

文章编号:1674-2869(2013)01-0012-05

壳聚糖絮凝剂去除水源水浊度

胡文云,卢 桦

(武汉工业学院化学与环境工程学院,湖北 武汉 430023)

摘 要:用虾皮作为原料制取甲壳素,然后用氢氧化钠溶液对甲壳素进行浸泡,用微波脱去其乙酰基和蛋白质,制得壳聚糖.制备条件为:氢氧化钠溶液质量浓度 40%,微波功率 400 W,微波反应时间 10 min.所得产物用红外光谱进行表征.以制备的壳聚糖配成 0.2% 的溶液作为絮凝剂,通过单因素实验和正交实验,研究其对水源水浊度的处理效果和最佳工艺条件.结果表明壳聚糖絮凝剂去除水源水浊度的最佳单因素实验条件为:絮凝剂投加量为 3 mL/L,水源水 pH 值调到 8,混合阶段转速设定为 130 r/min,混合时间设定为 30 s,反应阶段转速设定为 30 r/min,反应时间设定为 15 min,沉淀时间设定为 15 min.正交实验的最佳组合水平为:投加量为 3 mL/L, pH 值为 10,沉淀时间为 25 min,混合转速为 130 r/min.

关键词:微波;壳聚糖;红外光谱;絮凝剂;浊度

中图分类号:X703

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.01.003

0 引 言

高分子聚合物壳聚糖的分子结构呈直链型,因其分子结构中存在游离态的氨基,在稀酸溶液中很容易被质子化,而使其分子链上带上大量的正电荷,形成一种典型的阳离子型絮凝剂.在絮凝过程中,它表现电性中和絮凝和吸附架桥絮凝的双重作用,即一方面是高分子链上的阳离子活性基团与带负电荷的胶体颗粒相互吸引,从而中和了胶体颗粒表面所带负电荷,同时压缩颗粒的扩散层而使胶粒脱稳,另一方面借助高分子链的吸附架桥作用而产生絮凝沉淀,可用于除去水中无机的悬浮固体.因此,壳聚糖作为一种絮凝剂用于处理工业废水中的悬浮物成为研究的热点^[1-5],但其作为絮凝剂用于水源水浊度处理的研究鲜见报道.笔者对此进行了研究.

1 材料与方法

1.1 实验仪器及试剂

NaOH(天津市富禄化工试剂厂).

稀盐酸(信阳市化学试剂厂).

虾皮(市售).

TA6 型系列程控混凝试验搅拌机(武汉恒岭科技有限公司).

LP2000-11 型数显浊度仪(北京哈纳科仪科技有限公司).

pH-2 型酸度计(美国奥立龙).

微波消解炉(型号 MS-3 国家环境保护总局华南科学研究所华南环境科技开发公司)尺寸 306 mm×510 mm×360 mm.

红外光谱测定仪(FT-IR200 傅立叶变换红外光谱仪).

1.2 壳聚糖絮凝剂的制备

将虾皮洗净,用稀 HCl 脱钙后,置于浓碱溶液中直接用微波作用,一步脱去乙酰基和蛋白质,制备壳聚糖.主要过程是:以脱钙虾皮为原料,在质量浓度为 40% 左右的 NaOH 溶液中浸泡及微波作用下,一步实现脱蛋白质和乙酰基.在适当条件下,脱钙虾皮在微波作用下反应 15 min,可制得脱乙酰度高的壳聚糖^[6-9].然后用稀醋酸溶液配制成 0.2% 的壳聚糖溶液作为絮凝剂.

1.3 实验用水

以长江武汉段(7 月份)水源水作为实验用水,原水水质如表 1 所示.

表 1 实验用水原水水质

Table 1 The water analysis of drinking water source

项目	色度/ 度	浊度/ 度	COD _{Cr} / (mg/L)	BOD ₅ / (mg/L)	DO/ (mg/L)	pH	$\rho(\text{NH}_3-\text{N})$ / (mg/L)
数据	4	75	15.6	3.6	5.50	7.68	0.94

注:表 1 中,COD 为化学需氧量,BOD 为生化需氧量,DO 为溶解氧

收稿日期:2012-11-16

作者简介:胡文云(1970-),女,重庆人,副教授,硕士.研究方向:水污染治理.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱表征

用微波消解法制备的壳聚糖经红外光谱测试仪器测得其红外光谱图如图1所示,并与标准壳聚糖红外光谱对照。

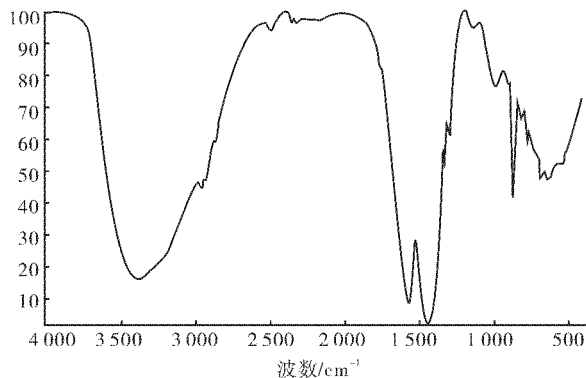


图1 壳聚糖的红外光谱图

Fig. 1 The infrared spectroscopy of chitosan

壳聚糖标准红外谱在 3 446、2 920、1 665 cm^{-1} 出现壳聚糖特征吸收峰,而本实验制备的壳聚糖共聚物的红外光谱如图1.与标准红外光谱图对照发现,本实验制备得到的壳聚糖与标准相差无几。

2.2 混凝剂投加量对除浊效果的影响

在室温,设定混合转速为 130 r/min,混合时间为 30 s,反应转速为 30 r/min,反应时间为 10 min,沉淀时间为 15 min,水样体积为 1 000 mL 的条件下,考察壳聚糖絮凝剂的投加量对浊度去除效果的影响,结果如图2所示。

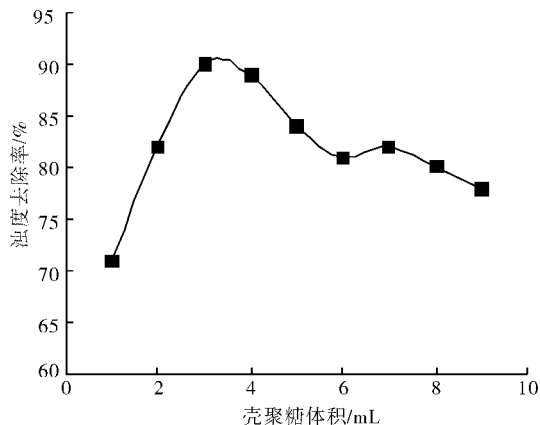


图2 壳聚糖絮凝剂的投加量对浊度去除效果的影响

Fig. 2 The effect of dosage of coagulant on turbidity removal result

由图2可看出,随着絮凝剂投加量的增加,水源水的浊度去除率快速增加,当絮凝剂的投加量达到 3.0 mL/L 时,上清液浊度去除率达到 90%,表现出最好的去除效果,这是因为在一定范围内,

投药量越多,药剂与悬浮颗粒接触越充分,吸附电中和和吸附架桥作用也越明显,因此絮凝效果增强.以后随着絮凝剂用量的增加,浊度去除率又有所下降。

2.3 水样 pH 值对除浊效果的影响

在室温,设定混合转速为 130 r/min,混合时间为 30 s,反应转速为 30 r/min,反应时间为 10 min,投加量为 3 mL/L,沉淀时间为 15 min,水样体积为 1 000 mL 的条件下,考察水样 pH 值对浊度去除效果的影响,结果如图3。

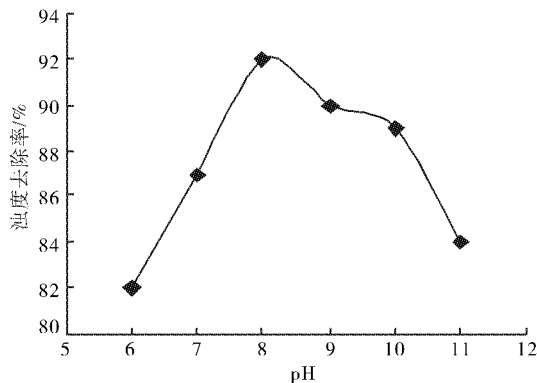


图3 水样 pH 值对浊度去除效果的影响

Fig. 3 The effect of pH on turbidity removal result

由图3所示,当 $\text{pH} < 8$ 时,随着 pH 值升高,浊度去除率快速增加,这是因为,当 pH 小于 8 的时候,随着溶液中的 OH^- 浓度的提高,水解产物之间发生羟基架桥聚合反应,生成不同聚合度的高电荷络离子,另一方面,在此 pH 值范围内,聚合度极大的中性壳聚糖羟基占绝对优势,胶体间发生了沉淀物网捕作用,所以絮凝效果增强.随着 pH 的继续升高,浊度去除率反而下降,这是因为达到最佳 pH 后,继续增加 pH 值,此时水中大量的 OH^- 会极力地排斥这些负离子,使胶体出现再稳现象,因而絮凝效果变差.与此同时,生成的多核聚合物又会继续水解,因此随着 pH 的升高,絮凝效果变差。

2.4 混合转速对浊度去除效果的影响

在室温,混合时间设定为 30 s,反应转速设定为 30 r/min,反应时间设定为 10 min,投加量为 3 mL/L, pH 值调为 8,沉淀时间设定为 15 min,水样体积为 1 000 mL 的条件下,考察混合阶段转速对水源水浊度去除效果的影响,结果如图4所示。

图4表明,开始时随混合阶段转速的增大,处理水上清液的浊度去除率快速增加.当转速达到 130 r/min 时,上清液的浊度去除率最高达到 86.5%,此时表现出最佳絮凝效果.此后,随着混

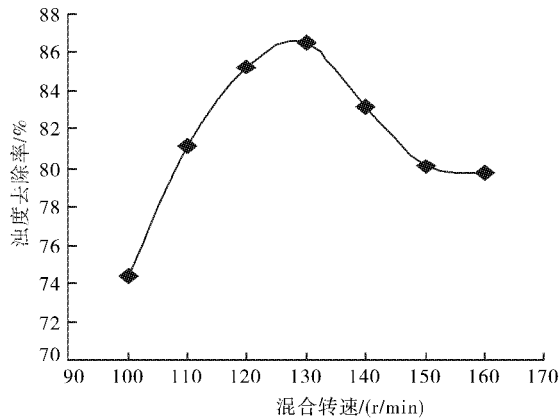


图 4 混合阶段转速对浊度去除效果的影响

Fig. 4 The effect of mix-speed on turbidity removal result

合阶段转速的不断增大,浊度去除率又出现较快的下降趋势.这是因为在一定转速范围内,转速越大,絮凝剂与水中悬浮颗粒接触碰撞越充分,因而絮凝效果越好.当达到最佳混合转速后,继续增加混合阶段转速,浊度去除率反而呈下降趋势,这是因为转速过大,使得已经形成的絮体因强烈的剪切而打碎,不易沉淀,所以絮凝效果变差^[10].

2.5 混合时间对浊度去除效果的影响

室温,混合转速设定为 130 r/min,反应转速设定为 30 r/min,反应时间设定为 10 min,投加量为 3 mL/L, pH 值调为 8,沉淀时间设定为 15 min,水样体积为 1 000 mL 的条件下,考察混合时间对浊度去除效果的影响,结果如图 5 所示.

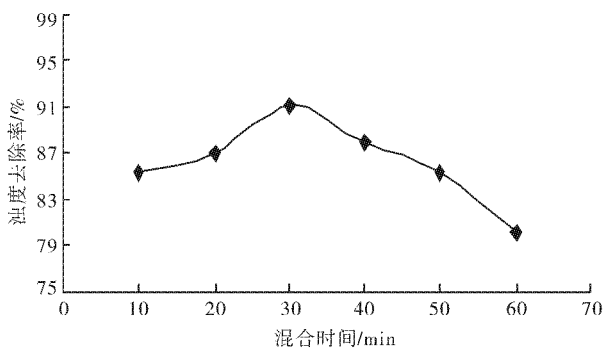


图 5 混合时间对浊度去除效果的影响

Fig. 5 The effect of mix-time on turbidity removal result

由图 5 可见,开始时随着混合时间的延长,处理水上清液的浊度去除率不断增加,当混合时间达到 30 s 时,上清液的浊度去除率达到最大,此时浊度去除率为 91.1%,此时絮凝效果表现最好.随着混合时间继续延长,浊度去除率出现不断下降.这是因为在一定的混合时间范围内,混合时间越长,絮凝剂与废水接触越充分,混合越均匀,因而絮凝效果增强.当达到混合时间的最佳值后,继续延长混合时间,浊度去除率反而下降,这是因为在这段时间范围内,存在多余的混合时间,在这些多

余时间内,由于混合转速较大,把刚形成的絮体打碎,从而降低了絮凝效果.

2.6 反应转速对浊度去除效果的影响

在室温,混合转速设定为 130 r/min,混合时间设定为 30 s,反应时间设定为 10 min,投加量为 3 mL/L, pH 值调为 8,沉淀时间设定为 15 min,水样体积为 1 000 mL 的条件下,考察反应转速对浊度去除效果的影响,结果如图 6 所示.

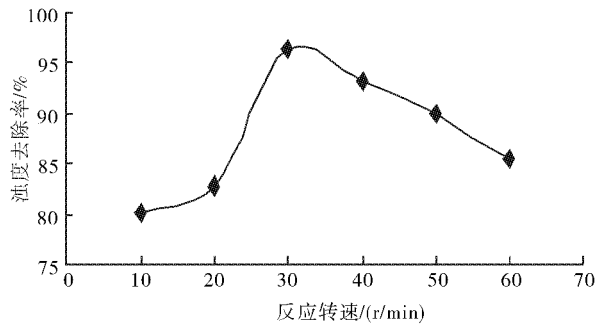


图 6 反应转速对浊度去除效果的影响

Fig. 6 The effect of react-speed on turbidity removal result

由图 6 可见,随着反应转速增大,浊度去除率先是快速增加,当反应转速达到 30 r/min 时,上清液浊度去除率最高为 96.4%,此时絮凝效果最佳.其后随着反应阶段转速继续增大,浊度去除率出现缓慢下降.这是由于在一定反应转速范围内,随着反应转速的增大,絮体间的接触碰撞机会增多,此时的转速又不至于将形成的絮体打碎,因而絮凝效果增强^[10].当达到最佳反应转速后,继续增大反应阶段转速,浊度去除率反而缓慢下降,这是由于反应转速过大,将已经形成的絮体打碎,不利于沉淀,因而絮凝效果降低^[10].

2.7 反应时间对浊度去除效果的影响

室温,混合转速设定为 130 r/min,混合时间设定为 30 s,投加量为 3 mL/L, pH 值调为 8,反应转速设定为 30 r/min,沉淀时间设定为 15 min,水样体积为 1 000 mL 的条件下,考察反应时间对水源水浊度去除效果的影响,结果如图 7 所示.

由图 7 可见,随着反应时间的增加,处理水上清液的浊度去除率开始快速上升,当反应时间达到 15 min 时,上清液的浊度去除率最大,去除率达到 96.4%,当达到最佳反应时间后,继续延长反应时间,浊度去除率下降,这是因为反应时间过长,反应已经结束,搅拌还在进行,导致胶体再稳,反而不易沉淀,因而絮凝效果变差.

2.8 正交实验结果分析

对前面的单因素实验结果进行 $L_9(3^4)$ 正交实验,实验数据及数据处理结果见表 2.

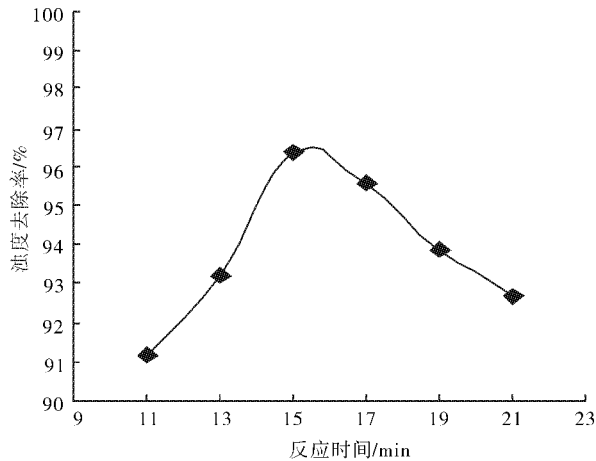


图7 反应时间对浊度去除效果的影响

Fig. 7 The effect of react-time on turbidity removal result

表2 $L_9(3^4)$ 正交实验直观分析计算表

Table 2 The direct analysis and calculation of orthogonal experiment

试验号	pH 值	投加量/ (mL/L)	沉淀时间/ (min)	混合转速/ (r/min)	浊度去除 率 R/%
1	6	1	25	150	89.1
2	6	3	5	110	89.4
3	6	5	15	130	85.5
4	8	1	5	130	90.4
5	8	3	15	150	87.0
6	8	5	25	110	90.4
7	10	1	15	110	87.7
8	10	3	25	130	84.3
9	10	5	5	150	89.9
K_{i1}	76.667	58.393	128.333	72.667	
K_{i2}	109.050	74.000	60.383	107.010	
K_{i3}	67.343	120.667	64.343	73.383	$T_{总}=793.7$
R	41.707	62.274	67.950	34.343	

由表2可见,最佳工艺组合为:投加量为3 mL/L, pH为10,沉淀时间为25 min,混合转速为130 r/min.

根据极差的大小分析可知,絮凝剂性能的影响因素主次顺序为:沉淀时间>絮凝剂投加量>pH>混合转速.

3 结 语

通过上述实验研究,可得出以下结论:

a. 以虾皮作为原料制取甲壳素后,用NaOH浓溶液浸泡,然后在微波作用下脱去乙酰基和蛋白质制得壳聚糖;选择 $w(\text{NaOH})=40\%$,微波功率400 W,一次微波法反应时间10 min,可得脱乙酰度较高的壳聚糖.

b. 单因素实验考察了投加量、pH值、水力条件等影响因素.各因素的最佳取值分别为:0.2%的壳聚糖絮凝剂投加量为3 mL/L,原水pH值调为8,混合阶段转速设定为130 r/min,混合时间设定为30 s,反应阶段转速设定为30 r/min,反应时间设定为15 min,沉淀时间设定为15 min.

c. 通过 $L_9(3^4)$ 正交实验,确定了该絮凝剂絮凝性能的最佳组合水平为:0.2%的壳聚糖絮凝剂最佳投加量为3 mL/L,最佳pH值为10,最佳混合转速为130 r/min,最佳沉淀时间为25 min.各因素对絮凝性能的影响大小为:沉淀时间>投加量>pH>混合转速.

致谢

我们对武汉工业学院环境专业王文清高级实验师在实验室研究方面提供的帮助表示感谢.

参考文献:

- [1] 何松裕.甲壳素对有毒及放射性金属离子吸附作用的研究[J].化学世界,1996(5):252-254.
- [2] 陈鹏,谭天伟.壳聚糖水处理剂对含 Cr^{3+} 废水的处理[J].工业水处理,2000,20(6):16-19.
- [3] 唐兰模,沈敦瑜.用壳聚糖除去溶液中微量镉(II)的研究[J].化学世界,1998(10):549-502.
- [4] 黄惠莉,林文鑫,陈建新.羧甲基壳聚糖用于印染废水的处理[J].华侨大学学报:自然科学版,2002,23(2):177-179.
- [5] 杨智宽,袁扬.羧甲基壳聚糖对水溶性染料废水的脱色研究[J].环境科学与技术,1999(2):8-15.
- [6] 张立彦,曾庆孝,林殉,等.微波对甲壳素脱乙酰反应的影响[J].食品与生物技术,2002,21(1):15-19.
- [7] 严丽平.微波法制备壳聚糖的实验研究[D].上海:东华大学,2004.
- [8] 杨继生,张明,王妮珍,等.微波用于壳聚糖的制取[J].化学工程师,1995(5):14-15.
- [9] 周能,蒋先明.微波半干一步法制备壳聚糖的研究[J].广西师范大学学报:自然科学版,1998,16(2):54-58.
- [10] 王营茹,胡文云,廖桂敏.超细滑石粉对造纸废水混凝效果的影响[J].工业安全与环保,2008(7):6-8.

Chitosan coagulant on treating turbidity of drinking water source

HU Wen-yun, LU hua

(Department of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: Chitin was prepared from shell of shrimp, then it was soaked in the solution of NaOH, and it was deacetylated and deproteinized under microwave irradiation. The optimal concentration of NaOH was about 40%, the optimal power of microwave was 400 W, and the react-time of microwave was 10 min. Under these conditions, the chitosan could produced at a time. The product was characterized by infrared spectrometer. The experiment from one-factor analysis of variance researches on treatment effect and best process conditions of 0.2% chitosan solution as a flocculant to treat drinking water source were studied. The results show that the best one-factor experimental conditions are chitosan of 3 mL/L, pH of 8, mix-speed of 130 r/min, mix-time of 30 s, react-speed of 20 r/min, react-time of 15 min, sedimentation-time of 15 min. And the best assemble level of orthogonal experiment is chitosan of 3 mL/L, pH of 10, sedimentation-time of 25 min, mix-speed of 130 r/min.

Key words: microwave; chitosan; infrared spectroscopy; coagulant; turbidity

本文编辑: 龚晓宁