

文章编号 1000-5013(2002)01-091-05

壳聚糖微球树脂的制备及应用

黄惠莉 林文奎

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

摘要 以甲壳素为原料, 采用正交试验法确定制备高脱乙酰度和高交联度的壳聚糖树脂的工艺条件. 当温度、碱浓度和反应时间分别为 70 °C, $12.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 4 h 时, 可得脱乙酰度 94%、粘度 $800 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 的壳聚糖. 在交联剂浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、壳聚糖用量为 2 g 和交联时间为 2 h 的条件下, 可获交联度为 93% 的微球树脂. 研究壳聚糖树脂对染料废水及印染废水的吸附脱色条件, 其对单一染料废水的吸附率可达 85% 以上. 高交联度树脂的吸附率优于低交联度树脂的吸附率, 交联后的壳聚糖微球树脂, 具有适用于较广 pH 范围的优点.

关键词 壳聚糖, 微球树脂, 废水处理, 脱乙酰度, 交联度

中图分类号 O 636.1 TQ 321.079 X 703.5

文献标识码 A

壳聚糖是自然界存在的唯一碱性多糖, 它的胺基极易形成四级胺正离子, 有弱碱性阴离子交换作用. 由于游离氨基的存在, 壳聚糖类在酸性溶液中具有阳离子型聚电介质的性质, 可作为凝聚剂. 但在酸性溶液中会溶解, 稳定性差, 难以形成颗粒结构, 影响传质过程的平衡速度, 在固定床层中作为树脂应用受到限制. 因此, 将壳聚糖制成如微球、多孔小球等构形的树脂产品, 对提高壳聚糖的应用价值是十分有意义的. 在水处理中, 由于壳聚糖树脂特定的化学结构, 对水中的许多有害物质有很高的亲和性. 在含有毒金属物质的工业废水、金属矿山废水的处理, 以及印染废水、造纸废水的脱色^[1~3]中, 壳聚糖树脂是颇受环保领域推崇使用的高效水处理剂. 本文研究了不同脱乙酰度及不同交联度壳聚糖对染料废水及印染废水的处理效果, 并得出适宜的工艺条件.

1 实验方法与测定

1.1 实验材料

甲壳素(自制), 染料(包括活性艳红、直接枣红和汽巴克染绿), 印染废水(由晋江凤竹漂染厂提供).

1.2 实验方法

(1) 壳聚糖及其交联树脂的制备. 根据文献[4, 5], 运用正交试验法对自制的甲壳素进行脱乙酰试验, 以制备壳聚糖. 另外, 采用正交试验法对壳聚糖进行交联试验^[6~8], 得到交联壳

聚糖树脂。(2) 废水的脱色处理。取一定量的壳聚糖微球树脂,按浴比为 3 50 分别加入到一定浓度的染料废水和印染废水中,经一定时间的吸附作用,取其上清液并测定其 OD 值。依染料废水标准曲线查出其对应浓度,并计算出吸附率 η $\eta = [(\text{吸附前染料浓度} - \text{吸附后染料浓度}) / \text{吸附前染料浓度}] \times 100\%$ 。

1.3 测定方法

(1) 壳聚糖的鉴定。采用尼高力 Nexus 470 型 FTIR 红外光谱仪,测定壳聚糖的红外光谱图。(2) 脱乙酰度的测定。依据文献 [8],采用酸碱滴定法测定游离氨基含量,以求得壳聚糖的脱乙酰度 DD $(DD = [C_1V_1 - C_2V_2] \times 0.016 / G(100 - W) \times 0.0994] \times 100\%)$ 。式中 C_1, V_1 , 分别为标准酸的浓度 $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 和消耗标准酸体积 (mL) ; C_2, V_2 分别为氢氧化钠标准溶液浓度 $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 和消耗标准碱的体积 (mL) ; W 为试样中水分的质量分数。其中系数 0.016 为与 1.0 mL 的 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液相当的氨基含量 (g) , 0.0994 为甲壳胺中的理论氨基含量。(3) 壳聚糖粘度 (μ) 的测定。依据文献 [8] 的方法,采用 NDJ-1 型旋转式粘度计测定壳聚糖粘度。(4) 壳聚糖交联度 (ζ) 的测定。依据文献 [6, 7],称取一定量 (W_1) 交联后的壳聚糖树脂,在 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸溶液中浸泡 24 h。取出后,在干燥箱中烘干称重 (W_2) ,计算其交联度 $\zeta = (W_2 / W_1) \times 100\%$ 。(5) 吸附率 (η) 的测定。依据文献 [6, 7],测定其吸附率 η 。

2 实验结果与讨论

2.1 不同脱乙酰度和粘度壳聚糖的制备 [9~11]

影响壳聚糖脱乙酰度 (DD) 及粘度 (μ) 大小的主要因素,有碱液浓度 (C_{NaOH}) 、反应温度 (t) 和反应时间 (τ) 。选用以下操作条件进行正交试验,结果如表 1 所示。

表 1 甲壳素制备壳聚糖正交试验条件

实验号	$t / (^\circ\text{C})$	$C_{\text{NaOH}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	τ / h	DD / (%)	$\mu / \text{mPa} \cdot \text{s}$
1	60	11.25	4	81.75	790.5
2	60	11.75	6	74.65	822.7
3	60	12.50	8	83.50	737.7
4	70	11.25	6	86.25	552.5
5	70	11.75	8	91.40	614.0
6	70	12.50	4	94.10	482.0
7	80	11.25	8	82.80	748.2
8	80	11.75	4	82.00	509.7
9	80	12.50	6	75.65	721.2
K_1	239.90	250.80	257.85		
K_2	271.75	248.05	236.55		
K_3	240.50	253.25	257.70		
R	10.61	1.74	7.44		

从表可看出,对壳聚糖脱乙酰度大小的影响,其顺序为温度> 反应时间> 碱液浓度。脱乙酰度和粘度是表征壳聚糖性能的主要指标。随壳聚糖脱乙酰度的增加,壳聚糖粘度也相应地下降。因此应依产品要求来控制工艺条件,可得到所求的壳聚糖指标。

试验得出最佳试验条件,即温度为 70°C , 时间为 4 h, 碱液浓度为 $12.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。所制

得壳聚糖的脱乙酰度为 94%, 粘度为 $800 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. 测定在此条件下制备的产品的红外光谱, 如图 1 所示. 在红外光谱 1640 cm^{-1} 处, 碳基吸收峰减弱, 而在 1558 cm^{-1} 处氨基吸收峰增强. 这与文献所述商品壳聚糖的谱图相符.

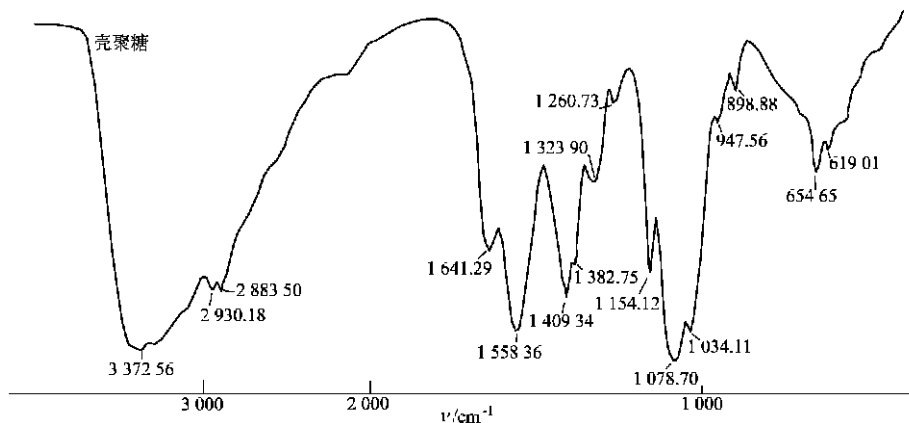


图 1 壳聚糖的红外光谱图

2.2 壳聚糖微球树脂的制备

称取一定量壳聚糖, 粉碎后溶于 100 mL 的 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸溶液中. 经真空脱泡后, 采用针筒将壳聚糖溶液压入 $0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液中, 形成粒径约 $2 \sim 3 \text{ mm}$ 的球状颗粒. 将颗粒洗至中性, 再加入一定浓度的交联剂进行交联, 即可制得壳聚糖微球树脂. 采用正交试验方法, 选用戊二醛作为交联剂, 制得不同交联度(ζ)的壳聚糖微球树脂, 如表 2 所示. 表中, W 为壳聚糖用量, $C_{\text{戊二醛}}$ 为交联剂浓度, τ 为交联时间.

表 2 制备壳聚糖树脂正交试验条件

实验号	W/g	$C_{\text{戊二醛}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	τ/h	$\zeta(\%)$
1	4	10	2	89.67
2	4	15	3	88.00
3	4	25	4	88.67
4	3	10	3	92.00
5	3	15	4	92.00
6	3	25	2	91.00
7	2	10	4	93.33
8	2	15	2	93.33
9	2	25	3	92.33
K_1	266.34	275.00	274.00	
K_2	275.00	273.33	272.33	
K_3	278.99	272.00	274.00	
R	4.21	1.00	0.055	

从表结果可知, 对壳聚糖交联度大小的影响顺序为壳聚糖用量 > 戊二醛浓度 > 交联时间. 制备高交联度壳聚糖树脂的最适宜条件, 即壳聚糖用量为 2 g , 戊二醛浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 交联时间为 2 h . 所得的壳聚糖交联度为 93%.

2.3 壳聚糖树脂对染料废水的处理

将上述 93% 交联度的壳聚糖树脂分别用于 3 种单一染料废水中, 试验结果如图 2 所示. 从图可以看出, 树脂对活性艳红的吸附效果最好. 经过 28 h 的吸附, 其吸附率可达 86.3%, 随着时间的延长, 吸附率略有增加. 对于 3 种染料废水, 最适宜的吸附时间为 28 h.

2.4 不同交联度壳聚糖树脂对印染废水的处理

将正交试验得到的 3 种交联度的壳聚糖树脂, 分别应用于印染废水的处理中, 试验结果如图 3 所示. 从图可知, 经过 5 h 的吸附, 交联度较高的树脂的吸附率较好.

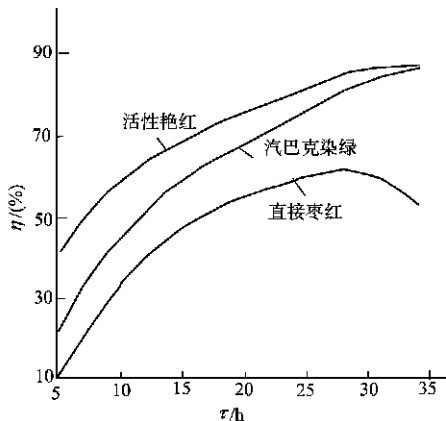


图 2 微球树脂对 3 种染料废水的吸附效果

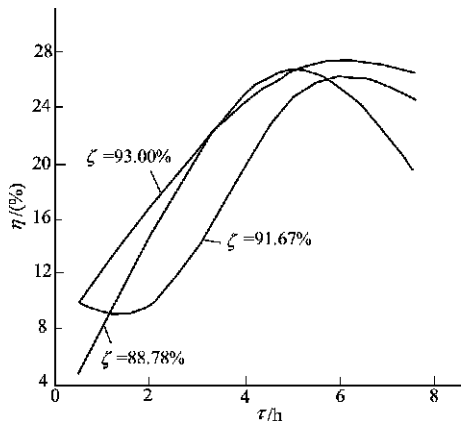
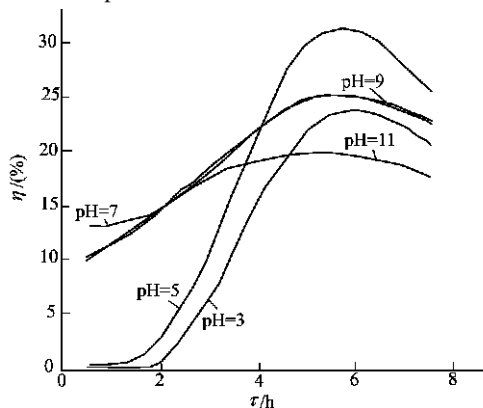


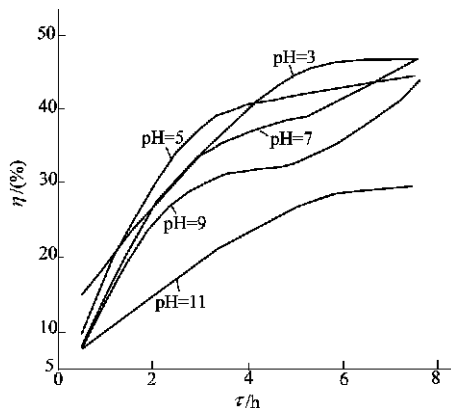
图 3 不同交联度微球树脂对印染废水的吸附效果

2.5 不同 pH 值对壳聚糖树脂处理印染废水的影响

调节不同 pH 值, 分别用未交联的壳聚糖与交联的壳聚糖进行废水处理, 试验结果如图 4



(a) 未交联



(b) 已交联

图 4 壳聚糖微球树脂对印染废水的吸附效果

所示. 从图中可知, 在 pH 值为中性和偏酸的范围, 对印染废水的吸附效果较好. 交联后的壳聚糖, 改善了壳聚糖的耐腐蚀性, 提高了颗粒的机械强度. 在相同 pH 值条件下, 交联后的壳聚糖树脂比未交联壳聚糖树脂的吸附率高, 吸附率达 47%. 交联壳聚糖树脂的 pH 适用范围广, 在 pH 为 3~9 范围内吸附率均可达 45% 以上. 由于印染废水的成分复杂, 故其吸附率在同等条件下, 低于单一染料废水的处理效果. 这有待今后进一步研究.

3 结束语

(1) 实验获得高脱乙酰度的适宜条件, 即温度为 70°C , 碱液浓度为 $12.50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间为 4 h , 则脱乙酰度可达 94% 。(2) 交联壳聚糖树脂的适宜条件, 即壳聚糖用量为 2 g , 交联剂浓度为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 交联时间为 2 h , 则可得交联度为 93% 的壳聚糖树脂。(3) 交联后壳聚糖树脂的适用 pH 范围广。(4) 如何提高对印染废水处理的吸附率, 有待今后进一步研究。

参 考 文 献

- 1 吴 萼, 弭素萍, 栾兆坤等. 氨基葡聚糖的应用研究[J]. 环境化学, 1985, 4(2): 14~18
- 2 易 琼, 叶菊招. 壳聚糖吸附剂的制备及其性能[J]. 离子交换与吸附, 1996, 12(1): 19~26
- 3 黄惠莉, 林文奎, 陈少欣. 固定化混合脱色菌处理印染废水[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2000, 21(2): 190~194
- 4 占 军, 黄锡文. 甲壳素脱乙酰反应条件的试验研究[J]. 内蒙古工业大学学报, 1999, 18(2): 109~113
- 5 骆 鑫, 陈世光. 壳聚糖制备的工艺改进[J]. 华西药学杂志, 1999, 14(1): 41~42
- 6 贺小进. 球形壳聚糖树脂制备方法及其吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2000, 16(1): 47~53
- 7 李田土, 杨 晨. 珠状 N-亚甲基壳聚糖凝胶的制备及其性质研究[J]. 离子交换与吸附, 1991, 7(3): 173~178
- 8 郑连英, 姚 恕, 刘茉娥. 壳聚糖的质量分析和标准[J]. 精细化工, 1993, 10: 16~18
- 9 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 91~116
- 10 张所信. 壳聚糖制备研究[J]. 精细化工, 1990, 7(3): 7~10
- 11 陈世清. 甲壳素制备工艺及其对壳聚糖质量的影响[J]. 化学世界, 1993, 10: 489~491

Preparation and Application of Chitosan Microsphere-Resin

Huang Huili Lin Wenluan

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

Abstract For preparing chitosan resin of high deacetylation degree and high cross-linking degree, chitin is taken as raw material and orthogonal test is adopted to determine technological condition. Under a temperature of 70°C and an alkali concentration of $12.50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and a reaction time of 4 h , chitosan of a deacetylation degree of 94% and a viscosity of $800\text{ mPa}\cdot\text{s}$ can be obtained. Under the conditions, including a cross-linking agent concentration of $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and a chitosan amount of 2 g , and cross-linking time of 2 h , microsphere-resin with a cross-linking degree of 93% can be obtained. As shown by an experimental study on the condition for chitosan resin to adsorb and to decolorize wastewater with dye and effluent from textile printing, to adsorb and to decolorize dye in wastewater, the resin shows an adsorption rate over 85% ; the resin with a high cross-linking degree shows a better adsorption rate than the resin with a low cross-linking degree. The cross-linked chitosan microsphere-resin is applicable to a fairly wide pH range, which may be regarded as its merit.

Keywords chitosan, microsphere resin, wastewater treatment, deacetylation, cross-linking degree