

http://pmse.scu.edu.cn

# 蜂窝状离子印迹壳聚糖/ZSM-5复合泡沫对U(VI)的吸附特性

刘延璘<sup>1</sup>, 戴一鸣<sup>1</sup>, 周利民<sup>1,2</sup>, 喻海兰<sup>1</sup>, 唐晓欢<sup>1</sup>, 刘峙嵘<sup>1</sup>, 王一平<sup>2</sup>

(1. 东华理工大学 聚合物微纳加工重点实验室, 江西 南昌 330013; 2. 天津大学 化工学院, 天津 300072)

**摘要:** 工业含铀废水排放导致的放射性污染严重危害环境安全和人体健康。文中制备了蜂窝状离子印迹壳聚糖/ZSM-5(ICZ)复合泡沫, 用于选择性吸附U(VI)。结果表明, 不同原料配比制备的ICZ泡沫中, ICZ-2对U(VI)吸附效果最佳, 是由于其兼具发达的蜂窝状结构和丰富的功能基团。与非离子印迹吸附剂比较, 离子印迹吸附剂ICZ-2能选择性识别目标离子, 因此具有更高的吸附容量和选择性。吸附等温线符合Langmuir模型, 表明为均相单分子层吸附, 吸附容量达280.09 mg/g; 吸附动力学符合拟二级模型, 表明化学吸附是控速步骤。ICZ-2对U(VI)的吸附以功能基配位络合为主要机理。ICZ-2吸附容量高、吸附速率快、吸附选择性好, 有望用于含铀废水处理。

**关键词:** 壳聚糖/ZSM-5; 离子印迹泡沫; U(VI)吸附

**中图分类号:**

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7555(2022)09-000

铀矿开采和铀分离纯化过程产生的含铀废水排放造成的放射性污染严重危害环境安全和人体健康。利用吸附技术分离富集铀既可有效回收铀资源, 又可减轻环境污染。ZSM-5沸石具有成本低、耐酸性及稳定性好的优点, 其特有的交叉孔道结构有利于U(VI)嵌入吸附, 但其吸附容量低, 且作为粉体难以从水体中回收。壳聚糖(CS)为良好的多糖类吸附剂, 其分子结构中含有大量的氨基和羟基, 可有效络合金属离子<sup>[1-8]</sup>, 但壳聚糖为非孔型吸附剂, 孔隙率低, 且在水体中易于溶胀, 不利于其实际应用<sup>[1,2]</sup>。

利用壳聚糖与ZSM-5复合, 制成泡沫状复合吸附材料, 可显著改善材料的孔结构, 大幅提高其孔隙率, 增强材料的力学性能, 并且易于成型和分离回收。此外, 利用壳聚糖与ZSM-5复合还可避免吸附剂在水体中过度溶胀, 提高材料的稳定性, 便于其实际应用。壳聚糖基复合泡沫制备通常先将混合液凝胶化, 再将凝胶冷冻干燥或CO<sub>2</sub>超临界干燥, 制成复合泡沫<sup>[1,9]</sup>。壳聚糖/ZSM-5复合泡沫材料中, ZSM-5颗粒对壳聚糖交联网络起支撑作用, 有利于维持其多孔结构, 避免孔结构塌陷, 同时材料中壳聚糖组分可提高材料的亲水性。有关研究表明, 利

用壳聚糖与蒙脱石、膨润土等结合, 制成的吸附剂对Cu(II)和U(VI)等具有良好的吸附性能<sup>[4,5]</sup>。利用离子印迹(IIT)可在材料基体内产生大量与模板离子相匹配的空腔, 因此可选择性识别目标离子<sup>[5]</sup>。有关研究表明, 利用离子印迹可显著提高壳聚糖/PVA交联水凝胶及磁性壳聚糖树脂对U(VI)的吸附选择性<sup>[7,8]</sup>。

本文结合冷冻干燥和IIT技术, 制备出具有良好铀吸附选择性的蜂窝状离子印迹壳聚糖/ZSM-5(ICZ)复合泡沫, 其蜂窝状结构可显著提高材料的孔隙率, 并且有利于吸附基团的充分暴露。考察了ICZ对水体中U(VI)的吸附性能, 系统研究了吸附动力学、等温线、热力学及吸附机理。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

CS: 脱乙酰度92%, 相对分子质量(1~3)×10<sup>5</sup>, J&K百灵威科技有限公司; ZSM-5: 纯度99%, 江苏先丰纳米材料科技有限公司, 先用1.0 mol/L HNO<sub>3</sub>溶液于80 °C回流加热预处理以去除杂质, 再经干燥、筛分后得粒径<140级分; U(VI)储备溶液: 1000 mg/L, 由UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(分析纯, 德国默克公司)溶

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0201

收稿日期: 2022-01-04

基金项目: 江西省自然科学基金重点项目(20212BAB203023)

通讯联系人: 周利民, 主要从事天然高分子材料及核素分离的研究, E-mail: minglzh@sohu.com

于 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 中制得；冰醋酸、环氧氯丙烷 (ECH) 等其它试剂：均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 蜂窝状离子印迹壳聚糖/ZSM-5 (ICZ) 复合泡沫的制备

离子印迹泡沫经吸附-交联-脱附步骤制备<sup>[1, 8, 9]</sup>。将 2.0 g CS 溶于 CH<sub>3</sub>COOH 溶液得均相 CS 溶液(质量分数 2.0%)，加入 4 mL U(VI) 溶液(16 g/L) 搅拌 6 h 至吸附平衡。再按一定配比缓慢加入 ZSM-5 粉末充分搅匀。最后加入 2 mL ECH 于 60 °C 预交联 30 min，此时并未完全交联。上述混合物先在 -20 °C 下冷冻 3 h，再于 1 Pa 下冷冻干燥 36 h (LGJ-10 冷冻干燥机)。在此过程中，复合材料在干燥条件下可进一步交联。交联完成后，用 0.2 mol/L HNO<sub>3</sub> 洗脱除去模板 U(VI)，水洗至中性后真空干燥 12 h 后备用。ICZ 中 CS:ZSM-5 质量比分别为 1:0.5, 1:1 和 1:2，分别标记为 ICZ-1, ICZ-2 和 ICZ-3。采用类似方法制备了非印迹壳聚糖/ZSM-5 (CZ) 泡沫。

### 1.3 吸附剂表征

吸附剂形貌利用扫描电子显微镜 (FE-SEM) 观察。红外光谱 (FT-IR) 由 Magna-550 光谱仪测定。X 射线衍射 (XRD) 分析采用 X'Pert PRO X 射线衍射仪进行。X 射线光电子能谱 (XPS) 由 ESCALAB 250 X 射线光电子能谱仪进行表征。Zeta 电位由 Zetasize 3000HS 测定。比表面积和孔结构参数根据 N<sub>2</sub> 吸附-解吸等温线 (Micromeritics ASAP 2010 分析仪) 数据计算。溶胀度测定时，将约 100 mg ICZ 泡沫浸泡去离子水中 4 h，测定溶胀前后 ICZ 重量。氨基含量根据文献方法测定<sup>[1, 6]</sup>。

### 1.4 U(VI) 吸附/解吸

将 10 mg 吸附剂与 50 mL 一定浓度 U(VI) 溶液混合，振荡吸附至平衡。取样经 0.22 μm 微孔膜过滤后，利用 Arsenazo III 分光光度法测定清液中 U(VI) 浓度 (UV-5100 紫外可见分光光度计)。选择性吸附实验中，利用 ICP 测量各金属浓度离子 (Shimadzu ICPS-7510)。U(VI) 脱附时利用 0.2 mol/L HNO<sub>3</sub> 洗脱，脱附 2 h，固(吸附剂)/液比 2.5 g/L。

吸附容量 ( $q_e$ )、分配系数 ( $K_d$ ) 和选择性系数

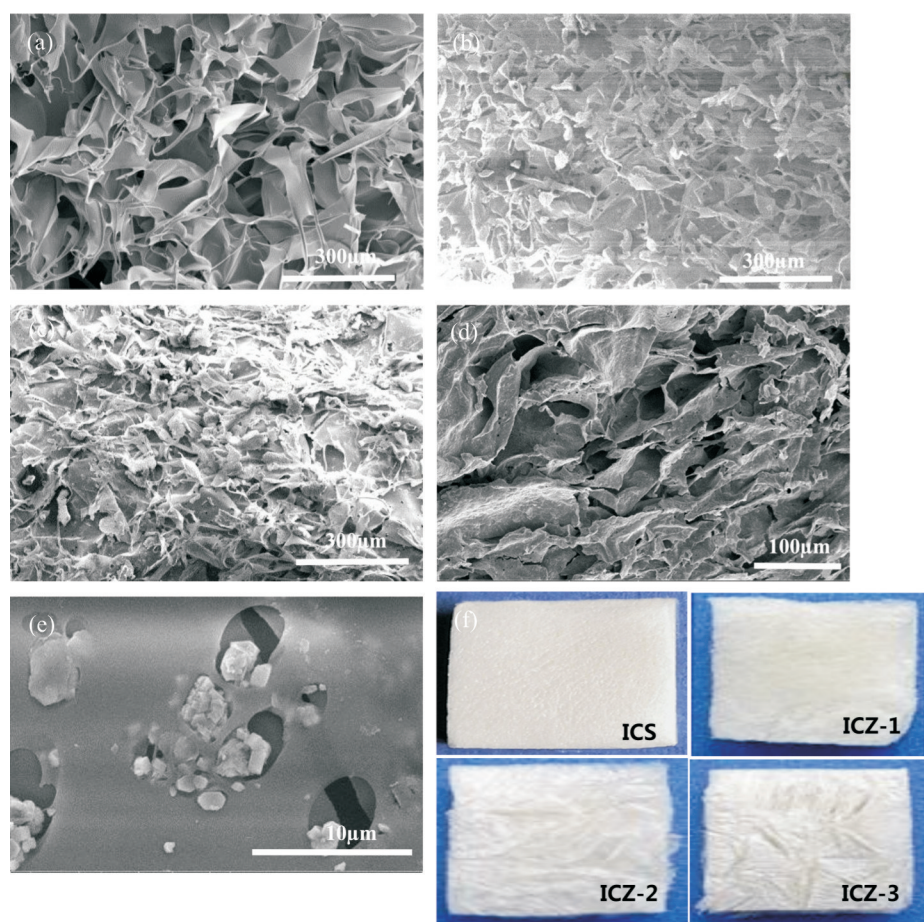


Fig. 1 SEM images for the foams of (a) CS, (b) ICZ-1, (c) ICZ-2, (d) ICZ-3 and (e) ICZ-2; (f) pictures of CS and ICZ

( $S_{U/M}$ ) 计算公式为<sup>[5]</sup>

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (1)$$

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

$$S_{U/M} = \frac{K_{d,U}}{K_{d,M}} \quad (3)$$

式中： $C_0$ 和 $C_e$ ——吸附前后U(VI)浓度，mg/L； $V$ ——溶液体积，L； $m$ ——吸附剂质量，g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

SEM图(Fig.1)表明ICZ泡沫具有丰富的蜂窝状孔道(10~50  $\mu\text{m}$ )结构,由此可显著改善离子传输,并有利于吸附基团(如氨基和羟基)充分暴露。随ZSM-5含量增加,ICZ孔道变得更不规则,并且孔径变小。ICZ-3中高含量的ZSM-5(>60%)会形成聚集,破坏部分孔结构,可能阻碍离子转移,降低其对U(VI)的吸附性能。Fig.1(e)显示了ICZ-2中壳聚糖基质表面暴露的ZSM-5小颗粒及表面分布的小孔。CS和ICZ泡沫的光学图(Fig.1(f))显示随ZSM-5含量增加,ICZ泡沫表面变得更不光滑,其颜色也稍有不同。

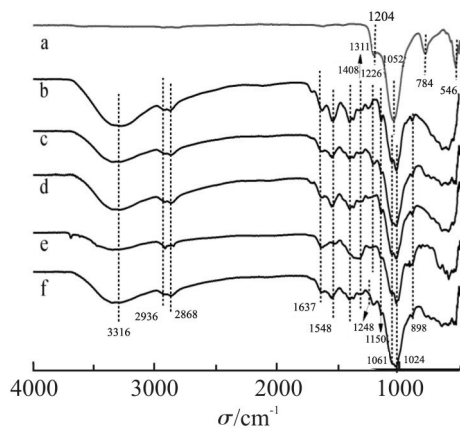


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) ZSM-5, (b) CS, (c) ICZ-1, (d) ICZ-2, (e) CZ-2 and (f) ICZ-3

CS, ZSM-5和ICZ泡沫的FT-IR光谱如图2。ZSM-5(Fig.2a)出现了一Si—O(1204  $\text{cm}^{-1}$ 和1052  $\text{cm}^{-1}$ ), Si—O—Al(784  $\text{cm}^{-1}$ 和546  $\text{cm}^{-1}$ )特征峰。CS在1637  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{\text{N-H}}$ )及1548  $\text{cm}^{-1}$ , 1311  $\text{cm}^{-1}$ ( $\delta_{\text{N-H}}$ )处出现氨基特征峰(Fig.2b)。而2936  $\text{cm}^{-1}$ 和2828  $\text{cm}^{-1}$ 处峰分别为C—H的对称和非对称伸缩振动。1408  $\text{cm}^{-1}$ 的峰是C—H的对称弯曲振动, 1150  $\text{cm}^{-1}$ 和1024  $\text{cm}^{-1}$ 处为C—O特征峰。

ICZ泡沫的FT-IR同时存在CS和ZSM-5特征

峰, 1052  $\text{cm}^{-1}$ ( $\delta_{\text{Si-O}}$ )处峰位置未发生变化。随ZSM-5含量增加, 3316  $\text{cm}^{-1}$ 和1548  $\text{cm}^{-1}$ 氨基峰强度明显下降, 而1052  $\text{cm}^{-1}$ 处Si—O峰有所增强, 说明质子化氨基和ZSM-5羟基通过离子吸引或氢键相互作用。CZ-2(Fig.2e)的FT-IR与ICZ-2相似, 主要变化出现在1311~1637  $\text{cm}^{-1}$ 处, 在1350  $\text{cm}^{-1}$ 处出现宽峰, 并且强度增加, 经离子印迹后, —NH<sub>2</sub>峰强度下降, 表明—NH<sub>2</sub>位为U(VI)离子印迹主要活性位。同时3304  $\text{cm}^{-1}$ 处(—NH<sub>2</sub>和—OH)峰位和强度发生变化, 表明二者均参与了U(VI)离子印迹。

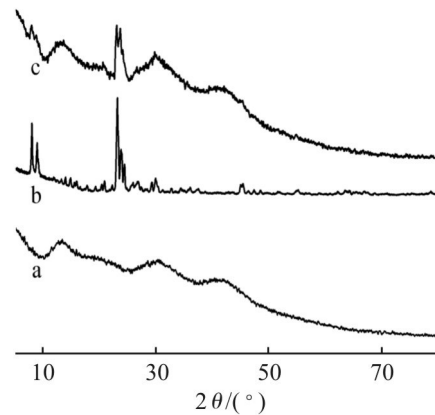


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of (a) CS, (b) ZSM-5 and (c) ICZ-2

CS, ZSM-5和ICZ-2的XRD谱图如图3。ZSM-5在 $2\theta=7.9^\circ$ ,  $8.7^\circ$ ,  $22.9^\circ$ ,  $29.7^\circ$ 和 $45.3^\circ$ 处出现特征峰, CS在 $2\theta=13.1^\circ$ ,  $29.8^\circ$ 和 $41.7^\circ$ 出现特征峰。ICZ-2的XRD同时具有壳聚糖和ZSM-5特征峰, 并且ZSM-5的001晶面衍射峰( $2\theta=22.9^\circ$ )未发生位移, 表明二者结合后, 并未破坏其晶态结构。

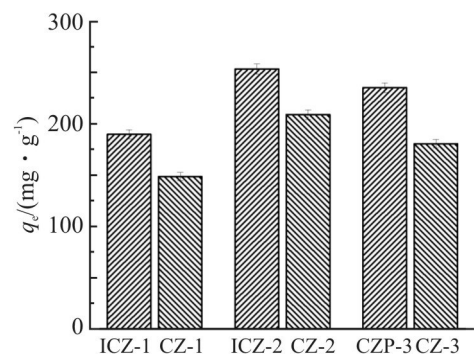


Fig. 4 Comparison of sorption capacities for the non-imprinted and ion-imprinted foams ( $C_0=100$  mg/L,  $\text{pH}=5.0$ , sorbent dosage (SD)=0.2 g/L)

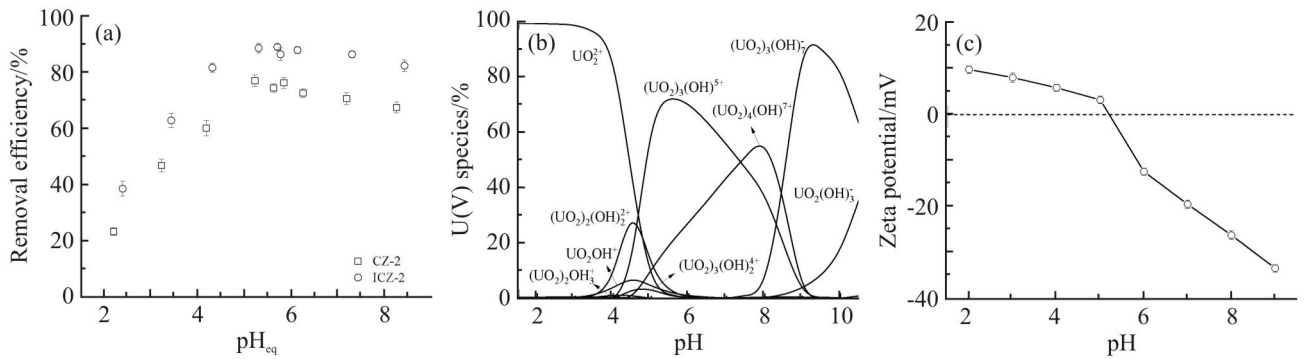
### 2.2 U(VI)吸附/脱附

2.2.1 不同材料对U(VI)吸附性能比较: 如图4所示, 不同ICZ泡沫U(VI)的吸附容量( $q_m$ )次序为ICZ-2>ICZ-3>ICZ-1, 相应的CZ泡沫遵循相同次序, 但其吸附容量较小。适当提高ZSM-5含量有利于改善

**Tab. 1 Structural properties of the chitosan-based composite foams**

Sample	Apparent density $\rho$ /( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	Specific surface area $A$ /( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Porosity* $\varepsilon$ /%	Pore volume $V_p$ /( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Adsorbed water after swelling ( $\text{g}_{\text{water}}/\text{g}_{\text{chitosan}}$ )	$-\text{NH}_2$ content/( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )
ICS	112.0	62.7	90.7	8.1	15.8	2.58
ICZ-1	105.1	82.4	92.5	8.8	14.2	1.71
ICZ-2	96.7	87.8	94.8	9.8	13.4	1.28
ICZ-3	116.4	72.5	89.6	7.7	12.5	0.85
CZ-2	99.0	85.2	93.1	9.4	13.1	1.27

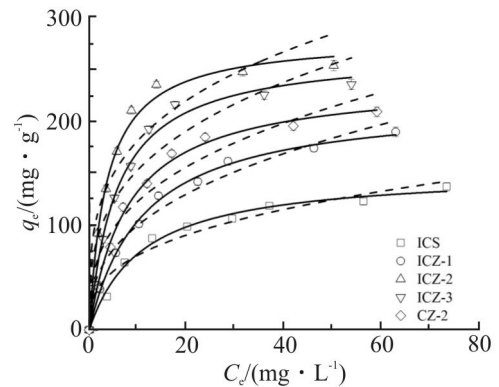
$$*\varepsilon = V_p \cdot \rho$$


**Fig.5 (a) pH variation for U(VI) sorption on ICZ-2 and CZ-2 ( $C_0 = 30 \text{ mg/L}$ ,  $SD = 0.2 \text{ g/L}$ ); (b) variation of U(VI) species U(VI) at different pH ; (c) Zeta-potential curve for ICZ-2**

ICZ 泡沫的吸附性能,这是由于在 ZSM-5 颗粒表面形成了壳聚糖交联网络薄膜层。随 ZSM-5 含量增加,膜层变薄,使吸附基团更充分地暴露于表面,从而有利于结合 U(VI)。ICZ 泡沫的结构参数见 Tab.1。ICZ-2 比表面积、孔隙率和孔容最大,由此可显著提高其对 U(VI) 吸附性能。而 ICZ-3 中过量 ZSM-5 形成的聚集体可能破坏孔结构,阻碍 U(VI) 离子迁移 (Fig.1(d)), 导致其吸附性能下降。

**2.2.2 pH 值的影响:** pH 对 ICZ-2 和 CZ-2 吸附 U(VI) 影响如 Fig.5(a) 所示,二者变化趋势相似,U(VI) 吸附量先增后降,在 pH 值 5~6 时吸附量最大。低 pH 下  $\text{H}^+$  的竞争吸附及氨基质子化导致 U(VI) 吸附量较低。随着 pH 的增加,U(VI) 吸附量增加,是由于用于络合 U(VI) 的自由氨基显著增加,同时,多核态 U(VI) 种态 (如  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^{3+}$  和  $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^{4+}$ ) 比例明显增加 (Fig.5(b)), 而多核态 U(VI) 可显著提升 U(VI) 吸附量,因为吸附 1 mol 多核态 U(VI) 相当于吸附 2~4 mol 单核态 U(VI)。高 pH 值多核态 U(VI) 比例快速下降,同时 U(VI) 负种态数量快速增加,并且吸附剂表面转为电负性 (等电点对应的 pH 为 6.4, Fig.5(c)), 因此不利于吸附 U(VI) 负种态,导致 U(VI)

吸附量下降。吸附后 pH 变化较小,低 pH 下吸附后 pH 值稍有增加 (增加约 0.2~0.5), 可能是由于氨基质子化结合部分  $\text{H}^+$  所致。


**Fig. 6 Sorption isotherms for U(VI) sorption onto the sorbents at 298 K ( $C_0 = 10 \sim 100 \text{ mg/L}$ ,  $SD = 0.2 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 5.0$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ). The solid lines and the dash lines represent the Langmuir model and the Freundlich model, respectively**

**2.2.3 吸附等温线:** 不同吸附剂对 U(VI) 吸附等温线如 Fig.6 所示,平衡时吸附容量随 U(VI) 浓度升高而增加,并逐渐趋于饱和。分别利用 Langmuir (式 (4)), Freundlich (式 (5)) 和 Dubinin-Radushkevich (D-R, 式 (6)) 模型拟合实验数据<sup>[10-12]</sup>

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_m = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$q_m = q_{DR} e^{-K_{DR} t} \quad (6)$$

利用 D-R 模型可求出活化能 ( $E_a$ )<sup>[11]</sup>

$$E_a = \frac{1}{(2K_{DR})^{0.5}} \quad (7)$$

式中:  $q_e$  和  $q_m$ ——平衡吸附量和饱和吸附容量, mg/g;  $K_L$ ,  $K_F$  和  $n$ ——模型常数;  $q_{DR}$ ——D-R 模型吸附容量;  $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$ ;  $R$ ——理想气体常数;  $T$ ——绝对温度。

模型参数及拟合结果分别如 Tab.2 和 Fig.6 所示。Langmuir 模型拟合最好 ( $R^2 > 0.99$ ), 表明 U(VI) 吸附为均相单分子层吸附。  $q_m$  次序为 ICZ-2 > ICZ-3 > ICZ-1 > CZ-2 > ICS, 表明 ICZ-2 对 U(VI) 有良好的吸附性能, 其  $q_m$  (280.09 mg/g) 值比 CZ-2 (238.82 mg/g) 高出近 20%, 是由于 ICZ-2 经离子印迹产生大量与铀酰离子匹配的空腔, 因此可智能识别 U(VI)。根据 D-R 模型计算的  $E_a$  值均大于 8 kJ/mol (物理或化学吸附临界值<sup>[12]</sup>), 表明为化学吸附。

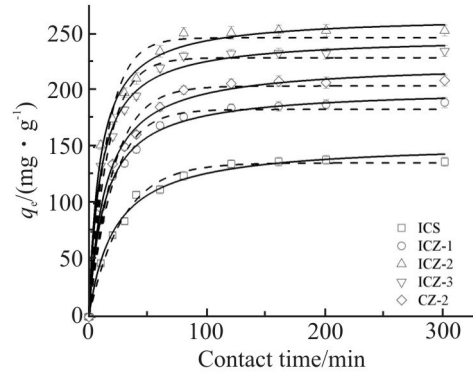


Fig. 7 Effect of contact time on U(VI) sorption ( $C_0 = 100$  mg/L,  $SD = 0.2$  g/L,  $pH = 5.0$ ,  $T = 298$  K)

2.2.4 吸附动力学: 不同泡沫对 U(VI) 吸附动力学曲线如 Fig.7。吸附平衡时间短于 60 min, 表明吸附速率很快, 而传统粒状壳聚糖吸附通常需要很长时间 (数小时以上)<sup>[5, 6, 8]</sup>。ICZ 泡沫的蜂窝状结构有利于 U(VI) 快速传质, 由此可提高吸附速率。分别利用拟一级 (PFO, 式(8))、拟二级 (PSO, 式(9)) 和内扩散 (RID, 式(10)) 模型拟合动力学数据<sup>[6-8]</sup>:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

Tab. 2 Isotherm model parameters for the sorption of U(VI) onto different chitosan-based foams

Sorbents	Langmuir			Freundlich			D-R		
	$q_m$ /(mg·g <sup>-1</sup> )	$K_L$ /(L·mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_F$ /(mg·g <sup>-1</sup> )· (L·mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	$n$	$R^2$	$K_{DR} \times 10^9$	$E$ /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	$R^2$
ICS	152.21	0.092	0.992	32.31	2.900	0.963	3.05	12.80	0.945
ICZ-1	219.27	0.091	0.997	42.17	2.660	0.974	3.26	12.38	0.970
ICZ-2	280.09	0.282	0.992	95.68	3.604	0.904	2.28	14.81	0.877
ICZ-3	267.01	0.177	0.993	74.18	3.175	0.924	2.65	13.74	0.904
CZ-2	238.82	0.125	0.995	55.95	2.920	0.945	2.93	13.06	0.930

Tab. 3 Kinetics parameters of the sorption of U(VI) onto different chitosan-based foams

Sorbents	PFO				PSO			RID		
	$q_{e,exp}$ /(mg·g <sup>-1</sup> )	$k_1$ /min <sup>-1</sup>	$q_{e,cal}$ /(mg·g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_2 \times 10^4$ /(g·mg <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )	$q_{e,cal}$ /(mg·g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_1$ /(mg·g <sup>-1</sup> · min <sup>-0.5</sup> )	$X$	$R^2$
ICS	137.18	0.037	134.19	0.984	3.31	151.20	0.993	7.81	35.10	0.802
ICZ-1	189.53	0.051	183.41	0.986	3.72	201.77	0.997	9.67	64.08	0.731
ICZ-2	253.06	0.067	246.71	0.970	4.24	265.80	0.992	11.97	103.62	0.653
ICZ-3	234.93	0.063	229.01	0.978	4.24	247.35	0.993	11.21	93.88	0.660
CZ-2	208.81	0.049	204.07	0.984	3.29	224.33	0.995	10.74	70.85	0.730

$$q_t = \frac{q_c^2 k_2 t}{1 + q_c k_2 t} \quad (9)$$

$$q_t = k_{im} t^{1/2} + C \quad (10)$$

式中： $q_t$  和  $q_c$ ——分别是时间  $t$  (min) 和平衡时的 U(VI) 吸附容量 (mg/g)； $k_1$ ,  $k_2$  和  $k_{im}$ ——速率常数。

动力学模型拟合结果如 Tab.3。可见以 PSO 模型拟合效果最好  $R^2 (>0.99)$ ，表明化学吸附（或 U(VI) 络合）为控速步骤。RID 模型拟合度较差，表明内扩散阻力并非控速步骤<sup>[13]</sup>。ICZ-2 的速率常数数值均高于 CZ-2，表明动力学速率更快，是由于

离子印迹产生了大量与 U(VI) 匹配的空腔，有利于 U(VI) 快速吸附。

**2.2.5 吸附选择性：**工业实际含铀废水中含有多种共存离子，选择性吸附结果如 Tab.4 所示。由表可知，ICZ-2 对 U(VI) 吸附分配比 ( $k_d$ ) 明显高于 CZ-2，而对于其它阳离子， $k_d$  值相差不大。选择性系数 ( $\beta_{UM}$ ) 次序为  $Na^+ > K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Al^{3+} > Fe^{3+} > Cu^{2+}$ 。对  $Cu^{2+}$  选择性较低是由于 Jahn - Teller 畸变<sup>[8]</sup>。此外，相对选择性系数 ( $\beta_r$ ) 值

**Tab. 4 Adsorption selectivity of U(VI) by CZ-2 and ICZ-2 foams (0.1 mmol/L for each metal)**

Metal ions	Distribution ratio, $K_d$ /(L·g <sup>-1</sup> )		Selectivity coefficient, $\beta_{UM}$		Relative selectivity coefficient, $\beta_r$
	ICZ-2	CZ-2	ICZ-2	CZ-2	
U (VI)	162.4	58.2	-	-	
Fe(III)	22.2	23.2	7.3	2.5	2.92
Al(III)	14.7	13.8	11.0	4.2	2.62
Mn(II)	11.8	10.5	13.8	5.5	2.51
Co(II)	10.9	11.2	14.9	5.2	2.87
Ni(II)	9.5	7.6	17.1	7.7	2.22
Ca(II)	6.8	5.2	23.9	11.2	2.13
Mg(II)	3.7	3.2	43.9	18.2	2.41
Cu(II)	32.1	30.3	5.1	1.9	2.68
Na(II)	1.4	1.8	116.0	32.3	3.59
K(I)	2.8	3.2	58.0	18.2	3.19

**Tab. 5 Comparison of U(VI) sorption properties with various sorbents**

Sorbents	pH	Equilibrium time /min	$q_m$ /(mg·g <sup>-1</sup> )	References
Chitosan/MoS <sub>2</sub>	5.0	180	169.0	[1]
Poly(methacrylic acid)- grafted chitosan/ bentonite	5.5	180	117.2	[5]
Ion-imprinted chitosan/PVA	5.0	120	155.9	[7]
Hydrazinyl amino grafted magnetic chitosan	3.0	40	240.3	[13]
Graphene oxide-chitosan aerogel	3.5	60	200	[14]
Amino-acid grafted chitosan	5.0	300	159.4	[15]
Diethylenetriamino modified magnetic chitosan	3.6	45	185.6	[16]
Ion- imprinted chitosan/ZSM- 5 foam (ICZ-2)	5.0	60	249.8	This work
Non- imprinted chitosan/ZSM- 5 foam (CZ-2)	5.0	60	158.3	

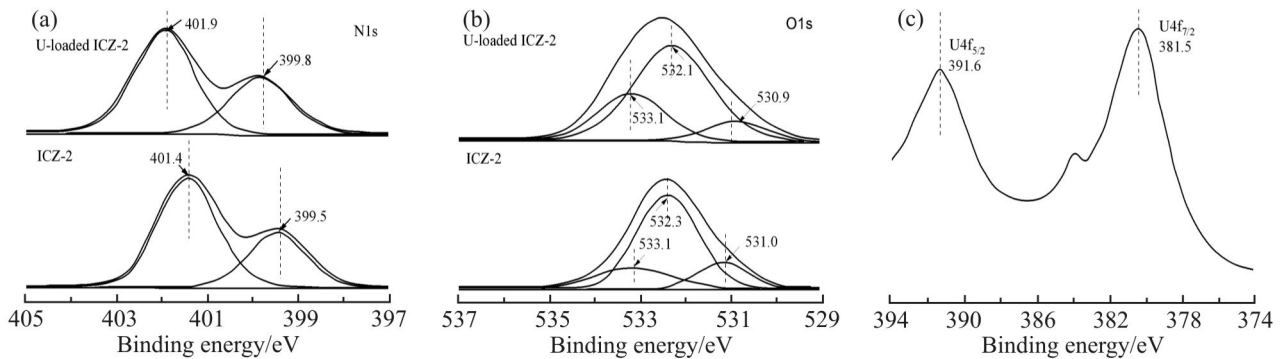


Fig. 8 XPS spectra for (a) N1s, and (b) O1s for ICZ-2 before and after U(VI) sorption; (c) XPS spectra of U 4f<sub>5/2</sub> and U 4f<sub>7/2</sub>

均高于1,表明ICZ-2对U(VI)具有良好的吸附选择性,这是由于它具有与U(VI)匹配的空腔,因此能选择性吸附U(VI)。此外,ICZ的官能团(氨基)能选择性络合铜系元素,由此提高了吸附选择性<sup>[14]</sup>。不同吸附剂对U(VI)吸附性能比较如Tab.5所示,可见ICZ-2对U(VI)的吸附容量高于多种吸附剂,并且吸附速率快速(平衡时间短)、选择性好,因此优于多种吸附材料。

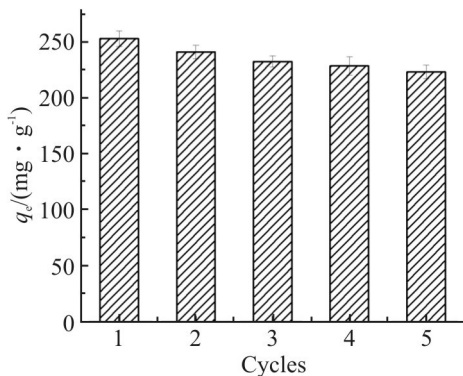


Fig. 9 Sorption capacities for five consecutive sorption/desorption cycles

**2.2.6 吸附机理:** ICZ-2在吸附U(VI)前后的N1s XPS光谱如图8(a)所示。ICZ-2分别在399.5 eV(—NH<sub>2</sub>)和401.4 eV(—CN)出峰<sup>[5]</sup>。吸附后,其峰值分别位移至399.2 eV和401.9 eV。吸附U(VI)后结合能增加证实了氨基N孤对电子参与U(VI)配位。O1s的XPS光谱(图8(b))分别在533.1 eV(—OH), 532.3 eV(C—O)及531.0 eV(晶格O<sup>2-</sup>)出峰<sup>[5]</sup>。吸附后,533.1 eV处峰强度显著增加,而在532.3 eV处的峰移位至532.1 eV,表明—OH基也参与了U(VI)配位,使O原子电子云密度下降,导致结合能变化。图8(c)表明,U4f<sub>5/2</sub>和U4f<sub>7/2</sub>分别在391.6 eV和381.5 eV处出峰,证实铀吸附为U(VI)。在384.0 eV处出现的小峰可能是吸附后铀酰离子对称性变化所致<sup>[13]</sup>。

**2.2.7 脱附及重复使用性:** 吸附后的ICZ-2可利用HNO<sub>3</sub>洗脱再生。当HNO<sub>3</sub>浓度从0.02 mol/L增加到0.1 mol/L时,U(VI)脱附率从60.3%升至97.4%,再增加HNO<sub>3</sub>浓度其脱附率变化很小。脱附速率很快,平衡时间约为60 min,且85%以上的U(VI)能在20 min内解吸。5次吸附/脱附循环后U(VI)吸附容量由253.1 mg/g下降至223.4 mg/g(图9),即最终下降较少(约12%),表明有良好的重复使用性。

### 3 结论

(1)结合离子印迹和冷冻干燥技术,成功制备了壳聚糖/ZSM-5复合泡沫(ICZ)。不同ICZ泡沫中,以ICZ-2吸附U(VI)性能最佳。ICZ-2吸附性能好是由于它具有大量与U(VI)匹配的空腔,及其蜂窝状结构有利于U(VI)传质和使吸附基团充分暴露。

(2)吸附等温线可以用Langmuir模型拟合,表明为均匀单分子层吸附,饱和吸附容量达280.09 mg/g;吸附动力学可以用PSO模型模拟,表明化学吸附为控速步骤。ICZ-2对U(VI)吸附以U(VI)和官能团(—NH<sub>2</sub>和—OH)络合为主要机理。

(3)ICZ-2对U(VI)吸附容量高、吸附速率快、选择性好,并且易于回收,因此可望用于放射性废水处理。

#### 参考文献:

- [1] Dai Y, Zhou L, Tang X, *et al.* Macroporous ion-imprinted chitosan foams for the selective biosorption of U(VI) from aqueous solution[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 4155-4164.
  - [2] 郝莹, 杨清香, 齐连怀, 等. Cu<sup>2+</sup>磁性壳聚糖印迹粒子的制备及对Cu<sup>2+</sup>的吸附[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(5): 154-158.
- Hao Y, Yang Q X, Qi L H, *et al.* Preparation of magnetic

- chitosan Cu<sup>2+</sup> imprinted particles and the adsorption of Cu<sup>2+</sup>[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2014, 30(5): 154-158.
- [3] 丁珊, 黄德志, 魏立刚, 等. 胶原/纤维素/壳聚糖凝胶珠对水溶液中Ni<sup>2+</sup>的吸附[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(6): 97-101.
- Ding S, Huang D Z, Wei L G, *et al.* Collagen/cellulose/chitosan hydrogel beads for Ni<sup>2+</sup> adsorption from aqueous solution[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(6): 97-101.
- [4] Ye X, Shang S, Zhao Y, *et al.* Ultra-efficient adsorption of copper ions in chitosan - montmorillonite composite aerogel at wastewater treatment[J]. *Cellulose*, 2021, 28: 7201-7212.
- [5] Anirudhan T S, Rijith S. Synthesis and characterization of carboxyl terminated poly(methacrylic acid) grafted chitosan/bentonite composite and its application for the recovery of uranium(VI) from aqueous media[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2012, 106: 8-19.
- [6] Monier M, Abdel-Latif D A, Abou El-Reash Y G. Ion-imprinted modified chitosan resin for selective removal of Pd(II) ions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 469: 344-354.
- [7] Liu Y, Cao X, Hua R, *et al.* Selective adsorption of uranyl ion on ion-imprinted chitosan/PVA cross-linked hydrogel[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 104: 150-155.
- [8] Zhou L, Shang C, Liu Z, *et al.* Selective adsorption of uranium (VI) from aqueous solution using the ion-imprinted magnetic chitosan resins[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 366: 165-172.
- [9] Salam A, Pawlak J, Venditti R, *et al.* Synthesis and characterization of starch citrate- chitosan foam with superior water and saline absorbance properties[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11: 1453-1459.
- [10] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40: 1361-1403.
- [11] Freundlich H. Über die adsorption in lösungen *Zeitschrift Fur Physikalische chemie*[J]. *International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics*, 1907, 57: 385-470.
- [12] Marsh H, Rand B. The characterization of microporous carbons by means of the Dubinin-Radushkevich equation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1970, 33: 101-116.
- [13] Hamza M F, Gamal A, Hussein G, *et al.* Uranium(VI) and zirconium (IV) sorption on magnetic chitosan derivatives-effect of different functional groups on separation properties[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2019, 94: 3866-3882.
- [14] Huang Z, Li Z, Zheng L, *et al.* Interaction mechanism of uranium(VI) with three dimensional graphene oxide- chitosan composite: insights from batch experiments, IR, XPS, and EXAFS spectroscopy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 1066-1074.
- [15] Galhoum A A, Mahfouz M G, Atia A A, *et al.* Amino acid functionalized chitosan magnetic nanobased particles for uranyl sorption[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54: 12374-12385.
- [16] Mahfouz M G, Galhoum A A, Gomaa N A, *et al.* Uranium extraction using magnetic nano-based particles of diethylenetriamine-functionalized chitosan: equilibrium and kinetic studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 198-209.

## Adsorption Properties of Honeycomb-Like Ion-Imprinted Chitosan/ZSM-5 Composite Foams for U(VI) Ions

Yanlin Liu<sup>1</sup>, Yiming Dai<sup>1</sup>, Limin Zhou<sup>1,2\*</sup>, Hailan Yu<sup>1</sup>, Xiaohuan Tang<sup>1</sup>, Zhirong Liu<sup>1</sup>, Yiping Wang<sup>2</sup>  
 (1. *Key Laboratory of Polymer Micro/Nano Manufacturing and Devices, East China University of Technology, Nanchang 330013, China*; 2. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

**ABSTRACT:** The radioactive pollution of uranium-containing effluent seriously harms environmental safety and human health. Herein, the honeycomb-like ion-imprinted chitosan/ZSM-5 (ICZ) composite foams were prepared and used for the selective sorption of U(VI). The results suggest that ICZ-2 is the best among various ICZ foams with different raw material ratios, owing to its well-developed honeycomb-like structure as well as the presence of abundant functional groups. Compared to the non-imprinted sorbent, the ion-imprinted sorbent ICZ-2 presents higher sorption and better selectivity since it could smartly recognize the target ions. The sorption isotherms could be described by Langmuir model, suggesting homogeneous monolayer sorption with the maximum sorption capacity of 280.09 mg/g. The sorption kinetics could be fitted by the pseudo-second order model, indicating chemisorption as the rate-controlling step. The main sorption mechanism is related to U(VI) coordination by the functional groups of ICZ-2. The ICZ-2 presents a high sorption capacity, fast kinetic rate, and good selectivity for U(VI), therefore it has potential applications for the treatment of U(VI) - containing wastewater.

**Keywords:** chitosan/ZSM-5; ion-imprinted foam; U(VI) sorption