

文章编号:2095-0411(2016)06-0078-08

## 甲壳素/蒙脱石复合微球的制备 及对二价铜离子吸附的研究

杨建红,丁园园,孙晓君,刘王辉,陈骏刚  
(常州大学 环境与安全工程学院,江苏 常州 213164)

**摘要:**甲壳素在质量分数为 8% NaOH/4% CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 中冻融后和蒙脱石(MMT)共混成功制备了甲壳素/蒙脱石(CT/MMT)微球,采用 FT-IR、XRD、SEM 和 TEM 表征了其结构和形貌。CT/MMT 微球被用来研究去除水中 Cu<sup>2+</sup>。结果表明甲壳素/蒙脱石(CT/MMT)微球显示出优异的吸附水中 Cu<sup>2+</sup> 的能力。在 5mg/L 的 Cu<sup>2+</sup> 溶液中,其吸附量可达 19mg/g。微球对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附随 MMT 的量和 pH 的增加而增加。此外,溶液中盐离子类型也影响微球的吸附能力。对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附过程,CT/MMT 微球符合伪二级动力学方程及 Freundlich 吸附等温线。其吸附机理可能包括多种相互作用如静电吸引、金属螯合和离子交换。CT/MMT 微球对重金属离子的吸附具有较好的选择性,其对不同重金属离子的吸附量由大到小的顺序为 Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>。

**关键词:**甲壳素;蒙脱石;复合微球;吸附;二价铜离子

中图分类号:X 52

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.06.015

## Preparation and Cu<sup>2+</sup> Ion Adsorption Studies of Chitin/Montmorillonite Composite Microspheres

YANG Jianhong, DING Yuanyuan, SUN Xiaojun, LIU Wanghui, CHEN Jungang  
(School of Environment and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Chitin/montmorillonite (CT/MMT) composite microspheres were prepared by blending MMT and chitin solution obtained via a freezing/thawing method in 8% NaOH/4% CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> aqueous solution, and then by coagulating with 10% HCl. Their structure and morphology were characterized by FT-IR, XRD, SEM and TEM techniques. These microspheres were studied for the removal of Cu<sup>2+</sup> ions from the aqueous solution. The results showed that the composite microspheres exhibited efficient removal of Cu<sup>2+</sup> ions from aqueous solution. Their adsorption capacity could reach about 19mg/g in 5mg/L of Cu<sup>2+</sup> aqueous solution. The adsorption amount of Cu<sup>2+</sup> ion on the composite microspheres increased with the increase of MMT amount and pH. In addition, the type of salt ions in aqueous solution was an important influence factor, too. The adsorption process was well explained with the pseudo-second-order kinetic equation and Freundlich adsorption isotherms. The major mechanism of the adsorption could be described as multi-interactions including electrostatic attraction, and metal chelation and ionic exchange. Adsorption of heavy metal ions by the CT/MMT microspheres had a good selectivity. The amount of different heavy metal ions adsorbed onto the composite microspheres was in the order of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> from high

收稿日期:2016-06-07。

基金项目:常州市科技支撑计划(社会发展)(CE20125036)。

作者简介:杨建红(1970—),男,江苏武进人,博士,副教授,主要从事环境功能材料研究。

to low.

**Key words:** chitin; montorillonite; composite microspheres; adsorption;  $\text{Cu}^{2+}$

重金属水污染已成为当今世界面临的严重问题之一。重金属在水中不能被分解,还会与水中的一些有机物或无机物作用生成毒性更大的物质<sup>[1]</sup>。铜作为一种污染重金属已在多种食物中被发现,而且任何涉及使用铜材料的过程也都会引起食物或水的污染。人体摄入过量的铜会引起中毒。铜也能在体内富集。当吸收铜的量超过人体需要的100~150倍时会引起坏死性肝炎、溶血性贫血等疾病。水中 $\text{Cu}^{2+}$ 的去除方法有多种,包括化学沉淀、氧化还原、电解、蒸发浓缩、离子交换和膜分离等<sup>[2]</sup>,但这些方法存在投资大、运行成本高、操作管理麻烦及会产生二次污染的缺点,而吸附法因其材料便宜易得,操作方便,去除效果好而一直是去除痕量重金属研究领域的热点<sup>[3]</sup>。

近年来,采用天然来源的生物吸附剂来处理重金属污染水已越来越受关注。甲壳素(CT)是一种由N-乙酰-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖以 $\beta$ -1,4糖苷键连接而成的多糖<sup>[4-5]</sup>。一般认为,甲壳素脱去乙酰基得到的壳聚糖因其含有更多的氨基而具有更好的吸附效果<sup>[4]</sup>。然而,一些研究已经发现对重金属离子如 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ 等的吸附,甲壳素比壳聚糖更好,且在自然界中,虾和蟹等生物中也仅含有甲壳素,因此研究甲壳素对重金属的吸附更为重要。但是由于甲壳素不溶于水和大多数有机溶剂,导致其研究相对较少。随着一种在 $\text{NaOH}/\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 水溶液中冻融甲壳素的绿色技术被发展<sup>[6-8]</sup>,制备各种结构的甲壳素材料逐渐成为了可能。

甲壳素和其他材料复合可以优势集成,从而提高其综合性能。Tang等<sup>[9]</sup>制备了甲壳素/纤维素复合膜,由于其微孔结构、大的比表面积以及和金属离子的亲和力而显示高效的重金属去除能力。Sun等<sup>[10]</sup>将甲壳素溶于离子液体中制备得到壳聚糖(甲壳素)/纤维素复合吸附剂,其对金属离子也具有很好的吸附效果。蒙脱石(MMT)在自然界含量丰富,其层状结构使其具有良好的吸附性能<sup>[11]</sup>,而MMT改性和复合后去除重金属离子的效果则更好<sup>[12-15]</sup>。王琼等<sup>[12]</sup>利用 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 和有机阳离子改性MMT后离子交换速率增加。李虎杰<sup>[13]</sup>指出改性得到的铝赭交联膨润土对模拟废水中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 有很好的吸附效果,吸附容量可由原始的0.038mg/g提高到2.213mg/g。王毅等<sup>[14]</sup>制备了硫代蒙脱

石,当吸附达到饱和时,每克硫代蒙脱石能够吸附70mg的铅离子以及65mg的汞离子,但对锌离子吸附效果不好。Chen等<sup>[15]</sup>研究了制备了壳聚糖/蒙脱石磁性微球并研究了其对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除,结果表明 $\text{CT}/\text{MMT}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附量大于单独的壳聚糖和MMT,其最适pH为2,且吸附量随着温度的升高而增大。然而迄今为止关于甲壳素和MMT复合材料的制备及其去除水中重金属离子的研究尚未有报道。本文将甲壳素悬浮在质量分数为8% $\text{NaOH}/4\%\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 水溶液中经冻融后和蒙脱石共混制备了一种新型的 $\text{CT}/\text{MMT}$ 复合微球,研究了微球对水中 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附,考察了 $\text{CT}/\text{MMT}$ 质量比,pH,微球投加量及盐离子类型对吸附的影响,并探讨了复合微球的吸附动力学行为。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器

SHB-III型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);THZ-C型恒温摇床(太仓市实验设备厂);novAA300型原子吸收分光光度计(analytikjena公司);Avatar370型傅立叶变换红外光谱仪(美国热电尼高力仪器公司);D/max 2500 PC型X-光衍射仪(日本理学公司);SUPRA55型场发射扫描电镜(德国蔡司公司);LGJ-12型冷冻干燥机(北京博医实验仪器有限公司);LGJ-12型高分辨透射电子显微镜(日本电子株式会社)。

### 1.2 实验试剂

甲壳素(乙酰度为0.95),浙江澳兴生物科技有限公司;钙基蒙脱石,内蒙古天宇化工有限公司;尿素,氢氧化钠,盐酸,硝酸等,上海国药集团化学试剂有限公司。

### 1.3 CT微球和CT/MMT微球的制备

根据文献方法<sup>[6]</sup>,将甲壳素悬浮于8% $\text{NaOH}/4\%\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的水溶液中,于 $-20^\circ\text{C}$ 冷冻12h,然后搅拌,重复冷冻及搅拌,直至甲壳素完全溶解,经真空脱泡后制得2%的甲壳素溶液。将此溶液逐滴滴入10% $\text{HCl}$ 中,制得CT微球。此外,在甲壳素溶液中按 $\text{CT}/\text{MMT}$ 质量比(1:0.2,1:0.3,1:0.4,1

:0.5,1:0.8,1:1)加入 MMT 后采用同样方法制得 CT/MMT 复合微球。微球用去离子水冲洗至中性后备用。

### 1.4 表 征

微球经冷冻干燥后用扫描电镜观察其表面地貌;样品的 XRD 图谱在 40kV/100mA 的电压电流下测定,Cu K $\alpha$  射线源,扫描范围 2~80°;微球经环氧树脂包埋及切片后测其透射电镜图谱;微球以及 MMT 粉末样品经 KBr 压片后测红外光谱,分辨率为 4cm<sup>-1</sup>。

### 1.5 对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附研究

定量微球被加入 100mL 的重金属离子溶液(5mg/L)中,于恒温摇床(20℃,100r/min)中振荡后取样,采用火焰原子吸收分光光度计测定溶液中重金属离子的浓度,根据吸附前后离子浓度的变化计算出吸附量和吸附率。

微球吸附重金属的吸附量:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

微球吸附重金属的吸附率:

$$S = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:C<sub>0</sub>,C<sub>e</sub>分别是吸附前后重金属离子溶液的质量浓度,mg/L;m 是微球投加量(干重),g;V 是溶液的体积,L;q<sub>e</sub> 是微球吸附量,mg/g;S 是微球吸附率,%。

通过改变 CT/MMT 质量比,pH,微球投加量及盐离子类型研究了吸附剂的吸附能力,也研究了吸附剂对金属离子 Cu<sup>2+</sup>,Pb<sup>2+</sup>,Ni<sup>2+</sup> 的选择性。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 吸附剂的表征

#### 2.1.1 SEM 及 TEM 分析

图 1 为吸附前 CT 微球和 CT/MMT 微球的 SEM 图。与 CT 微球相比,CT/MMT 复合微球表面更为粗糙,而且复合微球表面也分布着较多大小不均的孔洞,其平均孔径大约为 0.3 $\mu$ m。图 2 为 CT/MMT 复合微球的 TEM 图。从图中可以清楚的看出 MMT 均匀分散在甲壳素中。从 2(a)图中也可以看出复合微球中 MMT 的层间距大约 1.5~2nm 左右。

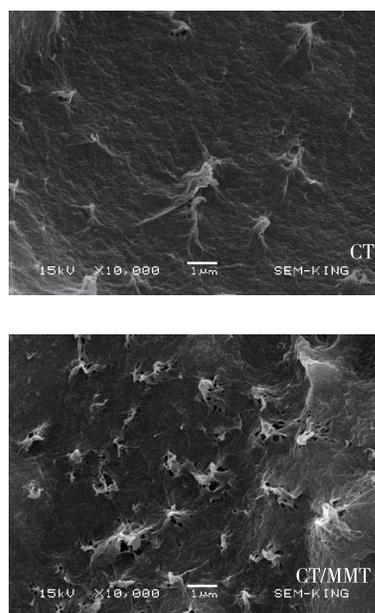


图 1 CT 微球和 CT/MMT 微球(m(CT)/m(MMT)=1:0.5)的 SEM 图

Fig.1 SEM images of CT and CT/MMT (m(CT)/m(MMT)=1:0.5 microspheres

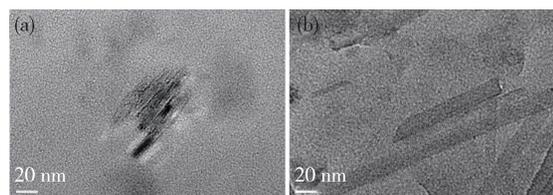


图 2 CT/MMT 微球的 TEM 图

Fig.2 TEM images of CT/MMT microspheres

#### 2.1.2 XRD 分析

图 3 为吸附前后 CT/MMT 微球、吸附后 CT 微球和 MMT 的 XRD 图。图中 CT 微球在 2 $\theta$  为 9.2°,12.6°和 19.3°有强的特征衍射峰,表明其为  $\beta$ -甲壳素<sup>[6]</sup>。 $\beta$ -甲壳素的分子排列松散,分子间作用力较弱。对于 CT/MMT 微球,这 3 个衍射峰强度都明显减弱,且在 2 $\theta$ =9.2°处尤为明显,这些表明其结晶度较低。吸附前 CT/MMT 微球在 2 $\theta$ =6.9°处出现一新的衍射峰,和 MMT 在 2 $\theta$ =5.7°的特征衍射峰(001)相比,其 2 $\theta$  增大且峰强度明显增强,这是由于 Na<sup>+</sup> 置换了原始 MMT 层间中的 Ca<sup>2+</sup>,使得 CT/MMT 微球中 MMT 的层间距变小<sup>[16]</sup>,由 1.555nm 减小到了 1.288nm 的缘故。CT/MMT 微球在吸附 Cu<sup>2+</sup> 后,其特征衍射峰(001)位移至 2 $\theta$ =6.3°,其对应的层间距为 1.398nm,这表明 Cu<sup>2+</sup> 与 MMT 中的 Na<sup>+</sup> 发生了交换,Cu<sup>2+</sup> 插入了 MMT 的层间。

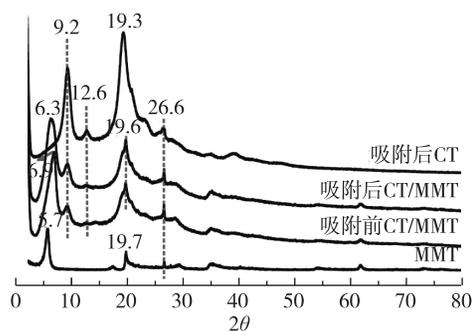


图 3 吸附前后 CT/MMT 微球、吸附后 CT 微球 (( $m$ (CT)/ $m$ (MMT)=1:0.5)和 MMT 的 XRD 图

Fig.3 XRD images of CT/MMT microspheres before adsorption and after adsorption, CT microspheres after adsorption ( $m$ (CT)/ $m$ (MMT) = 1 : 0.5) and MMT

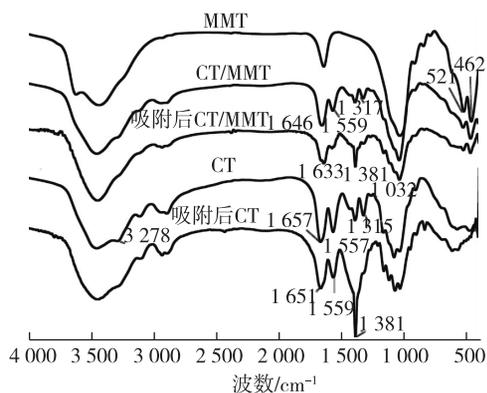


图 4 MMT、CT/MMT 微球、铜吸附后的 CT/MMT 微球、CT 微球及铜吸附后的 CT 微球的 FT-IR 图

Fig.4 FT-TR spectra of MMT, CT/MMT microsphere, copper sorbed CT/MMT microsphere, CT microsphere and copper sorbed CT microsphere

### 2.1.3 FT-IR 分析

图 4 为 MMT、吸附前后 CT 微球和 CT/MMT 复合微球的红外光谱图。521 $\text{cm}^{-1}$ 、461 $\text{cm}^{-1}$  分别为 MMT 上的 Si—O—Si 伸缩振动峰和 Al—O—Si 弯曲振动峰<sup>[17]</sup>。3 278 $\text{cm}^{-1}$  是 N—H 伸缩振动峰。1 646 $\text{cm}^{-1}$ 、1 559 $\text{cm}^{-1}$ 、1 317 $\text{cm}^{-1}$  分别为甲壳素的酰胺 I、II 和 III 带吸收峰<sup>[18]</sup>。CT/MMT 复合微球吸附  $\text{Cu}^{2+}$  后,N—H 伸缩振动峰,酰胺 I、II 和 III 谱带吸收强度变弱,1 381 $\text{cm}^{-1}$  是 C—N 伸缩振动吸收峰也显著增强,同时在 1 633 $\text{cm}^{-1}$  出现了甲壳素和金属离子间形成配合物的特征吸收峰<sup>[19]</sup>。这表明  $\text{Cu}^{2+}$  与乙酰氨基和氨基上的 N 以及羟基上的 O 发生了配位螯合<sup>[20, 21]</sup>。此外,CT/MMT 复合微球吸附  $\text{Cu}^{2+}$  后呈明显的蓝色,这与 Muzzarelli<sup>[24]</sup> 提出的甲壳素和金属离子螯合作用特点相吻合。而 CT 微球吸附  $\text{Cu}^{2+}$  后,酰胺 I、II 和 III 带吸收强度变化较小,1 633 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰没有出现,但 1 381 $\text{cm}^{-1}$  处的 C—N 伸缩振动吸收峰则变得十分强,这说明 CT 微球和  $\text{Cu}^{2+}$  发生了配位作用。同时 CT 吸附  $\text{Cu}^{2+}$  后并未呈明显的蓝色。这表明 CT 微球和 CT/MMT 复合微球与  $\text{Cu}^{2+}$  可能发生了不同的配位作用。CT 微球由于其结晶度较大,限制了一些基团如乙酰基和  $\text{Cu}^{2+}$  的配位,而复合微球则结晶度较小,可能大部分的乙酰基参与了  $\text{Cu}^{2+}$  的配位,同时 MMT 中的部分羟基也可能参与了配位。

## 2.2 微球的吸附行为研究

### 2.2.1 CT/MMT 复合微球比例的影响

图 5 显示了  $\text{pH}=5$  时,在质量浓度为 5 $\text{mg/L}$

的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中反应 4h 达到吸附平衡后,不同 CT/MMT 质量比对复合微球吸附水中  $\text{Cu}^{2+}$  的影响。图 5 中 CT 微球的吸附量为 18.22 $\text{mg/g}$ ,随着 MMT 用量的增加,吸附量逐渐升高。当比例达到 1:0.5 时,吸附量达到 19.35 $\text{mg/g}$ 。此后随 MMT 增加吸附量增加减缓,在 1:1.0 时吸附量为 19.57 $\text{mg/g}$ 。这些材料吸附  $\text{Cu}^{2+}$  比文献中纳米羟基磷灰石/甲壳素(或壳聚糖)复合材料的 5.4 $\text{mg/g}$  的吸附量要高得多<sup>[22]</sup>,表明采用冻融制备可获得更好的甲壳素吸附材料。此外,加入 MMT 对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附是有利的,在质量比为 1:0.5 时吸附量趋于稳定。以下研究均选择 CT/MMT 质量比为 1:0.5 制备的微球。

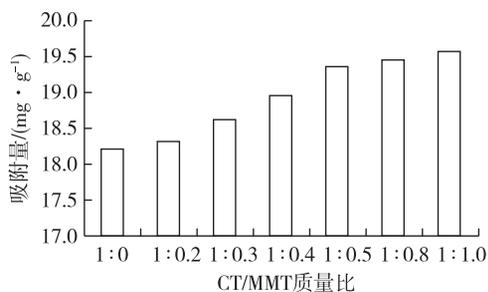


图 5 不同 CT/MMT 质量比对微球吸附量的影响  
Fig.5 The effect of different CT/MMT mass ratio on the adsorption capacity of microspheres

### 2.2.2 pH 对 CT/MMT 微球吸附量的影响

图 6 为 CT 微球和 CT/MMT 微球(干重为 24 $\text{mg}$ )处理质量浓度为 5 $\text{mg/L}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液 4h 时, $\text{pH}$  对水中  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的影响。从图 6 中可以看出在

pH=2~3 的时候,2 种微球对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量较低,随着 pH 的增加,吸附量逐渐升高并在 pH=5 时趋于平缓,这是因为较低 pH 时,水中存在大量  $\text{H}^+$ ,它一方面会和重金属离子竞争微球表面的结合位点,另一方面会使复合物中 MMT 表面的  $\text{Al-O-H}$  和甲壳素的一  $\text{NH}_2$  质子化,从而与金属离子之间产生静电斥力,进而抑制重金属离子的吸附<sup>[23]</sup>,而较高的  $\text{H}^+$  浓度,也抑制了  $\text{Cu}^{2+}$  和 MMT 层间  $\text{Na}^+$  的交换。随着 pH 升高, $\text{H}^+$  的浓度减小,MMT 表面自由的  $\text{Al-O-H}$  和甲壳素的自由一  $\text{NH}_2$  增多,这有利于  $\text{Cu}^{2+}$  和微球基团之间的配位作用以及 MMT 层间  $\text{Na}^+$  的交换,因而微球对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量增加。

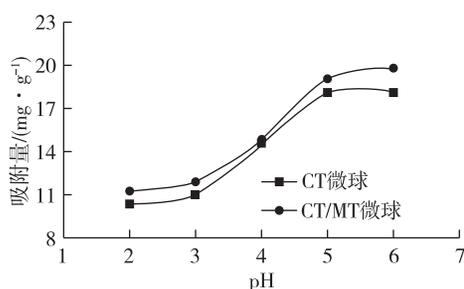


图6 pH对CT微球和CT/MMT微球吸附量的影响

Fig.6 The effect of pH on adsorption amount of CT microspheres and CT/MMT microspheres

### 2.2.3 微球投加量的影响

图7为pH=5时,在质量浓度为5mg/L的 $\text{Cu}^{2+}$ 溶液中反应4h时,微球投加量(干重)对水中 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附的影响。从图7中可以看出,投加量对CT微球和CT/MMT微球吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 的影响趋势相同。随着微球投加量的增加,对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附率迅速增加,随后逐渐减慢,而吸附量则呈相反趋势。这可能是因为初始阶段 $\text{Cu}^{2+}$ 主要与微球的乙酰氨基和羟基发生螯合反应,并且会和CT/MMT微球中的MMT发生离子交换,吸附速率快,但由于微球表面的活性位点是一定的,且随着金属离子浓度的降低,微球吸附过程的推动力减小,吸附速率减慢,直至吸附达到平衡,因此,虽然提高微球的投加量可以提高 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附率,但吸附量却迅速降低。综合吸附率,吸附量和实际吸附效果来看,最佳微球的投加量为24mg干的微球。

### 2.2.4 盐离子的影响

- 1) 阴离子( $\text{NO}_3^-$ )相同,阳离子( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )不同  
用  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  分别配制

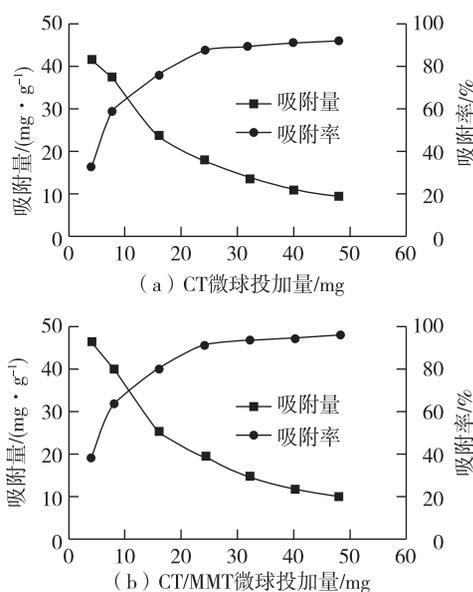


图7 CT微球和CT/MMT微球的投加量对吸附率和吸附量的影响

Fig.7 The effect of the dosage of CT microspheres and CT / MMT microspheres on the adsorption rate and adsorption amount

100mL 含有不同浓度(0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2mmol/L)  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的 5mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液,考察了外加阳离子处理 4h 对 CT 微球和 CT/MMT 微球吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响。图 8(a) 和 8(b) 表明,当阴离子都是  $\text{NO}_3^-$  时,外加  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  3 种阳离子对两种微球吸附  $\text{Cu}^{2+}$  有一定的影响,且影响的大小顺序为  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ 。虽然碱金属和碱土金属离子不会与甲壳素螯合而产生竞争吸附<sup>[24]</sup>,但由于体系离子强度增加,干扰了 CT/MMT 微球与  $\text{Cu}^{2+}$  之间的离子交换,导致平衡吸附量下降,且由于  $\text{Ca}^{2+}$  价态高,所以对其影响最大<sup>[11,25]</sup>。离子交换主要受 MMT 的影响,MMT 中金属离子与水中金属离子的交换反应原理可简单表示为<sup>[14]</sup>:



式中: $M$  为 MMT; $X^+$  为 MMT 层间阳离子; $Y^+$  为水体或环境中的阳离子。

- 2) 阳离子( $\text{Na}^+$ )相同,阴离子( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ )不同

用  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaCl}$  分别配制 100mL 含有不同浓度(0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12mmol/L)  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  的 5mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液,考察了外加阴离子处理 4h 对 CT 微球和 CT/MMT 微球吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响。图 8(c) 和 8(d) 表明当阳离子

是  $\text{Na}^+$ ,外加  $\text{NO}_3^-$  对 CT/MMT 微球吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响不大,但  $\text{CO}_3^{2-}$  显示一定的促进作用,这是由于在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  碱性溶液中生成了  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀<sup>[25]</sup>。外加  $\text{Cl}^-$  对吸附有一定的抑制作用,这主要是  $\text{Cl}^-$

与  $\text{Cu}^{2+}$  的配位会和甲壳素与  $\text{Cu}^{2+}$  的螯合产生竞争<sup>[24]</sup>,同时也与生成的配离子  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  带负电荷,影响了与 MMT 层间  $\text{Na}^+$  的交换有关。

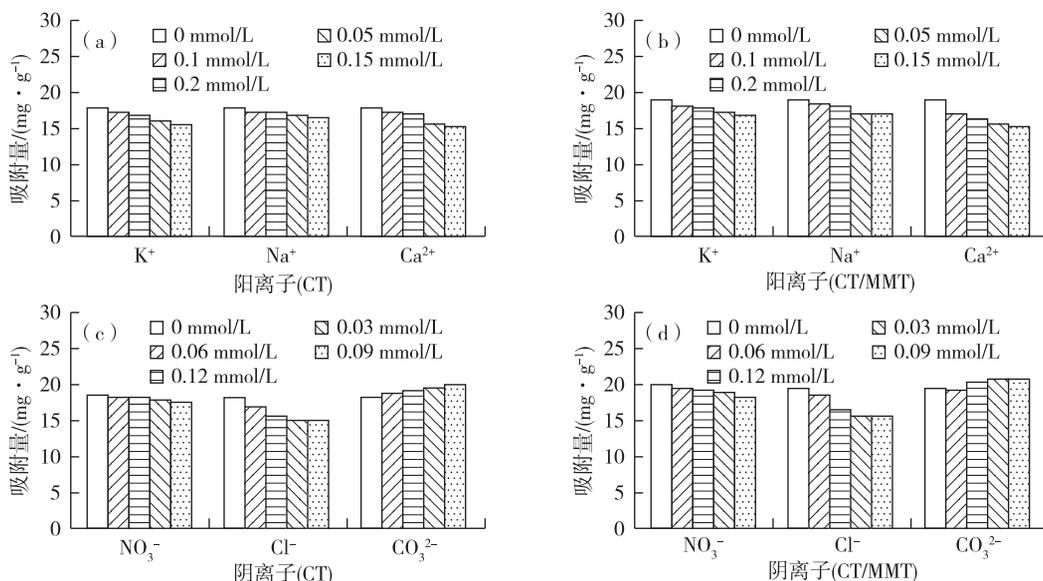


图 8 盐离子对 CT 微球和 CT/MMT 微球吸附量的影响

Fig.8 The effect of salt ions on adsorption amount of CT microspheres and CT/MMT microspheres

### 2.3 吸附动力学

图 9 为  $\text{pH}=5$  时,在 2 组质量浓度为  $5\text{mg/L}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中分别加入 CT 和 CT/MMT 微球(干重为  $24\text{mg}$ )后,吸附时间对吸附量的影响。在前  $60\text{min}$  内 CT 微球对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附速率较快,并迅速达到平衡,而 CT/MMT 微球吸附速率却比较慢,需要  $240\text{min}$  才达到吸附平衡。这可能源于  $\text{Cu}^{2+}$  与甲壳素配位较快,与 MMT 层间  $\text{Na}^+$  的交换较慢。

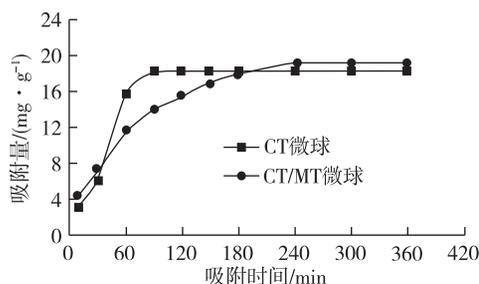


图 9 反应时间对吸附量的影响

Fig.9 The effect of reaction time on adsorption capacity

实验数据通过伪一级和伪二级动力学方程来描述和预测吸附剂与吸附质的行为<sup>[26]</sup>。

伪一级动力学方程为:

$$\ln(q_1 - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

伪二级动力学方程为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_2} + \frac{1}{k_2 q_2^2} \quad (5)$$

式中: $q_t$  为  $t$  时刻的吸附量,  $\text{mg/g}$ ;  $t$  是吸附时间,  $\text{min}$ ;  $q_1, q_2$  分别为伪一级和伪二级的平衡吸附量,  $\text{mg/g}$ ;  $k_1, k_2$  分别为伪一级和伪二级速率方程的吸附速率常数。这 2 种动力学模型的相关系数列于表 1 中,从表 1 中  $R^2 > 0.99$  可知,2 种微球对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附都更加符合伪二级动力学方程<sup>[27]</sup>。

表 1 CT 微球和 CT/MMT 微球吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的 2 种动力学模型常数和相关系数

Table 1 Two kinetic model constants and the correlation coefficient of CT microspheres and CT/MMT microspheres

	参数	CT	CT/MMT
伪一级动力学模型	$q_1 / (\text{mg/g})$	22.26	18.62
	$k_1$	0.028 2	0.014 8
	$R^2$	0.968 5	0.987 5
伪二级动力学模型	$q_2 / (\text{mg/g})$	21.88	22.37
	$k_2$	0.000 766	0.000 862
	$R^2$	0.996 1	0.996 0

### 2.4 吸附等温实验

图 10 为配制 2 组质量浓度为 1, 2, 3, 4, 5, 8,

10mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液,分别加入 CT 微球和 CT/MMT 微球(干重为 24mg),在 pH=5 的条件下恒温振荡 4h 后所得吸附等温线。

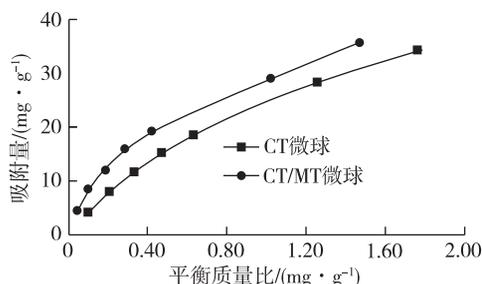


图 10  $\text{Cu}^{2+}$  吸附等温线

Fig.10 The adsorption isotherm of  $\text{Cu}^{2+}$

对实验数据分别以 Langmuir 等温模型和 Freundlich 等温模型进行模拟<sup>[26]</sup>。

Langmuir 等温吸附方程为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{bq_{\max}} \quad (6)$$

Freundlich 等温吸附方程为:

$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K_F \quad (7)$$

式中: $q_e$ 是吸附量,mg/g; $C_e$ 是平衡时溶液质量浓度,mg/L; $q_{\max}$ 是构成单分子层吸附时单位质量吸附剂的饱和吸附量,mg/g; $K_F, n, b$ 是与吸附有关的常数。

从表 2 中  $R^2 > 0.99$  可以看出,CT 微球对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附更符合 Langmuir 吸附等温线,说明 CT 微球对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附是单分子层吸附,参数  $q_{\max}$  值说明改变溶液初始质量浓度,在吸附平衡后,CT 微球对  $\text{Cu}^{2+}$  的饱和吸附可以达到 64.52mg/g;然而,CT/MMT 复合微球对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附更符合 Freundlich 吸附等温线,是多分子层吸附<sup>[26]</sup>,根据  $0.5 < 1/n < 1$  可知, $\text{Cu}^{2+}$  很容易被 CT/MMT 微球吸附<sup>[28]</sup>。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线相关系数

Table 2 The correlation coefficient of Langmuir and Freundlich adsorption isotherm

	参数	CT	CT/MMT
Langmuir 模型	$q_{\max}/(\text{mg/g})$	64.52	46.51
	$b$	0.63	1.89
	$R^2$	0.996 8	0.981 4
Frundlich 模型	$k_F/(\text{L/mg})$	30.28	24.43
	$1/n$	0.599 7	0.762 4
	$R^2$	0.987 4	0.990 0

## 2.5 吸附剂对重金属离子 $\text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ 的选择性

表 3 为 pH=5,平衡 240min 时,CT/MMT 微球(24mg 干重)对 0.078mmol/L 的  $\text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$  单组分体系和三组分混合体系吸附量及吸附率的影响。在单组份体系中,CT/MMT 复合微球对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量和吸附率最大,其次为  $\text{Cu}^{2+}$ ,最小为  $\text{Ni}^{2+}$ 。在三组分混合体系中,复合微球对 3 种金属离子的吸附量和吸附率由大到小的顺序依然为  $\text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ,但其值都比在单组分体系中的有着明显下降,尤其是对  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附率由 88.32% 下降到了 37.17%,这显然是体系中共存的金属离子竞争的结果<sup>[29]</sup>。同时这一结果也表明 CT/MMT 复合微球对金属离子的吸附有选择性,复合微球也应该能用于水中  $\text{Pb}^{2+}$  的去除。

表 3 CT/MMT 微球对  $\text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$  单组分和三组分体系的吸附量及吸附率

Table 3 The adsorption capacity and adsorption rate of  $\text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$  single-component and three-component system of CT / MMT microspheres

	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	
单组分体系	$C_e/(\text{mg/L})$	0.497 3	0.514 1	0.537 3
	$q_e/(\text{mmol/g})$	0.293 7	0.313 5	0.286 9
	$S/\%$	90.05	96.82	88.32
三组分体系	$C_e/(\text{mg/L})$	1.828	2.602	2.890
	$q_e/(\text{mmol/g})$	0.206 5	0.273 1	0.120 8
	$S/\%$	63.44	83.91	37.17

## 3 结 论

1) 采用冻融甲壳素技术制备得到的 CT/MMT 复合微球具有优异的去水中铜离子的能力。

2) pH 对 CT/MMT 微球吸附量的影响较大, pH=5~6 时吸附效果最好;在 5mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中,CT/MMT 微球的投加量最佳为干重 24mg;共存离子类型影响微球对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附。

3) CT/MMT 复合微球对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附符合伪二级动力学方程和 Freundlich 吸附等温线。

4) CT/MMT 复合微球对重金属离子吸附有选择性,其吸附量由大到小的顺序为  $\text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ 。

5) CT/MMT 微球对重金属离子的吸附涉及多种相互作用如静电吸引,金属螯合以及离子交换。

## 参考文献:

- [1]梅光泉. 重金属废水的危害及治理[J]. 微量元素与健康研究, 2004, 21(4): 54-56.
- [2]MITRA J, SERAP S. Removal of Cu(II) ions from water by ion-imprinted magnetic and non-magnetic cryogels: A comparison of their selective Cu(II) removal performances[J]. Journal of Water Process Engineering, 2016, 13: 143-152.
- [3]黄君涛. 吸附法处理重金属废水研究进展[J]. 水处理技术, 2006, 32(2): 9-12.
- [4]蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996: 55.
- [5]RINAUDO M. Chitin and chitosan: properties and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2006, 31(7): 603-632.
- [6]HU X W, DU Y M, TANG Y F, et al. Solubility and property of chitin in NaOH/urea aqueous solution[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 70(4): 451-458.
- [7]LI G X, DU Y M, TAO Y Z, et al. Dilute solution properties of four natural chitin in NaOH/urea aqueous system[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80(3): 970-976.
- [8]HU X W, TANG Y F, WANG Q, et al. Rheological behaviour of chitin in NaOH/urea aqueous solution[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(3): 1128-1133.
- [9]TANG H, CHANG C Y, ZHANG L N. Efficient adsorption of  $Hg^{2+}$  ions on chitin/cellulose composite membranes prepared via environmentally friendly pathway[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173: 689-697.
- [10]SUN X Q, PENG B, JI Y, et al. Chitosan (Chitin)/Cellulose composite biosorbents prepared using ionic liquid for heavy metal ions adsorption[J]. Aiche Journal, American Institute of Chemical Engineers, 2009, 55(8): 2062-2069.
- [11]王顺, 孙红娟, 李晓春, 等. 蒙脱石吸附  $Pb^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cd^{2+}$  的实验研究[J]. 非金属矿, 2014, 37(4): 63-65.
- [12]王琼, 吴翠玲. 改性蒙脱石复合材料在污水处理中的研究与应用[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(1): 87-90.
- [13]李虎杰. 膨润土对重金属离子的吸附作用[J]. 中国矿业, 2005, 14(2): 46-48.
- [14]王毅, 王艺, 王恩德. 改性蒙脱石吸附  $Pb^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$  的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 565-568.
- [15]CHEN D M, LI W, WU Y R, et al. Preparation and characterization of chitosan/montmorillonite magnetic microspheres and its application for the removal of Cr(VI)[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 221: 8-15.
- [16]WANG H L, TANG H Q, LIU Z T, et al. Removal of cobalt(II) ion from aqueous solution by chitosan-montmorillonite[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(9): 1879-1884.
- [17]PATHAVUTH M, PUNNAMA S. Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption[J]. Applied Clay Science, 2009, 42(3/4): 427-431.
- [18]杨建红, 杜予民, 覃彩芹. 红外光谱与核磁共振波谱在甲壳素结构研究中的应用[J]. 分析科学学报, 2003, 19(3): 282-287.
- [19]WELLNER N, KACURAKOVA M, MALOVIKOVA A, et al. FT-IR study of pectate and pectinate gels formed by divalent cations[J]. Carbohydrate Research, 1998, 308(1/2): 123-131.
- [20]SANTOSA S J, SISWANTA D, SUDIONO S, et al. Chitin-humic acid hybrid as adsorbent for Cr(III) in effluent of tannery wastewater treatment[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(23): 7846-7850.
- [21]KOUSALYA G N, GANDHI M R, VISWANATHAN N, et al. Preparation and metal uptake studies of modified forms of chitin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2010, 47(5): 583-589.
- [22]GANDHIA M R, KOUSALYAB G N, MEENAKSHIA S. Removal of copper (II) using chitin/chitosan nanohydroxyapatite composite[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2011, 48(1): 119-124.
- [23]杨莹琴, 陈慧娟. 壳聚糖插层膨润土的制备及其  $Zn^{2+}$  的吸附[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2007, 20(3): 338-340.
- [24]MUZZARELLI R A A. Natural chelating polymers: alginic acid, chitin, and chitosan[M]. Oxford: Oergamon Press, 1973.
- [25]钟伟华. 壳聚糖/蒙脱土杂化微球的制备及其吸附性能研究[D]. 广州: 华南师范大学, 2007.
- [26]LU Y C, HE J, LUO G S. An improved synthesis of chitosan bead for Pb(II) adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 226: 271-278.
- [27]OZCAN A S, OZCAN A. Adsorption of acid dyes from aqueous solution onto acid activated bentonite[J]. Journal of Colloid Interface Science, 2004, 276(1): 39-46.
- [28]TANG H, ZHOU W J, ZHANG L N. Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 209/210: 218-225.
- [29]黄达卿. 壳聚糖吸附处理重金属废水的研究[D]. 上海: 东华大学, 2005.

(责任编辑:李艳)