

双交联壳聚糖基水凝胶的构建及其对Cu²⁺/Cd²⁺的高效吸附与再生机制研究

黄文俊^{1,2}, 杨玉华^{1,2*}, 李可妮^{1,2}

¹兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

²水处理化学研究所, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年3月21日; 录用日期: 2025年4月20日; 发布日期: 2025年4月30日

摘要

本研究通过自由基聚合与冻融循环协同策略, 成功制备了一种双交联壳聚糖基水凝胶吸附剂(CISP)。该材料以衣康酸和甲基丙烯磺酸钠为接枝单体, 通过化学交联剂(N,N'-亚甲基双丙烯酰胺)和物理交联骨架(聚乙烯醇)构建三维网络结构。系统研究了CISP对Cu²⁺与Cd²⁺的吸附行为及机理, 并通过FTIR、XPS、SEM-EDS等表征手段揭示了其功能基团(-COO⁻, -SO₃⁻, -OH)与金属离子的配位作用。实验表明: 在pH 3~5、25℃、投加量3 g/L条件下, CISP对Cu²⁺与Cd²⁺的去除率分别达92.9%和91.2%; 吸附过程符合伪二级动力学模型和Langmuir等温模型。此外, CISP在7次吸附-解吸循环后仍保持85%以上的去除率, 并展现出对Ca²⁺/Mg²⁺干扰离子的耐受性。本研究为开发高效、可再生的重金属吸附材料提供了新思路。

关键词

壳聚糖, 双交联水凝胶, 重金属吸附, 化学配位, 再生性能

Preparation of Double-Crosslinked Chitosan-Based Hydrogel and Study on Its Efficient Adsorption of Cu²⁺/Cd²⁺ and Regeneration Mechanism

Wenjun Huang^{1,2}, Yuhua Yang^{1,2*}, Keni Li^{1,2}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

²Institute of Water Treatment Chemistry, Lanzhou Gansu

*通讯作者。

文章引用: 黄文俊, 杨玉华, 李可妮. 双交联壳聚糖基水凝胶的构建及其对 Cu²⁺/Cd²⁺的高效吸附与再生机制研究[J]. 材料科学, 2025, 15(4): 864-878. DOI: 10.12677/ms.2025.154091

Received: Mar. 21st, 2025; accepted: Apr. 20th, 2025; published: Apr. 30th, 2025

Abstract

A dual-crosslinked chitosan-based hydrogel adsorbent (CISP) was synthesized via a synergistic strategy combining free radical polymerization and freeze-thaw cycling. The three-dimensional network structure was constructed through chemical crosslinking with N,N'-methylenebisacrylamide and physical entanglement with polyvinyl alcohol, while functional groups ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OH}$) were introduced via grafting of itaconic acid and sodium methacrylate sulfonate. The adsorption behaviors and mechanisms of CISP toward Cu^{2+} and Cd^{2+} were systematically investigated. FTIR and XPS analyses confirmed the coordination interactions between functional groups and metal ions. Under optimized conditions (pH 3~5, 25°C, dosage 3 g/L), CISP exhibited removal efficiencies of 92.9% for Cu^{2+} and 91.2% for Cd^{2+} . The adsorption process followed pseudo-second-order kinetics and Langmuir isotherm models. Remarkably, CISP maintained over 85% removal efficiency after 7 adsorption-desorption cycles and demonstrated tolerance to competitive ions ($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$). This work highlights the potential of CISP as a sustainable and regenerable adsorbent for heavy metal remediation.

Keywords

Chitosan, Double Crosslinked Hydrogel, Heavy Metal Adsorption, Chemical Coordination, Regeneration Performance

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着工业废水排放量激增,重金属污染已成为全球性环境挑战。 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属离子因其毒性强、难降解且易通过食物链富集,对生态系统和人体健康构成严重威胁[1]-[3]。传统处理方法如化学沉淀[4] [5]、电渗析[6]、反渗透[7]等存在成本高、易产生二次污染等缺陷,而吸附法因操作简便、经济高效成为研究热点[8]。水凝胶是由交联剂构建的三维多孔网络高分子聚合物,其表面富含 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 等官能团,可通过配位作用高效吸附重金属离子[9] [10]。

壳聚糖(CS)作为一种天然碱性多糖,具有来源广、生物相容性好等优势[11],但单一CS基水凝胶存在机械强度低、再生性差等问题[12]-[14]。近年来,研究者通过化学改性或物理复合提升其性能。例如,狄军贞等[15]通过载金属有机框架(MOFs)提供了高比表面积和稳定的载体网络,增强了材料的机械强度和吸附位点的可及性;Tang等[16]构建双网络结构提升了材料的机械稳定性。然而,现有研究仍面临功能基团协同性不足、抗干扰能力弱[17] [18]、和制备工艺复杂难以规模化应用[19]-[21]等问题。

基于此,本研究提出一种自由基聚合-冻融循环协同策略,制备双交联壳聚糖基水凝胶(CISP)。通过化学交联剂(MBA)与物理交联骨架(PVA)的协同作用,构建三维互穿网络结构,同时引入 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 和 $-\text{OH}$ 等官能团。双交联设计有助于提升材料机械强度与孔隙率;通过吸附-再生协同研究阐明功能基团与重金属的配位作用及循环稳定性;通过抗干扰性能评估了竞争离子对吸附过程的影响。本研究旨在为开发高效、可持续的重金属吸附材料提供理论支撑与技术参考。

2. 材料和方法

2.1. 材料

壳聚糖(CS)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)购自上海麦克林生化试剂有限公司; 衣康酸(IA)、甲基丙烯磺酸钠(SMAS)、聚乙烯醇(PVA)购自上海泰坦化学有限公司; 过硫酸铵(APS)、五水合硫酸铜、无水硫酸镁、硫酸铜购自西安化学试剂厂; 无水氯化钙、冰醋酸利安隆博华医药化学有限公司, 试验用水均为去离子水。

2.2. 壳聚糖水凝胶(CISP)的制备

2.2.1. CISP 的制备

在 100 mL 三口烧瓶中加入 25 mL 1% CS 溶液, 依次加入 2.50 g IA、6.08 g SMAS 和 2.96 g MBA。氮气保护下 75℃ 搅拌 30 min, 形成均质溶液。随后, 逐滴加入 10 mL APS 溶液, 75℃ 恒温反应 4 h, 得到化学交联的凝胶溶液。将上述凝胶溶液转移至模具中, 加入 10 mL 10% PVA 溶液, 25℃ 下以 160 r/min 恒温振荡 1 h。随后, -22℃ 冷冻 20 h, 室温解冻 6 h, 循环 3 次, 形成双交联网络结构。将所得水凝胶浸入 0.5 mol/L NaOH 溶液中 12 h, 去除未反应单体, 并用去离子水洗涤至中性。最后, 经冷冻干燥 24 h, 制得 CISP, 其制备流程如图 1 所示。

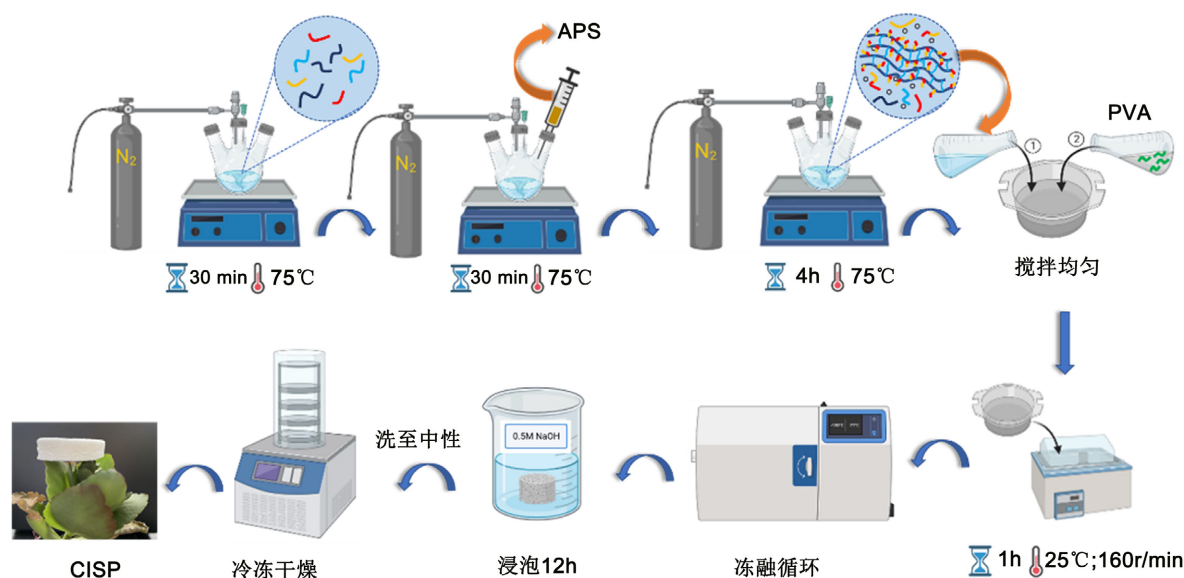


Figure 1. Flow chart for the preparation of CISP

图 1. CISP 的制备流程图

2.2.2. CISP 的合成机理

在引发剂 APS 作用下, IA 与 SMAS 通过自由基聚合形成共聚物(IA-SMAS), 随后接枝至 CS 主链。同时, 交联剂 MBA 与 CS 链上的氨基反应, 形成化学交联的三维网络结构(图 2(a))。

将化学交联的凝胶溶液与 PVA 混合, 通过三次冻融循环, PVA 分子链与 CS 链物理缠结, 形成互穿的双交联网络(图 2(b))。此过程同步引入-COOH、-SO₃⁻和-OH 功能基团, 为重金属吸附提供活性位点。

2.2.3. CISP 摩尔比的探讨

IA 与 SMAS 中含有丰富的活性基团, IA 与 SMAS 的摩尔比, 决定了 CISP 水凝胶吸附剂中-COOH、-SO₃H 和-OH 的相对数量, 从而影响 CISP 去除重金属离子的性能。因此, 论文中考察了 IA 和 SMAS 的

摩尔比对 Cu^{2+} 与 Cd^{2+} 去除率的影响, 计算公式如式(1)。

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

当 $n(\text{IA}):n(\text{SMAS}) = 2:1$ 时, 对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 去除率最高(92.92%和 91.18%)。因此, 本研究以该比例所制备的 CISP 进行后续表征及性能测试。

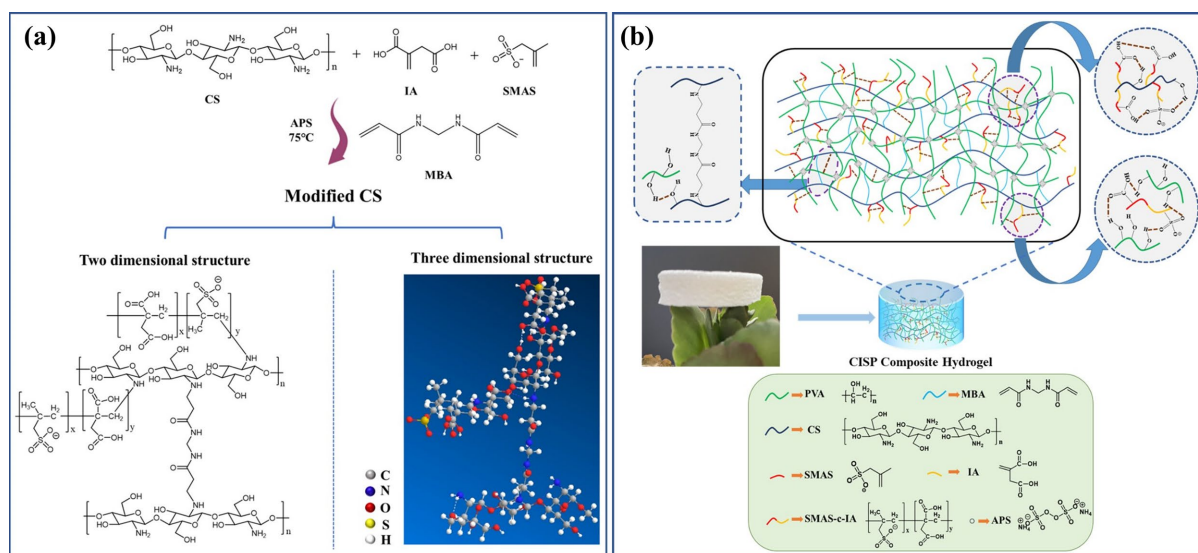


Figure 2. Synthesis mechanism (a) and structure diagram (b) of CISP

图 2. CISP 的合成机理 (a) 和结构示意图 (b)

2.3. CISP 水凝胶吸附剂的表征

所有样品都经冷冻干燥后进行表征分析。样品的表面形貌和元素分析使用 ZEISS GeminiSEM-500 型场发射扫描电镜获得; 采用 VERTEX 70 型的傅里叶红外 - 拉曼光谱仪测定吸附剂的官能团; 使用 BRUKER D8 ADVANCE 型号的 X 射线衍射仪记录样品的 XRD 谱图; 利用 HTC-4 型热重分析仪分析其热稳定性; 采用 Thermo Scientific E SCALAB Xi+型 X 射线光电子能谱仪对吸附重金属离子前后的样品进行 XPS 分析。

2.4. 吸附研究

从体系 pH 值、温度、吸附剂用量和干扰离子等方面对 CISP 吸附 Cu^{2+} 与 Cd^{2+} 的吸附条件进行了优化。准确称取干燥的 CISP 粉末, 投加于重金属离子溶液中, 25°C 条件下以 160 r/min 的转速恒温回旋振荡 24 h, 用 0.45 μm 的水系滤头过滤重金属离子溶液。最后, 用原子吸收法测定吸附后残留的重金属离子的浓度, 分别用式(2)和(3)计算 CISP 对重金属离子的吸附量与吸附率(η)。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

式中, Q_e (mg/g) 为吸附量, C_0 、 C_t (mg/L) 分别为吸附前后 Cu^{2+} 浓度, V (L) 是重金属离子溶液的体积, W (g) 是 CISP 的质量。

2.5. 再生性能

将吸附饱和的 CISP 水凝胶置于 0.1 M HCl 溶液中, 25℃恒温振荡 6 h, 洗脱重金属离子, 用 0.1 M NaOH 溶液浸泡 2 h, 中和残留酸液, 随后用去离子水洗涤至中性, 将再生后的 CISP 重新投入重金属溶液中, 25℃恒温振荡 24 h, 完成一次吸附-解吸循环。重复上述步骤 7 次, 评估再生性能。

3. 结果与讨论

3.1. SEM 和 EDS 表征

图 3(a)为 CISP 的实物照片, 显示其呈白色块状固体, 表面粗糙。图 3(b)显示出 CISP 表面褶皱且分布不均匀微孔, 图 3(c), 图 3(d)显示其内部为三维互穿多孔网络结构, 孔径较大且孔壁较薄。这种孔隙结构源于化学交联与冻融循环的协同作用, 同时碱液浸泡处理促使-COOH 和-SO₃H 去质子化, 减弱氢键并增强静电排斥, 进一步扩大孔道尺寸, 为重金属离子的扩散与吸附提供有利条件。

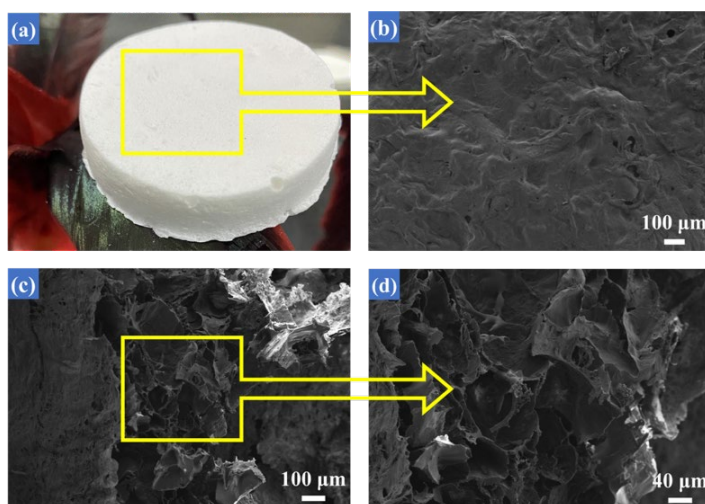


Figure 3. (a) Photograph of CISP; (b) Surface SEM image; (c) Cross-sectional SEM image; (d) Partial enlargement
图 3. (a) CISP 实物照片; (b) 表面 SEM 图; (c) 横截面 SEM 图; (d) 局部放大图

图 4 说明 CISP 吸附前表面仅含 C、O、S、N 元素, 表明材料成功制备且无杂质残留。

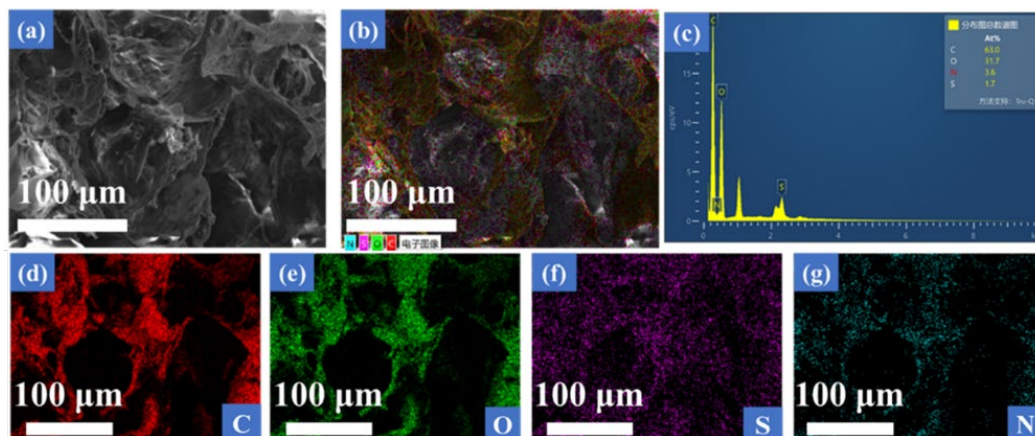


Figure 4. EDS element distribution of CISP
图 4. CISP 的 EDS 元素分布图

图 5(a)~(f) 显示出 CISP-Cu 和 CISP-Cd 的表面附着微小颗粒, 且 EDS 谱图中出现 Cu 和 Cd 元素。且 Cu^{2+} 主要富集于氧元素区域, 这与 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{OH}$ 的配位作用相关; 而 Cd^{2+} 在硫和氧元素区域均有分布, 表明其与 $-\text{SO}_3^-$ 和 $-\text{COO}^-$ 的协同配位。说明 CISP 表面上的 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、与 $-\text{OH}$ 为主要的吸附位点。

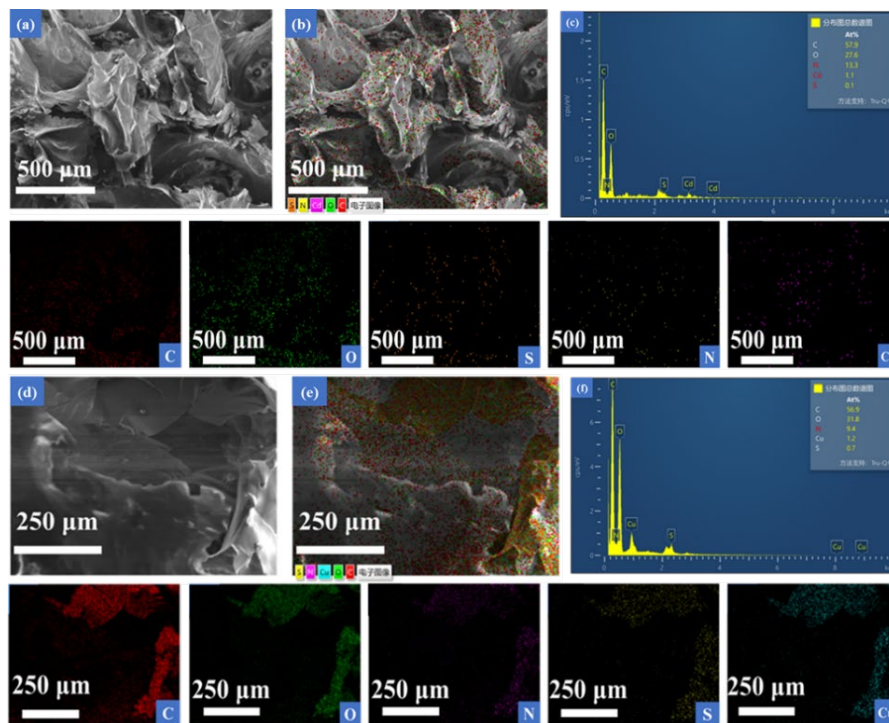


Figure 5. SEM (a) surface element distribution (b) and EDS spectrum (c) of CISP-Cd; SEM (d) surface element distribution (e) and EDS spectrum (f) of CISP-Cu

图 5. CISP-Cd 的 SEM (a) 表面元素分布 (b) 和 EDS 谱图 (c) CISP-Cu 的 SEM (d) 表面元素分布 (e) 和 EDS 谱图 (f)

3.2. FTIR

CISP 的 FTIR 谱图如图 6(a)所示, 3430 cm^{-1} 处的宽峰为 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰, 源于 CS 和 PVA 分子内/间氢键; 2945 cm^{-1} 处的峰为 $-\text{CH}_3$ 的 C-H 伸缩振动; 1719 cm^{-1} 和 1561 cm^{-1} 处的峰分别对应衣康酸(IA)中 $-\text{COOH}$ 的 C=O 伸缩振动和 $-\text{COO}^-$ 的不对称伸缩振动[22]; 1656 cm^{-1} 处的峰为 MBA 交联引入的 $-\text{CONH}-$ 键的 C=O 振动[15]; 1112 cm^{-1} 和 1047 cm^{-1} 处的峰为 SMAS 中 $-\text{SO}_3^-$ 的特征吸收峰[23]。未检测到 IA 和 SMAS 中 C=C 键的特征峰[24], 证实单体已完全聚合接枝至 CS 链。

吸附 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 后, $-\text{COOH}$ 的 C=O 峰从 1719 cm^{-1} 分别移至 1724 cm^{-1} 和 1727 cm^{-1} , 且 $-\text{COO}^-$ 峰从 1561 cm^{-1} 分别红移至 1533 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} , 表明羧酸基团与金属离子发生配位作用[25]; $-\text{SO}_3^-$ 振动峰从 1045 cm^{-1} 分别移至 1038 cm^{-1} 和 1037 cm^{-1} , 证实磺酸基参与配位; 3430 cm^{-1} 处 $-\text{OH}$ 峰强度减弱, 提示羟基通过氢键或配位辅助吸附。上述结果表明, CISP 对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附以化学作用为主导, 主要涉及 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 和 $-\text{OH}$ 的协同配位机制。

3.3. TGA

CISP 的热重曲线(图 6(b))显示其热分解过程可分为三个阶段。水分蒸发阶段($43^\circ\text{C}\sim 234^\circ\text{C}$): 质量损失 14.2%, 归因于材料中自由水和结合水的挥发; 聚合物主链分解阶段($242^\circ\text{C}\sim 512^\circ\text{C}$): 质量损失 47.2%, 主要源于 CS、接枝共聚物(IA-SMAS)及 PVA 的热降解。

残余物分解阶段(515℃~800℃): 质量损失 17.5%, 对应于有机小分子及碳化残余物的进一步分解。CISP 在高温下仍保持 20%以上的残余质量(800℃), 表明其具备良好的热稳定性。

第二阶段的大幅质量损失验证了化学交联网络与物理缠结结构的协同作用, 赋予材料在常规吸附温度(25℃~65℃)下的结构稳定性。

3.4. XRD

CS、PVA 及 CISP 的 XRD 谱图如图 6(c)所示。CS 在 $2\theta = 20.06^\circ$ 处出现(110)晶面衍射峰, 归因于分子内/间氢键作用, 表明 CS 具有高结晶度与规整结构[26]; PVA 在 $2\theta = 19.97^\circ$ 处为(101)晶面衍射峰, 反映 PVA 链的强结晶性; CISP 中主峰位置偏移至 $2\theta = 19.56^\circ$, 强度显著降低, 表明 IA-SMAS 共聚物的引入破坏了 CS 的氢键网络, 导致结晶度下降。此外, 冻融循环后, PVA 链的微晶相生成(特征峰强度降低), 与 CS 链物理缠结形成双交联网络, 显著提升 CISP 的机械强度。XRD 分析证实 CISP 成功合成, 其低结晶性与微晶相结构共同增强了材料的吸附位点可及性与机械稳定性。

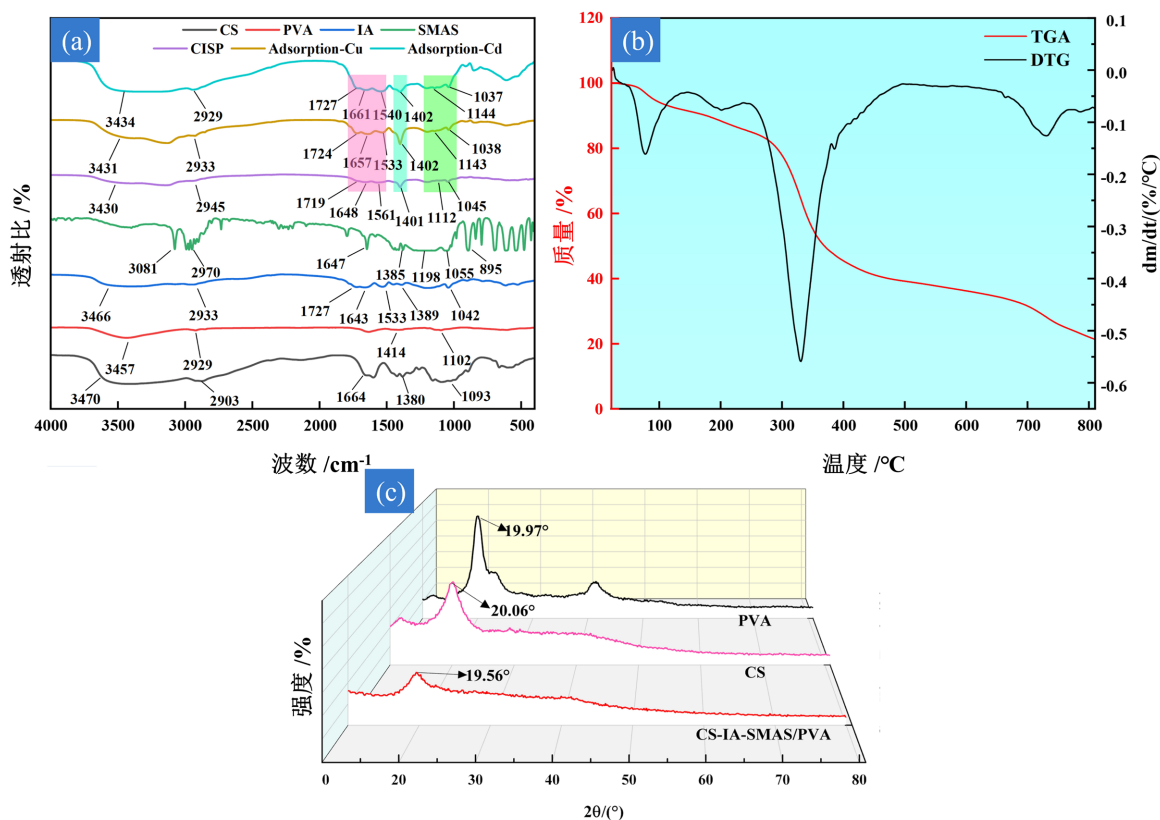


Figure 6. (a) FTIR (b) TGA and (c) XRD spectrum

图 6. (a) FTIR (b) TGA 与 (c) XRD 谱图

3.5. XPS

CISP 的 XPS 宽扫描谱图(图 7(a))显示, 在吸附前 284.8 eV (C 1s)、399.9 eV (N 1s)、532.3 eV (O 1s)、168.1 eV (S 2p)和 1071.9 eV (Na 1s)处存在特征峰, 表明材料中 C、N、O、S 和 Na 元素的成功引入; 在吸附后 933.1 eV (Cu 2p)和 405.9 eV (Cd 3d)处出现新峰, 证实 Cu^{2+} 与 Cd^{2+} 被成功吸附。C 1s 谱图(图 7(b))中相比吸附前 288.2 eV 处的 C=O 峰, 在吸附后向高结合能偏移(~ 0.5 eV), 表明 -COOH 通过配位作用参

与吸附；同时 O 1s 谱图(图 7(c))中吸附前的 O-H(531.1 eV)峰，在吸附后峰也高结合能偏移，证实羟基通过氢键或配位辅助吸附。在 N 1s 和 S 2p 谱图(图 7(d), 图 7(e))中，在吸附后 399.8 eV(N-H)处的峰向高结合能偏移(~ 0.6 eV)，表明氨基参与配位；168.1 eV(O=S=O)和 169.1 eV(S-O)峰强度增强，则说明磺酸基与金属离子发生配位。最后，Na 1s 峰(1071.9 eV)在吸附后显著减弱，表明 Na^+ 与 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 发生离子交换。结合 C、O、N、S 的化学位移变化，证实 CISP 通过 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 的协同配位作用吸附重金属离子，与 FTIR 和 EDS 分析结论一致。

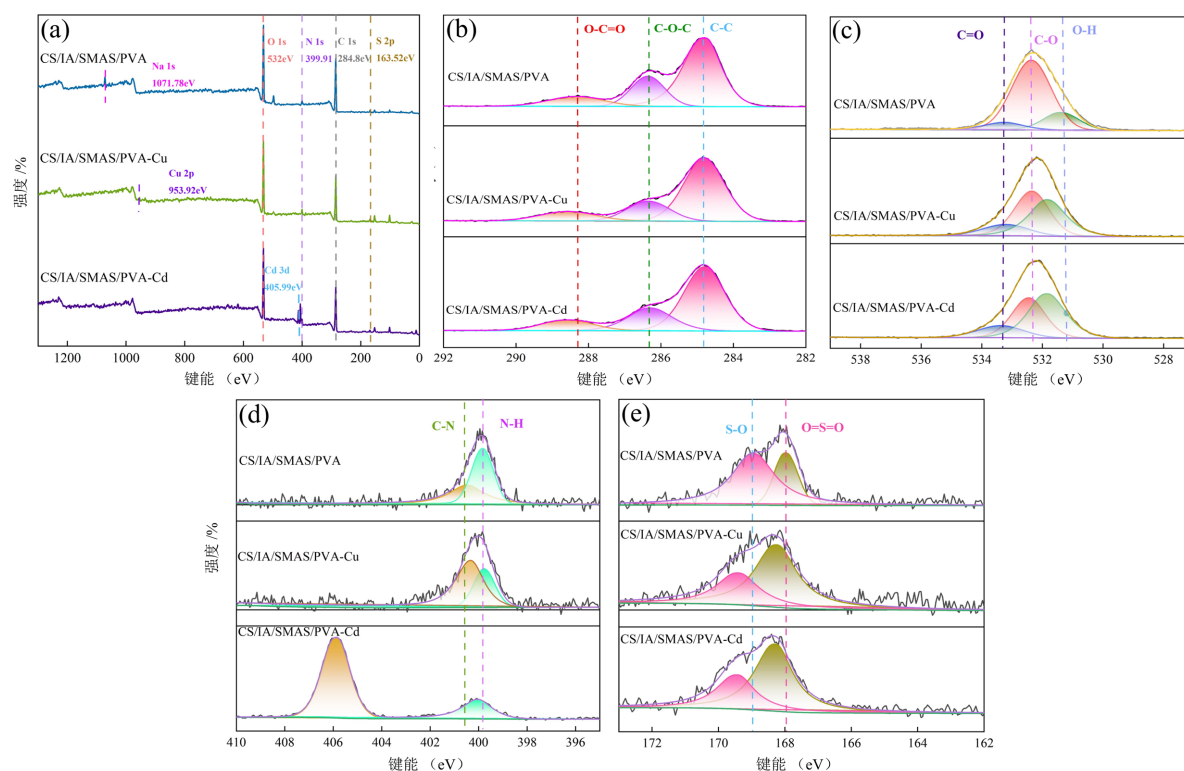


Figure 7. (a) Broad scan spectra of CISP, CISP-Cu and CISP-Cd; C 1s (b), O 1s (c), N 1s (d) and S 2p (e) spectra
图 7. (a) CISP, CISP-Cu 与 CISP-Cd 的宽扫描谱图; C 1s (b)、O 1s (c)、N 1s (d) 与 S 2p (e) 谱图

3.6. 影响 CISP 吸附性能的因素

3.6.1. 体系 pH 对吸附的影响

体系 pH 通过调控 CISP 表面官能团的质子化状态与重金属离子的存在形态显著影响吸附效率(图 8(a))。在低 pH 区间(1~2)时， $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 等官能团在强酸性条件下高度质子化，削弱其与 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 的静电吸引和配位能力；同时高浓度 H^+ 与金属离子竞争吸附位点，导致去除率低于 40% [27]。当 pH 区间为 3~5 时，官能团逐步去质子化，暴露出更多带负电的活性位点； H^+ 浓度降低， $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 与吸附位点的结合占主导，去除率显著提升至 93% 以上(pH = 5)。当 pH > 6 时，过高 pH 会引发 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 水解生成氢氧化物沉淀(如 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$)，干扰吸附过程[28]，结合实际废水处理需求，选定 pH 3~5 为最佳吸附条件。

3.6.2. 温度对吸附的影响

温度升高显著降低 CISP 对 Cu^{2+} 与 Cd^{2+} 的吸附效率(图 8(b))。在 25°C ~ 65°C 范围内， Cu^{2+} 去除率从 92.9% 降至 80.3%， Cd^{2+} 从 91.2% 降至 76.0%；这是因为高温加剧吸附剂表面官能团的分子热运动，削弱金属离子

与活性位点($-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$)的配位键强度,导致解吸倾向增强。因此,CISP在 25°C 时吸附性能最优。

3.6.3. 投加量对吸附的影响

吸附剂投加量与吸附性能的关系如图8(d)所示,CISP对 Cu^{2+} 与 Cd^{2+} 的吸附量随投加量增加而下降,但去除率呈现先上升后趋于平稳的趋势。当投加量从 1 g/L 增至 5 g/L 时, Cu^{2+} 吸附量从 68.3 mg/g 降至 32.7 mg/g , Cd^{2+} 从 52.4 mg/g 降至 24.9 mg/g ;在 20 mL 溶液中投加 0.06 g CISP时,对 Cu^{2+} 与 Cd^{2+} 的去除率均超过 90% ,达到峰值。

这是因为在固定初始浓度下,增加投加量可暴露更多活性位点,增强吸附剂与金属离子的接触效率;当过量投加($>3\text{ g/L}$)导致CISP颗粒自团聚,部分活性位点被遮蔽,有效吸附面积减少。综合考虑吸附效率与经济性,选定 3 g/L 为最佳投加量。

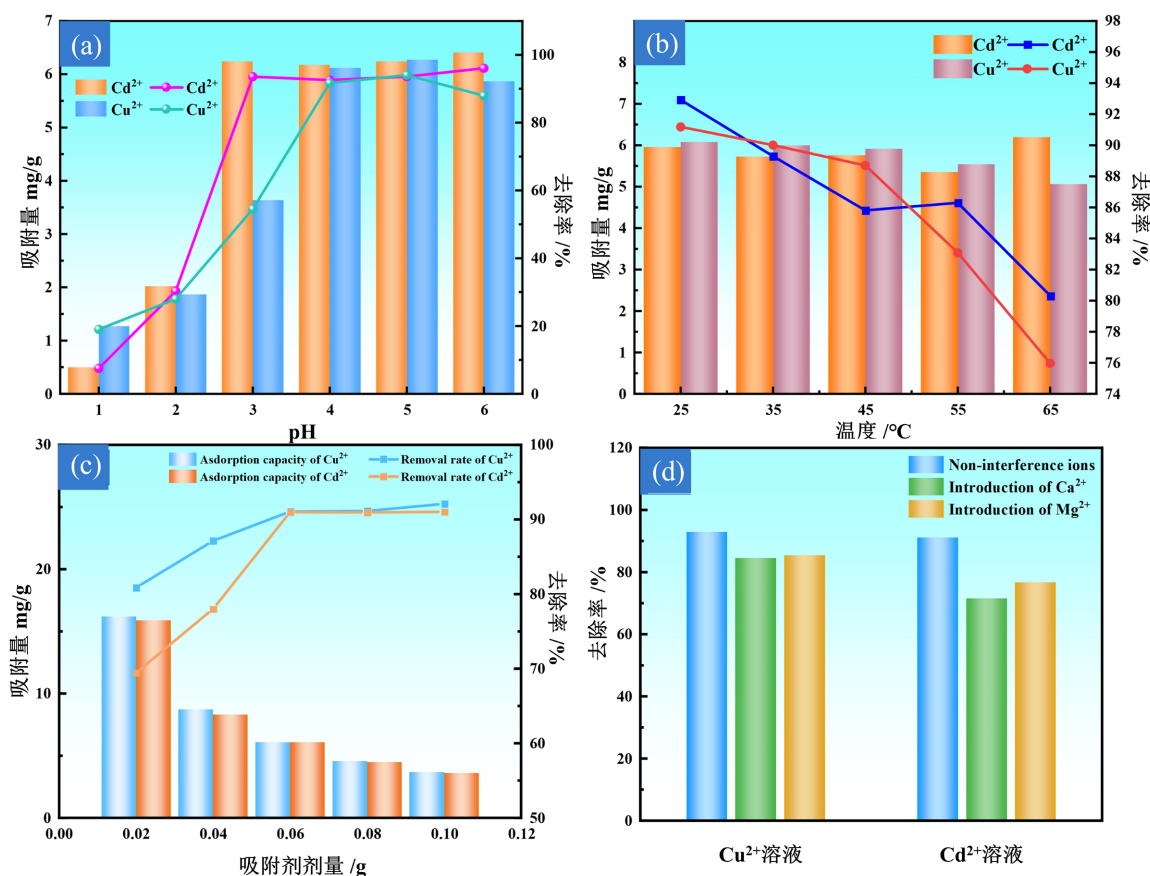


Figure 8. Effects of Solution (a) pH (b) Temperature (c) Sorbent dose (d) interfering ions on CISP removal of heavy metals
图 8. 溶液 (a) pH (b) 温度 (c) 吸附剂剂量 (d) 干扰离子对 CISP 去除重金属的影响

3.6.4. 干扰离子对吸附的影响

实际废水中常存在多种共存离子,干扰离子(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})会与目标重金属离子(Cu^{2+} 、 Cd^{2+})竞争吸附位点,导致CISP的去除率下降(图8(f))。实验表明, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} (硬金属离子)对 Cd^{2+} (软金属离子)的干扰作用显著高于 Cu^{2+} (边界金属离子)。在等浓度干扰离子存在下, Cd^{2+} 去除率下降约 $8\%\sim 10\%$,而 Cu^{2+} 仅下降 $3\%\sim 5\%$ 。这是因为CISP表面活性位点包括硬性基团($-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3^-$)和软性基团($-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}_2$)。硬金属离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})更易与硬性基团结合,而 Cd^{2+} (软)与软性基团的配位能力较弱,导致其吸附优先性降低。相比之下, Cu^{2+} (边界)兼具与硬/软基团的配位能力,抗干扰性更强。因此,干扰离子通过竞争吸附降低CISP的

吸附效率，且对 Cd^{2+} 的影响更为显著，与文献报道的吸附剂离子选择性规律一致[17] [18]。

3.7. 吸附机理研究

3.7.1. 动力学吸附模型

采用伪一级、伪二级动力学模型及颗粒内扩散模型[29]分析 CISP 对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附动力学：

Pseudo-first-order:
$$Q_t = Q_e \left(1 - e^{-k_1 t}\right) \tag{4}$$

Pseudo-second-order:
$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \tag{5}$$

Intra-particle diffusion model:
$$Q_t = K_t t^{1/2} + C \tag{6}$$

CISP 对 Cu^{2+} 与 Cd^{2+} 的伪一级和伪二级动力学的相关拟合参数如表 1 所示，颗粒内扩散的相关拟合参数如表 2 所示。

Table 1. Parameters related to the kinetic adsorption model of CISP

表 1. CISP 的动力学吸附模型相关参数

Heavy metal		Pseudo First Model			Pseudo Second Model			
	$Q_e (exp)$	K_1	R^2	$Q_e (cal)$	$Q_e (exp)$	K_2	R^2	$Q_e (cal)$
Cu^{2+}	45.37	0.010	0.9350	13.36	45.37	0.002	0.9994	48.03
Cd^{2+}	43.51	0.009	0.9260	15.55	43.51	0.002	0.9990	44.03

Table 2. Parameters related to the intra-particle diffusion model of CISP

表 2. CISP 的颗粒内扩散模型相关的参数

Heavy metal		Intra-particle diffusion model				
	K_1	C_1	K_2	C_2	K_3	C_3
Cu^{2+}	1.205	29.75	0.4477	36.07	0.0868	43.36
Cd^{2+}	1.034	26.63	0.5599	32.05	0.0498	37.22

相比伪一级模型中的拟合系数，伪二级模型中的 R^2 值均 > 0.999 (Cu^{2+} : 0.9994, Cd^{2+} : 0.9990)，且理论吸附量(48.03 mg/g 与 44.03 mg/g)与实验值(45.37 mg/g 与 43.51 mg/g)高度吻合，表明吸附过程以化学作用为主导。

表 2 中显示吸附过程主要分为三个阶段。快速扩散阶段： Cu^{2+} 与 Cd^{2+} 的扩散速率常数 K_1 分别为 1.205 和 1.034，表明离子快速迁移至吸附剂表面或固液界面。降速扩散阶段($K_2 \approx 0.45\sim 0.56$)：离子向孔隙内部扩散，速率减缓。平衡阶段($K_3 \approx 0.05\sim 0.09$)：离子与活性位点($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OH}$)结合，达到吸附平衡。因此，CISP 对 Cu^{2+} 与 Cd^{2+} 的吸附动力学符合伪二级模型($R^2 > 0.999$)，吸附过程以化学吸附为主，且扩散机制受多阶段协同调控。

3.7.2. 等温吸附模型

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型[16]对 CISP 吸附 Cu^{2+} 与 Cd^{2+} 的过程进行拟合分析，关键参数如表 3 所示。

Langmuir isotherm model:
$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{7}$$

Freundlich isotherm model:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

(8)

式中, Q_e 是吸附平衡时的吸附量, mg/g; C_e 是平衡时体系中残留的吸附质浓度, g/L; K_F 是 Freundlich 常数。

Table 3. Parameters related to the isothermal adsorption model of CISP
表 3. CISP 的等温吸附模型相关参数

Heavy metals	Langmuir model			Freundlich model		
	Q_m	K_L	R^2	n	K_F	R^2
Cu ²⁺	137.17	0.0483	0.9978	1.8075	7.6031	0.8218
Cd ²⁺	104.71	0.0345	0.9911	1.9087	5.7385	0.7716

由表 3 可以看出, 与 Freundlich 模型相比, Langmuir 的相关系数 R^2 更接近 1, 说明 CISP 对 Cu²⁺ 与 Cd²⁺ 的吸附过程以单分子层的化学吸附为主, 且活性位点均匀分布。Langmuir 模型拟合出 CISP 对 Cu²⁺ 与 Cd²⁺ 的最大吸附容量分别为 137.17 mg/g 和 104.71 mg/g, 优于大部分文献中所报道的(表 4)。Freundlich 模型中 n 值均大于 1, 表明 CISP 对 Cu²⁺ 与 Cd²⁺ 的吸附过程易于发生, 属于优惠吸附。图 9 为 CISP 可能发生的吸附机理示意图。

Table 4. Comparative study on adsorption performance of Cu²⁺ and Cd²⁺ by different adsorption materials
表 4. 不同吸附材料对 Cu²⁺ 与 Cd²⁺ 吸附性能的比较研究

吸附剂	重金属离子	最大吸附量(mg/g)	
PLS	Cu ²⁺	22.98	[9]
PCDNH		94.32	[16]
GC		60.70	[26]
CISP		173.17	本研究
CS	Cd ²⁺	4.79	[30]
HEPA		20.68	[31]
GC		32.3	[26]
CISP		104.71	本研究

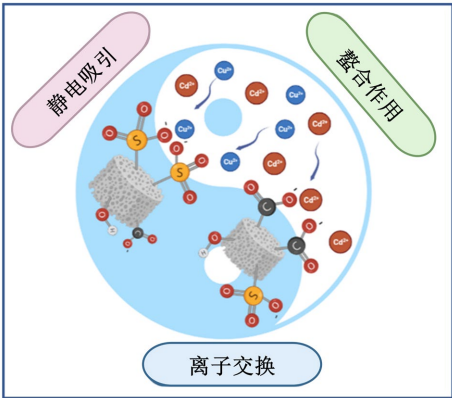


Figure 9. Schematic diagram of adsorption mechanism of CISP
图 9. CISP 的吸附机理示意图

3.7.3. 热力学吸附模型

通过吉布斯自由能(ΔG)、焓变(ΔH)和熵变(ΔS)分析吸附过程的自发性与能量变化[29], 关键公式如下:

$$\Delta G = -RT \ln K_D \tag{9}$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{10}$$

$$K_D = \frac{Q_e}{C_e} \tag{11}$$

式中: R 为理想气体常数, J/(mol·K); T 为绝对温度, K; K_D 是分配系数, ml/g; Q_e 为平衡吸附量, mg/g; C_e 是吸附平衡后的溶液浓度, mg/L;

Table 5. Thermodynamic correlation parameters of CISP
表 5. CISP 的热力学相关参数

Heavy metal ions	T (K)	ΔG (KJ·mol ⁻¹)	ΔH (KJ·mol ⁻¹)	ΔS (KJ·(mol·K) ⁻¹)
Cu ²⁺	298.15	-3.4239	-21.8858	-0.0619
	308.15	-2.8046		
	318.15	-2.1854		
	328.15	-1.5662		
	338.15	-0.9470		
Cd ²⁺	298.15	-3.3699	-24.3139	-0.0702
	308.15	-2.6674		
	318.15	-1.9649		
	328.15	-1.2625		
	338.15	-0.5600		

CISP 对 Cu²⁺与 Cd²⁺的热力学吸附拟合相关热力学拟合参数如表 5 所示。 $\Delta G < 0$, 表明吸附为自发过程; $\Delta H = -21.89$ kJ/mol (Cu²⁺)和-24.31 kJ/mol (Cd²⁺), 证实吸附为放热反应; ΔH 绝对值 > 20 kJ·mol⁻¹, 证明化学吸附为主要吸附机制。 ΔS 均为负值, 表明吸附导致体系混乱度降低。 ΔG 绝对值随温度升高而减小, 表明高温削弱吸附驱动力, 与 $\Delta H < 0$ 的结论一致。因此, CISP 对 Cu²⁺和 Cd²⁺的吸附是自发的放热化学吸附过程, 低温更有利于吸附, 且吸附后体系有序性增强。

3.8. CISP 的再生性能研究

水凝胶的再生性能是评价一种水凝胶实用性的重要参数指标之一。图 10 显示 7 次循环后 Cu²⁺去除率从 92%降至 89%, Cd²⁺从 91%降至 85%; 论文 2.1 中 SEM 显示再生后的 CISP 未出现结构塌陷或明显质量损失, 表明材料机械性能良好。因此, 造成去除率下降原因可能有三点: (1) 部分重金属离子未被 HCl 完全洗脱, 占据活性位点; (2) 再生过程中-NH₂、-COOH 等基团可能发生不可逆质子化, 或被 Na⁺占据; (3) 多次循环导致少量 CISP 破碎或流失。

最后, CISP 在 7 次循环后仍保持高去除率与结构稳定性, 表面其在实际废水处理中的可重复利用性。

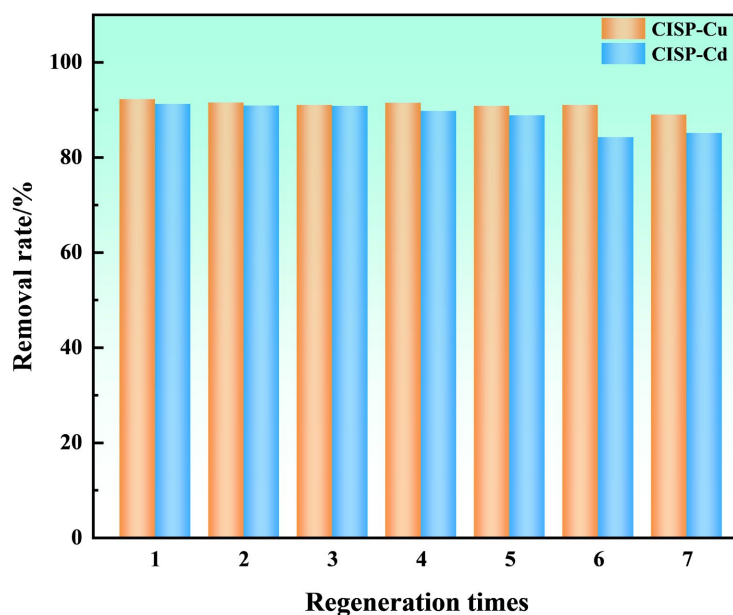


Figure 10. Regeneration performance test of CISP

图 10. CISP 的再生性能实验

4. 结论

本研究通过自由基聚合与冻融循环协同策略,成功构建了一种双交联壳聚糖基水凝胶吸附剂(CISP)。其化学交联(MBA)与物理交联(PVA 冻融)的协同作用显著提升了材料的机械性能与再生能力。通过 SEM 表征证实, CISP 内部呈现三维互穿多孔网络结构,孔径分布均匀且孔壁较薄,为重金属离子的快速扩散与吸附提供了有利条件; TGA 分析表明, CISP 在 800℃时残余质量 > 20%,具备良好的热稳定性。

在优化条件(pH 3~5、25℃、投加量 3 g/L)下, CISP 对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 最大吸附容量分别为 137.17 mg/g 与 104.71 mg/g。吸附机理研究表明, Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 主要通过功能基团($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OH}$)的配位作用被固定,吸附过程属于自发的单分子层化学吸附。

此外, CISP 展现出优异的抗干扰能力与再生性能:在 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 共存条件下, Cu^{2+} 去除率仅下降 3%~5%;经 7 次吸附-解吸循环后,去除率仍保持 85%以上,且 SEM 显示其结构完整无塌陷。该材料兼具高吸附效率、强抗干扰性和可重复利用性,为工业废水中重金属离子的高效去除提供了低成本、环境友好的解决方案。

参考文献

- [1] 李伟. 化工废水分质处理技术与资源化利用研究[J]. 工业用水与废水, 2025, 56(1): 71-74.
- [2] Darban, Z., Shahabuddin, S., Gaur, R., Ahmad, I. and Sridewi, N. (2022) Hydrogel-Based Adsorbent Material for the Effective Removal of Heavy Metals from Wastewater: A Comprehensive Review. *Gels*, **8**, Article No. 263. <https://doi.org/10.3390/gels8050263>
- [3] 李天泽, 马应霞, 李森石, 等. MOFs 基材料对水中重金属离子的吸附研究进展[J]. 材料导报, 2024, 38(23): 267-278.
- [4] Skotta, A., Jmiai, A., Elhayaoui, W., El-Asri, A., Tamimi, M., Assabbane, A., *et al.* (2023) Suspended Matter and Heavy Metals (Cu and Zn) Removal from Water by Coagulation/Flocculation Process Using a New Bio-Flocculant: *Lepidium Sativum*. **145**, Article ID: 104792. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.104792>
- [5] 尹云铮, 蒋志强, 李孝梅, 等. 3,4-连接高对称锌基无机-有机杂化材料的制备及其快速吸附有机染料性能的探究[J]. 冶金分析, 2025, 45(1): 46-53.

- [6] 孙亚军, 郭娟, 徐智敏, 等. 我国煤矿区矿井水水质空间分布特征及矿井水处理技术思路[J]. 煤炭学报, 2025, 50(1): 584-599.
- [7] 欧红香, 邓林蕾, 孙伟凯, 等. 硼酸盐改性凹凸棒土制备壳聚糖-羟乙基纤维素气凝胶吸附罗丹明 B 染料性能研究[J]. 水处理技术, 2025, 51(1): 34-39.
- [8] Zhang, C., Quan, B., Tang, J., Cheng, K., Tang, Y., Shen, W., *et al.* (2023) China's Wastewater Treatment: Status Quo and Sustainability Perspectives. *Journal of Water Process Engineering*, **53**, Article ID: 103708. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103708>
- [9] Onoka, I. and Hilonga, A. (2025) Synthesis and Characterization of Amino-Functionalized Chitosan-Silica Nanocomposite for the Removal of Cu^{2+} from Waste Water. *Discover Materials*, **5**, Article No. 28. <https://doi.org/10.1007/s43939-025-00215-9>
- [10] Weerasundara, L., Gabriele, B., Figoli, A., Ok, Y. and Bundschuh, J. (2020) Hydrogels: Novel Materials for Contaminant Removal in Water—A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **51**, 1970-2014. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1776055>
- [11] 王思永, 王思豪, 刘晓晓, 等. 天然聚合物水凝胶的设计与应用研究[J]. 精细与专用化学品, 2025, 33(3): 40-43.
- [12] Miao, C., Huang, W., Li, K. and Yang, Y. (2024) Highly Efficient Removal of Adsorbed Cationic Dyes by Dual-Network Chitosan-Based Hydrogel. *Environmental Research*, **263**, Article ID: 120195. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.120195>
- [13] 吴开德, 马旭东, 杨海存, 等. 聚丙烯酰胺/桃胶多糖/凹凸棒土杂化水凝胶的制备与吸附性能[J]. 化工新型材料, 2025, 53(1): 207-212.
- [14] Zhang, Y., Zhao, M., Cheng, Q., Wang, C., Li, H., Han, X., *et al.* (2021) Research Progress of Adsorption and Removal of Heavy Metals by Chitosan and Its Derivatives: A Review. *Chemosphere*, **279**, Article ID: 130927. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130927>
- [15] 狄军贞, 高梦晴, 姜洋洋, 等. 新型 MOF/壳聚气凝胶去除 Cu(II) 及环丙沙星[J]. 环境科学与技术, 2025, 48(3): 210-219.
- [16] Tang, S., Yang, J., Lin, L., Peng, K., Chen, Y., Jin, S., *et al.* (2020) Construction of Physically Crosslinked Chitosan/Sodium Alginate/Calcium Ion Double-Network Hydrogel and Its Application to Heavy Metal Ions Removal. *Chemical Engineering Journal*, **393**, Article ID: 124728. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2020.124728>
- [17] Zhou, Z., Yang, J., Zhao, N., Wang, Y., Zheng, W., Guo, Y., *et al.* (2025) Accessing Renewable Magnetic Cellulose Nanofiber Adsorbent to Enhance Separation Efficiency for Adsorption and Recovery of Cd^{2+} . *International Journal of Biological Macromolecules*, **296**, Article ID: 139765. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.139765>
- [18] 郭莹娟, 薛娟琴, 李国平. 壳聚糖基硫酸根印迹吸附材料的制备与性能[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(1): 1-6.
- [19] Pal, P., Pal, A., Nakashima, K. and Yadav, B.K. (2021) Applications of Chitosan in Environmental Remediation: A Review. *Chemosphere*, **266**, Article ID: 128934. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128934>
- [20] 蒋常金. 壳聚糖及其衍生物的化学改性与其吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2022.
- [21] 潘一平, 彭书传, 周其胤, 等. 壳聚糖-聚丙烯醇微球去除电镀废水中 Ni(II) 的研究[J]. 广东化工, 2025, 52(3): 21-24.
- [22] Hussain, N.A. and Jasim, L.S. (2025) Effective Removal of Safranin O Dye from the Aqueous Solution Using a Novel Hydrogel Composite Kappa-Carrageenan-G-Poly(Acrylic Acid-Co-Itaconic Acid)/SWCNT-COOH. *Chemistry Africa*, **25**, 7-21. <https://doi.org/10.1007/s42250-025-01255-7>
- [23] 许士杰, 杨旭, 朱丽莲, 等. 耐盐两性聚丙烯酰胺的合成及其性能评价[J]. 应用化工, 2024, 53(7): 1620-1629.
- [24] Upadhyay, U., Sreedhar, I., Singh, S.A., Patel, C.M. and Anitha, K.L. (2021) Recent Advances in Heavy Metal Removal by Chitosan Based Adsorbents. *Carbohydrate Polymers*, **251**, Article ID: 117000. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117000>
- [25] Fan, X., Wang, X., Cai, Y., Xie, H., Han, S. and Hao, C. (2022) Functionalized Cotton Charcoal/Chitosan Biomass-Based Hydrogel for Capturing Pb^{2+} , Cu^{2+} and Mn^{2+} . *Journal of Hazardous Materials*, **423**, Article ID: 127191. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127191>
- [26] Li, L., Zhao, L., Ma, J. and Tian, Y. (2020) Preparation of Graphene Oxide/Chitosan Complex and Its Adsorption Properties for Heavy Metal Ions. *Green Processing and Synthesis*, **9**, 294-303. <https://doi.org/10.1515/gps-2020-0030>
- [27] Pavithra, S., Thandapani, G., Alkhamis, H.H., Alrefaei, A.F., *et al.* (2021) Batch Adsorption Studies on Surface Tailored Chitosan/Orange Peel Hydrogel Composite for the Removal of Cr(VI) and Cu(II) Ions from Synthetic Wastewater. *Chemosphere*, **271**, Article ID: 129415. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129415>
- [28] 李晔, 赵恒泽, 齐艺裴, 等. 钢渣吸附废水中重金属离子的研究现状[J]. 有色金属(冶炼部分), 2025(4): 84-94.

- [29] 韩珏, 李佳欣, 崔红艳, 等. 改性玉米秸秆吸附磷的动力学和热力学特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(9): 2008-2014.
- [30] 李秋铷, 蔡晶晶, 李华, 等. 几种无机与有机材料对镉的吸附和钝化效果比较[J]. 浙江农业学报, 2024, 36(12): 2774-2783.
- [31] Wen, Y., Xue, C., Ji, D., Hou, Y., Li, K. and Li, Y. (2023) Eco-Friendly Enteromorpha Polysaccharides-Based Hydrogels for Heavy Metal Adsorption: From Waste to Efficient Materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **656**, Article ID: 130531. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130531>