

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019051303

刘珊, 赵春朋, 李涛, 等. 改性壳聚糖凝胶球对 Cu(II) 的吸附[J]. 环境化学, 2020, 39(7): 2013-2021.

LIU Shan, ZHAO Chunpeng, LI Tao, et al. Adsorption of Cu(II) by modified chitosan gel ball [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(7): 2013-2021.

## 改性壳聚糖凝胶球对 Cu(II) 的吸附\*

刘珊<sup>1</sup> 赵春朋<sup>1\*\*</sup> 李涛<sup>1,2</sup> 冯婷<sup>1</sup> 刘丹荣<sup>1</sup> 张悦<sup>1</sup> 魏莉<sup>1</sup>

(1. 长安大学水利与环境学院旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室, 西安, 710054;

2. 长江生态环保集团有限公司, 武汉, 430014)

**摘要** 以壳聚糖(CS)为母体负载纳米铁(NFeMs),并在聚乙二醇(PEG)交联作用下制备 CS-NFeMs-PEG 凝胶球,通过间歇批次试验探索该凝胶球在不同条件下对 Cu(II) 吸附效果. CS-NFeMs-PEG 凝胶球的最佳吸附 pH 值为 5.5,吸附平衡时间 20 h,吸附过程更符合拟二级吸附动力学模型;该吸附过程是自发、吸热、熵增过程;吸附等温线拟合得 Cu(II) 的饱和吸附量为 133.4 mg·g<sup>-1</sup>;红外图谱分析表明,CS 成功负载 NFeMs 并与 PEG 交联生成复合物;扫描电镜表征说明,CS-NFeMs-PEG 凝胶球内部呈三维网状结构.经 5 次脱附再生后吸附量保持在 70 mg·g<sup>-1</sup>左右,材料具有较好的循环使用性.

**关键词** CS, 改性, Cu(II), CS-NFeMs-PEG, 吸附.

## Adsorption of Cu(II) by modified chitosan gel ball

LIU Shan<sup>1</sup> ZHAO Chunpeng<sup>1\*\*</sup> LI Tao<sup>1,2</sup> FENG Ting<sup>1</sup>  
LIU Danrong<sup>1</sup> ZHANG Yue<sup>1</sup> WEI Li<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Underground Hydrology and Ecological Effects, Ministry of Education, School of Water and Environment, Chang'an University, Xi'an, 710054, China; 2. Yangtze River Ecological Protection Group Company of Limited Liability, Wuhan, 430014, China)

**Abstract:** CS-NFeMs-PEG gel spheres were prepared by using chitosan (CS) as parent-loaded Fe (NFeMs) and under crosslinking of PEG. By intermittent batch test to explore the gel ball under different conditions of Cu(II) adsorption effect. The optimal adsorption pH of CS-NFeMs-PEG gel spheres was 5.5. The equilibrium time of adsorption was about 20 h and the adsorption process was more consistent with the quasi-second-order dynamic model. The adsorption process was spontaneous, endothermic and entropy increasing. According to the adsorption isotherm fitting, saturated adsorption capacity of Cu(II) was 133.4 mg·g<sup>-1</sup>. Infrared spectrum analysis showed that CS loaded NFeMs and reacted with PEG form complex substance. Scanning electron microscopy analysis showed that CS-PEG-NFeMs had three-dimensional network structure inside. After 5 times of desorption regeneration, the adsorption capacity remained about 70 mg·g<sup>-1</sup> and the material had good recycling property.

**Keywords:** CS, modification, Cu(II), CS-NFeMs-PEG, adsorption.

铜是一种有价值的金属,广泛应用于冶金、轻工及国防工业等领域,这使得铜不可避免的通过大气

2019年5月13日收稿(Received: May 13, 2019).

\* 国家自然科学基金(51778057)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51778057).

\*\* 通讯联系人, Tel: 13299011720, E-mail: 1375480861@qq.com

Corresponding author, Tel: 13299011720, E-mail: 1375480861@qq.com

沉降和污水排放等形式进入水体,水体中的Cu(II)会严重威胁人类健康和生态安全,因而对废水中Cu(II)的处理极其重要.研究显示吸附法在处理重金属废水方面具有成本低、易于固液分离等优势<sup>[1]</sup>.壳聚糖(CS)是一种无毒、可生物降解的生物高分子材料.其大量可与金属离子发生配位和螯合作用的氨基( $-\text{NH}_2$ )和羟基( $-\text{OH}$ ),但原始状态的CS呈粉末状,且特异性吸附能力弱<sup>[2]</sup>.聚乙二醇(PEG)作为一种毒性较小的非离子型表面活性剂常被用作交联剂,PEG与CS交联不仅可引入对金属离子具有较强螯合作用的 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 基团,而且可获得较大孔穴的三维网状结构<sup>[3]</sup>.同时纳米材料因有巨大的比表面积以及独特的小尺寸效应等,使其对污染物具有去除容量大、所需时间短等显著优势,但纳米材料存在易团聚的缺陷.

基于以上分析,本文选用CS为母体,以PEG作为交联剂,并负载具有优异吸附性能潜力的纳米铁(NFeMs),通过包埋法制备NFeMs分散均匀且内部呈三维网状结构的CS-NFeMs-PEG凝胶球,并以Cu(II)为目标去除物进行吸附实验.

## 1 材料和方法(Materials and methods)

### 1.1 实验试剂

壳聚糖[( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$ ) $_n$ ,分子量70—80万,脱乙酰度 $\geq 90.0\%$ ]购自上海蓝季科技发展有限公司,聚乙二醇、氯化亚铁、六水合氯化铁、碱式碳酸镁、二水合氯化铜、冰乙酸、盐酸和氢氧化钠均为市售分析纯;实验用水为蒸馏水.

### 1.2 实验仪器

磁力搅拌器(MPLR-702);水浴恒温振荡器(HZS-H);电子天平(BSA224S);电热恒温干燥箱(WHL-25A);真空抽滤机(AP-019);紫外可见分光光度计(TU-1810);pH计(PHB-4型);标准检验筛(100目,孔径0.15 mm);傅里叶红外光谱仪(WQF-510A);真空冷冻干燥仪(EYELAFDU-2100);扫描电子显微镜(SU-8020).

### 1.3 NFeMs的制备

称取 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 1.2:1.8:1.5$ <sup>[4]</sup>(摩尔比).将 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 充分溶解于100 mL蒸馏水中,磁力搅拌30 min后加入 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,继续搅拌使体系充分反应.将产生的固体抽滤、洗涤、烘干、碾磨过检验筛,得到共沉淀法制备的NFeMs.

### 1.4 CS-NFeMs-PEG凝胶球的制备

称取3 g CS溶解于100 mL稀盐酸(体积分数1%)溶液中,磁力搅拌3 h,得到CS溶胶;将1 g NFeMs缓慢分次加入到CS溶胶中,继续搅拌使其均匀分散于整个体系;再称取3 g PEG加入上述CS-NFeMs体系内,待交联完全后得到CS-NFeMs-PEG溶胶.

将上一步制得的溶胶转移至尖嘴滴定管(0.9—1.2 mm),滴至200 mL、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 匀速搅拌的NaOH溶液中,滴定完成,制得CS-NFeMs-PEG凝胶球(2.8—3.0 mm),陈化3 h后取出并用蒸馏水将凝胶球洗涤至中性备用.该凝胶球制备过程操作简便,制备过程毋需高温高压,有益于工业化生产使用.具体流程如图1.

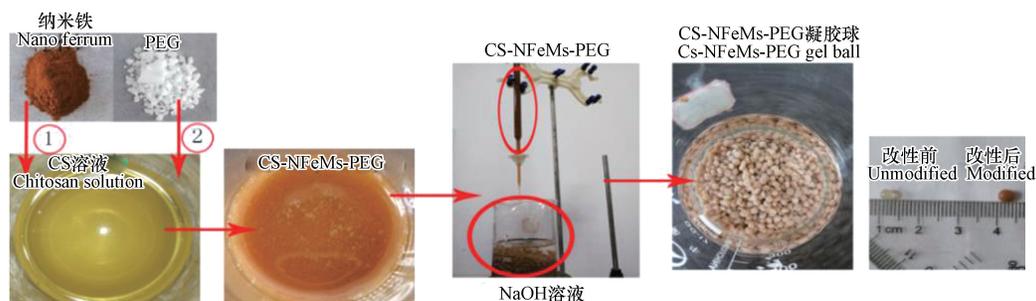


图1 CS-NFeMs-PEG凝胶球的制备流程

Fig.1 Preparation process of CS-NFeMs-PEG gel balls

## 1.5 吸附实验

取 CS-NFeMs-PEG 凝胶球 100 颗(对应干重约为 0.144 g),投加到装有 200 mL、 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  Cu(II) 溶液的锥形瓶中,在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=5.5$ 、 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下恒温水浴振荡 24 h,静置 30 min 后取上清液采用 2,9-二甲基-1,10-菲啉分光光度法测定 Cu(II) [5].

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 红外图谱分析

为更深入分析改性壳聚糖对 Cu(II) 吸附机理,本研究采用 KBr 压片法,测定 CS 和 CS-NFeMs-PEG 吸附 Cu(II) 前后的 FTIR 图谱.图 2 为红外图谱.

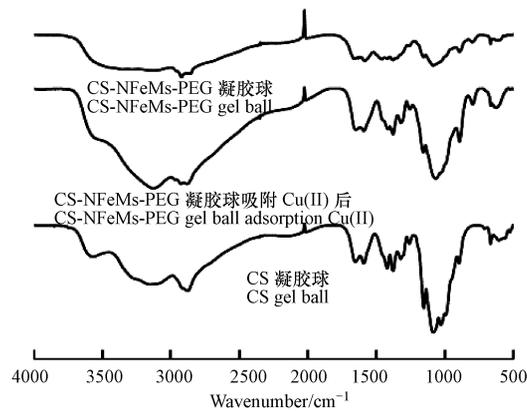


图 2 CS 凝胶球和 CS-NFeMs-PEG 凝胶球吸附 Cu(II) 前后的 FTIR 图谱

Fig.2 FTIR spectra of CS and CS-NFeMs-PEG gel ball before and after Cu(II) adsorption

CS 上的  $1030 \text{ cm}^{-1}$  为一级  $\text{C}_6\text{—OH}$  伸缩振动,  $1080 \text{ cm}^{-1}$  为二级  $\text{C}_3\text{—OH}$  伸缩振动;  $1323$ 、 $1599$ 、 $1640 \text{ cm}^{-1}$  分别对应  $\text{—CN}$ 、 $\text{—NH}_2$ 、 $\text{C=O}$  伸缩振动,  $1381 \text{ cm}^{-1}$  处为酰胺 III 谱带(N—H 面内弯曲振动)的变形振动峰.改性后,  $1080 \text{ cm}^{-1}$  附近的宽峰为 O—H 和 N—H 的伸缩振动吸收峰重叠而成的多重吸收峰,在  $565 \text{ cm}^{-1}$  附近观察到新峰,归属为 Fe—O 振动峰,表明 NFeMs 成功包埋到 CS 中;  $2878 \text{ cm}^{-1}$  附近糖残基振动上甲基或亚甲基的 C—H 伸缩振动吸收峰分裂为两个小峰,  $1142 \text{ cm}^{-1}$  附近是聚乙二醇的  $\text{—C—O—C—}$  的收缩振动吸收峰,证明 PEG 与 CS 成功交联,以上说明 CS、PEG 和 NFeMs 反应生成复合物.吸附 Cu(II) 后,  $565 \text{ cm}^{-1}$  附近 Fe—O 振动峰明显减弱,说明消耗了 Fe—O 键,  $1381 \text{ cm}^{-1}$  处的酰胺 III 谱带(N—H 面内弯曲振动)的变形振动消失,一级  $\text{C}_6\text{—OH}$ 、二级  $\text{C}_3\text{—OH}$  和  $\text{—CN}$  的伸缩振动峰消失,证实 CS-NFeMs-PEG 的  $\text{—NH}_2$ 、 $\text{—OH}$  和  $\text{—C—O—C—}$  等均为参与吸附过程的主要吸附位点.反应机理实质上是 CS-NFeMs-PEG 凝胶球上的  $\text{—NH}_2$  和  $\text{—OH}$  等活性基团通过与具有空轨道的 Cu(II) 形成配位共价键,利用共用电子力与 Cu(II) 发生有效络合反应,进而生成稳定络合物而被固定 [6-9].

### 2.2 SEM 表征

对 CS/CS-NFeMs-PEG 凝胶球冷冻干燥后进行扫描电镜,表征后所得图谱如图 3 所示.依次分别为 CS 和 CS-NFeMs-PEG 凝胶球在 5000、20000 和 50000 放大倍数下的表面形貌图.

由图 3 看出,CS 凝胶球在不同倍镜下的形态均为片状,表面光滑且致密,未观察到孔隙结构,比表面积相对较小;同观 CS-NFeMs-PEG 凝胶球扫描电镜形貌图发现,CS-NFeMs-PEG 凝胶球内部结构较蓬松且孔道比较丰富,同时表面粗糙度显著增加,随着扫描倍数的增加,可明显观察到内部呈现较大孔穴的三维网状结构,这可能是由于 PEG 与 CS 发生离子交联作用所致,这种结构有利于 Cu(II) 扩散到 CS-NFeMs-PEG 凝胶球内部,从而既加快吸附速率又提高吸附量 [10].

### 2.3 CS/CS-NFeMs-PEG 凝胶球吸附量对比

分别取  $0.144 \text{ g}$  CS、CS-NFeMs-PEG 凝胶球,投加到装有  $200 \text{ mL}$ 、 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  Cu(II) 溶液的锥形瓶中,在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=5.5$ 、 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下恒温水浴振荡 24 h,每隔 4 h 取上清液测量 Cu(II),结果如图 4

所示.由图 4 可知,同等实验条件下 CS-NFeMs-PEG 凝胶球对 Cu(II) 的吸附量显著高于 CS 凝胶球,可能是因为 NFeMs 被均匀的包裹在 CS 溶胶内,NFeMs 巨大的比表面积被充分利用,Cu(II) 与 NFeMs 上大量的表面羟基充分接触生成配合物;另外 PEG 与 CS 交联使凝胶球内部呈现较大孔径的三维网状结构,增强该凝胶球的物理吸附机能,而且引入了大量能与 Cu(II) 发生强烈螯合作用的—C—O—C—基团.

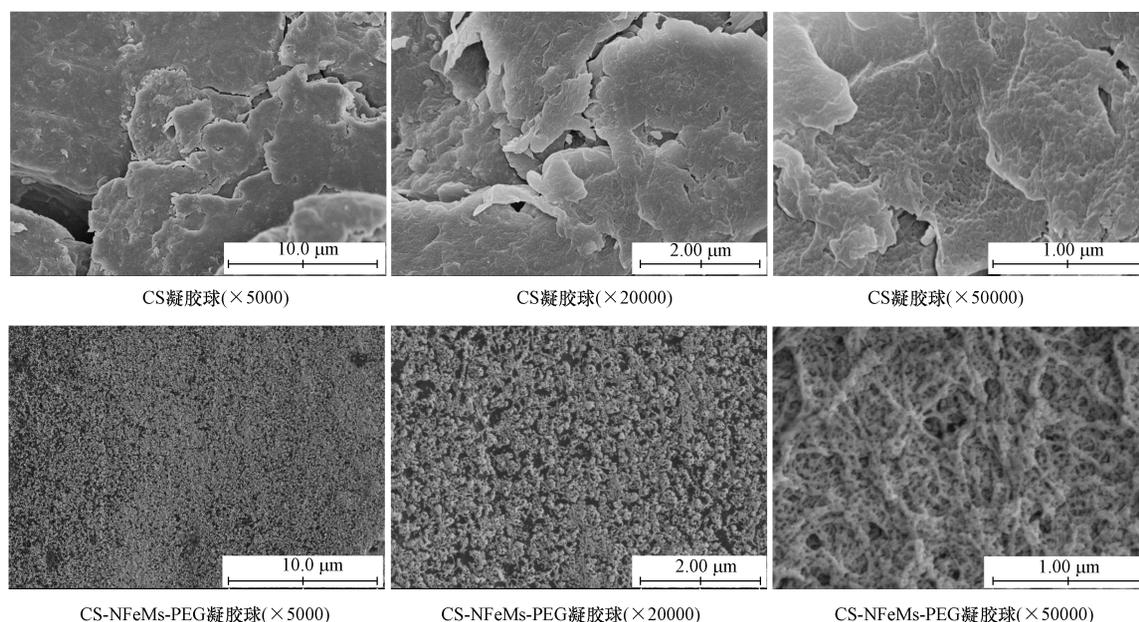


图 3 CS/CS-NFeMs-PEG 凝胶球的扫描电镜形貌图

Fig.3 Scanning electron microscopic morphology of CS gel ball and CS-NFeMs-PEG gel ball

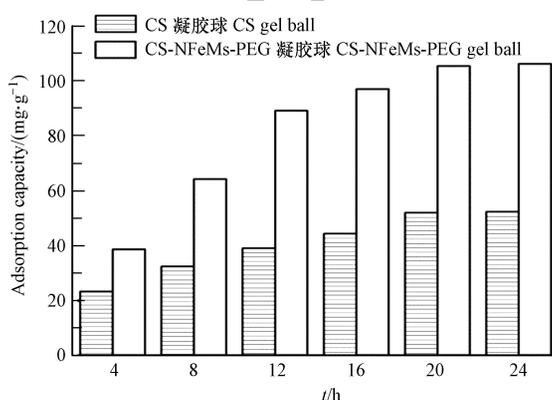


图 4 CS 和 CS-NFeMs-PEG 凝胶球吸附量对比

Fig.4 Adsorption capacity comparison of CS and CS-NFeMs-PEG gel balls

#### 2.4 CS-NFeMs-PEG 凝胶球投加量对 Cu(II) 吸附效果的影响

分别取 0.072、0.108、0.144、0.180、0.216 g 凝胶球投加到装有 200 mL 的 50 mg·L<sup>-1</sup> 和 100 mg·L<sup>-1</sup> Cu(II) 溶液的锥形瓶中,在 25 °C、pH=5.5、150 r·min<sup>-1</sup> 条件下恒温水浴振荡 24 h.结果如图 5 所示,Cu(II) 的吸附量随着吸附剂投加量的增多而增加,主要原因是随着吸附剂投加量的增加,吸附位点(—NH<sub>2</sub>、—OH 和 —C—O—C—)增多,因此吸附效果显著增强.另需说明的是,凝胶球投加量在 0.144—0.216 g 范围内,吸附量仅有轻微的增加,考虑经济性,后面实验所用凝胶球投加量定为 0.144 g.

#### 2.5 溶液 pH 对 Cu(II) 吸附的影响

分别取 0.144 g 的 CS/CS-NFeMs-PEG 凝胶球,投加到 200 mL、100 mg·L<sup>-1</sup> 的 Cu(II) 溶液中.当 pH>5.5 时,Cu(II) 在溶液中有明显的析出现象,会对实验结果造成影响,故本文不做研究<sup>[11]</sup>.依次调节溶液

的 pH=3.5、4、4.5、5、5.5, 在 25 ℃, 150 r·min<sup>-1</sup> 条件下恒温水浴振荡 24 h, 测定上清液中 Cu(II) 的含量, 结果如图 6 所示, CS/CS-NFeMs-PEG 凝胶球的吸附量均随着 pH 的升高而增加, 主要原因是 pH 较低的情况下, 大量 H<sup>+</sup> 和 Cu(II) 竞争吸附位点, 而且 CS 链节上的 C<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> 易质子化形成 C<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, 与 Cu(II) 产生静电斥力导致凝胶球吸附容量低; 随着 pH 的增加, H<sup>+</sup> 浓度下降, CS 分子中 -NH<sub>2</sub> 游离出来, 凝胶球与 Cu(II) 的配位能力增强<sup>[12]</sup>. 同时发现 pH=5.5 时 CS/CS-NFeMs-PEG 凝胶球的吸附量均达到最大, 分别为 46.23 mg·g<sup>-1</sup> 和 101.39 mg·g<sup>-1</sup>, 故本研究选用最佳 pH 值为 5.5. 同实验条件下 CS-NFeMs-PEG 凝胶球的吸附性能优于 CS 凝胶球, 再次印证 2.3 所述.

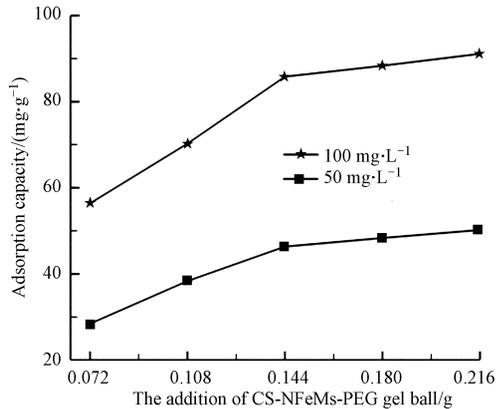


图 5 CS-NFeMs-PEG 凝胶球投加量对吸附的影响

Fig.5 Effect of CS-NFeMs-PEG gel balls dosage on adsorption

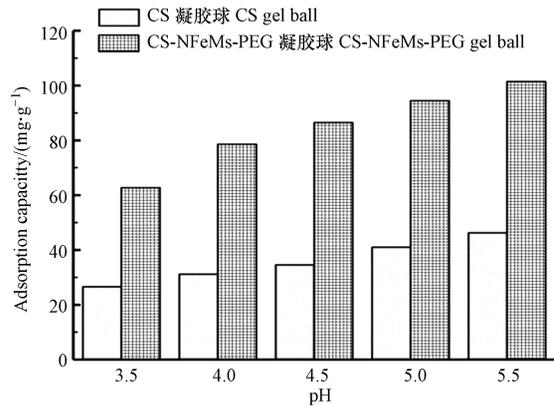


图 6 CS 和 CS-NFeMs-PEG 凝胶球在不同 pH 下对 Cu(II) 的吸附量

Fig.6 Adsorption of Cu(II) by CS and CS-NFeMs-PEG gel ball at different pH value

## 2.6 吸附动力学

取两份 0.144 g 的 CS-NFeMs-PEG 凝胶球, 投加到 200 mL 的 50 mg·L<sup>-1</sup> 和 100 mg·L<sup>-1</sup> Cu(II) 的锥形瓶中, 在 25 ℃、pH=5.5、150 r·min<sup>-1</sup> 条件下恒温水浴振荡 24 h, 吸附效果如图 7 所示, 吸附量随着 Cu(II) 初始浓度的增加而增加, 可能是增加吸附质浓度会增强传质推动力, 能克服溶质从液相到固相的传质阻力, 增加吸附剂和吸附质的碰撞机会; 在吸附初始阶段, 吸附量上升较快, 这可能是此阶段两相之间吸附质含量差较大, 吸附过程以表面扩散为主, 随着吸附的进行, Cu(II) 主要向内部扩散, 阻力加大, 因此吸附速率下降, 最终 20 h 左右达到吸附平衡.

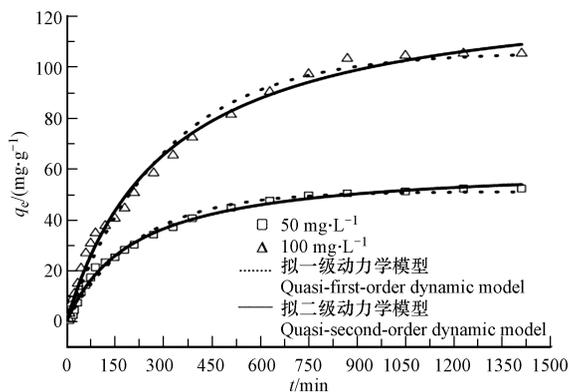


图 7 CS-NFeMs-PEG 凝胶球吸附动力学模型拟合

Fig.7 Kinetics model fitting results for CS-NFeMs-PEG gel balls

应用拟一级动力学(式 1)、拟二级动力学(式 2)和颗粒内扩散模型(式 3)对吸附过程进行拟合:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2)$$

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (3)$$

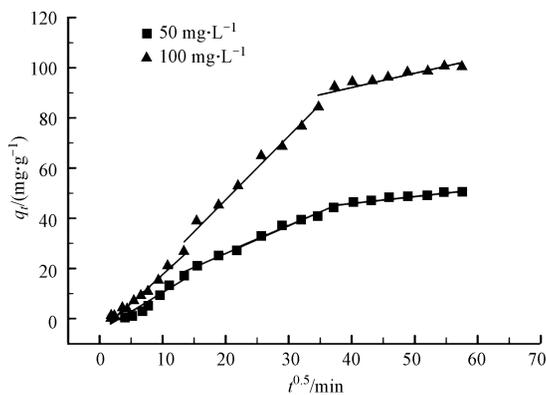
式中,  $q_t$  为  $t$  时刻吸附剂的吸附容量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $q_e$  为吸附平衡时吸附剂的吸附容量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $t$  为吸附时间 ( $\text{min}$ );  $k_1$  为拟一级速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  为拟二级速率常数 [ $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ ];  $k_p$  为颗粒内扩散速率常数 [ $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})^{-1}$ ];  $C$  为与边界层有关的常数 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ); 相关参数见表 1, 由表 1 可知  $\text{Cu}(\text{II})$  浓度在  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  条件下, 拟二级动力学的  $R^2$  均大于拟一级动力学, 但两者  $R^2$  接近, 说明 CS-NFeMs-PEG 凝胶球对  $\text{Cu}(\text{II})$  的吸附过程以共价配位键作用下的化学吸附为主, 同时兼具物理吸附.

表 1 吸附动力学相关参数

Table 1 Kinetics parameter for  $\text{Cu}(\text{II})$  adsorption onto CS-NFeMs-PEG gel balls

模型 Model	参数 Parameter	Cu(II) 初始浓度 The initial concentration of Cu(II) / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	
		50	100
一级动力学模型	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	45.15	105.96
	$k_1 (\times 10^{-5}) / \text{min}^{-1}$	4.53	3.28
	$R^2$	0.9926	0.9894
二级动力学模型	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	61.96	132.9
	$k_2 (\times 10^{-5}) / [\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	7.702	2.439
	$R^2$	0.9949	0.9937
颗粒内扩散模型	$k_p / [\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})^{-1}]$	3.909	1.077
	$C / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	1.104	4.881
	$R^2$	0.989	0.955

图 8 为  $q_t$  对  $t^{0.5}$  的颗粒内扩散模型拟合三段线形图. 在制备凝胶球的过程中有 PEG 的加入, 它对 CS 交联可获得较大孔径的三维网状结构, 可能有孔道扩散现象, 会对  $\text{Cu}(\text{II})$  的吸附速率和吸附量有较大影响. 因此利用颗粒内扩散模型对实验数据进一步拟合, 来研究凝胶球孔道是否为影响吸附速率的要素. 图中第二段直线未过原点, 且  $R^2 = 0.955 > 0.95$ , 所以颗粒内扩散不是限制吸附速率的唯一要素<sup>[13]</sup>.

图 8  $\text{Cu}(\text{II})$  吸附过程的颗粒内扩散模型拟合Fig.8  $\text{Cu}(\text{II})$  adsorption process of fitting results by intra-particle diffusion model

## 2.7 温度对吸附实验的影响

取  $0.144 \text{ g}$  的 CS-NFeMs-PEG 凝胶球投加到  $200 \text{ mL}$ 、 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Cu}(\text{II})$  溶液的锥形瓶中, 在  $25$ 、 $35$ 、 $45$ 、 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5.5$ 、 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下恒温水浴振荡  $20 \text{ h}$ , 吸附完成后测定上清液的  $\text{Cu}(\text{II})$  浓度.

通过吸附热力学方程, 进一步从机理方面探讨温度对吸附过程的影响, 见式(4)、(5)和(6):

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (4)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

式中,  $q_e$  代表平衡吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $C_e$  代表吸附质平衡浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $\Delta G$  表示吉布斯自由能变 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $R$  表示理想气体常数, 值为  $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ;  $T$  表示热力学温度 (K);  $K_c$  表示不同温度下的平衡常数 ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $\Delta H$  表示焓变 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $\Delta S$  表示熵变 [ $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ]; 参数详见表 2. 由表 2 可知, 在 298.15—328.15 K 范围内, 平衡吸附量随着温度的升高而升高,  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta H = 7.466 > 0$  说明吸附反应是自发进行的吸热过程, 在一定温度范围内, 升高温度有助于吸附的进行;  $\Delta S = 0.0353 > 0$ , 说明凝胶球吸附 Cu(II) 达到吸附平衡时体系的自由度上升, 属于熵增过程, 以上说明 CS-NFeMs-PEG 凝胶球对 Cu(II) 有较强的吸附作用力<sup>[14]</sup>.

表 2 CS-NFeMs-PEG 凝胶球吸附 Cu(II) 热力学参数表

Table 2 Thermodynamic parameter of Cu(II) adsorption by CS-NFeMs-PEG gel balls

$T/\text{K}$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$\ln K_c$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/[\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$	$R^2$
298.15	100.4	1.217	-3.017			
308.15	104.4	1.354	-3.470	7.466	0.0353	0.986
318.15	106.3	1.426	-3.772			
328.15	108.3	1.501	-4.093			

## 2.8 Cu(II) 初始浓度对吸附过程的影响

分别配制 200 mL 初始浓度为 50、100、200、300、400、500  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 Cu(II) 溶液, 在 25  $^{\circ}\text{C}$ 、pH=5.5、150  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下恒温水浴振荡 20 h, 吸附完成后测定上清液中 Cu(II) 浓度。

由图 9 可知, Cu(II) 的初始浓度在 50—200  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内, 凝胶球的吸附量与 Cu(II) 初始浓度几乎呈线性关系, 可能是随着 Cu(II) 初始浓度的增加, 凝胶球与 Cu(II) 的有效碰撞增强; 200—400  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内, 吸附速率有所减缓, 可能是随着 Cu(II) 初始浓度的增加, 有效碰撞逐渐趋于平衡, 这是因为吸附剂的活性位点数量是一定的, 部分驱动力来自溶液和吸附表面重金属浓度差, 低浓度时吸附位点充足, 驱动力较大, 但较高浓度时, 凝胶球吸附位点趋于饱和, 浓度差变低<sup>[15]</sup>. 400—500  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内, 吸附速率趋于稳定, 在 500  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时吸附量达到最大为 124.2  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

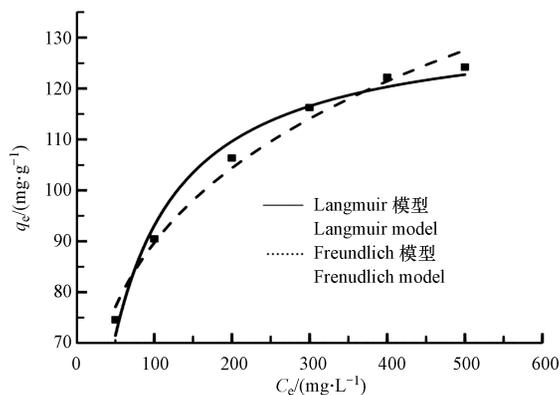


图 9 CS-NFeMs-PEG 凝胶球吸附 Cu(II) 的吸附等温线

Fig.9 Adsorption isotherm of Cu(II) onto CS-NFeMs-PEG gel balls

为阐述 CS-NFeMs-PEG 凝胶球对 Cu(II) 的相互作用, 对实验数据分别进行 Langmuir (式 7) 和 Freundlich (式 8) 等温吸附模型拟合。

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

$$q_e = k_F \sqrt[n]{C_e} \quad (8)$$

式中,  $q_e$  表示平衡吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $q_m$  表示单层饱和吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $k_L$  表示 Langmuir 吸附等温常数 ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ );  $C_e$  表示吸附质的平衡浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $k_F$  表示 Freundlich 吸附等温常数 ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ );  $n$  用来评价

吸附亲和力.表3为Langmuir和Freundlich等温吸附模型非线性拟合所得参数.

表3 CS-NFeMs-PEG 凝胶球吸附Cu(II)的Langmuir和Freundlich等温模型相关参数

Table 3 The isotherm parameters for Cu(II) adsorption onto CS-NFeMs-PEG gel balls

重金属 Heavy metal	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_L(\times 10^{-2})/$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$R^2$	$k_F/$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$1/n$	$R^2$
Cu(II)	133.4	2.309	0.979	32.8	4.577	0.982

由表3可知Langmuir模型拟合的 $R^2$ 小于Freundlich模型拟合的 $R^2$ ,表明Freundlich更能较好地描述吸附过程,对Cu(II)的吸附以多层吸附为主;但发现两者 $R^2$ 差距不大,说明吸附过程兼具多层吸附和单层吸附.此外实验数据拟合最大饱和吸附量为 $133.4\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,优于大部分文献报道的改性壳聚糖吸附剂的饱和吸附量,详见表4.

表4 不同壳聚糖改性材料对Cu(II)的吸附量

Table 4 Comparison of adsorption capacity for Cu(II) onto different CS-based adsorbents

吸附剂 Adsorbent	吸附量 Adsorptive capacity/ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	参考文献 Reference documentation
天然沸石负载壳聚糖	39.1	[16]
铁酸锰/壳聚糖	60.60	[17]
交联壳聚糖磁性微球	48.3	[18]
CTS-IA-AA 聚合物	124	[19]
环氧氯丙烷交联壳聚糖	81.75	[20]
苯甲醛修饰环氧氯丙烷交联壳聚糖聚合物	99.93	[20]
CS-NFeMs-PEG 凝胶球	133.4	本研究

## 2.9 CS-NFeMs-PEG 凝胶球的脱附和循环利用

在实际的工程应用中要求费用和处理效果都能达到最佳,而吸附剂的回收再利用可以在很大程度上降低成本.NFeMs作为金属基吸附材料强化了CS-NFeMs-PEG凝胶球的内部骨架结构,呈现出较强的机械强度,克服了CS凝胶球易破碎的缺陷,同时球状的吸附剂易于从溶液中分离收集,因此考虑将凝胶球进行脱附循环利用.

本实验将吸附饱和的 $0.144\text{ g}$ 凝胶球从吸附溶液中滤出,选用1%的稀HCl对CS-NFeMs-PEG凝胶球脱附24h,脱附之后的CS-NFeMs-PEG凝胶球用蒸馏水清洗干净,而后进行再吸附实验,如此循环5次.CS-NFeMs-PEG凝胶球的循环使用性能如图10所示.

再生CS-NFeMs-PEG凝胶球的吸附量较首次使用降低,可能因为当使用1%的HCl溶液洗脱凝胶球时,少量存在吸附剂内部的Cu(II)难以被洗脱,同时随着洗脱次数的增加凝胶球有小部分溶解流失.但经5次脱附后,脱附率仍保持在72%以上,吸附量保持在 $70\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,且此时该凝胶球仍保持优良的机械性能,说明该吸附剂在一定的脱附次数内仍保持较好的耐久性和循环利用性.

## 3 结论(Conclusion)

(1)采用包埋法制得CS-NFeMs-PEG凝胶球,以CS凝胶球为对照组,在同条件下进行吸附实验.实验结果显示CS-NFeMs-PEG凝胶球的吸附量是CS凝胶

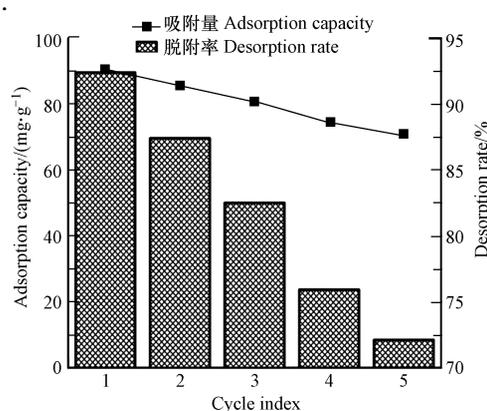


图10 CS-NFeMs-PEG 凝胶球吸附Cu(II)后材料脱附对比

Fig.10 CS-NFeMs-PEG gel balls adsorption Cu(II) after stripping contrast material

球的 2 倍左右。

(2) 研究 CS-NFeMs-PEG 凝胶球对 Cu(II) 的吸附性能,并探讨 pH、吸附时间、温度和 Cu(II) 初始浓度等因素对吸附 Cu(II) 效果的影响,得出最佳吸附 pH 值为 5.5,吸附平衡时间为 20 h 左右;通过对吸附热力学进行探讨,可知 CS-NFeMs-PEG 凝胶球对 Cu(II) 的吸附是自发的吸热熵增过程;动力学模型拟合得知 Cu(II) 的吸附过程兼具化学吸附和物理吸附;通过 Langmuir 和 Freundlich 等温模型拟合,说明凝胶球对 Cu(II) 的吸附同时存在单层吸附和多层吸附。

(3) 对 CS-NFeMs-PEG 凝胶球的脱附和循环使用研究,CS-NFeMs-PEG 凝胶球显现良好的再生和重复利用性,脱附 5 次后脱附率仍能保持 72% 以上,吸附量在  $70 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  左右,具有重要的实际意义。

### 参考文献 (References)

- [1] HUSSAIN A, MAITRA J, KHAN K A. Development of biochar and chitosan blend for heavy metals uptake from synthetic and industrial wastewater[J]. Applied Water Science, 2017, 7(8):4525-4537.
- [2] KLIMMEK S, STAN H J, WILKE A, et al. Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel, and zinc by algae[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(21):4283-4288.
- [3] 刘强,孟范平,姚瑞华,等.添加剂聚乙二醇对壳聚糖超滤膜结构和性能的影响[J].膜科学与技术,2010,30(1):24-29.  
LIU Q, MEN F P, YAO R H, et al. Effects of polyethylene glycol as additive on the performance of ultrafiltration membrane fabricated by chitosan[J]. Membrane Science and Technology, 2010, 30(1):24-29 (in Chinese).
- [4] DAI J, YAN H, YANG H, et al. Simple method for preparation of chitosan/poly(acrylic acid) blending hydrogel beads and adsorption of copper(II) from aqueous solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 165(1):240-249.
- [5] 田薪成,刘珊,冯婷,等.SDS 改性壳聚糖对 Cu(II) 的吸附研究[J].应用化工,2019,48(1):10-13,17.  
TIAN X C, LIU S, FENG T, et al. The study of SDS modify chitosan to Cu(II) adsorption[J]. Application of Chemical, 2019, 48(1):10-13,17 (in Chinese).
- [6] 余宙. 改性壳聚糖对地下水重金属吸附性能研究[D].上海:上海交通大学,2010.  
YU Z. Adsorption characteristics of heavy metal in groundwater adsorbed by modified chitosan [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2010 (in Chinese).
- [7] 薛娟琴,党龙涛,刘瑶,等.铅负载交联壳聚糖树脂的制备及硫酸根吸附性能[J].环境化学,2014,33(9):1553-1557.  
XUE J Q, DANG L T, LIU Y, et al. Preparation of zirconium supported crosslinked chitosan resin and its sulfate adsorption properties[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(9):1553-1557 (in Chinese).
- [8] 王阳. 新型磁性纳米吸附材料的制备及其对重金属汞离子选择性吸附的研究[D].兰州:兰州大学,2014.  
WANG Y. Preparation of the novel magnetic nano-adsorbents and its highly selective adsorption properties for Hg(II) in aqueous phase [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2014 (in Chinese).
- [9] BEQQU M M, ARRUDA E J, VIEIRA R S, et al. Adsorption of Cu(II) on porous chitosan membranes functionalized with histidine[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 240(1):227-235.
- [10] 吴亚琪,徐畅,赵越,等.硅酸钙-壳聚糖聚合物制备及其对重金属废水的吸附特性[J].环境化学,2016,35(3):562-567.  
WU Y Q, XU C, ZHAO Y, et al. Preparation of calcium silicate - chitosan polymer and its adsorption properties to heavy metal wastewater [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(3):562-567 (in Chinese).
- [11] GRITSCH L, LOVELL C, GOLDMANN W H, et al. Fabrication and characterization of copper(II)-chitosan complexes as antibiotic-free antibacterial biomaterial[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 179(95):370-378.
- [12] XIAO M, HU J. Cellulose/chitosan composites prepared in ethylene diamine/potassium thiocyanate for adsorption of heavy metal ion[J]. Cellulose, 2017, 24(6):2545-2557.
- [13] 张艺钟,刘珊,刘志文,等.壳聚糖凝胶球对 Cu(II) 和 Cr(VI) 吸附行为的对比[J].化工进展,2017,36(2):712-719.  
ZHANG Y Z, LIU S, LIU Z W, et al. Comparison for Cu(II) and Cr(VI) adsorption behavior onto chitosan hydrogel beads[J]. Chemical Progress, 2017, 36(2):712-719 (in Chinese).
- [14] WANG G, XIN Y, UYAMA H. Facile fabrication of mesoporous poly(ethylene-co-vinyl alcohol)/chitosan blend monoliths [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 132:345-350.
- [15] WANG Y, LI B, ZHOU Y, et al. Chitosan-induced synthesis of magnetite nanoparticles via iron ions assembly[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 19(9):1256-1261.
- [16] 李增新,梁强,段春生,等.天然沸石负载壳聚糖去除废水中铜离子的研究[J].非金属矿,2007,30(1):57-59.  
LI Z X, LIANG Q, DUAN C S, et al. Treatment of copper(II) in wastewater by natural zeolite-chitosan compound adsorbent[J]. Non-metallic Mineral, 2007, 30(1):57-59 (in Chinese).
- [17] 崔万里. 铁酸锰/壳聚糖的制备及其对重金属的吸附性能研究[D].济南:山东建筑大学,2018.  
CUI W L. Research on the preparation of manganese ferrite/chitosan and its adsorption properties of heavy metal [D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2018 (in Chinese).
- [18] 韩德艳,蒋霞,谢长生.交联壳聚糖磁性微球的制备及其对金属离子的吸附性能[J].环境化学,2006,25(6):748-751.  
HAN D Y, JIANG X, XIE C S. Preparation and adsorption property for metal ion of crosslinked chitosan magnetic micro spheres [J]. Environmental Chemistry, 2006, 25(6):748-751 (in Chinese).
- [19] 季银利. CTS-IA-AA 聚合物的合成及性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2014.  
JI Y L. Research on the synthesis and the performance of CTS-IA-AA [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2014 (in Chinese).
- [20] LIU D, CHENG W, YU J X, et al. Synthesis of carboxyl-introduced chitosan with C2 amine groups protected and its use in copper(II) removal[J]. Water Science and Technology, 2017, 76(7):2095-2105.