

## 竹炭负载壳聚糖对 $Zn^{2+}$ 吸附动力学及其机制分析

张文标<sup>1</sup>, 李文珠<sup>1</sup>, 金首文<sup>2</sup>, 陈斌<sup>3</sup>, 任红星<sup>4</sup>, 孙进<sup>4</sup>

(1. 浙江农林大学 工程学院 国家木质资源综合利用工程技术中心, 浙江临安 311300; 2. 浙江农林大学 理学院, 浙江临安 311300; 3. 浙江农林大学 环境科技学院, 浙江临安 311300; 4. 宁波天韵生态治理工程有限公司, 浙江宁波 315192)

**摘要:** 以竹炭粉和壳聚糖为原料, 制备竹炭/壳聚糖复合吸附剂, 进行扫描电镜(吸收光谱 SEM)、红外吸收(FTIR)、X-射线衍射(XRD)等图谱表征, 并进行  $Zn^{2+}$  吸附试验。结果表明: ①壳聚糖较好地负载在竹炭上, 凸凹不平明显, 蜂窝增强; 复合吸附剂对  $Zn^{2+}$  的吸附率在 80 min 后达到 93%。②竹炭/壳聚糖复合吸附剂对  $Zn^{2+}$  吸附过程的动力学表明, 吸附过程符合多孔结构的吸附特征, 方程拟合结果更符合二级动力学模型。③ $Zn^{2+}$  吸附前后的红外吸收图谱表明, 与竹炭/壳聚糖复合吸附剂吸附配位主要发生在—NH<sub>2</sub> 中的氮原子、—OH 和 C=O 中氧原子上。图 9 参 11

**关键词:** 竹炭/壳聚糖; 吸附  $Zn^{2+}$ ; 反应动力学; 机制

中图分类号: S785 文献标志码: A 文章编号: 1000-5692(2010)05-0641-05

### Adsorption kinetics with $Zn^{2+}$ on bamboo charcoal loaded with chitosan

ZHANG Wen-biao<sup>1</sup>, LI Wen-zhu<sup>1</sup>, JIN Shou-wen<sup>2</sup>, CHEN Bin<sup>3</sup>, REN Hong-xing<sup>4</sup>, SUN Jin<sup>4</sup>

(1. National Engineering and Technology Research Center of Wood-Based Resources Comprehensive Utilization, School of Engineering, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. School of Sciences, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 3. School of Environment Science and Technology, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 4. Ningbo Tianyun Ecological Engineering Co., Ltd., Ningbo 315192, Zhejiang, China)

**Abstract:** A compound absorbent was made from bamboo charcoal and chitosan (bamboo charcoal/chitosan-BCCTS). Then the compound was characterized with a Scanning Electron Microscope (SEM), a Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer, and X-ray diffraction (XRD). Using BCCTS as the absorption reagent, adsorption to  $Zn^{2+}$  was studied. Results showed that: (1) chitosan was efficiently loaded onto bamboo charcoal forming an increased, but uneven, honeycomb structure with an absorption reagent rate up to 93%. (2) Adsorption characteristics matched those of a vesicular structure with simulation results producing a second order kinetic equation. (3) Comparing the infrared absorption spectrogram results of  $Zn^{2+}$  before and after absorption showed that adsorption sites for  $Zn^{2+}$  on the bamboo charcoal/chitosan absorbent were mainly located at N atoms in —NH<sub>2</sub> and O atoms in —OH and C=O groups. [Ch, 9 fig. 11 ref.]

**Key words:** bamboo charcoal/chitosan; absorption of  $Zn^{2+}$  ion; absorption kinetics; mechanism

竹炭(bamboo charcoal)具有特殊的孔隙结构、较大的比表面积和较强的吸附能力<sup>[1-2]</sup>, 已在重金属的吸附方面应用, 取得一定的成效<sup>[3-4]</sup>。但单一使用竹炭作为吸附剂, 在生产中难以满足各种水质净化工艺要求<sup>[5]</sup>。壳聚糖(chitosan)是从虾蟹壳中制得的一种碱性氨基多糖, 无毒、可生物降解, 其分子链上含有大量的活性氨基和羟基<sup>[6]</sup>, 因氨基和羟基上存在孤对电子及空穴轨道而具有良好的吸附性

收稿日期: 2010-01-18; 修回日期: 2010-04-14

基金项目: 浙江省科学技术重点项目(2006C13052); 浙江省宁波市鄞州区科技局资助项目(2008)

作者简介: 张文标, 副教授, 博士, 从事竹木材加工与利用研究。E-mail: zwb@cnzhutan.com

能, 可作为一种天然高分子絮凝剂和吸附剂, 广泛应用于印染废水脱色和过渡金属离子的螯合作用<sup>[7-10]</sup>, 因壳聚糖在酸性条件下易溶解流失及造粒难、密度较小, 从溶液中沉降的速度较慢等缺点, 使其广泛应用受限。为了克服单一使用竹炭和壳聚糖的缺陷, 更好地发挥两者的优势, 有学者开展竹炭和壳聚糖、海藻酸钠复合吸附剂的初步研究, 并进行酸性红B和Cu<sup>2+</sup>吸附试验<sup>[11]</sup>, 但未见吸附动力学和吸附机制等方面的研究报道。为此, 作者试制了竹炭/壳聚糖复合吸附剂, 对Zn<sup>2+</sup>的吸附试验, 分析其吸附动力学特性, 以期为污水净化应用提供理论依据。

## 1 试验过程

### 1.1 仪器与试剂

SS-550 扫描电子显微镜, Prestige-21 型傅立叶变换红外光谱仪, XRD-6000 型射线衍射仪, IRIS/AP型等离子体发射光谱仪, PHS-3C 型数字式酸度计, Q/BKY31-2000 型电热恒温干燥箱, 电热恒温水浴锅, 分析天平和容量瓶等。1 mol·L<sup>-1</sup> 氢氧化钠, 1 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸, 1 mol·L<sup>-1</sup> 乙酸, 无水硫酸锌, 均为分析纯, 重金属离子溶液由硫酸锌和去离子水配制而成。

### 1.2 试验材料

壳聚糖, 浙江省玉环县海洋生物化学有限责任公司, 脱乙酰度为 90.0%以上; 竹炭, 自制, 其灰分占 2.3%, 固定碳为 88.6%, 比表面积为 377.6 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。

### 1.3 试验方法

1.3.1 竹炭/壳聚糖复合吸附剂(BCCTS)的制备 室温下, 取壳聚糖 2.0 g 加入 500 mL 1 mol·L<sup>-1</sup> 乙酸溶液中, 充分搅拌使壳聚糖完全溶解。然后加入竹炭粉 33.3 g (质量比例为 50:3), 充分搅拌 2~3 h, 调成糊状, 放置 12 h, 然后在造粒机上制得球状颗粒, 在干燥箱中烘干, 待用。

1.3.2 竹炭/壳聚糖复合吸附剂的结构表征 ①扫描电镜(SEM)观察。分别取竹炭粉、竹炭/壳聚糖复合吸附剂, 在倍增电压 10.0 kV 的条件下, 用扫描电子显微镜观察负载前后样品的显微构造。②红外吸收光谱(FTIR)测试。准确称取试样 1 mg, 再以 1:100 的质量比与溴化钾混合, 待充分研磨后用固体试样压片机制取透明的锭片, 再用 IRPrestige-21 型傅立叶变换红外光谱仪进行测试。③X-射线衍射(XRD)测试。取样品经 200 目筛得到粉末试样, 用 X 射线衍射仪进行测试, 使用 CuKa 射线, 工作电压和电流分别为 40.0 kV 和 30.0 mA; 2θ 的测量范围 5°~70°, 量程为 4 000 s<sup>-1</sup>。

### 1.4 吸附动力学试验

取 100 mL 已知质量浓度为 40.0 mg·L<sup>-1</sup> 的 Zn<sup>2+</sup>溶液置于 250 mL 锥形瓶中, 再分别加入 0.5 g 竹炭/壳聚糖复合吸附剂, 水样 pH 6, 放入振荡器中振荡, 隔 10 min 取出上层清液, 用 IRIS/AP 型等离子体发射光谱仪测试吸附后 Zn<sup>2+</sup>溶液质量浓度, 再根据计算公式获得吸附率和吸附量值。 $q = (C_0 - C_e)/C_0$ ,  $Q = (C_0 - C_e)V/m$ 。其中:  $q$  为吸附率(%),  $Q$  为吸附容量(mg·g<sup>-1</sup>);  $C_0$  和  $C_e$  分别为原溶液和吸附后溶液质量浓度(mg·L<sup>-1</sup>);  $V$  为溶液体积(L);  $m$  为竹炭/壳聚糖复合制剂质量(g)。

## 2 结果和讨论

### 2.1 试样的扫描电镜形态观察

竹炭和竹炭/壳聚糖试样的显微构造表征见图 1。对照图 1a 和图 1b 可以看出, 壳聚糖能较好地负载在竹炭表面上, 经混和结合后, 凸凹不平明显, 蜂窝增多。从图 1c 中还可以看到竹炭中的孔隙结构基本保持原状, 有部分孔隙中充填壳聚糖, 这种结构有利于对锌离子的吸附。

### 2.2 试样的红外吸收光谱分析

壳聚糖、竹炭/壳聚糖的红外吸收光谱见图 2 和图 3。对比壳聚糖和竹炭/壳聚糖的红外光谱图, 壳聚糖中的—OH 的伸缩振动吸收峰与—NH 的伸缩振动吸收峰重叠而成的多重吸收峰宽峰变尖锐, 小分叉消失, 说明竹炭与壳聚糖复合后活性强的—OH 和—NH<sub>2</sub>都发生了反应。饱和—CH 键没有明显变化, 基本没有参与复合反应。1 651 cm<sup>-1</sup> 处的—NH<sub>2</sub>变形振动强度明显减弱, 1 253 cm<sup>-1</sup> 处—OH 弯曲振动吸收峰基本消失, 这说明—OH 大部分参与了反应。1 100 cm<sup>-1</sup> 附近的醚类特征峰 C—O—C 伸

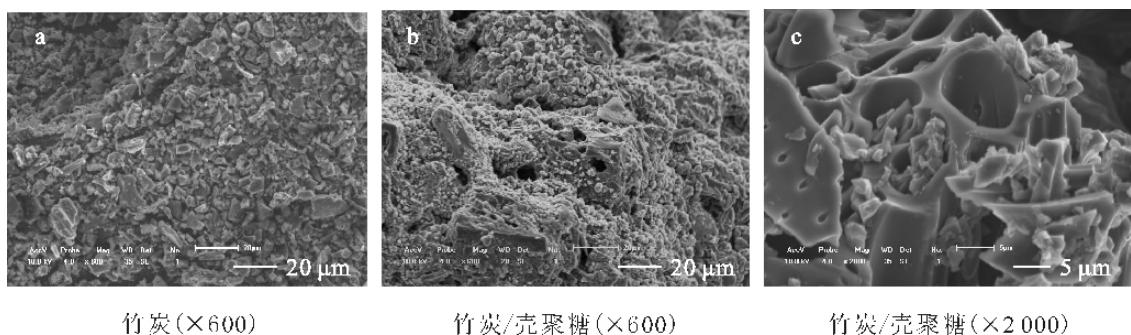


图 1 竹炭和竹炭/壳聚糖的扫描电镜图

Figure 1 SEM of BC and BCCTS

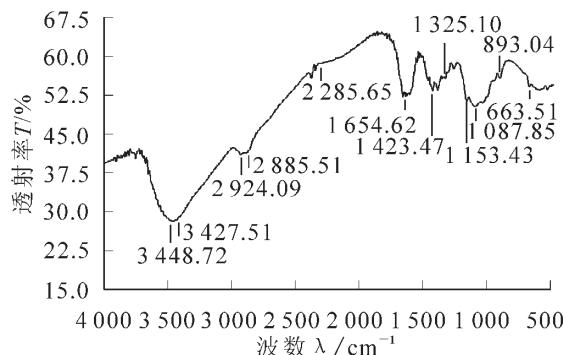


图 2 壳聚糖红外光谱图

Figure 2 Infra-red spectrogram of CTS

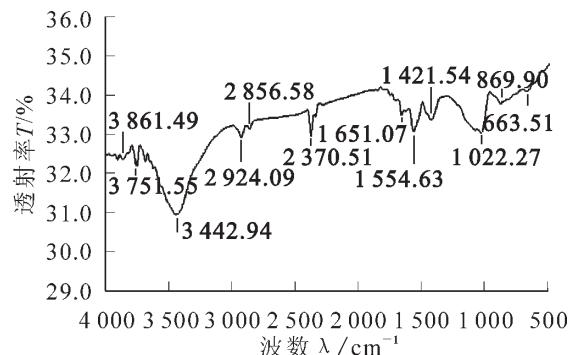


图 3 竹炭/壳聚糖红外光谱图

Figure 3 Infra-red spectrogram of BCCTS

缩振动，变化明显，峰的宽度和强度明显变小，这说明醚键在壳聚糖与竹炭复合的时候参与了反应。

### 2.3 试样的 X-射线衍射分析

图 4 为竹炭、壳聚糖和竹炭/壳聚糖等 3 个试样的 X-射线衍射谱图。从竹炭的 X-射线衍射谱图中可知，在 26.5°附近出现了明显的 002 峰，15.0°，20.0°和 50.0°处也有较弱的结晶峰，这是竹炭的特征峰。壳聚糖的谱图在 2θ 为 20.0°时出现了很强的 001 晶体衍射峰，在

35.0°和 45.0°附近有微弱的晶体衍射峰，是壳聚糖中有—OH 和—NH<sub>2</sub> 存在的结果。竹炭/壳聚糖的谱图中无明显的晶体衍射峰出现，仅在 20.0°~25.0°有宽的衍射峰，26.5°附近的 002 峰强度同竹炭谱图相比明显减弱，44.0°附近出现的较强晶体衍射峰。对比 3 种试样的衍射谱图，说明壳聚糖中的—OH 和—NH<sub>2</sub> 与竹炭比较好地结合，使竹炭/壳聚糖结晶特征发生了变化，同时出现新的晶体衍射峰，同红外吸收光谱分析的结论相吻合。

### 2.4 竹炭/壳聚糖吸附动力学分析

图 5 和图 6 为在一定条件下，Zn<sup>2+</sup>溶液在竹炭负载壳聚糖上吸附率和吸附量随时间的变化。从图中可知，在开始时吸附速率极快，随着时间增加而逐渐增加。但到 80 min 后基本平衡，吸附率达到

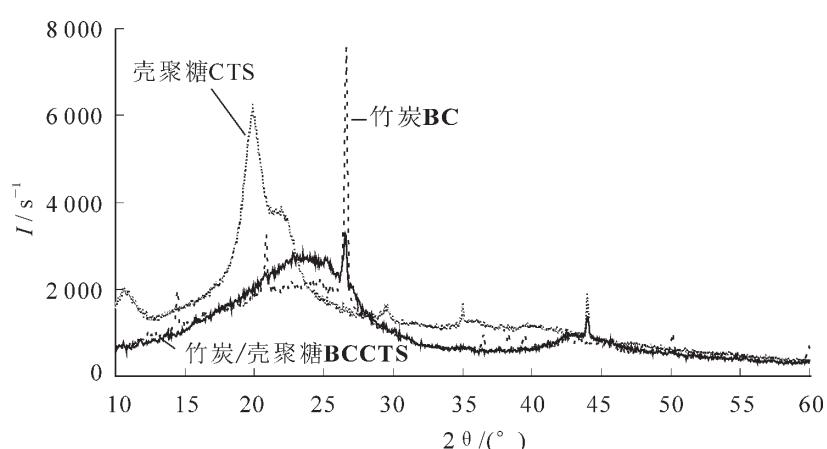
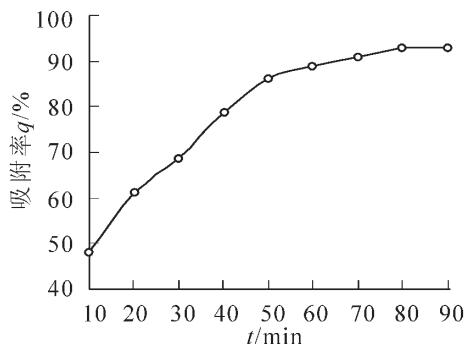
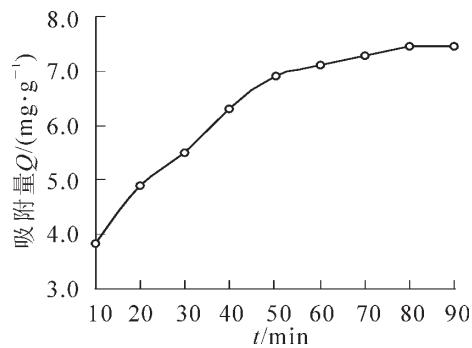


图 4 竹炭、壳聚糖和竹炭/壳聚糖的 X-射线衍射谱图

Figure 4 XRD patterns of BC, CTS and BCCTS

图5 反应时间对Zn<sup>2+</sup>吸附速率的影响Figure 5 Effect of reaction time on the adsorption rate of Zn<sup>2+</sup>图6 反应时间对Zn<sup>2+</sup>吸附量的影响Figure 6 Effect of reaction time on the adsorption of Zn<sup>2+</sup>

93%。原因是开始时吸附主要发生在壳聚糖载体和竹炭表面，吸附容易发生；随着反应的进行，复合吸附剂表面逐渐饱和，Zn<sup>2+</sup>开始向内扩散，阻力增大，吸附速率变慢；后期基本达到平衡。

为了研究试样对Zn<sup>2+</sup>的吸附量随时间的动态变化，来表征它的吸附速率，应用了Lagergren速率方程对吸附速率用一级和二级动力学方程进行处理，并将其动力学数据拟合如下。

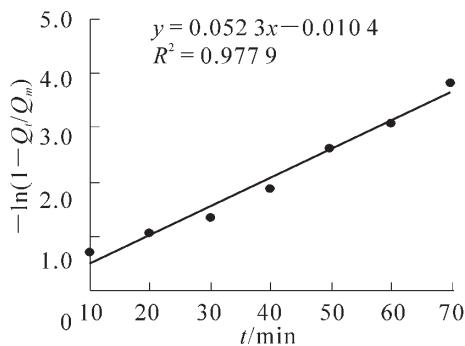
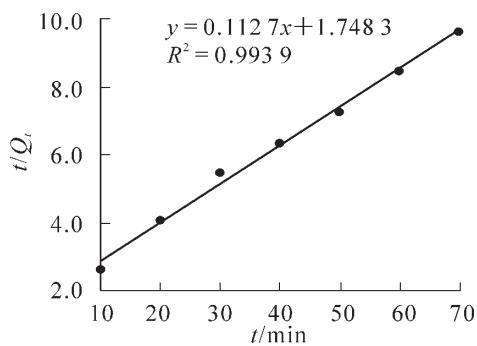
一级级动力学方程<sup>[12]</sup>： $-\ln(1 - Q_t/Q_m) = K_{1t} t$ 。其中：Q<sub>m</sub>为最大吸附量(mg·g<sup>-1</sup>)；t为吸附时间(min)；Q<sub>t</sub>为t时刻的吸附量(mg·g<sup>-1</sup>)；k<sub>1</sub>为一级吸附速率常数(min<sup>-1</sup>)。以 $-\ln(1 - Q_t/Q_m)$ 对t做图，得到一级吸附速率方程线性曲线(图7)。由图7可知，直线拟合的相关系数为0.977 9，k<sub>1</sub>为0.052 3 min<sup>-1</sup>。

二级动力学方程为： $t/Q_t = 1/k_2 Q_m^2 + t/Q_m$ 。其中，k<sub>2</sub>为二级动力学常数(g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>)。根据实验数据，以 $t/Q_t$ 对t做图得到一条直线(图8)，说明符合二级反应动力学规律。由图8可知，直线拟合的相关系数为0.993 9，k<sub>2</sub>为0.007 3 g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>。

由图7和图8线性方程可知，一级吸附动力学方程相关系数为0.988 9，二级吸附动力学方程相关系数为0.996 9，方程 $y = 0.112 7x + 1.748 3$ ，表明该吸附过程是按照二级动力学的模型进行的。而二级动力学模型假定速率控制步骤是化学吸附，说明吸附过程符合多孔结构的吸附特性，且主要因多孔结构的吸附剂表面官能团的化学作用所致。

## 2.5 吸附机制分析

吸附Zn<sup>2+</sup>后的红外吸收光谱见图9。对比竹炭/壳聚糖吸附Zn<sup>2+</sup>前的图3和吸附后的图9红外谱图，在3 450 cm<sup>-1</sup>附近处—OH，—NH<sub>2</sub>的伸缩振动强度相对减弱，这说明竹炭/壳聚糖复合吸附剂吸附Zn<sup>2+</sup>后，—OH，—NH<sub>2</sub>键同Zn<sup>2+</sup>有配位反应。在1 643 cm<sup>-1</sup>处的—NH<sub>2</sub>变形振动强度减弱明显，表明Zn<sup>2+</sup>在N吸附位发生了明显的配位反应。在1 100 cm<sup>-1</sup>附近的醚类特征峰C—O—C伸缩振动，峰的宽度和强度有所减弱，表明壳聚糖分子中O吸附位参与了Zn<sup>2+</sup>吸附。

图7 竹炭/壳聚糖对Zn<sup>2+</sup>吸附的 $-\ln(1-Q_t/Q_m)$ —t曲线Figure 7 Curve adsorption of Zn<sup>2+</sup> between  $-\ln(1-Q_t/Q_m)$  and t图8 竹炭/壳聚糖对Zn<sup>2+</sup>吸附的 $t/Q_t$ —t曲线Figure 8 Curve adsorption of Zn<sup>2+</sup> between  $t/Q_t$  and t

### 3 结论

竹炭/壳聚糖复合吸附剂, 对 Zn<sup>2+</sup>具有较好的吸附效果, 0.5 g 复合吸附剂处理 100 mL 初始质量浓度 40.0 mg·L<sup>-1</sup> 的 Zn<sup>2+</sup>溶液, 在 80 min 后吸附率达到 93%, 经净化的污水符合 GB 8978—1996 国家污水综合排放二级标准。竹炭/壳聚糖复合吸附剂对 Zn<sup>2+</sup>吸附动力学研究表明, 吸附过程符合多孔结构的吸附特性, 主要是吸附表面官能团的化学作用所致。吸附动力学方程拟合结果更符合二级动力学模型。竹炭/壳聚糖复合吸附剂吸附 Zn<sup>2+</sup>前后的红外吸收光谱分析表明, Zn<sup>2+</sup>与吸附剂吸附配位主要发生在—NH<sub>2</sub> 中的氮原子、—OH 和 C=O 中氧原子上。

### 参考文献:

- [1] 周建斌. 竹炭环境效应及作用机理的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2005.  
ZHOU Jianbin. Study on the Mechanism of Action and in Environmental Protection[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2005.
- [2] 张文标, 李文珠, 张宏, 等. 竹炭竹醋液的生产与应用[M]. 北京: 中国林业出版社, 2006: 41–63.
- [3] 张文标, 钱新标, 马灵飞. 不同炭化温度的竹炭对重金属离子的吸附性能[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2009, **33** (6): 20–24.  
ZHANG Wenbiao, QIAN Xinbiao, MA Lingfei. Adsorption properties of bamboo charcoal under different carbonized temperatures for heavy metal ions [J]. *J Nanjing For Univ Nat Sci Ed*, 2009, **33** (6): 20–24.
- [4] 张启伟, 王桂仙. 竹炭对溶液中汞(Ⅱ)离子的吸附行为研究[J]. 林业科学, 2006, **42** (9): 102–105.  
ZHANG Qiwei, WANG Guixian. Adsorption behavior of the bamboo charcoal for mercury (Ⅱ) in aqueous solution [J]. *Sci Silv Sin*, 2006, **42** (9): 102–105.
- [5] 王云燕, 陈清松, 赖寿莲, 等. 竹炭-壳聚糖复合吸附剂的制备及其性能[J]. 福建林学院学报, 2006, **26** (4): 363–367.  
WANG Yunyan, CHEN Qingsong, LAI Shoulian, et al. Preparation and properties of bamboo charcoal-chitosan compound adsorbent [J]. *J Fujian Coll For*, 2006, **26** (4): 363–367.
- [6] 易琼, 叶菊招. 壳聚糖吸附剂的制备及其性能[J]. 离子交换与吸附, 1996, **12** (1): 19–26.  
YI Qiong, YE Juzhao. Preparation and property of chitosan adsorbent [J]. *Ion Exch Adsorp*, 1996, **12** (1): 19–26.
- [7] 黄惠莉, 林文銮, 陈建新. 羧甲基壳聚糖用于印染废水的处理[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2002, **23** (2): 177–179.  
HUANG Huili, LIN Wenluan, CHEN Jianxin. Application of carboxymethyl chitin to the treatment of effluent from textile printing [J]. *J Huaqiao Univ Nat Sci*, 2002, **23** (2): 177–179.
- [8] 袁毅桦, 赖兴华, 陈纯馨, 等. 壳聚糖对印染废水的絮凝作用和脱色效果[J]. 应用化学, 2000, **17** (2): 217–218.  
YUAN Yihua, LAI Xinghua, CHEN Chunxin, et al. Flocculation and decoloration efficiency of chitosan for printing and dyeing waste water [J]. *Chin J Appl Chem*, 2000, **17** (2): 217–218.
- [9] 彭立凤. 壳聚糖的制备及其在废水处理中的应用[J]. 化学世界, 1999, **40** (4): 176–179.  
PENG Lifeng. The preparation of chitosan and its application in waste water treatment [J]. *Chem World*, 1999, **40** (4): 176–179.
- [10] 孙胜玲, 王丽, 吴瑾, 等. 壳聚糖及其衍生物对金属离子的吸附研究(上)[J]. 高分子通报, 2005 (5): 58–68.  
SUN Shengling, WANG Li, WU Jin, et al. Progress in the research on metal complexation of chitosan and its derivatives [J]. *Polym Bull*, 2005 (5): 58–68.
- [11] 杨磊, 傅丽君. 竹炭-有机复合吸附剂对 Cu<sup>2+</sup>吸附行为研究[J]. 莆田学院学报, 2009, **16** (5): 81–85.  
YANG Lei, FU Lijun. Study on adsorption behavior of bamboo-organic compound sorbent on Cu<sup>2+</sup>[J]. *J Putian Univ*, 2009, **16** (5): 81–85.

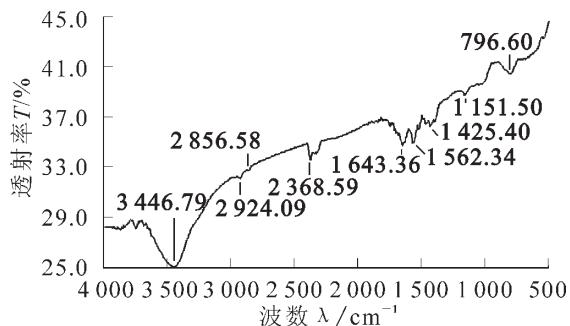


图 9 竹炭/壳聚糖吸附 Zn<sup>2+</sup>后红外光谱图

Figure 9 Infra-red spectrogram of BCCTS absorbed with Zn<sup>2+</sup>