

文章编号: 1005-8893(2003)03-0032-04

## 改性淀粉絮凝剂的研究<sup>\*</sup>

范洪波<sup>1</sup>, 赵爱玲<sup>2</sup>, 朱红星<sup>3</sup>, 吴卫忠<sup>3</sup>, 李淑红<sup>4</sup>

(1. 江苏工业学院 环境与安全工程系, 江苏 常州 213016; 2. 江苏海安县科技局, 江苏 海安 226600; 3. 江苏工业学院;  
4. 华中科技大学, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 改性淀粉絮凝剂具有无毒、原料来源广、价格低、易于生物降解等优点, 近年来得到重视和发展应用。综述了接枝类改性淀粉絮凝剂、离子化改性淀粉絮凝剂如淀粉醚类化合物以及淀粉黄原酸脂类等天然改性淀粉絮凝剂的研究进展及在水处理中的应用。提出改性淀粉絮凝剂未来的发展前景和研究方向。利用我国极为丰富的淀粉资源, 开发出更多高效、无毒、价廉的改性淀粉絮凝剂, 以满足各种废水处理的的不同需要; 开发以淀粉为原料的改性天然高分子絮凝剂具有重要的现实意义。

**关键词:** 絮凝剂; 改性淀粉; 水处理

**中图分类号:** TQ 314.253

**文献标识码:** A

絮凝技术(flocculant technique)是目前国内外普遍用来提高水质处理的一种既经济又简便的水处理方法, 它被广泛应用于循环用水、工业废水的处理及污泥脱水等过程。用于絮凝技术的有机高分子絮凝剂与无机混凝剂相比, 具有用量少, 絮凝速度快, 受共存盐类、pH及温度影响小, 生成污泥量少且易处理等优点, 在节约用水、强化水质处理和提高水的回用率等方面带来显著的经济效益, 因而具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。目前使用的有机高分子絮凝剂又可分为合成和改性两大类。以聚丙烯酰胺为代表的有机高分子絮凝剂合成产品由于其分子量大, 分子链官能团多的结构特点, 在市场上占绝对优势<sup>[2]</sup>, 但由于存在着一定量的残余单体丙烯酰胺单体, 其毒性大, 而且易被皮肤吸收, 因而限制了它在食品加工、给水处理及发酵工业等方面的发展。而改性絮凝剂以其选择性大、原料来源丰富、价廉且无毒的特点, 越来越受到人们的青睐。本文就其国内外改性絮凝剂尤其是淀粉改性絮凝剂的研究开发作一综述。

### 1 改性淀粉絮凝剂的发展概况

改性絮凝剂(modified flocculant)的研究和生

产, 其原料大体可分为淀粉、纤维素、甲壳素、木质素以及单宁等。在改性絮凝剂的众多研究方向中, 淀粉改性絮凝剂的研究开发引人注目。因为淀粉资源十分丰富。据统计, 自然界中含淀粉的天然碳水化合物产量达5 000亿万吨<sup>[3]</sup>, 远远超过其它有机物, 是人类可以取用的最丰富的有机资源, 价格低廉; 淀粉分子具有多个羟基, 通过这些羟基的酯化、醚化、氧化、交联等反应, 能改变淀粉的性质, 工业上便是利用这些反应来生产改性淀粉。

目前国内改性絮凝剂的生产与国外发达国家相比差距很大, 与国内工业发展水平也不相称。从我国的资源条件出发, 研究以淀粉为原料的改性絮凝剂无疑具有现实意义的。这是因为我国植物资源丰富, 有自己的特色: 原料成本低、无毒性、工艺路线也比较简单有可能得到成本较低的产品, 这对处理面广、量大为特点的水和废水会有较合理的技术经济效果。

#### 1.1 离子化改性淀粉絮凝剂

从查阅的文献来看, 国外对改性淀粉絮凝剂(modified starch flocculant)的研究起步较早, 英、日等国曾先后研究过淀粉的磷酸衍生物, 作为阴离

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2003-05-06

作者简介: 范洪波(1964-), 男, 河南南阳市人, 副教授, 主要从事精细化工产品的研制与开发工作

子絮凝剂用于选煤尾矿水处理; 60 年代以后, 许多学者对淀粉的醚化产物特别是阴离子型淀粉醚进行许多的研究并得到不同的商品絮凝剂。如日本研究过淀粉的氨基乙醚衍生物, 用于高岭土矿浆和含纤维素浆粕的废水处理; 美、日、法、德等国先后对多种铵盐, 吡啶盐的淀粉醚衍生物, 淀粉与氯甲代氧丙烷以及淀粉与二羟基丙基—三甲胺氯化物的醚化反应产物进行研究, 制得的多种改性絮凝剂用于造纸厂废水、生活污水、浑浊原水等澄清。

胺类化合物易与淀粉的羟基起醚化反应, 所得的衍生物具有许多原淀粉不具有的性质。这类淀粉衍生物有吸引带负电荷物质的趋向, 成为阳离子淀粉, 许多化学家在此领域也作了较多的研究。由于废水中大部分细微颗粒和胶体都带负电荷, 对淀粉进行阳离子改性也是一个重要研究方向。通过乙烯基单体与淀粉的接枝共聚物阳离子化可制得阳离子改性絮凝剂。赵彦生等首先用硝酸铈铵为引发剂, 制得丙烯酰胺与淀粉的接枝共聚物, 再用甲醛和二甲基胺进行阳离子化, 得到改性阳离子絮凝剂 CS-GM, 使用 CSGM 处理印染废水, 比用非离子型 PAM、阳离子型 PAM 两种絮凝剂絮凝效果都好<sup>[4]</sup>。全易等以玉米淀粉为骨架, 用环氧氯丙烷与之反应制得高交联淀粉, 再跟氯乙酸反应得到淀粉骨架上含有单一  $\text{CH}_2\text{COO}^-$  基团的产物——羧甲基交联淀粉 (CCMS)。CCMS 具有优良的吸附重金属离子的能力, 且可再生重复使用, 是一种含重金属离子废水的处理剂<sup>[5]</sup>。羧甲基淀粉醚一般是指羧甲基淀粉钠, 简写成 CMC。合成方法很多, CMC 用于重金属污水处理, 如使三价金属沉淀。丙烯基淀粉醚也用作絮凝剂<sup>[6]</sup>。

## 1.2 接枝类改性淀粉絮凝剂

70 年代初期以来, 有些学者研究淀粉与丙烯酰胺的接枝共聚物, 用于含高岭土的浑浊水、粉煤灰废水等的处理; 皂化聚丙烯酸酯的接枝淀粉以及丙烯酰胺、丙烯酸等单体与淀粉的接枝共聚物<sup>[7,8]</sup>, 也得到较广泛的研究并用于多种废水、原水的澄清, 特别是淀粉与 2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基氧化丙基三甲基氯化铵 (HMAC) 的接枝共聚物进行了深入的研究<sup>[7]</sup>。以上各种淀粉的衍生物国外已有多商品生产出售, 如美国的氰胺公司生产的 Aerofloc, Buckman 公司的 Budond, 国家淀粉公司的 Floc-Aid, Starches 613-45, 英国 Yorkshire Dye 公司的 Wisprofloc 等。

淀粉与乙烯基单体的接枝共聚反应是淀粉改性制备生物可降解的高分子材料的重要途径之一。近十年来, 国内化学家在此领域也取得了一些进展。80 年代以来, 吴平等就利用  $\text{Ce}^{4+}$  氧化还原体系引发淀粉与丙烯酰胺进行接枝共聚反应。这种共聚物对印染废水有良好的絮凝效果, 较其它高分子絮凝剂 (例如 Sanfloc-700) 及无机絮凝剂 (如硫酸铝、碱式氯化铝) 要好<sup>[9]</sup>。巫拱生则以硫脲—双氧水为催化剂, 制得玉米淀粉与丙烯酰胺的共聚物, 可用作造纸工业  $\text{Hg}^{2+}$  废水处理的絮凝剂<sup>[10]</sup>。朱瑞宜等用硝酸铈铵为引发剂, 制得了玉米淀粉与丙烯酰胺、丙烯酸的共聚物, 它们对高岭土都有絮凝效果。这些接枝共聚物为阴离子絮凝剂, 除了架桥作用以外还有电中和作用, 能使高岭土粒子表面的双电层压缩, Zeta 电位变小, 在  $2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  时 Zeta 电位最小, 絮凝沉淀最好<sup>[11]</sup>。鲁德忠等以  $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$  为引发剂, 制得玉米淀粉与丙烯酰胺的共聚物, 可用作对含石油废水的处理<sup>[12]</sup>。李旭祥等用过硫酸铵为引发剂, 使菱角淀粉与丙烯腈接枝共聚, 制得的改性淀粉配以助凝剂碱式氯化铝处理印染废水。浊度去除率可达 70% 以上<sup>[13]</sup>。全易等以硝酸铈铵为引发剂制得交联淀粉与丙烯腈的接枝共聚物, 共聚物经皂化后制得水不溶性的羧基淀粉接枝共聚物<sup>[14]</sup>。汪玉庭等用  $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$  为引发剂, 将丙烯腈接枝到交联淀粉骨架上, 在碱性条件下皂化, 制得水不溶性的羧基淀粉 (ISC) 的聚合物<sup>[15]</sup>。这类水不溶性的羧基淀粉接枝共聚物去除废水中的重金属离子具有较好的吸附作用。90 年代以来, 李朝阳等开始对铈盐—过硫酸盐复合引发体系的研究<sup>[16]</sup>, 张连生等对此复合引发体系引发的淀粉与丙烯酰胺接枝共聚反应的动力学进行了研究<sup>[17]</sup>, 王玉芹等对此复合引发体系引发的淀粉与丙烯酰胺接枝共聚的产物进行了研究<sup>[18]</sup>, 研究结果表明由  $\text{Ce}^{4+} - \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  复合引发体系引发的接枝反应的接枝率略低于  $\text{Ce}^{4+}$  离子引发体系, 但远高于  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  离子引发体系。

作者通过正交试验确定了最佳反应配比及反应条件, 制取了新型玉米淀粉改性絮凝剂 FSM, 并以 FSM 为母体对其进行阳离子改性, 制备出阳离子絮凝剂 FSM-C, 发现 FSM 的絮凝性能受温度、pH、矿化度等的影响不大, 它是一种适用范围广泛的絮凝剂, FSM 与 PFS 复配使用时对炼油厂废水 (也叫三泥废水) 和高矿化度油田废水的除油、除油及降低 COD 值的性能较好, 用此絮凝剂处理

过的油田废水达到了石油炼制工业污染物排放标准; FSM—C 与 PFS 复配使用时对吉林油田碳酸盐型废水也有良好的除油、除油及降 COD 的性能, 其处理效果比 PAM 要好<sup>[19]</sup>。

### 1.3 磺原酸酯类改性淀粉絮凝剂

70 年代以来 R. E. Wing 等还将高交联淀粉用氢氧化钠、二硫化碳等处理得不溶性淀粉磺原酸酯, 并用于处理含金属离子废水效果较好<sup>[20]</sup>。V. Tare 合成了可溶性和不溶性淀粉磺原酸酯<sup>[21]</sup>, Mohammad 等研究了二者对废水中重金属离子的吸附性能进行了比较, 结果表明不溶性淀粉磺原酸酯比可溶性的效果要好<sup>[22]</sup>。除此之外, 还对淀粉的多元接枝共聚物进行了研究, K. J. YAO 等以 Ce (IV) 为引发剂, 制得了淀粉与丙烯酰胺、烯丙基磺原酸钠三元接枝共聚物, 并将其作为絮凝剂用于固液分离, 絮凝效果较好<sup>[23]</sup>。

这些改性絮凝剂不少是接枝共聚反应的产物。要想使天然有机高分子物接上适宜的活性基团, 成为理想的改性絮凝剂, 其重要的问题是引发剂的筛选研究。针对通常被认为处理难度较大的诸如造纸、轻纺、日用化工废水的处理, 美、日等国近年来加紧开发出具有特殊功能的有机高分子絮凝剂, 如两性合成高分子絮凝剂和引入憎水基团的高分子絮凝剂。

若将天然淀粉采用乙酰化交联、酯化交联或醚化交联, 再进行磺原酸化, 就可制得不溶性交联淀粉磺原酸钠 (ISX), 主要用于处理金属废水。张淑媛等用 ISX 处理含镍电镀废水脱除率达 95% 以上, 镍残余浓度小于 0.2 mg/L, 低于国家规定排放标准<sup>[24]</sup>。张淑媛还利用 ISX 处理含铬的电镀废水。实验证明, ISX 对各种价态的铬离子, 包括阳离子和铬酸根阴离子均有相当高的脱出效果, 脱除率达 99%, 残余浓度小于 0.1 mg/L, 低于排放标准, 残渣稳定, 也不会引起二次污染<sup>[25]</sup>。王爱明将淀粉用于环氧氯丙烷交联、交联淀粉用氢氧化钠、二硫化碳、硫酸处理, 得到不溶性磺原酸酯再以双氧水为氧化剂, 便可生产不溶性淀粉磺原酸化二硫 (ISX<sub>2</sub>)<sup>[26]</sup>。

此外, 美、英、日等许多国家的学者陆续研究在淀粉衍生物中加入 CaO、CaCl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 或水玻璃等无机质粉末的改性淀粉衍生物, 多半是混合物的形式出现。也有一些学者研究苛化淀粉与聚丙烯酰胺的混合物、淀粉衍生物与聚丙烯酰胺的混合物

以及淀粉磷酸盐与钠盐类的混合物并用于水和废水处理。

## 2 展 望

综上所述, 天然有机高分子絮凝剂以其优良的絮凝性、安全性、可生物降解性, 正引起世人的普遍关注, 根据我国的国情开发以淀粉为原料的改性天然高分子絮凝剂具有重要的现实意义。①利用我国极为丰富的淀粉资源, 开发出更多高效、无毒、价廉的改性淀粉絮凝剂, 以满足各种废水处理的不同需要; ②淀粉接枝型絮凝剂具有絮凝能力强、分子链稳定性强、适应范围广、阳离子化反应更容易等特点, 尤其是在淀粉—聚丙烯酰胺接枝共聚物中如何进行阳离子化而得到絮凝效果更好的阳离子型絮凝剂的研究, 应该引起人们的高度重视; ③由于影响改性淀粉絮凝效果的因素是多方面的, 除絮凝剂本身的性质和结构特点外, 还跟水处理工艺有着密切的关系。通常情况下, pH 值、温度、絮凝剂用法及用量等都会影响絮凝效果, 因此应该加强对絮凝处理工艺的研究, 以优化改性淀粉絮凝剂的性能。

### 参考文献:

- [1] 严文瑶, 钱岑. 阳离子型改性絮凝剂的制备及在废水处理中的应用 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2001, 13 (4): 7—10.
- [2] 陈元彩. 天然有机高分子絮凝剂研究与应用 [J]. 工业水处理, 1999, 19 (4): 11—13.
- [3] 甘光奉. 我国改性淀粉絮凝剂的开发与应用 [J]. 工业水处理, 1996, 16 (6): 1—2.
- [4] 赵彦生. 淀粉—丙烯酰胺接枝共聚物的合成及其性能 [J]. 水处理技术, 1994, 20 (6): 370—373.
- [5] 全易. 羧基高交联淀粉阳离子交换剂的合成及应用 [J]. 环境工程, 1991, 9 (4): 57—59.
- [6] 陈宪华. 淀粉在精细化学领域的应用前景 [J]. 江苏化工, 1993, 21 (2): 37—40.
- [7] Fanta Graft G F. Copolymers of Starch and Poly (2-hydroxy-3-methacryloyloxypropyltrimethyl ammonium chloride) Preparation and Testing as Flocculating Agents [J]. J APPL Polym Sci, 1970, 14: 2 601—2 609.
- [8] Fanta G F. Influence of Starch Granule Swelling on Graft copolymer composition. A comparison of Monomers [J]. J APPL Polym Sci, 1971, 15: 2 651—2 657.
- [9] 吴平平. 淀粉—接枝丙烯酰胺接枝共聚物的合成及其在处理印染废水中的应用 [J]. 中国科技大学学报, 1981, 11 (4): 70—76.
- [10] 巫拱生. 丙烯酰胺接枝玉米淀粉絮凝剂的合成与应用 [J]. 吉林大学自然科学学报, 1988, (3): 123—124.

- [11] 朱瑞宜. 淀粉—丙烯酸酰胺接枝共聚物的研究 [J]. 化学世界, 1989, (11): 495—498.
- [12] 鲁德忠. 丙烯酰胺与玉米淀粉接枝共聚物的合成及其对含石油废水的处理 [J]. 吉林大学自然科学学报, 1989, (1): 80—85.
- [13] 李旭祥. 改性淀粉絮凝剂处理印染废水 [J]. 化工环保, 1994, 14 (5): 313—314.
- [14] 全易. 羧基淀粉接枝共聚物的制备及其在重金属离子废水处理中的应用 [J]. 环境工程, 1989, 7 (4): 1—4.
- [15] 汪玉庭. 接枝羧基淀粉去除水体中有毒重金属离子的研究 [J]. 环境污染与防治, 1996, 18 (2): 16—18.
- [16] 李朝阳. 钪盐—过硫酸盐复合引发体系的研究 [J]. 高分子学报, 1994, (3): 753—757.
- [17] 张连生.  $Ce^{4+}$ — $Ce^{3+}$  循环体系引发淀粉与丙烯酸酰胺接枝共聚反应动力学研究 [J]. 高分子学报, 1996, (1): 354—358.
- [18] 王玉芹. 钪盐—过硫酸盐复合引发淀粉与丙烯酸酰胺接枝共聚产物研究 [J]. 高分子学报, 1996, (1): 111—115.
- [19] 李淑红, 俞敦义. FSM—C 絮凝剂的制备及其性能评价 [J]. 工业水处理, 2000, 20 (增刊): 71—74.
- [20] Wing R E. Insoluble Starch Xanthate: Use in Heavy Metal Removal [J]. J APPL Polym Sci, 1975, 19: 47—51.
- [21] Tare V, Chandhari S. Evaluation of Soluble and Insoluble Xanthate Process for the Removal of Heavy Metals From Wastewaters [J]. Water Res, 1987, 21: 1109—1114.
- [22] Mohammad. Application of Starch Xanthates for Cadmium Removal: A Comparative Evaluation [J]. J APPL Polym Sci, 1991, 42: 317—321.
- [23] YAO K J. Synthesis of Starch—g—poly (Acrylamide—co—Sodium Allylsulfonate) and Its Application of Flocculation to Kaolin Suspension [J]. J APPL Polym Sci, 1992, 45: 349—354.
- [24] 张淑媛. 不溶性淀粉磺原酸酯用于处理含铬废水 [J]. 水处理技术, 1991, 17 (5): 329—332.
- [25] 张淑媛. 含铬废水的处理 [J]. 水处理技术, 1993, 19 (5): 293—296.
- [26] 王爱明. 不溶性淀粉磺原酸酯的制备及其在处理含重金属离子废水中的应用 [J]. 工业水处理, 1993, 19 (1): 32—34.

## Study of Modified Starch Flocculant

FAN Hong—bo<sup>1</sup>, ZHAO Ai—ling<sup>2</sup>, ZHU Hong—xing<sup>3</sup>, WU Wei—zhong<sup>3</sup>, LI Shu—hong<sup>4</sup>

(1. Department of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China; 2. Science and Technology Bureau of Haian County, Haian 226600, China; 3. Jiangsu Polytechnic University; 4. Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Modified starch flocculants had a series of virtues such as non—toxicity, abundance in resources, low price and biodegradability. In recent year people had paid highly attention to develop and apply it in treating wastewater. The research progress in graft copolymers starch, ionized modified starch such as etherified starch and xanthate modified starch, and theirs application in water treatment were introduced. The advanced prospect and research aspect of modified starch flocculant were predicted. By making full use of resources abundant in starch in our state, a great deal of highly effective, non—toxic and cheap modified starch will be studied to adapt to all kinds of wastewater. It showed that developing modified organic flocculants made by natural starch was very significant.

**Key words:** flocculant; modified starch; water treatment