

木屑黄原酸酯的合成及其在处理含镍废水中的应用

李秋华, 孙春宝

(北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用木屑黄原酸酯(SCX)对含镍(Ni)废水进行试验研究,考察了 SCX 酯剂对 Ni^{2+} 的吸附性能以及药剂用量、进水的浓度、pH 值和反应时间等条件对其吸附效果的影响。结果发现,木屑黄原酸酯对 Ni^{2+} 吸附性能较好,经其处理后的水质可达国家有关排放标准。残渣稳定,也可酸液浸取回收重金属。

关键词: 木屑黄原酸酯; 废水处理; 镍离子; 去除率

中图分类号: X5

文献标识码: A

文章编号: 1004-8642(2004)04-0011-03

Synthesis and Application of Sawdust Cellulose Xanthate in Treatment of Nickel Metal Wastewater

LI Qiu-hua, SUN Chun-bao

Abstract: The application of sawdust cellulose xanthate(SCX) in treatment of nickel metal wastewater is discussed in the paper, the study mainly include its capability in adsorbing nickel metal and the efficiency under the other factors such as: dosage, concentration of wastewater, pH, time of reaction, etc. Found that SCX has excellent adsorption capability for nickel ion and water quality can reach the national discharge standard. The residue containing heavy metal is very steady and the heavy metal can be reclaimed from the residue with nitric acid.

Key words: Cellulose xanthate; Wastewater treatment; Nickel ion; Remove rate

工业废水中的重金属离子是污染环境水质的重要污染源。含有重金属离子的工业废水主要来源于冶炼、电解、医药、油漆、合金、电镀、纺织印染、造纸、陶瓷与无机颜料制造等等。重金属毒性大,对环境构成威胁,不易被自然降解。国内外学者都十分重视研究和开发高效的重金属离子脱除方法。常见治理重金属离子废水的方法有中和法、硫化法、离子交换法、还原法、吸附法、反渗透法、溶剂萃取法、生物法、浮选法等^[1-3]。近年来天然高分子物质已被应用在治理重金属离子废水上。目前研究主要集中在纤维素、淀粉、壳聚糖、瓜尔胶、香胶粉、角蛋白等材料方面^[4-6],而以木屑为原料制备黄原酸酯的报道极少。本实验发现经木屑黄原酸酯处理后的废水中 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 的含量已达到国家允许排放的有关标准。且操作简单,工作温度、pH 值适应范围广,是一种前景广阔的综合治理重金属离子废水的有效方法。

1 实验部分

1.1 主要材料和仪器

材料:木屑、二硫化碳(分析纯)、硫酸镁、氢氧化钠、硝酸镍等(均为化学纯)。配置一定浓度的 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 储备液。

仪器:玻璃反应装置、可控温度磁力搅拌机、721 分光光度计、电热鼓风干燥箱、真空抽滤装置、酸度计等。

1.2 酯剂的合成试验

木屑经洗涤干燥、粉碎、过筛,取 5 g 加 20% 左右的氢氧化钠溶液 150 mL,浸泡 24 h 后,磁力搅拌反应 2 h。压滤抽干,加入浓度为 10% 碱液,30℃ 左右边搅拌边逐滴加入 1.5 mL 二硫化碳,恒温反应 1~2 h 后,用 5% 的硫酸镁溶液转型,搅拌 30 min,并用稀镁盐、水、酒精,洗涤至滤液近中性。将湿品抽滤压干,移至电热鼓风干燥箱内,在 60℃ 下烘至恒重。

1.3 SCX 吸附性能试验方法

如无特殊说明,本试验的溶液中含 Ni^{2+} 的浓度均为 40.36 mg/L。取一定体积、浓度的重金属溶液,调节 pH,加入酯剂,电动搅拌反应一定时间后,以中

收稿日期:2004-07-09 修回日期:2004-10-25

作者简介:李秋华(1979-),女,河南省人,硕士研究生,主要从事水污染控制工程和水处理技术方面的研究。

速滤纸进行真空抽滤。分光光度法测定溶液中 Ni²⁺ 浓度。用原子吸收法测定混合溶液离子浓度,计算金属离子去除率。

1.4 残渣浸取试验

滤渣用水、酒精洗涤后,用不同的浸取液浸取 48 h,过滤,测定浸取液中重金属离子的浓度,计算浸取率。

2 结果与讨论

2.1 SCX 投加量对 Ni²⁺ 去除率的影响

取 100 mL 含 Ni²⁺ 溶液,分别加入不同质量的 2# 黄原酸酯剂,调节 pH = 7,室温下反应,进行离子检测。结果如图 1。

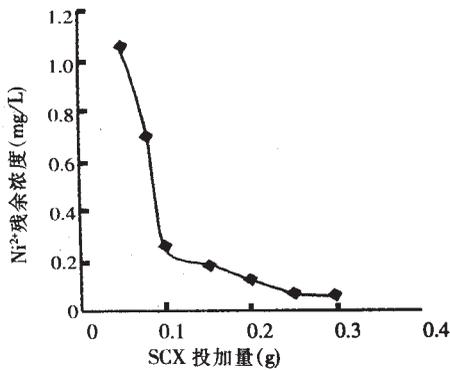


图 1 SCX 的用量与 Ni²⁺ 残存浓度的关系

由图 1 可知,随着 SCX 用量的增加,残余金属离子浓度急剧降低,但当 SCX(干固体)用量达到 0.1 g 时,下降速度明显减慢;当药剂投加量达到 0.15 g 左右时,Ni²⁺ 的去除率已达 99.53%,达到国家水质排放标准。

2.2 pH 值的影响

取含 Ni²⁺ 溶液 100 mL,加入 0.2 g 2# 酯剂,以氢氧化钠、硫酸溶液调节 pH 值,反应后抽滤,取滤液进行离子检测。结果如图 2、图 3。

由图 2、图 3 可知,pH 值对 SCX 处理金属废水的效果影响较大。在 pH 值小于 4 时投加 SCX 处理废水达不到排放标准,pH 值大于 8 时 Ni²⁺ 的去除率已达 99% 以上。所以用 SCX 处理重金属废水时宜在中性或碱性条件下进行。另外,单用 10% 氢氧化钠代

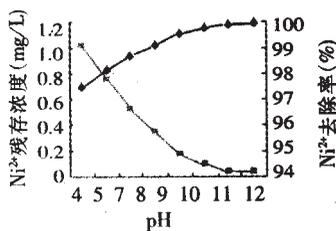


图 2 加酯剂时 pH 值对 Ni²⁺ 残存浓度的影响

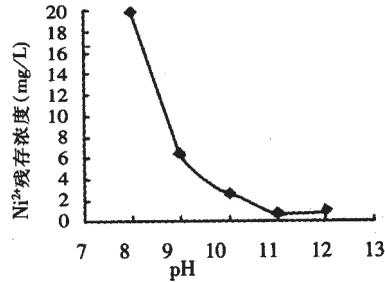


图 3 碱调节 pH 值对 Ni²⁺ 去除率的影响

替 SCX 进行试验,结果如图 3。对比图 2 和图 3 发现,在 pH 值小于 10 时,SCX 对重金属离子去除能力比氢氧化钠强得多,这说明在 pH 值小于 10 时,Ni²⁺ 容易与 SCX 反应生成黄原酸镍盐的缘故。

2.3 反应时间的影响

取 pH = 9 的含 Ni²⁺ 溶液 100 mL,加入同质量 SCX 酯剂 2# 0.2 g,搅拌不同时间,沉降 30 min,取滤液进行离子检测。结果如图 4。

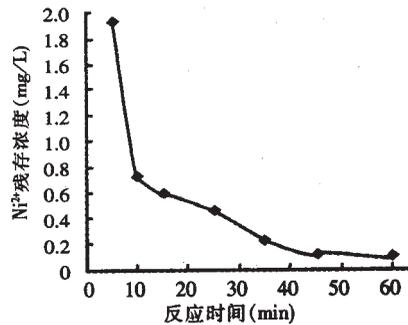


图 4 反应时间对 Ni²⁺ 残存浓度的影响

由图 4 可知,SCX 与 Ni²⁺ 反应速度比较快,反应不到 10 min 就可将 Ni²⁺ 浓度降至 0.8 mg/L 以下。35 min 以后,残余 Ni²⁺ 浓度已降低至 0.3 mg/L 以下。也可看出,开始时金属离子浓度降低较快,而反应一定时间后,由于浓度下降,分子间的有效碰撞减少,反应速度下降,曲线变得平缓。

2.4 反应温度的影响

取 pH = 9 的含 Ni²⁺ 溶液 100 mL,加入 0.2 g SCX 酯剂 2#,在不同温度下,搅拌反应,取滤液进行离子检测。结果如图 5。

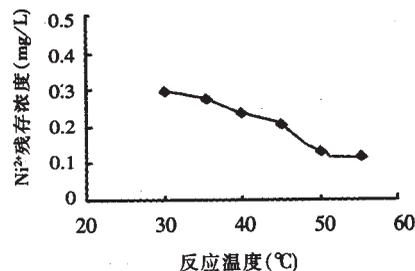


图 5 反应温度对 Ni²⁺ 残存浓度的影响

从图 5 可以看出,温度对去除率的影响不大,不是主要因素,但在 50 °C 时金属离子去除效果较好。

2.5 SCX 吸附容量试验

取 pH = 9 的不同浓度的 Ni²⁺ 溶液 100 mL, 加入 0.3 g SCX 酯制剂 2#, 搅拌沉降一定时间, 取上清液进行离子检测。结果如图 6。

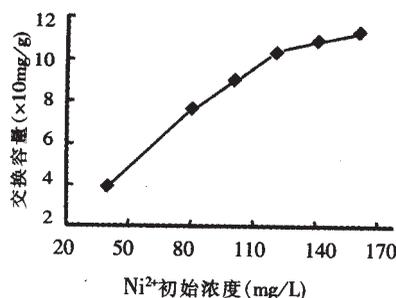


图 6 Ni²⁺ 初始浓度与 SCX 交换容量的关系

SCX 的交换吸附容量随 Ni²⁺ 浓度的增大而增加, 而去除效果基本不受废水浓度的影响, 即使在浓度高达 100.7 mg/L 时, 去除率仍可达 98 % 以上。交换容量也在增加, 只是吸附率有所下降。

2.6 木屑黄原酸盐的溶解性试验

对实验得到的黄原酸铜或镍的残渣分别用自来水、10 % 硫酸和硝酸进行浸取试验(浸取 48 h), 结果见表 1。

表 1 木屑黄原酸酯残渣中重金属回收结果 %

浸取液	自来水	H ₂ SO ₄ (10 %)	HNO ₃ (4mol/L)
Cu ²⁺ 浸取率	0.11	22.31	82.76
Ni ²⁺ 浸取率	0.30	49.24	87.65

由表 1 可知, 自来水对黄原酸铜或镍的浸取率很低, 用硝酸来处理可达到较高的回收率。同样, 可用黄原酸盐处理含金、银等贵重金属的废水, 再进行浸取回收重金属。

2.7 混合废水处理试验

取实验室配置混合废水(Cu²⁺: 50.35 mg/L, Ni²⁺: 50.45 mg/L, Zn²⁺: 56.51 mg/L) 300 mL, 加入 0.644 g 2# 酯剂, 调节 pH = 9, 室温条件下搅拌 30 min, 沉降 30 min 后抽滤, 测定残余金属离子浓度, 结果见表 2。

表 2 木屑黄原酸酯对混合废水处理结果 mg/L

金属离子	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
残余浓度	0.280 3	0.182 7	0.470 4

由表 2 可知, 用 SCX 处理混合废水, 亦可取得较好的处理效果。经一次处理, 可使 Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ 均达到排放标准, 去除率都在 98 % 以上, 处理后的水质澄清, 无色无味。

3 结论

SCX 是一种效果显著的处理重金属废水的药剂。药剂的投加量、pH 值及反应时间均对处理废水的效果有影响, 在使用时应注意这几个因素的调节控制。

(1) SCX 对 Ni²⁺ 具有较好的去除效果, SCX 制备简易, 且投加量小, 对 Ni²⁺ 的一次去除率可达 99%。

(2) 适合反应的 pH 值范围广, 在室温条件下, pH 为 5 ~ 10 之间均有较好去除效果。如 pH = 5 时, 含浓度为 50.35 mg/L 的 Cu²⁺, 50.45 mg/L 的 Ni²⁺, 56.51 mg/L 的 Zn²⁺ 的混合溶液中各金属离子去除率均可达 97 % 以上。且基本不受温度的影响, 可在较短时间即可完成反应。

(3) SCX 酯剂的交换吸附量大, 基本不受废水浓度的影响。在 Ni²⁺ 浓度 161.44 mg/L 时, 去除率可达 99 %, 排放达标。

(4) 废水处理后的黄原酸盐残渣稳定性好, 可填埋, 不易造成二次污染。也可经酸浸回收重金属, 达到资源综合利用的目的。

[参考文献]

- [1] 李 健, 石凤林. 离子交换法治理重金属电镀废水及发展动态[J]. 电镀与精饰, 2003, 25(6): 28 ~ 32.
- [2] 孟祥和, 胡国飞. 重金属废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [3] 张永锋, 许振良. 重金属废水处理最新进展[J]. 工业水处理, 2003, 23(6): 1 ~ 4.
- [4] 董玉莲, 肖 锦. 两性高分子水处理剂的研究现状与发展[J]. 化工进展, 1999, (6): 16 ~ 18.
- [5] 罗儒显, 朱锦瞻. 蔗渣纤维素黄原酸酯的合成及其交换吸附性能研究[J]. 环境污染与防治, 2001, 23(4): 160 ~ 164.
- [6] 钟长庚. 用稻草黄原酸酯净化锌液的新方法[J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(1): 72 ~ 76.

(责任编辑 朱鼎一)