

阳离子型生物多糖基污泥脱水剂的研制及应用

胡 阳, 倪小鹏, 谭伟龙, 黄元莹, 刘龙梅
(威海汉邦生物环保科技有限公司, 山东 威海 264200)

摘 要: 将生物絮凝剂中的多糖与阳离子单体(DMAC)进行接枝共聚反应,制备出一种阳离子型生物多糖基污泥脱水剂,通过对制备工艺的研究,确定最佳工艺如下:采用水溶液自由基聚合的方式,多糖与DMAC的质量比为1:2.5,引发剂过硫酸铵和亚硫酸氢钠的总投加量为0.4%。该脱水剂可使厌氧消化后的污泥颗粒发生脱稳,能促进消化后细小的污泥胞外聚合物的分散和再结合,并通过多糖聚合物的凝聚作用形成大的胞外聚合物,使间隙水和内部水渗出,形成较大的絮体,实现泥水的有效分离。与阳离子型聚丙烯酰胺相比,药剂使用成本低,处理速度明显提高,泥饼含水率降低了10%左右,且泥饼后续处理不会带来二次污染,还可增加泥饼的肥力。

关键词: 污泥脱水; 生物多糖基; 阳离子聚丙烯酰胺; 接枝共聚; 滤水率

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)17-0100-04

Preparation and Application of Cationic Biological Polysaccharide Based Agent for Sludge Dewatering

HU Yang, NI Xiao-peng, TAN Wei-long, HUANG Yuan-ying, LIU Long-mei
(Weihai Herbon EPT Inc., Weihai 264200, China)

Abstract: A cationic biological polysaccharide based agent for sludge dewatering was prepared using the method of graft copolymerization between polysaccharide from bio-flocculant and DMAC. The results showed that the optimized polymeric mode was free-radical polymerization in aqueous solution, in which the mass ratio of polysaccharide to DMAC was 1:2.5, and the dosage of ammonium peroxydisulfate and sodium hydrogen sulfite was 0.4% in total. This agent could destabilize the anaerobic digestion sludge colloid and accelerate the dispersion and combination of EPS. The interstitial water and internal water released, and larger flocs produced, the slurry and water were separated effectively. Compared with the cationic polyacrylamide, using the proposed agent could reduce cost, increase sludge treatment efficiency, and decrease the water ratio of filter cake by 10%. The secondary pollution was avoided in the subsequent processing of sludge cake, and the fertility of sludge cake was also improved.

Key words: sludge dewatering; biological polysaccharide based; cationic polyacrylamide; graft copolymerization; water filtration ratio

污泥中含有大量的胞外聚合物EPS,其主要成分为多糖、蛋白质和核酸,它对于污泥流变性能有很大的影响,特别是在絮凝、沉降、脱水等方面,可通过

各种桥接作用把细小的颗粒凝聚变大。污泥经过厌氧消化处理后,EPS中的多糖和蛋白质释放到了溶液中,导致污泥比阻大幅提高,同时,由EPS架桥形

成的较大絮体解体成为较小的污泥颗粒,细菌通过对基质底物的分解,将有机物转化为胞外聚合物包裹在细菌周围,且不断向溶液中分泌粘性聚合物,更多水分嵌入污泥絮体中^[1],导致脱水困难。另外,消化后污泥颗粒的比表面积会变大,结合水的含量更多^[2],这些都会导致污泥脱水更加困难。由于污泥由带负电荷的粒子群组成,考虑到污泥后期处置所带来的环保问题,需要对消化后的污泥选用合理的药剂进行调理,以提高污泥的脱水性能。

目前,天然高分子改性絮凝剂因其基质绿色环保、可降解、无二次污染且反应条件温和、产品絮凝性能好、适应能力强等具有广阔的应用前景。大多数水溶性多聚糖经化学改性后可制成无毒絮凝剂,这对饮用水处理、糖食工业等行业的固液分离有重要意义,发展前景良好^[3]。虽然天然高分子改性絮凝剂符合环保要求,但因其电荷密度小、分子质量低且易发生生物反应而失去絮凝活性,导致其使用量远小于有机合成高分子絮凝剂^[4]。目前,污泥脱水中最常用的有机合成高分子絮凝剂是聚丙烯酰胺(PAM)。由于PAM絮凝剂存在单体残留毒性以及在脱水过程中可部分水解成丙烯酸和有机胺等有毒单体,且聚合物长期富集在水体中,导致水处理过程中产生诸多污染,污泥中含有的PAM有机高分子不利于污泥最终处置和污泥堆肥资源化利用等^[5]。通过研究有机高分子絮凝剂的絮凝机理,发现分子质量越大,分子链越长,且携带电荷量越多,吸附架桥的点位越多,絮凝活性就越高,当絮凝剂的分子质量相同时,具有线性分子结构的絮凝剂的絮凝活性要好于交联或支链结构的絮凝剂分子^[6]。

多糖生物絮凝剂Dx正好满足了高絮凝活性的要求,它是以蔗糖为原料通过自主研发的酶法合成技术^[7]制成的多聚糖,具有与天然高分子材料相类似的结构,产品相对分子质量达 10^7 左右,且易自然降解、水溶性强、分子支链化程度低。笔者通过在多糖生物絮凝剂上接枝阳离子官能团,制备出阳离子型生物多糖基污泥脱水剂(HBD),并研究其污泥脱水性能。

1 试验材料及方法

1.1 试剂与仪器

多糖生物絮凝剂:固含量为15%,动力粘度为 $2.6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$),粘均相对分子质量约为 9.8×10^6 ,自制;阳离子单体(DMAC):浓度为60%,自制;

过硫酸铵、亚硫酸氢钠、EDTA-4Na、山梨酸钾等均作为分析纯;阳离子聚丙烯酰胺(CPAM):阳离子度为30%,相对分子质量约为 10^7 ;污泥取自山东省威海市临港区污水处理厂中温厌氧消化后的剩余污泥,pH值为7.0~7.5,含水率为95%。

电热恒温水浴锅;隔膜压滤机,型号为SAY1/250-UK;电热鼓风烘干箱;乌氏粘度计,规格为 $0.5 \sim 0.6 \mu\text{m}$,稀释型;透视恒温水箱。

1.2 试验方法

1.2.1 阳离子型生物多糖基污泥脱水剂的制备

将Dx、DMAC、EDTA-4Na及稀释水按照一定比例置于500 mL三口烧瓶中,于室温下搅拌溶解,然后通入氮气,维持搅拌转速为 300 r/min ,待反应体系因富含大量氮气而变成乳白色时,加入一定量的过硫酸铵和亚硫酸氢钠(质量比为1:1)混合溶液,升温至 $50 \text{ }^\circ\text{C}$,继续通氮气10 min后将搅拌转速调低至 150 r/min ,继续搅拌15 min,保温3 h。然后加入一定量的山梨酸钾,完全溶解后取出。经过乙醇反复沉淀后,烘干、研磨,测试产品的阳离子度DC(采用硝酸银滴定法)和特性粘度 $[\eta]$ 。 $[\eta]$ 采用乌氏粘度计测定,测试条件为:1 mol/L的NaCl水溶液、温度为 $(30 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2.2 污泥脱水试验

将制成的HBD脱水剂与CPAM分别配成浓度为0.5%和0.125%的溶液,然后在相同的试验条件下分别投加到污泥中,搅匀并充分反应后污泥开始进入隔膜压滤机,测试不同时间和压力条件下的滤液体积占总污泥体积的百分比,即滤水率 α ,以分析污泥脱水效果。

2 结果与讨论

2.1 Dx与DMAC最佳配比的确定

考察了生物絮凝剂中多糖与DMAC的质量比对产品阳离子度和特性粘度的影响。结果表明,随着DMAC含量的增加,产品的阳离子度和特性粘度均呈上升趋势。但当Dx与DMAC的比值为1:3、1:4时,产品的粘度明显增加,产品流动性很差,不利于产品的取出和稀释溶解;当比值为1:2.5时产品粘度适中,流动性较好,易稀释。因此,污泥脱水剂中Dx与DMAC的最佳质量比为1:2.5。

2.2 引发剂最佳投加量的确定

图1为引发剂投加量(以绝干污泥的质量百分比计,下同)对产品阳离子度和特性粘度的影响曲

线。

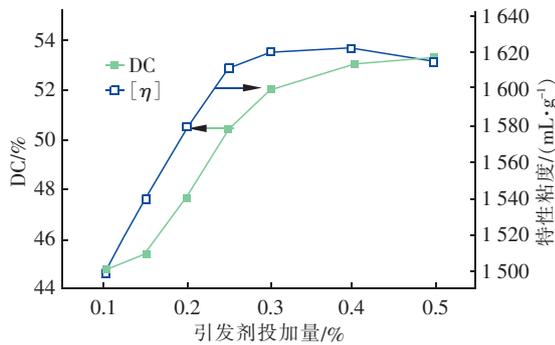


图1 引发剂投加量对产品阳离子度和特性粘度的影响

Fig. 1 Effect of initiator dosage on DC and $[\eta]$

试验选用过硫酸铵与亚硫酸氢钠作为引发剂,两者的质量比为1:1。从图1可以看出,随着引发剂总投加量的增加,产物的阳离子度和特性粘度呈增长趋势,当引发剂的投加量为0.4%时,产物的阳离子度开始趋于稳定,而特性粘度有降低的趋势,这可能是因为当引发剂的总投加量超过0.4%时,分解出的自由基过多,增加了引发聚合的活性点,用于分子链增长的单体量相对减少,所以聚合物的分子链变短,产品的分子质量变小,能参与聚合的阳离子单体数量接近饱和,故而特性粘度有所降低,阳离子度基本稳定。

2.3 污泥脱水剂的红外光谱分析

通过观察生物絮凝剂Dx、DMAC以及污泥脱水剂HBD的红外光谱可知,与生物絮凝剂Dx相比,产品HBD多了 $1\ 155\ \text{cm}^{-1}$ 处的—C—O—振动吸收峰、 $1\ 236\ \text{cm}^{-1}$ 处的C—N特征吸收峰、 $1\ 478\ \text{cm}^{-1}$ 处的—CH₂—N⁺(CH₃)₃中亚甲基的面内弯曲振动吸收峰以及 $954\ \text{cm}^{-1}$ 处的季铵基吸收峰,这表明HBD中含有DMAC单体的结构,同时Dx中 $1\ 009$ 、 $1\ 104\ \text{cm}^{-1}$ 两处的醇羟基变角振动强吸收峰在HBD中消失或是发生轻微的位移且明显减弱,表明醇羟基发生了反应。与DMAC相比,HBD在 $1\ 712\ \text{cm}^{-1}$ 处的C=O面外弯曲振动吸收峰变成了很微弱的肩峰、 $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ 处的C=C面外弯曲振动吸收峰消失、 $1\ 635\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了强的吸收峰(—C=O特征峰),来自于DMAC的分子结构。综上可以判断,DMAC通过双键与Dx上的醇羟基发生了接枝共聚反应。

3 HBD与CPAM的滤水性能对比

图2~4分别是不同进料时间、进料压力、药剂

投加量下两种污泥脱水剂的滤水性能。

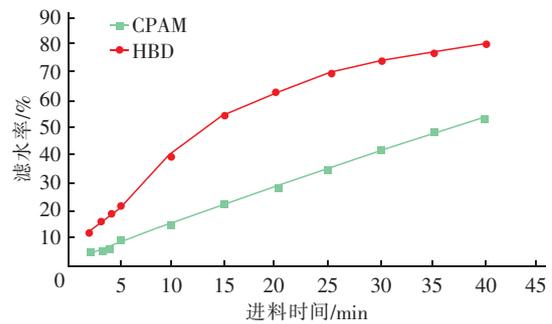


图2 不同进料时间下的滤水性能

Fig. 2 Water filtration ratio with different feeding time

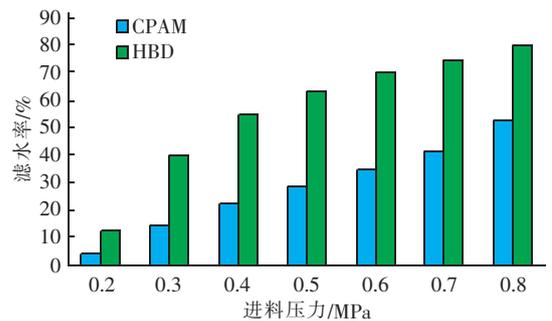


图3 不同进料压力下的滤水性能

Fig. 3 Water filtration ratio with different feeding pressure

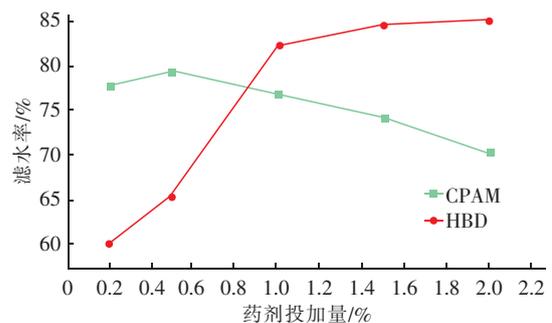


图4 药剂投加量对滤水性能的影响

Fig. 4 Effect of different agent dosage on water filtration ratio

从图2、3可以看出,投加HBD的滤水效果都优于CPAM,表明投加HBD后污泥颗粒的流动性增强,泥水的粘性降低,滤水性能得到很大改善。

从图4可以看出,要获得最佳的滤水性能,阳离子聚丙烯酰胺的最佳投加量为0.5%(占绝干污泥的质量百分比,下同),HBD的最佳投加量为1.5%。

4 HBD与CPAM的技术指标对比

HBD与CPAM的技术指标对比情况如表1所示。可以看出,虽然HBD的投加量为CPAM的3倍,但处理1t绝干污泥的药剂成本却比CPAM低

15 元,下降了 17%,且泥饼的含水率降低了 15%,总滤水性能明显提高。

表 1 HBD 与 CPAM 的技术指标对比

Tab. 1 Comparison of HBD and CPAM

项 目	最佳投加量/%	泥饼含水率/%	总滤水率/%	总滤水速率/ (mL · s ⁻¹)	绝干污泥药剂处理成本/ (元 · t ⁻¹)
CPAM	0.5	82.01	76.67	1.10	90
HBD	1.5	67.00	84.62	2.62	75

5 结论

将生物絮凝剂中的多糖与阳离子单体 (DMAC) 进行接枝共聚反应,制备出一种阳离子型生物多糖基污泥脱水剂,最佳制备工艺如下:生物絮凝剂与 DMAC 的质量比为 1 : 2.5,过硫酸铵与亚硫酸氢钠的质量比为 1 : 1、总投加量为 0.4%,反应温度为 50 °C,保温 3 h。红外光谱分析表明,DMAC 通过双键与生物絮凝剂上的醇羟基发生了接枝共聚反应。对于厌氧消化后的污泥,生物多糖基污泥脱水剂的处理成本比分子质量相当的 CPAM 降低了 17%,泥饼含水率比 CPAM 低 15%,总滤水性能明显提高,节约了污泥压滤时间和各种能耗,大大提高了处理效率,且产品无二次污染,可自然降解,处理后的污泥无特殊气味,可增加泥饼肥力。

参考文献:

- [1] 王远. 污泥厌氧消化流变特性变化规律的研究[D]. 北京:北京建筑大学,2015.
Wang Yuan. Research on the Rheological Characterization and Variation Regulation of the Anaerobic Digested Sludge[D]. Beijing:Beijing University of Civil Engineering and Architecture,2015(in Chinese).
- [2] Urbain V,Block J C,Manem J. Bioflocculation in activated sludge:an analytical approach[J]. Water Sci Technol,1992,25(4/5):441-443.
- [3] 申迎华,王斌,王志忠. 有机高分子絮凝剂在污泥脱水中的应用[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(5):55-58.
Shen Yinghua,Wang Bin,Wang Zhizhong. Recent development on the organic high molecular weight flocculant for

dewatering sludge[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2004,20(5):55-58(in Chinese).

- [4] 陶乃毕,张鹏,朱希禄,等. 高分子絮凝剂的研究进展[J]. 化工科技,2014,22(1):73-76.
Tao Naibi,Zhang Peng,Zhu Xilu,et al. The research progress of polymer flocculant[J]. Science & Technology in Chemical Industry,2014,22(1):73-76(in Chinese).
- [5] 张尊举,宋来洲,张仁志,等. 改性硅藻土絮凝剂的制备及对污泥的脱水效能[J]. 中国给水排水,2011,27(13):86-88.
Zhang Zunju,Song Laizhou,Zhang Renzhi,et al. Preparation of modified diatomite flocculant and its performance in sludge dewatering[J]. China Water & Wastewater,2011,27(13):86-88(in Chinese).
- [6] Wu J Y,Ye H F. Characterization and flocculating properties of an extracellular biopolymer produced from a *Bacillus subtilis* DYU1 isolate[J]. Process Biochemistry,2007,42(7):1114-1123.
- [7] 庄汉忠. 一种制备多糖生物絮凝剂的酶学方法[P]. 中国专利:ZL200710152150.4,2012-05-02.
Zhuang Hanzhong. An Enzyme Method for Preparing Polysaccharide Bioflocculant[P]. China:ZL200710152150.4,2012-05-02(in Chinese).



作者简介:胡阳(1982-),男,山东威海人,硕士,工程师,主要从事生物高分子材料改性及应用研究。

E-mail:huyang@herbonept.com

收稿日期:2018-02-12