

丙烯酸酰胺改性壳聚糖处理含 Co^{2+} 模拟 放射性废水吸附工艺研究

梁 栋 刘 伟 杨仲田

(中国辐射防护研究院,中核高放废物地质处置评价技术重点实验室,太原 030006)

摘 要 为了提高丙烯酸酰胺改性壳聚糖(AM-Cts)对模拟放射性废水中 Co^{2+} 的吸附容量,对 AM-Cts 处理含 Co^{2+} 模拟放射性废水的吸附工艺进行了优化研究。考察了废水中 Co^{2+} 含量、pH、AM-Cts 和废水质量比、吸附时间、搅拌速率和吸附温度对 AM-Cts 吸附容量的影响,并在此基础上开展了正交试验、验证实验和掺杂离子影响实验。结果表明:在 pH=8.0、温度 40℃、改性壳聚糖:废水中 Co^{2+} 含量=2.5g/g、吸附时间 60min、搅拌速率 200rpm 的条件下,AM-Cts 对模拟废水中 Co^{2+} 的吸附容量为 22.33mg/g,较未优化前提高了约 40.0%;在含有 Fe^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cs^+ 等杂质离子条件下,对 Co^{2+} 的吸附选择性较好,可达 78.96%。

关键词 改性壳聚糖,丙烯酸酰胺,放射性废水,吸附工艺,废水处理

Study on absorption of Co^{2+} in simulated radioactive water by modified chitosan

Liang Dong Liu Wei Yang Zhongtian

(China Institute for Radiation Protection, CNNC Key Laboratory on Geological Disposal of
High-level Radioactive Waste, Taiyuan 030006)

Abstract Aim to improved the adsorption capacity of modified chitosan by acrylamide (AM-Cts) in treatment simulated radioactive water with Co^{2+} . The absorption parameters of AM-Cts treat simulated radioactive water with Co^{2+} were studied. The effect rules of individual condition included the Co^{2+} concentration of water, the pH value of water, the mass ratio of AM-Cts and water, absorption time, absorption temperature and speed of agitate. Then the orthogonal test, verification test and impact of other ions were carried out. The results shown that the optimum absorption parameters were the pH value of water was 8.0, the mass ratio of AM-Cts and Co^{2+} in water was 2.5g/g, absorption time was 60min, absorption temperature was 40℃, speed of agitate was 200rpm. At this conditions, the adsorption capacity for Co^{2+} of AM-Cts was 22.33mg/g, that improved about 40.0%. The rate of Co^{2+} picked by AM-Cts was 78.96% in the simulated water that contain Fe^{2+} , Sr^{2+} and Cs^+ .

Key words modified chitosan, acrylamide, radioactive water, adsorption parameter, treatment of wastewater

在核设施运行退役、乏燃料后处理以及核事故过程中会产生大量的放射性废水(以下简称废水),其中放射性活度较高的废水以及处理过程中产生的二次废水需要进一步处理处置。目前广泛采用的废水处理技术存在增容较大、运行成本较高、操作步骤复杂及安全性较差等缺点。鉴于废水中许多放射性核素呈离子状态,且离子吸附法具有操作工艺简单、吸附量高、对放射性核素选择性好等优点,其在放射性废水处理方面极具发展前景。

壳聚糖最早由法国人 Rouget 于 1859 年制得,是目前发现的唯一一种天然碱性多糖。1977 年日本首先将壳聚糖用于废水处理,随后壳聚糖及其衍生物在水处理工程中的应用日益引起人们的重视,被认为是“绿色的水处理剂”,目前已在污水处理方面得到广泛应用^[1-3]。

壳聚糖本身具有较好的离子选择吸附性能和较高的离子吸附能力^[4-9],但是也存在分子量小、架桥能力和溶解性能差、对碱金属和碱土金属离子的吸

附效果欠佳等不足,使其应用尤其是在放射性废水处理方面的应用受到限制^[6,8-11]。因此,对壳聚糖进行改性以改善其吸附性能,并拓宽应用范围成为近年来研究的重点。

本课题组以自由基接枝改性的方法将丙烯酸胺接枝到壳聚糖上制备了丙烯酸胺改性壳聚糖(AM-Cts)吸附材料,预实验表明其对溶液中 Co^{2+} 的吸附性能较壳聚糖明显提高。为获得适宜的吸附工艺,还需要开展改性壳聚糖处理含 Co 废水吸附工艺研究。

1 实验部分

1.1 原料及设备

丙烯酸胺改性壳聚糖,自制;氯化钴、氯化铈、氯化钕和氯化亚铁均为分析纯,来自国药集团化学试剂有限公司。

恒温水浴锅(DZKW4 型),上海树立仪器仪表有限公司;精密电动搅拌器(JJ-1 型),苏州威尔试验用品有限公司;康氏振荡器(KS-1 型),常州润华电器有限公司;离心机(TL80-2 型),江苏天力医疗器械有限公司;电子天平(ME204E 型),梅特勒-托利多公司;紫外-可见光-近红外分光光度计(Lambda750 型),美国 PE 公司;离子色谱(930 型),瑞士万通公司。

1.2 实验过程

1.2.1 预实验

主要是采用静态吸附法进行未改性壳聚糖对溶液中 Co^{2+} 吸附平衡时间的测定,在获得吸附平衡时间的同时测定未改性壳聚糖对 Co^{2+} 的吸附性能。

将 1mg 的产物置入锥形瓶中,加入 25mL 浓度为 20mg/L 的 Co^{2+} 水溶液,常温下在振荡器中以 200rpm 的速度振荡;取相应时间的上清液离心后参照 GB/T 8538—2008《饮用天然矿泉水检验方法》中 4.29.1 钴浓度亚硝基-R 分光光度法测定上清液中 Co^{2+} 的浓度;然后按照公式(1)计算吸附容量^[12],并绘制吸附容量随时间的变化图,从而获得吸附平衡时间及未改性壳聚糖对 Co^{2+} 的吸附容量。

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W} \quad (1)$$

式中, Q 为吸附材料对 Co^{2+} 的吸附容量,mg/g; C_0 为 Co^{2+} 的初始浓度,mg/L; C_t 为吸附 t 时间后上清液中的 Co^{2+} 浓度,mg/L; V 为 Co^{2+} 溶液的体积,L; W 为干燥吸附材料的质量,g。

1.2.2 单因素实验

改性壳聚糖吸附工艺研究在获得的丙烯酸胺接枝改性壳聚糖的基础上结合前期实验结果,考虑了处理液中 Co^{2+} 浓度、pH、固液比、吸附时间、搅拌速率和吸附温度等因素的影响,以对 Co^{2+} 的吸附效果为判断依据,分别开展单因素实验。

采用静态吸附法进行吸附材料吸附能力的测试,具体参数参照 1.2.1 的实验结果。

1.2.3 正交试验

在单因素实验的基础上,选择影响程度较大的因素,确定其水平并开展正交试验,对吸附工艺进行进一步优化。

1.2.4 验证实验

根据正交试验结果对改性壳聚糖吸附工艺参数进行调整,然后按照该参数进行验证性实验,再根据验证实验结果推荐改性壳聚糖吸附工艺及控制参数。

1.2.5 掺杂离子影响实验

在模拟废水中单独或混合加入 Fe^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cs^{+} 等杂质离子,按照 1.2.4 确定的吸附工艺开展吸附实验,以确定改性壳聚糖对 Co^{2+} 的吸附选择性。

2 结果与讨论

2.1 预实验

未改性壳聚糖对 Co^{2+} 的吸附容量随振荡时间的变化趋势如图 1 所示。由图可见,未改性壳聚糖对 Co^{2+} 的吸附容量随着吸附时间的增加先急速增大,在 20min 后趋于恒定。可见,其吸附平衡时间为 20min,此时未改性壳聚糖对 Co^{2+} 的吸附容量为 9.98mg/g,可知未改性壳聚糖在该测试条件下的吸附容量为 9.98mg/g,此时刚达到吸附平衡。为确保达到吸附平衡,后续吸附容量的测定吸附时间选择 30min 开展实验。

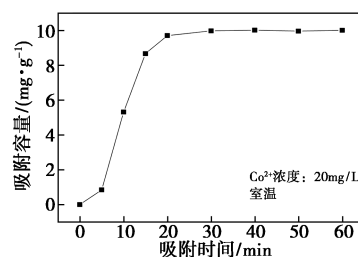


图 1 未改性壳聚糖吸附容量随时间的变化曲线

2.2 单因素实验

2.2.1 液相中 Co^{2+} 浓度单因素实验

在其他条件不变的情况下,仅改变液相中 Co^{2+}

浓度进行改性壳聚糖吸附工艺实验。液相中 Co^{2+} 浓度对改性壳聚糖吸附容量的影响如图 2 所示。

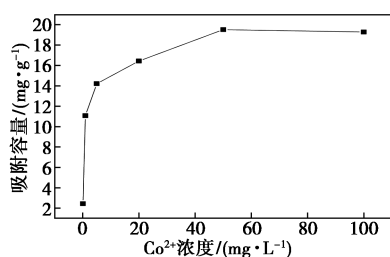


图 2 液相中 Co^{2+} 浓度对改性壳聚糖吸附容量的影响

由图 2 可以发现,随着液相中 Co^{2+} 浓度的增加,改性壳聚糖对 Co^{2+} 的吸附容量先急速增加,后逐渐变缓,在 Co^{2+} 浓度为 50mg/L 时达到最大值,随后开始略微减小。这是由于在初始 Co^{2+} 浓度较低时,液相中的 Co^{2+} 含量较少,不足以填满改性壳聚糖的吸附位,故随着浓度的增加吸附容量急速增大;而随着浓度的进一步增加,改性壳聚糖上的吸附位基本被占据,因此吸附容量增加变缓;而在液相中 Co^{2+} 浓度达到 50mg/L 以上后出现的吸附容量略微下降现象,可能是与已经吸附的 Co^{2+} 之间的相互库伦排斥有关。综合分析,建议液相中 Co^{2+} 浓度 $\geq 50\text{mg/L}$ 较为合理。

2.2.2 pH 单因素实验

在其他条件不变的情况下,仅改变液相的 pH 进行改性壳聚糖吸附工艺实验。液相的 pH 对改性壳聚糖吸附容量的影响如图 3 所示。由图可以看出,随着液相 pH 的增加,改性壳聚糖对 Co^{2+} 的吸附容量逐渐增大,在 $\text{pH}=8$ 时达到最大值,此后基本保持稳定。这主要是由于在较高酸度下,改性壳聚糖表面官能团质子化,使得其与 Co^{2+} 的作用力减弱,从而吸附容量降低;而随着酸度的减小,达到中性或碱性,改性壳聚糖表面表现为负电荷,有利于 Co^{2+} 的吸附。因此吸附的最佳 pH 范围建议选择 ≥ 8 。

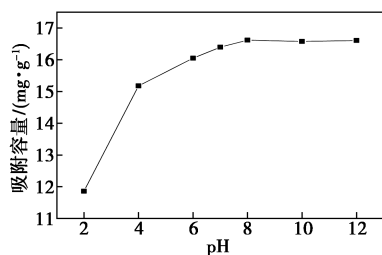


图 3 液相的 pH 对改性壳聚糖吸附容量的影响

2.2.3 固液比单因素实验

在其他条件不变的情况下,仅改变 AM-Cts 与

液相的固液比进行改性壳聚糖吸附工艺试验。AM-Cts 与液相固液比对改性壳聚糖吸附容量的影响如图 4 所示。

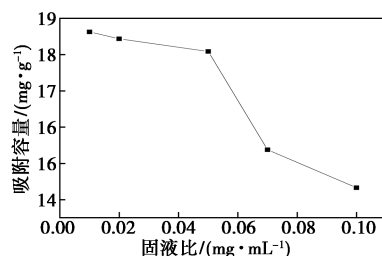


图 4 固液比对改性壳聚糖吸附容量的影响

由图可见,随着 AM-Cts 与液相固液比的增加,改性壳聚糖对 Co^{2+} 的吸附容量逐渐减小,且在 AM-Cts 与液相固液比大于 0.05 后降速增大。这与 Co^{2+} 浓度对吸附容量的影响类似,固液比越大,固液体系中改性壳聚糖与 Co^{2+} 的比例越大;而在固液比大于 0.05 后,液相中的 Co^{2+} 不足以填满改性壳聚糖的吸附位,故随着固液比的增加吸附容量急速减小;而固液比在 $0.01 \sim 0.05\text{mg/mL}$ 之间时,改性壳聚糖上的吸附位基本被占据,因此吸附容量增加变缓。综合分析,AM-Cts 与液相固液比在 $0.01 \sim 0.05\text{mg/mL}$ 之间较为适宜。

2.2.4 吸附温度单因素实验

保持其他条件不变,仅改变吸附温度进行改性壳聚糖吸附工艺实验。吸附温度对改性壳聚糖吸附容量的影响如图 5 所示。由图可以发现,随着吸附温度的增加,改性壳聚糖对 Co^{2+} 的吸附容量先增大后减小,最大值出现在 40°C 左右。这是因为吸附过程为吸热过程,随着温度的增加其吸附效率逐渐增大,但同时 Co^{2+} 的活动剧烈程度也随着温度的增加而增大,因此在温度达到 40°C 后吸附容量开始减小。综合考虑,吸附温度在 $35 \sim 45^\circ\text{C}$ 之间为宜。

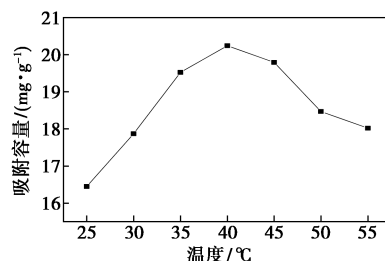


图 5 吸附温度对改性壳聚糖吸附容量的影响

2.2.5 吸附时间单因素实验

改变吸附时间,保持其他条件不变进行了改性壳聚糖吸附工艺试验。吸附时间对改性壳聚糖吸附容量的影响如图 6 所示。

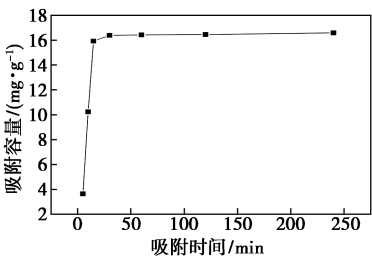


图 6 吸附时间对改性壳聚糖吸附容量的影响

由图可见,随着吸附时间的增加,改性壳聚糖对 Co^{2+} 的吸附容量先增大,在 30min 后趋于稳定。这是因为吸附初始,吸附过程没有完全完成,故吸附容量会随着时间的增加而增加;随着时间的延长,改性壳聚糖上的吸附位逐渐被 Co^{2+} 占据,待其基本完全占据后,吸附容量就趋于恒定。综合考虑,吸附时间在 30~60min 之间为宜。

2.2.6 搅拌速率单因素实验

保持其他条件不变,仅改变搅拌速率,进行改性壳聚糖吸附工艺试验。搅拌速率对改性壳聚糖吸附容量的影响如图 7 所示。由图可见,随着搅拌速率的变化,改性壳聚糖对 Co^{2+} 的吸附容量变化不明显。这说明只要将改性壳聚糖和液相混合均匀,吸附过程就能充分进行,因此吸附容量变化不大。所以选择设备容易控制且能够将固液体系充分混合的搅拌速率即可。

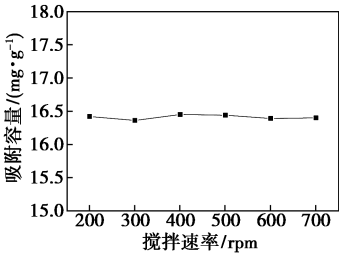


图 7 搅拌速率对改性壳聚糖吸附容量的影响

2.3 正交试验

从单因素结果可以看出,搅拌速率对吸附的影响不大,而液相中 Co^{2+} 浓度和 AM-Cts 与液相固液比最终均指向了改性壳聚糖和液相中 Co^{2+} 总含量之比,因此后续的正交试验采用四因素三水平

表 1 正交试验各因素水平

因素	水平 1	水平 2	水平 3
pH	8	10	12
吸附温度/℃	35	40	45
吸附时间/min	30	45	60
AM-Cts: Co^{2+}	0.5	1.5	2.5

表 2 改性壳聚糖吸附工艺正交试验计算结果

因素	pH	吸附温度/ ℃	吸附时间/ min	AM-Cts: Co^{2+}	吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
试验 1	8	30	30	0.5	19.64
试验 2	8	40	45	1.5	22.17
试验 3	8	45	60	2.5	21.92
试验 4	10	30	45	2.5	21.34
试验 5	10	40	60	0.5	20.51
试验 6	10	45	30	1.5	19.73
试验 7	12	30	60	1.5	20.97
试验 8	12	40	30	2.5	21.49
试验 9	12	45	45	0.5	19.85
均值 1	21.243	20.650	20.287	20.000	
均值 2	20.527	21.390	21.120	20.957	
均值 3	20.770	20.500	21.133	21.583	
极差	0.716	0.890	0.846	1.583	

[L9(34)]正交表,并根据单因素试验结果,对正交表中各因素的水平进行了确定(见表 1),开展的正交试验结果如表 2 所示。

从以上计算结果可以看出:对吸附容量的影响, $\text{AM-Cts}:\text{Co}^{2+} > \text{吸附温度} > \text{吸附时间} > \text{pH}$;从吸附容量考虑,适宜的反应条件为: $\text{AM-Cts}:\text{Co}^{2+} = 2.5$ 、吸附温度 = 40℃、吸附时间 = 60min、pH = 8。

2.4 验证实验

按照正交试验推荐的条件进行了改性壳聚糖吸附工艺验证实验,其控制条件和结果如表 3 所示。

表 3 改性壳聚糖吸附工艺验证实验条件及结果

因素	验证试验	正交试验最佳结果
pH	8	
吸附温度/℃	40	
吸附时间/min	60	
AM-Cts: Co^{2+}	2.5	
吸附容量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	22.33	22.17
未优化前吸附容量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	16.42	
吸附容量提高率/%	35.99	

从表 3 验证实验结果可以看出:正交推荐参数的吸附容量 > 正交试验的最佳结果。综合考虑,建议采用的反应条件为: $\text{AM-Cts}:\text{Co}^{2+} = 2.5$ 、吸附温度 = 40℃、吸附时间 = 60min、pH = 8,此条件下改性

壳聚糖对 Co^{2+} 的吸附容量较未优化前调高了约 40%。

2.5 掺杂离子影响实验

按照正交试验推荐的条件进行了掺杂离子对改性壳聚糖 Co^{2+} 的吸附影响实验,模拟废水中离子浓度和结果如表 4 所示。

表 4 掺杂离子对改性壳聚糖 Co^{2+} 吸附影响实验结果

试验 编号	液相中离子浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)				Co^{2+} 吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Co^{2+} 吸附 选择率/%
	Co^{2+}	Fe^{2+}	Sr^{2+}	Cs^{+}		
1	100	0	0	0	22.33	100.00
2	100	100	0	0	18.18	81.42
3	100	0	100	0	20.24	90.65
4	100	0	0	100	21.76	97.46
5	100	100	100	0	18.05	80.81
6	100	100	0	100	18.33	82.07
7	100	0	100	100	21.15	94.73
8	100	100	100	100	17.63	78.96

从表 4 的实验结果可以看出:

(1)在掺杂相同浓度的单一其他离子条件下,对改性壳聚糖吸附 Co^{2+} 的选择性影响顺序为: $\text{Fe}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Cs}^{+}$ 。这是因为 Fe 和 Co 同为过渡元素,尺寸和外层电子分布类似,且 Fe^{2+} 和 Co^{2+} 的电荷数相同,因此影响较大;而 Sr^{2+} 虽然电荷数与 Co^{2+} 的电荷数相同,但其外层电子分布和尺寸相差较大,故影响较小; Cs^{+} 不仅电荷数与 Co^{2+} 的电荷数不同,且外层电子分布和尺寸相差同样很大,所以其影响最小。

(2)在掺杂相同浓度的两种其他离子条件下,对改性壳聚糖吸附 Co^{2+} 的选择性影响顺序为: $\text{Fe}^{2+} + \text{Sr}^{2+} > \text{Fe}^{2+} + \text{Cs}^{+} > \text{Sr}^{2+} + \text{Cs}^{+}$ 。这同样是因为 Fe 和 Co 同为过渡元素,尺寸和外层电子分布类似,且 Fe^{2+} 和 Co^{2+} 的电荷数相同;而 Sr^{2+} 虽然电荷数与 Co^{2+} 的电荷数相同,但其外层电子分布和尺寸相差较大; Cs^{+} 不仅电荷数与 Co^{2+} 的电荷数不同,且外层电子分布和尺寸相差同样很大。

(3)在液相掺杂相同浓度的 Fe^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cs^{+} 条件下,改性壳聚糖对 Co^{2+} 的吸附选择率依然可达 78.96%,说明 AM-Cts 对 Co^{2+} 的吸附选择性较好。

3 结语

(1)研究表明,溶液的 pH、吸附温度、吸附时间

和改性壳聚糖:溶液中 Co^{2+} 含量 4 个因素对改性壳聚糖对溶液中 Co^{2+} 的吸附容量影响较大。

(2)建议采用的吸附工艺参数为:废水 pH = 8.0,温度 = 40℃,改性壳聚糖:废水中 Co^{2+} 含量 = 2.5g/g,吸附时间 = 60min,搅拌速率 = 200rpm;该条件下改性壳聚糖对 Co^{2+} 的吸附容量较未优化前提高了约 40.0%。

(3)从掺杂离子的影响实验看,在含有相同浓度的 Fe^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cs^{+} 的条件下,按照上述工艺和参数进行处理,改性壳聚糖对 Co^{2+} 的吸附选择性较好,可达 78.96%。

参考文献

- [1] 田艳,张敏,程爱民.壳聚糖及其衍生物在工业污水处理中的研究及应用[J].工业水处理,2007,27(3):7-9.
- [2] 郝明,陈建中,陈长安.壳聚糖及其衍生物在水处理中的研究进展[J].西南给排水,2008,30(6):32-33.
- [3] 孙胜玲,王丽,吴瑾.壳聚糖及其衍生物对金属离子吸附研究[J].高分子通报,2005,32(6):58-69.
- [4] 任慧霞.壳聚糖的结构修饰及其应用[J].生命的化学,2004,24(3):252-256.
- [5] Wan Ngh W S, Endud C S, Mayanar R. Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads[J]. Reactive and Functional Polymers, 2002, 50(2):181-190.
- [6] Yoshiaki Shimizu, Sinya Izumi, Yoshihiro Saito, et al. Ethylenediamine tetraacetic acid modification of cross-linked chitosan designed for a novel metal-ion adsorbent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(5):2758-2764.
- [7] Juang R S, Shao H J. Effect of pH on competitive adsorption of Cu(II), Ni(II), and Zn(II) from water onto chitosan beads[J]. Adsorption, 2002, 8(1):71-78.
- [8] Vandana Singh, Ashutosh Tiwari, Devendra Narayan Tripathi, et al. Microwave enhanced synthesis of chitosan-graft-polyacrylamide[J]. Polymer, 2006, 47(18):254-260.
- [9] Copello G J, Varela F, Marti nez Vivot R, et al. Immobilized chitosan as biosorbent for the removal of Cd(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solutions[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(14):6538-6544.
- [10] 李琛.改性壳聚糖处理重金属废水研究现状[J].电镀与精饰, 2011, 33(10):21-25.
- [11] 陈煜,陆铭,罗运军,等.甲壳素和壳聚糖的接枝共聚改性[J].高分子通报,2004,(2):54-62.
- [12] 中华人民共和国国家标准.GB/T 8538—2008,饮用天然矿泉水检验方法[S].北京:中国标准出版社,2008.

收稿日期:2018-07-07