

# 新型交联壳聚糖材料对地下水重金属 $Zn^{2+}$ 的吸附性能

余宙, 仵彦卿\*, 刘预

上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240

**摘要:** 地下水重金属污染的原位修复技术研究日益受到关注。利用课题组研发的聚乙二醇 (PEG400) 作为交联剂合成的新型交联壳聚糖材料, 用该新型材料吸附地下水中重金属  $Zn^{2+}$ , 探讨 CTS : PEG 比例和  $Zn^{2+}$  印迹量对吸附效果的影响, 通过该材料对  $Zn^{2+}$  的吸附动力学、吸附等温线以及吸附热力学关系, 讨论其吸附的内在机理。研究发现 CTS : PEG=1 : 2 和印迹的  $Zn^{2+}$  量是 0.5% 的交联壳聚糖, 去除重金属  $Zn^{2+}$  的效率最高; 其非平衡吸附遵循准二级动力学模型, 吸附速率为  $0.126\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ; 在  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , 溶液 pH 值为 7 条件下, PEG-CTS 对  $Zn^{2+}$  的最大吸附容量是  $18.20\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 平均吸附能量是  $9.66\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 化学吸附为主, 也包含物理吸附。

**关键词:** 交联壳聚糖; 聚乙二醇; 地下水;  $Zn^{2+}$ ; 吸附

中图分类号: X132

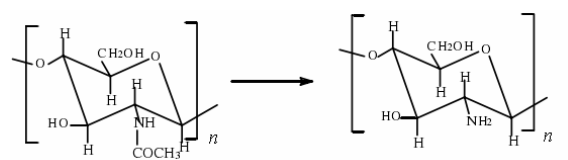
文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 06-2102-06

地下水是一种可更新的水源, 它是水资源中的重要组成部分, 在水文循环中起着重要的作用, 同时, 它也是生态系统中非常重要的组成部分。据有关部门对我国 118 个城市 2 ~ 7 年的连续监测统计, 约有 64% 的城市地下水遭受了严重的污染, 33% 的城市地下水受到轻度污染, 基本清洁的城市地下水只有 3%<sup>[1]</sup>。地下水污染物主要有: 有机物, 重金属和硝酸盐。地下水中的重金属锌离子 ( $Zn^{2+}$ ) 大部分来自于工业的点源排放和农业的面源排放, 其污染途径主要是通过土壤渗入地下水或是通过地表水渗流进入地下水。目前运用广泛的渗透性反应墙技术 (permeable reactive barriers) 处理地下水中有有机污染物 (如氯代溶剂 PCE 和 TCE) 时, 也利用墙体中填充的零价锌 ( $Zn^0$ ) 降解氯代溶剂,  $Zn^0$  在氧化后也会加剧地下水中  $Zn^{2+}$  的污染。目前去除地下水中重金属污染物较为先进的方法, 是在含水层中设立渗透性反应墙 (PRB), 在反应墙中添加墙体材料, 使重金属污染物与材料发生吸附等反应, 从而达到去除重金属的效果。Wantanaphong 等<sup>[2]</sup> 实验了甲壳素作为墙体材料, 发现可以去除一定量的  $Zn^{2+}$ 。

壳聚糖 (CTS) 是甲壳素的 N-脱乙酰基的产物, 比甲壳素更易去除重金属, 与甲壳素的关系式, 如图 1 所示。

壳聚糖是一种线性多聚糖, 在  $C_2$  上有 1 个  $-NH_2$ , 这种平伏键的结构对一些金属离子具有螯合作用<sup>[3]</sup>。因为壳聚糖是粉末状晶体,  $-NH_2$  不能完全暴露, 并未全部参与和重金属离子的络合而使得其吸附能力受到限制。Noriaki<sup>[4]</sup> 经过多年交联反应研究发



甲壳素 (chitin)

壳聚糖 (chitosan)

图 1 甲壳素和壳聚糖

Fig.1 chitin and chitosan

现: 通过交联大量对金属离子具有吸附能力基团的物质, 可以提高壳聚糖对金属离子的吸附性能。聚乙二醇 400 (PEG400) 作为一种非离子型表面活性剂被广泛应用于离子富集的合成高分子材料, 通过它对壳聚糖交联, 可以获得较大孔径的网状结构。分子印迹技术 (Molecular Imprinting Technique, MIT) 又称分子模板技术, 分子印迹聚合物具有高度交联结构。

壳聚糖被广泛地应用于水处理厂中废水中重金属的去除, 一般在偏酸性条件下, 壳聚糖吸附重金属的效果比较好。对于地下水重金属污染的原位修复来说, 由于地下水特殊的地质环境, 需要在中到偏碱性条件下, 研究高效吸附重金属的交联壳聚糖的研制和吸附性能研究。

本文以  $Zn^{2+}$  作为模板离子, 聚乙二醇 (PEG400) 作为交联剂, 合成了新型交联壳聚糖材料, 研究 CTS:PEG 比例和  $Zn^{2+}$  印迹量对模拟地下水重金属  $Zn^{2+}$  吸附效果的影响, 并从吸附动力学 (非平衡吸附)、吸附等温线 (平衡吸附) 以及吸附热

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 项目 (2007AA06Z334)

作者简介: 余宙 (1984 年生), 女, 硕士研究生, 研究方向为地下水重金属修复。E-mail: yuzhou1024@yahoo.cn

\*通讯作者: 仵彦卿, 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为地表水-地下水环境模拟与修复。E-mail: wuyanqing@sju.edu.cn

收稿日期: 2009-09-30

力学, 探讨其吸附的内在机理和过程, 为地下水重金属  $Zn^{2+}$  污染的原位修复中 PRB 墙体材料的选择奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

自制交联壳聚糖 (PEG-CTS) (粒径 300~380  $\mu\text{m}$ , 粒径 150~180  $\mu\text{m}$ ); 金属颗粒锌 (目数 30~40); NaOH (化学纯); pH 计 (PHS-3C 型上海宇隆仪器有限公司); 恒温摇床 (TS-2010C 上海天呈实验仪器制造有限公司); 原子吸收光谱仪 (KLAS-1000CA 英国可林化学有限公司)。

### 1.2 交联壳聚糖的制备

称取 0.05 mol 壳聚糖, 以 CTS : PEG=1 : 1, 1 : 2, 1 : 5, 即壳聚糖 : 聚乙二醇 400 的摩尔比分别是 1 : 1, 1 : 2, 1 : 5 加入聚乙二醇 400 作为交联剂。印迹的  $Zn^{2+}$  分别是壳聚糖和聚乙二醇 400 总质量的 0.1%, 0.5%, 0.9%, 1.6%, 4%。将印迹好的上述溶液, 在紫外灯下聚合。聚合产物用二次蒸馏水冲洗二次, 用 0.1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸溶液浸泡 24 h, 用二次蒸馏水冲洗三次, 浸泡在二次蒸馏水中, 过滤, 烘干。

### 1.3 重金属吸附实验

称取一定量的 PEG-CTS 颗粒, 加入装有待吸附的重金属  $Zn^{2+}$  溶液的锥形瓶中, 置于恒温摇床中 (转速 140  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ), 在 20  $^{\circ}\text{C}$  下吸附一定时间, 过滤吸附液, 用原子吸收光谱仪测定  $Zn^{2+}$  的含量, 计算吸附容量  $Q$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )。其吸附容量公式为:

$$Q = (C_0 - C_e) \times V / m \quad (1)$$

式中,  $C_0$  是溶液初始质量浓度, 单位 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $C_e$  是吸附后溶液质量浓度, 单位 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $V$  是溶液体积, 单位 (L);  $m$  是 PEG-CTS 质量, 单位 (kg)。为了考察实验的重现性, 设计重复实验 3 次。

### 1.4 数据处理

实验数据调用 Excel 标准差分析, 图中数值均为三次平行试验的平均值, 误差线范围为数据标准差的值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同 PEG 比例时 $Zn^{2+}$ 印迹量的壳聚糖对吸附率的影响

地下水温度一般是 20  $^{\circ}\text{C}$  左右, pH 为中性。因此本文中实验条件保持温度为 20  $^{\circ}\text{C}$ 、溶液 pH 值为 7。通过对不同配方的交联壳聚糖吸附去除重金属效果进行比较 (见图 2), 可以看出, 当 CTS:PEG 从 1 : 1 增加到 1 : 2 时, 去除率从 30% 左右提高至 50% 以上, 但增加到 1 : 5 时, 去除率反而有所下降。其他研究者在使用交联壳聚糖材料去除地表水中重金属污染时也有类似现象发现。Koyama 和

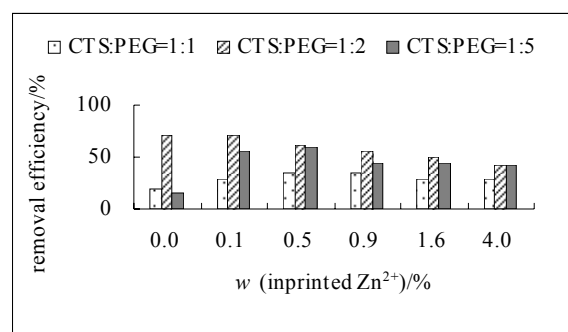


图 2 不同比例的 PEG-CTS 条件下  $Zn^{2+}$  的去除率比较

Fig.2 Comparison of  $Zn^{2+}$  removal efficiency with different PEG to CTS ratio

( $\rho(Zn^{2+})=10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T=20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , dose of PEG-CTS, 0.5 g, 300-380  $\mu\text{m}$ )

Taniguchi<sup>[5]</sup>研究发现, 在同质条件下, 壳聚糖与戊二醛交联, 当交联度低于 70% 能有效提高其对铜的吸附性能, 当超过 70% 时, 吸附性能会下降。Hsien 等<sup>[6]</sup>在异质情况下利用壳聚糖与戊二醛交联, 发现随着交联剂量的增加 (0~1.3  $\text{mol}/\text{mol}$  壳聚糖), 其吸附性能也降低 ( $250\sim 100 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )。这可能是由于交联形成互穿网状结构, 增强了吸附剂的刚性, 同时也限制了离子扩散, 使重金属离子不能较好地与吸附基团接触, 因而降低了其吸附性能, 去除率下降。由此可知, 在比例 CTS : PEG=1 : 2 时, 交联剂不但形成了较好的互穿网状结果, 而且没有过度地限制重金属  $Zn^{2+}$  在吸附剂内部扩散。

从图 2 中还可以得知, 随着印迹的  $Zn^{2+}$  离子的增加, 去除率也呈现出先增加后降低的现象。分析原因可能是由于过多的印迹离子孔穴位置阻碍了  $-\text{NH}_2$  对  $Zn^{2+}$  的络合作用。

根据  $Zn^{2+}$  的去除率, 选取比例为 1.1 : 2.1 的 PEG-CTS, 即 CTS : PEG=1 : 2、印迹的  $Zn^{2+}$  量是 0.5% 的交联壳聚糖作为最佳吸附材料, 进行后续吸附动力学和吸附等温线分析。

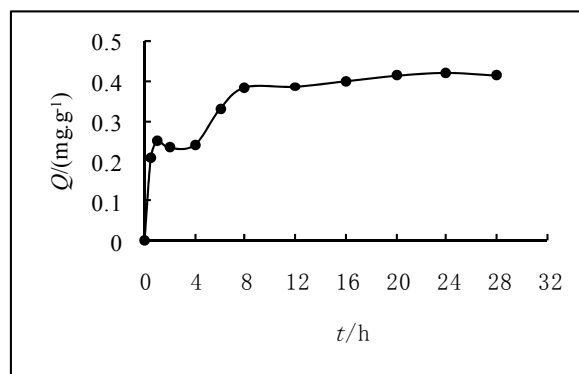


图 3 吸附时间对吸附容量的影响

Fig.3 Effect of the adsorption time on the adsorption capacities of Zn(II) ( $[Zn^{2+}]=10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T=20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , dose of PEG-CTS, 0.5 g, 150-180  $\mu\text{m}$ )

## 2.2 吸附动力学

从图3可知,随着吸附时间的增加,PEG-CTS对 $Zn^{2+}$ 的吸附量也有所提高。在刚开始的1h内,吸附速率较快,在2~4h时吸附容量没有明显增加。刚开始吸附速度较快是由于:

(1) PEG-CTS对 $Zn^{2+}$ 有记忆作用,所以在吸附开始时,吸附可以快速达到一个吸附平台;

(2) 在吸附开始阶段, $Zn^{2+}$ 在不断振荡下,固-液界面上的扩散较为容易,主要在PEG-CTS外表面发生吸附。随着吸附的进行, $Zn^{2+}$ 的质量浓度逐渐减少,同时溶质逐渐向PEG-CTS内部扩散,扩散阻力逐渐增大,因而吸附速率变小。吸附容量在8h后缓慢增长,20h后基本接近吸附饱和。因此后续实验选取的振荡吸附时间是20h。

### 2.2.1 准一级动力学模型

准一级动力学模型是基于吸附容量来描述吸附速率的模型,准一级吸附动力学方程可以描述为<sup>[7,8]</sup>:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (2)$$

式中, $K_1$ 是吸附速率常数,单位( $\text{min}^{-1}$ ); $Q_t$ 是 $t$ (min)时刻吸附容量,单位 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $Q_e$ 是平衡时刻吸附容量,单位 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

以 $\log(Q_e - Q_t)$ 为纵坐标, $t$ 为横坐标,作拟合曲线可求出吸附速率常数 $K_1$ 。

由图4可知,PEG-CTS对 $Zn^{2+}$ 的吸附并没有完全遵循准一级动力学模型。

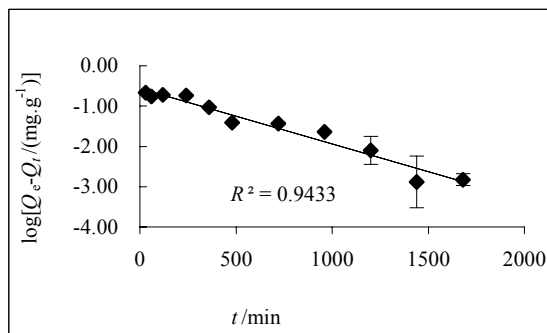


图4 准一级动力学曲线

Fig.4 Plot of the pseudo-first-order equation  
( $[Zn^{2+}] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , dose of PEG-CTS, 0.5 g, 150-180  $\mu\text{m}$ )

### 2.2.2 准二级动力学模型

准二级动力学模型能较好地用来说明水溶液中重金属 $Zn^{2+}$ 的吸附。准二级动力学方程如下<sup>[9,10]</sup>:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (3)$$

式中, $K_2$ 为吸附动力学常数,单位( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ );

$Q_t$ 为 $t$ (min)时刻吸附容量,单位( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $Q_e$ 是平衡时刻吸附容量,单位( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )。

以 $\frac{t}{Q_t}$ 为纵坐标, $t$ 为横坐标,作拟合曲线可求出吸附动力学常数 $K_2$ 。

从图5看出,PEG-CTS对 $Zn^{2+}$ 的吸附较好地符合准二级动力学模型,吸附速率为 $0.1260 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

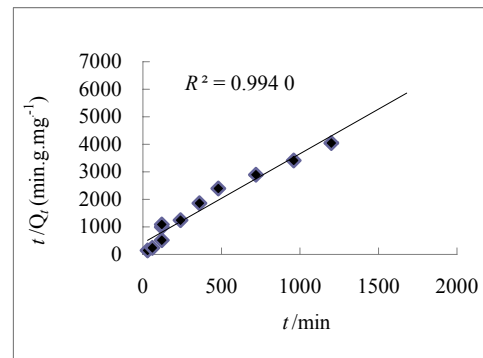


图5 准二级动力学曲线

Fig.5 Plot of the pseudo-second-order equation  
( $\rho(Zn^{2+}) = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , dose of PEG-CTS, 0.5 g, 150-180  $\mu\text{m}$ )

### 2.2.3 粒子内部扩散模型

粒子内部扩散方程如下<sup>[11]</sup>:

$$Q_t = K_{\text{int}} t^{0.5} \quad (4)$$

式中, $K_{\text{int}}$ 粒子内部扩散速率常数,单位( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ )。

以 $Q_t$ 为纵坐标, $t^{0.5}$ 为横坐标,可画出扩散方程曲线。

由图6可知,粒子内部扩散模型只能用来表述

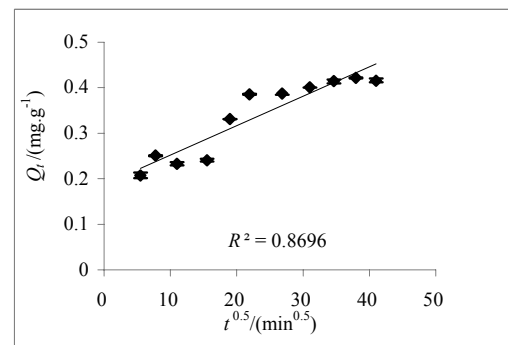


图6 粒子内部扩散动力学曲线

Fig.6 Plot of the intraparticle diffusion equation  
( $\rho(Zn^{2+}) = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , dose of PEG-CTS, 0.5 g, 150-180  $\mu\text{m}$ )

重金属 $Zn^{2+}$ 在PEG-CTS内部的吸附过程,并不适用于整个吸附过程。

根据准一级动力学和准二级动力学模型公式可以计算平衡吸附容量以及吸附常数,结果见表1。

表 1 PEG-CTS 对 Zn<sup>2+</sup>吸附动力学参数

Table 1 Pseudo first and second order kinetic parameters for the adsorption of bivalent zinc ion on PEG-CTS

$Q_{e-exp}/$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$Q_{e-cal}/$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$K_1/$ min	$R^2$	$Q_{e-cal}/$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$K_2/$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	$R^2$
0.413 6	0.234 9	0.003 3	0.943 3	0.440 0	0.010 8	0.994 0

从表 1 中可以知道, 由准一级动力学模型计算得到的吸附平衡容量值  $0.2349 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  比实验吸附平衡容量值  $0.4136 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  相差  $0.1787 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 而由准二级动力学模型计算得到的吸附平衡容量值  $0.4400 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  比实验值仅相差  $0.0264 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 进一步验证了 PEG-CTS 对 Zn<sup>2+</sup>的吸附较好地符合准二级动力学模型。

### 2.3 吸附等温线

金属离子的吸附等温吸附方程常用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型来描述。

Langmuir 等温吸附方程<sup>[12, 13]</sup>:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (5)$$

式中,  $C_e$  是重金属溶液平衡质量浓度 ( $mg \cdot L^{-1}$ );  $Q_e$  是吸附容量 ( $mg \cdot g^{-1}$ );  $K_L$  是吸附分配系数 ( $L \cdot mg^{-1}$ );  $Q_m$  是最大吸附容量 ( $mg \cdot g^{-1}$ )。

Freundlich 等温吸附方程<sup>[14]</sup>:

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

式中,  $K_F$  最大吸附容量;  $n$  是常数表示吸附强度。

图 7 和图 8 分别是一元线性回归  $C_e \sim Q_e$  的

Langmuir 曲线和  $\log Q_e \sim \log C_e$  的 Freundlich 曲线。比较两图可以看出, Langmuir 吸附等温线能较好地描述 PEG-CTS 对 Zn<sup>2+</sup>的吸附行为, 而对 Freundlich 吸附等温线的符合情况要差一些。Langmuir 认为吸附剂固体表面由大量的活性吸附中心点组成, 吸附

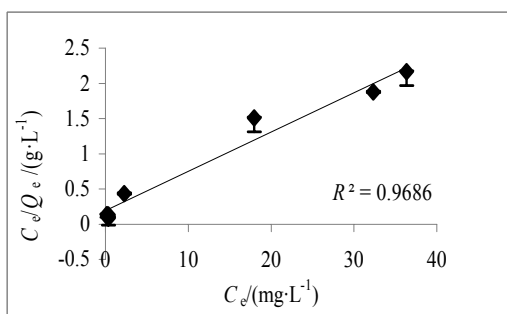


图 7 Langmuir 吸附等温线

Fig.7 Langmuir adsorption isotherms

( $t=20 \text{ h}$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ , dose of PEG-CTS,  $0.5 \text{ g}$ ,  $150\sim 180 \mu\text{m}$ )

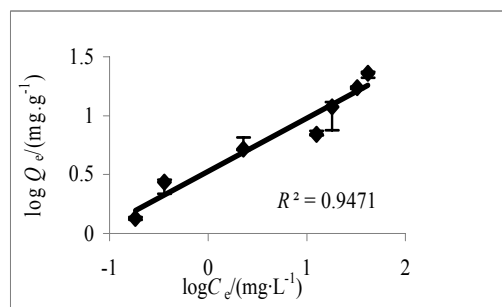


图 8 Freundlich 吸附等温线

Fig.8 Freundlich adsorption isotherms

( $t=20 \text{ h}$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ , dose of PEG-CTS,  $0.5 \text{ g}$ ,  $150\sim 180 \mu\text{m}$ )

只在这些活性中心点发生, 活性中心的吸附作用范围大致与分子大小相当, 每个活性中心只能吸附一个分子, 当表面活性吸附中心全部被占满时吸附量达到饱和值, 在吸附剂表面上分布被吸附物质的单分子层。即 PEG-CTS 对 Zn<sup>2+</sup>的吸附是以单分子层吸附形式进行的。

通过分别对 Langmuir 和 Freundlich 模型计算, PEG-CTS 对 Zn<sup>2+</sup>的最大吸附容量分别是  $18.20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $3.37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由表 2 可以得出, 由于 PEG-CTS 更适用于 Langmuir 模型, 所以在  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 溶液 pH 值为 7 的条件下, PEG-CTS 对 Zn<sup>2+</sup>的最大吸附容量是  $18.20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表 2 PEG-CTS 对 Zn<sup>2+</sup>吸附的 Langmuir 和 Freundlich 等温线参数

Table 2 Langmuir and Freundlich parameters for the adsorption of bivalent zinc ion on PEG-CTS

adsorbent	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$R^2$	$n$	$K_F/(mg \cdot g^{-1})$	$R^2$
PEG-CTS	18.20	0.30	0.9686	2.21	3.37	0.9471

为了确定 PEG-CTS 是否是 Zn<sup>2+</sup>的有效吸附剂, 对利用  $R_L = \frac{1}{1 + C_0 \cdot K_L}$  对 Langmuir 公式<sup>[15]</sup>的吸附常数进一步分析, 并计算出 PEG-CTS 对各初始质量浓度的  $R_L$  值。 $R_L$  值是与吸附质起始质量浓度相关的, 如果  $R_L < 1$ , 说明吸附剂对吸附质的吸附过程是有效的, 如果  $R_L = 1$  或者  $> 1$ , 说明吸附剂对吸附质的吸附无效。即吸附剂对吸附质的亲合常数  $b$  越大, 吸附剂对吸附质吸附越有效。从 PEG-CTS 对各重金属离子的  $R_L$  值来看 (见表 3), 在各起始质量浓度下,  $R_L$  值均低于 0.2, 说明 PEG-CTS 对各重金属离子是有效的吸附剂。

为了研究 PET-CTS 对 Zn<sup>2+</sup>的吸附是物理吸附还是化学吸附, 引入 Dubinin-Radushkevich 吸附模型。D-R 方程如下<sup>[16]</sup>:

表3 不同起始浓度下的  $R_L$  值Table 3 RL of different initial concentrations of bivalent zinc ion ( $Zn^{2+}$ )

metal ions	$R_L$								
$C_0/$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	13.77	27.53	41.3	55.06	82.59	137.66	206.48	275.31	
$Zn^{2+}$	0.195	0.108	0.075	0.057	0.039	0.024	0.016	0.012	

$$\ln Q_e = K_{DR} \varepsilon^2 + \ln q_{DR} \quad (7)$$

式中,  $Q_e$  是重金属吸附容量,  $q_{DR}$  是最大吸附容量 ( $mg \cdot g^{-1}$ );  $K_{DR}$  是 DR 方程平衡常数 ( $kJ^2 \cdot mol^{-2}$ ).

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (8)$$

式中,  $\varepsilon$  是 Polanyi 值;  $R$  是热平衡常数 ( $J \cdot (k \cdot mol)^{-1}$ ).

其吸附能量公式为:

$$E = (-2K_{DR})^{-1/2} \quad (9)$$

式中,  $E$  是平均吸附能量 ( $kJ \cdot mol^{-1}$ ).

根据 D-R 方程计算  $E$  为  $9.66 kJ \cdot mol^{-1}$ . Saee [17] 指出平均吸附能量在  $1 \sim 8 kJ \cdot mol^{-1}$  属于物理吸附, 大于  $8 kJ \cdot mol^{-1}$  的属于化学吸附. 由此可知, PEG-CTS 对  $Zn^{2+}$  吸附是以化学吸附占据主导作用.

#### 2.4 吸附热力学研究

吸附热力学不仅可以探讨温度对吸附容量的影响, 而且也可以研究吸附属于化学吸附还是物理吸附. 热力学参数吉布斯自由能变  $\Delta G$  ( $kJ \cdot mol^{-1}$ ), 焓变  $\Delta H$  ( $kJ \cdot mol^{-1}$ ), 熵变  $\Delta S$  ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) 等参数由下列方程式 [18] 可求.

$$K_D = \frac{Q_e}{C_e}$$

$$\log K_D = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + \frac{\Delta S}{2.303R} \quad (10)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

式中,  $K_D$  是分配系数, 单位 ( $L \cdot g^{-1}$ );  $Q_e$  和  $C_e$  分别是吸附容量, 单位 ( $mmol \cdot g^{-1}$ ) 和  $Zn^{2+}$  平衡浓度, 单位 ( $mmol \cdot L^{-1}$ );  $R$  是热平衡常数 ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ). 计算的参数值如表 4 所示.

从表 4 中可知, 随着温度的增加, 吸附容量并

表4 PEG-CTS 对  $Zn^{2+}$  热力学参数值

Table 4 Thermodynamic parameters for the adsorption of bivalent zinc ion on PEG-CTS

$T/K$	$Q_e/$ ( $mmol \cdot g^{-1}$ )	$K_D/$ ( $L \cdot g^{-1}$ )	$\Delta G/$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	$\Delta H/$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	$\Delta S/$ ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )
293	0.0355	0.6508	1.05494		
303	0.0359	0.6951	0.91074		
313	0.0362	0.7362	0.76654	5.28	14.42
323	0.0370	0.7989	0.62234		
333	0.0360	0.7316	0.47814		

没有明显增加或减少, 说明 PEG-CTS 对  $Zn^{2+}$  的吸附受温度影响不大.  $\Delta H$  为正值, 根据热力学第一定律, 说明 PEG-CTS 对  $Zn^{2+}$  吸附过程是属于吸热过程, 是物理吸附. 这说明在整个吸附过程中不仅有化学吸附, 还有物理吸附, 同时伴随着吸附剂本身溶胀的吸热过程. 吸附是在封闭的锥形瓶中完成的, 可以认为吸附过程是在封闭的环境下完成的, 因此 PEG-CTS 对  $Zn^{2+}$  的吸附过程符合热力学第二定律中的熵增原理的条件.  $\Delta S > 0$ , 一方面说明吸附过程是自发进行的, 另一方面也说明 PEG-CTS 对  $Zn^{2+}$  有较强的作用力.

#### 3 结论

通过上述研究, 可以得出如下结论:

(1) 在温度为  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 、吸附时间为  $24 \text{ h}$ 、吸附剂用量  $0.5 \text{ g}$ 、溶液 pH 值为  $7$ , PEG-CTS 粒径为  $300 \sim 380 \text{ }\mu\text{m}$  的实验情况下, 对不同配方的交联壳聚糖吸附去除重金属效果进行比较发现,  $1.1 : 2.1$  的 PEG-CTS, 即 CTS : PEG =  $1 : 2$ 、印迹的  $Zn^{2+}$  量是  $0.5\%$  的交联壳聚糖去除重金属  $Zn^{2+}$  去除率最高.

(2) 随着吸附时间的增加, PEG-CTS 对  $Zn^{2+}$  的吸附量也有所提高. 在刚开始的  $1 \text{ h}$  内, 吸附速率较快, 在  $2 \sim 4 \text{ h}$  时吸附容量没有明显增加达到一个吸附平台, 然后又缓慢上升,  $20 \text{ h}$  左右达到吸附平衡. 整个吸附过程符合准二级吸附动力学模型, 吸附速率为  $0.1260 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .

(3) 吸附符合 Langmuir 吸附等温模型, 在  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 溶液 pH 值为  $7$  的条件下, PEG-CTS 对  $Zn^{2+}$  的最大吸附容量是  $18.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

(4) 根据 Dubinin-Radushkevich 等温吸附模型计算, 平均吸附能量为  $9.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 以化学吸附为主. 吸附热力学表明, 吸附是自发进行的, 吸附过程中存在物理吸附, PEG-CTS 对  $Zn^{2+}$  有较强的作用力. 结合 D-R 等温吸附模型和吸附热力学, 发现在吸附过程中, 不仅存在化学吸附, 也包含物理吸附.

(5) PEG-CTS 可以作为一种有效的渗透性反应墙体吸附材料, 修复地下水中  $Zn^{2+}$  污染物.

#### 参考文献:

- [1] 郝华. 我国城市地下水污染状况与对策研究[J]. 水利发展研究, 2004(3): 23 - 251.  
HAO Hua. Groundwater pollution and Countermeasures in China's urban[J]. Water Resources Development Research., 2004(3): 23-251.
- [2] Wantanaphong J, Mooney S J, Bailey E H, Natural and waste materials as metal sorbents in permeable reactive barriers (PRBs)[J]. Environmental Chemistry Letters, 2005, 3 (1): 19-23.
- [3] 蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996: 355-362.  
JIANG Tingda. Chitin[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1997: 255-362.
- [4] Noriaki S, Masao T. Current status of adsorbent for metal ions with

- radiation grafting and crosslinking techniques[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2005, 236: 21-29.
- [5] Koyama Y, Taniguchi A. Studies on Chitin X.Homogeneous, Crosslinking of Chitosan for Enhanced Ion Adsorption[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 31 (6): 951-1954.
- [6] Hsien T Y, Rorrer G-L. Effects of Acylation and Crosslinking on the Material Properties and Cadmium Ion Adsorption Capacity of Porous Chitosan Beads[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1997, 36 (9): 3631-3638.
- [7] Ho Y S, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat[J]. Chemical Engineering, 1998, 70: 115-124.
- [8] Ho Y S, McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents[J]. Safety and Environmental Protection, 1998, 76 (B): 332-340.
- [9] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34: 451-465.
- [10] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems[J]. Hazard. Materials, 2006, 136: 681-689.
- [11] Wu F C, Tseng R L, Juang R S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan[J], Water Research, 2001, 35: 613-618.
- [12] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids[J]. American Chemical Society, 1916, 38: 2221-2295.
- [13] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. American Chemical Society, 1918, 40:1361-1403.
- [14] Freundlich H M F. Over the adsorption in solution[ J]. Physical Chemistry, 1906, (57): 385-470.
- [15] Sankaramakrishnan N, Dixit A, Iyengar L, et al. Removal of hexavalent chromium using a novel cross linked xanthated chitosan[J]. Bioresource Technology, 2006, 97 (18): 2377-2382.
- [16] Chen A H, Yang C Y, Chen C Y, et al. The chemically crosslinked metal-complexed chitosans for comparative adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions in aqueous medium[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163 (2/3): 1068-1075.
- [17] Saeed M M, Bajwa S Z, Ansari M S, et al. Investigation of the removal of lead by adsorption onto 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol(TAN) imbedded polyurethane foam from aqueous solution[J]. Chinese Chemical Society, 2007, 54: 173-183.
- [18] Reddy M R, Dunn S J. Distribution coefficients for nickel and zinc in soils[J]. Environmental Pollution , 1986, 11: 303-313.

## Absorption characteristics of bivalent zinc ion in groundwater absorbed by novel cross-linked chitosan material

YU Zhou, WU Yanqing<sup>\*</sup>, LI Yu

School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

**Abstract:** In China, shallow groundwater has polluted by heavy metal pollution due to human activities. In situ groundwater remediation has been paid on attention by government and scientists. In this paper, the adsorption of heavy metal such as bivalent zinc ion ( $Zn^{2+}$ ) in groundwater was studied by novel cross-linked chitosan material which was cross-linked with PEG400 and templated with bivalent zinc ion. The effect on removal efficiency made by the removal efficiency of CTS to PEG ratio and the amount of inprinted bivalent zinc ion was studied. Meanwhile, the kinetics, equilibrium and thermodynamics of the adsorptions processes were further investigated. The result showed that under CTS : PEG=1 : 2, 5% bivalent zinc ion inprinted, the removal efficiency of bivalent zinc ion is the highest. The adsorption process of bivalent zinc ion follows the pseudo-second-order kinetic model. The adsorption rate reaches 0.126 0 mg per gram per hour. Under temperature 20 °C and pH=7 conditions, the maximum adsorption capacity of bivalent zinc ion reaches 18.2 mg per gram according to the Langmuir adsorption isotherms and the average adsorption energy is 9.66 kJ per mole. The adsorption mechanism of bivalent zinc ion is predominant on the chemi-sorption process and also involved physical adsorption.

**Key words:** crosslinked chitosan; PEG; groundwater; Zn(II); adsorption