

## 竹炭/壳聚糖复合吸附剂对银(I)的吸附性能与回收研究

王桂仙, 张启伟\*

(丽水学院, 浙江 丽水 323000)

**摘要:** 研究了竹炭/壳聚糖复合吸附剂吸附银(I)的动力学和热力学, 并进行了银的回收实验。动力学实验表明, 复合吸附剂对银(I)的吸附符合准一级动力学方程, 测定不同温度下复合吸附剂对银(I)吸附的表观速率常数, 得到表观活化能  $E_a=29.2$  kJ/mol; 热力学研究表明, 复合吸附剂对银(I)的吸附符合 Langmuir 等温吸附方程, 测得吸附热  $\Delta H$  为 40.8 kJ/mol, 说明复合吸附剂对银(I)的吸附过程为吸热过程, 吸附过程主要为化学吸附, 吉布斯自由能  $\Delta G < 0$ , 表明吸附质从溶液到吸附剂表面的吸附过程是自发过程。吸附回收实验表明: 竹炭/壳聚糖复合吸附剂能应用于银的回收。

**关键词:** 物理化学; 竹炭/壳聚糖复合吸附剂; 吸附; 银(I); 热力学; 动力学; 回收率

**中图分类号:** O647.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)01-0036-05

### Study on Adsorption Performance and Recovery about the Complex Absorbent of Bamboo Charcoal/Chitosan for Silver(I)

WANG Guixian, ZHANG Qiwei \*

(Lishui University, Lishui 323000, Zhejiang, China)

**Abstract:** The kinetic and the thermodynamic parameters were studied for adsorption of the complex absorbent of bamboo charcoal/chitosan(BCCTS) for silver (I) in aqueous solution. And the recovery tests of silver(I) were also studied. Results of kinetics showed that adsorption of the BCCTS for silver(I) can deal with pseudo first-order reaction with the apparent adsorption activation energy of  $E_a=29.2$  kJ/mol. The apparent adsorption rate constants and activated energy were determined at different temperature. Results of thermodynamics showed that the adsorption behavior of the BCCTS for silver (I) obeys the Langmuir isotherm model. The heat of adsorption  $\Delta H=40.8$  kJ/mol, it means that the sorption process is a endothermic process, and the sorption process is mostly chemical adsorption.  $\Delta G < 0$  means that the sorption process is a spontaneous process. The tests of adsorption recovery showed that the complex absorbent can be applied to the recovery of silver.

**Key words:** physical chemistry; complex absorbent of bamboo charcoal/chitosan (BCCTS); adsorption; silver(I); kinetics; thermodynamics; percent recovery

竹材热解得到的主要产品—竹炭, 因具有较大的比表面积而具有广谱的吸附性, 对溶液中的重金属离子及贵金属离子有较好的吸附性能, 对许多有机物也有良好的吸附性能<sup>[1-6]</sup>。壳聚糖为甲壳素脱乙酰化产物, 从壳聚糖结构看, 它含有大量的-NH<sub>2</sub>、

-OH 和-O-等基团, 能与重金属离子及贵金属离子配位成键, 因此, 也可作为重金属和贵金属的良好吸附剂。为了克服单一使用竹炭和壳聚糖的缺陷, 有效地发挥两者的优势, 已有竹炭和壳聚糖复合吸附剂的初步研究<sup>[7-8]</sup>。笔者认为, 这种复合吸附剂能有

收稿日期: 2014-07-21

基金项目: 浙江省科技厅项目(2010C31G2260008)。

第一作者: 王桂仙, 女, 副教授, 研究方向: 无机材料及环境化学。E-mail: lsxywqx@126.com

\*通讯作者: 张启伟, 男, 教授, 研究方向: 物理化学及环境化学。E-mail: lsxyzqw@126.com

效提高重金属离子和贵金属离子的吸附性能, 应用于重金属废水的处理和贵金属的富集与回收; 其次, 根据文献[8]中复合吸附剂的扫描电镜图可知, 壳聚糖主要负载在竹炭的表面, 且基本不影响竹炭的孔隙结构, 因此, 吸附剂的机械性能得到改善, 便于分离。本文系统研究了竹炭/壳聚糖复合吸附剂对溶液中银(I)的吸附性能及在银(I)吸附回收中的应用, 不仅为银(I)的富集回收提供依据, 同时, 载银后的复合吸附剂, 增添了银离子的杀菌防腐作用, 可用于饮用水的处理。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及材料

Sollar M6 型原子吸收光谱仪; JW-04 型全自动氮吸附比表面积分析仪; SHZ-B 型数显水浴恒温振荡器( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ); WD900SL23-2 型格兰仕家用微波炉。

1.0 mg/mL 的银(I)标准溶液用硝酸银配制。壳聚糖, 自制, 平均脱乙酰率 96.0%, 平均胺基含量为 9.5%。

竹炭的预处理<sup>[9]</sup>: 普通机制竹炭由浙江富来森竹炭有限公司提供。经粉碎、过筛, 选出 70~80 目、平均粒径为 0.22~0.18 mm 的竹炭。用 6 mol/L 的 NaOH+微波加热的方法进行预处理, 以增大竹炭的比表面积。处理后其比表面积为  $1018\text{ m}^2/\text{g}$ 。

竹炭/壳聚糖复合吸附剂按文献[8]的方法制备。

### 1.2 吸附平衡试验

准确称取一定量的复合吸附剂于碘量瓶中, 依次加一定量的银标准溶液和水, 控制溶液的总容积在 75.0 mL, 置于恒温振荡器中振荡(振速 70 次/min)至平衡。取样, 用火焰原子吸收法测定水相中银的平衡浓度  $c_e$  (mg/mL), 按下式计算比吸附量  $Q$  (mg/g) 及吸附率  $E\%$ 。

$$Q = (c_0 - c_e)V/m \quad (1)$$

$$E\% = (c_0 - c_e)/c_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中  $c_0$  为银(I)初始浓度, mg/mL;  $c_e$  为银(I)平衡浓度, mg/mL;  $V$  为银(I)溶液体积, mL;  $m$  为复合吸附剂质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合吸附剂吸附银(I)的表观速率常数及活化能的测定

实验条件为: 100.0 mg 的复合吸附剂, 银(I)的

初始浓度  $c_0=200\text{ mg/L}$ , 溶液总体积为 75.0 mL,  $T=298\text{ K}$ 。在等温振荡吸附过程中, 每隔一定的时间取样, 分析溶液中  $\text{Ag}^+$  的浓度, 直至达到吸附平衡。将所测的系列数据经体积校正换算成不同吸附时间和平衡时每克吸附剂对银(I)的吸附量  $Q_t$  和  $Q_\infty$  (mg/g), 其结果见图 1。

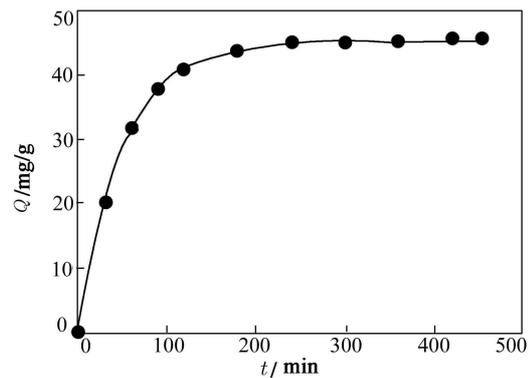


图 1 吸附平衡时间的测定

Fig.1 The mensuration of adsorption equilibrium time

图 1 结果表明, 吸附量随时间的变化呈先快后缓的规律, 在 180 min 后, 吸附量基本保持不变, 即达到吸附平衡。因此, 吸附平衡时间约为 3 h 左右, 平衡吸附量为 45.7 mg/g。将上述动力学数据用一级动力学方程拟合处理。方程为:

$$-\ln(1-F) = k t \quad (3)$$

式中  $F=Q_t/Q_\infty$ , 分别为吸附时间  $t$  和平衡时的吸附量,  $k$  为表观速率常数。拟合结果见图 2。直线拟合的相关系数为 0.9995,  $k$  为  $2.95 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ 。

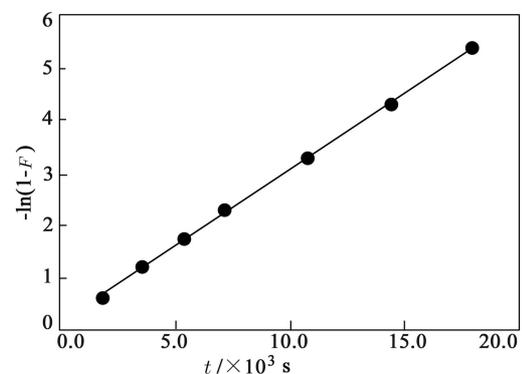


图 2 表观速率常数的测定

Fig.2 Determination of sorption rate constant

拟合结果表明: 以  $-\ln(1-F)$  对时间  $t$  作图得良好

的线性关系，因此吸附动力学可用准一级动力学描述<sup>[10]</sup>。根据 Boyd 液膜扩散方程可知，若  $-\ln(1-F)-t$  成良好的线性关系，说明液膜扩散为吸附的主控步骤<sup>[11]</sup>。

用相同的实验方法测定了不同温度下的表观速率常数，并将测定结果用 Arrhenius 经验式进行线性关系拟合。测得不同温度下表观速率常数分别为：288 K,  $1.96 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ；298 K,  $2.95 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ；308 K,  $4.38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ；318 K,  $6.17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。线性拟合结果见图 3，表观活化能  $E_a=29.2 \text{ kJ/mol}$ 。较低的活化能表明吸附反应容易进行。

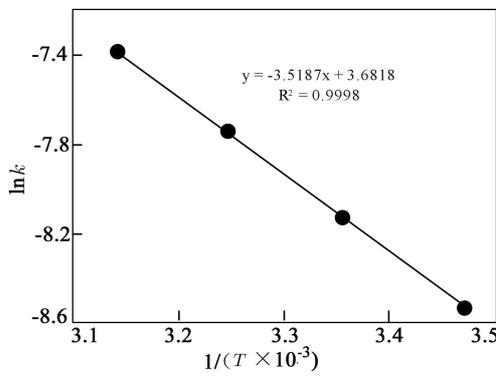


图 3 表观活化能的测定

Fig.3 Determination of activation energy

2.2 等温吸附及热力学参数的测定

等温吸附的实验条件为：银(I)的初始浓度  $c_0=200 \text{ mg/L}$ ，溶液总体积为  $75.0 \text{ mL}$ ， $T=298 \text{ K}$ 。分别准确称取  $50.0$ 、 $100.0$ 、 $150.0$ 、 $200.0$  和  $500.0 \text{ mg}$  的复合吸附剂进行振荡吸附，3 h 后取样分别测定溶液中残留  $\text{Ag}^+$  的浓度，计算吸附量。298 K 时的等温吸附实验数据见表 1。

表 1 298 K 等温吸附实验结果

Tab.1 Results of isothermal adsorption at 298 K

W/g	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.50
$Q_e$ /(mg/g)	51.2	45.7	40.6	36.4	32.9	21.7
$c_e$ /(mg/L)	165.867	139.067	118.800	102.933	90.333	55.333
$c_e/Q_e$	3.240	3.043	2.926	2.828	2.746	2.550
E/%	17.1	30.5	40.6	48.5	54.8	72.3

实验结果表明：一定浓度，一定量的  $\text{Ag(I)}$  溶液中，增加吸附剂用量，可提高总的吸附率。作为  $\text{Ag(I)}$  的回收处理，可提高  $\text{Ag(I)}$  的回收率。

应用 Langmuir 等温方程对实验数据进行线性关系拟合，方程为：

$$c_e/Q_e = 1/K_L Q_\infty + c_e/Q_\infty \quad (4)$$

式中，吸附系数  $K_L$  即为吸附平衡常数； $Q_\infty$  为饱和吸附量。Langmuir 等温吸附线性关系拟合结果见图 4。

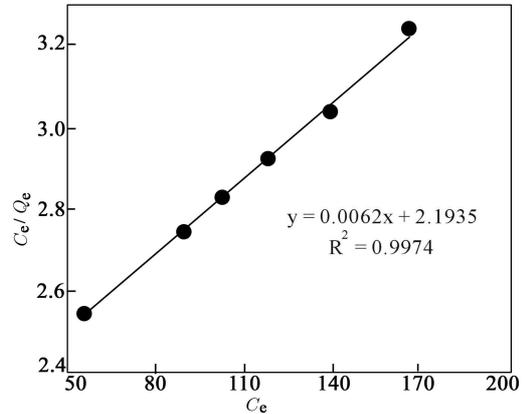


图 4 Langmuir 等温吸附曲线

Fig.4 Langmuir isotherm curve

298 K 时 Langmuir 等温吸附方程为：

$$c_e/Q_e = 0.0062 c_e + 2.1935 \quad (5)$$

计算得  $Q_\infty=161.3 \text{ mg/g}$ ； $K_L=0.00283 \text{ L/mg}$  或  $K_L=304.9 \text{ L/mol}$ 。

其它吸附条件与上相同，测定不同温度(298、308、318、328 K)下的吸附平衡常数  $K_L$ ，并根据文献[10] $K_L$  与温度和吸附等量焓变的关系：

$$\ln K_L = \ln K_0 - \Delta H/RT \quad (6)$$

以  $\ln K_L$  对  $1/T$  作图应呈良好的线性关系，根据该直线斜率可求得等量焓变  $\Delta H$ ；吸附自由能由吉布斯方程  $\Delta G = -RT \ln K_L$  计算；熵变根据  $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$  计算。不同温度下的平衡常数及实验数据处理结果见表 2。

表 2 不同温度下的平衡常数及热力学参数

Tab.2 The equilibrium constant and thermodynamic parameters at different temperatures

T/K	298	308	318	328
$K_L$ /(L/mol)	304.9	556.8	925.7	1367.6
$\ln K_L$ 对 $1/T$ 关系式	$\ln K_L = 22.24 - 4908.0/T$ ( $R^2 = 0.9957$ )			
$\Delta H$ /(kJ/mol)	40.8			
$\Delta G$ /(kJ/mol)	-14.2	-16.2	-18.1	-19.7
$\Delta S$ /(JK.mol)	184.5	185.0	185.1	184.4

实验结果表明, 在实验温度范围内, 均符合 Langmuir 等温吸附方程, 且  $\ln K_L$  对  $1/T$  呈良好的线性关系; 吸附的等量焓变  $\Delta H=40.8$  kJ/mol, 表明吸附过程是吸热过程, 较大的吸附等量焓变意味着吸附以化学吸附为主, 也即银(I)与壳聚糖中的基团有成键作用;  $\Delta G$  为负值表明吸附过程是自发过程。

### 2.3 银(I)溶液中银的回收试验

根据 2.2 节实验所得 298 K 时的 Langmuir 等温吸附方程式(5):  $c_e/Q_e=0.0062c_e+2.1935$ , 将式(1)  $Q_e=(c_0-c_e)V/m$  代入式(5)可得:

$$c_e m / [(c_0 - c_e) V] = 0.0062 c_e + 2.1935 \quad (7)$$

将此方程应用于银(I)溶液中银的回收, 假定银(I)溶液的初始浓度为  $c_0$  (mg/L), 体积为  $V$  (L), 我们所期望的复合吸附剂对银(I)的回收率为  $E\%$ , 则:

$$c_e = (1 - E\%) c_0 \quad (8)$$

根据式(7)、(8)可计算出回收实验所需投入的吸附剂量  $m$  (g)。根据自配含银(I)溶液的  $c_0$  和  $V$ , 按计算的复合吸附剂投料量在 298 K 下进行吸附回收试验, 所得结果见表 3。

表 3 银(I)的吸附回收效果

Tab.3 Adsorption recovery effect for silver(I)-containing solution

$c_0$ /(mg/L)	$V/L$	$m$ (计算)/g	$m$ (实验) /g	$Q_e$ (实验) /(mg/g)	$E$ (期望) /%	$E$ (实验) /%
100	0.15	1.058	1.100	10.5	75.0	77.2
100	0.15	3.045	3.050	4.5	90.0	91.8
200	0.15	3.127	3.200	8.7	90.0	92.4

由表 3 可知, 利用吸附等温式、含银(I)溶液的  $c_0$  和  $V$  及期望的回收率, 可估算吸附剂的投放量, 并能达到期望的回收率; 当含银(I)的浓度和量一定时, 提高复合吸附剂的投料量, 可有效的提高银(I)的回收率; 当含银(I)的初始浓度增大时, 单位质量吸附剂的吸附量会有显著的提高。

## 3 结论

(1) 竹炭/壳聚糖复合吸附剂对银(I)的吸附动力学研究表明: 吸附符合准一级动力学方程, 其方程为:  $-\ln(1-F)=kt$ , 298 K 时, 表观速率常数  $k$  为  $2.95 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , 达到吸附平衡所需的时间为 3 h; 且表观吸附速率常数与温度的关系可用 Arrhenius 经验式进行线性拟合, 测得其吸附表观活化能  $E_a=29.2$

kJ/mol, 较低的活化能表明吸附反应容易进行。

(2) 竹炭/壳聚糖复合吸附剂对银(I)的吸附热力学研究表明: 在实验温度范围内, 吸附均符合 Langmuir 等温吸附方程。298 K 时, 方程为:

$$c_e / Q_e = 0.0062 c_e + 2.1935$$

计算得  $Q_m=161.3$  mg/g,  $K_L=0.00283$  L/mg 或  $K_L=304.9$  L/mol。且  $\ln K_L$  对  $1/T$  呈良好的线性关系; 吸附的等量焓变  $\Delta H=40.8$  kJ/mol, 表明吸附过程是吸热过程, 较大的吸附等量焓变意味着吸附以化学吸附为主, 也即银(I)与壳聚糖中的基团有成键作用;  $\Delta G$  为负值, 表明吸附过程是自发过程。

(3) 可将实验所得的 Langmuir 吸附等温式应用于银(I)吸附回收。根据吸附等温式、含银(I)溶液的  $c_0$  和  $V$  及期望的回收率, 估算吸附回收时所需投入的吸附剂量。吸附回收实验表明: 实验所得的回收率与期望的回收率基本一致。

### 参考文献:

- [1] 张启伟, 王桂仙. 竹炭对溶液中汞(II)离子的吸附行为研究[J]. 林业科学, 2006, 42(9): 102-105.  
Zhang Q, Wang G. Adsorption behavior of the bamboo-charcoal for mercury(II) in aqueous solution[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2006, 42(9): 102-105.
- [2] 张启伟, 王桂仙. 改性竹炭对银(I)的吸附性能与机理[J]. 贵金属, 2009, 30(5): 22-25.  
Zhang Q, Wang G. Adsorption behavior and mechanism of the modified bamboo-charcoal for Ag(I)[J]. Precious Metals, 2009, 30(5): 22-25.
- [3] 王桂仙, 张启伟, 张晓燕. 改性竹炭对钯(II)的吸附性能研究[J]. 贵金属, 2011, 32(8): 42-45.  
Wang G, Zhang Q, Zhang X. Adsorption behavior and mechanism of the modified bamboo-charcoal for Pd(II) [J]. Precious Metals, 2011, 32(8): 42-45.
- [4] 陈文渊. 竹炭吸附水中有机物的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2004: 1-8.  
Chen W. Research on the bamboo charcoal adsorbs the organic pollutants in the water[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University. 2004: 1-8.
- [5] 王桂仙, 张启伟. 竹炭对苯胺的吸附特性[J]. 林业科学, 2008, 44(3): 135-139.  
Wang G, Wang M, Zhang Q. Adsorption property of aniline on bamboo-charcoal[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2008, 44(3): 135-139.

- [6] 张启伟, 王桂仙. 化学表面处理竹炭对水中 Au(III)的吸附性能研究[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 40-43.  
Zhang Q, Wang G. Studies on the adsorption performance of bamboo-charcoal after chemical surface treatment for Au(III) in aqueous solution[J]. Precious Metals, 2013, 34(2): 40-43.
- [7] 王云燕, 陈清松, 赖寿莲, 等. 竹炭-壳聚糖复合吸附剂的制备及其性能[J]. 福建林学院学报, 2006, 26(4): 363-367.  
Wang Y, Chen Q, Lai S, Preparation and properties of bamboo charcoal-chitosan compound sorbent[J]. Journal of Fujian College of Forestry, 2006, 26(4): 363-367.
- [8] 张文标, 李文珠, 金首文, 等. 竹炭负载壳聚糖对  $Zn^{2+}$  吸附动力学及其机制分析[J]. 浙江林学院学报, 2010, 27(5): 641-645.  
Zhang W, Li W, Jin S, et al. Adsorption kinetics with  $Zn^{2+}$  on bamboo charcoal loaded with chitosan[J]. Journal of Zhejiang Forestry College, 2010, 27(5): 641-645.
- [9] 张启伟, 王桂仙. 竹炭的微波处理方法与效果的研究[J]. 林产化学与工业, 2005, 25(4): 94-96.  
Zhang Q, Wang G. Research on method and effect of microwave treatment on bamboo-charcoal[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2005, 25(4): 94-96.
- [10] 魏瑞霞, 陈金龙, 陈连龙, 等. 2-噻吩乙酸在3种树脂上的吸附行为研究[J]. 高分子学报, 2004, 8(4): 471-477.  
Wei R, Chen J, Chen L, et al. Study of adsorption of 2-thiopheneacetic acid on three adsorbent resins[J]. Acta Polymerica Sinica, 2004, 8(4): 471-477.
- [11] 熊春华, 吴香梅. 大孔膦酸树脂对镉(II)的吸附性能及其机理[J]. 环境科学学报, 2000, 20(5): 627-630.  
Xiong C, Wu X. Studies on the sorption behavior and mechanism of macroporous phosphoric acid resin for cadmium(II)[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2000, 20(5): 627-630.

\*\*\*\*\*

## 《贵金属》网站声明

近期, 一家网址为“<http://www.gjgjb.com>”的网站盗用《贵金属》期刊的名义, 发布《贵金属》期刊论文, 并以邮箱“[gjsbjb@163.com](mailto:gjsbjb@163.com)”和QQ“1780673441”同作者联系, 索要审稿费, 或推荐作者改投他刊。《贵金属》编辑部已向相关部门举报此事, 并保留采取进一步法律措施的权利。

特提醒广大作者和读者, 避免被欺骗。如有稿件误投至该网站, 请与贵金属编辑部取得联系, 及时处理。

本刊受理稿件时不收取审稿费, 只有论文录用后才收取版面费。  
特此声明!

《贵金属》期刊的联系方式为:

<http://www.j-preciousmetals.com>或<http://journal.ipm.com.cn>

联系邮箱: [bjba@ipm.com.cn](mailto:bjba@ipm.com.cn)或[gjsz@chinajournal.net.cn](mailto:gjsz@chinajournal.net.cn)

联系电话/传真: 0871-68328632

《贵金属》编辑部  
2015年2月