

壳聚糖对 Pb^{2+} 吸附性能研究

欧阳振中¹, 白珊¹, 曾坚贤², 阿伊姆古丽·热合曼², 陈红², 肖靖²

(1. 长沙环境保护职业技术学院, 湖南长沙 410004; 2. 湖南科技大学 化学化工学院, 湖南湘潭 411201)

摘要:以壳聚糖为吸附剂, 考察溶液 pH 值、 Pb^{2+} 初始浓度等条件对壳聚糖吸附性能的影响, 研究不同温度下壳聚糖对 Pb^{2+} 的吸附等温线、热力学和动力学行为, 并研究表观活化能. 结果表明, 当 pH 为 5~6 时, 壳聚糖对 Pb^{2+} 的吸附能力达到最大值; 随着 Pb^{2+} 初始浓度增加, 平衡吸附量随之增加并达到最大值, 此后基本不变; 当温度在 298~313 K 变化时, 平衡吸附量随 Pb^{2+} 平衡浓度增大而增大, 达到最大值后基本不变, 吸附行为符合 Langmuir 方程; 不同温度下的 ΔG 均小于零, 且温度越高, ΔG 越小, ΔH 大于零, 温度越高越有利于吸附; 随着吸附时间延长, 初始阶段吸附速率较快, 此后逐渐下降, 吸附动力学行为符合拟二级速率模型, 吸附表观活化能为 18.658 kJ/mol.

关键词:壳聚糖; Pb^{2+} ; 吸附等温线; 吸附热力学; 吸附动力学

中图分类号:0647.32 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-9102(2014)02-0099-05

Studies on adsorption performance of Pb^{2+} ions onto Chitosan

OUYANG Zhen-zhong¹, BAI Shan¹, ZENG Jian-xian², A YI MU GU LI · ReheMan², CHEN Hong², XIAO Jing²

(1. Changsha Environmental Protection College, Changsha 410004, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: Effects of pH value and the initial concentration of Pb^{2+} ions on the adsorption performance were investigated by using the chitosan as an adsorbent. Then, the isotherm, thermodynamics and kinetics were studied for the adsorption of Pb^{2+} ions onto chitosan at the different temperatures. Further, the apparent activation energy was calculated. Results indicated that, the adsorption capacity of Pb^{2+} ions onto chitosan reach a maximum value in pH range 5~6. With increasing the initial concentration of Pb^{2+} ions, the equilibrium capacity increase, then reach a maximum value, and finally do not change. When temperature are change in the range of 298~313 K, the equilibrium capacity increase with the equilibrium concentration of Pb^{2+} ions and then do not change any more, and the Langmuir equation fit perfectly to the experimental datum. ΔG is less than zero at the different temperatures, and decrease with increasing temperature. ΔH is greater than zero, which indicate that the higher the temperature is, the easier the adsorption is. With increasing the adsorption time, the adsorption rate increase rapidly at the initial stage and then decrease gradually, and the adsorption kinetics follow the pseudo-second rate equation. The apparent activation energy is 18.658 kJ/mol.

Key words: chitosan; Pb^{2+} ions; adsorption isotherm; adsorption thermodynamics; adsorption kinetics

铅的毒性很大, 毒性持续时间长, 不能够被生物分解, 水体一旦被重金属污染后, 将会持续很长的时间^[1-2]. 含铅废水主要来源于铅酸蓄电池生产、铅冶炼、铅玻璃生产、选矿、电镀、机械制造、石

油加工、军火、陶器等领域^[1-3], 当前含铅废水的主要处理方法有: 沉淀法、吸附法、离子交换法、电解法、膜分离法以及以上方法的组合等^[2], 其中吸附法被认为是有效可行的方法之一^[4]. 壳聚糖是一

种天然的吸附剂,具有无毒、易生物降解且来源广泛的特点,它含有 $-NH_2$ 、 $-OH$ 活性基团,可以与重金属形成配合物,可作为重金属离子的吸附剂,在环境保护、水处理、贵金属精制和回收等领域有广泛的应用前景^[5-7].

影响壳聚糖吸附行为的外部因素主要有溶液pH值、温度、吸附时间等,其中以pH值的影响更为显著,溶液的pH值太高或太低对金属离子的吸附都不利,对于不同金属离子,有不一样的最佳吸附pH值.此外,壳聚糖的吸附性能还与脱乙酰度及自身形态有关,Burke等^[8]对不同形态的壳聚糖吸附铁离子进行了研究,发现粉末状壳聚糖吸附效果更好.近年来,壳聚糖对 Pb^{2+} 吸附已有一定文献报道,彭青林^[9]研究了壳聚糖对 Pb^{2+} 的吸附特性,改变壳聚糖分子量、壳聚糖用量、吸附时间及pH值等不同的吸附条件,考察壳聚糖对 Pb^{2+} 的去除效果;程珊珊等^[10]研究了壳聚糖对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附条件及性能.这些工作优化了壳聚糖的吸附条件,但有待更深一步研究吸附等温线、热力学和动力学行为.

本文以壳聚糖为吸附剂,考察溶液pH值、 Pb^{2+} 初始浓度等条件对壳聚糖吸附性能的影响,在此基础上,在不同温度下,研究壳聚糖对 Pb^{2+} 的吸附等温线、热力学和动力学行为,并研究表面活化能.

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器

壳聚糖,脱乙酰度85%~95%,国药集团化学试剂有限公司;硝酸铅,分析纯,上海晶纯实业有限公司;氢氧化钠(NaOH),分析纯,天津市北方天医化学试剂厂;盐酸(HCl),分析纯,湖南省株洲市化学工业研究所.所有溶液均采用去离子水配制.

数显恒温水浴锅,HH-4型,常州澳华仪器有限公司;pH计,FE20型,梅特勒-托利多仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-91G0A型,上海精宏实验设备有限公司;电子天平,AL204型,梅特勒-托利多仪器有限公司;火焰原子吸收分光光度仪,AA7020型,北京东西分析仪器有限公司.

1.2 实验方法

1) pH值对吸附性能的影响

用电子天平称取501.20 mg硝酸铅于烧杯中,加入去离子水使之溶解,然后定容于1 L容量瓶

中,其 Pb^{2+} 浓度为331.50 mg/L.用移液管从容量瓶中移取5份100 mL硝酸铅溶液于200 mL烧杯中,置于30℃恒温水浴锅中,以1 mol/L NaOH溶液和1 mol/L HCl溶液调节溶液pH值,调节pH值分别为3.02,4.00,4.98,6.01,7.00,再称取5份200.00 mg壳聚糖于上述5个烧杯中,充分搅拌,20.00 min后过滤,测定滤液中 Pb^{2+} 浓度.

2) 初始浓度对壳聚糖吸附容量的影响

用电子天平准确称取质量分别为10.00,51.00,105.00,150.70,209.60,249.50,304.30,403.70,500.00,600.00 mg硝酸铅于烧杯中,分别加入100 mL去离子水,充分搅拌使之溶解,再称取10份200.00 mg壳聚糖加入上述烧杯中,控制溶液pH为5.00,将烧杯放在温度为30℃恒温水浴锅中,充分搅拌20.00 min后过滤,测定滤液中 Pb^{2+} 浓度.

3) 吸附等温线的测定与热力学研究

在温度分别为25,30,35,40℃下,分别称取10.00,50.00,100.00,150.00,200.00,250.00,300.00,400.00,500.00和600.00 mg硝酸铅固体颗粒于烧杯中,加入100 mL去离子水,充分搅拌使之溶解,再分别加入200.00 mg壳聚糖,控制溶液pH为5.00,充分搅拌20.00 min后过滤,测定滤液中 Pb^{2+} 浓度.

4) 吸附动力学

在温度分别为25,30,35和40℃下,用移液管分别移取11份20 mL 1000 mg/L硝酸铅溶液于烧杯中,分别加入40.00 mg壳聚糖,控制溶液pH为5.00,充分搅拌0.50,1.00,1.50,2.00,2.50,3.00,3.50,4.00,4.50,5.00 min后迅速过滤,测定滤液中 Pb^{2+} 浓度.

2 结果与讨论

2.1 pH值对壳聚糖吸附 Pb^{2+} 的影响

壳聚糖对 Pb^{2+} 吸附率(Adsorption ratio,简称AR)定义如下:

$$AR = (C_0 - C_{eq}) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中,AR为壳聚糖对 Pb^{2+} 的吸附率,%; C_0 为溶液中铅离子初始浓度,mg/L; C_{eq} 为吸附平衡后溶液中铅离子浓度,mg/L.考察pH值对 Pb^{2+} 吸附率的影响,结果如图1所示.

由图1可知,壳聚糖对 Pb^{2+} 的吸附率在pH=3~7范围内先迅速增加,然后基本不变, Pb^{2+} 在pH为6.00时出现少量沉淀,这一现象可解释为,

壳聚糖对 Pb²⁺ 的吸附可能主要是通过 -NH₂, -OH 与 Pb²⁺ 结合,在酸性较强的条件下,大部分 -NH₂, -OH 与 H⁺ 结合,失去对 Pb²⁺ 的螯合作用;随着 pH 值升高, H⁺ 浓度下降,参与 Pb²⁺ 络合的 -NH₂, -OH 数量增多,使得吸附率增大;当 pH 值过大时,会使 Pb²⁺ 生成沉淀,故后续实验均在 pH 为 5.00 下进行。

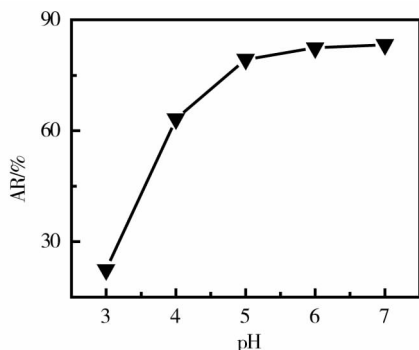


图1 pH 值对 Pb²⁺ 吸附率的影响

2.2 Pb²⁺ 初始浓度对壳聚糖平衡吸附容量的影响

壳聚糖对 Pb²⁺ 平衡吸附容量 (Q_{eq}) 以下式计算:

$$Q_{eq} = V(C_0 - C_{eq}) / 1\ 000\ m. \quad (2)$$

式中, Q_{eq} 为壳聚糖对铅离子的平衡吸附容量, mg/g; V 为料液体积, mL; m 为壳聚糖用量, g. 考察 Pb²⁺ 初始浓度对壳聚糖平衡吸附容量的影响, 结果如图 2 所示。

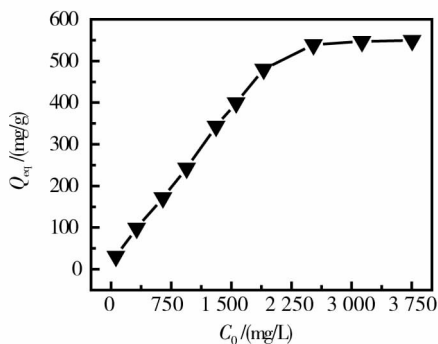


图2 Pb²⁺ 初始浓度对平衡吸附量的影响

由图 2 可知,当溶液 pH 为 5.00 时,对于 200.00 mg 壳聚糖,随着铅离子初始浓度增加,平衡吸附量随之增加,当铅离子初始浓度增加到 3 100 mg/L 左右时,平衡吸附量增加缓慢,此后基本为一条水平线. 这可解释为,当壳聚糖质量不变时,有效吸附位点数量一定,在较低铅离子浓度下,有足够吸附位点用于吸附 Pb²⁺, 所以平衡吸附容量随铅离子初始浓度增大而增大. 当铅离子初始浓度增加到一定值时,如 3 100 mg/L, 吸附位点不足以络合全部 Pb²⁺, 导致吸附位点达到饱和, 此时,壳聚糖对 Pb²⁺ 的吸附容量趋于一稳定值。

2.3 吸附等温线

控制溶液 pH 值为 5.00, 当温度在 298 ~ 313 K 变化时, 考察吸附平衡浓度 C_{eq} 对平衡吸附容量 Q_{eq} 的影响, 结果如图 3 所示. 各曲线均有类似的变化规律, 即: 在低浓度区, Q_{eq} 随 C_{eq} 增大而增大, 此后曲线达到一平台, Pb²⁺ 吸附量不再增加. 分别以 Langmuir 方程 (式 3), Freundlich 方程 (式 4) 和 Temkin 方程 (式 5) 对图 3 进行描述。

$$C_{eq}/Q_{eq} = C_{eq}/Q_m + 1/(k_L Q_m). \quad (3)$$

$$\ln Q_{eq} = \ln C_{eq}/n + \ln k_F. \quad (4)$$

$$Q_{eq} = RT(\ln a_1 + \ln C_{eq}) b_1. \quad (5)$$

式中, Q_m 为壳聚糖最大吸附量, mg/g; k_L 为 Langmuir 常数; k_F 和 n 为 Freundlich 常数; a_1 和 b_1 为 Temkin 常数; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度, K. 分别以 C_{eq} 对 C_{eq}/Q_{eq} , $\ln C_{eq}$ 对 $\ln Q_{eq}$, $\ln C_{eq}$ 对 Q_{eq} 进行线性拟合, 由直线斜率和截距计算各方程常数, 列于表 1 中。

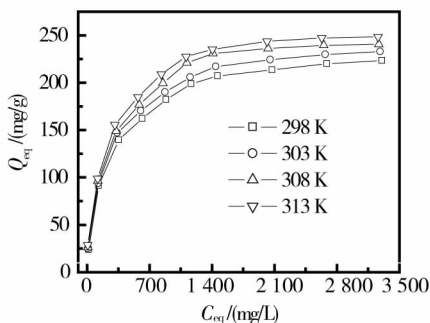


图3 不同温度下壳聚糖吸附 Pb²⁺ 等温线

表1 不同温度下 Langmuir, Freundlich, Temkin 方程常数

T/K	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm			Temkin isotherm		
	$Q_m/(mg/g)$	$k_L/(L/mg)$	R^2	n	$k_F/(mg/g)$	R^2	a_1	b_1	R^2
298	238.095	0.004 35	0.999 0	2.407 1	9.760 4	0.925 0	0.961 8	0.016 4	0.990 8
303	246.305	0.004 88	0.998 1	2.587 9	12.642 2	0.950 1	0.970 8	0.015 4	0.984 2
308	255.102	0.005 37	0.997 8	2.633 1	13.972 5	0.954 4	0.972 1	0.015 1	0.973 3
313	261.780	0.005 81	0.997 8	2.827 3	17.461 7	0.964 5	0.978 4	0.014 9	0.966 8

由表1可看出,与其它模型相比,Langmuir方程在不同温度下的线性相关性系数 R^2 均大于0.997,可见,壳聚糖对 Pb^{2+} 的吸附与Langmuir模型最符合,即壳聚糖对 Pb^{2+} 的吸附为单层吸附.

2.4 吸附热力学

当温度在298~313 K变化时,研究壳聚糖吸附 Pb^{2+} 的热力学行为, ΔG , ΔH 和 ΔS 以式(6)~式(8)进行计算:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

$$\ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (8)$$

式中, K 为平衡常数, $K = Q_{eq}/C_{eq}$.

利用式(8),以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图,线性拟合后得图4,线性相关性系数 R^2 为0.9952,由直线斜率和截距计算 ΔH 和 ΔS ,再由式(7)计算 ΔG ,所得结

果如表2所示.从表2可得,不同温度下的 ΔG 均小于零,且温度越高, ΔG 越小,揭示了壳聚糖对 Pb^{2+} 的吸附是一个自发过程; $\Delta H > 0$ 表明此吸附是吸热过程,温度越高越有利于吸附.

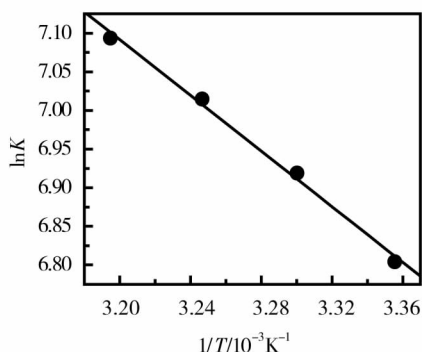


图4 $\ln K$ 与 $1/T$ 关系图

表2 不同温度下壳聚糖对 Pb^{2+} 吸附热力学参数

T/K	热力学参数			R^2
	$\Delta H/(\text{kJ/mol})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ/mol})$	
298	14.97	106.85	-16.87	0.9952
303			-17.41	
308			-17.94	
313			-18.47	

2.5 吸附动力学

当 $\text{pH} = 5.00$ 时,考察不同温度下壳聚糖对 Pb^{2+} 的吸附量随时间的变化情况,结果如图5所示.

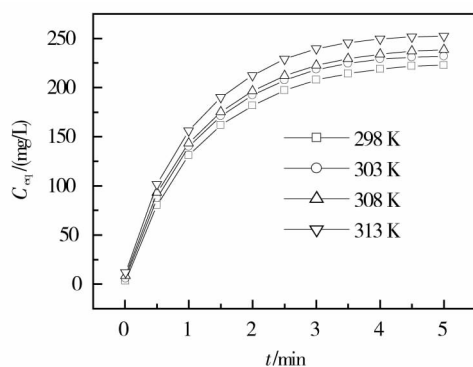


图5 不同温度下壳聚糖对 Pb^{2+} 的吸附动力学

在吸附的开始阶段,吸附速率较快,且随着时间的延长而逐渐减小,4.50 min左右后基本趋于平衡.这是因为在初始阶段时, Pb^{2+} 主要被吸附在壳聚糖的外表面,吸附较快;随着吸附过程的进行, Pb^{2+} 浓度逐渐减小,同时 Pb^{2+} 向壳聚糖内部扩散,扩散阻力渐增,吸附速率主要受扩散控制,导致吸附速率越来越慢;吸附后期,主要在壳聚糖内部吸附,且浓度推动力越来越小,吸附已基本达到平衡.

基于这一规律,吸附反应可用如下拟二级速率方程来描述^[11-12]:

$$dQ_t/dt = k_2(Q_{eq} - Q_t)^2 \quad (9)$$

对式(9)积分并整理,得线性方程如下:

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_{eq}^2) + t/Q_{eq} \quad (10)$$

式中, Q_t 为时间 t 时的吸附量, mg/g ; k_2 为拟二级速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$.

以 t/Q_t 对 t 作图并线性拟合得图6,由直线斜率和截距即可计算出 Q_{eq} 和 k_2 ,列于表3中.实验数据和拟二级速率方程能很好地吻合,测定值 Q_{eq} 与计算值 Q_{eq} 较为接近,表明该速率方程能较好地描述壳聚糖对 Pb^{2+} 的吸附动力学行为.

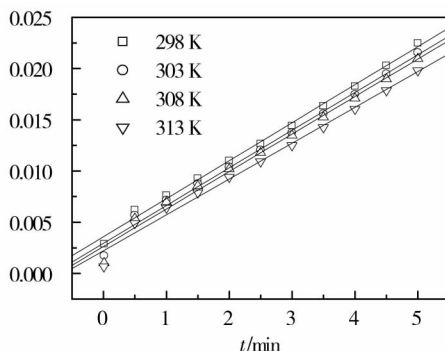


图6 不同温度下 t/Q_t 与 t 关系图

表3 不同温度下壳聚糖对 Pb^{2+} 的吸附动力学参数

T/K	R^2	$k_2/$ ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	$Q_{eq}/(mg/g)$	
			测定值	计算值
298	0.995 8	0.003 83	233.612	269.542
303	0.992 1	0.004 59	241.332	271.739
308	0.988 5	0.005 09	250.213	273.224
313	0.987 6	0.005 52	256.761	285.714

根据 Arrhenius 方程:

$$\ln k_2 = -E_a/RT + \ln A \quad (11)$$

式中, E_a 为表观活化能, kJ/mol ; A 为指前因子.

以 $\ln k_2$ 对 $1/T$ 作图, 并进行线性拟合, 线性相关系数 $R^2 = 0.979 6$, 由斜率获得表观活化能为 $18.658 kJ/mol$.

3 结论

壳聚糖对 Pb^{2+} 的吸附率在 $pH = 3 \sim 7$ 范围内先增加, 然后基本不变; 当溶液 pH 为 5.00 时, 随着铅离子初始浓度增加, 平衡吸附量随之增加并达到最大值, 此后基本不变; 当温度在 $298 \sim 313 K$ 变化时, 在低浓度区, Q_{eq} 随 C_{eq} 增大而增大, 达到最大值后基本不变, 吸附行为符合 Langmuir 方程; 热力学研究表明, 不同温度下的 ΔG 均小于零, 且温度越高, ΔG 越小, 壳聚糖对 Pb^{2+} 的吸附是一个自发过程, ΔH 大于零, 温度越高越有利于吸附; 动力学研究表明, 在吸附开始阶段, 吸附速率较快, 此后逐渐下降, 4.5 min 左右趋于平衡, 实验数据和拟二级速率方程能很好地吻合, 测定值 Q_{eq} 与计算值 Q_{eq} 较为接近, 吸附表观活化能为 $18.658 kJ/mol$.

参考文献:

[1] 张少峰, 胡熙恩. 含铅废水处理技术及其展望[J]. 环

境污染治理技术与设备, 2003, 4(11): 68-71.

- [2] 迟国达. 胶团强化超滤法处理含铅废水工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [3] 张军, 秦雷, 秦春阳. 铅蓄电池回收工艺及含铅废水处理技术的研究进展[J]. 现代矿业, 2013, 531(7): 186-189.
- [4] Kraemer S M, Xu J, Raymond K N, et al. Adsorption of $Pb(II)$ and $Eu(III)$ by oxide minerals in the presence of natural and synthetic hydroxamate siderophores [J]. Environment Science & Technology, 2002, 36(6): 1287-1291.
- [5] 季君晖. Cu^{2+} - 壳聚糖螯合物及壳聚糖吸附 Cu^{2+} 机理的 XPS 研究[J]. 应用化学, 2000, 17(1): 115-116.
- [6] Ferrero F, Tonetti C, Periolatto M. Adsorption of chromate and cupric ions onto chitosan-coated cotton gauze [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 110(2): 367-373.
- [7] Liu Y Q, Liu Y G, Hu X J, et al. Adsorption of $Cr(VI)$ by modified chitosan from heavy-metal polluted water of Xiangjiang river, China [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(10): 3095-3103.
- [8] Burke A, Yilmaz E, Hasirci N, et al. Iron (III) ion removal from solution through adsorption on chitosan [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(6): 1185-1192.
- [9] 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.
- [10] 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): 410-416.
- [11] 廖学品, 张米娜, 王茹. 制革固体废弃物的吸附特性[J]. 化工学报, 2004, 55(12): 2051-2059.
- [12] Ho Y S, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat [J]. Chemical Engineering Journal, 1998, 70(2): 115-124.