

文章编号: 1673-0062(2010)01-0074-04

印迹与交联壳聚糖吸附水中微量 Cr(VI) 的对比试验研究

王劲松, 陈思光, 徐 华, 杨金辉, 熊正为, 彭瑞婷

(南华大学 环境保护研究所, 湖南 衡阳 421001)

摘 要: 本研究以壳聚糖为原料, 戊二醛为交联剂, 分别采用直接交联的方法和分子印迹技术制备交联壳聚糖和 Cr(VI) 印迹壳聚糖, 并对这两种吸附剂对 Cr(VI) 的吸附性能进行了研究, 考察了 pH、反应时间、吸附剂投加量、Cr(VI) 初始浓度、温度对 Cr(VI) 去除率的影响. 实验结果表明: 酸性环境有利于壳聚糖类吸附剂对 Cr(VI) 的吸附, pH 为 6.0 时吸附效果最佳. 交联壳聚糖和印迹壳聚糖对 Cr(VI) 的吸附速率在前 20 min 较快, 90 min 即可达到吸附平衡. 对 30 mg/L 的 Cr(VI) 溶液, 交联壳聚糖与印迹壳聚糖对 Cr(VI) 的去除率随投加量增加而增加, 在投加量为 3.5 g/L 时, 对 Cr(VI) 的去除率最高可达到 92.4% 和 97.8%. 相同实验条件下, 印迹壳聚糖对 Cr(VI) 的吸附较交联壳聚糖有明显提高, 其幅度最高可达 7.3%.

关键词: 壳聚糖; 交联; 印迹; 吸附; 铬

中图分类号: X703 **文献标识码:** A

Comparing the Adsorption Properties of Chromium (VI) onto Crosslinked Chitosan and Imprinting Chitosan

WANG Jing-song CHEN Si-Guang XU Hua
YANG Jin-hui XIONG Zheng-wei PENG Rui-ting

(Institute of Environment Protection, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract In this study, using chitosan as raw materials, glutaraldehyde as crosslinker, direct cross-linking method and molecular imprinting technique were applied to prepare crosslinked chitosan and Cr(VI) imprinting chitosan. The adsorption properties of Cr(VI) on these two adsorbents were explored. The effect of pH, reaction time, adsorbent's dosage, the initial concentration of Cr(VI) and temperature on Cr(VI) removal was studied. The experimental results showed that Cr(VI) was favorable to be adsorbed by

收稿日期: 2009-12-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20707008); 湖南省安全生产监督管理局基金资助项目 (HN08-03); 湖南省科技厅计划基金资助项目 (2008FJ3087)

作者简介: 王劲松 (1972-), 男, 湖南衡阳人, 南华大学环境保护研究所副教授, 博士. 主要研究方向: 水处理理论与技术、环境功能材料.

these two adsorbents in acid conditions. Optimum adsorption was observed when the solution pH was 6.0. The adsorption rate was high in the earlier 20 min, and the adsorption equilibrium was established in about 90 min. For treating 30 mg/L of Cr(VI) solution, the percentage removal of Cr(VI) by these two adsorbents increased with the increasing of the adsorbent dosage. When the adsorbent dosage was 3.5 g/L, the maximum percentage removal of Cr(VI) by crosslinked chitosan and imprinting chitosan reached 92.4% and 97.8%, respectively. Under the same conditions, compared with crosslinked chitosan, the imprinting chitosan can adsorb more Cr(VI) ions, and the removal efficiency of Cr(VI) was enhanced up to 7.3%.

Key words Chitosan; Cross-linking; Imprinting; Adsorption; Chromium

0 引言

含铬废水主要来自制革、电镀、铬酸盐生产以及铬矿开采等工矿企业,废水中铬主要以 Cr(VI)形态存在^[1], Cr 被列为环境五毒元素之一,工业废水中 Cr(VI)和 Cr(III)的国家排放标准分别为 0.5 mg/L 和 1.5 mg/L。对含 Cr 废水的处理主要有化学还原法、铁氧体法、离子交换法、电解法、膜分离、吸附法等。在废水中 Cr 的浓度低时,常采用化学沉淀法处理,但产生大量的有毒固体需妥善处理 and 处置。壳聚糖作为一种天然的高分子材料,对许多金属离子具有良好的吸附性能^[2-6],但其质软、酸溶、难成型、难回收的缺陷制约了它在这一类废水处理中的实际应用。为此,课题组以壳聚糖为原料,分别采用直接交联和印迹技术制备交联壳聚糖和 Cr(VI)印迹壳聚糖,通过对水中微量 Cr(VI)的吸附对比试验,得出最优的工艺参数,并探讨交联壳聚糖和印迹壳聚糖吸附 Cr(VI)的作用机理,为工程应用提供基础数据和理论依据。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

721 分光光度计、PHS-3C 型精密 pH 计、SHA-BA 水浴恒温振荡器、JA 1003 型电子天平、真空干燥箱。壳聚糖(工业级,脱乙酰度 83.3%,济南海得贝海洋生物工程有限公司);重铬酸钾、戊二醛、冰乙酸、无水乙醇、无水乙醚、NaOH、HCl 等均为化学纯。

1.2 交联壳聚糖的制备

将 1.0 g 的壳聚糖加入 50 mL 2% 的乙酸溶液中溶解,配成 2% 壳聚糖溶液,再按质量比 1:2 加入 50% 的戊二醛作为交联剂,在室温下搅拌 2 h,然后将固体用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液处理,再用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液浸泡,过滤洗涤至中

性,用无水乙醇、无水乙醚依次洗涤,在 50℃ 下真空干燥 1 h,磨成粉末后备用。

1.3 Cr(VI)印迹壳聚糖的制备

用壳聚糖对 Cr(VI)进行吸附,在最适当条件下反应 24 h 后过滤,用蒸馏水洗涤至检测不出 Cr(VI)为止。然后用无水乙醇、无水乙醚依次洗涤,真空干燥。取上述干燥产品 1.0 g 加入 50 mL 2% 的乙酸溶液中,再按质量比 1:2 加入 50% 的戊二醛作为交联剂,在室温下用机械搅拌器在 150 r/min 搅拌 2 h,将产物用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液处理,再用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液浸泡,过滤洗涤至中性,用无水乙醇、无水乙醚依次洗涤,在 50℃ 下真空干燥 1 h,然后磨成粉末后备用。

1.4 Cr(VI)的分析

采用二苯碳酰二肼分光光度法^[7]。

1.5 Cr(VI)吸附实验

准确称取一定质量的吸附剂,加入到 100 mL 含 Cr(VI)水溶液中,调节初始 pH 值,在 150 r/min 下于恒温振荡器中振荡一定时间后静置过滤,取上清液测溶液中残留 Cr(VI)浓度,按(1)式计算去除率。

$$\text{去除率}(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 、 C_e 分别表示吸附前后溶液中 Cr(VI)浓度 (mg/L)。

2 实验结果和讨论

2.1 pH 值对两种壳聚糖吸附 Cr(VI)的影响

在 25℃, Cr(VI)初始浓度 30 mg/L, 调节初始 pH 分别为 2.0、4.0、6.0、7.0、9.0、10.0, 吸附剂投加量 0.2 g, 振荡 1 h 后, 过滤, 取上清液分析残余 Cr(VI)浓度, 计算 Cr(VI)去除率, 得到 Cr(VI)去除率随 pH 的变化见图 1。由图 1 可知, 在酸性条件下, 吸附剂对铬离子的去除率都比较高, 在

pH由2.0增加到6.0时,去除率随pH的增加而缓慢增加,在pH为6.0时,去除率达到最高,交联壳聚糖和印迹壳聚糖对Cr(VI)的去除率分别达到85.8%和87.2%。当pH大于6.0时,去除率随pH值的增加而减少。这是因为酸性环境有利于壳聚糖分子的 $-NH_2$ 质子化^[8],进而促进了其与 CrO_4^{2-} 离子通过静电引力结合。同一pH值下,印迹壳聚糖对Cr(VI)的去除率较交联壳聚糖提高了1.4%~5.4%。由于直接交联过程中,活性基团未得到保护,导致壳聚糖分子中有效活性基团总数减少。印迹壳聚糖的制备由于在交联前对壳聚糖进行了离子印迹,有效活性基团因与印迹离子发生强的缔合作用得以保护,后续交联时仍完整地保留在壳聚糖分子中,再经模板洗脱,留下的具有“记忆”功能的位点能很好地与印迹离子结合。这正是印迹技术的优势所在。

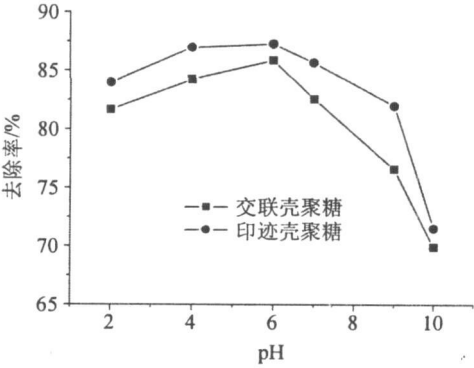


图 1 pH对Cr(VI)去除率的影响

Fig 1 The effect of pH on Cr(VI) removal

2.2 反应时间对两种壳聚糖吸附Cr(VI)的影响

在25℃,Cr(VI)初始浓度30 mg/L,初始pH 6.0,吸附剂投加量0.2 g,在振荡5、10、15、25、40、60、90 min后,过滤,取上清液分析残余Cr(VI)浓度,计算Cr(VI)去除率,得到Cr(VI)去除率随时间的变化见图2。交联壳聚糖和印迹壳聚糖对Cr(VI)的吸附速率较快,对Cr(VI)的去除率在5 min就达到70%以上,20 min接近80%,90 min达到平衡,最后稳定在84.5%和89.7%左右。同一时刻,印迹壳聚糖对Cr(VI)的去除率较交联壳聚糖提高了0.1%~5.4%,且在越接近平衡时,提高的幅度越大。此现象进一步证明了印迹壳聚糖分子中有效活性基团总数比交联壳聚糖分子中多。在吸附刚开始时,由于吸附位点未被占据,交联壳聚糖与印迹壳聚糖对Cr(VI)的吸附速率较快,两者的差距并不明显,随着时间的推移,吸附

速率逐渐减少,但由于印迹壳聚糖分子中的有效活性基团数量较多,更多的Cr(VI)离子被吸附。

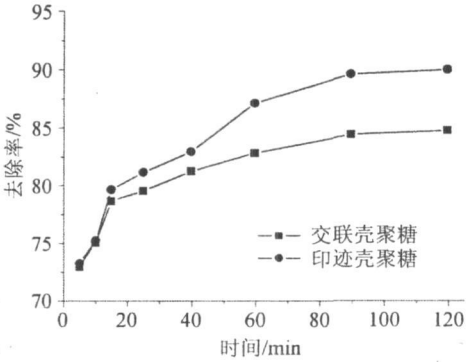


图 2 反应时间对Cr(VI)去除率的影响

Fig 2 The effect of reaction time on Cr(VI) removal

2.3 投加量对两种壳聚糖吸附Cr(VI)的影响

在25℃,Cr(VI)初始浓度30 mg/L,初始pH 6.0,吸附剂投加量分别为0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35 g,振荡1 h后,过滤,取上清液分析残余Cr(VI)浓度,计算Cr(VI)去除率,得到Cr(VI)去除率随吸附剂投加量的变化见图3。实验结果表明,随着吸附剂投加量的增加,吸附剂对溶液中Cr(VI)的去除率随之增加。在投加量为0.35 g/L时,交联壳聚糖与印迹壳聚糖对Cr(VI)去除率分别为92.4%和97.8%。同一投加量下,印迹壳聚糖对Cr(VI)的去除率较交联壳聚糖提高了0.9%~5.6%。

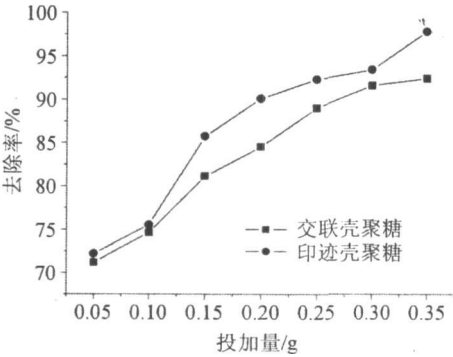


图 3 投加量对Cr(VI)去除率的影响

Fig 3 The effect of adsorbent dosage on Cr(VI) removal

2.4 Cr(VI)初始浓度对两种壳聚糖吸附Cr(VI)的影响

在25℃,Cr(VI)初始浓度分别为10、30、50、70、90、100 mg/L,初始pH 6.0,吸附剂投加量为0.2 g,振荡1 h后,过滤,取上清液分析残余

Cr(VI) 浓度, 计算 Cr(VI) 去除率, 得到去除率随 Cr(VI) 初始浓度的变化见图 4 实验结果表明, 随着 Cr(VI) 初始浓度的增加, Cr(VI) 的去除率随之减少. 在实验考察的浓度范围内 (10~100 mg/L), 当 Cr(VI) 初始浓度为 10 mg/L, 交联壳聚糖与印迹壳聚糖对 Cr(VI) 的去除率最大, 分别为 92.8% 和 94.0%. 当 Cr(VI) 初始浓度为 100 mg/L, 交联壳聚糖与印迹壳聚糖对 Cr(VI) 的去除率最小, 分别为 70.3% 和 71.7%. 在同样的 Cr(VI) 初始浓度下, 印迹壳聚糖对 Cr(VI) 的去除率较交联壳聚糖提高了 1.2%~5.6%.

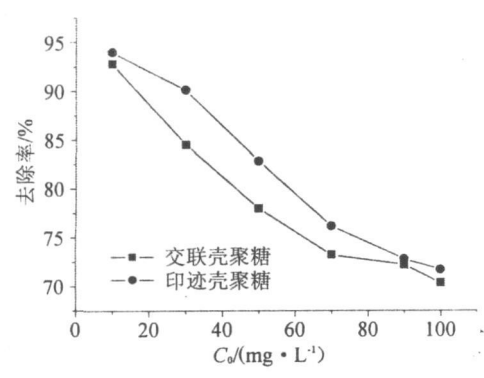


图 4 初始浓度对 Cr(VI) 去除率的影响

Fig 4 The effect of initial Cr(VI) concentration on Cr(VI) removal

2.5 温度对两种壳聚糖吸附 Cr(VI) 的影响

在 Cr(VI) 初始浓度为 30 mg/L, 吸附温度分别为 25℃、35℃、45℃, 初始 pH 6.0 吸附剂投加量为 0.2 g 振荡 1 h 后, 过滤, 取上清液分析残余 Cr(VI) 浓度, 计算 Cr(VI) 去除率, 得到 Cr(VI) 去除率随温度的变化见图 5

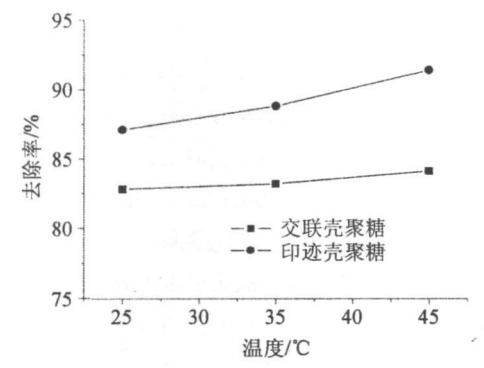


图 5 温度对 Cr(VI) 去除率的影响

Fig 5 The effect of temperature on Cr(VI) removal

交联壳聚糖强. 随着温度的升高, 印迹壳聚糖对 Cr(VI) 的去除率随之增加, 但交联壳聚糖对 Cr(VI) 的去除率随温度的变化较小. 同一温度下, 印迹壳聚糖对 Cr(VI) 的去除率较交联壳聚糖提高了 4.3%~7.3%.

3 结论

- 1) 交联壳聚糖与印迹壳聚糖对水中微量 Cr(VI) 具有较好的吸附效果, 对初始浓度为 30 mg/L 的 Cr(VI) 溶液, 在本研究的实验条件下 (初始 pH 6.0 吸附剂投加量 3.5 g/L, 温度 25℃, 搅拌速度 150 r/min), 交联壳聚糖与印迹壳聚糖对 Cr(VI) 的最大去除率分别达到 92.4% 和 97.8%.
- 2) 交联壳聚糖与印迹壳聚糖对 Cr(VI) 的吸附规律基本相似, 90 min 达到平衡, 20 min 内对 Cr(VI) 的去除率为平衡时的 90%. 酸性环境有利于 Cr(VI) 的吸附, 最佳的 pH 为 6.0 温度升高, Cr(VI) 的吸附去除率增加, 但印迹壳聚糖对温度的响应更强一些.
- 3) 相同的实验条件下, 印迹壳聚糖较交联壳聚糖对水中微量 Cr(VI) 的吸附有明显提高, 其提高幅度最高可达到 7.3%.

参考文献:

[1] 汪大猷, 徐新华, 宋爽. 工业废水中专项污染物处理手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000

[2] Attia A A. Studies on the interaction of mercury (II) and uranyl (II) with modified chitosan resins [J]. Hydrometallurgy, 2005, 80: 13-22

[3] Nami K, Artaf S, Inamura Y. J. Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-treated wood onto chitin and chitosan [J]. Bioresource Technology, 2005, 96: 389-392

[4] Qi L F, Xu Z R. Lead sorption from aqueous solutions on chitosan nanoparticles [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2004, 251: 183-190

[5] Copello G J, Varela F, Martinez V, Iot R, et al. Immobilized chitosan as adsorbent for the removal of Cd (II), Cr (III) and Cr (VI) from aqueous solutions [J]. Bioresource Technology, 2008, 99: 6538-6544

[6] Shafaei A, Ashtiani F Z, Kaghazchi T. Equilibrium studies of the sorption of Hg (II) ions onto chitosan [J]. Chem Eng J, 2007, 133: 311-316

[7] 国家环保局. 水和废水检测分析方法 [M]. 3 版. 北京: 中国环境出版社, 1998

[8] 程永华, 闫永胜, 王智博, 等. 壳聚糖高效吸附处理含铬废水的研究 [J]. 华中科技大学学报 (城市科学版), 2005, 12(4): 51-53

由图可以看出, 印迹壳聚糖对温度的响应比