

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.23.018

磁性壳聚糖交联沸石的制备及对 Cu^{2+} 的吸附性能

朱奥燃¹, 张凤娥¹, 龚飞雪²

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213000; 2. 江苏筑森建筑设计有限公司,
江苏 常州 213000)

摘要: 随着工业化的快速发展, Cu^{2+} 污染日益严重。为了减轻 Cu^{2+} 污染,通过沸石和磁性纳米 Fe_3O_4 的联合作用,制备出一种新型多层吸附材料,即磁性壳聚糖交联沸石(FS-CS)以改善壳聚糖的吸附作用,从而达到去除 Cu^{2+} 的目的。通过扫描电镜能谱仪(SEM-EDS)、X射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对FS-CS的结构和性能进行表征,并考察FS-CS投加量、吸附时间、pH对吸附 Cu^{2+} 的影响。结合吸附动力学、吸附热力学等多种方法,探讨其吸附机理。结果表明:FS-CS吸附 Cu^{2+} 的最佳初始pH为5,最佳吸附时间为4 h,最大吸附容量可达32.705 mg/g,且FS-CS具备良好的分离和可再生能力;FS-CS对 Cu^{2+} 的吸附过程符合准二级动力学模型,吸附等温线符合Freundlich吸附模型。

关键词: 壳聚糖; 磁性纳米 Fe_3O_4 ; 沸石; 交联; Cu^{2+} 吸附

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)23-0116-07

Preparation of Magnetic Chitosan Cross-linked Zeolite and Its Performance for Cu^{2+} Adsorption

ZHU Ao-ran¹, ZHANG Feng-e¹, GONG Fei-xue²

(1. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213000, China; 2. Design of Centruy Architecture Co. Ltd., Changzhou 213000, China)

Abstract: The rapid development of industry leads to increasingly serious Cu^{2+} pollution. To reduce Cu^{2+} contamination, a new type of multilayer adsorption material, namely magnetic chitosan cross-linked zeolite (FS-CS), was prepared through the combined effect of zeolite and magnetic nano- Fe_3O_4 to improve the adsorption performance of chitosan, so as to achieve the purpose of Cu^{2+} removal. The structure and property of FS-CS were characterized by scanning electron microscopy and energy spectrometer (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and the effects of FS-CS dosage, adsorption time and pH on Cu^{2+} adsorption were investigated. The adsorption mechanism was discussed by means such as adsorption kinetics and adsorption thermodynamics. The maximum adsorption capacity of FS-CS was up to 32.705 mg/g, the optimal initial pH was 5 and the optimal adsorption time was 4 h, and FS-CS had good separation and regeneration ability. The adsorption process of Cu^{2+} by FS-CS conformed to the pseudo-second-order kinetic model, and the adsorption isotherm conformed to the Freundlich adsorption model.

基金项目: 国家自然科学基金资助应急管理项目(41772240)

通信作者: 张凤娥 E-mail: 00001606@cczu.edu.cn

Key words: chitosan; magnetic nano-Fe₃O₄; zeolite; crosslink; Cu²⁺ adsorption

重金属离子污染是一种严重的环境问题,主要来源于工业废水的排放^[1]。采矿业、冶炼业以及电镀业每年排放大量的含Cu²⁺废水,其中的Cu²⁺对水体、土壤具有很大的危害性^[2-3]。在生活饮用水中,Cu²⁺的最大可接受浓度为2.0 mg/L^[4]。因此,重金属离子应尽可能保持在最小浓度,从而减少不良影响。

可采用多种方法去除受污染水中的重金属离子,如透析、电镀、过滤浮选、化学混凝、沉淀和吸附等^[5]。其中一些方法存在效率低、成本高和污泥产生量大等缺点。而吸附是其中最高效的方法,其成本低、效益高且操作简单,因此深受环境人士青睐。研究者们制备了大量有机或无机吸附剂,如氧化石墨^[6]、黏土^[7]、碳纳米管^[8]等,都可用于吸附重金属。

壳聚糖(CS)是一种常见的天然吸附剂,具有良好的吸附性、成膜性、通透性,经常作为吸附材料的载体使用。以壳聚糖为载体吸附水中重金属已得到了一定的研究,壳聚糖能和重金属发生稳定的键位螯合作用,从而吸附重金属,但这些研究普遍存在吸附剂合成过程复杂、吸附率低的缺点^[9]。沸石是水处理中比较常用的吸附剂,它是无机结晶微孔矿物,具有较大的孔隙率、良好的阳离子交换和筛选能力^[10-11]。此外,磁性Fe₃O₄有很好的静电吸引力,能更好地吸引金属阳离子与吸附剂载体结合,属于比较常见的磁性材料^[12]。一些研究表明,壳聚糖与磁性材料(例如Fe₃O₄)或者其他吸附材料(沸石、活性炭等)所形成的多功能复合吸附剂,可以显著提高污染物的去除效果。

笔者在采用共沉淀法制成的壳聚糖交联沸石(F-CS)基础上,加入磁性纳米Fe₃O₄进行改进,制得新型吸附剂磁性壳聚糖交联沸石(FS-CS),以提高壳聚糖的吸附能力。将FS-CS用于吸附废水中的Cu²⁺,考察不同因素对FS-CS吸附Cu²⁺的影响,并结合等温吸附和动力学等方法探究其吸附机理。

1 材料与方法

1.1 FS-CS的制备

称取1.5 g壳聚糖溶解于100 mL的乙酸溶液(体积分数为5%)中,搅拌至完全溶解,加入2 g沸

石,并滴加2 mL环氧氯丙烷溶液(体积分数为15%),搅拌4 h制得均匀糊状物,在0.5 mol/L氢氧化钠溶液中放置24 h后,用蒸馏水将溶液洗涤至中性,将磁性纳米Fe₃O₄(<30 nm)加入到F-CS溶液中,超声分散90 min;将Fe₃O₄和F-CS溶液转移到250 mL的烧杯中,加入5 mL液体石蜡(起到防锈作用)和7 mL乳化剂OP-10,在40 °C搅拌30 min,使之充分反应,之后逐滴加入2 mL环氧氯丙烷溶液(体积分数为15%),升温至60 °C,用氢氧化钠调节pH在9.0左右,搅拌反应2 h,并用乙醇和蒸馏水将溶液洗涤至中性,在烘箱中以70 °C干燥,研磨后制得一种新型多层吸附剂,即FS-CS。

FS-CS主要依靠—OH和—NH₂等官能团与重金属发生螯合作用从而固定重金属,图1为FS-CS的理论结构模型,以Fe₃O₄为磁核,外层包裹壳聚糖交联沸石,形成一种多层结构的新型吸附剂。

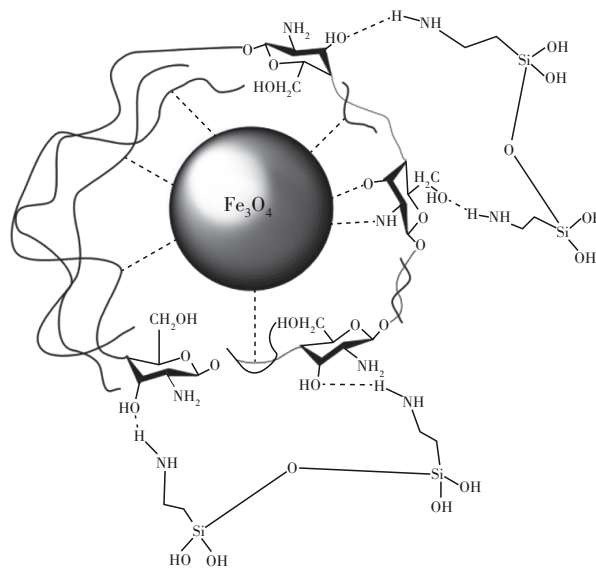


图1 FS-CS理论结构模型

Fig.1 FS-CS theoretical structure model

1.2 FS-CS的表征

采用扫描电镜能谱仪(SEM-EDS)观察材料的形貌特征及元素组成,采用X射线衍射仪(XRD)观察物相变化,采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)观察基团变化,采用火焰原子吸收光谱仪(FAAS)测定Cu²⁺浓度,采用磁滞回线仪测定材料是否含有磁性以及磁性大小。

1.3 含 Cu^{2+} 废水的吸附实验

配制不同浓度的 CuSO_4 溶液,加入适量FS-CS,经过一段时间的吸附,采用 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜抽滤后,使用FAAS测定残余的 Cu^{2+} 浓度,计算FS-CS对 Cu^{2+} 的去除率和吸附容量。

2 分析与讨论

2.1 吸附性能对比

经测定,CS、沸石、F-CS、磁性壳聚糖(Fe-CS)以及FS-CS对 Cu^{2+} 的最大吸附容量分别为4.475、3.216、12.382、20.276和32.705 mg/g。在相同条件下,与CS、 Fe-CS 、沸石和F-CS相比,FS-CS的吸附容量得到了明显提升,故FS-CS的吸附性能在同类材料中具有一定优势。

2.2 FS-CS的表征

2.2.1 SEM

图2为 Fe_3O_4 、F-CS、吸附前和吸附后FS-CS的SEM照片。由图2(a)可知, Fe_3O_4 明显呈球形且表面光滑。如图2(b)所示,CS本身没有明显的离子结构,和沸石交联后形成结构,表面粗糙且呈现出较大的比表面积。F-CS与 Fe_3O_4 交联后形成的FS-CS,呈现较规则的球形结构且表面光滑,说明 Fe_3O_4 负载成功。FS-CS吸附 Cu^{2+} 后,结构保持稳定,表面和内部均附着大量 Cu^{2+} , Cu^{2+} 以团聚颗粒的形式均匀分散于FS-CS的表面。

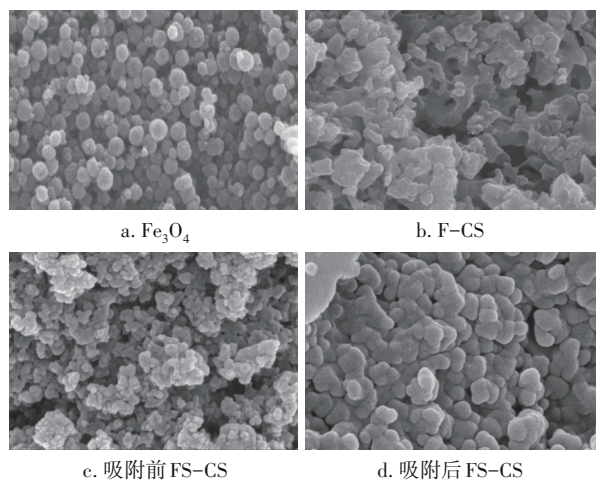


图2 Fe_3O_4 、F-CS、吸附前后FS-CS的SEM照片

Fig.2 SEM photographs of Fe_3O_4 , F-CS, FS-CS before and after adsorption

2.2.2 XRD

图3为 Fe_3O_4 、FS-CS、CS及沸石的XRD图谱, Fe_3O_4 粒子的6个特征峰位置分别为 $2\theta=30.1^\circ$ 、

35.5° 、 43.1° 、 53.4° 、 57.1° 和 62.5° ,对应晶体面分别为(220)、(311)、(422)、(511)、(440)和(533)^[13]。特征峰尖锐而强烈,表现出高度结晶性,未显示有杂质峰,这同时也证明了 Fe_3O_4 的高纯度。FS-CS出现了和 Fe_3O_4 相同的衍射峰,说明在制备FS-CS的过程中并不会改变 Fe_3O_4 的晶体结构和晶相。FS-CS在 $15^\circ\sim 25^\circ$ 衍射峰升高,这与CS在 $15^\circ\sim 25^\circ$ 的衍射峰形成对应,说明 Fe_3O_4 成功负载至CS上;同时FS-CS在 $25^\circ\sim 30^\circ$ 也出现了衍射峰的轻微升高,这与沸石在 $25^\circ\sim 30^\circ$ 出现的衍射峰相符合,说明沸石也成功负载至CS上。

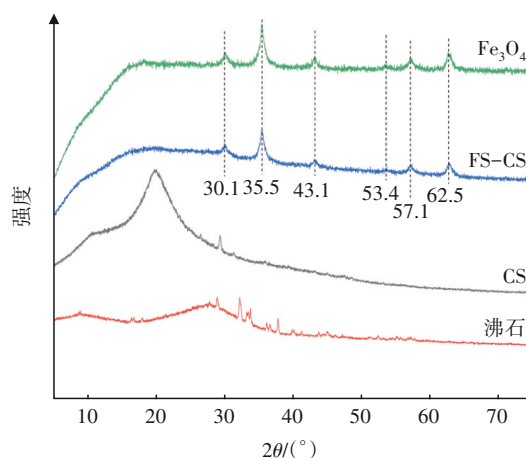


图3 Fe_3O_4 、FS-CS、CS和沸石的XRD图谱

Fig.3 XRD spectra of Fe_3O_4 , FS-CS, CS and zeolite

2.2.3 FTIR

图4为FS-CS、CS、 Fe_3O_4 及沸石的FTIR图谱。

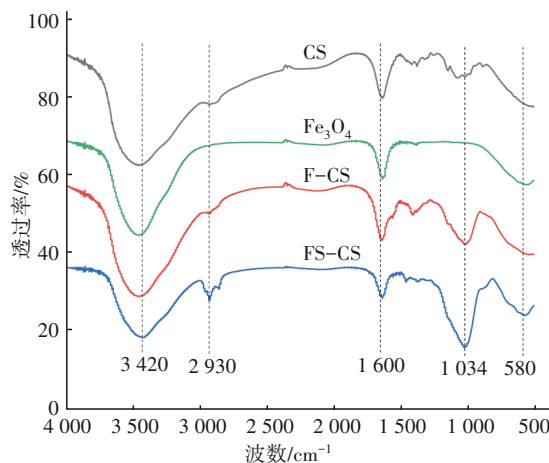


图4 CS、 Fe_3O_4 、F-CS和FS-CS的FTIR图谱

Fig.4 FTIR spectra of CS, Fe_3O_4 , F-CS and FS-CS

由图4可知,在 $3420\ \text{cm}^{-1}$ 处,FS-CS出现吸收峰,应是一OH和一 NH_2 的伸缩振动引起的;在 2930

cm^{-1} 处,FS-CS出现吸收峰,应是C—H的强伸缩振动吸收峰^[14];在 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处,FS-CS出现吸收峰,应是一 NH_2 的中强弯曲振动峰;在 $1\,030\sim 1\,140\text{ cm}^{-1}$ 处,FS-CS出现吸收峰,应是C—O—C的伸缩振动吸收峰;在 580 cm^{-1} 处, Fe_3O_4 和FS-CS都有明显的吸收峰,应为Fe—O的振动峰,而CS和F-CS在 580 cm^{-1} 处没有吸收峰^[15]。对比CS、F-CS、 Fe_3O_4 、FS-CS的异同,说明沸石和磁性 Fe_3O_4 引入成功。

2.3 影响因素分析

2.3.1 FS-CS投加量

吸附剂的吸附作用不仅取决于其表面性质和可用活性位点,还取决于其投加量。在一定条件下,吸附剂投加量的多少会直接影响重金属离子的吸附情况。图5为FS-CS投加量对吸附 Cu^{2+} 的影响。

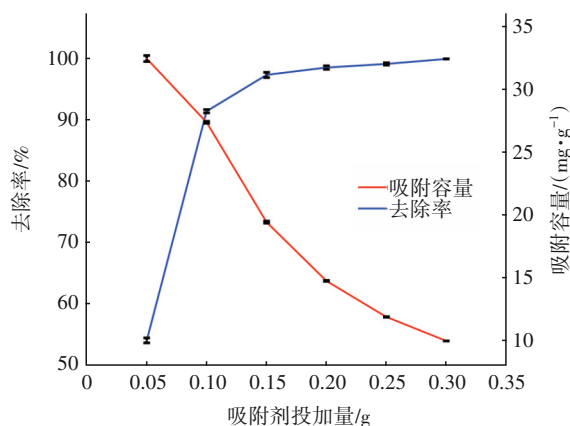


图5 FS-CS投加量对吸附 Cu^{2+} 的影响

Fig.5 Influence of FS-CS dosage on Cu^{2+} adsorption

由图5可知,在 Cu^{2+} 初始浓度为 60 mg/L 的条件下,去除率随投加量的增加而上升,而吸附容量随投加量的增加而下降。当FS-CS投加量为 0.05 g 时,去除率较低,仅为 54.10% ,但其吸附容量较其余5组大,为 32.705 mg/g 。究其原因,溶液中的 Cu^{2+} 浓度高于吸附剂的吸附容量,吸附剂已经饱和,导致去除率较低。当投加量增加至 0.10 g 时,去除率从 54.10% 显著提高至 91.29% ,这是因为此时溶液中的 Cu^{2+} 浓度与FS-CS的吸附容量相近。当投加量从 0.15 g 增加至 0.30 g 时,去除率由 97.18% 提高至 99.78% ,去除率没有明显提升。

吸附容量随FS-CS投加量的增加而下降,原因是溶液中 Cu^{2+} 浓度不变,随着投加量的增加,吸附剂吸附总容量逐渐大于 Cu^{2+} 的量,吸附位点没有被充分利用,因而吸附容量下降。由此可知,FS-CS的最

大吸附容量为 32.705 mg/g 。

2.3.2 吸附时间

图6为吸附时间对去除 Cu^{2+} 的影响,可知在 Cu^{2+} 初始浓度为 60 mg/L 的条件下,随着吸附时间的增加, Cu^{2+} 的吸附容量和去除率也增加,在前 4 h 去除率超过了 93% 且吸附容量达到 23.42 mg/g ; 4 h 后吸附容量和去除率有所增加,但增幅不大。从效能考虑,确定最佳吸附时间为 4 h 。

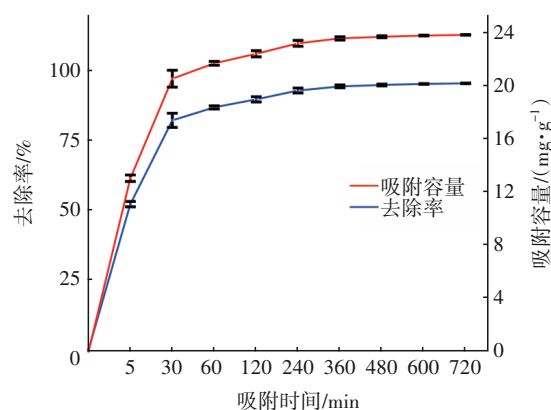


图6 吸附时间对去除 Cu^{2+} 的影响

Fig.6 Influence of adsorption time on Cu^{2+} removal

2.3.3 pH

图7为pH对吸附 Cu^{2+} 的影响。

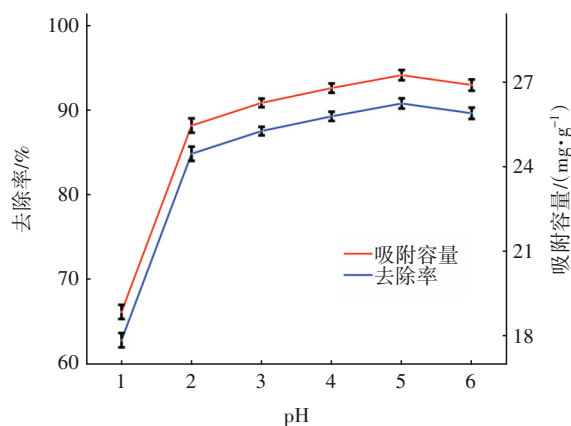


图7 pH对吸附 Cu^{2+} 的影响

Fig.7 Influence of pH on Cu^{2+} adsorption

在 Cu^{2+} 初始浓度为 60 mg/L 、FS-CS投加量为 0.1 g 的条件下,随着初始pH的升高,FS-CS对 Cu^{2+} 的去除率和吸附容量先增长而后趋于平稳。当pH为 5 时, Cu^{2+} 去除率最大,达到 91.51% ,FS-CS的吸附容量也最大,为 27.45 mg/g 。当pH较低时,溶液中 H^+ 浓度较高,FS-CS中部分 —NH_2 发生质子化作用生成 —NH_3^+ ,导致FS-CS键位流失并使其表面带

正电荷,由于同种电荷互相排斥,所以对 Cu^{2+} 的去除率和吸附容量较低。随着pH升高, H^+ 浓度降低, H^+ 难以与 $-\text{NH}_2$ 结合,吸附剂表面的吸附位点较低pH状态下有所增加^[16],因此对 Cu^{2+} 的去除率和吸附容量升高。当 $\text{pH}>6$ 时 OH^- 浓度升高,与 Cu^{2+} 反应生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$,影响吸附和测定结果,也会使FS-CS对 Cu^{2+} 的吸附减少。综合考虑,初始pH为5最合适。

2.4 FS-CS吸附 Cu^{2+} 的性能

2.4.1 吸附动力学

分别采用准一级动力学和准二级动力学模型描述FS-CS对 Cu^{2+} 的吸附过程,如下所示:

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (1)$$

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-K_2 t}) \quad (2)$$

式中: t 为吸附时间,min; Q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; Q_e 为平衡吸附量,mg/g; K_1 为一级动力学速率常数,min⁻¹; K_2 为二级动力学速率常数,g/(mg·min)。

图8为FS-CS的吸附动力学曲线,可知FS-CS在前4h去除了超过95%的 Cu^{2+} ,并在24h内基本达到吸附平衡,吸附动力学拟合参数见表1。在 Cu^{2+} 初始浓度为40 mg/L的条件下,准二级动力学模型的拟合度高于准一级动力学模型,因此准二级动力学模型能够更好地描述FS-CS对 Cu^{2+} 的吸附行为,这表明吸附速率是由化学吸附过程控制的^[17]。

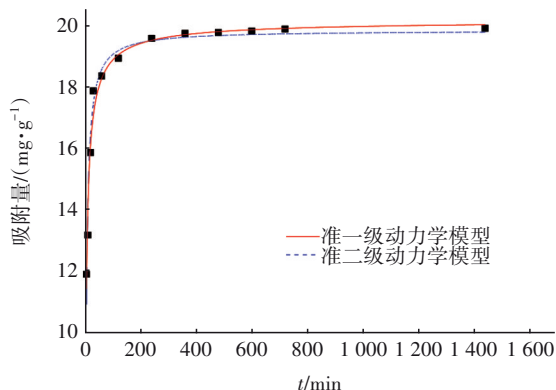


图8 FS-CS的吸附动力学曲线

Fig.8 Adsorption kinetic curves of FS-CS

表1 FS-CS的吸附动力学拟合参数

Tab.1 Fitting parameters related to adsorption kinetics of FS-CS

C_0 / (mg· L ⁻¹)	实际 Q_e / (mg·g ⁻¹)	准一级动力学			准二级动力学		
		Q_e / (mg· g ⁻¹)	K_1 / min ⁻¹	R^2	Q_e / (mg· g ⁻¹)	K_2 /(g· mg ⁻¹ · min ⁻¹)	R^2
40	19.89	19.85	0.012	0.970	20.21	0.357	0.980

2.4.2 吸附等温线

在温度分别为288、298、308 K, Cu^{2+} 浓度为60 mg/L,FS-CS投加量为0.5 g的条件下,分别采用Langmuir和Freundlich模型对吸附过程进行拟合,如下所示:

$$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中: Q_m 为最大吸附容量,mg/g; b 为Langmuir模型常数,L/mg; n 为经验系数; K_F 为Freundlich模型常数,mg/g。

吸附等温线各参数见表2,拟合曲线见图9。可知,随着温度的升高,FS-CS的饱和吸附容量逐渐上升,这可能是因为温度升高促进了 Cu^{2+} 在材料内部孔道的扩散。比较两种模型,Freundlich模型的拟合度更高,说明该吸附过程更符合Freundlich模型,表明FS-CS表面的物化性质不均一, Cu^{2+} 在FS-CS表面呈不均匀的多层吸附^[18]。

表2 FS-CS的吸附等温线拟合参数

Tab.2 Fitting parameters of isotherm adsorption curves of FS-CS

温度/ K	实际 Q_m / (mg·g ⁻¹)	Langmuir模型			Freundlich模型		
		Q_m /(mg· g ⁻¹)	b /(L· mg ⁻¹)	R^2	K_F /(mg· g ⁻¹)	n	R^2
288	26.788	29.23	0.130	0.982	6.16	0.457	0.994
298	29.955	34.01	0.247	0.958	8.76	0.416	0.991
308	32.565	33.59	2.044	0.810	16.80	0.238	0.989

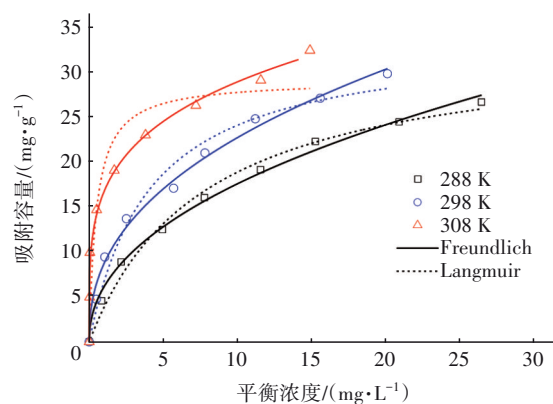


图9 FS-CS的吸附等温线

Fig.9 Adsorption isotherm curves of FS-CS

2.5 FS-CS的分离回收和再生

吸附法因吸附剂的高效、廉价易得而备受关注,因此需要考虑吸附剂的回收和再生。铁磁性是FS-CS的鲜明特性之一,图10为 Fe_3O_4 、吸附前和吸

附后FS-CS的磁滞回线图,可知磁性 Fe_3O_4 的比饱和磁化强度为 $58.0 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 。被F-CS包覆后,磁性物质相对含量减少,导致吸附前FS-CS的比饱和磁化强度降至 $19.1 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$;吸附后FS-CS的比饱和磁化强度较吸附前略微下降,为 $11.0 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 。FS-CS吸附前后的比饱和磁化强度虽然较磁性 Fe_3O_4 颗粒有所减弱,但完全满足磁分离的要求,可实现快速固液分离。

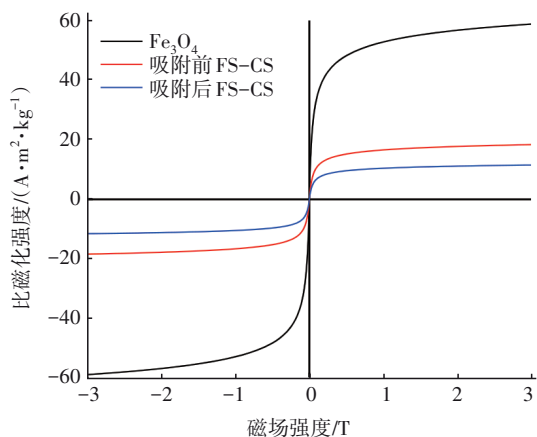


图10 Fe_3O_4 、吸附前和吸附后FS-CS的磁滞回线图

Fig.10 Magnetic hysteresis loop diagram of Fe_3O_4 , FS-CS before and after adsorption

稳定的再生能力对实际应用具有重要意义。选择 0.5 mol/L 的NaOH作为 Cu^{2+} 的洗脱剂,NaOH会与 Cu^{2+} 发生化学反应,生成难溶于水的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 蓝色絮状沉淀。图11为FS-CS吸附 Cu^{2+} 的再生性能对比。

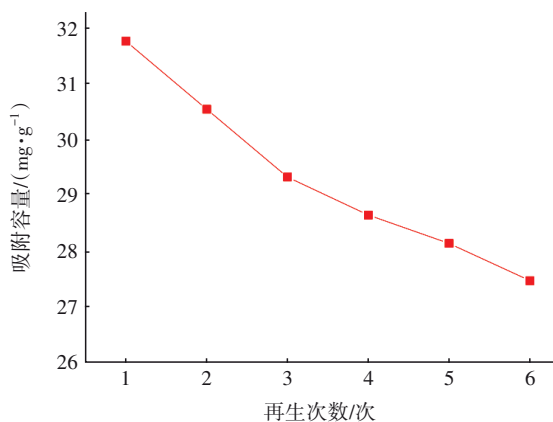


图11 FS-CS吸附 Cu^{2+} 的再生性能对比

Fig.11 Comparison of the regeneration performance of FS-CS for Cu^{2+} adsorption

由图11可知,经过6次吸附脱附循环后,FS-CS的吸附容量并没有大幅度下降,仍然在FS-CS初次

吸附容量(32.705 mg/g)的85%以上。此外,采用FAAS检测6次循环溢出的铁离子,结果显示存在铁离子溢出现象,但6次吸附脱附过程中溢出的铁离子总量未超过 0.5 mg/L ,满足《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)中铁的排放要求,这表明合成的复合材料FS-CS能够作为一种可再生的吸附剂进行实际应用。

3 结论

① 经过沸石和磁性纳米 Fe_3O_4 改性后,合成的FS-CS比表面积明显增加,且其中的官能团增多, Fe_3O_4 以微粒的形式被壳聚糖交联沸石包裹于表层和内部,大大提升了FS-CS对 Cu^{2+} 的去除率。

② FS-CS吸附 Cu^{2+} 的最佳初始pH为5,最佳吸附时间为4 h,最大吸附容量可达 32.705 mg/g 。

③ FS-CS对 Cu^{2+} 的吸附过程符合准二级动力学模型及Freundlich模型,反应主要是由于 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等官能团和 Cu^{2+} 发生螯合作用。

④ FS-CS具有良好的快速分离效率和可再生能力,且经过6次吸附脱附循环后,其吸附容量仍可达到初次吸附容量的85%以上。

参考文献:

- [1] YURDAKOC M, SEKI Y, KARAHAN S, *et al.* Kinetic and thermodynamic studies of boron removal by Siral 5, Siral 40, and Siral 80 [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 286: 440–446.
- [2] OFOMAJA A E, NAIDOO E B, MODISE S J. Biosorption of copper(II) and lead(II) onto potassium hydroxide treated pine cone powder [J]. *Journal of Environmental Management*, 2010, 91 (8): 1674–1685.
- [3] DEMIRAL H, GUNGOR C. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse [J]. *Journal of Clean Production*, 2016, 124: 103–113.
- [4] QUINTELAS C, ROCHA Z, SILVA B, *et al.* Removal of Cd(II), Cr(VI), Fe(III) and Ni(II) from aqueous solutions by an *E. coli* biofilm supported on kaolin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 149: 319–324.
- [5] GUPTA V K, GUPTA B, RASTOGI A, *et al.* A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—acid

- blue 113 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 891-901.
- [6] 张丽, 罗汉金, 方伟, 等. 改性氧化石墨烯/壳聚糖功能材料对刚果红的吸附研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(11): 3977-3985.
- ZHANG Li, LUO Hanjin, FANG Wei, *et al.* A modified graphene oxide/chitosan composite used as an adsorbent for Congo red in aqueous solutions [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(11): 3977-3985 (in Chinese).
- [7] BHATT A S, SAKARIA P L, VASUDEVAN M, *et al.* Adsorption of an anionic dye from aqueous medium by organoclays: equilibrium modeling, kinetic and thermodynamic exploration [J]. *RSC Advances*, 2012 (23): 8663-8671.
- [8] MISHRA A K, AROCKIADOSS T, RAMAPRABHU S. Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(3): 1026-1034.
- [9] 崔京京. 磁性壳聚糖改性及其对铜离子吸附性能的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
- CUI Jingjing. The Research on the Modification of Magnetic Chitosan and Its Adsorption Performance for Copper Ions [D]. Changsha: Hunan University, 2016 (in Chinese).
- [10] 甄豪波, 胡勇有, 程建华. 壳聚糖交联沸石小球对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 及 Cd^{2+} 的吸附特性[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(7): 1369-1376.
- ZHEN Haobo, HU Yongyou, CHENG Jianhua. Adsorption of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} by chitosan cross-linked zeolite beads [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(7): 1369-1376 (in Chinese).
- [11] 李增新, 王国明, 王彤, 等. 沸石-壳聚糖吸附剂吸附废水中的 Ni^{2+} [J]. *化工环保*, 2009, 29(3): 5-9.
- LI Zengxin, WANG Guoming, WANG Tong, *et al.* Adsorption of Ni^{2+} from wastewater by zeolite-chitosan adsorbent [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2009, 29(3): 5-9 (in Chinese).
- [12] 宋艳艳, 孔维宝, 宋昊, 等. 磁性壳聚糖微球的研究进展[J]. *化工进展*, 2012, 31(2): 345-354.
- SONG Yanyan, KONG Weibao, SONG Hao, *et al.* Research progress in magnetic chitosan microspheres [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(2): 345-354 (in Chinese).
- [13] 周春于, 杨俊玲, 于振东. 纳米 Fe_3O_4 @壳聚糖材料的制备及吸附性能的研究[J]. *化学通报*, 2018, 81(10): 914-918, 923.
- ZHOU Chunyu, YANG Junling, YU Zhendong. Preparation and adsorption properties of nano- Fe_3O_4 @chitosan [J]. *Chemistry*, 2018, 81(10): 914-918, 923 (in Chinese).
- [14] HALL B D, ZANCHET D, UGARTE D. Estimating nanoparticle size from diffraction measurements [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2000, 33(6): 1335-1341.
- [15] 李建军, 鲍旭, 吴先锋, 等. 磁性壳聚糖复合微球的制备及其 Cu^{2+} 吸附性能[J]. *无机化学学报*, 2017, 33(3): 383-388.
- LI Jianjun, BAO Xu, WU Xianfeng, *et al.* Magnetic chitosan micron spheres: synthesis and adsorption property for Cu^{2+} [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, 33(3): 383-388 (in Chinese).
- [16] EI-REASH Y G A. Magnetic chitosan modified with cysteine-glutaraldehyde as adsorbent for removal of heavy metals from water [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(4): 3835-3847.
- [17] 王君. Fe_3O_4 @ SiO_2 -壳聚糖纳米复合材料的制备、表征以及铜离子的吸附研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
- WANG Jun. Preparation and Characterization of Fe_3O_4 @ SiO_2 -Chitosan Nanocomposites and Its Adsorptive Properties for Copper Ions [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016 (in Chinese).
- [18] LIU C M, WU P X, ZHU Y J, *et al.* Simultaneous adsorption of Cd^{2+} and BPA on amphoteric surfactant activated montmorillonite [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1026-1032.

作者简介: 朱奥燃(1996—), 男, 江苏盐城人, 硕士, 助理工程师, 研究方向为水污染控制及水环境综合治理。

E-mail: 807636383@qq.com

收稿日期: 2020-10-09

修回日期: 2020-11-24

(编辑: 沈靖怡)