

高吸附容量膜的制备及对酸性黑 10B 的去除研究

张志军¹, 束蒋成², 谢智翔², 高奕珏²

(1. 常州大学怀德学院建筑与环境工程系, 江苏靖江 214500;

2. 常州大学环境与安全工程学院, 江苏常州 213164)

[摘要] 采用聚合氯化铝与壳聚糖在一定条件下制备了对酸性黑 10B 具有高吸附容量的复合膜。通过试验考察了聚合氯化铝添加量以及吸附过程中溶液 pH、离子强度等对制备的复合膜吸附酸性黑 10B 效果的影响, 并对吸附机理进行了探讨。结果表明: 当聚合氯化铝与壳聚糖质量比为 1:78 时, 制备的复合膜对酸性黑 10B 有较好的吸附性能。吸附过程中, 溶液 pH 在 3~8 之间时, 复合膜吸附性能稳定; 添加 NaCl 增强离子强度有利于复合膜对酸性黑 10B 的吸附; Langmuir 模型能较好地描述复合膜对酸性黑 10B 的吸附过程; 较高的温度有利于复合膜吸附容量的上升, 但低温下复合膜对酸性黑 10B 的吸附亲和力及吸附强度更高。当温度为 320 K, 溶液 pH 为 3.0 时, 根据 Langmuir 模型, 膜的吸附容量可达 4 155.723 mg/g, 吸附过程为自发放热, 以化学吸附为主。复合膜与酸性黑 10B 分子之间的相互作用以偶极-偶极氢键作用为主。

[关键词] 吸附; 复合膜; 酸性黑 10B; 离子强度

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)03-0154-06

Study on preparation of high adsorption capacity membrane and its removal for acid black 10B

ZHANG Zhijun¹, SHU Jiangcheng², XIE Zhixiang², GAO Yijue²

(1. Department of Architecture and Environmental Engineering, Huaide College, Changzhou University, Jingjiang 214500, China; 2. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The composite membrane with high adsorption capacity for acid black 10B was prepared by polyaluminum chloride and chitosan under certain conditions. The effects of polyaluminium chloride addition, solution pH and ionic strength during adsorption on the adsorption of acid black 10B by the prepared composite membrane were investigated, and the adsorption mechanism was discussed. The results showed that when the mass ratio of polyaluminium chloride to chitosan was 1:78, the prepared composite membrane had better adsorption performance for acid black 10B. In the adsorption process, when the pH of the solution was controlled between 3-8, the adsorption performance of the composite membrane remained stable. Adding NaCl to enhance the ionic strength was conducive to the adsorption of acid black 10B by the composite membrane. Langmuir model could better describe the adsorption process of acid black 10B on composite membrane. The higher temperature was conducive to the increase of the adsorption capacity of the composite membrane, but the adsorption affinity and adsorption strength of the composite membrane for acid black 10B were higher at low temperature. When the temperature was 320 K and the solution pH was 3.0, according to the Langmuir model, the adsorption capacity of the membrane could reach 4 155.723 mg/g. The adsorption process was self-heat release, mainly chemical adsorption. The interaction between the composite membrane and acid black 10B molecule was dominant by dipole-dipole hydrogen bond.

Key words: adsorption; composite membrane; acid black 10B; ionic strength

印染废水具有色度高、浊度高、有机物含量高的特点,该类废水若不经处理直接排放会严重污染环境水体。其中,含有复杂芳香环结构的染料是印染废水的主要污染物质之一。目前,在众多的印染废水处理办法中,吸附法因其能高效脱色,已得到广泛应用。

壳聚糖是由甲壳素经脱乙酰基而形成的产物,其中所含的羟基、氨基使其呈现出较好的吸附、交联、螯合及架桥效果,能使印染废水高效脱色^[1]。此外,壳聚糖具有良好的成膜特性。聚合氯化铝(PAC)是一种无机高分子絮凝剂,成本低、低温敏感性好,是废水处理中最有效的絮凝剂之一,常用于印染废水的处理^[2]。本研究采用聚合氯化铝、壳聚糖制备了壳聚糖基有机-无机复合膜,并用其吸附处理水中的酸性黑10B,考察了聚合氯化铝添加量以及吸附过程中溶液的pH、离子强度等对制备的复合膜吸附酸性黑10B效果的影响,并对吸附机理进行了探讨。

1 试验部分

1.1 试验材料

酸性黑10B,购于山东优索化工科技有限公司;壳聚糖(脱乙酰度为80.0%~95%,)、冰乙酸、盐酸、氢氧化钠、聚合氯化铝,购自于国药集团化学试剂有限公司。以上化学药品均为分析纯。

1.2 试验仪器

电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;THZ-C恒温振荡器,北京天创尚邦仪器设备有限公司;721G可见分光光度计,上海圣科仪器设备有限公司;DHG-9023A电热恒温鼓风干燥箱,上海印溪仪器仪表有限公司;pHS-3C数显酸度计,雷磁分析仪器厂。

1.3 复合膜的制备

1.3.1 膜液的配制

采用2%(体积分数)的冰乙酸溶解一定量的壳聚糖,制备壳聚糖质量浓度为25 g/L的壳聚糖-乙酸溶胶。取溶胶40 mL,向其中加入一定量的聚合氯化铝溶液,充分混匀并静置24 h。

1.3.2 壳聚糖基复合膜的制备

用移液管移取5 mL膜液于培养皿中,于70 ℃条件下烘干。冷却至室温,向其中加入50 mL 2.5

mol/L的NaOH。3 h后脱模,用去离子水洗涤至中性,再于35 ℃下烘干,备用。

1.4 分析表征

采用美国Nicolet 380型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)对壳聚糖膜及壳聚糖基复合膜进行表征。

1.5 染料吸附试验

取25 mL一定浓度的酸性黑10B溶液,用0.1 mol/L的盐酸调pH至酸性,然后加入适量的复合膜,在一定温度下以140 r/min振荡24 h。取出过滤,在619 nm处测定滤液吸光度,计算酸性黑10B浓度。

2 结果与讨论

2.1 聚合氯化铝添加量对制备的复合膜吸附酸性黑10B的影响

控制聚合氯化铝投加量分别为0.08、0.16、0.24、0.32、0.40 g/L,按照复合膜制备方法制备出不同聚合氯化铝添加量的壳聚糖基复合膜,分别记为d1、d2、d3、d4、d5。在酸性黑10B初始质量浓度为1 750 mg/L, pH为3.0,复合膜投加量为0.5 g/L,温度为25 ℃,吸附时间为24 h的条件下,考察不同条件下制备的复合膜对酸性黑10B的吸附效果,结果如图1所示。单一壳聚糖膜的制备与复合膜类似,过程中不添加聚合氯化铝溶液。

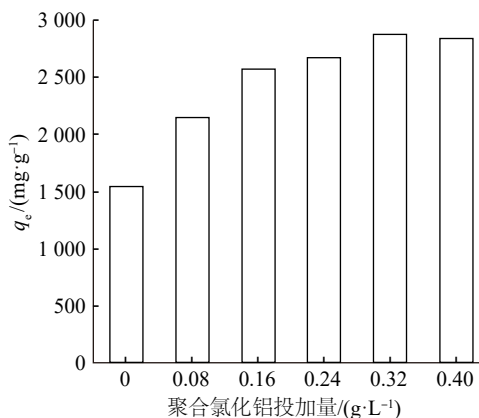


图1 聚合氯化铝投加量对吸附效果的影响

Fig. 1 Effect of PAC concentration on membrane adsorption capacity

由图1可知,当聚合氯化铝投加量为0.32 g/L,即聚合氯化铝与壳聚糖质量比为1:78时,所制备的复合膜对酸性黑10B具有较好的吸附效果。后续采用聚合氯化铝与壳聚糖质量比为1:78条件下制备的复合膜进行试验研究。

2.2 复合膜吸附酸性黑 10B 的影响因素研究

2.2.1 pH 的影响

在酸性黑 10B 初始质量浓度为 2 000 mg/L, 复合膜投加量为 0.352 g/L, 温度为 25 °C, 吸附时间为 24 h 的条件下, 考察溶液 pH 对吸附效果的影响, 结果如图 2 所示。

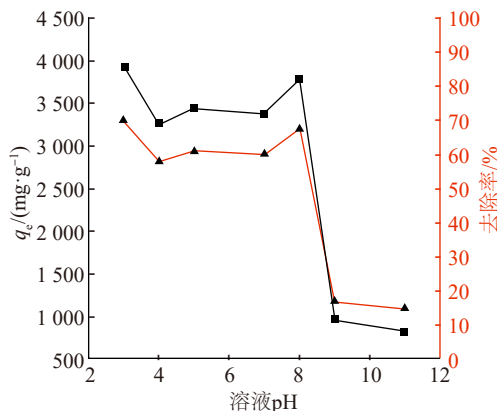


图2 溶液 pH 对吸附效果的影响

Fig. 2 Effect of solution pH on adsorption

由图 2 可知, 当 pH 在 3~8 之间变化时, 吸附量变化不大, 但均大于 3 200 mg/g; 当 pH 升至 8 及以上时, 吸附量及去除率显著下降。这是因为 pH 较低时, 壳聚糖中的氨基易发生质子化而带正电, 有利于对阴离子染料的吸附; 而在强碱性条件下, 氨基质子化过程被抑制, 因此对酸性黑 10B 的吸附能力显著下降。

2.2.2 离子强度的影响

在酸性黑 10B 初始质量浓度为 2 000 mg/L, pH 为 3.0, 复合膜投加量为 0.352 g/L, 温度为 25 °C, 吸附时间为 24 h 的条件下, 添加不同浓度的 NaCl, 考察离子强度对吸附效果的影响, 结果如图 3 所示。

图3表明, 添加 NaCl 有利于复合膜对酸性黑 10B 的吸附。原因在于盐度上升可使染料分子间作用力增强, 促进染料分子的聚合; 此外, 盐度上升可削弱酸性黑 10B 分子间表面电荷的屏蔽作用^[3], 使吸附剂和染料分子间的排斥力减弱^[4], 有利于吸附过程。吸附平衡后滤液的紫外-可见光光谱扫描结果(如图 4)进一步表明: 离子强度的增加, 使滤液在 530~650 nm 间的吸光度显著降低, 促进了复合膜对酸性黑 10B 的吸附。另外, 在试验中观察到, 当 NaCl 浓度 ≥ 1.788 mol/L 时, 吸附平衡后滤液为淡紫色; 当

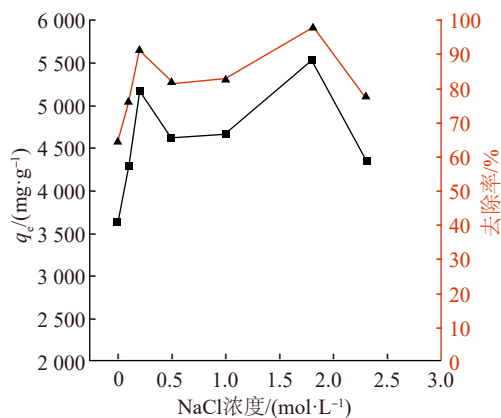


图3 离子强度对吸附效果的影响

Fig. 3 Effect of ionic strength on adsorption

NaCl 浓度 < 1.788 mol/L 时, 吸附后滤液为深蓝色, 表明较高的离子强度 (≥ 1.80 mol/L) 能改变染料分子的结构, 使染料的生色基团发生变化。

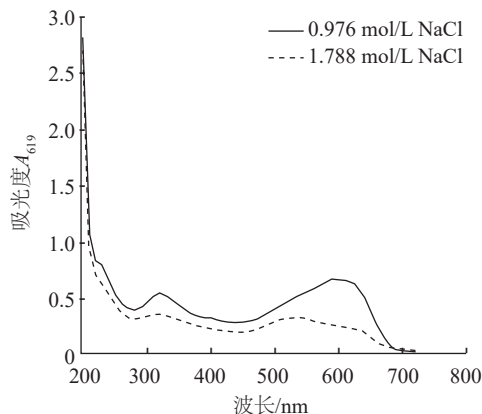


图4 离子强度对滤液紫外-可见光光谱的影响

Fig. 4 Effect of ionic strength on UV-Vis spectra of filtrate

2.2.3 复合膜投加量的影响

在酸性黑 10B 初始质量浓度为 2 000 mg/L, pH 为 3.0, 温度为 25 °C, 吸附时间为 24 h 的条件下, 考察复合膜投加量对吸附效果的影响, 结果如图 5 所示。

图5表明, 当复合膜投加量在 0.088~0.352 g/L 范围内变化时, 酸性黑 10B 去除率与复合膜投加浓度呈明显正相关关系; 进一步增加复合膜投加量, 酸性黑 10B 去除率增加不明显。这是因为当膜投加浓度较低时, 膜表面吸附位点数量较少, 抑制了对酸性黑 10B 的去除; 而随着膜投加量的增加, 溶液中吸附位点数量增加, 促进了对酸性黑 10B 的吸附。当膜投加量 > 0.352 g/L 时, 此时较多的染料分子被吸附于膜

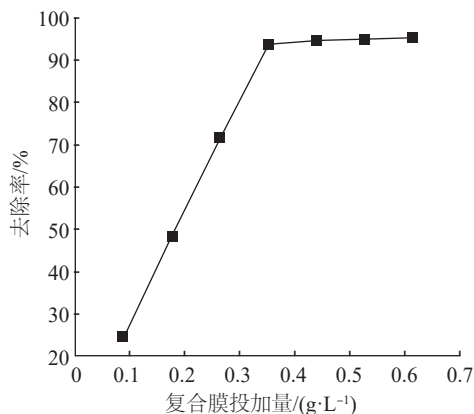


图5 复合膜投加量对吸附效果的影响

Fig. 5 Effect of concentration of composite membrane on adsorption

表面,因而膜表面所吸附的染料分子间距较小,染料分子间的排斥力成为主导性作用力,从而阻碍了复合膜对染料分子的吸附。

2.3 吸附机理分析

2.3.1 吸附等温线及热力学分析

在pH为3.0,复合膜投加量为0.352 g/L,吸附时间为24 h的条件下,进行吸附等温线试验,并采用Langmuir与Freundlich模型对试验数据进行拟合,结果如图6~图7所示。

试验结果表明,利用Langmuir模型拟合,在试验温度下得到的 R^2 均大于0.98;而相同的数据采用Freundlich模型拟合,该模型中的参数 $1/n$ 在0.1~0.5之间,说明吸附易进行,相关系数 R^2 均在0.92左右。表明Langmuir模型的拟合度更好,复合膜对酸性黑10B的吸附主要为单分子层吸附,以化学

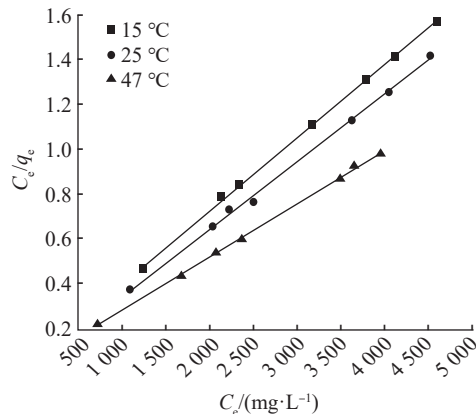


图6 Langmuir模型拟合结果

Fig. 6 Fitting results of Langmuir model

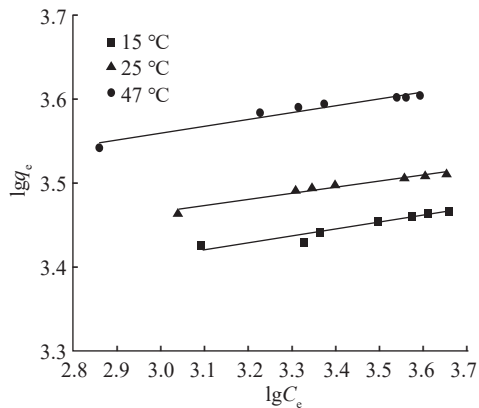


图7 Freundlich模型拟合结果

Fig. 7 Fitting results of Freundlich model

吸附为主^[5]。

q_{\max} 与 b (Langmuir吸附平衡常数)在不同温度下的数值可分别由Langmuir模型拟合曲线的斜率和截距计算得到,如表1所示。

表1 吸附过程热力学参数汇总

Table1 Summary of thermodynamic parameters of adsorption process

温度/K	$q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b \times 10^{-3}/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R_L	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
288	3 126.896	100.04	0.005 007	-11.030	-36.603 8	
298	3 354.320	50.94	0.009 786	-9.740	-39.701 2	-21.571 6
320	4 155.723	33.69	0.014 227	-9.359	-38.162 6	

试验结果表明,体系温度与最大吸附量呈正相关,即较高的体系温度会促进吸附。吸附分物理吸附和化学吸附。焓变小于0,反应逆向移动,化学吸附随温度的升高,吸附量会有所降低;但是具体到本次试验的温度范围(15~47 °C),物理吸附量会随温度的升高而升高,这可以看成是微粒无规则运动加

剧,与吸附剂碰撞更频繁的结果。综合结果是在一定的温度范围内,吸附量随温度的上升而增加。另外要注意的是,在温度过高的情况下,会出现化学吸附键的断裂以及被物理吸附的微粒活性增加而脱附的情形,从而使吸附量降低,比如吸附剂的加热再生就是这种情况的特例。但是在本试验中,低温下

复合膜对酸性黑 10B 表现出较强的亲和力与吸附强度^[6]。

R_L 作为分离因子, 是一种无量纲常数, 能说明吸附过程发生的难易程度, 可用式(1)计算 R_L ^[7]。

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (1)$$

式中: C_0 ——废水中酸性黑 10B 的初始质量浓度, mg/L。

由表 1 知, R_L 值随温度的上升而增加, 说明提高温度有利于复合膜对染料分子的吸附, 并且 $0 < R_L < 1$, 表明复合膜是一种较好的酸性黑 10B 吸附剂。此外, 表 1 还列出了吸附热力学参数。由表 1 可以看出, 不同温度下, $\Delta H < 0$, 说明吸附过程放热; $\Delta G < 0$, 说明是自吸吸附过程; $\Delta S < 0$, 说明复合膜吸附酸性黑 10B 时, 体系在固液界面处无序度降低。热力学参数进一步验证了复合膜对酸性黑 10B 的吸附以化学吸附为主。

2.3.2 复合膜洗脱率分析

将已吸附酸性黑 10B 达到平衡的复合膜用去离子水洗涤至中性, 于 35 ℃ 烘干后, 再加入一定量的去离子水, 于 25 ℃ 下振荡 24 h。取出过滤, 测定滤液中的酸性黑 10B 浓度, 计算膜上染料的洗脱率, 结果如图 8 所示。

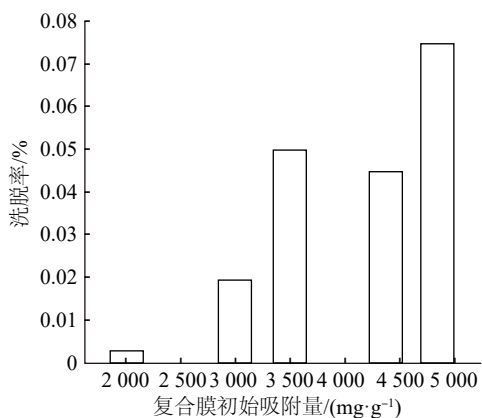


图 8 洗脱试验结果

Fig. 8 Elution test results

图 8 表明, 去离子水对负载在复合膜上的酸性黑 10B 洗脱率极低 ($< 0.10\%$)。这与复合膜对酸性黑 10B 的吸附为化学吸附的特性有关, 其吸附强度非常高。

2.3.3 复合膜的再生与重复使用

取出在酸性黑 10B 溶液中吸附饱和的复合膜, 用 100 mL 1.5 mol/L 的 NaOH 溶液解吸, 并以 140 r/min 振荡 24 h; 之后取出膜, 将膜置于 pH=3.0 的 HCl 溶液中再生 3 h; 取出, 用去离子水将膜洗涤至 pH=7, 再置于 35 ℃ 下烘干, 即制备得到再生后的复合膜。重复利用再生后的复合膜进行吸附试验, 结果如图 9 所示。

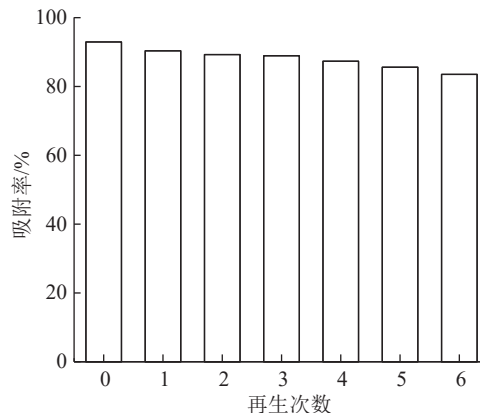


图 9 复合膜的再生次数与吸附率

Fig. 9 Regeneration times and adsorption rate of composite membrane

图 9 表明, 复合膜再生后, 其对酸性黑 10B 的吸附效果轻微降低, 主要是由于染料分子与杂化膜表面主要通过化学键合, 结合较牢固, 因而即使在强碱性条件 (1.5 mol/L 的 NaOH 溶液) 下也很难将膜表面的染料分子完全洗脱, 从而使再生后的膜的吸附位点数量降低, 影响了吸附效果。但是经过 6 次的吸附、洗脱, 其对酸性黑 10B 的吸附率仍 $> 80\%$, 说明复合膜用于处理酸性黑 10B 模拟废水具有可再生的优点。

2.3.4 复合膜表征及吸附机理分析

图 10 为壳聚糖膜及壳聚糖-聚合氯化铝复合膜的 ATR-FTIR 图。

由图 10 可见, 与壳聚糖膜相比, 壳聚糖-聚合氯化铝复合膜在 662.4 cm^{-1} 处出现一个新的衍射峰, 说明聚合氯化铝与质子化壳聚糖间确实存在化学键合相互作用^[8]。其作用过程如图 11 所示。

而聚合氯化铝与壳聚糖的键合过程中, 复合膜表面可用的 H 数量也会随之增加, 促进了其与酸性黑 10B 分子间的偶极-偶极氢键作用。作用机理如图 12 所示。

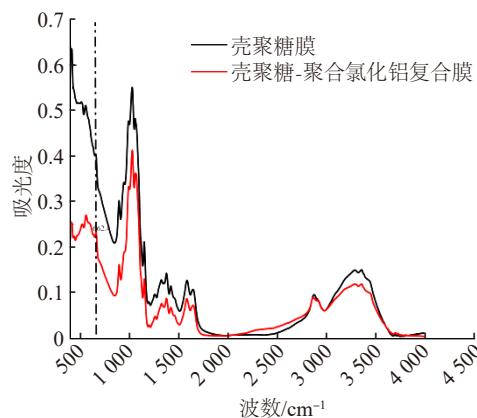


图 10 膜的 ATR-FTIR 图

Fig. 10 ATR-FTIR diagram of membrane

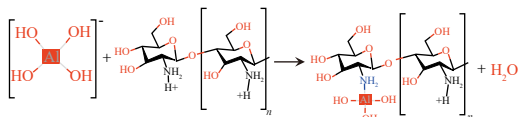


图 11 聚合氯化铝与质子化壳聚糖间的键合反应

Fig. 11 The reaction between polyaluminum chloride and protonated chitosan

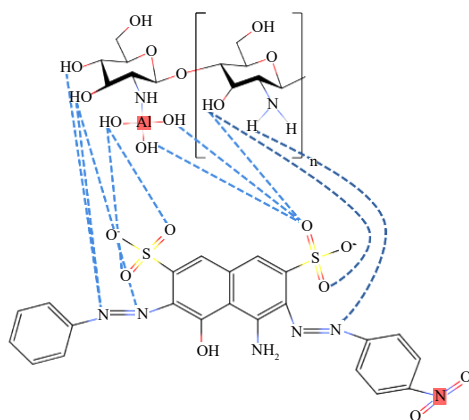


图 12 复合膜与酸性黑 10B 的偶极-偶极氢键作用

Fig. 12 Dipole-dipole hydrogen bonding of acid black 10B on composite membrane

3 结论

(1) 相比单一的壳聚糖膜,聚合氯化铝与壳聚糖结合制备的复合膜能高效吸附酸性黑 10B。当聚合氯化铝/壳聚糖质量比为 1:78 时,制备的复合膜对酸性黑 10B 有较佳的吸附性能。最佳吸附条件:室温条件下,溶液 pH 为 3.0,复合膜投加量为 0.352 g/L。

(2) Langmuir 模型能较好地描述复合膜对酸性

黑 10B 的吸附过程;提高体系温度有利于复合膜对酸性黑 10B 的吸附,但是低温下复合膜对染料分子的亲和力、吸附强度更高。当温度为 320 K,溶液 pH 为 3.0 时,根据 Langmuir 模型,膜的吸附容量可达 4 155.723 mg/g。

(3) 热力学分析表明,复合膜对酸性黑 10B 的吸附过程为自发放热。复合膜对酸性黑 10B 的吸附以化学吸附为主,物理吸附为辅。二者之间形成的偶极-偶极氢键作用,使得吸附强度较高。

参考文献

- [1] 陈盛,罗志敏,刘燕. 壳聚糖-沸石杂化膜的制备及其对甲基橙的吸附[J]. 环境工程学报, 2012, 6(5): 1613-1618.
CHEN Sheng, LUO Zhimin, LIU Yan. Preparation of chitosan-zeolite hybrid membrane and its adsorption to methyl orange [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(5): 1613-1618.
- [2] SHEN Xue, GAO Baoyu, GUO Kangying, et al. Characterization and influence of floc under different coagulation systems on ultrafiltration membrane fouling[J]. Chemosphere, 2020, 238: 124659.
- [3] 李璐,丁长坤,张宇鑫,等. 壳聚糖/胺基化氧化石墨烯复合膜对 Cu²⁺ 吸附行为的研究[J]. 现代化工, 2020, 40(8): 167-172.
LI Lu, DING Changkun, ZHANG Yuxin, et al. Study on adsorption behaviors of chitosan/aminated graphite oxide composite membranes to Cu²⁺ [J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(8): 167-172.
- [4] YANG Weiben, LU Yipin, ZHENG Fangfang, et al. Adsorption behavior and mechanisms of norfloxacin onto porous resins and carbon nanotube [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 79(10): 112-118.
- [5] EHRANI-BAGHA A R, NIKKAR H, MAHMOODI N M. The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies[J]. Desalination, 2011, 26(3): 274-280.
- [6] SAKKAYAWONG N, THIRAVETAYAN P, NAKBANPOTE W. Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 86(1): 36-42.
- [7] JUANG R S, WU F C, TSENG R L. Use of chemically modified chitosan beads for sorption and enzyme immobilization [J]. Advances in Environmental Research, 2002, 6(2): 171-177.
- [8] NG M, LIANA A E, LIU S, et al. Preparation and characterisation of new-polyaluminum chloride-chitosan composite coagulant [J]. Water Research, 2012, 46(15): 4614-4620.

[作者简介] 张志军(1973—), 博士, 副教授。E-mail: zzzj@cczu.edu.cn. 通讯作者: 束蒋成, 硕士。E-mail: 987734670@qq.com。

[收稿日期] 2021-12-08(修改稿)