



水杨醛改性壳聚糖对氯酚的吸附性能

李海虹, 张文君

淮海工学院化学工程学院, 江苏连云港 222005

摘要 为了更有效解决有机污染物 2,4-二氯酚对水资源污染的严重问题, 对水杨醛改性壳聚糖的合成和改性壳聚糖吸附 2,4-二氯酚的性能进行了研究, 并对比了改性壳聚糖与未改性壳聚糖的吸附能力。介绍了改性壳聚糖的合成方法, 对改性壳聚糖(CTS)产物的结构用红外光谱法进行表征, 并利用紫外光谱法研究其对 2,4-二氯苯酚的吸附性能。考察了 pH 值、时间、酚浓度等因素对吸附性能的影响。结果表明, 经水杨醛改性后的壳聚糖对 2,4-二氯苯酚具有更良好的吸附性能; 改性壳聚糖在吸附时间 2h 以上, 溶液 pH 值为 5 时的吸附效果最好; 吸附符合 Langmuir 吸附等温方程; 吸附动力学符合 Lagergren 二级吸附速率方程。

关键词 改性壳聚糖; 水杨醛; 吸附; 动力学

中图分类号 O647.3

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)14-0101-04

Salicylaldehyde-modified Chitosan's Property of Adsorption to Chlorophenols Compounds

LI Haihong, ZHANG Wenjun

School of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, Jiangsu Province, China

Abstract Waste water with phenol is very harmful to the health of human beings. In order to effectively solve the serious problem of 2,4-dichlorophenol's pollution to water resources, the salicylaldehyde-modified chitosan's synthesis and its property of adsorption to 2,4-dichlorophenol are studied. A comparison of the adsorption ability between the modified chitosan and the un-modified chitosan is made. The synthesis method of salicylaldehyde-modified chitosan is discussed. The structure of the modified chitosan is characterized by FT-IR. The adsorption of 2,4-dichlorophenol by the modified chitosan is investigated by the UV spectrum method. The effects of pH value, time and concentration of phenol on adsorption property are analyzed. It is shown that the modified chitosan has better adsorption property than the un-modified chitosan. The adsorption ability is improved from 26.8mg/g of the un-modified chitosan to 38.7mg/g of the modified chitosan. The modified chitosan has the best adsorption effect when the adsorption time is above 2h and pH value of the solution is 5. With the increase of the concentration of phenol, the adsorption capacity is increased near linearly. After 50 minutes, the adsorption capacity of the modified chitosan approaches almost saturation. When the mass of the modified chitosan is above 0.5g, the adsorption capacity reaches the maximum. The adsorption property fits well with the Langmuir isotherm adsorption equation. The adsorption kinetics fits well with the second-order dynamic model.

Keywords modified chitosan; salicylaldehyde; adsorption; kinetics

0 引言

含酚废水会对人们的生活造成严重影响, 危害人体健康, 严重破坏自然生态, 造成环境污染, 对含酚废水进行净化非常必要。壳聚糖(CTS)及其衍生物因其大分子链上具有能够形成各种分子内和分子间氢键作用力的羟基、氨基和 N-乙酰氨基官能团, 作为天然吸附剂对酚类物质具有良好的吸附作用, 且具有资源丰富、价格便宜和安全无毒等优点, 因此, 开发和应用天然高分子壳聚糖吸附剂, 加强壳聚糖及其

衍生物对酚类物质的吸附机制和吸附性能的研究无疑具有重要的理论价值和实际意义。本文通过探索得出壳聚糖经过与水杨醛改性后吸附氯酚类化合物时, 吸附能力较壳聚糖提高许多。

1 材料和方法

1.1 试剂和仪器

壳聚糖, 水杨醛, 2,4-二氯酚, 冰乙酸, 氢氧化钠, 无水乙

收稿日期: 2010-03-11

作者简介: 李海虹, 讲师, 研究方向为天然高分子化合物的改性与吸附, 电子信箱: lhh111@sina.com

醇,硼氢化钠,以上试剂均为分析纯试剂。

WGH-30/6 红外分光光度计,UV-2550 紫外可见分光光度计,HY-2 调速多用振荡器。

1.2 实验步骤

1.2.1 壳聚糖的合成

称取 3.2g CTS 置于 200mL 体积分数为 2% 的醋酸溶液

中,搅拌溶解,过夜。加入理论量 2.5 倍的水杨醛和 CTS,80℃ 搅拌反应 6h。用 NaOH 溶液调节 pH 值,缓慢加入过量 1.5 倍的 10%NaBH₄ 水溶液,继续搅拌 2~3h。调节 pH 值至 9~10,静置,抽滤,用水和乙醇洗涤。索氏提取 12h。60℃ 真空干燥至恒重,得到细颗粒状的水杨醛改性壳聚糖产物^[1]。

水杨醛与壳聚糖反应式如图 1 所示。

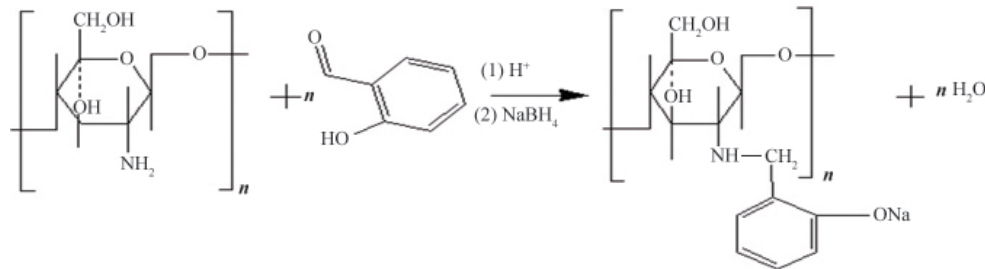


图 1 水杨醛与壳聚糖的反应式

Fig. 1 Reaction equation of salicylaldehyde and chitosan

1.2.2 紫外光谱标准曲线的绘制

准确配制 1g/L 的 2,4-二氯酚的水溶液,稀释成一系列浓度的标准溶液,在 284nm 处用 UV 测定吸光值。以浓度为横坐标,吸光值为纵坐标绘制标准曲线。

1.2.3 改性壳聚糖对 2,4-二氯酚溶液的吸附

取一定质量的改性壳聚糖于试管中,加 20mL 某质量浓度的 2,4-二氯酚水溶液,30℃ 恒温振荡,抽滤。284nm 处测滤液紫外光谱吸光值,计算吸附率 Q 或平衡吸附量 Q_e ^[2]:

$$Q = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad Q_e = (C_0 - C_e) V / m$$

式中, C_0 和 C_e 分别为 2,4-二氯酚吸附前后的质量浓度,g/L; V 为溶液的体积,mL; m 为改性 CTS 的质量,g; Q 为吸附率,%; Q_e 为平衡吸附量,mg/g。

2 结果与讨论

2.1 改性产物的红外分析谱图

壳聚糖分子在 3442.0cm⁻¹ 处 O—H,N—H 因氢键作用而伸缩振动,1421.0cm⁻¹ 为 N—H 峰,1079.0cm⁻¹ 为 C—O 伸缩振动。

图 2 为改性壳聚糖的红外光谱图,在 1631.0 和

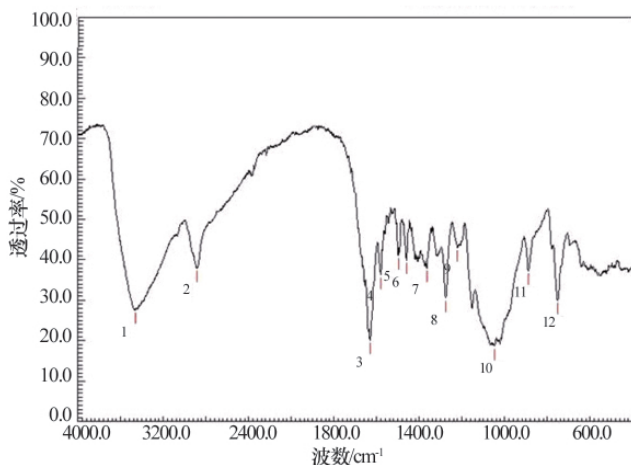


图 2 改性壳聚糖的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of modified chitosan

1580.0cm⁻¹ 为 C=C 伸缩振动,1047.0cm⁻¹ 的 C—O 伸缩振动减弱,753.0cm⁻¹ 为只含 4 个氢的水杨醛基团的骨架吸收峰,说明水杨醛基团已经接到壳聚糖上,反应已成功。

2.2 改性壳聚糖对 2,4-二氯酚溶液的吸附研究

2.2.1 2,4-二氯酚溶液的紫外光谱标准曲线方程

吸光度 A 和质量浓度 C 的线性方程式经测定为

$$A = 10.494C + 0.0094 \quad R^2 = 0.9999$$

2.2.2 改性壳聚糖对 2,4-二氯酚溶液的吸附随时间变化

改性壳聚糖量为 0.1g,对浓度为 0.6g/L 的 20mL 氯酚溶液进行吸附,得到改性壳聚糖的吸附动力曲线如图 3 所示。可以看出,改性壳聚糖对氯酚的吸附量随着时间的延长而增加,当吸附时间超过 1h 时,基本达到平衡,为使吸附充分,选择吸附时间为 2h。

2.2.3 改性壳聚糖的吸附动力学

为了进一步研究改性壳聚糖的吸附动力学特征^[3],采用 Lagergren 一级吸附速率方程和二级吸附速率方程对图 3 数据进行回归处理。

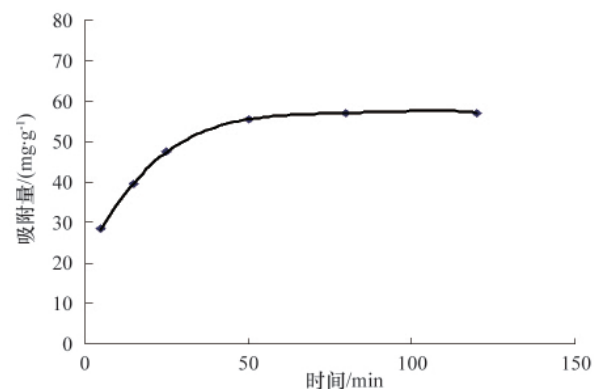


图 3 改性壳聚糖吸附量随时间变化曲线

Fig. 3 Kinetics curve of 2,4-dichlorophenol adsorption by salicylaldehyde-modified chitosan

基于固体吸附量的 Lagergren 一级吸附速率方程的直线形式为

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

式中, q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g ; q_e 为平衡吸附量, mg/g ; k_1 为一级吸附速率常数, min^{-1} 。以 $\lg(q_e - q_t)$ 对 t 作图。

由图可得

$$y = -0.0277x + 1.6348 \quad R^2 = 0.9959$$

基于固体吸附量的二级吸附速率方程的直线形式为

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

式中, k_2 为二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。以 t/q_t 对 t 作图(图略)。由图可知, $y = 0.0165x + 0.1038$, $R^2 = 0.9991$ 。改性壳聚糖对二级吸附动力学方程有较好的回归效果, 其相关系数均大于一级吸附动力学方程。改性壳聚糖对 2,4-二氯酚溶液的吸附更符合二级吸附动力学方程。

2.2.4 酚浓度对吸附的影响

吸附时间为 2h, 对 20mL 浓度分别为 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0g/L 的酚溶液进行吸附, 得到酚的质量浓度对吸附的影响结果如图 4 所示。由图 4 可见, 随着酚浓度的增大, 吸附量近似线性增加。

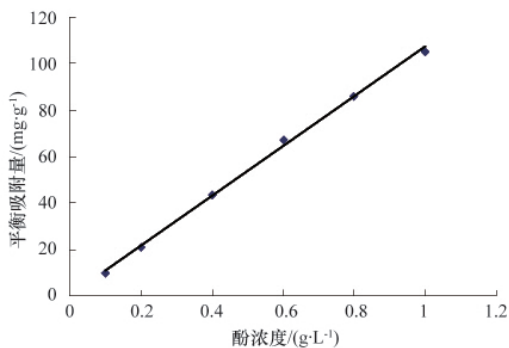


图 4 酚浓度对吸附的影响

Fig. 4 Phenol concentration's influence on absorption

2.2.5 改性壳聚糖的吸附等温线

Freundlich 吸附等温线方程为

$$\lg Q_e = \lg k + 1/n \lg C_e$$

式中, k, n 为 Freundlich 常数; C_e 为平衡浓度, mg/L 。对改性壳聚糖吸附 2,4-二氯酚进行吸附等温线拟合。

Freundlich 模型为多分子层不均匀吸附模式, 拟合结果为

$$\lg Q_e = 1.0795 \lg C_e - 0.8286 \quad R^2 = 0.9939$$

其中, k 值为 0.148, n 值为 0.926。 k 为吸附能力的量度, k 值越大, 吸附能力越好。 n 描述了等温线的变化趋势, n 为 0.1~0.5, 吸附容易进行; $n > 1$, 为优惠吸附; $n > 2$, 吸附较困难。结果表明, 2,4-二氯酚在改性壳聚糖上的吸附近似为优惠吸附^[4]。

Langmuir 吸附等温式为

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \left(\frac{1}{bQ_0} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right)$$

式中, C_e 为平衡时溶液浓度, mg/L ; Q_0 为构成单分子层吸附时单位质量吸附剂的饱和吸附量, mg/g ; b 为与吸附能和吸附热有关的常数。 Q_0 越大, 表明改性壳聚糖对酚的吸附能力越强。 b 表示吸附强度, b 值越大, 改性壳聚糖吸附能力也越强。

经过计算得到

$$y = 0.1882x + 0.0008 \quad R^2 = 0.9955$$

Q_0 值为 1250, b 为 0.0043。 Langmuir 吸附等温方程是根据单分子层吸附模型建立的, R^2 大于 Freundlich 模型, 说明改性壳聚糖对酚的吸附更应该是单分子层吸附^[5]。

2.2.6 pH 值对吸附的影响

在吸附时间为 2h, pH 值为 4~8 的酚浓度为 0.4g/L 的 20mL 溶液中, 分别加入 0.1g 改性壳聚糖的条件下, 得到 pH 值对改性壳聚糖吸附性能的影响结果见图 5。由图 5 可见, pH 值在 5.0 时的吸附量最大。

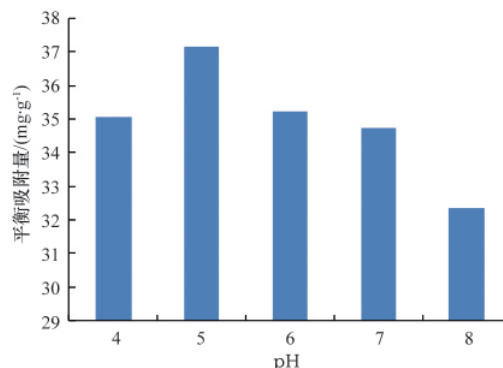


图 5 pH 值对酚溶液吸附的影响

Fig. 5 pH influence on absorption of the phenol solution

2.2.7 改性 CTS 用量对吸附的影响

在 pH=5, 吸附时间为 2h, 酚的质量浓度为 0.6g/L 的 20mL 水溶液中, 分别加入不同量的改性壳聚糖, 得到改性壳聚糖量对吸附影响的结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 当改性壳聚糖量达到 0.5g 以上时, 吸附率接近 100%。

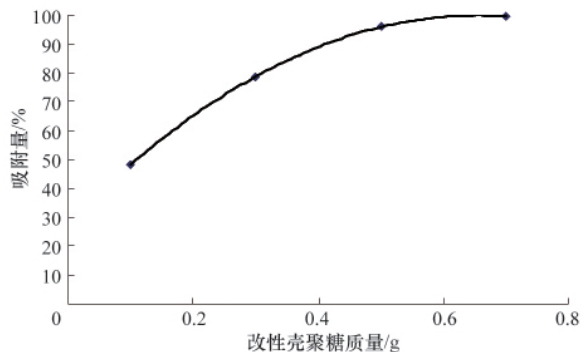


图 6 改性壳聚糖用量对吸附的影响

Fig. 6 Influence of the mass of modified CTS on absorption

2.2.8 改性壳聚糖与壳聚糖的吸附性能比较

取 0.2g 改性壳聚糖于试管中, 加入 20mL 质量浓度为 0.6g/L 的 2,4-二氯酚溶液, 在 pH=5 时振荡吸附 2h, 抽滤测定; 另取 0.2g 壳聚糖, 加入相同量的酚溶液, pH=5, 振荡吸附为 3h, 壳聚糖的吸附量为 26.8mg/g, 改性壳聚糖的吸附量为 38.7mg/g。实验结果表明, 通过化学改性提高了壳聚糖对 2,4-二氯酚的吸附性能。

3 结论

通过实验对壳聚糖进行改性并对改性后产物的吸附性能进行了研究, 结果表明, 经水杨醛改性的壳聚糖衍生物对氯酚类化合物的吸附性能有所提高, 通过对吸附条件的研究得到改性壳聚糖在吸附时间 2h 以上, pH 值为 5 的溶液环境下具有最优吸附效果。

参考文献 (References)

- [1] 辛梅华, 谢英, 李明春, 等. 庚醛改性壳聚糖的制备及其对酚类化合物的吸附性能[J]. 应用化学, 2008, 25(1): 77-80.
Xin Meihua, Xie Ying, Li Mingchun, et al. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2008, 25(1): 77-80.
 - [2] 孙新枝, 苏中兴. 改性壳聚糖的制备及其对金属离子的吸附性能[J]. 化学研究, 2005, 16(1): 29-31.
Sun Xinzhi, Su Zhongxing. Chemical Research, 2005, 16(1): 29-31.
 - [3] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption process[J]. Process Biochemistry, 1999, 34: 451-465.
 - [4] Teng H, Yeh T S, Hsu L Y. Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation [J]. Carbon, 1999, 36: 1387-1397.
 - [5] 胡英. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999: 153-164.
Hu Ying. Physical chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 1999: 153-164.
- (责任编辑 王芷)

第三届全国水工岩石力学学术会议

2010年8月28-29日·上海

主办: 中国岩石力学与工程学会

主要议题

- 1) 岩石、结构面力学和渗流性质
- 2) 岩体工程勘察、测试、探测与试验新技术、新方法、新设备
- 3) 岩体工程物理与数值模拟方法及工程应用
- 4) 岩体工程数字化技术与健康诊断理论
- 5) 高坝坝基设计理论与分析方法
- 6) 岩质边坡工程稳定性分析与治理
- 7) 大型地下洞室群设计与安全控制
- 8) 深埋长隧洞及TBM施工中的岩石力学问题
- 9) 岩体及坝基和边坡的动力特性及响应
- 10) 环境岩土工程问题

电 话: 021-65980670 传 真: 021-65985140 电子信箱: zhangguozhu240101@163.com
 通信地址: 上海市杨浦区四平路1239号同济大学地下建筑与工程系 (200092)
 网 址: <http://www.csrme.com>