

文章编号 1000-5013(2003) 04-0364-05

改性壳聚糖絮凝螯合及释放 Cu^{2+} 的性能研究

刘 斌 孙向英 徐金瑞

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362011)

摘要 研究羧甲基壳聚糖螯合絮凝和释放 Cu^{2+} 的特性. 在最佳条件下, 螯合絮凝铜的效率达 99% 左右. 同时, 载铜羧甲基壳聚糖在弱碱性介质中能够缓慢释放 Cu^{2+} , 且持续时间长, 可望应用于废水除铜及赤潮杀藻.

关键词 羧甲基壳聚糖, 絮凝螯合, 废水治理, 铜

中图分类号 O 636.1 X 550.6

文献标识码 A

对赤潮的治理, 已成为全社会共同关注的课题. 目前最有效的方法是向洋面播撒 CuSO_4 . 也即利用赤潮藻类吸附 Cu^{2+} , 以影响藻类的生长代谢、抑制光合作用, 使原生质膜的渗透性受到影响, 起到 Cu^{2+} 杀藻的目的^[1]. 但 CuSO_4 直接投入海水中, 容易造成局部 Cu^{2+} 浓度太高, 影响非赤潮生物的生长且对生态环境产生副作用. 因此, 人们提出不少替代方法^[2,3]. 壳聚糖(CTS)是一种无毒、无害, 且易降解的天然高分子材料, 其分子链上具有活性基团— NH_2 和— OH , 并且能够发挥电中和凝聚及粘结架桥絮凝的双重作用. 近年来, 它作为重金属离子的螯合絮凝剂逐渐应用于水处理中^[4,5]. 但是, 单一的壳聚糖对金属离子的絮凝效果有限, 改性壳聚糖作为水处理絮凝剂则引起人们极大的兴趣^[6,7]. 本文通过氯乙酸改性壳聚糖, 制得羧甲基壳聚糖(CM-CTS). 其在水中具有良好的溶解性, 在 pH 值为 7.0, 铜浓度为 $3 \sim 250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 对 Cu^{2+} 有较高的吸附率, 且絮凝体呈棉花状. 载铜 CM-CTS 在弱碱性介质中缓慢、持续释放 Cu^{2+} , 有利于杀藻, 且不会造成局部 Cu^{2+} 浓度过高. 因此, 所合成的 CM-CTS 可望应用于工业废水的除铜和海洋赤潮的治理.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

(1) 仪器. CHI 832 电化学分析仪(上海辰华仪器公司), 奥立龙 828pH 计(精艺兴业科技有限公司), 721 分光光度计(上海第三分析仪器厂), 电化学三电极系统(玻碳电极为工作电

收稿日期 2003-04-18

作者简介 刘 斌(1963-), 男, 副教授, E-mail: rsc@hqu.edu.cn

基金项目 福建省自然科学基金资助项目(D0310016); 华侨大学科研基金资助项目(01HZR14)

极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝为对电极). (2) 试剂. 壳聚糖(浙江玉环县化工厂, 脱乙酰度 90%), 二乙氨硫代甲酸钠(上海三爱思试剂有限公司), CuSO_4 储备液($0.1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$). 合成过程所用试剂为化学纯, 定量分析过程所用试剂均为分析纯.

1.2 CM-CTS 的合成

参照文献 [8], 称取 4 g 壳聚糖于三颈瓶中, 加入 40 mL 质量分数为 0.34 的 NaOH 溶液, 于磁力加热搅拌器上恒温搅拌 30 min. 再加入 40 mL 异丙醇, 继续搅拌 10 min 后, 加入 6 g 氯乙酸, 转为 65 °C 水浴中恒温回流 2 h 后, 倒入烧杯中, 冷却. 缓慢滴加乙酸, 调 pH 值至 7.0, 真空抽滤, 用体积分数为 0.7 的甲醇洗涤、抽滤, 取出产物溶于少量水中, 加入丙酮沉淀. 经抽滤, 用乙醇洗涤多次, 可合成 CM-CTS 产品.

1.3 CM-CTS 对 Cu^{2+} 的絮凝实验

在含 Cu^{2+} 的水溶液中, 边搅拌边加入一定量的 CM-CTS 水溶液. 用 HCl 或 NaOH 调节溶液 pH 值至 7.0, 溶液立即出现蓝色棉状絮凝体. 再加入适量的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液, 以增强絮凝效果. 搅拌絮凝、静置、过滤, 滤渣烘干备用. 采用分光光度法测定滤液中 Cu^{2+} 浓度.

1.4 载铜 CM-CTS 释 Cu^{2+} 的实验

取一定量载铜 CM-CTS 于烧杯中, 加入水, 用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值至 8.0, 放置, 过滤. 采用电化学方法测定滤液中 Cu^{2+} 浓度.

1.5 Cu^{2+} 的定量分析

(1) 除铜滤液中 Cu^{2+} 浓度的测定参照文 [9]. 于 50 mL 的容量瓶中, 加入一定量滤液, 再依次加入 5 mL 质量分数为 0.50 的柠檬三胺溶液, 10 mL 体积分数为 0.5 的氨水, 5 mL 质量分数分别为 0.005 和 0.002 的明胶溶液和二乙氨硫代甲酸钠溶液, 用二次水定容. 在波长 440 nm 处, 用分光光度法测定 Cu^{2+} 浓度. 根据絮凝前后 Cu^{2+} 的浓度计算除铜率(η_1). (2) 释铜滤液中 Cu^{2+} 浓度的测定. 以 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc-NaAc 为支持电解质, 利用差示脉冲阳极溶出伏安法定量分析 Cu^{2+} . 根据与载铜 CM-CTS 中铜浓度的比较, 计算释铜率(η_2).

2 结果与讨论

2.1 CM-CTS 的表征

不同方法制备的 CM-CTS, 在水溶性和对金属离子的吸附性能等方面均有差异. 本文在文 [8] 的基础上, 改进了实验条件, 并对合成的 CM-CTS 进行了红外光谱分析, 如图 1 所示. 通过比较产物与原料壳聚糖的红外光谱图, 产物在 3603 cm^{-1} 附近出现明显的羧基分子间高度缔合所产生的宽幅吸收带; 于 1414.13 cm^{-1} 处亚甲基的特征吸收峰

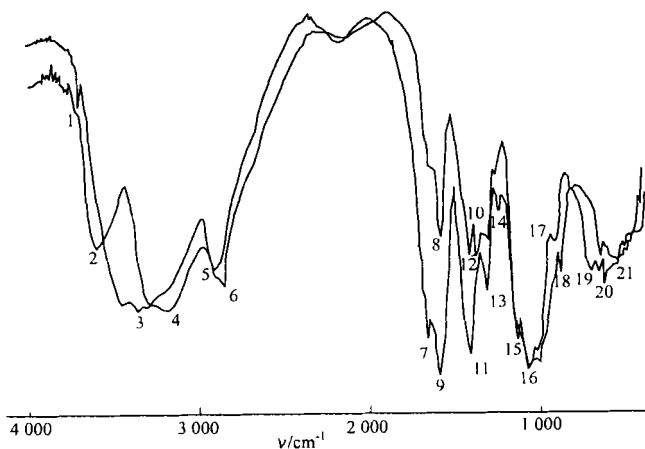


图1 CM-CTS 和 CTS 的红外光谱图

1. 369 7.58; 2. 360 3.66; 3. 336 1.60; 4. 319 1.69;
5. 237 6.45; 6. 291 8.76; 7. 165 8.52; 8. 159 3.80;
9. 159 0.58; 10. 142 1.94; 11. 141 4.13; 12. 138 3.83;
13. 132 3.61; 14. 125 6.22; 15. 115 5.26; 16. 109 1.33;
17. 920.17; 18. 896.54; 19. 657.54; 20. 609.17; 571.25

明显的羧基分子间高度缔合所产生的宽幅吸收带; 于 1414.13 cm^{-1} 处亚甲基的特征吸收峰

强度明显增强;在 1590.58 cm^{-1} 处有 $\text{C}=\text{O}$ 的特征峰存在,且强度明显增强.因此,可认为所合成的产物发生取代反应,引入了羧甲基.由于壳聚糖结构上的活性基团 $-\text{NH}_2$ 和 C_6-OH 均易发生取代反应,在异丙醇介质中通过氯乙酸对壳聚糖改性,这两种基团上均可能引入羧甲基.在壳聚糖结构上引入羧甲基后,亲水性的增强使壳聚糖分子的致密性削弱,导致在水中的溶解性明显得到改善.

2.2 CM-CTS 浓度对除铜率的影响

在含有相同浓度的 CuSO_4 溶液中,加入相同体积、不同浓度的 CM-CTS.按上述絮凝实验方法絮凝 3 h 后,观察 CM-CTS 质量分数(w)对除铜效果的影响,结果如图 2 所示.在 CM-CTS 浓度较小时,絮凝颗粒小,沉降速度慢,除铜率低,说明 CM-CTS 加入量不足.随着 CM-CTS 浓度的提高,除铜率增大,但至一定程度时,絮凝体又难以快速形成,导致除铜效果差.因此, Cu^{2+} 浓度在几十 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内,CM-CTS 的质量分数 0.01 是比较合适的.在处理高浓度的含 Cu^{2+} 水溶液时,为了保证形成良好的絮凝沉降体及足够的除铜率,可相应加大 CM-CTS 的投入量.

2.3 酸度对除铜率的影响

酸度的影响与 CM-CTS 的结构有关,CM-CTS 对 Cu^{2+} 的螯合、絮凝是 $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 共同作用的结果^[10].酸度较大时,CM-CTS 中的游离 $-\text{NH}_2$ 易被质子化成 $-\text{NH}_3^+$,同时 H^+ 与 $-\text{COO}^-$ 形成 $-\text{COOH}$,从而影响与 Cu^{2+} 的螯合能力. pH 值较高时,生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 而影响与 CM-CTS 的螯合作用.因此,从絮凝及除铜效果考虑,除铜实验中介质酸度选择 pH 值为 7.0 为宜.

2.4 Cu^{2+} 浓度对除铜率的影响

应用 CM-CTS 絮凝螯合水中 Cu^{2+} ,其对 Cu^{2+} 的吸附率与 Cu^{2+} 和 CM-CTS 的浓度有关.研究表明,在 $3 \sim 250\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内,使用不同浓度的 CM-CTS 溶液,按上述选定的条件进行絮凝沉降,其除铜率达到 99% 左右.适当过量 CM-CTS,既能改善絮凝效果,又能保证除铜率.

2.5 絮凝时间对除铜率的影响

絮凝时间(t)对除铜效果的影响如图 3 所示.由图可见,随着絮凝时间的增长,除铜率提

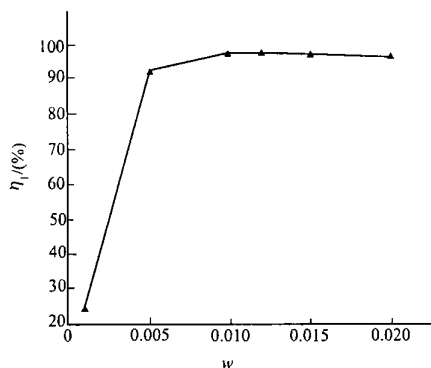


图 2 CM-CTS 浓度与除铜率的关系

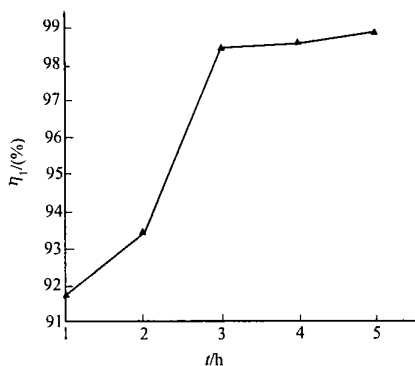


图 3 絮凝时间对除铜率的影响

高,在 3 h 后,除铜率可达 98.50%,且絮凝体稳定,搅拌不易打碎,说明所合成的 CM-CTS 对

Cu^{2+} 的整合絮凝速度是比较快的. 实际应用中, 可选择絮凝时间为 3~4 h.

2.6 温度对絮凝除铜的影响

改变温度, 观察其对 CM-CTS 除铜率的影响. 结果表明, 在 30~40 范围内, 除铜率可达 99%; 温度低于 30 时, 随温度升高, 除铜率增大. 这可能是由于 CM-CTS 对 Cu^{2+} 的絮凝吸附是一个吸热过程所致. 温度高于 40 时, 除铜率开始降低; 在 80 时, 除铜率降至 90% 左右. 这与温度升高, 载铜 CM-CTS 絮凝体会有少量溶解, 致使除铜不完全有关.

2.7 pH 值对载铜 CM-CTS 释铜效果的影响

称取同量的载铜 CM-CTS 于不同 pH 值的介质中, 按照释铜实验方法, 静置 1 d 后观察不同 pH 值对载铜 CM-CTS 释铜率的影响, 结果如图 4 所示. 当酸度较高时, 介质中 H^+ 与 COO^- 形成 COOH . 同时, CM-CTS 结构上的 NH_2 形成了 NH_3^+ , 结果均影响到 CM-CTS 对 Cu^{2+} 的整合, 显示出较大的释铜能力. 随着 pH 值的提高, 载铜 CM-CTS 释 Cu^{2+} 速度和释铜率减小, 在 pH 值为 7~10, pH 值对释铜能力的影响不大. 海水呈弱碱性, 正好处于曲线平稳阶段. 说明载铜 CM-CTS 在海水介质中能够缓慢释放 Cu^{2+} , 又不会导致局部 Cu^{2+} 浓度过高.

2.8 释放时间对释铜率的影响

按释铜实验方法, 观察载铜 CM-CTS (pH = 8) 随时间的变化对释铜率的影响, 结果如图 5

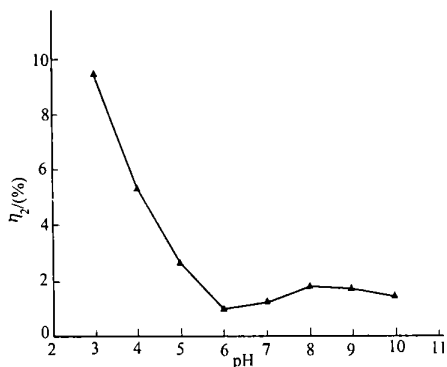


图 4 pH 值对释铜率的影响

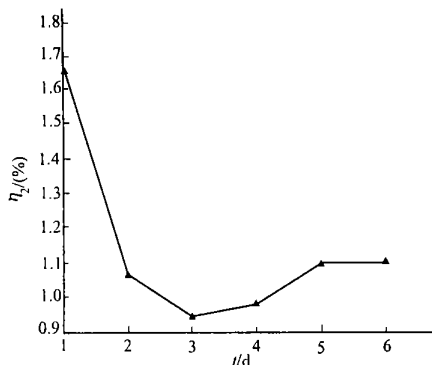


图 5 释放时间与释铜率的关系

所示. 由图可见, 载铜 CM-CTS 在水介质中, 静置 1 d, 可释出铜 1.6%. 之后的 5 d 中, 释铜率基本维持在 1.0% 左右. 这表明当载铜 CM-CTS 投放到赤潮发生海域中, 能够持续缓慢地释放出 Cu^{2+} , 保持其杀灭能力, 达到除藻效果. 在实际操作中, 赤潮生物将通过酰氨基和羟基络合释出的 Cu^{2+} , 同时海水运动及海洋中其它电解质的存在等诸多因素, 将协同作用载铜 CM-CTS 与 Cu^{2+} 的脱附平衡. 因此, 释铜率将会高于 1.0%.

2.9 介质对释铜率的影响

在相同条件下, 比较于一次水、模拟海水和天然海水中载铜 CM-CTS 的释铜效果, 结果如图 6 所示.

由图可见在海水介质中, 载铜 CM-CTS 的释铜率长

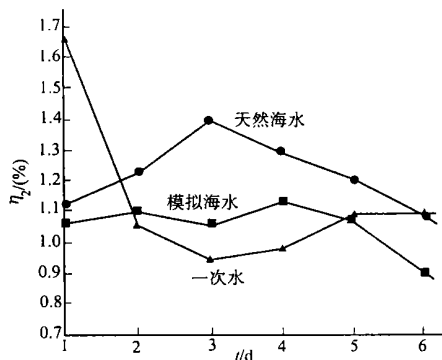


图 6 释放介质对除铜率的影响

期维持在 1.3% 左右,这说明所形成的载铜 CM-CTS 能够达到缓释 Cu^{2+} 的效果.

3 结束语

羧甲基壳聚糖比壳聚糖具有更强的螯合 Cu^{2+} 能力,亲水性强,处理水中铜离子,形成的絮凝体呈良好的棉花状,有利于提高除铜率.除铜后所形成的载铜 CM-CTS 滤渣于海水介质中,缓慢释放 Cu^{2+} ,持续时间长,且能继续保持一定的絮凝状态,这有利于对赤潮生物的去除.因此,将 CM-CTS 应用于废水中 Cu^{2+} 的吸附和赤潮杀藻,可以达到治废除藻的双重效果.

参 考 文 献

- 1 赵 玲,洪爱华,尹平河等.沸石载铜除藻剂的探讨[J].中国环境科学,2002,22(3):207~209
- 2 梁 想,尹平河,赵 玲等.生物载体除藻剂去除海洋赤潮藻[J].中国环境科学,2001,21(1):15~17
- 3 赵 玲,尹平河,李坤平.掺铜可溶玻璃微粒去除海洋原甲藻赤潮生物的研究[J].海洋环境科学,2001,20(1):7~11
- 4 陈 亮,陈东辉,李步祥.壳聚糖吸附处理废水的研究进展[J].四川环境,2001,20(3):19~23
- 5 张延安,杨 欢,赵乃仁等.用壳聚糖絮凝剂处理含镉()废水[J].东北大学学报(自然科学版),2001,22(5):547~549
- 6 杨智宽,单崇新,苏帕拉.羧甲基壳聚糖对水中 Cd^{2+} 的絮凝处理研究[J].环境科学与技术,2002,88(1):10~12
- 7 Kawamura Y, Yoshida H, Asai S, et al. Recovery of HgCl_2 using polyaminated highly porous chitosan beads—effect of salt and acid[J]. J. Chem. Eng. Jpn., 1998, 31(1):1~16
- 8 蒋挺大.壳聚糖[M].北京:环境科学出版社,1996.127~131
- 9 陈雄洪,李 亮.金属离子的定量测定[M].北京:化学工业出版社,1988.10~22
- 10 陈 伟,林友文,罗红斌等.羧甲基壳聚糖对钙离子的络合[J].福建医科大学学报,2000,34(2):163~165

Performance of Modified Chitosan in Flocculating and Chelating as well as in Releasing Copper Ions

Liu Bin Sun Xiangying Xu Jinrui

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou, China)

Abstract A study is made on the performance of carboxymethyl chitosan (CM-CTS) in chelating and flocculating and also in releasing copper ions. Under ultimate condition, CM-CTS chelates and flocculates Cu^{2+} up to an efficiency of 99%; moreover, the CM-CTS carrying Cu^{2+} can release Cu^{2+} slowly and persistently at the medium of weak base. CM-CTS can thus be applied to the removal of Cu^{2+} from wastewater; it can also be applied to the control of red tide by acting as planktonic algaecide.

Keywords carboxymethyl chitosan, flocculation and chelation, wastewater treatment, copper ions