

文章编号:1673-9981(2010)04-0757-05

淀粉接枝聚乙烯胺捕集剂的合成与吸附性能*

胡晶, 尚小琴, 刘汝峰, 吕梓民, 谢国仁, 李云, 李淑妍

(广州大学化学化工学院, 广东 广州 510006)

摘要:本实验以木薯淀粉为主要原料,高锰酸钾为引发剂,用反相乳液法接枝丙烯酰胺,合成淀粉与丙烯酰胺的共聚物,共聚物经 Hofmann 降解合成淀粉接枝聚乙烯胺(St-PVAm)的共聚物.研究了合成淀粉接枝聚乙烯胺的工艺条件,得出最佳条件为:淀粉接枝丙烯酰胺 2.0 g,NaOH 的浓度为 7.05 mol/L,NaClO 的浓度为 0.146 mol/L,降解时间为 3 h,反应温度为-10℃.考察了 St-PVAm 捕集重金属离子性能,研究表明,螯合剂的用量,溶液的 pH 值,搅拌时间是影响去除效果的主要因素,温度因素的影响则不大.

关键词:降解;反相乳液聚合;重金属;螯合

中图分类号: TQ 316.343 **文献标识码:** A

随着社会的高速发展和工业化程度的不断提高,重金属废水来源和数量不断增多,通过植物和动物在食物链中的累积、富集,对生物和人类健康构成严重的威胁^[1-2].重金属是指比重大于 5 的金属,如铜、铅、铁、镍、镉、汞、铬、银等^[3],重金属废水主要来源于电镀、矿山开采、钢铁及有色金属的冶炼、印制电路板制造、化工企业、机械加工等部门^[4-5].如何有效地治理重金属污染已成为人类共同关注的问题,也是刻不容缓、迫在眉睫的课题.为此,不断研究和开发廉价、高效、无毒、环保的重金属捕集剂,并将其应用于重金属废水的处理^[6-7],日益成为该方面研究的热点.

木薯淀粉来源丰富,具有广泛的工业使用价值,且价格低廉、具有可降解性.可通过改性制得重金属捕集剂,能够螯合废水中的重金属离子,兼具产品低毒性,无二次污染等优点.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

木薯淀粉:广西明阳生化科技股份有限公司;液体石蜡(AR),高锰酸钾(AR),丙烯酰胺(AR),次氯酸钠(AR),氢氧化钠(AR):天津大茂化学试剂厂;SP80,OP-4 系列:汕头市西陇化工有限公司.

TAS-990F 型原子吸收分析仪(北京谱析通用仪器有限责任公司);DFY-5L/40 低温恒温反应浴(巩义予华器皿有限公司).

1.2 实验方法

1.2.1 淀粉接枝丙烯酰胺(St-PAm)的合成

往带有搅拌器和通氮装置的 250 ml 的三口烧瓶中加入一定量的液体石蜡、Span80 和 OP-4,搅拌一段时间后加入已在水中打好浆的淀粉乳,继续搅拌 30 min 后通入氮气,缓慢加入一定浓度的高锰酸钾溶液,水浴 45℃ 加热 15 min 后缓慢加入丙烯酰胺溶液,3 h 后反应结束,乙醇破乳,洗涤,60℃ 真空干燥得到粗产物.

1.2.2 产物的提纯

把干燥后的粗产物 St-PAm 放入索式提取器

收稿日期:2010-10-20

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(20666001);广东省自然科学基金资助项目(9151009101000036);广州市科技攻关项目(2009Z1-E531)

作者简介:胡晶(1986—),女,湖北天门人,硕士.

中,加入体积比为7:3的乙醇和水混合液,加热回流抽提20 h除去均聚物和自聚物,60℃真空干燥后得到精制产品。

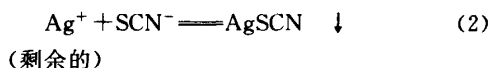
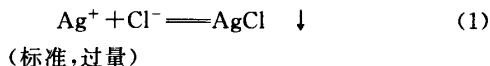
1.2.3 淀粉接枝聚乙烯胺(St-PVAm)的合成

称取上述精制的St-PAm 2.0 g,加一定量的去离子水溶胀,将一定量1 mol/L的NaClO和11 mol/L的NaOH的混合溶液冷却到-10~-15℃后加入溶胀后的St-PAm中,低温下Hofmann降解反应一段时间后移到水浴中80℃加热10 min重排。冷却后乙醇促沉,洗涤,丙酮脱水。60℃下真空干燥得到St-PVAm。

1.3 降解率的测定

准确称取一定量真空干燥至恒重的淀粉接枝聚乙烯胺的盐酸盐St-PVAm·HCl,用佛尔哈德法(Volhard)法^[8]测定氯含量后与理论氯含量对比,得到降解率。

佛尔哈德法(Volhard)法测定氯含量:往装有25 mL蒸馏水的锥形瓶中加入准确称好的1 g St-PVAm·HCl,然后加入5 mL 6 mol/L的HNO₃和稍微过量的0.1 mol/L的AgNO₃溶液,放于电炉上加热至沸腾。冷却后再滴加3 mL纯硝基苯和1 mL质量分数为8%的硫酸铁铵指示剂,充分摇荡让沉淀凝聚,然后用0.1 mol/L的KSCN标准溶液滴定至红棕色终点,并换算出中Cl⁻物质的量。降解率*d*按式(3)计算。



$$d = \frac{233 \times n(\text{Cl}^-)}{m_{\text{样品}}} \times 100\% \quad (3)$$

式(3)中: $n(\text{Cl}^-)$ —测得St-PVAm·HCl中所含的氯离子物质的量, mol; $m_{\text{样品}}$ —准确称样的质量, g

2 结果与讨论

2.1 合成淀粉接枝聚乙烯胺最佳条件的确定

本工作考察了NaOH浓度(c_{NaOH})、NaClO浓度(c_{NaClO})、降解时间(t)、降解温度(t)等因素对降解率的影响,得出合成淀粉接枝聚乙烯胺的最佳工艺条件。

2.1.1 NaOH浓度对降解率的影响

NaOH用量是影响降解率的一个重要因素。固定NaClO浓度为0.103 mol/L,降解温度-10℃,降解时间1 h,考察NaOH浓度对降解率的影响,其结果如图1所示。由图1可知,降解率先是随着NaOH的浓度的增大而增大,然后趋于平缓,随后有所降低。这是由于适量的NaOH有利于降解过程中生成的异氰酸酯-N=C=O基转化成一NH₂基,但过量的NaOH会使酰胺水解加重,还可能使生成的异氰酸酯与未降解的酰胺基或已经生成的胺基反应,致使降解率有所降低。

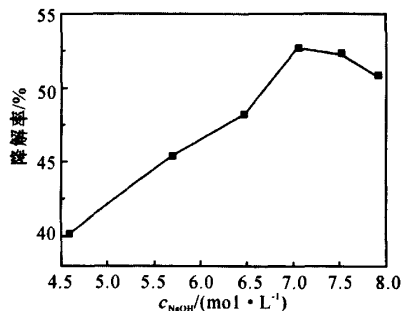


图1 NaOH的浓度对降解率的影响

2.1.2 NaClO浓度对降解率的影响

固定St-PAm 2.0 g,水50 mL,NaOH浓度7.05 mol/L,降解温度为-10℃,降解时间1 h,考察NaClO的浓度对降解率的影响。由图2可以看出,NaClO用量的增加有利与降解反应,但到达一定值后对降解率影响不大,所以NaClO最佳浓度确定为0.15 mol/L。

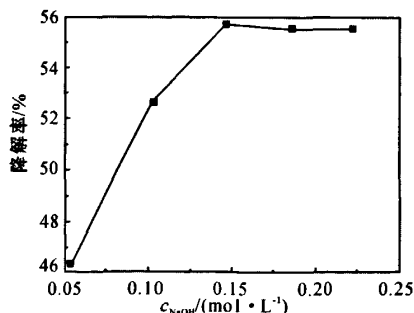


图2 NaClO浓度对降解率的影响

2.1.3 反应时间对降解率的影响

在 St-PAm 2.0 g, 水 50 mL, NaOH 浓度为 7.05 mol/L, NaClO 的浓度为 0.146 mol/L, 降解温度为 -10 °C 的条件下进行降解反应, 降解反应时间对降解率的影响见图 3. 如图 3 所示, 降解率随着反应时间的增加而增大, 但反应时间过长降解率反而有所降低. 在本实验条件下最佳降解时间为 3 h.

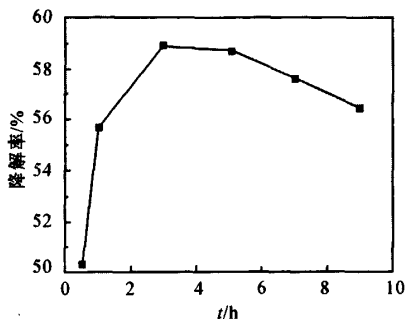


图3 反应时间对降解率的影响

2.1.4 降解温度对降解率的影响

反应温度是影响降解率的又一重要因素. 反应条件同 2.1.3 部分, 降解时间为 3 h. 降解反应温度对降解率的影响如图 4 所示. 从图 4 可看出, 降解率随着温度的降低而增高, 随后到达最大稳定值. 这说明低温有利于降解反应, 因为低温抑制了酰胺的水解和副反应的发生.

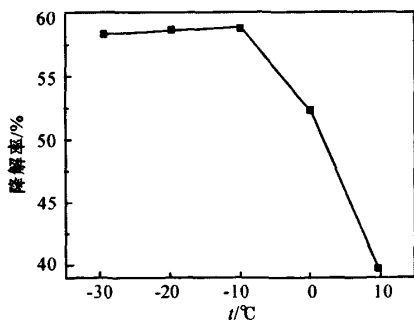


图4 降解温度对降解率的影响

2.2 淀粉接枝聚乙烯胺 (St-PVAm) 捕集重金属离子的性能

2.2.1 反应温度对重金属离子去除率的影响

固定淀粉接枝聚乙烯胺 0.06 g, 溶液 pH=4,

浓度为 30 mol/L 的单一重金属离子 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} 溶液 50 mL, 反应时间 120 min, 分别考察反应温度与重金属离子的去除率的关系, 结果见图 5. 由图 5 可以看出, 随着温度的上升, 去除率略有提高, 但增幅不大, 所以下实验都是在室温下进行的.

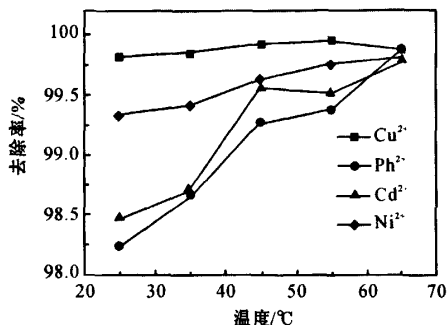


图5 反应温度对重金属离子去除率的影响

2.2.2 淀粉接枝聚乙烯胺的用量对重金属离子去除率的影响

在室温下固定溶液 pH=4, 浓度为 30 mg · L⁻¹ 的单一重金属离子 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} 溶液 50 mL, 反应时间 120 min, 考察淀粉接枝聚乙烯胺用量与重金属离子去除率的关系, 其结果见图 6. 由图 6 可知, 去除率都随着螯合淀粉用量的增大而增大, 达到一定量后趋向平衡. Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率在螯合淀粉用量高于 0.04 g 时趋于稳定, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除率在螯合淀粉用量高于 0.06 g 时趋于稳定. 这可能与金属离子的价态和外层电子的结构有关.

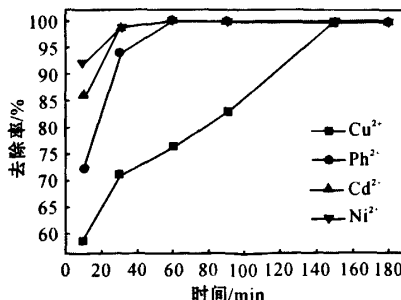


图6 淀粉接枝聚乙烯胺的投加量对重金属离子去除率的影响

2.2.3 搅拌时间对重金属离子去除率的影响

固定淀粉接枝聚乙烯胺的用量 0.06 g, 溶液 pH=4, 浓度为 30 mol/L 的单一重金属离子 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 溶液 50 ml, 在室温下考察反应时间与去除率的关系, 结果见图 7. 从图 7 可以看出, 随着搅拌时间的加长去除率都有所增大, Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 在 30 min 时大部分被去除, Pb^{2+} 在 60 min 时基本达平衡, Cu^{2+} 则在 150 min 左右达平衡.

2.3.4 pH 对重金属离子去除率的影响

在室温下, 固定淀粉接枝聚乙烯胺的用量 0.06

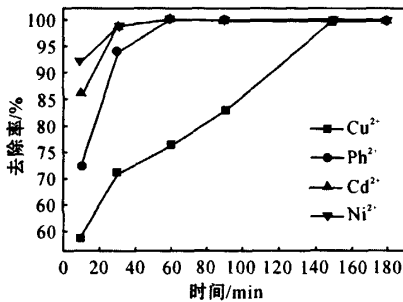


图 7 搅拌时间对重金属离子去除率的影响

g, 浓度为 30 mol/L 的单一重金属离子 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 溶液 50 ml, 反应时间 120 min, 考察溶液 pH (pH 为 2~6) 与重金属离子去除率的关系. 其结果如图 8 所示, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的去除率都随着 pH 值的增大而提高, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 均在 pH=4 时达到最佳值, 这可能是由于螯合淀粉中的一 NH_2 在酸性溶液中与 H^+ 络合能力加强, 而螯合淀粉中的一 NH_2 又是与重金属离子起螯合作用的主要基团, 从而使其与重金属离子的螯合作用减弱.

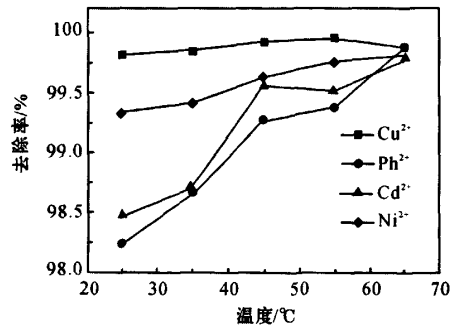


图 8 pH 对重金属离子去除率的影响

3 结论

(1) 合成 St-PVAm 的最佳工艺条件是: 淀粉接枝丙烯酰胺 (St-PAM) 2.0 g, NaOH 的浓度为 7.05 mol/L, NaClO 的浓度为 0.146 mol/L, 降解时间为 3 h, 反应温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

(2) 淀粉接枝聚乙烯胺对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 等重金属离子具有良好的螯合性能; 螯合剂的用量, 溶液的 pH 值, 搅拌时间是影响去除效果的主要因素, 温度因素的影响则不大. 最佳条件为: 50 mL 30 mol/L 的单一重金属离子 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 溶液, 反应时间为 120 min, pH=4, 常温下的螯合剂用量约为 60 mg.

参考文献:

- [1] 梅光泉. 重金属废水的危害及治理[J]. 微量元素与健康研究, 2004, 21(4): 54-56.
- [2] 薛美香. 土壤重金属污染现状与修复技术[J]. 广东化工, 2007, 34(172): 73-75.
- [3] 国家环境保护局. 环境背景值和环境容量研究[M]. 北京: 中国科学出版社, 1993: 5-6.
- [4] 刘有才, 钟宏, 刘洪萍. 重金属废水处理技术研究现状与发展趋势[J]. 广东化工, 2005(4): 36-39.
- [5] 郑慧. 重金属废水的处理技术现状和发展趋势[J]. 广东化工, 2009, 36(198): 134-135.
- [6] 刘汝锋, 尚小琴, 罗楠, 等. 淀粉黄原酸酯的合成及捕集重金属离子性能研究[J]. 粮食与饲料工业, 2009, (6): 22-27.
- [7] 杨素改, 尚小琴. 螯合淀粉基淀粉-N-羟甲基丙烯酰胺的合成与表征[J]. 粮油加工, 2009, (9): 119-122.
- [8] 蔡增刚. 分析技术与操作(II): 化学分析及基本操作[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

Synthesis of starch-g-polyvinylamine and its absorption property

HU Jing, SHANG Xiao-qin, LIU Ru-feng, LV Zi-min, XIE Guo-ren, LI Yun, LI Shu-yan

(School of Chemistry and Chemical Engineering of Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Starch graft polyacrylamide (St-g-PAM) was synthesized with inverse emulsion polymerization, based on cassava starch as main raw material, potassium permanganate as initiator. Starch-g-Polyvinylamine was then synthesized by the copolymers with Hofmann degradation. Starch-g-Polyvinylamine is a kind of chelating agents with metal chelating properties. The optimum conditions of starch-g-polyvinylamine (St-PVAm) were: the reaction time and temperature were 3h, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively. the concentration of NaOH and NaClO were $7.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.146\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The product was used to remove the heavy metal ions with optimal reaction conditions. The results showed that under certain conditions, the removal rate of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} were up to 99.9% and 100% by St-PVAm; the influence of the chelating agents content, pH, reaction time is predominant, and reaction temperature to the removal rate of heavy metal ions is weak.

Key words: degradation; inverse emulsion polymerization; heavy metal; chelate