

交联壳聚糖吸附处理低浓度含铀废水^{*}

王学刚 王光辉 谢志英
(东华理工大学)

摘 要 以天然高分子化合物壳聚糖(CTS)为原料,在碱性条件下用环氧氯丙烷对壳聚糖进行化学改性,制得不溶水的交联壳聚糖(CCTS),用作含铀废水的吸附剂,探讨了 pH 值、吸附剂用量、铀初始浓度、粒径对吸附的影响及其对铀的吸附动力学规律。结果表明,当废水 pH = 3 ~ 5 左右,交联壳聚糖用量为 10 mg,铀初始浓度为 50 mg/L,经 160 min 后可达吸附平衡,铀的吸附去除率最高可达 98.0% 以上,交联壳聚糖对铀的吸附规律较好地符合 Langmuir 吸附等温式,吸附动力学模型可用准二级速率方程来描述。初始铀浓度为 50 mg/L,壳聚糖和交联壳聚糖对铀的吸附去除率分别为 87.4%、98.0%,交联壳聚糖对铀的吸附能力得到明显的提高。

关键词 交联壳聚糖 吸附 含铀废水

Adsorption of Uranium in Low Concentration Uranium-bearing Wastewater onto Cross-linked Chitosan

Wang Xuegang Wang Guanghui Xie Zhiying
(East China Institute of Technology)

Abstract Taking the natural polymer compounds of chitosan as raw materials, the insoluble cross-linked chitosan was synthesized by the reaction of chitosan with epichlorohydrin under alkaline conditions as the adsorbent of uranium-bearing wastewater. The influence factors on adsorption of uranium were investigated in details, such as pH value, adsorbent dosage, uranium initial concentration, particle size and equilibrium of adsorption and the adsorption kinetics law of uranium on cross-linked chitosan were described. The results show that under the conditions of pH = 3 ~ 5, adding 10 mg cross-linked chitosan, the adsorption equilibrium for the 50 mg/L uranium can be obtained after 160min of adsorption, and the adsorption removal efficiency of cross-linked chitosan for uranium was over 98.0%. The adsorption law of uranium on cross-linked chitosan followed the Langmuir model very well and the pseudo second-order kinetics model was used to describe the adsorption process. When the initial concentrations of uranium is 50 mg/L, the adsorption removal efficiency of chitosan and cross-linked chitosan for uranium is 87.4% and 98.0% respectively, and the absorbability of cross-linked chitosan was improved significantly.

Keywords Cross-linked chitosan, Adsorption, Uranium-bearing wastewater

铀矿山、铀水冶厂及其他涉及放射性物质的企业产生的含铀废水中,其含铀质量浓度约为 5mg/L,远高于国家排放标准(0.05mg/L),若把这些废水直接排放,将会严重污染环境。因此,近年来众多环保工作者越来越重视含铀废水中铀的去除和回收研究。吸附法作为一种传统的水处理技术,因操作简单、使用方便,在工业废水处理中应用较广。其常用的吸附剂有活性炭、膨润土、壳聚糖、沸石、黏土和生物吸附剂等。

壳聚糖(Chitosan)是由甲壳素经化学改性而得到的有广泛应用价值的天然生物多糖高分子材料。由于壳聚糖可生物降解,低毒性以及分子含有丰富

的功能基团,因此常作为重金属离子及其他有害物质的吸附剂。但由于壳聚糖适用的 pH 值范围较窄、易流失、电荷密度小、分子量较低,从而在溶液中沉降速度慢等缺点,限制了其在环境治理当中的应用效果。因此可根据其本身的官能团,进行接枝、交联、酰化、缩甲基化等多种反应,生成具有不同理化性质的衍生物,使其用途更为广泛。本研究以天然高分子化合物壳聚糖(CTS)为原料,在碱性条件下

^{*} 国家自然科学基金项目(编号:40861017),东华理工大学校长基金项目(编号:DHXK0842)。

王学刚(1979—),男,东华理工大学土木与环境工程学院,讲师,硕士,344000 江西省抚州市学府路 56 号。

用环氧氯丙烷对壳聚糖进行化学改性,制得不溶水的交联壳聚糖(CCTS)作为含铀废水的吸附剂,探讨了 pH 值、吸附剂用量、铀初始浓度、粒径对吸附的影响及其对铀的吸附动力学规律。

1 试剂和仪器

(1)试剂。环氧氯丙烷,氨水,氢氧化钠,盐酸,硝酸,丙酮,柠檬酸,磷酸氢二钠,乙酸,高岭土,壳聚糖,八氧化三铀(基准试剂),偶氮胂Ⅲ,2-4 二硝基酚。

(2)仪器。53WBI 微型紫外可见分光光度计,101-3B 型电热鼓风干燥箱,JA1003 电子天平,PHS-3C 精密酸度计,HJ-6 型多头磁力加热搅拌器,恒温真空干燥箱,D-8401 型多功能搅拌器,TDL-40B 离心机。

(3)含铀废水。用铀基准试剂配制成 1 g/L 的铀标准溶液,试验中根据需要进行稀释,得到不同质量浓度的模拟含铀废水。

2 试验方法

(1)交联壳聚糖(脱乙酰度为 92%)的制备。称取 6.0 g 可溶性壳聚糖溶于 320 mL,1% 的乙酸溶液中,剧烈搅拌的同时,缓慢加入 6 mL 环氧氯丙烷,逐渐加入 50 mL,5% 氢氧化钠,反应搅拌 18 h,直至生成白色絮状物,抽滤后用水洗至中性,再以少量丙酮冲洗,于 80 ℃ 烘干、研磨,用 200 目分样筛筛分后备用。

(2)吸附除铀试验。在温度为 25 ℃ 条件下,取 200 mL 含铀废水,用盐酸或氢氧化钠调节废水 pH,加入一定量的交联壳聚糖,以一定的转速振荡 160 min,取上清液分析铀含量,计算吸附量或吸附率。

3 结果与讨论

3.1 pH 值对吸附率的影响

在铀初始质量浓度为 50 mg/L, CCTS 加入量为 10 mg 的条件下, pH 与吸附率关系如图 1 所示。

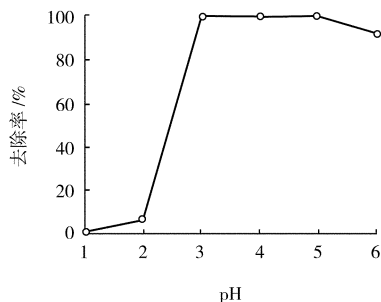


图 1 pH 值对废水中 UO_2^{2+} 吸附率的影响

从图 1 可知,当 $\text{pH} < 2$ 时, CCTS 对 UO_2^{2+} 的吸附效果很差,主要是由于溶液中 H^+ 离子浓度较高, CCTS 分子链上的 $-\text{NH}_2$ 结合了溶液中的 H^+ , 以带

正电荷的 $-\text{NH}_3^+$ 出现,使 CCTS 胶体表面带正电荷,这就有碍于带正电荷的 UO_2^{2+} 离子靠近 CCTS 的分子链,减弱了 CCTS 与 UO_2^{2+} 的螯合作用,从而使吸附率降低。 $\text{pH} > 8$ 时, UO_2^{2+} 将会发生水解形成 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ 沉淀,无法准确测量。 pH 在 3 ~ 5 之间, CCTS 对 UO_2^{2+} 吸附能力很强,吸附去除率达 98% 以上, $\text{pH} = 3$ 时吸附去除率达到最大为 99.8%。因此吸附在溶液 $\text{pH} = 3 \sim 5$ 比较合适。

3.2 CCTS 投加量对吸附量的影响

在废水 $\text{pH} = 3$, 铀初始质量浓度为 50 mg/L 的条件下, CCTS 投加量与吸附量关系如图 2 所示。

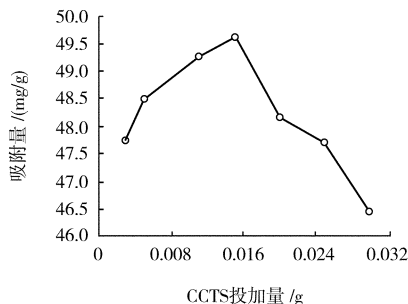


图 2 CCTS 投加量对吸附量影响

从图 2 可知,随 CCTS 投加量的增加,铀的吸附量先增加,然后趋于下降趋势;当 CCTS 投加量为 16 mg 时,吸附量为 49.6 mg/g,铀吸附去除率达 99.2%;之后随着 CCTS 投加量的增加,其吸附量却逐渐减少。通过测定反应后溶液的 pH 值可知:当 CCTS 的投加量大于 16 mg 时,溶液的 pH 值发生比较大的改变。从图 1 可知,当 pH 值大于 5 时, CCTS 对的 UO_2^{2+} 吸附能力将会降低。因此,确定 CCTS 的投加量为 10 ~ 16 mg 较适宜。

3.3 UO_2^{2+} 初始浓度对吸附率和吸附量的影响

在 CCTS 加入量为 10 mg, $\text{pH} = 3$, 室温 (25 ℃) 的条件下,不同初始铀浓度对吸附率和吸附量的关系见图 3。

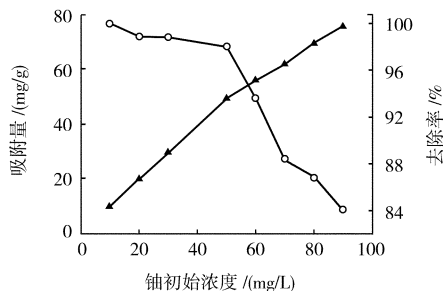


图 3 UO_2^{2+} 初始浓度对吸附率和吸附量的影响

○—去除率;▲—吸附量

从图 3 可知,随着 UO_2^{2+} 初始浓度的增加,铈的吸附量也增加,但去除率却降低。当初始浓度由 10 mg/L 增加到 90 mg/L 时,CCTS 对铈的吸附去除率由 100% 降至 79%,但吸附量却由 10.0 mg/g 增至 79.4 mg/g。 UO_2^{2+} 的初始浓度在 10~90 mg/L 的范围内,CCTS 对 UO_2^{2+} 的吸附量随着铈的浓度的增加而迅速上升呈现线性增长。由此表明 UO_2^{2+} 的初始浓度增高,不利于提高 CCTS 对 UO_2^{2+} 吸附去除能力。

3.4 粒径对吸附率的影响

取铈初始质量浓度为 50 mg/L 的标准溶液 200 mL,调节 pH=3,分别加入不同粒径的 CCTS 各 10 mg,于室温 25℃ 下搅拌 160 min 达到吸附平衡后,测定上清液中铈的质量浓度,CCTS 粒径对吸附率关系如图 4 所示。

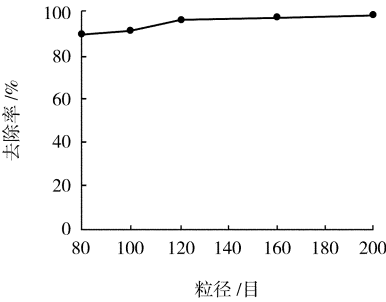


图 4 不同粒径对吸附去除率的影响

从图 4 可知,随着 CCTS 粒径的减小,吸附去除率增加,CCTS 粒径为 200 目时,吸附去除率达 99.0%。表明粒径越小,越有利于 CCTS 对 UO_2^{2+} 的吸附。因吸附发生在 CCTS 表面,比表面积大小是决定吸附能力的重要因素。CCTS 粒径越小,表面积越大,进而有利于提高 CCTS 对 UO_2^{2+} 的吸附效果。但 CCTS 粒径太小将增加固液分离的难度。因此 CCTS 粒径为 80~100 目比较合适。

3.5 吸附对比试验

取铈初始质量浓度为 50 mg/L 的标准溶液 200 mL,调节 pH=3,分别加入 100 目的 CCTS、CTS 和高岭土各 10 mg,对废水中的铈进行吸附试验对比,比较 CTS 改性后的 CCTS 吸附性能。对比试验效果见图 5。

从图 5 可知,CTS 对 UO_2^{2+} 的吸附量为 43.8 mg/g,吸附去除率为 87.4%,改性后的 CCTS 吸附去除率达 98.0%,其吸附能力得到明显的改善;而高岭土吸附去除率也达 97.0%。由此可见,CCTS、高岭土作为吸附剂在处理低浓度含铈废水方面具有较

大的发展前景。

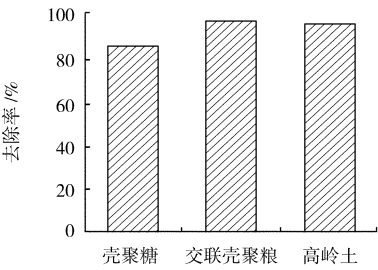


图 5 吸附对比试验

3.6 吸附等温线

在温度为 25℃,铈初始浓度为 1~20 mg/L,pH=3,CSST 加入量为 10 mg 的条件下,振荡 160 min,吸附平衡后测定废水中的铈平衡质量浓度,CCTS 对铈的吸附等温线见图 6。

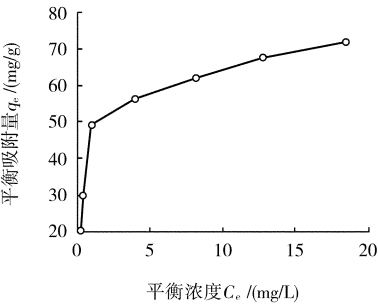


图 6 CCTS 对 UO_2^{2+} 的吸附等温线

从图 6 可看出,CCTS 对 UO_2^{2+} 的平衡吸附量随着平衡溶液中 UO_2^{2+} 浓度的增加而增加。在低浓度时 CCTS 对 UO_2^{2+} 的吸附量增加较快,当 UO_2^{2+} 平衡浓度达到一定数值后,吸附量增加缓慢。为了考察 CCTS 对 UO_2^{2+} 的吸附行为,以常用的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式来描述,分别见式 (1) 和式 (2)。

$$q_e = \frac{q_m k_a C_e}{1 + k_a C_e}, \tag{1}$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n}, \tag{2}$$

式中, q_e 为平衡吸附量,mg/g; q_m 为饱和吸附量,mg/g; C_e 为溶液平衡时金属离子的质量浓度,mg/L; k_a, k_F, n 均为经验常数。

根据吸附等温线,用式 (1) 进行拟合得线性相关系数为 0.998 28,故 CCTS 对铈的等温吸附能较好地符合 Langmuir 等温式;用式 (2) 进行拟合得线性相关系数为 0.933 77,故 CCTS 对铈的等温吸附能也较符合 Freundlich 等温式。Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程及参数分别见表 1 和表 2。

表 1 langmuir 等温方程参数

方程表达式	q_{\max} /(mg/g)	K_a	R
$1/q_e = 0.0103\ 9 + 0.013\ 8/C_e$	72.463 0	1.328 0	0.998 28

表 2 Freundlich 等温方程参数

方程表达式	k_F	$1/n$	R
$\ln q_e = 3.619\ 3 + 0.250\ 9 \ln C_e$	37.312 5	0.250 9	0.933 77

3.7 吸附动力学

吸附动力学是研究反应过程的速率及其影响因素和解释这种反应速率规律的可能机理。在废水 pH = 3, 铈初始浓度为 50 mg/L, CCTS 加入量为 10 mg 的条件下, 吸附时间对吸附量的影响见图 7。

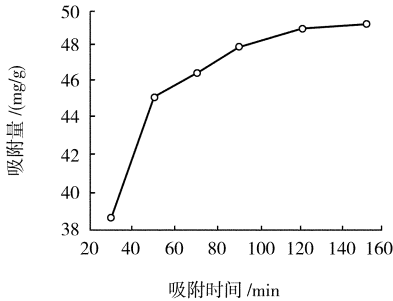


图 7 CCTS 吸附时间对吸附量的影响

从图 7 可看出, 随着吸附时间的延长, 吸附量由 38.5 mg/g (30 min) 增加到 48.0 mg/g (90 min), 吸附去除率由 79.6% 升至 96.8%。随着时间延长, 吸附量基本不再改变, 吸附在 160 min 内达到平衡。描述吸附动力学的数学模型常见的有 Lagergen 准一级动力学方程和准二级动力学方程, 分别见式(3)和式(4)。

$$\lg(q_1 - q) = \lg q_1 - k_1 t / 2.303, \tag{3}$$

$$t/q = 1/(k_2 q_2^2 + t/q_2), \tag{4}$$

式中, q 为时间 t 时的吸附量, mg/g; q_1, q_2 分别为准一级反应和准二级反应时铈的最大吸附量, mg/g; k_1 为准一级动力学速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。分别以 $\ln(q_1 - q)$ 对时间 $t, t/q$ 对时间 t 作图。对所有数据进行线性回归分析, 由斜率和截距得到线性相关系数分别为 $R = 0.989\ 78$ 和 $R = 0.999\ 72$, 动力学参数 k_1 为 0.039 26, k_2 为 0.202。因此, CCTS 对 UO_2^{2+} 的吸附行为用准二级动力学方程描述更合适。

4 结 论

(1) 在碱性条件下用环氧氯丙烷对壳聚糖进行化学改性, 制得不溶水的交联壳聚糖 (CCTS), 将其应用到吸附低浓度含铈废水中的铈。当 CCTS 用量为 10 mg, pH = 3 ~ 5, 铈溶液的初始浓度为 50

mg/L, 吸附时间 160 min, 溶液中铈去除率最大可达 98% 以上, 具有较好的吸附效果。

(2) 本次试验采用铈溶液为 50 mg/L, 比较接近于实际生产中废水的铈含量, 采用 CTS(壳聚糖) 进行吸附研究, CTS 用量为 10 mg, 铈的去除率为 87.4%。而王洁等^[10]采用 CTS(壳聚糖) 对 U 铈初始浓度为 1 000 mg/L 的溶液进行了吸附研究, CTS 用量为 2.0 g, 溶液中铈的去除率可达到 94% 左右。可以看出铈初始浓度的升高、吸附剂用量的增加可以提高 CTS 对铈的去除率, 但不经济。

(3) CTS(壳聚糖)、CCTS(交联壳聚糖) 和高岭土 3 种吸附剂对铈的吸附去除率分别为 87.4%, 98.0%, 97.0%。CCTS 与 CTS 相比, 其吸附能力得到明显的改善。可见, CCTS、高岭土作为吸附剂在处理低浓度含铈废水方面具有较大的发展前景。

(4) CCTS 吸附铈过程的吸附等温线更符合 Langmuir 方程, 相关系数为 0.998 28。吸附铈过程的动力学更适合用准二级动力学方程描述, 相关系数相关系数 0.999 72, 动力学参数 0.202。CCTS 粒径为 80 ~ 100 目比较合适。

参 考 文 献

[1] 夏良树, 谭凯旋, 邓帛辉, 等. 四种生物吸附剂对铈的吸附性能研究[J]. 化学工程, 2008, 36(2): 9-12.

[2] 曹小红, 刘云海, 朱 政, 等. 壳聚糖及其衍生物对铈的吸附研究[J]. 化学研究与应用, 2006, 18(7): 878-880.

[3] 李仕友, 谢水波, 王清良, 等. 黏土对废水中铈的吸附性能[J]. 化工环保, 2006, 26(6): 459-462.

[4] 黄增尉, 周泽广. 交联壳聚糖处理电镀废水中铬(VI)的研究[J]. 广西民族学院学报: 自然科学版, 2006, 12(4): 100-103.

[5] 肖雄伟. 萃取法处理钽铌生产废水中铈钼的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2002, 30(1): 46-47.

[6] 唐志坚, 张 平, 左社强. 低浓度含铈废水处理技术的研究进展[J]. 工业用水与废水, 2003, 34(4): 9-12.

[7] 罗道成, 易平贵, 刘俊峰. 改性壳聚糖对电镀废水中重金属离子的吸附[J]. 材料保护, 2002, 35(1): 11-12.

[8] Parab H, Joshi S, Shenoy N, et al. Uranium removal from aqueous solution by coir pith: equilibrium and kinetic studies[J]. Biores, Tech, 2005, 96: 1241-1248.

[9] El Aamrani F Z, Duro L, Pablo J de, et al. Experimental study and modeling of the sorption of uranium(VI) onto olivine-rock[J]. Applied Geochemistry, 2002, 17: 399-408.

[10] 王 洁, 黄晓乃, 刘迎九, 等. 壳聚糖吸附铈的机理探讨[J]. 金属矿山, 2009(5): 149-151.

(收稿日期 2010-07-20)