

高取代度醚化淀粉的湿法制备及其絮凝性能研究

李海花^{1,3}, 高玉华^{1,2}, 张利辉^{1,2}, 李娜³, 刘振法^{1,2*}

(1.河北省科学院能源研究所, 河北石家庄 050081;
2.河北省工业节水工程技术研究中心, 河北石家庄 050081;
3.河北桑沃特水处理有限责任公司, 河北石家庄 050081)

摘要:以玉米淀粉(St)为原料, 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(GTA)为醚化剂, 利用湿法合成高取代度的阳离子醚化淀粉絮凝剂 St-GTA。通过正交实验对 St-GTA 的合成条件进行筛选, 结果表明, 最佳合成条件为: $n(\text{CTA}) : n(\text{St}) = 1.2 : 1$, $m(\text{NaOH}) : m(\text{St}) = 0.08 : 1$, 反应温度为 70℃、反应时间为 3 h。在该条件下合成的产物取代度可达 0.717 3。以高岭土悬浊液为模拟污水, 考察了絮凝剂投加量、絮凝体系 pH、絮凝温度、絮凝时间对絮凝效果的影响。结果表明, 对于质量分数为 2% 的高岭土悬浊液, 当 pH=7、絮凝温度为 25℃、絮凝时间为 0.5 h 时, St-GTA 的最佳质量浓度为 8 mg/L, 透光率可达 92.81%。

关键词:玉米淀粉; 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CTA); 醚化淀粉; 湿法合成; 取代度

中图分类号: O636.1+2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)04-0110-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.04.024

Wet-route preparation of etherified starch with high substitution degree and study on its flocculation properties

LI Hai-hua^{1,3}, GAO Yu-hua^{1,2}, ZHANG Li-hui^{1,2}, LI Na³, LIU Zhen-fa^{1,2*}

(1. Institute of Energy Resources, Hebei Academy of Science, Shijiazhuang 050081, China;
2. Hebei Engineering Research Center for Water Saving in Industry, Shijiazhuang 050081, China;
3. Hebei Sunwater Water Treatment Co., Ltd., Shijiazhuang 050081, China)

Abstract: St-GTA, an etherified starch flocculant with high substitution degree is synthesized by the wet-route method with corn starch (St) as raw material and 2,3-epoxypropyl trimethylammonium chloride (GTA) as etherifying agent. The synthetic conditions of St-GTA are screened via orthogonal experiment. The optimum synthetic conditions are found as follows: $n(\text{CTA}) : n(\text{St}) = 1.2 : 1$, $m(\text{NaOH}) : m(\text{St}) = 0.08 : 1$, reaction temperature is set at 70℃ and reaction time is 3 h. The substitution degree of products can achieve 0.717 3 under the optimum conditions. Taking kaolin suspension as simulated wastewater, the influences of the dosage of flocculant, pH value of flocculation system, flocculation temperature and flocculation time on flocculation efficiency are investigated. The results indicate that the transmittance can reach 92.81% for 2wt% kaolin suspension when pH = 7, flocculation temperature is at 25℃, flocculation time is 0.5 h, and the optimum dosage of St-GTA is 8 mg·L⁻¹.

Key words: corn starch; 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride; etherified starch; wet-route synthesis; substitution degree

淀粉是植物经过光合作用形成的碳水化合物, 具有来源丰富、无毒、价格低廉、易于生物降解等优点, 而且淀粉具有独特的链状结构和较强的反应活性, 这些特点使得淀粉在非食用领域得到广泛应用^[1-3]。同时淀粉又具有不溶于冷水、抗剪切性差、缺乏熔融流动性等缺点^[1], 使得淀粉难以单独作为一种高分子材料使用, 需要通过改性来增强某些功能或形成新的物化特性。淀粉分子链上带有多个羟基, 可以通过醚化、氧化、酯化以及接枝共聚等方法

进行化学改性^[4-6]。改性淀粉可以应用于造纸、采矿、纺织、胶黏剂、水处理絮凝剂等诸多工业领域。

作为污水处理用絮凝剂的改性淀粉主要为阳离子淀粉。阳离子淀粉品种繁多, 但是商业上最主要的阳离子淀粉絮凝剂是季胺烷基改性阳离子醚化淀粉。这主要是因为阳离子醚化淀粉的制备过程比较简单, 所用的催化剂和醚化剂价格便宜, 产物絮凝速度快, 可以实现大规模生产应用^[7]。阳离子醚化淀粉的制备主要有湿法、半干半湿法和干法。由于干

收稿日期: 2019-06-08; 修回日期: 2020-02-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(21376062); 河北省自然科学基金和重点基础研究专项(18964005D); 河北省科学院科技计划项目(19701, 2019Q02)

作者简介: 李海花(1979-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向为绿色水处理剂的研究与开发, 873756647@qq.com; 刘振法(1963-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为绿色水处理技术及污水资源化, 通讯联系人, lzf63@sohu.com。

法和半干半湿法后期处理简单,基本没有三废污染,研究报道较多^[8-10]。但是由于这2种方法是固相反应,需要特殊的混合和加热设备,同时反应温度高,淀粉在较高温度下可能发生解聚变色。湿法合成具有反应均匀、产品质量好的特点,但是纯水体系只能制备低取代度(DS)的阳离子淀粉,通常产物的DS<0.1^[11-12]。因此,如果能通过优化湿法工艺条件制备出高取代度的阳离子醚化淀粉,将拓展醚化淀粉絮凝剂的制备途径,大大提高阳离子淀粉絮凝剂的品质和实用性。

笔者以玉米淀粉(St)为原料,2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(GTA)为醚化剂,氢氧化钠为催化剂,利用湿法制备高取代度阳离子醚化淀粉絮凝剂(St-GTA),并通过IR、NMR和SEM对产物结构进行表征。以高岭土悬浊液为模拟污水测试了产物的絮凝性能。

1 仪器与试剂

SP100型傅里叶红外光谱仪,美国PerkinElmer公司生产;Inspect S50型扫描电子显微镜,美国FEI公司生产;Advance III HD 500 MHz型核磁共振波谱仪,德国Bruker公司生产;Zetasizer nano-ZS90型纳米粒度表面电位分析仪,英国Malvern公司生产;SKD-800型凯氏定氮仪,上海沛欧分析仪器有限公司生产;TU-1900型双光束紫外-可见分光光度计,北京普析通用仪器有限公司生产。

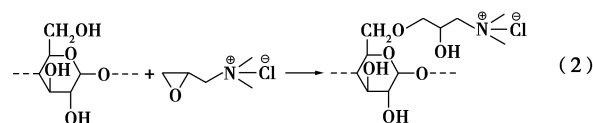
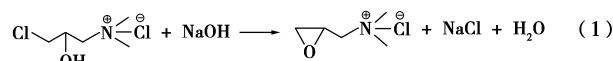
玉米淀粉,试剂级,上海阿拉丁化学有限公司生产;3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CTA,质量分数为60%),分析纯,上海阿拉丁化学有限公司生产;氢氧化钠,分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产;无水乙醇,分析纯,天津市永大化学试剂有限公司生产;高岭土,化学纯,天津市福晨化学试剂厂生产。

2 实验方法

2.1 St-GTA的合成

取10g淀粉放入三口烧瓶中,加入25mL水和乙醇混合溶液(水和乙醇的体积比为1:1)。升温到70℃后,在机械搅拌下向烧瓶中滴加自制的醚化剂2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(GTA)^[13]。滴加完毕后,再向烧瓶中缓慢滴加1mol/L的氢氧化钠溶液20mL作催化剂。恒温反应3h,得到透明的黏稠溶液。用冰乙酸调节溶液的pH为中性,用乙醇沉析、洗涤,得到白色黏稠物。在50℃下真空干燥,研磨得到白色粉末,即为阳离子醚化淀粉St-GTA。醚化

剂GTA和St-GTA的反应过程为:



2.2 取代度测定

采用凯氏定氮法测定产物的氮含量,计算醚化淀粉的取代度(DS):

$$DS = (162 \times N\%) / (14 \times 100 - 151.5 \times N\%) \quad (3)$$

其中:162为葡萄糖单元的分子质量;151.5为取代基分子质量;14为氮原子质量;N%为氮的质量分数。

2.3 IR测试

利用红外光谱仪测定产物的分子结构,将产物粉末与KBr粉末按照质量比1:100的比例混合研磨均匀后压片,在400~4000cm⁻¹范围内扫描。

2.4 NMR测试

利用核磁共振波谱仪测定产物的分子结构,以D₂O为溶剂溶解St-GTA,测试产物的¹HNMR谱。

2.5 SEM测试

利用扫描电子显微镜观察玉米淀粉和St-GTA的外貌形态,将待测粉末粘附在样品台的导电胶上,喷金后放入电镜中观察。加速电压为10kV,放大倍数为2000倍。

2.6 特性黏度的测定

利用乌氏黏度计测定阳离子醚化淀粉的特性黏度,具体操作步骤如下:准确称量并配制1mol/L的NaOH-NaCl混合溶液[n(NaOH):n(NaCl)=1:1],以其为溶剂配置1g/L的St-GTA溶液。将洁净、干燥的乌氏黏度计(内径为0.6~0.7mm)垂直置于30℃的恒温水浴槽中,取15mL NaOH-NaCl混合溶液加入乌氏黏度计中,恒温10min。用秒表测定NaOH-NaCl混合溶液流过计时标线的时间,平行测定3次取平均值t₀。其他试液的测试操作与NaOH-NaCl混合溶液相同。计算St-GTA的特性黏度η(dL/g):

$$\eta = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln\eta_r)}/c}{\sqrt{2[(t/t_0) - 1] - \ln(t/t_0)}/c} \quad (4)$$

式中:η_{sp}为增比黏度,η_{sp}=(t-t₀)/t₀;η_r为相对黏度,η_r=t/t₀;c为试液的质量浓度,g/dL;t为试液流过黏度计计时标线的时间,s;t₀为NaOH-NaCl混合溶液流过黏度计计时标线的时间,s。

2.7 絮凝性能测试

将高岭土放入去离子水中搅拌均匀作模拟污水,取 100 mL 该水样加入一定量的絮凝剂,在 300 r/min 的转速下搅拌 1 min,静置 0.5 h 后取上层清液,用分光光度计测定上清液的透光率^[14]。

3 结果与分析

3.1 St-GTA 的合成

通过正交实验对 St-GTA 的合成条件进行筛选,衡量指标为产物取代度。影响产物取代度的主要因素有:原料的物质的量比 $[n(\text{CTA}):n(\text{St})]$ 、催化剂 NaOH 与玉米淀粉的质量比 $[m(\text{NaOH}):m(\text{St})]$ 、反应温度、反应时间。实验设计方案与结果分别如表 1、表 2 所示。由表 2 可知,各因素对取代度的影响强弱如下: $B>D>A>C$,最佳合成条件为 $A_3B_3C_2D_1$,即 $n(\text{CTA}):n(\text{St})=1.2:1$ 、 $m(\text{NaOH}):m(\text{St})=0.08:1$ 、反应温度为 70℃、反应时间为 3 h。在该条件下合成的 St-GTA 的取代度可达 0.7173。

表 1 正交实验的因素水平

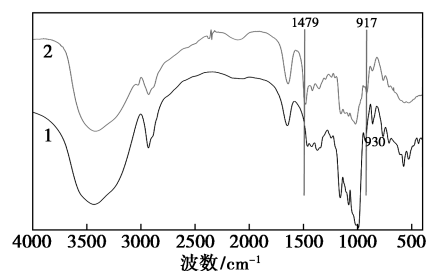
水平	因素			
	A $n(\text{CTA}):n(\text{St})$	B $m(\text{NaOH}):m(\text{St})$	C 反应温度/ ℃	D 反应时间/ h
1	0.8:1	0.04:1	65	3
2	1:1	0.06:1	70	4
3	1.2:1	0.08:1	80	5

表 2 正交实验结果

实验编号	A	B	C	D	取代度
1	0.8:1	0.04:1	65	3	0.5719
2	0.8:1	0.06:1	70	4	0.5773
3	0.8:1	0.08:1	80	5	0.6371
4	1:1	0.04:1	70	5	0.6109
5	1:1	0.06:1	80	3	0.6949
6	1:1	0.08:1	65	4	0.6196
7	1.2:1	0.04:1	80	4	0.5268
8	1.2:1	0.06:1	65	5	0.6870
9	1.2:1	0.08:1	70	3	0.7173
K_1	0.5954	0.5699	0.6267	0.6614	
K_2	0.6418	0.6536	0.6352	0.5746	
K_3	0.6443	0.6580	0.6196	0.6456	
R	0.0489	0.0881	0.0156	0.0868	
主次顺序	$B>D>A>C$				
最优方案	$A_3B_3C_2D_1$				

3.2 IR 测试结果

利用红外光谱仪测定玉米淀粉和 St-GTA ($DS=0.7173$) 的结构,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,St-GTA 的红外谱图中除了淀粉的特征吸收峰外,在 1479 cm^{-1} 处出现了 1 个新的吸收峰,这个峰归属于季胺基团上 C—H 键的伸缩振动。917 cm^{-1} 处出现了 1 个小的尖峰,归属于季胺基团的吸收峰。这些特征峰的出现表明季胺基团成功引入到淀粉分子链上。



1—St; 2—St-GTA

图 1 玉米淀粉和 St-GTA 的红外光谱图

3.3 NMR 测试结果

St-GTA 以 D_2O 为溶剂的 ^1H NMR 谱图如图 2 所示。由图 2 中可知,淀粉骨架质子 ($H=2\sim 6$) 的共振形成较宽的吸收峰,分布在 $\delta=3.3\sim 3.9$ ppm; $\delta=4.78$ ppm 处的共振峰为溶剂的吸收峰; $\delta=3.3$ ppm 处强的共振峰属于季胺基团中与 N 所连的 $-\text{CH}_3$ 上 H 原子的特征吸收峰; $\delta=4.45$ ppm 处为与 O 相连的 CH_2 上 H 原子的吸收峰 ($H=7$); $\delta=3.6$ ppm 处为与 N 相连的 $-\text{CH}_2$ 上 H 原子的共振吸收峰。结果表明,醚化剂与淀粉发生了反应。

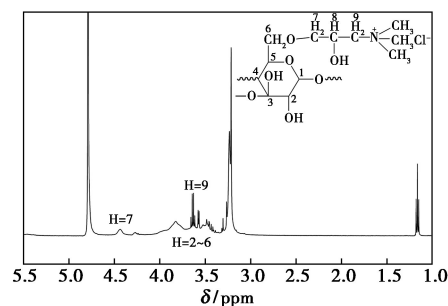


图 2 St-GTA 的 ^1H NMR 谱图

3.4 SEM 测试结果

玉米淀粉和 St-GTA 的 SEM 照片如图 3 所示。由图 3 可以看出,玉米淀粉为表面光滑的颗粒,形状为多边形或球形。这是由于淀粉分子内部的直链和支链交织,使淀粉颗粒保持了一定的完整性。淀粉经过醚化反应后,淀粉颗粒破裂,内容物流出凝结成

块状。

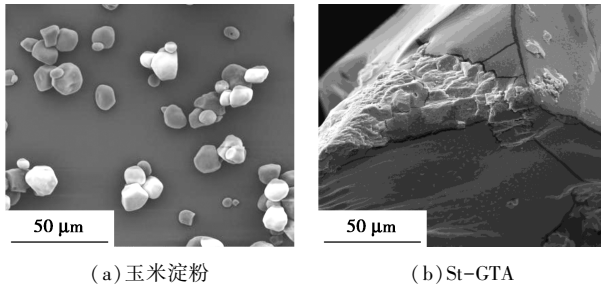


图3 玉米淀粉和 St-GTA 的电镜图

3.5 特性黏度测试结果

玉米淀粉和 St-GTA 的特性黏度如表 3 所示。由表 3 中可以看出,经过醚化反应后,产物的特性黏度稍有下降,说明醚化剂的引入对淀粉结构影响较小,St-GTA 仍然保持了玉米淀粉的长链状结构,而链状结构有利于絮凝剂对水体中杂质颗粒的卷扫和捕集作用。

表 3 玉米淀粉和 St-GTA 的特性黏度

样品	η_{sp}	η_r	$[\eta]/(dL \cdot g^{-1})$
St	0.1705	1.1705	1.6083
St-GTA	0.1364	1.1364	1.2346

3.6 St-GTA 的絮凝性能

3.6.1 St-GTA 质量浓度投加量对絮凝效果的影响

在水样 pH=7、絮凝温度为 25℃、絮凝时间为 0.5 h 的条件下,以质量分数为 2% 的高岭土悬浊液为模拟污水,考察 St-GTA 的质量浓度对絮凝效果的影响,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,随着 St-GTA 质量浓度的增加,模拟水样的透光率迅速增加。当质量浓度为 8 mg/L 时,透光率可达 92.81%,而且在较宽的质量浓度范围内(8~11 mg/L),水样透光率可以维持在 90% 以上。但是,当质量浓度大于 11 mg/L 后,水样透光率明显下降。这主要是因为质量浓度过大时,高岭土颗粒表面吸附过多的絮凝剂,其表面电荷发生反转,颗粒之间的排斥力增大,导致絮体重新分散。

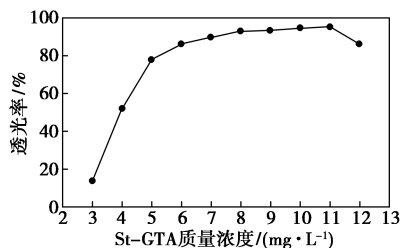
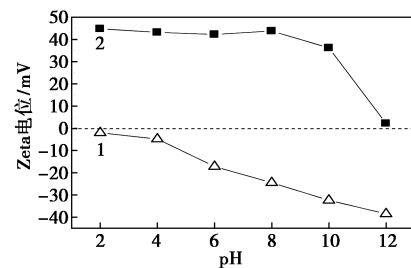


图 4 St-GTA 质量浓度对絮凝效果的影响

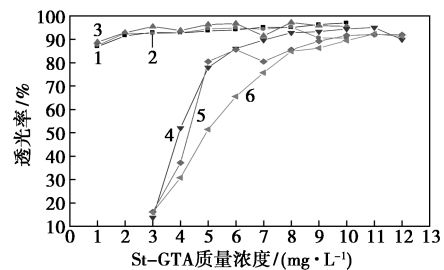
3.6.2 pH 对絮凝效果的影响

水体的 pH 对絮凝效果存在一定的影响。pH 可以通过改变胶体或微粒表面的电性以及高分子絮凝剂的水解和化学特性影响絮凝剂的絮凝效果^[15]。用 HCl 和 NaOH 水溶液调节模拟水样(2% 高岭土悬浊液)的 pH,测试高岭土和 St-GTA 在不同 pH 下的 Zeta 电位,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在测试范围内,高岭土始终呈现负电性,而 St-GTA 呈现正电性,而且在较宽的 pH 范围内(pH=2~10)对 St-GTA 的 Zeta 电位的影响较小。说明 St-GTA 将在较宽的 pH 范围对高岭土存在稳定的絮凝性能。以质量分数为 2% 的高岭土悬浊液为模拟污水,测试 pH 对絮凝效果的影响,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,随着水样 pH 的增加,絮凝剂的最佳质量浓度明显增大,而絮凝效果有所降低。如当水样 pH=6、St-GTA 的质量浓度为 3 mg/L 时,水样的透光率为 95.43%;而当水样的 pH=8 时,St-GTA 的质量浓度增加到 10 mg/L,水样的透光率为 91.64%。这主要是因为 St-GTA 的絮凝机理主要为电中和机制。当模拟水样为酸性时,水样中的 H⁺ 可以部分中和高岭土颗粒表面的负电荷,从而减少絮凝剂的用量。随着模拟水样 pH 的升高,一方面高岭土颗粒表面的负电荷增加;另一方面淀粉中的羟基在溶液中发生解离,使得 St-GTA 也带有部分负电荷,两方面的变化都导致絮凝剂最佳质量浓度



1—高岭土;2—St-GTA

图 5 高岭土和 St-GTA 的 Zeta 电位随 pH 的变化



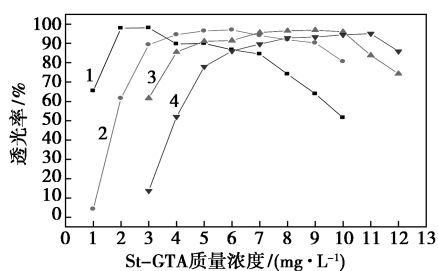
1—pH=2;2—pH=4;3—pH=6;4—pH=7;5—pH=8;6—pH=10

图 6 水样 pH 对絮凝效果的影响

的增大和絮凝效果的降低。从实验结果来看, St-GTA 比较适用于 pH=2~8 的水质条件。

3.6.3 模拟水样浊度对絮凝效果的影响

在水样 pH=7、絮凝温度为 25℃、絮凝时间为 0.5 h 的条件下, 以 0.5%、1%、1.5%、2% 高岭土悬浊液为模拟水样, 测试 St-GTA 的絮凝性能, 结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 随着水样质量分数的提高, St-GTA 的最佳质量浓度增大。这主要是因为随着高岭土质量分数的增加, 需要加入更多的絮凝剂来中和高岭土表面的正电荷, 所以最佳用量存在较明显的增加趋势。

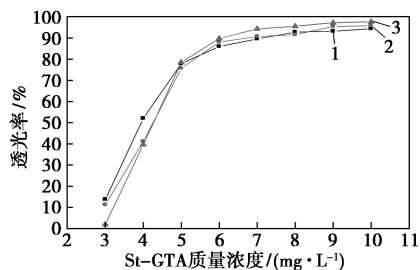


1—0.5%; 2—1.0%; 3—1.5%; 4—2.0%

图 7 模拟水样初始质量分数对絮凝效果的影响

3.6.4 絮凝温度对絮凝效果的影响

在水样 pH=7、絮凝时间为 0.5 h 的条件下, 以质量分数为 2% 的高岭土悬浊液为模拟水样, 测试絮凝温度对絮凝效果的影响, 结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出, 在测试范围内絮凝温度对絮凝效果影响不大。在最佳质量浓度范围内升高絮凝温度, 絮凝效果稍有升高。这主要是因为随着絮凝温度的升高, 高岭土颗粒的布朗运动加快, 有利于絮体的生成和沉淀。



1—25℃; 2—35℃; 3—45℃

图 8 絮凝温度对絮凝效果的影响

3.6.5 絮凝时间对絮凝效果的影响

在水样 pH=7、St-GTA 质量浓度为 8 mg/L、絮凝温度为 25℃ 的条件下, 以质量分数为 2% 高岭土悬浊液为模拟水样, 考察絮凝时间对絮凝效果的影响, 结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出, St-GTA

的沉降速度较快, 絮凝 1 h 后水样的透光率就接近 100%。

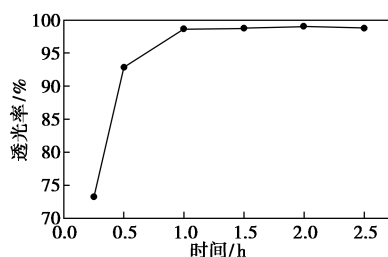


图 9 絮凝时间对絮凝效果的影响

3.7 St-GTA 对生活污水的絮凝效果

以石家庄市桥西区污水处理厂初级沉淀池生活污水为实验水样, 在该生活污水中分别加入聚合氯化铝(PAC)、阳离子聚丙烯酰胺(CPAM, 阳离子度为 30%)以及自制的 St-GTA, 在 300 r/min 磁力搅拌 1 min, 静置 12 h 后取上清液, 测定其透光率及剩余 COD(采用重铬酸钾法测定), 结果如表 4 所示。由表 4 可知, St-GTA 和 CPAM 的处理效果明显优于 PAC, 这 2 种絮凝剂的最佳质量浓度少, 絮凝处理后的水质透光率高、剩余 COD 少。St-GTA 的最佳质量浓度略高于 CPAM, 但是处理后的水质优于 CPAM, 是一种高效絮凝剂。

表 4 3 种絮凝剂对生活污水的处理效果

	最佳质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	透光率/ %	COD _{Cr} / (mg·L ⁻¹)	COD _{Cr} 去除率/%
原水	—	41.89	406.3	—
PAC	40	82.42	60.8	85.0
CPAM	15	87.98	41.7	89.7
St-GTA	17	93.75	29.3	92.8

4 结论

(1) 通过正交实验对阳离子醚化淀粉 St-GTA 的合成条件进行了筛选。实验结果表明, 最佳合成条件为: $n(\text{CTA}) : n(\text{St}) = 1.2 : 1$, $m(\text{NaOH}) : m(\text{St}) = 0.08 : 1$ 、反应温度为 70℃、反应时间为 3 h, 该条件下合成的 St-GTA 取代度为 0.717 3。

(2) 以高岭土悬浊液为模拟污水测试了 St-GTA 的絮凝性能。结果表明, St-GTA 的最佳用量少, 受絮凝体系 pH 和絮凝温度影响小, 生成的絮体沉降速度快。当水样 pH=7、絮凝温度 25℃、絮凝时间 0.5 h 时, St-GTA 的最佳质量浓度为 8 mg/L, 透光率可达 92.81%。

(下转第 118 页)

体结构,磷钨酸很好地分散在脱铝改性后的 NaY 孔道内,扫描电镜的结果进一步得出催化剂与载体保持一致的形貌以及磷钨酸的均匀分散。当醇油摩尔比为 20:1、催化剂质量分数为 4%、反应温度为 110℃、反应时间为 6 h 的条件下,油酸转化率可达 64.5%。经 4 次重复使用,转化率没有明显下降。

参考文献

- [1] 王婷,蔡文静,刘熠斌,等.固体酸催化制备生物柴油研究进展[J].化工进展,2016,35(9):2783-2789.
- [2] Chamack M, Mahjoub A R, Akbari A. Zirconium-modified mesoporous silica as an efficient catalyst for the production of fuel additives from glycerol[J]. Catalysis Communications, 2018, 110: 1-4.
- [3] Ziad T Alismael, Ammar S Abbas, Talib M Albayati, et al. Biodiesel from batch and continuous oleic acid esterification using zeolite catalysts[J]. Fuel, 2018, 234: 170-176.
- [4] Juan Alcañiz-Monge, Guido Trautwein, Juan Pablo Marco-Lozar. Biodiesel production by acid catalysis with heteropolyacids supported on activated carbon fibers[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 468: 432-441.
- [5] Luiz A M Cardoso, Walter Alves Jr, Angélica R E Gonzaga, et al. Friedel-Crafts acylation of anisole with acetic anhydride over silica-supported heteropolyphosphotungstic acid (HPW/SiO₂) [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 209(1-2): 189-197.
- [6] Varsha Brahmkhatri, Anjali Patel. 12-Tungstophosphoric acid anchored to SBA-15: An efficient, environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids [J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 403(1-2): 161-172.
- [7] Patel A, Narkhede N. 12-Tungstophosphoric acid anchored to zeolite

Hβ; Synthesis, characterization, and biodiesel production by esterification of oleic acid with methanol [J]. Energy & Fuels, 2012, 26(9): 6025-6032.

- [8] Sukriti Singh, Anjali Patel. 12-Tungstophosphoric acid supported on mesoporous molecular material; Synthesis, characterization and performance in biodiesel production [J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 72: 46-56.
- [9] Brahmkhatri V, Patel A. Biodiesel production by esterification of free fatty acids over 12-tungstophosphoric acid anchored to MCM-41 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(11): 6620-6628.
- [10] Mukai S R, Lin L, Masuda T, et al. Key factors for the encapsulation of Keggin-type heteropoly acids in the supercages of Y-type zeolite [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(3): 799-804.
- [11] Mukai S R, Masuda T, Ogino I, et al. Preparation of encaged heteropoly acid catalyst by synthesizing 12-molybdophosphoric acid in the supercages of Y-type zeolite [J]. Applied Catalysis A: General, 1997, 165(1-2): 219-226.
- [12] Jin D, Gao J, Hou Z, et al. Microwave assisted in situ synthesis of USY-encapsulated heteropoly acid (HPW-USY) catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 352(1-2): 259-264.
- [13] 黎东维. 12-磷钨杂多酸催化剂的合成及负载新方法研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [14] Sulikowski B, Haber J, Kubacka A, et al. Novel "ship-in-the-bottle" type catalyst; Evidence for encapsulation of 12-tungstophosphoric acid in the supercage of synthetic faujasite [J]. Catalysis Letters, 1996, 39(1-2): 27-31.
- [15] 曾湘, 袁霞, 吴剑, 罗和安. 超稳 Y 沸石封装磷钨酸的制备、表征及其催化性能[J]. 化工学报, 2010, 61(6): 1463-1468.
- [16] Patel A, Brahmkhatri V. Kinetic study of oleic acid esterification over 12-tungstophosphoric acid catalyst anchored to different mesoporous silica supports [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 113: 141-149. ■

(上接第 114 页)

参考文献

- [1] 汪秀丽, 张玉荣, 王玉忠. 淀粉基高分子材料的研究进展[J]. 高分子学报, 2011, (1): 24-37.
- [2] 张昊, 刘叶, 张毅, 等. L-精氨酸改性淀粉的制备及其抗菌薄膜的性能[J]. 精细化工, 2018, 35(2): 303-311.
- [3] Wang Su, Wang Qiang, Fan Xuerong, et al. Synthesis and characterization of starch-poly(methyl acrylate) graft copolymers using horseradish peroxidase [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 1010-1016.
- [4] 谢新玲, 熊海武, 童张法, 等. 5 种改性淀粉吸附 Cu²⁺ 性能及动力学研究[J]. 功能材料, 2017, 48(2): 2009-2012, 2019.
- [5] Xiang Bo, Fan Wen, Yi Xiaowei, et al. Dithiocarbamate-modified starch derivatives with high heavy metal adsorption performance [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 30-37.
- [6] Wang Jianping, Yuan Shijie, Wang Yi, et al. Synthesis, characterization and application of a novel starch-based flocculant with high flocculation and dewatering properties [J]. Water Research, 2013, 47(8): 2643-2648.

- [7] 王晖强, 刘明华. 一种阳离子型淀粉基絮凝剂的制备[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(12): 1699-1703.
- [8] 庞艳龙, 张占柱, 于志财. 干法合成阳离子淀粉的研究[J]. 造纸化学品, 2007, (1): 17-19.
- [9] 尹训兰, 董海洲, 张慧, 等. 半干法制备阳离子淀粉的工艺优化[J]. 食品与发酵工业, 2012, 38(3): 85-89.
- [10] 具本植, 张淑芬, 杨锦宗. 高取代度(0.7)阳离子淀粉干法制备研究[J]. 大连理工大学学报, 2002, (3): 290-293.
- [11] 蒋晨颖, 陈港, 邝其通, 等. 阳离子改性淀粉对喷墨涂层打印质量的影响[J]. 造纸科学与技术, 2018, 37(4): 48-52.
- [12] 牛凯, 张勇, 纪庆祝, 等. 碾轧活化淀粉湿法制备阳离子淀粉及其性能研究[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(9): 97-103.
- [13] 边晓彤, 李海花, 张利辉, 等. 三元阳离子淀粉絮凝剂的合成[J]. 现代化工, 2018, 38(1): 62-66, 68.
- [14] 葛学武. 淀粉接枝丙烯酸胺制备絮凝剂的研究方法[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(4): 130-132.
- [15] Yang Z, Yuan B, Li H J, et al. Amphoteric starch-based flocculants can flocculate different contaminants with even opposite surface charges from water through molecular structure control [J]. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 455: 28-35. ■