

水稻秸秆纤维素纳米纤维基絮凝剂的制备与性能研究

林 鹏, 向 力, 陈斯恺, 张 涵

(西南交通大学环境科学与工程学院, 成都 611756)

摘要:以水稻秸秆为原料通过碱处理和低温相变提取纤维素,并进一步采用TEMPO氧化法制备表面具有羧基官能团和纳米纤维结构的阴离子型天然高分子絮凝剂(TOCNF)。絮凝沉降实验结果表明:TOCNF与传统絮凝剂联用具有出色的絮凝效果,氯化钙和氯化铁分别与TOCNF-1联用的效果最佳,投加比例为1:2时,对悬浮物的去除率分别提高了11.7%和57.8%,浊度分别降低了91.9%和97.8%。此外,还发现TOCNF的纤维尺寸和表面电荷对去除率和沉降速率有不同程度的影响。

关键词:絮凝剂;水稻秸秆;纤维素纳米纤维

混凝是目前处理高固体悬浮物废水的主要工艺。混凝剂可分为凝聚剂和絮凝剂两类,分别起脱稳和结成絮体的作用^[1]。氯化钙、三氯化铁和聚合氯化铝(PAC)是传统的凝聚剂,为了形成良好的絮体或者其他原因,需要另加絮凝剂^[2]。聚丙烯酰胺(PAM)是混凝处理常用的絮凝剂,往往还可以单用。在对高浊度污水使用时,具有净水效果好,添加量低的特点^[3]。虽然聚丙烯酰胺通常被认为是无毒的,但其作为一种合成高分子,在环境中难以降解存在累积效应。且其可能释放及残留的单体丙烯酰胺会对接收水源造成危害。丙烯酰胺是一种具有生殖毒性、神经毒性且致癌的剧毒化学物质,国际癌症研究机构(IARC)将其列为“2A组”致癌物^[4]。据报道,在水处理设备使用经批准的32种聚丙烯酰胺絮凝剂后,丙烯酰胺残留水平在0.5~600 mg/L区间^[4]。

相对于合成高分子,利用淀粉、壳聚糖、纤维素等生物质经化学改性后可作为天然高分子絮凝剂,通常具有低毒且可生物降解的特性^[5]。在中国,秸秆是最主要的农业副产物之一,纤维素含量达40%左右^[6]。从秸秆提取纤维素,农业废弃物可以作为

资源被充分利用,符合当下建立循环经济社会的理念。面向絮凝剂应用时,纤维素纤维不溶于水,纤维尺度较大,表面电荷缺乏,难以在污染物之间形成架桥结构。然而,通过纤维素制备的纤维素纳米纤维(CNF)具备天然可再生性、可生物降解性、良好的生物相容性以及优异的热稳定性等优点。这些特性使CNF能够有效突破纤维素的局限性,展现出更广阔的应用前景^[7]。TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物)自由基在水介质中可催化伯醇基团的氧化,该自由基被成功应用于各种纤维素产品^[8]。在原生纤维素纤维中,纤维素的C6位羟基被氧化为羧基,从而显著提高其表面负电荷密度和水分散性。由于TEMPO氧化CNF表面具有大量由羧基带来的负电荷,有望作为阴离子型絮凝剂应用。

本文通过低温相变处理法^[9]从水稻秸秆中分离提取木质纤维;随后,在TEMPO氧化法的基础上^[10],制备得到了一系列氧化程度不同的水稻秸秆TEMPO氧化纤维素纳米纤维(TOCNF),详细探究了不同絮凝剂种类、投加量和纤维尺寸对高悬浮污水的絮凝性能。研究结果可为天然高分子絮凝剂的深入研究以及实际应用提供参考。

基金项目:国家自然科学基金项目(52170104);四川省自然科学基金项目(24NSFSC1280,2023NSFSC0357)
作者简介:林鹏(1999—),硕士研究生; **通信作者:**陈斯恺,特聘副研究员, chensikai@swjtu.edu.cn。

1 实验

1.1 原料与试剂

水稻秸秆取自成都市郫都区周边农田。

NaOH、HCl、CH₃COOH,分析纯,成都金山化学试剂有限公司;NaClO₂,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;NaBr(分析纯)和高岭土,天津市科密欧化学试剂有限公司。NaClO,分析纯,成都艾科达化学试剂有限公司;TEMPO,分析纯,安耐吉化学。无水CaCl₂,分析纯,天津市登峰化学试剂厂;FeCl₃·6H₂O,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;聚合氯化铝(PAC),分析纯,天津市华盛化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

DHG-9140A型鼓风干燥烘箱,上海鸿都电子科技有限公司;XHF-DY型高速分散机,宁波新芝生物科技股份有限公司;AH-1500N型高压均质机,ATS安拓思纳米技术(苏州)有限公司;PHB-4型便携式pH计,上海雷磁仪器厂;ZEN3600型Zetasizer纳米分析仪,马尔文帕纳科公司;UV-4802型紫外可见分光光度计,尤尼柯(上海)仪器有限公司;HSC-19T型磁力搅拌器,群安实验仪器(JOANLAB)有限公司;WZB-176E型浊度计,上海雷磁仪器厂;JEM-2100F型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),赛默飞世尔科技公司。

1.3 水稻秸秆纤维素纤维的提取

(1)预处理:收集的水稻秸秆经粉碎处理后(14~20目),在90℃下水煮4~5h去除灰尘颗粒、可溶性盐和有机物等杂质,冷却至室温后过滤洗涤,最后于鼓风干燥烘箱内85℃下烘干备用。

(2)采用低温相变法提取水稻秸秆纤维素纤维:首先,将20g水稻秸秆用400mL质量分数为9%的NaOH溶液在90℃下处理1h。然后,将混合物在-12.5℃、800r/min下搅拌4h,反应结束后过滤洗涤得到水稻秸秆木质纤维素微纤维(LCMF)。随后,采用常规方法在70℃的酸性条件下(3mL CH₃COOH),用300mL质量分数为3%的NaClO₂溶液将LCMF漂白处理5h。漂白结束后,将产物过滤洗涤,接着用无水乙醇浸泡3~5min,过滤去除多余的含水乙醇后,在室温下干燥(7~14d)。通过重量法测定,从秸秆中产生约20%的纤维素微纤维(CMF)。在纤维提取过程中,过滤洗涤操作均首先用200目尼龙网

过滤,然后用水冲洗过滤,直至滤液澄清。

1.4 TEMPO氧化纤维素纳米纤维的制备

首先,将2g纤维素微纤维加入含有TEMPO(0.025g)和NaBr(0.25g)的150mL水中。通过添加不同量的NaClO(1.5、4.0、6.0mmol/g)开始TEMPO介导的纤维素浆料氧化,并在室温下轻轻搅拌进行。通过添加0.5mol/L的NaOH溶液,将pH值保持在10.5。当观察到pH值不再进一步降低时,结束反应,并通过添加0.5mol/L的HCl将pH值调节至7。然后,将TEMPO氧化产物过滤并用水彻底洗涤,在4℃下储存。最后,将TEMPO氧化产物用水稀释至合适浓度,在11000r/min的高速分散机上分散3次。作为一种典型的均质过程,将混合物置于高压均质机中,在60MPa下循环3次,以获得TOCNF,并于4℃下储存备用。根据NaClO添加量从低到高,依次将产物命名为TOCNF-1、TOCNF-2和TOCNF-3。

1.5 絮凝沉降实验

称取一定量的高岭土,用去离子水配制成900mg/L的悬浮固体溶液,用于模拟高浓度悬浮物(SS)污水进行絮凝实验。实验前,采用便携式pH计测得模拟污水的pH值为6.58,采用Zetasizer纳米分析仪测得高岭土的平均粒径为836.9nm,粒径分布见图1(a)。将高岭土分散于去离子水中,分别制备质量浓度为0、30、60、90、120、180、240mg/L的悬浮液。用紫外可见分光光度计,以去离子水为参比溶液,在810nm波长处测量各悬浮液的吸光度。

絮凝实验中采用磁力搅拌器进行搅拌。首先将悬浮液置于50mL烧杯中,以250r/min的转速搅拌;然后加入絮凝剂,继续搅拌3min。当使用TOCNF辅助絮凝时,先加入凝聚剂,搅拌1min;再加入TOCNF,继续搅拌2min。随后,将混合物转移到50mL量筒中,静置30min。此期间,每隔2min记录1次絮凝体的沉降高度,用浊度计测量上清液的浊度,用紫外可见分光光度计在810nm波长处测量上清液的吸光度,并从高岭土浓度标准曲线(图1(b))上查出具体浓度。SS的去除率用式(1)计算。

$$R = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 是高岭土悬浮液的初始浓度; C_1 是添加絮凝剂后上清液中高岭土的浓度。

1.6 分析方法

采用透射电子显微镜(TEM)和傅里叶变换红外

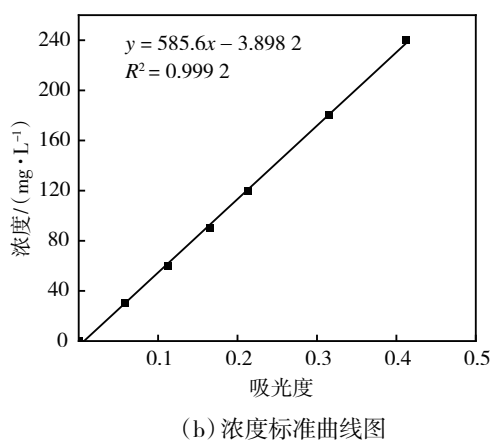
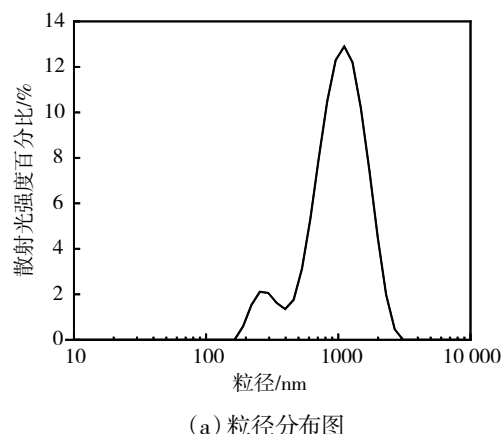


图1 高岭土的粒径分布和浓度标准曲线图

光谱仪 (FTIR) 对 TOCNF 的微观结构和化学结构进行表征。结合 TOCNF 的 TEM 图像, 用 ImageJ 和 Origin 软件分别测量纤维直径, 并绘制纤维直径分布直方

图。高岭土和 TOCNF 的 Zeta 电位由 Zetasizer 纳米分析仪进行测量。

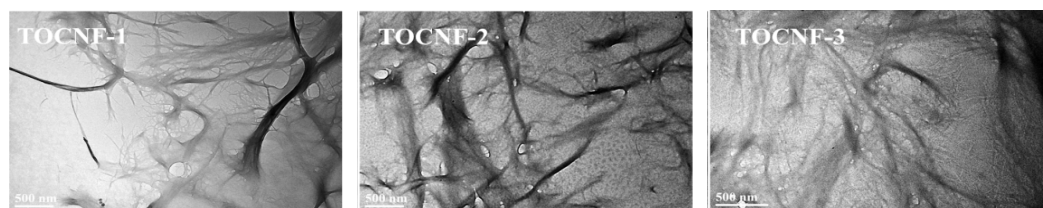
2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

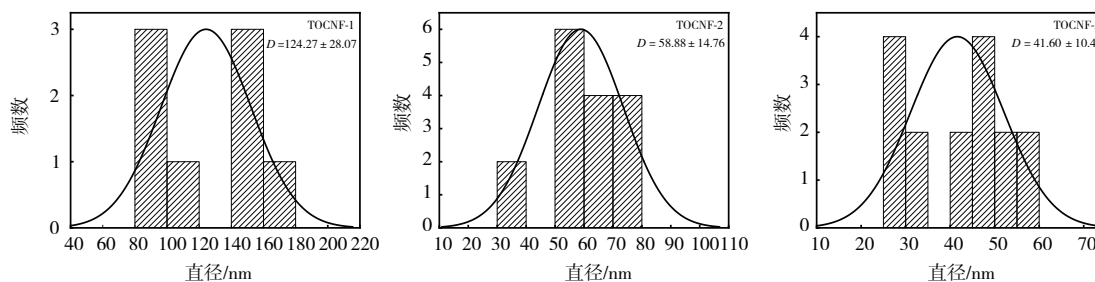
水稻秸秆纤维素纤维是按照先前的研究工作, 利用低温相变法进行提取^[9]。TEMPO 氧化纤维素纳米纤维是在 SAITO 等^[10]的方法基础上进行制备。图 2 是制备得到的三种不同氧化溶解程度的 TOCNF。采用 TEM 对三种 TOCNF 的微观结构进行了表征, 并利用 ImageJ 软件对纤维的直径进行了统计, 结果如图 3 所示。首先, 三种 TOCNF 的 TEM 图像均呈现出明显的纤维网状结构; NaClO 添加量的提高, 促进了原纤维表面的氧化, 纤维的分散程度更高, 悬浮液透明度也更高^[8], 与图 2 所展示的情况一致。同时, 纤维直径也更加纤细, 三种 TOCNF 的平均直径分别是 124.27、58.88、41.60 nm。



图2 TOCNF 实物图



(a) TEM 图



(b) 纤维直径分布

图3 TOCNF 的 TEM 图片和纤维直径分布图

除此之外,采用 FTIR 对水稻秸秆、CMF 和 TOCNF 的化学结构进行了表征,结果见图4。所有样品的光谱均显示出纤维素特征峰。在 3324 cm^{-1} 处观察到的宽峰与羟基(—OH)的拉伸振动相对应, 1028 cm^{-1} 处的宽峰可能与 C—O—C 的不对称伸缩振动有关^[11]。与水稻秸秆相比,CMF 和 TOCNF 的 FTIR 光谱显示,在 1729 cm^{-1} 处的羰基拉伸、 1516 cm^{-1} 处的芳香骨架振动和 796 cm^{-1} 处的 Si—O—Si 拉伸有明显的衰减,表明半纤维素、木质素和二氧化硅几乎分别被去除^[12]。TOCNF 的羰基在 1606 cm^{-1} 处的透射率越高,证明其 TEMPO 氧化程度越高^[10]。

最后,用 Zetasizer 纳米分析仪对 TOCNF 和高岭土的 Zeta 电位进行了分析,其结果见表1。TOCNF 和高岭土表面均带有较强的负电荷,TOCNF 的表面电荷与氧化程度具有显著的线性相关性。

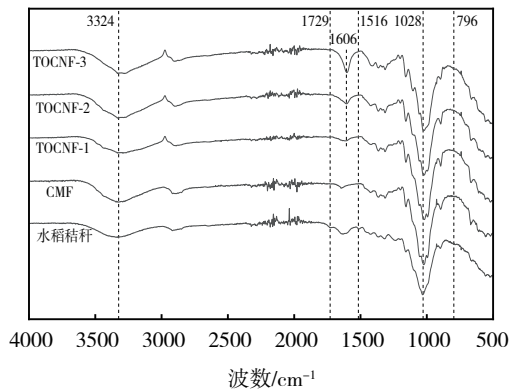


图4 水稻秸秆、CMF 和 TOCNF 的 FTIR 谱图

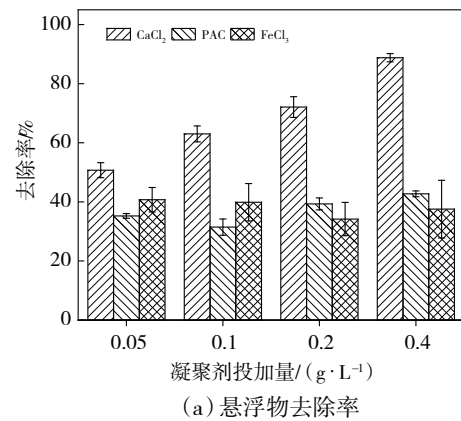
表1 TOCNF 和高岭土的 Zeta 电位值

测试样品	Zeta 电位/mV
TOCNF-1	-10.2
TOCNF-2	-20.3
TOCNF-3	-29.9
高岭土	-18.3

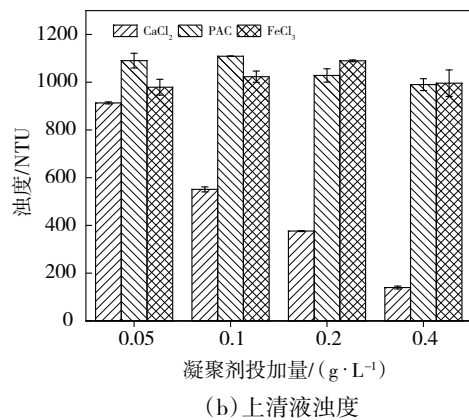
2.2 凝聚剂和 TOCNF 分别对悬浮废水的絮凝作用

高岭土模拟污水的初始吸光度均值是 1.443,其浊度均值为 1777 NTU。单独用凝聚剂分别进行絮凝沉降 30 min 后,悬浮物的去除率和上清液浊度如图5所示。三种凝聚剂的投加量与 SS 的去除率呈现线性相关。其中氯化钙絮凝效果最佳,电荷中和作用促进了絮凝,投加量为 0.4 g/L 时的 SS 去除率是 88.8%,上清液浊度降为 139.7 NTU。聚合氯化铝和

氯化铁的絮凝效果较差,去除率都低于 50%。这可能与高岭土悬浮液的 pH 值(6.58)有关^[13]。在此 pH 下,PAC 的水解产物种类较多,可能导致其作用不稳定,而氯化铁在水中水解生成羟基铁离子,会消耗水中的碱度,导致溶液 pH 下降,影响絮凝效果^[14]。此外,研究表明钙离子对高岭土颗粒具有较强的絮凝和聚集作用^[15],而且铝盐或铁盐通常复配使用以提高絮凝性能^[16]。



(a) 悬浮物去除率



(b) 上清液浊度

图5 单独使用凝聚剂的悬浮物去除率上清液浊度

单独使用 TOCNF 对悬浮物的去除率和上清液浊度如图6所示。由于 TOCNF 和高岭土表面具有较高的负电荷(见表1),存在电荷排斥,导致絮凝效果不佳。随着投加量的增加,TOCNF-1 和 TOCNF-2 对悬浮物絮凝作用呈现出先增强后减弱的趋势,前者的絮凝效果更好。然而,TOCNF-3 的絮凝作用则呈现出相反趋势。三种 TOCNF 都具备一定的絮凝作用,这说明 TOCNF 的纳米纤维网状结构在絮凝时发挥了絮凝架桥作用,而且纤维的尺寸即 TEMPO 氧化程度对絮凝架桥有显著影响。

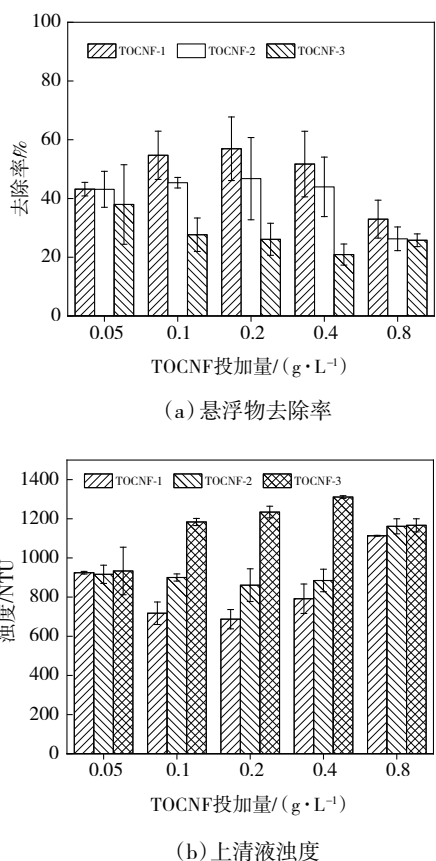


图6 单独使用TOCNF时的悬浮物去除率和上清液浊度

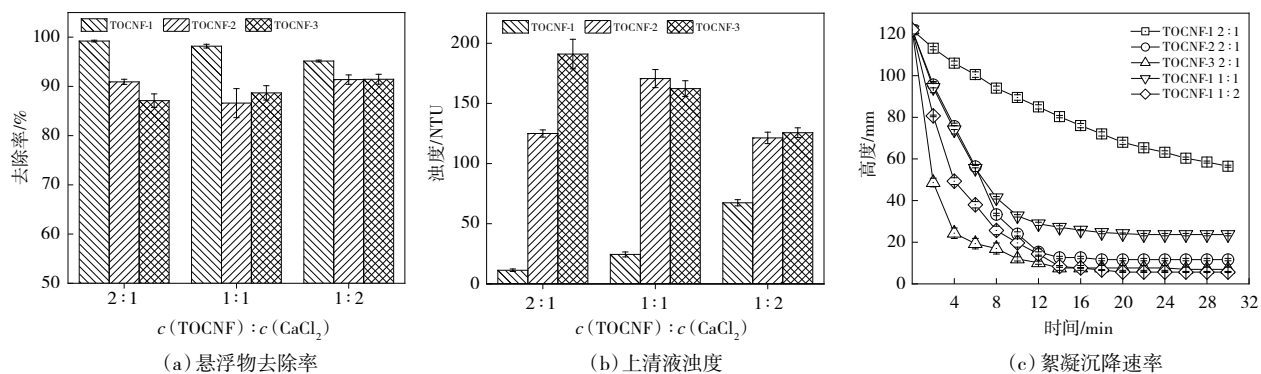


图7 当CaCl₂投加量为0.4 g/L、CaCl₂与TOCNF联用时的悬浮物去除率、上清液浊度和絮凝沉降速率

注:图例中比值为c(TOCNF):c(CaCl₂)。

2.4 PAC与TOCNF联用对悬浮废水的絮凝作用

当PAC投加量为0.4 g/L时,不同纤维尺寸的TOCNF与不同投加量的PAC联用对悬浮物的絮凝效果如图8所示。TOCNF与PAC投加浓度比为2:1时,对悬浮物的絮凝效果最佳,其中TOCNF-3具有显著的絮凝提升作用,与单独使用PAC相比,去除

2.3 CaCl₂与TOCNF联用对悬浮废水的絮凝作用

当CaCl₂投加量为0.4 g/L时,不同纤维尺寸的TOCNF与不同投加量的CaCl₂联用对悬浮物的絮凝效果如图7所示。TOCNF-1与CaCl₂联用后,悬浮物去除率达到了95%以上。其中,当TOCNF-1的投加量为0.8 g/L时,更是达到99.2%,浊度也降低至11.3 NTU。在絮凝过程中,TOCNF-1较大的纤维尺寸会起到良好的架桥作用,导致絮凝效果更佳。TOCNF-2与CaCl₂联用后,除了投加量为0.4 g/L时,悬浮物去除率有所降低外,在其他两个投加量下,去除率都在90%左右。而TOCNF-3与CaCl₂联用时,投加量为0.2 g/L,去除率才勉强达到91.5%。

悬浮物的絮凝沉降速率见图7(c)。三种TOCNF与CaCl₂联用,且投加浓度比均为2:1时,沉降速率从小到大依次是TOCNF-1<TOCNF-2<TOCNF-3。这可能与TOCNF的纤维尺寸有关,较大的纤维尺寸可能导致形成的絮体更为松散,空间排斥力较大,沉降速率较慢^[17]。此外,TOCNF的投加量与沉降速率具有一定相关性。以TOCNF-1与CaCl₂联用为例,投加量越多沉降速率越慢。TOCNF纤维间的空间排斥力和电荷排斥作用随着投加量的提高而增强导致沉降速率越慢。

TOCNF-1和TOCNF-2均有较低的负电荷密度和较大的纤维尺寸,与高岭土颗粒间的静电排斥力较弱,架桥作用较好,能够快速连接高岭土颗粒,形成较大的絮体,导致沉降速率较快。相反,TOCNF-3

与高岭土颗粒间的静电排斥力较强,架桥作用较弱,沉降速率较慢。最后,与PAC联用的TOCNF,其投加量与沉降速率也具有一定相关性。

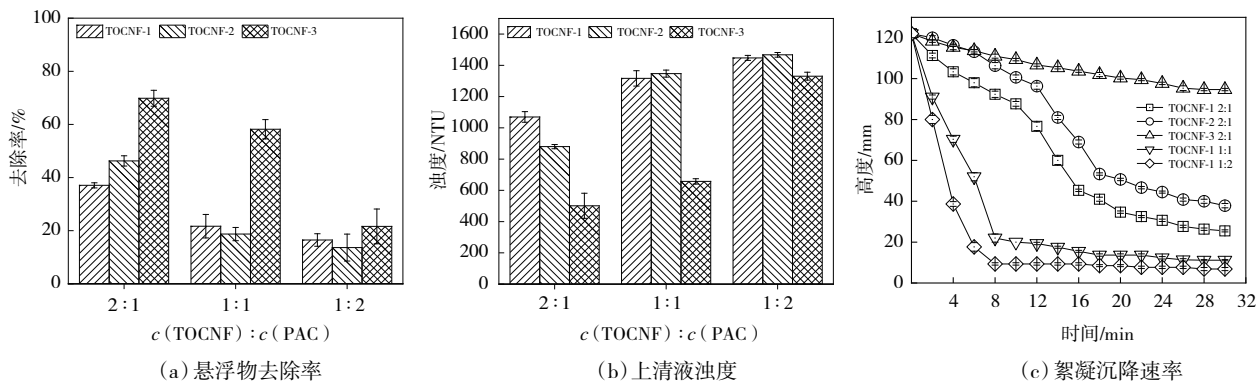


图8 当PAC投加量为0.4 g/L、PAC与TOCNF联用时的悬浮物去除率、上清液浊度和絮凝沉降速率

注:图例中比值为 $c(\text{TOCNF}):c(\text{PAC})$ 。

2.5 FeCl_3 与TOCNF联用对悬浮废水的絮凝作用

当 FeCl_3 投加量为0.4 g/L时,不同纤维尺寸的TOCNF与不同投加量的 FeCl_3 联用对悬浮物的絮凝效果如图9所示。TOCNF与 FeCl_3 投加浓度比为2:1时,对悬浮物的絮凝效果最佳,其中TOCNF-1具有显著的絮凝提升作用,与单独使用 FeCl_3 相比,去除率从37.6%提升至95.4%,浊度降低至21.5 NTU。在絮凝过程中,较大的纤维尺寸会起到良好的架桥作用,导致絮凝效果更佳,例如TOCNF-1和TOCNF-2。而TOCNF-3与 FeCl_3 联用后,只有投加浓度比为2:1

时,悬浮物去除率有所提高。通过提高TOCNF投加量,絮凝体间的架桥作用得到增强,导致絮凝效果更佳。

悬浮物的絮凝沉降速率见图9(c)。三种TOCNF与 FeCl_3 联用,投加浓度比为2:1时,沉降速率从小到大依次是 $\text{TOCNF-3}<\text{TOCNF-1}<\text{TOCNF-2}$ 。这可能与TOCNF的纤维尺寸和投加量有关,较大的纤维尺寸可能导致形成的絮体更为松散,空间排斥力较大,沉降速率较慢。最后,与 FeCl_3 联用的TOCNF,其投加量与沉降速率也表现出负相关性。

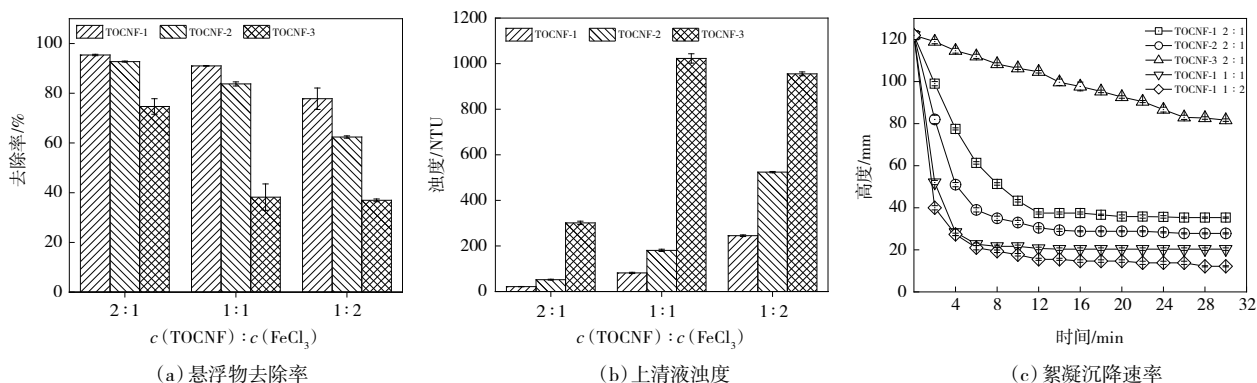


图9 当 FeCl_3 投加量为0.4 g/L、 FeCl_3 与TOCNF联用时的悬浮物去除率、上清液浊度和絮凝沉降速率

注:图例中比值为 $c(\text{TOCNF}):c(\text{FeCl}_3)$ 。

以上结论表明:TOCNF与无机盐联用能够取得更好的絮凝效果。这主要是因为无机盐中的金属阳离子可与表面带负电的高岭土颗粒发生电荷中和,降低悬浮颗粒在水中的胶体稳定性,从而促使其发生絮凝沉降;引入TOCNF后,其独特的三维网状结构能够通过絮凝架桥作用连接多个颗粒,形成体积更大、结构更致密的絮体,显著增强了絮凝沉降效果,表现出与传统聚丙烯酰胺类絮凝剂类似的潜力。

3 结论

本文以水稻秸秆成功制备了TOCNF天然高分子絮凝剂,并验证了其与常用凝聚剂协同絮凝的性能。结果表明:TOCNF具有显著助凝作用;其中,当氯化钙和氯化铁投加量为0.4 g/L、与TOCNF-1按1:2的浓度比复配时,对悬浮物的去除率分别提高至99.2%和95.4%,浊度分别降低了91.9%和97.8%;聚合氯化铝与TOCNF-3复配时的去除率也达69.9%。TOCNF的纤维尺寸和表面电荷密度对絮凝效果和沉降速率均有显著影响,纤维细长且表面电荷密度高有助于提升絮凝性能。

总之,TOCNF作为绿色可持续的絮凝剂,具备良好的应用潜力。但是,用高岭土悬浮液模拟污水具有一定的局限性,未来可进一步优化其结构特性,并拓展该类絮凝剂对于造纸污水,印染废水等复杂污水的水处理应用。

参考文献:

- [1] 许保玖. 给水处理理论[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000.
- [2] 石从众, 王成, 刘清涛, 等. 高分子复合絮凝剂在废水处理中的研究进展[J]. 毛纺科技, 2023, 51(7): 104-110.
- [3] 岳守艳, 庞增瑞, 凌石生, 等. 聚丙烯酰胺在印尼某红土镍矿 CCD 固液分离应用研究[J]. 当代化工研究, 2024, (24): 152-154.
- [4] WANG D B, ZHENG Y Y, DENG Q, et al. Water-soluble synthetic polymers: their environmental emission relevant usage, transport and transformation, persistence, and toxicity[J]. Environmental science & technology, 2023, 57(16): 6387-6402.
- [5] 蔡阳扬, 陶秀萍, 李同, 等. 天然高分子絮凝剂的制备及应用研究[J]. 中国农业科技导报, 2023, 25(10): 165-172.
- [6] 高利伟, 马林, 张卫峰, 等. 中国作物秸秆养分资源数量估算及其利用状况[J]. 农业工程学报, 2009, 25(7): 173-179.
- [7] 惠岚峰, 王宇, 耿合斌. TEMPO 氧化纤维素纳米纤维的制备及应用研究进展[J]. 天津科技大学学报, 2023, 38(1): 75-80.
- [8] 王福敏, 李群, 王爱姣, 等. TEMPO 氧化纤维素纳米纤维的制备及应用[J]. 天津造纸, 2017, 39(1): 31-35.
- [9] ZHU L X, FENG Z X, WANG D F, et al. Highly-efficient isolation of cellulose microfibril from rice straw via gentle low-temperature phase transition[J]. Cellulose, 2021, 28(11): 7021-7031.
- [10] SAITO T, NISHIYAMA Y, PUTAUX JL, et al. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(6): 1687-1691.
- [11] ZHUANG J, RONG N N, WANG X R, et al. Adsorption of small size microplastics based on cellulose nanofiber aerogel modified by quaternary ammonium salt in water[J]. Separation and purification technology, 2022, 293: 121133.
- [12] GU J, HSIEH Y L. Alkaline cellulose nanofibrils from streamlined alkali treated rice straw[J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2017, 5(2): 1730-1737.
- [13] 王立刚, 林向红, 田宇. 聚合氯化铝絮凝剂在电厂水处理中的应用研究[J]. 湖州师范学院学报, 2015, 37(2): 39-43.
- [14] 张灵燕, 吴波. 聚合氯化铝与三氯化铁混凝剂在常规水处理中的运用[J]. 环境科学导刊, 2007(6): 10-12.
- [15] KANG X, XIA Z, CHEN R P, et al. Effects of inorganic ions, organic polymers, and fly ashes on the sedimentation characteristics of kaolinite suspensions[J]. Applied clay science, 2019, 181: 105220.
- [16] 苗勇, 王家雷, 潘文秀, 等. 复合絮凝剂处理高悬浮固体纸浆废水[J]. 净水技术, 2010, 29(6): 43-45.
- [17] YUAN X D, NONSUWAN P, SHOBO M, et al. Cellular flocculation using concentrated polymer brush-modified cellulose nanofibers with different fiber lengths[J]. Biomacromolecules, 2022, 23(3): 1101-1111.

(下转第 43 页)