

磁性羧甲基壳聚糖微粒结构及性能表征 及其用于造纸废水处理研究*

李艳¹ 龙柱^{1**} 江华¹ 李海峰² 冯菲¹

(1江南大学生态纺织教育部重点实验室 无锡 214122 2浙江东方职业技术学院 温州 325011)

摘要 采用反相悬浮法制备改性壳聚糖磁性微粒絮凝剂,并探讨了该絮凝剂对造纸废水的絮凝作用,着重考察了絮凝剂的投入量、体系 pH 值、搅拌速度、搅拌时间、沉降时间对造纸废水中 COD 去除率的影响。结果表明在最佳条件下该絮凝剂对造纸废水的 COD 去除率可达 56.52%,且具有投入量少、pH 应用范围广、絮凝时间和沉降时间短的优点,说明改性壳聚糖磁性微粒作为絮凝剂对造纸废水的处理切实可行。

关键词 改性壳聚糖 磁性微粒 制浆造纸废水

中图分类号 Q819

磁性高分子微粒是将高分子材料与磁性粒子结合起来,使其同时具有磁响应性和高分子特殊性能的微粒,其中 Fe_3O_4 作为一种具有超顺磁性的磁性材料被广泛研究,其磁性高分子微粒在药物释控^[1],磁性热疗^[2],分离工程^[3]等领域显示出广阔的应用前景。天然高分子化合物壳聚糖(CS),具有亲水性、生物相容性、可降解性及对生物大分子良好的亲和性,广泛用于废水处理^[4],色层分离^[5],酶固定及药物缓释系统^[6];其分子内的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 活性基团可以与多种有机物发生化学反应^[7],是一种制备磁性高分子微粒的优良材料。这种磁性高分子微粒同时具备了磁性粒子和高分子材料的双重特性。因此,将壳聚糖制成磁性高分子微粒,对提高壳聚糖的应用价值是十分有意义的,其在污水处理中主要用作絮凝剂和重金属吸附剂。当用作絮凝剂时,与无机絮凝剂相比,它有用量少、絮凝速度快、产生的污泥易处理、受 pH 值等外界条件影响小的优点。

本文先用共沉淀法制备出油酸改性的 Fe_3O_4 纳米粒子,再将壳聚糖进行羧甲基化改性,最后利用反相(W/O)悬浮分散法制备改性 Fe_3O_4 羧甲基壳聚糖磁性

微粒。将磁核和天然高分子材料壳聚糖同时进行改性再将二者结合起来是本文的一大创新点,不仅使所得颗粒粒径更小,而且保持了其应有的特性,进而将其应用在制浆造纸废水中。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

壳聚糖(脱乙酰度 90%,浙江金壳生物化学有限公司);浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (西安化学试剂厂); $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,上海山海工学团实验二厂);异丙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),油酸(化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 氯乙酸,冰醋酸,液体石蜡, Tween-80,重铬酸钾(均为化学纯,国药集团化学试剂有限公司)等。

实验用制浆造纸废水:以麦草为原料,利用烧碱法制浆后得黑液,后经酸化法脱出木素后得到的制浆废水。 COD_c 为 23353mg/L, pH 值为 3.57,水样浑浊呈棕褐色,内有少量麦草纤维和杂质。

FALA2000104 傅立叶红外光谱仪(加拿大 Boman 公司), KBr 压片,扫描范围为 500~4000nm; EV7 振动样品磁强计(VSM, ADE 公司); CSEM4000 原子力显微镜(AFM, 广州本原公司),接触模式; H-7650 透射电子显微镜(TEM, 日立公司); TGA-SDTA851 型热分析仪;

收稿日期:2010-04-19 修回日期:2010-04-22

* “十一五”国家科技支撑计划(2007BAE48B01)资助项目

** 通讯作者,电子邮箱: longzhu@jiangnan.edu.cn

5B-1型 COD速测仪;721分光光度计。

1.2 方法

1.2.1 改性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备 Fe_3O_4 采用共沉淀法制备^[8-9],依据的原理为: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ 。具体操作步骤如下:称取一定量的 FeCl_2 与 $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配制成溶液在氮气保护下置于 60℃ 水浴槽中搅拌,缓慢滴加氨水溶液至弱碱性,反应 1h 后加入油酸进行改性,反应 3h 后停止。磁铁分离后离心分离得沉淀,将沉淀用超纯水及乙醇洗涤,冷冻干燥后得到改性 Fe_3O_4 微粒。

1.2.2 羧甲基壳聚糖(CMC)的制备 称取 5g 壳聚糖于三角瓶中,用异丙醇在 45℃ 恒温水浴下溶胀 1h,缓慢加入 30% NaOH 溶液,搅拌碱化 2h。碱化后,向反应器中缓慢滴入溶有氯乙酸的异丙醇溶液。在小于 60℃ 下搅拌反应 3h。反应停止后用 300ml 蒸馏水充分溶解,再用 10% 的 HCl 调节 pH 值到等电点,析出大量白色絮状沉淀,真空抽滤。将所得产物用丙酮和无水乙醇分别清洗 3 次,在 60℃ 下烘干,得精制羧甲基壳聚糖^[10]。

1.2.3 磁性羧甲基壳聚糖微粒的制备 采用反相悬浮包埋法制备交联羧甲基壳聚糖磁性微粒。1500r/min 的搅拌速度下将一定量水相(羧甲基壳聚糖,改性四氧化三铁等)滴加至一定量油相(石蜡油等),乳化后,常温搅拌反应一定时间后加入交联剂在一定温度下反应,然后继续加入交联剂,同时降低转速继续搅拌反应一定时间。冷却后磁场分离,用乙醇、蒸馏水洗涤,在 50℃ 下干燥。

1.2.4 絮凝实验及分析测试 共做五组絮凝实验,实验分别用单因素法确定改性壳聚糖磁性微粒的最佳投入量、最适 pH 值、最适搅拌速度、最适搅拌时间、最适沉降时间。5 组实验的操作过程基本相同,即每次取 5~6 个 100ml 烧杯,分别倒入 50ml 造纸废水,按各实验的要求调节好,置于电动搅拌机上,设定好搅拌速度,搅拌絮凝一段时间,在外加磁场下静置,再分别取上清液按国家标准水质化学需氧量的测定法(GB11914-89)^[11]测定 COD_{Cr} 。

2 结果与讨论

2.1 磁性微粒的红外分析

图 1 为磁性羧甲基壳聚糖微粒的红外图谱。3400 cm^{-1} 为 O-H 和 N-H 的伸缩振动吸收峰;2924 cm^{-1} 为饱和的 C-H 伸缩振动吸收峰;1635 cm^{-1} 和 1385 cm^{-1} 分别

为对称及不对称的 -COO 弯曲振动的吸收峰^[12-13];1084 cm^{-1} 为 C-O-C 伸缩振动的吸收峰;以上吸收峰能够说明该磁球中含有羧甲基壳聚糖。634 cm^{-1} 和 586 cm^{-1} 为 Fe-O 的特征峰。由此说明,羧甲基壳聚糖已成功包覆了改性的四氧化三铁,形成了羧甲基壳聚糖磁性微粒。

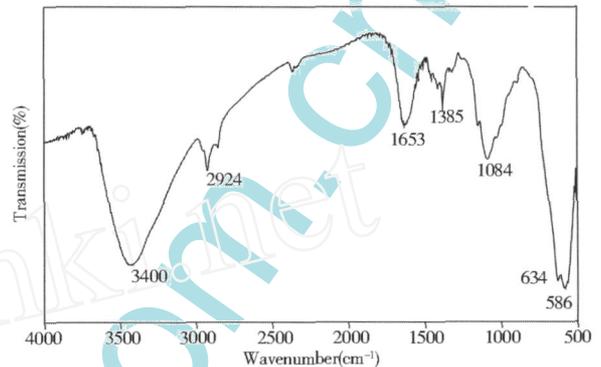


图 1 改性壳聚糖磁性微粒的红外图谱

Fig 1 FTIR spectra of modified chitosan magnetic particle

2.2 磁性微粒的粒径分析

改性壳聚糖磁性微粒的 TEM 形貌如图 2。由图 2 可知,大小为 5~20nm 的近似球形颗粒。由于该颗粒带有磁性,加之粒径很小、比表面积大,产生了高表面自由能,因而会聚集在一起形成不定形状的小颗粒。由图 2 还可以明显看出每个磁核外都包覆了一层透明物质,该透明物质即为经交联剂作用后的羧甲基壳聚糖,更进一步说明包覆成功。图 3 为羧甲基壳聚糖磁性微粒的 AFM 图。由图 3 进一步可知,由改性壳聚糖磁性微粒聚集后的颗粒形状为球形或椭球形,大小约为 50nm。

2.3 磁性微粒的磁性测试

通过 VSM 测得羧甲基壳聚糖磁性微粒的磁滞回线,由图 4 的磁滞回线可知,羧甲基壳聚糖磁性微粒的饱和磁强度 M_s 为 33.0 emu/g,说明该磁性微粒具有明显的磁性。

2.4 改性壳聚糖磁性微粒投入量的影响

从图 5 可以看出:改性壳聚糖磁性微粒的投入量对废水的 COD_{Cr} 去除率有较大的影响,废水的 COD_{Cr} 去除率随着改性壳聚糖磁性微粒投入量的增加而增大,当改性壳聚糖磁性微粒投入量在 16mg 时,废水的 COD_{Cr} 去除率最大,约达 56.5%;此后再加入改性壳聚

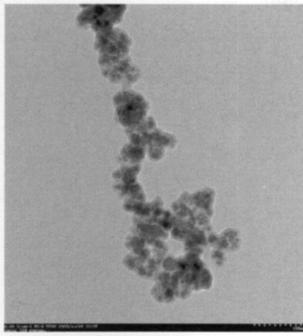


图 2 改性壳聚糖磁性微粒的 TEM 图

Fig. 2 TEM image of modified chitosan magnetic particle

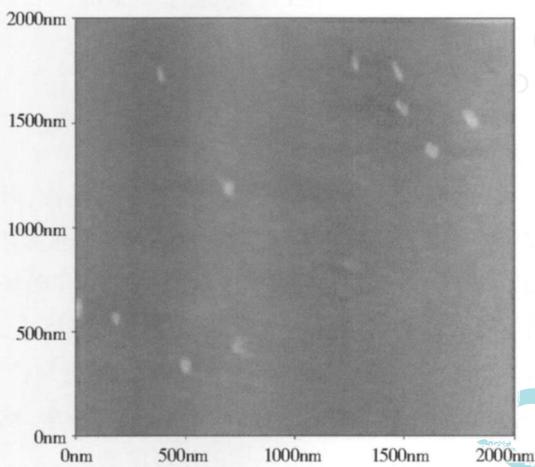


图 3 改性壳聚糖磁性微粒的 AFM 图

Fig. 3 AFM image of modified chitosan magnetic particle

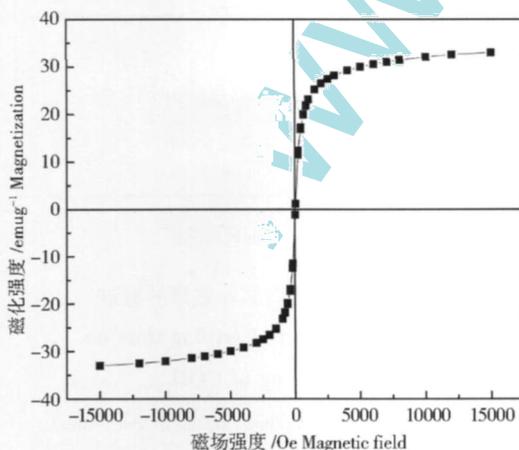


图 4 改性壳聚糖磁性微粒的磁滞回线

Fig. 4 Hysteresis loops of modified chitosan magnetic particle

糖磁性微粒, 废水的 COD_{Cr} 去除率明显降低。产生这种现象的原因有两方面: 一是用量少时, 改性壳聚糖磁性微粒达到饱和的絮凝体系后, 不会继续吸附废水中含 COD 的物质, 因而 COD_{Cr} 的去除率不高; 二是改性壳聚糖磁性微粒本身是有机高分子化合物, 也是一种耗氧物质^[14], 所以投入量过大也会影响 COD_{Cr} 的去除率。因此, 本实验条件下, 改性壳聚糖磁性微粒最佳用量为 1L 造纸废水中加入 16mg 的改性壳聚糖磁性微粒。

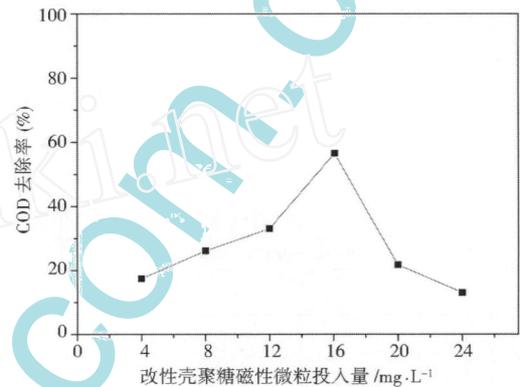


图 5 改性壳聚糖磁性微粒投入量的影响

Fig. 5 The effect of the dosage on the removing of COD_{Cr}

Room temperature, 120 r/min, agitation time: 3 min, settling time under an external magnetic field: 10 min

2.5 pH 值变化对絮凝效果的影响

由图 6 可知, 改性壳聚糖磁性微粒在 pH4 ~ 9 范围内对 COD_{Cr} 的去除率影响不大, 均在 50% 左右。这是因为改性壳聚糖磁性微粒分子结构上同时具有羧甲基、羟基、氨基等活性基团, 在酸性或碱性条件下均可以在一定程度上接受和供给 H^+ , 进而发挥其絮凝的作用。因此改性壳聚糖磁性微粒具有较广的 pH 值应用范围。

2.6 搅拌速率对絮凝效果的影响

由图 7 可以看出, 在搅拌速度为 120 r/min 时, 处理造纸废水最好, COD_{Cr} 去除率可达 56.5%; 搅拌速度再增大时, COD_{Cr} 去除率有所下降。其原因与改性壳聚糖的絮凝机理有关, 改性壳聚糖磁性微粒主要通过两种途径发挥絮凝作用, 一是直接与耗氧物质发生反应絮凝在一起, 二是通过架桥网捕作用吸附废水中的耗氧物质。因此, 当搅拌速度过快时, 经架桥网捕作用而产生的絮凝物将会被破坏散开, 从而导致 COD_{Cr} 去除率有所下降。

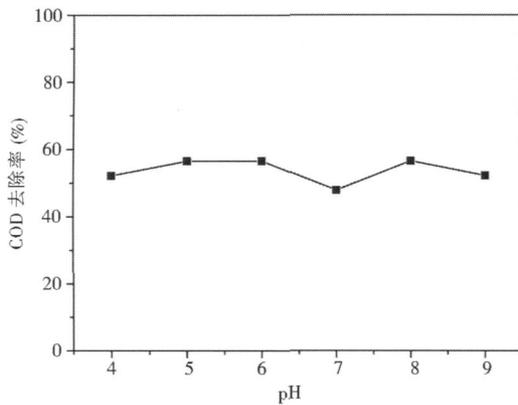


图6 pH值变化对絮凝效果的影响

Fig. 6 The effect of pH on the removing of COD_{Cr}

(room temperature, 120r/min, agitation time: 3min, settling time under an external magnetic field: 10min)

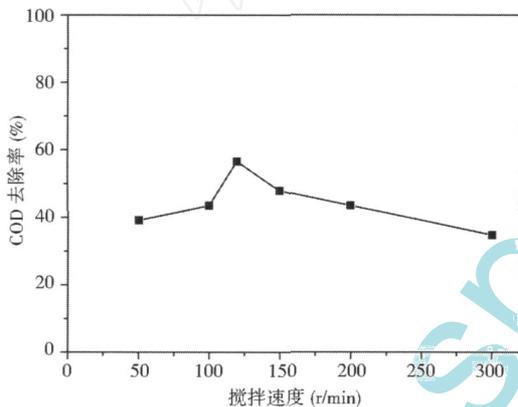


图7 搅拌速率对絮凝效果的影响

Fig. 7 The effect of agitation speed on the removing of COD_{Cr}

(room temperature, agitation time: 3min, settling time under an external magnetic field: 10min)

2.7 搅拌时间对絮凝效果的影响

从图8可以看出,在搅拌时间为3min时,处理造纸废水最好,COD_{Cr}去除率可达56.5%;搅拌时间再增加时,COD_{Cr}去除率有所下降。说明改性壳聚糖磁性微粒经搅拌3min即可达到絮凝平衡,若继续搅拌将会打破平衡使得COD_{Cr}去除率下降。与只用壳聚糖作为絮凝剂^[15]所需12h的絮凝时间相比,大大降低了絮凝时间。

2.8 沉降时间对絮凝效果的影响

由图9可知,改性壳聚糖磁性微粒的沉降时间很短,1min就能达到较好的分离效果。其原因主要是改

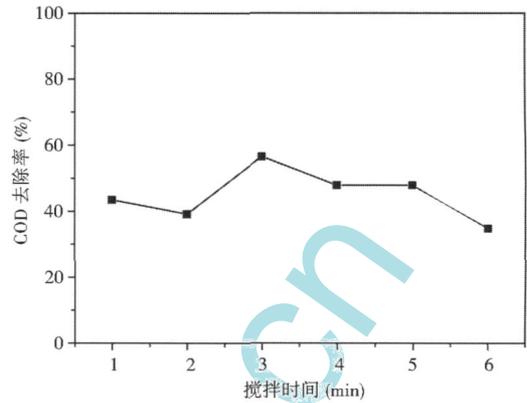


图8 搅拌时间对絮凝效果的影响

Fig. 8 The effect of agitation time on the removing of COD_{Cr}

(room temperature, 120r/min, settling time under an external magnetic field: 10min)

性壳聚糖磁性微粒内核是Fe₃O₄,具有一定磁性,即使经过改性后又经交联作用包覆改性壳聚糖后也具有一定的磁性,若在静置时外加一定强度的磁场,在磁场的作用下就会使得絮凝过后的颗粒快速地沉降下来,从而大大缩短了沉降时间。与传统的无机絮凝剂^[16]相比,这一优点将会大大提高造纸废水的处理效率,减小储存废水的空间,在今后有一定的发展前景。

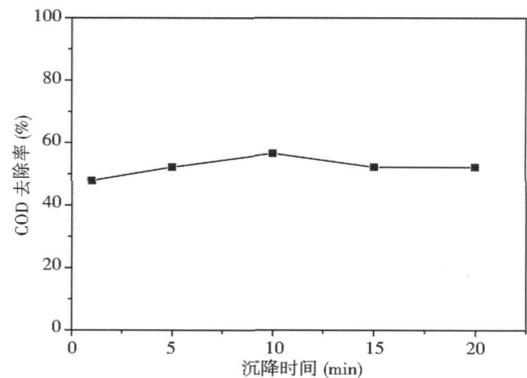


图9 沉降时间对絮凝效果的影响

Fig. 9 The effect of settling time on the removing of COD_{Cr}

(room temperature, 120r/min, agitation time: 3min)

3 结论

先用共沉淀法制备出油酸改性的Fe₃O₄纳米粒子,再将壳聚糖进行羧甲基化改性,将其包覆在改性的Fe₃O₄纳米粒子表面,制备了纳米级羧甲基壳聚糖磁性

微粒。所得磁性微粒为约 5 ~ 20nm 近似球形颗粒;且该磁性微粒具有明显的磁性,其饱和磁强度 M_s 为 $33.0 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

在最佳条件下改性壳聚糖磁性微粒对造纸废水的 COD_{Cr} 去除率可达 56.52%,且与传统的无机絮凝剂相比具有投入量少、pH 应用范围广、沉降时间短的优点。在我国造纸废水处理行业具有一定的应用前景与推广价值。

参考文献

- [1] Zhang J, Misra R D K. Magnetic drug - targeting carrier encapsulated with thermo sensitive smart polymer: Core -shell nanoparticle carrier and drug release response. *Acta Biomaterialia*, 2007, 3 (6) : 838-850.
- [2] Gupta A K, Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 2005, 26 (18) : 3995-4021.
- [3] Chang Y C, Chen D H. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for removal of $\text{Cu}(\text{II})$ ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 283 (2) : 446-451.
- [4] Li B Q, Jia D C, Zhou Y, et al. In situ hybridization to chitosan/magnetite nanocomposite induced by the magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 306 (2) : 223-227.
- [5] Wu Y, Guo J, Yang W L, et al. Preparation and characterization of chitosan - poly(acrylic acid) polymer magnetic microspheres. *Polymer*, 2006, 47 (15) : 5287-5294.
- [6] Denkba E B, Kilicay E, Birlikseven C, et al. Magnetic chitosan microspheres: preparation and characterization. *Reactive and Functional Polymers*, 2002, 50 (1) : 225-232.
- [7] Agnihotri S A, Malliarjuna N N, Aminabhavi T M, et al. Recent advances on chitosan - based micro and nanoparticles in drug delivery. *Journal of Controlled Release*, 2004, 100 (1) : 5-28.
- [8] Massart R, Dubois E, Cabuil V, et al. Preparation and properties of monodisperse magnetic fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1995, 149 (1-2) : 1-5.
- [9] 秦润华,姜伟,刘宏英,等. 纳米磁性四氧化三铁的制备及表征. *材料导报*, 2003, 17 (F9) : 66-68.
Qing R H, Jiang W, Liu H Y, et al. *Materials Review*, 2003, 17 (F9) : 66-68.
- [10] 纪淑娟,高倩. 羧甲基壳聚糖的制备及其在黄瓜保鲜中应用的研究. *食品工业科技*, 2008, 29 (2) : 201-203.
Ji S J, Gao Q. *Science and Technology of Food Industry*, 2008, 29 (2) : 201-203.
- [11] 中华人民共和国国家标准. 水质化学需氧量的测定 (重铬酸钾法). GB11914 -89.
The standard of the People's Republic of China national GB11914 -89.
- [12] Wu N, Fu, L, Su M, et al. Interaction of fatty acid monolayers with cobalt nanoparticles. *Nano Lett*, 2004, 4 (2) : 383-386.
- [13] Huignard A, Buissette V, Laurent G, et al. Synthesis and characterizations of YVO_4 : Eu colloids. *Chemistry of Materials*, 2002, 14 (5) : 2264-2269.
- [14] 吴中华,罗春,姜建清,等. 新型环保型造纸废水絮凝剂的研制与应用. *造纸科学与技术*, 2008, 27 (3) : 29-31.
Wu Z H, Luo C, Jiang J Q. *Paper Science and Technology*, 2008, 27 (3) : 29-31.
- [15] 石中亮,王传胜,姚淑华. 壳聚糖絮凝剂处理制浆造纸废水的研究. *沈阳化工学院学报*, 2007, 21 (2) : 148-152.
Shi Z L, Wang C S, Yao S H. *Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology*, 2007, 21 (2) : 148-152.
- [16] 高飞,刘卫海,李科林,等. 复合聚铁絮凝剂 FPAS 处理造纸中段废水的实验研究. *精细化工中间体*, 2009, 39 (2) : 56-59.
Gao F, Liu W H, Li K L. *Fine Chemical Intermediates*, 2009, 39 (2) : 56-59.

Preparation and Application of Modified Chitosan Magnetic Particle Flocculant in Treatment for Wastewater of Pulp and Papermaking

LI Yan¹ LONG Zhu¹ JANG Hua¹ LI Hai-feng² FENG Fei¹

(1 Key Laboratory of Eco-Textiles Jiangnan University, Ministry of Education, Wuxi 214122, China)

(2 Zhejiang Dongfang Institute of Technology, Wenzhou 325011, China)

Abstract A new type of flocculant which modified chitosan magnetic microscopic particles were prepared by inverse suspension method in Lab. And based on this, the flocculability experiment on papermaking wastewater was carried out. Relations of flocculability with the dosage of flocculant, pH, agitation speed, agitation time and settling time were discussed. The results indicate that the removing efficiency for COD_{Cr} are 56.52% under the best conditions. It also had some advantages such as little dosage, wide pH and shorter settling time. So it is a good method for treatment of pulp and paper wastewater by modified chitosan magnetic microscopic particles.

Key words Modified chitosan Magnetic particles Wastewater of pulp and papermaking