

# 纤维素基絮凝材料的制备及其絮凝性能研究

陈 选<sup>1</sup>,梁军龙<sup>1</sup>,张梅飞<sup>2</sup>,马廷方<sup>2</sup>,刘 琳<sup>1</sup>,姚菊明<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018;2. 万事利集团有限公司,杭州 310021)

**摘 要:**以纤维素(Cellulose, CE)为原料,通过氧化接枝聚乙烯(Polyethyleneimine, PEI),制备具有超支化结构的纤维素/聚乙烯亚胺(CE/PEI)材料。研究 PEI 添加量、反应时间和反应温度等工艺参数对 CE/PEI 表面氨基含量的影响;进一步以 CE/PEI 为絮凝材料,考察具有不同氨基含量的 CE/PEI 对高岭土悬浮液的絮凝效果。实验结果表明:通过调控 PEI 添加量、反应时间和反应温度可实现 CE/PEI 表面氨基含量的控制(1.46~3.87 mmol/g)。对不同浓度高岭土悬浮液的絮凝试验发现,随着 CE/PEI 表面氨基含量的增加,其对高岭土的絮凝性能增强;当表面氨基含量最高为 3.87 mmol/g 时,三种浓度下(200、500、800 mg/L)高岭土悬浮液浊度分别从 180 NTU 降到 22 NTU,486 NTU 降到 102 NTU,1069 NTU 降到 172 NTU,相应去除率分别为 87.8%、79.0%和 83.9%,表明所制备的 CE/PEI 材料具有优良的絮凝性能。

**关键词:**纤维素;氧化;接枝;聚乙烯亚胺;絮凝

**中图分类号:** TQ340.79

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2018) 09-0545-06

## 0 引 言

随着工业的快速发展,水污染日益严重。水体中的污染物种类繁多,包括可溶物质、不可溶物质和微生物等,使得废水处理成为一大挑战。当前废水处理方法主要有膜分离、沉淀、吸附和絮凝等<sup>[1]</sup>。这些方法中,絮凝作为一种常用的废水处理方法,被广泛地用于各种类型的废水处理,如纺织废水、纸浆厂废水、含油废水、棕榈油厂废水和卫生填埋场渗滤液等<sup>[2-6]</sup>。

近几十年来,用于絮凝的絮凝剂种类繁多,包括无机絮凝剂和有机絮凝剂<sup>[7]</sup>。传统的无机絮凝剂如明矾、氯化铁等,因价格低廉和操作简便被广泛使用,但由于其用量多,导致产生的活性污泥大,无法完全达到水净化的目的,而且处理后废水中仍有金属离子残留<sup>[8]</sup>。为了解决无机絮凝剂的不足,有机絮凝剂如聚丙烯酰胺凭借沉降速度快、分离效果好和去除效果好的优势引起人们广泛关注<sup>[9]</sup>。但是聚

丙烯酰胺单独使用时,产生的絮体不稳定,需要与金属盐(如  $\text{CaCl}_2$ )助凝剂结合使用才能在废水处理中展现良好的絮凝效果,并且聚丙烯酰胺残留单体有毒,其生物降解性也较差<sup>[10]</sup>。因此,需要开发一种高效的、绿色的和可生物降解的新型絮凝剂。

本文以纤维素(Cellulose, CE)为原料,通过氧化接枝聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI),制备具有超支化结构的纤维素/聚乙烯亚胺(CE/PEI)絮凝材料。通过调控接枝过程中 PEI 添加量、反应时间和反应温度等因素,实现对 CE/PEI 表面氨基含量的控制;进一步以 CE/PEI 为絮凝材料,考察 CE/PEI 用量及其表面氨基含量等对不同浓度高岭土悬浮液的絮凝效果。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

纤维素粉( $M_w=20000$ )、高碘酸钠和聚乙烯亚胺( $M_w=600$ )均购自阿拉丁试剂有限公司,乙醇由

收稿日期:2017-12-06 网络出版日期:2018-02-27

基金项目:国家自然科学基金项目(51303159,51672251)

作者简介:陈选(1992-),男,浙江温州人,硕士研究生,主要从事纤维素基功能化改性及应用方面的研究。

通信作者:姚菊明, E-mail: yaoj@zstu.edu.cn

杭州高晶精细化工有限公司提供。所有的试剂规格均为分析纯。

## 1.2 实验仪器

密理博纯水仪(Milli-Q Biocel), ELB2000 型电子天平(日本岛津公司), DHG-9090A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏设备有限公司), Avanti J-25 型离心机(美国贝克曼库尔特有限公司), ALPHR 1-2 LD 型冷冻干燥机(上海比朗仪器制造有限公司), HJ-5 型多功能搅拌机(郑州长城科工贸有限公司), Nano ZS90 型 Zetasizer 仪(英国马尔文仪器有限公司), Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪(美国热高公司), PB10 型普及型 pH 计(德国赛多利斯集团), ARL X TRA 型 X 射线衍射仪(美国热电子公司), Pyris Diamond 型热重及同步分析仪(美国珀金埃尔默股份有限公司), S-4800 型场发射扫描电镜(日本日立公司)。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 纤维素基絮凝剂的制备

将 2 g 纤维素粉分散在 60 mL pH 值为 4.5 的醋酸缓冲溶液中均匀搅拌, 然后加入 3 g 高碘酸钠( $\text{NaIO}_4$ ), 在 60 °C 下避光氧化 4 h。反应结束后, 进一步地离心并用乙醇多次洗涤去除杂质, 最后冷冻干燥后获得醛基纤维素(Aldocellulose, ACE)。将所得 ACE 与 PEI 在 60 °C 下水浴加热反应 4 h, 最后经过无水乙醇洗涤、离心和冷冻干燥得到最终产物 CE/PEI。

### 1.3.2 氨基含量测定

将 20 mg CE/PEI 加入到体积为 50 mL, 浓度为 0.01 mol/L 的盐酸溶液中, 在 25 °C 下搅拌反应 15 h, 反应结束后用同样浓度为 0.01 mol/L 的氢氧化钠溶液来中和滴定, 通过酚酞变色判断滴定完成<sup>[11]</sup>, 并通过下式来计算氨基含量:

$$A = \frac{(C_i - C_e) \times 50}{0.02} \quad (1)$$

其中: A 为氨基含量, mmol/g;  $C_i$  为反应前溶液中盐酸的浓度, mmol/L, 设定为 10 mmol/L;  $C_e$  是反应结束后溶液中的盐酸浓度, mmol/L。控制反应条件, 将其中制备得到的三种不同氨基含量产品, 根据氨基含量命名如下: CE/PEI<sub>1</sub> (1.46 mmol/g), CE/PEI<sub>2</sub> (2.44 mmol/g), CE/PEI<sub>3</sub> (3.87 mmol/g)。

### 1.3.3 结构表征

将一定量的 CE, ACE 和 CE/PEI 分别通过掺入一定比例的 KBr 中研磨压片, 设定红外光谱仪的光谱范围为 500~4 000  $\text{cm}^{-1}$ , 观察改性过程中 CE

的结构变化。取干燥后的不同样品粘于导电胶上, 表面进行喷金, 通过扫描电镜(SEM)观察其表面形貌。将纤维素和纤维素基絮凝剂材料用热重仪(TGA)进行热稳定性检测, 设定升温速度为 20 °C/min, 温度范围为 40~600 °C。将纤维素基絮凝剂材料, 配制成质量分数为 0.1% 的溶液, 调节 pH 值分别为 3、5、7、9 和 11, 在不同 pH 值下, 通过 Zetasizer 仪测定纤维素-聚乙烯亚胺的表面电荷。

### 1.3.4 絮凝性能分析

配制三种浓度分别为 200、500 mg/L 和 800 mg/L 的高岭土悬浮液, 超声处理 10~15 min 后, 取 40 mL 的高岭土悬浮液于烧杯中, 添加等量不同氨基含量的 CE/PEI, 搅拌 5 min, 静置 40 min, 观察不同氨基含量的絮凝剂对不同浓度的高岭土悬浮液的处理效果, 优化絮凝剂用量, 并考察不同氨基含量的纤维素基絮凝剂的絮凝性能。进一步取 6 mg 不同氨基含量的絮凝剂加入至 40 mL 浓度为 500 mg/L 的高岭土悬浮液, 同样搅拌 5 min 后静置, 考察絮凝时间对其絮凝性能的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纤维素基絮凝剂的制备

在容量为 200 mL 的烧杯中, 装入 50 mL 无水乙醇和 1 g 醛基纤维素(ACE), 然后加入聚乙烯亚胺(PEI), 在一定温度下均匀搅拌, 反应一段时间, 最后离心、过滤、洗涤得到 CE/PEI。通过调控 PEI 添加量、反应时间和反应温度制得不同氨基含量的絮凝剂, 其中不同反应温度和反应时间对 CE/PEI 氨基含量的影响结果如图 1(a)所示。从图 1(a)中观察到, 当反应时间相同时, 随着反应温度的升高, CE/PEI 的氨基含量也随之升高。当反应时间为 2 h 时, 反应温度分别为 40、50 °C 和 60 °C 时, 得到的 CE/PEI 氨基含量分别为 1.46、1.98 mmol/g 和 2.44 mmol/g。当反应温度相同时, 随着反应时间的增加, 得到的 CE/PEI 氨基含量也逐渐升高。比如当反应温度为 60 °C, 当反应时间分别为 2、3 h 和 4 h 时, 终产物 CE/PEI 的氨基含量分别为 2.44、3.06 mmol/g 和 3.78 mmol/g。择优选择在反应温度 60 °C 和反应时间 4 h 条件下, 研究 PEI 添加量对样品氨基含量的影响, 结果如图 1(b)所示。从图 1(b)中可发现当聚乙烯亚胺添加量为 2 g 时, 样品氨基含量最高, 为 3.87 mmol/g。因此, 确定 CE/PEI 絮凝剂的最优制备工艺: 反应温度为 60 °C, 反应时间为 4 h 和 PEI 添加量为 2 g。

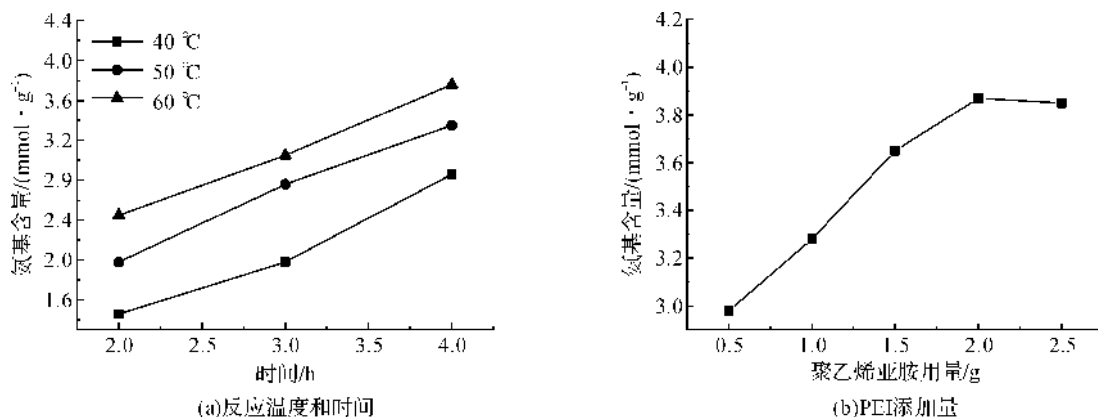


图1 不同因素对 CE/PEI 氨基含量的影响

## 2.2 纤维素基絮凝材料的结构表征

### 2.2.1 FTIR 分析

为了验证聚乙烯亚胺的成功接枝,对 CE/PEI 进行 FTIR 的表征如图 2 所示。从图 2 中 a 可知, 3354 cm<sup>-1</sup> 处的峰归因于 O—H 的伸缩振动, 800~1200 cm<sup>-1</sup> 归因于纤维素的特征峰, 2908 cm<sup>-1</sup> 的峰是因为 C—H 的伸缩振动。通过高碘酸钠的氧化作用, 氧化后的纤维素必有醛基的出现, 这与图 2 中 b 上 1722 cm<sup>-1</sup> 处的出现峰一致, 这个位置出现的峰是归因于 C=O 官能团的伸缩振动, 也表明纤维素确实发生了氧化作用形成了醛基。另外, 在图 2 中 b, 峰从 3354 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰偏移到 3449 cm<sup>-1</sup> 处, 这个峰位置的转移是也进一步地证明高碘酸钠的氧化作用下, 碳链上的—OH 基团确实氧化成了醛基。在加入 PEI 参与接枝时, 观察到在 1413 cm<sup>-1</sup> 处新峰的出现, 归因于 PEI 的接枝出现了 C—N 基团。加之 1722 cm<sup>-1</sup> 处的醛基峰消失, 且 3407 cm<sup>-1</sup> 处的峰变宽, 可证明 N—H 峰和 O—H 峰发生了重合 (图 2 中 c)。综上所述, 可确定 PEI 已成功接枝到了纤维素骨架上, 成功制备了所需的纤维素基絮凝材料。

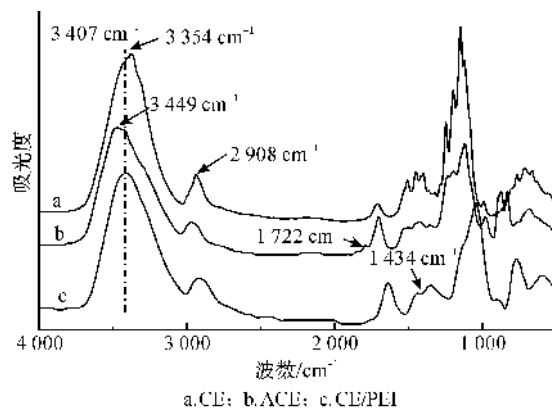


图2 不同材料的红外光谱谱图

### 2.2.2 SEM 分析

图 3 为 CE、ACE 和 CE/PEI 在扫描电镜 500 倍下的 SEM 图像。从图 3(a) 可以看出, 未进行改性处理的 CE 表面是粗糙不光滑, 且呈棒状和明显的无规结构, 宽度为 9~16 μm。图 3(b) 显示的是 ACE 的电镜图, 其表面结构与纤维素有一定相似性, 也是呈现粗糙无规的棒状, 但其颗粒宽度明显变小, 为 6~12 μm。对于 CE/PEI, 在 ACE 表面接枝聚乙烯亚胺之后, 大小也发生明显变化, 颗粒变小, 呈现不规则状 (图 3(c))。

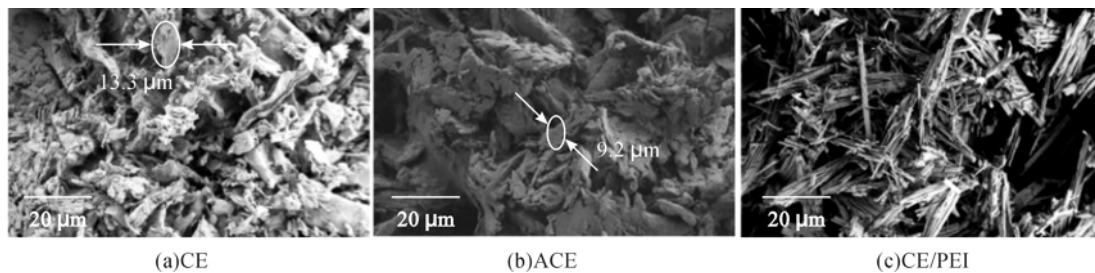


图3 不同样品的 SEM 图像

### 2.2.3 热重分析

为了研究接枝前后对纤维素的降解温度的影响, 对 CE 和 CE/PEI 进行热重分析, 所得结果如图 4 所示。发现改性前后最大降解温度略微降低,

从 400 °C 降到了 389 °C 左右, 但是仍然具有较好的热稳定性, 最大降解温度略微下降的原因是接枝后的纤维素, 形成了枝化结构, 从而增加了分子链柔性, 所以导致热稳定性下降。

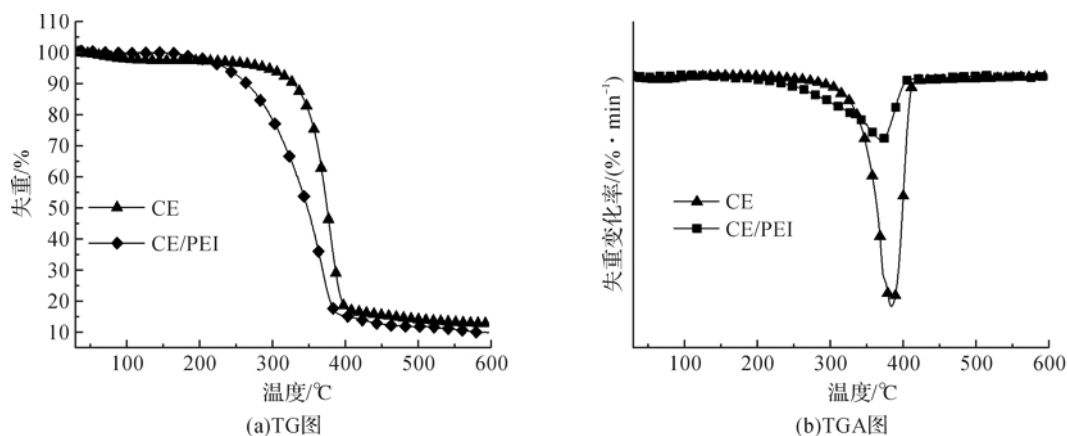


图4 CE和CE/PEI的TG和TGA图

#### 2.2.4 Zeta 电位分析

图5是pH对Zeta电势的影响。如图5所示,pH值对CE/PEI的Zeta电位存在一定程度的影响,因为在酸性或者碱性条件下, $H^+$ 和 $OH^-$ 离子浓度都会上升。在pH值为3时,CE/PEI表面的氨基发生质子化,于是此时Zeta电位比较高,可达34.0 mV。在pH值5时, $H^+$ 浓度下降,从而电位下降为20.6 mV,CE/PEI的零电荷点为7.4。因而这是一种阳离子的絮凝材料,这种絮凝剂絮凝处理的过程中不需要添加助凝剂。接枝PEI后的纤维素,表面含有大量氨基,随着pH的升高,CE/PEI表面的氨基被消耗,导致电位下降。当溶液碱性逐渐增强后,表面的氨基不足以与溶液中的 $OH^-$ 结合,因此电位变为负电位。

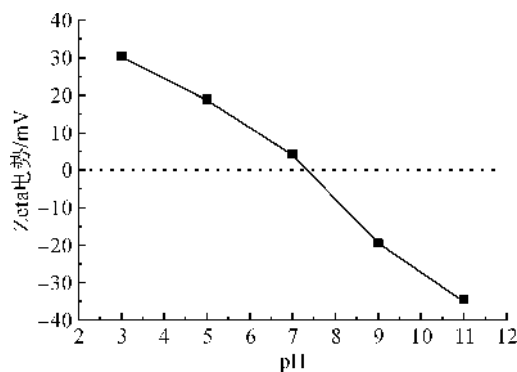


图5 pH对Zeta电势的影响

#### 2.3 纤维素基絮凝材料的絮凝性能

纤维素基絮凝剂用量对不同浓度的高岭土悬液浊度影响如图6(a)~(c)所示。处理相同浓度的高岭土悬液,CE/PEI<sub>1</sub>、CE/PEI<sub>2</sub>和CE/PEI<sub>3</sub>剂量在0~4 mg时,高岭土溶液的浊度急速下降,随后在4~6 mg时均缓慢下降,大于6 mg后,最后浊度缓慢上升。三种絮凝剂均在用量为6 mg时絮凝效果达到最佳,因为在这个时候,整个体系最趋于电荷中

性,絮体的状态最稳定,在其它用量的时候,不能同时满足电荷中和静电作用,从而影响了絮凝的效果<sup>[12]</sup>。实验结果也证明,在高岭土悬液浓度相同情况下(500 mg/L),加入等量的絮凝剂,CE/PEI<sub>3</sub>的絮凝效果最好。如图6(a)~(c)所示,当CE/PEI<sub>3</sub>絮凝剂的用量为6 mg时,絮凝效果最优,浊度分别从180 NTU降到22 NTU,486 NTU降到102 NTU,1069 NTU降到172 NTU,相应去除率分别为87.8%、79.0%和83.9%。实验结果表明制备所得絮凝剂在很宽的高岭土悬浮液浓度范围内展现了良好的絮凝性能。

在上述实验基础上,取质量为6 mg的CE/PEI<sub>1</sub>、CE/PEI<sub>2</sub>和CE/PEI<sub>3</sub>,考察时间对高岭土浊度的影响,如图6(d)所示。从图6(d)中可以清楚地看出,三种絮凝剂对高岭土都有一个很好的絮凝性能,浊度呈现先急剧下降然后缓慢下降的趋势。在处理时间为5 min时,加入絮凝剂CE/PEI<sub>1</sub>的高岭土浊度降为301 NTU,加入絮凝剂CE/PEI<sub>2</sub>的高岭土悬浮液浊度降为238 NTU,加入絮凝剂CE/PEI<sub>3</sub>的高岭土悬浮液浊度降为204 NTU。在其它相同的絮凝处理时间,氨基含量高的絮凝剂对高岭土悬浮液的絮凝效果更好,CE/PEI<sub>3</sub>在絮凝时间40 min内,就能使浊度降到了102 NTU;原因可能是氨基含量更高的絮凝剂,表面活性点更多,致使更多的絮凝剂附着到高岭土颗粒上,从而更利于高岭土颗粒的沉降。

综上所述,随着絮凝剂氨基含量的增加,其对高岭土的絮凝性能增强;表面氨基含量最高为3.87 mmol/g的絮凝剂,对三种不同浓度(200、500、800 mg/L)的高岭土悬浮液絮凝时,浊度分别从180 NTU降到22 NTU,486 NTU降到102 NTU,1069 NTU降到172 NTU,相应去除率分别为87.8%、79.0%和83.9%。

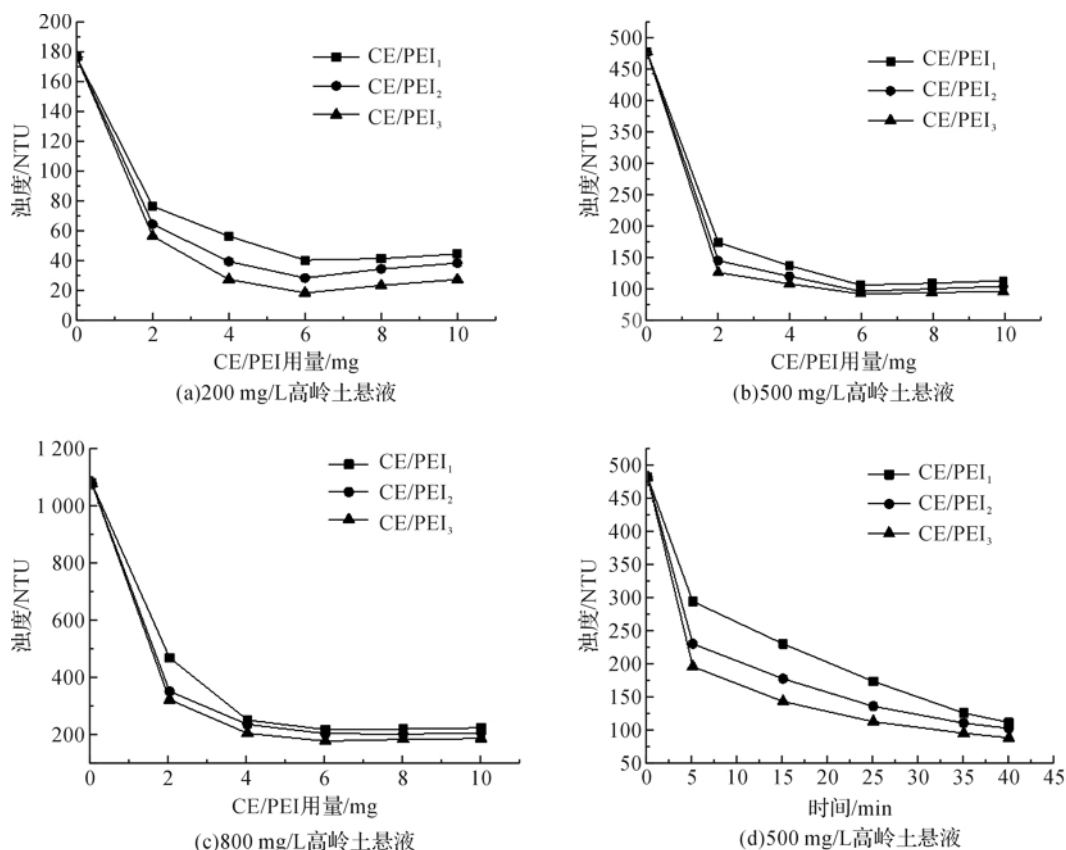


图6 CE/PEI用量和絮凝时间对高岭土悬液浊度的影响

### 3 结 论

以纤维素为原料,通过氧化接枝的方法,制备具有超支化结构的纤维素基絮凝剂,并研究絮凝剂对高岭土悬浮液的絮凝性能,主要结论如下:

a) 通过调控 PEI 添加量、反应时间和反应温度制得不同氨基含量的 CE/PEI,氨基含量范围为 1.46 ~ 3.87 mmol/g;当 PEI 与醛基纤维素质量比为 2 : 1,反应时间为 4 h,反应温度为 60 °C 时,获得的 CE/PEI 氨基含量最高,为 3.87 mmol/g。

b) 制备的 CE/PEI 具有优良的絮凝性能,随着表面氨基含量的增加,对高岭土的絮凝性能增强;当表面氨基含量最高为 3.87 mmol/g 时,不同浓度 (200、500 和 800 mg/L) 的高岭土悬浮液浊度去除率分别为 87.8%、79.0% 和 83.9%,展现出优良的絮凝性能和较宽的浓度适用性。

#### 参考文献:

- [1] Nguyen T A, Juang R S. Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 219: 109-117.
- [2] Han G, Liang C Z, Chung T S, et al. Combination of forward osmosis (FO) process with coagulation/flocculation (CF) for potential treatment of textile wastewater[J]. Water Research, 2016, 91: 361-370.
- [3] Wang J P, Chen Y Z, Wang Y, et al. Optimization of the coagulation-flocculation process for pulp mill wastewater treatment using a combination of uniform design and response surface methodology [J]. Water Research, 2011, 45(17): 5633-5640.
- [4] Yu L, Han M, He F. A review of treating oily wastewater [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2017, 10: S1913-S1922.
- [5] Zahrim A Y, Dexter Z D, Joseph C G, et al. Effective coagulation-flocculation treatment of highly polluted palm oil mill biogas plant wastewater using dual coagulants: decolourisation, kinetics and phytotoxicity studies[J]. Journal of Water Process Engineering, 2017, 16: 258-269.
- [6] Zhong J, Sun X, Wang C. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration [J]. Separation and Purification Technology, 2003, 32(1): 93-98.
- [7] 张琼, 李国斌, 苏毅, 等. 水处理絮凝剂的应用研究进展 [J]. 化工科技, 2013, 21(2): 49-52.
- [8] Pal S, Ghorai S, Dash M K, et al. Flocculation properties of polyacrylamide grafted carboxymethyl guar gum (CMG-g-PAM) synthesised by conventional and

- microwave assisted method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(3): 1580-1588.
- [9] 常青. 絮凝学研究的新领域: 具有重金属捕集功能的高分子絮凝剂[J]. 环境科学学报, 2015, 35(1): 1-11.
- [10] Lee C S, Robinson J, Chong M F. A review on application of flocculants in wastewater treatment[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2014, 92(6): 489-508.
- [11] 朱文静. 超支化纤维素基吸附絮凝双功能材料的合成及其性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017: 20-22.
- [12] Das R, Ghorai S, Pal S. Flocculation characteristics of polyacrylamide grafted hydroxypropyl methyl cellulose: an efficient biodegradable flocculant [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 229(4): 144-152.

## Preparation and flocculation performance of cellulose-based flocculant

CHEN Xuan<sup>1</sup>, LIANG Junlong<sup>1</sup>, ZHANG Meifei<sup>2</sup>, Ma Tingfang<sup>2</sup>, LIU Lin<sup>1</sup>, YAO Juming<sup>1</sup>

(1. College of Materials and Textiles, Silk Institute, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Wensli Group Co. Ltd., Hangzhou 310021, China)

**Abstract:** Cellulose (CE) was used as a raw material, through the oxidation and grafting, to prepare cellulose/polyethyleneimine (CE/PEI) materials with hyperbranched structure. The effect of process parameters such as the amount of PEI, reaction time and reaction temperature on the surface amino groups of CE/PEI was studied. Further the CE/PEI as flocculant materials and the flocculation performance of kaolin suspension was investigated by CE/PEI with different amino content. The experiment results showed that the amino content of CE/PEI could be controlled by the amount of PEI, reaction time and reaction temperature (1.46~3.87 mmol/g). The flocculation test for the different concentrations of kaolin suspension exhibited that with the increase of amino groups on the surface of CE/PEI, the flocculation performance of kaolin was enhanced. When the highest surface amino content of CE/PEI was 3.87 mmol/g, the turbidity of kaolin suspension at three concentrations (200, 500 and 800 mg/L) respectively decrease from 180 NTU to 22 NTU, 486 NTU to 102 NTU and 1 069 NTU to 172 NTU, accordingly the removal rates were 87.8%, 79.0% and 83.9%. The results showed that the prepared CE/PEI had excellent flocculation performance.

**Key words:** cellulose; oxidation; grafting; polyethyleneimine; flocculation

(责任编辑: 刘国金)