

doi: 10.11835/j.issn.2096-6717.2020.074

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



磁性羧甲基壳聚糖微球吸附剂的合成及其性能

李宏^{a,b}, 谭仲轩^a, 赵苑婷^a, 赵瑞^a, 宁若妍^a, 郑怀礼^a

(重庆大学 a. 环境与生态学院; b. 研究生院, 重庆 400045)

Synthesis and properties of magnetic carboxymethyl chitosan absorbent microparticles

Li Hong^{a,b}, Tan Zhongxuan^a, Zhao Yuanting^a, Zhao Rui^a, Ning Ruoyan^a, Zheng Huaili^a

(a. College of Environment and Ecology; b. Graduate School, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

天然聚合物壳聚糖(CS)具有环境友好、可生物降解、低成本等优点,在水处理吸附剂领域备受关注,但在酸性环境下因质子化而结构失稳的问题限制了它的应用^[1]。其水溶两性衍生物羧甲基壳聚糖(CC)能够有效克服这个问题,并常被用于保鲜剂、化妆品和药品等领域。此外,CC具有丰富的羧基、氨基、羟基等活性基团,为其提供了大量能与水中多种污染物结合的位点,故CC常用作废水处理的吸附剂^[2]。吸附剂的分离性能影响整个吸附过程的效率和效果,传统的分离方法,如沉淀与过滤,难以同时保证分离的效率及经济性^[3]。为此,笔者将快速高效、低能耗、低成本的磁分离技术与经济环保、活性基团丰富的生物材料吸附剂结合起来,通过CC包裹磁性纳米级 Fe_3O_4 并与戊二醛进行交联反应,制备了环保、低成本、合成简便、易分离再生的新型吸附剂磁性羧甲基壳聚糖微球(MCCs),并研究其对水中染料结晶紫(CV)的吸附性能,以及处理印染废水^[4]的可行性和应用优势。

通过反相乳液法合成了新型吸附剂MCCs。首先,向22 mL超纯水中加入1.5 g CC和0.5 g Fe_3O_4 ,并混合搅拌3 h得到磁性混合液。在25 °C下,将165 mL的环己烷和1.25 mL的司班80搅拌混合25 min后均匀加入上述混合液,再经过5 h的

搅拌后得到水-油悬浮液,升温至50 °C,向悬浮液中加入0.95 mL交联剂戊二醛并反应1 h。最后,在外磁场中分离出黑色微球,用乙醇和水反复洗涤3次后,通过真空冷冻干燥至恒重,得到产物吸附剂MCCs。

对MCCs的表征分析显示,其红外光谱上1 634 cm^{-1} 、571 cm^{-1} 的峰对应CC上的氨基与戊二醛的醛基通过席夫碱反应形成的C=N键及 Fe_3O_4 中的Fe—O键,证明了交联反应及包载 Fe_3O_4 的成功,并且3 447 cm^{-1} 及1 385 cm^{-1} 处的峰对应MCCs上的O—H、N—H及 COO^- 基团,表明其具有丰富的羟基、氨基、羧基等,能去除多种污染物活性基团,如图1所示;在其XRD衍射图谱中,可清晰看到与 Fe_3O_4 的6个特征晶面对应的衍射峰,说明交联包载并没破坏 Fe_3O_4 的晶形结构,如图2所示;MCCs、 Fe_3O_4 的饱和磁化强度分别为0.22、0.84 emu/g,前者因为CC的包裹,磁性有所下降,但仍可通过外部磁场实现高效的固液分离,如图3所示。

在25 °C下,10 mg的MCCs对20 mL初始浓度为1 500 mg/L的CV吸附24 h后,其吸附容量随着pH值的升高逐渐增加,且在pH值为11.0时达到1 625 mg/g,吸附效果良好;pH值为5.0~10.0时,吸附容量稳定在1 100 mg/g左右,说明MCCs能广

收稿日期:2020-05-06

基金项目:国家自然科学基金(21677020)

作者简介:李宏(1974-),男,副研究员,主要从事水污染控制理论与技术研究,E-mail:lihong666@cqu.edu.cn。

郑怀礼(通信作者),男,教授,博士生导师,E-mail:zhhl6512@126.com。

泛适应并高效处理 pH 值范围宽泛的工业废水,如图 4 所示。

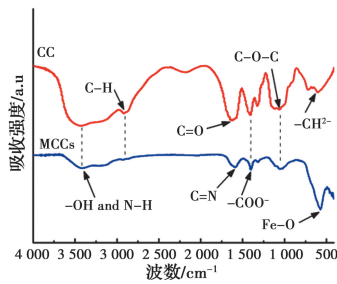


图 1 CC、MCCs 红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of CC and MCCs

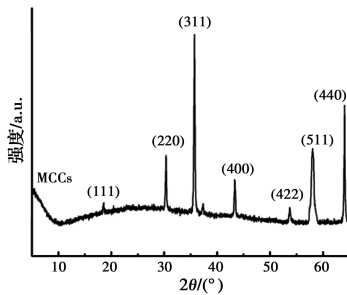


图 2 MCCs 的 XRD 衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of MCCs

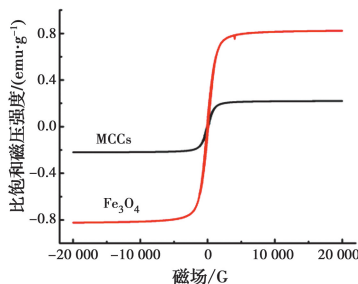


图 3 MCCs、Fe₃O₄ 的磁滞回线图

Fig. 3 Magnetization curves of MCCs and Fe₃O₄

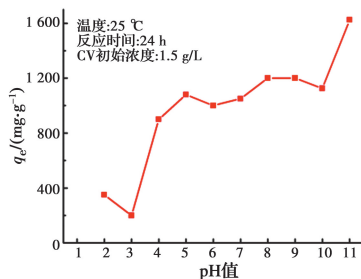


图 4 pH 值对吸附的影响

Fig. 4 Effect of pH on the adsorption of CV by MCCs

利用 20 mg 吸附剂对 20 mL 500 mg/L 的 CV 进行连续 5 次吸附-解吸循环后, MCCs 的去除效率仍有 92.4%, 表明 MCCs 的可回收利用性能优异; 且 MCCs 的解吸只需要在 0.1 mol/L 的盐酸中浸泡

24 h, 其再生只需利用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液浸泡 30 min, 操作简单, 成本较低。MCCs 的循环再生效率如图 5 所示。

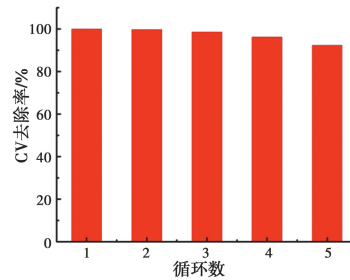


图 5 循环再生效率

Fig. 5 Reuse efficiency of MCCs

MCCs 对 CV 的吸附过程符合 Langmuir 等温线模型和准二级动力学模型, 说明该吸附过程是以化学吸附为限速步骤的均匀单分子层吸附。由等温线模型的分析可得, MCCs 对水中 CV 的吸附在 pH 值为 8.0, 温度为 25、35 °C 时的理论最大吸附容量分别为 942、1 144 mg/g, 在目前的染料吸附剂中, 其吸附效果突出。

合成的吸附剂 MCCs 具有绿色环保、低成本、合成简便、分离操作简单高效、节省能耗、吸附性能优越和再生回用特性好等优点, 应用于印染废水处理和水质环境治理中具有较大潜力, 可为研究高效、经济、环保的吸附剂处理废水提供参考和指导。

参考文献:

- [1] ZHENG C F, ZHENG H L, HU C, et al. Structural design of magnetic biosorbents for the removal of ciprofloxacin from water [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 296: 122288.
- [2] ZHANG H, OMER A M, HU Z H, et al. Fabrication of magnetic bentonite/carboxymethyl chitosan/sodium alginate hydrogel beads for Cu (II) adsorption [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 135: 490-500.
- [3] AN Y Y, ZHENG H L, YU Z S, et al. Functioned hollow glass microsphere as a self-floating adsorbent: Rapid and high-efficient removal of anionic dye [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120971.
- [4] TALAIEKHOZANI A, REZA MOSAYEBI M, FULAZZAKY M A, et al. Combination of TiO₂ microreactor and electroflotation for organic pollutant removal from textile dyeing industry wastewater [J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2020, 59 (2): 549-563.