

高岭土负载改性壳聚糖重金属吸附剂性能研究

唐楚寒¹, 李森^{1,2,3}, 尚凯¹, 黄磊¹, 杨帆¹, 刘宇¹

(1. 贵州美瑞特环保科技有限公司, 贵州 贵阳 550001;
2. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550001; 3. 贵州科学院, 贵州 贵阳 550001)

摘要: 壳聚糖是一种来源广泛、无毒、易降解的天然高分子材料, 其分子中的羟基和氨基等官能团能与重金属离子进行螯合吸附。该研究充分利用高岭土高机械强度及多孔结构的特点, 在其孔道结构中负载对重金属离子具有选择性吸附作用的改性壳聚糖, 对解决传统改性壳聚糖在重金属污水处理中成本过高问题具有重要意义。通过超声和高温搅拌作用, 在高岭土中负载改性壳聚糖合成新型的重金属吸附剂, 并针对其对污水中的 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子的吸附效果、吸附性能及最佳吸附条件等进行了相应研究和应用前景展望。

关键词: 改性壳聚糖; 重金属吸附剂; 吸附工艺; 高岭土

中图分类号: TQ050.4³ 文献标识码: A 文章编号: 1671-0460(2019)08-1664-04

DOI:10.13840/j.cnki.cn21-1457/tq.2019.08.007

Study on the Properties of Chitosan Heavy Metal Adsorbent Modified by Kaolin

TANG Chu-han¹, LI Sen^{1,2,3}, SHANG Kai¹, HUANG Lei¹, YANG Fan¹, LIU Yu¹

(1. Guizhou Meirui Environmental Technology Co., Ltd., Guizhou Guiyang 550001, China;
2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guizhou Guiyang 550001, China;
3. Guizhou Academy of Sciences, Guizhou Guiyang 550001, China)

Abstract: Chitosan is a kind of natural macromolecular material with a wide range of sources, no toxicity and easy degradation. In this study, the strength and porous structure of kaolin were utilized, and the chitosan with selective adsorption effect on heavy metal ions was loaded in kaolin's pore structure, which was of great significance in solving the problem of high cost of traditional modified chitosan in heavy metal sewage treatment. In this article, by ultrasonic and high temperature stirring, kaolin modified chitosan was synthesized as new adsorbent of heavy metal. Its adsorption effect for Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} heavy metal ions in the sewage was studied as well as the optimum processing conditions.

Key words: Modified chitosan; Heavy metal absorption; Adsorption technology; Kaolin

重金属具有毒性大、难降解、易在生物体内富集等特点, 对生态环境和人体健康造成了极大的危害。目前, 电镀、冶金、制革、化工等行业每年都产生大量的含重金属离子废水。重金属污水处理方法主要有化学沉淀法、金属还原法、活性炭吸附法、离子交换法、电解法和微生物法等^[1]。其中, 化学法和物理化学法处理效率较高, 应用较为广泛, 但其存在二次污染且对低浓度重金属废水处理效果较差的局限。随着国内重金属污水排放标准的逐渐提高, 传统的化学法和物理法已不能稳定达到当前深度处理需求。而吸附法和离子交换法适用于处理低含重金属污水, 并在保证处理精度上有其应用优势^[2-5]。目前污水重金属吸附剂产品大多是炭基吸附剂, 如载硫活性炭、载溴活性炭、载碘活性炭等, 以及巯基离子交换树脂吸附剂, 如大孔径联聚

苯乙烯系列离子交换树脂等。吸附法常用吸附剂主要存在孔道容易堵塞、选择吸附性差、再生困难和更换工作量大等问题, 而离子交换树脂极高的使用成本也制约了其应用范围。

壳聚糖作为一种聚氨基葡萄糖线型天然高分子物质, 具有无毒、无味、耐碱、耐腐蚀、对环境友好等特点, 在废水处理领域具有广阔的应用前景^[6]。但一方面目前壳聚糖的合成和生产并不成熟, 单独使用壳聚糖作为重金属吸附剂在工业中的应用面临着成本较高等问题。另一方面, 壳聚糖自身的比表面积较小, 一般都小于 $30 \text{ m}^2/\text{g}$, 其对重金属离子的吸附热力学遵循 Langmuir 和 Freundlich 等温模型, 属于表层吸附, 未经扩孔及改性的壳聚糖吸附材料, 重金属离子难以进入吸附剂的内部位点, 从而影响壳聚糖吸附材料的吸附效果^[7]。而高岭土选择吸附性

基金项目: 贵州铝土矿及高岭土在处理工业废水中重金属的应用及一体化装置的关键技术研究项目, 项目编号(黔科合支撑<2018>2951)。

收稿日期: 2018-10-08

作者简介: 唐楚寒(1990-), 男, 贵州省大龙经理开发区人, 贵州美瑞特环保科技有限公司技术研发部部长, 2013年毕业于三峡大学化学与生命科学学院, 长期从事工业三废污染治理工作。E-mail: il: wayne@gzmr.com.cn。

较差,但其具有比表面积较大、吸附性能较好、储量丰富、来源广、成本低,可作为水体悬浮物、油类有机物和重金属离子等的吸附骨架,在对污染物的吸附、迁移和降解中都起着重要作用^[8]。本研究通过交联剂和耦合剂将改性壳聚糖负载在高岭土表面合成新型重金属复合吸附剂,利用壳聚糖的分子链架及网捕作用,通过化学改性及改变吸附剂构筑内部多孔结构,增加壳聚糖分子与重金属离子的吸附位点,增加吸附剂内部孔隙数量及孔道,提高吸附效果的同时解决壳聚糖吸附剂工业应用中的高成本问题^[9,10]。

1 MAGIC-MRT II 复合吸附剂的制备

MAGIC-MRT II 复合吸附剂采用微纳米气泡快速发生装置将臭氧气体采用高速巡回切割方式溶入由多孔聚酰胺、聚合硅酸铝、可溶性巯基改性壳聚糖和硫酸铜活性成分组成的混合溶液中,再先后添加特定黏土粉体以及高岭土粉体进行高速搅拌。MHz 超声作用产生的直径小于 $5\mu\text{m}$ 的气泡可将臭氧气体快速、高效地溶入混合溶液并生成大量自由基,同时吸附剂粉体被浸渍在密着微纳米气泡的溶液中,通过加入交联剂、耦合剂、成孔剂以及增孔剂制得吸附剂原粉。兆赫兹超声的物理冲击、自由基强氧化及离子交换作用,有助于大孔径的形成。同时,兆赫兹超声波与高速搅拌还可防止合成过程中使用的载体粉末的聚团现象,保证材料混合均匀从而产生更多活性位点。原粉生成后经洗涤、脱水、干燥、成型、高温煅烧制孔制备合成 MAGIC-MRT II 高岭土负载巯基改性壳聚糖重金属吸附剂^[11,12]。

2 仪器材料与方法

2.1 试验水样及材料

通过实验室配制的含锰、铜、镍、铅、锌的混合型试验水样,并用氢氧化钠或盐酸调节 pH 到 4~5,各金属离子浓度均为 10 ppm。项目自主合成的 MAGIC-MRT II 重金属吸附剂、载硫活性炭(河南延远活性炭有限公司)、载银活性炭(河南延远活性炭有限公司)、巯基离子交换树脂(天津津达正通环保科技有限公司)

2.2 试验仪器

创锐 BT300K 型蠕动泵、CJ881-4 数显恒温烘箱、电子天平、离子交换柱、电感耦合等离子体质谱仪等。

2.3 试验方法

2.3.1 不同重金属吸附剂静态吸附效果对比

取 4 组 1 L 试验水样进行试验,分别添加等体积(200 mL)的载硫活性炭、载银活性炭、巯基离子交换树脂、美瑞特吸附剂,在 80 r/min 的搅拌条件下进行吸附处理 30 min,处理后取上清液进行锰、铜、镍、铅、锌的含量测定。

2.3.2 不同重金属吸附剂动态吸附效果对比

取 4 组 1 L 试验水样进行试验,在 6 m/h 的过柱速度下分别依次通过 4 组填充载硫活性炭、载银活性炭、巯基离子交换树脂、高岭土负载巯基改性壳聚糖吸附剂的吸附柱(每根吸附柱的填充体积为 480 mL),对处理后出水进行锰、铜、镍、铅、锌的含量测定。

2.3.3 MAGIC-MRT II 吸附剂影响因素验证

(1) 过柱速率

采用实验室配制的含锰、铜、镍、铅、锌的混合水样作为试验样,吸附柱的截面积 $S=0.0028\text{ m}^2$,填充 MAGIC-MRT II 复合吸附剂 480 mL(417.68 g),通过调整过柱流速 V ,从而在过柱速率 6、8、10、12、16 m/h 条件下运行,检测出水中锰、铜、镍、铅、锌的含量,得出吸附材料的最佳过柱速率。

(2) 吸附剂添加量确定试验

取 1 L 试验水样在最佳过柱速率下依次通过 3 根吸附剂填充量为 480 mL 的吸附柱,对每根过柱处理后水样进行锰、铜、镍、铅、锌含量的检测。通过对每根吸附柱处理后水样锰、铜、镍、铅、锌含量检测的结果,可得出出水中锰、铜、镍、铅、锌含量到达指标是脱汞吸附剂的最适添加量。

(3) 吸附剂饱和和吸附量确定试验

将试验水样在最佳过柱速率下连续通过吸附剂填充 480 mL 体积的吸附柱,每隔 1 h 对出水进行水样锰、铜、镍、铅、锌含量的检测,直至出水中锰、铜、镍、铅、锌的含量与试验原水中锰、铜、镍、铅、锌的含量相同可判定吸附剂已达到饱和和吸附量,通过换算可得出吸附剂对锰、铜、镍、铅、锌的饱和和吸附量。

(4) 吸附剂再生性能研究

采用 3.5 L 脱盐水,加入 1.5 L 盐酸配制成再生液,采用蠕动泵以 6 m/h 过柱速率进行循环再生,再生时间需达到 30 min。采用再生后吸附剂重复饱和和吸附试验,取处理后出水进行各重金属含量测定,通过与前期工艺吸附段对比得出饱和和吸附材料再生后的使用效率。

3 结果与讨论

3.1 MAGIC-MRT II 复合吸附剂动静态吸附效果试验

如图1所示,通过在实验室配制水样进行静态吸附试验发现,试验采用的载硫活性炭、载银活性炭、巯基离子交换树脂以及MAGIC-MRT II复合吸附剂对Mn²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺和Zn²⁺均具有良好吸附效果。

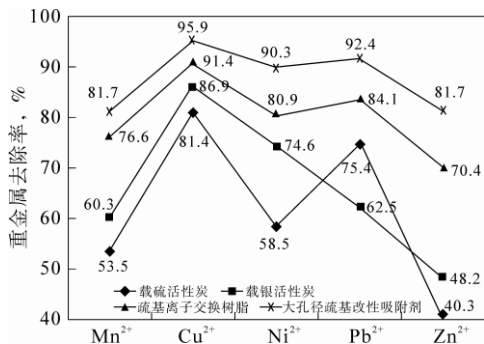


图1 不同吸附剂重金属静态吸附效果对比
Fig.1 Comparison of static adsorption effect of different adsorbents for heavy metal ions

其中,除Pb²⁺重金属外各吸附剂对其他三种重金属的吸附效果为MAGIC-MRT II复合吸附剂>巯基离子交换树脂>载银活性炭>载硫活性炭。且采用MHz超声微气泡清洗技术在高速搅拌条件下合成的MAGIC-MRT II复合吸附剂对Mn²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺和Zn²⁺的去除率分别达到了81.7%、95.9%、90.3%、92.4%和81.7%。而载硫活性炭对Cu²⁺和Pb²⁺具有良好吸附效果,但对Mn²⁺、Ni²⁺和Zn²⁺吸附效果较差;载银活性炭则对Cu²⁺吸附效果最好,相同条件下去除率达到86.9%远高于其他三种重金属;巯基离子交换树脂对Mn²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺和Zn²⁺均有较好吸附效果,但略低于MAGIC-MRT II复合吸附剂。

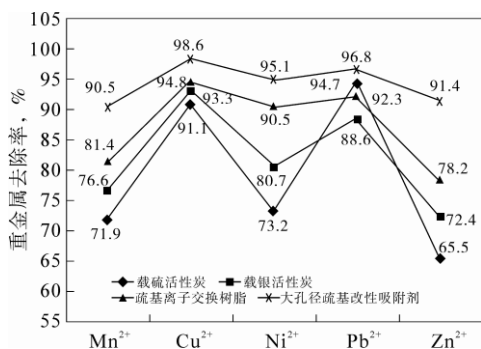


图2 不同吸附剂重金属动态吸附效果对比
Fig.2 Comparison of dynamic adsorption effect of different adsorbents for heavy metal ions

如图2所示,在实验室配制水样进行动态吸附,在水样pH调节到4~5、吸附剂用量为480 mL以6 m/h的条件下进行试验。试验发现采用的载硫活性炭、载银活性炭、巯基离子交换树脂以及MAGIC-MRT II复合吸附剂对Mn²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺

和Zn²⁺的动态吸附效果明显优于静态搅拌吸附。其中,载硫活性炭对Pb²⁺的动态吸附效果提升最为明显,去除率由75.4%提升至94.7%。林芳等研究发现由于Cu²⁺与N原子之间可形成配位键,N原子的电子云移向Cu²⁺使得N—H键的变形振动所需的能量减小,增强了壳聚糖对Cu²⁺的吸附效果。

3.2 MAGIC-MRT II 复合吸附剂不同过柱速率吸附效果

如图3所示,过柱速率越低MAGIC-MRT II复合吸附剂与溶液中的重金属离子接触越充分,其吸附效果也越好,且当过柱速率≤12 m/h时,吸附剂对各重金属去除率均变化较小,而对Cu²⁺和Pb²⁺的吸附效果最佳。其中,MAGIC-MRT II复合吸附剂过柱速率对Cu²⁺和Ni²⁺的吸附效果的影响最小。

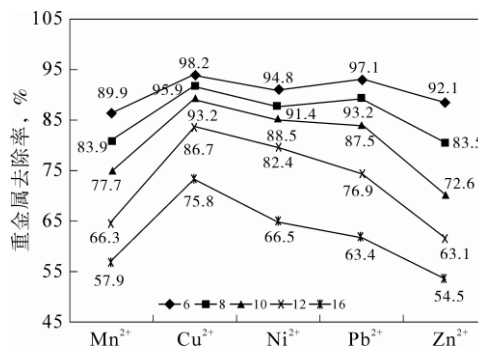


图3 MAGIC-MRT II 复合吸附剂不同过柱速率吸附效果对比
Fig.3 Comparison of adsorption effect of MAGIC - MRT II composite adsorbent under different rate for heavy metal ions

3.3 MAGIC-MRT II 复合吸附剂解析效果试验

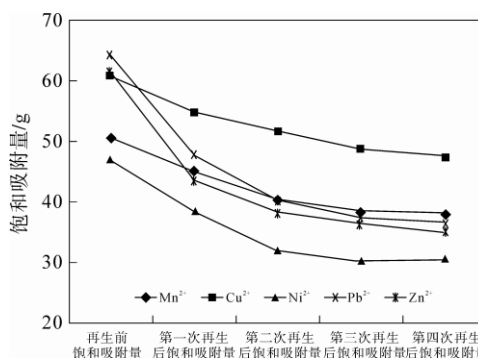


图4 MAGIC-MRT II 复合吸附剂多次解析后效果试验
Fig.4 The effect of MAGIC - MRT II adsorbent after many tests

如图4所示,试验发现高岭土负载改性壳聚糖复合重金属吸附剂对Mn²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺和Zn²⁺的饱和和吸附量分别达到了53.6、65.08、49.85、69.08和65.68 g,其吸附量远高于单独的高岭土和普通改性壳聚糖。数据分析发现,该吸附剂饱和再生后其吸附容量针对各重金属离子均出现明显下降趋势,

但当进行 5 次重复再生后其下降趋势逐渐变小。本研究中饱和吸附剂采用盐酸脱盐水进行解析,该解析溶液可有效破坏壳聚糖与重金属离子形成的化学键,但针对物理吸附的重金属离子解析效果较差。当进行 5 次再生后其饱和吸附量趋于稳定的原因,可能是由于吸附剂内部吸附孔隙已被堵塞,且该部分孔隙难以通过解析进行清除。

4 结论

(1) 采用 MHz 微纳米曝气技术,在高速搅拌条件下,通过交联剂、耦合剂将改性壳聚糖负载到高岭土吸附剂表面合成的 MAGIC-MRT II 重金属复合吸附剂,对实验室配制的 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 多种重金属离子均有良好吸附效果。

(2) 项目合成 MAGIC-MRT II 复合吸附剂兼具高岭土物理吸附效果和改性壳聚糖的物理化学吸附效果,其针对 pH=4~5 的试验配制弱酸性多重金属水样,其在相同条件下的吸附效果均优于载硫活性炭、载银活性炭和巯基离子交换树脂,具有广泛应用前景。

(3) MAGIC-MRT II 复合吸附剂饱和吸附量随再生次数增加会出现下降趋势,针对再生方法的改

进以及其吸附动力学原理的研究,将作为后续主要研究方向。

参考文献:

- [1] 杨二帅,蔡晓君,周梅,等. 重金属废水的处理技术研究[J]. 当代化工, 2018(1):167-170.
- [2] 张丽娜,裴强,安亚明,等. 重金属污水处理的研究与发展[J]. 农业工程, 2012, 2(11):30-32.
- [3] 田建民. 生物吸附法在含重金属废水处理中的应用[J]. 太原理工大学学报, 2000, 31(1):74-78.
- [4] 卓艳婷,郑志华. 重金属污水处理新趋势—生物吸附[J]. 上海船舶运输科学研究所学报, 2012, 35(1):67-71.
- [5] 夏天华,严金土,姬玉鹏. 离子交换法处理重金属废水的研究[C]. 环渤海表面精饰发展论坛, 2014, 2(1):6-9.
- [6] 彭立凤. 壳聚糖的制备及其在废水处理中的应用[J]. 化学世界, 1999(4):176-179.
- [7] 王莹,侯党社,韩莉萍,等. 钕改性高岭土在造纸废水处理中的应用[J]. 应用化工, 2011, 40(6):1112-1114.
- [8] 张继义,郭晶晶,郭勇,等. 改性高分子多糖去除重金属离子研究进展[J]. 兰州交通大学学报, 2014, 33(4):172-178.
- [9] 蒲生彦,周艳,王妙婷,等. 交联壳聚糖的制备方法及其吸附重金属研究进展[J]. 水处理技术, 2016, 2(11):1-4.
- [10] 党明岩,郭洪敏,谭艳坤,等. 壳聚糖及其衍生物吸附电镀废水中重金属离子的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(7):9-13.
- [11] 郭敏杰,刘振,李梅. 壳聚糖吸附重金属离子的研究进展[J]. 化工环保, 2004, 24(4):262-265.
- [12] 甄豪波,胡勇有,程建华. 壳聚糖交联沸石小球对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 及 Cd^{2+} 的吸附特性[J]. 环境科学学报, 2011, 31 (7):1369-1376.

(上接第 1663 页)

- [12] GONG D, LONG J, JIANG D, et al. Robust and Stable Transparent Superhydrophobic Polydimethylsiloxane Films by Duplicating via a Femtosecond Laser-Ablated Template[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(27):17511.
- [13] ZHENG P F, HAN H L, MENG X, et al. A facile method to fabricate super-hydrophobic surface with water evaporation-induced phase inversion of stearic acid[J]. Materials Letters, 2018, 223.
- [14] OKTAY B, TOKER R D, KAYAMAN-APOHAN N. Superhydrophobic behavior of polyimide-siloxane mats produced by electrospinning[J]. Polymer Bulletin, 2015, 72(11):2831-2842.
- [15] WEI W, LU X M, JIANG D, et al. A novel route for synthesis of UV-resistant hydrophobic titania-containing silica aerogels by using potassium titanate as precursor[J]. Dalton Transactions, 2014, 43(25): 9456-9467.
- [16] LIU J F, XIAO X Y, SHI W L, et al. Fabrication of a superhydrophobic surface from porous polymer using phase separation[J]. Applied Surface Science, 2014, 297 (4): 33-39.
- [17] SHANG Q, ZHOU Y. Fabrication of transparent superhydrophobic porous silica coating for self-cleaning and anti-fogging[J]. Ceramics International, 2016, 42: 8706-8712.
- [18] WU Y, JIA S, QING Y, et al. A versatile and efficient method to fabricate durable superhydrophobic surfaces on wood, lignocellulosic fiber, glass, and metal substrates[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(37): 14111-14121.
- [19] PENG C, CHEN Z, TIWARI M K. All-organic superhydrophobic coatings with mechanochemical robustness and liquid impalement resistance[J]. Nature materials, 2018, 17(4): 355.
- [20] CHAO PENG, HAO ZHANG, ZHANPING YOU, et al. Preparation and anti-icing properties of a superhydrophobic silicone coating on asphalt mixture[J]. Construction and Building Materials, 2018, 189.
- [21] LI CAO, HONG HAO, PRABIR K. Dutta. Fabrication of high-performance antifogging and antireflective coatings using faujasitic nanozeolites[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 263.
- [22] 戴淑娇,白刚,Keely D. Clay.超疏水感光变色涤纶织物的制备及其性能研究[J]. 上海纺织科技, 2015, 43(09):36-38.
- [23] ZHOU H, WANG H, NIU H, et al. A Waterborne Coating System for Preparing Robust, Self-healing, Superamphiphobic Surfaces[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(14): 1604261.
- [24] 徐建锋. 可逆热致变色微胶囊制备及其在木塑复合材料中的应用[D]. 福建: 福建农林大, 2015.