

改性天然高分子絮凝剂制备的研究进展

骆禹璐¹,王啸天¹,高 敏²,李晓媛²,阿合也力开·叶尔肯²,林江丽^{1*}

(1. 新疆大学化工学院 石油天然气精细化工教育部重点实验室,乌鲁木齐 830046;

2. 新疆大学化学学院 石油天然气精细化工教育部重点实验室,乌鲁木齐 830046)

摘要:天然高分子絮凝剂因其本身具有絮凝性,无毒,可生物降解,在水处理中具有广泛的应用前景。但因其不带电且溶解性差,造成其絮凝效果不理想,需通过改性,如醚化、接枝共聚等,在其分子链上引入各种官能团以改善其絮凝效果或改善其带电性、吸附性和杀菌性等。本文对目前常见的淀粉基、壳聚糖基、纤维素基和木质素基等天然高分子基改性絮凝剂,按不同改性方式进行分类概述,综述了近年来国内外改性天然高分子基絮凝剂的研究进展。同时还简单阐述了天然高分子基絮凝剂制备过程并对天然高分子基絮凝剂的研究方向进行了展望。

关键词:天然高分子; 改性; 絮凝剂; 水处理

随着科技的不断发展,日常生活中产生的生活和工业污水不断增多,对环境造成了污染。如何绿色、高效地处理污水成为目前水处理行业的研究热点。污水中主要含有固体废物、无机及有机颗粒、金属离子和一些其他杂质等^[1]。目前常采用的水处理方法主要有活性污泥法、生物膜法、絮凝法、吸附法、离子交换法等,其中絮凝法因操作简单、可适用于复杂的水处理环境等原因是目前应用较广泛的方法之一。而水处理效果好坏的关键因素是絮凝剂种类的选择,不同类型的污水需要不同类型的絮凝剂。絮凝剂分子中含有不同的官能团,可以通过电中和和吸附桥联等方法去除废水中的杂质和有害物质。

絮凝剂的种类繁多,大致可分为无机絮凝剂和有机絮凝剂两类。其中在水处理中常见的无机絮凝剂主要有铁制剂如聚合氯化铁(PFC)、聚合硫酸铁(PFS)等和铝制剂如聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铝(PAS)等。但因其在水处理过程中用量较大,腐蚀性较强,会对人类健康造成危害,实用性不高。有机絮凝剂又分为有机合成絮凝剂和改性天然高分子絮凝剂。在水处理中应用最广泛的有机合成絮凝剂是聚丙烯酰胺(PAM)、阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)等^[2]。这类有机高分子絮凝剂虽然用量少,絮凝能力强,处理效果好,但其残余单体具有“三致”(致畸、致癌、致突变)风险,残留在水中对人类和生态环境危害较大^[3]。而天然高分子絮凝剂因具有可生物降解、无毒、能够进行不同化学修饰及来源广泛等优点而备受关注^[4]。天然高分子絮凝剂虽具有一定絮凝效果,但其絮凝能力不太理想,需通过醚化、接枝共聚等改性方法,引入不同官能团改善其水溶性、分子量范围、电荷密度和多功能性等,以加强其絮凝能力。目前,改性的天然高分子絮凝剂主要有淀粉基、壳聚糖基、纤维素基和木质素基等。下面将对这些类型絮凝剂的改性制备过程进行详细的阐述。

1 淀粉基絮凝剂

淀粉分子具有活泼的游离羟基,可以通过氧化、酯化、醚化、接枝等方法进行改性,制备改性淀粉基絮

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.08.001

收稿:2021-03-26;修回:2021-11-05;

作者简介:骆禹璐,研究生。Tel:15276826093,E-mail:974529960@qq.com;

* 通讯联系人:林江丽(1975-),女,教授,研究方向为天然产物组分分析、多孔高分子材料及水处理技术研究。

Tel:13999283588,E-mail:linjiangli421@163.com.

凝剂。目前在水处理方面应用的改性淀粉絮凝剂主要采用的方法是醚化和接枝共聚。

1.1 醚化淀粉基絮凝剂

醚化改性是通过醚化反应使淀粉链羟基上的氢原子被官能团取代,提高淀粉的溶解性和絮凝性。Liu^[5]等采用简单的醚化反应,在碱性条件下淀粉与 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CTA)发生反应,制备了一系列主链上随机分布各种季铵盐基团淀粉基阳离子絮凝剂 St-CTA,水处理过程中不释放有害丙烯酰胺单体,且随着阳离子基团含量的增加,其絮凝性得到改善。Wei 等^[6]使用 CTA 为醚化剂合成了一系列不同电荷密度的阳离子淀粉基絮凝剂(St-WH),该絮凝剂对胞外多糖组分有良好的亲和力,水处理过程中电中和和桥联絮凝作用效果良好,污泥脱水性能良好。若 St-WH 与 FeCl_3 联合使用后,污泥脱水性能可进一步提高。此外,St-WH 还可以作为骨架构建剂进一步改善滤饼过滤性,其分子结构抗压性更强,更适用于高压脱水。

Wu 等^[7]通过 2-氯-4,6-二甘醇-[1,3,5]-三嗪(CDT)与淀粉在二甲基亚砜(DMSO)中发生的醚化反应,淀粉链羟基的氢原子被 CDT 取代,制备了具有双官能团(氨基和羧基)的两性淀粉衍生物(PRAS)。PRAS 的合成如图 1 所示。通过改变废水的酸碱度,PRAS 可以从废水中去除重金属离子,还可在絮凝饱和溶液中释放重金属离子,可实现其多次重复使用。Wang 等^[8]以可溶性淀粉和丁基缩水甘油醚(BGE)为原料,通过醚化反应制备了 2-羟基-3-丁氧基丙基淀粉(HBS)。然后 HBS 与 2,4-二(二甲氨基)-6-氯-[1,3,5]-三嗪(BDAT)在 DMSO 中,通过醚化反应制备了改性淀粉絮凝剂(TPRS)。TPRS 对阴离子染料 Avitera Red SE 有着很强的絮凝效果,最大脱色率可达 100%。

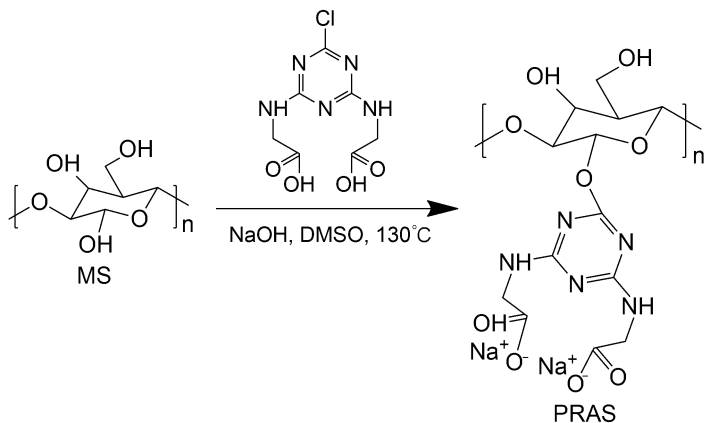


图 1 醚化反应合成 PRAS^[7]

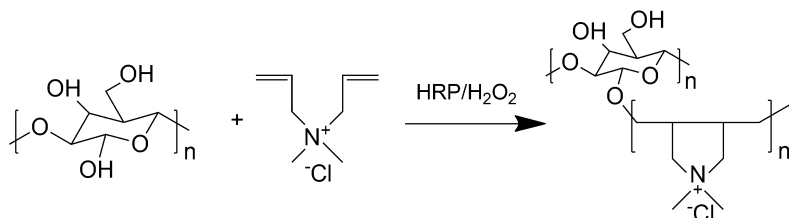
Figure 1 Synthesis of PRAS by etherifying reaction^[7]

1.2 接枝淀粉基絮凝剂

接枝共聚是一种在支链淀粉上引入阳性片段的有效方法,通过接枝共聚可以使含有阳离子的支链接枝到淀粉骨架结构上^[9]。引发的方法主要有物理法和化学法。物理法是通过物理方式引发反应,其中常见的是辐射引发;化学法是指通过添加化学试剂进行引发,常见的引发剂有过硫酸铵、硝酸铈铵等^[10]。

Lv 等^[11]采用辣根过氧化物酶和过氧化氢引发的降解淀粉与二甲基二烯丙基氯化铵接枝共聚,制备了一种新型可降解的阳离子淀粉污泥脱水剂,其合成制备过程如图 2 所示。低聚的二烯丙基二甲基氯化铵(DMDAAC)以支链的形式与淀粉结合,由 DMDAAC 组成的环状结构单元可以形成较大的疏水区和强阳离子区。分子量较大的淀粉-g-p (DMDAAC)具有良好的桥联絮凝能力,而分子量较小的具有较强的污泥脱水能力,且随着降解时间的延长,污泥比阻(SRF)、污泥毛细吸水时间(CST)和污泥含水率(WC)不断下降,其污泥含水率最低可至 50.6%。

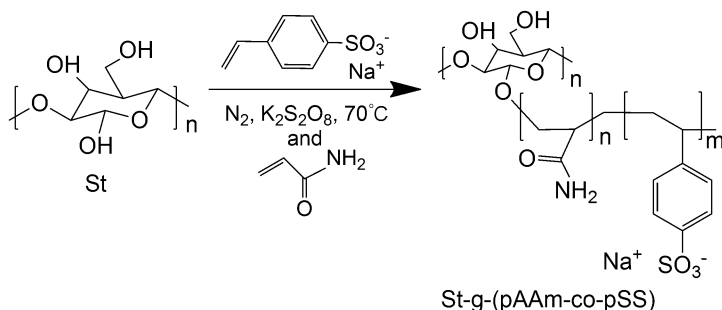
Das 等^[12]采用自由基聚合的方法,在 N,N,N',N' -四甲基乙二胺(TEMED)的催化作用下,使 PAM 和聚 2-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(PMETAC)链接枝在淀粉主链上,制备出一种新型二元接

图 2 淀粉-g-p (DMDAAC) 的反应合成过程^[11]Figure 2 The possible chemical structures St-g-p (DMDAAC)^[11]

枝共聚物絮凝剂 St-g-(PAAm-co-PMETAC)。实验结果表明,与工业絮凝剂 N82220 相比,在相同的投加量下 St-g-(PAAm-co-PMETAC) 絮凝剂具有更高的回转半径,更好的絮凝性,能更好地沉降高炉废水中的悬浮颗粒,更有效地降低高炉废水的浊度。

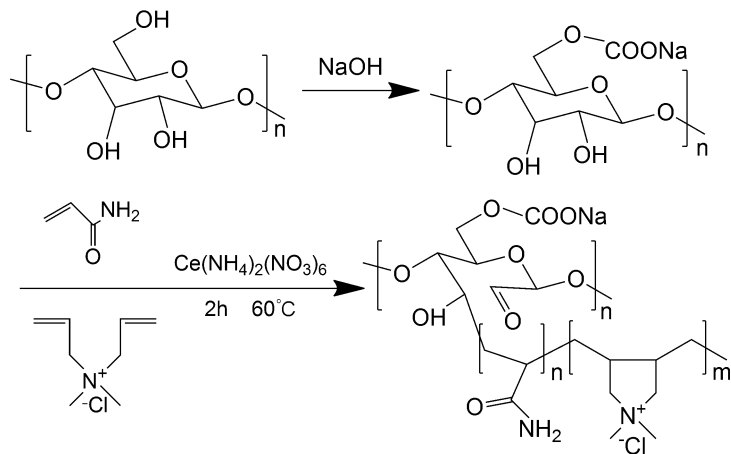
Hu 等^[13]先使用 CTA 作为醚化剂将淀粉进行醚化,后将[(2-甲基丙烯酰氧基乙基)三甲基氯化铵]和丙烯酰胺(AAM)接枝共聚在淀粉主链上,合成了具有高阳离子度、长支链、低支链分布等结构特征的一系列阳离子淀粉絮凝剂。用其处理污泥后,污泥脱水率(FCMC)、SRF 和结合水含量均较低,并能有效压缩胞外聚合物(EPS)中的蛋白质(PN)和多糖(PS),形成大而致密的污泥絮体,且得到的泥饼具有多孔结构。这种改性淀粉絮凝剂具有骨架增强作用,可提高压缩性及水的过滤性,因此可使更多的水从渠道和污泥饼的空隙中排出^[14]。

Dubey 等^[15]以过硫酸钾(KPS)为引发剂,通过自由基聚合将 PAM 和聚对苯乙烯磺酸钠(SS)的共聚链接枝到淀粉主链上,制备了淀粉接枝共聚物絮凝剂 St-g-(pAAM-co-pSS),其合成方案如图 3 所示。实验结果表明,与商业化絮凝剂相比,St-g-(pAAM-co-pSS) 絮凝剂对铁矿尾矿有着更好的絮凝效果。Zhang 等^[16]以硝酸铈铵为引发剂,由羧甲基化可溶性淀粉、AAM 和 DMDAAC 共聚合成接枝淀粉絮凝剂(GSF)。其反应合成方案如图 4 所示。与传统的聚丙烯酰胺絮凝剂相比,GSF 具有更大的孔容和更高的比表面积,具有更好的吸附重金属离子得能力,将其应用于废水处理中,可去除废水中 50% 以上的 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 。Chen 等^[17]在过硫酸铵引发的条件下,以淀粉、AM 和 DMDAAC 为原料通过接枝反应,合成了一种新型高效环保絮凝剂 CS-g-CPAM。实验研究表明,CS-g-CPAM 絮凝效果尤为显著,在较低投加量的条件下,其絮凝性能始终优于 CPAM。

图 3 制备 St-g-(pAAM-co-pSS) 的合成步骤方案^[15]Figure 3 Scheme for synthetic steps for preparation of St-g-(pAAM-co-pSS)^[15]

2 壳聚糖基絮凝剂

壳聚糖虽然能单独作为絮凝剂使用,但其絮凝效果并不理想,不溶于中性与碱性水溶液,分子量相对较低,且化学性质不活泼,为了进一步提高其絮凝性、分子量大小、电荷密度等性能,需要对其进行改性,

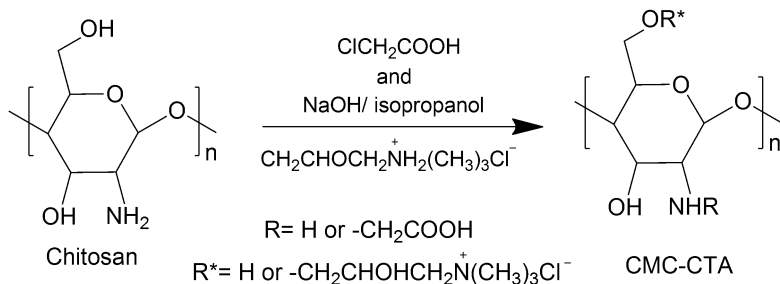
图 4 GSF 的反应合成方案^[16]Figure 4 The synthesis scheme of representative GSF^[16]

在壳聚糖主链引入各种官能团,提高其在水处理方面的性能。目前常见改性壳聚糖的方法是醚化、胺化和接枝共聚^[9,18]。

2.1 醚化、胺化壳聚糖基絮凝剂

醚化、胺化是壳聚糖改性最常见和简单的方法,醚化是指将一个—OH 基团转化为一个—C—O—C—结构,产生醚化壳聚糖。胺化是用烯键式结构取代—NH₂,产生烷基化壳聚糖。醚化、胺化中常用的改性剂大多数带有正电荷,如 CTA、2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(GTA)等。这些阳离子基团引入壳聚糖以增强其电荷中和和效果^[19]。

Yang 等^[20]成功制备了一系列不同取代度的可生物降解的两性羧甲基壳聚糖(CMC)基絮凝剂(CMC-CTA)。CMC-CTA 的合成如图 5 所示,羧甲基壳聚糖上羟基的氢原子被 CTA 基团取代,得到的一系列 CTA 取代度不同的 CMC-CTA。研究表明随着阳离子含量的增加,絮凝剂应用的酸碱度范围逐渐增大,其絮凝性能也逐渐提高。

图 5 CMC-CTA 的合成工艺^[20]Figure 5 The synthesis process of CMC-CTA^[20]

Zhang 等^[21]通过引入氨基和羧基等官能团对壳聚糖进行化学改性,合成了 CTS-DMDAAC。研究发现经 CTS-DMDAAC 处理后的污泥呈现更加致密的结构,絮体更紧密,聚集效率更高。且 CTS-DMDAAC 是通过电荷中和和络合吸附与 EPS(特别是蛋白质类物质)相互作用来提高污泥脱水性。Zhao^[22]课题组以环氧丙基三甲基氯化铵(EPTAC)和 2,3-环氧丙基十二烷基二甲基氯化铵(EDC)为醚化剂,制备疏水阳离子壳聚糖絮凝剂(HTCC)。通过在壳聚糖分子中引入阳离子基团和长烷基链,提高了壳聚糖的水溶性和电荷中和能力,且长烷基 EDC 增强了 HTCC 的疏水性和桥接作用,从而增强了污泥的脱水性。

Lu 等^[23]也制备了阳离子壳聚糖絮凝剂(壳聚糖-CTA-g-PAM),其制备过程如图 6 所示。研究表明阳离子度较高的壳聚糖-CTA-g-PAM 具有较好的絮凝性能。与传统的聚合硫酸铁絮凝剂相比,壳聚糖-CTA-g-PAM 絮凝效果更好,且用量更低。

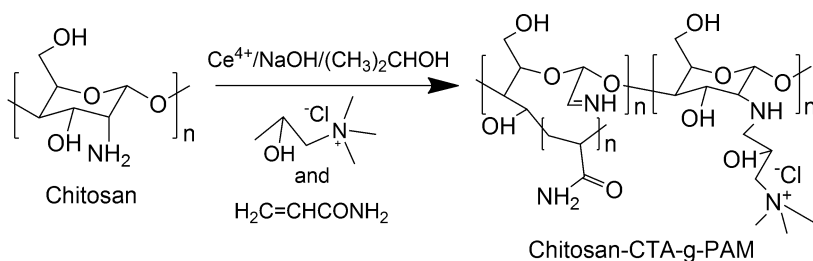


图 6 壳聚糖-CTA-g-PAM 的合成工艺^[23]

Figure 6 The synthesis process of Chitosan-CTA-g-PAM^[23]

2.2 接枝壳聚糖基絮凝剂

壳聚糖的接枝共聚反应通常是在水中溶解壳聚糖,加入单体进行接枝,通过辐射或引发剂引发。由于大多数污染物带负电荷,所以改性的壳聚糖常常是接枝阳离子基团,如季铵盐,以提高电荷中和效果^[19]。

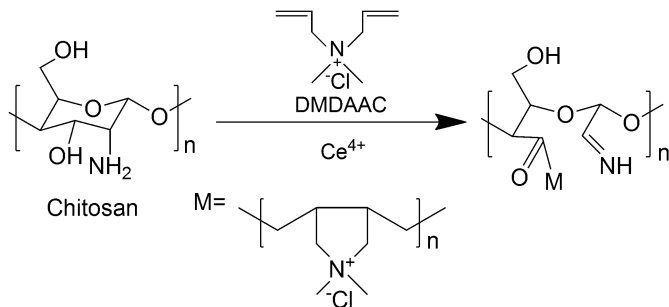
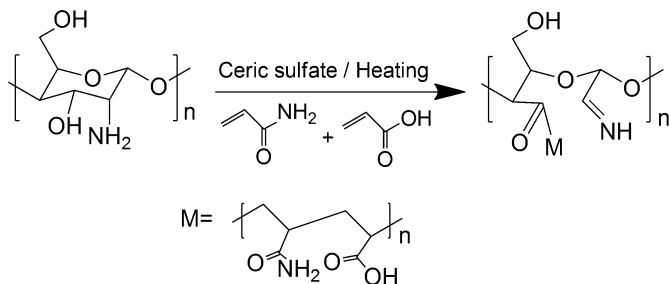
Chen 等^[24]利用马来酸化反应制备马来酰壳聚糖(MHCS),然后通过紫外光引发 MHCS、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)和 AAM 的接枝共聚,制备了壳聚糖接枝共聚物絮凝剂 MHCS-g-P(AM-DAC)。实验证明,与有机高分子絮凝剂 CPAM 和无机高分子絮凝剂 PFS、PAC 相比,MHCS-g-P(AM-DAC)对藻类的去除效果更好。Dharani^[25]将甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)和 4-甲基丙烯酰-1-环戊基氯哌啶(MACPPC)两种单体共聚,接枝到壳聚糖骨架上,合成了高效絮凝剂 AC-g-P(DMC-MACPPC)。该絮凝剂在中性条件下,其投加量低至 20mg/L 时,与其他高分子絮凝剂和壳聚糖相比,其絮凝效率高达 73%。

Wu 等^[26]组采用微波辅助引发法,将 AAM、DAC 和壳聚糖共聚成一种新型接枝改性絮凝剂(CS-g-PAD)。接枝后合成的 CS-g-PAD 含有大量阳离子单体,带负电的污泥颗粒在吸附和桥联作用下被彻底中和、聚集,形成大而密的絮体结构。这些絮状物又可充当骨架支撑,可承受相对较高的外部压力,并可稳定疏水通道和固定结构之间的空隙,受压时疏水通道和空隙不易变形和堵塞。Li 等^[27]通过紫外引发合成了 CTS-g-PAMA。CTS-g-PAMA 不仅可以聚集和沉淀细菌,还具有一定的杀菌作用。在絮凝的过程中,可显著减少后续消毒剂的用量,降低二次水污染的风险,对实际水处理工程具有重要意义。

Wang 等^[28]采用硫酸铈作为引发剂,在超声波辅助和常规加热条件下,引发壳聚糖接枝 DMDAAC,合成了高阳离子絮凝剂壳聚糖-g-PDMDAAC。其反应制备过程如图 7 所示。与壳聚糖、PAM、CPAM 相比,壳聚糖-g-PDMDAAC 对活性污泥具有高效的絮凝能力,污泥含水率最低可达到 64%。

Fan 等^[29]也利用硫酸铈作为引发剂,制备了两种新型壳聚糖接枝共聚物:壳聚糖-AM-AA 和壳聚糖-AM-AA-DMDAAC。其中两性壳聚糖-AM-AA 制备方法如图 8 所示,在合成壳聚糖-g-PAM-AA 的基础上,加入不同量 DMDAAC 进行上述反应,得到了接枝共聚物壳聚糖-AM-AA-DMDAAC。与 PAM 相比,两种新型絮凝剂对活性污泥都表现出不错的絮凝能力,经处理后滤饼含水量可低至 61.41%。

Hermosillo-Ochoa^[30]课题组采用自由基聚合方法,用乙烯基己内酰胺(NVCL)和 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)(ACVA)制备了不同分子量的 PNVCL-COOH,后通过接枝反应,即壳聚糖链的氨基(—NH₂)和先前合成的 PNVCL-COOH 的羧基端基之间的酰胺形成反应制备 CS-g-PNVCL,然后再进一步合成聚 N-乙烯基己内酰胺(PNVCL)和聚丙烯酸(PAAc)双接枝壳聚糖絮凝剂 CSM-g-(PNVCL;PAAc),其反应合成过程如图 9 所示。通过实验研究发现,CSM-g-(PNVCL;PAAc)絮凝剂的羧基可增强絮凝剂与污染物的相互作用,并且在单污染物絮凝实验中,同时含 PNVCL 和 PAAc 的絮凝剂对环丙沙星(CIP)和

图 7 壳聚糖-g-PDMAAC 的反应合成过程^[28]Figure 7 The possible grafting polymerization mechanism of chitosan and DMAAC^[28]图 8 壳聚糖-AM-AA 的反应合成工艺^[29]Figure 8 The synthesis process of chitosan-AM-AA^[29]

Cd(II) 的去除率接近 95%。

3 纤维素基絮凝剂

纤维素也是一种天然高分子絮凝剂,天然纤维素具有规则的氢键网络、良好的机械强度和物理化学性质。但纤维素要成为一种有效的絮凝剂,需要对其进行改性以改善纤维素的溶解性。研究结果表明,纤维素经过接枝共聚改性后,其絮凝效果得到很大的提高。

Das 等^[31]使用自由基聚合技术,用 KPS 作为引发剂,将 PAM 接枝到丙基甲基纤维素(HPMC)主链上得到 HPMC-g-PAM。这种新型的纤维素絮凝剂具有可生物降解和无毒特点且显示出更好的絮凝效果。Chen 等^[32]以羧甲基纤维素和 DMC 为原料,用过硫酸钾引发,羧甲基纤维素羟基接枝 DMC,合成了新型两性羧甲基纤维素基絮凝剂(羧甲基纤维素-g-PDMC)。其合成制备反应过程如图 10 所示。虽然羧甲基纤维素-g-PDMC 脱水能力不是特别好,但羧甲基纤维素-g-PDMC 作为一种无毒、环保、可生物降解的絮凝剂,在环保形势严峻的当前,其在污泥脱水和废水处理方面具有不错的应用前景。

Jiang 等^[33]以硝酸铈铵为引发剂,通过丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵的接枝聚合对纤维素纳米晶体(CNC)表面羟基上进行改性合成 PAETMAC-g-CNCs,如图 11 所示。PAETMAC-g-CNCs 作为一种新型的纤维素基絮凝剂,与其他由不可生物降解和有毒物质合成制备的无机、有机絮凝剂相比,具有更低的环境风险和良好染料絮凝效果,在 pH=3~9 和氯化钠浓度高达 60g/L 时,染料脱色率可达 80%以上。

Wang 和其团队^[34]以氢氧化钠/尿素为溶剂,通过自由基接枝共聚反应将 DMC 和丙烯酸(AA)接枝到微晶纤维素(MCC)的骨架上,合成了纤维素基两性絮凝剂 MCC(pAA-co-pDMC)。实验研究表明,MCC(pAA-co-pDMC)对高浊度高岭土悬浮液具有良好的絮凝能力。

Morantes^[35]以季铵盐 CTA 为阳离子接枝物,在碱性介质中生成阳离子纤维素纳米晶体,再用 EPTAC 对硫酸水解的纤维素纳米晶体进行表面阳离子化,得到阳离子化的 CNC-EPTMAC,合成过程如

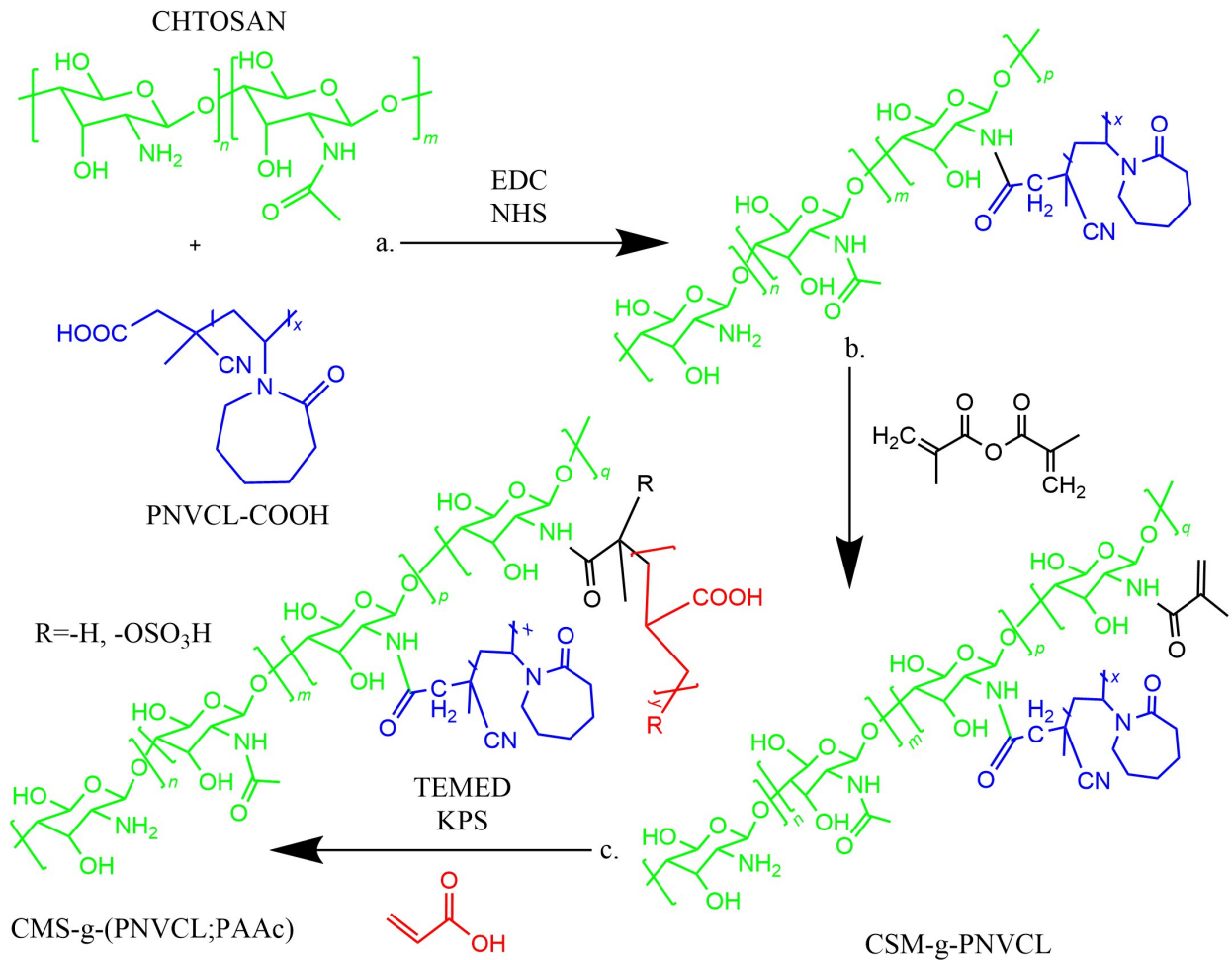


图 9 CS-g-PNVCL(a), CSM-g-PNVCL(b)和 CSM-g-(PNVCL;PAAc)的反应合成过程^[30]

Figure 9 Scheme of reactions used for chitosan modification yielding CS-g-PNVCL(a), CSM-g-PNVCL(b) and CSM-g-(PNVCL;PAAc)^[30]

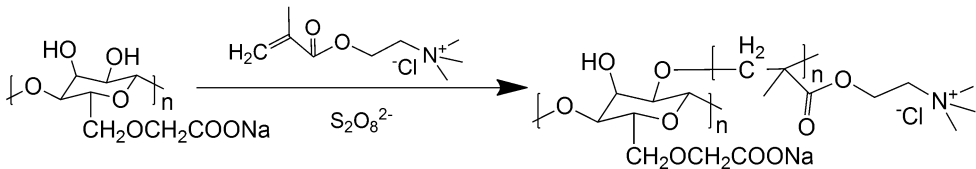
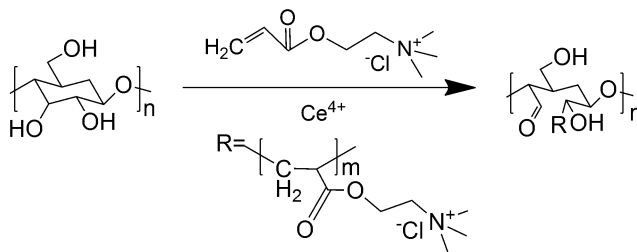
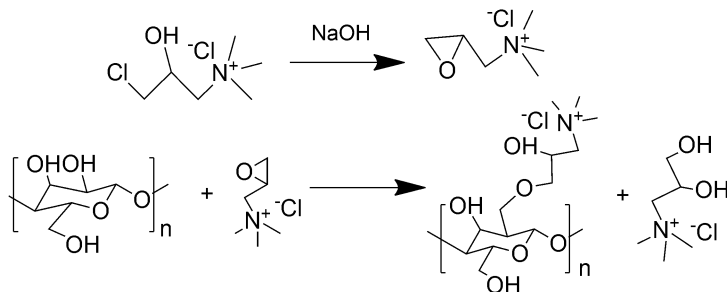


图 10 CMC 与 DMC 接枝共聚的可能机理^[32]

Figure 10 The possible graft copolymerized mechanism of CMC and DMC^[32]

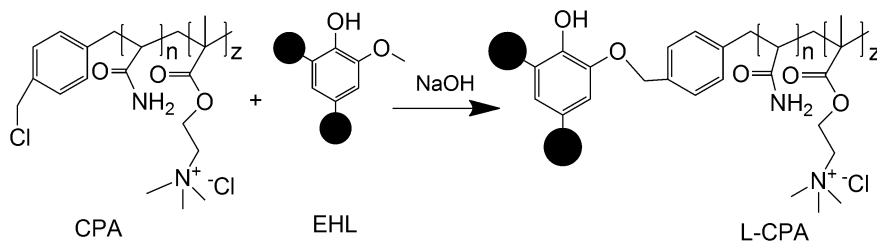
图 12 所示。实验结果表明,其浓度仅为 2mg/L 的条件下,可有效地降低 99.7% 的浊度,比商业絮凝剂更具优势。Chaouf 等^[36]通过非常规反相微乳液法成功研制了新型水溶性纤维素衍生物 HECc。HECc 对 Fe(OH)₃ 胶体体系具有较高的絮凝能力,对水溶液中的 Cu(II) 离子具有较强的去除能力。Liu^[37]组通过将纤维素纳米晶与 PAM 或聚二甲基丙烯酰胺接枝共聚,合成了改性纤维素纳米晶,即 CNC-g-PAM 和 CNC-g-PDMA。研究表明,CNC-g-PDMA 比 CNC-g-PAM 具有更好的絮凝性能。在用较少量的两种絮凝剂分别处理后,均有低浊度、低沉降时间等特点。

图 11 以 CAN 为引发剂的 PARTMAC-g-CNCs 的合成方法^[33]Figure 11 Schematic synthesis route of PARTMAC-g-CNCs using CAN as the initiator^[33]图 12 CNC-EPTMAC 的醚化反应合成过程^[35]Figure 12 Etherification of CNC-EPTMAC^[35]

4 木质素基絮凝剂

木质素是一种天然存在的生物质资源,是由 3 种苯丙烷单元通过醚键和碳碳键相互连接形成的具有三维网状结构的生物高分子。木质素溶解性不好,几乎不溶于任何溶剂。若将其作为絮凝剂应用于水处理中,可通过氧化、还原、水解和接枝共聚等方式对木质素进行改性,改变其溶解性进而使其很好地应用于絮凝处理中^[38]。

Chen 等^[39]以 AAM、DMC 和酶解木质素(EHL)为原料,通过接枝共聚合成了木质素接枝阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂(L-CPA),其合成制备过程如图 13 所示。合成的左旋阳离子聚丙烯酰胺(CPA)能够形成一种特殊的章鱼状自组装结构,CPA 片段溶于水,木质素骨架位于核心。其在弱酸、中性或弱碱性条件下(pH=5~9),对高岭土悬浮液具有良好的絮凝效果。Noor 等^[40]用 CTA 对木质素进行简单阳离子化,在碱性条件下一步反应制得季铵化木质素絮凝剂(QL)。实验研究发现,与明矾相比,相同投加计量的 QL,其污泥过滤时间和污泥比阻均可降低 50%。

图 13 L-CPA 的合成过程示意图^[39]Figure 13 Schematic diagram of L-CPA synthesis process^[39]

Wang^[41]以木质素磺酸盐和[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵溶液(METAC)为原料,在短波长紫外光下进行接枝共聚,制备了一系列环保型多功能 LBFs。其合成过程如图 14 所示。其中 LBF-1 主要通过电荷中和和电荷修补处理染料废水,LBF-2 主要通过电荷中和和桥联效应处理高岭土悬浮液。而且 LBF-1 能去除 95% 以上的染料,LBF-2 对浊度和细菌的去除率分别为 99.2% 和 97.5%。

Liu 和其团队^[42]先将木质纤维素转化为水溶性化合物(HSALs),然后用 GTA 改性 HSAL 使其阳离子化(图 15),制备出 GTA-HSAL 絮凝剂。在 RBB(雷玛唑亮蓝 B)、DR(直接红 23)、AB(酸性黑 1)三种阴离子染料的絮凝剂实验中,GTA-HSAL 絮凝剂对三种染料的除去率均在 90% 以上。

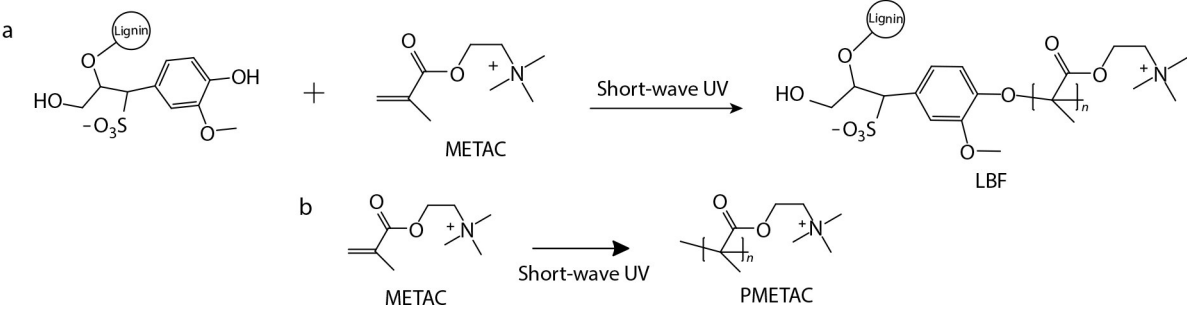


图 14 LBF 的合成工艺^[41]

Figure 14 Polymerization schemes of the copolymerization of (a) lignin with METAC, and (b) homopolymer PMETAC^[41]

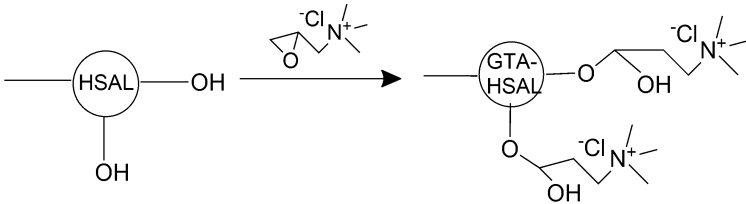


图 15 将 HSAL 转换为絮凝剂 GTA-HSAL 的示意图^[42]

Figure 15 Schematic illustration of the conversion of HSAL to a GTA-HSAL for flocculant use^[42]

Guo^[43]以 KPS 作为引发剂和乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)作为螯合剂,使木质素与 DMC 的接枝共聚合成了带正电荷的絮凝剂 AL-g-DMCs;另外,在碱性条件下用 GTA 作为醚化剂,将木质素阳离子化,制备了 AL-GTAs 絮凝剂,制备过程如图 16 所示。实验研究表明,与低分子量的线性聚合物 AL-GTAs 相比,高分子量的支链共聚物 AL-g-DMCs 表现出良好的脱色性和絮凝性质,其中 AL-g-DMC₂ 絮凝剂对染料的去除率最高可达 94.5%。

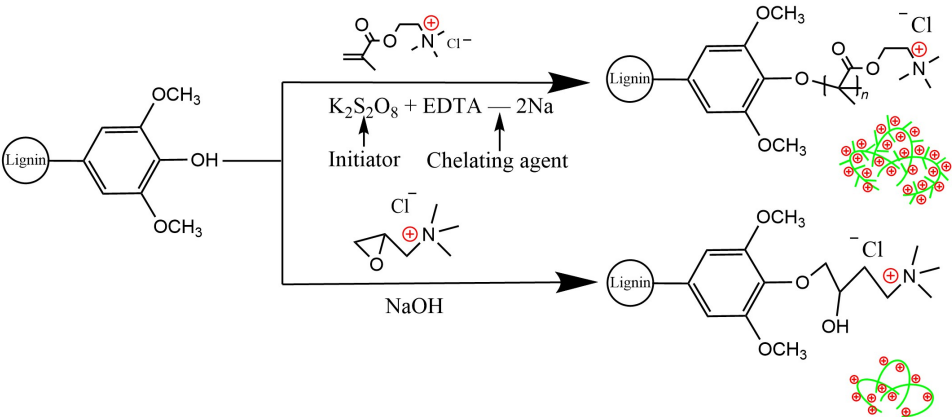


图 16 AL-g-DMC 和 AL-GTA 的反应方案^[43]

Figure 16 The reaction scheme of AL-g-DMC and AL-GTA^[43]

5 展望

絮凝剂被用于工业及饮用水和城市污水的处理。天然高分子絮凝剂具有高效、无毒、无二次污染、易生物降解等优点,从生态环境和人体健康的角度来说,使用环保绿色的天然高分子絮凝剂是今后发展的趋势。目前许多科学家致力于研究以天然生物来源的天然高分子絮凝剂,如淀粉、壳聚糖、木质素和纤维素等。但是就目前改性的天然高分子絮凝剂来说,许多改性的天然高分子絮凝剂的絮凝效果不理想,生产工艺复杂、成本高、功能单一,从而限制其在工业中的广泛应用。目前大多是通过醚化或者接枝共聚来改性天然高分子,引入不同离子或者接枝不同官能团,使其仅拥有一种或者两三种方面的功能,不能应对目前工业上成分复杂的水处理环境。目前,急需研究一些新的改性方法,开发新的改性絮凝剂,使改性的天然高分子絮凝剂同时具有絮凝脱水、吸附重金属、脱色、自我降解等多方面功能,或者通过对天然高分子絮凝剂进行多重改性,引入多个功能基团,使其同时具有吸附桥联和电中和两方面的处理能力,提高水处理效果,能应用在成分复杂的水环境中。综上,改性天然高分子絮凝剂在水处理方面有着巨大潜力,但是迄今为止还没有在工业实践中大规模应用。未来的研究方向将聚焦于新的改性方法和复合改性上。

参考文献:

- [1] Mowla D, Tran H N, Allen D G. Biomass Bioenerg, 2013, 58: 365~378.
- [2] Zhao C, Zheng H, Zhang Y, Guo J, Sun Y, Liu B, Tang X. Mini-Rev Org Chem, 2016, 13(2): 109~117.
- [3] Dao V H, Cameron N R, Saito K. Polym Chem-UK, 2016, 7(1): 11~25.
- [4] Yang Z, Shang Y B, Lu Y B, Chen Y C, Huang X, Chen A, Jiang Y X, Gu W, Qian X Z, Yang H, Cheng R S. Chem Eng J, 2011, 172(1): 287~295.
- [5] Liu Z Z, Huang M, Li A M, Yang H. Water Res, 2017, 19(1): 57~66.
- [6] Wei H, Ren J, Li A M, Yang H. Chem Eng J, 2018, 349: 737~747.
- [7] Wu L, Zhang X R, Chen L, Zhang H, Li C B, Lv Y, Xu Y S, Jia X, Shi Y L, Guo X H. RSC Adv, 2018, 8(3): 1274~1280.
- [8] Wang Y, Shi Y L, Xu M Y, Wu L, Jia X, Wei T T, Zhang S F, Guo X H. RSC Adv, 2016, 6(50): 44383~44391.
- [9] Wei H, Gao B Q, Ren J, Li A M, Yang H. Water Res, 2018, 143(15): 608~631.
- [10] 赵凯强, 杨超, 王晨. 当代化工, 2019, 48(9): 2162~2166.
- [11] Lv S H, Sun T, Zhou Q F, Lui J J, Ding H D. Carbohydr Polym, 2014, 103: 285~293.
- [12] Das S, Patra P, Singha K, Biswas P, Sarkar S, Pal S. Int J Biol Macromol, 2019, 125: 35~40.
- [13] Hu P, Xi Z H, Li Y, Li A M, Yang H. Chemosphere, 2020, 240: 124866.
- [14] Hu P, Zhuang S, Shen S, Yang Y, Yang H. Water Res, 2021, 189(3): 116578.
- [15] Dubey A, Patra A S, Sarkar A N, Basu A, Tripathy S K, Mukherjee A K, Bhatnagar A. Miner Eng, 2021, 165(37): 106848.
- [16] Zhang C H, Yang J X, Li J T, Fang Z H, He Y P. Water Sci Technol, 2016, 73(10): 2394.
- [17] Chen Y, Tian G W, Liang Y N, Zhang Q, Li J. J Disper Sci Technol, 2019, 40(9): 1246~1255.
- [18] Heinze, Thomas. J Am Chem Soc, 2006, 182(18): 6268.
- [19] Yang R, Li H, Huang M, Yang H, Li A. Water Res, 2016, 95(15): 59~89.
- [20] Yang Z, Shang Y B, Huang X, Chen Y C, Lu Y B, Chen A M, Jiang Y X, Guo W, Qian X Z, Yang H, Cheng R S. J Environ, 2012, 08: 1378~1385.
- [21] Zhang W J, Wang H D, Li L Q, Li D D, Wang Q D, Xu Q Y, Wang D S. Sci Total Environ, 2019, 670(20): 98~109.
- [22] Zhao X, Huang P, Ye L. J Macromol Sci B, 2016, 55: 299~309.
- [23] Lu Y B, Shang Y B, Huang X, Chen A M, Jiang Y X, Cai J, Gu W, Qian X Z, Yang H, Cheng R S. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(12): 7141~7149.
- [24] Chen L, Sun Y J, Sun W Q, Shah K J, Xu Y H, Zheng H L. Sep Purif Technol, 2019, 210: 10~19.
- [25] Dharani M, Balasubramanian S. Carbohydr Polym, 2016, 152: 459~467.
- [26] Wu P, Yi J X, Feng L, Li X H, Chen Y, Liu Z, Tian S H, Li S Y, Khan S, Sun Y G. Int J Biol Macromol, 2020, 115: 708~720.
- [27] Li X, Zheng H L, Wang Y L, Sun Y J, Xu B C, Zhao C L. Chem Eng J, 2017, 319: 119~130.
- [28] Wang D F, Zhao T Q, Yan L Q, Mi Z M, Gu Q, Zhang Y M. Int J Biol Macromol, 2016, 92: 761~768.
- [29] Fan J, Chen Q, Li J, Wang D F, Zheng R, Gu Q, Zhang Y M. J Polym Environ, 2019, 27(2): 275~285.

[30] Hermosillo-Ochoa E, Picos-Corrales L A, Licea-Claverie Pc A. Sep Purif Technol, 2020, 258(2): 118052.

[31] Das R, Ghorai S, Pal S. Chem Eng J, 2013, 229: 144~152.

[32] Chen X D, Wang D F, Wang S, Song H Y, Gu Q, Zhang Y M. J Polym Environ, 2020, 29(2): 565~575.

[33] Jiang X, Lou C Q, Hua F, Deng H B, Tian X Z. J Clean Prod, 2020, 251: 119749.

[34] Wang Z, Huang W X, Yang G H, Liu Y, Liu S. Carbohydr Polym, 2019, 215: 179~188.

[35] Morantes D, Muñoz E, Kam D, Shoseyov O. Nanomaterials-Basel, 2019, 9(2): 272.

[36] Chaouf S, Barkany S, Amhamdi H, Jilal I, Ouardi Y, Abou-Salama M, Loutou M, Houssaine A, Ouarghi H, Idrissi A. J Water Process Eng, 2019, 31: 100807.

[37] Liu T, Ding E Y, Xue F. Int J Biol Macromol, 2017, 103: 1107~1112.

[38] 王学川, 王利红, 朱镜柏. 现代化工, 2020, 40(1): 33~36.

[39] Chen N, Liu W F, Huang J H, Qiu X Q. Int J Biol Macromol, 2020, 146: 9~17.

[40] Mohtar S S, Busu T N Z T M, Noor A M M, Shaari N, Yusoff N A, Bustam-Khalil M A, Mutalib M I A, Mat H B. J Wood Chem Technol, 2019, 39(6): 399~420.

[41] Wang B, Wang H M, Sun D, Yuan T Q, Song G Y, Shi Q, Zheng L, Wang S F, Sun R C. Ind Crop Prod, 2020, 157: 112897.

[42] Lui Q, Matsushita Y, Aoki D, Fukushima K. J Wood Sci, 2019, 65(1): 18.

[43] Guo K Y, Gao B Y, Wang W Y, Yue Q Y, Xu X. Chemosphere, 2018, 215: 214~226.

Research Progress in Preparation of Modified Natural Polymer Flocculants

LUO Yu-lu¹, WANG Xiao-tian¹, GAO Min², LI Xiao-yuan²,
YEERKEN Aheyeli-kai², LIN Jiang-li^{1*}

(1. Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education, School of Chemistry Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2. Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: Natural polymer flocculant has an extensive application prospect in water treatment because of its flocculation, non-toxicity and biodegradability. However, its flocculation effect is not ideal due to the lack of charge and poor solubility. It needs to be modified, such as etherification, graft copolymerization and so on. Various functional groups are introduced into its molecular chain to improve its flocculation or its charge, adsorption and sterilization. This paper summarizes the usual natural polymer based modified flocculants such as starch, chitosan, cellulose and lignin according to different modification methods, and summarizes the research progress of modified natural polymer based flocculants in China and abroad in recent years. At the same time, the preparation process of natural polymer based flocculant is briefly described, and the research direction of natural polymer based flocculant is prospected.

Key words: Natural polymer; Modification; Flocculant; Water treatment