

宽絮凝窗口壳聚糖改性物脱除 石油污水乳化油的研究

廖彬伶¹, 许军^{1,2}, 任满年³, 曹发海^{1,2*}

(1. 华东理工大学化工学院, 上海 200237;

2. 华东理工大学大型工业反应器工程教育部工程研究中心, 上海 200237;

3. 中石化洛阳分公司, 河南 洛阳 471003)

摘要:以壳聚糖(CS)、丙烯酰胺(AM)和甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵(MAPTAC)为原料,通过低压紫外引发接枝共聚合成壳聚糖基阳离子絮凝剂CS-g-P(AM-MAPTAC),并用于石油污水乳化油的脱除。利用FT-IR、HNMR、SEM等对CS和CS-g-P(AM-MAPTAC)进行表征。结果表明,CS-g-P(AM-MAPTAC)的接枝率可控,其最佳制备条件为:光引发剂质量分数为0.3%、总单体质量分数为7.5%、单体质量比为25%、总单体与壳聚糖质量比为4、光照时间为120 min。同时,考察了絮凝剂用量、pH、初始油质量浓度和接枝率对CS-g-P(AM-MAPTAC)絮凝性能的影响。结果表明,与CS和市售阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)相比,CS-g-P(AM-MAPTAC)具有更优异的絮凝性能,在初始油质量浓度为550~2 200 mg/L和pH为6~10时,除油率达到95%,表现出更宽絮凝窗口。

关键词:壳聚糖;废水;接枝聚合;乳化油;絮凝

中图分类号:TE991.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)02-0203-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.02.039

Modified chitosan with wide flocculation window for removing emulsified oil in petroleum wastewater

LIAO Bin-ling¹, XU Jun^{1,2}, REN Man-nian³, CAO Fa-hai^{1,2*}

(1. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Large Industrial Reactor Engineering Research Center of the Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 3. Sinopec Luoyang Company, Luoyang 471003, China)

Abstract: CS-g-P(AM-MAPTAC), a chitosan-based cationic flocculant, is synthesized through low-pressure UV-initiated grafting polymerization with chitosan, acrylamide (AM) and methacrylamido propyl trimethyl ammonium chloride (MAPTAC) as raw materials, and used to remove emulsified oil in petroleum wastewater. FT-IR, ¹HNMR and SEM are employed to characterize the structures of chitosan and CS-g-P(AM-MAPTAC). Results show that the grafting ratio of CS-g-P(AM-MAPTAC) is controllable. The optimal synthesis conditions are as follows: the mass fraction of photo-initiator is 0.3%, total monomer mass fraction is 7.5%, the mass ratio between two monomers is 25%, the mass ratio of total monomer to chitosan is 4, and illumination spends for 120 min. Effects of flocculant dosage, pH value, initial oil mass concentration and grafting ratio on the flocculation performance of CS-g-P(AM-MAPTAC) are studied. The results show that compared with chitosan and commercially available cationic polyacrylamide (CPAM), CS-g-P(AM-MAPTAC) exhibits better flocculation performance. The removal ratio of oil over CS-g-P(AM-MAPTAC) reaches 95% when initial oil mass concentration is 550~2 200 mg·L⁻¹ and pH is in the range of 6~10, showing a wide flocculation window.

Key words: chitosan; waste water; grafting polymerization; emulsified oil; flocculation

石油工业和油田采出排放的含油废水成分、性质复杂,难以去除,其中相当一部分以乳化形式存在,难以通过离心、气浮等方式实现油水分离。若不妥善处理则会严重危害环境及人体健康。

近年来,絮凝法因工艺简单、高效价廉等优点而被广泛应用^[1-3]。表面带负电荷的乳化油多采用阳离子絮凝剂进行处理^[4-5],其中壳聚糖类絮凝剂的优点更为突出^[6-7]。在乳化油污水处理中,壳聚糖

(CS)在一定条件下比聚合氯化铝(PAC)与阳离子型聚丙烯酰胺(CPAM)絮凝效果更好,但絮凝窗口较狭窄,油滴会在CS过量后重新分散,且CS对表面电荷密度较低的乳化油处理效果不佳。为了克服上述缺陷,将CS与丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵(DBC)接枝共聚,制备了絮凝剂CS-g-PDBC^[8]。结果表明,该絮凝剂对乳化油的絮凝窗口较CS显著拓宽,且絮凝效果优于CS、PAC与CPAM。但

收稿日期:2020-04-01;修回日期:2020-12-06

作者简介:廖彬伶(1995-),女,硕士研究生,研究方向为石油加工,liabingling@163.com;曹发海(1965-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为化学工艺,通讯联系人,fhcao@ecust.edu.cn。

DBC 分子中酰氧基的存在使其易水解,且受高 pH 的限制^[9-10]。为克服该缺陷,采用甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵 (MAPTAC) 作为单体之一,其上的酰氨基可解决在高 pH 条件下的水解和失活问题^[10-11],从而扩大絮凝窗口。

壳聚糖接枝共聚物可通过热引发、超声引发、紫外引发等方式合成^[12-14]。其中,紫外引发具有反应温度低、高效简便、对环境友好等优势,低压紫外优势更为明显^[12]。

因此,笔者采用低压紫外引发 CS 与 AM、MAPTAC 接枝共聚制备阳离子絮凝剂 CS-g-P (AM-MAPTAC),并利用红外光谱 (FT-IR)、核磁共振氢谱 (¹HNMR) 和扫描电镜 (SEM) 对其进行表征。以自制乳化柴油污水为模拟水样,考察了 CS-g-P (AM-MAPTAC) 的絮凝效果,并与 CS 和市售 CPAM 进行性能对比。

1 实验部分

1.1 材料

壳聚糖 (CS, 脱乙酰度 ≥ 95%)、2-羟基-4'-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮 (IR2), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产; 乙酸, 上海泰坦科技股份有限公司生产; 丙烯酰胺 (AM), 上海迈瑞尔化学技术有限公司生产; 甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵 (MAPTAC, 50% 水溶液), 上海旭硕生物科技有限公司生产; 市售阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM, 分子质量为 800 万), 巩义腾龙水处理材料有限公司生产; 所有试剂均为分析纯; 0# 柴油, 当地供应商处获得。实验用水为去离子水。

1.2 CS-g-P (AM-MAPTAC) 的制备

将所需量的 CS 溶于 15 mL 1% 乙酸溶液中, 加入一定量的 AM 和 MAPTAC 搅拌至完全溶解。通 N₂ 30 min, 加入预定量的光引发剂 IR2, 再次通 N₂。密封反应容器并在室温下置于低压紫外灯下照射一定时间引发聚合反应, 所得产物用乙醇、丙酮浸泡纯化 2~3 d, 真空下 50℃ 干燥至恒重, 得到产物 CS-g-P (AM-MAPTAC)。

1.3 CS-g-P (AM-MAPTAC) 絮凝剂的表征

根据中国国家标准 (GB/T 31246—2014), 通过接枝率和特性黏度对聚合产物 CS-g-P (AM-MAPTAC) 进行表征。特性黏度用毛细管黏度计进行测定。接枝率 (Grafting ratio, *G*) 是指单体 (AM+MAPTAC) 与所制备聚合物 [CS-g-P (AM-MAPTAC)] 的质量比, 反映聚合物被接枝到 CS 上

的量, 通过重量法测定^[15], 其计算式为:

$$G = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_1 为 CS 的质量, g; W_2 为接枝后产品质量, g。

利用美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 Nicolet 6700 FT-IR 仪对聚合产物进行 FT-IR 分析; 利用德国 Bruker 公司生产的 Ascend 600 NMR 仪 (溶剂为 D₂O) 进行 ¹HNMR 分析; 利用日本 Hitachi 公司生产的 S-3400N SEM 对聚合产物进行表面形态测定。

1.4 絮凝实验

在 800 mL 水中加入 0.75~1.5 g 柴油, 强超声处理乳化, 以此模拟石油污水并进行一系列絮凝试验。每个烧杯中均含 50 mL 含油废水, 加入絮凝剂磁力搅拌 15 min 后, 静置沉降 20 min。为了评估絮凝效果, 采取中部溶液并测量残余油质量浓度。根据标准 ASTM D3921—1996 (2011) “水中油脂和石油碳氢化合物的标准测试方法” 测量油的质量浓度, 并计算除油率:

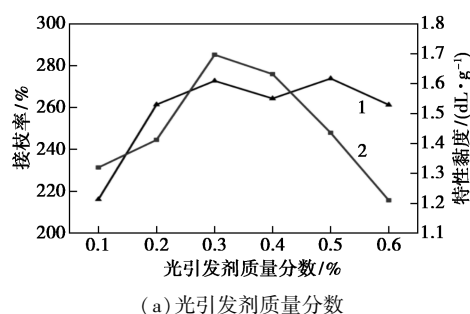
$$y = [(C_0 - C_i) / C_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中: y 为除油率, %; C_0 为初始油质量浓度, mg/L; C_i 为絮凝后油质量浓度, mg/L。

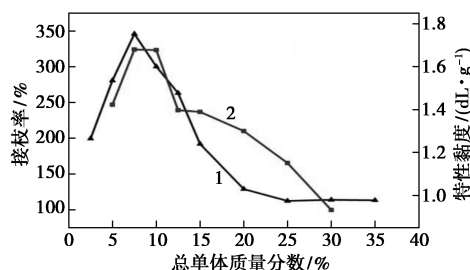
2 结果与讨论

2.1 絮凝剂的制备

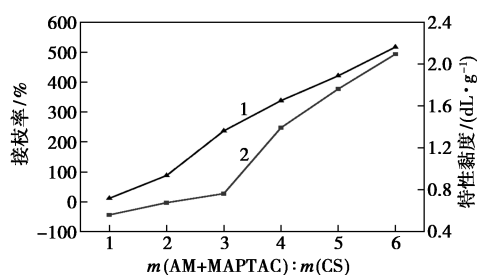
考察了光引发剂质量分数、光照时间、总单体质量分数、总单体与壳聚糖质量比、单体质量比对产物 CS-g-P (AM-MAPTAC) 接枝率和特性黏度的影响, 结果如图 1 所示。



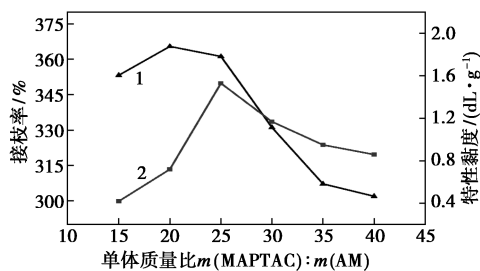
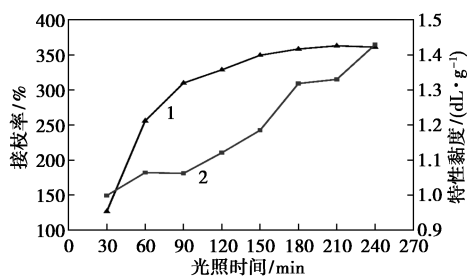
(a) 光引发剂质量分数



(b) 总单体质量分数



(c) 总单与壳聚糖质量比

(d) 单体质量比 $m(\text{MAPTAC}) : m(\text{AM})$ 

(e) 光照时间

1—接枝率;2—特性黏度

图1 反应条件对产物 CS-g-P(AM-MAPTAC) 接枝率和特性黏度的影响

由图1(a)中可以看出,随着光引发剂质量分数的增加,接枝率和特性黏度先增加后降低。在光引发剂质量分数为0.3%时,最大接枝率和特性黏度分别为272.8%和1.70 dL/g。当光引发剂质量分数较低时,CS上无足够活性位点与单体充分聚合。随着质量分数的增加,自由基增加;质量分数进一步增加时,大量自由基快速形成,活性位点数量远远大于单体数量,CS间发生自聚。另外,过量自由基可能引发单体自身或单体间发生共聚交联,自由基之间也可能发生偶联反应^[16],降低产物接枝率和特性黏度。

由图1(b)中可以看出,接枝率和特性黏度随着总单体质量分数的增加先增加后减小。在总单体质量分数为7.5%时,最大接枝率和特性黏度分别为345.9%和1.68 dL/g。当总单体质量分数较低时,单体与自由基之间的碰撞概率较低,由于笼形效应,链增长受到阻碍^[17]。随着总单体质量分数的增加,

CS和单体分子不断碰撞,但质量分数过高导致反应系统温度突升,致使链转移或链终止。同时,单体间的交联使得CS-g-(AM-MAPTAC)溶解度降低,体系变得黏稠,不利于反应进行。

由图1(c)中可以看出,在实验范围内,接枝率和特性黏度随着CS的增加而减小。CS增加,无效活性位点数量增加,且体系水溶性降低,阻碍了单体与活性位点的有效接触。考虑到产物溶解度会随着接枝率和特性黏度的增加而降低,因此选择总单与壳聚糖的质量比为4。

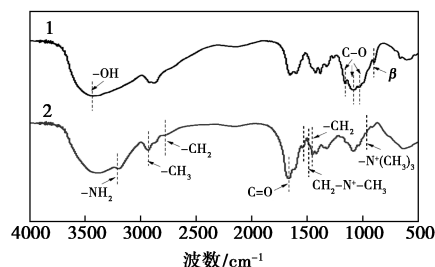
由图1(d)中可以看出,随着MAPTAC质量分数的增加,接枝率与特性黏度均先增加后减小。当单体质量比为25%时,接枝率和特性黏度分别为361.2%和1.08 dL/g。与MAPTAC相比,AM和CS的聚合活性更高,即AM在反应中起桥接作用^[13]。当MAPTAC质量分数过高,具有大空间位阻和强正电荷的季铵基团增多,不利于单体与CS接触,阻碍了反应进行^[17]。另外AM质量分数的减少也导致接枝效率降低。因此,单体质量分数宜选为25%。

由图1(e)中可以看出,接枝率与特性黏度随光照时间的延长呈增加趋势。初期,紫外线可完全穿透透明溶液系统,单体与CS间发生有效碰撞形成有效接枝。体系透明度在反应过程中无显著变化,但后期光引发剂剂量减少会导致接枝率缓慢增加。考虑到接枝率过高,溶解度会下降,因此选择光照时间为120 min。

2.2 絮凝剂的结构表征

2.2.1 FT-IR 光谱表征

CS和CS-g-P(AM-MAPTAC)的FT-IR谱图如图2所示。



1—CS;2—CS-g-P(AM-MAPTAC)

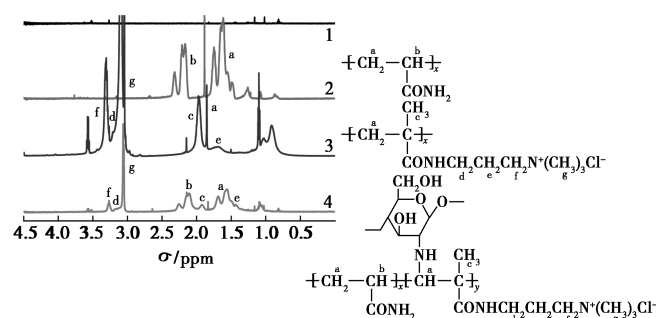
图2 CS及CS-g-P(AM-MAPTAC)的 FT-IR 谱图

由图2中谱线1可以看出,3423 cm^{-1} 处的强吸收峰是CS中—OH的伸缩振动峰^[18]。由图2谱线2中可以看出,3390、3199 cm^{-1} 的吸收峰为聚丙烯酰胺(PAM)中—NH₂的伸缩振动峰(双吸收峰)。2

931、1 666 cm^{-1} 处的峰为 $-\text{CH}_3$ 的不对称伸缩振动峰和 AM 中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰^[19-20]。此外, 1 544、1 477 cm^{-1} 和 1 453 cm^{-1} 处的吸收峰分别是单取代酰胺的 N—H 弯曲振动峰, 季铵甲基和 MAPTAC 中 $-\text{CH}_2$ 的变形振动峰^[10]。此外, 969 cm^{-1} 处的吸收峰为 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 的伸缩振动峰^[10]。由 FT-IR 表征结果可知, 单体 AM 和 MAPTAC 已与 CS 成功接枝共聚。

2.2.2 ^1H NMR 谱表征

反应原料及其产物 CS-g-P(AM-MAPTAC) 的 ^1H NMR 谱图如图 3 所示。



1—CS; 2—PAM; 3—聚 MAPTAC (PMAPTAC);
4—CS-g-P(AM-MAPTAC)

图 3 CS、PAM、聚 MAPTAC (PMAPTAC) 和 CS-g-P(AM-MAPTAC) 的 ^1H NMR 谱图

由图 3 中可以看出, 与 PAM 和 PMAPTAC 的光谱相比, 由于化学微环境的变化, CS-g-P(AM-MAPTAC) 的相应峰存在一定位移。1.6 ppm 和 2.1 ppm 处的位移归因于 AM 中亚甲基 ($-\text{CH}_2/[\text{a}]$) 和次甲基 ($-\text{CH}/[\text{b}]$) 的质子峰。1.9、1.4、3.3 ppm 和 3.1 ppm 处的位移分别是 MAPTAC 中 $-\text{C}-\text{CH}_3/[\text{c}]$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-/[\text{e}]$ 、 $-\text{CH}_2-\text{N}^+ -/[\text{f}]$ 和 $-\text{N}^+-\text{CH}_3/[\text{g}]$ 的质子峰^[11,19,21]。 ^1H NMR 结果表明产物被成功制备。

2.2.3 SEM 表征

对 CS 及产物 CS-g-P(AM-MAPTAC) 样品进行 SEM 分析, 结果如图 4 所示。

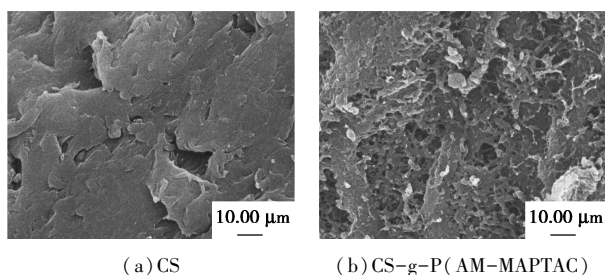


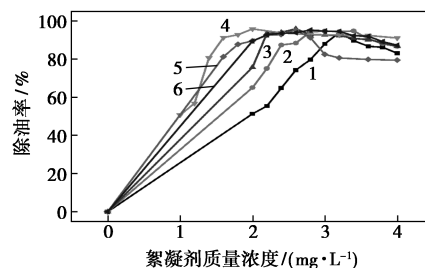
图 4 CS 及 CS-g-P(AM-MAPTAC) 的扫描电镜图

由图 4 可知, CS 表面相对光滑且具有较少的孔, 而产物整体呈膨松状, 具有层次不一的褶皱, 比表面积大大增加, 提高了吸附和絮凝的桥接能力, 因此接枝改性后的 CS 对乳化油的处理能力大大提高。

2.3 絮凝性能

2.3.1 接枝率对絮凝性能的影响

接枝率对 CS-g-P(AM-MAPTAC) 絮凝性能的影响如图 5 所示。所使用絮凝剂的性质如表 1 所示。



1—G=11.8%; 2—G=87.9%; 3—G=237.3%;
4—G=338.0%; 5—G=421.0%; 6—G=517.0%

图 5 接枝率对除油率的影响

表 1 不同产物的接枝率与特性黏度

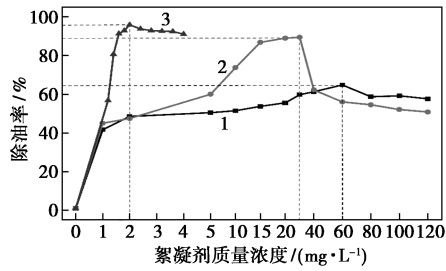
产物	接枝率/%	特性黏度/($\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$)
CS-g-P(AM-MAPTAC)1	11.8	0.56
CS-g-P(AM-MAPTAC)2	87.9	0.68
CS-g-P(AM-MAPTAC)3	237.3	0.76
CS-g-P(AM-MAPTAC)4	338.0	1.39
CS-g-P(AM-MAPTAC)5	421.0	1.76
CS-g-P(AM-MAPTAC)6	517.0	2.10

由图 5 可知, 随絮凝剂质量浓度的增加, 除油率均先增加后稍许减小。随着接枝率的增加, 絮凝剂最佳用量先减小后增加, 除油率则先增加后减小。当除油率最高(95.8%) 和絮凝剂最佳质量浓度最低(2 mg/L) 时, 其对应的接枝率为 338.0%。接枝率较低时, 电荷中和和桥接协同作用。由于高接枝条件下的空间和静电排斥, 阳离子电荷不能完全中和, 导致胶粒重新分布和絮凝不稳定, 降低絮凝效果^[7]。此外, 接枝率和特性黏度过高时, 絮凝剂溶解度降低, 有效絮凝部位减少, 絮凝效率降低。因此, 选用接枝率为 338.03% 的产物 CS-g-P(AM-MAPTAC)4 进行后续性能测试分析。

2.3.2 絮凝剂质量浓度对絮凝性能的影响

将 CS-g-P(AM-MAPTAC)4 与 CS、CPAM 的

除油效果进行对比,结果如图6所示。



1—CS;2—CPAM;3—CS-g-P(AM-MAPTAC)4

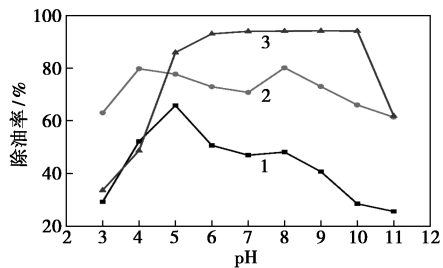
图6 絮凝剂质量浓度对除油率的影响

由图6可知,随这絮凝剂质量浓度的增加,除油率均呈先增加后减小的趋势。当CS-g-P(AM-MAPTAC)4、CPAM和CS的质量浓度分别为2、30 mg/L和60 mg/L时,除油率达到最大值,分别为95.8%、89.4%和64.8%。而2 mg/L CS-g-P(AM-MAPTAC)4的除油率远大于同等质量浓度下CPAM、CS的除油率,后者分别为47.5%和48.5%。继续增加CS-g-P(AM-MAPTAC)4质量浓度至4 mg/L,除油率均在90%以上。与Lü等^[8]制备的CS-g-PDBC相比,CS-g-P(AM-MAPTAC)4质量浓度远小于CS-g-PDBC的质量浓度50 mg/L。结果表明,与CS和CPAM相比,CS-g-P(AM-MAPTAC)4在低剂量下表现出更好的絮凝效果,絮凝性能更优异。

当絮凝剂质量浓度较低时,乳化油滴表面的负电荷无法被完全中和。由于CS-g-P(AM-MAPTAC)4表面存在大量正电基团,因此在低剂量下亦可发挥良好的中和作用。随着絮凝剂质量浓度的增加,中和和吸附桥联作用增强,除油率增加^[22]。絮凝剂过量时,过多的正电荷聚合物将导致颗粒再分散并稳定^[22]。同时,桥接作用由于空间位阻难以形成,絮凝效率降低。

2.3.3 水体pH对絮凝性能的影响

水体pH对除油率的影响如图7所示。



1—CS;2—CPAM;3—CS-g-P(AM-MAPTAC)4

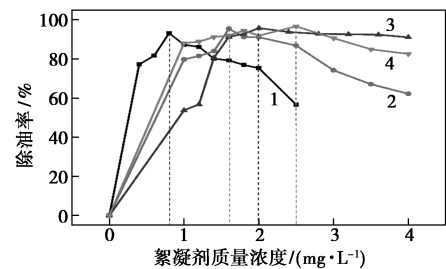
图7 水体pH对除油率的影响

由图7可以看出,随着pH的增加,CS和CPAM的除油率整体先增加后减小。当pH为5.0时,CS除油率达最大值65.8%;当pH为8.0时,CPAM除油率达最大值80.1%。CS-g-P(AM-MAPTAC)4的除油率随pH的增加呈“增加-趋于平缓-减小”的趋势,在pH 6~10范围内,CS-g-P(AM-MAPTAC)4除油率维持在较高水平(93%~95%)。与CS和CPAM相比,CS-g-P(AM-MAPTAC)4具有更宽的pH范围和更优的絮凝性能,扩大了絮凝窗口。

在低pH条件下,絮凝剂中的弱化学键可被水解^[14],同时,周围的乳化油滴表面带正电,CS-g-P(AM-MAPTAC)4的电荷中和能力受到限制^[7,23]。随着pH的增加,电荷中和能力增强,促进絮凝。在强碱性条件下,絮凝剂表面正电荷进一步减少,甚至呈负电性,无法通过电荷中和去除乳化油滴,除油率大大降低^[7]。由于阳离子季铵基团的作用,CS-g-P(AM-MAPTAC)4受pH影响较小;此外,CS长链线性结构和AM的高分子质量增强了吸附桥联能力,使其在碱性条件下也具备良好的絮凝性能。

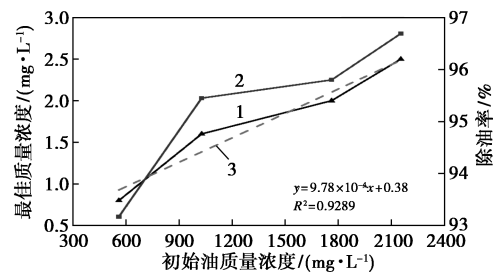
2.3.4 初始油质量浓度对絮凝性能的影响

初始油质量浓度对除油率的影响如图8所示。



1—560 mg/L;2—1027 mg/L;3—1762 mg/L;4—2152 mg/L

(a) CS-g-P(AM-MAPTAC)4用量在不同初始油质量浓度条件下对除油率影响



1—用量;2—除油率;3—线性拟合

(b) 最佳质量浓度及相应除油率与初始油质量浓度的关系

图8 初始油质量浓度对除油率的影响

从图8(a)中可以看出,在不同初始油质量浓度条件下,除油率均随絮凝剂质量浓度的增加先增加

后减小。从图 8(b) 中可以看出, CS-g-P(AM-MAPTAC)4 的最佳质量浓度随初始油质量浓度的增加而增加, 相应除油率也略有增加。高初始油质量浓度表明体系中具有更多负电荷, 因此应相应增加絮凝剂质量浓度。对最佳质量浓度和初始油质量浓度的关系进行数据拟合, 结果表明, 在测试范围内, 两者显示出近似线性关系, 该化学计量关系证明了电荷中和机理的存在^[24-25]。

从图 8(b) 中可以看出, 在相应的最佳质量浓度下, 除油率随初始油质量浓度的增加而上升。这是由于在高的油质量浓度下通过电荷中和更易形成絮凝物, 并通过桥接效应聚集^[22], 在扫絮作用下进一步捕获小絮凝物和残油。另外, 在初始油质量浓度为 560~2 153 mg/L 大范围内, CS-g-P(AM-MAPTAC)4 的除油率均大于 93%, 表现出宽絮凝窗口。

3 结论

(1) CS-g-P(AM-MAPTAC) 的接枝率和特性黏度随光引发剂质量分数的增加先增加后减小, 随总单体质量分数的增加先增加后减小, 随总单与壳聚糖质量比的增加一直增加, 随单体质量比的增加先增加后减小, 随光照时间增加一直增加。

(2) FT-IR、¹HNMR 图谱分析表明, AM、MAPTAC 与 CS 成功接枝共聚。SEM 结果表明, CS-g-P(AM-MAPTAC) 絮凝剂具有粗糙的表面和丰富的多孔结构。

(3) 在絮凝试验中探究了接枝率的影响, 结果表明, 接枝率为 338.0% 的产物 CS-g-P(AM-MAPTAC)4 在最低质量浓度 2 mg/L 下具备最好的除油率 95.8%。采用 CS-g-P(AM-MAPTAC)4 进行后续絮凝试验, 其絮凝性能显著优于 CS 和 CPAM, 且具有低剂量的优势。在初始油质量浓度为 560~2 153 mg/L 和 pH 为 6~10 时, CS-g-P(AM-MAPTAC) 的除油率达到 95%, 表现出宽絮凝窗口。

(4) CS-g-P(AM-MAPTAC) 絮凝剂绿色高效, 对于处理油田和炼油厂含油废水具有重要意义。

参考文献

- [1] 杨晓伟, 汪洋, 刘秀生, 等. 含油污水处理技术研究进展[J]. 能源化工, 2016, 37(4): 83-88.
- [2] Ma J Y, Shi J, Ding L, et al. Removal of emulsified oil from water using hydrophobic modified cationic polyacrylamide flocculants synthesized from low-pressure UV initiation[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 197: 407-417.
- [3] Zhao C L, Zheng H L, Gao B Y, et al. Ultrasound-initiated synthesis of cationic polyacrylamide for oily wastewater treatment: Enhanced interaction between the flocculant and contaminants [J]. Ultrasonics-Sonochemistry, 2018, 42: 31-41.
- [4] 陶宇, 吕挺, 傅可晶, 等. 絮凝剂在乳化油污水处理中的研究进展[J]. 山东化工, 2016, 45(3): 130-131+133.
- [5] 熊焕嘉, 刘峙嵘. 絮凝剂的开发及其应用进展[J]. 油气田环境保护, 2011, 21(2): 30-33+61-62.
- [6] Yang Z, Li H J, Yan H, et al. Evaluation of a novel chitosan-based flocculant with high flocculation performance, low toxicity and good floc properties[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 276: 480-488.
- [7] Wang D F, Zhao T Q, Yan L Q, et al. Synthesis, characterization and evaluation of dewatering properties of chitosan-grafting DMDAAC flocculants[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 92: 761-768.
- [8] Lü T, Zhao H T, Qi D M, et al. Synthesis of a novel amphiphilic and cationic chitosan-based flocculant for efficient treatment of oily wastewater [J]. Advances in Polymer Technology, 2015, 34(3): 21502.
- [9] Fu S X, Yang G Q, Wang J, et al. Acid-degradable poly(ortho ester urethanes) copolymers for potential drug carriers: Preparation, characterization, in vitro and in vivo evaluation[J]. Polymer, 2017, 114: 1-14.
- [10] Li X, Zheng H L, Gao B Y, et al. UV-initiated polymerization of acid- and alkali-resistant cationic flocculant P(AM-MAPTAC): Synthesis, characterization, and application in sludge dewatering [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 187: 244-254.
- [11] Li X, Zheng H L, Gao B Y, et al. Optimized preparation of micro-block CPAM by response surface methodology and evaluation of dewatering performance[J]. RSC Advances, 2017, 7(1): 208-217.
- [12] Ma J Y, Fu K, Fu X, et al. Flocculation properties and kinetic investigation of polyacrylamide with different cationic monomer content for high turbid water purification [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 182: 134-143.
- [13] 王晓慧, 遆永周, 李灿然, 等. 壳聚糖-丙烯酰胺-二甲基二烯丙基氯化铵接枝共聚物的辐射制备[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2015, 33(4): 34-40.
- [14] Sun Y J, Ren M J, Sun W Q, et al. Plasma-induced synthesis of chitosan-g-polyacrylamide and its flocculation performance for algae removal[J]. Environmental Technology, 2019, 40(8): 954-968.
- [15] Lv T, Luo C L, Qi D M, et al. Efficient treatment of emulsified oily wastewater by using amphiphilic chitosan-based flocculant [J]. Reactive and Functional Polymers, 2019, 139: 133-141.
- [16] 张艳桥. 壳聚糖与 AM 和 DMDAAC 接枝共聚物合成与应用研究[J]. 环境保护与循环经济, 2010, 30(4): 53-57.
- [17] Wang X N, Yue Q Y, Gao B Y, et al. Dispersion copolymerization of acrylamide and dimethyl diallyl ammonium chloride in ethanol-water solution [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(3): 1496-1502.

83.45%;而在第4次和第5次的光催化性能有一定下降,分别对甲基橙的去除率为77.56%和74.69%,COD的去除率为64.51%和61.44%。在洗涤和干燥等操作过程中会造成不可避免的损失;其次,复合材料中Cu₂O存在光腐蚀会影响光催化效果。总体来说,制备的Ag-Cu₂O-沸石复合材料在多次使用后仍有较好的催化效果。

表2 重复利用次数对光催化效果的影响

次数	1	2	3	4	5
甲基橙去除率/%	87.14	85.86	84.23	77.56	74.69
COD去除率/%	73.84	72.12	68.45	64.51	61.44

3 结论

(1)制备所得的催化剂经过XRD和BET表征发现,复合材料中的Cu₂O纯度较高,经过与沸石结合、Ag负载成功制得了Ag-Cu₂O-沸石复合光催化材料。

(2)Ag-Cu₂O-沸石复合材料比纯相Cu₂O对甲基橙和COD的降解率提高了11.56%和10.03%,光催化效果明显提高。

(3)制备的Ag-Cu₂O-沸石在可见光下对甲基橙和COD降解评价其光催化性能。结果表明,当甲基橙溶液始质量浓度为30 mg/L、pH=7、投加Ag-Cu₂O-沸石量为0.5 g/L时,反应90 min后对甲基橙和COD去除率最高,达到87.14%和73.84%。

(4)Ag-Cu₂O-沸石复合材料在重复使用5次后,仍具一定催化效果,此时甲基橙和COD的去除率为74.69%和61.44%。

参考文献

[1] Shi J, Zhang B, Liang S, *et al.* Simultaneous decolorization and de-

(上接第208页)

- [18] Dharani M, Balasubramanian S. Synthesis, characterization and application of acryloyl chitosan anchored copolymer towards algae flocculation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 152: 459-467.
- [19] Li X, Zheng H L, Gao B Y, *et al.* UV-initiated template copolymerization of AM and MAPTAC: Microblock structure, copolymerization mechanism, and flocculation performance [J]. *Chemosphere*, 2017, 167: 71-81.
- [20] Liao Y, Zheng H L, Qian L, *et al.* UV-Initiated polymerization of hydrophobically associating cationic polyacrylamide modified by a surface-active monomer: A comparative study of synthesis, characterization, and sludge dewatering performance [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(27): 11193-11203.
- [21] Ali P, Fakoorpoor S M, Hosseini S H. Novel cationic-modified salep as an efficient flocculating agent for settling of cement slurries [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 93(2): 506-511.

salination of dye wastewater through electrochemical process [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2018, 25(4): 1-10.

- [2] Senthil Kumar P, Varjani S J, Suganya S. Treatment of dye wastewater using an ultrasonic aided nanoparticle stacked activated carbon: Kinetic and isotherm modelling [J]. *Biorecourse Technology*, 2018, 250: 716-722.
- [3] Lin Ya-hsuan, Chen Jui-yuan, Chen Fu-chun, *et al.* In situ analysis of growth behaviors of Cu₂O nanocubes in liquid cell TEM [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(15): 9665-9672.
- [4] Chu C Y, Huang H Y. Facet-dependent photocatalytic properties of Cu₂O crystals probed by electron, hole and radical scavengers [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(29): 15116-15123.
- [5] Si Y, Yang H M, Wu H Y, *et al.* Tuning the near-gap electronic structure of Cu₂O by anion-cation co-doping for enhanced solar energy conversion [J]. *Modern Physics Letters B*, 2017, 31(1): 1650429-1650445.
- [6] Toe Cui Ying, Zheng Zhaoke, Wu Hao, *et al.* Photocorrosion of cuprous oxide in hydrogen production: Rationalising self-oxidation or self-reduction [J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2018, 57(41): 13613-13617.
- [7] He Z, Xia Y, Tang B, *et al.* Fabrication and photocatalytic property of magnetic NiFe₂O₄/Cu₂O composites [J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(9): 095501-095514.
- [8] 蒋登辉, 张跃钢, 李鑫恒. CuO和Au纳米结构协同增强Cu₂O立方体光催化活性和稳定性 [J]. *催化学报*, 2019, 40(1): 105-113.
- [9] 龙丹, 周俊伶, 时洪民, 等. 氧化亚铜光催化剂性能提升及增强机制的研究进展 [J]. *化工进展*, 2019, 38(6): 2756-2767.
- [10] 王雅楠, 鲁赞, 李国萍, 等. Nano-Cu₂O/MWCNTs复合微球光催化降解刚果红 [J]. *应用化工*, 2018, 47(5): 974-977.
- [11] Sun B, Li H, Li X, *et al.* Degradation of organic dyes over fenton-like Cu₂O-Cu/C catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(42): 14011-14021.
- [12] Hu Z, Mi Y, Ji Y, *et al.* Multiplasmon modes for enhancing the photocatalytic activity of Au/Ag/Cu₂O core-shell nanorods [J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 16445-16454.
- [13] 王胜广. 氧化亚铜制备及其工艺优化研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2016.
- [14] 柴晴雯, 吕艳, 张周, 等. Cu₂O-ZnO复合光催化剂对难生物降解有机物的光降解 [J]. *中国环境科学*, 2019, (7): 2822-2830. ■
- [22] Yang Z L, Gao B Y, Li C X, *et al.* Synthesis and characterization of hydrophobically associating cationic polyacrylamide [J]. *Chemical Engineering Journal (Amsterdam, Netherlands)*, 2010, 161(1/2): 27-33.
- [23] Chen L, Sun Y J, Sun W Q, *et al.* Efficient cationic flocculant MHCS-g-P(AM-DAC) synthesized by UV-induced polymerization for algae removal [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210: 10-19.
- [24] Guibal E, Vooren M V, Dempsey B A, *et al.* A review of the use of chitosan for the removal of particulate and dissolved contaminants [J]. *Separation Science and Technology*, 2006, 41(11): 2487-2514.
- [25] Yang Z, Yang H, Jiang Z W, *et al.* Flocculation of both anionic and cationic dyes in aqueous solutions by the amphoteric grafting flocculant carboxymethyl chitosan-graft-polyacrylamide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 254/255: 36-45. ■