

改性壳聚糖/超声耦合改善含油浮渣的脱水性能

陈 皖¹, 张凤娥¹, 武发鑫¹, 赵洪键²

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 江苏常环环境科技有限公司,
江苏 常州 213000)

摘 要: 针对含油浮渣脱水性能差且处理成本高等问题,采用改性壳聚糖/超声耦合对含油浮渣进行脱水,分析了改性壳聚糖投加量、pH 值、超声时间对含油浮渣脱水性能的影响,对比了单独改性壳聚糖、单独超声和改性壳聚糖/超声耦合对含油浮渣脱水性能的影响,并考察了 Zeta 电位、粒径、比阻和含水率的情况。试验结果表明,当改性壳聚糖的投加量为 3 mg/g、pH 值为 6、超声时间为 3 min 时,含油浮渣的含水率降至 61.8%,比阻为 $2.1 \times 10^8 \text{ s}^2/\text{g}$,上清液的 Zeta 电位为 -26.9 mV,粒径为 91.28 μm ,脱水性能得到改善。

关键词: 改性壳聚糖; 超声; 含油浮渣; 脱水性能

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)01-0092-04

Enhancement of Oily Scum Dewaterability by Combined Modified Chitosan/ Ultrasonic Process

CHEN Wan¹, ZHANG Feng-e¹, WU Fa-xin¹, ZHAO Hong-jian²

(1. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. Jiangsu Changhuan Environmental Science Co. Ltd., Changzhou 213000, China)

Abstract: To solve the problem of bad dewaterability and high treatment cost of oily scum, oily scum was dehydrated by combined modified chitosan and ultrasonic process. The influences of modified chitosan dosage, pH value and ultrasonic time on the dehydration performance of oily scum were analyzed. The effects of single modified chitosan, single ultrasonic and modified chitosan/ultrasonic process on the dewaterability of the oily scum were compared. Variations of Zeta potential, particle size, specific resistance and water content were investigated. The results indicated that dewaterability of oily scum was improved, when the dosage of modified chitosan, pH value and ultrasonic time were 3 mg/g, 6 and 3 min, respectively. Under the circumstances, the water content of oil scum dropped to 61.8%, specific resistance was $2.1 \times 10^8 \text{ s}^2/\text{g}$, Zeta potential of supernatant was -26.9 mV and particle size was 91.28 μm .

Key words: modified chitosan; ultrasonic; oily scum; dewaterability

含油浮渣产量大,含水率高,还含有大量有毒物质,不仅会对环境造成严重污染,还会危害人类身体

健康。目前,含油浮渣普遍存在脱水效果差、处理成本高等问题,而通过缩小其体积,可大幅降低处理成

基金项目: 张家口市工业计划项目(1311028B)

通信作者: 张凤娥 E-mail: 00001606@cczu.edu.cn

本。国内外应用较多的含油浮渣脱水方法是机械脱水或投加无机絮凝剂及丙烯酰胺类药剂,但效果一般,且容易对环境产生二次污染。壳聚糖因具有无毒、天然等特性而被广泛使用,但水溶性较差、分子量低等缺点限制了其使用范围,而改性壳聚糖不仅能弥补这些不足,还可以更好地发挥脱水功效。Zhang 等^[1]证明,超声能明显减少絮凝剂的用量,且污泥脱水性能也得到改善。于俊杰等^[2]研究发现,PAM、壳聚糖、硅藻土和复合絮凝剂有助于改善污泥的脱水性能,理论上壳聚糖可以取代 PAM。

笔者自制改性壳聚糖,分析了改性壳聚糖/超声耦合方法对含油浮渣的脱水性能及影响因素,比较了单独改性壳聚糖、单独超声以及改性壳聚糖/超声耦合对含油浮渣脱水性能的影响,旨在对含油浮渣除油脱水的工程应用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本试验使用的含油浮渣来自于某炼化企业,除油后进行脱水试验。其基本性质如下:pH 值为 6.8 ~ 7.3,含固率为 0.9% ~ 9.3%,含水率为 90% ~ 95%,密度为 0.85 ~ 0.95 g/cm³,比阻为 3.17×10^9 s²/g,Zeta 电位为 -33.5 mV,粒径为 68.08 μm。

试剂:壳聚糖、二甲基二烯丙基氯化铵、醋酸、硫酸铈铵、无水乙醇、丙酮、丙烯酰胺,均为分析纯。

1.2 试验方法

1.2.1 改性壳聚糖的制备

在三口烧瓶中加入一定量的壳聚糖及 3% 的醋酸溶液,置于 50 ℃ 恒温水浴中搅拌至壳聚糖溶解后,向三口烧瓶中通入 30 min 的 N₂,并在 N₂ 保护下加入 5 mL 硝酸铈铵,搅拌均匀,再缓慢加入一定量的丙烯酰胺和二甲基二烯丙基氯化铵,密封反应 3 h。将合成产物倒入丙酮溶液中搅拌,析出的白色沉淀用乙醇浸泡 12 h 后,采用真空干燥。

1.2.2 含油浮渣脱水试验

含油浮渣预处理:加入适量破乳剂和复配药剂,调节 pH 值为弱碱性,温度为 70 ℃,以 50 r/min 的转速搅拌 20 min,静置,撇去上层浮油,取下层泥水混合物。

含油浮渣脱水:对除油后的含油浮渣调节适宜 pH 值,并加入适量改性后的壳聚糖,用磁力快速搅拌 1 min,再慢速搅拌 5 min,然后调节超声频率为 50 kHz,超声处理一定时间后,将含油浮渣倒入装有

滤纸的布氏漏斗中,在 0.05 MPa 的压力下抽滤脱水,抽滤时间为 5 min。

Zeta 电位及粒径的测定:将处理后的含油浮渣倒入离心管中,在 3 500 r/min 的转速下离心 20 min,取其上清液,待测。

1.2.3 分析方法

含水率采用重量法测定,比阻采用比阻测定仪测定,Zeta 电位采用微电泳仪测定,粒径采用激光粒度仪测定,pH 值采用 pH 计测定。改性壳聚糖和含油浮渣脱水前后形貌变化采用扫描电镜进行分析,成分分析采用傅里叶红外光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 改性壳聚糖的特征分析

壳聚糖改性前后的 SEM 照片如图 1 所示。可知,壳聚糖在改性前表面形态呈现颗粒状结构,而改性后变为片状和纤维状,且呈现多空隙、多轨道的多孔层结构,说明发生了接枝反应。同时,由于片状和纤维状更有利于架桥作用,因此增强了对含油浮渣的脱水能力。

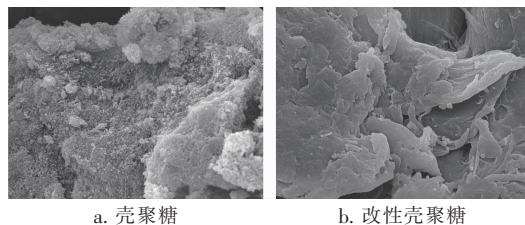


图 1 壳聚糖改性前后的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of chitosan and modified chitosan

壳聚糖改性前后的红外光谱如图 2 所示。

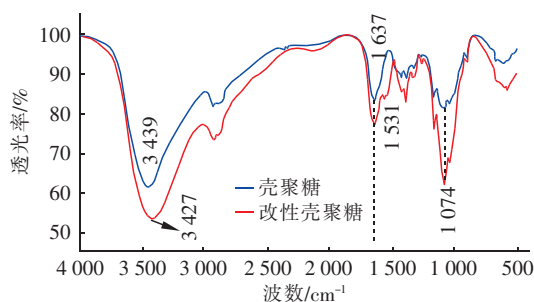


图 2 壳聚糖改性前后的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectrum of chitosan and modified chitosan

从图 2 可以看出,3 439 cm⁻¹ 处的强峰主要由 O—H 伸缩振动和氨基中 N—H 伸缩振动引起,改性后的强峰移动至 3 427 cm⁻¹,这可能是由于 β-(1,4)-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖中—NH₂

和—OH的减少生成二聚体和聚合物引起的。在 $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 处较强的吸收峰是酰胺 I 谱带,这可能是投加丙烯酸酰胺后的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动引起的,且由于 Ce^{4+} 引发葡胺环上的 $-\text{NH}_2$ 转化为 $=\text{NH}$,因此在 $1\,531\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 $\text{N}-\text{H}$ 的面内变形振动峰。 $1\,074\text{ cm}^{-1}$ 处存在一个较为尖锐的吸收峰,这主要是由于葡胺环上的醇羟基变化引起的。

2.2 对含油浮渣脱水性能的影响

2.2.1 改性壳聚糖投加量的影响

当pH值为6、超声时间为3 min时,考察改性壳聚糖投加量(1、2、3、4、5 mg/g)对含油浮渣脱水性能的影响。结果表明,含油浮渣的含水率随着改性壳聚糖投加量的增加而降低,当投加量从1 mg/g增加至3 mg/g时,含油浮渣的含水率由78%降低至66.3%,同时比阻从 $4 \times 10^8\text{ s}^2/\text{g}$ 降低至 $2.8 \times 10^8\text{ s}^2/\text{g}$,脱水性能得到改善。继续增加改性壳聚糖的投加量,含水率和比阻不再降低,含水率基本稳定在66%~67%,比阻则稍微升高至 $3 \times 10^8\text{ s}^2/\text{g}$,脱水性能稍有变差。这是由于改性壳聚糖在骨架上引入了丙烯酸酰胺和二甲基二烯丙基氯化铵,提高了分子质量和阳离子程度,有利于增强电中和作用和吸附架桥作用,继续增加改性壳聚糖的投量后,含油浮渣体系变为带有正电荷,但由于同种电荷相互排斥作用,导致了絮体分散,吸附架桥作用变差。当改性壳聚糖的投加量超过3 mg/g后,含水率变差现象并不十分显著,反而比较平稳,这可能是由于改性壳聚糖的刚柔网状结构使其分子链更加稳定,应用范围也更加广泛,因此改性壳聚糖过量时,含油浮渣的含水率并没有大幅降低。

2.2.2 超声时间的影响

当pH值为6、改性壳聚糖投加量为3 mg/g时,考察超声时间(1、2、3、4、5 min)对含油浮渣脱水性能的影响。结果表明,含油浮渣的含水率随着超声时间的增加而不断减少,当超声时间为3 min时,含油浮渣的含水率达到最小值,为60.7%,比阻则从超声时间为1 min的 $2.8 \times 10^8\text{ s}^2/\text{g}$ 降低至 $2 \times 10^8\text{ s}^2/\text{g}$,有利于脱水性能的改善。分析原因,投加改性壳聚糖后,采用超声进行处理,使含油浮渣的性能变得均匀化,超声产生的空化效应不会过分破坏含油浮渣颗粒,从而提高了含油浮渣的脱水性能。但继续增加超声时间后,含油浮渣的含水率趋于稳定,这是由于超声时间过长会打破污泥的絮体和菌胶团结

构,进而影响污泥的脱水性能。

2.2.3 pH值的影响

当超声时间为3 min、改性壳聚糖投加量为3 mg/g时,考察pH值(5、6、7、8、9)对含油浮渣脱水性能的影响。结果表明,当pH值为6时,含油浮渣的含水率达到最小值,为61%,比阻则从pH值为5时的 $2.5 \times 10^8\text{ s}^2/\text{g}$ 降低至 $2 \times 10^8\text{ s}^2/\text{g}$ 。继续提高pH值,含油浮渣的含水率和比阻反而逐渐上升,脱水性能变差。这是由于在弱酸性条件下,改性壳聚糖可以很好地中和胶体电荷,同时借助高分子链的架桥作用,小颗粒胶体开始凝聚,并使表面吸附水转化为游离水而脱除。当pH值升高至碱性条件时,分子中的部分酰胺基会水解为羧酸基($-\text{COO}^-$),降低了电中和作用。

2.3 含油浮渣处理前后的特征分析

改性壳聚糖/超声耦合处理含油浮渣前后的SEM照片表明,处理前的含油浮渣由无规则的大颗粒团聚在一起,紧密且没有明显的孔隙结构。经改性壳聚糖/超声耦合处理后,含油浮渣在结构上发生了明显的变化,如结构较为松散且出现了孔隙,这有利于含油浮渣脱水性能的改善。

含油浮渣处理前后的红外光谱表明, $2\,922\text{ cm}^{-1}$ 处较为尖锐的吸收峰主要是浮渣中的 $-\text{CH}_2$ 基团伸缩振动产生的^[3], $3\,441\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰主要由含油浮渣内部结合水的 $-\text{OH}$ 伸缩振动引起^[4], $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处较强吸收峰是浮渣表面液态水振动峰, $1\,460\text{ cm}^{-1}$ 处存在一个微弱的表面气态水振动峰, $1\,382\text{ cm}^{-1}$ 处强烈的吸收峰是由于 $-\text{CH}_3$ 弯曲振动产生的。

2.4 对含油浮渣 Zeta 电位和粒径的影响

比较了采用单独改性壳聚糖、单独超声和改性壳聚糖/超声耦合对含油浮渣脱水性能的影响,结果如图3所示。可知,采用改性壳聚糖/超声耦合处理含油浮渣时,Zeta电位的绝对值最小,为26.9 mV,且含水率相比其他两种方法也最小,为61.8%。由于破乳浮渣呈电负性,故加入阳离子絮凝剂改性壳聚糖可中和颗粒所带的电荷。

采用不同处理方法时,含油浮渣粒径的变化如图4所示。可知,单独投加改性壳聚糖后,含油浮渣的粒径有所增大,而采用单独超声处理时,含油浮渣粒径减小。这是由于改性壳聚糖通过吸附架桥、网捕等作用促进絮体团聚,使得粒径增大。采用改性

壳聚糖/超声耦合处理含油浮渣后的粒径最大,且含水率最低,因此改性壳聚糖/超声耦合改善含油浮渣脱水性能的效果最好。

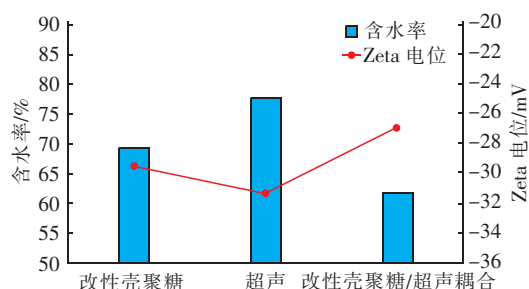


图 3 不同处理方法时 Zeta 电位的变化

Fig. 3 Change in Zeta potential with different treatment methods

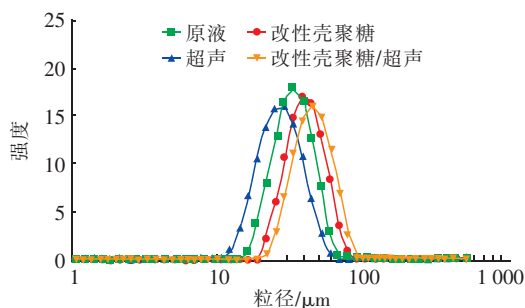


图 4 含油浮渣处理前后粒径的变化

Fig. 4 Change in particle size of oily scum

2.5 与常用絮凝剂对含油浮渣的脱水效果比较

目前,普遍采用有机絮凝剂阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 作为脱水药剂,本试验比较了改性壳聚糖/超声耦合和 CPAM 对含油浮渣的脱水效果。结果表明,采用 CPAM 方法时,可使含油浮渣的含水率降低至 70.5%,比阻降低至 $2.8 \times 10^8 \text{ s}^2/\text{g}$ 。而采用改性壳聚糖/超声耦合方法时,可使含油浮渣的含水率降低至 61.8%,比阻降低至 $2.1 \times 10^8 \text{ s}^2/\text{g}$ 。可以看出,尽管采用 CPAM 处理含油浮渣时,脱水效果有一定的改善,但不及采用改性壳聚糖/超声耦合对含油浮渣的脱水效果。

3 结论

① 具有不规则多孔层特征的改性壳聚糖能够破坏含油浮渣的结构,使之表面出现明显的孔隙,从而改善含油浮渣的脱水性能。

② 在改性壳聚糖的投加量为 3 mg/g、超声时间为 3 min、pH 值为 6 的条件下,含油浮渣的含水率

为 61.8%,比阻为 $2.1 \times 10^8 \text{ s}^2/\text{g}$,上清液的 Zeta 电位为 -26.9 mV,粒径为 91.28 μm ,脱水性能得到明显改善。

③ 改性壳聚糖/超声耦合处理含油浮渣的脱水效果优于单独投加改性壳聚糖、单独超声和絮凝剂 CPAM 的脱水效果。

参考文献:

- [1] Zhang G M, Wan T. Sludge conditioning by sonication and sonication-chemical methods [J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 16: 368-377.
- [2] 于俊杰,汪家权. 絮凝剂对城市污水处理厂污泥的调理研究[J]. 广州化工, 2013, 41(10): 180-182, 201. Yu Junjie, Wang Jiaquan. Conditioning research of flocculant to sludge from sewage treatment plant [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(10): 180-182, 201 (in Chinese).
- [3] Hossain I A, Khanam J A, Jesmin M, et al. Antineoplastic activity of N-(2-hydroxybenzylidene) 2'-hydroxyphenylimine aqua nickel (II) complex [Ni(H₂O) HHP] on ehrlich ascites carcinoma (EAC) in Swiss albino mice [J]. Experimental and Toxicologic Pathology, 2016, 68(1): 15-25.
- [4] Farrokhi A, Ghodrati K, Yavari I. Fe₃O₄/SiO₂/(CH₂)₃N + Me₃Br₃⁻ core-shell nanoparticles: A novel catalyst for the solvent-free synthesis of five- and six-membered heterocycles [J]. Catalysis Communications, 2015, 63: 41-46.



作者简介:陈皖(1992-),女,河北邢台人,硕士研究生,主要研究方向为含油污泥的除油脱水。

E-mail: 1305012785@qq.com

收稿日期:2018-05-17