利用值高值化问题。综述了近年来有关木质素基水凝胶去除废水中重金属离子机制的研究进展。首先介绍了木质素基水凝胶的制备方法和结构特点,之后系统地总结了多种因素对其去除重金属离子吸附能力的影响,例如 pH 值、离子强度、吸附时间、吸附剂用量等。此外,详细讨论了木质素基水凝胶去除废水中重金属离子的机制,例如表面化学吸附、配位作用和离子交换等机制。最后,探讨了木质素基水凝胶在实际应用中的前景和挑战,并指出未来的研究方向。

关键词:木质素基水凝胶;废水;重金属离子;吸附;去除

中图分类号: O6-1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)08-0042-08

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0088

Mechanism Study of Heavy Metal Removal From Water by Lignin-based Hydrogel WANG Ya^{1,2}, ZHU Fei-yu¹, LI Qi-lan¹, YANG Zhan-jin¹, YANG Fang-yuan^{*1}, JIANG Zhong-ying^{*2} (1. College of Mathematics and Science, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830000, China; 2. a. College of Network Information, b. University Key Laboratory of Micronanoelectric Sensing Technology and Biomimetic Devices, Yili Normal University, Yining 835000, China)

Abstract: Lignin-based hydrogel is a new type of adsorbent material with good ability to remove heavy metal ions, which can solve the high value of additional utilization of biomass. The research progress in recent years about the mechanism of lignin-based hydrogel to remove heavy metal ions from wastewater is summarized. Firstly, the preparation method and structural characteristics of lignin-based hydrogels were introduced, followed by a systematic summary of the effects of various factors on their adsorption ability to remove heavy metal ions, such as pH value, ionic strength, adsorption time, and adsorbent dosage. In addition, the mechanism of lignin-based hydrogels for removing heavy metal ions from wastewater, such as surface chemical adsorption, ligand interaction and ion exchange, was discussed in detail. Finally, the prospects and challenges of lignin-based hydrogels in practical applications are discussed, and future research directions are indicated.

Key words: lignin-based hydrogel; wastewater; heavy metal ions; adsorption; removal

随着工业化进程的加快以及生产和人类生活的发展,重金属污染问题已成为环境保护领域的重要问题之一。重金属污染是指由重金属或其他化合物引起的环境污染,具有高毒性、难降解等特点,通过其在生物圈中的迁移和转化,对生态环境和人类健康会造成巨大的危害,尤其在水环境中的影响最为明显^[1]。其中铅、汞、砷、镉、铬这 5 种重金属对人体毒害性通过食物链呈现,是因为它们在人体内很难被代谢且容易累积引发病变,主要影响人们的脏器,其次影响人们的大脑中枢神经等重要器官^[2]。由于重金属较难用常规方法高效处理,因此开发低成本、高效、环保的重金属污染治理技术和手段成为了当前环保领域的研究

热点问题之一。

传统的重金属污染治理技术主要包括化学沉淀^[3,4]、离子交换^[5]、吸附^[6-8]等方法,但这些方法

收稿日期:2024-02-06;网络首发日期:2024-05-17

基金项目:新疆维吾尔自治区自然科学基金资助项目(2022D01B202);新疆水利工程安全水防灾防治重点实验室 2022 开放学科项目(ZDSYS-JS-2022-13)。

作者简介:王雅(1998-),女,新疆阿勒泰人,硕士生,主要研究方向为水凝胶除重金属的性能研究。

通讯作者:杨方源, E-mail: yangfy@xjau.edu.cn; 蒋中英, E-mail: jiangzhying@163.com。

引用本文:王雅,朱飞宇,李启兰,等.木质素基水凝胶的制备及其水中重金属离子去除机制进展[J].化学试剂,2024,46(8):42-49。

存在着诸多缺点,如处理效率低、成本高、对环境的影响大等^[9]。因此,寻找新型高效、成本低廉、环保节能的重金属污染治理材料具有重要的意义。水凝胶是一种在水中溶胀但不溶于水的新型高分子功能材料,由一个或多个单体交联聚合而成的柔软的网状结构聚合物^[10]。水凝胶因制备因素不同,呈现出不同的性能,被广泛用于药物传递、食品工业、生物医学、组织工程、环境污染治理等多种领域。根据合成原料分类,水凝胶可分为天然水凝胶和合成水凝胶^[11]。天然水凝胶主要由胶原蛋白^[12]、明胶^[13]、透明质酸^[14]、壳聚糖^[15]等多糖和合成纤维蛋白水凝胶组成。合成水凝胶是合成亲水性聚合物通过物理或化学作用交联而成的水凝胶,这些合成亲水性聚合物包括聚丙烯酸及其衍生物^[16]、聚乙烯醇^[17]、聚氧乙烯^[18]、聚丙烯酰胺^[19]等。其中,天然水凝胶原料来源广泛、价格低廉,具有特定的优势。因此在资源匮乏、废弃物资源利用率低和环境问题频频发生的今天,利用自然资源制备的高质量的水凝胶,可以有效地提升吸附重金属离子的能力,同时有效治理重金属污染问题^[20]。木质素是存在于植物细胞壁中的天然聚合材料。它占地球有机碳储量的30%,是一种非常重要的可再生资源,具有良好的生物相容性、可降解性和可再生性^[21]。近年来,人们发现将木质素与多羟基化合物制备成的水凝胶具有良好的吸附性和选择性,对高价金属离子具有强亲和力。木质素基水凝胶内部含有的众多官能团使其能够发生多种化学反应,例如配位、加成、聚合等来发挥吸附、粘合、分散等作用,因而它

可用于去除重金属等环境污染物,是一种具有广泛应用前景的生物材料^[22]。

将木质素引入到水凝胶的设计方法中可以制得具有吸附重金属离子功能的新型水凝胶,既可以弥补水凝胶对重金属离子吸附能力弱的缺点,又能解决木质素被浪费的问题。本文综合分析了近年来关于木质素基水凝胶去除重金属的机制研究,阐述了其物理和化学机制,重点探讨了表面化学吸附、配位作用和离子交换等机制的原理和应用。此外,本文还简述了木质素基水凝胶在环境修复领域中实际应用面临的挑战,并对其未来的发展方向进行了展望,以期对相关领域的研究提供参考。

1 木质素基水凝胶的制备及特性

1.1 木质素基水凝胶的制备

木质素基水凝胶具有良好的物理化学性质,例如高比表面积、密集的孔隙结构和多样性的表面官能团,是一种具有良好吸附性能的生物材料。同时,木质素基水凝胶具有良好的生物相容性和可降解性,不会对生态环境造成污染。木质素基水凝胶的制备通常分为两个步骤:首先是木质素的提取,然后是水凝胶的制备。

1.1.1 木质素的提取方法

目前针对木质素的提取,常用的方法如表1所示,包括碱法、酸法和有机溶剂法等。其中,有机溶剂法因其经济、易分离的特点,成为近年来最流行的萃取分离方法,但由于大部分操作过程采用高温高压,也限制了其适用性。

表 1 木质素提取方法的特点
Tab.1 Characteristics of lignin extraction methods

方法	优缺点
有机溶剂法 ^[23] :该方法利用有机溶剂与溶液中的木质素不相溶性,从而形成固体沉淀物,进而采用萃取方法使木质素分离出来。	优点:(1)提取物可回收循环使用,二次污染小;(2)被提取物性能保留率好,便于化学改性。缺点:有机溶剂消耗量大。
超滤法 ^[24] :根据木质素分子在膜上的尺寸大小和形状的不同,通过超滤膜的筛选作用,使得木质素与溶剂分离。	优点:(1)平衡通量所需时间短;(2)回收率高。缺点:提取物易粘附在膜上较难分离。
双水相法 ^[25] :通常利用不同的分子或有机物质与水形成不相溶的相,从而达到分离和提纯的目的。	优点:(1)使用的试剂通常可生物降解,对环境的影响较小,具有一定环保性;(2)较有机溶剂法操作简单。缺点:化学品消耗量大。
酸沉降法 ^[26] :原理是利用混合液在酸溶液中的溶解性差异实现木质素的分离。	优点:提取物纯度高,有利于进一步改性。缺点:(1)消耗大量强酸,成本较高,易造成设备腐蚀等环境污染;(2)需要严格控制酸的浓度以及反应时间。
碱析法 ^[27] :由于木质素待提取物中含典型的多基配位体基团,在碱性条件下可利用与金属离子的螯合作用达到提取目的。	优点:(1)木质素提取效率高;(2)分离过程无有毒有害副产品产生,对环境无二次污染;(3)适用于各种类型的木质素提取。缺点:化学品消耗量大。

1.1.2 木质素基水凝胶的制备方法

如图 1 所示,已被报道的水凝胶制备方法多种多样,而在其实际应用中研究人员多采用接支共聚法^[28]或自由基聚合法^[29]。接支共聚法利用乙二醇、甲醛等原料,通过加热和搅拌过程,制备出水凝胶。而自由基聚合法则涉及将预处理的单体与木质素颗粒混合,再经过加热聚合,制得水凝胶。当前,木质素水凝胶的制备方法主要包括自组装法、溶胶-凝胶法等。其中,自组装法是一种简便、高效的制备方法,通过改变 pH 值、离子强度等条件可以调控凝胶的形貌和性质,以满足木质素基水凝胶在不同领域的应用^[30]。但适用于水中重金属处理的有效制备方法仍相对单一。展望未来,有望研发出更为简便、成本低廉的木质素基水凝胶,这将有力地推动其在重金属去除领域的应用,进一步拓宽木质素基水凝胶在水处理领域的应用范围。

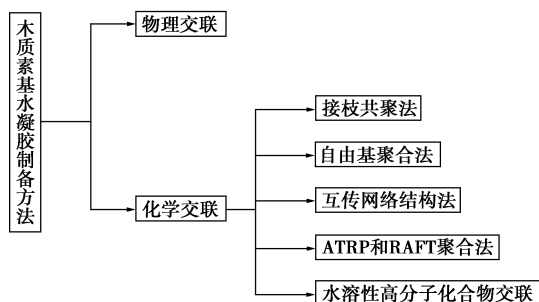


图 1 木质素基水凝胶制备方法

Fig.1 Lignin-based hydrogel preparation method

物理交联主要是通过物理作用(如氢键、静电作用、库仑力、范德华力等)将两种或者两种以上聚合物只是单一物理互相穿插,形成大分子结构的交联方法,但并不影响两者原始分子的性质^[31]。Zhang 等^[32]采用物理交联获得木质素-壳聚糖-pva 复合水凝胶(LCPH)。首先将壳聚糖(CS)溶解于醋酸溶液中,搅拌得到 CS 溶液,随后制备木质素溶液和 PVA 溶液。将上述溶液混合搅拌后铸入模具,经过冷冻制备了一系列 LCPHx 水凝胶。

化学交联主要包括自由基聚合法和接支共聚法等方法。自由基聚合法是一种常用的高分子合成方法,通过自由基引发剂引发聚合反应,使单体分子在自由基的作用下进行链增长,最终形成高分子聚合物^[33]。Wang 等^[34]采用自由基聚合法合成了 SLS-g-P(AA-co-PVP)水凝胶。首先将丙烯酸加入到氢氧化钠溶液中,在冰水浴中搅拌。

待溶液冷却至室温后,将 SLS 溶液加入到丙烯酸混合溶液中,然后依次加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、N,N'-亚甲基二丙烯酰胺(NMBA)和过硫酸铵(APS)搅拌,最后将其密封超声至凝胶形成。反应完成后去除残留的单体、交联剂、引发剂和水,干燥后得到了 SLS-g-P(AA-co-PVP)水凝胶。

接支共聚法合成过程中将亲水性单体通过接枝、酯化等反应引入基体中形成支链共聚物^[35]。冯清华^[36]通过接枝共聚法合成了多孔木质素基水凝胶(PAAm)。首先以乙酸改性木质素为主要基体,通过 H_2O_2 作为引发剂、丙烯酰胺(AM)为聚合单体,并在交联剂(乙二醇二甲基丙烯酸)的作用下,成功交联制备出了多孔木质素基水凝胶(PAAm)。这种以木质素与单体接枝共聚的方法,可以制备出具有高吸附效率的木质素基水凝胶,但该方法耗时长、机械强度较差,不适合大规模制备。

1.2 木质素基水凝胶的性能影响因素

木质素基水凝胶的重金属去除能力受到 pH 值、离子强度、吸附时间、吸附剂用量等多种因素的影响^[37]。其中重要的影响因素是溶液的 pH 值,它会影响水凝胶的表面电荷,进而影响水凝胶对重金属离子的吸附效果。另外溶液中不同离子强度会竞争水凝胶上的吸附位点,所以会表现出对重金属离子吸附效率的差异性。在一定浓度重金属溶液中,随着时间的变化木质素基水凝胶对重金属离子的吸附量逐渐积累,最终趋于平衡^[38]。而对于不同浓度重金属离子的吸附,随着吸附反应的进行,水凝胶表面的吸附位点以及官能团逐渐减少,重金属离子达到吸附平衡的时间变长。在一定水凝胶用量下,若金属离子浓度越高,其传质能力也越强,更容易占据水凝胶的活性位点,因此吸附量会变大。

表 2 木质素基水凝胶的性能影响因素

Tab.2 Factors affecting the performance of lignin-based hydrogels

因素	木质素基水凝胶性能的影响
pH 值	水凝胶的表面电荷
离子强度	反应速率、吸附量、吸附形态
吸附时间	重金属吸附平衡
吸附剂用量	吸附位点、平衡吸附容量
污染物浓度	吸附位点、最大吸附容量

如图 2a、2b 所示,王莹^[39]采用接枝插层法制备的木质素基水凝胶,研究了不同 pH 值溶液下

水凝胶对 Mn^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附效果的影响,结果表明随 pH 值增加, Mn^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附量呈现先增后减的趋势。如图 2c 所示,Wang 等^[40] 采用自由基聚合法制备木质素基水凝胶,在实验中测试了其对不同 pH 溶液中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附性能,结果表明当溶液 pH<3.0 时,溶液中高浓度的 H^+ 与金属阳离子之间具有强静电斥力,又由于 SLCA 水凝胶表面具有大量正电荷,会减弱对金属离子的捕获;当 pH>3.0 时,SLCA 水凝胶表面的负电荷很容易通过静电吸引与重金属离子结合,以达到高效去除的目的。如图 2d 所示,Li 等^[41] 采用自由基聚合法制备了木质素磺酸钠和瓜尔胶复合水凝胶用于去除 Cu^{2+} 和 Co^{2+} ,结果表明当 pH 值低于零电位时,GG/SLS 水凝胶表面带正电荷,具有静电斥力导致吸附能力不足;当 pH 值高于零电位时,随着 H^+ 溶液浓度降低,水凝胶表面的 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团主要以 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{SO}_3^-$ 的形式存在,金属离子和阴离子结合位点增加,吸附容量也随之增加。

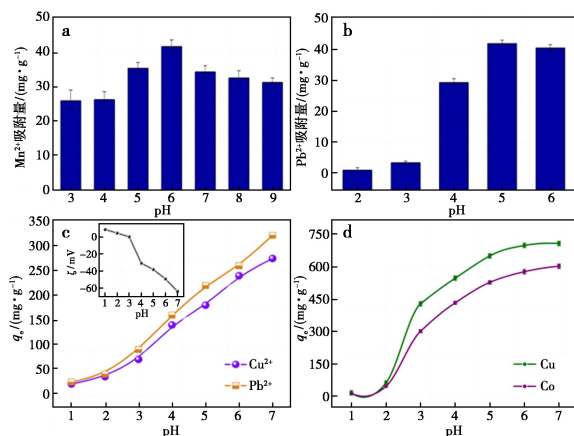


图 2 不同溶液 pH 下木质素基水凝胶对重金属离子吸附能力的影响

Fig.2 Effect of lignin-based hydrogels on the adsorption capacity of heavy metal ions at different solution pHs

以上结果表明,使用不同方法制备木质素基水凝胶用于重金属离子的吸附,在中性条件下对重金属离子都有良好的吸附效率。如图 3 所示,Paola 等^[42] 分析其原因是水凝胶本身所含的官能团在吸附过程中会发生去质子化,产生负电荷并螯合溶液中的重金属离子。当 pH 值较低时,水溶液中的 H^+ 使水凝胶中的官能团发生羧基质子化,从而会限制重金属离子的吸附。相反,pH 值较高时,羧基去质子化,水凝胶表面形成大量负电

荷与重金属离子产生静电吸引力,表现出良好的吸附能力。

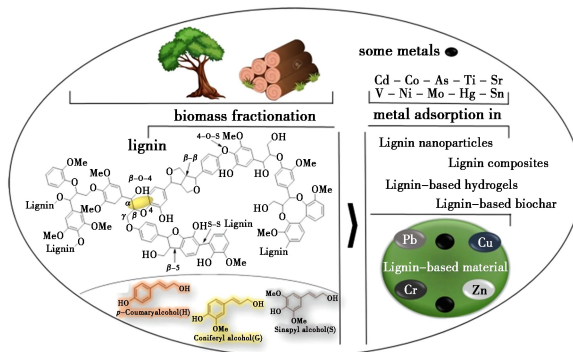


图 3 不同 pH 溶液下木质素基水凝胶对重金属离子吸附过程^[42]

Fig.3 Adsorption process of heavy metal ions on lignin-based hydrogels at different pH solutions^[42]

2 木质素基水凝胶除重金属的机制研究

2.1 物理机制

木质素基水凝胶去除重金属离子的物理机制主要涉及表面化学吸附和配位作用。表面化学吸附是指重金属离子与水凝胶表面的羟基、羧基、氨基等官能团的相互作用。配位作用是指重金属离子与水凝胶表面官能团之间形成配合物,该过程对于 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 重金属离子的去除尤为显著^[43]。

如图 4 所示,Zhang 等^[44] 首次使用多巴胺和海藻酸钠组装了木质素多层微球(LMM)水凝胶,其主要机制为静电引力和表面配合作用吸附重金属离子。由于碱性木质素(AL)的修饰和组装,因此该水凝胶吸附剂具有不同的活性官能团和球形结构,使得其吸附活性位点增加^[45]。这种木质素基水凝胶不仅制备简单,而且还具有高吸附性、多功能性的特点,进一步创造了木质素的实用价值。

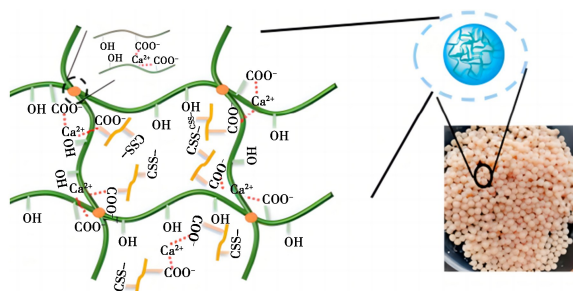


图 4 木质素多层微球(LMM)水凝胶结构示意图^[44]

Fig.4 Schematic structure of lignin multilayer microspheres (LMM) hydrogels^[44]

如图 5 所示,Yuan 等^[46] 合成了一种含纤维

素纳米纤维和碳点 (CD) 的新型荧光木质素基水凝胶,用于木质素的高价值利用和对 Cr^{6+} 的吸附。该水凝胶以木质素和 CCN-CD 构建了三维多孔结构,提供了许多离子转运通道和活性位点,稳定了荧光信号,使得对 Cr^{6+} 吸附效果可视化。

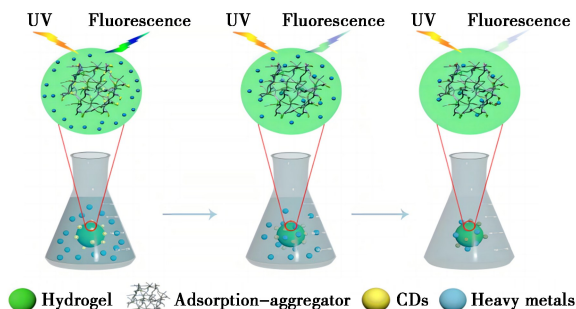


图 5 水凝胶高效吸附和检测铬(VI)的机理^[46]

Fig.5 Mechanism of efficient adsorption and detection of chromium(VI) on hydrogels^[46]

首先,将新型水凝胶样品完全浸入硫酸铜溶液中,水凝胶与铜离子发生反应,使得硫酸铜溶液颜色逐渐变亮。从而使该新型水凝胶可以用于 Cr^{6+} 离子的高效吸附和检测。该方法不仅展现了良好的吸附效果,吸附速度快,对于可视化吸附也提供了便捷,在吸附研究中展现了眼前一亮的想法。

2.2 化学机制

木质素基水凝胶去除重金属离子的化学机制主要包括离子交换和螯合两种机制。离子交换是指重金属离子与其他离子发生交换之后被固定在水凝胶表面的过程^[1]。该机制对于 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等离子的去除尤为重要。螯合是指水凝胶表面官能团与重金属离子发生配合反应,形成具有稳定结构的配合物,从而将重金属离子固定在水凝胶表面^[47]。

Tang 等^[48] 研究合成了一种新型 E-LSAF 吸

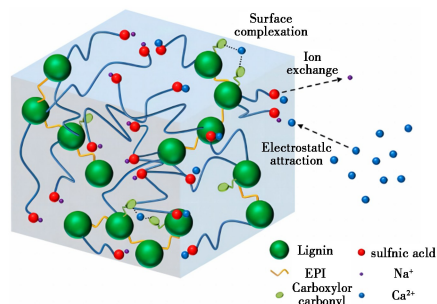


图 6 新型 E-LSAF 吸附剂对 Ca^{2+} 的吸附机理^[48]

Fig.6 Adsorption mechanism of Ca^{2+} by new E-LSAF adsorbent^[48]

附剂,通过将亚硫酸钠磺化丙酮接枝到铝上,并使用 EPI 交联固化去除水中钙离子。如图 6 所示,通过优化合成条件,得到了具有高磺酸基含量的 E-LSAF,其表面光滑平坦,具有较好的亲水性、机械强度、热稳定性和耐酸碱性。E-LSAF 对钙离子的吸附能力可达 45.8 mg/g,符合朗缪尔模型。该树脂具有广泛的应用前景。FT-IR 和 XPS 的测量结果证实了磺基作为离子交换基团成功引入 E-LSAF 基团。

如图 7 所示,Yao 等^[49] 介绍了采用溶液接枝共聚法制备的木质素衍生物 BLPAMA 对 Pb^{2+} 具有较高的吸附能力和选择性。实验结果表明, BLPAMA 对 Pb^{2+} 的吸附具有强烈的 pH 依赖性,吸附过程是自发吸热的,并且吸附等温线用朗缪尔方程拟合较好。通过 FT-IR、XPS 等表征证实了螯合机制的存在。

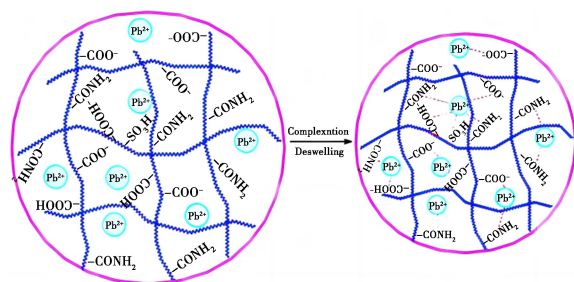


图 7 BLPAMA 吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附机理^[49]

Fig.7 Adsorption mechanism of Pb^{2+} on BLPAMA adsorbent^[49]

2.3 吸附机制假说

2.3.1 化学亲和力相互作用假说

Zhang 等^[22] 实验发现,木质素基水凝胶与重金属之间存在着一定的化学亲和力,这种化学亲和力可能极大影响着吸附剂对金属离子(如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等)的吸附效果。水凝胶吸附剂对不同重金属的吸附作用,通过引入以木质素为原料的氨基、羧基、酯、磺酸基等活性官能团,以及各种复合材料,对重金属离子具有静电吸引、离子交换、配位、氧化还原反应和物理吸附等机理。由于木质素基水凝胶存在多个活性官能团,水凝胶对重金属离子的亲和力也不同,这导致水凝胶具有选择性和对重金属离子的高吸附性。

2.3.2 晶格假说

木质素基吸附剂中可能还存在如硅酸铝盐、硫酸盐等具有晶体结构的成分,因此微晶结构可能对重金属离子的吸附产生影响。如将硅酸铝盐和木质素混合后,通过加热处理形成微晶结构,由

于混合时两种材料的体积存在一定的差异,从而形成孔隙。这些孔隙及孔隙内的生物组分膜可能提供吸附 Cu^{2+} 等金属离子的活性位点^[50]。这可以表明木质素基水凝胶中存在这些硅酸铝盐、硫酸盐时,会对金属离子吸附产生影响。

2.3.3 生物组成成分作用假说

水凝胶结构中还存在如碳水化合物、蛋白质、脂质、木质素、纤维素等生物组成成分,这些组分的存在对水凝胶除重金属可能产生重要影响^[51]。生物组成成分作用假说可以用于解释生物物质废弃物(如木质素、纤维素等)制备的生物吸附剂吸附重金属的机理,通过生物组分与其他分子相互作用的方式,用于去除水中重金属离子,可以提高木质素基水凝胶除重金属的吸附能力。

3 木质素基水凝胶在重金属污染治理中的应用展望

木质素作为自然界中含量第二丰富的可再生资源,具有可降解、增强性、抗氧化性以及生物活性等特点,因此在环境修复领域具有重要的应用价值^[52]。由于木质素制备成的水凝胶保留了木质素的优点,可用于去除废水、土壤和其他受污染环境中的重金属离子^[53]。然而,它们的实际规模化应用还面临着巨大挑战,例如开发可工业化的生产方法对特定重金属离子去除方面,需要更深入的研究以优化其去除重金属离子的效果;同时,木质素基水凝胶的再生和回收问题也亟待解决,以提高其经济性和可持续性。回顾在此之前水凝胶的发展及性能,对未来水凝胶更综合的性能进行了展望。

(1) 提高对重金属离子的吸附及螯合能力。据调查显示木质素基水凝胶对重金属离子目前并未达到完全吸附的能力,因此对于木质素基水凝胶还需进一步改善其螯合能力以增强吸附能力。

(2) 发展复合木质素基水凝胶。通过多种物质复合有机/无机材料组建多维结构,进而提高吸附性能、螯合性能、结构稳定性。

(3) 开发多种绿色环保、操作简单、低成本的木质素基水凝胶制备方法应用于去除废水中重金属离子,替代之前单一、冗杂的制备方法。

(4) 木质素基水凝胶在特定环境条件的应用仍需进一步改善。目前木质素基水凝胶的制备方法均是实验室规模的研究,进一步验证其在工业规模化制备中的可行性,以便在多组分污水中应

用,检测或去除特定有害金属污染物。

4 结论

综上所述,木质素基水凝胶具有良好的生物相容性、环境适应性强、生产成本低等优点。能够满足多种重金属离子的去除,但重金属离子去除是一个复杂的过程,涉及多种物理和化学机制,包括吸附、螯合、沉淀等。在重金属离子去除方面,木质素基水凝胶已被证明具有良好的去除效果,其机理研究也引起了许多研究人员的关注,对于木质素基水凝胶除重金属的关键机制还存在许多争议,但相关的成果已经初步奠定了该领域的基础。木质素基水凝胶以其独特的性质和可调控的结构,不仅在环境污染物的高效去除和资源回收上有巨大潜力,同时也在环境监测领域展现出广阔的应用前景,特别是在开发低成本、高效率、绿色可持续的新型环境传感器方面有着重要的研究价值和发展空间。鉴于木质素基水凝胶兼具可持续性、可再生性和多功能性特点,未来应用的研究方向可以从以下几个方面探索:(1) 木质素基水凝胶大规模工业化生产的可行性;(2) 进一步提高其对多种重金属离子的吸附选择性及饱和吸附容量;(3) 对木质素表面的某些亲水基团进行修饰,通过制备多种功能化木质素基水凝胶探究其吸附重金属的机理,为解决全球水资源重金属污染问题提供更先进的解决方案。

参考文献:

- [1] WANG Z, LUO P, ZHA X, et al. Overview assessment of risk evaluation and treatment technologies for heavy metal pollution of water and soil [J]. *J. Clean. Prod.*, 2022, **379**(2): 134 043.
- [2] MITRA S, CHAKRABORTY A J, TAREQ A M, et al. Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity [J]. *J. King Saud Univ. Sci.*, 2022, **34**(3): 101 865.
- [3] BENALIA M C, YUCEF L, BOUAZIZ M G, et al. Removal of heavy metals from industrial wastewater by chemical precipitation: Mechanisms and sludge characterization [J]. *Arab. J. Sci. Eng.*, 2022, **47**(5): 5 587-5 599.
- [4] 樊小磊, 詹作泰, 高柏, 等. 重金属废水处理技术研究进展 [J]. *中国有色冶金*, 2023, **52**(4): 112-127.
- [5] FU Z J, JIANG S K, CHAO X Y, et al. Removing miscellaneous heavy metals by all-in-one ion exchange-nanofil-

- tration membrane[J]. *Water Res.*, 2022, **222**: 118 888.
- [6] 姚元勇, 何来斌, 张萌, 等. 新型生物质果胶吸附材料的制备及水溶液中铜离子(II)吸附性能研究[J]. *化学试剂*, 2022, **44**(3): 393-400.
- [7] 唐朝春, 王顺藤, 黄从新, 等. 介孔金属有机框架材料吸附水中重金属离子研究进展[J]. *化工进展*, 2022, **41**(6): 3 263-3 278.
- [8] QI G, PAN Z, ZHANG X, et al. Microwave biochar produced with activated carbon catalyst: Characterization and adsorption of heavy metals[J]. *Environ. Res.*, 2023, **216**: 114 732.
- [9] SENANU L D, KRANJAC-BERISAVLJEVIC G, COBINA S J. The use of local materials to remove heavy metals for household-scale drinking water treatment: A review[J]. *Environ. Technol. Innov.*, 2023, **29**: 103 005.
- [10] 王萃萃, 杨伟平, 许戈文. 水凝胶的应用与研究进展[J]. *环球聚氨酯*, 2010, (7): 60-63.
- [11] 崔航, 王思琪, 郭世好, 等. 水凝胶的制备及应用进展[J]. *化工新型材料*, 2021, **49**(S1): 47-51.
- [12] ZHANG X, XU L, WEI S, et al. Stimuli responsive deswelling of radiation synthesized collagen hydrogel in simulated physiological environment[J]. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 2013, **101**(8): 2 191-2 201.
- [13] SAARAI A, SEDLACEK T, KASPARKOVA V, et al. On the characterization of sodium alginate/gelatin-based hydrogels for wound dressing[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **126**(S1): E79-E88.
- [14] SHIN J, LEE J S, LEE C, et al. Tissue adhesive catechol-modified hyaluronic acid hydrogel for effective, minimally invasive cell therapy[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**(25): 3 814-3 824.
- [15] HE M, CHU C C. Dual stimuli responsive glycidyl methacrylate chitosan-quaternary ammonium hybrid hydrogel and its bovine serum albumin release[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **130**(5): 3 736-3 745.
- [16] SINGH T, SINGHAL R. Poly(acrylic acid/acrylamide/sodium humate) superabsorbent hydrogels for metal ion/dye adsorption: Effect of sodium humate concentration[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **125**(2): 1 267-1 283.
- [17] 郑秀君, 江欣悦, 李木子, 等. 改性水滑石/聚乙烯醇复合膜的制备及性能[J]. *化学试剂*, 2022, **44**(1): 65-72.
- [18] FUJIWARA T, KIMURA Y. Macromolecular organization of poly(L-lactide)-block-poly-oxyethylene into bioinspired nano-architectures[J]. *Macromol. Biosci.*, 2002, **2**(1): 11-23.
- [19] TANG Q W, LIN J M, WU J H. The preparation and electrical conductivity of polyacrylamide/graphite conducting hydrogel[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **108**(3): 1 490-1 495.
- [20] ZENAB D, SYED S, RAMA G, et al. Hydrogel-based adsorbent material for the effective removal of heavy metals from wastewater: A comprehensive review[J]. *Gels*, 2022, **8**(5): 263.
- [21] 王宇鹏. 木质素解聚及其结构的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- [22] ZHANG Z, CHEN Y, WANG D, et al. Lignin-based adsorbents for heavy metals[J]. *Ind. Crop. Prod.*, 2023, **193**: 116 119.
- [23] 李长庚, 靳汇奇, 杨晨峰, 等. 木质素绿色有机溶剂分级研究进展[J]. *中国造纸学报*, 2023, **38**(2): 19-27.
- [24] 庞绪富, 姜贵全, 张洪鸣, 等. 精制木质素改性聚氨酯发泡材料[J]. *包装工程*, 2021, **42**(7): 85-90.
- [25] 刘玉新, 李骄阳, 黄吉振, 等. 一种微波辅助双水相分离提取蔗渣半纤维素的方法: CN201 810 907 364.6 [P]. 2021-03-02.
- [26] 徐建, 顾帅令, 杨超华, 等. 一种利用酸沉降和透析从木质素提取液中制备纳米木质素的方法: CN202 011 509 961.7 [P]. 2021-04-13.
- [27] 朱师云. 木质素基固体酸和多孔炭材料的构筑及其应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
- [28] 李鹏辉, 吴彩文, 刘宸, 等. 木质素复合水凝胶性能及应用的研究进展[J]. *生物工程学报*, 2022, **38**(7): 2 489-2 498.
- [29] 界喜乐. 水凝胶复合材料的制备及其对重金属的吸附机制研究[D]. 西安: 西安工业大学, 2022.
- [30] 贾倩倩, 李凤凤, 杨桂花, 等. 木质素基凝胶电极材料的组装及其电化学性能研究[J]. *中国造纸*, 2021, **40**(4): 1-8.
- [31] RAVISHANKA K, VENKATESAN M, DESINGH P R, et al. Biocompatible hydrogels of chitosan-alkali lignin for potential wound healing applications[J]. *Mater. Sci. Eng. C*, 2019, **102**: 447-457.
- [32] ZHANG Y, JIANG M, ZHANG Y, et al. Novel lignin-chitosan-PVA composite hydrogel for wound dressing[J]. *Mater. Sci. Eng. C*, 2019, **104**: 110 002.
- [33] 刘卓状, 韦树霞, 郭先哲, 等. 木质素基水凝胶在水污染治理方面的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2023, **51**(8): 250-256.
- [34] WANG X, ZHOU Z, GUO X, et al. Ultrasonic-assisted synthesis of sodium lignosulfonate-grafted poly(acrylic acid-co-poly(vinyl pyrrolidone)) hydrogel for drug delivery[J]. *RSC Adv.*, 2016, **6**(42): 35 550-35 558.
- [35] RICO-GARCLA D, RUIZ-RUBIO L, PEREZ-ALVAREZ

- L, et al. Lignin-based hydrogels: Synthesis and applications[J]. *Polymers*, 2020, **12**(1): 81.
- [36] 冯清华. 含木质素水凝胶的合成及其性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [37] 李鑫. 生物质基复合水凝胶的制备及其吸附性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2021.
- [38] 张晓玉, 张政, 徐奥, 等. 改性木质素基水凝胶的制备及其对 Cr(VI) 和甲基橙的吸附研究[J]. *化学与生物工程*, 2023, **40**(5): 16-24.
- [39] 王莹. 木质素基水凝胶制备及其吸附重金属研究[D]. 重庆: 重庆工商大学, 2020.
- [40] WANG X H, LI X, PENG L L, et al. Effective removal of heavy metals from water using porous lignin-based adsorbents[J]. *Chemosphere*, 2021, **279**: 130-504.
- [41] LI X, WANG X H, HAN T T, et al. Synthesis of sodium lignosulfonate-guar gum composite hydrogel for the removal of Cu^{2+} and Co^{2+} [J]. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2021, **175**: 459-472.
- [42] PAOLA S, BRYAN B, ESTEFANIA O, et al. Lignin-based adsorbent materials for metal ion removal from wastewater: A review[J]. *Ind. Crop Prod.*, 2021, **167**: 113-510.
- [43] JIAO G J, MA J L, LI Y C, et al. Removed heavy metal ions from wastewater reuse for chemiluminescence: Successive application of lignin-based composite hydrogels[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2021, **421**: 126-722.
- [44] ZHANG Z H, CHEN Y H, WU C J. Dual-modified lignin-assembled multilayer microsphere with excellent Pb[J]. *Polymers*, 2022, **14**(14): 2824.
- [45] 于丁一, 李圆圆, 王晨钰, 等. pH 响应性木质素水凝胶的制备及药物控释[J]. *化工进展*, 2023, **42**(6): 3138-3146.
- [46] YUAN H, PENG J, REN T, et al. Novel fluorescent lignin-based hydrogel with cellulose nanofibers and carbon dots for highly efficient adsorption and detection of Cr(VI)[J]. *Sci. Total Environ.*, 2020, **760**(3): 143-395.
- [47] 蒋明月. 羧甲基纤维素基光响应材料的构建及性能研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2022.
- [48] TANG Q Q, WU H, ZHOU M S, et al. Preparation of a new gel-type lignin-based cationic adsorption resin for efficient removal of Ca^{2+} from aqueous solutions[J]. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2023, **241**: 124-505.
- [49] YAO Q X, XIE J J, LIU J X, et al. Adsorption of lead ions using a modified lignin hydrogel[J]. *J. Polym. Res.*, 2014, **21**(6): 1-16.
- [50] 范峰, 凌凤香, 张会成, 等. 一种 ZSM-5 分子筛及其合成方法; 202210103848.1[P]. 2022-01-28.
- [51] HU L Q, DAI L, LIU R, et al. Lignin-graft-poly(acrylic acid) for enhancement of heavy metal ion biosorption[J]. *J. Mater. Sci.*, 2017, **52**(24): 13689-13699.
- [52] 张丽珠, 王欢, 李琼, 等. 木质素衍生吸附材料及其在废水处理中的应用研究进展[J]. *化工进展*, 2022, **41**(7): 3731-3744.
- [53] 徐婷婷, 古训洪, 高欢力, 等. 木质素基水凝胶材料的设计策略及应用进展[J]. *中国造纸学报*, 2023, **38**(3): 79-88.