

天然生物高分子絮凝剂的研究进展

祝 巨

(浙江科技学院 生物与化学工程学系,浙江 杭州 310012)

摘 要: 高分子絮凝剂的研究、生产和应用已成为一门迅速发展的技术。天然高分子物质(如甲壳质、木质素、淀粉)通过各种改性,可制成高效、低毒或无毒、可生物降解、价廉的天然高分子絮凝剂。文章对天然高分子絮凝剂和化学改性絮凝剂的研究、应用及其发展动向进行了简要的述评。

关键词: 高分子絮凝剂; 废水处理; 重金属离子

中图分类号: TQ314.253

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2003)02-0097-04

现代工业的发展,伴随着水污染的日益严重和纯净水消费量的急剧增加,迫切需要发展新技术来处理废水和净化用水。高分子絮凝剂能促进胶体微粒及其他悬浮颗粒凝聚成无定形絮状物沉降下来,在水处理过程中起着不可替代的作用,已显示出巨大的经济效益。其中天然高分子絮凝剂由于更加安全可靠和环保性强,已成为人们竞相研究的一个重要方向^[1~3]。

自20世纪70年代以来,日本、美国、英国、法国等国家在废水处理中都开始使用天然高分子絮凝剂。各国根据本国的天然高分子资源情况,通过化学改性研制开发天然高分子絮凝剂的品种已呈现明显的增长势头。由于天然高分子物质具有分子量分布窄、活性基团多、结构多样等特点,易于制成性能优良的絮凝剂。同时,还由于其来源广、价廉、可再生且无毒或低毒,所以,这类絮凝剂的开发潜力大,国内外已有实现工业化生产的产品。

我国天然高分子资源极为丰富,但相对而言,这方面的研究还较少。本文就近年来国内外有关淀粉、改性木质素、甲壳素衍生物在水处理方面的研究开发及应用等情况进行简要的述评。

1 淀粉及其衍生物

淀粉是由许多脱水葡萄糖单元经糖苷键连接而成,每个脱水葡萄糖单元的2、3、6三个位置上各有一个羟基,因此,淀粉分子中存在着大量可反应的基团,淀粉衍生物是通过其分子中葡萄糖单元上羟基与某些化学品在一定条件下反应而制得的^[4]。

阳离子淀粉就是一类非常重要的淀粉衍生物,它是胺类化合物与淀粉羟基在碱催化作用下反应生成的具有氨基的醚衍生物,其氮原子上带有正电荷。季铵型阳离子淀粉由于阳离子性强,适应的pH值范围广等特点,成为各国学者研究的热点。季铵型阳离子淀粉的制备一般分两步进行,首先是季铵型醚化剂的合成,其次是淀粉的阳离子醚化反应。除季铵型阳离子淀粉外,其他阳离子淀粉,如叔胺型阳离子淀粉、交联阳离子淀粉、阳离子双醛淀粉、两性阳离子淀粉等的合成及应用均有报道。

收稿日期: 2003-01-19

基金项目: 浙江科技学院院基金资助项目(编号 F200202)

作者简介: 祝 巨(1967—),男,浙江岱山人,讲师,主要从事化学分析教学与研究。

阳离子淀粉在工业废水处理中是优良的高分子絮凝剂和阴离子交换剂。作絮凝剂时可以吸附带负电荷的有机或无机悬浮物质,如悬浮泥土、二氧化钛、煤粉、炭、铁矿砂等,作阴离子交换剂时则可有效地除去废水中的铬酸盐、重铬酸盐、亚铁氰化物、钼酸盐、高锰酸盐、阴离子表面活性剂等,其交换容量与阳离子化的取代度有关,当交换失活后可以再生重复使用^[5~7]。值得注意的是,近年来淀粉-聚丙烯酰胺接枝共聚物的研究日渐引起人们的重视,并取得了一定的进展。李旭祥等使菱角粉与丙烯腈接枝共聚,制得的改性淀粉配以助凝剂,其浊度去除率可以达到 70% 以上。赵彦生等在淀粉絮凝剂的基础上,进行了淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物一步法改性阳离子絮凝剂 CSGD 的合成及性能研究,取得了较好的结果。陈玉成利用生产魔芋精粉后的下脚料,以尿素作催化剂,通过磷酸盐酯化制成絮凝剂 1 号,其 COD 去除率 68.8%,色度去除率达 92%。杨通在等以淀粉为原料进行处理,研究结果表明,对悬浮物、COD、色度的去除率较高且产污泥量少,处理后的废水水质得到较大改善。曹丙明等人将木薯粉与催化剂、烯类单体反应,再加醛类和醇类反应,制得了一种 CS-1 型阳离子絮凝剂。将这种网状高分子絮凝剂用于污水处理厂二级污水的处理,可缩短泥水分离的絮凝沉降过程,提高出水水质。同时,这种絮凝剂对污泥脱水具有良好的促进作用,为污泥的进一步处置利用创造了条件。潘松汉等人用木薯淀粉为原料,采用两步法合成了阳离子淀粉絮凝剂,实验结果表明:这种接枝型、淀粉聚丙烯酰胺絮凝效果较好。赵彦生等人进行了淀粉-丙烯酰胺接枝共聚一步法改性阳离子絮凝剂 CSGM 的合成及性能研究,取得了较好的结果。用这种絮凝剂处理山西毛纺厂印染废水时,最佳投加量为 15×10^{-7} 。从不同絮凝剂种类对因废水絮凝效果的比较实验中可以看出,使用 CSGM 处理印染废水比用非离子型聚丙烯酰胺、阳离子型聚丙烯酰胺具有更好的絮凝效果。全易等将玉米淀粉与环氧氯丙烷交联后,再用 Ce^{4+} 为引发剂,把丙烯腈接枝到交联淀粉上,随后通过皂化将腈基转化为羧基,制得羧基淀粉接枝共聚物 (ISC),它对去除废水中的重金属离子特别有效,ISC 吸附金属的能力在 125 mg/g 左右。不溶性淀粉黄原酸钠能与铬、钴、锰、镍、锌和其他若干金属离子生成配合物而沉淀,钠镁离子则进入水中,因此可将其用于工业废水处理,除去重金属,对镍电镀废水,脱率达到 95% 以上,镍离子浓度小于 0.2 mg/L 低于国家规定的排放标准,且成本低,无二次污染,设备简单。张淑媛还利用 ISX 处理含铬的电镀废水,有相当高的脱除效果,脱除率大于 99%,残余浓度 0.1 mg/L。王爱明将淀粉用环氧氯丙烷交联,交联淀粉用氢氧化钠、二氧化硫、硫酸处理,得到不溶性黄原酸脂,再加双氧水做氧化剂,便可产生不溶性淀粉黄原酸化二硫 (ISX2)。这是一种产品稳定、高效重金属脱除剂,使用过程简单^[8]。

2 木质素及其衍生物

木质素是存在于植物纤维中的一种芳香族高分子,是造纸蒸煮制浆废水的主要组分。由于含有大量木质素的造纸废水的排放,不仅严重污染了环境,而且造成了物质资源的极大浪费。

自 20 世纪 70 年代以来,国外已研究了以木质素为原料合成季胺型阳离子表面活性剂,获得了良好的絮凝效果。Rachor 和 Dilling 分别于 70 年代中、后期以木质素为原料合成了季胺型阳离子表面活性剂,他们用碱处理木质素以增加其酚基,然后经胺烷化增加链长,用双酯试剂进行交联反应,最后制得阳离子表面活性剂,用其处理废水获得了良好的絮凝效果。Mckague 报道了硫酸盐木质素按 Mannich 反应,与二甲胺和甲醛作用,进行甲基化和氯甲基化后,生成的木质素季铵盐衍生物可用作硫酸盐浆厂漂白废水的絮凝剂,效果明显。张芝兰等从草浆黑液中提取出木质素,作为絮凝剂,并与氯化胺、聚丙烯酰胺的处理效果进行了比较,证实了木质素处理印染废水具有优越性。雷方中等从厌氧处理后的碱法草浆黑液中提取木质素作为絮凝剂,处理印染废水,取得了较好的效果。朱建华等人利用造纸蒸煮废液中的木质素合成了木质素阳离子表面活性剂,用其处理阳离子染料、直接染料及酸性染料废水。实验结果表明,这种处理剂具有良好的絮凝性能,对各种染料的脱色率均超过 90%。有文献报道木质素改性产品可用作蛋白质废水的絮凝剂,因为回收蛋白质的最好去处是用作饲料,所以不宜用有毒物质作絮凝剂,木质素改性产品是满足这一要求的最适宜的絮凝剂。

此外,利用木质素改性产物作絮凝剂还有一些报道,如将木质素与聚氧化烷或其他试剂交联、与低级脂肪族醛聚合或氧化缩聚,所得到的絮凝剂可与一般的絮凝剂同样使用。据称,添加木质素改性产物后,固液

分离时悬浊物容易过滤分离^[9]。

3 甲壳素及其衍生物

3.1 甲壳素与壳聚糖

甲壳素(chitin)又名甲壳质、壳蛋白、几丁、几丁质,广泛存在于昆虫和甲壳动物(虾、蟹等)的甲壳中,少数真菌和绿藻等低等植物的细胞壁中也含有甲壳素。在天然高分子中,其数量仅次于纤维素。甲壳素是由N-乙酰-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖经由 β -1,4糖苷键聚合而成的线型高分子,分子量100万以上^[10]。甲壳素和壳聚糖有不同的化学结构,甲壳素分子链上存在羟基和乙酰基,壳聚糖分子链上还含有游离的氨基可以通过各种化学改性,获得多种功能和用途^[11]。甲壳素和壳聚糖可以与一氯乙酸、环氧乙烷、丙烯腈等醚化剂进行羧甲基化、羟乙基化、氰乙基化反应,生成相应的离子型醚和非离子型醚。例如,在碱性(NaOH)条件下,以异丙醇为溶剂,加入一氯乙酸与甲壳素或壳聚糖反应,经中和、洗涤、干燥得到羧甲基甲壳素或羧甲基壳聚糖,是一类水溶性离子型醚。

3.2 甲壳素和壳聚糖的应用

甲壳素、壳聚糖及其多种多样的化学改性产品具有种种功能,在纺织、印染、造纸、生化、食品、医疗、日用化工、农业和环境保护等方面都得到了广泛应用^[12]。壳聚糖是一种阳离子聚电解质,对固体悬浮物有很好的凝聚作用,壳聚糖本身无毒性,所以可作为絮凝剂应用。例如:用于水质净化和饮料(果汁、果酒)的除浊澄清;仪器工业下脚废水处理及对淀粉、蛋白质的回收^[13];活性污泥的凝集及脱水;印染废水染料的凝集等。根据美国商业部估计,目前全世界甲壳素的工业用量每年约15万t,主要用作环保处理剂及净水剂、约占50%。它涉及的行业有食品业、屠宰业、染整业、电镀业。甲壳素本身是天然材料,在发达国家环保管理机构均鼓励业界优先考虑使用,因对于其凝集之沉淀物不需考虑“二次污染”问题。以甲壳素为主的滤材目前已使用于游泳池及其他大型水池除污及饮水净化。甲壳素和壳聚糖及其衍生物在农业、纺织、造纸、生化、化学分析、重金属富集回收等方面还有多种用途^[14,15]。

甲壳素及其衍生物由于分子中羟基、氨基及其他基团的存在,对许多金属离子具有螯合作用,所以能有效地吸附或捕集溶液中的重金属离子,但不吸附水中的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等离子,因而不影响天然水的本底浓度。用壳聚糖回收工业废水中的铜已经工业化。壳聚糖还能吸附有机汞化合物,富集海水中微量铀等元素^[16],还能吸附富集放射性核素钚等,用作放射性废液的去污剂^[17]。壳聚糖分子中的胺基极易形成胺正离子,对许多过渡金属有良好的螯合作用,可用于去除废水中的铜、镉、汞、锌、铬等重金属离子。张廷安等用壳聚糖絮凝剂去除水中汞的情况,当pH为7时,对于不大于200 mg/L的含汞水样,对汞的去除率大于99.8%,并考察了酸度、汞离子浓度、壳聚糖用量和絮凝时间对去除率的影响^[18]。杨润昌等研制了含壳聚糖的三元复合固体絮凝剂,用来处理 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 中的废水,对含 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的混合废水进行处理后均能达到排放标准^[19]。其中 Cu^{2+} 的去除率大于98%, Zn^{2+} 的去除率大于95%,每吨水处理费用仅为0.2元。方忻兰将壳聚糖絮凝剂用于电镀废水的处理,结果对 Cr^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的去除率均大于99%,且可回收重金属离子^[20]。研究发现,卤代壳聚糖能使水溶液中的许多金属离子在一定的条件下形成不溶于水的物质,从而从水中分离出去,这些金属离子包括V、Cr、Co、Zr、Pd、Sb、Os、Pt、Au、Hg、Pb、Th和U的离子,使用壳聚糖的量根据金属离子的种类和数量不等,为金属离子质量的0.1~5倍。壳聚糖絮凝剂处理水中的重金属离子,主要是通过改性壳聚糖高分子与重金属离子发生反应,形成絮体或者是由壳聚糖絮体吸附、螯合水中的重金属离子,有时两种作用兼而有之。张秋华等采用研制的羧甲基壳聚糖絮凝剂处理毛巾厂的印染废水,实验结果显示,羧甲基壳聚糖絮凝剂在废水的脱色及COD的去除率的方面,都优于常用的其他高分子絮凝剂。蒋挺大等人对壳聚糖的絮凝剂特征进行了研究,并与日本强阳离子和弱阳离子合成C-109P、C-809P及国产阴离子聚丙烯酰胺PAM做了对比,壳聚糖具有很好操作稳定性^[4,21]。徐洪峰等人报道了用壳聚糖在电解质存在下螯合絮凝除铜的方法。对 Cu^{2+} 浓度为20~60 mg/L的水样,除铜率为99.5%。

综上所述,甲壳素、壳聚糖及其衍生物在水处理中具有很大潜力和应用前景。但是,目前由于脱乙酰基费用过高,其推广应用受到了一定的限制。尽管如此,日本现在每年用于水处理的壳聚糖也有500 t之多,到

20 世纪末,甲壳素和壳聚糖在世界上每年的销售额将达 2 亿美元,其中用于水处理的约 1 400 万美元。由此可见,甲壳素、壳聚糖及其衍生物在水处理方面的确大有作为^[18~22]。

4 小 结

从天然高分子改性阳离子型絮凝剂的发展来看,国外在这方面研究得较多,且正朝着开拓它在水处理领域应用范围的方向发展。我国在此方面的研究虽然近十年来取得了一定的进展,但还远远不能满足实际需要。淀粉、木质素及甲壳素等天然高分子资源在我国极为丰富,应充分利用这些天然高分子资源,开发出更多高效、无毒、价廉的天然高分子改性阳离子型絮凝剂。同时,对天然高分子物质做进一步化学改性,使其不仅有絮凝功能,而且还具有其他水质处理性能,以满足复杂水质情况下多种水质要求的需要。我们应继续大力开展多功能水处理剂,特别是阳离子型絮凝剂的研究,并积极将科研成果及时转化为实际应用,提高水资源的利用率,这对西部大开发遇到的“水资源缺乏”这个瓶颈问题的解决具有极其重要的实际意义。

参考文献:

- [1] Donald K Harrington, John E Van Benschoten, James N Jensen, Donald P Lewis, Edward F Neuhauser. Combined use of heat and oxidants for controlling adult zebra mussels[J]. *Water Research*, 1997, 31(11):2783 - 2791.
- [2] 桥本克. 一种水处理方法及其絮凝剂[P]. 中国专利, CN87101246, 1988 - 09 - 21.
- [3] Haase Dieter, Spiratos Nelu. Jolicoeur Carmel Polymeric basic aluminum silicate-sulphate[P]. 欧洲专利, EP0372715, 1990 - 06 - 13.
- [4] 尹 华, 彭 辉, 肖 锦. 天然高分子改性阳离子型絮凝剂的开发与应用[J]. *工业水处理*, 1998, 18(5):1 - 3, 28.
- [5] Minkema William H, Paschall Eugene F. Flocculation by starch ethers[P]. 美国专利, US2995513, 1961 - 08 - 08.
- [6] Klem Robert E. Doughty Joseph B. process for Making Quaternary Amines of Epichlorohydrin[P]. 美国专利, US4066673, 1978 - 01 - 03.
- [7] Langher Ralph R, Walling John C. Mcfadden russell T Synthesis of 3-Chloro-2-Hydroxypropyl Quaternary Ammonium Salts[P]. 美国专利, US3532751, 1970 - 10 - 06.
- [8] 潘碌亭. 高分子絮凝剂在印染废水处理中的应用进展[J]. *工业用水与废水*, 2000, 31(5):1 - 3.
- [9] 李光萍. 多维聚羧酸盐水处理剂及其制备方法和用途[P]. 中国专利, CN94117281.3, 1996 - 05 - 22.
- [10] Krepets Guennadi I, Mikhailine Alexandre Y. Method of chitin production from chitin containing raw materials[P]. 美国专利, US5053113, 1991 - 10 - 01.
- [11] SCOTT NORMAN H. Mixed-phase reaction product effluent separation process[P]. 美国专利, US4159937, 1979 - 07 - 03.
- [12] Keisuke Kurita. Chemistry and application of chitin and chitosan[J]. *Polymer Degradation and stability*, 1998, 59(1 - 3):117 - 120.
- [13] Michael Kruppa, Tresa Goins, Jim E Cutler, *et al.* The role of the *Candida albicans* histidine kinase [CHK1] gene in the regulation of cell wall mannan and glucan biosynthesis[J]. *FEMS Yeast Research*, 2002, 3(3):289 - 299.
- [14] 黄丽莎, 李加新, 邱舜钊, 等. 壳聚糖在污水处理中的应用[J]. *佛山科学技术学院学报(自然科学版)*, 1999, 17(3):11 - 13.
- [15] 张延安, 杨 欢, 赵乃仁, 等. 用壳聚糖絮凝剂处理含镉(II)废水[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2001, 22(5):547 - 549.
- [16] Galo Cardenas, Parra Orlando, Taboada Edelio. Synthesis and applications of chitosan mercaptanes as heavy metal retention agent[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2001, 28(2):167 - 174.
- [17] John J. Lenhart, Linda A. Figueroa, Byuce D. Honeyman, *et al.* Modeling the adsorption of U(VI) onto animal chitin using coupled mass transfer and surface complexation[J]. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and Engineering Aspects*, 1997, 120(1 - 3):243 - 154.
- [18] 张延安, 赵乃仁, 张继荣, 等. 用壳聚糖絮凝剂去除水中汞(II)[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 1997, 18(1):68 - 71.
- [19] 杨润昌, 周书天, 朱 云. 复合型氨基壳聚糖絮凝剂的研制[J]. *湘潭大学自然科学学报*, 1997, 19(2):68 - 71.
- [20] 方忻兰. 高效絮凝剂壳聚糖的研制及其絮凝效果的研究. *环境污染与防治*, 1996, 18(2):4 - 6.
- [21] Deans John R. Removing polyvalent metals from aqueous waste streams with chitosan and halogenating agents[P]. 美国专利, US5336415, 1994 - 08 - 09.
- [22] Boukhelif F, Bencheikh A. Characterization of natural biosorbents used for the depollution of waste water[J]. *Annales de Chimie Science des Materiaux*, 2000, 25(2):153 - 160.