

Alkali-Swelled Microcrystalline Cellulose Adsorbs Cr(VI) in Acid Mine Wastewater

Xiaoyue Kang¹, Weiyang Mao^{2*}

¹Guilin University of Electronic Technology, Guilin Guangxi

²Guangxi Guilin Jingui Environmental Monitoring Co., Ltd., Guilin Guangxi

Email: KangXiaoYue599@163.com, *646275654@qq.com

Received: Jul. 14th, 2018; accepted: Jul. 30th, 2018; published: Aug. 7th, 2018

Abstract

Acid mine wastewater containing metal ions such as Cr(VI) will cause serious harm to the environment if it is not treated. Microcrystalline cellulose (MCC) is a cellulose that is hydrolyzed to a limiting polymer by dilute acid. Compared with general cellulose, it has smaller particle size, higher crystallinity, greater porosity, internal surface area, and a stronger reaction performance. Therefore, the experiment used MCC as a raw material, and was swollen by a sodium hydroxide solution to examine the ability of the alkali-modified MCC to remove hexavalent chromium from water. The results show that when the concentration of sodium hydroxide (W/W) is 10%, the adsorption time is 9 h when the amount of adsorbent is 1 g, and the adsorption efficiency of Cr(VI) is the highest when alkali is changed to MCC. In the Cr(VI) ion aqueous solution without controlling the pH value, the isotherm of the alkali-modified MCC and MMC adsorbing Cr(VI) ions conform to the Freundlich equation. When the Cr(VI) ion concentration is 1 mg/L, the adsorption amounts are 45.13 and 24.50 $\mu\text{g/g}$, respectively.

Keywords

Alkali Modification, Microcrystalline Cellulose, Acid Mine Wastewater, Cr(VI), Adsorption

碱液润胀微晶纤维素吸附酸性矿山废水中的 Cr(VI)

康晓跃¹, 毛玮阳^{2*}

¹桂林电子科技大学, 广西 桂林

²广西桂林金桂环境监测有限公司, 广西 桂林

Email: KangXiaoYue599@163.com, *646275654@qq.com

*通讯作者。

摘要

含Cr(VI)等金属离子在内的酸性矿山废水, 如果不经处理会对环境产生严重的危害。微晶纤维素(MCC)是纤维素经过稀酸水解至极限聚合物而成的, 与一般的纤维素相比, 它粒径更小, 结晶度更高, 孔隙率与内表面积更大, 表现出更强的反应性能。因此, 实验以MCC为原料, 通过氢氧化钠溶液润胀, 考察碱改后的MCC除去水中六价铬的能力。结果表明: 氢氧化钠质量浓度(W/W)为10%时, 吸附剂用量为1 g时, 吸附时间为9 h, pH为2时, 碱改MCC吸附Cr(VI)的效率最高。在不控制pH值的Cr(VI)离子水溶液中, 碱改MCC与MMC吸附Cr(VI)离子的等温线符合Freundlich方程。当Cr(VI)离子浓度为1 mg/L时, 其吸附量分别为45.13和24.50 $\mu\text{g/g}$ 。

关键词

碱改, 微晶纤维素, 酸性矿山废水, Cr(VI), 吸附

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

Cr(VI)是水资源中重要的污染物之一, 环境中的铬主要以 Cr(III)阳离子和 Cr(VI)铬酸根阴离子形式存在。相比 Cr(III), Cr(VI)具有更强的致癌和致突变能力, 其毒性是 Cr(III)的 100 多倍[1]。随着社会经济的发展, 人们对矿山资源的开发力度越来越大, 长期开采后堆积了大量的尾矿, 对环境存在严重的危害隐患。在硫化物矿区, 尾矿受到风化后变为 pH 很低、有大量重金属离子及 SO_4^{2-} 的污水, 即酸性矿山废水(acid mine drainage, AMD) [2]。酸性矿山废水存在很多例如 Cr(VI)等重金属离子, Cr(VI)具有很强的氧化能力和迁移能力, 如果得不到及时治理, 它会随着雨水的冲刷和渗透进入地表水和地下水, 对环境与人类生活造成短时间内不可恢复的严重危害。

目前对于 Cr(VI)的去除主要有化学法、液膜分离法、阴离子交换树脂法和吸附法。化学法虽然可以快速有效的把铬从水体中去除, 但需要进行二次处理, 并且需要大量的化学药剂, 成本过高[3]。液膜分离法常用于治理铬浓度偏低的水体, 该分离技术的步骤为: 溶液中的 Cr(VI)离子先扩散到膜外界面上与载体结合形成络合物, 然后络合物在膜与内水界面上受羟基影响解离, 释放出 Cr(VI), 使得六价铬在内水溶液中聚集。液膜法有设备简单, 去除效率高、经济的优点[4]。阴离子交换树脂[5]也是一项常用的处理方法, 但是离子交换树脂的价格昂贵, 处理成本太高, 不合适大规模应用。与化学沉淀、膜分离及离子交换树脂法相比, 吸附技术在脱除 Cr(VI)方面具有很大优势, 应用前景广阔。该法主要是通过固体吸附剂对 Cr(VI)的结合作用, 从而从水体中去除 Cr(VI)。吸附法[6]快速有效, 节约时间, 而且可供选择的吸附剂种类很多。吸附处理成本主要取决于吸附材料, 因此开发成本低廉、性能优良的吸附材料是吸附技术未来发展的方向。

微晶纤维素(Microcrystalline cellulose, MCC)是纤维素经过解聚而成的, 比一般的纤维素粒径更小, 结晶度更高, 孔隙率更大, 表现出更强的化学活性, 因此吸附能力也更高。但直接利用纤维素做吸附剂

有一定的缺点, 吸附容量比较小, 对污染物的选择性较低, 达不到人们的要求, 所以, 对纤维素进行改性是加强纤维素性能的重要发展方向[7]。改性方法主要有酯化改性[8]、卤化改性[9]、碱处理改性。用氢氧化钠处理过的 MCC, 外形与之前相差不多, 但各方面性能比原来好得多。NaOH 溶液对 MCC 有良好润胀效果, 经过处理后可以除去 MCC 中部分木质素和半纤维素, 提高纤维素的相对含量, 提高了颗粒空隙率和比表面积, 从而提升其化学活性[10]。

因此实验研究碱改性的 MCC 对重金属 Cr(VI)的吸附效果, 考察碱性溶液的浓度、碱改纤维素用量、吸附时间、吸附 pH 值及 Cr(VI)对吸附效果的影响, 从而为酸性矿山废水中重金属离子的去除提供参考。

2. 实验材料方法

2.1. 试剂与药品

微晶纤维素为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; 硫酸、乙醇、盐酸、磷酸、丙酮、氢氧化钠、二苯碳酰二肼均为分析纯, 购自广东光华化学厂有限公司; 重铬酸钾为优级纯, 购自西陇化工有限公司。

2.2. 实验方法

2.2.1. 碱改微晶纤维素的制备

对微晶纤维素进行碱润胀处理的具体步骤如下: 取 5 个烧杯, 分别装入质量浓度(W/W)为 5%、10%、15%、20%、25%的氢氧化钠溶液各 200 mL, 然后分别投入 20 g MCC, 在室温下静置两个小时, 然后利用抽滤机进行抽滤, 得到的滤饼用蒸馏水反复清洗至滤液呈中性, 然后用无水乙醇清洗两遍, 尽量烘干后取滤饼至于干燥箱中, 设定到 60℃干燥 12 个小时。把干燥后的滤饼分别倒进研钵中研磨成细小的颗粒状, 放到干燥器中备用。通过以上步骤, 就得到氢氧化钠质量浓度(W/W)分别为 5%、10%、15%、20%、25%碱改微晶纤维素。

2.2.2. 最佳碱改浓度的确定

取 5 只锥形瓶, 分别加入 100 mL, 1 mg/L 的铬标准使用液, 随后分别加入氢氧化钠浓度(W/W)为 5%、10%、15%、20%、25%的碱改 MCC 各 1 g, 通过磁力搅拌器搅拌反应 5 h, 反应完成时把溶液置于离心机中, 调节转速为 4000 rpm, 分离 15 min, 随后用移液管把上清液移入 50 mL 的比色管中, 加入 1:1 硫酸、1:1 磷酸各 0.5 mL, 振荡均匀, 再加 2 mL 二苯碳酰二肼溶液, 振荡均匀, 10 分钟后以水为参比分别测其吸光度, 以未吸附的铬标准溶液做对照。实验样品均做三组平行样。

2.2.3. 最佳吸附剂用量的确定

准备 5 只锥形瓶, 分别装入 100 mL, 1 mg/L 的铬标准使用液, 随后分别装入 0.1 g、0.5 g、1 g、2 g、3 g 氢氧化钠浓度(W/W)为 10%碱改 MCC, 通过磁力搅拌器搅拌反应, 操作与碱改浓度确定的操作相同。

2.2.4. 最佳吸附时间的确定

取 10 只锥形瓶, 分别加入 100 mL, 1 mg/L 的铬标准使用液, 随后分别加入 NaOH 浓度(W/W)为 10%的碱改 MCC 各 1 g, 通过磁力搅拌器搅拌分别反应 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、7 h、9 h、12 h、15 h、18 h, 通过磁力搅拌器搅拌反应后, 操作与碱改浓度确定的操作相同。

2.2.5. 最佳吸附 pH 的确定

准备 6 只锥形瓶, 都加入 100 mL, 1 mg/L 的铬标准使用液, 把 pH 依次调成 2、4、6、7、8、10, 随后分别加入 NaOH 浓度(W/W)为 10%的碱改 MCC 各 1 g, 通过磁力搅拌器搅拌反应, 操作与碱改浓度确定的操作相同。

2.2.6. 不同 Cr(VI)浓度下的吸附效果

取 10 只锥形瓶, 分成甲、乙两组各 5 个, 分别加入 0.1 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、5 mg/L 的重铬酸钾溶液 100 mL, 甲组分别加入 NaOH 浓度为 10% 的碱改 MCC 各 1 g, 乙组中加入未改性的各 1 g, 通过磁力搅拌器搅拌反应, 操作与碱改浓度确定的操作相同。

2.3. 检测方法

Cr(VI)的检测采用 UV-2550 紫外 - 可见分光光度(日本岛津公司), 测定的方法为二苯碳酰二肼分光光度法。

3. 结果分析与讨论

3.1. NaOH 浓度对 MCC 吸附 Cr(VI)的影响

氢氧化钠溶液是 MCC 的良好润胀剂, 可以提升 MCC 对后续改性试剂的可及度和化学活性。适当的碱改, 可以增加纤维素的孔隙度和比表面积。设置氢氧化钠浓度(W/W)为 5%、10%、15%、20%、25% 的碱改浓度为梯度, 以吸附量(%)为纵坐标, 氢氧化钠溶液浓度(W/W)为横坐标作图。从图 1 中可以看出, 氢氧化钠浓度从 5%到 10%, 碱改 MCC 对铬的吸附量从 30.5 $\mu\text{g/g}$ 提高到 47.6 $\mu\text{g/g}$ 。而氢氧化钠浓度从 10%到 25%时, 吸附能力从 47.6 $\mu\text{g/g}$ 降到 28.9 $\mu\text{g/g}$ 。由此可知, 最适合碱改的 NaOH 质量浓度(w/w)为 10%。

3.2. 吸附剂用量对碱改 MCC 吸附 Cr(VI)的影响

在吸附溶液体积和浓度一样的情况下, 吸附材料的用量也可以影响碱改 MCC 对 Cr(VI)的去除效率。碱改 MCC 用量对 Cr(VI)吸附效果的影响见图 2。从图我们可以看出: 碱改 MCC 对 Cr(VI)的吸附效果随着投放量的增多而提高。吸附剂用量从 0.1 g 增加大 3 g 时, 其对 Cr(VI)的吸附量从 19.1 $\mu\text{g/g}$ 提高到 76.3 $\mu\text{g/g}$ 。吸附能力增强可能是因为加大纤维素的投加量时, 吸附剂与溶液的接触面积增大, 可提供给 Cr(VI)吸附的活性结合点增多。可见, 在六价铬溶液浓度不变的情况下, 增加碱改 MCC 投放用量有助于六价铬的去除。

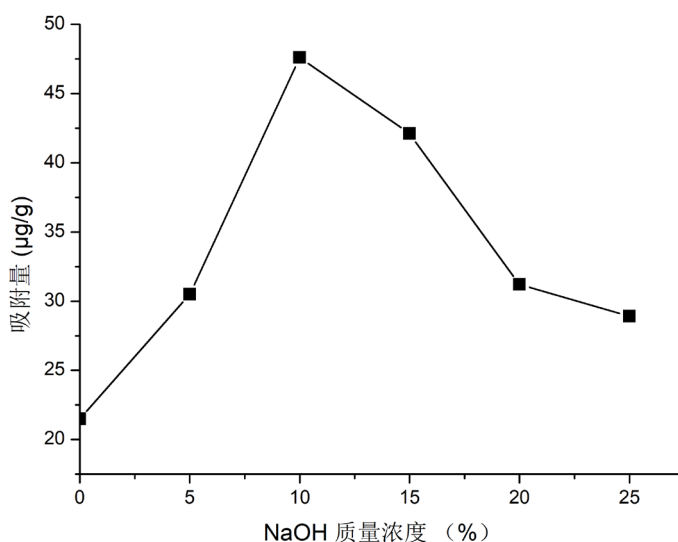


Figure 1. Effect of lye concentration on adsorption capacity

图 1. 碱液浓度对吸附量的影响

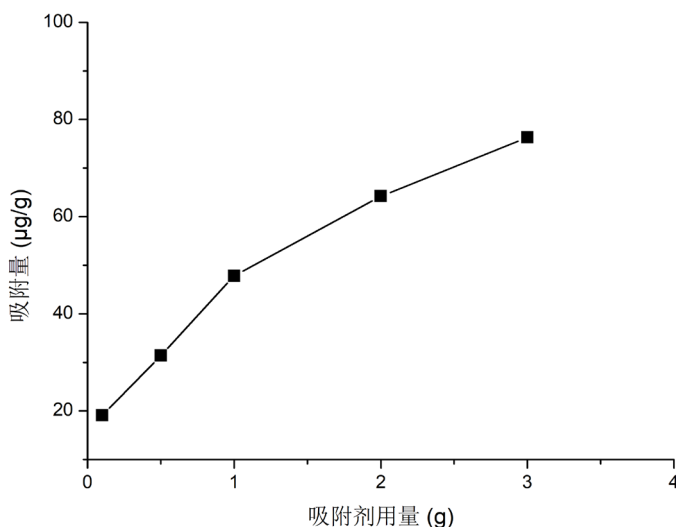


Figure 2. Effect of adsorbent dosage on adsorption capacity
图 2. 吸附剂用量对吸附量的影响

3.3. 吸附时间对碱改 MCC 吸附 Cr(VI)的影响

不同时间下, 碱改 MCC 对 Cr(VI)的吸附情况见图 3。如图 3 所示, 前 9 小时, 曲线上升, 六价铬吸附量增加较快, 为初始快速吸附阶段; 此后, 慢慢变得平缓, 变化不大或略有降低, 基本达到平衡阶段。Cr(VI)在水溶液中主要以阴离子形式存在。一般来说, 纤维素结构上含有大量的羟基, 而羟基上有未成对的电子, 因此难以通过静电作用来吸附水溶液中的 Cr(VI)。但碱改后, MCC 的比表面积和孔隙度增加, Cr(VI)可以通过表面吸附作用被去除。吸附量随时间的变化而改变是因为吸附初始吸附剂上的结合位点数量多。当随时间的推移, 吸附剂上的表面结合位点变少, 吸附量渐渐达到平衡的状态。从图中还可以看到, 9 h 之后, 对六价铬的吸附量还稍微减弱, 这可能是随着时间的加长, 造成六价铬脱附的现象。以上情况表明了碱改 MCC 吸附六价铬的最佳时间为 9 h。

3.4. 溶液 pH 对碱改 MCC 吸附 Cr(VI)的影响

pH 对整个吸附的进行有着非常重要的影响。从图 4 可以看出: pH 为 2 时吸附效果最好, 达到 168.5 µg/g, 碱改 MCC 对六价铬的吸附量随着 pH 的增大而减弱。对固液吸附来说, 溶液的 pH 值是影响该过程的一个重要因素, 因为 pH 值不仅可影响吸附质表面的理化性质, 同时也影响溶液中被吸附物的存在状态。pH 是影响金属离子存在形态的关键因素。铬离子在不同 pH 环境中存在形态不同[10]。当 pH < 4 时, Cr(VI)主要以 HCrO_4^- 形式存在; 当 pH > 7 时, 主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ 的形式存在。当溶液呈酸性时, H^+ 可以与纤维素结构羟基上未成对的电子结合, 减少纤维素表面的负电荷, 从而减少纤维素表面负电荷与 HCrO_4^- 之间的斥力, 使得更多 HCrO_4^- 与纤维素表面结合, 最终增加其吸附量。由此可知, 降低溶液 pH 可以增强碱改 MCC 对六价铬离子的吸附性能。

3.5. 不同 Cr(VI)浓度下碱改 MCC 吸附 Cr(VI)的吸附效果

碱改的样品和未碱改的样品对 Cr(VI)离子的吸附效果见图 5。由图 5 可知, 当 Cr(VI)离子浓度提高时, 碱改 MCC 吸附 Cr(VI)与未改性的 MCC 吸附性能都呈上升趋势。改性 MCC 的吸附量从 17.3 µg/g 提升到 99.1 µg/g, 未改性的 MCC 也从 7.3 µg/g 提升到 52.2 µg/g。碱改 MCC 对六价铬的吸附能力明显比未碱改的要好, 主要是因为氢氧化钠溶液是纤维素的良好润胀剂, 可以提高 MCC 的活化性能。对碱改 MCC 和

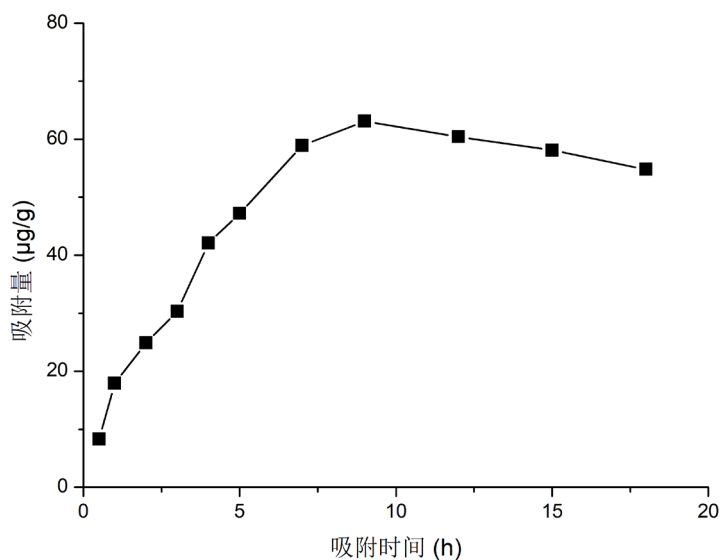


Figure 3. Effect of adsorption time on adsorption capacity

图 3. 吸附时间对吸附量的影响

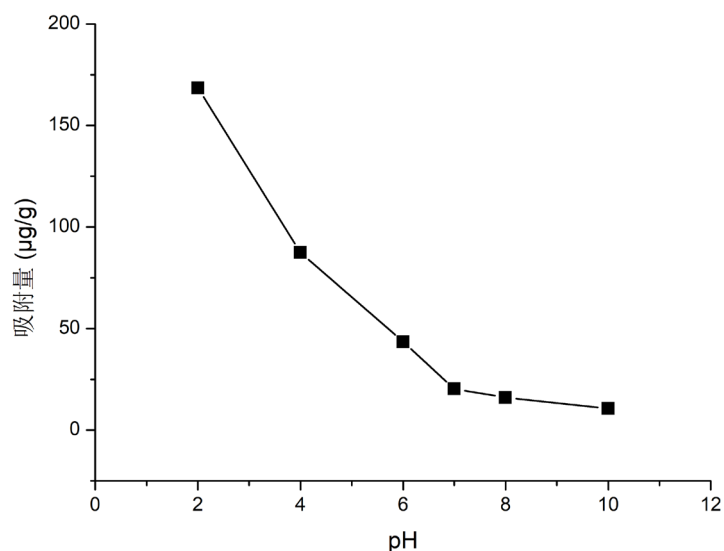


Figure 4. Effect of pH on adsorption capacity

图 4. pH 值对吸附量的影响

MCC 吸附 Cr(VI)离子的吸附等温线进行拟合, 拟合结果见表 1。表 1 结果显示, Freundlich 吸附等温线拟合比线性吸附拟合度要好。碱改 MCC 和 MCC 对 Cr(VI)离子的吸附呈现明显的非线性。

4. 结论

1) 质量浓度(W/W)为 10%的氢氧化钠对微晶纤维素的碱处理表现出的吸附性能最好, 对六价铬的吸附量为 47.6 μg/g。碱改 MCC 吸附六价铬的最佳时间为 9 h, 吸附量达到 63.1 μg/g; 最佳 pH 为 2, 吸附量为 168.5 μg/g; 吸附效果随着吸附剂用量增多与 Cr(VI)初始浓度的增高而增强。

2) 尽管 MCC 对 Cr(VI)的吸附仅通过表面吸附进行, 但碱改 MCC 对六价铬的吸附性能比未改性的 MCC 要好。通过碱改可以为后续微晶纤维素季胺化改性吸附水溶液中的 Cr(VI)奠定基础。

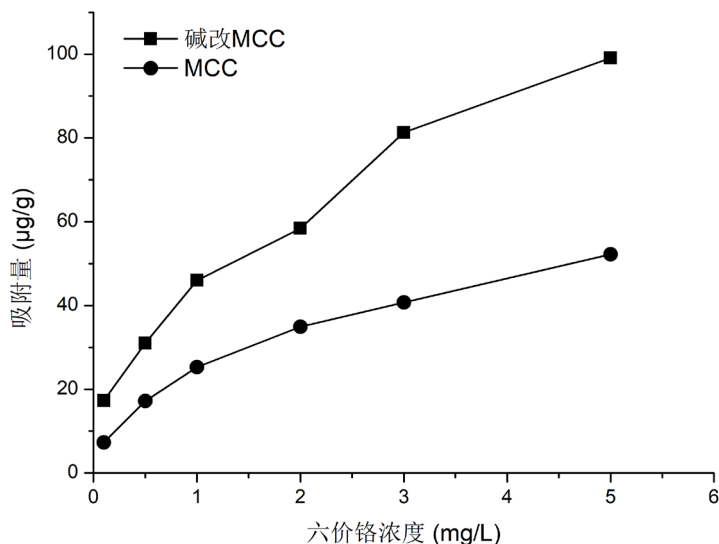


Figure 5. Adsorption isotherm

图 5. 吸附等温线

Table 1. MCC adsorption Cr(VI) isotherm fitting results

表 1. MCC 吸附 Cr(VI)等温线拟合结果

	Linear fitting		Freundlich fitting	
	Equation	R ²	Equation	R ²
碱改 MCC	$y = 16.36x + 23.88$	0.9424	$y = 45.13x^{0.49}$	0.9868
MCC	$y = 8.564x + 13.04$	0.9091	$y = 24.50x^{0.47}$	0.9973

基金项目

国家级大学生创新创业训练计划项目(201810595005)。

参考文献

- [1] 石书柳, 吴丽梅, 廖立兵, 等. 赤铁矿对模拟污水中重金属铬(VI)离子的吸附及固定化[J]. 化工进展, 2013, 32(8): 1949-1954.
- [2] 杨成方. 金属硫化物矿区稻田土壤中硫素的迁移转化及次生硫酸盐矿物中重金属的溶出机制[D]: [博士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [3] 闫旭, 李亚峰. 含铬废水的处理方法[J]. 辽宁化工, 2010, 39(2): 143-145.
- [4] Ana, M., Eliceche, S.M., Corval, M., et al. (2005) Minimum Membrane Area of an Emulsion Pertraction Process for Cr(VI) Removal and Recovery. *Computers and Chemical Engineering*, **29**, 456-472.
- [5] 杨晓宇, 王丽波, 李双. 活性炭、离子交换树脂应用于去除水中硫酸根的比较[J]. 内蒙古石油化工, 2010, 36(5): 26-30.
- [6] 左卫元, 仝海娟, 史兵方, 等. 改性活性炭对废水中铬离子的吸附[J]. 环境工程学报, 2015, 9(1): 45-50.
- [7] 王华, 何玉凤, 何文娟, 等. 纤维素的改性及在废水处理中的应用研究进展[J]. 水处理技术, 2012, 38(5): 1-2.
- [8] Marchetti, M., Mill, C., Ailn, L., et al. (2000) Decontamination of Synthetic Solutions Containing Heavy Metals Using Chemically Modified Sawdusts Bearing Polyacrylic Acid Chains. *Journal of Wood Science*, **46**, 478-483.
- [9] Tashiro, T. and Shimura, Y. (1982) Removal of Mercuric Ions by Systems Based Oncellulose Derivatives. *Journal of Applied Polymer Science*, **27**, 747-756. <https://doi.org/10.1002/app.1982.070270235>
- [10] Richard, F.C. and Bourg, A.C.M. (1991) Aqueous Geo Chemistry of Chromium: A Review. *Water Research*, **25**, 807-816. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90160-R](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90160-R)

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2164-5485，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：aep@hanspub.org