

邱殿奎,汪璐,季晓军,等. 新型两性壳聚糖絮凝剂的合成及其絮凝效果的研究[J]. 环境科学与技术,2013,36(4):160-163. Qiu Dian-luan, Wang Lu, Ji Xiao-jun, et al. Synthesis of novel amphoteric chitosans as flocculants and research on the flocculation[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(4): 160-163.

新型两性壳聚糖絮凝剂的合成及其絮凝效果的研究

邱殿奎, 汪璐, 季晓军, 王彩飞, 刘向东

(浙江理工大学材料与纺织学院, 浙江 杭州 310018)

摘 要: 该研究旨在通过化学修饰壳聚糖提高其污水处理的絮凝效果。通过壳聚糖的氨基与甲醛和酚类物质的曼尼希反应引入硫酸根基团, 制备了 3 种具有不同取代度的两性壳聚糖衍生物。红外及核磁谱图分析结果证实, 合成产物中具有苯并噁嗪环结构。经处理高岭土的水悬浮液进行模拟絮凝实验发现, 这 3 种苯并噁嗪壳聚糖衍生物的絮凝效果随絮凝剂用量、污水 pH 和离子强度等条件变化而有较大变化, 并均可在适当絮凝条件下获得最佳值。它们的絮凝效果全面优于未经处理的壳聚糖对比样品。取代度为 80% 左右的硫酸化壳聚糖絮凝剂处理污水可达近 100% 的浊度净化率。

关键词: 壳聚糖; 苯并噁嗪; 絮凝剂

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1003-6504.2013.04.033 **文章编号:** 1003-6504(2013)04-00160-04

Synthesis of Novel Amphoteric Chitosans as Flocculants and Research on the Flocculation

QIU Dian-luan, WANG Lu, JI Xiao-jun, WANG Cai-fei, LIU Xiang-dong

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This study focused on chemical modification of chitosan to improve its flocculation effects in wastewater treatment process. Based on Mannichi-type reaction of the amino groups of chitosan, formaldehyde and phenolic compound, sulfonic groups were introduced into chitosan and three kinds of amphoteric chitosan derivatives with different degree of substitution of sulfate groups were prepared. IR and NMR spectra confirmed that the new chitosan derivatives have a benzoxazine structure. For removal of turbidity from kaolin suspensions, the flocculation effect of the products varies with dosage, pH and ionic strength, and an optimum value can be obtained in an appropriate flocculation condition. The flocculation effect of the modified chitosans is much better than that of the chitosan controls. The turbidity removal rate reached to about 100% when the sulfated chitosan with DS of 0.8 was used.

Key words: chitosan; benzoxazine; flocculants

絮凝法是废水处理最普遍的方法。常规使用的无机絮凝剂有投加量大、污泥产量大的缺点, 而合成高分子絮凝剂也有价格偏高、自然界中难降解、残留单体有毒等不足。因此, 高效无毒的新型絮凝剂的开发是目前国内外水处理行业的关注热点。

壳聚糖由自然界广泛存在的甲壳素经脱乙酰处理获得。其分子链中的氨基在水溶液中被质子化, 使壳聚糖成为一种典型的阳离子絮凝剂^[1]。壳聚糖絮凝剂具有可再生、可降解和无毒的特点, 因此具有广阔的应用前景^[2-4]。但大量研究表明, 壳聚糖本身水溶性不佳, 絮凝效果也很有限^[5-7], 因此限制了它的发展应

用。为了改善其污水处理的絮凝效果, 许多壳聚糖化学修饰方法被尝试, 如利用其反应活性较高的羟基和氨基进行季铵化、酰基化、羧基化、醚化等处理均可以有效提高絮凝效果^[8-10]。

本研究拟利用壳聚糖的氨基与甲醛和酚类化合物的曼尼希反应, 制备一系列新型的硫酸化壳聚糖衍生物, 并评价其作为絮凝剂使用时的絮凝效果。与其他壳聚糖化学修饰方法相比, 这种方法除具有高安全性、便捷性和易操作性外, 还具有磺化修饰位置选择性强的特点。经适当磺化处理后的壳聚糖成为同时具有硫酸根阴离子和氨基阳离子的两性高分子, 它的絮

《环境科学与技术》编辑部: (网址) <http://jks.chinajournal.net.cn> (电话) 027-87643502 (电子信箱) hjkyjs@126.com

收稿日期: 2012-05-24; 修回 2012-07-27

作者简介: 邱殿奎 (1991-), 男, 本科, 研究方向为高分子合成, (电话) 0571-86843785 (电子信箱) liuxd2007@gmail.com。

凝效果值得期待^[1]。因高岭土粉体的粒度均匀、在水中的悬浮性和分散性都很好,因此常被用来模拟污水中的微粒物质^[2]。本研究以平均粒径 5 μm 的高岭土粉体的水悬浮液作为模拟污水对上述新型硫酸化壳聚糖衍生物的絮凝效果进行了评价。

1 实验材料和方法

1.1 仪器与试剂

德国 Bruker 公司 AVANCE-AV 400 型核磁共振波谱仪;美国 Nicolet 公司 AVATAR 370 型傅立叶红外光谱仪;英国 Oxford 公司 ULTRA-55 场发射扫描电子显微镜;中国上海光谱仪器有限公司 722E 型分光光度仪。

壳聚糖(脱乙酰度 85%,平均分子量 100 万)购于浙江金壳生物化学有限公司。使用前用浓碱水溶液(40%,w/w)于 121 ℃进行了进一步脱乙酰处理,直至经红外谱图分析脱乙酰度近 100%。高岭土粉体(平均粒径 5 μm)购自上海晶纯有限公司。

1.2 硫酸化壳聚糖制备

壳聚糖(2.0 g,12.4 mmol NH₂ 基)溶于醋酸水溶液中(100 mL,2%,w/w),滴加甲醛溶液(2.6 mL,37%,w/w),室温下搅拌 30 min,加入 4-羟基苯磺酸水溶液(4.5 mL,33%,w/w),搅拌 10 min 后,加蒸馏水 100 mL,回流反应 8 h,静置到室温后,使用透析袋(分子量 1.25 万 cut)在纯水和碱性(pH=8)水中透析 48 h,经冷冻干燥得乳白色固体。改变试剂用量比(表 1)按相同方法制备另 2 种硫酸化壳聚糖衍生物。

表 1 反应条件及其硫酸化壳聚糖衍生物产物取代度
Table 1 The reaction conditions and the degree of substitution of its sulfated chitosan derivatives

产物 ^a	反应官能团摩尔比 ^b	取代度/%
1	1/1/2	80
2	2/1.5/3	76
3	2/1/2	69

注:a.分别为硫酸化壳聚糖衍生物 1、2 和 3;b.为壳聚糖(氨基)/4-羟基苯磺酸/甲醛官能团的摩尔比。

1.3 絮凝试验

高岭土(0.5 g)加入 500 mL 水中,搅拌(200 r/min,10 min)配成高岭土悬浮液。滴加适量硫酸化壳聚糖水溶液(1.0 mg/mL),继续搅拌两分钟,减速至 50 r/min 搅拌 10 min,静置 30 min,取上清液(距离液面约 1 cm 处)测取波长 550 nm 可见光透过率。按下式计算浊度净化度:

浊度净化度(%)=100×(T_f-T₀)/(100-T₀)

T_f是经絮凝处理的高岭土悬浮液上清液的透过率;T₀是未经絮凝处理的高岭土悬浮液上清液的透过

率,其值为 22.6%。
絮凝效果受多因素影响,本研究分别研究絮凝剂用量、悬浮液 pH 及离子强度对絮凝效果的影响,同时考察适当絮凝条件下的沉降速率。

2 结果分析与讨论

2.1 硫酸化壳聚糖合成反应

硫酸化壳聚糖合成反应见图 1。

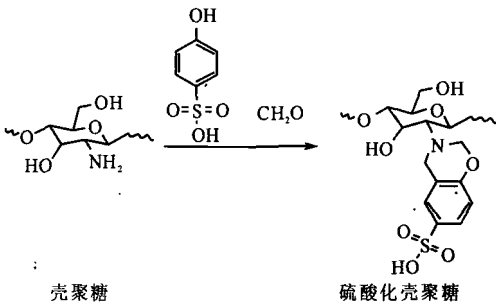


图1 硫酸化壳聚糖合成反应式
Fig.1 The synthesis of sulfated chitosan

2.2 硫酸化壳聚糖合成

壳聚糖的氨基与甲醛和 4-羟基苯磺酸发生曼希反应,生成苯并噁嗪环,从而导入硫酸根基团(图 1)。IR 谱图确认了这种苯并噁嗪结构(图 2)。其中,1 495 cm⁻¹ 和 935 cm⁻¹ 出现的吸收峰可归因于苯环结构,1 376 cm⁻¹ 和 1 040 cm⁻¹ 出现的吸收峰则分别归因于噁嗪环结构中的—C—N—C—和—C—O—C—结构。这些吸收峰的出现意味着壳聚糖与 4-羟基苯磺酸以苯并噁嗪环形式结合在一起。

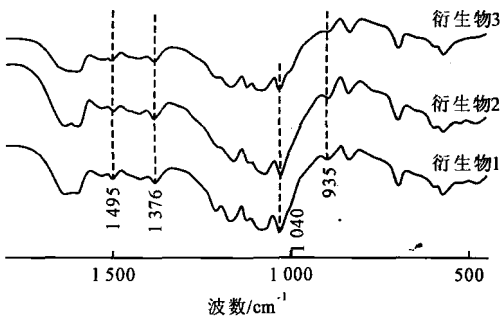


图2 硫酸化壳聚糖衍生物的IR谱图
Fig.2 IR spectra of the sulfated chitosan derivatives

图 3 为 3 种硫酸化壳聚糖衍生物的核磁氢谱。6-8×10⁻⁶ 区域内出现的特征峰属于苯环上的氢原子,而位于 2.7×10⁻⁶ 的高峰应该归属于壳聚糖的糖环结构 C1 位置上的氢原子。通过这些峰的积分值比率可以评估合成产物硫酸化壳聚糖衍生物的取代度。其结果与反应物用量等反应条件汇总于表 1。由表 1 中结果可以看出,在酚基与氨基摩尔比在 2 : 1 到 1 : 1 的范围内,随着其配比的增加取代度相应增加,但是配比变化对产品取代度的影响并不明显。

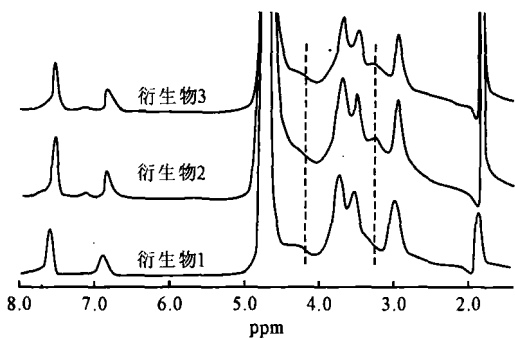


图3 硫酸化壳聚糖衍生物的¹H-NMR谱图
Fig.3 ¹H-NMR spectra of the sulfated chitosan derivatives

2.3 硫酸化壳聚糖絮凝效果评价

如图 4 所示,在絮凝剂用量为 20 mg/L 时,各硫酸化壳聚糖样品的浊度净化度均在 90%以上,絮凝效果相差不大。而壳聚糖仅为 30%左右,此时硫酸化壳聚糖衍生物的絮凝效率约是壳聚糖的 3 倍。

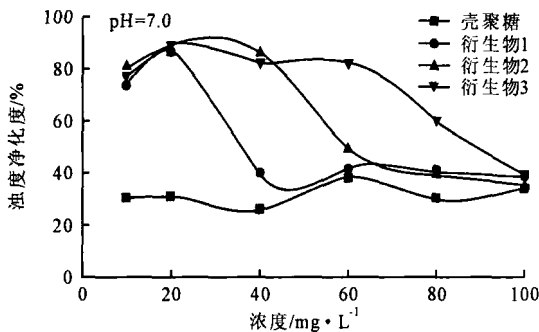


图4 絮凝剂用量对各絮凝剂絮凝效果的影响
Fig.4 The effect of flocculant dosage on flocculation

如图 5 所示,3 种硫酸化壳聚糖衍生物均在 pH 8 附近得到最佳絮凝效果,这是两性絮凝剂的一个特点。与之相比,壳聚糖的絮凝效果随 pH 值增加呈降低趋势。在 pH 8 附近,其浊度净化度约为 56%,仅为硫酸化壳聚糖衍生物的一半左右。

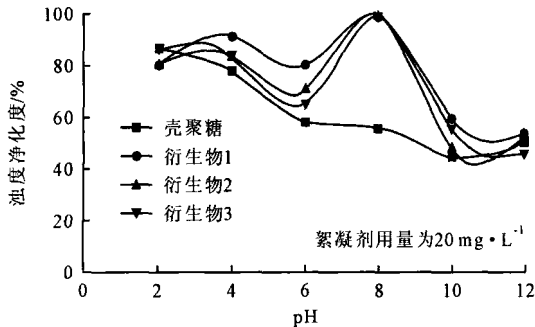


图5 pH对各絮凝剂絮凝效果的影响
Fig.5 The effect of pH on flocculation

图 6 所示为离子强度对各絮凝剂的絮凝效果的影响。水中离子强度的增加使壳聚糖分子链更卷曲,从而更易与高岭土颗粒结合。因此,壳聚糖的絮凝效果随添加食盐浓度的增加而增加。相对各硫酸化壳聚糖衍生物而言,其浊度净化度随添加食盐浓度的增加

变化不大。

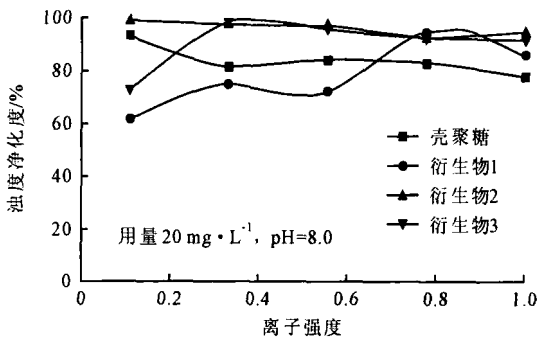


图6 离子强度对各絮凝剂絮凝效果的影响
Fig.6 The effect of ionic strength on flocculation

经比较图 7 中 3 种絮凝剂所致的沉降速度发现,壳聚糖在一特定絮凝条件下,几乎所有的沉降过程都集中在前 10 分钟,而后 20 分钟没有明显的变化。壳聚糖在最佳状况下的沉降时间持续了近 10 min 才到达一个较为稳定的状态,而各硫酸化壳聚糖衍生物所需沉降时间仅为壳聚糖沉降时间的一半。

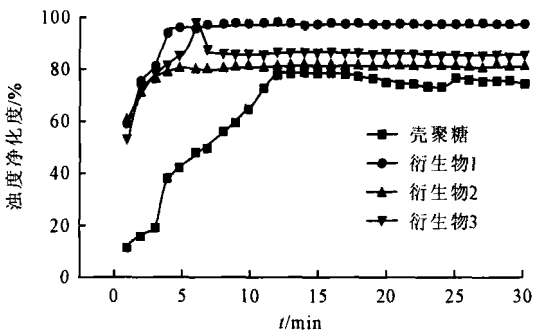


图7 不同絮凝剂试样的絮凝效果
Fig.7 The flocculation of different flocculant

从扫描电镜照片(图 8)中可以看出,未经处理的高岭土颗粒的粒径约为 5 μm,经添加硫酸化壳聚糖(样品 2,20 mg/L 用量,pH 为 8)处理后的絮凝沉淀颗粒明显变大。观察絮凝物表面发现这些大颗粒好似由许多小颗粒凝结而成。

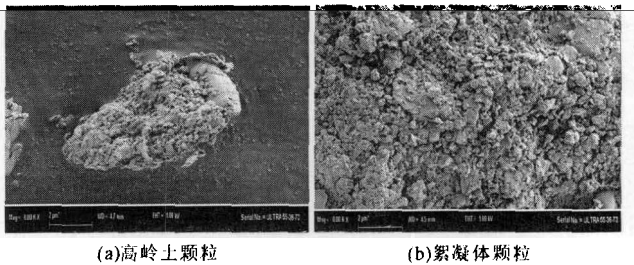


图8 高岭土颗粒及其絮凝体颗粒的电镜照片(×8 000)
Fig.8 The electron microscope photographs (×8 000) of kaolin particles and the floc particles

经比较图 4~6,可以发现在最优条件下(絮凝剂用量为 20 mg,pH 为 8,离子强度为 0.8),3 种壳聚糖衍生物的絮凝效果相差不大。再比较图 7 不难发现壳聚糖衍生物 1 的絮凝效果(接近 100%)明显优于其他 2

种衍生物絮凝效果(接近90%)。

前人研究认为,壳聚糖的絮凝机理是电中和作用和吸附架桥作用的结合。在稀酸溶液中,壳聚糖上的氨基质子化为 NH_3^+ ,使壳聚糖带正电,可以中和胶体的表面负电荷,使胶体脱稳。加之壳聚糖在絮凝中的架桥作用,使得壳聚糖成为一种性能优良的絮凝剂。一般认为,吸附架桥在壳聚糖絮凝中起主要作用^[7]。相对分子质量大的壳聚糖架桥作用强,絮凝效果好。

在同样使用量的条件下,硫酸化壳聚糖衍生物均优于壳聚糖,并受离子强度影响较小。同时,硫酸化壳聚糖在絮凝过程中使得高岭土颗粒的沉降速率增加较大,达到同等条件下壳聚糖效果的2倍。这个效果可归因于硫酸化壳聚糖的两性电荷物质。一般而言,两性高分子中的电荷相互吸引,更有利于絮凝剂分子间的架桥,产生更好絮凝效果。

因此,硫酸化壳聚糖取代度越大,越有利于两性高分子中的铵根正离子与硫酸根负离子相互吸引,从而达到更好的絮凝效果。这与上述实验结果是一致的,即取代度大的壳聚糖衍生物1絮凝效果优于取代度相对小的另外2种衍生物。

3 结论

壳聚糖与4-羟基苯磺酸和甲醛通过曼尼希反应,壳聚糖链中产生苯并噁嗪环结构,可容易地在壳聚糖分子链中引入硫酸根基团,增强壳聚糖的水溶性成为两性聚电解质和优良絮凝剂。使用这种两性絮凝剂处理高岭土的水悬浮液时,在pH值为8、絮凝剂用量为20 mg/L时,浊水的浊度净化率接近100%。随着硫酸化壳聚糖衍生物取代度的增大,其絮凝效果随之增强,取代度为80%(衍生物1)的絮凝效果最好。

【参考文献】

- [1] 花蓉蓉,周恭明,曹大伟.壳聚糖的絮凝性能研究进展[J].化工进展,2008,27(3):335-340.
Hua Rong-rong, Zhou Gong-ming, Cao Da-wei. Research advances in flocculation properties of chitosan[J]. Chemical Industry and Engineering Process, 2008, 27(3): 335-340. (in Chinese)
- [2] 李凯崇.浅谈水处理絮凝剂的研究进展[J].资源环境与发展,2007(3):27-34.
Li Kai-chong. Research advances of water treatment flocculants[J]. Resources Environment and Development, 2007 (3): 27-34. (in Chinese)
- [3] 吴婷婷,顾文秀,夏文水.壳聚糖在水处理中的应用前景[J].化工新型材料,2012,40(3):26-29.
Wu Ting-ting, Gu Wen-xiu, Xia Wen-shui. Progress in the application of chitosan in water treatment[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(3): 26-29. (in Chinese)
- [4] 郝明,陈建中,陈长安.壳聚糖及其衍生物在水处理中的研究进展[J].西南给排水,2008,30(6):31-33.
Hao Ming, Chen Jian-zhong, Chen Chang-an. Research advances in water treatment of chitosan and its derivatives[J]. Southeast Water & Wastewater, 2008, 30(6): 31-33. (in Chinese)
- [5] 谢芳,马晓婧.水溶性壳聚糖的制备及其在化妆品中的应用[J].武汉生物工程学院学报,2007,3(2):67-70.
Xie Fang, Ma Xiao-jing. Preparation of water-soluble chitosan and its application in cosmetics[J]. Journal of Wuhan Bioengineering Institute, 2007, 3(2): 67-70. (in Chinese)
- [6] Jiang Xue, Cai Ke, Zhang Jing, et al. Synthesis of a novel water-soluble chitosan derivative for flocculated decolorization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185: 1482-1488.
- [7] Wang Jian-ping, Chen Yong-zhen, Yuan Shi-jie, et al. Synthesis and characterization of a novel cationic chitosan-based flocculant with a high water-solubility for pulp mill wastewater treatment[J]. Water Research, 2009, 43: 5267-5275.
- [8] Mourya V K, Inamdar N N. Chitosan modifications and applications: opportunities galore[J]. Reactive and Functional Polymers, 2008, 68(6): 1013-1051.
- [9] 杨丰科,冯鑫,谢敬.壳聚糖季铵盐及其衍生物的应用研究进展[J].化学与生物工程,2010,27(9):6-10.
Yang Feng-ke, Feng Xin, Xie Jing. Application progress of quaternary ammonium salt of chitosan and its derivatives[J]. Chemistry & Bioengineering, 2010, 27(9): 6-10. (in Chinese)
- [10] 常青,韦俊.壳聚糖季铵盐絮凝剂处理丁苯橡胶废水的研究[J].中国环境科学,2012,32(2):232-237.
Chang Qing, Wei Jun. Preparation of chitosan quaternary ammonium and flocculation of styrene-butadiene rubber wastewater[J]. China Environmental Science, 2012, 32(2): 232-237. (in Chinese)
- [11] Ramos N M, Rodriguez M S, Heras E A. Modified chitosan carrying phosphonic and alkyl groups[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 51(4): 425-429.
- [12] 南军,贺维鹏,宋娟娟.水处理变速絮凝工艺优化设计探讨[J].环境科学与技术,2010,33(12):196-198.
Nan Jun, He Wei-peng, Song Juan-juan. Discussion on optimal design of variable-speed flocculation process in water treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(12): 196-198. (in Chinese)