

试验研究

壳聚糖在染料废水处理中吸附性能的探究

孙秀萍

(杭州经济技术开发区环境监测站,浙江杭州 310018)

摘要:以活性炭做对比,探究了壳聚糖对几种染料模拟废水的吸附行为,考察了投加量,吸附时间及废水 pH 对吸附效果的影响。研究表明,壳聚糖投加量为活性炭 2/3 或更少的情况下,即可达到活性炭的吸附容量;壳聚糖对碱性品红和番红花红在开始吸附的较短时间内即可达到较高的吸附效果;染料废水的 pH 对吸附有不同的影响。文章还用动力吸附实验对壳聚糖吸附不同染料的机理进行了探讨,与活性炭吸附不同,壳聚糖吸附应存在大量化学吸附。

关键词:壳聚糖;染料废水;吸附

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2015)03-0036-04

A STUDY ON ABSORPTION CAPACITY OF CHITOSAN IN DYE WASTEWATER TREATMENT PROCESS

SUN Xiu-ping

(*Environmental Monitoring Station Of Hangzhou Economic Development Area, Hangzhou, 310018, Zhejiang Province*)

Abstract: Compared to activated carbon, the study of chitosan on adsorption behavior of dye wastewater were investigated, based on the dosage, adsorption time and pH. Research shows that, the chitosan adsorption capacity can reach the activated carbon even if the dosage under the condition of 2/3 activated carbon or less; the adsorption of chitosan to fuchsin and safranin can achieve better effect in a relatively short time; pH has different effects on the adsorption. The mechanism of adsorption of different dyes on chitosan in dynamic adsorption experiments shows that, different from the adsorption of activated carbon, the adsorption of chitosan should be the existence of a large number of chemical adsorption.

Key words: Chitosan; Dye wastewater; Adsorption

在水处理中,多孔的固相物质可以用作吸附剂,例如活性炭、大孔性树脂、活化煤、焦炭、煤渣等。但在实际的应用中都有其一定的限定性,活性炭价格昂贵;大孔型树脂处理废水费用高,操作管理复杂;焦炭煤渣等吸附效果差,处理后存在二次污染的问题。寻找新型性能优良的吸附剂一般从以下几个方面考虑:吸附能力强;吸附选择性好;吸附平衡浓度低;容易再生与再利用;化学稳定性

好;来源广及价格低廉。甲壳素是一种天然有机高分子多糖,广泛分布于自然界甲壳纲动物(虾、蟹、昆虫)的甲壳,真菌和植物的细胞壁中。蕴藏量在地球的天然有机高分子物质中占第二位,仅次于纤维素,由甲壳素脱乙酰处理的产物—壳聚糖^[1-2],无毒,且不存在二次污染。本研究主要探究壳聚糖(与活性炭对比)在染料废水处理中的吸附性能,以及吸附剂投加量、pH 值、吸附振荡时间等因素对吸附效果的影响。

1 实验部分

1.1 主要仪器

HY-4/KS 型调速多用振荡器(常州电器三厂),电光分析天平(上海天平仪器厂),721 分光光度计(上海航空监控技术研究所)。

1.2 模拟染料废水吸附实验和主要试剂

试验选取以下三种染料模拟废水: 番红花红模拟废水, 酸性大红模拟废水, 碱性品红模拟废水; 壳聚糖(浙江省磐安县壳聚糖厂), 活性炭(溧阳竹溪活性炭有限公司)。

移取一定量的模拟染料废水于锥形瓶中, 投加壳聚糖, 振荡一定时间后, 取上清液在最佳波长处测定其吸光度。

1.3 脱色率的测定

为探讨吸附效果, 用分光光度计在最佳吸光波长 λ_{\max} 下测出废水的吸光度, 然后加入吸附剂作脱色处理, 在同一波长下测定处理后溶液的吸光度, 按下式计算脱色率:

$$\text{脱色率} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

式中: A_0 为未经处理前的废水的吸光度; A 为吸附处理后的废水吸光度。

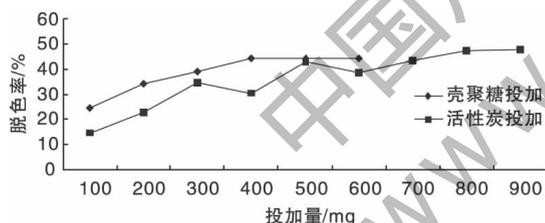


图1 不同吸附剂对酸性大红脱色率的影响

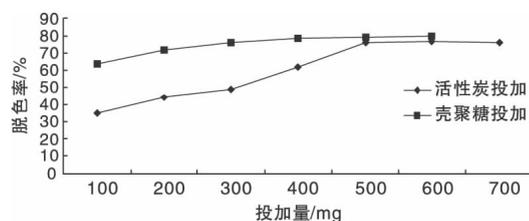


图2 不同吸附剂对碱性品红脱色率的影响

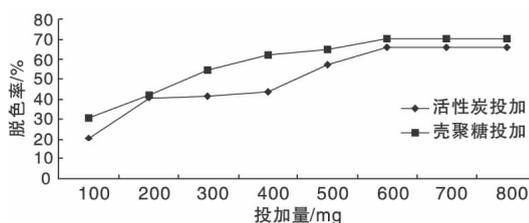


图3 不同吸附剂对番红花红脱色率的影响

2 结果与讨论

2.1 投加量对吸附效果的影响

如图 1~图 3 所示, 在吸附时间一定时, 随着吸附剂投加量的增加, 废水脱色率均呈一定上升趋势。在相等投加量下, 壳聚糖的吸附效果均好于活性炭。活性炭吸附番红花红和酸性大红中, 随着投加量的增加, 脱色率也随着上升, 但会出现脱色率波动, 而壳聚糖吸附则随着投加量的增加稳步上升, 壳聚糖吸附较活性炭吸附具有更稳定的吸附效果。从脱色率的角度看, 壳聚糖吸附达到活性炭的吸附容量, 壳聚糖的投加量只需活性炭投加量的 1/2~2/3。可见, 壳聚糖是一种很好的吸附有色物质的脱色剂。

2.2 吸附时间对吸附效果的影响

在壳聚糖作为吸附剂时, 结果如图 4, 吸附时间对碱性品红, 番红花红基本无明显的影响, 均是一开始就达到较高的脱色率, 并一直维持此脱色率。其数据的较小的跳跃可能是由实验测量中的误差引起的。但对于酸性大红, 吸附时间则显得较为重要, 在吸附振荡进行 100 min 后, 脱色率基本达到一个平台, 在前面的脱色率的测定中呈较明显的线形关系。这可能与染料的发色机理有一定的关系。酸性大红是一种酸性染料, 其发色机理如前面原理中所述, 是由染料中的负离子与伯氨基或仲氨基结合。壳聚糖中存在游离的氨基, 随着振荡时间的延长, 其游离的氨基更易于与染料中的负离子发生碰撞而被脱色^[3]。而对于碱性品红和番红花红而言, 其脱色机理可能是由于壳聚糖本身对其所具有的亲和力, 使得在短接触后即可发生完全的亲合作用, 而在短时间即可得到较高的脱色率。

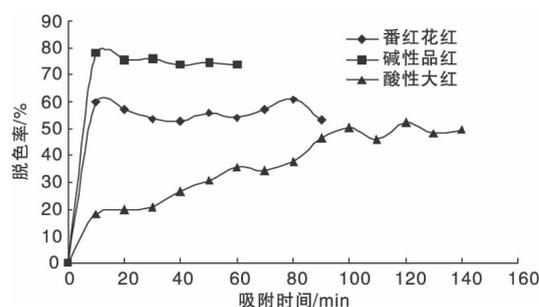


图4 壳聚糖静态投加对染料吸附实验

活性炭作为吸附剂, 结果如图 5, 三种染料的脱色率均随着吸附振荡时间的延长而有所增长,

但上升的速率不同,酸性大红在开始的 50 min 增长缓慢。在其后的 50 min 内脱色率增长则较快,而在接下来的时间内脱色率反而有所下降。这表明活性炭吸附酸性大红的机理与壳聚糖吸附不同,壳聚糖吸附如前所诉,可能存在化学键的生成,当化学键生成后,一般不易解开,因此即使振荡时间再长,也不会使脱色率下降。但活性炭吸附酸性大红,则只是活性炭对其的表面吸附,当振荡时间过长时,反而使分子间发生碰撞,而使已被吸附的分子掉下来。而碱性品红和番红花红可能也存在上述现象,但实验还没进行到吸附饱和,因此,还无上述现象。这种现象在实际应用中应受到重视,利用活性炭脱色可能要考虑到其反吸附,而利用壳聚糖则无此现象,这也是利用壳聚糖脱色的一个优点。

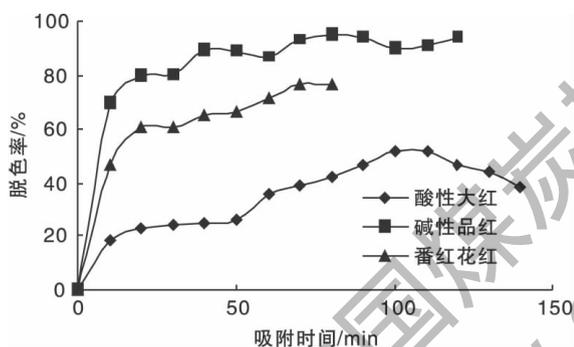


图 5 活性炭均投加染料的静态吸附

实验结果也可以发现利用活性炭对染料废水进行吸附时,因只是简单的物理吸附,若吸附时间过长,可能会导致脱附。而利用壳聚糖对某些染料废水进行吸附时,由于进行了化学吸附,即使进行长时间的吸附过程,也没有太大的影响,这个现象可以利用到实际应用中。

2.3 染料液 pH 值对吸附效果的影响

将吸附前染料废水的 pH 值在不同范围内调节,投加壳聚糖或活性炭,研究番红花红和酸性大红(因碱性品红由 pH 变化引起的颜色变化特别明显,因此放弃了对不同 pH 吸附的探究)的吸附随 pH 值变化的影响。如表 1~2 所示,对于番红花红的活性炭吸附,可以认为在未经 pH 调节下,其吸附效果最好;对于壳聚糖吸附,则 pH 在 8~10 的范围内较好。对于酸性大红的活性炭吸附,在 pH 在 2~4 的范围内明显较其它 pH 值好;对于壳聚糖吸附,则在未经调节,或稍调酸的情况下较

好。在上述两种染料的 pH 调节过程中,经过 pH 调节后,未投加吸附剂的情况下,其颜色均有不同程度的变化。因此,染料的 pH 调节可能使得染料的发色基团发生改变,而引起其吸光度的变化,而其实际的吸附率并没有提高。特别由于壳聚糖也会随 pH 的变化,发生结构上的改变。

表 1 pH 值对番红花红吸附的影响

吸附前 pH 值	3	4	4.8*	7	8	10	
吸光度	活性炭吸附	0.252	0.248	0.152	0.272	0.158	0.146
壳聚糖吸附	0.411	0.436	0.378	0.192	0.168	0.163	

注:*为番红花红原液 pH 值

表 2 pH 值对酸性大红吸附的影响

吸附前 pH 值	2	4.8	5.4	6	7	14	
吸光度	活性炭吸附	0.068	0.086	0.132	0.168	0.177	0.132
壳聚糖吸附	0.192	0.079	0.122	0.235	0.232	0.216	

2.4 动态吸附实验

碱性品红的动态吸附实验结果如图 6 所示,利用壳聚糖或活性炭的动态吸附曲线基本相合,与前面所作的推测基本相符,即两者的吸附效果基本相同,两者的穿透时间均为 50 min 左右。但也存在一定的差异,即壳聚糖的开始出水脱色率明显好于活性炭,但在穿透点后,脱色率不如活性炭。这也表明活性炭吸附是一种较长的吸附平衡过程,而壳聚糖由于存在游离的氨基,能在短时间内达到吸附的效果,当颗粒外层接近饱和后,吸附质进一步向内部扩散,由于扩散阻力的存在,进一步的吸附就变得比较困难了,此时出现了饱和的现象^[4-5]。活性炭吸附也存在上述现象,但由于不存在游离的氨基,因此开始的脱色率不如壳聚糖吸附。

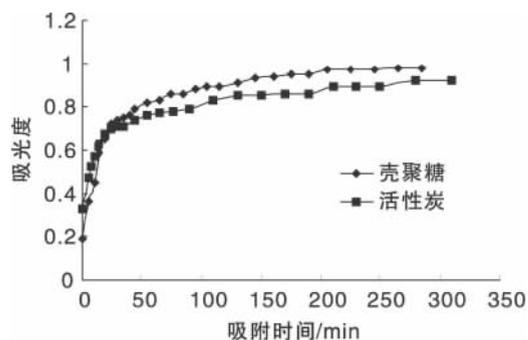


图 6 碱性品红动态吸附

番红花红的动态吸附实验结果如图 7 所示,利用活性炭对番红花红进行吸附时,开始出水脱色率达到 60 % 多,但很快达到饱和带,其吸附容量较小。利用壳聚糖吸附番红花红,其脱色率呈缓慢下降趋势,吸附质壳聚糖在较长的时间内均有一定的吸附能力,其吸附容量明显高于活性炭。利用活性炭的穿透时间为 20 min,而利用壳聚糖的穿透时间为 100 min。因此,在实际应用中,利用壳聚糖吸附番红花红明显好于利用活性炭。利用壳聚糖吸附番红花红还存在此现象,在开始的 30 min 中内,壳聚糖对番红花红的吸附容量上升很快,但 30 min 后,上升趋势减缓,100 min 后,基本达到饱和现象。而利用活性炭吸附番红花红时,在开始的 10 min 内,吸附容量上升趋势明显,20 min 后,基本达到饱和。

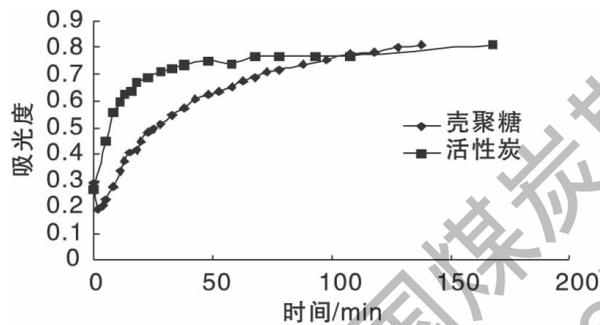


图 7 番红花红动态吸附

结果也可以发现在对番红花红的吸附中,壳聚糖吸附剂的脱色能力与活性炭相比,表现出更好的吸附效果。在相同体积的吸附剂条件下,壳聚糖不但脱色率高,相同质量的产品的吸附容量高,而且穿透时间明显好于活性炭。因此利用壳聚糖吸附番红花红是一种较为理想的途径。而在对碱性品红的吸附中,两者的性状相差无几,优势不明显。在实际应用中,要具体考虑吸附质染料的性状,以便更好的选择吸附剂。

3 结论

壳聚糖在处理染料废水方面,由于壳聚糖的独特分子结构,它对许多类型的染料分子具有很高的亲和力,因此壳聚糖可以说是水处理中非常有潜力的吸附材料。

参考文献

- [1]徐鑫,王静.甲壳素和壳聚糖的开发及应用.哈尔滨工业大学学报.2002,34(2):95-97.
- [2]曾德芳,余刚.天然有机高分子絮凝剂壳聚糖制备工艺的改进.环境科学,2001,22(3):123-125.
- [3]汪玉庭,谭淑英.新型冠醚交联壳聚糖的吸附性能.环境污染与防治,2000,22(1):8-10.
- [4]Guymont F J,Suffet I H.Active Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous phase.Eviron Sci Technol,1994,120(4):783-802.
- [5]陈亮.壳聚糖对染料吸附动力学研究.上海环境科学,2001,20(3):140-142,145.

(上接第 10 页)

2014 年 2 月 24 日.

[2]国家发展和改革委员会应对气候变化司.中华人民共和国气候变化第二次国家信息通报[R].北京:中国经济出版社,2013:58-59.

[3]戴德立.2013 年 BP 世界能源统计年鉴(中文版)[R].北京:BP 集团,2013:40.

[4]Miao X. L., Q. Y. Wu. High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chlorella protothecoides* [J]. Journal of Biotechnology, 2004, 110(1): 85-93.

[5]Schlesinger A., D. Eisenstadt, A. Bar-Gil, H. Carmely, S. Einbinder, J. Gressel. Inexpensive non-toxic flocculation of microalgae

contradicts theories; overcoming a major hurdle to bulk algal production [J]. Biotechnology Advances, 2012, 30(5): 1023-1030.

[6]Scragg A. H., J. Morrison, S. W. Shales. The use of a fuel containing *Chlorella vulgaris* in a diesel engine [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2003, 33(7): 884-889.

[7]Wang L., Y. C. Li, P. Chen, M. Min, Y. F. Chen, J. Zhu, R. R. Ruan. Anaerobic digested dairy manure as a nutrient supplement for cultivation of oil-rich green microalgae *Chlorella* sp. [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(8): 2623-2628.

[8]Wang B., Y. Q. Li, N. Wu, C. Q. Lan. CO₂ bio-mitigation using microalgae [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008, 79(5): 707-718.