

改性壳聚糖季铵盐的研制及其对高氯酸盐的吸附研究

谢燕华^{1,2}, 李适宇², 刘广立^{2*}

(1. 成都理工大学地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室, 成都 610059; 2. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275)

摘要: 通过将壳聚糖季铵盐改性以实现固定化, 并用于水体中 ClO_4^- 的吸附去除, 研究了改性过程相关工艺参数对产物吸附能力的影响, 考察了产物的吸附和再生性能. 结果表明, 戊二醛的交联性能优于甲醛和环氧氯丙烷的交联性能, 戊二醛的最佳投加量为 6.82%, 最佳的反应温度为 45℃, pH 值在 3~12 之间交联反应均能很好地进行, 从而实现壳聚糖季铵盐的固定化; 傅里叶变换红外光谱分析表明, 交联反应主要发生在戊二醛的 $-\text{C}=\text{O}$ 基团与壳聚糖季铵盐上部分含氮基团之间; 交联壳聚糖季铵盐的 pH_{pzc} 约为 10.6, 有利于阴离子的吸附; 交联壳聚糖季铵盐对 ClO_4^- 表现出了较高的吸附能力, 当初始 ClO_4^- 浓度从 5 mg/L 增加到 200 mg/L 时, 平衡吸附量从 12.321 mg/g 增加到 117.819 mg/g; 较低浓度的 NaCl 溶液可实现吸附剂的有效再生, 当 NaCl 的质量分数 > 0.3% 时, 再生率接近 100%. 交联壳聚糖季铵盐为有效地去除水体中的 ClO_4^- 提供了新方法.

关键词: 改性壳聚糖季铵盐; 高氯酸盐; 吸附; 再生

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)09-2537-06

Characterization of Cross-Linked Quaternary Chitosan Salt and Its Adsorption of Perchlorate from Water

XIE Yan-hua^{1,2}, LI Shi-yu², LIU Guang-li²

(1. State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Cross-linked quaternary chitosan salt was prepared and used to adsorb perchlorate from water. Parameters of cross-linking agent, temperature and pH were investigated to optimize the reaction conditions. The adsorption and regeneration ability of the adsorbent were also conducted. Quaternary chitosan salt could be fixed by cross-linking with glutaraldehyde using ethanol as dispersant. The optimal glutaraldehyde dosage and temperature were 6.82% and 45℃, respectively. The cross-linked reaction was independent of pH with the range from 3 to 12. Quaternary chitosan salt was cross-linked mainly through the reaction between the methyl groups of ammonium on quaternary chitosan salt and the $-\text{C}=\text{O}$ groups on glutaraldehyde. The optimal pH_{pzc} of the adsorbent was about 10.6. The adsorbent showed high efficiency for perchlorate removal, and the adsorption capacity varied from 12.321 mg/g to 117.819 mg/g with the ClO_4^- concentration range from 5 mg/L to 200 mg/L. The spent adsorbents could be effectively regenerated by NaCl brine with the concentration more than 0.3%. The results suggest that the cross-linked chitosan quaternary ammonium salt would be a promising method for perchlorate removal from water.

Key words: cross-linked quaternary chitosan salt; perchlorate; adsorption; regeneration

天然高分子有机物壳聚糖(CTS)具有无毒、无害、无味、易生物降解、与环境有很好的相容性等特点^[1];同时,壳聚糖分子链上含有大量的氨基基团($-\text{NH}_2$),在酸性条件下, $-\text{NH}_2$ 被质子化,形成高电荷密度的阳离子聚电解质,对水体中带负电荷的有毒有害物质具有较好的去除作用,这在国内外得到较为广泛的研究和应用^[2~4].如 Chatterjee 等^[5,6]的试验结果表明,在 pH 值为 3.0 的条件下,壳聚糖小球和改性后的质子化交联壳聚糖小球对 NO_3^- 的最大吸附量分别达 90.7 mg/g 和 104.0 mg/g.

本课题组前期试验结果表明,壳聚糖可实现对水体中 ClO_4^- 的有效去除,当 ClO_4^- 初始浓度为 100 mg/L 时,质子化交联壳聚糖对 ClO_4^- 的吸附量介于

34~38 mg/g 之间^[7,8].但是,壳聚糖的应用也存在着 2 个制约因素:①对 ClO_4^- 离子的选择性不高,易受溶液中共存离子(如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^-)的影响;②吸附能力较依赖于溶液的 pH 值,如吸附 ClO_4^- 的最佳 pH 值在 3.0~6.0 之间,这限制了其在实际水处理中的应用.文献报道季铵盐基团对 ClO_4^- 具有较高的选择性,且吸附过程独立于待处理水体的 pH 值^[9,10].为进一步提高吸附剂对 ClO_4^- 的吸附性能,

收稿日期: 2010-10-25; 修订日期: 2011-03-07

基金项目: 广东省省部产学研重点项目(2008B090500197);国家自然科学基金项目(50608070);中山大学后备重点项目(38001132285)

作者简介: 谢燕华(1981~),女,博士研究生,主要研究方向为水环境管理与水处理技术, E-mail: eesxyh@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: liugl@mail.sysu.edu.cn

本研究将壳聚糖季铵盐进行改性并用于 ClO_4^- 的吸附, 以期对 ClO_4^- 的去除提供更为高效的处理方法和思路。

1 材料与方法

1.1 试验材料

壳聚糖季铵盐(QCS, 取代度 83%, 浙江奥新生物科技有限公司); 高氯酸盐溶液由高氯酸钠配制($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, > 99%, 分析纯); 活性炭(粒)、 NaOH 、 AgNO_3 、36% ~ 38% HCl 、冰醋酸、无水乙醇、25% 戊二醛、37% ~ 40% 甲醛、环氧氯丙烷等试剂为分析纯; 所有溶液均使用高纯水配制。

1.2 检测仪器与方法

傅里叶变换红外光谱-红外显微镜联用仪, 采用 KBr 压片法测定其红外特征吸收, 扫描范围 $4\,000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ (EQUINOX55 型, 德国 Bruker 公司); pH/ORP 计 (FE20K 型, 瑞士梅特勒-托利多公司); 恒温振荡器 (THZ-C 型, 太仓市实验设备厂); 恒温磁力搅拌器 (90-1 型, 上海精科实业有限公司); 电导率仪 (DDS-307 型, 上海罗素科技有限公司); 冷场发射扫描电镜, 放大倍数: $10 \sim 500\,000$ (JSM-6330F 型, 日本); 热重-红外联用仪, 检测温度范围: 室温 ~ 900°C , 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (TG-209/Vector-22 型, 德国); 激光粒度分析仪 (Master Sizer 2000 型, 德国)。

ClO_4^- 采用离子色谱法测定。离子色谱仪 (ICS3000 型, Dionex), AG19 + AS19 ($2 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$) 柱, $250 \mu\text{L}$ 大容量定量环进样, NaOH 淋洗液浓度为 50 mmol/L , 抑制电流 50 mA , ClO_4^- 的检测限为 $5 \mu\text{g/L}$ 。

表面电荷和取代度均采用电位滴定法测定^[11,12]。

1.3 交联壳聚糖季铵盐的制备

考察了戊二醛、甲醛和环氧氯丙烷作为交联剂对壳聚糖季铵盐直接进行交联的影响。将 1 g 壳聚糖季铵盐分散于 20 mL 无水乙醇中, 加入不同种类和不同量的交联剂, 在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 温度下, 以 180 r/min 的转速振荡搅拌 24 h , 过滤, 用 0.1 mol/L NaOH 溶液洗涤, 在 105°C 下干燥。在确定合适的交联剂和用量后, 采用相同的操作步骤考察了不同温度 ($20 \sim 50^\circ\text{C}$) 和 pH 值 ($3 \sim 14$) 对交联反应和产物的影响。对交联产物影响的考察指标主要为吸附剂对 ClO_4^- 的去除效率, 初始 ClO_4^- 为 10 mg/L 。

1.4 吸附剂的吸附和再生

1.4.1 吸附

准确称取 0.02 g 交联壳聚糖季铵盐颗粒, 置入一系列 150 mL 的锥形瓶中, 再分别加入 50 mL 初始浓度为 $5 \sim 200 \text{ mg/L}$ 的 ClO_4^- 溶液, 立即放入恒温摇床, 在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 温度下, 以 180 r/min 频率振荡, 反应达到平衡后取样测定 ClO_4^- 浓度。

分别用式(1)、(2)和(3)计算去除率、瞬时吸附量和平衡吸附量:

$$R = (1 - c_e/c_0) \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = (c_0 - c_t)V/m \quad (2)$$

$$q_e = (c_0 - c_e)V/m \quad (3)$$

式中, R 为去除率, %; q_t 和 q_e 分别为单位吸附剂在 t 时刻和吸附平衡时吸附 ClO_4^- 量, mg/g ; c_0 为初始 ClO_4^- 浓度, mg/L ; c_t 和 c_e 分别为 t 时刻和吸附平衡时溶液中 ClO_4^- 的浓度, mg/L ; V 为溶液体积, L ; m 为吸附剂用量, g 。

1.4.2 再生

将吸附 ClO_4^- 饱和后的交联壳聚糖季铵盐颗粒 (0.1 g) 取出, 过滤, 置入另一干净的 500 mL 锥形瓶中, 分别加入 250 mL 不同浓度的 NaCl 再生液, 在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 的温度下, 以 180 r/min 频率振荡反应, 测定反应过程溶液中 ClO_4^- 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖季铵盐交联过程的影响因素

2.1.1 交联剂种类和用量的影响

试验结果表明, 采用环氧氯丙烷为交联剂时, 当其用量增加至 33% (质量分数), 交联后的产物遇水仍成凝胶状态, 无法将壳聚糖季铵盐进行固定; 采用甲醛作为交联剂时, 当其用量 $> 4.11\%$ 时, 对交联产物的吸附性能无明显的影响, 交联产物对 ClO_4^- 的去除率在 77% ~ 78% 之间; 采用戊二醛溶液作交联剂时, 当交联剂用量从 2.78% 增加到 6.82% 时, 交联产物对 ClO_4^- 的去除率从 89% 提高到 92%。这可能是因为戊二醛具有双醛官能团, 较甲醛而言更易在壳聚糖季铵盐分子间形成架桥交联结构, 达到较好的交联效果, 从而减少吸附剂的流失, 提高产物的吸附能力。试验结果还表明, 当甲醛或者戊二醛的用量在能确保壳聚糖季铵盐完全交联固定 (指交联产物用 NaOH 溶液或水溶液进行洗涤, 吸附剂无溶解现象发生) 后, 增大交联剂的用量对产物吸附能力无明显影响。后续试验选用戊二醛为交联剂, 投加量为 6.82%。

2.1.2 交联温度的影响

温度对戊二醛交联后产物吸附性能的影响如图 1 所示. 从中可知, 随着交联温度的上升, 交联产物对 ClO_4^- 的去除率先呈增加的趋势, 如当温度从 20℃ 提高到 45℃ 时, 交联产物对 ClO_4^- 的去除率从 89.85% 提高到 95.70%; 当进一步提高温度时, 交联产物对 ClO_4^- 的去除效果略有降低. 这表明, 温度升高有利于交联反应的进行, 交联过程对壳聚糖季铵盐的固定作用增强, 产物吸附能力增加; 但过高的温度 ($\geq 50^\circ\text{C}$) 会减弱戊二醛的活性, 在一定程度上影响交联效果, 后续试验中选择 45℃ 为交联反应的操作温度.

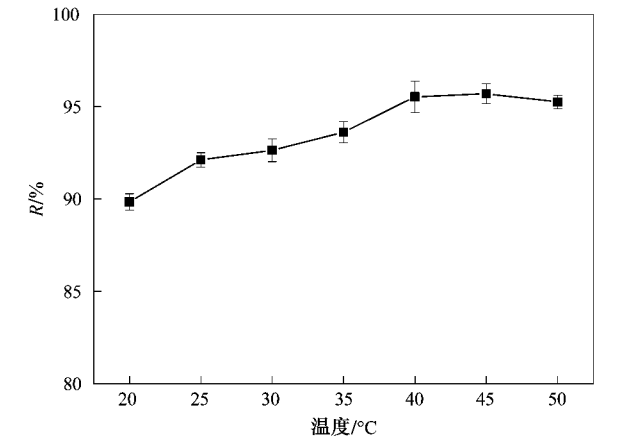


图 1 温度对交联产物吸附性能的影响

Fig. 1 Effect of temperature on perchlorate removal efficiency of the adsorbent

2.1.3 pH 值的影响

不同 pH 值对交联产物吸附性能的影响如图 2 所示. 从中可知, 在 pH 值为 3 ~ 12 之间时, 戊二醛与壳聚糖季铵盐的交联产物对 ClO_4^- 的去除率在 91% ~ 94% 之间; 在中性条件下, 交联产物的吸附性能最佳, 对 ClO_4^- 的去除率达到 94%; 当溶液的 pH 值增加至 13.2 时, 交联产物的吸附性能明显降低, 此时产物对 ClO_4^- 的去除率仅为 78.77%. 这表明, 戊二醛与壳聚糖季铵盐的交联反应可在较宽的 pH 值范围内进行, 但当 $\text{pH} > 12$ 时戊二醛会发生醛醇缩合反应, 从而降低其活性, 导致戊二醛交联能力的降低. 因此, 交联介质体系的 pH 值不宜超过 12, 且中性条件为佳.

2.2 交联壳聚糖季铵盐的表征

2.2.1 形态特征

经戊二醛交联后, 壳聚糖季铵盐的交联产物呈红褐色状颗粒 (见图 3), 不再溶于水, 产物粒径分布

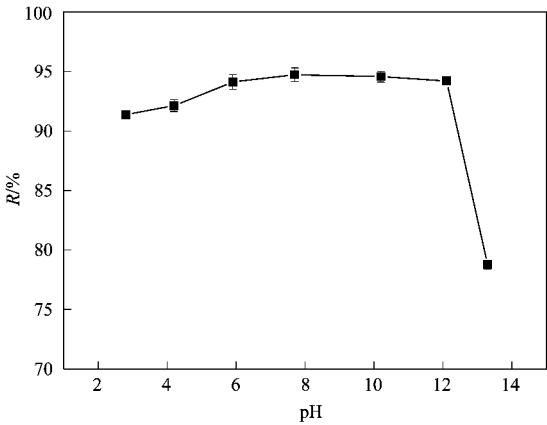


图 2 pH 值对交联产物吸附性能的影响

Fig. 2 Effect of pH on perchlorate removal efficiency of the adsorbent

在 0.1 ~ 0.4 mm 之间. 壳聚糖季铵盐及其交联产物颗粒的表面电镜照片如图 4 所示. 从中可见, 壳聚糖季铵盐颗粒表面凹凸不平, 呈无定形状态; 而交联壳聚糖季铵盐表面出现了纹理, 类似石块表面, 呈片状分层结构, 表明交联过程使壳聚糖季铵盐的结构趋于有序化. 采用 AgNO_3 对交联壳聚糖季铵盐的取代度进行滴定, 计算所得的取代度约为 23%, 远远小于壳聚糖季铵盐自身的取代度 (83%), 表明交联反应主要发生在壳聚糖季铵盐的季铵盐基团之上. 同时, 表面电荷测定表明, 交联壳聚糖季铵盐的 pH_{pzc} (零点电荷) 约为 10.6, 即当溶液的 $\text{pH} < 10.6$ 时, 该吸附剂表面均带有正电荷, 有利于阴离子的吸附, 从而拓展了其使用范围.



图 3 交联壳聚糖季铵盐外观

Fig. 3 Morphology of cross-lined quaternary chitosan salt

2.2.2 红外光谱 (FTIR)

在 400 ~ 4 000 cm^{-1} 范围内对壳聚糖季铵盐和

交联壳聚糖季铵盐进行了 FTIR 测定,结果如图 5 所示. 比较可知,壳聚糖季铵盐(曲线 a)与交联壳聚糖季铵盐(曲线 b)的 FTIR 基本相似,但交联壳聚糖季铵盐在 $1\,652\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一个尖锐的新峰,归因于 —C=N— ^[13];而 $1\,492\text{ cm}^{-1}$ 处 —CH_3 基团的

C—H 变形振动峰^[14]有一定程度的减弱. 结果表明,在交联过程中,戊二醛的 —C=O 与壳聚糖季铵盐上部分含氮基团发生了反应,生成希夫碱,从而使壳聚糖季铵盐形成了具有网状结构的高分子聚合物,不再溶于水,实现了壳聚糖季铵盐的固定化.

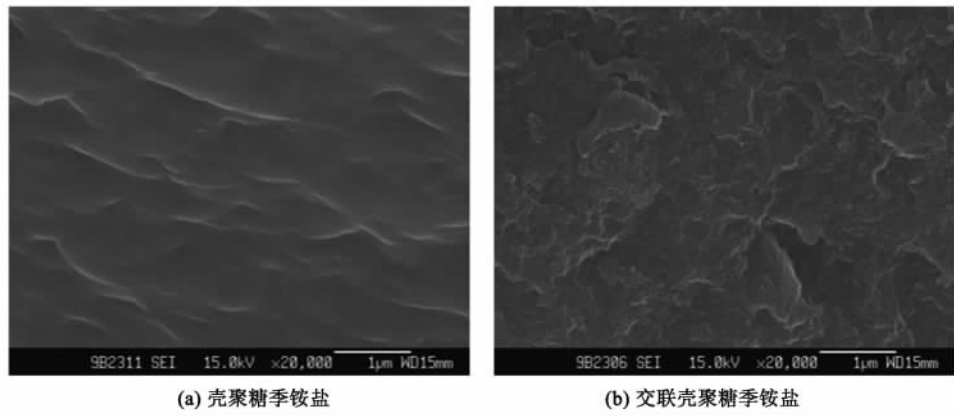


图 4 壳聚糖季铵盐和交联壳聚糖季铵盐的 SEM
Fig. 4 SEM of quaternary chitosan and cross-lined quaternary chitosan salt

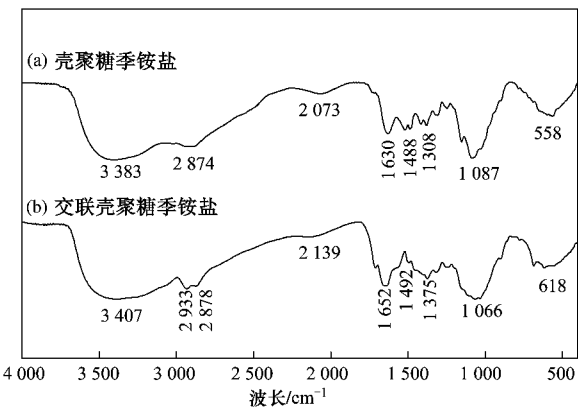


图 5 壳聚糖季铵盐和交联壳聚糖季铵盐的红外光谱图
Fig. 5 FTIR spectra of quaternary chitosan and cross-linked quaternary chitosan

2.3 吸附剂的吸附和再生

2.3.1 吸附过程

初始 ClO_4^- 浓度分别为 5、10 和 25 mg/L 时,交联壳聚糖季铵盐对 ClO_4^- 瞬时吸附容量随时间的变化趋势如图 6 所示. 从中可知,吸附主要发生在反应前 30 min,2 h 后吸附反应达平衡状态;随着初始 ClO_4^- 浓度的增加,初始驱动力增大,初始吸附速率随之增加. 初始 ClO_4^- 分别为 5~200 mg/L 时的平衡吸附容量如图 7 所示,可以看出,随着吸附质初始浓度的增加,离子浓度梯度作用力增大,吸附量随之增加,当初始 ClO_4^- 浓度从 5 mg/L 增加到 200 mg/L

时,平衡吸附量从 12.321 mg/g 增加到 117.819 mg/g,但吸附量与吸附质浓度的增加并不呈线性增长趋势,而呈抛物线增长趋势,这表明当吸附质增加到一定浓度后,吸附剂的吸附能力已接近于完全发挥,吸附量趋于稳定.

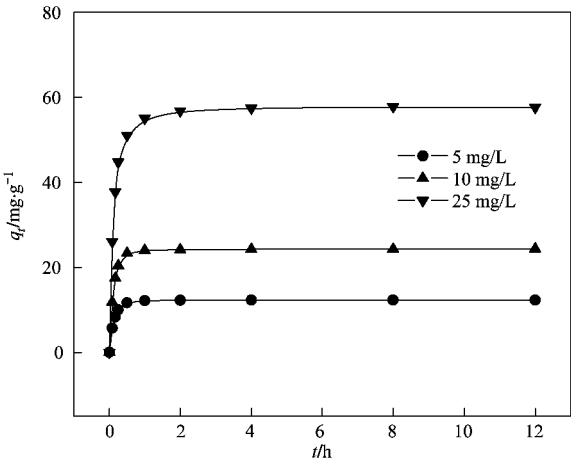


图 6 初始浓度对交联壳聚糖季铵盐吸附高氯酸根瞬时吸附容量的影响
Fig. 6 Effect of initial concentration on instantaneous adsorption capacity of perchlorate onto cross-linked quaternary chitosan salt

2.3.2 吸附剂再生

采用 0.1%、0.3% 和 0.5% 的 NaCl 溶液对吸附 ClO_4^- 饱和后的吸附剂的再生动力学曲线如图 8 所示. 从中可知,吸附于交联壳聚糖季铵盐颗粒上的

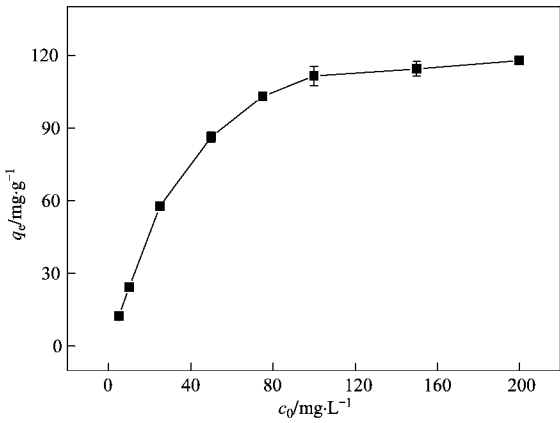


图 7 初始浓度对交联壳聚糖季铵盐吸附高氯酸根平衡吸附容量的影响

Fig. 7 Effect of initial concentration on equilibrium adsorption capacity of perchlorate onto cross-lined quaternary chitosan salt

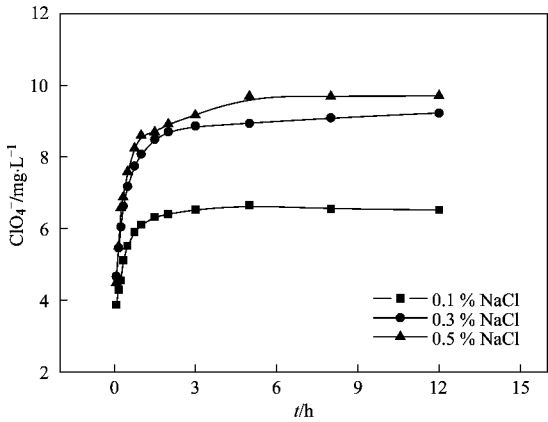


图 8 高氯酸盐在交联壳聚糖季铵盐上的解吸动力学

Fig. 8 Kinetics of perchlorate desorption by cross-lined quaternary chitosan salt

ClO_4^- 可较迅速地被 Cl^- 再生而进入溶液,导致溶液中 ClO_4^- 浓度逐渐增加,解吸过程主要发生在反应前 30 min 内,2 h 后几乎达到平衡状态;随着 NaCl 浓度的增加,初始解吸速率有一定程度的增加,表明再生液浓度的增加可缩短处理时间,且当 NaCl 的浓度 $>0.3\%$ 时,几乎可完全置换出吸附于吸附剂上的 ClO_4^- . 这非常有利于实际应用中交联壳聚糖季铵盐的再生回用.

3 结论

(1)采用醛为交联剂,乙醇为分散剂,可实现壳聚糖季铵盐的固定化. 较甲醛和环氧氯丙烷,戊二醛的交联性能最佳,最佳的投加量为 6.82%;提高温度有利于交联反应的进行,最佳反应温度为 45℃;

在 pH 值为 3 ~ 12 之间时,交联反应均能很好地进行,中性条件为佳.

(2)交联反应主要发生在戊二醛的 $-\text{C}=\text{O}$ 与壳聚糖季铵盐上部分含氮基团之间,生成希夫碱,从而使壳聚糖季铵盐形成网状结构的高分子聚合物,不再溶于水. 交联壳聚糖季铵盐的 pH_{pzc} 约为 10.6,有利于阴离子的吸附.

(3)交联壳聚糖季铵盐对 ClO_4^- 表现出了非常好的吸附能力和再生性能. 当初始 ClO_4^- 浓度从 5 mg/L 增加到 200 mg/L 时,平衡吸附量从 12.321 mg/g 增加到 117.819 mg/g;当 NaCl 的浓度 $>0.3\%$ 时,再生率接近 100%.

参考文献：

[1] Yan W L, Bai R. Adsorption of lead and humic acid on chitosan hydrogel beads[J]. Water Research, 2005, **39**(4):688-698.

[2] Wu F C, Tseng R L, Juang R S. Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, **81**(1):167-177.

[3] Zheng S, Yang Z, Jo D H, *et al.* Removal of chlorophenols from groundwater by chitosan sorption[J]. Water Research, 2004, **38**(9):2315-2322.

[4] Jaafari K, Ruiz T, Elmaleh S, *et al.* Simulation of a fixed bed adsorber packed with protonated cross-linked chitsan gel beads to removal nitrate from contaminated water [J]. Chemical Engineering Journal, 2004, **99**(2):153-160.

[5] Chatterjee S, Woo S H. The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **164**(2-3):1012-1018.

[6] Chatterjee S, Lee D S, Lee M W, *et al.* Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **166**(1):508-513.

[7] Xie Y H, Li S Y, Wang F, *et al.* Removal of perchlorate from aqueous solution using protonated cross-linked chitosan [J]. Chemical Engineering Journal, 2010,**156**(1):56-63.

[8] 谢燕华,李适宇,王飞,等. 质子化交联壳聚糖对水中高氯酸根的吸附特性研究[J]. 环境科学,2009,**30**(9):2580-2585.

[9] Bonnesen P V, Brown G M, Alexandratos S D, *et al.* Development of bifunctional anion-exchange resins with improved selectivity and sorptive kinetics for pertechnetate: batch-equilibrium experiments [J]. Environmental Science and Technology, 2000,**34**(17):3761-3766.

[10] Gu B H, Brown G M, Chiang C C. Treatment of perchlorate contaminated groundwater using highly selective, regenerable ion-exchange technologies [J]. Environmental Science and Technology, 2007, **41**(17):6277-6282.

[11] Fu F L, Xiong Y, Xie B P, *et al.* Adsorption of acid red 73 on copper dithiocarbamate precipitate-type solid wastes [J].

Chemosphere, 2007, **66**(1):1-7.

- [12] Li H B, Du Y M, Wu X J, *et al.* Effect of molecular weight and degree of substitution of quaternary chitosan on its adsorption and flocculation properties for potential retention-aids in alkaline papermaking[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, **242**(1-3):1-8.
- [13] Guibal E, Milot C, Eterradosi O, *et al.* Study of molybdate ion

sorption on chitosan gel beads by different spectrometric analyses [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 1999, **24**(1):49-59.

- [14] Qin C Q, Xiao Q, Li H R, *et al.* Calorimetric studies of the action of chitosan-N- 2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride on the growth of microorganisms [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2004, **34**(1-2):121-126.