

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.09.004

锆负载交联壳聚糖树脂的制备及硫酸根吸附性能*

薛娟琴** 党龙涛 刘瑶 郭莹娟

(西安建筑科技大学冶金工程学院, 西安, 710055)

摘要 以壳聚糖为原料,利用反相悬浮法制备甲醛-戊二醛交联壳聚糖树脂,后与 Zr^{4+} 反应制备锆负载交联壳聚糖吸附剂,用于吸附废水中 SO_4^{2-} .运用红外光谱对吸附剂结构进行表征,采用静态吸附法考察负载条件对吸附量的影响及吸附剂重复使用性能.结果表明,交联反应主要发生在壳聚糖的氨基($-NH_2$)和一级羟基(C_6-OH)上;锆负载过程中锆离子可负载于交联壳聚糖的氨基($-NH_2$)和羟基($-OH$)上;最优条件即当 Zr^{4+} 初始浓度为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,体系 pH 值为 3,负载时间为 4 h 时,锆负载交联壳聚糖吸附剂对 SO_4^{2-} 的吸附量达到最大为 $55.65\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;用 NaOH 可有效恢复吸附剂,再生后的吸附剂吸附性能良好.

关键词 交联壳聚糖, 锆负载, 硫酸根, 吸附.

Preparation and adsorption behavior of Zr(IV) loaded cross-linked chitosan for sulfate removal

XUE Juanqin** DANG Longtao LIU Yao GUO Yingjuan

(Xi'an University of Architecture and Technology Institute of Metallurgical Engineering, Xi'an, 710055, China)

Abstract: Chitosan was cross-linked with formaldehyde and glutaraldehyde through inverse suspension method. A novel adsorbent was prepared by cross-linked chitosan loaded with Zr(IV), and was then employed to remove sulfate (SO_4^{2-}) from aqueous solutions. The structure of the adsorbent was characterized by FTIR. By static adsorption method, the adsorption capacity for SO_4^{2-} was investigated with different Zr(IV) loading conditions. The results showed that chitosan was cross-linked with formaldehyde and glutaraldehyde reacted using its amino ($-NH_2$) and hydroxyl ($-OH$) groups, and Zr(IV) reacted with the amino ($-NH_2$) and hydroxyl ($-OH$) groups of the cross-linked chitosan. The maximum adsorption capacity reached $55.65\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ under the optimum condition when initial concentration of Zr(IV) was $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH was 3 and contact time was 4 hours. The adsorbent was easily regenerated by NaOH and used repeatedly.

Keywords: cross-linked chitosan, zirconium loaded, sulfate, adsorption.

壳聚糖是甲壳素的脱乙酰基产物,具有来源广、可生物降解、无毒、环境友好性以及可再生性能,在医药、环保等众多领域得到广泛应用.由于壳聚糖分子中存在大量游离的氨基和羟基等活性功能基团,对这些活性基团进行化学修饰、活化等方式可以达到对壳聚糖进行化学改性的目的,以此作为活性位点吸附去除重金属和燃料,因此壳聚糖及其衍生物是性能优良的吸附剂^[1].

壳聚糖分子结构中大量游离的 $-NH_2$,在酸性环境中易被质子化形成高电荷的阳离子聚电解质,因此对废水体系中的带负电荷的物质具有一定的吸附能力^[2].据文献报道质子化交联改性壳聚糖对一些无机阴离子如氯离子、高氯酸根离子、硝酸根离子等具有一定吸附性能.另外,壳聚糖分子结构中游离的

2013年11月5日收稿.

* 国家自然科学基金项目(No. 51278407);陕西省自然科学基金重点项目(No. 2012JZ7003)资助.

** 通讯联系人; E-mail: huagong1985@163.com

氨基也较易与具有空 d 轨道的过渡金属离子形成配合物^[3],近年来被广泛研究用于废水处理等方面.改性后的壳聚糖再进行负载镉、铷等金属离子,对水中氟离子的吸附量有较大提高.如 Amit Bhatnagar^[4]等研究的氟离子的去除方法中表明,负载金属镉的改性壳聚糖对氟离子的吸附量可以达到 $44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.但是利用改性后的交联壳聚糖负载金属离子,依靠所负载的离子对吸附离子的亲和性达到对无机硫酸根离子的吸附尚鲜见报道.

硫酸盐大量存在于地表水、地下水或氯碱、选矿等化工冶金企业中,给生产和环境造成不利影响.无机硫酸根离子的传统处理法存在某些不足之处.如:化学沉淀法中氯化钡有强的化学毒性并且对储存要求较高;生物处理法工艺流程长,处理速度慢、效率低;离子交换法中交换树脂的高成本等^[5]缺点.而吸附法具有操作简单、吸附效果优良、成本低、无环境污染或环境污染少、吸附剂可循环使用等特点而被逐渐广泛运用,开发高效的环保吸附剂具有广泛的应用前景.

本论文通过反相悬浮法,以甲醛为预交联剂,戊二醛为交联剂,制备出交联壳聚糖树脂,并对交联壳聚糖树脂进行负载金属铅离子改性,研究其对硫酸根的吸附性能.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

壳聚糖(粒径 53—75 μm ,脱乙酰度 80%—85%);甲醛(化学纯,国药集团化学试剂有限公司);戊二醛(化学纯,国药集团化学试剂有限公司);其他试剂均为分析纯.

电子分析天平(BS224S,北京赛多利斯仪器系统有限公司);酸度计(Orion 210A+, Thermo Electron Corporation);离子色谱仪(ICS-1100,美国戴安公司);红外光谱仪(FT-IR8400s,岛津(香港)有限公司).

1.2 甲醛-戊二醛交联壳聚糖的制备

交联壳聚糖的制备^[6]:称取一定量的壳聚糖放入 500 mL 的三口瓶中,分别加入 30 mL 四氯化碳、30 mL 石油醚和 6 mL Span80,在电动搅拌下,加入 60 mL 质量分数为 5%的壳聚糖-醋酸水溶液,在 $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌速度,40 min 后壳聚糖溶液分散为大小合适的珠滴,滴加一定量体积分数为 37%的甲醛溶液,60 min 后再滴加一定量体积分数为 50%的戊二醛溶液,得到不同交联度的壳聚糖微球.90 min 后凝胶化完成,滴加质量分数为 10%的 NaOH 溶液,调 pH 值至微碱性.10 min 后,升温至 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 4 h,使球固化,而后过滤.水洗至中性,以丙酮提取 3 h,取出,真空干燥,即得甲醛-戊二醛交联壳聚糖微球.

1.3 铅负载甲醛-戊二醛交联壳聚糖吸附剂的制备

准确称取一定量的甲醛-戊二醛交联壳聚糖,置于 250 mL 的锥形瓶中,加入 100 mL 一定浓度的硝酸铅溶液,在 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温振荡一定时间,调节一定的铅负载体系 pH,控制振荡速度为 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$.待吸附平衡后,离心,抽滤,于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 24 h,得到铅负载甲醛-戊二醛交联壳聚糖吸附剂.

1.4 铅负载甲醛-戊二醛交联壳聚糖吸附剂对 SO_4^{2-} 的吸附实验

称取 0.2 g 铅负载交联壳聚糖吸附剂置于 250 mL 的锥形瓶中,向其中加入 50 mL 初始浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SO_4^{2-} 溶液,在 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温条件下振荡吸附 3 h,控制振荡速度为 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,调节吸附体系 pH 值为 3.待吸附平衡后,离心过滤.用离子色谱仪测量滤液中 SO_4^{2-} 浓度.根据公式(1)计算吸附量.

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

式中, Q 为平衡吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_0 为 SO_4^{2-} 起始浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_e 为 SO_4^{2-} 平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为 SO_4^{2-} 溶液体积(L); W :吸附剂的质量(g).

1.5 仪器测定

以 KBr 压片法,用红外光谱仪分别对未交联壳聚糖、甲醛-戊二醛交联壳聚糖及铅负载甲醛-戊二醛交联壳聚糖树脂进行测定和比较.

1.6 吸附剂再生

将铅负载交联壳聚糖吸附剂干燥后,加入 20 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液,解吸 12 h,水洗后干燥得到再生吸附剂.再测定溶液中的 SO_4^{2-} 浓度,计算再生吸附剂的吸附量.重复实验 3 次,进行 3 次解吸.

2 结果与讨论

2.1 树脂红外结构表征

壳聚糖 图 1a 中 3441cm^{-1} 附近是强而宽的羟基 (O—H) 和氨基 (N—H) 的伸缩振动吸收峰。 2876cm^{-1} 附近是脂肪族 C—H 的伸缩振动吸收峰。 1670cm^{-1} 附近为酰胺 I 谱带即 C=O 弯曲振动峰。 1423cm^{-1} 附近为酰胺 III 的特征吸收峰, 1383cm^{-1} 附近是 CH_3 的变形振动吸收峰。 1609cm^{-1} 是 $-\text{NH}_2$ 的 N—H 特征弯曲振动吸收峰及酰胺 II 特征峰的重叠峰; 1080cm^{-1} 和 1030cm^{-1} 附近为壳聚糖分子中的 C_6 上一级羟基和 C_3 上二级羟基 C—O 伸缩振动吸收峰^[7]。

交联壳聚糖 图 1b 中在 2926cm^{-1} 和 2876cm^{-1} 处出现双峰, 并且吸收峰显著增强, 说明产物中有较多的亚基 (亚甲基) 生成^[8], 这主要是由于戊二醛的交联而引入的。 1670cm^{-1} 附近为酰胺 I 谱带即 C=O 弯曲振动峰向低波段移动至 1661cm^{-1} , 吸收峰减弱, 1423cm^{-1} 附近的酰胺 II 基本消失, 说明酰胺的氨基发生了反应; 1609cm^{-1} 处的 N—H 变形振动峰大幅减弱, 说明游离氨基发生反应; 1080cm^{-1} 附近一级羟基振动峰有所减弱, 说明壳聚糖分子中有部分的一级羟基参与了交联反应。

锆负载交联壳聚糖 图 1c 中与交联壳聚糖图 1b 相比, 在 3444cm^{-1} 处羟基 (O—H) 和氨基 (N—H) 的伸缩振动吸收峰在负载后变宽, 说明氨基和羟基有可能发生负载反应; 1423cm^{-1} 附近的 CH_3 的变形振动吸收峰在负载后消失, CH_3 的变形振动吸收峰主要是壳聚糖分子的 N—H 弯曲振动产生 (N—H 的面内弯曲和 C—N 的伸缩振动混合在一起), 说明了氨基参与了配位反应; 1080cm^{-1} 附近的一级仲羟基 C—O 振动峰经负载后显示出宽大的吸收峰并且波数移至 1065cm^{-1} , 原因是锆 (IV) 离子与仲羟基的 O 原子发生了配位反应, 锆离子的吸电子作用, 降低了氧原子的电子密度, 从而削弱了 C—O 键的结果。上述两者情况都可说明锆离子配位成功^[9-10]。

2.2 锆负载条件对硫酸根离子的吸附性能

考察不同锆负载条件下制备的锆负载交联壳聚糖吸附剂对 SO_4^{2-} 吸附量的影响, 研究锆负载初始浓度、锆负载时间以及锆负载体系 pH 各因素对树脂吸附 SO_4^{2-} 性能的影响。

2.2.1 锆负载时间对 SO_4^{2-} 吸附量的影响

称取 0.2g 锆负载交联壳聚糖吸附剂于 250mL 锥形瓶中, 固定锆负载初始浓度为 $500\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 锆负载体系 pH 值为 3, 分别改变锆负载时间, 制备不同锆负载时间的锆负载交联壳聚糖吸附剂。而后进行吸附实验, 吸附量曲线见图 2。

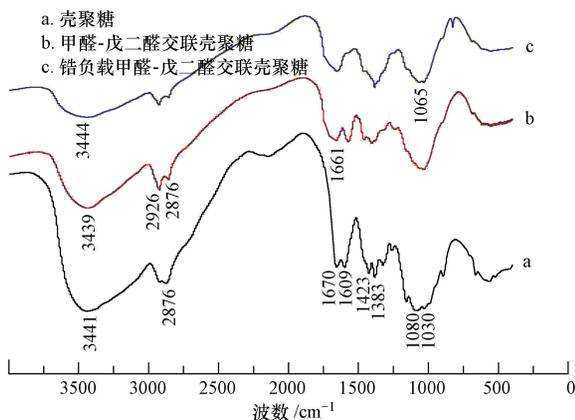


图 1 不同种类壳聚糖树脂红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of different types of chitosan resins

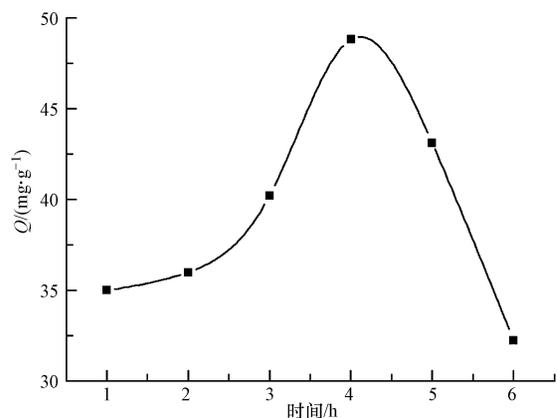
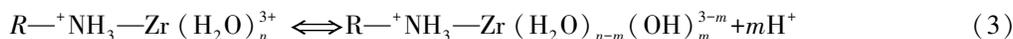
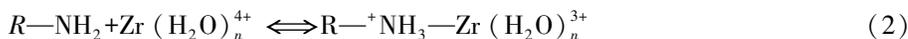


图 2 锆离子负载时间对 SO_4^{2-} 吸附量的影响

Fig.2 Effect of contact time of Zr^{4+} on adsorption of SO_4^{2-}

从图 2 中可以看出, 随着锆离子负载时间的增加, SO_4^{2-} 吸附量呈现先增加后下降的趋势。负载金属 Zr^{4+} 的过程中, Zr^{4+} 首先和 H_2O 结合生成 $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$ 而后同壳聚糖上 $-\text{NH}_2$ 进行反应。反应方程式如式 (2) 和 (3)^[11]。在负载反应开始的前期, 二者之间反应进行得较缓慢且反应不完全, 因此导致吸附量比较

差,但是随着反应时间的增加,反应逐渐达到平衡,在负载反应时间为 4 h 时吸附量达到最大.在负载反应时间超过 4 h 后,随着反应时间的继续进行, SO_4^{2-} 的吸附量下降.从反应方程式(3)上可以看出,可能因为反应过程中释放了过多的 H^+ ,大量的 H^+ 使得壳聚糖主链发生断裂或者水解^[12],因此导致吸附量下降.



2.2.2 锆负载初始浓度对 SO_4^{2-} 吸附量的影响

称取 0.2 g 锆负载交联壳聚糖吸附剂于 250 mL 锥形瓶中,固定锆负载时间为 3 h,锆负载体系 pH 值为 3,分别改变锆离子负载初始浓度,制备不同锆负载初始浓度的锆负载交联壳聚糖吸附剂.而后进行吸附实验,吸附量曲线见图 3.

根据如上所述的反应机理的描述: Zr^{4+} 首先同 H_2O 结合生成 $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$,再与 $-\text{NH}_2$ 进行结合.当交联壳聚糖用量一定时,随着体系中 Zr^{4+} 浓度的增加 $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$ 与 $-\text{NH}_2$ 结合的几率增大,因此吸附量随之增大.如图 3 所示,当 Zr^{4+} 初始浓度为 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 SO_4^{2-} 吸附量达到最大.当 Zr^{4+} 的浓度继续增大,吸附量呈现出下降的趋势.这可能是因为, Zr^{4+} 浓度过大,锆离子相互之间以及与交联壳聚糖配位之间的静电力变大^[13].使锆负载能力降低,锆负载量随之降低.进而导致 SO_4^{2-} 的吸附量呈现降低的现象.

2.2.3 锆负载体系 pH 对 SO_4^{2-} 吸附量的影响

吸附剂进行再生后,结果见表 1.称取 0.2 g 锆负载交联壳聚糖吸附剂于 250 mL 锥形瓶中,固定锆负载初始浓度为 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,锆负载时间为 3 h,分别改变锆负载体系 pH,制备不同锆负载体系的锆负载交联壳聚糖吸附剂.而后进行吸附实验,吸附量曲线见图 4.

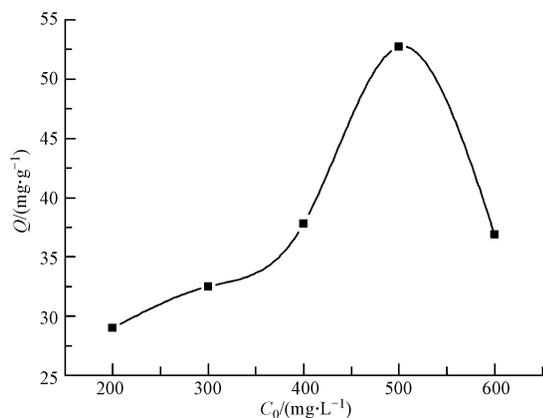


图 3 锆离子初始浓度对 SO_4^{2-} 吸附量的影响

Fig.3 Effect of initial Zr^{4+} concentration on adsorption of SO_4^{2-}

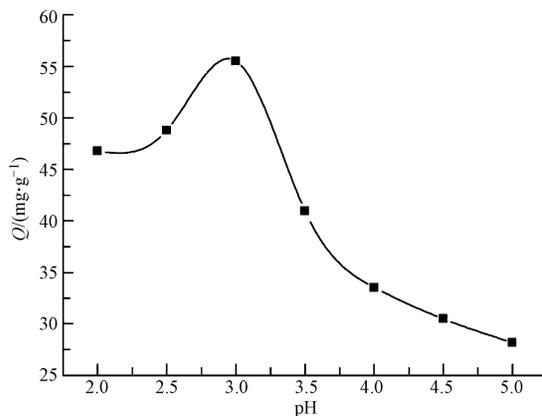


图 4 pH 对 SO_4^{2-} 吸附量的影响

Fig.4 Effect of pH on adsorption of SO_4^{2-}

图 4 表明,随着 pH 值的增加,吸附量呈现先增加后减小的趋势,这是因为在强酸环境的吸附过程中, H^+ 会优先占据主导地位进而质子化壳聚糖分子结构中的 $-\text{NH}_2$ 使其形成 $-\text{NH}_3^+$,进而减弱氨基的螯合能力,因此导致吸附量比较低.在 pH 值约为 3 左右,吸附量达到最大.这是因为体系中的 H^+ 和 Zr^{4+} 在竞争配位反应中, H^+ 不断减少导致锆离子开始占据优势,使得螯合能力增大^[14],因此对 SO_4^{2-} 的吸附能力增强.随着 pH 继续增大,交联壳聚糖上负载的 Zr^{4+} 会出现逐渐形成氢氧化物沉淀的趋势而导致不能与吸附剂进行配位导致吸附下降.

2.3 吸附剂的再生

对吸附剂进行再生,结果见表 1.由表 1 可知,经过一次解吸后,锆负载交联壳聚糖吸附剂对 SO_4^{2-} 的吸附量下降 3%.而后进行的两次解吸, SO_4^{2-} 的吸附量基本稳定,表明锆负载交联壳聚糖吸附剂再生性能良好.

2.4 吸附效果对比

选择壳聚糖、甲醛交联壳聚糖、甲醛-戊二醛交联壳聚糖和锆负载甲醛-戊二醛交联壳聚糖进行吸附实

验, 实验结果见表 2。由表 2 可看出, 壳聚糖、甲醛-戊二醛交联壳聚糖对 SO_4^{2-} 的吸附能力都比较弱, 而锆负载甲醛-戊二醛交联壳聚糖对 SO_4^{2-} 的吸附能力有很大提高。由于壳聚糖本身在酸性环境下的溶解性制约使其难作为有效的吸附剂; 而交联壳聚糖形成的网状结构虽然很大程度上改善了壳聚糖稳定性, 但其交联反应过程消耗了壳聚糖分子结构中大量的活性基团氨基, 使其稳定性提高的同时吸附量也受到一定的限制; 利用 $\text{Zr}(\text{IV})$ 在酸性介质中对 SO_4^{2-} 具有强烈的亲和性, 能够与 SO_4^{2-} 形成配合物的结构特点^[15]。当对交联改性后的壳聚糖负载锆后, SO_4^{2-} 的吸附量大大提高。因此, 锆负载交联壳聚糖对 SO_4^{2-} 有较强的吸附能力。

表 1 吸附剂的再生对吸附量的影响

Table 1 Adsorption capacity of regenerated adsorbent

解吸次数	1	2	3	未解吸
SO_4^{2-} 吸附量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	55.09	53.54	53.23	55.65

表 2 不同吸附剂对 SO_4^{2-} 的吸附量Table 2 Adsorption amount of SO_4^{2-} onto different adsorbents

吸附剂	壳聚糖	甲醛-戊二醛交联壳聚糖	锆负载甲醛-戊二醛交联壳聚糖
吸附量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	11.52	20.89	50.96

3 结论

(1) 以反相悬浮法制备出的甲醛-戊二醛交联壳聚糖树脂为原料, 将其负载金属锆离子, 制备出用于吸附 SO_4^{2-} 的锆负载交联壳聚糖吸附剂, 红外光谱表明, 壳聚糖中的 N—H 变形振动峰大幅减弱且一级羟基振动峰减弱, 说明游离氨基发生反应和部分的一级羟基参与了交联反应; 由壳聚糖分子中 N—H 弯曲振动产生 CH_3 的变形振动吸收峰在负载后消失, 说明了氨基参与了配位反应, 同时仲羟基 C—O 振动峰负载后变宽说明羟基也参加了配位反应, 两者情况说明锆离子配位成功。

(2) 吸附实验结果表明, 锆负载初始浓度为 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 锆负载时间为 4 h, 锆负载体系 pH 值为 3 时, 锆负载交联壳聚糖吸附剂对 SO_4^{2-} 的吸附量可达最大为 $55.65 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(3) 锆负载交联壳聚糖吸附剂对 SO_4^{2-} 的吸附量大大提高, 并且具有良好的再生性, 可多次循环使用。

参 考 文 献

- [1] 高春娟, 王刚聪, 刘骆峰, 等. 硅胶负载交联壳聚糖树脂的制备及吸附性能[J]. 化学工业与工程, 2010, 27: 132-137
- [2] 易怀昌, 孟范平, 宫艳艳. 壳聚糖对酸性染料的吸附性能研究[J]. 化工环保, 2009, 29(2): 114-118
- [3] 张海荣, 郭祀远, 李琳, 等. 壳聚糖与五种过渡金属离子形成配合物的研究[J]. 光谱实验室, 2006, 23: 1035-1038
- [4] Amit Bhatnagar, Eva Kumar, Mika Sillanpää. Fluoride removal from water by adsorption[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2011, 171(3): 811-840
- [5] Benatti C T, Tavares C R G, Lenzi E. Sulfate removal from waste chemicals by precipitation[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(1): 504-511
- [6] 张静, 张政朴, 宋瑜, 等. 染料壳聚糖微球的制备以及对牛血清白蛋白(BSA)吸附性能的研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26: 2363-2368
- [7] 白林山, 冯长根, 任启生. 三甲胺修饰戊二醛交联壳聚糖树脂的制备及其吸附性能[J]. 现代化工, 2003, 23(8): 28-31
- [8] 袁彦超, 陈炳稔, 王瑞香, 等. 新型交联壳聚糖树脂的制备以及对苯甲酸的吸附行为研究[J]. 化学学报, 2004, 62: 82-86
- [9] 冯长根, 白林山, 任启生. 胺基化合物修饰戊二醛交联壳聚糖树脂的合成及其红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24: 1315-1318
- [10] Masoud Salavati-Niasari, Ghader Hosseinzadeh, Fatemeh Davar. Synthesis of lanthanum carbonate nanoparticles via sonochemical method for preparation of lanthanum hydroxide and lanthanum oxide nanoparticles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(10): 4098-4103
- [11] 姚瑞华, 孟范平, 张龙军, 等. 负载金属镧的壳聚糖对含氟水的处理[J]. 水处理技术, 2009, 25: 319-325
- [12] 杨炳超, 刘倩, 霍杰, 等. 质子化交联壳聚糖对甲基橙的吸附研究[J]. 功能材料, 2013, 44(3): 376-379
- [13] 仇立干, 王茂元. 壳聚糖及其改性衍生物对锆(IV)离子的吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2007, 23: 546-552
- [14] 李继平, 韩吉慧, 宋立民, 等. 壳聚糖对镉(III)离子的吸附性能研究[J]. 辽宁化工, 2002, 11: 469-471
- [15] 熊炳昆, 杨新民, 罗方承, 等. 锆钪及其化合物应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002