

doi:10.11835/j.issn.2096-6717.2019.083



响应面法优化光聚合 CMCTS-g-CPAM 及其 污泥脱水性能

孙文全¹, 朱辉¹, 孙永军¹, 郑怀礼², 唐梦丹¹

(1. 南京工业大学 城市建设学院, 南京 211800; 2. 重庆大学 城市建设与环境工程学院;
重庆市水处理混凝剂工程技术研究中心, 重庆 400045)

摘要:以羧甲基壳聚糖(CMCTS)为主链模板、丙烯酰胺(AM)和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)为共聚单体,通过紫外光引发聚合法制备新型阳离子絮凝剂 CMCTS-g-CPAM。采用响应曲面法(RSM)得到 CMCTS-g-CPAM 的最佳制备条件:光照时间为 2 h、光引发剂质量分数为 0.04%、pH 值为 8。接枝共聚物 CMCTS-g-CPAM 的红外光谱(FT-IR)和核磁共振(¹H-NMR)表征表明 AM、DMC 和 CMCTS 已成功聚合。污泥脱水实验验证其具有良好的污泥脱水性能:在絮凝剂投加量和 pH 值分别为 30 mg/L 和 10 时,污泥比阻(SRF)由 9.10×10^{13} m/kg 降至 1.96×10^{13} m/kg,滤饼含水率(FCMC)从 90.15%降至 79.28%,其污泥脱水效果和经济效益均优于市售 CPAM。同时,此研究在污泥脱水中的应用为污泥脱水领域的絮凝处理和改性壳聚糖提供了一定参考。

关键词:羧甲基壳聚糖;紫外光引发聚合;丙烯酰胺;污泥脱水;响应面法

中图分类号:X528.41 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2019)04-0150-09

Optimization of photopolymerization CMCTS-g-CPAM by response surface methodology and evaluation of sludge dewatering performance

Sun Wenquan¹, Zhu Hui¹, Sun Yongjun¹, Zheng Huaili², Tang Mengdan¹

(1. College of Urban Construction, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, P. R. China; 2. School of Urban Construction and Environmental Engineering; Chongqing Engineering Research Center of Water Treatment Coagulant, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: The novel cationic flocculant of CMCTS-g-CPAM was synthesized by polymerizing carboxymethyl chitosan (CMCTS), acrylamide (AM) and methacryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride (DMC) under ultraviolet (UV) radiation. The response surface method was adopted to obtain the optimum

收稿日期:2018-12-29

基金项目:国家自然科学基金(51508268);江苏省自然科学基金(BK20150951);国家重点研发计划(2017YFB0602500);中国博士后科学基金(2016M591835)

作者简介:孙文全(1975-),男,主要从事污水的絮凝和高级氧化处理研究,E-mail: coneflower@163.com。

孙永军(通信作者),男,副教授,E-mail: sunyongjun008@163.com。

Received: 2018-12-29

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 51508268); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20150951); National Key R & D Program of China (No. 2017YFB0602500); China Postdoctoral Science Foundation Funded Project (No. 2016M591835)

Author brief: Sun Wenquan(1975-), main research interests: flocculation and advanced oxidation treatment of sewage, E-mail: coneflower@163.com.

Sun Yongjun (corresponding author), associate professor, E-mail: sunyongjun008@163.com.

preparation conditions: illumination time 2 h, initiator mass fraction 0.04%, pH=8. FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ of the graft copolymer indicated that AM, DMC and CMCTS have been successfully aggregated. Additionally, it can be verified by sludge dewatering test that it has good sludge dewatering performance: SRF decreased from 9.10×10^{13} m/kg to 1.96×10^{13} m/kg, and FCMC decreased from 90.15% to 79.28%, at the flocculant dosage and pH of 30 mg/L and 10, respectively. Sludge dewatering effect and economic benefits of CMCTS-g-CPAM are significantly precede to commercially available CPAM. Simultaneously, the research provides a reference for the flocculation treatment in the field of sludge dewatering and the application of chitosan modification in sludge dewatering.

Keywords: carboxymethyl chitosan; ultraviolet light initiated polymerization; acrylamide; sludge dewatering; response surface method

城市污(废)水中污染物质的去除和转化会产生大量的污泥^[1-2]。其主要特征为:有机物含量高,性质不稳定;比表面积大,主要呈胶体状态;结构较复杂,一般带有负电荷,易形成沉降性能差的分散体系^[3-4]。此外,由于污水来源、污水处理工艺及季节不同,污泥的组成也存在较大差异。

污水厂污泥经脱水后,其含水率仍很高,这对污泥的后续处置造成一定困难。为提高污泥减量化程度,污泥脱水前的调质是改善污泥脱水性能的重要环节。目前,污泥调质主要有化学调节、热处理和冷冻处理三大类^[5]。其中,污泥热处理和冷冻-融解处理兼有污泥稳定、消毒和除臭等功能,但存在适用范围小、成本高昂等缺点^[6]。污泥的化学调节以脱水效果快速高效、成本低廉等优势,成为污泥脱水领域应用最为广泛的调理方式。但是,化学调节剂中的无机混凝剂(铁盐和铝盐)和丙烯酰胺类絮凝剂具有用量大、不易降解、二次污染等缺点^[7]。因此,发展高效、易降解的有机高分子污泥脱水剂成为污泥脱水领域的重点。羧甲基壳聚糖(Carboxymethyl chitosan, CMCTS)作为壳聚糖的衍生物具有易降解、易改性、含有正负电荷官能团等优势,在污泥脱水领域应用越来越广泛。但是,其分子本身存在分子量小,特性粘度、电荷浓度低的缺陷,造成其在一些方面的应用受到限制。因此,课题组考虑将丙烯酰胺

(Acrylamide, AM)和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(Methacryloyloxyethyl Trimethylammonium chloride, DMC)接枝到无毒、易降解的壳聚糖主链上进行聚合改性研究,得到一种新型绿色、高效的絮凝剂^[8]。AM和阳离子单体 DMC 的引入可大大改善 CMCTS 的特性,使其具电荷浓度增高、分子链结构延长。因此,改性后的羧甲基壳聚糖基絮凝剂具有更强的电荷中和、吸附架桥作用,尤其适合污泥脱水处理。

研究以 CMCTS、AM、DMC 为单体,采用紫外光引发接枝聚合方式制备阳离子型 CMCTS-g-CPAM,并对接枝共聚物进行 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 表征。最后,将其用来调理南京某化工厂二沉池污泥,并与市售 CPAM 相对比,考察它们的脱水性能和经济效益。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

羧甲基壳聚糖(CMCTS)、丙烯酰胺(AM)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、偶氮二异丁脒盐酸盐(V-50),以上药品皆购自阿拉丁试剂(上海)有限公司,氢氧化钠、盐酸、无水乙醇、丙酮试剂均为分析纯,购自南京生健泉化玻仪器有限公司,市售 CPAM(阳离子度和分子量分别为 40%, 800 万)。实验所用污泥来自南京市某化工污水处理厂二沉池剩余污泥,污泥的性质见表 1。

表 1 污泥性质
Table 1 The properties of the sludge

污泥含水率/%	原滤饼含水率/%	pH 值	污泥上清液浊度/NTU	有机质/(g · kg ⁻¹)	污泥比阻/(m · kg ⁻¹)	外观状态
98.7	90.15	8.40	60.9	337.4	9.10×10^{13}	黑色,有细小颗粒,带有刺鼻气味

循环水式多用真空泵(SHZ-D(III)),购自河南予华仪器有限责任公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9070A),购自巩义市予华仪器有限责任公司;紫外可见分光光度计(UV-5100),购自上海重逢科学仪器有

限公司;核磁共振仪(AVANCE 500),产自德国 BRUKER 公司;红外光谱分析仪(510PFT-IR),产自美国 Nicolet 公司;各种型号的烧杯和容量瓶以及布氏漏斗等,由南京生健泉化玻仪器有限公司提供。

1.2 实验方法

1) CMCTS 改性: 按照一定质量比分别称取 CMCTS、AM、DMC 于石英广口瓶中, 加入适量蒸馏水, 搅拌至混合物完全溶解; 通氮气 15 min 除氧, 加入一定量 V-50 后再通氮气 5 min; 将密封好的石英广口瓶置于紫外灯反应装置进行聚合反应; 反应一定时间后, 将反应器取出静置熟化 1 h, 制得乳白色不透明的胶状聚合产物; 聚合物经造粒和无水乙醇反复浸泡提纯 24 h 后得白色块状固体, 置于 50 °C 电热恒温鼓风干燥箱内, 烘干、粉碎、筛分后得到 CMCTS-g-CPAM 粉末。

2) 污泥脱水: 将浸湿的滤纸放入布氏漏斗中, 开动真空泵使滤纸紧贴漏斗, 将 100 mL 调理好的污泥倒入布氏漏斗, 再次开启真空泵, 进行抽滤, 记录不同时间下滤液的体积 V , 直至真空度破坏 (< 20 min) 或持续过滤 20 min (一直保持真空度) 时停止抽滤, 取出滤饼置于培养皿中, 在 105 °C 下烘干 2 h 至恒重, 然后测定 FCMC, 并计算 SRF。

2 实验结果与讨论

2.1 响应面优化污泥絮凝过程分析

2.1.1 实验设计与结果 以前期单因素实验为基础, 根据响应面法 (Box-Behnken 模型) 设计原理^[9-10], 以光引发剂浓度、pH 值、光照时间为考察对象条件, CMCTS-g-CPAM 特性粘度为响应值, 对 CMCTS-g-CPAM 的制备条件进行实验设计, 实验因素及水平见表 2。对 CMCTS-g-CPAM 的制备条件进行三因素、三水平的实验设计, 建立数学回归模型见表 3。

表 2 响应面分析因素及水平

Table 2 Analytical factors and levels of RSM

水平	光引发剂浓度(A)/%	pH 值(B)	光照时间(C)/h
-1	0.02	6	1
0	0.04	8	2
1	0.06	10	3

表 3 响应面实验设计及响应值

Table 3 Test design and response values of RSM

实验号	A	B	C	特性粘度/(mL·g ⁻¹)
1	-1	1	0	993.21
2	0	0	0	1 273.88
3	0	-1	-1	944.55
4	-1	0	1	1 001.98
5	0	1	-1	957.25

续表 3

实验号	A	B	C	特性粘度/(mL·g ⁻¹)
6	0	0	0	1 266.64
7	1	-1	0	992.59
8	0	0	0	1 268.85
9	-1	0	-1	891.90
10	0	-1	1	1 026.65
11	-1	-1	0	989.47
12	0	1	1	1 045.28
13	0	0	0	1 194.45
14	1	0	1	1 153.13
15	1	1	0	1 083.76
16	0	0	0	1 273.77
17	1	0	-1	967.56

2.1.2 方差分析 光引发剂浓度、pH 值和光引发时间与 CMCTS-g-CPAM 特性粘度之间的回归方程如式(1)所示。

$$\text{特性粘度} = 1\,255.52 + 40.06A + 15.78B + 58.22C + 21.88AB + 18.88AC + 1.48BC - 115.28A^2 - 125.49B^2 - 136.60C^2 \quad (1)$$

表 4 为回归方程的方差分析。由表 4 可见, 该模型的显著性较高 ($F = 22.33, 0.000\,1 < P < 0.05$)。其中, 显著性影响顺序依次为光引发时间、光引发剂浓度、pH 值, 而 3 个因素的相互作用均无显著影响。该模型的失拟项不显著 ($P > 0.05$), 且决定系数 $R^2 = 0.966\,3$, 模型校正决定系数 $R^2_{\text{adj}} = 0.923\,1$ 。由此说明, 该模型能解释 92.31% 响应值的变化, 实际值与预测值的相关性良好, 可用该模型对 CMCTS-g-CPAM 制备条件的优化进行分析^[11]。

表 4 方差分析

Table 4 Analysis of variance

方差来源	平方和	自由度	均方	Value	Prob>F	显著性
模型	2.70×10^5	9	29 953.44	22.33	0.000 2	显著
A	12 838.17	1	12 838.17	9.57	0.017 5	显著
B	1 992.29	1	1 992.29	1.48	0.262 5	不显著
C	2 7119.78	1	27 119.78	20.21	0.002 8	显著
AB	1 910.68	1	1 910.68	1.42	0.271 6	不显著
AC	1 425.13	1	1 425.13	1.06	0.337 0	不显著
BC	8.81	1	8.81	0.01	0.937 7	不显著
A ²	55 952.14	1	55 952.14	41.71	0.000 3	显著
B ²	66 302.06	1	66 302.06	49.42	0.000 2	显著
C ²	78 566.53	1	78 566.53	58.56	0.000 1	显著
残差	9 391.29	7	1 341.61			
拟合不足	4 690.42	3	1 563.47	1.33	0.382 0	不显著
纯误差	4 700.88	4	1 175.22			
总误差	2.79×10^5	16				

2.1.3 响应面结果分析 为考察光引发剂浓度、pH值和光引发时间3个因素及其交互作用对CMCTS-g-CPAM特性粘度的影响,采用软件Design Expert10进行分析,所得3组响应曲面与等高线组合如图1~图3所示。

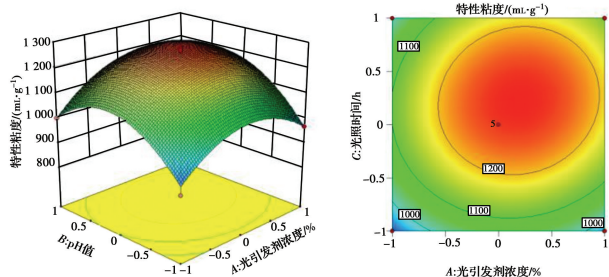


图1 光引发剂浓度和pH值交互影响CMCTS-g-CPAM特性粘度的响应面及等高线

Fig. 1 Mutual effect of photo-initiator concentration and pH on intrinsic viscosity

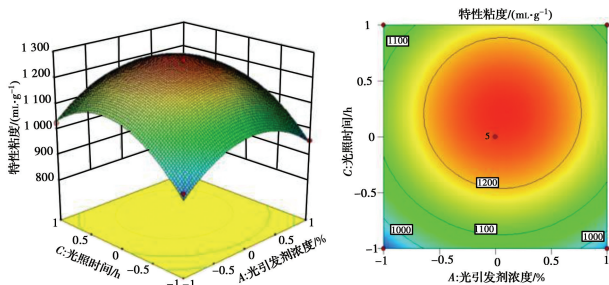


图2 光引发剂浓度和光照时间交互影响CMCTS-g-CPAM特性粘度的响应面及等高线

Fig. 2 Mutual effect of photo-initiator concentration and illumination time on intrinsic viscosity

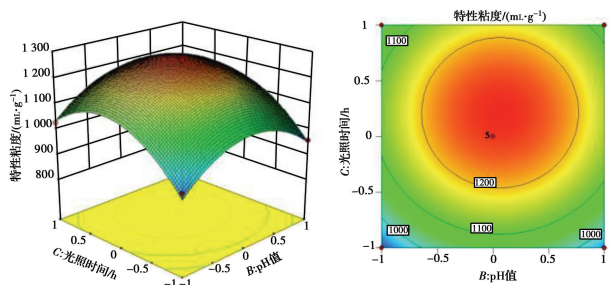


图3 光照时间和pH值交互影响CMCTS-g-CPAM特性粘度的响应面及等高线

Fig. 3 Mutual effect of illumination time and pH on intrinsic viscosity

响应面图的坡度反映各因素对CMCTS-g-CPAM特性粘度的影响,其坡度越大说明影响越大,等高线的形状则反映两因素交互作用对特性粘度的影响,越趋近椭圆说明影响越大。由图1~图3

可知,各单项因素对CMCTS-g-CPAM特性粘度影响的显著性依次为光引发时间、光引发剂浓度、pH值。相互作用中,3个因素的相互作用均无显著的影响,此结论与表4的方差分析所得结论一致。由图1可知,固定光引发剂浓度时,CMCTS-g-CPAM特性粘度随着pH值的增大,先增后减;固定pH值时,增加光引发剂浓度对特性粘度的影响为先升后降。光引发剂浓度和pH值对特性粘度影响均存在最佳范围,光引发剂浓度为0.03%~0.057%,pH值为6.80~9.50。由图2可知,随着光照时间的延长,特性粘度先升高后降低;随着光引发剂浓度的增大,特性粘度先增大后减小,光引发剂浓度最佳范围为0.03%~0.058%,光照时间最佳范围为1.50~2.90h,光照时间对特性粘度影响较大,这与回归方程方差分析结果一致。由图3可知,光照时间或pH值其一固定时,另一个因素对特性粘度的影响均为先增大后减小,两者的最佳范围分别为1.50~2.80h和6.70~9.50,两者交互作用对特性粘度的影响不显著。

2.1.4 模型验证 为得到最优的CMCTS-g-CPAM制备条件,对式(1)所示的回归方程分析求解,得到最佳制备条件为:光引发剂浓度0.04%、光照时间2.23h、pH值为8.16,在此合成条件下,CMCTS-g-CPAM特性粘度理论值为1266.79mL/g。对模型的准确性进行验证,修正预测的合成条件。在光引发剂浓度、光照时间、pH值分别为0.04%、2h、8的条件下,进行3组平行实验,分别得到CMCTS-g-CPAM特性粘度值为1248.42、1194.69、1323.81mL/g,平均值为1255.64mL/g。实验值与预测值的相对误差为0.88%,证明该模型能较好地反映出CMCTS-g-CPAM的制备条件。

在前期的单因素实验中,确定的最佳合成条件是总单体浓度、CMCTS浓度、阳离子度、光引发剂浓度、pH值、光引发时间分别为40%、8%、40%、0.04%、8、2h。此时,接枝率、接枝效率和特性粘度最大值分别为1082.88%、94.16%和1288.77mL/g。响应面法通过建立光引发剂浓度、pH值和光照时间对CMCTS-g-CPAM特性粘度影响的二次多项数学模型,探讨各因素及其交互作用对特性粘度的影响,进一步优化了CMCTS-g-CPAM的合成条件。根据响应面数学模型和回归方程的分析,以及模型验证,得出最优合成条件为:光照时间为2h、光引发

剂浓度为 0.04%、pH 值为 8, 此时特性粘度实际值约 1 255.64 mL/g, 经验证实验值与预测值拟合性良好, 相对误差为 0.87%。

2.2 CMCTS-g-CPAM 的表征

2.2.1 CMCTS-g-CPAM 红外光谱表征

对 CMCTS-g-CPAM 进行红外光谱表征, 其红外光谱图如图 4 所示。CMCTS-g-CPAM 红外光谱图中, 3 409.05 cm^{-1} 和 3 196.43 cm^{-1} 处分别为 N—H 伸缩振动的吸收峰, 2 935.13 cm^{-1} 处为 AM 的甲基和亚甲中 C—H 的伸缩振动吸收峰, 1 611.71 cm^{-1} ~ 1 664.75 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动吸收峰^[12-13]。聚合产物在波数为 1 500 cm^{-1} ~ 900 cm^{-1} 区域的吸收峰较多, 其中 1 452.62 cm^{-1} 处为 DMC 中季铵基上亚甲基特征吸收峰, 1 212.04 cm^{-1} 处为 CMCTS 中糖吡喃环上糖苷键(C—O—C)的振动吸收峰, 1 132.97 cm^{-1} 处为—C—OH 中 C—O 的伸缩振动峰^[14-15], 1 084.76 cm^{-1} 处为一级醇羟基的伸缩振动峰, 954.11 cm^{-1} 处为 DMC 中季铵基上甲基的特征吸收峰。CMCTS-g-CPAM 的官能团结构中同时出现 CMCTS、AM 和 DMC 的特征官能团, 由此表明, 三种单体已成功发生聚合。

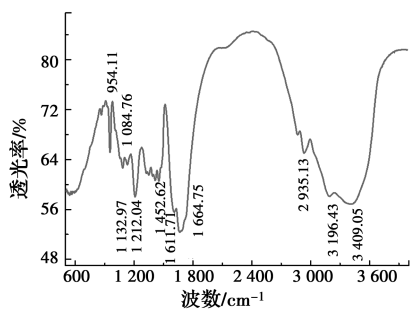


图 4 CMCTS-g-CPAM 红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectrum of CMCTS-g-CPAM

2.2.2 CMCTS-g-CPAM 核磁共振表征

CMCTS-g-CPAM 的核磁共振氢谱图如图 5 所示。图中, $\delta = 4.71 \times 10^{-6}$ 处出现溶剂重水 D_2O 的质子化学位移^[16], 1.17 ~ 1.27 $\times 10^{-6}$ 的化学位移为主链— CH_2 的质子吸收峰, 1.64 ~ 1.67 $\times 10^{-6}$ 处出现的化学位移为 AM 中的亚甲基的质子峰, 2.19 ~ 2.22 $\times 10^{-6}$ 处则代表— CH_2 — CH — CONH_2 上次甲基的质子峰, 2.94 ~ 2.95 $\times 10^{-6}$ 处出现的化学位移— NH_2 的质子峰。3.18 ~ 3.19 $\times 10^{-6}$ 处出现的化学位移为 DMC 中的— $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 的甲基质子峰, 3.49 ~ 3.52 $\times 10^{-6}$ 的化学位移为— CH_2 — $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 的亚甲基质子峰。3.63 ~ 3.79 $\times 10^{-6}$ 处出现的化学位

移为 CMCTS 中糖环上质子的吸收峰, 3.93×10^{-6} 处出现的化学位移对应糖环— CH — OH 中次甲基质子吸收峰, 4.04 ~ 4.06 $\times 10^{-6}$ 的化学位移为— O — CH_2 —的亚甲基质子峰^[17-18]。

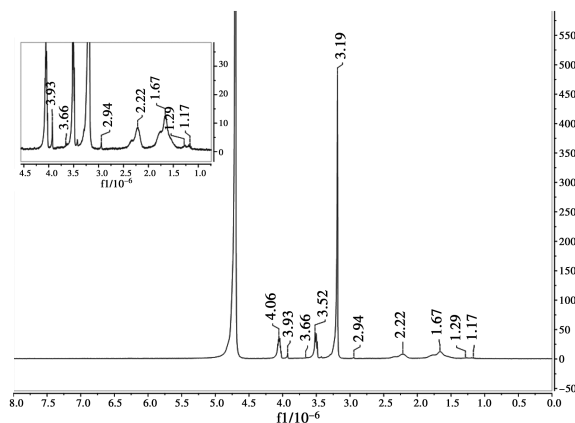


图 5 CMCTS-g-CPAM 核磁共振氢谱图

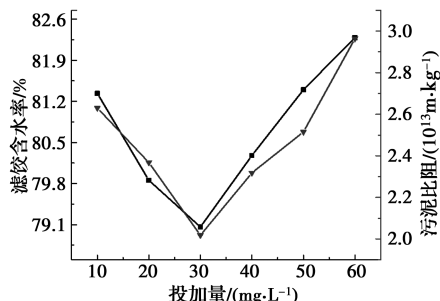
Fig. 5 Nuclear magnetic resonance spectrum of CMCTS-g-CPAM

由 CMCTS-g-CPAM 的核磁共振氢谱图可知, CMCTS、AM 和 DMC 特征基团的质子峰均在合成产物 CMCTS-g-CPAM 的氢谱图中出现, 说明 3 种单体已成功接枝聚合成 CMCTS-g-CPAM。

2.3 污泥脱水

2.3.1 投加量对污泥脱水性能的影响

絮凝剂投加量对污泥脱水性能的影响如图 6 所示。此时, 实验污泥的 pH=8.40, 即未对其做调酸和调碱处理。药剂投加范围在 10 ~ 60 mg/L 内时, FCMC 和 SRF 呈现先急剧减小后缓慢增加的趋势, 并在 30 mg/L 处达到最低值, 分别为 79.06% 和 2.02×10^{13} m/kg。



注: ■ 含水率 ▲ 比阻
图 6 投加量对污泥脱水的影响

Fig. 6 Effect of dosage on sludge dewatering

在污泥脱水时, 投加适量的 CMCTS-g-CPAM 可使污泥中较小的絮体通过吸附架桥作用形成较大絮体。同时, 由于 CMCTS-g-CPAM 中含有较低浓度的特殊官能团羧基和大量的铵盐基团, 使得 CMCTS-g-CPAM 带双电性。将其应用于污泥脱水

时,利于絮体间的电荷中和作用,并在吸附架桥的作用下,更有利于形成较大絮体,促进絮体的聚集和沉降^[19-20]。但是,投加量过多不利于 CMCTS-g-CPAM 分子链的充分伸展,同时还会占用电荷和吸附位点,阻碍 CMCTS-g-CPAM 分子与污泥颗粒的有效接触,泥水分离效果降低。

2.3.2 pH 值对污泥脱水性能的影响 图 7 反映的是 pH 值对污泥脱水效果的影响,此时,絮凝剂的投加量为 30 mg/L。如图所示,随着 pH 值的增加,FCMC 和 SRF 呈降低-升高-降低-升高的变化趋势,即在弱酸和弱碱性条件下,两者均较小。在 pH 值为 10 时,达到最小值,分别为 79.28% 和 1.96×10^{13} m/kg,其原因是污泥的酸碱度对污泥中的 EPS 有一定影响。EPS 在酸性或者碱性条件下会发生水解,释放污泥颗粒内部的水,提高水污泥中水的比例^[21-22]。此外,随着 pH 值的变化,污泥中 H^+ 和 OH^- 的浓度也会变化,易附着在颗粒表面,影响污泥颗粒的带电性,进而影响 CMCTS-g-CPAM 与颗粒间的电中和作用^[23-24]。因此,在强酸或者强碱条件下,污泥破解产生的细小颗粒不易与 CMCTS-g-CPAM 作用,在真空抽滤初始时,滤液较混浊,且细小颗粒易堵塞滤纸,导致污泥难以过滤,滤饼含水率高,污泥比阻较大。

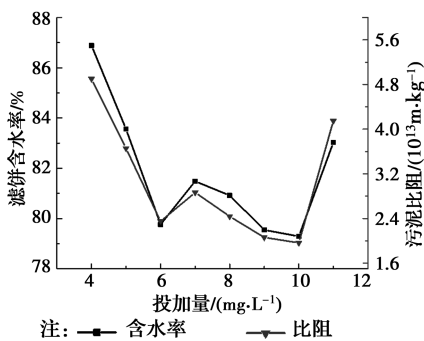


图 7 pH 值对污泥脱水性能的影响

Fig. 7 Effect of pH on sludge dewatering performance

2.3.3 pH 值对污泥胞外聚合物的影响 pH 值对污泥胞外聚合物的破解,可通过污泥脱水后上清液中的蛋白质和多糖含量来间接表现。多糖的测定采用蒽酮-硫酸比色法进行量测^[25],蛋白质的测定采用考马斯亮蓝染色法进行量测^[26]。如图 8 所示,随着 pH 值的升高,滤液中蛋白质持续升高;而多糖含量呈先升高后降低的趋势,但整体上呈升高趋势。碱性条件下,多糖含量高于酸性条件下的含量,在 pH 值为 10 时,多糖含量达到最大值为 33.36 mg/L。

其原因是,pH 值不仅影响污泥颗粒表面带电性,对污泥表面多基团也有影响。污泥的酸化和碱化处理均会导致污泥 EPS 的破解,增加其溶解性,使得蛋白质和多糖含量升高^[27]。蛋白质所带氨基,在碱性条件下更易水解,因此,随着 pH 值的升高,蛋白质含量持续升高。多糖为亲水性物质,随着污泥颗粒内部水的释放,污泥的水含量升高,多糖的溶解性提高,但是,随着 pH 值的进一步增加,强碱环境会导致多糖含量降低。

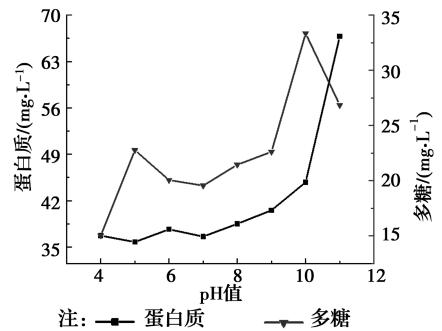


图 8 pH 值对胞外聚合物的影响

Fig. 8 Effect of pH on the EPS of the filtrate

2.3.4 脱水性能的比较和经济分析 市售 CPAM 和 CMCTS-g-CPAM 对污泥脱水性能的差异如图 9 所示。在污泥脱水时,考虑到运行和管理成本,一般不需调节 pH 值,因此,在考察两者脱水性能和经济分析时,未对污泥的酸碱做出调节。由图 9(a)、(b) 可知,市售 CPAM 的投加量在 10~60 mg/L 范围内时,FCMC 和 SRF 均缓慢下降,其后逐渐上升,并在 60 mg/L 处达到最低,分别为 82.05% 和 2.80×10^{13} m/kg。而 CMCTS-g-CPAM 投加量在 10~30 mg/L 范围内时,FCMC 和 SRF 急剧下降,随后迅速上升,并在 30 mg/L 处达到最低,分别为 80.28% 和 2.02×10^{13} m/kg。

由此可知,CMCTS-g-CPAM 的污泥脱水性能较市售 CPAM 优异,且前者的药剂投加量比市售 CPAM 少。对 CMCTS-g-CPAM 进行经济成本分析(原材料费用、生产设备及运行费用、设备折旧等),得到 CMCTS-g-CPAM 总成本约为 22 350 元/吨。根据各产品的价格和最佳投加量,计算出它们处理污泥时的总成本,计算结果如表 5 所示。由表 5 可知,CMCTS-g-CPAM 处理污泥的成本要低于市售 CPAM;絮凝实验结果也表明,CMCTS-g-CPAM 的污泥脱水效果要优于市售的 CPAM。因此,在技术性和经济性方面,CMCTS-g-CPAM 均具有广阔

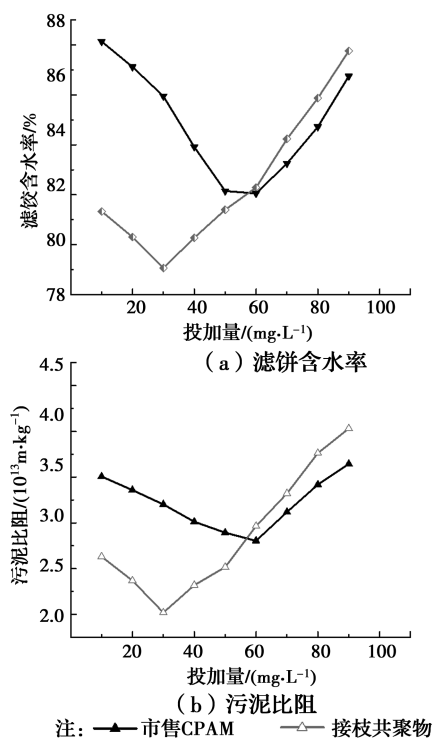


图9 脱水性能的比较

Fig. 9 Comparison of dewatering performance

的应用前景。由于以上经济性分析以实验室条件为基础进行,因此与实际大规模投入生产使用相比必然存在一定差异。尽管还存在若干不确定因素影响CMCTS-g-CPAM实际成本费用,但基于以上分析和比较均在同一条件下进行,此计算结果具有一定的参考意义。

表5 自制CMCTS-g-CPAM与市售CPAM污泥处理成本比较

Table 5 The sludge treatment costs of home-made CMCTS-g-CPAM and commercial CPAM

类型	单价/ (元·t ⁻¹)	处理1吨干污泥 所需的量/(g·kg ⁻¹)	处理1吨干污 泥的成本/元
市售CPAM	19 000	1.68	31.92
CMCTS-g-CPAM	22 350	0.84	18.77

3 结论

通过响应面法优化了CMCTS-g-CPAM的制备条件,建立光引发剂浓度、pH值和光引发时间对CMCTS-g-CPAM特性粘度的二次多项数学模型,并探讨因素间交互作用对特性粘度的影响。结果表明:各单项因素的显著性依次为光照时间、光引发剂浓度、pH值,交互作用中3个因素的相互作用对特性粘度均无显著影响。根据响应面数学模型和回归

方程的分析,得到最优合成条件为:光照时间为2 h、光引发剂浓度为0.04%、pH值为8,且经验证实验值与预测值拟合性良好,相对误差为0.88%。另外,合成产物CMCTS-g-CPAM的红外光谱和核磁共振氢谱表征表明,CMCTS、AM和DMC成功接枝聚合。

工业污泥脱水实验表明,CMCTS-g-CPAM具有优良的污泥脱水性能,在pH值为9~10、投加量为30 mg/L时,污泥的脱水效果最佳,此时,FCMC和SRF降至79.28%和 $1.96 \times 10^{13} \text{ m/kg}$ 。实验对比和经济分析发现,CMCTS-g-CPAM的污泥脱水性能和经济费用均明显优于市售CPAM。

参考文献:

- [1] 黄翔峰,穆天帅,申昌明,等. 表面活性剂在剩余污泥处理中的作用机制研究进展[J]. 环境工程学报,2016,10(12): 6819-6826.
- [2] 崔玉波,郭智倩,刘颖慧,等. 剩余污泥生态稳定化研究[J]. 土木建筑与环境工程,2011(4): 151-156.
- [3] WANG L P, LI A M, CHANG Y Z. Relationship between enhanced dewaterability and structural properties of hydrothermal sludge after hydrothermal treatment of excess sludge [J]. Water Research, 2017, 112: 72-82.
- [4] XUE T, HUANG X. Releasing characteristics of phosphorus and other substances during thermal treatment of excess sludge [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(10): 1153-1158.
- [5] NITTAMI T, UEMATSU K, NABATAME R, et al. Effect of compressibility of synthetic fibers as conditioning materials on dewatering of activated sludge [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 268: 86-91.
- [6] 陈悦佳,赵庆良,柳成才,等. 冷冻温度对冻融污泥有机物变化的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报,2015,47(4):

- 1-8.
CHEN Y J, ZHAO Q L, LIU C C, et al. Effect of freezing temperature on freeze/thaw sludge organic matter transformation [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2015, 47(4): 1-8. (in Chinese)
- [7] RUENZ M, BAKURADZE T, EISENBRAND G, et al. Monitoring urinary mercapturic acids as biomarkers of human dietary exposure to acrylamide in combination with acrylamide uptake assessment based on duplicate diets [J]. Archives of Toxicology, 2016, 90(4): 873-881.
- [8] ZEMMOURI H, MAMERI N, LOUNICI H. Chitosan use in chemical conditioning for dewatering municipal-activated sludge [J]. Water Science and Technology, 2015, 71(6): 810-816.
- [9] YETILMEZSOY K, DEMIREL S, VANDERBEI R J. Response surface modeling of Pb (II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box-Behnken experimental design [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1/2/3): 551-562.
- [10] LIAO C C, CHUNG T W. Optimization of process conditions using response surface methodology for the microwave-assisted transesterification of Jatropha oil with KOH impregnated CaO as catalyst [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2013, 91(12): 2457-2464.
- [11] NI B J, ZENG R J, FANG F, et al. Fractionating soluble microbial products in the activated sludge process [J]. Water Research, 2010, 44(7): 2292-2302.
- [12] LIU B Z, ZHENG H L, DENG X R, et al. Formation of cationic hydrophobic micro-blocks in P(AM-DMC) by template assembly: characterization and application in sludge dewatering [J]. RSC Advances, 2017, 7(10): 6114-6122.
- [13] LIAO Y, ZHENG X Y, ZHANG Z Q, et al. Ultrasound-assisted polymerization of P(AM-DMDAAC): Synthesis, characterization and sludge dewatering performance [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(6): 5439-5447.
- [14] LU X, XU Y H, SUN W Q, et al. UV-initiated synthesis of a novel chitosan-based flocculant with high flocculation efficiency for algal removal [J]. Science of the Total Environment, 2017, 609: 410-418.
- [15] XUE J Q, WANG Y J, DU Y W, et al. Synthesis and characterization of modified chitosan by graft polymerization [J]. Advanced Materials Research, 2011, 239/240/241/242: 2843-2846.
- [16] 张正安, 郑怀礼, 黄飞, 等. 紫外光引发模板聚合阳离子聚丙烯酰胺及其污泥脱水应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(8): 2480-2485.
ZHANG Z A, ZHENG H L, HUANG F, et al. Ultraviolet-initiated template polymerization of cationic polyacrylamide and its sludge dewatering performance [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(8): 2480-2485. (in Chinese)
- [17] LI X, ZHENG H L, WANG Y L, et al. Fabricating an enhanced sterilization chitosan-based flocculants: Synthesis, characterization, evaluation of sterilization and flocculation [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 319: 119-130.
- [18] WANG J P, CHEN Y Z, YUAN S J, et al. Synthesis and characterization of a novel cationic chitosan-based flocculant with a high water-solubility for pulp mill wastewater treatment [J]. Water Research, 2009, 43(20): 5267-5275.
- [19] LU Y B, SHANG Y B, HUANG X, et al. Preparation of strong cationic chitosan-graft-polyacrylamide flocculants and their flocculating properties [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(12): 7141-7149.
- [20] YOU L J, LU F F, LI D, et al. Preparation and flocculation properties of cationic starch/chitosan crosslinking-copolymer [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(1): 38-45.
- [21] 郑蕾, 田禹, 孙德智, 等. pH 值对活性污泥胞外聚合物分子结构和表面特征影响研究[J]. 环境科学, 2007, 28(7): 1507-1511.
ZHENG L, TIAN Y, SUN D Z, et al. Effects of pH on the surface characteristics and molecular structure of extracellular polymeric substances from activated sludge [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2007, 28(7): 1507-1511. (in Chinese)
- [22] 朱哲, 李涛, 王东升, 等. pH 对活性污泥表面特性和形态结构的影响 [J]. 环境工程学报, 2008, 2(12): 1599-1604.
ZHU Z, LI T, WANG D S, et al. Effect of pH on surface properties and physical structure of activated sludge flocs [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(12): 1599-1604. (in Chinese)
- [23] 苑宏英, 王亭, 祁丽, 等. 不同预处理方法对污泥脱水性能

- 能的影响[J]. 环境工程学报, 2015, 9(8): 4015-4020.
- YUAN H Y, WANG T, QI L, et al. Effects of different pretreatment methods on sludge dewatering performance [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(8): 4015-4020. (in Chinese)
- [24] LIHMATAINEN H, SIRVIÖJ, SUNDMAN O, et al. Flocculation performance of a cationic biopolymer derived from a cellulosic source in mild aqueous solution [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(20): 9626-9632.
- [25] LAURENTIN A, EDWARDS C A. A microtiter modification of the anthrone-sulfuric acid colorimetric assay for glucose-based carbohydrates [J]. Analytical Biochemistry, 2003, 315(1): 143-145.
- [26] 赵璐, 何婷, 丁文欢, 等. 考马斯亮兰法(Bradford法)测定驼乳中蛋白质的含量[J]. 应用化工, 2016, 45(12): 2366-2368, 2372.
- ZHAO L, HE T, DING W H, et al. Determination of protein from camel milk by Bradford [J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(12): 2366-2368, 2372. (in Chinese)
- [27] LIU Y L, LI X, KANG X R, et al. Effect of extracellular polymeric substances disintegration by ultrasonic pretreatment on waste activated sludge acidification [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2015, 102: 131-136.

(编辑 胡玥)