

羧甲基壳聚糖/氢氧化镁复合气凝胶的制备及其对Cu²⁺的吸附性能的研究

岳 鹤, 强小虎*

兰州交通大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年4月5日; 录用日期: 2025年5月6日; 发布日期: 2025年5月15日

摘 要

随着全球工业化快速发展的进程中, 水资源保护意识、保护政策和法律法规等方面滞后于工业化发展带来的水污染问题日益严峻, 水污染不仅会致人生病, 更严重者甚至会导致死亡。其中, 重金属离子Cu²⁺是一种极具危害的环境污染物, 危及人类健康和生态系统的稳定, 并且引起了各国政府的高度关注。为了去除水中污染物, 现有的处理方法各有利弊, 其中吸附法由于成本低廉、制备简单、处理高效而被广泛应用于去除废水中的染料及重金属离子。通过采用冷冻干燥法制备了CMCS/MH复合气凝胶吸附剂, 并对其进行表征测试, 结果发现, 随着引入MH的增加, 复合吸附剂的耐水性也随着增加, 但当加入量过大, 则会发生团聚现象导致耐水性变差。通过进行吸附试验研究在不同因素(pH、吸附剂的量、温度)的影响下对于CMCS/MH复合吸附剂在吸附Cu²⁺时的吸附量的变化, 并且对吸附过程进行吸附动力学和吸附热力学拟合, 结果发现当MH添加量为C8M2时对Cu²⁺的吸附效果最好。

关键词

羧甲基壳聚糖, 氢氧化镁, Cu²⁺, 吸附性能

Preparation of CMCS/MH Composite Aerogel and the Adsorption Properties for Cu²⁺

He Yue, Xiaohu Qiang*

School of Materials Science and Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: Apr. 5th, 2025; accepted: May 6th, 2025; published: May 15th, 2025

Abstract

The advent of global industrialisation has precipitated a concomitant rise in awareness of the

*通讯作者。

文章引用: 岳鹤, 强小虎. 羧甲基壳聚糖/氢氧化镁复合气凝胶的制备及其对 Cu²⁺的吸附性能的研究[J]. 材料科学, 2025, 15(5): 946-957. DOI: 10.12677/ms.2025.155099

imperative for the conservation of water resources. However, this awareness has not been accompanied by a commensurate development of policies and legislation to protect these resources. This lacuna has resulted in an escalating problem of water pollution, which has deleterious effects on human health, and can even prove fatal. The heavy metal ion Cu^{2+} poses a grave threat to human health and ecosystem stability, thus garnering significant attention from governments worldwide. The removal of pollutants from water is an area of significant research, with a range of treatment methods in existence. Among these, adsorption has been shown to be effective in the removal of dyes and heavy metal ions from wastewater, due to its low cost, simple preparation, and high efficiency of treatment. The preparation of the CMCS/MH composite aerogel adsorbents was undertaken via the freeze-drying method, and subsequent characterisation tests were conducted. It was established that the water resistance of the composite adsorbent exhibited an increase with the increase in the introduction of MH. However, when the amount added was excessive, agglomeration occurred, resulting in a deterioration of water resistance. Adsorption experiments were conducted to investigate the alterations in the adsorption capacity of the CMCS/MH composite adsorbent in the adsorption of Cu^{2+} under the influence of various factors, including pH, adsorbent amount, and temperature. The adsorption kinetics and thermodynamics were modelled during the adsorption process. The findings indicated that the most effective adsorption outcome for Cu^{2+} was attained when the amount of MH was incorporated as C8M2.

Keywords

Carboxymethyl Chitosan, Magnesium Hydroxide, Cu^{2+} , Adsorption Properties

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

伴随全球工业化进程的加速推进, 水环境保护机制在意识培育、政策制定与法律规制等维度呈现出系统性滞后, 由此引发的复合型水污染已成为威胁人类健康的全球性危机[1]-[4]。据世界卫生组织统计数据显示, 全球每日因水污染相关疾病导致的死亡人数已攀升至 14000 例, 这一触目惊心的数字凸显了环境治理的紧迫性[5]。无论是发达国家还是发展中国家都面临着水污染问题, 水体受不同类型和不同性质的污染物的影响, 比如不可生物降解的塑料、合成化学品、有机染料和重金属等污染物, 由于它们没有降解能力或降解能力很小, 这些污染物将会随着时间的推移在环境中慢慢积累, 并且它们的危害也会随着数量的增加而增加[6]-[9]。所以去除这些污染物是目前急需解决的问题。目前吸附法是人们研究和使用比较多的一种方法, 其主要是利用材料的多孔性以及高比表面积除去水中污染物的一种方法, 可以分为化学吸附和物理吸附[10]。羧甲基壳聚糖(Carboxymethyl chitosan, CMCS)是通过在壳聚糖分子的氨基和羟基上接枝了羧基所得到的一种衍生物[11]-[13]。在保留了壳聚糖本身无毒、生物相容性良好以及可降解等优点的同时, 羧甲基壳聚糖具有良好的水溶性、更好的 pH 敏感性和保湿能力[14]-[16]。氢氧化镁(Magnesium hydroxide, MH)作为一种天然的水镁石矿物, 具有吸附和缓冲能力强、比表面积大、来源广泛, 成本较低及使用安全等优点。

本研究将 CMCS 与 MH 结合制备复合材料, 可充分发挥两者的协同效应: CMCS 的高分子骨架为 MH 纳米颗粒提供分散载体, 避免其聚集; 而 MH 的引入不仅能增强材料的机械强度, 还可通过表面羟基与 CMCS 的羧酸基团形成氢键或静电作用, 进一步优化孔道结构和表面电荷分布。此外, CMCS 的羧酸基团和 MH 的羟基可分别针对 Cu^{2+} 和 MB 提供差异化的吸附位点, 从而实现重金属与染料的高

效同步去除。

2. 实验方法

2.1. 制备过程

将 1.8 g CMCS 置入 90 ml 的去离子水中, 使用机械搅拌以 400 r/min 的速度搅拌 5 h 之后得到 2% 的 CMCS 溶液 90 ml。之后再将 0.27 g 的 MgO 中加入 10 ml 的去离子水, 放入机械超声波清洗机中超声 30 min 使其分散均匀, 然后将分散均匀的 MgO 水溶液缓慢的加入先前制备的 CMCS 溶液中, 在 90℃ 的温度下水浴加热搅拌 5 h, 在该条件下 MgO 可以充分水化原位生成 MH, 最后得到 CMCS/MH 混合溶液, 然后加入京尼平搅拌 1 h 得到凝胶状态的复合材料后倒入模具中放入冰箱 24 h, 在经过 36 h 的冷冻干燥后得到了比例为 9:1 的 CMCS/MH 复合气凝胶吸附剂, 记为 C9M1。在用相同的方法制得 C8M2、C7M3 以及纯的 CMCS。

2.2. 耐水性测试

每种样品各取五份放入烘箱一天之后取出称重记为 m_0 ; 之后进行吸雾反应, 即将样品放入反应釜中三天, 取出称重记为 m_1 ; 然后进行溶胀反应, 即将吸雾反应之后的样品再放入 PBS 缓冲液中一天, 取出称重记为 m_2 ; 最后进行溶失反应, 即将样品放入烘箱一天, 取出称重记为 m_3 。最后使用公式(1)、(2)、(3)对所得数据进行计算得到结果。

$$Mist\ absorption = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad (1)$$

$$swelling = \frac{m_2 - m_0}{m_0} \quad (2)$$

$$Dissolution\ loss = \frac{m_3 - m_0}{m_0} \quad (3)$$

2.3. 吸附试验

本实验主要测试在不同的时间、初始浓度、pH、吸附剂的量以及温度的变化对吸附量的影响。每种吸附剂各取三组质量均为 0.05 g, 加入到 25 ml 配置好的初始浓度为 200 mg/L 的铜离子溶液中, 在 20℃ 恒温摇床振荡器中以 200 rpm 的速率振荡一定的时间使吸附剂充分吸附达到平衡, 之后吸取上清液定容后用紫外分光光度计测得其吸光度, 再利用铜离子的标准曲线计算吸附平衡后的浓度, 其中铜离子的最大吸收波长为 425 nm, 吸附量和去除率的计算公式如下[17] [18]:

(1) 吸附量的计算公式:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (4)$$

(2) 去除率的计算公式:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100\% \quad (5)$$

其中 C_0 表示初始浓度, 单位为 mg/L; C_e 为吸附平衡后的浓度, 单位为 mg/L; V 是吸附时所需的溶液体积, 单位为 L; m 为吸附剂的质量, 单位为 g。

3. 结果与讨论

3.1. CMCS/MH 复合气凝胶的耐水分析

图 1 为耐水性分析, 其中(a)是 CMCS/MH 复合吸附剂的吸雾率及溶失率; (b)是 CMCS/MH 复合吸附剂的溶胀率, 从图中可以看出, 纯的 CMCS 的吸雾率和溶胀率达到了 17.3%和 1821%, 这主要是由于 CMCS 是具有高亲水特性的水溶性高分子材料水。当在其中加入 MH 之后所得到的 CMCS/MH 复合吸附剂的吸雾率和溶胀率对比纯的 CMCS 则都有所下降, 其最低值降为 12.4%和 1589%, 但当 MH 添加比例继续增加至 C7M3 时, 吸雾率则会增至 15.2%, 这是由于加入的 MH 分散不均匀而产生的团聚现象导致的吸水率的变化趋势呈现出先逐渐减小后又随之增加的趋势, 这个变化证明了引入 MH 可以增强吸附剂在水中的结构稳定性, 这主要是由于加入的 MH 使复合吸附剂的密度增加, 从而使整个框架更加致密, 导致水分子进入结构更为困难, 从而减少了吸水量的增加。CMCS/MH 复合吸附剂的溶失率则是随着加入 MH 的比例的增加而呈现出逐渐降低的趋势, 这是由于 MH 是疏水性的, 所以当加入吸附剂后会导致溶失率降低, 从 10.2%降至 6.3%, 这个数据也表明了 在吸附过程中并不会产生大范围的溶失现象。

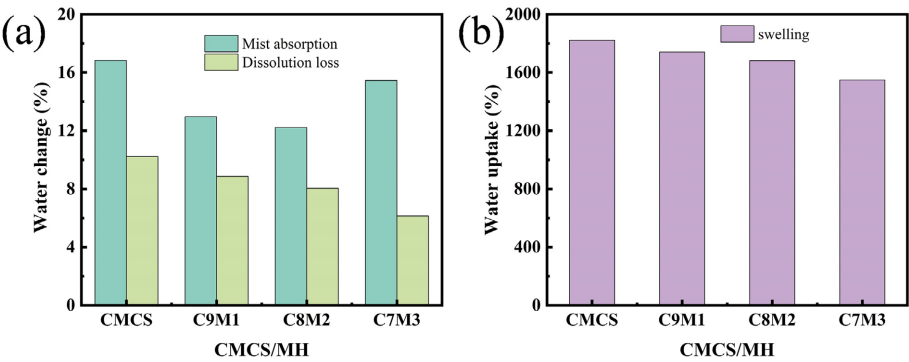


Figure 1. Water resistance of CMCS/MH: (a) Mist absorption and dissolution rate; (b) Dissolution rate
图 1. CMCS/MH 复合吸附剂的耐水性: (a) 吸雾率及溶失率; (b) 溶胀率

3.2. CMCS/MH 复合气凝胶的形貌特征

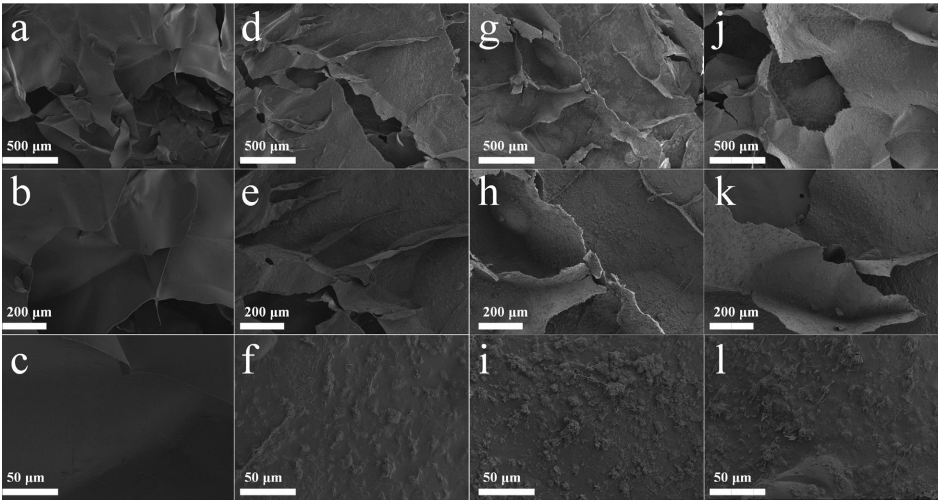


Figure 2. SEM of CMCS/MH: (a)-(c) CMCS, (d)-(f) C9M1, (g)-(i) C8M2, and (j)-(k) C7M3
图 2. CMCS/MH 的 SEM 图: (a)-(c) CMCS、(d)-(f) C9M1、(g)-(i) C8M2 和(j)-(k) C7M3

图2为复合吸附剂CMCS/MH的横截面的SEM图, 其中图(a)~(c)是纯CMCS, 可以看出是多层孔隙结构, 并且表面十分光滑, 这种结构为吸附提供了良好的条件。图(d)~(f)是C9M1的表面形貌, 从图中可以看出原位生成的MH附着在CMCS表面, 在增加了比表面积的同时也提高了对铜离子的吸附效果。随着MH添加量的增加, 到一定程度之后就会发生团聚现象, 即图中的图(j)~(l)是C7M3的表面形貌, 可以看出MH分散不均发生了明显的团聚现象。

3.3. CMCS/MH 复合气凝胶的 FTIR 及 XRD 分析

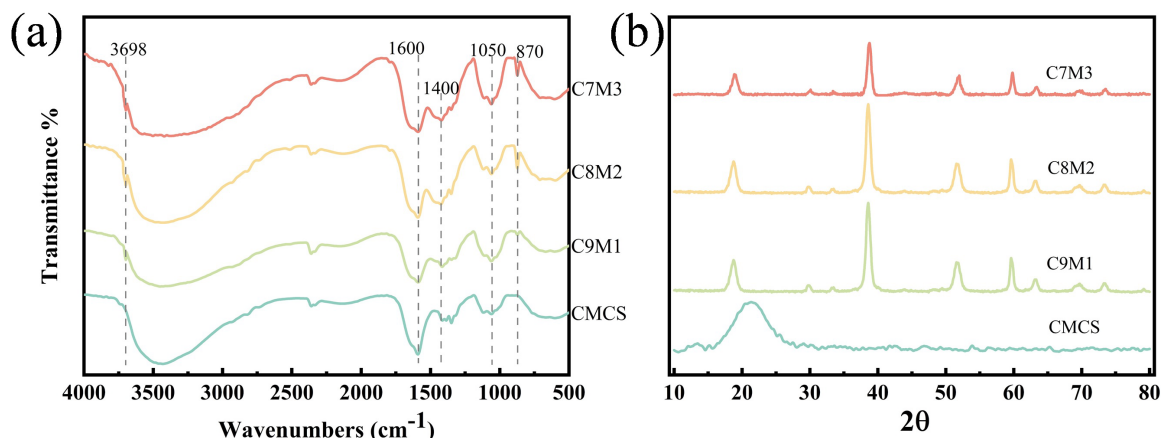


Figure 3. (a). FTIR; (b) XRD of CMCS/MH

图3. CMCS/MH 复合吸附剂的(a) FTIR 图; (b) XRD 图

图3(a)是对于CMCS/MH复合吸附剂的FTIR图分析, 从图中可以看出CMCS的峰值在 3400 cm^{-1} 处的宽峰属于-OH和N-H伸缩振动形成的吸收峰, 1600 cm^{-1} 处的吸收峰是COO的反对称伸缩振动, 1400 cm^{-1} 处的吸收峰是COO的对称伸缩振动, 1050 cm^{-1} 处的吸收峰是C-O-C醚键的伸缩振动, 870 cm^{-1} 处的吸收峰是 β -糖苷键骨架振动。 3698 cm^{-1} 处是在MH原位生成之后的特征峰-OH键, 证明了MO成功水化为MH成功, 并且随着加入量的增加该特征峰的强度也会随之增加。

图3(b)是对于CMCS/MH复合吸附剂的XRD图分析, 由于CMCS属于非晶态材料, 所以只在 $2\theta = 21^\circ$ 处有非晶态衍射峰, 在加入了MH之后在 2θ 角度为 18.66° , 37.92° , 50.86° , 58.64° , 62.18° , 68.38° , 72.16° 处出现的特征峰分别是MH的(001), (101), (102), (110), (111), (013), (021)晶面[19], 表明通过MgO水化的方式成功得到了MH。证明了CMCS/MH复合吸附剂的制备成功。

3.4. CMCS/MH 复合气凝胶对 Cu^{2+} 的吸附研究

(1) 不同因素对CMCS/MH复合气凝胶吸附 Cu^{2+} 的影响

溶液的pH值是对吸附性能造成影响的重要参数之一, 不同的pH值会使吸附剂表面的官能团存在不同的状态, 并且对污水体系中所存在的离子状态也有一定的影响[20]。在本实验中称取三份0.05 g的不同比例的CMCS/MH复合气凝胶吸附剂, 在其中加入25 ml浓度为 200 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液中, 使用稀盐酸和氢氧化钠调节溶液pH值为2、3、4、5和6, 放入恒温振荡器中在 20°C 的条件下以 200 rpm 的振荡速率振荡5 h后, 取上清液1 ml测其吸光度并计算吸附后浓度得到的结果如图4(a)所示。从图中可以看出, CMCS/MH复合吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附量随着溶液的pH值的升高而增大。当pH值较低时, 复合吸附剂的吸附量较低, 吸附效果较差, 这是因为当溶液在酸性条件下, 氢离子浓度较大, CMCS/MH复合吸附剂上的 -NH_2 与 H^+ 发生反应, 质子化后形成了 NH_3^+ , 在 Cu^{2+} 的吸附过程中起到了阻碍作用, 从而降低了对

Cu^{2+} 的吸附量。在 pH 值逐渐增加的过程中, Cu^{2+} 的吸附量也随之增加, 这主要是由于溶液中 H^+ 的浓度随着 pH 值的增加而逐渐减小, $-\text{NH}_2$ 被质子化程度逐渐降低, 使 CMCS/MH 复合吸附剂上可吸附 Cu^{2+} 的位点随之增加, 所以对 Cu^{2+} 的吸附量也逐渐增大, 当 pH 值增大到 5 时, 吸附量达到最大。但是之后 pH 值继续增加时, 吸附量将会有所降低, 这主要是因为硫酸铜溶液会对 Cu^{2+} 的存在形态有所影响, 当溶液的 pH 呈碱性条件时, 铜离子会和 OH^- 发生反应产生沉淀, 所以, 吸附实验的最佳 pH 值为 5。

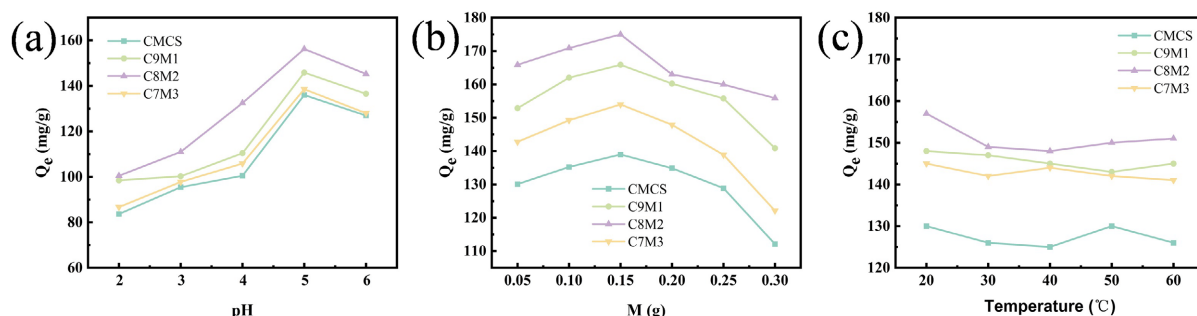


Figure 4. Effect of different factors on Cu^{2+} adsorption by CMCS/MH: (a) different pH; (b) different mass of adsorbent (M); (c) different temperature

图 4. 不同因素对 CMCS/MH 吸附 Cu^{2+} 的影响: (a) 不同 pH; (b) 不同吸附剂的量(M); (c) 不同温度

吸附剂的量也是对吸附量有所影响的重要参数之一。不同的吸附剂的量对是会使吸附剂表面的官能团存在不同的状态, 并且对污水体系中所存在的离子状态也有一定的影响。在本实验中分别称取三份 0.05 g、0.1 g、0.15 g、0.2 g、0.25 g 和 0.3 g 不同比例的 CMCS/MH 复合吸附剂对 25 ml、浓度为 200 mg/L 的 MB 溶液进行吸附, 吸附过程在恒温振荡器中以温度为 20 °C、振荡速率为 200 rpm 的条件振荡 5 h, 之后取上清液 1 ml 定容到 50 ml 之后使用紫外分光光度计测其吸光度并计算吸附后浓度得到的结果如图 4(b) 所示。从图中可以看出, CMCS/MH 复合吸附剂在对铜离子的吸附中, 当吸附剂的量为 0.15 g 时对于 Cu^{2+} 的吸附达到了最大, 其中最高的是 C8M2 复合吸附剂, 其最大吸附量达到了 178.3 mg/g, 对于铜离子有非常优秀的吸附性能。但是当吸附剂的量继续增加时, 吸附量反而会逐渐减少, 这主要是由于 CMCS/MH 复合吸附剂表面上的吸附位点的数量会随着吸附剂的量的增加而增加, 更多的铜离子会吸附到吸附剂的吸附位点上, 但是在该浓度下的铜离子溶液中, 吸附剂的量越大, 单位质量的吸附剂对于 Cu^{2+} 的吸附量会下降, 造成吸附剂的浪费, 所以在综合考虑下 0.15 g 的吸附剂是对于 Cu^{2+} 的吸附中所应该使用的最佳用量。

在吸附的过程中温度也是一个重要的参数, 从图 4(c) 中可以看出, 温度在从 20 °C 上升到 60 °C 的过程中, CMCS/MH 复合吸附剂对于 Cu^{2+} 的吸附量最大从 158 mg/g 下降到 150 mg/g, 说明在随着吸附环境的温度的升高过程中, 吸附剂对于 Cu^{2+} 的吸附量会逐渐降低, 但整体幅度不大, 这主要是由于复合吸附剂中的 MH 晶体会随着温度的升高而增大粒径从而导致 CMCS 上的吸附位点会被占据, 所以会对整体的吸附效果造成影响, 所以在本实验中会选择 20 °C 作为最佳反应温度来进行接下来的实验。

(2) 吸附时间对 CMCS/MH 复合气凝胶吸附 Cu^{2+} 的影响以及吸附动力学研究

研究 CMCS/MH 复合吸附剂在不同的吸附时长下对于 Cu^{2+} 吸附量的影响, 需要将质量为 0.05 g 的复合吸附剂每种样品各称取三份, 放入 25 ml 浓度为 200 mg/L 的铜离子溶液中, 以温度为 20 °C、振荡速率为 200 rpm 的条件下, 在恒温振荡器中振荡不同的时长, 即在振荡时长为 10 min、20 min、30 min、60 min、90 min、120 min 和 240 min 时分别测量其吸光度, 计算出剩余溶液的浓度, 得到的结果如图所示。

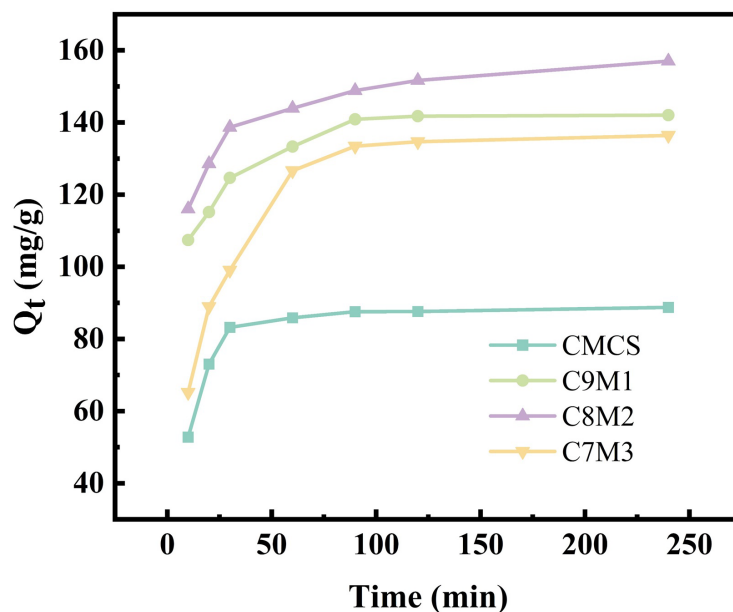


Figure 5. Effect of adsorption time (t) on Cu^{2+} adsorption by CMCS/MH

图 5. 吸附时间(t)对 CMCS/MH 吸附 Cu^{2+} 的影响

由图 5 中可以看出纯 CMCS 以及不同比例的 CMCS/MH 复合吸附剂对于 Cu^{2+} 和吸附量和吸附时长的关系。其中 CMCS/MH 复合吸附剂对于 Cu^{2+} 的吸附主要集中在前 90 min 内, 而纯的 CMCS 对于 Cu^{2+} 的吸附主要集中在前 60 min, 在这个时间段里吸附剂对于铜离子的吸附量都上升的较快。这主要是因为, 在吸附刚开始进行时, 大量未被占领的吸附位点存在于复合吸附剂表面, CMCS 和 MH 均会参与吸附, 因此在吸附前期的吸附速度会比较快。并且纯的 CMCS 也会更早地达到吸附平衡, 其平衡时的最大吸附量为 90.6 mg/g, 而 C9M1 的最大吸附量为 146.9 mg/g, C8M2 的最大吸附量为 155.7 mg/g, C7M3 的最大吸附量为 134.2 mg/g, 可以看出当 MH 的量增加到一定程度之后吸附量不涨反降, 这可能是由于当 MH 的量增加到比例为 C7M3 时, MH 由于加入量过多导致了分散不均匀而产生的团聚, 所以其吸附量反而降低。之后随着吸附时间的增加, 大量的活性吸附位点已经被占领, 可供吸附的位点逐渐减少, 并且此时溶液中的铜离子也逐渐减少, 主要参与吸附的是复合吸附剂中 MH, 在进行了一段时间的吸附后, 铜离子进入吸附剂的阻力也会变大, 从而对吸附过程造成影响, 导致吸附的速度变慢, 在时间到 120 min 之后的吸附基本已经达到了平衡, 即吸附以饱和。

在研究了不同的吸附时长对于 CMCS/MH 复合吸附剂对 Cu^{2+} 吸附量的影响之后, 对该过程进行吸附动力学拟合, 进一步分析研究 CMCS/MH 复合吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附速率以及吸附机理。通常采用的动力学模型主要包括了拟一级动力学模型和拟二级动力学模型, 其中拟一级动力学模型是基于吸附过程是物理扩散吸附, 而拟二级动力学模型是基于吸附过程是由化学吸附控制的[21]-[24]。两者的表达式分别为:

拟一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

拟二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

式中, q_t (mg/g) 为吸附剂在 t (min) 时刻的吸附量, q_e (mg/g) 为吸附达到平衡时刻的吸附量, k_1 (min^{-1}) 和

k_2 [g/(mg·min)]分别代表一级动力学和二级动力学的速率常数[25]。作图之后通过上述公式的截距和斜率分别计算得到 k_1 、 k_2 和 q_e 的具体数值。

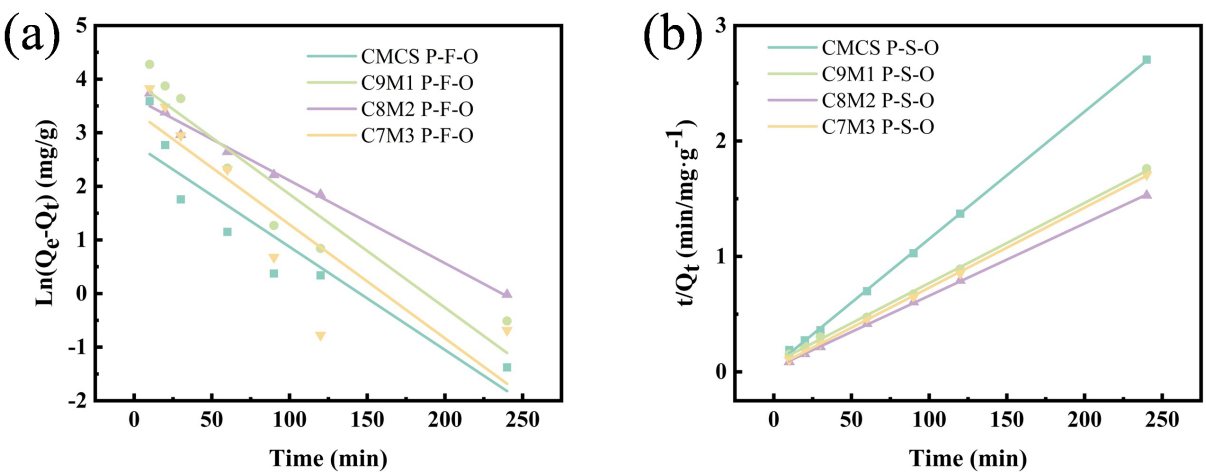


Figure 6. Kinetic fitting for CMCS/MH in the adsorption process of Cu²⁺: (a) P-F-O; (b) P-S-O
图 6. 对于 CMCS/MH 复合吸附剂在对 Cu²⁺吸附过程的动力学拟合:(a) 拟一级动力学模型; (b) 拟二级动力学模型

Table 1. Kinetic parameters of CMCS/MH composite adsorbent during adsorption of Cu²⁺
表 1. CMCS/MH 复合吸附剂在对 Cu²⁺吸附过程的动力学拟合参数

	P-F-O			P-S-O		
	k_1/min^{-1}	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$K_2/(\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
CMCS	0.019	87.3	0.837	0.0025	91.1	0.999
C9M1	0.020	134.1	0.881	0.0017	142.9	0.999
C8M2	0.024	155.1	0.984	0.0011	166.7	0.999
C7M3	0.021	139.7	0.731	0.0014	144.3	0.999

从图 6 中可以看出复合吸附剂对与 Cu²⁺的吸附都更符合拟二级动力学模型, 拟合之后根据所得线性关系计算得到相关参数的数据如表 1 所示, 其中所有吸附剂的拟二级动力学模型计算出的相关系数 R² 均为 0.999, 而拟一级动力学中的相关系数 R² 分别为 0.837 (CMCS)、0.881 (C9M1)、0.984 (C8M2)和 0.731 (C7M3), 可以明显看出拟二级动力学模型的 R² 都是高于拟一级动力学模型的, 并且由拟二级动力学模型计算得到的平衡吸附量 q_e 会更接近于实验结果得到的平衡吸附量。所以可以得出结论在 CMCS/MH 复合吸附剂对于 Cu²⁺的吸附过程都符合拟二级动力学模型, 吸附速率主要由化学吸附过程控制, 并且伴随着一定的物理吸附。

(3) 初始浓度对 CMCS/MH 复合气凝胶吸附 Cu²⁺的影响以及吸附热力学研究

分别称取三份 0.05 g CMCS/MH 复合吸附剂, 在控制其他条件不变的情况下, 分别将称好的吸附剂放入 25 ml 浓度为 100、200、300、400、500、600 mg/L 的铜离子溶液中, 之后在温度为 20℃且振荡速率为 200 rpm 的恒温振荡器中振荡 5 h。然后对振荡之后的溶液取其上清液测量吸光度并计算出浓度得到的结果如图 7 所示。

从图 7 中可以看出 CMCS/MH 复合吸附剂对 Cu²⁺的吸附量会随着 Cu²⁺的溶液的浓度增加而增加。当 Cu²⁺溶液的初始浓度从 100 mg/L 逐渐上升到 400 mg/L 时, 对 Cu²⁺的吸附效果最好的 C8M2 的吸附量从

50 mg/g 增加到了 150 mg/g, 可以看出其吸附量显著增加。但随着 Cu^{2+} 溶液的初始浓度继续增加, 吸附量的增大逐渐缓慢, 趋于平缓, 最后吸附剂对于 Cu^{2+} 的最大吸附量为 155 mg/g。虽然吸附量是随着 Cu^{2+} 溶液的初始浓度的增加而增加, 但是其吸附效率却会随着 Cu^{2+} 溶液的初始浓度的增加而降低, 导致了吸附剂的使用不充分, 所以为了保证吸附效率达到最优条件, 在吸附过程中 Cu^{2+} 溶液的初始浓度应该确定为 300 mg/L。

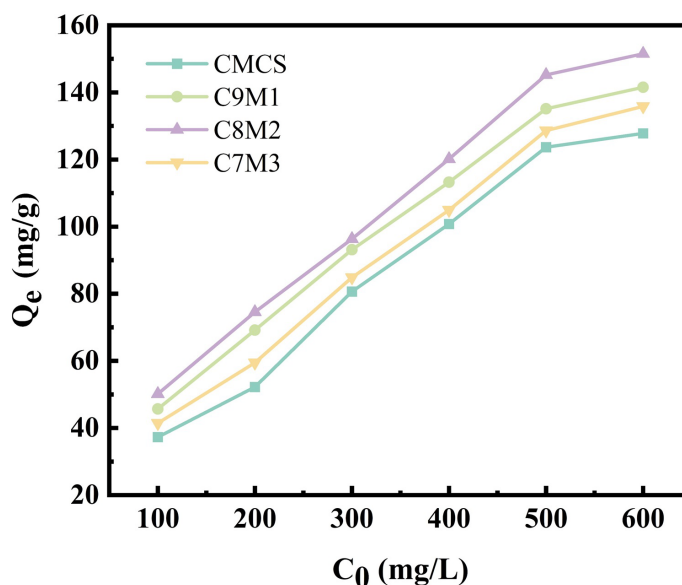


Figure 7. Effect of initial concentration of Cu^{2+} (C_0) on the adsorption of CMCS/MH
图 7. Cu^{2+} 的初始浓度(C_0)对 CMCS/MH 吸附的影响

在研究了 Cu^{2+} 溶液的初始浓度的不同对于 CMCS/MH 复合吸附剂对 Cu^{2+} 吸附量的影响之后, 采用 Langmuir 等温线模型和 Freundlich 等温线模型对该过程进行吸附热力学线性拟合, 其中 Langmuir 吸附等温线是理想的吸附公式, 假设吸附是单分子层吸附, 不会被其它分子层所覆盖, 且吸附剂的表面都是相同的, 吸附位点吸附的可能性是一样的, 被吸附的分子间不会发生相互作用, 而是以单层形式被吸附在吸附剂的表面上; Freundlich 吸附等温线是一种经验式, 指在不均匀表面上发生的非理想吸附, 假定吸附过程为多分子层吸附, 具有无饱和吸附值的特性[26]-[28]。两者的表达式分别如下:

Langmuir 吸附等温线模型的线性方程为:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{k_l Q_m} \quad (8)$$

Freundlich 吸附等温线模型的线性方程为:

$$\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

其中, Langmuir 吸附等温线模型中的 C_e (mg/L) 为吸附平衡时溶液的浓度, Q_e (mg/g) 为吸附平衡时的吸附量, Q_m (mg/g) 为理论的最大吸附量, k_l (L/mg) 为反映吸附剂和吸附质之间的亲和度的 Langmuir 常数; Freundlich 吸附等温线模型 k_f (L/mg) 是反映了吸附剂的吸附能力的 Freundlich 常数, 其数值越大, 表示吸附过程中使用的吸附剂吸附效果越好; n 表示异质因子, n 介于 1~10, 其值越大表示吸附容易进行, 当 $1/n$ 的值在 0.1 到 1.5 之间时, 吸附会顺利进行, 当 $1/n$ 的值大于 2 时吸附过程会越困难[29] [30]。

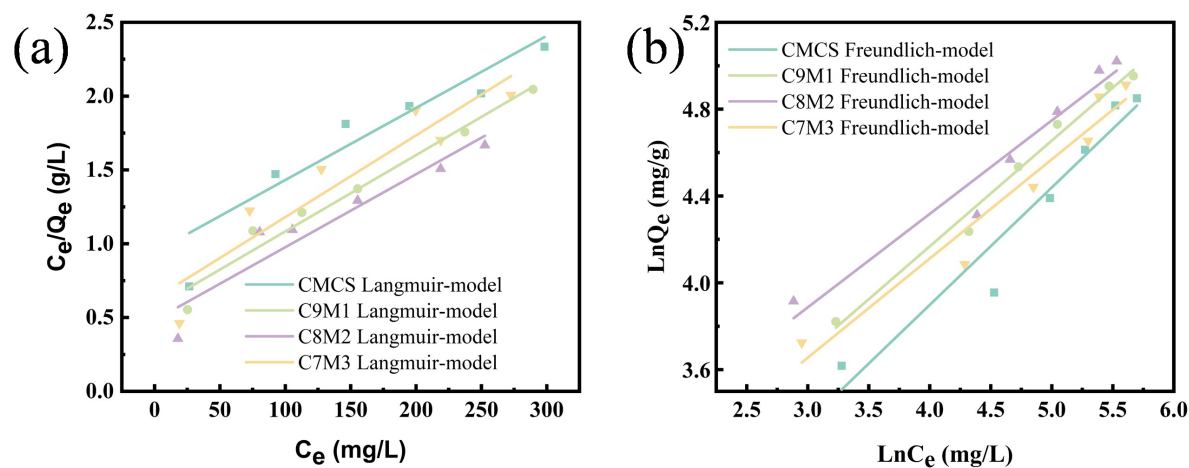


Figure 8. Thermodynamic fitting for CMCS/MH during adsorption of Cu^{2+} : (a) Langmuir; (b) Freundlich
图 8. 对于 CMCS/MH 复合吸附剂在对 Cu^{2+} 吸附过程的热力学拟合:(a) Langmuir 模型; (b) Freundlich 模型

Table 2. Thermodynamic parameters of CMCS/MH composite adsorbent during adsorption of Cu^{2+}
表 2. CMCS/MH 复合吸附剂在对 Cu^{2+} 吸附过程的热力学拟合参数

	Langmuir			Freundlich		
	k_l (mg/L)	Q_m (mg/g)	R^2	k_f (mg/L)	$1/n$	R^2
CMCS	0.0062	170.1	0.789	5.672	0.541	0.968
C9M1	0.0091	193.4	0.968	9.203	0.487	0.993
C8M2	0.0102	202.1	0.902	13.392	0.431	0.976
C7M3	0.0088	180.8	0.873	9.817	0.457	0.973

拟合结果如图 8 所示, 根据拟合出的线性方程计算得到的相关数据见表 2, 从中可以看出来 CMCS/MH 复合吸附剂对于 Cu^{2+} 的吸附相较而言更符合 Freundlich 吸附等温线方程, 其相关系数 R^2 分别为 0.968 (CMCS)、0.993 (C9M1)、0.976 (C8M2)、0.973 (C7M3), 均高于 Langmuir 模型的 R^2 , 说明在 CMCS/MH 复合吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附过程中主要表现为多分子层吸附, 并且所有吸附剂的 Freundlich 方程拟合出的参数 $1/n$ 值都在 0.1~1.5 之间时, 表示吸附过程会顺利进行。而从 Langmuir 方程的拟合参数可以看出 CMCS/MH 复合吸附剂的理论最大吸附量 Q_m 值分别为 170.1 mg/g (CMCS)、193.4 mg/g (C9M1)、202.1 mg/g (C8M2)、180.8 mg/g (C7M3), 明显 C8M2 吸附剂对于 Cu^{2+} 的吸附效果是最好的。

4. 结论

本文将羧甲基壳聚糖(CMCS)和氢氧化镁(MH)通过混合交联之后得到了三种不同比例的 CMCS/MH 复合吸附剂分别是 C9M1、C8M2、C7M3 以及作为空白组的纯 CMCS, 在通过对样品进行表征及测试之后得到的主要结论有以下几点:

- (1) CMCS/MH 复合吸附剂在对 Cu^{2+} 的吸附中当吸附量达到最大时的 pH 值为 5、吸附剂的量为 0.15 g、温度为 20℃。
- (2) 通过采用拟一级动力学和拟二级动力学模型对 CMCS/MH 复合吸附剂的吸附过程进行线性拟合, 发现在对 Cu^{2+} 的吸附中其拟二级动力学模型计算出的相关系数 R^2 均为 0.999, 均大于拟一级动力学模型, 所以 CMCS/MH 复合吸附剂在吸附过程中主要是化学吸附。

(3) 采用 Langmuir 和 Freundlich 两种吸附等温线模型对 CMCS/MH 复合吸附剂的吸附过程进行线性拟合, 结果发现在对于 Cu^{2+} 的吸附中更符合 Freundlich 吸附等温线方程, 说明 CMCS/MH 复合吸附剂在吸附过程中主要表现为多分子层吸附, 并且由 Langmuir 模型可以明显发现 C8M2 吸附剂对于 Cu^{2+} 的吸附效果是最好的, 其理论最大吸附量可达到 202.1 mg/g。

参考文献

- [1] Zhuang, X.Y., Chen, L., Komarneni, S., Zhou, C.H., Tong, D.S., Yang, H.M., *et al.* (2016) Fly Ash-Based Geopolymer: Clean Production, Properties and Applications. *Journal of Cleaner Production*, **125**, 253-267. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.019>
- [2] Qian, L., Ahmad, M.R., Lao, J. and Dai, J. (2023) Recycling of Red Mud and Flue Gas Residues in Geopolymer Aggregates (GPA) for Sustainable Concrete. *Resources, Conservation and Recycling*, **191**, Article 106893. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.106893>
- [3] Zhang, H., Zhang, Y., Pan, Y., Wang, F., Sun, Y., Wang, S., *et al.* (2023) Efficient Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater and Fixation of Heavy Metals in Soil by Manganese Dioxide Nanosorbents with Tailored Hollow Mesoporous Structure. *Chemical Engineering Journal*, **459**, Article 141583. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2023.141583>
- [4] Szabó, R., Kristály, F., Nagy, S., Singla, R., Mucsi, G. and Kumar, S. (2023) Reaction, Structure and Properties of Eco-Friendly Geopolymer Cement Derived from Mechanically Activated Pumice. *Ceramics International*, **49**, 6756-6763. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.204>
- [5] Hairom, N.H.H., Soon, C.F., Mohamed, R.M.S.R., Morsin, M., Zainal, N., Nayan, N., *et al.* (2021) A Review of Nanotechnological Applications to Detect and Control Surface Water Pollution. *Environmental Technology & Innovation*, **24**, Article 102032. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102032>
- [6] Eslek Koyuncu, D.D. and Okur, M. (2021) Removal of AV 90 Dye Using Ordered Mesoporous Carbon Materials Prepared via Nanocasting of KIT-6: Adsorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamic Analysis. *Separation and Purification Technology*, **257**, Article 117657. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117657>
- [7] Fatima, M., Farooq, R., Lindström, R.W. and Saeed, M. (2017) A Review on Biocatalytic Decomposition of Azo Dyes and Electrons Recovery. *Journal of Molecular Liquids*, **246**, 275-281. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.09.063>
- [8] Mohan, D. and Pittman, C.U. (2007) Arsenic Removal from Water/Wastewater Using Adsorbents—A Critical Review. *Journal of Hazardous Materials*, **142**, 1-53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>
- [9] Abdulhameed, A.S., Al Omari, R.H., Younes, M.K., Abualhaija, M. and Algburi, S. (2024) Highly Efficient Adsorption of Eosin Yellow Dye from Aqueous Solutions Using Polymer-Based Nanocomposite Developed from Cross-Linked Chitosan-Citrate and CO_2O_3 Nanoparticles. *Surfaces and Interfaces*, **54**, Article 105146. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.105146>
- [10] Luo, Z., Chen, H., Wu, S., Yang, C. and Cheng, J. (2019) Enhanced Removal of Bisphenol A from Aqueous Solution by Aluminum-Based MOF/Sodium Alginate-Chitosan Composite Beads. *Chemosphere*, **237**, Article 124493. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124493>
- [11] Patel, P.K., Pandey, L.M. and Uppaluri, R.V.S. (2024) Highly Effective Removal of Multi-Heavy Metals from Simulated Industrial Effluent through an Adsorption Process Employing Carboxymethyl-Chitosan Composites. *Environmental Research*, **240**, Article 117502. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117502>
- [12] Cui, X., Zhang, H., Qu, J., Chao, M., Ma, S., Hu, Q., *et al.* (2025) Synthesis of Waterborne Polyurethane-Carboxymethyl Chitosan Cross-Linked Biodegradable Bio-Based Porous Materials for the Adsorption of Methylene Blue. *International Journal of Biological Macromolecules*, **301**, Article 140420. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.140420>
- [13] Bao, Q., Yang, Y., Li, Y., Shi, Y., Fan, M., Guo, H., *et al.* (2024) Adsorption Characteristics and Mechanism of Novel Ink Melanin Composite Modified Chitosan for Cd(II) in Water. *International Journal of Biological Macromolecules*, **282**, Article 137147. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.137147>
- [14] Holyavka, M., Redko, Y., Goncharova, S., Lavlinskaya, M., Sorokin, A., Kondratyev, M., *et al.* (2024) Novel Hybrid Catalysts of Cysteine Proteases Enhanced by Chitosan and Carboxymethyl Chitosan Micro- and Nanoparticles. *Polymers*, **16**, Article 3111. <https://doi.org/10.3390/polym16223111>
- [15] Huang, Y., Huang, J., Cai, J., Lin, W., Lin, Q., Wu, F., *et al.* (2015) Carboxymethyl Chitosan/Clay Nanocomposites and Their Copper Complexes: Fabrication and Property. *Carbohydrate Polymers*, **134**, 390-397. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.089>
- [16] Ren, K., Wu, L.-H. and Xu, L. (2023) Research Progress of Carboxymethyl Chitosan-Based Haemostatic Materials and Their Haemostatic Mechanism—Review. *Journal of Experimental Hematology*, **31**, 911-915.

- [17] Li, X., Li, Y., Zhang, S. and Ye, Z. (2012) Preparation and Characterization of New Foam Adsorbents of Poly(Vinyl Alcohol)/Chitosan Composites and Their Removal for Dye and Heavy Metal from Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*, **183**, 88-97. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.025>
- [18] 梁浩, 冼恩祺, 李灏, 等. 羧甲基壳聚糖改性污泥吸附剂的制备及其对亚甲基蓝吸附性能研究[J]. 绿色科技, 2021, 23(8): 110-112, 116.
- [19] Lan, S., Li, L., Xu, D., Zhu, D., Liu, Z. and Nie, F. (2016) Surface Modification of Magnesium Hydroxide Using Vinyltriethoxysilane by Dry Process. *Applied Surface Science*, **382**, 56-62. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.119>
- [20] 郝建文, 柴多里 杨保俊. 片状纳米氢氧化镁吸附铅离子吸附平衡与动力学[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(5): 1127-1132.
- [21] Almarri, A.H. (2021) Chitosan Composites for Thionine Dye Adsorption. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **103**, 3212-3223. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1904915>
- [22] da Silva Alves, D.C., Healy, B., Pinto, L.A.d.A., Cadaval, T.R.S. and Breslin, C.B. (2021) Recent Developments in Chitosan-Based Adsorbents for the Removal of Pollutants from Aqueous Environments. *Molecules*, **26**, Article 594. <https://doi.org/10.3390/molecules26030594>
- [23] Garg, V.K., Gupta, R., Bala Yadav, A. and Kumar, R. (2003) Dye Removal from Aqueous Solution by Adsorption on Treated Sawdust. *Bioresource Technology*, **89**, 121-124. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(03\)00058-0](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(03)00058-0)
- [24] Huang, H., Fan, Y., Wang, J., Gao, H. and Tao, S. (2013) Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Water-Insoluble Crosslinked β -Cyclodextrin Polymer for Phenol in Aqueous Solution. *Macromolecular Research*, **21**, 726-731. <https://doi.org/10.1007/s13233-013-1086-6>
- [25] Halbus, A.F., Salman, J.M., Lafta, A.J., Athab, Z.H., Hasan, F.M., Kamil, A.M. and Hussein, F.H. (2017) Equilibrium, Isotherms and Thermodynamic Studies of Congo Red Adsorption onto *Ceratophyllum demersum*. *Indian Journal of Chemical Technology*, **24**, 82-87.
- [26] Hu, M., Yan, X., Hu, X., Zhang, J., Feng, R. and Zhou, M. (2018) Ultra-High Adsorption Capacity of MgO/SiO₂ Composites with Rough Surfaces for Congo Red Removal from Water. *Journal of Colloid and Interface Science*, **510**, 111-117. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.063>
- [27] Jin, Z., Xiao, Y., Xu, M., Wang, D., Li, Q., Ding, C., *et al.* (2024) Preparation of Magnesium Carbonate Hydroxide Microsheets Modified Activated Carbon Fiber and Its Adsorption of Heavy Metals. *Journal of the Iranian Chemical Society*, **21**, 2295-2304. <https://doi.org/10.1007/s13738-024-03036-4>
- [28] Khamis, M.I., Ibrahim, T.H., Jumean, F.H., Sara, Z.A. and Atallah, B.A. (2020) Cyclic Sequential Removal of Alizarin Red S Dye and Cr(VI) Ions Using Wool as a Low-Cost Adsorbent. *Processes*, **8**, Article 556. <https://doi.org/10.3390/pr8050556>
- [29] Latour, R.A. (2020) Fundamental Principles of the Thermodynamics and Kinetics of Protein Adsorption to Material Surfaces. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **191**, Article 110992. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.110992>
- [30] Li, Y., Liang, Y., Mao, X. and Li, H. (2022) Efficient Removal of Cu(II) from an Aqueous Solution Using a Novel Chitosan Assisted EDTA-Intercalated Hydrotalcite-Like Compound Composite: Preparation, Characterization, and Adsorption Mechanism. *Chemical Engineering Journal*, **438**, Article 135531. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135531>