

高取代度阳离子变性淀粉絮凝剂制备与应用

李树君 谢 安 林亚玲
(中国农业机械化科学研究院, 北京 100083)

【摘要】 以马铃薯淀粉为原料,3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵为阳离子醚化剂,采用预干燥法制备出取代度为0.3903的高取代度阳离子变性淀粉絮凝剂,并将其与聚合硫酸铁复配使用。通过正交试验优化出最佳絮凝工艺:阳离子淀粉质量分数为0.15%、聚合硫酸铁质量分数为0.15%,废液初始pH值为7.0。经过絮凝处理的马铃薯淀粉生产废液的化学需氧量去除率(COD)为64.31%。

关键词: 阳离子变性淀粉 絮凝剂 取代度 COD 去除率
中图分类号: TS235.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2011)02-0134-04

Preparation and Application of Cationic Starch Flocculant with High Substituted Degree

Li Shujun Xie An Lin Yaling
(Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract

The quaternary amino groups containing cationic starch with the degree of substitution 0.3903 was prepared via the reaction of potato starch with 3-chloro-2-hydroxypropyl-trimethyl ammonium chloride using pre-drying dry process. Then the cationic starch (CS) and poly ferric sulfate (PFS) would be used to treat potato starch waste water. And the cleaning efficiency of the chemical oxygen demand (COD) in the wastewater was studied by changing the experiment conditions. Though the orthogonal test, the optimal conditions were as follows: CS addition 0.15%, PFS addition 0.15%, initial reaction pH 7.0. The removal rate of COD was 64.31%.

Key words Cationic starch, Flocculant, Degree of substitution, Removal rate of COD

引言

天然有机高分子絮凝剂尤其是淀粉改性絮凝剂由于其原料来源广泛、价格低廉、无毒、易生物降解、在自然界形成良性循环等优点,被列为环境友好型水处理剂^[1~2]。进入20世纪80年代以来,改性淀粉絮凝剂研究速度明显加快。阳离子型淀粉衍生物絮凝剂可以与水中微粒起电荷中和及吸附架桥作用,从而使体系中的微粒脱稳、絮凝而有助于沉降和过滤脱水^[3],对无机物质悬浮液或有机物质悬浮液都有很好的净化作用^[4]。阳离子变性淀粉(cationic starch,简称CS)絮凝效果随其取代度(degree of

substitution,简称DS)增加而提高^[5],因此本文以阳离子淀粉的取代度为指标,研究制备高取代度阳离子变性淀粉絮凝剂的工艺条件,并初步探讨其对马铃薯淀粉生产废液的处理效果。

1 试验部分

1.1 材料和仪器

马铃薯淀粉(食品级),内蒙古呼和浩特市华欧淀粉有限公司;3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHPTMA),美国陶氏化学公司(DOW),纯度69%。乙酸(CH₃COOH)、乙醇(CH₃CH₂OH)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCL),均为分析纯;聚合硫酸

铁(polymerization ferric sulfate,简称 PFS),工业级。

HG-9023A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;EQUINOX-55 型傅里叶红外光谱仪,德国布鲁克公司;S-3400-II 型扫描电子显微镜,上海日立电器有限公司;六联搅拌机,常州市好得化工有限公司。

1.2 马铃薯淀粉生产废液主要指标

马铃薯淀粉生产废液取自内蒙古华欧淀粉有限公司,其主要指标:土黄色,化学需氧量(COD) 49 000 mg/L,pH 值 6.0。

1.3 试验方法

1.3.1 季铵型阳离子变性淀粉絮凝剂制备

按一定比例将氢氧化钠、醚化剂 CHPTMA 和少量水在低于 10℃ 下活化反应 10 min。称取绝干马铃薯淀粉 30.0 g,将活化过的药品喷入淀粉中,搅拌均匀,于 50℃ 下预干燥 1 h。取出粉碎后置于密闭容器中,在一定的温度和时间下反应得白色固体粗产品。将样品用含有适量乙酸的乙醇溶液浸泡,然后过滤、洗涤、干燥,制得季铵型阳离子变性淀粉。

1.3.2 取代度测定方法

根据国标 GB/T 5009.5—2003《食品中蛋白质的测定》规定的方法测定阳离子变性淀粉的含氮量,然后计算阳离子变性淀粉的取代度。取代度计算公式为

$$D_s = \frac{11.57(X_1 - X_0)}{100 - 13.44(X_1 - X_0)}$$

式中 D_s ——阳离子变性淀粉的取代度
 X_1 ——阳离子变性淀粉的氮质量分数,%
 X_0 ——马铃薯淀粉原料的氮质量分数,%

1.3.3 阳离子变性淀粉絮凝剂对马铃薯淀粉生产废液絮凝效果测定

取 150 mL 废液置于 250 mL 方形烧杯中,调整废液 pH 值,置于室温下。首先加入一定质量分数的助凝剂聚合硫酸铁(PFS),快速搅拌 3 min,间隔 2 min 后再加入一定质量分数的阳离子变性淀粉絮凝剂(CS),缓慢搅拌 5 min,静止 10 min 后取上清液。通过重铬酸钾法测量滤液的 COD,根据原废液 COD,计算 COD 去除率,以此数据考察絮凝剂絮凝效果。COD 测定参照国家标准 GB/T 11914—1989。

分别以 CS(取代度 0.3903)质量分数、PFS 质量分数和废液 pH 值进行单因素试验,研究 3 个因素对絮凝效果的影响。然后根据单因素试验结果,确定正交试验因素与水平(表 1),选择 $L_9(3^3)$ 正交表进行试验,确定 CS 与 PFS 复配使用处理马铃薯淀粉生产废液的最佳絮凝工艺。

表 1 正交试验因素与水平

Tab.1 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	因素		
	CS 质量分数	PFS 质量分数	pH 值
	A/%	B/%	C
1	0.05	0.10	6.0
2	0.10	0.15	7.0
3	0.15	0.20	8.0

2 结果与分析

2.1 阳离子变性淀粉制备

制备工艺中,醚化剂所占淀粉干基质量为 55%、氢氧化钠与醚化剂的摩尔比为 1:1、反应温度为 85℃、反应时间 5 h 时,可制得取代度为 0.3903 的 CS。采用傅里叶变换红外光谱仪和扫描电子显微镜分别测定样品红外光谱和电镜图,对产品进行结构表征。

红外光谱制样方法采用 KBr 压片法,全波段扫描(400 ~ 4 000 cm^{-1}),扫描次数 128 次,分辨率 4 cm^{-1} 。图 1、2 分别为原料马铃薯淀粉和高取代度阳离子变性淀粉(取代度 0.3903)的红外光谱图。

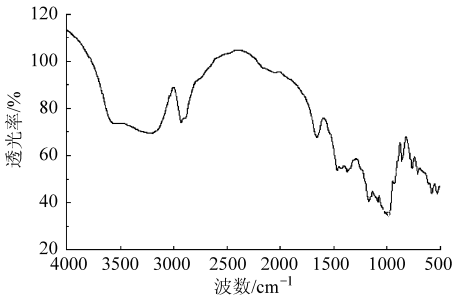


图 1 马铃薯淀粉红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of potato starch

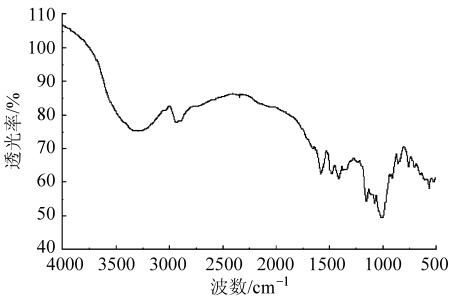


图 2 取代度为 0.3903 的阳离子变性淀粉红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of CS (DS 0.3903)

由图 1 可以看出,马铃薯淀粉的特征吸收峰波数 3 221 cm^{-1} 是 O—H 伸缩振动;波数 2 927 cm^{-1} 为 C—H 伸缩振动;波数 1 655 cm^{-1} 是 C=O 伸缩振动。由图 2 可以看出,阳离子变性淀粉除了具有马铃薯淀粉的特征吸收峰,在波数 1 419 cm^{-1} 左右出现一个吸收峰,这是季铵基团上碳氢键伸缩振动吸

收峰,波数 $1\,579\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰上出现 N—H 变形振动,波数 $2\,397\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰出现 NH^+ 振动,这些特征峰的出现表明阳离子醚化剂与马铃薯淀粉发生了反应,并且表明季铵基团成功地引入到原淀粉上,使之成为阳离子变性淀粉。

图 3、4 为马铃薯淀粉颗粒与阳离子醚化剂反应后的产品颗粒在相同倍数下的电镜图。从图中可以看出,马铃薯淀粉呈类似圆球状颗粒,其颗粒清晰、饱满、密集堆砌,颗粒之间有明显间隙。而经过阳离子醚化剂改性后的淀粉产物呈紧密的包埋状态,内部间隙显著减小,有明显的填埋现象,其原因为预糊化淀粉骨架附近结合了许多单体支链,形成柔性成分和刚性骨架之间的相互渗透结构^[6]。

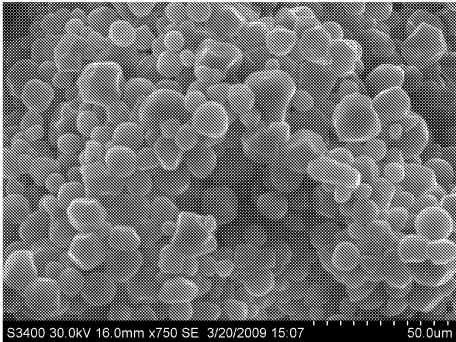


图 3 马铃薯淀粉粒子电镜图

Fig. 3 Microstructure of potato starch

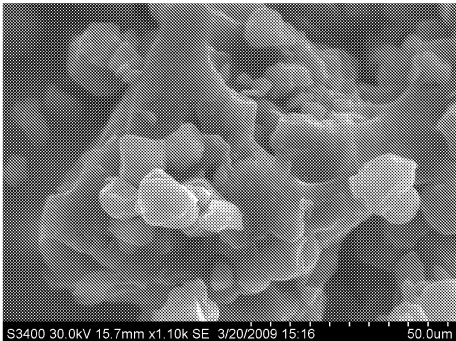


图 4 阳离子变性淀粉(取代度 0.390 3)粒子电镜图

Fig. 4 Microstructure of CS (DS 0.390 3)

2.2 CS 质量分数对絮凝效果影响

由图 5 可知,废液的 COD 去除率随着 CS 质量分数的增加而升高,当 CS 质量分数为 0.1% 时, COD 去除率达到最大值为 61.32%;当 CS 质量分数继续增加时,废液 COD 去除率大幅度下降。这是由于 CS 是通过废液中带负电荷的蛋白质胶体颗粒起中和及吸架桥作用,从而达到使其絮凝沉淀的目的。当 CS 在水中体积浓度较低时,这种吸附及架桥的作用一般均随其质量分数增加而得到增强;但是当加入的 CS 过量时,废液中带负电荷的蛋白质胶体颗粒则因吸附了 CS 而带上正电荷,带正电荷的这些颗粒因电荷排斥而重新分散稳定,从而导

致絮凝效果的降低。

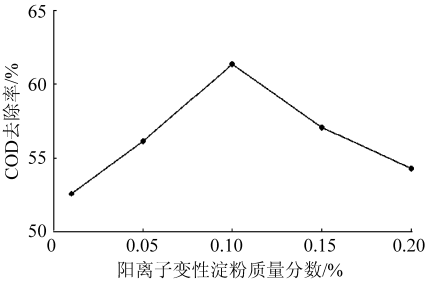


图 5 CS 质量分数与 COD 去除率关系曲线

Fig. 5 Effects of CS dosage on COD removal

2.3 PFS 质量分数对絮凝效果影响

由图 6 可知,废液的 COD 去除率随着助凝剂 PFS 质量分数的增加而升高,当 PFS 质量分数为 0.15% 时, COD 去除率达到最大值为 61.32%;当 PFS 质量分数继续增加, COD 去除率下降。这是由于当 PFS 在水体中体积浓度较低时,对蛋白质胶体颗粒的粘附、架桥、交联作用都不充分,胶体颗粒不能充分地发生凝聚;但当 PFS 体积浓度过量时,单个胶粒表面都吸附聚铁络离子达到饱和,无法再与其他胶粒发生交联作用,使胶体颗粒处于再稳定状态不易凝聚,因此影响到废液中有机的去除。

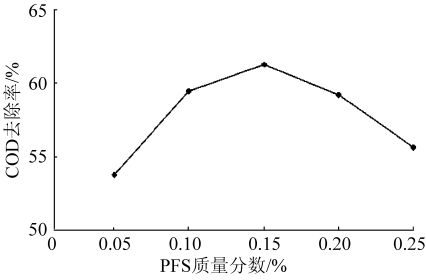


图 6 PFS 质量分数与 COD 去除率关系曲线

Fig. 6 Effects of PFS dosage on COD removal

2.4 废液 pH 值对絮凝效果影响

由图 7 可以看出,CS 处理马铃薯淀粉生产废液时对废液 pH 值要求较宽,在 pH 值为 5~9 时混凝效果均较好,但在酸性条件下絮凝效果还是要好于在碱性条件下的絮凝效果。这是由于 CS 的取代基带正电荷,电中和能力较强,易使胶体粒子脱稳,再通过高分子的特殊网状架桥作用使蛋白体胶体颗粒

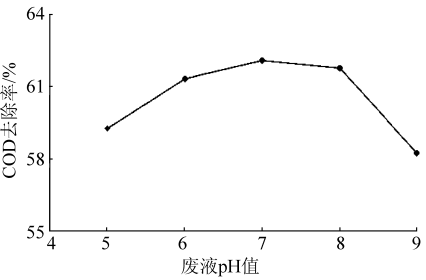


图 7 废液 pH 值与 COD 去除率关系曲线

Fig. 7 Effects of pH on COD removal

形成絮团,从而沉降。在碱性条件下,废液中有大量游离 OH^- 中和了 CS 所带正电荷,从而降低了絮凝剂的絮凝效果。同时,在酸性条件下,由于溶液中含有大量的游离 H^+ ,对 CS 的絮凝能力有促进作用,所以絮凝效果较好。

2.5 正交试验结果与分析

确定 CS 与 PFS 复配使用处理马铃薯淀粉生产废液最佳絮凝工艺的正交试验结果与极差分析如表 2 所示。

表 2 阳离子变性淀粉絮凝正交试验结果
Tab.2 Results of orthogonal experiment and analysis

序号	A	B	C	COD 去除率/%
1	1	1	1	54.87
2	2	2	2	62.10
3	3	3	3	57.42
4	1	2	3	55.37
5	2	3	1	59.24
6	3	1	2	60.87
7	1	3	2	55.92
8	2	1	3	56.45
9	3	2	1	61.27
K_1	166.16	172.19	175.38	
K_2	177.79	178.74	178.89	
K_3	179.56	172.58	169.24	
k_1	55.39	57.40	58.46	
k_2	59.26	59.41	59.63	
k_3	59.85	57.52	56.41	
R	4.46	2.01	3.22	

由表可知,2 号试验效果最好,反应条件为 $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2$,工艺为:CS (DS:0.390 3) 质量分数为 0.10%,PFS 质量分数为 0.15%,废液 pH 值为 7.0。经处理的马铃薯淀粉生产废液 COD 去除率可达 62.10%。

通过对 k 值分析认为最佳反应条件为 $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_2$,即 CS(DS:0.390 3)质量分数为 0.15%,PFS 质量分数为 0.15%,废液 pH 值为 7.0,废液 COD 去除率可达 64.31%。

通过对极差 R 分析认为,CS 与 PFS 复配使用处理马铃薯淀粉生产废液的最终处理效果的影响程度,从大到小依次为:CS 质量分数、废液 pH 值、PFS 质量分数。

3 结束语

以马铃薯淀粉为原料,3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵为阳离子醚化剂,采用预干燥干法制备出取代度为 0.390 3 的高取代度阳离子变性淀粉絮凝剂。并通过红外光谱法对其结果进行了表征。通过阳离子变性淀粉絮凝剂对马铃薯淀粉生产废液絮凝试验结果的分析表明:阳离子淀粉用作絮凝剂时,用量少、絮凝操作简单。经过正交优化得出最佳絮凝工艺为:阳离子淀粉絮凝剂(DS:0.390 3)质量分数为 0.15%,助凝剂聚合硫酸铁质量分数为 0.15%,废液初始 pH 值为 7.0。经过此工艺絮凝处理的马铃薯淀粉生产废液的 COD 去除率达 64.31%。

参 考 文 献

1 郭玲,金志浩. 改性淀粉絮凝剂的研制及在污水处理中的应用[J]. 环境科学与技术,2004,27(5):125~136.

2 杨建洲,董旭飞,程芳玲. 高取代度阳离子淀粉的水处理絮凝效果研究[J]. 陕西科技大学学报,2004,22(1):14~18.
Yang Jianzhou,Dong Xufei,Cheng Fangling. Research on the flocculating effect of cationic starch with high degree substitution [J]. Journal of Shanxi University of Science and Technology,2004,22(1):14~18. (in Chinese)

3 马冰洁,李艳平,鄢冬茂,等. 阳离子淀粉絮凝剂制备及脱色性能研究[J]. 中国粮油学报,2009,24(7):113~115.
Ma Bingjie,Li Yanping,Yan Dongmao,et al. Preparation and decolorization property of cationic starch flocculant[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association,2009,24(7):113~115. (in Chinese)

4 陈彦逍,刘绍英,王公应. 淀粉衍生物絮凝剂的研究进展[J]. 工业水处理,2007,27(1):1~4.
Chen Yanxiao,Liu Shaoying,Wang Gongying. Research progress in starch derivative flocculant [J]. Industrial Water Treatment,2007,27(1):1~4. (in Chinese)

5 具本植. 高取代度阳离子淀粉的制备与应用研究[D]. 大连理工大学,2001.
Ju Benzhi. Study on the preparation and application of cationic starch with high degree of substitution[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2001. (in Chinese)

6 盛力,岳峥,马东兵. 新型阳离子改性淀粉絮凝剂的结构及其应用性能的研究[J]. 辽宁化工,2007,36(1):29~31.
Sheng Li,Yue Zheng,Ma Dongbing. Study on the structure and application of the new cationic modified starch flocculant[J]. Liaoning Chemical Industry,2007,36(1):29~31. (in Chinese)