

氨基葡聚糖的应用研究 ——氨基葡聚糖絮凝剂的性能

蒋挺大 栾兆坤 吴 萼 弥素革 陆德培

(中国科学院环境化学研究所)

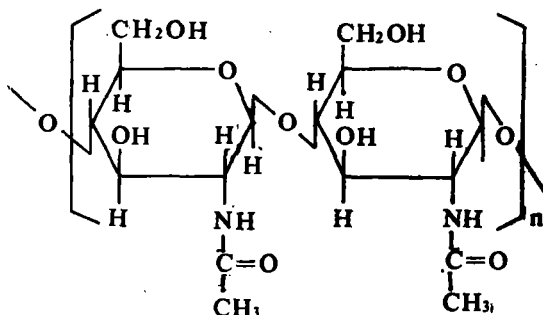
摘 要

本文对氨基葡聚糖的絮凝特征作了研究, 并与日本强阳离子型和弱阳离子型合成高分子絮凝剂及国产阴离子型合成高分子絮凝剂作了对比。实验结果表明, 氨基葡聚糖属于弱阳离子型絮凝剂, 但不易产生絮凝恶化现象。氨基葡聚糖无毒、无味, 成本低廉, 具有自由胺基, 是一种很有发展前途的天然高分子絮凝剂, 操作稳定性很好。适用于酸性和中性废水处理。

氨基葡聚糖(Chitosan)是甲壳素脱去乙酰基的产物。

甲壳素(Chitin)也叫几丁质、甲壳质、壳多糖, 是自然界中广泛存在的一种天然高分子, 它是甲壳类(虾、蟹)动物、昆虫的外骨骼的主要成份, 一些霉菌的细胞壁成份中也存在, 在生产抗菌素的废液和废渣中含量很高。

甲壳素的化学成份是N-乙酰-D-葡萄糖胺残基以 β -1,4糖甙键连接而成的多糖^[1], 分子量在20,000—50,000之间。



氨基葡聚糖具有自由胺基, 经适当处理, 可形成阳离子聚电解质, 具有絮凝作用, 价格较低, 是一种很有发展前途的天然高分子絮凝剂。

为了了解氨基葡聚糖作为阳离子型絮凝剂的絮凝除浊效果, 我们将其与其它两种阳离子型和一种阴离子型合成高分子絮凝剂进行了对比研究, 并对其适用范围作了初步试探, 发现它除了能絮凝通常的无机物和极性有机物外, 还能使蛋白质、菌丝体絮凝。由于

氨基葡聚糖无毒、无味、无臭，故可用于食品工业，我们在啤酒、“多维香”等饮料中试用，都有明显的除浊效果。

实 验

1. 材料与条件 高岭土样，粒径 $<76\mu$ 。蒙脱土样，粒径 $<76\mu$ 。天然泥质样（湘江粘土），粒径 $<76\mu$ 。用自来水和蒸馏水分别配制成 200° 、 400° 和 1000° 的悬浊液。水温大致为 $20-25^\circ\text{C}$ 。

2. 絮凝剂 氨基葡聚糖，1%的水溶液。日本强阳离子型高分子絮凝剂 C-109P（三洋化学公司），1%水溶液。日本弱阳离子型高分子絮凝剂 C-809P（三洋化学公司），1%水溶液。国产阴离子型 3 号聚丙烯酰胺絮凝剂 PAM（兰州产），1%水溶液。实验时视浓度需要适当稀释。

3. 絮凝除浊操作 絮凝实验是在自制三聚浆板式搅拌机上在 1 升烧杯中进行。每次的悬浊液量为 1000 毫升。

操作程序：在悬浊液中投加絮凝剂，快搅（120—140 转/分）2 分钟，慢搅（50—60 转/分）15 分钟，然后静置沉降 15 分钟，于上清液表层 2—3 厘米处吸取 15 毫升上清液，采用 NDH-20D 型光散射浊度计测定浊度。标准浊度采用“标准肼”浊度单位。

结 果 和 讨 论

根据自由沉降速度观察结果，三种胶体微粒的静沉速度是：高岭土 $>$ 蒙脱土 $>$ 天然泥质。高岭土易于絮凝沉降，天然泥质最难絮凝沉降，而蒙脱土则居中。

图 1 是四种高分子絮凝剂对不同浓度的高岭土悬浊液的絮凝对比实验结果。由图 1 可见，在低浊度时（ 200° ），三种阳离子型高分子絮凝剂絮凝效果之间没有明显差别，均比阴离子型聚丙烯酰胺的絮凝效果好。氨基葡聚糖与 C-109P 的余浊浊度基本一致，略比 C-809P 好些，但只相差 4—5 度。

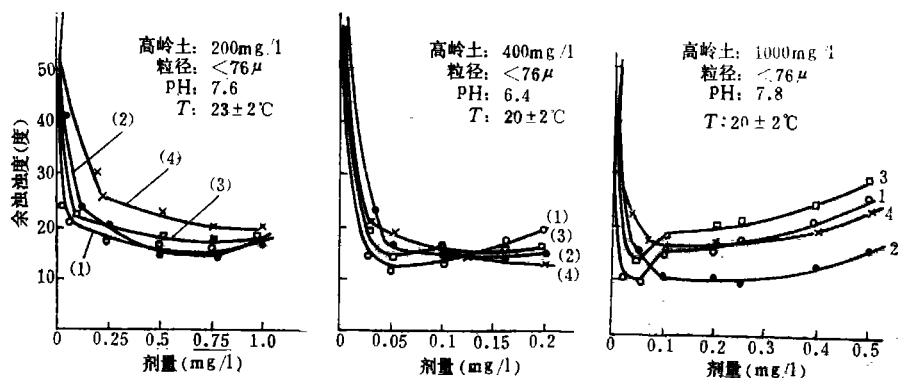


图1 四种絮凝剂对高岭土悬浊液的絮凝对比

(1) C-109P (2) 氨基葡聚糖 (3) C-809P (4) PAM

悬浊液浊度增加,最佳絮凝剂量相应减少。在400°时,最佳絮凝剂量为0.05毫克/升左右,四种絮凝剂之间几乎无明显差别。在1000°时,最佳絮凝剂量为0.03—0.05毫克/升。在此剂量范围内,C-109P可使余浊度降低到10—12°,氨基葡聚糖为12—15°,C-809P为13—15°,而PAM为20—25°。因此絮凝效果为:C-109P>氨基葡聚糖>C-809P>PAM

另外,剂量增加到0.1毫克/升以上时,C-109P和C-809P两种合成阳离子型絮凝剂均产生絮凝恶化现象,导致余浊度升高。氨基葡聚糖在0.4毫克/升以上的剂量时才产生絮凝恶化现象。

图2是四种絮凝剂对蒙脱土悬浊液的絮凝对比实验结果。蒙脱土粒径微细,比高岭土难以絮凝沉降。由图2可见,四种絮凝剂对蒙脱土悬浊液絮凝效果的对比,无论是在400°还是在1000°时,其可比性都有明显增加。在400°时,絮凝效果为C-109P>氨基葡聚糖>C-809P>PAM。在高浊度时,三种阳离子型絮凝剂均显著地强于PAM。例如,

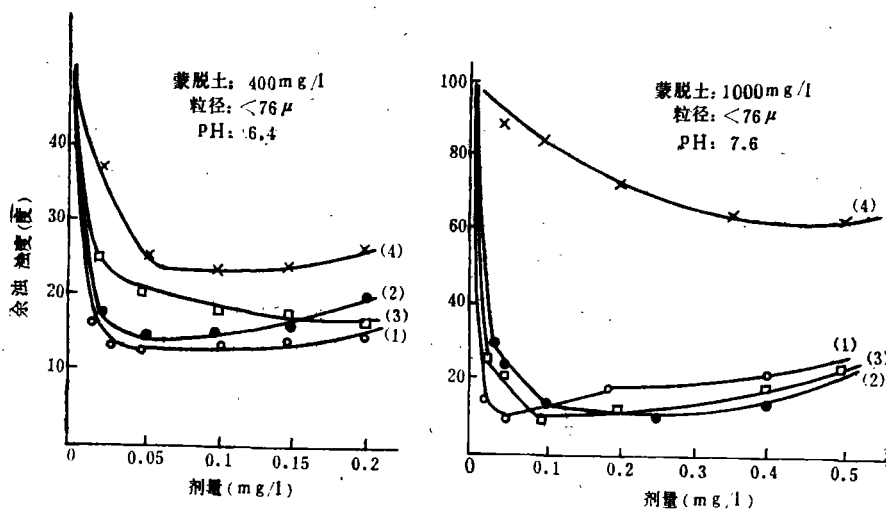


图2 四种絮凝剂对蒙脱土悬浊液的絮凝对比
(1) C-109P (2) 氨基葡聚糖 (3) C-809P (4) PAM

在投加剂量为0.05毫克/升时,C-109P可使余浊度降低到10°,C-809P为21°,氨基葡聚糖为23°,而PAM仅为90°。

图3是四种絮凝剂对天然泥质悬浊液的絮凝对比实验结果。天然泥质是所用三种胶体粘土样中最难絮凝沉降的一种。实验结果表明,四种絮凝剂对三种不同浓度的天然泥质悬浊液的絮凝效果之间的可比性均较为明显,阳离子型絮凝剂对天然泥质的絮凝效果都远远超过阴离子型的PAM,它们的投剂量少、余浊度低、絮凝沉降迅速。

阳离子型高分子絮凝剂表现的这种优越絮凝性能,主要是由于阳离子型絮凝剂可同时发挥电中和凝聚及粘结架桥絮凝的双重作用,即高分子链上的阳离子活性基团与带负电荷的胶体微粒相互吸引,降低和中和了胶体微粒的表面电荷,同时压缩了胶体微粒的扩散层而使胶体微粒凝聚脱稳,并借助于高分子链的粘结架桥作用而产生絮凝沉降。阴离子型聚丙烯酰胺仅依靠分子链上的阴离子活性基团与胶体微粒表面间通过范德华引力和氢键的粘结作用而进行粘结架桥²¹。实验结果表明,氨基葡聚糖具有这种电中和凝

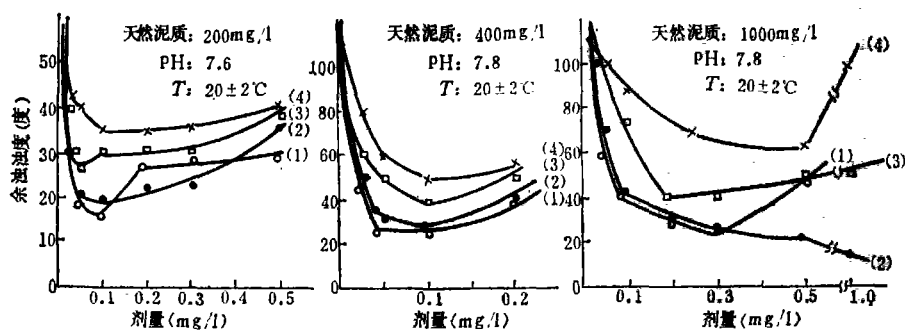


图3 四种絮凝剂对天然泥质悬浊液的絮凝对比

(1) C-109P (2) 氨基葡萄糖 (3) C-809P (4) PAM

聚和粘结架桥絮凝的双重作用。

氨基葡萄糖有其结构上的特殊性,氨基葡萄糖残基上的氨基与羟基,它们能在分子间和分子内螯合重金属离子^[3]。因此,可以认为,阳离子型氨基葡萄糖絮凝剂,它除了具有一般的絮凝作用外,还有螯合金属离子的作用。

合成高分子絮凝剂,它们的分子量都很大,一般是数十万至上百万,而阳离子型氨基葡萄糖絮凝剂的分子量通常在50,000以下,对合成高分子絮凝剂来说,这样低的分子量是不会有显著的絮凝作用的。因此,氨基葡萄糖的絮凝作用,与其特殊的分子结构是密切有关的,其絮凝机理要作进一步的研究。

高分子絮凝剂过量投加则会产生絮凝恶化现象。对C-109P和C-809P阳离子型絮凝剂来讲,絮凝恶化现象主要是由于同电相斥和空间位阻的结果,而PAM阴离子型絮凝剂

则主要是空间位阻的影响。氨基葡萄糖的絮凝恶化现象不如C-109P和C-890P严重,甚至也不如PAM严重,恐怕也是由于其结构所决定的,这说明氨基葡萄糖作为絮凝剂,具很有好的操作稳定性。

图4是氨基葡萄糖对不同pH值的1000°蒙脱土悬浊液的絮凝效果。在pH<8.7时,氨基葡萄糖具有良好的絮凝作用,即使酸性很强,仍能有较好的絮凝效果。实验结果表明,氨基葡萄糖具有与其它阳离子型高分子絮凝剂的类似特征,适宜于酸性和中性废水处理。

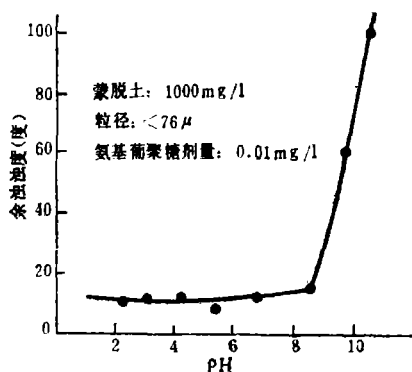


图4 不同pH值对絮凝效果的影响

致谢: 本工作得到了汤鸿霄同志的帮助,特致谢忱。

参 考 文 献

- (1) Nishi, N., Noguchi, J., Tokura, S., and Shiota, H., *Polymer J.*, 11(1), 27 (1979).
- (2) 梁兆坤, 宇振东, *环境科学丛刊*, 3, 44 (1981).
- (3) Ya ku, F., *Proceedings of the 1st international Conference on chitin/chitosan*, Muzzarelli R. A. A., and Pariser, E. R., Ed., P. 386.

1984年4月15日收到