



超分子结构纤维素基吸附剂对水体中钴离子的去除

龚文丽, 丁雁鸿, 张晨一, 刘琳, 姚菊明

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 以纤维素为原料, 采用高碘酸钠氧化后接枝支化聚乙烯亚胺, 制备超分子结构纤维素基吸附剂 (Supramolecular amino-functionalized cellulose, SAC), 并分析 SAC 去除 Co^{2+} 离子的能力, 并通过 FTIR、EDS、吸附动力学和吸附等温线模型探究其去除机理。结果表明: SAC 能快速去除 Co^{2+} 离子, 在 10 min 内达到吸附平衡; 吸附容量随着 pH 值的增加而增加, 吸附效率随着温度的增加而降低; SAC 对 Co^{2+} 离子的吸附是一个自发的放热过程, 符合伪二级吸附动力学和 Langmuir 等温吸附模型, SAC 对 Co^{2+} 最大吸附容量为 52.63 mg/g; SAC 对 Co^{2+} 离子的高效去除效率是静电作用、配位络合及离子交换共同作用。为水体中 Co^{2+} 离子的去除提供了一种新方法。

关键词: 超分子结构; 纤维素; 钴离子去除; 吸附; 静电相互作用; 配位络合

中图分类号: X524

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2021) 09-0604-08

Removal of cobalt ions from water by cellulose-based adsorbents with supramolecular structure

GONG Wenli, DING Yanhong, ZHANG Chenyi, LIU Lin, YAO Juming

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou Zhejiang, 310018)

Abstract: Supramolecular amino-functionalized cellulose (SAC) was prepared, with cellulose as the raw material, which was oxidized by sodium periodate first and then grafted with branched polyethyleneimine. SAC's ability to remove Co^{2+} ions was analyzed and its removal mechanism was investigated by FTIR, EDS, adsorption kinetics and adsorption isotherm models. The results show that SAC can remove Co^{2+} ions quickly and reach adsorption equilibrium within 10 min, the adsorption capacity increases as the pH value increases, and the adsorption efficiency decreases as the temperature increases. The analysis of the adsorption process indicates that the adsorption of Co^{2+} ions by SAC is a spontaneous exothermic process, which conforms to the pseudo-second-order adsorption kinetics and Langmuir adsorption model, and the maximum adsorption capacity of SAC for Co^{2+} is 52.63 mg/g. The efficient removal efficiency of SAC for Co^{2+} ions is due to the combined action of electrostatic interaction, coordination complexation and ion exchange. This paper provides a new method for the removal of Co^{2+} ions from water.

Key words: supramolecular structure; cellulose; removal of cobalt ions; adsorption; electrostatic interaction; coordination complexation

0 引言

钴作为人体不可或缺的微量元素,对人体生命活动起着至关重要的作用。 Co^{2+} 为红细胞生成所必需的微量元素之一^[1],可以防治恶性贫血,同时 Co^{2+} 离子也是维生素 B12 的重要组成部分^[2],能大大提高维生素 B12 的生物活性。但人体内 Co^{2+} 离子过量,会引起心肌炎、胃肠道疾病、耳聋、甲状腺碘摄取受损和甲状腺肿大等疾病^[3-5]。水环境中 Co^{2+} 离子,会通过生物累积的方式进入人体,危害人体健康。因此,有关水体中 Co^{2+} 离子的有效去除研究具有重要意义。

目前,对于含钴废水的治理方法主要包括化学沉淀法^[6]、离子交换法^[7]、膜分离法^[8]以及吸附法^[9-10]等。其中吸附法因成本低、操作简单方便、效率高等优点,被广泛应用。天然生物质材料具有成本低、可降解性好、资源丰富等优点,是去除水溶液中 Co^{2+} 离子的好吸附剂。Foroutan 等^[11]利用改性的褐藻去除废水中的 Cu^{2+} 离子和 Co^{2+} 离子,通过 Langmuir 模型计算出该生物质褐藻对这两种离子的最大吸附容量,分别为 13.99 mg/g 和 13.73 mg/g。Franco 等^[12]利用超声辅助(UA)和超临界 CO_2 (SCO_2)技术对稻壳进行改性,改善其对 Co^{2+} 离子的吸附性能,发现未改性、 SCO_2 改性和 UA 改性稻壳对 Co^{2+} 离子的最大吸附容量分别为 17.6、20.8 mg/g 和 35.0 mg/g。水体中 Co^{2+} 离子的高效去除仍是当前研究的热点和难点问题。

本文以纤维素(Cellulose, CE)为原材料,通过高碘酸钠(NaIO_4)氧化后的 CE 接枝支化聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI),制备兼具超分子结构与大量氨基活性基团的纤维素基吸附剂(Supramolecular amino-functionalized cellulose, SAC);以 Co^{2+} 离子为模型,系统研究了吸附时间、

Co^{2+} 离子初始浓度、溶液 pH 值等对 SAC 吸附性能的影响;并通过 FTIR、EDS、吸附动力学和吸附等温线模型等探究其去除机理。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

试剂:支化聚乙烯亚胺(PEI, $M_n=600$)和高碘酸钠(NaIO_4),购自上海阿拉丁有限公司;纤维素粉(CE, $M_n=20000$)、氢氧化钠(NaOH)和尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$),购自上海麦克林生物化学有限公司;六水硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),购自山东西亚化学工业有限公司;硝酸(HNO_3)和盐酸(HCl),购自华东医药股份有限公司;所有试剂均为分析纯。

仪器:Milli-Q Biocel 纯水仪(美国 Millipore 公司),ELB2000 电子天平(日本 Shimadzu 公司),Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,美国热高公司),INCA 20 型能谱仪(EDS 和 mapping,日本 OXFORD 公司),PQ 9000 电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES,德国耶拿公司)和 PB10 普及型 pH 计(德国 Sartorius 公司)。

1.2 超分子结构纤维素基吸附剂(SAC)的制备

纤维素(Cellulose, CE)经高碘酸钠氧化后接枝支化聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI),制备得到具有超分子结构的氨基功能化纤维素吸附剂(Supramolecular amino-functionalized cellulose, SAC)按照参考文献^[13]进行,具体方法如下:将 2.00 g CE 均匀分散在 60 mL 碱尿溶液中(质量浓度为 7% 的 NaOH 和 12% 的尿素),用 2 mol/L HCl 调节溶液 pH 值至 4,加入 2.00 g NaIO_4 在 60 °C 下避光反应 4 h,随后加入 2.00 g PEI 继续反应 3 h,离心洗涤,干燥后即得 SAC。超分子结构的氨基功能化纤维素的合成路线如图 1 所示。

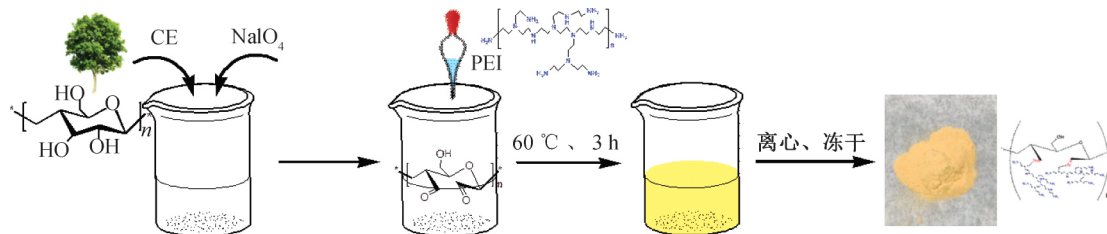


图1 超分子结构纤维素基吸附剂合成示意图

1.3 结构表征

纤维素(CE)、超分子结构纤维素基吸附剂(SAC)、吸附 Co^{2+} 离子后的(SAC/Co)样品经过真空烘干后,利用溴化钾压片法进行红外表征(FTIR),检测范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$;并利用

INCA20 能谱仪对 SAC 和 SAC/Co 进行能谱分析。

1.4 吸附性能测定

考察吸附时间(0~240 min)、初始浓度(20~400 mg/L)、溶液 pH 值(2~7)等参数对吸附性能的影响,利用间歇式实验对水体中 Co^{2+} 离子的去除

效果来评价 SAC 的吸附性能。

标准实验:50 mL 浓度为 50 mg/L 的 Co^{2+} 离子溶液加入 0.05 g 吸附剂 SAC,室温下搅拌,间隔一定时间取样,利用 ICP-AES 测定溶液中剩余 Co^{2+} 离子溶度。根据式(1)—(2)计算去除效率和平衡吸附量:

$$R/\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

其中: R 为去除效率,%; m 为吸附剂用量,mg; V 为 Co^{2+} 离子溶液体积,mL; C_0 表示 Co^{2+} 离子起始浓度,mg/L; C_t 表示 t 时刻 Co^{2+} 离子浓度,mg/L; C_e 表示吸附达到平衡时 Co^{2+} 离子的浓度,mg/L; q_e 表示吸附平衡时 SAC 对 Co^{2+} 离子的吸附量,mg/g。

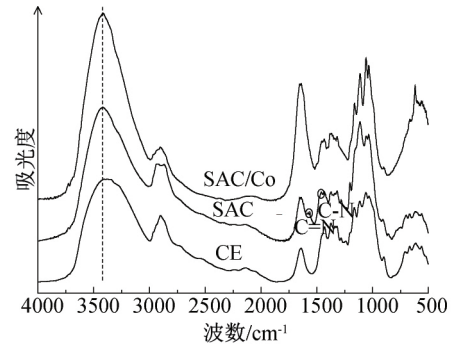
2 结果与讨论

2.1 超分子结构纤维素基吸附剂的化学结构

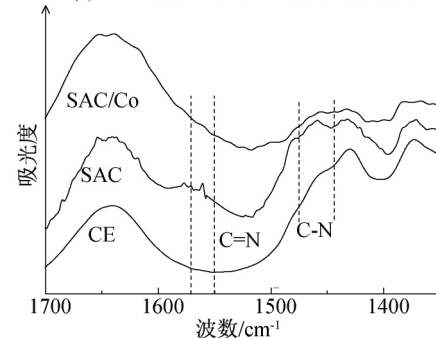
对未改性的样品纤维素(CE)、超分子结构纤维素基吸附剂(SAC)和吸附 Co^{2+} 离子后的样品(SAC/Co)分别进行了红外表征,结果如图 2(a)—(b)所示,从红外谱图(图 2(a))可以看出,SAC 在 1560 cm^{-1} 处出现的峰是 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动引起的,在 1320 cm^{-1} 和 1460 cm^{-1} 处是 $\text{C}-\text{N}$ 单键的伸缩振动引起的^[13-14]。纤维素在 3358 cm^{-1} 处的特征峰偏移至 3427 cm^{-1} ,并且峰宽变窄,这是由于 $\text{O}-\text{H}$ 键的伸缩振动和 $\text{N}-\text{H}$ 键的伸缩振动产生了重叠引起的,说明纤维素分子被高碘酸钠选择性氧化^[15-16]。支化 PEI 通过希夫碱反应成功接枝到纤维素分子形成如图 2(c)所示的超分子结构,所得 SAC 具有的超分子结构和大量的氨基吸附位点,有利于对离子的吸附和捕捉,利用电导率法测试氨基含量为 2.6 mmol/g 。从 mapping 谱图、EDS 谱图(图 2(d)—(e))和 SAC 中元素分布(表 1)表明,氨基化改性后的 SAC 中含有大量的 N 元素,均匀分布在样品的表面,且含量高达 19.43% ,进一步证明 PEI 的成功接枝。

2.2 接触时间对吸附性能的影响

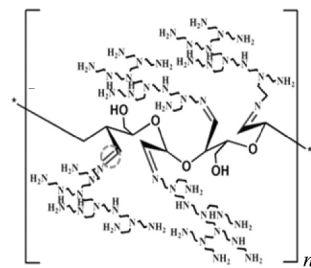
在 50 mL 初始浓度 50 mg/L 的 Co^{2+} 离子溶液中,吸附剂用量 0.05 g 的条件下考察了吸附时间(0~240 min)对 SAC 去除 Co^{2+} 离子的影响,结果如图 3 所示,图 3(a)为在不同时间下 SAC 对 Co^{2+} 去除效率和吸附容量的变化,图 3(b)为在加入吸附剂 SAC 前、刚加入及达到吸附平衡后金属离子溶液



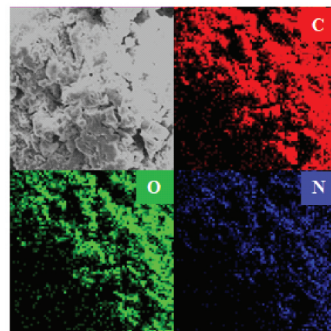
(a) CE、SAC、SAC/Co 的红外光谱图



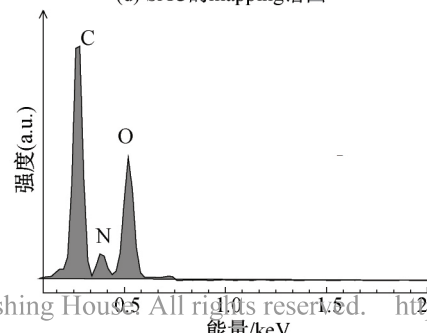
(b) CE、SAC、SAC/Co 的红外光谱图



(c) SAC 的结构示意图



(d) SAC 的 mapping 谱图



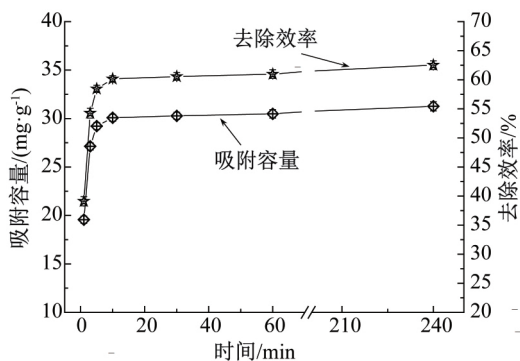
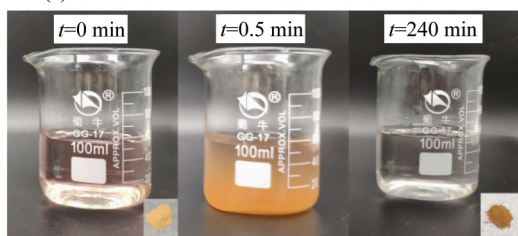
(e) SAC 的 EDS 谱图

图 2 CE、SAC、SAC/Co 的表征分析

表1 SAC中元素含量

元素	重量/%	原子/%
C	37.99	43.86
N	19.43	19.24
O	42.58	36.9

颜色的变化。由图3(a)可知,SAC对 Co^{2+} 离子的吸附在初始的10 min内基本达到平衡,去除效率达60%;在初始阶段,SAC的超分子结构和大量氨基活性位点,有利于 Co^{2+} 离子的捕获与络合,实现了 Co^{2+} 离子的快速吸附去除;随着时间的延长,SAC表面吸附位点逐渐被占据,吸附逐渐趋于平衡,平衡吸附容量达到31.26 mg/g。由图3(b)可以看出在吸附达到平衡后,重金属离子溶液颜色色度下降,溶液变澄清。

(a) 不同接触时间对SAC去除 Co^{2+} 离子的影响

(b) 加入SAC前后溶液颜色变化

图3 接触时间的影响

为了进一步研究吸附动力学过程,利用伪一级动力学、伪二级动力学及颗粒内扩散模型(式(3)~(5))对吸附过程进行了拟合来探讨吸附机理。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

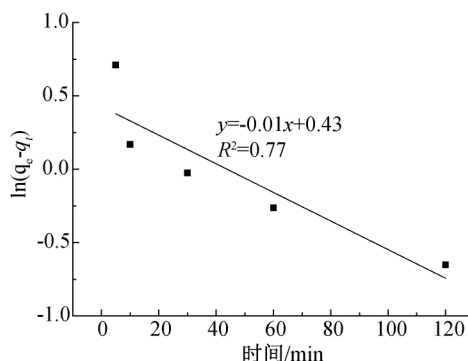
$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (4)$$

$$q_t = K_{di} t^{1/2} \quad (5)$$

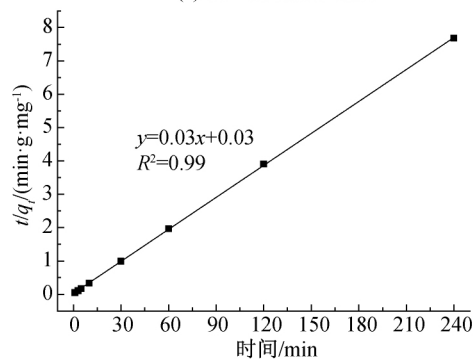
其中: q_e 和 q_t 分别是平衡时和 t 时刻 Co^{2+} 离子的吸附容量,mg/g; k_1 是伪一级动力学的速率常数, min^{-1} ; k_2 是伪二级动力学的速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; K_{di} 是颗粒内扩散模型的速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$ 。

超分子吸附剂SAC对 Co^{2+} 离子吸附的动力学拟合曲线如图4所示,吸附动力学参数见表2。由图4可知,伪二级动力学模型能更好解释了SAC吸

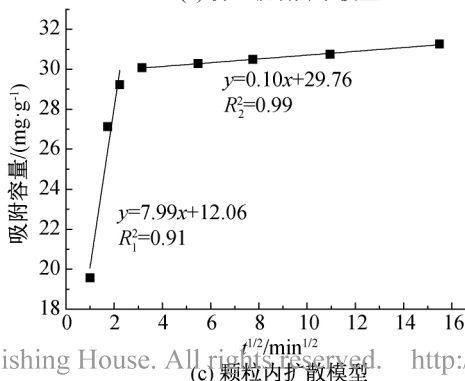
附 Co^{2+} 离子的过程;同时,伪二级动力学模型计算的平衡吸附量 q_e 为31.125 mg/g,与实验值32.26 mg/g较为接近,说明SAC对 Co^{2+} 离子吸附过程主要为化学吸附^[17]。从颗粒内扩散数据(图4(c))可以看出:第一线性部分表现出较大的斜率, K_{di} 为7.99 $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$,表明在SAC表面上的扩散是由静电相互作用引起的;第二个线性部分显示了逐步吸附平衡的阶段,吸附速率常数 K_{d2} 较低,说明吸附过程由空隙扩散控制,过程缓慢且速率受限;拟合曲线没有通过原点,说明粒子内扩散不是唯一的速率控制步骤。结合以上结果来看,超分子吸附剂SAC对 Co^{2+} 离子的吸附可能是受到表面吸附和粒子内扩散共同作用。



(a) 伪一级动力学模型



(b) 伪二级动力学模型



(c) 颗粒内扩散模型

图4 吸附时间对SAC去除 Co^{2+} 离子的影响及吸附动力学拟合曲线

表2 SAC 吸附 Co^{2+} 离子的动力学模型参数

伪一级动力学模型			伪二级动力学模型			颗粒内扩散模型				
$K_1/$ min^{-1}	R_1^2	$q_e/$ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2/$ $(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R_2^2	$q_e/$ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_{d1}/$ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R_1^2	C_2	$K_{d2}/$ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R_2^2
0.01	0.77	1.53	1.10	0.99	31.25	7.99	0.91	29.76	0.10	0.99

2.3 初始浓度对吸附性能的影响

在 50 mL Co^{2+} 离子溶液, 吸附剂用量 0.05 g 的条件下, 通过改变 Co^{2+} 离子的初始浓度 (20 ~ 400 mg/L) 来探究 SAC 对 Co^{2+} 离子吸附的效果, 结果如图 5 所示。从图 5 可以看出, 随着初始浓度从 20 mg/L 增加到 400 mg/L, 吸附剂 SAC 对 Co^{2+} 离子的吸附容量也随之增加, 最终达到平衡, 在初始浓度 400 mg/L 时的吸附容量为 50.56 mg/g。

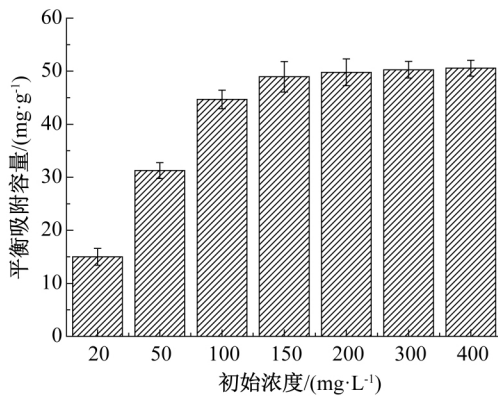


图5 不同初始浓度对 SAC 去除 Co^{2+} 离子的影响

为了探究吸附质与吸附剂之间的亲和力及表面吸附特性, 采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型分析 SAC 对 Co^{2+} 离子的吸附过程, 进一步解释对 Co^{2+} 离子的吸附机理。2 个模型的线性方程表达式分别如下(式(6)–(7)):

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

其中: q_e 和 q_{\max} 分别代表吸附平衡和最大吸附容量, mg/g; K_L 是 Langmuir 等温吸附模型常数, L/mg; n 和 K_F Freundlich 等温吸附模型的经验常数, $\text{mg}^{(1-n)} \text{L}^n/\text{g}$; C_e 是吸附平衡时溶液中 Co^{2+} 离子浓度, mg/L。

超分子吸附剂 SAC 对 Co^{2+} 离子吸附的等温吸附模型拟合曲线如图 6 所示, 吸附等温模型参数见表 3。拟合数据结果表明, Langmuir 模型比 Freundlich 模型更好的描述了 SAC 对 Co^{2+} 离子的去除作用过程, $R^2 = 0.99$, 表明吸附过程为单层吸附。Langmuir 模型拟合出来的最大吸附容量 q_{\max} 为 52.63 mg/g, 这与实验值 50.56 mg/g 也是接近的, 优于其他的研究^[11-12, 19-22]。SAC 对 Co^{2+} 离子高

的吸附量主要源自 SAC 超分子表面活性氨基 ($-\text{NH}_2$) 及席夫碱结构 ($\text{C}=\text{N}$) 中 N 原子与 Co^{2+} 离子之间发生配位络合作用。在 Freundlich 吸附模型中, $1/n$ 的值可以用来判定吸附进行的难易程度, $1/n$ 越小, 吸附越容易进行, $1/n$ 小于 0.5 则表明该吸附过程是容易进行的, $1/n$ 大于 2 则表示难以吸附^[18]。实验结果 $1/n$ 为 0.28, 表明超分子吸附剂 SAC 易去除溶液中的 Co^{2+} 离子。

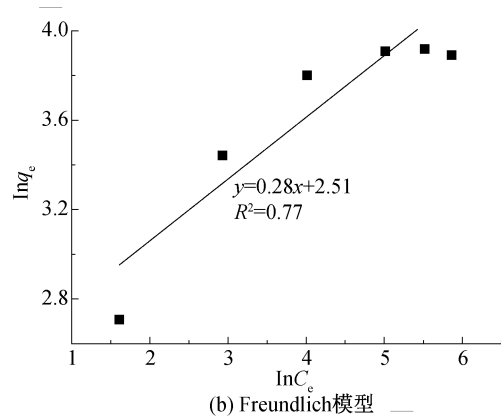
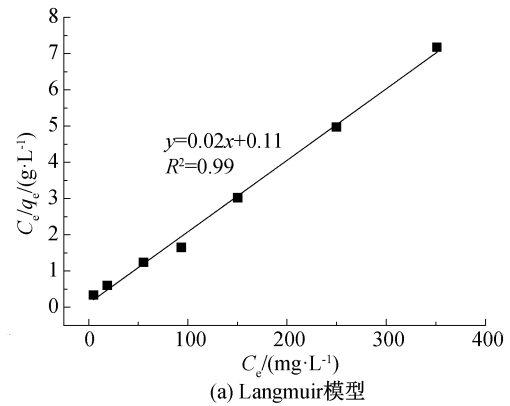


图6 SAC 吸附 Co^{2+} 离子的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型

表3 SAC 吸附 Co^{2+} 离子的等温模型参数

Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
$q_{\max}/$ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/$ $(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	n	$K_F/$ $(\text{mg}^{(1-n)} \text{L}^n\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
52.63	0.18	0.99	3.62	12.27	0.76

2.4 pH 值对吸附性能的影响

pH 值是影响吸附性能的重要因素。根据化合物沉淀溶解度积平衡常数 K_{sp} 值, Co^{2+} 在 $\text{pH} > 7$ 时会产生絮状沉淀, 因此选择 $\text{pH} = 2 \sim 7$ 来探究超

分子吸附剂 SAC 对 Co^{2+} 离子吸附效果的影响,结果如图 7。从图 7(a)可以看出:随着 pH 值的增加, SAC 对 Co^{2+} 离子的吸附量也不断增加,在 pH 值 7 时吸附量达 33.53 mg/g。因为在 pH 值较低时, SAC 表面的氨基发生质子化,形成带正电的 NH_3^+ 离子,与 Co^{2+} 离子相互排斥,使得吸附容量较低;同时, pH 值较低时,溶液中存在大量的 H^+ 与 Co^{2+} 离子之间存在竞争关系,从而抑制了 Co^{2+} 离子与吸附位点的接触,进一步导致吸附容量降低。随着溶液 pH 值增大,氨基开始脱质子化,吸附剂表面形成的带负电的 $-\text{NH}^-$, $-\text{N}^{2-}$ 能够和 Co^{2+} 离子之间发生静电相互作用,从而达到去除的效果;同时随着溶液 pH 值增大, H^+ 离子浓度降低, H^+ 的竞争和抑制作用都在减弱,所以吸附容量会随之增大。图 7(b)为不同初始 pH 条件下,吸附达到平衡后溶液的 pH 值。从图中可以看出,初始 pH 值为 2 时,吸附平衡后溶液 pH 值几乎不变,与图 7(a)中 pH 值 2 时吸附容量最低相对应,在此环境下,吸附剂 SAC 基本对 Co^{2+} 离子没有去除能力。初始 pH 值在 3~7 时,随着吸附容量的增加,平衡 pH 也是递增的,最终达到吸附平衡后溶液的 pH 值基本都在 6 左右,呈近中性的状态。

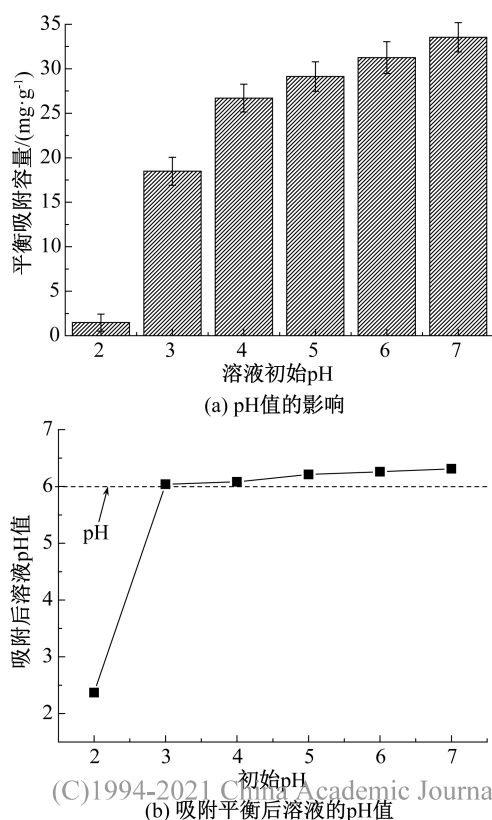


图7 pH 值对 SAC 去除 Co^{2+} 离子的影响、吸附平衡后溶液的 pH 值

2.5 温度对吸附性能的影响

在 50 mL 初始浓度 50 mg/L 的 Co^{2+} 离子溶液中, 吸附剂用量 0.05 g 的条件下考察了温度 (298.15~313.15 K) 对 SAC 去除 Co^{2+} 离子的影响, 结果如图 8。从图 8(a)可以看出, 随着温度增加, SAC 对 Co^{2+} 离子的吸附容量下降, 说明 SAC 对 Co^{2+} 离子的去除是一个放热过程。通过 Gibbs-Helmholtz 方程和 Gibbs 函数公式(式(8)~(9))计算热力学参数。结果如图 8(b)和表 3 所示。

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (9)$$

其中: ΔG 表示吉布斯自由能, kJ/mol; ΔS 表示反应过程熵的变化, J/(mol·K); ΔH 表示反应过程焓变, kJ/mol; T 为绝对温度, K; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); K_d 为热力学平衡常数。

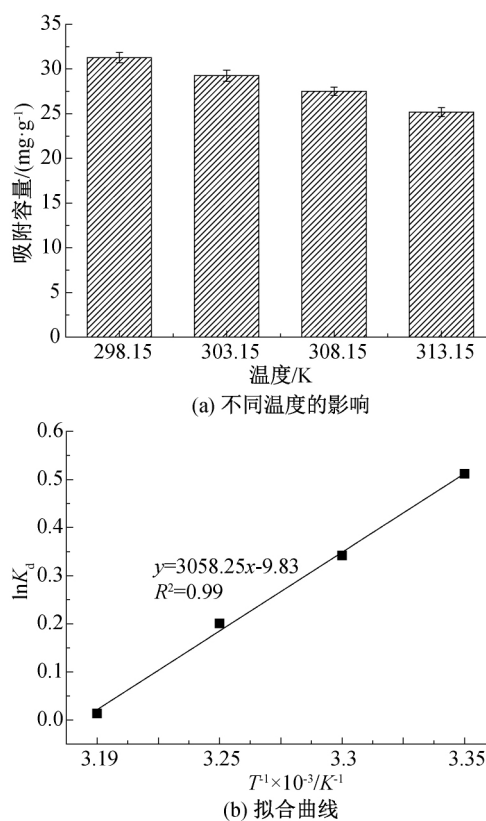


图8 不同温度下 SAC 对 Co^{2+} 离子的吸附容量及热力学拟合曲线

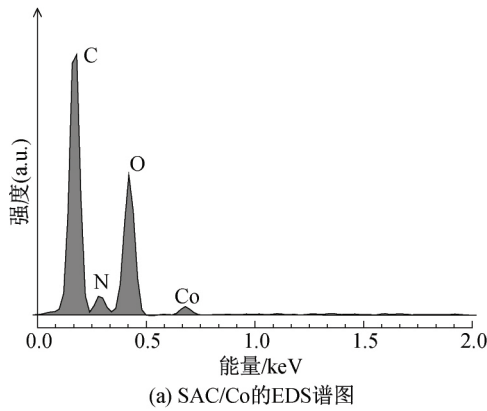
从热力学参数表 4 可以看出, ΔG 为负值, 说明这个吸附反应是自发的、可逆的; ΔH 为负值, 说明反应是放热的, 这与前面随着温度升高吸附量下降相对应; 随着温度升高, 吉布斯自由能增加, 说明低温有利于 Co^{2+} 离子的吸附; ΔS 值是负值表明这是一个熵减反应, 吸附过程中固液界面的随机性减弱, 自由度下降。

表 4 吸附热力学参数

温度/ K	$\Delta G/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta H/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
298.15	-1.27		
303.15	-0.86		
308.15	-0.51	-25.43	-81.7
313.15	-0.04		

2.6 机理分析

为了进一步说明 SAC 对 Co^{2+} 离子的去除作用机理,使用 FTIR 和能谱检测了 Co^{2+} 离子吸附前后的样品。从图 2(b) 的红外谱图可以看出,吸附 Co^{2+} 离子之后,SAC/Co 与 SAC 相比,在 1560 cm^{-1} 处的吸收峰消失,同时在 1320 cm^{-1} 和 1460 cm^{-1} 处的吸收峰也减弱了,进一步说明在吸附过程中 Co^{2+}



离子与 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 发生了相互作用,使得特征峰消失和减弱;在 3340 cm^{-1} 处的 $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ 的特征峰增强,表明前面推断的 Co^{2+} 离子和 SAC 表面的氨基发生了配位络合作用。从能谱(图 2(c) 和图 9(a))和 SAC 与 SAC/Co 中元素含量(表 1 和表 5) 可以看出,吸附前 SAC 中 N 元素含量 19.43%,在吸附 Co^{2+} 离子后,样品表面 N 元素含量下降,其原因可能是 Co^{2+} 离子与超分子 SAC 表面带正电荷的 NH_3^+ 发生了离子交换,因此 SAC/Co 表面的 N 元素含量从 19.43% 下降到 12.77%。从图 9(b) 的 mapping 谱图可以看出,吸附后的 Co^{2+} 均匀的分散在表面,进一步证实 SAC 对 Co^{2+} 离子是单层吸附,吸附在吸附剂的表面。

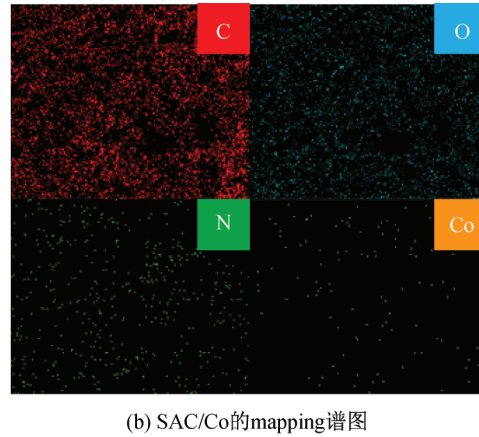


图 9 SAC/Co 的 EDS 和 mapping 谱图

表 5 SAC/Co 中元素含量

元素	重量/%	原子/%
C	42.44	50.68
N	12.77	13.09
O	38.75	34.76
Co	6.04	1.47

3 结 论

为了去除水体中的重金属离子 $\text{Co}(\text{II})$,本文制备了超分子结构纤维素基吸附剂 SAC,研究了在不同条件下 SAC 对废水中 Co^{2+} 离子的去除性能,结果表明 SAC 对水体中的重金属 Co^{2+} 离子有较好的去除效果。得出以下结论:

a) SAC 对 Co^{2+} 的去除在 10 min 内基本达到吸附平衡,并且去除效率随着 pH 值的增加而增加,随温度升高而下降,吸附容量随着初始浓度的增加递增。

b) 吸附过程符合伪二级动力学为化学吸附,且颗粒内扩散并不是唯一的速率控制因素;吸附过程符

合 Langmuir 吸附等温模型为单层吸附,最大吸附容量为 52.63 mg/g ;吸附是自发的、放热反应过程。

c) SAC 对 Co^{2+} 离子的去除是静电相互作用、配位络合和离子交换等共同作用。

参考文献:

- [1] Maity D, Raj A, Karthigeyan D, et al. Reaction-based probes for $\text{Co}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{I})$ with dual output modes: fluorescence live cell imaging[J]. RSC Advances, 2013, 3(37): 16788-16794.
- [2] Al-Habsi K, Johnson E H, Kadim I T, et al. Effects of low concentrations of dietary cobalt on liveweight gains, haematology, serum vitamin B12 and biochemistry of omani goats[J]. The Veterinary Journal, 2007, 173(1): 131-137.
- [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(15): 43-56.
- [4] Vashisht D, Kaur K, Jukaria R, et al. Colorimetric

- chemosensor based on coumarin skeleton for selective naked eye detection of cobalt (II) ion in near aqueous medium[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 280: 219-226.
- [5] Upadhyay S, Singh A, Sinha R, et al. Colorimetric chemosensors for d-metal ions: A review in the past, present and future prospect[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1193: 89-102.
- [6] Wang J P, Chen Y Z, Ge X W, et al. Gamma radiation-induced grafting of a cationic monomer onto chitosan as a flocculant[J]. *Chemosphere*, 2007, 66: 1752-1757.
- [7] Michel C, Barre 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: 810-817.
- [8] 高峰, 李明, 林力, 等. 膜技术在放射性废水处理中的应用及展望[J]. *科技与创新*, 2018, 17: 108-109.
- [9] 陈选, 梁军龙, 张梅飞, 等. 纤维素基絮凝材料的制备及其絮凝性能研究[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2018, 39(5): 545-550.
- [10] Chen Y W, Wang J L. Removal of radionuclide Sr (II) ions from aqueous solution using synthesized magnetic chitosan beads[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2012, 242: 445-451.
- [11] Foroutan R, Esmaeili H, Abbasi M, et al. Adsorption behavior of Cu (II) and Co (II) using chemically modified marine algae[J]. *Environmental Technology*, 2017, 39(21): 2792-2800.
- [12] Franco D S P, Cunha J M, Dortzbacher G F, et al. Adsorption of Co (II) from aqueous solutions onto rice husk modified by ultrasound assisted and supercritical technologies[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, 109: 55-62.
- [13] Zhang L W, Wang R J, Liu R, et al. Rapid capture and visual detection of copper ions in aqueous solutions and biofluids using a novel cellulose-schiff base[J]. *Cellulose*, 2018, 25(12): 6947-6961.
- [14] Zhang L W, Hua J R, Zhu W J, et al. Flocculation performance of hyperbranched polyethylenimine-grafted cellulose in wastewater treatment[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(2): 1592-1601.
- [15] Zhu H, Zhang Y, Yang X, et al. An eco-friendly one-step synthesis of dicarboxyl cellulose for potential application in flocculation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(10): 2825-2829.
- [16] Ding C Y, Sun L J, Xiao G F, et al. Green and combinational method towards clickable alkynylated cellulose fibers (ACFs)[J]. *Cellulose*, 2017, 24: 3219-3229.
- [17] Li S S, Song Y L, Yang H R, et al. Carboxymethyl cellulose-based cryogels for efficient heavy metal capture: Aluminum-mediated assembly process and sorption mechanism [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 3275-3286.
- [18] Tiwari A, Devangan T, Bajpai A K. Binary biopolymeric beads of alginate and carboxymethyl cellulose as potential adsorbent for removal of cobalt (II) ions: A dynamic and equilibrium study [J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2020, 92(2): 211-222.
- [19] Hao L L, Wang H L, Cai R Z, et al. Mesoporous hydroxylapatite/activated carbon bead-on-string nanofibers and their sorption towards Co(II)[J]. *RSC Advances*, 2016, 74(6): 69947-69955.
- [20] Dimovic S, Smiciklas I, Plečas I, et al. Comparative study of differently treated animal bones for Co²⁺ removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164: 279-287.
- [21] Elmorsy A H, EL-Toony M, Al-Johani E, et al. A comparative study on Co(II) removal capacity from water samples by sorption using limestone and nanolimestone [J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2019, 9(1): 339-349.
- [22] Manohar D M, Noeline B F, Anirudhan T S. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase[J]. *Applied Clay Science*, 2006, 31(3/4): 194-206.

(责任编辑:廖乾生)