

文章编号:1672-058X(2011)06-0635-04

天然高分子絮凝剂研究进展*

曹霞霞,熊建功,陈盛明,邵承斌

(重庆工商大学 环境与生物工程学院,重庆 400067)

摘要:介绍了天然高分子改性絮凝剂——淀粉类、木质素类、甲壳素类、植物胶类以及纤维素类絮凝剂的研究及应用现状,包括絮凝剂合成的原料、方法,各种类型絮凝剂的特点、应用范围及存在的不足;对天然高分子絮凝剂的发展趋势进行了展望。

关键词:絮凝剂;天然高分子;淀粉;木质素;甲壳素;植物胶;纤维素

中图分类号:0621.4

文献标志码:A

天然高分子水处理絮凝剂是指从自然物质中提取并经化学改性处理的絮凝剂。由于天然高分子改性絮凝剂具有活性基团多、机构多样、来源丰富、价格便宜、无毒、可再生等特点,使得此类絮凝剂具有良好的应用前景^[1]。

天然有机高分子絮凝剂主要是一些碳水化合物(淀粉、纤维、单宁等)和甲壳素类的物质。

1 淀粉类絮凝剂

淀粉是由许多葡萄糖分子脱水聚合而成的高分子碳水化合物,具有许多直链结构和支链结构及羟基,有较强的凝沉性能。淀粉经过化学改性,如醚化、酯化、黄原酸化、接枝共聚等,可对悬浮体系中颗粒物有更强的捕捉与促沉作用。淀粉是人类可以采用的最丰富的有机资源,也是开发最早、最多的一类天然高分子絮凝剂。

1.1 接枝共聚物

近年来,对以淀粉为原料,接枝共聚制成的新型絮凝剂应用于水处理中的研究取得了长足进展。路婷婷^[2]以丙烯酰胺和天然淀粉为原料,进行接枝共聚及阳离子化,合成阳离子型天然高分子改性絮凝剂。对城市污水的浊度去除率最高达 90%,COD 去除率高于 80%。宋辉等^[3]以玉米淀粉为基材,与丙烯腈进行接枝共聚,经水解制得弱阴离子型絮凝剂,并进一步羟甲基化和磺化,合成了强阴离子型天然高分子改性絮凝剂,对印染废水和造纸污水的处理效果良好,应用于工业废水处理,前景较好。马希晨,刘宪军,聂新卫^[4]采用丙烯酰胺和甲基丙烯酸为接枝单体,以环己烷为反应介质,过硫酸钾为引发剂,经反相悬浮聚合,制备了两性淀粉接枝共聚物,具有接枝物固含量高、分子量高、溶解速度快、易于分离储存,生产成本低等优点。邵玉蕾等^[5]利用反相乳液聚合合法合成淀粉型非离子型絮凝剂,产品分散效果好,固含量较高,而且反应过程散热快,利于工业生产。N. C. Karmakar^[6]等对淀粉接枝丙烯酰胺共聚物和支链淀粉接枝丙烯酰胺共聚物的絮凝性能进行了评价,处理不结焦煤悬浮液时淀粉接枝丙烯酰胺共聚物絮凝效果优于支链淀粉丙烯酰胺共聚物。

接枝共聚物的分子量和分子的伸展度都比接枝前的聚合物增大了,因此其絮凝性能得到明显提高。淀粉接枝共聚物絮凝剂具有絮凝功能强,分子链稳定,适用范围广,阳离子化反应容易,价廉的优点。

收稿日期:2010-11-21;修回日期:2011-01-05.

* 基金项目:重庆市科技攻关项目(CSTC,2009AC1065).

作者简介:曹霞霞(1987-),女,山西孝义人,硕士研究生,从事固体废弃物资源化与水处理研究.

1.2 淀粉醚类

天然高分子与不同的醚化剂反应,生成不同的醚化物,然后通过不同的合成方法可以制备各种高分子阳离子絮凝剂。

淀粉与氯乙酸钠在碱性条件下发生醚化反应可得到在常温下可溶于水羧甲基淀粉絮凝剂。赵岳轩等^[7]以淀粉、氢氧化钠、氯乙酸为原料,使用密炼机合成了水处理用羧甲基淀粉阴离子絮凝剂。

2 木质素类絮凝剂

木质素是存在于植物纤维素中的一种芳香族高分子化合物,是造纸浆过程中的一个主要成分。由于含有大量木质素造纸废液的大量排放,不仅严重污染了环境,而且造成了物质资源的极大浪费。木质素的开发利用可减少黑液排放,保护环境,可带来经济效益。人们通过交联反应、缩合反应等方法改变木质素的空间构型、增大分子量、引进具有絮凝性能的官能团,从而改善木质素的絮凝性能。

杨爱丽^[8]等采用水溶性阳离子功能性单体二甲基二烯丙基氯化铵与木质素进行接枝共聚,制备了新型木质素季铵盐絮凝剂,对燃料废水的脱色率可达92%以上。刘千钧^[9]研究了草类木质素磺酸镁和马尾松木质素磺酸钙与丙烯酰胺的接枝共聚反应,并通过对木质素磺酸钙丙烯酰胺共聚物的曼尼希反应制备两性木质素絮凝剂LSDC。将LSDC应用于模拟染料废水脱色率可达80%以上,絮凝脱色时间只需 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ s,但对废纸脱墨废水和酒厂废水COD的去除率低于60%。

彭福勇等^[10]以木质素、甲醛和双氰胺为主要原料合成了新型絮凝剂,该絮凝剂有较高的脱色和脱COD_{Cr}的能力,是一种性能优良的脱色絮凝剂,具有良好的市场前景。杨林等^[11]利用制浆造纸工业中的副产物碱木素为原料,通过化学改性,制备出含二硫代氨基甲酸盐基团的改性木质素除油絮凝剂(MLOF)。利用MLOF处理含油废水时,废水中的油、COD_{Cr}、固体悬浮物(SS)和色度的去除率可达到88.2%,71.5%,90.5%和93.7%。

木质素类絮凝剂的絮凝过程大致先是通过静电吸引或氢键作用吸附水中的胶粒然后片状絮体将胶粒和悬浮物网捕、卷扫,产生沉降^[12]。

3 甲壳素类絮凝剂

甲壳素是一种天然有机高分子多糖,广泛分布于自然界甲壳纲动物虾、蟹的甲壳,昆虫的甲壳,真菌的细胞壁和植物的细胞壁中。由于其良好的生物相容性、成膜性和一定的再生能力被称为新的绿色高科技材料,引起环保界的极大关注。甲壳质、壳聚糖分子中^[13]含有羟基、氨基,这些基团与离子起螯合作用,可制备良好的阳离子絮凝剂。壳聚糖常用的化学改性有酰化、醚化、羧甲基化、接枝交联、氧化-还原及络合等。

自20世纪60年代以来,以甲壳素为原料的絮凝剂的研究在许多国家已取得很大进展,我国近年来对其开发和应用也有大量研究。吴中华等^[14]将壳聚糖用于造纸污水的处理,发现用硅酸钠对天然壳聚糖进行改性,并将改性后的壳聚糖用于造纸污水的处理,结果取得了较好的处理效果。它与传统的造纸污水絮凝剂PAC-PAM相比,COD_{Cr}去除率提高了14.5%,SS去除率提高了9.1%,药剂成本下降了18.9%。樊丽华^[15]通过氯乙酸法对壳聚糖进行改性处理,制备了羧甲基壳聚糖,该絮凝剂在海水中有很好的絮凝效果,浊度去除率可达到95%,COD去除率为55%左右。张文轩^[16]等合成壳聚糖接枝聚丙烯酰胺共聚物,对高岭土悬浊液有良好的絮凝效果。

程建华^[17]以壳聚糖、丙烯酰胺和丙烯酸乙酯季铵盐为原料,合成了壳聚糖接枝三元共聚高分子絮凝剂。将其应用于垃圾渗滤液的处理,COD_{Cr}去除率达到58.7%,色度去除率达到98.1%。杜丽英^[18]研究了壳聚糖与丙烯酰胺、壳聚糖与丙烯酸、壳聚糖与丙烯酰胺和二甲基二烯丙基氯化铵的接枝共聚,3种壳聚糖接枝共聚物的絮凝性能均优于壳聚糖。其中,阳离子型壳聚糖接枝共聚物絮凝率可达到94.0%。Saltnes, Torgeir^[19]等人将高聚壳聚糖用于处理高有机物质低浊度的湖水,效果优于聚铝和聚铁。Rosana Rojas-Reyna^[20]制得了改性壳聚糖絮凝剂,与常用商业聚合电解质相比,它的水溶性与酸碱度值无关,是由于它的

正电荷,因而提高了它作为絮凝剂的效用。

甲壳素类絮凝剂可用于处理电镀废水、食品工业废水、印染废水、城市污水等。近年来,甲壳素与壳聚糖作为绿色絮凝剂的开发已取得巨大的发展,已有相当的部分进入使用阶段或实现商品化。

4 植物胶类絮凝剂

植物胶来源于植物的不同部位,其中应用较多的是植物的根部和籽粒,它的主要成分是半乳甘露聚糖,在经过适当加工处理后可用来制备絮凝剂,有很好的絮凝效果。天然植物胶化合物通过酯化、醚化、氧化、交联、接枝共聚等化学改性,对悬浮体系中颗粒物有更加强的捕捉和促沉作用。

薛学佳等^[21]用植物胶和二甲胺、甲醛进行曼尼希反应,制得了一种阳离子絮凝剂,处理活性污泥水,清液透光率可达到100%,COD值可降到150 mg/L。吕锦玲^[22]以农作物芋头、山药为原材料提取植物胶,以植物胶为母体,采用 $H_2O_2 - FeSO_4$,用三乙胺与环氧氯丙烷共聚产物为阳离子单体进行改性,制得天然高分子植物胶絮凝剂,处理高岭土悬浊液和生活污水具有最佳用量范围较广,pH值适用范围宽的优点。MISHRA^[23]等用胡芦巴胶处理制革厂废水最大悬浮固体(SS)的去除率为85%。

5 纤维素类絮凝剂

纤维素是由D-吡喃葡萄糖环经 $\beta-1,4$ 糖苷键组成的直链多糖,与烯类单体接枝共聚,可制取具有天然高分子和合成高分子双重特性的絮凝剂。纤维素作为自然界中储量最大的天然高分子材料,具有价廉易得、易被微生物降解、不会给环境带来第二次污染等特点,长期以来对其开发利用一直是科技工作者研究的热点。

花椒残渣大部分是纤维素与木素,李兰青子等^[24]用微波技术对花椒残渣的利用进行了研究,在催化剂氢氧化钠的存在下,纤维素溶胀,再与阳离子醚化剂起醚化反应,生成阳离子改性絮凝剂。用作处理生活废水的絮凝剂最佳制备条件为:微波作用时间70 s,微波功率280 W,阳离子与花椒的质量比例1:1。最佳絮凝条件为:30℃、pH为8。

羟乙基纤维素(HEC)是由碱性纤维素和环氧乙烷(或氯乙醇)经醚化反应制得。张燕兴等^[25]将HEC上的柔软侧链($-CH_2-(O-CH_2)_n-CH_2OH$)的-OH氧化成羧基,其较长的支链结构构成新型聚阴离子,在更大的范围内作用,具有更强的凝絮效果,产物可生物降解,减少了环境污染。何静等^[26]使纤维素溶解在LiCl-DMAc体系中,以硝酸铈铵为引发剂,合成纤维素丙烯酰胺接枝共聚物,对高岭土模拟污水的浊度去除率可达71%,对麦草浆造纸废水的色度去除率最高为81.2%,浊度去除率最高为72.3%。

6 发展趋势

我国应用天然高分子研制新型絮凝剂发展很快,但多数还处于实验室研究阶段,应用于水处理的研究不多。开发满足各种不同废水和复杂水质处理需要的多功能水处理剂,并及时将成果转化为工业实际应用是絮凝剂发展方向之一。此外絮凝剂在合成过程中,应尽量减少副产物,采用安全的改性剂等,实现絮凝剂合成的绿色工艺。

参考文献:

- [1] 古昌红. 有机高分子絮凝剂絮凝机理的研究进展[J]. 重庆工商大学学报:自然科学版,2007,24(6):573-576
- [2] 路婷,何静,吴玉英. 阳离子型天然高分子改性絮凝剂的合成及其絮凝效果研究[J]. 林产化工通讯,2005,39(2):1-4
- [3] 宋辉,马希晨. 丙烯腈接枝淀粉合成强阴离子絮凝剂[J]. 精细石油化工,2003,5(3):30-32
- [4] 马希晨,刘宪军,聂新卫. 反相悬浮聚合法制备天然高分子改性絮凝剂[J]. 皮革化工,2004,27(3):27-29
- [5] 邵玉蕾,刘若望. 非离子型天然高分子絮凝剂的合成[J]. 温州师范学院学报:自然科学版,2004,28(4):28-30

- [6] KARMAKAR N C, RATH S K, SATRY B S, et al. Investigation on flocculation characteristics of polysaccharide -based graft copolymers in coal fines suspension [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 70: 2619-2625
- [7] 赵岳轩,温建志. 水处理用羧甲基淀粉的合成[J]. *水处理技术*, 2006, 32(3): 76-77
- [8] 杨爱丽,高伟,魏文韞,等. 新型木质素季铵盐絮凝剂的合成与絮凝性能[J]. *中国造纸学报*, 2008, 60(4): 60-63
- [9] 刘千钧. 木质素磺酸盐的接枝共聚反应及两性木质素基絮凝剂 LSOC 的制备与性能研究[M]. 广州:华南理工大学, 2004
- [10] 彭福勇,乔瑞平,卢庆亮,等. 木质素絮凝剂的制备及处理造纸废水的研究[J]. *工业水处理*, 2008, 28(5): 24-27
- [11] 杨林,刘明华. 改性木质素除油絮凝剂处理含油废水的研究[J]. *石油化工高等学校学报*, 2007, 20(2): 9-11
- [12] 刘千钧,詹怀宇,刘明华. 木质素类絮凝剂的研究进展[J]. *造纸科学与技术*, 2002, 21(3): 24-26
- [13] 杜丽英. 壳聚糖接枝共聚及其产物絮凝性能的研究[J]. 沈阳:东北大学, 2005
- [14] 吴中华,姜建清,高原,等. 新型环保型造纸污水絮凝剂的研制与应用[J]. *湖北造纸*, 2008(3): 19-21
- [15] 樊丽华,程俊,秦巳麒. 羧甲基壳聚糖絮凝剂的研制及其应用研究[J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(11): 84-87
- [16] 张文轩,尚亚波,袁博,等. 壳聚糖改性絮凝剂絮凝性能的研究[J]. *高分子通报*, 2010(4): 49-54
- [17] 程建华. 壳聚糖接枝高分子絮凝剂(CAS)处理垃圾渗滤液研究[J]. *广东化工*, 2009, 12(36): 119-121
- [18] 杜丽英. 壳聚糖接枝共聚及其产物絮凝性能的研究[J]. 沈阳:东北大学, 2005
- [19] SALTNES T, EIKEBROKK B, ODEGAARD H. Coagulation optimization for NOM remove by direct filtration in clay aggregate filters [J]. *Journal Of Water Supply Research and Technology*, 2002(4): 51
- [20] ROSANA R R, SIMONA S, GERT H, et al. Flocculation efficiency of modified water soluble chitosan versus commonly used commercial polyelectrolytes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 81: 317-322
- [21] 薛学佳,周钮明. 天然植物胶改性阳离子絮凝剂的合成及性能研究[J]. *化工时刊*, 2001, 12: 47-50
- [22] 吕锦玲. 天然高分子植物胶絮凝剂的制备及应用研究[M]. 昆明:昆明理工大学, 2005
- [23] MISHRA A, YADAV A, AGARWAL M, et al. Fenugreek mucilage for solid removal from tannery effluent [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2004, 59(1): 99-104
- [24] 李兰青子,邓宇,冯建敏. 用花椒残渣微波制备絮凝剂的初步研究[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2006, 24(1): 28-30
- [25] 张燕兴,叶君,何婉芬,等. 新型纤维素絮凝剂的制备与絮凝作用[J]. *造纸科学与技术*, 2005, 24(6): 116-118
- [26] 何静,袁同琦,刘竹,等. 纤维素改性阳离子絮凝剂的制备及其絮凝性能[J]. *北京林业大学学报*, 2009, 31(1): 43-46

Research Progress in Natural High Polymer Flocculants

CAO Xia-xia, XIONG Jian-gong, CHEN Sheng-ming, SHAO Cheng-bin

(School of Environment and Bioengineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: This paper introduces the status quo of research and application of modified flocculants of natural high polymers such as starch, lignin, chitosan, plant gum and cellulose, also introduces the materials and methods for flocculants synthesis, the characteristics of all kinds of flocculants, application range of flocculants and insufficiency of the research, and, finally, forecasts the development trend of natural high polymer flocculants.

Key words: flocculants; natural high polymer; starch; lignin; chitosan; plant gum; cellulose

责任编辑:田 静