

新型菌丝体包覆吸附剂的制备 及对 Ni^{2+} 离子吸附性能的研究

苏海佳 王智星 谭天伟

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要:以菌丝体为核心材料,在其表面包覆壳聚糖膜作为吸附介质,制备成新型菌丝体包覆吸附剂。系统研究了菌丝体包覆吸附剂的制备工艺及吸附剂对 Ni^{2+} 的吸附特性,结果表明,菌丝体作核心材料优于花生壳,菌丝体包覆吸附剂对 Ni^{2+} 的吸附容量比普通菌丝体水处理剂提高了 50%,并可以重复使用 10 次,吸附容量没有明显降低;同时菌丝体包覆吸附剂对 Ni^{2+} 的吸附特性较好地符合 Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温方程。

关键词:菌丝体;包覆吸附剂;吸附特性;重金属离子

中图分类号:TQ91

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)03-0034-03

Preparation of surface-coated adsorbent from waste mycelium and adsorption behavior of Ni^{2+}

SU Hai-jia, WANG Zhi-xing, TAN Tian-wei

(School of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Preparation of the surface coating chitosan adsorbent from waste mycelium of penicillium chrysogenum was studied, and its adsorption behavior of Ni^{2+} was discussed. Results show that the mycelium is better than the peanut hull in the preparation of the surface coating chitosan adsorbent; the adsorptive capacity of Ni^{2+} by the surface-coated adsorbent increased by 50%, compared with the mycelium adsorbent. The surface-coated adsorbent can be reused for 10 times without losing its adsorption capacity. The isotherm of its adsorption behavior accords with Freundlich and Langmuir models fairly.

Key words: mycelium; surface coating adsorbent; adsorption behavior; heavy metal ion

壳聚糖对许多过渡金属离子有很强的吸附能力,在碱金属和碱土金属存在下不影响其对过渡金属离子的螯合^[1-3],但采用片状或凝胶状壳聚糖用于工业废水处理时,壳聚糖难于回收,成本高。目前我国每年产生大量的废弃菌丝体,这些废弃菌丝体只有少量被用作动物饲料,绝大部分被抛弃。而菌丝体内也含有大量的壳聚糖,对重金属离子有一定的吸附作用^[4-6]。但普通废弃菌丝体在作为水处理剂时,由于材料硬度小,易破碎,难回收,同时吸附容量低,使用次数少,工业上很少直接采用菌丝体作水

处理剂。与此同时,水处理剂在处理废水溶液时,其有效界面是水处理剂的表面如果在菌丝体表面包覆对重金属离子吸附容量高的有机高分子薄膜,即可以降低水处理剂的生产成本,提高处理能力。笔者主要研究将菌丝体作为核心材料,表面包覆壳聚糖薄膜作为吸附介质制备成新型菌丝体包覆吸附剂,重点考察了吸附剂制备过程中核心材料、固化剂种类对吸附剂制备的影响和 pH 值、重金属离子平衡浓度、解吸条件及吸附剂再生次数等不同因素对菌丝体包覆吸附剂吸附特性的影响。

收稿日期:2002-11-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29976004 和 20136020)

作者简介:苏海佳(1970-),女,在职博士生,讲师;谭天伟(1964-),男,博士,教授,系主任,长江学者,主要研究方向为生化工程酶工程,通讯联系人,010-64416691, tantw@mail.but.edu.cn。

1 实验方法

1.1 试剂和仪器

菌丝体水处理剂,利用青霉菌丝体制得,山东东营东辰生物化工股份公司;壳聚糖,脱乙酰度90%,自制;NiSO₄·6H₂O,分析纯,北京二环化学试剂厂;三聚磷酸钠,化学纯,天津市化学试剂六厂分厂。

722分光光度计,上海光学仪器厂;pH-HJ908酸度计,北京海淀航天计算机公司。

1.2 吸附剂的制备方法

将菌丝体水处理剂用无离子水充分洗涤,放入调至60℃的烘箱内烘干、粉碎后用80目筛过筛,待用。取粉末状壳聚糖溶于稀乙酸溶液中,与适量菌丝体混合均匀,加入的三聚磷酸钠溶液(质量分数2.5%)固化8h,取出并过滤,置于50~60℃下烘干,用研钵研碎成粉末,待用。

1.3 吸附容量测定与分析方法

将约150mg吸附剂加到50mL含确定浓度的重金属离子溶液中,室温振荡24h(吸附平衡)后,测定溶液中重金属离子浓度,按 $Q = (c_0 - c_{eq})V/W$ 计算吸附容量,其中 Q 为吸附容量(mg/g), c_0 为吸附前重金属离子初始质量浓度(mg/L), c_{eq} 为吸附后重金属离子的平衡质量浓度(mg/L), W 为吸附剂干重(g), V 为溶液体积(L)。

Ni²⁺的含量用丁二酮肟分光光度法分析^[7]。

2 结果与讨论

2.1 菌丝体包覆吸附剂的制备工艺

2.1.1 包覆吸附剂核心材料对吸附容量的影响

研究了菌丝体与花生壳作为核心吸附材料对包覆吸附剂吸附性能的影响。结果表明以菌丝体作为核心材料,所制备的菌丝体包覆吸附剂吸附容量比普通菌丝体吸附剂明显提高,而以花生壳作为核心材料,所制备的花生壳包覆吸附剂吸附容量与花生壳吸附剂相比只是略有提高(见表1)。因为菌丝体内本身包含壳聚糖,且菌丝体对重金属离子有一定的吸附能力,当包覆的壳聚糖膜包覆不均匀或有脱落、裂纹时,菌丝体能起到一定的吸附作用。而花生壳本身并不含有吸附重金属离子的有效基团,只是由于花生壳表面松散,比表面积大,对重金属离子的物理吸附作用较强。当在其表面包覆壳聚糖膜时,其表面积急剧下降,并且由于花生壳表面积大,同样用量的壳聚糖,膜层较薄,因此花生壳包覆吸附剂中,由于比表面积下降所造成的物理吸附的下

降抵消了壳聚糖膜对重金属离子吸附容量的提高。

表1 包覆吸附剂核心材料对吸附容量的影响

吸附剂	菌丝体	菌丝体包 覆吸附剂	花生壳	花生壳包 覆吸附剂
吸附容量 $Q/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	20.2	30.7	17.3	20.1

注:菌丝体包覆吸附剂与花生壳包覆吸附剂制备工艺相同,水溶液中Ni²⁺的质量浓度为200mg/L,吸附为最佳条件。

2.1.2 固化剂的影响

固化剂的作用是与壳聚糖-乙酸溶液中的乙酸反应,使壳聚糖包埋菌丝体的外层薄膜被固定,不至于在酸性溶液中脱落;同时采用固化剂的作用,是增加吸附剂的强度,使成球更为均匀。固化的程度直接影响着成球的效果。另外固化剂浓度太小,成球速度太慢,可能会使颗粒粘在一起;而浓度太大,碱与乙酸反应速度太快,颗粒在碱液中来不及收缩就形成凝胶,成膜效果不好,其吸附作用将受很大影响。笔者选择氢氧化钠与三聚磷酸钠溶液作固化剂,制备结果见表2。

表2 固化剂的影响

固化剂	成球效果
2 mol/L NaOH 溶液	包覆不匀,吸附剂有溶胀现象
三聚磷酸钠溶液质量分数/%	
1	包覆一般,颗粒有少量破碎
2.5	包覆均匀,成球紧密度较大
4	成球较匀,成球密度较大

注:以上结果是在其他条件相同的情况下得到的。

可以看出用三聚磷酸钠溶液的效果优于氢氧化钠溶液,而三聚磷酸钠溶液的质量分数为2.5%、4%时成球效果较好,综合考虑认为使用2.5%的三聚磷酸钠溶液作碱液效果较好。

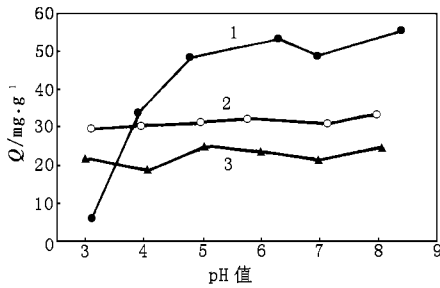
2.2 菌丝体包覆吸附剂的吸附特性

2.2.1 pH值的影响

pH值是影响吸附的重要因素,目前一般认为氢离子能够与金属离子在吸附点进行竞争,从而抑制了吸附。比较菌丝体、壳聚糖及菌丝体包覆吸附剂在初始Ni²⁺质量浓度为200mg/L时,不同pH值下的吸附特性,结果如图1所示。

从图1可以看出,当pH值偏低时,由甲壳素脱乙酰化而制得的壳聚糖水处理剂,由于壳聚糖在酸性溶液中的溶解流失,使其吸附容量较低;当pH>4以后,壳聚糖吸附剂的吸附容量将逐渐增加且高于菌丝体与菌丝体包覆吸附剂的吸附容量。但菌丝体与菌丝体包覆吸附剂在酸中的稳定性较好,而且菌丝体包覆吸附剂在所考察的pH值范围内,吸附容

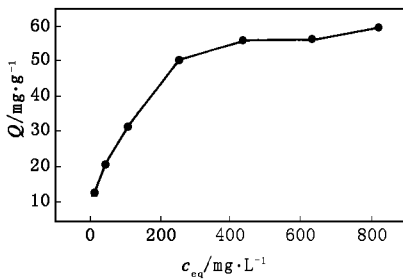
量明显提高;但生产成本却几乎没有提高。因此考虑到菌丝体包覆吸附剂的低成本及资源综合利用等因素,其在工业废水处理中将会有广阔的工业应用前景。为了便于比较,以下实验都在 pH 值为 7 左右进行。



初始 Ni²⁺ 质量浓度为 200 mg/L
1—壳聚糖;2—涂膜树脂;3—菌丝体
图 1 pH 值与吸附容量的关系

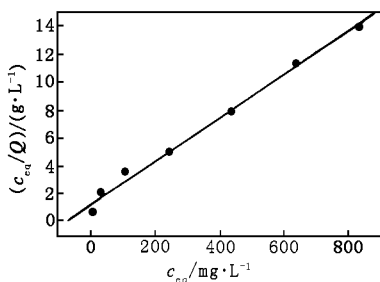
2.2.2 对 Ni²⁺ 的吸附等温线

在最佳 pH 值下,镍离子平衡浓度与吸附容量的关系如图 2 所示。从图 2 可以看出, Ni²⁺ 离子平衡浓度越高,菌丝体包覆吸附剂的吸附容量也逐渐提高并趋于稳定。由 Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温方程来描述溶液中 Ni²⁺ 离子平衡浓度与吸附容量的关系。以 $c_{eq}/Q - c_{eq}$, $\lg Q - \lg c_{eq}$ 作图,见图 3 与图 4。



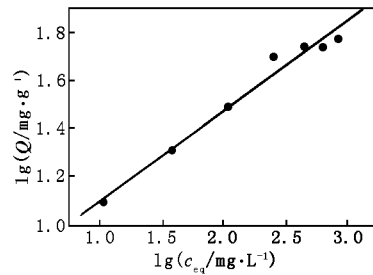
水溶液中初始 pH=7 左右

图 2 Ni²⁺ 离子平衡浓度与吸附容量的关系



Langmuir 等温方程 $c_{eq}/Q = c_{eq}/Q_{max} + 1/Q_{max}b$

图 3 吸附剂的 Langmuir 吸附等温线



Freundlich 等温方程 $\lg Q = \lg K + 1/n \lg c_{eq}$

图 4 吸附剂的 Freundlich 吸附等温线

以上曲线与 Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温方程的相关系数分别为 0.998 与 0.987, 都符合得较好。

2.3 解吸及再生

为保证菌丝体包覆吸附剂能够重复使用,笔者研究了其解吸再生条件。通过降低 pH 值使吸附剂解吸,研究结果列于表 3。可看出 0.1 mol/L HCl 的解吸效果最好。由于菌丝体浸泡在强碱或长时间浸泡在碱液中,会产生溶胀,破坏壳聚糖膜层结构,因此,本文中采用 0.2 mol/L NaOH 快速反洗。

表 3 金属离子的解吸条件及解吸率

HCl 浓度/mol·L ⁻¹	0.5	0.2	0.1	0.05
解吸率/%	92	95.8	100	90

2.4 菌丝体包覆吸附剂的使用寿命

菌丝体包覆吸附剂重复使用次数对吸附容量的影响见表 4。

表 4 菌丝体包覆吸附剂再生次数

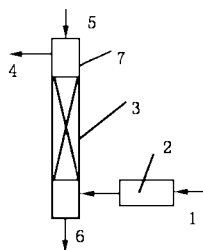
使用次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
吸附容量 Q/ mg·g ⁻¹	32.8	31.4	27	23	30	20.3	21.9	22.5	20.8	20.8
NaOH 浓度/ mol·L ⁻¹	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

注:初始 Ni²⁺ 的质量浓度为 200 mg/L。

可以看出,菌丝体包覆吸附剂循环使用 4 次后,吸附容量有一定下降,再生剂采用 0.3 mol/L 的 NaOH,使再生更彻底,因而吸附容量在第 5 次有所增加。普通菌丝体水处理剂最多只能使用 3~5 次^[6],而本吸附剂使用 10 次以后,吸附容量有所降低,但仍可以多次重复使用。同时菌丝体多次使用之后,吸附容量有所降低,可能是由于菌丝体包覆吸

(下转第 38 页)

柱外用石棉板覆盖保温。用纯度 99.5% 的二氧化硫和空气、水蒸气模拟烟气。实验系统如图 1 所示。二氧化硫、空气和 10% 的水蒸气的混合气体经加热器加热到 105 ~ 110 °C, 从下往上穿过厚度 400 mm 的活性炭层, 混合气流流量 4 m³/h, 空截面速度约 0.2 m/s, 活性炭床层穿透后, 关闭气流, 用 10 kg 清水从上往下洗涤活性炭床层, 得到硫酸溶液, 洗涤水循环使用。



1—SO₂、空气入口; 2—加热器; 3—活性炭; 4—气体出口;
5—入水口; 6—洗涤水出口; 7—吸附柱

图 1 实验系统

TH-08 烟气分析仪测量气体流速和温度、EU-2 热电偶测量床层温度、QCS-08B 远红外分析仪、德国 MSI 分析仪分别测量进口和出口二氧化硫浓度。

1.2 脱硫效率的定义

活性炭床层出口二氧化硫浓度不是恒定值, 它和时间有关。参照我国目前执行的二氧化硫排放标准的规定, 定义床层穿透时间 t_B 是指从二氧化硫气体进入床层开始, 床层出口二氧化硫浓度 c 达到 3×10^{-4} (摩尔分数) 所经历的时间, 即达到穿透点 $c/c_0 = 0.1$ 所用的时间。脱硫效率是指床层穿透时间内, 床层吸附的二氧化硫质量和进入吸附设备的二氧化硫总量之比。

设 c_0 为入口浓度, q_0 为与 c_0 呈平衡的吸附量,

(上接第 36 页)

附剂表面的壳聚糖薄膜出现裂痕和脱落造成的。

3 结论

菌丝体包覆吸附剂, 采用废弃的菌丝体作载体, 表面包覆壳聚糖薄膜作活性吸附层, 吸附容量与菌丝体相比有较大提高, 而制备成本与壳聚糖相比却要低的多。因此从资源综合利用与环境可持续发展来看具有十分重要的意义。

菌丝体包覆吸附剂采用菌丝体作核心材料, 三聚磷酸钠作固化剂, 吸附剂均匀, 在酸中的稳定性增强, 在应用时几乎不受 pH 值的影响。

u 为气体空塔速度, 颗粒直径 d , 床层高度 Z , 吸附带长度 Z_a , 穿透时间 t_B 按式(1)计算:

$$t_B = dq_0(Z - Z_a/2)/uc_0 \quad (1)$$

Z_a 可按式(2)计算:

$$Z_a/Z = (t_E - t_B)/[t_E - 0.5(t_E - t_B)] \quad (2)$$

其中 t_E 是达到进出口浓度 $c/c_0 = 0.9$ 的时间。

活性炭动态吸附容量 $f(c)$ 与进口二氧化硫浓度 c_0 对应的平衡吸附量 q_0 、吸附带长度 Z_a 、床层高度 Z 有关, $f(c)$ 可按式(3)计算:

$$f(c) = q_0(2Z - Z_a)/(2Z - 2Z_a) \quad (3)$$

在穿透时间 t_B 内, 活性炭的脱硫效率 η 可按式(4)计算:

$$\eta = f(c)/c_0 t_B \quad (4)$$

实验测定平衡吸附量 q_0 和吸附带长度 Z_a , 计算出脱硫效率 η 。

2 结果与讨论

2.1 结果

实验使用的 4 种活性炭为 ZL10、ZL30、ZL40 和 ZL60, 进口二氧化硫摩尔分数为 3×10^{-3} 。按照我国相关的二氧化硫排放标准, 认为床层出口二氧化硫摩尔分数超过 3×10^{-4} , 达到穿透点 $c/c_0 = 0.1$, 床层失效, 活性炭需再生。在穿透时间 t_B 内, 床层穿透时间和脱硫效率如表 1 所示。

表 1 床层穿透时间和脱硫效率

活性炭种类	d/mm	堆积密度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	t_B/min				$\eta/\%$
			第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 ~ 9 次	
ZL10	1	511	90	40	11	10	97.5
ZL30	3	522	60	28	10	6.5	97.2
ZL40	4	498	14	4.5	3.5	3	97.1
ZL60	6	473	7.5	1.5	1.4	1.4	96.0

菌丝体包覆吸附剂采用 0.1 mol/L HCl 作解吸附剂, 0.2 mol/L NaOH 作再生剂, 可多次重复使用达 10 次以上, 吸附容量没有明显降低。

参考文献

- [1] 汪玉庭, 程格, 朱海. [J]. 环境污染与防治, 1998, 20(1): 1 - 3.
- [2] 黄金明, 金鑫荣. [J]. 高等学校化学学报, 1992, 13(4): 535 - 536.
- [3] Findon A, Mckay G. [J]. Environ Sci Health, 1993, 28(1): 173 - 185.
- [4] Puranik P R, Paknikar K M. [J]. Biotechnol, 1997, 55(2): 113 - 124.
- [5] Fourest F, Roux J C. [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1992, 37: 399 - 403.
- [6] 陈鹏, 谭天伟. [J]. 工业水处理, 2000, 20(6): 16 - 19.
- [7] 国家环保局. 丁二酮肟分光光度法: 水和废水检测分析方法[S]. 北京: 中国环境出版社, 1989. ■