

壳聚糖及其衍生物在废水处理中的研究进展

Study Development on Chitosan and its Ramifications in Wastewater Treatment

林静雯¹ 高丹¹ 王小军²

(1. 沈阳大学生物与环境工程学院 沈阳 110044);

(2. 沈阳经济技术开发区环境监测站 沈阳 110141)

摘要 天然高分子絮凝剂壳聚糖具有原料丰富、无毒、易于生物降解、价廉等优点,受到了国内外众多研究者的重视和开发应用。本文扼要介绍了国内近年来天然高分子絮凝剂壳聚糖及其改性产品在废水处理中的研究和应用情况。

关键词 壳聚糖 衍生物 研究进展 絮凝 废水

Abstract Natural polymer flocculants - chitosan has advantages of material - abundant, nonpoisonous, biodegradable, low - priced, many scholars have paid attention to it. Research and application of natural polymer flocculant - chitosan and its ramifications on wastewater treatment are reviewed in recent years.

Key words Chitosan Ramification Study Development Flocculation Wastewater

1 前言

伴随经济发展和人们对良好环境质量的渴求,开发高效、低毒、价廉的多功能絮凝剂已成为絮凝剂发展的方向。天然高分子絮凝剂由于价廉、易得、无毒、对某些废水有独到的处理效果,已被环境界所重视。壳聚糖及其衍生物作为天然高分子絮凝剂的一种,由于它独特的一些性能,已成为絮凝剂开发的热点。本文就国内壳聚糖及其改性产品用于废水处理研究方面作一综述。

2 壳聚糖与水处理有关的一些性质

甲壳质是一种天然有机高分子多糖,在自然界的储量与纤维素相当,壳聚糖是甲壳质脱去N-乙酰基的衍生物,甲壳质(壳聚糖)具有可降解性和生物学可溶性,且无毒。因此作为水处理制剂是非常理想的。

甲壳质(壳聚糖)分子中含有羟基、氨基基团,这些基团可以有效地捕集或吸附溶液中的重金属离子,也可以凝聚溶液中带负电荷的悬浊液、有机

物等,因此它们有良好的阳离子絮凝剂,羧基及氨基基团是亲水基团,具有较强的吸湿性,因此还可以用做污泥脱水剂。

为了进一步改善甲壳质(壳聚糖)的水溶性或增强其功能性,扩大应用领域,国内外对甲壳质(壳聚糖)分子的化学修饰进行了广泛探讨,出现了羧甲基化,酰基化,烷基化、硫酸酯化、磷酸酯化,接枝,交联等等衍生物,通过引入各种功能基团,从而改善、提高其物化性质,扩大其应用范围。

3 壳聚糖在废水处理中的研究与应用

3.1 在印染废水处理中的研究与应用

对印染废水的处理采取以絮凝方法为主的水处理技术中,壳聚糖高分子絮凝剂由于投加量少、污泥脱水容易等优点而倍受人们青睐。袁毅骅^[1]等利用壳聚糖对印染废水进行絮凝脱色实验表明,在pH值6.0,壳聚糖浓度为0.1%的条件下,印染废水的脱色率可达90%,特别是与无机高分子聚合物复合时,其效果更显著。汪玉庭^[2]等用壳聚糖絮凝处理活性染料、直接染料和印染厂废水,其脱

收稿日期:2004-02-08

作者简介:林静雯(1965-),女,辽宁省大连市人,副教授。

色率达 93.7% 以上, COD 去除率为 43% ~ 74%。

近几年来对壳聚糖分子进行化学修饰, 引进多功能基团等一些化学改性产品在印染废水处理中的应用研究也取得了一些成效。黄惠莉^[3]等采用羧甲基壳聚糖对两种染料溶液和印染废水进行处理, 结果表明, 羧甲基壳聚糖对水溶性染料及印染废水具有良好的脱色效果。在 pH = 6 ~ 7 的范围内, 添加量为 0.6g/L、温度为 35℃ 时, 脱色效果最好, 处理 24h 后, 脱色率可达 90%。程刚^[4]等制备了一种水溶性羧甲基壳聚糖, 对印染废水的处理其色度去除率在 95% 以上, COD 去除率高于 70%, 实验表明经改性后的壳聚糖衍生物——羧甲基壳聚糖, 其对印染废水的絮凝效果远好于壳聚糖及无机碱式氯化铝。王伟祖^[5]等用壳聚糖溶液经戊二醛交联后, 分子稳定性和抗降解性有较大提高。用交联壳聚糖 (CCS) 与聚合氯化铝 (PAC) 的复合试剂对水中染料进行脱色与除化学耗氧量 (COD) 试验, 结果表明: CCS - PAC 复合试剂是一种用量少、脱色效率高、沉降速度快和稳定性好的复合高分子絮凝剂, 有较好的开发和应用前景。

3.2 在食品工业废水处理中的研究与应用

壳聚糖对无机化合物、极性有机化合物、蛋白质、固体悬浮物有很好的凝聚作用, 由于无毒, 对含淀粉、蛋白质的食品污水作絮凝处理后, 絮凝回收的富含蛋白质等固体物可做饲料或食品添加剂。用其作为絮凝剂产生的污泥可作肥料, 在环境保护方面具有广阔的应用前景。梁平^[6]等用壳聚糖絮凝剂处理榨季粗糖浆。试验结果表明, 壳聚糖具有良好的清净效果。壳聚糖由于其天然、无毒性, 作为食品添加剂有其独特的优点, 可望在制糖行业中得到广泛应用。黄慧^[7]等研究了壳聚糖为絮凝剂絮凝沉降粉丝浓浆废水的条件及效果。结果表明, 絮凝沉降速度快, COD 除去率为 86%, 蛋白回收率为 81%, 为有效地进行废水的综合治理奠定了基础。

冯玉杰等^[8]对壳聚糖进行了季铵化改性制得了壳聚糖季铵盐, 和壳聚糖对玉米酒精发酵清糟液分别进行絮凝处理, 结果表明, 其絮凝效果明显优于壳聚糖。以黑龙江肇东华润金玉酒精厂清糟液作为研究对象, 当 GICC 投加量为 3mg/L (用量仅为壳聚糖的二十分之一左右) 时, COD_{Cr} 的去除率可达 25%, 浊度去除率达 78%。

3.3 在电镀废水处理中的研究与应用

甲壳素 (壳聚糖) 及其衍生物对许多金属离子具有螯合作用, 所以能有效地吸附或捕集溶液中的重金属离子。周以力^[9]等研究用自制的壳聚糖作为吸附剂吸附铅离子的吸附效果, 结果表明, 在壳聚糖的脱乙酰度为 55% 的条件下, 壳聚糖对铅的吸附率可达 99%, 壳聚糖可用于含铅等重金属废水的处理。杨明平^[10]等研究了壳聚糖对 Cr() 吸附的最佳工艺条件及壳聚糖的再生方法。结果表明壳聚糖对 Cr() 具有较好的吸附性能, 利用壳聚糖处理电镀厂含 Cr⁺⁶ () 废水, Cr() 离子吸附率达 98% 以上, 且不影响水的本底浓度。邵颖^[11]等研究了聚合铝与壳聚糖复合后对重金属废水处理, 结果表明, 聚合铝与壳聚糖复合后对能相互促进其絮凝效果, 对重金属的去除率达 97%。张延安^[12]等用脱乙酰基壳聚糖为絮凝剂, 在电解质 Na₂SO₄ 的作用下絮凝除镉的去除率达到 99.95% 以上。在同样的条件下处理冶炼厂的含镉废水, 除镉率达到 99.7% 以上, 其他金属离子铜、锌和铅的残余质量浓度分别低于国家排放标准。将壳聚糖絮凝剂用于电镀废水的处理, 结果对 Cr²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 的去除率均大于 99%, 且可回收重金属离子。王振东^[13]等研究了脱乙酰度为 70% 的壳聚糖对 Hg²⁺、Bi³⁺ 的吸附特性, 研究结果表明, 壳聚糖对 Bi³⁺ 离子的吸附效果好, 其吸附率最高可达 82.9%; 对 Hg²⁺ 的吸附效果稍差, 最高只能达到 41.4%。

3.4 在造纸废水处理中的研究与应用

孙加龙^[14]等应用保留蛋白质的壳聚糖絮凝处理制浆造纸的 4 种废液, 考察了处理废液的最优条件, 实验表明, 壳聚糖对废液的絮凝效果非常明显, 壳聚糖对中性亚钠法苇浆废液有最佳的絮凝效果。

为了能够有效地对造纸废水处理, 人们对壳聚糖进行了改性研究。张亚静^[15]等用壳聚糖的改性产品氯化三甲基壳聚糖季铵盐作絮凝剂处理造纸废水 pH 值 8 ~ 13 时, COD 去除率可达 75% 以上。较高浓度时的絮凝效果优于低浓度时, 适当延长缓慢搅拌时间, 能提高絮凝效果助凝剂的加入, 可加速絮凝及提高絮凝效果。

3.5 在城市污水处理中的研究和应用

曾德芳^[16]研究了壳聚糖复合絮凝剂在不同来源城市生活污水处理中的应用, 确定了最佳投加量, 它与传统的絮凝剂 PAC 相比, COD 去除率提高 7% ~ 13%, SS 去除率提高 3% ~ 10%, Al³⁺ 下降

61%~85%,药剂加量减少6%~82%。

3.6 在用于污泥脱水中的研究和应用

张印堂^[17]等研究了自制壳聚糖在活性污泥调理中的应用,结果表明,其效果与聚丙烯酰胺接近,远远好于PAC。使污泥利用有了可能。张延安^[18]用壳聚糖絮凝剂分离赤泥,比较研究了合成絮凝剂与壳聚糖絮凝剂的絮凝能力。实验结果表明:壳聚糖对烧结法赤泥有一定的絮凝能力。

4 结语与建议

(1)综上所述,近年来我国在天然高分子絮凝剂壳聚糖及改性方面的研究和开发工作已取得了很大的进展,但大部分处于实验室开发阶段,但产业化方面应用还有待于进一步的研究和发展。

(2)在天然高分子物质壳聚糖化学改性为絮凝剂的同时,应更加系统地、全面地开展机理研究,使其具有多功能絮凝性能,以满足复杂多变的水质情况的需要。

(3)我国的环保工作者应加倍的努力,逐步缩小同国外先进技术水平差距,从我国的国情出发,充分利用我国丰富的天然资源,开发更多壳聚糖专用品种。把我国的絮凝剂工业引领到国际先进水平。

参 考 文 献

- 袁毅骅等.壳聚糖对印染废水的絮凝作用和脱色效果.应用化学[J].2000,17(2):217~218.
- 汪玉庭等.甲壳素,壳聚糖及其衍生物在水处理中的应用.污染防治技术[J].2000,13(1):51~53.
- 黄惠莉等.羧甲基壳聚糖用于印染废水的处理.华侨大学学报(自然科学版)[J].2002,23(2):177~179.
- 程刚等.水溶性壳聚糖的制备及其在水处理中应用.陕西化工[J].2000,29(2):29~32.
- 王伟祖等.交联壳聚糖与聚合铝复合试剂对水中染料的脱色作用研究.浙江工程学院学报[J].2001,18(3):133~136.
- 染平等.壳聚糖絮凝剂处理榨季粗糖浆的试验研究.广西蔗糖[J].2003,33(4):26~27.
- 黄慧等.壳聚糖絮凝剂对粉丝废水的絮凝效果研究.广西轻工业[J].2003,(3):13~15.
- 冯玉杰等.壳聚糖季铵盐处理玉米酒精清糟液的研究.环境与防治[J].2002,24(3):129~131.
- 周以力等.壳聚糖对铅离子吸附的研究.嘉兴学院学报[J].2003,15(6):20~25.
- 杨明平等.壳聚糖吸附处理废水中微量铬() .材料保护[J].2003,36(12):37~38.
- 邵颖等.聚合铝-壳聚糖复合絮凝剂的絮凝性能及其在重金属废水中的应用.宁波大学学报(理工版)[J].2002,15(1):83~85.
- 张延安等.用壳聚糖絮凝剂处理含铬()废水.东北大学学报(自然科学版)[J].2001,22(5):547~549.
- 王振东等.壳聚糖对含 Hg^{2+} , Bi^{3+} 废水的吸附研究.武汉科技学院学报[J].2001,14(2):6~11.
- 孙加龙等.用壳聚糖絮凝技术处理废水[J].纸和造纸.2001,(6)29~32.
- 张亚静等.聚糖季铵盐对造纸废水絮凝效果研究.宁波高等专科学校学报[J].2001,21(5):42~45.
- 曾德芳等.壳聚糖复合絮凝剂在城市生活污水处理中的应用.环境化学[J].2002,13(2):505~508.
- 张印堂等.壳聚糖絮凝剂在活性污泥调理中的应用.上海环境科学[J].2002,21(1):49~52.
- 张延安等.用壳聚糖絮凝剂分离赤泥的比较研究.材料与冶金学报[J].2003,2(1)29~32.
- 林正欢等.天然高分子絮凝剂的研究和应用进展.水处理技术[J].2003,29(6)315~317.
- 改性天然高分子絮凝剂的研究与应用现状展望[J].四川环境,2003,22(1):18~22.

(上接第8页)

2.3 净化器设计

其结构以 $2000m^3/h$ 的处理风量作为基本单元。每单元处理烟气体量(根据HJ/T 62-2001的要求)设定为 $2000m^3/h$ 可以扩展为 $4000m^3/h$ 、 $8000m^3/h$ 、 $12000m^3/h$ 净化效率选为95%(HJ/62-2001标准要求85%)。

根据测定的统计资料,气体流速为 $2m/s$ 时驱进速度有最大值。电场风速选为 $1.5m/s$;烟气流通断面积为 $0.6 \times 0.6 = 0.36m^2$;吸集极间通道宽度

为 $0.05m$,共12个通道;电场数为3~5个;电场长度 $L_1 = L_2 = L_3 = L_4 = 0.16m$ 。

2.4 电源设计

电源的设计,采用正极接地,负极放电作为电晕极的方式,这样可使电晕电压的工作范围增大,根据工作中的净化效率的要求进行调试。具体技术指标如下:

电场电压 DC=9000~13000V(可调);电场电流 1~2mA(每个电场);电源功率30W $\times 4$ 。