

文章编号:1671-6833(2012)03-0080-04

# 新型壳聚糖交联树脂的制备及对 Pb(Ⅱ) 吸附热性能研究

李顺义, 李 斌, 吴朕君, 王 岩

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:**以自制的壳聚糖树脂生成装置,采用改进的滴加成球法,以环氧氯丙烷做交联剂,合成新型壳聚糖交联树脂.研究树脂对 Pb(Ⅱ) 的吸附效果,探讨了溶液 pH、吸附时间、温度、初始浓度等因素对其吸附性能的影响及吸附热力学和动力学.结果表明,pH 对树脂吸附 Pb(Ⅱ) 的影响较大;在 pH=6,温度 30℃,吸附 4.5 h 时,最大吸附容量可达 105.0 mg/g;用 Temkin 等温线模型和 Pseudo second-order 动力学模型对树脂的吸附过程进行线性拟合,相关系数  $R^2$  分别为 0.999 5 和 0.992 6,表明新型交联树脂对 Pb(Ⅱ) 的吸附是物理吸附和化学吸附共同作用的结果.

**关键词:**新型壳聚糖交联树脂;Pb(Ⅱ);热力学;动力学

**中图分类号:** X730

**文献标志码:** A

**doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2012.03.020

## 0 引言

含铅废水是世界上危害较大的工业废水之一,化学工业、电镀、蓄电池生产等都是含铅废水的重要来源,铅在人和动植物中具有蓄积稳定性<sup>[1]</sup>,并且对中枢神经系统和骨骼造成伤害,目前国内外对含铅废水的处理方法主要有中和沉淀法<sup>[2]</sup>、吸附法<sup>[3]</sup>等.吸附法是一种简易高效的处理方法,壳聚糖在自然界中储量巨大<sup>[4]</sup>,是自然界中唯一的碱性多糖,分子链中含有大量带孤对电子的活性基团(如—NH<sub>2</sub>、—OH),其结构的特殊性以及它的无毒性、生物相容性、生物可降解性等性质,使它在作为吸附剂使用时具有较大的优越性<sup>[5]</sup>.

目前制备壳聚糖树脂常用的方法是悬浮交联法<sup>[6]</sup>,但步骤繁琐,使用的试剂种类多.为此,笔者研究自制了一种新型的壳聚糖交联树脂合成装置(ZL201120328196.9),采用改进的滴加成球法合成球形均匀,粒径可控的壳聚糖微球,后以环氧氯丙烷为交联剂合成交联树脂.本研究制备的树脂最大吸附容量 105.0 mg/g,是程珊珊等<sup>[7]</sup>所制未交联壳聚糖吸附容量(5.32 mg/g)的 20 倍,与韩德艳等<sup>[8]</sup>用悬浮交联法合成的壳聚糖交联树脂相比,吸附容量(70 mg/g)增加 30% 多,且生产

简单,步骤少,试剂种类少等,具有广阔的推广应用前景.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

试剂:壳聚糖(生化试剂,脱乙酰度≥90%)环氧氯丙烷(AR);冰乙酸(AR);硝酸铅(AR).

仪器:85-2 数显恒温磁力搅拌器(上海上登实验设备有限公司);紫外-可见分光光度计(北京莱伯泰科仪器有限公司);THZ-82 恒温振荡器(常州国华电器有限公司).

### 1.2 交联壳聚糖的制备方法

取一定量的壳聚糖溶于 2% 乙酸溶液中,静置 12 h,将壳聚糖-乙酸溶液加入制备装置(见图 1),控制针头外部气体流速和压力,调控壳聚糖微球大小.将 NaOH 溶液中的微球取出,用蒸馏水洗至中性,后加入定量的蒸馏水和环氧氯丙烷搅拌交联一段时间,将交联后的树脂用蒸馏水将其表面洗净,在 100℃ 干燥 8 h 后备用<sup>[9]</sup>.

### 1.3 树脂对 Pb(Ⅱ) 的吸附容量的测定

取 50 mL 含 80 mg/L 的 Pb(Ⅱ) 溶液,加入 0.05 g 壳聚糖交联树脂,控制温度 30℃ 恒温吸附 4.5 h 后,用二甲酚橙分光光度法测定溶液中 Pb(Ⅱ) 的残留量<sup>[10]</sup>.计算公式如下:

收稿日期:2011-11-19;修订日期:2012-01-16

基金项目:国家重大水专项(2009ZX07210-004);郑州大学研究生科学研究基金项目(11L01103).

作者简介:李顺义(1976-),男,河南洛阳人,郑州大学副教授,博士,主要从事环境污染控制方面研究,E-mail:lsy76

@zzu.edu.cn

$$Q = V \times (C_0 - C) / W \quad (1)$$

式中:  $V$  为 Pb(II) 溶液的体积, mL;  $C_0$  为吸附前溶液中 Pb(II) 浓度, mg/L;  $C$  为吸附后溶液中 Pb(II) 的浓度, mg/L;  $W$  为树脂的质量, g;  $Q$  为吸附容量, mg/g.

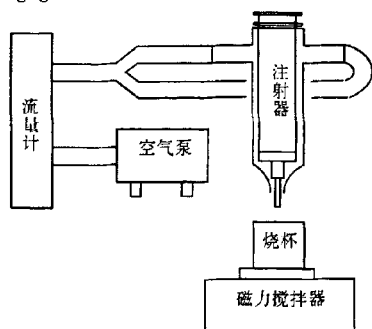


图1 树脂合成装置

Fig.1 Resin synthesis device

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附时间对壳聚糖树脂吸附性能的影响

取 10 份 50 mL Pb(II) 溶液 (80 mg/L), 加入 0.05 g 树脂, 在恒温振荡器中吸附 (125 r/min, 30 ℃, 下同), 隔 0.5 h 取适量上清液测定溶液中剩余 Pb(II) 的含量。壳聚糖交联树脂对 Pb(II) 的吸附量随时间的变化如图 2 所示。由图 2 知, 初始阶段树脂的吸附容量随时间的增加而逐渐增加, 当吸附时间为 4.5 h 时, 吸附容量达到最大值 10.27 mg/g, 之后树脂对 Pb(II) 吸附逐渐达到平衡。这是由于壳聚糖交联树脂具有疏松、多孔性的结构<sup>[11]</sup>, 初始阶段 Pb(II) 主要被吸附在树脂的外表面, 并且和树脂表面的官能团 (—OH, —NH<sub>2</sub>) 发生反应, 吸附速率快。之后随着树脂内孔被占据, 吸附容量缓慢增加, 逐渐达到吸附平衡, 主要是树脂上 —OH, —NH<sub>2</sub> 与 Pb(II) 络合, 吸附速率较小<sup>[12]</sup>。

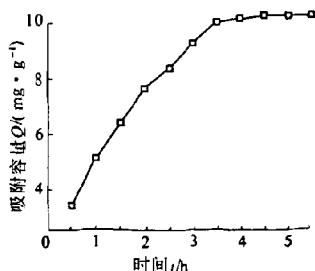


图2 吸附时间对吸附性能的影响

Fig.2 Effect of adsorption time on the uptake of Pb(II) by resins

### 2.2 pH 对壳聚糖树脂吸附性能的影响

量取 7 份 50 mL Pb(II) 溶液 (80 mg/L), 分别用 2.5 mol/L 的 NaOH 和 2% 的 HCl 调节 pH 为 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6 (由于铅离子是两性物质, pH > 6 时容易水解, 因此控制 pH ≤ 6), 加入 0.05 g 树脂吸附, 取上清液测定 Pb(II) 的残留量。由图 3 可知, pH 值对吸附影响较大, 这是因为树脂主要通过 —NH<sub>2</sub> 与 Pb(II) 络合<sup>[11]</sup>, pH 值较低时, 溶液中的 H<sup>+</sup> 浓度较高, 树脂上的 —NH<sub>2</sub> 大部分被质子化形成 —NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, 无法与 Pb(II) 螯合, 从而吸附容量降低; 当 pH 值升高时, H<sup>+</sup> 浓度降低, 树脂上的 —NH<sub>2</sub> 游离出来, 与 Pb(II) 螯合作用增大, 故吸附容量增大; 所以溶液 pH 值为 6 是树脂吸附 Pb(II) 的理想 pH。

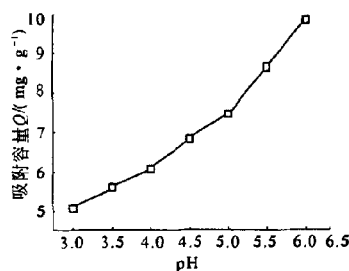


图3 pH对吸附性能的影响

Fig.3 Effect of pH on the uptake of Pb(II) by resins

### 2.3 温度对壳聚糖树脂吸附性能的影响

取 50 mL 浓度 80 mg/L 的 Pb(II) 溶液, 加入 0.05 g 树脂, 在不同温度下吸附 4.5 h 后, 测上清液 Pb(II) 的含量。由图 4 知, 随温度的升高, 吸附容量呈下降趋势, 说明高温不利于 Pb(II) 的吸附, 因此反应在常温下进行即可。

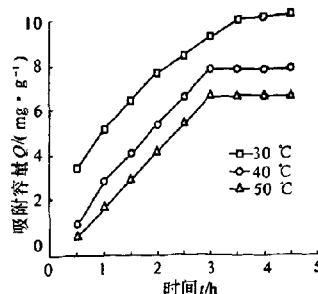


图4 温度对吸附性能的影响

Fig.4 Effect of temperature on the uptake of Pb(II) by resins

### 2.4 初始浓度对壳聚糖树脂吸附性能的影响

取 50 mL 不同初始浓度的 Pb(II) 溶液, 加入

0.05 g 树脂吸附 4.5 h 后,测定吸附后 Pb(II) 的含量.由图 5 知,溶液浓度与吸附容量呈现三个阶段:①在初始浓度 Pb(II) < 300 mg/L 时,树脂对 Pb(II) 的吸附量随浓度增加变化不大,②在 300 mg/L < Pb(II) < 600 mg/L 时,树脂对 Pb(II) 的吸附呈线性关系增加;③当 Pb(II) > 600 mg/L 后,树脂对 Pb(II) 的吸附容量缓慢增速,达到平衡,最大吸附容量 105.0 mg/g.

这可能是由于随着溶液初始浓度的增加,树脂内外的 Pb(II) 的浓度差逐渐增大,有利于 Pb(II) 进入树脂内部.但是当浓度增加到一定程度后,树脂内外的浓度达到平衡,并且树脂中吸附 Pb(II) 的活性位点都被占据,树脂对于 Pb(II) 的吸附容量也就达到最大值,之后不会再次增加<sup>[13]</sup>.

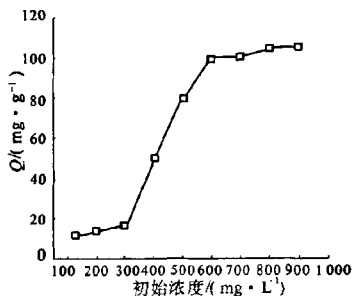


图 5 初始浓度对壳聚糖树脂吸附性能的影响

Fig. 5 Effect of initial concentration on the uptake of Pb(II) by resins

## 2.5 壳聚糖交联树脂的吸附等温线模型

为考察树脂对 Pb(II) 的吸附的热力学过程,实验采用 Temkin 等温线模型来研究其吸附机理<sup>[14]</sup>. Temkin 模型考虑了吸附质/吸附剂之间的间接相互作用,表明吸附热随吸附质分子在吸附剂表面的覆盖度增加而线性下降. Temkin 模型可用下式描述:

$$Q_e = A + B \ln C_e \quad (2)$$

式中: A, B 分别为方程的两个常数,常数 B 和吸附热有关.

等温吸附数据可用式(2)分析,如图 6 所示,  $Q_e \sim \ln C_e$  呈线性,相关系数达  $R^2 = 0.9995$ , Temkin 方程的拟合较好,表明树脂对 Pb(II) 的吸附是吸附质和吸附剂相互作用的结果.

## 2.6 壳聚糖树脂的吸附速率模型

为考察树脂对 Pb(II) 吸附的动力学过程,实验采用 Pseudo Second-order 动力学模型来研究其吸附机理<sup>[15]</sup>. 吸附动力学模型是用来表征吸附速

率的物理量,二级动力学方程表达式为:

$$\frac{t}{Q_e} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

式中:  $k_2$  为二级吸附速率常数,以  $\frac{t}{Q_e}$  对  $t$  作图得到一条直线,由图 7 可知直线的相关系数和直线斜率,并可求得二级反应速率常数  $k_2$ .

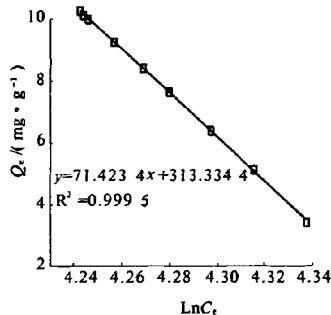


图 6 壳聚糖交联树脂 Temkin 吸附速率曲线

Fig. 6 Temkin isotherms for the adsorption of Pb(II) by resins.

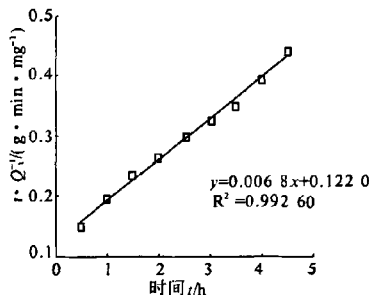


图 7 二级动力学方程

Fig. 7 pseudo second-order kinetics of the uptake of Pb(II) by resins

由相关系数  $R^2 = 0.9926$ , Pseudo Second-order 动力学方程拟合程度较好,表明吸附过程符合 Pseudo Second-order 动力学方程,说明吸附速率受浓度变化的影响较大,即树脂吸附铅离子过程的速率对铅离子溶液的初始浓度较为敏感,吸附过程以化学吸附为速率控制步骤.

## 3 结论

本研究采用自制的壳聚糖树脂生成装置,采用改进的滴加成球法,合成了一种新型的壳聚糖交联树脂,其对 Pb(II) 的吸附容量达 105.0 mg/g,是一种优良吸附剂,同时从热力学和动力学方面探讨了树脂对 Pb(II) 的吸附性能,结果表明树脂对铅离子的吸附符合 Temkin 等温线模型

和 Pseudo Second-order 动力学模型,该树脂对 Pb(II) 的吸附是物理吸附和化学吸附共同作用的结果。

### 参考文献:

- [1] 彭青林. 壳聚糖处理含  $Pb^{2+}$  废水研究[J]. 广州环境科学, 2009, 24(3): 8-10.
- [2] 李忠国, 李金惠, 段华波. 钡盐共沉法处理酸性含铅废水[J]. 环境工程学报, 2007, 1(11): 51-54.
- [3] CHEN Arh-hwang, LIU Sheng-chang, CHEN Chia-yuan, et al. Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1/3): 184-191.
- [4] 董振霞, 王喜青. 改性壳聚糖对水中  $Cu^{2+}$  和  $Pb^{2+}$  的吸附性能[J]. 河北化工, 2010, 33(4): 40-41, 61.
- [5] 苗晶, 陈国华, 高从增, 等. 戊二醛交联的壳聚糖硫酸酯/聚矾复合纳滤膜的制备及截留特性[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(2): 227-232.
- [6] 陈晓春, 汤佳鹏, 陈勇, 等. 粒状聚 N-异丙基丙烯酰胺/壳聚糖水凝胶的制备、性能及其应用[J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(3): 538-542.
- [7] 程珊珊, 杨锡洪, 章超桦, 等. 壳聚糖对  $Cd^{2+}$  和  $Pb^{2+}$  的吸附作用[J]. 水产学报, 2011, 35(3): 410-415.
- [8] 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.
- [9] 贺小进, 谭天伟, 戚以政, 等. 球形壳聚糖树脂制备方法及其吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2000, 16(1): 47-53.
- [10] 杜恒宇, 张中旗, 张永宁, 等. 二甲酚橙与铅(II)配合物显色反应的研究及应用[J]. 宝鸡文理学院学报: 自然科学版, 2009, 29(1): 35-40.
- [11] 罗志敏, 薛丽群, 张婷, 等. 球状壳聚糖对绿茶中茶多酚的吸附研究[J]. 食品科学, 2009, 30(01): 86-89.
- [12] 陈天, 汪士新. 壳聚糖对铜离子的吸附作用[J]. 江苏农学院学报, 1996, 17(2): 63-66.
- [13] 李增新, 王国明, 王彤, 等. 凹凸棒石负载壳聚糖吸附废水中 Cr(VI) 的研究[J]. 安全与环境学报, 2008, 8(03): 52-55.
- [14] YOUSEF R I, EL-ESWED B, AL-MUHTASEB A H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions; Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3): 1143-1149.
- [15] 全桂香, 严金龙. 壳聚糖吸附铬(VI)的动力学模型研究[J]. 皮革与化工, 2008, 25(04): 5-8.

## Preparation of Novel Cross-linked Chitosan Resin and Properties of Adsorption on Pb(II)

LI Shun-yi, LI Bin, WU Zhen-jun, WANG Yan

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** In this study, chitosan resin was prepared with an improved drop-ball-forming method using chitosan as the raw material. Epichlorohydrin was used to cross-link the resin in order to enhance rigidity of resin, and a new chitosan cross-linked resin was synthesised. The pH of solution, temperature, time and initial concentration of Pb(II) were discussed to assess the adsorption performance. Besides, adsorption thermodynamic and kinetic of Pb(II) was studied. The results showed that the pH was the main influencing factor, after 4.5 hours of adsorption at pH = 6.0 and 30 °C, the maximum adsorption capacity (105.0 mg/g) was reached. Moreover, Temkin equation and Pseudo second-order equation were used to describe the thermodynamic and kinetics. The correlation coefficients were 0.9995 and 0.9926 respectively. The results showed that the removal mechanism may include physical adsorption and chemical adsorption.

**Key words:** a new chitosan cross-linked resin; Pb(II); thermodynamics; kinetics