

壳聚糖/PVA 微粒对 Cr(VI) 的吸附平衡与动力学*

付 敏, 任建敏, 吴四维

(重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067)

摘要: 获得在酸碱介质中稳定性好、溶胀率小的壳聚糖/PVA 微粒的基础上, 探讨了时间、pH、温度等因素对壳聚糖/PVA 微粒吸附 Cr(VI) 的影响, 结果表明: 温度与 pH 是影响吸附量最主要因素。在平均粒径为 200 μm , 最适 pH = 3, 28 $^{\circ}\text{C}$ 振荡 240 min 其吸附量达 200 mg/g 以上, 吸附量随温度的升高而增大。通过计算不同温度下各热力学参数 ΔG 、 ΔH 和 ΔS , 证实该吸附为一自发的吸热过程。对实验数据运用相关数学模型拟合, 得出等温吸附平衡符合 Langmuir 模型, 吸附过程动力学更适合二级反应。

关键词: 壳聚糖/PVA; 微粒; 吸附; Cr(VI); Langmuir 模型

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006 - 7329 (2006) 03 - 0089 - 04

Adsorption Properties and Kinetics of Cr (VI) on Chitosan/PVA Micro - Particles

FU Min, REN Jian - min, WU Si - wei

(School of Environmental and Biological Engineering, Chongqing University of Technology and Business, Chongqing 400067, China)

Abstract: Chitosan/PVA microparticles which are insoluble in aqueous acidic and basic solution and also have less swelling behavior are applied to adsorb Cr (VI) from aqueous solution. The adsorption properties of Cr(VI) onto Chitosan/PVA microparticles were investigated in a batch system by considering the effects of various parameters such as contact time, pH and temperature etc. It is found that the temperature and pH value are determinant factors for the removal of Cr(VI). The optimum pH of adsorption process is 3.0. The adsorption amount of Cr(VI) onto Chitosan /PVA microparticles with mean diameter of 200 μm was over 200mg/g at pH = 3 and room temperatures within 240 min. It is shown that the adsorption reaction is endothermic, whose thermodynamic parameters such as standard Gibb's free energy (ΔG), standard enthalpy (ΔH) and standard entropy (ΔS) were evaluated. The negative value of ΔG for Cr(VI) indicates the spontaneous nature of sorption. The sorption isotherms fit the Langmuir model accurately. The adsorption reaction was found to obey a second - order rate. The result shows that Chitosan/PVA microparticles can be efficiently used for the treatment of wastewater containing Cr(VI).

Keywords: Chitosan/PVA ; microparticle; adsorption; Cr (VI) ; Langmuir model

铬污染是重金属环境污染之一, 大量摄入在人体内会造成明显的蓄积, 对健康极为有害。铬污染主要是指六价铬, 会引起腹泻、过敏性皮炎或湿疹、鼻炎、支气管炎, 甚至致癌等^[1]。现废水中六价铬常用的处理方法有化学沉淀法、离子交换法、电化学沉降、物理吸附法等, 其中物理吸附法成本最低、工艺最简单、最有效。其它方法均存在如工艺复杂、成本费用高或产生二次污染等问题, 所以寻求高效廉价的功能吸附剂已引起人们极大关注。

壳聚糖 (chitosan), 是甲壳素部分脱乙酰基产物, 甲壳素在自然界的量仅次于纤维素^[2]。由于壳聚糖

可生物降解, 低毒性, 以及分子含有丰富的 - OH、- NHR 功能基团等优良的特性, 用以制备稳定性好的微球或微粒, 作为重金属离子及其他有害物质的吸附剂^[3,4], 特别是对废水中微量或痕量有毒物质的处理, 展现出诱人的应用前景。

壳聚糖及其微粒或微球, 在废水处理介质中, 易溶解、降解而流失, 稳定性差。现多采用壳聚糖化学交联或与聚合物物理混合等办法, 提高机械强度及稳定性。因用化学交联法存在吸附量降低等不足, 用 PVA 与壳聚糖物理混合制备壳聚糖/PVA 微粒, 因 PVA 机械强度高, PVA 分子中丰富的 - OH 与壳聚糖分子中的 -

* 收稿日期: 2006 - 01 - 10

作者简介: 付 敏 (1963 -), 男, 重庆北碚人, 副教授, 博士, 主要从事环境化学与功能材料研究。

OH、-O、-NHR,形成氢键与分子间作用力增大的缘故,该混合物微粒不溶于酸碱介质且机械强度高,其吸附 Cu^{2+} 的量也高于同条件的壳聚糖交联微粒,克服了因交联吸附量降低的不足^[5]。但应用壳聚糖/PVA 微粒对 Cr(VI)或其它有害物质的吸附研究、特别是有关过程的热力学与动力学机理的探讨,未见相关报道。

为此本文拟在制备壳聚糖/PVA 微粒的基础上,应用静态吸附方法,考察影响壳聚糖/PVA 微粒吸附 Cr(VI)的因素,并用数学方法探讨其吸附特性,获得吸附过程相关的热力学参数及动力学,为壳聚糖/PVA 微粒在工业中作为吸附剂,用于废水中微量或痕量有害物质的处理,提供实验指导。

1 实验材料和方法

1.1 材料

壳聚糖脱乙酰度约为 75%, $M_n = 300\ 000$, 聚乙烯醇(PVA), $M_n = 120\ 000$ 。冰醋酸(A.R), 氢氧化钠(A.R), 盐酸(A.R), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (A.R), 均由重庆市化学试剂公司购买。

1.2 实验仪器

TAS-990 原子吸收仪;真空恒温干燥箱, DZX-1 型, 上海福玛实验设备有限公司;HKCB-3 型恒温搅拌器, 温州市医疗电器厂;DSHZ-300 型多用途水浴恒温振荡器, 江苏太仓市实验设备厂;Millipore 超纯水机, 美国密理博公司。

1.3 壳聚糖/PVA 微粒的制备

按参考文献[5], 即将壳聚糖 5.0 g 溶于 100 ml 5% (v/v) 醋酸溶液中, 陈放 24 h 备用; 4.0 g 聚乙烯醇溶解于 100 ml 纯净水中, 在 70 °C 下用恒温搅拌器以 500 rpm 速度搅拌 5 h 溶解; 后将两种溶液在 70 °C 下 500 rpm 的搅拌混合 2 h, 在室温陈放 24 h 即得壳聚糖/PVA 混合凝胶。

将上混合凝胶用 5 ml 9 号注射器滴于含 500 ml 0.5 mol/L NaOH 溶液中, 制得颗粒浑圆、均匀, 直径约 2 mm 左右的壳聚糖/PVA 小珠。室温下静置 5 h, 用纯净水清洗小珠至溶液呈中性, 在室温下真空干燥, 即得表面凹凸不平的壳聚糖/PVA 小珠, 后用微型粉碎机磨碎过目, 获得平均粒径约为 200 μm 的壳聚糖/PVA 微粒。

1.4 壳聚糖/PVA 微粒吸附 Cr(VI) 实验

准确称取 0.707 2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 配成 250 ml 1mg/ml 的 Cr(VI) 贮备液, 按实验要求配成不同浓度的标准 Cr(VI)。按后具体方法考察振荡时间、pH、温度等实验参数, 对 Cr(VI) 吸附量的影响。

其吸附量通过如下方法获得: 取一定量上清液, 用

TAS-990 原子吸收仪在 357.9 nm 处, 测定其上清总铬浓度 c_t 。重复上述实验三次, 每次由下式计算吸附量 q_t :

测定其上清浓度 c_t 。重复上述实验三次, 每次由下式计算吸附量 q_t :

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{W} \times 100\% \quad (1)$$

其中: W 为壳聚糖/PVA 微粒量, V 为 Cr(VI) 溶液体积, c_0 是 Cr(VI) 初始时的浓度, c_t 是时间 t 时上清液的浓度; 若吸附达平衡, c_e 是吸附平衡时溶液中 Cr(VI) 的浓度, 用 c_e 表示, 对应的吸附量为 q_e 。

1.4.1 吸附时间对 Cr(VI) 吸附量的影响 将 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Cr(VI) 溶液 100 ml 加入三角瓶中, 后加入 20 mg 壳聚糖/PVA 微粒, 封口。室温 (28 °C) 振荡, 考察 pH = 3、6、9 不同时间, 壳聚糖/PVA 微粒对 Cr(VI) 的吸附量。

1.4.2 pH 对壳聚糖/PVA 微粒吸附 Cr(VI) 的影响 用 Cr(VI) 贮备液、0.1M HCl 溶液调 pH, 配制 100 ml pH 为 1、2、3、4、5、6, Cr(VI) 浓度均为在 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 系列溶液, 后置于三角瓶中, 各加入 20 mg 壳聚糖/PVA 微粒, 封口, 室温振荡 240 min 后, 考察 pH 对其吸附量的影响。

1.4.3 不同温度 Cr(VI) 吸附平衡 100 ml Cr(VI) 浓度为在 30 ~ 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$, pH 均为 3 的系列溶液, 置于三角瓶中, 各加入 20 mg 壳聚糖/PVA 微粒, 封口。在 28 °C、35 °C 与 45 °C 振荡 240 min 后, 考察不同温度下各 c_e 及对应的 q_e 。

2 实验结果

2.1 不同 pH 条件下 Cr(VI) 的吸附平衡

见图 1, 可得出, 该壳聚糖/PVA 微粒在不同 pH 条件下, 对初始浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 Cr(VI) 吸附量相差较大, 但吸附量随时间的变化趋势基本一致。即开始 30 min, 不同 pH 壳聚糖/PVA 吸附 Cr(VI) 的量随时间呈直线上升, 30 min 后趋于平缓, 240 min 后, 各 pH 可认为均达吸附平衡, 在 pH 为 3、6、9 时, 其饱和吸附量 q_e 随 pH 的降低而增大, 其 q_e 分别为 219.4 mg/g、163 mg/g 与 127 mg/g。这是由于在 pH = 3 时, 吸附在微粒外表面的 Cr(VI) 与 H^+ 结合, 主要形成 HCrO_4^- , 有利于 HCrO_4^- 由微粒外表面, 经微粒外表面孔穴扩散进入微粒内表面, 与壳聚糖/PVA 微粒内表面的 $-\text{NH}_3^+$ 或 $-\text{NHR}^+$ 通过强的静电引力, 产生化学吸附, 吸附量增大^[5]。在弱酸或碱性区间, 以 HCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 形式存在的 Cr(VI), 与壳聚糖/PVA 微粒的静电引力随 pH 增大而降低, 吸附量减小, 与实验结果吻

合。实验还发现,在该实验条件下,pH一定,改变温度其吸附量随时间的关系与此曲线类似,温度越高,不同时间对应的吸附量越大,在pH=3,28℃、35℃与45℃对应的饱和吸附量 q_e 分别为219.4 mg/g、228.7 mg/g与235.1 mg/g。

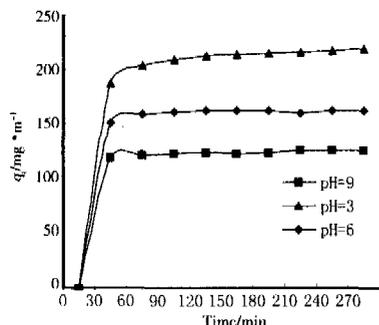


图1 壳聚糖/PVA微粒对Cr(VI)吸附量随时间变化曲线

2.2 pH对壳聚糖/PVA微粒吸附Cr(VI)的影响

如图2,得出:在pH<3,壳聚糖/PVA微粒不利于对Cr(VI)的吸附,随pH增大,对Cr(VI)的吸附量增大显著;当pH>3,随pH增大,对Cr(VI)的吸附量反而减小。在该实验条件下,pH=3时,其最大吸附量为219.4 mg/g。因此,该过程最适宜pH为3附近。

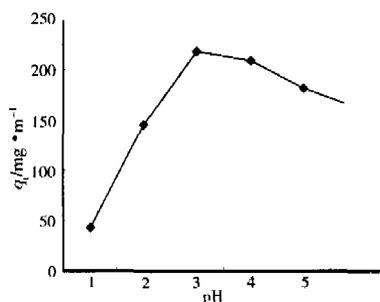


图2 pH对吸附量的影响

介质的pH不同,壳聚糖/PVA微粒表面的性质与Cr(VI)存在的形式不同。在pH=1,壳聚糖/PVA微粒表面的活性基团-NH₂或-NHR全被质子化,Cr(VI)以H₂CrO₄存在,被微粒吸附作用小;pH=1~3时,壳聚糖/PVA微粒表面的活性基团-NH₂或-NHR

99%被质子化,虽吸附活性位点低,但在此pH范围,主要以HCrO₄⁻、CrO₄²⁻形式存在的Cr(VI),除小部分被还原为Cr(III),而大部分HCrO₄⁻、CrO₄²⁻,则同质子化的壳聚糖静电吸引力显著提高;pH高于3,随pH升高,壳聚糖/PVA微粒表面的活性位点增多,但Cr(VI)由HCrO₄⁻、CrO₄²⁻逐步转化为Cr₂O₇⁻、Cr₃O₁₀²⁻、Cr₄O₁₃²⁻,与微粒的静电引力降低。二相反方面作用的结果,得出壳聚糖/PVA微粒吸附Cr(VI)最适宜pH为3,这同壳聚糖交联微粒吸附Cr(VI)与多核Mo₇O₂₄⁶⁻、AuCl₄⁻、AsO₄³⁻等阴离子的最适宜pH基本一致。pH愈低,Cr(VI)还原为Cr(III)的量愈高,Cr(III)除少量同H⁺竞争,通过化学螯合吸附在微粒表面,而大部分留在溶液中^[2]。

2.3 不同温度Cr(VI)的吸附平衡

按实验方法1.4.3,测出各 c_e 及对应的 q_e ,并计算不同温度下不同 c_e 对应的 c_e/q_e ,作出 $c_e/q_e \sim c_e$ 的关系曲线,如图3。

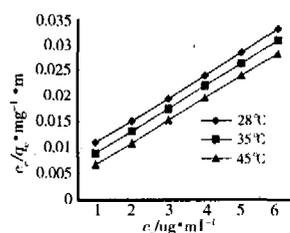


图3 $c_e/q_e - c_e$ 关系曲线

从图3可看出,壳聚糖/PVA微粒吸附Cr(VI)达平衡后,其 c_e/q_e 与 c_e 成线性关系,说明该吸附适合Langmuir等温模型

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{c_e}{Q_0} \quad (2)$$

在该模型中 Q_0 是微粒表面单分子吸附层最大吸附量; b 是Langmuir常数,它与吸附剂同被吸附离子间亲和力有关, b 越大,二者间的吸附能力越强。

在不同温度下,各Langmuir常数与相应热力学参数如表1。

表1 Langmuir常数及相应的热力学参数

温度/℃	$Q_0/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$b/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	K_a	$\Delta G^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ/\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$	R
28	222.1	0.743 5	165.13	-12.77	47.76	0.201 1	0.998 6
35	225.2	1.019	229.48	-13.91		0.200 2	0.998 8
45	230.0	1.957	450.11	-16.15		0.200 9	0.999 9

表1结果得出,在28℃、35℃与45℃,不同初始浓度达吸附平衡时,实验数据能较好服从Langmuir模型,回归系数均在0.998 0以上,按Langmuir模型获得 Q_0 理论值与实测值接近。温度升高,壳聚糖/PVA微粒对Cr(VI)的亲合常数 b 及饱和吸附量 Q_0 均增大,说明该等温吸附为一吸热过程。其吸附热力学参数可

由下得出:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad (3)$$

(3)式 $K_a = Q_0 b$ 。在该实验温度范围, ΔH° 随温度变化小,可通过

$$\ln K_a = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4)$$

作出 $\ln K_a - \frac{1}{T}$ 线性回归曲线, 由其斜率求出。

不同温度对应的 ΔS° 则由下式得出:

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (5)$$

各热力学参数见表1, 不同温度下 ΔG° 均为负, 为自发过程, 且略高于文献[6]用活化活性吸附 Cr(VI) 的 ΔG° 值, 说明该过程较用活化活性吸附 Cr(VI) 的自发趋势更大; ΔH° 为正, 进一步验证该过程为吸热; ΔS° 大于零, 说明 Cr(VI) 吸附在微粒固液界面, 混乱度增大。温度升高, Q_0 与 b 增大, 在热力学上, 可能与升高温度有利于 Cr(VI) 与微粒基质发生化学作用有

表2 不同温度各动力学速度常数

°C	一级动力学模型			二级动力学模型			
	k_1/min	$q_{e(\text{exp})}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$q_{e(\text{cal})}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R	$k_2/\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$q_{e(\text{cal})}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R
28	0.011 51	219.2	35.08	0.955 6	8.416×10^{-4}	222.2	0.989 6
35	0.016 84	228.7	38.14	0.942 1	1.275×10^{-3}	226.1	0.997 1
45	0.019 77	235.1	42.09	0.920 3	1.724×10^{-3}	231.9	0.988 0

注: $q_{e(\text{exp})}$ 表实测值, $q_{e(\text{cal})}$ 表模型计算值。

实验数据应用一级动力学模型各回归系数均小于 0.960 0, 且用该模型计算获得饱和吸附量 q_e 与实测值相差大, 说明实验数据与该模型线性相关性较差, 壳聚糖/PVA 微粒吸附 Cr(VI) 的过程, 不服从一级动力学。而应用二级动力学模型拟合实验数据, 不同温度其回归系数均大于 0.980 0, 且各计算饱和吸附量 q_e 与实测值吻合。这可能是壳聚糖/PVA 微粒吸附 Cr(VI) 的过程, Cr(VI) 由外表面经微粒表面孔穴, 扩散进入其内表面, 控制整个过程的速率, 温度升高, 扩散速率增大, 因此能更好满足二级吸附模型, 这与文献[2, 4, 7] 结果吻合。

3 结论

获得在酸碱介质中稳定性好、溶胀率小的壳聚糖/PVA 微粒的基础上, 探讨了时间、pH、温度等因素对壳聚糖/PVA 微粒吸附 Cr(VI) 的影响, 结果表明: 在壳聚糖/PVA 组成与粒径一定时, 温度与 pH 是影响吸附量最主要因素, 用平均粒径为 200 μm 微粒, 在 28°C、最适 pH=3 的条件下, 其吸附 Cr(VI) 的量可达 200 mg/g 以上, 且随温度的升高吸附量增大, 提示该吸附为一吸热过程; 通过计算不同温度下各热力学参数 ΔG 、 ΔH 和 ΔS , 从理论上证实该吸附为一自发的吸热过程; 对实验数据运用相关数学模型拟合, 得出该吸附平衡符合 Langmuir 模型, 吸附过程动力学更适合二级反应。结果表明, 壳聚糖/PVA 微粒用于微量 Cr(VI) 的静态处理, 效果较好, 同时也可为其在废水中的应用提供实验指导。

关^[2,5]。

2.4 吸附动力学

2.1 的实验数据分别由一级动力学反应模型^[2,7]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6)$$

与二级动力学反应模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

应用数学拟合, 在初始浓度 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 Cr(VI), 在 pH=3, 温度为 28 °C、35 °C 与 45 °C 条件下, 各吸附动力学速率常数如表 2。

参考文献:

- [1] Mohanty K, Jha M, Meikap B C, et al. Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride[J]. Chemical Engineering Science, 2005, (60): 3 049 - 3 059.
- [2] Rojas G, Silva J, Flores J A, et al. Adsorption of chromium onto cross - linked chitosan[J]. Separation and Purification Technology, 2005, (44): 31 - 36.
- [3] Chatterjee S, Chatterjee S, Chatterjee B P, et al. Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, (288): 30 - 35.
- [4] Li N, Bai R B. Copper adsorption on chitosan - cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms[J]. Separation and Purification Technology, 2005, (42): 237 - 247.
- [5] Wan Ngah W S, Kamari A, Koay Y J. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2004, (34): 155 - 161.
- [6] Khezami L, Capart R. Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, (123): 223 - 231.
- [7] Karthikeyan T, Rajgopal S, Miranda L R. Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, (124): 192 - 199.