

壳聚糖-铁絮凝剂的制备及其絮凝性能

田国鹏 张 雯 魏 刚* 熊蓉春

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 利用无机嵌入有机的方式改性壳聚糖制成壳聚糖-铁絮凝剂, 使用高岭土悬浊液对其絮凝性能进行了考察。结果表明, 当壳聚糖-铁絮凝剂(CTS-Fe)的投加量为 5 mg/L, $m(\text{CTS}):m(\text{Fe})=2:1$, pH=7 时, 絮凝效果最佳, 沉降率为 88.75%。并对壳聚糖-铁絮凝剂、壳聚糖、聚合氯化铁和壳聚糖-聚合氯化铁复合絮凝剂对高岭土悬浊液的处理效果进行了对比研究。结果表明, 壳聚糖-铁絮凝剂的处理效果最好, 且用量较少。

关键词: 絮凝剂; 壳聚糖; 聚合氯化铁; 高岭土悬浊液

中图分类号: TQ314.253

引 言

天然高分子絮凝剂具有价廉、易得、无毒等优点, 并对特定废水具有良好处理效果, 日益受到水处理研究者的重视。然而由于天然高分子絮凝剂电荷密度小、分子量低且易发生生物降解而失活等缺点, 严重的限制了天然高分子絮凝剂的使用范围。

为提高天然高分子絮凝剂的使用范围, 人们根据天然高分子絮凝剂化学结构的特点, 通过人工改性的手段, 以求开发出可应用处理各种废水的天然高分子絮凝剂的产品, 这一点在天然高分子絮凝剂的开发和应用方面具有重要的意义^[1-2]。70 年代以来, 美、英、法、日和印度等国家结合本国天然高分子物质资源, 开始对化学改性天然高分子絮凝剂进行研制和开发, 特别是壳聚糖改性的研究取得了一定的进展, 引起了广泛的关注。

壳聚糖是一种天然高分子螯合剂, 在壳聚糖线性分子链上含有多个羟基和氨基, 从构象上看, 都是平伏键。由于这种特殊的结构的存在, 使得壳聚糖对金属离子具有一定的螯合作用。而壳聚糖与金属离子的螯合后, 本身的结构并没有改变, 因此壳聚糖仍能够发挥其有机直链大分子的絮凝特性。研究表明^[3-7], 壳聚糖与 Fe^{3+} 的配合是一个 Fe^{3+} 离子与壳

聚糖的两个糖残基进行配合并同时带有三分子水的结构。由于 Fe^{3+} 离子的介入, 可以增大絮凝剂的网状结构, 增强絮凝剂对污染物的网捕能力。所以利用壳聚糖与 Fe^{3+} 离子的螯合水解作用, 有可能增强壳聚糖的水溶性、稳定性和絮凝性能。

本文旨在对制备出的经铁改性的壳聚糖-铁絮凝剂(CTS-Fe)在一般废水的 pH 值(7~9)范围内, 对其进行絮凝实验, 以确定出铁与壳聚糖反应的最佳质量比。为更好说明所研制的絮凝剂的絮凝性能, 本文还分别比较了壳聚糖-铁絮凝剂、壳聚糖絮凝剂、聚合氯化铁絮凝剂和壳聚糖-聚合氯化铁复合絮凝剂对高岭土悬浊液的处理效果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 实验原料

壳聚糖, 脱乙酰度 90% 以上, 山东省东营市东辰集团有限公司; 三氯化铁(CR), 江苏永华精细化学药品有限公司; 冰乙酸(AR), 上海敏晨化工有限公司; 高岭土, 邢台鑫泰非金属材料有限公司。

1.1.2 实验仪器

721 型分光光度计, 上海分析仪器厂; 250 mL 具塞量筒; 磁力搅拌器, 北京制药工业研究所。

1.2 絮凝剂的制备

壳聚糖(CTS)絮凝剂: 在 1% 的乙酸水溶液中加入壳聚糖, 配制成质量浓度为 10 mg/mL 的溶液。

聚合氯化铁(PFC)絮凝剂: 取 20 mL 0.5 mol/L 的 FeCl_3 溶液加水稀释至 400 mL, 在快速搅拌下滴加 100 mL 0.25 mol/L 的 NaOH 溶液, 制得含铁量

收稿日期: 2008-01-10

基金项目: 国家“863”计划(2007AA05Z409)

第一作者: 男, 1982 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: weigangmail@263.net

为 1.1 mg/mL 聚合氯化铁(PFC)溶液。

壳聚糖-聚合氯化铁(CTS-PFC)复合絮凝剂:取一定量的上述 CTS 溶液,在搅拌下加入一定量的 PFC 溶液,得到预定的 CTS 和 PFC 质量比溶液,混合均匀,熟化 1 h 备用。

壳聚糖-铁(CTS-Fe)絮凝剂:取一定量的壳聚糖溶液,加入一定量的 FeCl_3 ,待溶解后,在搅拌下缓慢滴加稀 NaOH 溶液至一定的 pH 值。

1.3 絮凝处理方法

实验以高岭土配制成 3‰ 的高岭土模拟水样,取适量的絮凝剂加入装有 200 mL 模拟水样的具塞量筒中,调节至一定的 pH 值,将具塞量筒来回转动 15 次,静止 5 min 后,取液面下 2 cm 处清液在分光光度计中测其吸光度,计算其沉降率:

$$\text{沉降率} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

其中 A_0 表示未加絮凝剂时水样的吸光度, A 表示絮凝后静止一段时间后水样上清液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖对高岭土的絮凝性能

2.1.1 壳聚糖的投加量对高岭土处理效果的影响

在不同的 CTS 的投加量下,调节高岭土模拟水样的 pH 值,其实验结果如图 1 所示。

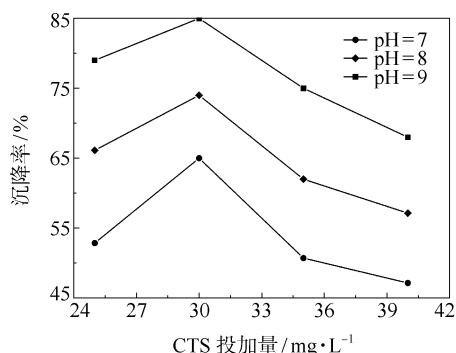


图 1 壳聚糖在不同的投加量和不同的 pH 值下对高岭土模拟水样的絮凝性能

Fig. 1 The flocculating capability of CTS at different dosage and different pH

由图 1 可以看出,当 CTS 的投加量为 30 mg/L 时,对高岭土的处理效果达到最好,沉降率为 85%,达到峰值。继续添加 CTS,则处理效果明显降低。这是由于 CTS 为弱阳性高分子聚合物,CTS 相对分子质量在 2×10^6 并不很大,因此形成的絮体较小。当加入的 CTS 超过最佳投加量时,会使 CTS 长链

上通过桥连作用吸附的粒子脱稳,阻止了架桥作用的形成,因此处理效果会下降。所以 CTS 的最佳投加量为 30 mg/L。

2.1.2 pH 值对高岭土处理效果的影响

在 CTS 取最佳投加量 30 mg/L 下,调节原水样的 pH 值,其实验结果如图 2 所示。

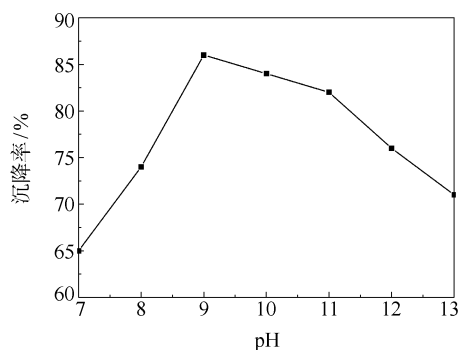


图 2 CTS 絮凝剂随 pH 变化的处理效果

Fig. 2 The flocculating capability of CTS at different pH

由图 2 可以看出,随着水样的 pH 值的不断升高,在 pH 达 9 左右时,CTS 对水样的处理效果最好。这是因为在碱性条件下,高岭土悬浮液负电性增加。壳聚糖分子中含有大量游离态的 $-\text{NH}_2$,在水溶液中能结合 H^+ 表现出正电性^[8],与高岭土悬浮液接触,形成异种电荷的反应体系,发生的电中和作用增强。但是当 pH 值升高的同时,也会降低壳聚糖的正电性,不利于电中和反应。

2.2 聚合氯化铁对高岭土的絮凝性能

2.2.1 聚合氯化铁的投加量对高岭土处理效果的影响

在不同的 PFC 的投加量下,调节高岭土模拟水样的 pH 值,其实验结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出,当 PFC 的投加量为 5 mg/L 时,对高岭土的处理效果达到最好,沉降率为 87.3%,达到峰值。这是由于当 PFC 中的铁离子进入水中后,它和水在很短的时间内形成聚合物,该聚合物迅速脱去质子,水解为一系列多核氢氧化铁离子单体形式,然后进一步快速聚合成高分子^[9]。这些无机高分子聚合物带有大量的正电荷,它们很快与带有负电荷的高岭土颗粒发生电中和,同时,此水解的铁离子对水中颗粒有强烈的吸附架桥作用。

2.2.2 pH 值对高岭土处理效果的影响

在 PFC 取最佳投加量 5 mg/L 下,调节原水样的 pH 值,其实验结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出,随着水样的 pH 值的不断升

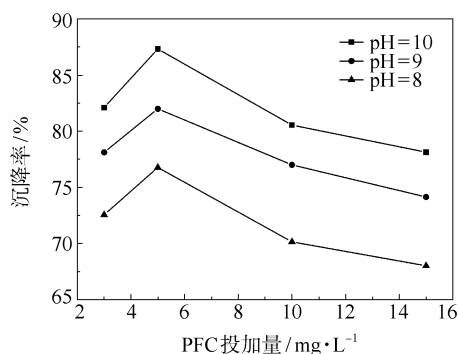


图3 聚合氯化铁在不同的投加量和不同的pH值下对高岭土模拟水样的絮凝性能

Fig.3 The flocculating capability of PFC at different dosage and different pH

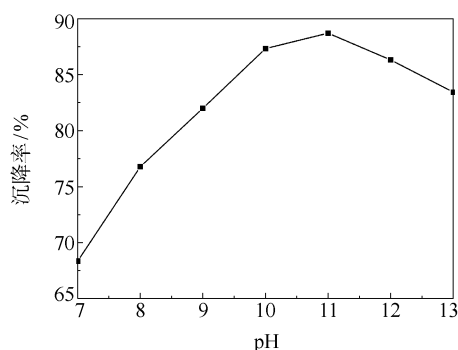


图4 PFC絮凝剂随pH变化的处理效果

Fig.4 The flocculating capability of PFC at different pH 高,在pH达11左右时,PFC对水样的处理效果最好。这是由于随着pH的升高,水样中的羟基增多,有利于铁离子形成带有大量正电无机高分子聚合物,与带有负电荷的高岭土悬浊液接触,发生电中和反应。但是当达到一定pH值时,则会促进铁离子形成沉淀,使絮凝效果减弱。

2.3 壳聚糖与聚合氯化铁复合絮凝剂(CTS-PFC)对高岭土絮凝性能

以3种不同比例的CTS-PFC复合絮凝剂处理高岭土,并调节水样至不同的pH值,其处理效果如图5和图6所示。

2.3.1 CTS-PFC复合絮凝剂投加量和复配比例对高岭土处理效果的影响

对CTS处理高岭土模拟水样的研究表明,CTS处理时最佳pH为9,因此对CTS-PFC复合絮凝剂处理水样的pH值暂选为9。

图5为以CTS为主,配以少量的PFC复合絮凝剂的絮凝效果图。由图5可以看出,复合絮凝剂的絮凝效果大大优于单独使用CTS时的絮凝效果,

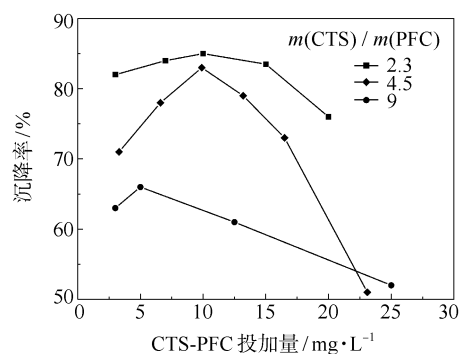


图5 不同比例的CTS-PFC复合絮凝剂处理高岭土效果
Fig.5 The flocculating capability of CTS-PFC mixed flocculant with different compositions

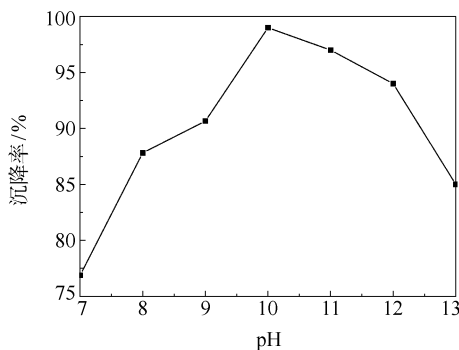


图6 CTS-PFC复合絮凝剂随pH变化的处理效果
Fig.6 The flocculating capability of CTS-PFC mixed flocculant at different pH

仅仅用了很少量的复合絮凝剂就能产生很好的效果。而不同比例的复合絮凝剂中,当铁的含量越大时,处理效果越好,可以认为是PFC的较强电中和能力与CTS本身电中和能力的加和增强了复合絮凝剂的絮凝效果。所以在复合絮凝剂所试验的3种不同的质量比中,当CTS和PFC的质量比为2.3时处理高岭土的效果最好,最佳投加量为10 mg/L。

2.3.2 pH值对处理高岭土效果的影响

从图6可以看出,CTS-PFC复合絮凝剂在最佳的含铁比例下絮凝效果随pH值的增大逐渐增强,当pH值达10左右时絮凝效果最好。此后,絮凝效果随着pH值的增大而逐渐减弱。

2.4 壳聚糖-铁(CTS-Fe)絮凝剂处理水样的絮凝性能

2.4.1 CTS-Fe絮凝剂的最佳投加量的选取

为了确定CTS-Fe絮凝剂的最佳投加量,先用两种不同比例CTS-Fe絮凝剂对高岭土模拟水样进行处理,其结果如图7所示。

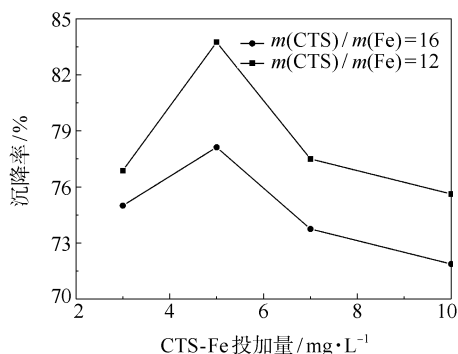


图7 两种比例的 CTS-Fe 絮凝剂处理高岭土效果

Fig. 7 The flocculating capability of CTS-Fe flocculant for two different CTS and Fe ratios

由图 7 可以看出,在絮凝剂的投加量为 5 mg/L 时,对高岭土的处理效果最好,当超出此投加量时,处理效果明显下降,因此选取 5 mg/L 为最佳投加量。

2.4.2 CTS-Fe 絮凝剂的含铁质量比对高岭土处理效果的影响

取 5 种不同含铁比例的 CTS-Fe 絮凝剂,都以 5 mg/L 的 CTS 量向水样中投加,其处理效果如图 8 所示。

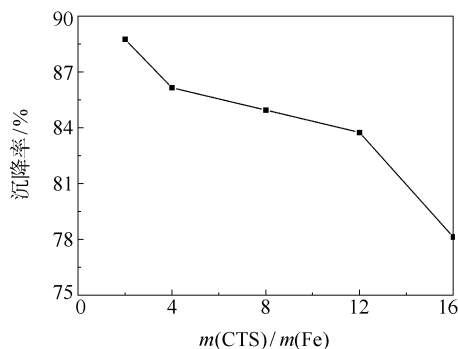


图8 不同含铁质量比的 CTS-Fe 絮凝剂处理高岭土效果

Fig. 8 The flocculating capability of CTS-Fe flocculant for different CTS and Fe ratios

由图 8 可以看出,不同含铁质量比的 CTS-Fe 絮凝剂,在相同的 CTS 投加量下,随着含铁量的下降,处理水样的效果明显减弱。在使用壳聚糖和铁质量比为 2:1 的 CTS-Fe 絮凝剂时,处理效果在所试验的 5 种比例中最好,沉降率为 88.75%。絮体大,絮凝快,出水清。并且由于絮凝剂制备过程经过加碱处理,酸度较低,无需加碱调节水样的 pH 值就可以达到很好的处理效果。

壳聚糖与 Fe^{3+} 的配合物结构是一个 Fe^{3+} 离子与壳聚糖的两个糖残基配位,还带有三分子水。壳

聚糖与 Fe^{3+} 离子的配位作用可以发生在同一条直链上,也可以发生在不同的直链之间,生成分子内或分子间桥式配合物。由于 Fe^{3+} 离子的介入,可以增大絮凝剂的网状结构,增强絮凝剂对高岭土悬浮颗粒的网捕能力;若降低溶液的酸度以促进被螯合的铁离子的水解,可以增强絮凝剂的正电性,从而增强壳聚糖对负电性颗粒的静电吸引能力;同时控制壳聚糖与 Fe^{3+} 离子的比例,通过 Fe^{3+} 离子与壳聚糖的螯合作用,可以减小壳聚糖分子之间形成氢键的机会,增大其水溶性;而且在较低的酸度下,可降低壳聚糖的酸水解程度,从而增强絮凝剂的稳定性。

壳聚糖与聚合氯化铁复合后,一方面壳聚糖分子链上所带的正电荷与聚合氯化铁上的正电荷相叠加,增强了复合絮凝剂的电中和能力;另一方面,壳聚糖本身的分子链在已经脱稳的颗粒物之间架桥,有利于形成较大的絮体,通过絮体的卷扫作用增强了去除水中微小颗粒物的功能。因此壳聚糖-铁絮凝剂与壳聚糖-氯化铁复合絮凝剂的絮凝机理有本质的区别。

2.5 4 种絮凝剂处理水样的效果对比

为了更直观的表现出 4 种絮凝剂处理水样的效果,将 4 种絮凝剂在废水常见的 pH 值范围内及各自最佳的投加量条件下处理水样,结果如图 9。

由图 9 可知,在四种絮凝剂各自的最佳处理条件下,CTS 絮凝剂的沉降率为 75%,投加量为 20mg/L。PFC 絮凝剂的沉降率为 82%,投加量为 5 mg/L。CTS-PFC 絮凝剂的沉降率为 85%,投加量为 10 mg/L。CTS-Fe 絮凝剂的沉降率为 88.75%,投加量为 5 mg/L。由此看见,CTS-Fe 絮凝剂的处理

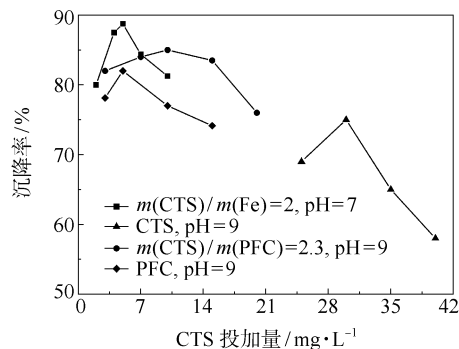


图9 CTS-Fe、CTS-PFC、PFC、CTS在最佳含铁质量比和相同 pH 值下处理高岭土的效果

Fig. 9 Composition of the flocculating capability of CTS-Fe flocculant, CTS-PFC mixed flocculant, PFC and CTS at the optimal iron proportion and the same pH

理效果最好,投加量最少,并且不用调节水样的 pH 值。

3 结论

(1)通过实验确定了 CTS-Fe 絮凝剂的最佳投加量为 5 mg/L, $m(\text{CTS}):m(\text{Fe})=2:1$, pH=7, 在此条件下可以达到很好的处理效果。

(2)以无机嵌入有机的方式改性壳聚糖,可以增强壳聚糖的阳离子絮凝剂的特性和网捕架桥能力,从而增强了絮凝剂的絮凝能力,在一般废水的 pH 值(7~9)范围内,壳聚糖-铁(CTS-Fe)的絮凝效果很好,且其投加量较小,有效的降低了成本,又弥补了单独使用 CTS 时的缺陷。

参考文献:

- [1] Bratskaya S, Schwarz S, Chervonetsky D. Comparative study of humic acids flocculation with chitosan hydrochloride and chitosan glutamate[J]. Water Research, 2004, 38(12):2955-2961.
- [2] 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京:化学工业出版社, 2001, 3:6-10.
- [3] 刘维俊. 壳聚糖对硅藻土悬浮液带电离子体系的絮凝行为[J]. 太原理工大学学报, 2001, 32(6): 654-656.
- [4] 郝月,张晶,杨翔华. 利用壳聚糖预处理高浓度味精废水[J]. 水资源保护, 2006, 22(6):51-56.
- [5] 华登峰. 壳聚糖、硫酸铝、聚铝对印染废水脱色处理的对比[J]. 青岛大学学报, 2004, 19(3): 65-68.
- [6] Chiou M S, Li H Y. Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solution on chitosan[J]. Chemosphere, 2003, 50(8):1095-1105.
- [7] Clark T. Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: Preliminary results[J]. Water Research, 1997, 31(11):2925-2929.
- [8] 徐海宏,李满,唐海香. 壳聚糖对煤泥水的絮凝作用分析[J]. 选煤技术, 2007(1):16-17.
- [9] 张莉红,衣守志. 铁系无机高分子絮凝剂的研究进展[J]. 天津科技大学学报, 2004, 19(2):10-13.

Preparation and flocculation behavior of iron-chitosan flocculant

TIAN GuoPeng ZHANG Wen WEI Gang XIONG RongChun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemistry and Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Chitosan (CTS) has been modified by inorganic impregnation to prepare an CTS-Fe flocculant. The flocculation behavior of the resulting material was investigated with kaoline. The results showed that the optimum conditions are as follows: a dosage of CTS-Fe of 5 mg/L, a molar ratio in the flocculant of $m(\text{CTS}):m(\text{Fe})=2:1$, and a pH of 7. Under these conditions, the sedimentation rate with kaoline was 88.75%. The flocculation efficiency of CTS-Fe was found to be superior to those of chitosan, polyiron (PFC) and polyiron-chitosan and a lower dosage of CTS-Fe is required.

Key words: flocculant; chitosan; polyiron; kaoline suspension