

阳离子淀粉絮凝剂的合成方法及研究进展

李海花^{1,2} 边晓彤³ 张利辉^{1,2} 刘振法^{1,2*}

(1.河北省科学院能源研究所,石家庄 050081;2.河北省工业节水工程技术研究中心,
石家庄 050081;3.河北工业大学化工学院,天津 300130)

摘 要 阳离子淀粉絮凝剂是一种合成天然有机絮凝剂,具有原料易得、价格低廉、安全环保和可生物降解等优点。根据反应机理,将合成方法分为醚化反应和接枝共聚反应,从醚化剂、引发剂和接枝单体等因素的选择讨论了阳离子淀粉絮凝剂的研究进展及应用情况。

关键词 阳离子淀粉,絮凝剂,醚化,接枝共聚,研究进展

Synthesis method and research advance of cationic starch flocculant

Li Haihua^{1,2} Bian Xiaotong³ Zhang Lihui^{1,2} Liu Zhenfa^{1,2}

(1.Institute of Energy Resources, Hebei Academy of Science, Shijiazhuang 050081;
2.Hebei Engineering Research Center for Water Saving in Industry, Shijiazhuang 050081;
3.College of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

Abstract Cationic starch flocculant is a kind of natural organic flocculant, which has the advantage of easy to get raw materials, low price, safety and environmental protection, biological degradation, etc. According to the reaction mechanism, the synthesis method of cationic starch flocculants can be divided into the etherification and graft copolymerization. The research advance and application were discussed from the experimental conditions selection of etherifying agent, initiator and monomer.

Key words cationic starch, flocculant, etherification, graft copolymerization, research advance

在我国,随着工业经济的迅速发展,工业废水的排放量增加很快。据统计数据显示,2008 年,工业废水排放总量为 241.9 亿 t;2012 年,工业废水排放总量为 221.6 亿 t,占全国污水排放量的 32.4%;2014 年,工业废水排放总量为 205.3 亿 t,同比减少 2.1%。尽管从数据上来看,我国工业废水排放量逐渐减少,但是总量依然十分巨大。如何对工业废水进行处理达到清洁排放及回收再利用的目的,将是人类社会长期面临的一项重要课题。

絮凝技术普遍应用于废水处理过程中,絮凝效果的好坏往往决定了后续流程的运行状况、最终出水水质和费用^[1]。在天然水体中,大部分胶体和悬浮颗粒带有负电荷,因此,阳离子型絮凝剂是目前研究的热点^[2-5]。目前,无机高分子和合成有机高分子絮凝剂在污水处理中一直发挥着重要的作用。但是传统的无机高分子絮凝剂(聚合硫酸铁、聚合氯化

铝)用药量大,受环境影响大,且后续引发的二次污染也制约其发展。合成有机高分子絮凝剂,例如强阳离子化聚丙烯酰胺(CPAM)、聚乙烯吡啶,虽然具有用量小、絮凝能力强、产生浮渣少和效率高等优点,但是很难降解,部分还具有毒副作用,废渣含水率高,产生污泥体积庞大,价格相对较贵。

天然有机高分子结构多样,分子内活性基团多,可以通过对其改性来制备高效絮凝剂。其中,淀粉分子链段上带有大量羟基,具有较强的反应活性,可以通过醚化、氧化、酯化以及接枝共聚等方法进行化学改性,用于制备非离子型、阳离子型、阴离子型和两性淀粉絮凝剂。而且淀粉本身或中间产物对人体无毒,原料来源丰富,价格便宜,所以此类絮凝剂的研制很受青睐^[6-9]。

笔者主要介绍了阳离子淀粉絮凝剂的两种主要合成方法及国内外研究现状。

基金项目:河北省自然科学基金(B2015302008)

作者简介:李海花(1979-),女,博士,助理研究员,主要研究方向为工业水处理及污水资源化。

联系人:刘振法(1963-),男,博士,研究员,主要研究方向为工业水处理及污水资源化。

1 醚化反应

醚化型阳离子淀粉是淀粉分子上的羟基与阳离子醚化剂在碱性条件下,通过亲核取代反应形成的。通过醚化反应制备阳离子淀粉的制备方法主要有湿法、干法和半干半湿法 3 种。在反应过程中碱起到了催化剂的作用,通常使用的是 NaOH。对于醚化剂,其分子中应存在电子云密度较低的部分,便于亲核反应的发生。可以作为阳离子醚化剂的有叔胺盐和季铵盐,最有效的为季铵盐。这是因为季铵型阳离子淀粉在较大的 pH 范围内呈电性,产物的 pH 使用范围宽。而叔胺型阳离子淀粉只能在酸性条件下显电性,与季铵型阳离子淀粉相比有明显的缺点。

常用的季铵型阳离子醚化剂有 3-氯-2-羟丙基氯化铵(CHPTMA)和 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(GTA)。具本植^[10]以三甲胺和环氧氯丙烷为原料合成了醚化剂失水甘油基三甲基氯化铵(GTA),使用新型碱催化剂(BZ-1)为碱催化剂,干法制备了高取代度的季铵型阳离子淀粉。实验证明产物有明显的絮凝除浊效果。魏倩倩等^[11]以玉米淀粉为原料、CHPTMA 为醚化剂,采用干法制备了高取代度的季铵型阳离子淀粉絮凝剂。研究发现,在醚化剂的加入量为淀粉质量的 55%,催化剂与醚化剂的摩尔比为 1:2,反应温度 85℃,反应时间 4h 的条件下,所得产物应用于高色值糖蜜酒精废液进行脱色絮凝实验,脱色率可达 53.6%。李树君等^[12]用马铃薯淀粉和 CHPTMA 制备了高取代度的季铵型阳离子淀粉,取代度为 0.39,对淀粉生成废液有较好的絮凝效果。刘畅等^[13]用高直链玉米淀粉为原料、NaOH 为催化剂、GTA 为醚化剂,制备了高取代度的阳离子高直链淀粉。反应溶剂使用二氧六环和水,反应温度 60℃,反应时间 7h,产物的取代度可达 1.27,用于处理 0.7%膨润土溶液时,透光率可达 90%以上。王香爱等^[14]以玉米淀粉和 CHPTMA 为原料,采用干法合成了高取代度的阳离子淀粉,并与聚合三氯化铝(PAC)复配,对高岭土悬浮液进行絮凝处理。最佳絮凝条件为:絮凝剂用量 5mg/L, PAC 与阳离子淀粉的质量比为 10:1, pH=9, 沉降时间 32min, 浊度可降至 3.1NTU。姜应新^[15]以氯代氯化胆碱为醚化剂,合成了新型的季铵型阳离子淀粉,详细探讨了湿法与干法工艺、碱的用量对取代度及反应效率的影响。

关于叔胺型阳离子醚化剂的报道不多,姜应新^[15]根据曼尼希反应原理,首先用甲醛、二甲胺与

盐酸合成了醚化剂羟甲基二甲胺盐酸盐,然后与淀粉合成了新型叔胺基阳离子淀粉,其取代度为 0.79,反应效率为 96.3%。

其他类型的阳离子醚化剂见诸报道的更少,史玉琳等^[16]用三聚氯氰和二甲胺为原料,使用超声辅助合成了一种阳离子醚化剂 2,4-二(二甲氨基)-[1,3,5]-三嗪(BDAT)。研究表明,超声辅助可以使固-液非均相反应在水溶液中顺利进行,在最佳合成条件下目标产物产率为 94%。采用这种醚化剂合成的阳离子淀粉,在 pH=2 时对染料废水的脱色率可达 97%^[17]。同时,这种絮凝剂还可以回收再利用。

醚化阳离子淀粉的制备,特别是使用干法或者半干半湿法时,普遍具有操作简便、转化率高和污染小等优点,但是由于醚化剂分子结构特殊,造成了醚化剂种类单一,大部分实验都围绕着 CHPTMA 进行。所以,开发新型、高效的醚化剂将成为新的研究方向。

2 接枝共聚反应

接枝共聚型阳离子淀粉是淀粉与阳离子单体发生接枝共聚的产物。

2.1 引发体系

在淀粉接枝共聚反应中,较常用的化学引发剂是硝酸铈铵。硝酸铈铵在酸性条件下具有引发活性高、反应条件温和、反应周期短和接枝效率高等优点,但是铈盐价格昂贵,生产成本低,工业上不能大量使用。为了降低生产成本,可以使用过硫酸盐与铈盐组成复合引发剂^[18-19]。从反应机理上看,硝酸铈铵属于氧化还原引发体系。除了硝酸铈铵外,氧化还原引发体系还有 Fenton 试剂、H₂O₂-硫脲体系、过硫酸铵-亚硫酸氢钠体系和过硫酸铵-乙二胺四乙酸体系等。其他化学引发剂还有过硫酸铵、过硫酸钾和高锰酸钾等。过硫酸盐价格低廉、无毒,在反应过程中体系的温度不会剧烈变化,工业上易于控制,使用和研究的较多。

除化学引发外,还可以使用辐射法引发反应。辐射引发一般采用射线照射,使淀粉活化产生自由基^[20],也有使用紫外光或等离子体作为辐射源的报道^[21]。辐射引发法工艺简单,但是前期设备投资大,而且得到的产品支链分子量分布宽,目前没有大规模生产应用。微波辅助引发是近年来发展出的一种新的引发方法。Pal 等^[22]用微波辅助合成了糊精接枝聚丙烯酰胺(PAM)共聚物。Mishra 等^[23]使用

微波辅助硝酸铈铵引发淀粉和丙烯酰胺(AM)的接枝共聚反应。研究表明,微波辅助合成法比单独使用化学引发剂具有所需合成时间短、重现性好和产品质量高等优点。

2.2 接枝单体

用于合成阳离子淀粉的接枝单体,分子结构中应同时具有双键和阳离子。使用较多的单体有AM、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)和二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)。

AM中并没有阳离子,淀粉接枝AM属于非离子型改性淀粉絮凝剂,一般使用两种方法提高产物的阳离子度,一是通过曼尼希反应使PAM支链发生阳离子化;二是继续向淀粉骨架上引入其他阳离子单体。赵彦生等^[24]用硝酸铈铵为引发剂,使玉米淀粉与AM接枝共聚,再加入甲醛和二胺,通过曼尼希反应进行阳离子化,制得了阳离子改性淀粉絮凝剂。唐宏科等^[25]通过相同的方法制得了阳离子淀粉絮凝剂,曼尼希反应的最佳条件为:接枝物与甲醛、二胺的摩尔比为1.0:1.0:1.5,反应温度70℃,反应时间2h。产物用于硫酸盐麦草浆双胶纸的网下白水处理时,透光率可达90%以上。马亚峰等^[26]以玉米淀粉和AM为原料,过硫酸铵和亚硫酸氢钠为引发剂,先合成了淀粉/AM接枝共聚物,然后以GTA为醚化剂,对淀粉接枝共聚物进行了阳离子化。该絮凝剂对煤矿井废水水样的除浊率可达95.6%。巩冠杰等^[27]使用反相乳液法,以过硫酸铵-无水亚硫酸钠为引发剂,分步恒温引发,制备了淀粉-AM-DAC三元高分子共聚物,对细精煤进行絮凝沉降及过滤脱水和对城市混合污水进行处理实验。结果表明,产物具有理想的助滤、脱色和絮凝沉降效果。徐晓军等^[28]采用过硫酸钾-亚硫酸氢钠氧化还原体系作为引发剂,通过反相悬浮聚合技术,进行四元淀粉(St)-丙烯酸十八酯(OA)-AM-DMDAAC聚合,研究了该产物对滇池含藻水的絮凝效果。在处理pH=6.0的滇池含藻水时,加入量为15mg/L时,透光率及化学需氧量(COD_{Cr})去除率分别达93.5%和71.3%。Pourjavadi等^[29]以过硫酸铵为引发剂,引发食用淀粉兰荃粉(salep)与AM和甲基丙烯酰丙基三甲基氯化铵(MAPTAC)共聚物AM-co-MAPTAC的接枝共聚反应,合成了S-g-P(AM-co-MAPTAC)共聚物。

薛冬桦等^[30]以玉米淀粉为原料,硝酸铈铵为引发剂,引发淀粉与DAC的接枝共聚,制备系列淀粉-

DAC接枝共聚物,系统考察了反应条件对接枝率的影响。在最佳合成条件下,接枝率可达118.67%。Wang等^[31]以过硫酸钾为引发剂,引发淀粉与DMC的接枝共聚反应。使用红外光谱和核磁对产物结构进行了表征。实验发现该产物对0.25%高岭土悬浊液的除浊率可达100%,而且受pH影响小。马喜平等^[32]采用硫酸高铈为引发剂,合成了淀粉-DMDAAC接枝共聚物。研究了引发剂浓度、pH和反应温度对接枝效率的影响,探讨了反应机理。Lv等^[33]以辣根过氧化物酶/H₂O₂为引发剂,合成了st-g-DMDAAC接枝共聚物,用于污泥脱水。并用红外光谱、核磁和凝胶色谱表征了产物结构。结果表明,其结构是由DMDAAC的低聚物接枝到淀粉骨架上作为支链构成的,这种结构具有较强的疏水性和较高的阳离子度。该产物应用于污泥脱水中,污泥的含水量可以从97.8%降低到50.6%。陈卓等^[34]采用Fe²⁺-H₂O₂体系作为引发剂,引发淀粉与DMDAAC的接枝聚合,制备了系列淀粉-DM-DAAC接枝共聚物。研究了单体浓度、引发剂用量和反应温度对接枝率、接枝效率、单体转化率和阳离子度的影响,并用红外光谱和核磁氢谱对接枝共聚物进行了表征分析。

能与淀粉接枝的具有阳离子的乙烯基单体种类有限,而且对于淀粉接枝阳离子单体的研究也主要集中在合成因素对接枝率的影响等方面,对产物的絮凝性能及实际应用研究较少。

3 展望

当前阳离子淀粉絮凝剂的主要发展趋势是进一步丰富醚化剂和改性手段,改善絮凝剂的絮凝性能。接枝共聚作为一种反应机理完全不同的改性方法,也成为新的发展方向。淀粉接枝共聚的引发方法较多,有化学引发、辐射引发和微波辅助化学引发等。共聚过程有水溶液法、反相悬浮法及干法等。与醚化法相比,接枝共聚法反应过程比较复杂,应主要考虑选择简单、易控制,产品的后处理简单的反应过程。

除了使用单一的改性方法外,多种改性方法和单体的复合使用,可以合成出具有多重功能的淀粉絮凝剂。此外,除了通过化学反应进行改性外,与其他廉价的絮凝剂复配也可以弥补淀粉絮凝剂自身的不足。目前,改性淀粉与传统的铝系、铁系絮凝剂复配使用的报道已经有很多,这种方法在维持较好絮凝性能的同时也降低了使用成本。

参考文献

- [1] Yang Z, Yan H, Yang H, et al. Flocculation performance and mechanism of graphene oxide for removal of various contaminants from water[J]. *Water Res*, 2013, 47(9): 3037-3046.
- [2] 胡瑞, 周华, 李田霞, 等. 阳离子有机高分子絮凝剂的研究进展及其应用[J]. *化工进展*, 2006, 25(6): 600-603.
- [3] 郭睿, 王超, 甄建斌, 等. 阳离子聚酰胺多胺絮凝剂的制备及絮凝性能研究[J]. *现代化工*, 2016, 36(9): 58-61, 63.
- [4] Yang Z, Yuan B, Li H J, et al. Amphoteric starch-based flocculants can flocculate different contaminants with even opposite surface charges from water through molecular structure control[J]. *Colloids Surf A*, 2014, 455(1): 28-35.
- [5] Rabiee A, Ershad-Langroudi A, Zeinali M E. A survey on cationic polyelectrolytes and their applications: acrylamide derivatives[J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2015, 31(3): 239-261.
- [6] 沈哲, 张亚雷, 代朝猛. 改性淀粉絮凝剂的应用现状和研究进展[J]. *水处理技术*, 2012, 38(10): 1-3, 7.
- [7] 王小雄, 张媛, 刘光利, 等. 淀粉絮凝剂的研究概况[J]. *工业水处理*, 2009, 29(1): 6-9.
- [8] Banerjee C, Gupta P, Mishra S, et al. Study of polyacrylamide grafted starch based algal flocculation towards applications in algal biomass harvesting[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2012, 51(4): 456-461.
- [9] Pal S, Mal D, Singh R P. Characterization of cationic starch: an efficient flocculating agent[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 108(4): 2678-2681.
- [10] 具本植. 高取代度阳离子淀粉的制备与应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2000.
- [11] 魏倩倩, 童群义. 季铵型阳离子淀粉絮凝剂的制备及其应用[J]. *化工进展*, 2008, 27(2): 303-307.
- [12] 李树君, 谢安, 林亚玲. 高取代度阳离子改性淀粉絮凝剂制备与应用[J]. *农业机械学报*, 2011, 42(2): 134-137.
- [13] 刘畅, 谭颖, 刘亚东, 等. 高取代度阳离子高直链淀粉的制备及絮凝性能[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(8): 216-218, 221.
- [14] 王香爱, 张洪利, 葛子龙. 阳离子淀粉复合絮凝剂对高岭土悬浮液的絮凝处理[J]. *化工科技*, 2015, 23(2): 13-16.
- [15] 姜应新. 新型阳离子淀粉的合成及其应用性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [16] 史玉琳, 具本植, 张淑芬. 超声辅助合成阳离子醚化剂 2,4-二(二甲氨基)-6-氯-[1,3,5]-三嗪[J]. *精细化工*, 2011, 28(10): 1024-1027.
- [17] Shi Y L, Ju B Z, Zhang S F. Flocculation behavior of a new recyclable flocculant based on pH responsive tertiary amine starch ether[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88(1): 132-138.
- [18] 徐秀梅. 淀粉接枝丙烯酸聚合型絮凝剂的合成及絮凝性能研究[J]. *辽宁化工*, 2009, 38(9): 601-604.
- [19] 张延霖, 张秋云, 刘佩红. CAN-KPS 体系引发淀粉接枝共聚为絮凝剂的工艺研究[J]. *化学工程师*, 2007, 136(1): 6-8.
- [20] Song W Q, Zhao Z W, Zheng H J, et al. Gamma-irradiation synthesis of quaternary phosphonium cationic starch flocculants[J]. *Water Science and Technology*, 2013, 68(8): 1778-1784.
- [21] 孙永军, 任梦娇, 徐炎华, 等. 光聚合壳聚糖基絮凝剂及其絮凝性能[J]. *土木建筑与环境工程*, 2016, 38(3): 58-64.
- [22] Pal S, Nasim T, Patra A, et al. Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted dextran (Dxt-g-PAM) development and application of a novel polymeric flocculant[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2010, 47(5): 623-631.
- [23] Mishra S, Mukul A, Sen G, et al. Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted starch (St-g-PAM) and its applicability as flocculant for water treatment[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2011, 48(1): 106-111.
- [24] 赵彦生, 李万捷. 淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物的合成与性能[J]. *水处理技术*, 1994, 20(6): 370-373.
- [25] 唐宏科, 陈均志, 刘相平. 阳离子型聚丙烯酰胺接枝淀粉絮凝剂的制备及其在造纸中的初步应用研究[J]. *造纸化学品*, 2003(1): 15-18.
- [26] 马亚峰, 王玉琪, 郑岚, 等. 阳离子淀粉絮凝剂合成及处理煤矿井废水性能研究[J]. *工业用水与废水*, 2013, 44(1): 58-62.
- [27] 巩冠杰, 张英杰, 王子良, 等. 双引发反相乳液接枝共聚及其应用研究[J]. *工业水处理*, 2010, 30(11): 62-65.
- [28] 徐晓军, 刘翔义, 杨宇明. 疏水缔合阳离子淀粉的制备及其对滇池含藻水的絮凝研究[J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 2007, 29(2): 177-182.
- [29] Pourhavad A, Fakoorpoor S M, Hosseini S H. Novel cationic-modified salep as an efficient flocculating agent for settling of cement slurries[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 93(2): 506-511.
- [30] 薛冬桦, 杜希兵, 张萍萍, 等. 淀粉接枝丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵共聚物的合成[J]. *精细化工*, 2008, 25(11): 1118-1121.
- [31] Wang J P, Yuan S J, Wang Y, et al. Synthesis, characterization and application of a novel starch-based flocculant with high flocculation and dewatering properties[J]. *Water Research*, 2013, 47(8): 2643-2648.
- [32] 马喜平, 胡星琪, 徐俊. 阳离子淀粉-二甲基二烯丙基氯化铵接枝共聚物的研究[J]. *化学世界*, 1997, 38(8): 422-425.
- [33] Lv S H, Sun T, Zhou Q F, et al. Synthesis of starch-g-p(DM-DAAC) using HRP initiation and the correlation of its structure and sludge dewaterability[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 103(1): 285-293.
- [34] 陈卓, 范宏, 洪涤. Fe^{2+} - H_2O_2 引发淀粉-二甲基二烯丙基氯化铵接枝共聚的研究[J]. *高分子材料与工程*, 2002, 18(4): 81-84.