

文章编号: 1005—8893 (2003) 04—0025—03

改性淀粉絮凝剂的研制及在含油废水中的应用

范洪波

(江苏工业学院 环境与安全工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 以玉米淀粉为原料, 通过共聚反应合成了玉米淀粉改性絮凝剂 CSF, 并利用正交试验确定了最佳反应配料及反应条件; 将合成的絮凝剂 CSF 与无机絮凝剂聚合铁 PFS 复配使用处理含油废水, 并用聚丙烯酰胺 PAM 作对照试验, 确定了最佳工艺条件。结果表明: 在 pH 值为 4, CSF 投量为 10 mg/L 及反应时间为 30 min 时, 处理后废水的透光率和 COD 去除率分别为 91.9% 和 61.4%, 表明絮凝剂 CSF 处理含油废水效率高, 具有良好的絮凝除油性能。

关键词: 改性淀粉絮凝剂; 絮凝; 含油废水

中图分类号: TQ 314.253

文献标识码: A

有机高分子絮凝剂与无机絮凝剂相比, 具有用量少、pH 适用范围广、受盐类及环境条件影响小、污泥量少、处理效果好等优点引起人们的关注^[1,2]。有机高分子絮凝剂分天然和合成两大类。合成有机高分子絮凝剂由于残留单体有毒性、大量使用时价格偏高、使用性能易受各种条件的影响^[3], 因而限制了它的发展。天然有机高分子絮凝剂尤其是淀粉改性絮凝剂由于具有无毒、原料来源广、价格低、易于生物降解、在自然界形成良性循环等优点得到广泛关注。我们通过共聚反应, 合成了玉米淀粉改性絮凝剂 CSF。考察了反应物用量和反应条件等因素对改性玉米淀粉絮凝剂性能的影响。并将其应用于含油废水的处理, 取得了较好的处理效果。

1 试 验

1.1 材 料

1.1.1 试验用试剂

玉米淀粉, 工业品; 试剂 1 (碱), 分析纯; 试剂 2 (铝盐), 分析纯; 试剂 3 (碳酸钠), 分析纯; 聚丙烯酰胺 PAM, 分子量为 700 万~800 万;

聚合铁 PFS, 工业纯; 次氯酸钠, 化学纯; 氢氧化钠, 分析纯; 亚硫酸钠, 分析纯; 盐酸, 分析纯; 乙醇, 分析纯。

1.1.2 试验用废水

试验中所用的含油废水由江苏油田提供, 其 COD 为 857.1 mg/L, pH 为 7.72。

1.2 试验方法

1.2.1 淀粉改性絮凝剂的合成反应

(1) 淀粉改性絮凝剂的合成步骤

称取一定量的玉米淀粉、试剂 1、试剂 2, 加入到盛有 267 g 自来水的烧杯中, 于恒温磁力搅拌器上以 100 r/min 进行搅拌, 待温度升至 70 ℃时加入适量的试剂 3, 以同样转速搅拌, 升温 85 ℃停止搅拌, 自然冷却至室温, 即可得到含淀粉为 4% 的改性玉米淀粉絮凝剂。

(2) 絮凝试验

絮凝试验在 SC956 型试验搅拌器进行, 在 6 个 500 mL 烧杯加入 300 mL 的含油废水, 再加入 10 mg/L 的聚合铁 PFS, 以 200 r/min 的速度快搅 1 min 后, 加入不同剂量的玉米淀粉合成絮凝剂 CSF, 再以 200 r/min 的速度快搅 30 s 充分分散药

* 收稿日期: 2003—05—06

基金项目: 江苏省环境厅科技基金资助 (2003032)

作者简介: 范洪波 (1964—), 男, 河南南阳人, 副教授, 博士, 主要从事环境工程的教学和科研工作。

剂,再以 100~120 r/min 中速搅拌 10 min,最后以 40~60 r/min 慢速搅拌 10 min,静置 30 min,取上清液,用 3 cm 的比色皿,以蒸馏水为参比,在波长 360 nm 处用 721 型分光光度计进行透光率的测定。

1.2.2 絮凝剂 CSF 处理含油废水的最佳工艺条件
同絮凝试验的步骤。将含油废水配制成 pH 值从 2~10 的含油废水后进行絮凝试验可确定最佳 pH 值;将絮凝剂 CSF 按不同的剂量投加可确定最佳絮凝剂投加量。

同时用聚丙烯酰胺 PAM (分子量为 700 万~800 万)做平行试验,结果与絮凝剂 CSF 做对比。

1.3 分析方法

用 721 型分光光度计在 360 nm 处测水样的悬浮固体浓度;水样的 COD (化学需氧量)用标准的重铬酸钾法测定。

2 结果与讨论

2.1 改性淀粉絮凝剂的最佳反应配比条件

正交试验的结果见表 1 和表 2。

表 1 第一批正交试验结果

试验编号	玉米淀粉/g	试剂 1/g	试剂 2/g	试剂 3/g	透光率, %
1	1	1	1	1	39.5
2	1	2	2	2	39.6
3	1	3	3	3	41.8
4	2	1	2	3	42.0
5	2	2	3	1	43.0
6	2	3	1	2	39.6
7	3	1	3	2	38.0
8	3	2	1	3	37.5
9	3	3	2	1	41.7
M_1	113.55	116.96	113.65	118.70	$T=\Sigma 362.7$
M_2	120.70	115.60	119.55	114.75	$Y=T/9=$
M_3	113.26	118.95	118.16	118.05	40.3
m_1	37.85	38.99	37.88	39.57	
m_2	40.23	38.53	39.85	38.25	
m_3	37.75	39.65	39.39	39.35	
R	2.48	1.12	1.97	1.32	

表 2 第二批正交试验结果

试验号	试剂 1/g	试剂 3/g	透光率, %
1	0.9	1.4	68.2
2	0.9	1.5	70.1
3	1.0	1.5	67.8
4	1.0	1.5	67.8
M_1	138.3	137.8	$T=\Sigma 275.7$
M_2	137.4	137.9	$Y=T/4=68.9$

表 1 中的 M 值是某一因素在相同水平下试验

结果的平均值, R 是极差用来判断各因素,对玉米淀粉改性絮凝剂性能影响大小。从正交表中可以看到影响该反映最主要的因素是玉米淀粉的用量,试剂 2 的用量次之,试剂 3 再次之,试剂 1 最小。

从表 2 可知,试剂 1 和试剂 3 最佳值没有得到,需做第二批正交试验,结果见表 2。

由以上结果可知:试剂 1 和试剂 3 的 M 出现峰值,试剂 1 的最佳用量为 0.9 g,试剂 3 的最佳用量为 1.5 g。

经正交试验得到改性淀粉絮凝剂 CSF 合成的最佳反应配料及反应条件见表 3。

表 3 絮凝剂 CSF 合成的最佳条件

因素	玉米淀粉 /g	试剂 1 /g	试剂 2 /g	试剂 3 /g	反应温度 /℃	搅拌速度 / (r/min)
最佳值	11	0.9	0.8	1.5	85	100

2.2 CSF 处理含油废水的最佳工艺条件

2.2.1 投加量对玉米淀粉 CSF 絮凝性能的影响

絮凝剂 CSF 和聚丙烯酰胺 PAM 的投加量对含油废水透光率和 COD 去除率的影响见图 1 和图 2。

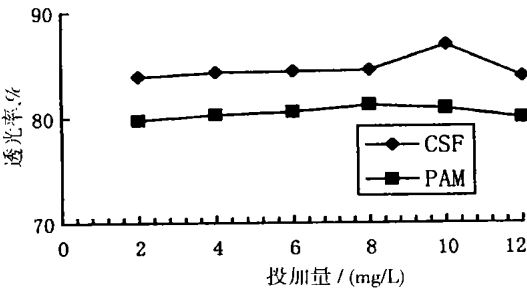


图 1 CSF 和 PAM 的投加量与含油废水的透光率关系

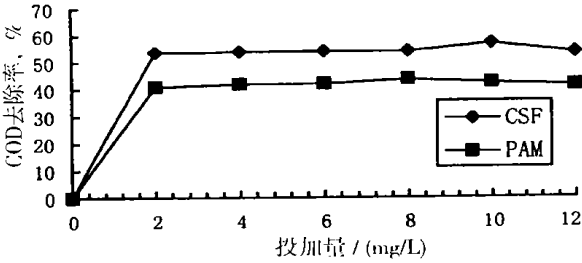


图 2 CSF 和 PAM 的投加量与含油废水 COD 去除率的关系

由图 1 和图 2 可知,用 CSF 絮凝剂处理后的含油废水的透光率和 COD 去除率,在投加量为 2~8 mg/L 时变化不大,当投加量增加到 10 mg/L 时,透光率和 COD 去除率最高分别为 91.9% 和 61.4%。当投加量大于 10 mg/L 时,透光率和 COD 去除率开始下降。据文献 [4],CSF 的絮凝机理属于吸附架桥机理,当高分子絮凝剂投加量适

当的时候, 含油废水中悬浮的胶体之间就会产生有效的吸附架桥作用, 并形成絮体; 但倘若体系中的高分子絮凝剂 CSF 过量, 絮凝剂的长链将胶体颗粒包裹, 使得胶粒表面吸附活性点少了, 架桥因而变得困难, 同时, 胶粒之间相互排斥作用出现再稳定现象, 所以透光率和 COD 去除率就会降低。由图 1 和图 2 可知, 对于含油废水来说, CSF 和 PAM 在投药量相同的条件下, CSF 对含油废水的透光率和 COD 去除率性能明显的优于 PAM, 据估算玉米淀粉改性絮凝剂 CSF 的合成费用为 4 000 多元/吨, 而分子量为 700 万~800 万的聚丙烯酰胺 PAM 的市场价格 6 000 元/吨, 表明絮凝剂 CSF 有很好的应用前景。

2.2.2 pH 值对絮凝剂 CSF 絮凝性能的影响

结果见图 3。

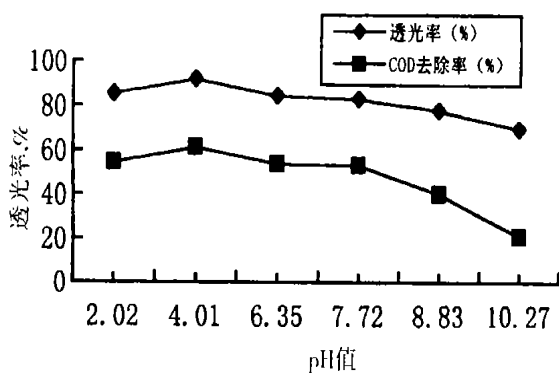


图 3 pH 对絮凝剂 CSF 的絮凝效果影响

图 3 为不同 pH 条件下, 含油废水的透光率和 COD 去除率的关系曲线。结果表明当 pH 值为 3 时, 透光率和 COD 去除率最高。由于 pH 值对胶

体颗粒表面电荷的 ξ 电位有很大的影响, 继而影响絮凝剂的性质和作用。在最佳 pH 值时, 含油废水中的胶粒表面 ξ 电位下降, 扩散层变薄, 胶粒之间容易接近而脱稳, 因此胶粒下沉快去除效果好, 含油废水的透光率和 COD 去除率明显提高。但随着 pH 值升高, 使胶粒被过多的相反电荷包裹, 胶粒表面电荷变号而重新稳定。絮凝剂 CSF 会生成带负电荷的络合离子, 不能很好的发挥絮凝剂 CSF 的絮凝作用。因此对于废水来说, 只有在最佳的 pH 值下去除效果才会好。

3 结 论

①通过正交试验确定了 CSF 的最佳合成条件: 玉米淀粉为 11 g、试剂 1 为 0.9 g、试剂 2 为 0.8 g、试剂 3 为 1.5 g、自来水为 267 g, 温度 85 °C。②絮凝剂 CSF 处理含油废水, 在 pH 值为 4 左右, 投药量为 10 mg/L 及反应时间为 30 min 时, 处理后废水的透光率和 COD 去除率分别为 91.9% 和 61.4%, 表明絮凝剂 CSF 处理含油废水效率高, 有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 甘光奉, 甘莉. 高分子絮凝剂研究进展 [J]. 工业水处理, 1999, 19 (2): 6—7.
- [2] 严文瑶, 钱岑. 阳离子型改性絮凝剂的制备及在废水处理中的应用 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2001, 13 (4): 7—10.
- [3] 潘松汉, 黎国康. 接枝型聚丙烯酰胺高分子絮凝剂结构和性能的研究 [J]. 精细化工, 1991, 8 (3): 12—15.
- [4] 永泽满 (日). 高分子水处理剂. 第一版. [M]. 陈振兴, 译. 北京: 化学工业出版社, 1985. 65—76.

Synthesis of a Corn Starch Modified Flocculants and its Application in Treatment of Oil Wastewater

FAN Hong—bo

(Department of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: Using the corn starch and initiators to synthesize corn starch modified flocculants (CSF), the optimum blend proportions of reactants and reaction conditions were obtained by orthogonal test. The disposal effects on the oil wastewater by CSF with inorganic flocculants PFS were investigated by comparing with that of PAM. The results showed that translucent rate and COD removal rate of the effluents were 91.9% and 61.4% respectively under the condition of pH 4, CSF 10 mg/L and 10 min of reactor time, which indicated that CSF had high efficiency in treating the oil wastewater, and the flocculent character of CSF on the oil wastewater was obvious.

Key words: starch modified flocculants; flocculation; oil wastewater