

壳聚糖基印迹水凝微球对Cr (VI)的选择性吸附研究

蔡伟成, 郭牧林

Selective adsorption of Cr (VI) on ion-imprinted chitosan gel microspheres

CAI Weicheng, GUO Mulin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12170/20200326002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

宏观振动对选择性热激励效果的影响

Influences of macro and micro vibration on selective thermal excitation effect

水利水运工程学报. 2017(3): 79 <https://doi.org/10.16198/j.cnki.1009-640X.2017.03.011>

污泥厌氧消化液中磷的去除效果与机制研究

Study on efficiency and mechanism of phosphorus removal from supernatant of anaerobically digested sludge—based on anion exchange and modified hydrotalcite adsorption methods

水利水运工程学报. 2020(1): 25 <https://doi.org/10.12170/20190501004>

圆形截面混凝土中氯离子时变扩散解析模型

Analytical model for time-dependent chloride diffusion in circular section concrete

水利水运工程学报. 2019(5): 76 <https://doi.org/10.16198/j.cnki.1009-640X.2019.05.010>

基于区间型贝叶斯模型的湟水干流水质评价

Water quality evaluation in Huangshui mainstream based on interval type Bayesian model

水利水运工程学报. 2020(2): 15 <https://doi.org/10.12170/20191220002>

潜流湿地对微污染水体中氮磷去除效果的中试研究

Pilot experiment on effects of subsurface artificial wetland on nitrogen and phosphorus removal in slightly-polluted surface water body

水利水运工程学报. 2018(4): 81 <https://doi.org/10.16198/j.cnki.1009-640X.2018.04.012>

长江对鄱阳湖倒灌影响的微模型模拟

Microscale model simulation of backflow influences of Yangtze River on Poyang Lake

水利水运工程学报. 2019(5): 44 <https://doi.org/10.16198/j.cnki.1009-640X.2019.05.006>



扫码进入官网，阅读更多精彩内容



关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI:10.12170/20200326002

蔡伟成, 郭牧林. 壳聚糖基印迹水凝微球对 Cr(VI) 的选择性吸附研究 [J]. 水利水运工程学报, 2021(2): 130-137. (CAI Weicheng, GUO Mulin. Selective adsorption of Cr(VI) on ion-imprinted chitosan gel microspheres[J]. Hydro-Science and Engineering, 2021(2): 130-137. (in Chinese))

壳聚糖基印迹水凝微球对 Cr(VI) 的选择性吸附研究

蔡伟成, 郭牧林

(南京水利科学研究院 水利部水工新材料工程技术研究中心, 江苏 南京 210029)

摘要: 目前水环境污染成分复杂, 常用的化学沉淀法已很难将重金属污染物分类去除并资源化利用, 由此产生了大范围的危废污染环境, 需要进行二次处理。利用离子印迹技术对壳聚糖水凝微球进行改性, 制备具有对 Cr(VI) 特异识别性能的吸附材料 (CTS-IGB), 对其在单一 Cr(VI) 溶液和模拟电镀废水中的吸附行为特征进行研究。研究表明: 在 20 °C、pH 值为 3 时, CTS-IGB 在单一 Cr(VI) 溶液和模拟电镀废水中 Cr(VI) 的吸附量在 180 min 内分别达到 37.4 和 44.3 mg/g, 半饱和吸附时间仅分别为 5.8 和 23.5 min; 吸附行为符合准二级动力学。吸附等温线拟合表明吸附过程符合 Freundlich 模型; 热力学参数表明吸附过程是放热反应, 且吸附后无熵度减小; 相比于未改性壳聚糖水凝微球, CTS-IGB 在共存离子 (模拟电镀废液及其他双组份溶液) 工况下对 Cr(VI) 的选择性提高 32%~74%。该材料可作为潜在的吸附材料用于污染水环境中 Cr(VI) 的分离及回收。

关键词: 壳聚糖; 离子印迹; Cr(VI); 电镀废水

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1009-640X(2021)02-0130-08

随着全球工业化的迅猛发展, 重金属污染问题日益突出。我国在 2015 年和 2016 年颁布的《水污染防治行动计划》^[1] 和《土壤污染防治行动计划》^[2] 中明确提出: 加强涉重金属行业的污染防控与治理; 2018 年颁布的《关于加强涉重金属行业污染防控的意见》^[3] 中提出: 到 2020 年涉重金属重点行业排放量要比 2013 年下降 10%。目前去除水环境中重金属最常用的方法是沉淀法, 会产生二次污染。而吸附法具有处理工艺简单、价格低廉、可塑性强和无二次污染等优点^[4], 但传统材料 (活性炭、氧化铝、分子筛等) 逐渐难以满足对成分复杂的水环境中重金属高效去除的要求; 新型有机材料往往合成单体有毒性, 不易降解回收。因此, 研究高效低耗、生态环保的重金属吸附材料具有一定意义。

壳聚糖 (Chitosan, CTS) 无毒、易降解且含有大量活性功能基团, 是一种理想的重金属吸附材料。有学者发现 CTS 粉末对咖啡酸的吸附性能较好^[5]。但作为粉末或片状材料, 吸附过滤中存在水通量小、过滤阻力大且难以回收易造成水体的二次污染。近年来凝胶材料因其三维网状结构具有多孔隙结构、良好的亲水性而受到关注, 相比于普通微球、树脂以至粉末吸附材料, 凝胶材料可以溶胀并保有大量的水, 有利于与废水中污染物进行传质^[6]。例如: 文献 [7] 以羧甲基纤维素和淀粉为基材, 合成具有超大吸水量的复合凝胶微球; Wang 等^[8] 以聚乙烯醇和聚 (丙烯酸-丙烯酰胺) 制备复合凝胶材料, 不仅具有超强的吸水性能, 且对重金属的吸附量达到 184 mg/g。而目前基于 CTS 的凝胶微球用于水环境中 Cr(VI) 选择性去除的研究较少。因此, 本文利用凝胶材料的特点, 以 CTS 为基材, 通过离子印迹改性手段制备 Cr(VI)-CTS 离子印迹凝胶球 (Cr(VI)-CTS Ion-imprinted Gel Beads, CTS-IGB), 对 CTS-IGB 在 Cr(VI) 单一溶液和复杂混合溶液 (模拟电镀废液) 中对 Cr(VI) 的吸附行为特征及选择性去除能力进行研究。

收稿日期: 2020-03-26

基金项目: 中央级公益性科研院所重点项目 (Y418003)

作者简介: 蔡伟成 (1975—), 男, 浙江绍兴人, 高级工程师, 主要从事环境功能材料研发工作。

E-mail: 39478309@qq.com 通信作者: 郭牧林 (E-mail: 897678143@qq.com)

1 试验内容

试验所用试剂主要有CTS(脱乙酰度87%)、乙酸、氢氧化钠、重铬酸钾等,均为市售分析纯。去离子水由实验室自制。

CTS-IGB的制备过程如下:称取适量CTS置于稀乙酸中,搅拌溶解4h,然后将CTS溶液逐滴滴入氢氧化钠溶液中,固化沉降30min后洗去碱液;随后取一定量上述产物加入到100mg/L的重铬酸钾溶液中预配位,2h后加入一定量交联剂进行交联反应1h;最后置于碱液中将Cr(VI)模板洗脱,得产物CTS-IGB。

将约0.25gCTS-IGB放入Cr(VI)的单一溶液或者混合溶液中,于设定pH值、设定温度下吸附一定的时间,通过电感耦合等离子体发射光谱仪(iCAP 6300, Thermo Fisher Scientific, United Kingdom)测定溶液Cr(VI)的质量浓度,通过式(1)计算吸附量。含Cr(VI)的混合溶液为模拟工业电镀废水,含有Cr(VI)、40mg/LNi(II)、Cr(III)、 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 。

$$Q = \frac{V(C_0 - C_1)}{m} \quad (1)$$

式中: Q 为Cr(VI)吸附量(mg/g); V 为Cr(VI)溶液体积(L); C_0 和 C_1 分别为吸附前和吸附后溶液中Cr(VI)质量浓度(mg/L); m 为CTS-IGB的质量(g)。

CTS-IGB对Cr(VI)的选择性通过 Q_1/Q_2 表示,其中 Q_1 和 Q_2 分别指对混合溶液和单一Cr(VI)溶液中Cr(VI)的吸附量。所有吸附试验重复3次,每次相对偏差不超过5%,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 pH值影响

pH值决定CTS-IGB的表面性质,影响Cr(VI)在溶液中的存在形态,与水解、配位、静电引力和氧化还原等反应有关。因此,本研究首先探究不同pH值下CTS-IGB对单一Cr(VI)溶液和混合溶液中Cr(VI)吸附量的影响,结果如图1所示。

可以看出,随着溶液pH值的增大,CTS-IGB对单一Cr(VI)溶液和混合溶液中的Cr(VI)的吸附量均减小,在pH值为3时,吸附量均最大。这是因为在酸性溶液中,CTS上的 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 易质子化变成 $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{OH}_2^+$,与以阴离子态^[9](主要为 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)存在的Cr(VI)通过静电引力而产生吸附作用,这与文献[10]结果一致:Cr(VI)的吸附不是全部与吸附材料表面的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 通过配位键相结合,而是主要以静电引力结合。随着pH值的增大,去质子化程度增加,静电引力减小,随之吸附量减小。此外,随着pH值的增大,溶液中 OH^- 含量逐渐增多,也出现了 OH^- 和Cr(VI)阴离子的竞争吸附效应现象。

2.2 吸附动力学

图2为单一Cr(VI)溶液和混合溶液中Cr(VI)吸附量随时间的变化曲线。可以看出,CTS-IGB对Cr(VI)的吸附在30min内吸附速率很快,均能达到各自饱和吸附量的70%以上,因为在吸附初期,微球含有大量活性印迹位点;180min后吸附基本趋于饱和,此时吸附量分别达到37.4和44.3mg/g。

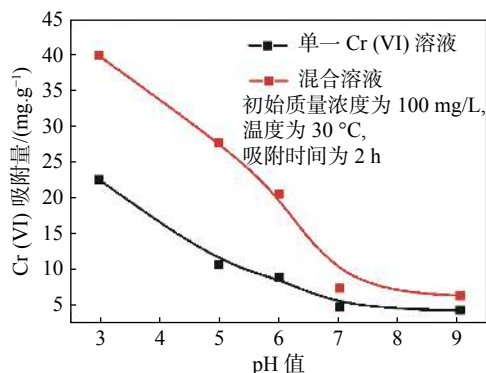


图1 CTS-IGB在不同pH值下对单一Cr(VI)溶液和混合溶液中Cr(VI)吸附量

Fig. 1 Effect of pH on Cr(VI) adsorption capacity of CTS-IGB in single Cr(VI) solution and mixed solution

此外发现,CTS-IGB对混合溶液中Cr(VI)的吸附量大于单一溶液中Cr(VI)的吸附量。可能主要有两个影响因素:一是混合溶液中的共存离子(电解质)能压缩双电层厚度,减弱了Cr(VI)和CTS-IGB的静电引力作用,不利于吸附;二是Cr(VI)质量浓度较高时,尤其是凝胶材料含有大量的水,Cr(VI)集聚在材料表面,阴离子之间的静电斥力阻碍吸附,但混合溶液中的共存离子(电解质)能减弱Cr(VI)之间的静电斥力,从而有利于吸附。从结果上看,后者的作用大于前者的作用^[11]。

为进一步研究其吸附动力学特征,采取准一级吸附动力学模型(式(2))^[12]和准二级吸附动力学模型(式(3))^[13]对Cr(VI)吸附数据进行拟合分析(图3),探究吸附机理。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t \quad (2)$$

式中: q_e 为平衡吸附量(mg/g); q_t 为时间 t 时刻的吸附量(mg/g); k_1 为准一级动力学速率常数(1/min)。以时间 t 为 X 坐标,以 $\lg(q_e - q_t)$ 为 Y 坐标,通过线形图的 Y 轴截距求出 q_e ,通过线形图的斜率求出 k_1 。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

式中: k_2 为准二级动力学速率常数(g/(mg·min))。以时间 t 为 X 坐标, t/q_t 为 Y 坐标,通过线形图的斜率可求出 q_e ,通过线形图的 Y 轴截距可求出 k_2 。

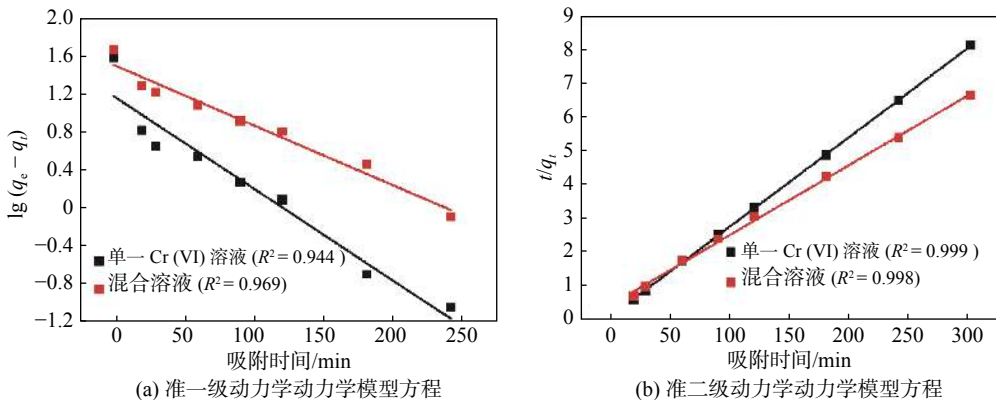


图3 CTS-IGB对Cr(VI)的准一级和准二级吸附速率回归方程

Fig. 3 Plots of pseudo-first-order and pseudo-second-order of CTS-IGB

一般认为,符合准一级动力学模型的属于物理吸附,吸附速率与吸附材料表面未占据位点数成正比。符合准二级动力学模型的为化学吸附,吸附材料通过静电吸引、电荷交换等形成化学吸附。从图3可以看出,CTS-IGB对Cr(VI)在单一Cr(VI)溶液和混合溶液的准二级动力学模型相关系数($R^2=0.999$ 和 $R^2=0.998$)均大于准一级动力学模型的相关系数($R^2=0.944$ 和 $R^2=0.969$)。因此,可用准二级动力学模型来描述CTS-IGB对Cr(VI)的吸附行为过程。

半饱和和吸附时间 $t_{1/2}$ 指吸附材料吸附一半饱和和吸附量所需的时间,通常用来表征吸附材料的吸附速率。吸附材料在后期吸附速率很慢,因此不会等到吸附材料达到饱和后才更换,半饱和和吸附时间对吸附应用更具有实际意义。将半饱和和吸附时间 $t_{1/2}$ 代入准二级动力学线性式可得在单一Cr(VI)溶液和混合溶液的

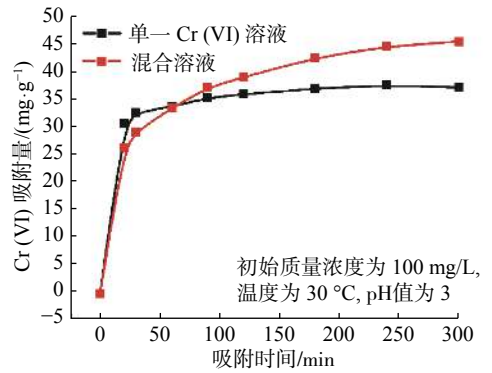


图2 CTS-IGB对Cr(VI)的吸附量随时间的变化曲线

Fig. 2 Curves of adsorption capacity of CTS-IGB to Cr(VI) with time

半饱和吸附时间 $t_{1/2}$ 分别为 5.8 和 23.5 min, 说明在短时间内 CTS-IGB 就能达到饱和吸附量的一半。查阅文献对比半饱和吸附时间例如: Tavengwa 等^[14] 制备 Quaternized Poly (4-VP) 微球, 在 pH 值为 4、温度为 25 °C 时, $t_{1/2}$ 为 15 min。Wang 等^[15] 制备的 KF/PAN 纤维, 在 pH 值为 4.5、温度为 30 °C 时, $t_{1/2}$ 为 20 min。相比之下, 本研究的 CTS-IGB 在吸附速率上有一定的优势。

为进一步阐明 CTS-IGB 具有快速吸附的能力, 通过光学显微镜和环境扫描电镜对 CTS-IGB 的形貌特征进行观测, 如图 4 所示。可以看出, CTS-IGB 内部具有丰富的三维网状多孔结构, 有利于 Cr(VI) 的快速交换, 使 CTS-IGB 不同于普通微球而具备较快的吸附速率。

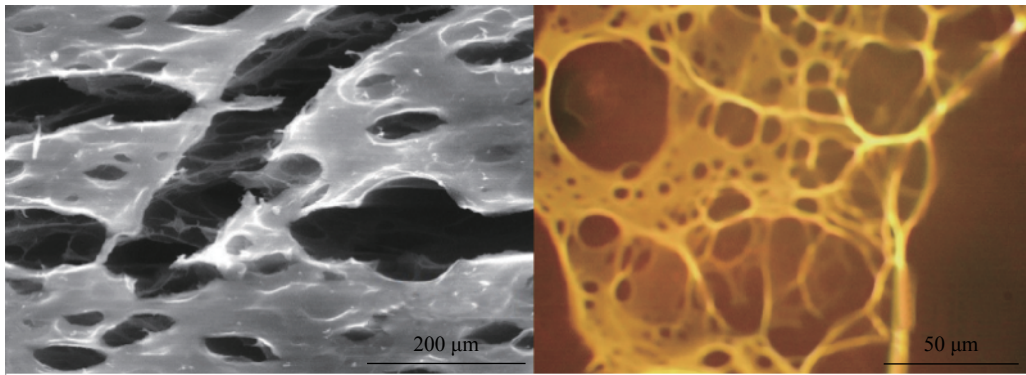


图 4 CTS-IGB 微观结构

Fig. 4 Microstructure of CTS-IGB

2.3 吸附等温线

吸附等温线阐述在固定温度下, 当吸附系统达到平衡时 CTS-IGB 与 Cr(VI) 之间的数学关系, 表征了 CTS-IGB 的吸附性能, 为热力学研究提供最基本的参数。图 5 为单一 Cr(VI) 溶液和混合溶液在不同 Cr(VI) 初始质量浓度和不同温度下 CTS-IGB 对 Cr(VI) 的吸附量。

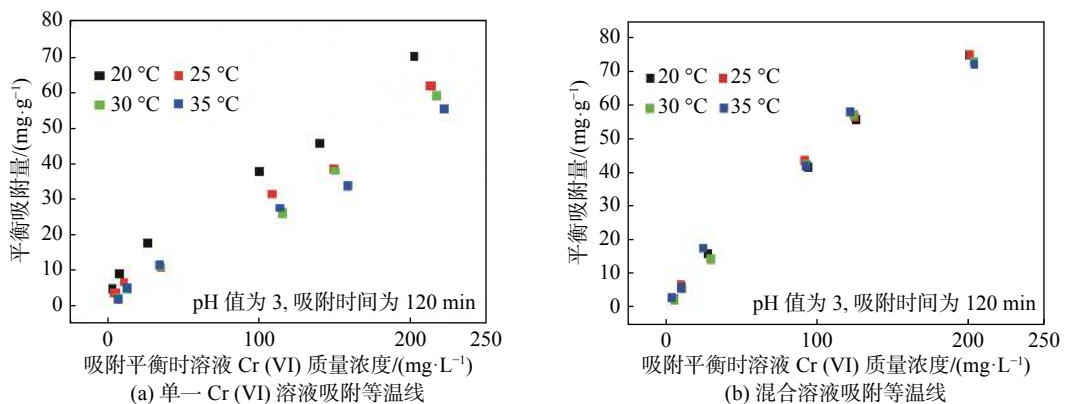


图 5 CTS-IGB 对单一 Cr(VI) 溶液和混合溶液的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms of CTS-IGB on single Cr(VI) solution and mixed solution

如图 5 所示, CTS-IGB 对 Cr(VI) 单一溶液和混合溶液中 Cr(VI) 的吸附量随着 Cr(VI) 初始质量浓度的增大而增大, Cr(VI) 质量浓度越高, 功能基团与其结合概率越大, Cr(VI) 吸附量相应增大。随着 CTS-IGB 功能基团的消耗, Cr(VI) 吸附量逐渐趋于饱和。此外发现, 在单一 Cr(VI) 溶液中, 吸附量随着温度的升高而减小, 而在混合溶液中, Cr(VI) 吸附量受温度的影响较小。

使用 Langmuir(式(4))^[16]、Freundlich(式(5))^[17] 和 Temkin(式(6))^[18] 吸附等温模型对 CTS-IGB 的吸附数据进行拟合(图 6 和 7)。并由表 1 中拟合相关系数 R^2 可以看出, Freundlich 等温吸附模型的拟合效果最

好,说明 CTS-IGB 具有非均一的吸附表面,CTS-IGB 对 Cr(VI) 具有不同的吸附能,而且是多分子层吸附。 K_f 随着温度的升高逐渐降低,说明吸附是放热过程,随着温度升高而吸附作用力逐渐减弱。

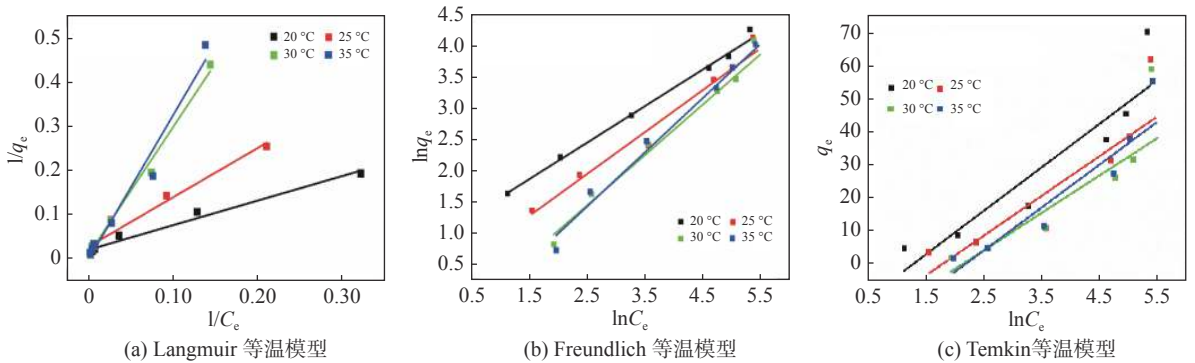


图 6 不同温度下单一 Cr(VI) 溶液吸附等温模型的线性拟合

Fig. 6 Linear fit of adsorption isothermal model of single Cr(VI) solution at different temperatures

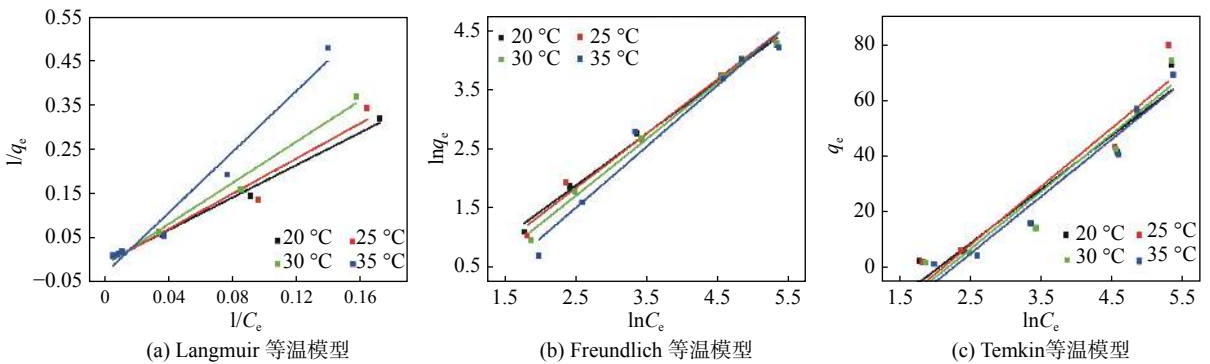


图 7 不同温度下混合溶液吸附等温模型的线性拟合

Fig. 7 Linear fit of adsorption isothermal model of mixed solution at different temperatures

表 1 CTS-IGB 吸附等温拟合参数
Tab. 1 Isotherm parameters for CTS-IGB

温度/°C	Langmuir等温模型			Freundlich等温模型			Temkin等温模型			
	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	n	K_f	R^2	B_T	K_T	R^2	
单一-Cr(VI) 溶液	20	185.8	0.013 34	0.972	1.680 3	2.61	0.993	13.6	0.276	0.823
	25	139.4	0.005 18	0.954	1.431 7	1.22	0.972	13.3	0.161	0.766
	30	115.1	0.004 79	0.989	1.161 7	0.48	0.992	13.5	0.110	0.750
	35	63.4	0.004 24	0.962	1.118 1	0.44	0.983	13.9	0.111	0.858
混合溶液	20	247.1	0.002 81	0.992	1.126 2	0.74	0.994	19.6	0.134	0.902
	25	148.2	0.002 55	0.958	1.108 0	0.69	0.983	19.7	0.131	0.907
	30	121.5	0.002 10	0.987	1.043 0	0.52	0.998	20.3	0.119	0.912
	35	118.9	0.002 60	0.965	0.947 1	0.33	0.986	21.3	0.107	0.928

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{4}$$

式中: q_m 为理论最大的吸附量 (mg/g); C_e 为吸附平衡时溶液中的 Cr(VI) 质量浓度 (mg/L); K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数 (L/mg)。以 $1/C_e$ 为 X 坐标, $1/q_e$ 为 Y 坐标, Y 轴截距为 $1/q_m$, 直线斜率为

$1/(q_m K_L)$ 。

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

式中: K_f 为 Freundlich 吸附平衡常数; n 为非均质系数。以 $\ln C_e$ 为 X 坐标, $\ln q_e$ 为 Y 坐标, Y 轴截距为 $\ln K_f$, 直线的斜率为 $1/n$ 。

$$q_e = B_T \ln(K_T C_e) \quad (6)$$

式中: K_T 为 Temkin 吸附平衡常数。以 $\ln C_e$ 为 X 坐标, q_e 为 Y 坐标, Y 轴截距为 $B_T \ln K_T$, 直线斜率为 B_T 。

2.4 吸附热力学

吸附热力学假设吸附体系孤立存在, 热能变化是体系的唯一动力。通过前两节吸附数据计算该研究体系热力学参数, 进一步研究吸附过程能量变化, 计算如式(7)和(8)。

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_0 \quad (7)$$

$$\ln K_0 = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (8)$$

式中: K_0 为热力学平衡常数; T 为开尔文温度(K); R 为理想气体常数($R=8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$)。以 q_e 为 X 坐标, $\ln(q_e/C_e)$ 为 Y 坐标, 线性拟合可得 Y 轴截距为 $\ln K_0$ 。以 $\ln K_0$ 为 X 坐标, $1/T$ 为 Y 坐标, 线性拟合得斜率为 $-\frac{\Delta H^0}{R}$, 通过式(8)得 ΔS^0 , 结果见表 2。

表 2 吸附热力学参数

Tab. 2 Adsorption thermodynamic parameters

溶液	温度/°C	$\ln K_0$	$\Delta G^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
单一-Cr(VI)溶液	20	-0.277 8	0.676 7	-69.26	-0.234
	25	-0.532 6	1.319 6		-0.237
	30	-1.111 7	2.800 5		-0.238
	35	-1.058 3	2.710 0		-0.234
混合溶液	20	-0.507 0	1.235 1	-20.31	-0.074
	25	-0.586 7	1.453 6		-0.073
	30	-0.713 9	1.798 4		-0.073
	35	-0.917 2	2.348 7		-0.074

CTS-IGB 在不同温度下对 Cr(VI) 吸附的 ΔG^0 均为正值, 说明吸附过程在热力学上是非自发进行的。CTS-IGB 对 Cr(VI) 的吸附焓主要包括 Cr(VI) 吸附焓、分子链间作用力、链规整性破坏及构相变化所需能量、水分子脱附焓等, 吸附过程总 ΔH^0 是各个过程 ΔH^0 的总和。对于此吸附体系来讲, Cr(VI) 的吸附必然导致分子间氢键的改变, 分子构象稳定性变差, 会消耗较多的能量, 表现为吸热; 而 Cr(VI) 的吸附焓会放出一定热量, 但是总体上多于总的吸热量, 因此, ΔH^0 均为负值, 说明该吸附反应为放热反应, 升高温度不利于对 Cr(VI) 的吸附。单一 Cr(VI) 溶液比混合溶液吸附的 ΔH^0 绝对值大, 说明温度对 Cr(VI) 吸附量更加敏感, 这与吸附等温线的数据相一致。 ΔS^0 均为负值, 表明吸附反应中表面无序度减小, 熵减小。溶液中的 Cr(VI) 都是溶剂化的, 当 Cr(VI) 吸附于 CTS-IGB 表面, 这些水分子会脱落, 变为自由运动的状态, 使得体系的无序度增大, 但是, 吸附反应对于吸附质 Cr(VI) 而言是无序度减小的过程, 整个体系的总 ΔS^0 为负是为 Cr(VI) 吸附(无序度减小)和水分子脱附(无序度增大)共同作用的结果。

2.5 吸附选择性

研究了 CTS-IGB 在混合溶液(模拟电镀废水)和双组份干扰离子(金属阳离子、阴离子、表面活性剂等)下 Cr(VI) 的选择性, 结果如表 3 所示。在混合溶液中, 相比于未改性 CTS, CTS-IGB 对 Cr(VI) 的选择性提高 50% 以上; 而在 $\text{F}^-/\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{SO}_3^-/\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{Pb}^{2+}/\text{Cr(VI)}$ 四组双组份混合溶液中, CTS-

IGB 均呈现较好的离子选择性, 选择性提高均在 30% 以上。因为在印迹凝胶球表面存在大量与 Cr(VI) 形状大小、电荷、三维结构等相一致的识别空穴位点, 更容易识别出 Cr(VI), 尤其是对阳离子作为共存离子时选择性最高。

表 3 CTS-IGB 对 Cr(VI) 的吸附选择性
Tab. 3 The Cr(VI) selectivity for CTS-IGB

吸附材料	共存离子				
	40 mg/L Ni(II)、Cr(III)、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-}	100 mg/L F^-	100 mg/L Cu^{2+}	100 mg/L $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{SO}_3^-$	100 mg/L Pb^{2+}
CTS	1.07	1.10	1.03	1.01	1.08
非印迹CTS	1.01	1.03	1.08	1.03	1.07
CTS-IGB	1.61	1.53	1.79	1.33	1.63

3 结 语

通过离子印迹技术制备 CTS-IGB 凝胶微球, 研究其在单一 Cr(VI) 溶液和混合溶液(模拟电镀废水)中对 Cr(VI) 的吸附性能, 试验结果表明:

(1) CTS-IGB 对单一 Cr(VI) 溶液和混合溶液中 Cr(VI) 的吸附量随 pH 值的增大而逐渐减小, 在 pH 值为 3 时对 Cr(VI) 的吸附量最大。温度为 20 °C、pH 值为 3 时, CTS-IGB 对单一 Cr(VI) 溶液和混合溶液中 Cr(VI) 的饱和和吸附量分别达到 37.4 和 44.3 mg/g, 半饱和和吸附时间最少仅为 5.8 min, 吸附行为均符合准二级动力学原理。

(2) 吸附等温线拟合结果符合 Freundlich 等温吸附模型, 属于多分子层吸附。热力学参数表明吸附是放热反应且吸附后无序度减小, 升高温度不利于吸附。相比于未改性材料, CTS-IGB 在共存干扰离子存在下对 Cr(VI) 的选择性能提高 32%~74%。

参 考 文 献:

- [1] 国务院. 水污染防治行动计划[EB/OL]. (2015-04-02)[2020-02-27]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2015-04/16/content_9613.htm. (The State Council. Action plan for prevention and control of water pollution[EB/OL]. (2015-04-02)[2020-02-27]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2015-04/16/content_9613.htm. (in Chinese))
- [2] 国务院. 土壤污染防治行动计划[EB/OL]. (2016-05-28)[2020-02-27]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2016-05/31/content_5078377.htm. (The State Council. Action plan for prevention and control of civil pollution[EB/OL]. (2016-05-28)[2020-02-27]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2016-05/31/content_5078377.htm. (in Chinese))
- [3] 生态环境部. 关于加强涉重金属行业污染防控的意见[EB/OL]. (2018-04-16)[2020-02-27]. <http://www.mee.gov.cn/ywgz/gtfwyhxpgl/zjshjgl/201904/P020190410530391365756.pdf>. (Ministry of Ecological Environment. Opinions on strengthening pollution prevention and control in heavy metal industries[EB/OL]. (2018-04-16)[2020-02-27]. <http://www.mee.gov.cn/ywgz/gtfwyhxpgl/zjshjgl/201904/P020190410530391365756.pdf>. (in Chinese))
- [4] 付瑜玲, 严晗璐, 王丽, 等. 污泥厌氧消化液中磷的去除效果与机制研究——基于离子交换与改性水滑石吸附法[J]. 水利水运工程学报, 2020(1): 25-31. (FU Yuling, YAN Hanlu, WANG Li, et al. Study on efficiency and mechanism of phosphorus removal from supernatant of anaerobically digested sludge—based on anion exchange and modified hydrotalcite adsorption methods[J]. *Hydro-Science and Engineering*, 2020(1): 25-31. (in Chinese))
- [5] LIUDVINAVICIUTE D, RUTKAITE R, BENDORAITIENE J, et al. Adsorption of caffeic acid on chitosan powder[EB/OL]. [2020-02-27]. <http://www.openreadings.eu/thesismanager/thesis18/175Zambzickaite.pdf>.
- [6] VAN TRAN V, PARK D, LEE Y C, et al. Hydrogel applications for adsorption of contaminants in water and wastewater treatment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(25): 24569-24599.

- [7] FEKETE T, BORSA J, TAKÁCS E, et al. Synthesis of carboxymethylcellulose/starch superabsorbent hydrogels by gamma-irradiation[J]. *Chemistry Central Journal*, 2017, 11(1): 46.
- [8] WANG X H, HOU H Q, LI Y J, et al. A novel semi-IPN hydrogel: preparation, swelling properties and adsorption studies of Co(II)[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 41: 82-90.
- [9] MIRETZKY P, CIRELLI A F. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1/3): 1-19.
- [10] FRITZ W, SCHLUENDER E U. Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon[J]. *Chemical Engineering Science*, 1974, 29(5): 1279-1282.
- [11] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. *环境化学*, 2010, 29(6): 997-1003. (WU Zhijian, LIU Haining, ZHANG Huifang. Research progress on mechanisms about the effect of ionic strength on adsorption[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(6): 997-1003. (in Chinese))
- [12] LAGERGREN S. About the theory of so-called adsorption of soluble substance[J]. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, 24: 1-39.
- [13] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451-465.
- [14] TAVENGWA N T, CUKROWSKA E, CHIMUKA L. Synthesis, adsorption and selectivity studies of N-propyl quaternized magnetic poly(4-vinylpyridine) for hexavalent chromium[J]. *Talanta*, 2013, 116: 670-677.
- [15] WANG J Q, PAN K, HE Q W, et al. Polyacrylonitrile/polypyrrole core/shell nanofiber mat for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244-245: 121-129.
- [16] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9): 1361-1403.
- [17] FREUNDLICH H M F. Uber die adsorption in Losungen[J]. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, 1906, 57: 385-470.
- [18] TEMKIN M I, PYZHEV V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst[J]. *Acta Physica Chemica*, 1940, 12: 327-356.

Selective adsorption of Cr(VI) on ion-imprinted chitosan gel microspheres

CAI Weicheng, GUO Mulin

(Research Center on New Materials in Hydraulic Structures of Ministry of Water Resources, Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China)

Abstract: At present, the composition of water environmental pollutants is complex, and it is difficult to classify and remove the heavy metal pollutants and recycle them using the common chemical precipitation method, resulting in a large number of hazardous wastes that pollute the environment and require secondary treatment. The substrate chitosan gel microspheres were modified through ion-imprinted technology to synthesis of CTS-IGB, and subsequently employed as adsorbents for Cr(VI) removal selectively from single Cr(VI) solutions and simulated electroplating wastewaters. The results indicated that the Cr(VI) adsorption capacity of CTS-IGB reached 37.4 mg/g and 44.3 mg/g in single Cr(VI) solution and simulated electroplating wastewaters, respectively, when the pH was 3 and temperature was kept at 20 °C. And the semi-saturated time were 5.3 minutes and 5.6 minutes, respectively. The experimental Cr(VI) adsorption data well agreed with pseudo-second-order kinetic model. Freundlich isotherm model can best describe the equilibrium data of Cr(VI) adsorption. The thermodynamics parameters indicated that Cr(VI) adsorption on CTS-IGB was spontaneous, thermodynamically favorable and exothermic, and decreased at random. Comparing with the pristine chitosan gel microspheres, the Cr(VI) selective adsorption coefficient of CTS-IGB was increased by 32%~74% in the presence of coexisting ions. The CTS-IGB can be used as a potential adsorption material for the separation and recovery of Cr(VI) in polluted water environment.

Key words: chitosan; ion-imprinted; Cr(VI); electroplating wastewater