



# 磁性壳聚糖微球对酸性嫩黄 G 吸附行为的研究

朱明新, 张进雨, 陈贝贝, 刘家扬, 潘顺龙, 周 华

(南京工业大学环境科学与工程学院, 江苏南京 211816)

**[摘要]** 随着我国工业化进程的快速推进, 大量印染废水随之产生。印染废水具有色度高、有机物含量高、难降解等特点, 且存在致畸、致癌等健康风险, 对环境和人类健康造成极大危害。本研究采用反相乳液法制备了磁性壳聚糖微球(MCPs), 并系统研究了其对酸性嫩黄 G 染料的吸附行为。结果表明, MCPs 对酸性嫩黄 G 的平衡吸附量( $q_e$ )随染料初始浓度的增大而增大, 随 pH 的减小而增大。在 MCPs 添加量为 0.05 g、染料初始质量浓度为 1 000 mg/L、溶液体积为 50 mL、pH 为 3.5、吸附时间为 24 h 的条件下, MCPs 对酸性嫩黄 G 的吸附量达到 272.86 mg/g。在时间尺度上, 前 200 min 内 MCPs 对酸性嫩黄 G 的吸附量随时间延长迅速增加, 200~480 min 时吸附速率逐渐降低, 480 min 后吸附基本达到平衡。吸附动力学表明, MCPs 对酸性嫩黄 G 的吸附过程符合准二级动力学模型, 属于化学吸附。Langmuir 模型相关系数高达 0.924 9, 表明 MCPs 吸附酸性嫩黄 G 的过程为单分子层吸附。本研究可为 MCPs 在印染废水处理领域的基础及应用研究提供一定思路。

**[关键词]** 壳聚糖; 磁性微球; 染料; 吸附; 吸附模型

**[中图分类号]** X703; TQ424

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1005-829X(2023)02-0061-07

## Investigation of adsorption behavior of magnetic chitosan microspheres to acid light yellow G

ZHU Mingxin, ZHANG Jinyu, CHEN Beibei, LIU Jiayang, PAN Shunlong, ZHOU Hua

(School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** With the rapid progress of industrialization of China, a large number of dyeing waste water was produced. The dyeing waste water was endowed the characteristics of high chroma, high organic content and difficult to degradation. At the same time, there were series of health risks such as teratogenicity and carcinogenicity of dyeing waste water, resulting in great harm to environment and human health. This work aimed to fabricate magnetic chitosan microspheres(MCPs) by reversed emulsion method, and systematically investigated adsorption behaviors of MCPs to acid light yellow G. The results showed that the equilibrium adsorption capacity( $q_e$ ) increased with the increase of initial dye concentration and decrease of pH for the dye solution. When the preparation conditions were as follows: MCPs addition 0.05 g, initial dye concentration 1 000 mg/L, volume of the dye solution 50 mL, pH 3.5 and adsorption time 24 h, MCPs exhibited adsorption capacity of 272.86 mg/g. On time scales, the adsorption capacity of MCPs for acid yellow G increased with time in 200 min, while the adsorption rate gradually decreased from 200 min to 480 min, and the adsorption process almost reached equilibrium state after 480 min. The investigation of adsorption kinetics confirmed that the adsorption process conformed to quasi second-order kinetic model, which belonged to chemical adsorption. The investigation of adsorption isotherm model implied that the correlation coefficient of the adsorption process to Langmuir model was high to 0.924 9, suggesting a mono-layer adsorption of this process. This work could provide some ideas for the theoretical and applied researches of MCPs in the field of dyeing water treatment.

**Key words:** chitosan; magnetic microspheres; dye; adsorption; adsorption model

印染废水属于高污染废水, 具有色度高、有机成分复杂等特点, 是较难处理的工业废水之一<sup>[1-2]</sup>。目前, 全球每年生产各类染料共计上万 t, 被广泛应用于纺织、印刷、皮革等行业, 其中约 10% 会由于未被有效固定

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(52000102); 江苏省自然科学基金项目(BK20190689)

而流失,并大部分以印染废水的形式进入环境<sup>[3-4]</sup>。通常情况下,为了满足消费端需求,市场上常用的阳离子染料和阴离子染料具有很强的抗生物降解性;同时,由于分子结构中含有苯、偶氮基团,大多数合成染料对人体具有致畸、致癌等负面作用<sup>[5-6]</sup>。随着人们对环境问题和健康问题的日益关注,如何高效处置印染废水成为业界亟待解决的重要课题。目前,印染废水的主要处置技术有吸附法、絮凝法、光催化降解法和膜过滤法等<sup>[7-8]</sup>。其中,吸附法因具有操作简单、成本低廉、效率高等特点而备受业界关注<sup>[9]</sup>。

壳聚糖是地球上产量仅次于纤维素的生物质聚合物,广泛存在于虾、蟹等甲壳类动物。壳聚糖具有优异的生物相容性、可降解性,特有的氨基也赋予其优异的络合性能,因而在废水处理领域具有广阔的应用前景。靳君等<sup>[10]</sup>采用碱液沉积交联法制备了多壁碳纳米管/壳聚糖复合材料(MWCNTs/CS),并系统研究了其对二甲酚橙和茜素红染料的吸附行为,结果表明,当MWCNTs与CS质量比为1:4、交联剂戊二醛投加量为2.5 mL、交联温度为50℃、交联时间为5 h时,MWCNTs/CS对茜素红的最大吸附量可达291.44 mg/g,对二甲酚橙的最大吸附量可达263.59 mg/g。凌云霞等<sup>[11]</sup>以戊二醛为交联剂,将超支化聚酰胺与壳聚糖交联,制备了超支化聚酰胺接枝壳聚糖吸附剂,并研究了其对孔雀石绿、日落黄和Cu<sup>2+</sup>的吸附行为,该吸附剂对三者的最大吸附容量分别是515.30、201.79、80.00 mg/g,且吸附行为基本符合Langmuir方程。张伟等<sup>[12]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了壳聚糖-钕钛磁铁矿复合材料(CS-VTM),并系统研究了其对酸性橙废水的吸附行为,当酸性橙质量浓度为100 mg/L时,CS-VTM对酸性橙的吸附容量达到246.8 mg/g,且其吸附行为符合准二级动力学模型。

但是,目前制备的壳聚糖吸附材料多为膜材或片材,对于微米尺度壳聚糖吸附剂的研究较少。基于此,本研究以戊二醛为交联剂,采用反相乳液法制备了磁性壳聚糖微球(MCPs),并系统研究了其对酸性嫩黄G染料的吸附行为,以期对微米尺度壳聚糖吸附剂的研究开发提供一定思路。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:壳聚糖(CS,脱乙酰度>95%)、无水氯化铁

(FeCl<sub>3</sub>)、四水氯化亚铁(FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)、氢氧化钠、司班80、环己烷、冰醋酸、戊二醛、无水乙醇、酸性嫩黄G,均为分析纯。

仪器:DGG-9240A型电热恒温鼓风干燥箱,苏州江东精密仪器有限公司;L5型紫外可见分光光度计,上海仪电分析仪器有限公司;PHS-2F型pH计,上海仪电科学仪器股份有限公司;Lake Shore 7404型振动样品磁强计,美国Lake Shore公司;D8 ADVANCE型X射线衍射光谱仪,德国布鲁克公司。

### 1.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子的制备

采用共沉淀法制备Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子。首先将3.36 g FeCl<sub>3</sub>和2.06 g FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O溶解于50 mL无氧水中,搅拌20 min至均匀状态;将获得的混合溶液以1滴/s的速度滴加进80℃的2 mol/L NaOH溶液中(200 mL),滴加完毕后,混合溶液继续在80℃条件下搅拌1 h;所得悬浮液用磁铁分离,得到黑色粉末,用无氧水洗涤5遍,再在40℃条件下干燥8 h,即得到Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子,备用。

### 1.3 MCPs的制备

在室温条件下,将3 g壳聚糖粉末溶解在60 mL质量分数为1%的醋酸中得到黏稠的壳聚糖溶液;将2 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子用5 mL去离子水超声分散30 min,所获悬浮液与壳聚糖溶液混合搅拌12 h至均匀状态,得到壳聚糖/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>混合液;在500 mL三口瓶中加入375 mL环己烷以及2.5 mL司班80,搅拌1 h至均匀状态;将制备的壳聚糖/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>混合液以1滴/s的速度滴加进环己烷中,滴加完毕后继续搅拌12 h至均匀;向体系中加入4 mL戊二醛溶液,升温至50℃,继续搅拌1 h;磁分离获得黑色微球,并用乙醇/水交替洗涤6次,获得产物在60℃条件下干燥6 h,即获得MCPs。

### 1.4 材料表征

采用X射线衍射光谱仪对壳聚糖粉末、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子以及MCPs进行测试,Cu靶,Kα射线(λ=0.154 nm),扫描范围5°~80°,2θ准确度0.02°。

采用振动样品磁强计对Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子以及MCPs进行测试,测试温度25℃,测试范围-20 000~20 000 Oe,频率12 Hz。

### 1.5 吸附实验

酸性嫩黄G溶液在383 nm波长处有良好的吸光特性,选取该波长处吸光度与样品浓度绘制标准曲线,

标准曲线方程为 $Y=0.012\ 88X+0.004\ 33(R^2=0.999\ 68)$ 。酸性嫩黄G溶液的吸光度与其质量浓度在0~50 mg/L范围内具有良好的线性关系。

### 1.5.1 单因素分析

(1)染料溶液初始浓度。分别将50 mL 100~1 000 mg/L酸性嫩黄G溶液加入100 mL锥形瓶中,然后加入0.05 g MCPs,调节pH至3.5,将锥形瓶在30℃振荡24 h后,磁分离吸附剂,测试吸附后酸性嫩黄G溶液浓度并计算平衡吸附量( $q_e$ ),评估染料溶液初始浓度对MCPs平衡吸附量的影响。

(2)染料溶液pH。在100 mL锥形瓶中加入50 mL 1 000 mg/L的酸性嫩黄G溶液,采用0.2 mol/L NaOH、HCl溶液分别调节pH为1~10,然后向锥形瓶中加入0.05 g MCPs,将锥形瓶在预定温度(30℃)下振荡24 h,磁分离吸附剂,测定吸附后酸性嫩黄G溶液浓度并计算平衡吸附量( $q_e$ ),评估染料溶液pH对MCPs平衡吸附量的影响。

### 1.5.2 吸附动力学

在250 mL锥形瓶中加入200 mL 800 mg/L和1 000 mg/L的染料溶液,调节pH至4,然后加入0.2 g MCPs,将锥形瓶在预定温度(30℃)下振荡,分别在10~480 min以及24 h取样,测试酸性嫩黄G溶液浓度并计算MCPs在时间 $t$ 时的吸附量( $q_t$ )。

### 1.5.3 吸附等温线

在200 mL锥形瓶中加入50 mL 100~1 000 mg/L的染料溶液,调节pH至4,然后加入0.05 g MCPs,将锥形瓶在30℃下振荡24 h后取样,获得染料溶液在平衡质量浓度( $C_e$ )下的平衡吸附量( $q_e$ ),采用Langmuir、Freundlich和Temkin等温吸附模型对实验数据进行拟合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MCPs的表征

图1是MCPs的SEM照片。

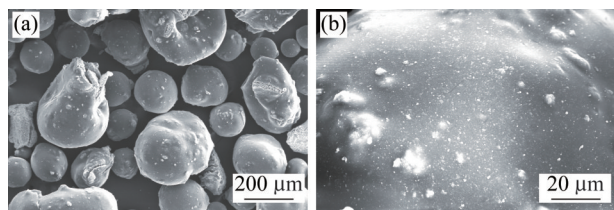


图1 MCPs的SEM照片

Fig. 1 SEM images of MCPs

由图1(a)可见,MCPs粒径在100~400 μm,呈球形或椭球形;微球颗粒表面光滑,且均匀分布有细小颗粒状物质[图1(b)],表明Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子均匀分散在壳聚糖基体中。

图2是壳聚糖、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子以及MCPs的XRD谱图。

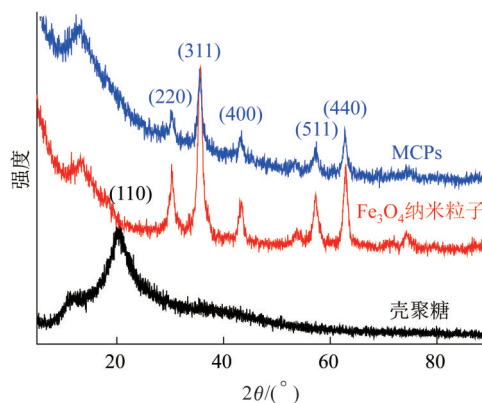


图2 壳聚糖、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子以及MCPs的X射线衍射光谱

Fig. 2 XRD patterns of chitosan, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-particles and MCPs

由图2可见,壳聚糖粉末在20.6°处出现一个较宽的衍射峰,对应壳聚糖的(110)晶面,与文献[13]一致。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子在30.3°、35.5°、43.4°、57.4°、62.7°处出现尖锐的衍射峰,分别对应Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的(220)、(311)、(400)、(511)、(440)晶面<sup>[14]</sup>。MCPs在30.3°、35.5°、43.4°、57.4°、62.7°处均出现Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的特征衍射峰,强度有所下降,表明MCPs微球中Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>物相未发生改变。值得注意的是,MCPs在20.6°处壳聚糖的衍射峰消失,这是由于溶解以及后期戊二醛交联过程已使得壳聚糖转化为无定型态<sup>[15]</sup>。

图3为壳聚糖、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子以及MCPs的红外光谱。

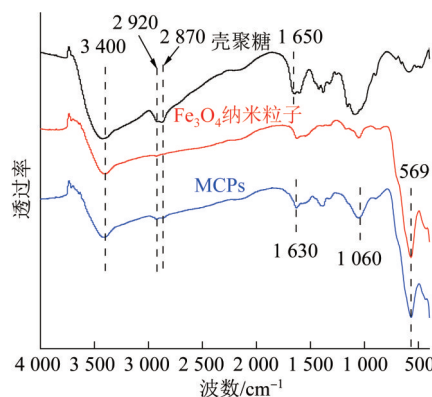


图3 壳聚糖、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子以及MCPs的红外光谱

Fig. 3 FT-IR spectras of chitosan, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-particles and MCPs



图3中,对于壳聚糖,3 200~3 600  $\text{cm}^{-1}$ 处的宽峰对应N—H以及O—H的伸缩振动,2 920  $\text{cm}^{-1}$ 和2 870  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应壳聚糖分子链上C—H的对称及非对称伸缩振动,1 650  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰对应壳聚糖分子链上—NHCO—结构中C=O的伸缩振动,1 060  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰对应糖苷键中C—O的伸缩振动<sup>[16]</sup>。对于MCPs,其在1 630  $\text{cm}^{-1}$ 处产生新吸收峰,该峰对应壳聚糖氨基与戊二醛反应形成席夫碱C=N结构的伸缩振动<sup>[17]</sup>。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子以及MCPs在569  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应Fe—O的伸缩振动<sup>[18]</sup>。

图4为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和MCPs的磁滞回归曲线。

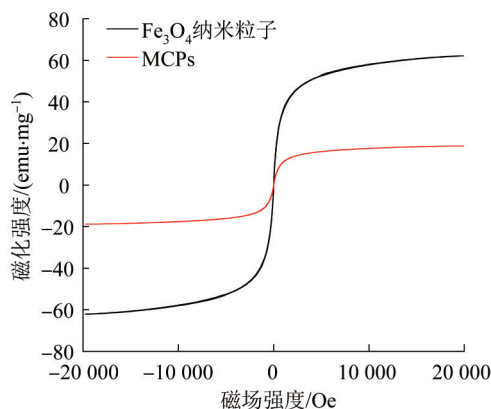


图4  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和MCPs的磁滞回归曲线

Fig. 4 Magnetic hysteresis curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and MCPs

由图4可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的饱和磁化强度为62.1 emu/g, MCPs的饱和磁化强度为18.8 emu/g,表明制备的MCPs具有良好磁性。

## 2.2 染料溶液初始浓度对吸附行为的影响

图5是MCPs对酸性嫩黄G平衡吸附量随染料溶液初始浓度变化的情况。

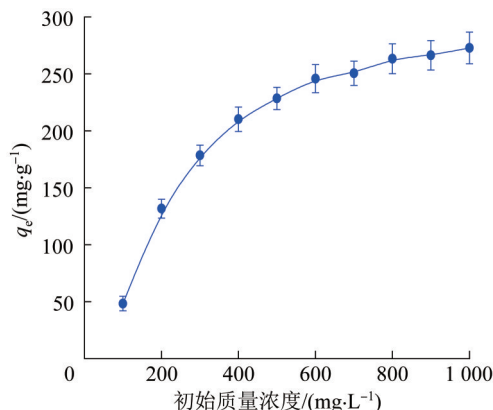


图5 染料初始浓度对MCPs吸附酸性嫩黄G性能的影响

Fig. 5 Effect of initial dye concentration on the adsorption properties of MCPs to acid light yellow G

由图5可见,当酸性嫩黄G溶液初始质量浓度为100 mg/L时,吸附24 h后,MCPs对其平衡吸附量为48.37 mg/g;随着酸性嫩黄G初始质量浓度的增加,MCPs对其平衡吸附量也逐渐增加;当酸性嫩黄G初始质量浓度为1 000 mg/L时,MCPs对染料的平衡吸附量为272.86 mg/g。这主要是由于随着染料浓度增大,染料分子与壳聚糖上氨基相互作用的几率增加。以上数据表明,MCPs对酸性嫩黄G具有良好的吸附效果。

## 2.3 染料溶液pH对吸附行为的影响

在MCPs吸附染料分子的过程中,溶液pH直接影响吸附材料的表面电荷分布、官能团解离以及染料分子结构,从而对整个吸附过程产生重要影响<sup>[19]</sup>。图6为不同pH下的磁性壳聚糖对1 000 mg/L酸性嫩黄G的平衡吸附量。

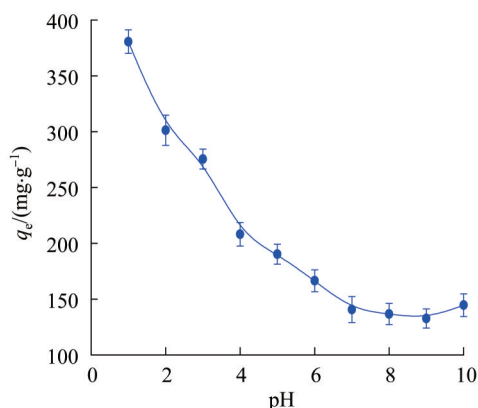


图6 pH对MCPs吸附酸性嫩黄G性能的影响

Fig. 6 Effect of pH on the adsorption properties of MCPs to acid light yellow G

由图6可见,当pH为1时,MCPs对酸性嫩黄G具有最大的平衡吸附量380.75 mg/g,这主要是由于酸性嫩黄G在溶液中解离带负电荷,酸性条件可促进壳聚糖分子上氨基和羟基的质子化,增强MCPs上活性位点与酸性嫩黄G的静电作用<sup>[20]</sup>。随着pH增加,MCPs对染料的平衡吸附量逐渐降低,当pH=7时,平衡吸附量为140.67 mg/g;此后,pH继续增加,MCPs对染料的平衡吸附量基本不变。

## 2.4 吸附动力学

在30  $^{\circ}\text{C}$ 下进一步研究MCPs对800 mg/L和1 000 mg/L酸性嫩黄G在时间尺度上的吸附情况,结果见图7。

如图7所示,在吸附前200 min,MCPs对酸性嫩

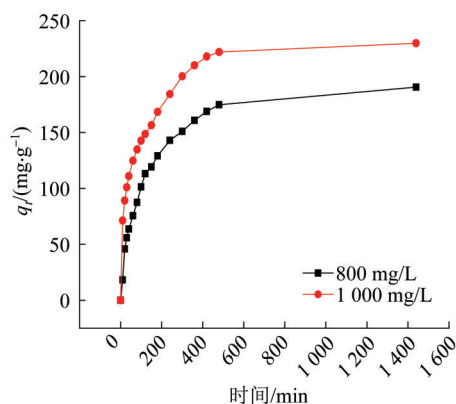


图7 时间对MCPs吸附酸性嫩黄G行为的影响

Fig. 7 Effect of time on the adsorption behaviors of MCPs to acid light yellow G

黄G的吸附速率很快,这是由于此时壳聚糖分子链上有大量活性位点未被占据;随着反应时间延长,活

性位点数量逐渐减少,吸附速率有所下降;在吸附480 min后,MCPs对酸性嫩黄G的吸附基本达到平衡。

采用准一级动力学模型[式(1)]和准二级动力学模型[式(2)]对MCPs吸附酸性嫩黄G的过程进行拟合,相关数据列于表1。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

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

式中: $q_t$ ——吸附剂在时间 $t$ (min)时的吸附量,mg/g;

$q_e$ ——吸附剂在平衡时的吸附量,mg/g;

$k_1$ ——准一级吸附动力学模型的速率常数, $\text{min}^{-1}$ ;

$k_2$ ——准二级吸附动力学模型的速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

表1 MCPs对酸性嫩黄G的吸附动力学模型参数

Table 1 Adsorption kinetic model parameters of acid light yellow G by MCPs

酸性嫩黄G质量 浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$q_{\text{max,exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$q_{\text{e1,cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1 \times 10^3/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$q_{\text{e2,cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 \times 10^5/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$
800	190.67	169.24	4.48	0.990 1	204.81	5.05	0.999 4
1 000	229.96	217.14	6.81	0.994 1	242.13	6.40	0.998 4

由表1可知,准二级动力学拟合系数 $R^2$ 高于准一级动力学,且理论平衡吸附量( $q_{\text{e,cal}}$ )与实测值更接近。由此可知,MCPs对酸性嫩黄G的吸附过程为化学吸附,且吸附速率受酸性嫩黄G初始浓度及吸附剂的共同影响<sup>[21]</sup>。

## 2.5 等温吸附线

MCPs对酸性嫩黄G的等温吸附线如图8所示。分别采用Langmuir[式(3)]、Freundlich[式(4)]和Temkin[式(5)]等温吸附模型对实验数据进行拟合,相关数据列于表2。

$$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$q_e = B \ln K_T + B \ln c_e \quad (5)$$

式中: $b$ ——与吸附能有关的Langmuir常数, $\text{L}/\text{mg}$ ;

$q_e$ ——平衡吸附容量,mg/g;

$q_m$ ——最大吸附容量,mg/g;

$c_e$ ——染料溶液平衡质量浓度,mg/L;

$n$ ——与吸附能力有关的常数, $>1$ 说明吸附过程为优惠吸附;

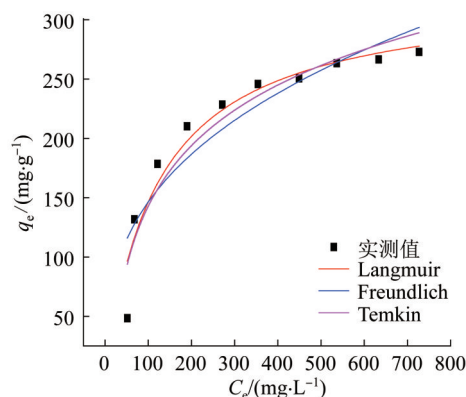


图8 MCPs对酸性嫩黄G的等温吸附模型对比

Fig. 8 Isotherms adsorption models comparison of MCPs to acid light yellow G

$K_F$ ——Freundlich 常数,代表吸附能力, $(\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n})/\text{g}$ ;

$B$ ——与吸附热有关的常数, $\text{L}/\text{g}$ ;

$K_T$ ——吸附键能常数,mg/L。

由表2可知,Langmuir、Freundlich和Temkin等温吸附模型的拟合系数 $R^2$ 分别为0.924 9、0.827 0和0.916 0,Langmuir模型的拟合度最高,MCPs对酸性嫩黄G的吸附为单分子层吸附<sup>[22]</sup>;通过Langmuir模

表2 MCPs吸附酸性嫩黄G的等温模型参数

Table 2 Isotherm model parameters of acid light yellow G adsorbed by MCPs

Langmuir模型			Freundlich模型			Temkin模型		
$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$q_{m, \text{cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$K_F/(\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	$n$	$R^2$	$B/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_T/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$R^2$
0.008 23	324.46	0.924 9	29.066	2.848 9	0.827 0	73.77	0.069 0	0.916 0

型拟合得到的MCPs对酸性嫩黄G的最大饱和吸附量为324.46 mg/g。Freundlich模型的 $n$ 为2.848 9,表明该吸附过程为优惠吸附<sup>[23]</sup>。

在此基础上,将MCPs吸附酸性嫩黄G的效果与

此前相关工作进行对比,相关数据列于表3。由表3可以发现,本研究制备的MCPs对酸性嫩黄G具有优异的吸附效果,表明其在印染废水处置领域具有广阔的应用前景。

表3 不同吸附剂对酸性嫩黄G的吸附性能对比

Table 3 Adsorption properties comparison of different adsorbents to acid light yellow G

吸附剂	制备策略	吸附效果	参考文献
十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA)改性粉煤灰(FA)	取0.002 mol HDTMA与50 g FA及100 mL蒸馏水混合,搅拌2 h后抽滤、烘干、磨碎	酸性嫩黄G初始质量浓度为50 mg/L、体积为100 mL,加入700 mg HDTMA改性FA后,60 min达到吸附平衡,平衡吸附量为7 mg/g	[24]
花生壳基活性炭	花生壳粉碎筛分成0.25 mm颗粒,用60%(质量分数)ZnCl <sub>2</sub> 浸泡16 h,氮气吹扫下以5 °C/min升温至650 °C,保温90 min,产物在盐酸中浸泡除去有机质,洗涤多次,105 °C干燥至恒重	对初始质量浓度为10~120 mg/L的酸性嫩黄G溶液,平衡吸附量为10~80 mg/g	[25]
交联两性淀粉	首先采用一定量(3-氯-2-羟丙基)三甲基氯化铵对淀粉进行醚化,产物经盐酸-乙醇混合溶液洗涤中和后干燥,用氯乙酸进行羧甲基化,再经盐酸-乙醇混合溶液中和,获得最终产物	对于50 mL初始质量浓度为140 mg/L的酸性嫩黄G溶液,在交联两性淀粉投加量为40 mg时,平衡吸附量为140.9 mg/g	[26]
MCPs	采用共沉淀法制备Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 纳米粒子,再采用反相乳液法,以戊二醛为交联剂制备MCPs	当酸性嫩黄G初始质量浓度为1 000 mg/L、体积为50 mL、pH=3.5、MCPs投加量为0.05 g时,MCPs对染料的平衡吸附量为272.86 mg/g	本研究

### 3 结论

(1)以戊二醛为交联剂,采用反相乳液法制备了MCPs。MCPs对酸性嫩黄G具有良好的吸附效果,平衡吸附量随染料初始浓度的增加而增加,随pH的降低而增加,MCPs在酸性环境下对酸性嫩黄G具有更优异的吸附效果。

(2)在MCPs添加量为0.05 g、染料初始质量浓度为1 000 mg/L、体积为50 mL、pH为3.5、吸附时间为24 h条件下,MCPs对酸性嫩黄G的吸附量达到272.86 mg/L。从吸附过程可见,前200 min内MCPs对酸性嫩黄G的吸附量迅速增加,200~480 min吸附速率逐渐减缓,480 min后吸附基本达到饱和,表明MCPs能够在较短时间达到吸附平衡。

(3)MCPs对酸性嫩黄G的吸附符合准二级动力学模型,以化学吸附为主;MCPs对酸性嫩黄G的等温吸附实验中,Langmuir模型的相关系数最高(0.924 9),表明MCPs对酸性嫩黄G的吸附为单分子层吸附。

(4)MCPs具有制备简单、吸附性能优异等特点,在染料废水处置领域具有广阔的应用前景。

### 参考文献

- [1] 薛罡. 印染废水治理技术进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(9): 10-17. XUE Gang. Technology progress of dyeing wastewater treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(9): 10-17.
- [2] CAI Zhengqing, SUN Youmin, LIU Wen, et al. An overview of nano-materials applied for removing dyes from wastewater[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(19): 15882-15904.
- [3] AL-QODAH Z, LAFI W K, AL-ANBER Z, et al. Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica[J]. Desalination, 2007, 217(1/2/3): 212-224.
- [4] MANE V S, BABU P V V. Studies on the adsorption of brilliant green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust[J]. Desalination, 2011, 273(2/3): 321-329.
- [5] NATARAJAN S, BAJAJ H C, TAYADE R J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 65: 201-222.
- [6] HAMZAH S, SWAN N B, RAZALI N A, et al. Integration of water treatment sludge and agriculture waste as low-cost adsorbent for remazol red dye removal[J]. Desalination and Water Treatment, 2021, 226: 408-418.
- [7] 顾梦琪, 尹启东, 刘爱科, 等. 水解酸化/AO组合工艺处理印染废水色度去除与脱氮性能[J]. 环境科学, 2018, 39(12): 5550-5557. GU Mengqi, YIN Qidong, LIU Aike, et al. Color and nitrogen re-

- removal from synthetic dye wastewater in an integrated hydrolysis/acidification and anoxic/aerobic process [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(12): 5550–5557.
- [8] 伏明浩, 卢钧, 陈泉源, 等. 磁性氧化石墨电催化活性及净化印染废水效能[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(4): 1672–1680.  
FU Minghao, LU Jun, CHEN Quanyuan, et al. Magnetic graphite oxide as efficient catalyst for electrochemical treatment of printing and dyeing wastewater [J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(4): 1672–1680.
- [9] 魏娜娜, 刘碟, 马政, 等. 纤维素/壳聚糖磁性气凝胶的冻融法制备及其对染料吸附性能[J]. *纺织学报*, 2022, 43(2): 53–60.  
WEI Na'na, LIU Die, MA Zheng, et al. Adsorption performance of cellulose/chitosan magnetic aerogel prepared by freeze-thawing method [J]. *Journal of Textile Research*, 2022, 43(2): 53–60.
- [10] 靳君, 张聪璐. 多壁碳纳米管/壳聚糖复合材料对水中染料的吸附[J]. *工业水处理*, 2022, 42(4): 100–105.  
JIN Jun, ZHANG Conglu. Adsorption of dyes in water by multiwall carbon nanotubes/chitosan composite [J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(4): 100–105.
- [11] 凌云霞飞, 高超, 范经爽, 等. 超支化聚酰胺接枝壳聚糖的制备及其对重金属和染料吸附的光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(11): 3583–3587.  
LING Yunxiafei, GAO Chao, FAN Jingshuang, et al. Synthesis of hyperbranched polyamidoamine (PAMAM) grafted chitosan and its adsorption for heavy metal and dyes studied with spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(11): 3583–3587.
- [12] 张伟, 盛晓宇, 陈泉林, 等. 壳聚糖-钒钛磁铁矿复合物制备及其对酸性橙染料的吸附研究[J]. *水处理技术*, 2022, 48(4): 76–79.  
ZHANG Wei, SHENG Xiaoyu, CHEN Quanlin, et al. Study on preparation of chitosan-vanadium-titanium magnetite complex and its adsorption to acid orange dye [J]. *Technology of Water Treatment*, 2022, 48(4): 76–79.
- [13] JAWORSKA M, SAKURAI K, GAUDON P, et al. Influence of chitosan characteristics on polymer properties. I: Crystallographic properties [J]. *Polymer International*, 2003, 52(2): 198–205.
- [14] ZHENG Chaofan, ZHENG Huaili, WANG Yongjuan, et al. Synthesis of novel modified magnetic chitosan particles and their adsorption performance toward Cr(VI) [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 267: 1–8.
- [15] 王可, 赫放, 孙海静, 等. 交联改性壳聚糖印迹材料对铜离子的吸附性能研究[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(5): 134–138.  
WANG Ke, HE Fang, SUN Haijing, et al. Study on the adsorption property of crossing chitosan imprinted material for copper ion [J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(5): 134–138.
- [16] YUAN Shaojun, ZHANG Ping, YANG Zhenyi, et al. Successive grafting of poly(hydroxyethyl methacrylate) brushes and melamine onto chitosan microspheres for effective Cu(II) uptake [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 109: 287–302.
- [17] SUTIRMAN Z A, SANAGI M M, ABD KARIM K J, et al. Preparation of methacrylamide-functionalized crosslinked chitosan by free radical polymerization for the removal of lead ions [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151: 1091–1099.
- [18] HU Haifeng, YANG Liu, LIN Zhen, et al. Preparation and characterization of novel magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan/Al(OH)<sub>3</sub> beads and its adsorption for fluoride [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 114: 256–262.
- [19] 祖林鹏, 邓斌, 杨成, 等. 笋壳渣对阴阳离子染料的吸附特征及机制研究[J]. *工业水处理*, 2022, 42(7): 109–117.  
ZU Linpeng, DENG Bin, YANG Cheng, et al. Adsorption characteristics and mechanism of anion and cation dyes by bamboo shoot shell residue [J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(7): 109–117.
- [20] 贾海红, 王学松, 韩宝平. 壳聚糖吸附酸性品红的平衡及动力学研究[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(8): 1800–1804.  
JIA Haihong, WANG Xuesong, HAN Baoping. Study on equilibrium and kinetics on adsorption of acid fuchsin onto chitosan [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(8): 1800–1804.
- [21] 苏龙, 张海波, 程红艳, 等. 木耳菌糠生物炭对阳离子染料的吸附性能研究[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(2): 693–703.  
SU Long, ZHANG Haibo, CHENG Hongyan, et al. Study on adsorption properties of biochar derived from spent *Auricularia auricula* substrate for cationic dyes [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(2): 693–703.
- [22] 张志军, 束蒋成, 谢智翔, 等. 高吸附容量膜的制备及对酸性黑10B的去除研究[J]. *工业水处理*, 2022, 42(3): 154–159.  
ZHANG Zhijun, SHU Jiacheng, XIE Zhixiang, et al. Study on preparation of high adsorption capacity membrane and its removal for acid black 10B [J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(3): 154–159.
- [23] 李艳春, 张鹏会, 张强, 等. 4种生物炭对阳离子染料吸附性能[J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(7): 101–110.  
LI Yanchun, ZHANG Penghui, ZHANG Qiang, et al. Adsorption of cationic dye in aqueous solution by four biochars [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 43(7): 101–110.
- [24] 陈广春, 席薇薇, 龚曙新, 等. HDTMA改性粉煤灰吸附酸性嫩黄染料废水[J]. *环境工程学报*, 2008, 2(12): 1663–1666.  
CHEN Guangchun, XI Weiwei, GONG Shuxin, et al. Adsorption of acid light yellow by HDTMA modified fly ash [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2008, 2(12): 1663–1666.
- [25] ZHAI Linzhi, LI Gang. Acid light yellow removal from wastewater using peanut shell-based activated carbon [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 864/865/866/867: 1694–1698.
- [26] WANG Jingli, XU Shimei, WU Ronglan, et al. Adsorption behavior of acid yellow G by highly-crosslinked amphoteric starch [J]. *Journal of Polymer Research*, 2006, 13(2): 91–95.
- [作者简介] 朱明新(1976—), 博士, 副研究员。E-mail: zmx@njtech.edu.cn。
- [收稿日期] 2022-12-13(修改稿)