

# 壳聚糖接枝聚丙烯酸/蛭石复合物对铜离子 (II) 的吸附研究

王晓焕<sup>1,2</sup>, 谢云涛<sup>1,2</sup>, 王爱勤<sup>1</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 用壳聚糖接枝聚丙烯酸/蛭石复合物作为铜离子 (II) 吸附剂, 研究了溶液初始 pH 值、蛭石在复合物中的质量百分含量、吸附时间, 以及溶液初始浓度对复合物样品吸附效果的影响。结果表明, 复合物对铜离子的吸附量随着蛭石含量的增加而减小, 但复合物中蛭石的含量达到 30% 时, 对铜离子 (II) 的吸附量仍超过 220 mg/g。吸附行为均符合准二级吸附动力学模型和 Langmuir 吸附等温线模型。

**关键词:** 壳聚糖; 丙烯酸; 蛭石; 铜离子 (II); 吸附

**中图分类号:** O614.121 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4051 (2010) 10-0101-04

## Adsorption behaviors of copper ion (II) on chitosan-g-poly (acrylic acid) / vermiculite composites

WANG X-huang<sup>1,2</sup>, XIE Yun-tao<sup>1,2</sup>, WANG Ai-qin<sup>1</sup>

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000, P. R. China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, P. R. China.)

**Abstract:** Batch of adsorption experiments were carried out to remove Cu (II) from its aqueous solution using chitosan-g-poly (acrylic acid) /vermiculite (CTS-g-PAA/UVMT) as adsorbents. The factors influencing adsorption capacity of composites such as initial pH value of the Cu (II) solution, the vermiculite content, adsorption time and the initial concentration of the Cu (II) solution were investigated. The results showed that the adsorption capacity of CTS-g-PAA/UVMT composites decreases with the increase of the vermiculite content, but the adsorption capacity of samples with 30% the vermiculite content exceeds 220 mg/g. The adsorption behaviors of composites showed that the adsorption kinetics and isotherms are in good agreement with pseudo-second - order equation and the Langmuir equation, respectively.

**Key words:** chitosan; acrylic acid; vermiculite; copper ion (II); adsorption

铜是人体必需的元素, 参与人体中许多重要的代谢过程, 但流行病学的研究结果却表明: 人体摄入过量的铜, 会使得癌症的发病率大大提高<sup>[1]</sup>。水中的铜离子浓度过高时, 对植物和水生生物的生长也有抑制作用, 并使水体产生异味<sup>[2]</sup>。因此, 有效处理含铜废水成为环境科学研究的热点问题之一。传统的含铜废水的处理方法主要有沉

淀法、吸附法、离子交换法、电解法、膜分离法等<sup>[3]</sup>。在这些方法中, 吸附法被认为是一种去除废水中铜离子经济有效的方法。

黏土矿物广泛存在于自然界中, 价廉易得, 其本身具有较大的比表面积和孔道效应, 被认为是一种很有发展前途的新型吸附材料。但黏土吸附容量有限, 吸附后不容易脱附<sup>[4-6]</sup>。因此, 近年来, 有机无机复合吸附剂受到了广泛关注<sup>[7]</sup>。蛭石常被用做重金属离子的吸附剂<sup>[4,5]</sup>, 然而将蛭石与壳聚糖接枝聚丙烯酸复合后吸附金属离子的研究未见文献报道。为此, 本文在聚糖接枝聚丙烯酸/蛭石复合物 (CTS-g-PAA/UVMT) 制备的基础上, 开展了 CTS-g-PAA/UVMT 复合物对铜离

收稿日期: 2010-04-27

基金项目: 甘肃省科技支撑项目“超级吸附微球的研制及在重金属吸附中的应用”(No. 0804GKCA03A); 江苏省科技厅太湖专项“新型复合黏土饮用水深度处理材料”(No. BS20071118) 资助

作者简介: 王晓焕 (1979-), 女, 博士生;  
王爱勤, 主要从事功能高分子材料的研究。

子的吸附性能研究,考察了铜溶液初始 pH 值和蛭石在复合物中的质量百分含量等因素对复合物吸附效果的影响,并对其吸附动力学行为进行了讨论。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

丙烯酸 (AA): 化学纯,上海五联化学试剂厂,使用前经减压蒸馏;过硫酸铵 (APS): 分析纯,西安化学试剂厂;N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺 (MBA): 上海化学试剂公司;壳聚糖 (CTS): 分子量  $30 \times 10^4$ , 脱乙酰度 90%, 浙江金壳生物化学有限公司;未膨胀蛭石 (UVMT): 福建龙岩高岭土有限公司;使用前过 320 目筛,其主要化学成分为:  $\text{SiO}_2$  44.23%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15.10%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  14.26%;  $\text{MgO}$  16.69%;  $\text{CaO}$  4.02%;  $\text{TiO}_2$  0.92%;  $\text{MnO}$  0.13%;  $\text{K}_2\text{O}$  3.64%;  $\text{Na}_2\text{O}$  0.24%;  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.06%; 醋酸铜: 分析纯,上海化学试剂三厂,化学式:  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 分子量: 199.65)。其它试剂均为分析纯,各种溶液均用蒸馏水配制。

pH 计 (Mettler Toledo 320 pH Meter); 恒温振荡箱 (THZ-98A 型,上海一恒科技有限公司); 低速大容量离心机 (Anke TDL-5-A 型,4500 转离心 10 min)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 CTS-g-PAA/UVMT 复合物的制备

将 0.5 g CTS 被溶解在浓度为 1% 的 30 mL 乙酸溶液中,转入配有机械搅拌器、回流冷凝管和氮气导管的四颈瓶中,通氮气 30 min 后,向体系中加入 0.0954 g (2.0 wt%) 的 APS 引发剂,10 min 后,向体系中加入 3.60 g AA、0.1198 g (2.5 wt%) MBA 和 0.2271 g (5.0 wt%) 的 UVMT 以及 10 mL 水的混合溶液。80 °C 恒温反应 4 h 后用 2 mol/L 的氢氧化钠中和使 pH 为 7.0,样品在蒸馏水中达到溶胀平衡后用甲醇脱水。然后用滤纸除去样品表面的甲醇,将样品置于干燥箱中 70 °C 恒温干燥,即可得到 UVMT 含量 5% 的有机-无机复合物。不加和改变 UVMT 的含量,可合成出 UVMT 含量分别为 0%、10%、20%、30% 的 CTS-g-PAA/UVMT 复合物样品,粉碎后过 200 目筛,备用。

#### 1.2.2 铜离子吸附实验

在 50 mL 带有磨口玻璃塞的锥形瓶中,分别加入浓度约为 0.02 mol/L 的醋酸铜溶液 25 mL,然后分别加入过 200 目筛的 UVMT (经 105 °C 烘

烤, UVMT)、CTS-g-PAA、CTS-g-PAA/5% UVMT、CTS-g-PAA/10% UVMT、CTS-g-PAA/20% UVMT) 和 (CTS-g-PAA/30% UVMT) 各 0.10 g,在 30 °C 恒温振荡箱中以 120 r/min 的速度振荡 4 h。溶液的 pH 值用 0.1 mol/L 的盐酸或氢氧化钠调节。吸附动力学实验是向各个样品中分别加入 25 mL 浓度为 0.02 mol/L、pH=5.50 的醋酸铜溶液,于 30 °C 恒温振荡箱中以 120 r/min 的速度振荡一定的时间取出。吸附过程结束后,离心分离,倾出上层清液。用 EDTA 标准溶液络合滴定法测上清液中铜离子的浓度。铜离子的吸附量按照下面公式进行计算:

$$q = (C_0 - C_t) V - 63.546/m$$

式中,  $q$  为吸附剂对铜离子的吸附量 (mg/g);  $C_0$  为铜离子溶液的初始浓度 (mol/L);  $C_t$  为吸附后铜离子溶液的浓度 (mol/L);  $V$  为铜离子溶液的体积 (mL);  $m$  为吸附剂用量 (g)。

#### 1.2.3 脱附实验

称取一定量吸附后的 CTS-g-PAA/30% UVMT 复合物样品,向其中加入 50 mL 浓度为 0.1 mol/L 的稀盐酸,磁力搅拌 1 h,离心分离,取上清液测铜离子浓度。脱附量和脱附率按照以下方法进行计算:

$$q' = C' \times 50 \times 63.546/m'$$

$$\text{脱附率} = q' / q \times 100\%$$

式中,  $q'$  为脱附量 (mg/g);  $q$  为吸附量 (mg/g);  $C'$  为脱附液中铜离子浓度 (mol/L);  $m'$  为脱附实验样品用量 (g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合物中蛭石质量百分含量对吸附效果的影响

复合物中蛭石质量百分含量对吸附效果的影响见图 1。在相同吸附条件下,UVMT 对铜离子的吸附量仅为 7.22 mg/g,而 CTS-g-PAA 聚合物的吸附量为 262.37 mg/g。随着复合物中 UVMT 质量百分含量的增加对铜离子的吸附量逐渐减小,这可能是由于 UVMT 本身对铜离子的吸附量远小于 CTS-g-PAA 对铜离子的吸附量,UVMT 在复合物样品中的含量越高,样品的吸附能力下降的就越多。但复合物样品中 UVMT 的含量达到 30% 时,对铜离子 (II) 的吸附量仍超过 220 mg/g。UVMT 来源丰富,价格低廉,在 CTS-g-PAA 聚合物体系中复合 UVMT,不仅可降低成本,而且复合吸附剂与溶质容易分离,预示着复合吸附剂在废水中金属离子的吸附方面有应用前景。

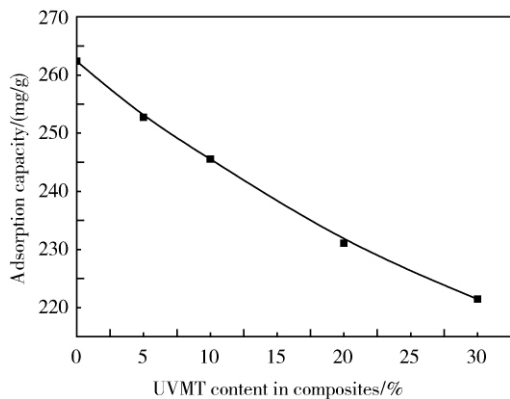


图 1 复合物中蛭石质量百分含量对吸附效果的影响

### 2.2 pH 对吸附效果的影响

pH 是吸附过程最为重要的影响因素, pH 对 CTS-g-PAA/UVMT 复合物吸附铜离子的影响见图 2。由图 2 可见, 各复合物样品对铜离子的吸附量均随着 pH 的增大而增大。这是因为在 pH 较高的情况下, 复合物中的大部分 -COOH 发生离子化, 与 Cu (II) 相互作用, 从而使吸附量增加; 另外, 在较高 pH 条件下, 丙烯酸盐中的 -COOH 以 COO<sup>-</sup> 形式存在, 增加了阴离子基团的数目, 使聚合物网络结构中阴离子之间的静电排斥力增加, 导致聚合物网络发生膨胀, 这在一定程度上也使复合物对 Cu (II) 的吸附量增加。在实验所用的铜离子浓度条件下, pH ≥ 6.0 时铜离子开始形成沉淀。因此, 该复合吸附剂对 Cu (II) 吸附的最佳 pH 在 5.50 附近。

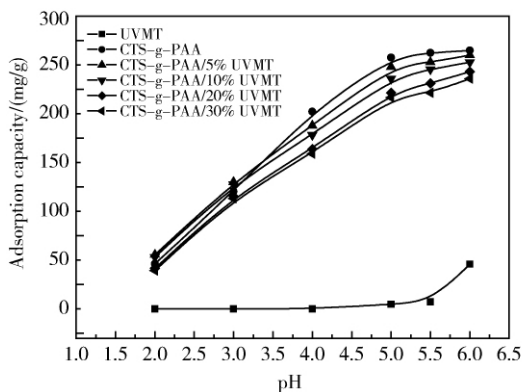


图 2 pH 对 CTS-g-PAA/UVMT 复合物吸附铜离子的影响

### 2.3 吸附时间对吸附效果的影响

吸附时间对复合物样品吸附铜离子的影响见图 3。结果显示, 在最初的 30 min 内, 复合物样品对铜离子的吸附量增加较为迅速, 之后增幅比较缓慢, 60 min 后吸附达到平衡, 说明复合物对

Cu (II) 的吸附是一个快速吸附过程。因此, 此后的实验吸附时间均选择 60 min。

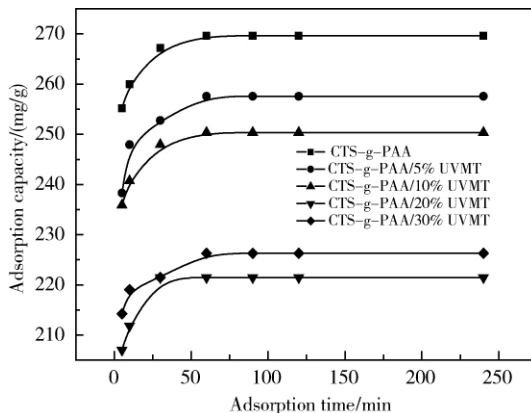


图 3 吸附时间对复合物样品吸附铜离子的影响

为了研究 CTS-g-PAA/UVMT 复合物样品对铜离子的吸附过程, 选用了准二级动力学模型。

准二级动力学方程可以描述为<sup>[8]</sup>:

$$\frac{q}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

式中,  $q_e$  和  $q_t$  分别为平衡吸附量和  $t$  (min) 时的吸附量;  $k_2$  ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ) 为准二级吸附速率常数;  $t/q_t$  对  $t$  作图, 即可求出速率常数  $k_2$  和  $q_e$ 。曲线拟合结果见图 4。各个样品准二级动力学模型线性拟合线性相关系数  $R^2$  均大于 0.999, 理论平衡吸附量和实验值基本一致。结果表明, CTS-g-PAA/UVMT 复合物对 Cu (II) 的吸附符合准二级吸附动力学模型。

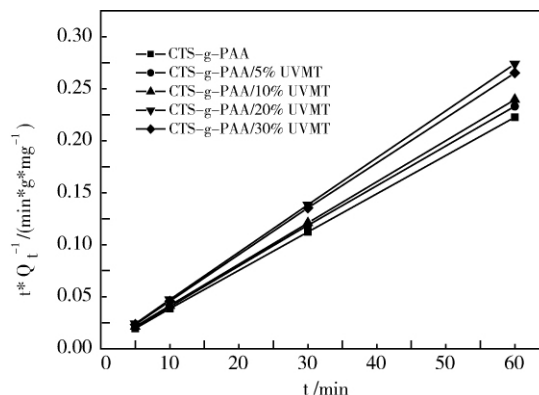


图 4 平衡吸附量曲线拟合结果

### 2.4 吸附浓度对吸附效果的影响

Cu (II) 溶液初始浓度  $C_0$  对复合物吸附 Cu (II) 的影响见图 5。从图 5 中可以看出, 随着  $C_0$  的增加, 各复合物样品对 Cu (II) 的吸附量也不断增加;  $C_0$  从 0.005 mol/L 增加到 0.02 mol/L 的过程中, 吸附量增加十分迅速,  $C_0 > 0.02$  mol/L

之后, 吸附量增幅明显减慢。由此可见, 在  $C_0$  较低时, 复合物样品对  $\text{Cu}(\text{II})$  的吸附对浓度变化比较敏感, 这说明在该条件下, 静电吸附(物理吸附)占主导作用。在  $C_0$  较高时, 复合物对  $\text{Cu}(\text{II})$  的吸附对浓度变化不敏感, 而且溶液中也沒有不溶物出现, 这说明此时的吸附与螯合作用有关, 复合物中的羧基、氨基等与  $\text{Cu}(\text{II})$  形成了螯合物。

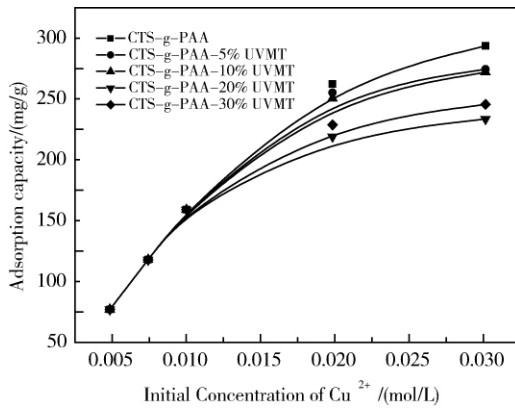


图 5  $\text{Cu}(\text{II})$  溶液初始浓度  $C_0$  对复合物吸附  $\text{Cu}(\text{II})$  的影响

基于以上分析, 用 Langmuir 模型对吸附等温线进行拟合。Langmuir 方程的表达式如下<sup>[9]</sup>:

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} b} + \frac{c_e}{Q_{\max}}$$

式中,  $Q_{\max}$  为单分子层饱和吸附量,  $\text{mg/g}$ ;  $b$  为 Langmuir 常数,  $\text{L/mg}$ 。以  $c_e/Q_e$  对  $c_e$  作图,  $Q_{\max}$  和  $b$  由 Langmuir 吸附平衡线求得。曲线拟合结果如图 6 所示。各复合物的  $R^2$  均大于 0.99, 这说明 Langmuir 模型能够很好的解释 CTS-g-PAA/UVMT 复合物样品对  $\text{Cu}(\text{II})$  的吸附过程, CTS-g-PAA/UVMT 复合物样品对  $\text{Cu}(\text{II})$  的吸附主要是铜离子在吸附剂表面的单层覆盖。

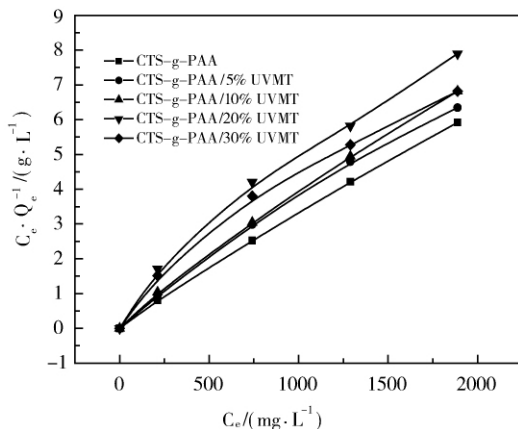


图 6 吸附等温线拟合结果

## 2.5 五次连续吸附脱附实验

为了考察样品的重复使用效果, 对 CTS-g-PAA/30%UVMT 复合物进行了 5 次连续吸附脱附实验。如图 7 所示, CTS-g-PAA/30%UVMT 复合物对  $\text{Cu}(\text{II})$  的吸附量随着吸附脱附次数的增加呈现先减小后增大的趋势。这可能是因为用 0.1 mol/L 盐酸脱附的过程中, UVMT 晶片破裂, 颗粒通道中的杂质被溶出, 孔道被疏通, 从而有利于  $\text{Cu}(\text{II})$  的吸附。另外, 盐酸可以在 UVMT 表面腐蚀出一些细微的凹坑, 从而增大了 UVMT 的比表面积, 促使吸附能力增强。5 次连续吸附脱附后复合物的脱附率均在 80% 以上, 表明复合物可再生使用。

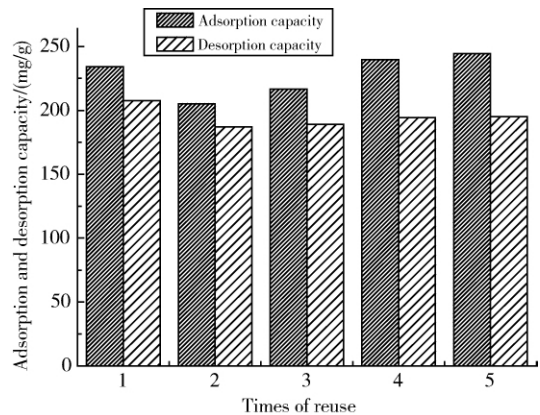


图 7 吸附脱附实验结果

## 3 结论

CTS-g-PAA/UVMT 复合物对  $\text{Cu}(\text{II})$  吸附与溶液初始 pH 值、UVMT 在复合物中的质量百分含量、吸附时间以及溶液初始浓度有密切关系。复合物对铜离子的吸附量随着 UVMT 含量的增加而减小, 但复合物中 UVMT 的含量达到 30% 时对  $\text{Cu}(\text{II})$  的吸附量仍超过 220  $\text{mg/g}$ 。复合物对  $\text{Cu}(\text{II})$  的吸附符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温线模型。5 次连续吸附脱附实验后, CTS-g-PAA/30%UVMT 复合物对  $\text{Cu}(\text{II})$  的脱附率均在 80% 以上, 表明 CTS-g-PAA/UVMT 复合物可再生使用, 具有潜在的应用价值。

### 参考文献

- [1] Siegel S, Keller P, Galun M, et al. Biosorption of lead and chromium by Penicillium preparations [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1986 (27): 69-75.
- [2] 张宏涛, 卢玉祺, 孙淑庄, 等. 水质分析大全 [M]. 重庆: 科学技术文献出版社重庆分社, 1989: 408.
- [3] 孟祥和, 胡国飞. 重金属废水处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 17-50.

影响很弱，所以在侏罗系与上三叠统之间没有明显的角度不整合现象，但经填图和钻探证实，前者可与后者的不同层位接触，而且下侏罗统仅局部赋存，反映出二者既有继承关系又有所区别，从而构成双纪煤田。

### 5 煤炭资源远景与找矿潜力

根据不同的地质背景和成因特点，按照含煤时代、构造特征、含煤盆地的地理分布，以及地质工作程度等煤炭资源分布条件，目前可在青海省划分出 5 个含煤区，19 个煤田，约近百个煤矿或煤矿点。据粗略统计，全省各含煤区潜在的赋煤面积（含隐伏区）可达 10 万 km<sup>2</sup>，占全省面积的 1/7。

经青海省第三轮区划工作煤炭资源远景与找矿潜力分析，按含煤区、煤田分别进行的煤炭资源预测区划分表明：在全省 5 个含煤区，19 个煤田或地区中，共可以划分出预测区 75 处。其中，祁连山含煤区 39 处；柴北缘含煤区 21 处；昆仑山含煤区 5 处；积石山含煤区 2 处；唐古拉山含煤区 8 处。

全省预测的煤炭资源总量可达 3804184 万 t（2000m 以浅）。按可靠性分级，其中预测可靠级煤炭资源量为 1447219 万 t，占总预测储量的 38.04%；预测可能级为 806367 万 t，占总预测储量的 21.20%；预测推断级为 1550598 万 t，占总预测量的 40.76%。其中可靠级加可能级为

59.24%，占全部预测储量的一半以上。据第三次全国煤田预测，全省 1000m 以浅预测煤炭总量为 213 亿 t，其中预测可靠的煤炭资源量 90 亿 t，预测可能的煤炭资源量为 46.3 亿 t，预测推测的煤炭资源量为 76.7 亿 t。

预测资源量的地理分布：在北纬 36°以北约为 78%，而以南约为 22%。煤类方面：无烟煤的预测总量为 355951 万 t，占总预测煤炭资源量的 9.36%。

### 6 新型能源——可燃冰

由中国地质调查局组织中国地质科学院矿产资源研究所、勘探技术研究所和中国煤炭地质总局青海煤炭地质 105 队等单位，在青海省祁连山南缘木里煤田永久冻土区成功钻获天然气水合物实物样品，使我国成为继加拿大、美国之后，在陆域上通过国家计划钻探发现“可燃冰”这一新型资源的第三个国家，引起社会的强烈反响，是我国能源领域的又一大重大事件。我国在冻土区发现这一潜在资源，必将极大地开拓人类寻找新资源的视野，为经济社会可持续发展提供新型能源。该成果被国土资源部列为 2009 年重大地质科技成果。

青海省内其他分布在永久冻土区的煤田都有发现可燃冰的可能，需要下一步工作中区寻找探索。

\*\*\*\*\*

(上接第 104 页)

[4] Das, N. C., Bandyopadhyay, et al. Removal of copper (II) using vermiculite [J]. *Water Environ. Res.*, 1992 (64): 852-857.

[5] Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, et al. Removal of heavy metals from waste water by Vermiculite [J]. *Environ. Technol.*, 2003 (24): 615-625.

[6] Yavuz, Z., Altunkaynak, et al. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite [J]. *Water Res.*, 2003 (37): 948-952.

[7] L. Wang, J. Zhang, A. Wang, Removal of methylene

blue from aqueous solution using chitosan-g-poly (acrylic acid) /montmorillonite superadsorbent nanocomposite [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (2008), in Press.

[8] Y. S. Ho, G. McKay. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. *Process Biochem.*, 1999 (34): 451-465.

[9] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1918 (40): 1361-1403.