

改性淀粉微球对废水中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 吸附性能的研究

张 毅 高园园 张 昊 周 省 刘 叶

(天津工业大学,天津 300387)

摘 要 改性淀粉表面和内部聚集了大量的活性基团,多孔的特殊结构使其在废水处理、吸附污染物等方面具有较大的应用潜力。以玉米淀粉为原料,通过改性处理得到接枝丙烯酸甲酯的改性淀粉,以改性淀粉为原料在酶的作用下制备了改性淀粉微球。利用扫描电子显微镜对玉米淀粉、改性淀粉、改性淀粉微球进行了分析,研究了改性淀粉微球对废水中重金属的吸附性能。结果表明:改性淀粉微球在酶溶液体积为 0.06mL 时吸附作用最为明显,对重金属离子有良好的吸附作用,对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的最高去除率达到 74.53% 和 67.57%。

关键词 改性淀粉微球,重金属离子,吸附性能

Adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} in wastewater by modified starch microsphere

Zhang Yi Gao Yuanyuan Zhang Hao Zhou Sheng Liu Ye

(College of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract The surface and interior of modified starch contain a large number of active groups, and the porous structure makes it have a great potential in wastewater treatment and pollutant adsorption. Grafted methyl acrylate starch was prepared from corn starch by modified treatment. Using scanning electron microscope the maize starch, modified starch and modified starch microspheres were analyzed, and the modified starch microspheres in adsorption of heavy metals in wastewater were studied. The results showed that the modified starch microspheres in enzyme solution was most pronounced when the volume of 0.06mL adsorption, had a good adsorption to the heavy metal ions. The highest removal rate of Cu^{2+} and Ni^{2+} can reach 74.53% and 67.57%.

Key words modified starch microsphere, heavy metal ion, adsorptive property

随着经济的发展,重金属污染已成为环境问题^[1]。调查数据显示,我国江河湖库底质的污染率高达 80.1%^[2],工厂所排放的废水是重金属离子 Cu、Cr、Pb、Hg 等最主要的一个来源^[3]。重金属离子通常具有急性或慢性毒性^[4],废水中含有的重金属是稀有金属或贵金属,若不能将其回收利用会造成资源浪费和经济损失^[5]。最大限度地减少重金属污染及其对重金属离子回收利用迫在眉睫,受能源紧缺、石油等不可再生资源枯竭的制约,人们把研究的重点转向了天然高分子化合物^[6]。其中淀粉具有来源广泛、无毒无害、可生物降解的优点,在众多的研究对象中脱颖而出,受到了极大的关注^[7]。

国内外学者对淀粉微球^[8]的制备及其产物对金属离子^[9]的吸附进行了大量研究,但是对于阴离子酯化交联法应用较少。相波等^[10]以玉米淀粉为原料,制得二硫代氨基甲酸改性淀粉(DTCS),并研究了在单一重金属溶液和混合溶液中 DTCS 对金属

的去除情况。沈哲等^[11]介绍了改性淀粉絮凝剂领域的最新动态,并展望了其在水处理领域的发展趋势。张转玲等^[12]对精氨酸接枝壳聚糖的工艺进行优化,优化后的精氨酸接枝壳聚糖对质量浓度 25g/L 的 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的去除率分别达到 75.36% 和 68.42%。韩敏等^[13]在反相悬浮体系中合成改性交联淀粉微球,通过物理方式及配位吸附方式吸附金属离子。在借鉴国内外用于废水处理的交联淀粉微球^[11]研究成果基础上,本研究以玉米淀粉为原料,通过改性处理制备了一种可用于吸附重金属离子的交联淀粉多孔微球,改性淀粉微球对废水中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 具有较好的吸附性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

玉米淀粉;冰乙酸、无水硫酸铜、硫酸镍、乙二胺四、乙二胺四乙酸(EDTA),均为分析纯,天津市风

基金项目:农业部财政部国家级免产业技术体系建设专项项目(CARS-44-D-2);国家自然科学基金项目(51503147);国家级大学生创新创业训练计划项目(201610058024)

作者简介:张毅(1959-),男,教授,硕士生导师,研究方向为特种动物纤维综合利用。

船化学试剂科技有限公司;三水醋酸钠、氧化锌、溴化钾,均为分析纯,天津市光复精细化工研究所; α -淀粉酶,生化试剂,天津市光复精细化工研究所。

电子天平(FA2004型),上海舜宇恒平科学仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, TM3030型),安合盟(天津)科技发展有限公司;离心机(TG16G型),上海医疗器械科技有限公司;紫外-可见分光光度计(TV-1810型),北京普析通用仪器有限公司。

1.2 改性淀粉的制备

将 200g 玉米淀粉与一定量蒸馏水配成淀粉乳,于 85℃ 糊化 30min 后将温度降至 65℃。加入 3g 混合乳化剂(亲水亲油平衡值 14,由吐温 20 与司班 80 配制),随后于 1h 内缓慢滴加 105mL 丙烯酸甲酯和质量分数 10% 的过硫酸铵/亚硫酸氢钠溶液,于 65℃ 反应 3h,反应过程中持续通入保护气 N_2 。反应结束后,经洗涤、过滤、烘干、粉碎得到接枝丙烯酸甲酯的改性淀粉。

1.3 改性淀粉微球的制备

(1)使用 50g 手提式高速万能粉碎机将改性淀粉打碎,用标准筛筛选打碎的淀粉颗粒,按照粒径小于 0.25mm、0.25~0.5mm、0.5~0.9mm 这 3 种规格分类并装入密封袋。

(2)制备酶液:用电子天平准确称取 5g α -淀粉酶置于 250mL 烧杯中,加入 90mL 蒸馏水,然后再加入 10mL pH=6.2 的缓冲液^[14],混合均匀后置于恒温水浴锅中于 30℃ 水浴 1h,并持续电磁搅拌,水浴反应完成后用 4 层纱布过滤,得到酶液。

(3)取酶液 0.01mL、0.03mL、0.06mL、0.08mL、0.10mL、0.12mL,分别加入 2g 粒径为 0.5~0.9mm 的改性淀粉;再加入 20mL pH=6.2 的缓冲液[缓冲液由 3.7mL 浓度 0.2mol/L 的磷酸一氢钠(Na_2HPO_4)和 16.3mL 浓度 0.2mol/L 的磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)配制而成],在数控超声波清洗器中超声 30min,所得产物用蒸馏水洗涤 2 遍,用烘箱烘 24h 后装袋。

1.4 改性淀粉微球表面形貌分析

对玉米淀粉、改性淀粉、改性淀粉微球样品进行喷金处理,采用扫描电子显微镜观察样品的表面形貌。

1.5 改性淀粉微球对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附实验

将 9 份改性淀粉微球(每份 0.1g,酶液体积均为 0.06mL)分别置于 250mL 锥形瓶中,加入 50mL CuSO_4 溶液置于 25℃ 气浴摇床振荡,分别振荡 1min、5min、10min、15min、20min、25min、30min、

35min 和 40min 后取出,测试 CuSO_4 吸附量及滤液的吸光度值,根据公式(1)计算去除率。改性淀粉微球对 NiSO_4 的吸附性能测试方法同上。

$$E = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, E 为去除率,%; C_0 为吸附前金属离子的质量浓度,g/L; C_1 为吸附后金属离子的质量浓度,g/L。

2 结果与讨论

2.1 酶液体积对吸附量的影响

酶液体积与吸附量的关系见表 1,酶液体积对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 吸附量的影响图 1。结合表 1 和图 1 可以看出,酶液体积不同时制备的改性淀粉微球对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 吸附的规律是:随着酶液体积的增加,改性淀粉微球吸附量出现先增大后下降的现象,在酶液体积为 0.06mL 时,改性淀粉微球吸附量最大,对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 吸附量分别为 0.969mmol/g 和 0.855mmol/g。吸附量出现先增大后下降的原因是,酶液体积较小时,酶在改性淀粉颗粒上凿孔较容易,增加了酶的比表面积,因此吸附作用增强从而导致吸附量增加。但随着酶液体积的增加,改性淀粉微球表面的孔洞被过多的酶覆盖,将会造成多个淀粉微球粘连,导致改性淀粉微球表面空隙减少,从而影响吸附效果,因此吸附效果差,吸附量变小。

表 1 酶液体积与吸附量关系

酶液 体积/ mL	滤液 体积/ mL	EDTA 消耗量/ mL	残余离子 浓度/ (mmol·L ⁻¹)	吸附量/(mmol·g ⁻¹)	
				Cu^{2+}	Ni^{2+}
0.01	50	7.0	3.402	0.799	0.653
0.03	50	6.5	3.159	0.921	0.714
0.06	50	6.3	3.062	0.969	0.855
0.08	50	8.5	4.131	0.435	0.455
0.10	50	8.8	4.277	0.362	0.330
0.12	50	9.5	4.617	0.192	0.186

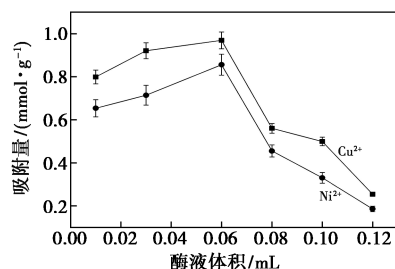


图 1 酶液体积对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 吸附量的影响

2.2 SEM 分析

图 2 为玉米淀粉、改性淀粉和改性淀粉微球的 SEM 图。由图 2(a)可以看出,玉米淀粉为不规则多边形,表面光滑,表面结构紧密,棱角光滑。图 2(b)为改性淀粉 SEM 图。由图可以看出,引入丙烯酸甲酯高聚物的改性淀粉颗粒较大,是因为之前发生了糊化反应,破坏了原淀粉的颗粒结构,使其结晶区彻底分解,再经粉碎筛分后重新形成的淀粉颗粒结构较疏松,表面出现细纹裂缝,从而有利于对吸附质的吸附,改性淀粉粒径为 $250\mu\text{m}$ 左右。图 2(c)为酶液体积 0.06mL 时所制改性淀粉微球的 SEM 图。由图可以看出,酶解后的改性淀粉表面粗糙,出现分布均匀的孔洞,孔洞的增加导致改性淀粉微球的比表面积增大,使改性淀粉微球的吸附作用更加明显。

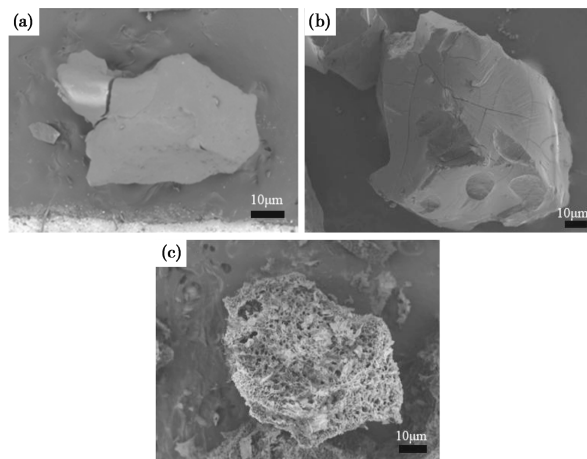


图 2 玉米淀粉(a)、改性淀粉(b)及改性淀粉微球(c)的 SEM 图

2.3 吸附时间对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 去除率的影响

吸附时间对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 去除率的影响见图 3。由图可知:吸附时间为 50min 时,改性淀粉微球对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率均达到最大值,分别为 74.53% 和 67.57% ;而改性淀粉对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率在吸附 60min 时才达到最大值,分别为

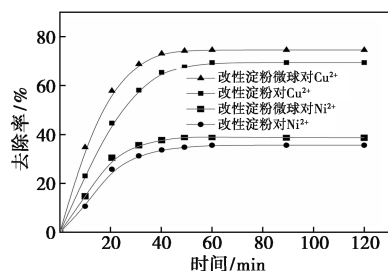


图 3 吸附时间对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 去除率的影响

38.98% 和 35.81% 。这是因为当投入的吸附剂质量相同时,改性淀粉微球的比表面积比改性淀粉的比表面积大,与金属离子接触面积大,因此提高了吸附效果。

3 结论

(1)在酶液作用下,酶解后改性淀粉吸附性能增强;酶液体积为 0.06mL 时,改性淀粉微球对重金属离子的吸附性最好。

(2)吸附时间为 50min 时,改性淀粉微球对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率最大,最大去除率分别为 74.53% 和 67.57% 。

参考文献

- [1] 甄豪波,胡勇有,程建华.壳聚糖交联沸石小球对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 及 Cd^{2+} 的吸附特性[J].环境科学学报,2011,31(7):1369-1376.
- [2] Cheng Shuiping. Heavy metal pollution in China: origin, pattern and control[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2003, 10(3): 192-198.
- [3] 牛海根.水体重金属污染现状及其治理技术[J].资源节约与环保, 2016(12): 185.
- [4] 顾士堂,陆娟,李丹.水体重金属污染研究现状及其治理技术[J].智能城市, 2016, 2(9): 264.
- [5] 黄海涛,梁延鹏,魏彩春,等.水体重金属污染现状及其治理技术[J].广西轻工业, 2009, 25(5): 99-100.
- [6] 张新娜.改性淀粉的制备及对重金属的吸附研究[D].重庆:重庆大学, 2015.
- [7] 王柔.改性淀粉吸附剂的制备及其对重金属离子的吸附性能研究[D].兰州:兰州大学, 2014.
- [8] 魏秀芝.新型阴离子淀粉微球的制备及其吸附性能研究[D].杨凌:西北农林科技大学, 2010.
- [9] 王磊,李仲谨,赵新法,等.交联淀粉微球对 Cu^{2+} 的吸附性能[J].高分子材料科学与工程, 2008, 24(8): 104-107; 111.
- [10] 相波,李倩倩,李义久,等.二硫代氨基甲酸改性淀粉对重金属吸附选择性的研究[J].水处理技术, 2006, 32(8): 38-41.
- [11] 沈哲,张亚雷,代朝猛.改性淀粉絮凝剂的应用现状和研究进展[J].水处理技术, 2012, 38(10): 1-3; 7.
- [12] 张转玲,张毅,张昊,等.精氨酸接枝壳聚糖的工艺优化及其对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附特性[J].离子交换与吸附, 2016, 32(5): 403-413.
- [13] 韩敏,苏秀霞,黄新炜,等.反向悬浮聚合法制备载药淀粉微球的研究[J].应用化工, 2009, 38(1): 11-15.
- [14] 刘叶.兔毛精氨酸改性淀粉树脂的制备及应用研究[D].天津:天津工业大学, 2018.

收稿日期:2018-03-29

修稿日期:2019-04-07