



胺化改性磁性 *O*-羧甲基壳聚糖吸附 Co(II) 的研究

张 伟

(长春建筑学院, 吉林长春 130000)

[摘要] 采用乳化交联法制备磁性 *O*-羧甲基壳聚糖(MOCMC)后, 利用三乙烯四胺(TETA)对其进行胺化改性, 制备胺化改性 MOCMC 吸附剂。考察不同制备条件对胺化改性 MOCMC 吸附性能的影响, 探讨胺化改性 MOCMC 吸附模拟含 Co(II) 废水的最佳条件, 并研究其吸附动力学、等温吸附模型与再生性。结果表明, 胺化改性 MOCMC 的最佳合成条件为 MOCMC 与 TETA 的用量比为 1:3(质量比)、反应温度为 120 ℃、反应时间为 6 h。室温下, 0.10 g 胺化改性 MOCMC 对 100 mL 50 mg/L 的 Co(II) 溶液(pH=6)的吸附在 120 min 后达到平衡, 剩余 Co(II) 浓度低于《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)的规定限度。拟二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型可描述该吸附行为。在循环使用 6 次后, 该吸附剂的吸附量仅下降 7.07%, 具有良好的再生性。因此, 胺化改性 MOCMC 适用于含 Co(II) 污水的处理。

[关键词] 磁性 *O*-羧甲基壳聚糖; 三乙烯四胺; Co(II); 胺化改性; 吸附; 重金属废水

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)06-0180-07

Modification of magnetic *O*-carboxymethyl chitosan by amination reaction and its Co(II) adsorption properties

ZHANG Wei

(Changchun University of Architecture and Civil Engineering, Changchun 130000, China)

Abstract: The magnetic *O*-carboxymethyl chitosan (MOCMC) was prepared by emulsion crosslink method, then it was aminating modified by triethylene tetramine (TETA), to prepared aminated MOCMC adsorbent. The effects of different preparation conditions on adsorption performance of aminated MOCMC were investigated. The optimum conditions for adsorbing simulated wastewater containing Co(II) by aminated MOCMC were discussed. Meanwhile, the adsorption kinetics, adsorption isotherm model and regeneration performance were discussed. The results showed that the optimum synthesis conditions were as follows: $m(\text{MOCMC}) : m(\text{TETA}) = 1 : 3$, reaction temperature of 120 ℃, and reaction time of 6 h. The adsorption equilibrium could be reached at room temperature after 120 min, and residual concentration of Co(II) in solution satisfied limit requirement of Emission Standard of Pollutants for Copper, Nickel, Cobalt Industry (GB 25467—2010) under the following conditions: adsorbent dosage of 0.10 g, pH of 6, initial mass concentration and volume of Co(II) of 50 mg/L and 100 mL, respectively. The adsorption behavior of Co(II) by aminated MOCMC could be described using pseudo-second-order kinetics model and Langmuir isotherm model. After recycling for six times, the adsorption capacity of Co(II) of aminated MOCMC merely decreased 7.07%, indicating it had excellent regeneration performance. Therefore, it could be suited to treat wastewater containing Co(II).

Key words: magnetic *O*-carboxymethyl chitosan; triethylene tetramine; Co(II); amination modification; adsorption; heavy metal wastewater

钴(Co)为副族过渡金属元素,因具有较好的物理、化学特性,被作为工业制品的基础原料广泛使用。因此,有色金属冶炼、燃油与涂料制备等化工行业产生了

大量以 Co(II)形式存在的含钴废水,威胁生态环境安全^[1-2]。现代医学研究表明,人体若长期接触含 Co(II)废水,不仅可引起红细胞异常增多、血清蛋白成分变化,

部分器官也会遭受损害,甚至出现染色体畸变和正常细胞恶化^[3-4]。如何高效、简便地处理含 Co(II) 废水,对相关水体环境的保护意义重大。

目前含 Co(II) 废水的处理方法主要分为化学法、生物法与物理法。化学法包括化学沉淀法^[5]、电解法^[6]和絮凝沉淀法^[7],其中沉淀法可能对环境产生二次污染,电解法能耗较高。生物法需依赖特定环境促使微生物繁殖来修复水体环境,普及推广较难^[8]。物理法包括离子交换法^[9]、膜分离法^[10]和吸附法^[11-12],其中离子交换法将产生再生废水,膜分离法处理成本偏高,而吸附法因吸附剂来源广泛,且可避免二次污染,成为国内外研究的热点。

壳聚糖(CS)是自然界第二大生物废料甲壳素的脱乙酰基产物,*O*-羧甲基壳聚糖(OCMC)是CS的衍生物。与CS相比,OCMC结构中羧基基团数量较多,可与溶液中的重金属离子发生螯合作用和静电吸附作用,达到去除污染物的目的^[13]。罗文强^[14]曾发现OCMC对溶液中的Co(II)具有良好的吸附作用,但其水溶性较高,吸附平衡后难以回收重复利用。S. HARIDI等^[15-16]将具有磁响应性的 Fe_3O_4 与羧甲基壳聚糖复合制得磁性羧甲基壳聚糖(MCMC),MCMC既可高效去除废水中的Zn(II)和Pb(II),也解决了吸附剂回收困难的问题。磁性*O*-羧甲基壳聚糖(MOCMC)的制备需通过OCMC与戊二醛或环氧氯丙烷等交联剂发生交联反应以提高其稳定性,然而OCMC中部分氨基或羟基参与反应后,活性基团的数量减少,影响了其对金属离子的吸附。

本研究利用三乙烯四胺(TETA)胺化改性MOCMC,以增加MOCMC表面活性基团的数量,研究不同反应条件对改性产物的吸附性能的影响,探讨其吸附模拟含Co(II)废水的最佳条件,并考察其吸附动力学、等温吸附模型与再生性,以期对相关废水的处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:*O*-羧甲基壳聚糖,青岛悦康生物技术有限公司; Fe_3O_4 ,杭州恒纳新材料技术有限公司;柠檬酸钠、环氧氯丙烷、二甲基亚砜(DMSO)、三乙烯四胺(TETA)、Span-80、氨水、二氯化钴,阿拉丁试剂(上海)有限公司;实验用水为纯化水。

仪器:IRAffinity-1型红外光谱仪,日本岛津公司;

AA320N型原子吸收光谱仪,上海仪电分析仪器有限公司;DZF-6020型真空干燥箱,上海善志仪器设备有限公司;ME104T/02型分析天平,梅特勒-托利多有限公司;C9769型台式恒温振荡摇床,智冠机械科技有限公司;X'Pert PRO MRD型X射线衍射仪,马尔文帕纳科公司;Q250型扫描电子显微镜,美国FEI公司;KL05X离心机,湖南凯达科学仪器有限公司。

1.2 吸附剂的制备

1.2.1 磁性 Fe_3O_4 颗粒的制备

利用柠檬酸钠的羧基与 Fe_3O_4 的氧原子之间具有的弱相互作用制备磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒,以增强 Fe_3O_4 在水相的分散能力。具体操作如下:称取0.5 g Fe_3O_4 分散于120 mL 0.3 mol/L的柠檬酸钠溶液中,超声(功率100 W)24 h后进行磁性分离,沉淀经数次水洗后,于60 °C减压干燥,取出备用^[17]。

1.2.2 MOCMC的制备

称取0.1 g磁性 Fe_3O_4 颗粒加入至100 mL 1 g/L的OCMC溶液中,搅拌均匀后转移至装有130 mL环己烷、2 g NaOH和2 mL Span-80的三颈烧瓶内,继续搅拌1 h后滴加5 mL环氧氯丙烷,搅拌反应6 h后离心,将沉淀水洗数次后,60 °C减压干燥后保存待用^[18]。

1.2.3 胺化改性MOCMC的制备

称取0.5 g MOCMC置于烧瓶内,加入20 mL DMSO与一定质量的TETA,将烧瓶置于120 °C的油浴内,保温搅拌一定时间;待反应结束后采用5#砂芯漏斗过滤,沉淀经蒸馏水洗涤数次后,于60 °C减压干燥后即得胺化改性MOCMC。

1.3 吸附剂表征

采用傅里叶变换红外光谱仪扫描不同物质的红外光谱,扫描波数范围为400~4 000 cm^{-1} ;采用X射线衍射仪表征不同物质的XRD,2 θ 范围为10°~70°;采用扫描电子显微镜观察不同物质的外貌形态。

1.4 吸附实验

以二氯化钴溶液模拟含Co(II)废水,采用静态吸附实验考察胺化改性MOCMC对水中Co(II)的吸附性能。具体过程如下:准确移取100 mL 50 mg/L的Co(II)溶液置于锥形瓶内,加入一定量的胺化改性MOCMC,采用盐酸或氢氧化钠溶液调节pH后,室温振荡吸附一定时间;磁性分离吸附剂后,采用原子吸收光谱法测定剩余Co(II)浓度^[19],利用式(1)和式(2)计算胺化改性MOCMC对水中Co(II)的吸

附率与平衡吸附量。

$$\eta = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} \times V \quad (2)$$

式中: η ——吸附剂对 Co(II) 的吸附率, %;

c_0 ——Co(II) 初始质量浓度, mg/L;

c_e ——吸附平衡后 Co(II) 质量浓度, mg/L;

q_e ——吸附剂的平衡吸附量, mg/g;

V ——样品体积, L;

m ——吸附剂用量, g。

1.5 循环吸附-解吸实验

吸附平衡后的胺化改性 MOCMC 经磁性分离, 置于 0.01 mol/L 盐酸溶液中振荡解吸 24 h 后, 放入 0.01 mol/L 的氢氧化钠溶液中处理 6 h, 随后用水洗涤数次过滤, 经 60 °C 减压干燥后, 继续吸附操作, 重复 6 次, 考察循环使用过程中吸附剂各次的吸附量^[14]。

2 结果与讨论

2.1 胺化反应条件的选择

2.1.1 胺化剂用量对吸附率的影响

固定胺化反应温度为 120 °C、反应时间为 6 h, 考察不同 TETA 用量 [$m(\text{MOCMC}):m(\text{TETA})=1:1\sim 1:5$] 对反应产物吸附 Co(II) 效果的影响。结果表明, 随着 TETA 用量增多, 反应产物对溶液中 Co(II) 的吸附率逐渐增大; 当 $m(\text{MOCMC}):m(\text{TETA})=1:3$ 时, Co(II) 吸附率达到最大, 且趋于平稳。胺化剂用量较少不利于 MOCMC 的充分“接枝”; 而用量较多, TETA 易出现“自聚”, 降低反应效率。这与王云燕等^[20]研究聚间苯二胺胺化改性的结果相近, 因此反应物最佳用量为 $m(\text{MOCMC}):m(\text{TETA})$ 为 1:3。

2.1.2 胺化反应温度对吸附率的影响

固定 $m(\text{MOCMC}):m(\text{TETA})=1:3$ 、反应时间为 6 h, 考察不同反应温度 (60~140 °C) 对反应产物吸附 Co(II) 效果的影响。结果显示, 随着反应温度的升高, 产物对溶液中 Co(II) 的吸附率呈现先增大后减小的趋势, 当反应温度为 120 °C 时, Co(II) 吸附率达到最高。由于温度过高可能会造成聚合物化学键的断裂, 影响产物的吸附性能, 因此选择胺化反应温度为 120 °C。

2.1.3 胺化反应时间对吸附率的影响

固定 $m(\text{MOCMC}):m(\text{TETA})$ 为 1:3, 反应温度为

120 °C, 考察不同反应时间 (4~8 h) 对反应产物吸附 Co(II) 效果的影响。结果显示, 随着反应时间的增长, 产物对溶液中 Co(II) 的吸附率逐渐增大, 在 ≥ 6 h 时达到平稳。若反应时间过短, MOCMC 中部分官能团尚未反应完全, 因此选择胺化反应时间为 6 h。

综上, 胺化改性 MOCMC 的最佳制备条件为: $m(\text{MOCMC}):m(\text{TETA})$ 为 1:3, 反应温度为 120 °C, 胺化时间为 6 h。后续实验中考察的胺化改性 MOCMC 均在最佳条件下制备。

2.2 FT-IR 表征

图 1 为 OCMC 和胺化改性 MOCMC 的红外光谱图。

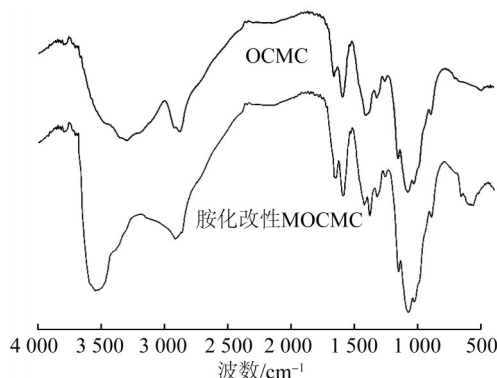


图 1 红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra

由图 1 可知, OCMC 的谱图上, 3 305 cm^{-1} 附近的吸收峰为 O—H 与 N—H 的伸缩振动峰, 2 873 cm^{-1} 附近的吸收峰为 C—H 的伸缩振动峰, 1 662 cm^{-1} 和 1 411 cm^{-1} 附近的吸收峰分别为 C=O 的对称与非对称伸缩振动峰, 1 585 cm^{-1} 附近的吸收峰为 N—H 的弯曲振动峰, 1 450 cm^{-1} 附近的吸收峰为 —CH₂ 的弯曲振动峰, 1 160 cm^{-1} 附近的吸收峰为 C—O—C 的弯曲振动峰, 1 079 cm^{-1} 与 1 025 cm^{-1} 附近的吸收峰为 C—OH 的弯曲振动峰和 C—N 的伸缩振动峰。

对比 OCMC, 胺化改性 MOCMC 由于其化学结构中氨基数量增多, N—H 的伸缩振动峰和弯曲振动峰均向短波长方向移动, 且吸收强度变大; 胺化改性后的 MOCMC 烷基数量增多, 使得 —CH₂ 弯曲振动峰的吸收强度增大, 表明 TETA 已成功修饰到 MOCMC 结构中。另外, 在谱图 560 cm^{-1} 附近出现了 Fe₃O₄ 的特征吸收峰, 表明该吸附剂成功负载了铁的氧化物。

2.3 XRD 表征

图 2 为 Fe₃O₄ 颗粒与胺化改性 MOCMC 的 XRD

谱图。

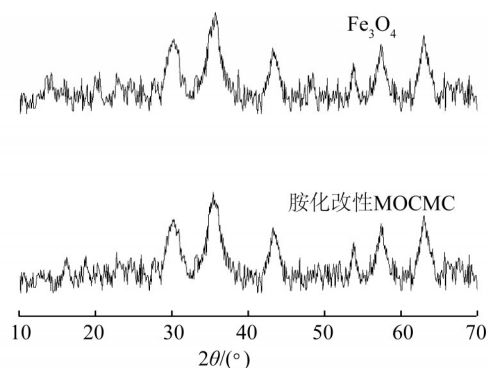


图2 X射线衍射谱图

Fig. 2 XRD image

从图2可知, Fe_3O_4 在 30.1° 、 35.6° 、 43.3° 、 53.7° 、 57.2° 、 62.5° 处出现的特征衍射峰分别对应其标准谱图的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(400)晶面, 且无杂峰出现, 表明 Fe_3O_4 颗粒具有纯净的立方尖晶石结构。胺化改性 MOCMC 在相同位置出现了 Fe_3O_4 的特征衍射峰, 表明 Fe_3O_4 成功负载于 OCMC 中, 且胺化改性未改变 Fe_3O_4 的晶型结构。

2.4 SEM表征

图3为 OCMC 与胺化改性 MOCMC 的扫描电镜图。

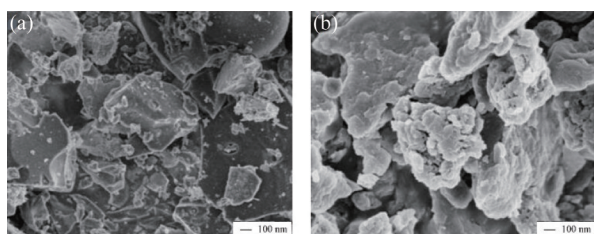


图3 OCMC(a)和胺化改性 MOCMC(b)的扫描电镜

Fig. 3 SEM of OCMC(a) and aminated MOCMC(b)

从图3可见, 与 OCMC 的外观相比, 胺化改性后的 MOCMC 具有孔状结构和缝隙, 褶皱较明显, 比表面积增大, 有利于其对金属离子的吸附。

2.5 胺化改性 MOCMC 吸附 Co(II) 的影响因素分析

2.5.1 溶液 pH

配制 6 份 100 mL 50 mg/L 含 Co(II) 的溶液置于锥形瓶中, 各加入 0.1 g 胺化改性 MOCMC 后, 利用盐酸或氢氧化钠分别调节溶液 pH 至 2、3、4、5、6、7, 于室温下振荡吸附 120 min, 考察不同溶液 pH 对 Co(II) 吸附率的影响, 结果见图4。

由图4可知, 随着溶液 pH 的增大, 胺化改性 MOCMC 对 Co(II) 的吸附率呈现先增大后减小的趋

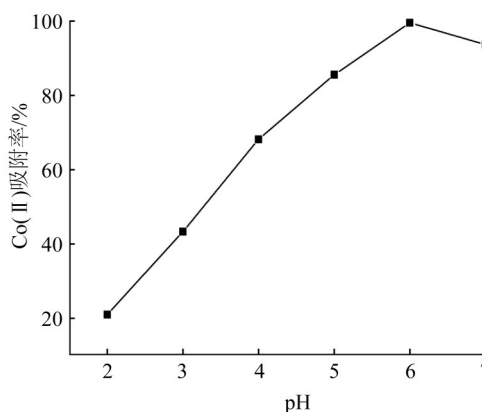


图4 溶液 pH 对 Co(II) 吸附率的影响

Fig. 4 Effect of pH in solution on adsorption rate of Co(II)

势, 当溶液 pH 为 6.0 时, 胺化改性 MOCMC 对 Co(II) 的吸附率最高。这源于当溶液呈酸性时, 胺化改性 MOCMC 结构中的氨基、羟基等活性基团易发生质子化而带正电荷, 使得其与 Co(II) 的吸附作用减弱, Co(II) 吸附率降低。伴随溶液 pH 升高, 氨基与羟基的质子化程度下降, 与 Co(II) 的螯合作用增强; 同时, 羧基的电离程度增大, 也能与 Co(II) 产生静电吸附, 促使 Co(II) 吸附率增大。但当溶液 pH 过高时, Co(II) 将形成氢氧化物沉淀^[21]。因此, 溶液最佳 pH 为 6.0, 此时胺化改性 MOCMC 对 Co(II) 的吸附效果最佳。

2.5.2 吸附剂用量

配制 5 份 100 mL 50 mg/L 的含 Co(II) 溶液, 调节 pH 至 6.0 后置于锥形瓶中, 分别加入 0.02、0.06、0.10、0.14、0.18 g 胺化改性 MOCMC 后, 于室温下振荡吸附 120 min, 考察不同胺化改性 MOCMC 用量对 Co(II) 吸附率的影响, 结果见图5。

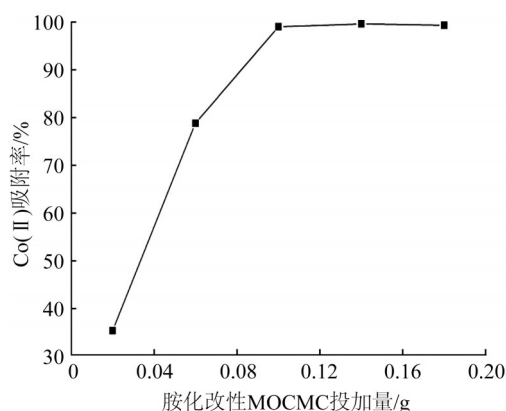


图5 吸附剂用量对 Co(II) 吸附率的影响

Fig. 5 Effect of adsorbent dosage on adsorption rate of Co(II)

由图5可知,随着吸附剂用量的增多,Co(Ⅱ)吸附率不断升高,当吸附剂投加量为0.10 g时,吸附率可达99.5%,随后吸附率趋于平稳。这归因于胺化改性MOCMC用量的增大使得吸附位点的数量不断增多,有利于对溶液中Co(Ⅱ)的吸附去除;但胺化改性MOCMC用量过多将使得吸附位点周围的静电斥力增大,不利于吸附的进行。因此,吸附剂的最佳投加量为0.10 g,此时溶液中剩余Co(Ⅱ)的质量浓度低于《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)规定的限度(≤ 1.0 mg/L)。

2.5.3 吸附时间

配制100 mL 50 mg/L的含Co(Ⅱ)溶液置于锥形瓶中,调节pH至6.0后,加入0.10 g胺化改性MOCMC,分别于室温下振荡吸附10、20、40、60、80、100、120、140、180、220 min,考察不同吸附时间下吸附剂对Co(Ⅱ)吸附量的影响,结果见图6。

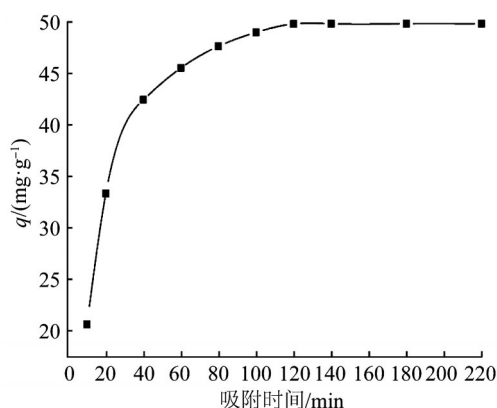


图6 吸附时间对Co(Ⅱ)吸附效果的影响

Fig. 6 Effect of adsorption time on adsorption effect of Co(Ⅱ)

从图6可见,随着吸附时间的延长,胺化改性MOCMC对溶液中Co(Ⅱ)的吸附量不断增大,120 min后趋于平衡。这归因于在初始阶段,溶液中Co(Ⅱ)浓度较高且吸附剂表面的活性基团数量较多,吸附剂对Co(Ⅱ)的吸附速率较快;40 min后,吸附剂表面的吸附位点数量大幅减少,同时溶液中剩余的Co(Ⅱ)浓度较低,固液相之间的传质阻力增大,Co(Ⅱ)与吸附剂的接触几率减小,且已吸附的Co(Ⅱ)与剩余的Co(Ⅱ)之间存在排斥作用,导致吸附速率逐渐下降。因此,最佳吸附时间选择120 min。

2.6 吸附动力学分析

利用拟一级吸附动力学与拟二级吸附动力学模

型对图6的数据进行分析,分别以 t 对 $\ln(q_e - q_t)$ 和 t 对 t/q_t 作线性曲线,探讨胺化改性MOCMC对溶液中Co(Ⅱ)的吸附动力学过程,相关拟合曲线参数见表1。

表1 不同动力学模型拟合方程相关参数

Table 1 Parameters of fitting equation of different kinetic models

拟一级动力学方程			拟二级动力学方程		
$k_1/\min^{-1}$	$q_{e,cal}/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot \min^{-1})$	$q_{e,cal}/(mg \cdot g^{-1})$	R^2
0.054 8	83.63	0.830 8	0.018	55.56	0.998 9

由表1可知,拟一级动力学方程和拟二级动力学方程的相关系数 R^2 分别为0.830 8与0.998 9,同时通过拟二级动力学模型计算的平衡吸附量(55.56 mg/g)更接近实际平衡吸附量(49.79 mg/g),表明MOCMC对溶液中Co(Ⅱ)的吸附过程更符合拟二级动力学模型特征,吸附速率受溶液中Co(Ⅱ)浓度和吸附剂的吸附位点数量共同控制。

2.7 吸附等温线实验

配制8份100 mL含Co(Ⅱ)溶液置于锥形瓶中,Co(Ⅱ)质量浓度分别为10、30、50、60、70、80、90、100 mg/L,调节pH至6.0后,加入0.10 g胺化改性MOCMC,于室温下振荡吸附120 min,考察不同Co(Ⅱ)初始质量浓度对胺化改性MOCMC吸附Co(Ⅱ)的影响,结果见图7。

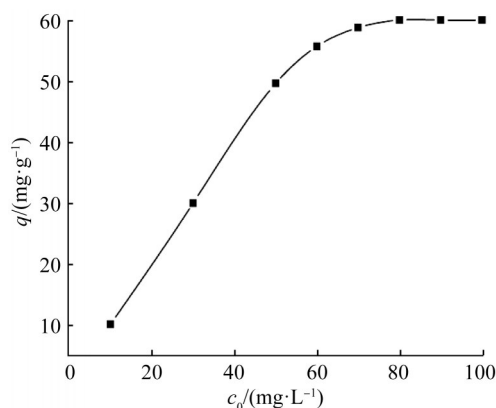


图7 Co(Ⅱ)初始质量浓度对吸附剂吸附量的影响

Fig. 7 Effect of initial mass concentration of Co(Ⅱ) on adsorption capacity of adsorbent

采用Langmuir和Freundlich等温吸附模型对图7中的数据点进行拟合,以 c_e/q_e 对 c_e 、 $\ln q_e$ 对 $\ln c_e$ 作线性曲线,拟合曲线参数见表2。

由表2可知,Langmuir和Freundlich等温吸附模

表2 不同等温吸附模型拟合曲线参数

Table 2 Parameters of fitting curves of different isotherm models

Langmuir 等温方程			Freundlich 等温方程		
$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$q_{max}/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	K_F	n	R^2
0.79	60.24	0.999 9	38.85	6.06	0.731 0

型拟合曲线的线性相关系数 R^2 分别为 0.999 9 与 0.731 0, 同时通过 Langmuir 等温吸附模型计算得到的饱和吸附量 (60.24 mg/g) 接近实际饱和吸附量 (60.20 mg/g)。因此, 胺化改性 MOCMC 对 Co(II) 的吸附行为更符合 Langmuir 等温吸附模型的特征, 且该吸附属于单分子层化学吸附。

2.8 吸附剂的再生性

吸附材料的再生性影响废水处理的成本。胺化改性 MOCMC 经循环吸附-解吸 6 次后, 吸附剂对 Co(II) 的平衡吸附量从 49.77 mg/g 减小至 46.25 mg/g, 吸附量仅下降了 7.07%, 表明胺化改性 MOCMC 吸附处理 Co(II) 具有较好的再生性。经多次循环后, 其吸附量的降低可能归因于部分吸附的 Co(II) 未发生解吸, 且解吸后的吸附剂中部分活性基团未在氢氧化钠溶液中反质子化, 导致吸附位点数量减少^[22]。

2.9 不同吸附剂吸附 Co(II) 性能的比较

表3为不同吸附剂对Co(II)的饱和吸附量。

表3 不同吸附剂对Co(II)的饱和吸附量比较

Table 3 Comparison of saturated adsorption capacity of different adsorbents for Co(II)

吸附剂	$q_{max}/(mg \cdot g^{-1})$	参考文献
胺化改性 MOCMC	60.20	本研究
OCMC	46.25	[14]
改性壳聚糖微球	7.61	[23]
磁性聚乙烯基壳聚糖微球	17.92	[24]
磁性氧化石墨烯-壳聚糖复合材料	15.24	[25]

由表3可知, 与其他吸附剂相比, 胺化改性 MOCMC 对 Co(II) 的饱和吸附量最高。胺化改性 MOCMC 的制备既增加了其表面活性基团(氨基、羟基、羧基等)的数量, 又提高了回收效率, 因此可作为一种稳定、高效且具有良好再生性的吸附剂用于含 Co(II) 废水的处理。

3 结论

采用乳化交联法制得 MOCMC 后, 利用 TETA 对其进行胺化改性制备胺化改性 MOCMC 吸附剂, 并探讨不同条件对胺化改性 MOCMC 去除水中 Co(II) 的影响。

(1) 胺化改性 MOCMC 的最佳合成条件为: 反应物 MOCMC 与 TETA 的质量比为 1:3, 反应温度为 120 °C, 反应时间为 6 h。

(2) FT-IR 与 XRD 谱图显示, 胺化改性 MOCMC 结构中存在 Fe_3O_4 与 TETA 的原子或基团。

(3) 胺化改性 MOCMC 吸附 100 mL 50 mg/L 含 Co(II) 模拟废水的最佳条件为: 吸附剂用量为 0.10 g、pH=6.0、吸附时间为 120 min, 剩余 Co(II) 浓度满足 GB 25467—2010 的限度要求。

(4) 胺化改性 MOCMC 对 Co(II) 的吸附行为符合拟二级动力学和 Langmuir 等温吸附模型。该吸附行为属于均匀表面的单分子层化学吸附。

(5) 在循环吸附-解吸 6 次后, 胺化改性 MOCMC 对溶液中 Co(II) 的吸附量由 49.77 mg/g 减小至 46.25 mg/g, 吸附量仅下降了 7.07%, 胺化改性 MOCMC 具有良好的再生性。

参考文献

- [1] KHAN Z I, ARSHAD N, AHMAD K, et al. Toxicological potential of cobalt in forage for ruminants grown in polluted soil: A health risk assessment from trace metal pollution for livestock[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(15): 15381-15389.
- [2] FINLEY B L, MONNOT A D, GAFFNEY S H, et al. Dose-response relationships for blood cobalt concentrations and health effects: A review of the literature and application of a biokinetic model[J]. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B, 2012, 15(8): 493-523.
- [3] LEYSSENS L, VINCK B, VAN DER STRAETEN C, et al. Cobalt toxicity in humans—A review of the potential sources and systemic health effects[J]. Toxicology, 2017, 387: 43-56.
- [4] 刘武忠, 王剑明, 张红, 等. 钴及其化合物对人体健康的影响[J]. 职业卫生与应急救援, 2016, 34(2): 111-113.
LIU Wuzhong, WANG Jianming, ZHANG Hong, et al. Health effects of cobalt and its compounds[J]. Occupational Health and Emergency Rescue, 2016, 34(2): 111-113.
- [5] PETERSON R A, BURGESS J O, WALKER D D, et al. Decontamination of high-level waste using a continuous precipitation process[J]. Separation Science and Technology, 2001, 36(5/6): 1307-1321.
- [6] ILHAN F, ULUCAN-ALTUNTAS K, AVSAR Y, et al. Electrocoagulation process for the treatment of metal-plating wastewater: Kinetic modeling and energy consumption[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2019, 13(5): 1-8.
- [7] WANG Jianping, CHEN Yongzhen, GE Xuewu, et al. Gamma radiation-induced grafting of a cationic monomer onto chitosan as a flocculant[J]. Chemosphere, 2007, 66(9): 1752-1757.
- [8] KHAMIDOVA K M, KARIMOVA N M, BEKMUKHAMEDOVA N

- K. Microorganisms, sorbing nickel and cobalt from solutions [J]. Journal of Biotechnology, 2010, 150: 286.
- [9] MICHEL C, BARRÉ Y, DE WINDT L, et al. Ion exchange and structural properties of a new cyanoferrate mesoporous silica material for Cs removal from natural saline waters [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(1): 810-817.
- [10] JIA Fei, YIN Yanan, WANG Jianlong. Removal of cobalt ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation [J]. Progress in Nuclear Energy, 2018, 103: 20-27.
- [11] 邹小平, 王海北, 王宏岩, 等. 壳聚糖选择性吸附分离镍、钴新过程 [J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(7): 1497-1508.
- ZOU Xiaoping, WANG Haipei, WANG Hongyan, et al. Selective adsorption separation of Ni and Co by modified chitosan [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(7): 1497-1508.
- [12] PAN Xiangliang, WANG Jianlong, ZHANG Daoyong. Biosorption of Co(II) by immobilised *Pleurotus ostreatus* [J]. International Journal of Environment and Pollution, 2009, 37(2/3): 289.
- [13] 田文欣. *N*-羧甲基壳聚糖吸附锰矿废水中锰离子(II)研究 [J]. 当代化工, 2017, 46(9): 1821-1824.
- TIAN Wenxin. Research on adsorption of manganese ions in manganese industry wastewater by *N*-carboxymethyl chitosan [J]. Contemporary Chemical Industry, 2017, 46(9): 1821-1824.
- [14] 罗文强. 羧甲基壳聚糖吸附剂对钴离子的吸附特性研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2018.
- LUO Wenqiang. Adsorption properties of Co(II) on carboxymethyl chitosan adsorbents [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2018.
- [15] HARIDI S, ZEKRY A A, RADWAN M A, et al. Evaluation and characterization of magnetic carboxymethyl chitosan nanocomposite for removal of zinc and lead from waste-water [J]. Journal of American Science, 2012, 8(11): 56-60.
- [16] WANG Yaoguang, WU Di, WEI Qin, et al. Rapid removal of Pb(II) from aqueous solution using branched polyethylenimine enhanced magnetic carboxymethyl chitosan optimized with response surface methodology [J]. Scientific Reports, 2017, 7: 10264.
- [17] 崔丽, 陈一新, 梁吉艳, 等. 胺化羧甲基改性磁性壳聚糖的制备及吸附性能研究 [J]. 工业水处理, 2016, 36(11): 66-69.
- CUI Li, CHEN Yixin, LIANG Jiyan, et al. Study on the preparation of amination carboxymethyl modified magnetic chitosan and its adsorption capability [J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(11): 66-69.
- [18] 常会, 范文娟, 曾成华, 等. 磁性壳聚糖/氧化石墨烯吸附材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附 [J]. 冶金分析, 2018, 38(11): 34-42.
- CHANG Hui, FAN Wenjuan, ZENG Chenghua, et al. Preparation of magnetic chitosan/graphene oxide composites and its adsorption performance to Pb(II) [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(11): 34-42.
- [19] 王静, 魏恩棋, 吴宇峰, 等. 火焰原子吸收光谱法直接测定水中的钴 [J]. 光谱实验室, 2013, 30(1): 78-80.
- WANG Jing, WEI Enqi, WU Yufeng, et al. Determination of cobalt in water by FAAS [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(1): 78-80.
- [20] 王云燕, 桑培伦, 王海鹰, 等. 聚间苯二胺胺化改性及其对 SO_4^{2-} 的吸附性能 [J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(1): 282-289.
- WANG Yunyan, SANG Peilun, WANG Haiying, et al. Aminated modification of poly(*m*-phenylenediamine) and its application to adsorption of SO_4^{2-} [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(1): 282-289.
- [21] WANG Hailin, TANG Haoqing, LIU Zhaotie, et al. Removal of Cobalt(II) ion from aqueous solution by chitosan-montmorillonite [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(9): 1879-1884.
- [22] NISHAD P A, BHASKARAPILLAI A, VELMURUGAN S, et al. Cobalt(II) imprinted chitosan for selective removal of cobalt during nuclear reactor decontamination [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(4): 2690-2696.
- [23] ZHUANG S T, YIN Y N, WANG J L. Simultaneous detection and removal of cobalt ions from aqueous solution by modified chitosan beads [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2018, 15(2): 385-394.
- [24] ZHANG Qian, ZHUANG Shuting, WANG Jianlong. Biosorptive removal of Cobalt(II) from aqueous solutions using magnetic carboxymethyl chitosan beads [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(6): 104531.
- [25] ZHUANG Shuting, WANG Jianlong. Removal of cobalt ion from aqueous solution using magnetic graphene oxide/chitosan composite [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2019, 38(S1): S32-S41.
-
- [作者简介] 张伟(1980—), 讲师, 硕士。电话: 15584372590, E-mail: jprjpr@163.com。
- [收稿日期] 2022-03-23(修改稿)