

用于处理放射性废水的丙烯酰胺改性壳聚糖 制备工艺研究

梁 栋 刘 伟 杨仲田

(中国辐射防护研究院,中核高放废物地质处置评价技术重点实验室,太原 030006)

摘 要 为获得吸附性能强的改性壳聚糖,采用丙烯酰胺自由基引发侧链接枝方法对壳聚糖进行改性,考察了引发剂种类、引发剂和壳聚糖质量比、丙烯酰胺和壳聚糖质量比、反应温度、反应时间、搅拌速率以及析出溶剂对改性壳聚糖产物收率及吸附性能的影响,在此基础上开展了正交试验和后续的验证实验。结果表明:在氮气保护、改性剂丙烯酰胺与壳聚糖质量比为 7、引发剂硝酸铈铵与壳聚糖质量比为 0.1、反应温度 45℃、反应时间 150min、搅拌速率 400r/min 条件下、在丙酮中析出并真空干燥的改性壳聚糖对 Co^{2+} 离子的吸附容量为 16.42mg/g,较未改性前提高了约 64.53%。

关键词 壳聚糖,丙烯酰胺,接枝改性,放射性废水,吸附材料

Study on synthesis of chitosan modified by acrylamide and treatment of radioactive water

Liang Dong Liu Wei Yang Zhongtian

(China Institute for Radiation Protection,CNNC Key Laboratory on
Geological Disposal of High-level Radioactive Waste,Taiyuan 030006)

Abstract Aim to improved the adsorption capability of chitosan (Cts),the synthesis parameters of acrylamide (AM) onto Cts in aqueous media by graft modification,the effect of ratio of initiator and Cts,the ratio of AM and Cts, reaction time and temperature,agitating speed and separate medium on the yield and adsorption capability of product were studied.Then the orthogonal test and verification test were conducted.The results showed that ammonium ceric nitrate used as the initiator was ideal,acetone was used as the separate medium.The optimum synthesis parameters were when under protected reaction by N_2 , $m(\text{ammonium ceric nitrate}):m(\text{Cts})$ was 0.1, $m(\text{AM}):m(\text{Cts})$ was 7, reaction time was 150min, reaction temperature was 45℃,agitating speed was 400r/min, and the products was separated in acetone dried in vacuum.The adsorption capacity of modified chitosan for Co^{2+} was 16.42mg/g,which was improved about 64.53% than that of unmodified chitosan.

Key words chitosan,acrylamide,graft modification,radioactive water,adsorption material

在核设施运行、退役,乏燃料后处理以及核事故过程中会产生大量的放射性废水(简称废水),其中放射性活度较高的废水以及处理过程中产生的二次废水需要进一步处理。目前广泛采用的废水处理技术存在增容较大、运行成本较高、操作步骤复杂及安全性较差等缺点,由于废水中许多放射性核素呈离子状态,而离子吸附法具有操作工艺简单、吸附量高、对放射性核素选择性好等优点,因此在放射性废水处理方面极具发展前景。

鉴于以化石原料生产的离子吸附树脂面临原料逐渐枯竭的困境,且二次废物的后续处理复杂、成本

较高,人们把目光转向了价廉、生态兼容性好且可再生的天然高分子材料。切尔诺贝利核事故后,前苏联研究开发了以壳聚糖(Cts)为主要成分的生物吸附剂,Cts 具有选择性吸附能力强、减容效果好等特点,在处理中低放废水方面取得了良好的效果。

壳聚糖[β -(1-4)-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖]最早由法国人 Rouget 于 1859 年制得,是目前发现的唯一一种天然碱性多糖。1977 年日本首先将 Cts 用于废水处理,随后 Cts 及其衍生物在水处理工程中的应用日益引起重视,被认为是“绿色的水处理剂”,目前已在污水处理方面得到广泛应用^[1-3]。

从构象上看,Cts分子中C₂上的乙酸基或氨基和C₃上的羟基都是平伏键,这种特殊结构使Cts在一定的pH条件下能够与某些金属离子形成较稳定的螯合物,从而有效捕捉液体中的金属离子,因此Cts本身具有较好的离子选择吸附性能和较高的离子吸附能力^[4-9],但是Cts也存在相对分子质量小、架桥能力和溶解性能差、对碱金属和碱土金属离子的吸附效果欠佳等不足,使其在放射性废水处理方面的应用受到限制^[6,8-11]。因此,对Cts进行改性,改善其吸附性能并拓宽应用范围成为近年来研究的热点。

Cts改性方法分为物理改性和化学改性。物理改性一般是将Cts及其衍生物制成微粒结构或者与其他多孔无机物混合,通过增加吸附材料的比表面积提高其吸附性能。化学改性是指采用交联、接枝反应对Cts分子结构进行改性^[10]。

在预实验过程中通过接枝改性成功制备出丙烯酰胺(AM)改性壳聚糖(AM-g-Cts)吸附材料,改性吸附材料对溶液中Co²⁺离子的吸附性能较Cts明显提高。本研究将重点讨论AM-g-Cts制备条件对产物产率及吸附性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Cts:脱乙酰度90%,浙江金壳生物化学有限公司;高纯氮气,太原市泰能气体有限公司;AM、硝酸铈铵、过硫酸铵、过硫酸钾、亚硫酸氢钠、盐酸、丙酮、无水乙醇、甲醇、二甲亚砜、冰醋酸、乙二醇均为化学纯,国药集团化学试剂有限公司;氯化钴(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

恒温水浴锅,上海树立仪器仪表有限公司;精密电动搅拌器(JJ-1型),苏州威尔试验用品有限公司;康氏振荡器(KS-1型),常州润华电器有限公司;真空干燥箱(DZF-600A型),北京中兴伟业仪器有限公司;离心机(TL80-2型),江苏天力医疗器械有限公司;电子天平(ME204E型),梅特勒-托利多公司;紫外-可见光近红外分光光度计(Lambda750型),美国PE公司。

1.2 实验方法

1.2.1 实验步骤

首先采用静态吸附法测定未改性Cts对溶液中Co²⁺离子的吸附平衡时间,在测得吸附平衡时间的同时测定未改性Cts对Co²⁺离子吸附性能。具体步骤为:

将1mg吸附材料置入锥形瓶,加入25mL质量浓度为20mg/L的Co²⁺离子水溶液,常温下在振荡器中以200r/min速度振荡,将样品离心分离后取上清液,按照GB/T8538—2008《饮用天然矿泉水检验方法》^[12]中4.29.1钴浓度亚硝基-R分光光度法测定上清液中Co²⁺离子浓度,按照公式(1)计算吸附容量,绘制吸附容量随时间变化曲线,从而获得吸附平衡时间及未改性Cts对Co²⁺离子的吸附容量。

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W} \quad (1)$$

式中,Q为吸附材料对Co²⁺离子的吸附容量,mg/g;C₀为Co²⁺离子初始质量浓度,mg/L;C_t为吸附t时刻上清液中Co²⁺离子质量浓度,mg/L;V为Co²⁺离子溶液体积,L;W为干燥吸附材料质量,g。

1.2.2 改性Cts的制备

在四口烧瓶中加入适量干燥Cts和盐酸,加热恒温搅拌,使Cts全部溶解;同时向溶液中持续通入氮气,保证反应体系中没有空气。向溶液中加入含一定量硝酸铈铵的盐酸溶液,接着滴加一定量的AM水溶液,恒温搅拌反应一段时间后停止加热。将反应混合物稍微冷却后,缓缓倒入析出溶剂中的析出絮状物,抽滤后用丙酮淋洗至少3次,最后真空干燥得到改性Cts。

1.2.3 产物收率的测定

产物收率为制备过程消耗1g Cts所获得的AM-g-Cts质量。

1.2.4 产物吸附能力测定

采用静态吸附法测试产物的吸附能力。

1.2.5 制备工艺试验

(1)单因素试验:根据前期实验和调研结果可知,在制备改性Cts过程中,引发剂种类及其用量、改性剂用量、反应温度和反应时间、搅拌速率及析出溶剂等对产物收率及其吸附容量都有一定的影响,为考察各因素的影响程度,进行了单因素试验。

(2)在单因素试验基础上,选择影响程度较大的因素开展正交试验,对制备工艺进行进一步优化。

(3)根据正交试验结果对改性Cts制备工艺参数进行调整,然后进行验证性实验,最后根据验证实验结果确定制备改性Cts的工艺参数。

2 结果与讨论

2.1 未改性Cts对Co²⁺离子吸附容量分析

在室温、Co²⁺离子质量浓度为20mg/L条件

下,未改性 Cts 对 Co^{2+} 离子吸附容量随吸附时间的变化趋势如图 1 所示。从图可以看出:未改性 Cts 对 Co^{2+} 离子吸附容量随着吸附时间的延长先急速增大,吸附 20min 后趋于恒定,由此可知吸附平衡时间为 20min;吸附时间为 30min 时,未改性 Cts 对 Co^{2+} 离子吸附容量达到 9.98mg/g。

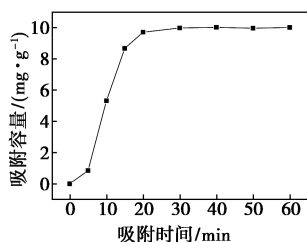


图 1 未改性 Cts 吸附容量随吸附时间的变化曲线图

2.2 改性 Cts 制备工艺单因素试验

2.2.1 引发剂种类对产物收率及吸附性能的影响

在室温、 Co^{2+} 离子质量浓度为 20mg/L 条件下,用不同引发剂制备的改性 Cts 的收率及吸附容量如表 1 所示。

表 1 不同引发剂制备的改性 Cts 的收率及吸附容量

引发剂	结果	产物收率/ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	产物对 Co^{2+} 离子的吸附容量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
硝酸铈铵	获得产物	~0.7	~16
过硫酸铵	未获得产物	—	—
过硫酸钾	未获得产物	—	—
过硫酸铵+亚硫酸氢钠	获得产物	~0.5	~13

由表 1 可以看出:过硫酸盐单独作为引发剂没有获得目标产物,这与引发剂类型息息相关,故过硫酸盐不适合作为 AM-g-Cts 的引发剂;硝酸铈铵、过硫酸铵与亚硫酸氢钠复合作为引发剂均获得了目标产物,但过硫酸铵+亚硫酸氢钠复合引发剂制备的产物收率、产物吸附能力均低于硝酸铈铵,这可能与引发剂产生的自由基数量及引发机理相关。综合考虑,硝酸铈铵作为引发剂比较理想。

2.2.2 $m(\text{硝酸铈铵}):m(\text{Cts})$ 对产物收率及吸附性能的影响

在室温、 Co^{2+} 离子质量浓度为 20mg/L、引发剂为硝酸铈铵条件下,改变 $m(\text{硝酸铈铵}):m(\text{Cts})$,考察两者配比对产物收率及吸附性能的影响(见图 2)。

从图 2 可以看出,随着 $m(\text{硝酸铈铵}):m(\text{Cts})$ 的增加产物收率逐渐增大,且在 $m(\text{硝酸铈铵}):m(\text{Cts})$

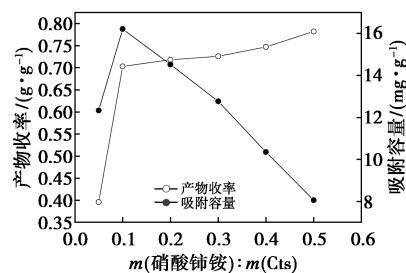


图 2 $m(\text{硝酸铈铵}):m(\text{Cts})$ 对产物收率及吸附性能的影响

$m(\text{Cts})$ 小于 0.1 时增速较大。这是由于引发剂越多产生的自由基越多,反应进行的越充分, $m(\text{硝酸铈铵}):m(\text{Cts})$ 小于 0.1 时,产生的自由基不足以保证反应的充分进行。随着 $m(\text{硝酸铈铵}):m(\text{Cts})$ 的增加,产物对 Co^{2+} 的吸附容量先增大后急速减小,在 $m(\text{硝酸铈铵}):m(\text{Cts})$ 为 0.1 时,产物对 Co^{2+} 离子的吸附容量达到最大值 16.21mg/g。这是由于随着引发剂用量的增加,产生的自由基数量增加,杂聚等副反应也随之增加,导致 Cts 功能基团减少,且会改变 Cts 基团间电子云的分布,同时还会引起空间尺寸的变化,因此导致产物吸附能力下降。综合考虑, $m(\text{硝酸铈铵}):m(\text{Cts})$ 为 0.1 比较合理。

2.2.3 $m(\text{AM}):m(\text{Cts})$ 对产物收率及吸附性能的影响

在室温、 Co^{2+} 离子质量浓度为 20mg/L、引发剂为硝酸铈铵、 $m(\text{硝酸铈铵}):m(\text{Cts})$ 为 0.1 条件下,改变 $m(\text{AM}):m(\text{Cts})$,考察两者配比对产物收率及吸附性能的影响(见图 3)。

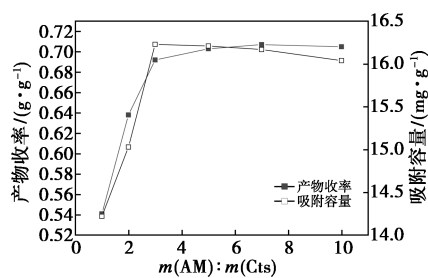


图 3 $m(\text{AM}):m(\text{Cts})$ 对产物收率及吸附性能的影响

由图 3 可知,随着 $m(\text{AM}):m(\text{Cts})$ 的增加,产物收率呈先增大后平稳的趋势。这是因为随着改性剂 AM 用量的增加,AM 和 Cts 的反应越充分,但是 AM 用量增加到一定程度后由于 Cts 中反应官能团的减少以及空间位阻等原因而导致产物收率平稳。虽然产物对 Co^{2+} 离子的吸附容量也是随着 $m(\text{AM}):m(\text{Cts})$ 的增加呈先增大后减小趋势,但是与产物收率曲线并不重合。这是因为反应进行到一

定程度时改性 Cts 的分子结构在空间分布及电子云分布等方面最适合吸附 Co^{2+} 离子,此时吸附容量最佳。综合分析, $m(\text{AM}):m(\text{Cts})$ 在 3~7 之间较合理。

2.2.4 反应温度对产物收率及吸附性能的影响

在上述反应条件不变的情况下,通过改变反应温度考察其对产物收率及吸附性能的影响(见图 4)。

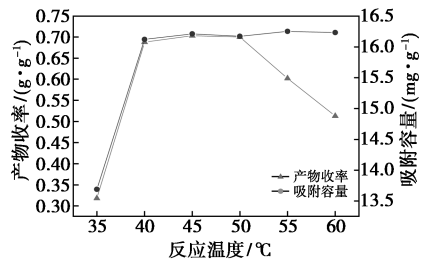


图 4 反应温度对产物收率及吸附性能的影响

由图 4 可知:产物收率随反应温度提高先急增加,达到 40℃ 后趋于平稳;反应温度高于 50℃ 后产物收率继续下降。这是因为引发剂产生自由基需要一定的温度条件,温度低于 40℃ 产生的自由基数量不足,所以产物收率较低;但是在温度较高(>50℃)时,产生的自由基又会湮灭,且温度越高湮灭速率越大,因此温度高于 50℃ 后产物收率会下降。产物的吸附容量在反应温度超过 50℃ 后没有明显变化,这是由于虽然收率下降,但是改性后 Cts 的结构变化不大,因此产物对 Co^{2+} 离子的吸附容量变化不大。由此可知,反应温度在 40~50℃ 较为适宜。

2.2.5 反应时间对产物收率及吸附性能的影响

在保持反应条件不变的情况下,改变反应时间,考察其对产物收率及吸附性能的影响(见图 5)。从图可以看出,随着反应时间的延长,产物收率和吸附能力均呈现先增大后趋于平稳的趋势,且拐点均在 120min。由于反应时间小于 120min 时反应不充分,因此反应时间应大于 120min。

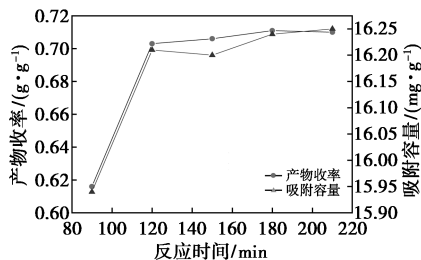


图 5 反应时间对产物收率及吸附性能的影响

2.2.6 搅拌速率对产物收率及吸附性能的影响

保持反应条件不变,改变搅拌速率,考察其对产物收率及吸附性能的影响(见图 6)。由图可以看

出,随着搅拌速率的变化,产物收率和吸附容量变化不大。这说明只要将反应物混合均匀,接枝反应就能够充分进行,所以产物收率和吸附容量变化不大,因此选择厂家推荐的搅拌速率 400r/min 即可。

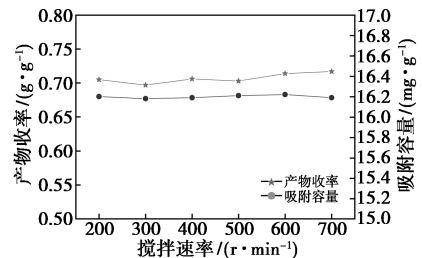


图 6 搅拌速率对产物收率及吸附性能的影响

2.2.7 析出溶剂对产物收率及吸附性能的影响

保持反应条件不变,通过更换析出溶剂考察其对产物收率及吸附性能的影响(见图 7)。

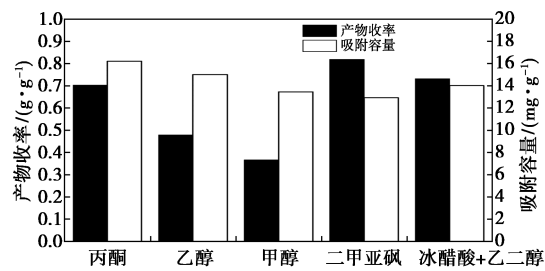


图 7 析出溶剂对产物收率及吸附性能的影响

由图 7 可以看出:丙酮作为析出溶剂时产物的吸附效果最佳,而二甲亚砜作为析出溶剂时,产物收率最高;但是考虑到二甲亚砜的价格因素,不建议采用二甲亚砜作为析出溶剂;冰醋酸+乙二醇在产物收率和吸附效果方面基本持平,但是冰醋酸是管制试剂,因此也不建议作为析出溶剂。综合考虑丙酮作为析出溶剂比较合适。

2.3 改性 Cts 制备工艺正交试验

根据单因素试验结果可知,搅拌速率对产物收率和吸附性能的影响不明显,因此选择 $m(\text{AM}):m(\text{Cts})$ 、 $m(\text{硝酸铵}):m(\text{Cts})$ 、反应时间及反应温度作为影响因素进行正交试验,试验因素与水平如表 2 所示,产物收率和吸附容量的正交试验结果见表 3 和表 4。

表 2 正交试验的因素与水平

因素	水平 1	水平 2	水平 3
$m(\text{AM}):m(\text{Cts})$	3	5	7
反应温度/℃	40	45	50
反应时间/min	120	150	180
$m(\text{硝酸铵}):m(\text{Cts})$	0.075	0.100	0.125

表 3 产物收率正交试验结果

试验号	$m(\text{AM}):m(\text{Cts})$	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应时间/min	$m(\text{硝酸铈铵}):m(\text{Cts})$	产物收率/ $(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
1	3	40	120	0.075	0.623
2	3	45	150	0.100	0.718
3	3	50	180	0.125	0.726
4	5	40	150	0.125	0.692
5	5	45	180	0.075	0.737
6	5	50	120	0.100	0.713
7	7	40	180	0.100	0.725
8	7	45	120	0.125	0.718
9	7	50	150	0.075	0.711
均值 1	0.689	0.680	0.685	0.690	
均值 2	0.714	0.724	0.707	0.719	
均值 3	0.718	0.717	0.729	0.712	
极差	0.029	0.044	0.044	0.029	

从表 3 可以看出:反应时间和反应温度对产物收率的影响大于 $m(\text{AM}):m(\text{Cts})$ 和 $m(\text{硝酸铈铵}):m(\text{Cts})$;从产物收率方面考虑,适宜的反应条件为 $m(\text{AM}):m(\text{Cts})=7$ 、 $m(\text{硝酸铈铵}):m(\text{Cts})=0.1$ 、反应温度为 45°C 、反应时间为 180min。

表 4 产物吸附容量正交试验结果

试验号	$m(\text{AM}):m(\text{Cts})$	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应时间/min	$m(\text{硝酸铈铵}):m(\text{Cts})$	吸附容量/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
1	3	40	120	0.075	16.21
2	3	45	150	0.100	16.28
3	3	50	180	0.125	16.22
4	5	40	150	0.125	16.23
5	5	45	180	0.075	16.25
6	5	50	120	0.100	16.25
7	7	40	180	0.100	16.26
8	7	45	120	0.125	16.25
9	7	50	150	0.075	16.23
均值 1	16.237	16.233	16.237	16.230	
均值 2	16.243	16.260	16.247	16.243	
均值 3	16.247	16.233	16.243	16.233	
极差	0.010	0.027	0.010	0.033	

从表 4 可以看出:影响产物吸附容量的因素依次为 $m(\text{硝酸铈铵}):m(\text{Cts}) > \text{反应温度} > m(\text{AM}):m(\text{Cts}) = \text{反应时间}$;从产物吸附能力考虑,适宜的反应条件为 $m(\text{AM}):m(\text{Cts})=7$ 、 $m(\text{硝酸铈铵}):$

$m(\text{Cts})=0.1$ 、反应温度为 45°C 、反应时间为 150min。

正交试验结果表明,从产物收率和产物吸附容量两方面给出的反应条件略有差异,因此分别在 2 组反应条件下进行验证实验。

2.4 验证实验

根据 2 组反应条件进行了改性 Cts 制备工艺验证实验,反应条件和验证结果见表 5。

表 5 改性 Cts 制备工艺验证实验条件和结果

项目	验证实验 1	验证实验 2	正交试验最佳结果
$m(\text{AM}):m(\text{Cts})$	7	7	—
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	45	45	—
反应时间/min	180	150	—
$m(\text{硝酸铈铵}):m(\text{Cts})$	0.1	0.1	—
产物收率/ $(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	0.737	0.741	0.737
吸附容量/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	16.37	16.42	16.28
未改性前吸附容量/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	9.98	9.98	—
吸附容量提高率/%	64.03	64.53	—

从表 5 看出:改性 Cts 制备工艺验证实验的产物收率和吸附容量均大于或等于正交试验最佳结果。综合考虑适宜的反应条件为: $m(\text{AM}):m(\text{Cts})=7$ 、 $m(\text{硝酸铈铵}):m(\text{Cts})=0.1$ 、反应温度为 45°C 、反应时间为 150min,此条件下改性 Cts 对 Co^{2+} 离子的吸附容量较未改性前提高了约 64.53%。

3 结论

(1)硝酸铈铵是 AM 自由基引发侧链接枝改性 Cts 理想的引发剂。

(2)丙酮作为 AM-g-Cts 产物的析出溶剂较为适宜。

(3)反应温度、反应时间、 $m(\text{硝酸铈铵}):m(\text{Cts})$ 和 $m(\text{AM}):m(\text{Cts})$ 对 AM-g-Cts 产物收率和吸附容量影响较大。

(4)通过正交试验和验证实验,确定的工艺参数如下: $m(\text{硝酸铈铵}):m(\text{Cts})=0.1$ 、 $m(\text{AM}):m(\text{Cts})=7$ 、反应温度为 45°C 、反应时间为 150min、搅拌速率 400r/min。

(5)未改性 Cts 对 Co^{2+} 离子的吸附容量为 9.98mg/g,改性后吸附容量达到 16.42mg/g,吸附容量提高了约 64.53%。

(下转第 210 页)