

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2017.08.010

竹炭壳聚糖吸附剂的制备及对 Cr(VI) 的吸附性能

党明岩, 纪长明, 张智慧

(沈阳理工大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 采用竹炭与壳聚糖复配的方法,并以海藻酸钠作为交联剂制备竹炭壳聚糖吸附剂,考察了制备过程中的交联剂种类、原料配比、操作条件及吸附过程中的吸附时间、溶液酸度等对 Cr(VI) 吸附性能的影响。结果表明,竹炭壳聚糖比活性炭壳聚糖具有更好的吸附性能;壳聚糖的交联剂对吸附性能的影响不大;当 $m(\text{竹炭}):m(\text{壳聚糖})$ 为 1:2, 吸附 t 为 30 min, 溶液 pH 为 5~7 时,竹炭壳聚糖吸附剂对 Cr(VI) 有较好的吸附性能。

关键词: 竹炭; 壳聚糖; Cr(VI); 吸附

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** B

Preparation of Bamboo Charcoal Chitosan Adsorbent and Its Adsorption Performance for Cr(VI)

DANG Mingyan, JI Changming, ZHANG Zhihui

(School of Environment and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: Bamboo charcoal chitosan adsorbent was prepared by compounding bamboo charcoal and chitosan and using sodium alginate as crosslinking agent. Influences of the crosslinking agent category, raw material ratio, operating condition, adsorption time and solution acidity on the adsorption performance for Cr(VI) were investigated. Results showed that the bamboo charcoal chitosan had better adsorption performance than that of active carbon chitosan; the crosslinking agent of chitosan had little effect on adsorption performance; when mass ratio of the bamboo charcoal to chitosan was 1:2, adsorption time was 30 min and pH = 5~7, the bamboo charcoal chitosan had good adsorption performance for Cr(VI).

Keyword: bamboo charcoal; chitosan; adsorption

引言

甲壳素是提取于自然界中虾、蟹等生物壳体中的一种天然高分子产物,经脱乙酰基处理后的产物为壳聚糖^[1]。壳聚糖分子链上的活性基团易与金属离子发生螯合作用,因而对金属离子表现出优良的吸附性能^[2-4]。竹炭具有细密多孔的结构,由于

其独特的性质,作为功能性的环境保护材料,越来越受到人们的重视,近年来成为竹材研究领域的新热点^[5-6]。由于壳聚糖的遇酸溶胀特性,使其在吸附后的回收受到影响,进而影响了其作为吸附剂的应用。因此,对壳聚糖进行交联、复配等处理以改善其溶胀特性成为诸多学者对其进行吸附剂应用研究的一个重要方向^[7-9]。

收稿日期: 2017-01-04 修回日期: 2017-03-24
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51004072)

将壳聚糖与竹炭进行复配处理,既保持了壳聚糖的吸附特性,又能结合竹炭的多孔结构和良好的机械性能,改善壳聚糖的溶胀流失现象。本文以Cr(VI)作为吸附对象,对竹炭壳聚糖其制备过程及吸附过程的条件对Cr(VI)吸附性能的影响趋势进行研究,为天然产物吸附剂在金属离子废水处理中的应用提供理论参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

实验所用主要试剂有壳聚糖(脱乙酰度≥90%,国药集团化学试剂有限公司),竹炭(沈阳市东兴试剂厂),重铬酸钾,冰乙酸,海藻酸钠均为分析纯。

实验仪器为恒温振荡器,SP-721E型分光光度计,恒温磁力搅拌器。

1.2 竹炭壳聚糖吸附剂的制备

称取1g海藻酸钠倒入烧杯中,加入100mL水,用玻璃棒搅拌使其充分溶解,静置,使溶液脱泡。向脱泡后的溶液中加入1g竹炭,充分搅拌使其混合均匀,然后加入2g壳聚糖进行充分搅拌。向充分混合均匀后的糊状液体中加入一定量的冰乙酸,保持70℃反应一段时间后,将黏稠混合物转移到容器中,用蒸馏水洗至中性,放入干燥箱,在50℃下干燥,研磨至180~250μm备用。

1.3 吸附性能实验

准确称取定量吸附剂,加入25mL 1mol/L Cr(VI)溶液,于25℃在恒温振荡器中进行吸附实验。用分光光度计测定溶液中残余的金属离子浓度。在酸性介质中,Cr(VI)与二苯碳酰二肼反应生成紫色的络合物,该紫红色络合物的最大吸收波长为540nm,实验过程中分光光度计的波长应保持在540nm处。

吸附剂的吸附容量 Q (mg/g)和Cr(VI)去除率 E (%)可根据下式计算:

$$Q = \frac{(c_0 - c)MV}{m} \quad (1)$$

$$E = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: c_0 为金属离子原液浓度,mol/L; c 为吸附后金属离子溶液浓度,mol/L; V 为溶液的体积,mL; M 为金属离子的摩尔质量; m 为吸附剂的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 竹炭和活性炭的比较

分别取以竹炭和活性炭为原料的产物各0.2、0.4、0.6和0.8g,加入到100mL Cr(VI)质量浓度为20mg/L的溶液中,对Cr(VI)进行吸附,测定吸附后残余Cr(VI)浓度,得出去除率。结果如图1所示。

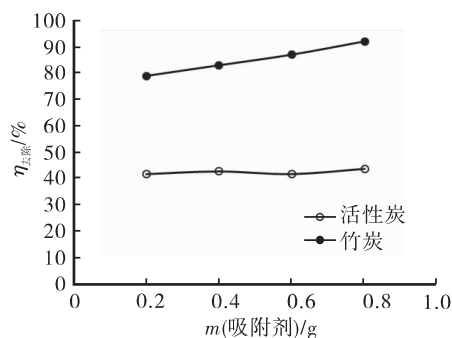


图1 竹炭与活性炭吸附Cr(VI)效果对比

由图1可见,以竹炭为原料的吸附剂,Cr(VI)去除率随竹炭用量增加略呈上升趋势,而以活性炭为原料的吸附剂的曲线波动幅度不大。对于相同质量的复配吸附剂,竹炭吸附剂对Cr(VI)的去除率优于活性炭吸附剂。说明竹炭具有比活性炭更好的疏松多孔结构,更适用于多孔吸附剂。在其后的实验中均采用竹炭作为复配原料。

2.2 交联剂种类及用量的影响

对于壳聚糖类吸附剂的制备,交联是必要的步骤,交联能使壳聚糖的线性结构生成网状结构,进而减少溶胀现象。本实验比较研究了戊二醛和海藻酸钠两种交联剂的作用。分别取0.2、0.4和0.6g不同交联剂的复配产物于100mL初始质量浓度为20mg/L的Cr(VI)溶液中进行吸附,结果如图2。

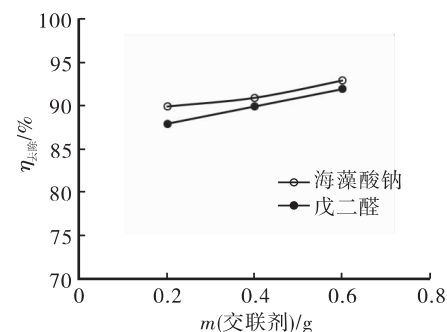


图2 戊二醛交联剂和海藻酸钠交联剂的作用比较

由图2可以看出,随着交联剂用量的增加,对Cr(VI)的去除率均出现缓慢上升趋势。但两种交联剂对Cr(VI)去除率的影响不大,可见交联剂的作用主要在于调整吸附剂的机械强度,而对吸附性能影响不大。

2.3 竹炭与壳聚糖配比的影响

将竹炭和壳聚糖按不同比例混合,制备吸附剂,并进行Cr(VI)吸附性能实验,吸附 θ 为25℃, t 为60 min。实验结果如表1所示。

表1 竹炭和壳聚糖的比例与去除率的关系

$m(\text{竹炭}) : m(\text{壳聚糖})$	1:0.5	1:1	1:2	1:3	1:4
$\eta_{\text{去除}} / \%$	62.3	68.1	94.2	75.9	72.7

从表1可以看出,随着壳聚糖质量的增加,其去除率先增大后减小,在竹炭与壳聚糖的质量比为1:2处出现去除率的最大值。竹炭在吸附剂中的作用是充当骨架模板,若增加用量,有利于吸附剂多孔结构的形成,但如果壳聚糖的加入量过大,竹炭的孔道可能会被堵塞,其吸附能力反而下降^[10]。根据实验结果,适宜的 $m(\text{竹炭}) : m(\text{壳聚糖})$ 为1:2。

2.4 吸附时间的影响

称取7份0.4 g的吸附剂于100 mL初始质量浓度为20 mg/L的铬溶液中,交联剂质量为0.6 g, $m(\text{竹炭}) : m(\text{壳聚糖})$ 复配比为1:2,分别在不同的时间将溶液于振荡器中取出,根据测得的吸光度计算去除率,结果如图3所示。

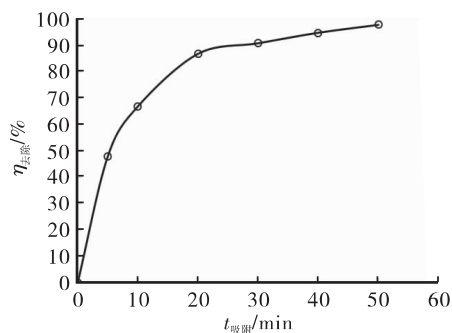


图3 吸附时间与去除率的关系

由图3可以看出,去除率随吸附时间增加而提高,在吸附的初始阶段,去除率增长较快,吸附速率较大,吸附过程进行较快,20 min Cr(VI)去除率达到了近90%,当吸附超过30 min,去除率增加较小,

且趋近于吸附平衡。

2.5 溶液pH的影响

取0.4 g吸附剂分别置于pH不同的初始质量浓度为20 mg/L的铬溶液中,吸附 θ 为25℃, t 为60 min,交联剂质量为0.6 g, $m(\text{竹炭}) : m(\text{壳聚糖})$ 复配比为1:2。吸附后测液体的吸光度,通过计算得出吸附容量,结果如图4所示。

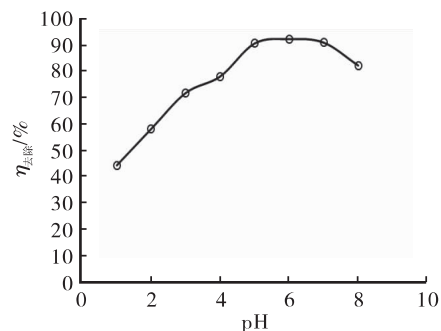


图4 溶液pH与去除率的关系

由图4可见,在一定的pH范围内,吸附容量随着pH的增大而增大,当pH超过某一数值范围后,吸附容量反随pH增大而下降。从实验的结果可以看出,吸附溶液的最佳pH范围为5~7,pH超过7后,吸附容量出现下降趋势。

3 结论

与活性炭相比,竹炭复配壳聚糖对Cr(VI)具有更好的吸附性能;壳聚糖的交联剂主要影响吸附剂的机械性能,而对吸附性能的影响不大; $m(\text{竹炭}) : m(\text{壳聚糖})$ 为1:2,吸附 t 为30 min,溶液pH为5~7时,竹炭活性炭吸附剂对Cr(VI)有较好的吸附性能。

参考文献

- [1] 蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 19-23.
- [2] 刘智峰. 硫脲改性壳聚糖对水中Cr(VI)与Ni²⁺的吸附性能研究[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(4): 25-29.
- [3] 付岩, 杨蕊, 王洪国. 微波法羧甲基壳聚糖制备及其对Cu²⁺吸附性能的研究[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(2): 29-32.
- [4] Repoa E, Warcho J K, Bhatnagar A, et al. Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan-silica hybrid materials [J]. Journal of Colloid and Interface Sci-

- ence 2011 (358): 261-267.
- [5] 田曼丽,曾志勇,蒋正武. 竹炭制备与应用研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(1): 143-146.
- [6] 刘芳,尹笃林,姜红宇. 竹炭在污水处理技术中的应用综述[J]. 工业安全与环保, 2013, 39(2): 1-4.
- [7] 肖玲,陈乐英. 表面印迹纳米磁性壳聚糖的制备及对Cu(II)的吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2008, 24(3): 193-199.
- [8] 张兴松,李明春,辛梅华,等. 羧化改性壳聚糖微球的制备及吸附硝基酚的性能[J]. 化工进展, 2007, 26(11): 1654-1658.
- [9] Lulu Fan, Chuannan Luo, Min Sun, et al. Highly selective adsorption of lead ions by water-dispersible magnetic chitosan/graphene oxide composites [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 5: 523-529.
- [10] 王云燕,陈清松,赖寿莲. 竹炭-壳聚糖复合材料的制备及其吸附性能的研究[J]. 福建林学院学报, 2015, 26(4): 363-367.

中国表面工程协会电镀分会教育培训基地 2017年两期(总73、74期)

电镀技术、真空镀膜技术、化验员、电镀废水治理学习班开学通知

一、招生对象及培养目标

初中以上文化水平,具有一定生产知识的技术骨干,通过学习掌握电镀基础知识,常用工艺,真空离子镀膜技术,电镀液及电镀废水的治理、分析方法,镀层测试技术等,提高分析解决故障的能力,可进行电镀工艺、车间、废水处理站、化验室设计,推广清洁生产技术。

二、开设科目、学习方法、证书颁发及工作推荐

学习班开设《电镀化学基础》、《电化学与电镀原理》、《电镀工艺学》、《电镀液及电镀废水化学分析》、《电镀测试技术》、《镀层质量标准及检测方法》、《电镀废水治理》、《真空离子镀膜技术》等八门课程。学习班以课堂教学为主,理论联系实际,开设30~35个实验,进行生产实习,请专家进行专题讲座,并组织学员赴国内先进地区参观,学习期满经考试合格者,可颁发中国电镀协会结业证书、经相应考核或专家答辩评审后可报请国家人力资源和社会保障部批准后,颁发国家职业资格(自初级工至高级技师的五级)证书,作为工作上岗的资格证明。协助推荐工作及赴外研修,至今已多个省市的多名学员顺利完成了42天的学业,颁发了结业证书。参加国家职业资格考试的学员也均获得了高、中级资格证书,并正在进行技师及高级技师的答辩评审(具有三年以上高级工工龄的请联系报名),还有部分学员推荐赴国内外研修及工作。

三、开学具体事项

学习时间:第73期:2017年4月20日至6月1日;第74期:2017年9月20日至11月1日;每期共42天。每年两期,五一节、国庆节前一周的星期日开学。

学习费用:培训费(含实验费、资料费)3800元(不含税)(中途退学者不退)。

食宿安排:食宿由公司安排费用自理,标准由各单位决定,学员每天食宿控制在45元以内(培训基地每天只收15元住宿卫生服务费,30元伙食费自己控制,若开发票不含税)。

联系方法:济南市历城区大桥路6号,济南世纪金声科技公司院内,邮编250108(或济南市历山路96号,山东建筑大学材料科学与工程学院,邮编250013)

联系人:石金生 联系电话:(0531)88267136(可传真)88278889 86958796 86993821 QQ2358674386 18660813836 13001715085 13006594941 13969007764 E-mail: yangyang88@sdjzu.edu.cn

开学时间:73期:2017年4月20日全天报到,74期:9月20日全天报到。参加学习班者请开学前15天将回执寄至联系人(或电话通知联系人),来校时请带1寸彩色免冠照片2张,参加国家人力资源部职业资格考核者请带身份证,最后学历证明及二寸彩色免冠照片5张(具有高级工三年以上者申报技师及高级技师的学员另外索取资料)。

济南浩金表面技术有限责任公司