

β -环糊精聚合物在硝基苯微污染水中的应用

邹东雷¹, 唐抒圆¹, 肖尊东², 董阔¹, 宋蕾蕾²

1. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130021
2. 吉林省环境科学研究院, 长春 130021

摘要 硝基苯类污水具有难降解、毒性大、易扩散等特点, 目前国内外开始对高浓度硝基苯污水的治理进行深入研究, 但对微污染水却少有关注。常规给水处理技术无法处理硝基苯微污染水, 长期饮用会对人体健康和生态环境产生严重影响。本文选用水不溶性 β -环糊精聚合物为吸附剂, 研究水不溶性 β -环糊精聚合物的制备, 考察其对含硝基苯微污染水的吸附作用, 讨论固液比、pH值等参数对吸附性能的影响, 以及 β -环糊精聚合物的再生性能。结果表明, 每100mL溶液中加入100mg β -环糊精聚合物为最适固液比; 聚合物对200 μ g/L、500 μ g/L、1mg/L、2mg/L的硝基苯溶液的吸附效率可达到80%以上; 最佳吸附时间为2h; 环境pH值对吸附效率无太大影响; 研究选择乙醇为最佳再生剂, 经连续再生4次后, 聚合物吸附效率都维持在80%以上。

关键词 β -环糊精聚合物; 硝基苯微污染水; 吸附

中图分类号 X52

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.20.010

Preparation of β -cyclodextrin Polymer and Application in Removal of Nitrobenzene from Wastewater

ZOU Donglei¹, TANG Shuyuan¹, XIAO Zundong², DONG Kuo¹, SONG Leilei²

1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130021, China
2. Jilin Academy of Environmental Science, Changchun 130021, China

Abstract Nitrobenzene wastewater is hardly degraded, highly toxic and quickly diffuse. The treatment of nitrobenzene wastewater with high concentration has been well studied, but there is little study about the treatment of low-concentration nitrobenzene wastewater. Ordinary water treatment technology is unable to treat this kind of water. Long-term drinking can be seriously harmful on human health and ecological environment is destroyed. In this article, the synthesis of β -cyclodextrin polymers and the adsorption of β -cyclodextrin polymers on nitrobenzene at low concentration were studied, and the effects of solid-to-liquid ratio with pH were discussed. In addition, regeneration of β -cyclodextrin polymers is also discussed. Results show that in the per 100mL solution containing 100mg cyclodextrin polymers, the effects of solid-to-liquid ratio is the best. The adsorption efficiency of nitrobenzene solution can reach more than 80% in solution of 200 μ g/L, 500 μ g/L, 1mg/L, 2mg/L. The best adsorption time is 2h, pH has little effect on the adsorption efficiency. The ethanol is selected as the best regenerative agent, which retains the regeneration of 80% after four times.

Keywords β -cyclodextrin polymers; wastewater of nitrobenzene at low concentration; adsorption

0 引言

世界范围内日益严峻的水体污染状况是目前人类面临的重大环境问题之一, 其中很多水体污染物虽然浓度很低, 却具有较高的毒性, 或可因长期饮用和使用而在人体和环境中富集, 对人体健康和生态系统产生严重影响。世界上1/5的人口无法享用到安全用水, 2/5的人口由于饮用水卫生条件

恶劣而使身体健康受到威胁^[1]。由此可见, 水体微污染已经直接危害人们的身体健康, 影响正常生活。

据调查, 单环芳烃类(BTEX)、多氯联苯(PCBs)、双对氯苯基三氯乙烷(DDT)等污染物质不仅在工业区附近的水体存在, 在距离较远的水体中也以低浓度状态存在。例如, DDT类物质在长时间内难以降解, 并经由水体径流或蒸发降雨而污

收稿日期: 2013-03-22; 修回日期: 2013-05-10

作者简介: 邹东雷, 教授, 研究方向为环境工程, 电子邮箱: zoudl@jlu.edu.cn

染更远、更大范围内的水体^[2]。因此,有必要采取高效处理微污染水体的技术,以提高生活用水质量。

β -环糊精(Cyclodextrin, CD)是由7个D-吡喃葡萄糖通过1.4糖苷键首尾相连而成的环状低聚糖,由亲水性外沿和疏水性内腔构成^[3],微溶于水。其中亲水性外沿上的羟基使其在水中有一定的溶解度,并能与高价金属离子进行螯合作用;环状结构和疏水内腔使其可以包络尺寸大小适宜的有机物或无机化合物分子,形成非共价键的主-客体络合物^[4],即包合物。这些特性使得 β -环糊精具有一定的立体选择和识别性能,因此可用于水体中微污染物质的去除^[5-8]。

但由于 β -环糊精本身微溶于水且机械强度不高,难以单独作为吸附剂应用,因此笔者将 β -环糊精制备成水不溶性 β -环糊精聚合物(β -CD),作为硝基苯类微污染水的吸附剂,考察 β -环糊精聚合物对硝基苯类微污染水的吸附特性和其再生性能。通过实验确定吸附的最佳参数并选择最佳再生剂,以便应用于硝基苯类微污染水的处理和研究。

1 材料和方法

1.1 实验设备与仪器

数显恒温水浴锅(江苏省金坛市江南仪器厂);DHG-9070型电热恒温鼓风干燥箱和磁力搅拌器(上海一恒科学仪器有限公司);UV2600PC紫外可见分光光度计(尤尼柯仪器有限公司);循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司); β -环糊精,纯度>99.98%(上海晶纯试剂有限公司);其他试剂均为分析纯。

1.2 硝基苯溶液全波长扫描

采用全波长扫描紫外分光光度计测定硝基苯溶液的吸光度^[9]。为确定测试波长,配置500 μ g/L和10mg/L的硝基苯溶液,分别用分光光度计在200~800nm波长范围内进行扫描。

1.3 水不溶性 β -环糊精聚合物的制备

取1g β -环糊精粉末于锥形瓶中,加入1mL己二异氰酸酯(HDI)、15mL二亚甲基甲酰胺(DMF)、1滴月桂酸(BTL),70 $^{\circ}$ C真空条件下水浴加热20h^[10],得到糊状聚合物。将糊状聚合物加入到30mL 1%的海藻酸钠溶液中搅拌均匀,之后用胶头滴管将其滴加到3%的氯化钙溶液中,静置4~8h得到固体预聚物。

预聚物-20 $^{\circ}$ C冷冻以增大硬度,然后将预聚物和HDI按质量比1:5在80 $^{\circ}$ C的苯中重新交联24h,60 $^{\circ}$ C下热干燥得到 β -环糊精聚合物。

1.4 吸附试验

(1)取10mg/L的硝基苯溶液100mL于锥形瓶中,分别加入 β -环糊精聚合物50、100、150mg进行静态吸附实验,比较加入3种不同质量 β -环糊精聚合物后的吸附效率,确定最佳固液比。

(2)分别测定200 μ g/L、500 μ g/L、1mg/L、2mg/L的硝基苯溶液在0、0.5、1、2、20h时的吸光度,计算 β -环糊精聚合物对

不同浓度硝基苯溶液的吸附效率,并确定最佳吸附时间。

(3)取500 μ g/L的硝基苯溶液,分别调节pH值为4、5、6、7、8、9,在最佳固液比条件下静态吸附2h后测定其吸光度,计算不同pH条件下的吸附效率,得出 β -环糊精聚合物吸附硝基苯的最佳pH值。

1.5 再生试验

分别考察甲醇、乙醇、丙酮^[11-13]3种再生剂对吸附饱和的 β -环糊精聚合物的再生性能。取3份等质量吸附饱和的 β -环糊精聚合物于3个锥形瓶中,分别加入等体积的甲醇、乙醇、丙酮后低速震荡1h,静置16h,60 $^{\circ}$ C下干燥。以500 μ g/L的硝基苯溶液为原液,测定经不同再生剂再生后 β -环糊精聚合物的吸附效率。选择再生后 β -环糊精聚合物对硝基苯溶液吸附效率最高的吸附剂为最佳再生剂。试验流程见图1。

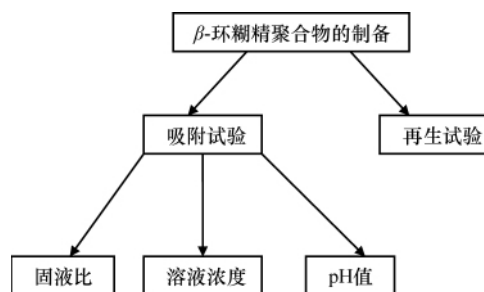


图1 试验流程

Fig. 1 Experimental process

2 结果与讨论

2.1 硝基苯溶液全波长扫描分析

通过比较两组波形图(图2),确定吸光度最大时的波长为315nm,由此确定测量波长为315nm。

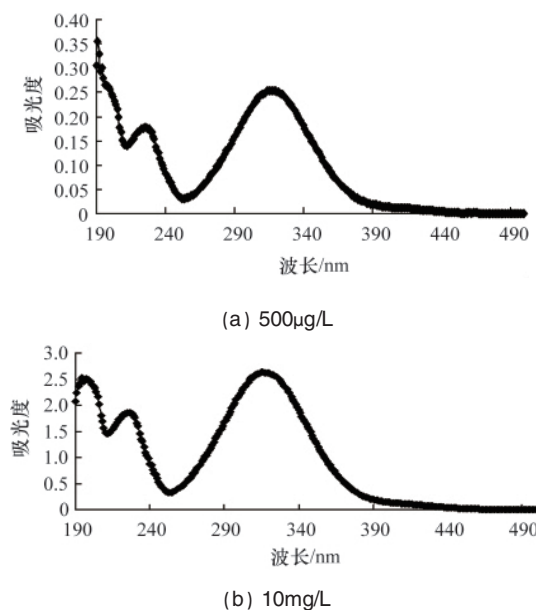


图2 硝基苯溶液全波长扫描波形

Fig. 2 Full wavelength scanning of the nitrobenzene solution

2.2 固液比对吸附效率的影响

图3反映了不同 β -环糊精聚合物投加量对吸附效率的影响。由图可看出,固液比为1:1和1.5:1时的吸附效率相差不多,且均高于固液比为1:2时的吸附效率。从节省吸附剂用量角度考虑,确定最佳固液比为1:1,即每100mL硝基苯溶液中投加100mg β -环糊精聚合物。

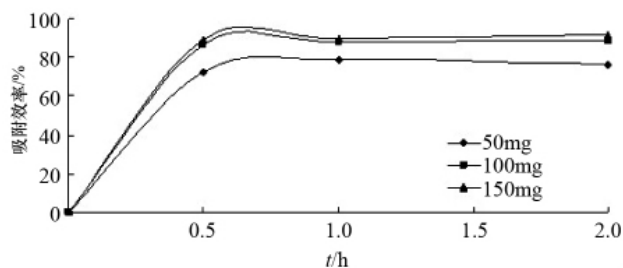


图3 不同固液比条件下 β -环糊精聚合物的吸附效率

Fig. 3 Adsorption efficiency of β -cyclodextrin polymer under the different conditions of solid-liquid ratio

2.3 硝基苯溶液浓度对吸附效率的影响

由图4可以看出, β -环糊精聚合物对低浓度硝基苯溶液的吸附效率在30min内可迅速达到80%以上,此后吸附效率上升速度变缓,2h后吸附效率基本无变化,因此可确定最佳吸附时间为2h。

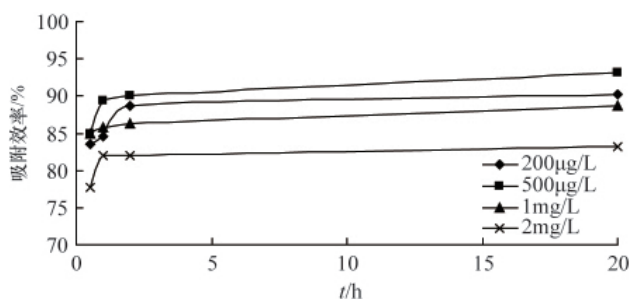


图4 不同浓度硝基苯溶液条件下 β -环糊精聚合物的吸附效率

Fig. 4 Adsorption efficiency of β -cyclodextrin polymer under the different concentrations of nitrobenzene solution

2.4 硝基苯溶液 pH 值对吸附效率的影响

从图5可以看出,硝基苯溶液 pH 值变化对吸附效率的影响不大,但比较而言在中性偏碱性条件下吸附效率较高。

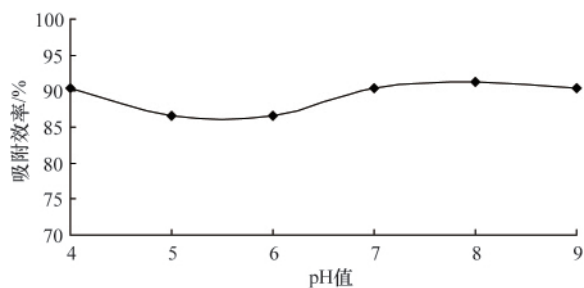


图5 不同硝基苯溶液 pH 值条件下 β -环糊精聚合物的吸附效率

Fig. 5 Adsorption efficiency of β -cyclodextrin polymer of nitrobenzene solution with different pH values

2.5 吸附剂的再生

经不同再生剂再生后的 β -环糊精聚合物的吸附效率见图6。由图可看出,由甲醇、乙醇再生后的 β -环糊精聚合物的吸附效率高于一由丙酮再生后的吸附效率。再生次数达到4次后,吸附剂的吸附效率开始呈现下降趋势。与乙醇相比,甲醇的价格较高,故建议将乙醇作为首选的再生剂。

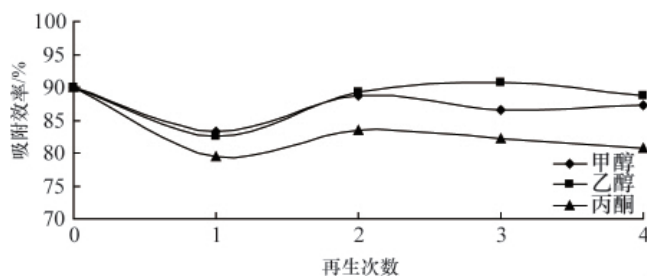


图6 β -环糊精聚合物再生后的吸附效率

Fig. 6 Adsorption efficiency of β -cyclodextrin polymer after regeneration

3 结论

(1) 对于低浓度(200 μ g/L~2mg/L)硝基苯溶液,用于吸附的适宜固液比为1:1,即每100mL溶液中加入100mg β -环糊精聚合物,此比值下既可高效去除硝基苯又可降低成本。

(2) β -环糊精聚合物作为吸附剂,对200 μ g/L、500 μ g/L、1mg/L、2mg/L硝基苯溶液的吸附效率可达到80%以上,吸附反应在2h左右时基本可达到吸附平衡,因此确定最佳吸附时间为2h。

(3) 在 β -环糊精聚合物吸附低浓度硝基苯溶液的试验中,环境pH值对吸附效率无太大影响,但在中性偏碱性条件下吸附效率最高。

(4) 综合考虑再生后 β -环糊精聚合物的吸附效率和经济条件等因素,在甲醇、乙醇、丙酮3种再生剂中选择乙醇为最佳再生剂。 β -环糊精聚合物经乙醇连续再生4次后,吸附效率仍可维持在80%以上。

参考文献 (References)

- [1] Aglietto M, Ranucci E, Ruggeri G, et al. Synthetic catalytic polymers containing oxime groups: Effect of substrate structure on esterolysis of *p*-nitrophenyl esters [J]. Reactive and Functional Polymers, 1988, 8(3): 267-272.
- [2] Salipira K L, Mamba B B, Krause R W, et al. Carbon nanotubes and cyclodextrin polymers for removing organic pollutants from water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 5(3): 13-17.
- [3] Yamasaki H, Matsui H. Efficient phenol removal of wastewater from phenolic resin plants using crosslinked cyclodextrin particles [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2006, 81(6): 1271-1276.

- [4] Yamasaki H, Matsui H, Fukunaga K. Efficient phenol removal of raw industrial wastewater from phenolic resin plants using crosslinked β -cyclodextrin adsorbent [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2007, 36(4): 50-56.
- [5] 刘葵, 唐明, 黄徐. β -环糊精处理苯胺废水的研究[J]. 广东化工, 2005 (6): 57-58, 65.
Liu Kui, Tang Ming, Huang Xu. Guangdong Chemical Industry, 2005(6): 57-58, 65.
- [6] 凡冬艳, 齐笑言, 李萌, 等. β -环糊精交联聚合物处理氯苯微污染水的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(12): 258-260.
Fan Dongyan, Qi Xiaoyan, Li Meng, et al. Environmental Science and Technology, 2010, 33(12): 258-260.
- [7] 刘郁杨, 范晓东, 曹哲. β -环糊精/环氧氯丙烷水凝胶中水的存在状态及其溶胀特性[J]. 功能高分子学报, 2001, 14(2): 169-173.
Liu Yuyang, Fan Xiaodong, Cao Zhe. Journal of Functional Polymers, 2001, 14(2): 169-173.
- [8] 童林荟. 环糊精化学: 基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
Tong Linhui. Cyclodextrin chemistry: Foundation and application [M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [9] Kozłowski T, Walkowiak W. Application of hydrophobic β -cyclodextrin polymer in separation of metal ions by plasticized membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2005, 46(7): 136-144.
- [10] 徐中其, 陆小华. 活性炭纤维在硝基苯水溶液中的吸附和再生[J]. 华中理工大学学报, 2000, 28(7): 102-104.
Xu Zhongqi, Lu Xiaohua. Journal of Huazhong University of Science and Technology, 2000, 28(7): 102-104.
- [11] 王玉芬, 张肇铭, 胡筱敏. 含氯苯类化合物废水处理技术研究进展[J]. 工业安全与环保, 2006, 32(3): 37-40.
Wang Yufen, Zhang Zhaoming, Hu Xiaomin. Industrial Safety and Environmental Protection, 2006, 32(3): 37-40.
- [12] Astray C, Gonzalez-Barreiro C, Mejuto J C. A review on the use of cyclodextrins in foods[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 41(2): 10-11.
- [13] Zhao D, Zhao L, Zhu C S, et al. Water-insoluble β -cyclodextrin polymer crosslinked by citric acid: Synthesis and adsorption properties toward phenol and methylene blue[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 63(7): 195-201.

(责任编辑 王媛媛)

· 学术动态 ·



第十五届中国科协年会总结大会在北京召开

2013年6月28日,第十五届中国科协年会总结大会在中国科技馆召开。中国科协常务副主席、书记处第一书记、党组书记申维辰出席会议并做了年会总结讲话。贵州省人大常委会副主任、省科协主席谢庆生出席会议并讲话。中国科协党组成员、第十五届中国科协年会组委会副主任兼秘书长沈爱民主持会议。中国科协机关有关部门、有关事业单位负责同志,以及所有参加第十五届中国科协年会筹备工作的工作人员参加会议。

申维辰指出,第十五届中国科协年会的成功举办,得到中央领导的充分肯定,得到了贵州省党政领导和全省人民的大力支持和高度赞誉,得到了科技工作者的充分肯定和社会各界的广泛关注。年会的成功举办,充分体现了党和政府对科技发展、对科协工作的高度重视,充分展示了广大科技工作者为实现伟大的中国梦而努力奋斗的信心和决心,充分展现了科协组织对广大科技工作者的吸引力和凝聚力。

申维辰表示,中国科协年会已成功举办了15年,年会的定位、主题、内容、模式等紧随国家发展战略的调整、科技进步趋势的变化、科技工作者和举办地的需求而不断发展、不断创新,形成了中国科协年会独特的文化特色和精神秉赋,留下了深刻的时代烙印。下一届年会要传承年会的创新理念,充分发挥云南省地域优势,紧扣云南省特色,超前谋划、精心组织、与时俱进,争取将第十六届年会办成一届“有新意、有深度,求实效、求长远”的成功年会。

申维辰强调,中国科协要巩固和发展年会的丰硕成果,在深入实施创新驱动发展战略、加快建设创新型国家的宏大进程中进一步发挥好科协组织的重要作用。要以年会成功举办为契机,全面推动科协工作再上新台阶。要把年会取得的共识和成果落到实处,大力支持贵州省加快实现转型发展、跨越发展。不断扩大年会的社会影响,塑造科协组织鲜明的社会形象。

详见中国科协网 <http://www.cast.org.cn/n35081/n35096/n10225918/14832112.html>。