

木屑黄原酸酯的研制及在重金属废水处理中的应用

孙春宝¹⁾ 邢 奕¹⁾ 李秋华²⁾ 邱潘秋³⁾

1) 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083 2) 五邑大学, 江门 529020 3) 浙江云和半球实业集团, 云和 323000

摘 要 以木材加工行业所产废弃物木屑为原料研制出木屑黄原酸酯, 研究了木屑黄原酸酯的用量、作用时间、pH 值和温度对重金属离子废水处理效果的影响. 结果表明, 在常温条件下, pH 值在 5~10 范围内, 木屑黄原酸酯对 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 的去除率达 98% 以上, 处理后废水中 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 的含量达到国家排放标准. 并对木屑黄原酸酯去除金属离子的作用机理和木屑黄原酸酯的稳定性进行了分析.

关键词 木屑; 黄原酸酯; 重金属废水; 重金属离子; 废水处理

分类号 X 52

废水中的重金属不能自然消失, 只能被迁移转化, 水系中的重金属经过水产品、农副产品进一步富集, 最后通过食物链会进入人体^[1-2]. 重金属进入人或动物体内, 会使某些酶失去活性而引起急性或累积中毒, 为永久性污染物, 危害很大.

重金属废水的处理方法主要有中和法、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^[3-5]. 鉴于重金属离子废水的浓度差异较大, 成分复杂, 达标排放要求严格, 传统的废水处理技术存在药剂用量大、费用昂贵、效果不理想、残渣不稳定、贵金属难回收等问题.

随着人们生态环保意识的增强, 利用高分子生物原料处理重金属废水成为发展方向. 用不溶性淀粉黄原酸酯处理重金属废水已有报道, 但由于处理及制造成本偏高等原因未能得到推广应用^[6]. 用稻草代替淀粉制成稻草黄原酸酯, 去掉了交联工艺, 在处理重金属废水方面也取得了一定效果^[7-8].

木屑中的纤维素和淀粉相似, 也是葡萄糖基, 同样可以合成不溶性黄原酸酯. 而且木屑是天然高聚物, 不需要再聚合或交联, 且成本低. 本文以木材加工行业所产木屑为原料研制木屑黄原酸酯的, 并对重金属离子的吸附性能和处理机理进行了系统研究.

1 实验用品

1.1 实验用物料、试剂

实验用木屑取自浙江云和半球实业集团所属木制玩具厂. 大量细木屑常年堆积, 给当地的环境和安全造成很大隐患.

实验试剂有二硫化碳、硫酸镁、氢氧化钠、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等均为化学纯试剂. 配制一定质量浓度的 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 金属离子溶液用于模拟工业废水.

1.2 主要仪器

主要仪器自制玻璃反应釜、自制真空抽滤装置、调温磁力搅拌器、721 分光光度计、电热鼓风干燥箱、酸度计等.

2 木屑黄原酸酯的制备及合成条件

2.1 制备流程

把干燥后的木屑用 20 目筛子筛分, 取筛下木屑放在 20% 的氢氧化钠溶液中浸泡 24 h 进行碱化预处理, 压滤抽干得到碱化纤维; 将碱化纤维置于质量分数为 10% 的氢氧化钠溶液中, 边搅拌边慢慢加入计量好的 CS_2 进行黄化, 恒温反应 2 h; 然后用可溶性镁盐进行转型反应; 最后用体积分数 5% 的稀镁盐溶液、水和少量酒精、丙酮进行洗涤至滤液近中性为止. 将抽滤、压干后的湿品, 置于电热鼓风烘干箱中烘干得木屑黄原酸酯 (SCX). 合成流程如图 1 所示.

2.2 SCX 处理废水方法

取一定量某种质量浓度的重金属模拟废水,

收稿日期: 2005-09-12 修回日期: 2005-12-20

基金项目: 浙江省科技计划项目 (No. 2004C26049)

作者简介: 孙春宝 (1963—), 男, 副教授

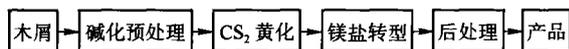


图1 木屑黄原酸酯的研制流程

Fig.1 Synthesizing flow of sawdust cellulose xanthate

调节 pH, 加入一定量 SCX, 搅拌反应一定时间后, 以中速定量滤纸进行真空抽滤, 滤液进行重金属离子质量浓度测定. 铜、镍离子的质量浓度用 721 分光光度计测定, 锌离子的质量浓度用原子吸收法测定.

SCX 的性能主要考察处理废水后重金属离子的残余质量浓度和去除率, 残余质量浓度越小, 去除率越高, 性能越好.

2.3 碱化浓度对木屑黄原酸酯性能的影响

取 3 g 木屑, 分别用质量分数为 10%, 15%, 20%, 25%, 30% 的 NaOH 溶液进行碱化, 加入 1.5 mL CS_2 , 在 30 °C 条件下, 反应 2 h. 用合成的木屑黄原酸酯分别处理初始质量浓度 $C_0 = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铜离子废水, 检测的铜离子去除率如图 2 所示.

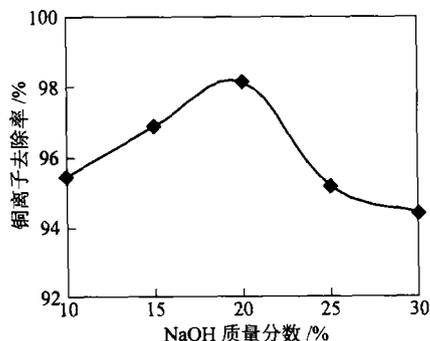


图2 碱溶液浓度对木屑黄原酸酯性能的影响

Fig.2 Effect of the concentration of alkaline solution on the property of sawdust cellulose xanthate (SCX)

当碱的质量分数由 10% 提高到 20% 时, 合成的 SCX 对金属离子去除能力增大. 但是, 当碱的质量分数从 20% 加大到 30% 的过程中, 合成的 SCX 对金属离子的去除能力减小. 这是由于碱的质量分数提高到 20% 以上时, 纤维的膨胀过度, 相应的副反应增多, 合成出的 SCX 纯度下降. 因此, 适宜的碱的质量分数为 20%.

2.4 碱化时间对木屑黄原酸酯性能的影响

在碱的质量分数为 20%, CS_2 加入量 1.0 mL, 黄化反应温度 30 °C, 黄化反应时间 2 h 条件下, 用不同碱化时间合成的木屑黄原酸酯分别处理初始质量浓度 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铜离子溶液, 检测的结果如图 3 所示. 可以看出, 适宜的碱化浸泡时间为 24 h, 此时纤维素已得到充分的润胀. 若

浸泡时间过长, 纤维素水解程度过大, 也不利于纤维素黄原酸酯的生成.

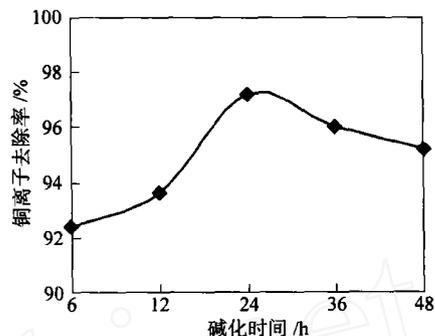


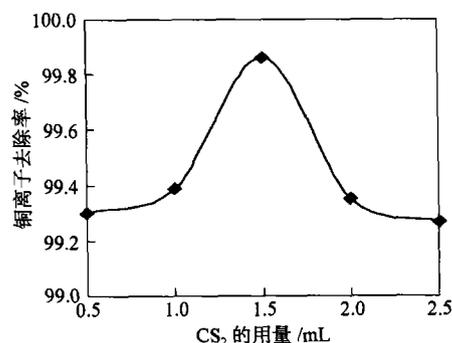
图3 浸泡时间对木屑黄原酸酯性能的影响

Fig.3 Effect of soaking time on the property of sawdust cellulose xanthate

2.5 CS_2 用量对木屑黄原酸酯性能的影响

当在黄化反应中加入氢氧化钠时, 其中纤维素的羟基与氢氧化钠作用产生醇钠, 醇钠与 CS_2 反应生成黄原酸钠. 氢氧化钠起到了活化羟基的作用. 从而提高吸附容量. 参考有关资料选在碱的质量分数为 10% 条件下, 进行黄化反应为宜.

取 3 g 木屑, 在质量分数为 20% 的碱溶液中浸泡 24 h, 并在 30 °C 条件下黄化反应 2.0 h, 不同 CS_2 用量制备成的 SCX 分别处理初始质量浓度 $C_0 = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铜离子溶液, CS_2 用量对合成的产品性能的曲线如图 4 所示.

图4 CS_2 用量对木屑黄原酸酯性能的影响Fig.4 Effect of the dosage of CS_2 on the property of sawdust cellulose xanthate

CS_2 是与纤维素发生黄原酸化反应的主要成分. 随着 CS_2 用量的增多, 黄原酸化程度增大, 黄原酸盐吸附铜离子时, 其吸附容量也是随着 CS_2 用量的增加而增加. 但是当达到一个反应平衡点时, 再加大 CS_2 的量, 对重金属的去处效果也不会再增大. 因为 CS_2 与木屑发生的反应已经达到平衡, 继续加入 CS_2 , 多余的 CS_2 会与 NaOH 发生副反应, 造成对主反应不利, CS_2 的反应率反而会下

降,合成的 SCX 的吸附金属离子的性能也下降.适宜的 CS_2 加入量为 1.5 mL.

2.6 黄化时间对木屑黄原酸酯性能的影响

取 3 g 木屑,用质量分数 20% 的碱浸泡 24 h, CS_2 的加入量控制在 0.5 mL,分别在反应时间为 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 h, 30 °C 的条件下合成 SCX,并用合成的 SCX 分别处理初始质量浓度 $C_0 = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铜离子溶液,得到的反应时间对产品性能的曲线如图 5 所示.

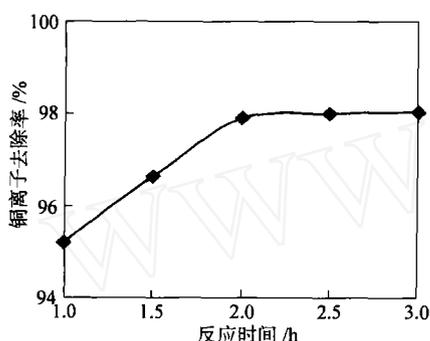


图 5 反应时间对木屑黄原酸酯性能的影响

Fig.5 Effect of reactive time on the property of sawdust cellulose xanthate

从图 5 可以看出,2 h 前随着反应时间的增加,SCX 的金属离子去除性能提高.当反应进行 2 h 以后,残余金属离子的质量浓度下降缓慢,适当延长反应时间会使合成的 SCX 产物的取代度增加,加大含硫量.到达反应平衡点后,再加长时间的话,对增加产品硫含量就起不到很大作用了,反而会使生成的产品过粘.反应时间选 2 h 为宜.

2.7 黄化反应温度对木屑黄原酸酯性能的影响

取 3 g 木屑,在碱的质量质量 20% 条件下,浸泡时间 24 h,加入 0.5 mL CS_2 ,反应 2 h,研究在不同温度下,所制备的 SCX 分别处理初始质量浓度 $C_0 = 25.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铜离子溶液,反应温度对合成的产品性能的曲线如图 6 所示.

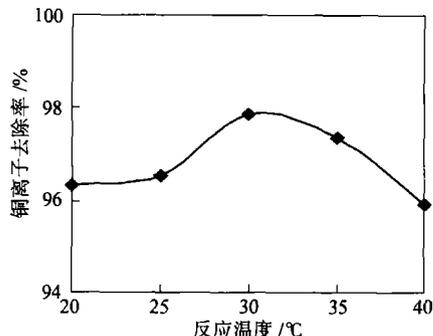


图 6 反应温度对木屑黄原酸酯性能的影响

Fig.6 Effect of reactive temperature on the property of sawdust cellulose xanthate

在 30 °C 时合成反应达到最佳状态.再提高温度,对产品的转化率没有提高,反而会由于温度过高,会造成逆反应、黄原酸酯的皂化反应加剧、副反应产物增多.所以适宜反应温度为 30 °C.

3 木屑黄原酸酯的废水处理

3.1 木屑黄原酸酯投加量对废水处理效果的影响

Cu^{2+} 离子模拟废水质量浓度为 $25.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 7,每次取模拟废水 100 mL,分别加入不同质量分数的黄原酸酯剂,在室温条件下搅拌 30 min,取滤液进行离子检测.检测结果如图 7 所示.

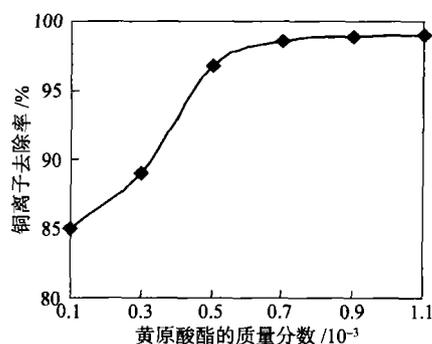


图 7 黄原酸酯用量对铜离子去除率的影响

Fig.7 Effect of the dosage of sawdust cellulose xanthate on the removing rate of Cu^{2+}

随着黄原酸酯用量的增加,铜离子去除率增加,但当黄原酸酯用量达到 0.5×10^{-3} 时,增加速度减慢;当用量达到 1.1×10^{-3} 左右时, Cu^{2+} 的去除率已达到 98.9%.

3.2 废水 pH 值对处理效果的影响

取一定质量浓度的铜离子废水 100 mL,氢氧化钠、硫酸调节 pH 值,分别按质量分数 1.0×10^{-3} 加入木屑黄原酸酯,在室温下搅拌 30 min,取滤液进行离子检测.实验结果如图 8 所示.

由图 8 可知,pH 值对黄原酸酯处理金属废水影响较大.当 $\text{pH} \leq 4$ 时铜离子去除率很低;pH 值在 7~9 之间时铜离子去除效果最好, Cu^{2+} 的去除率可达 99% 以上.所以木屑黄原酸酯用于处理重金属废水时宜在中性或碱性条件下使用.

3.3 处理时间对处理效果的影响

在 $\text{pH} = 8$ 的条件下,取铜离子质量浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液 1000 mL,按 1.0×10^{-3} 加入黄原酸酯,搅拌过程中隔一定时间取一次样,进行离子检测.检测结果如图 9 所示.

木屑黄原酸酯与 Cu^{2+} 反应比较迅速,反应不

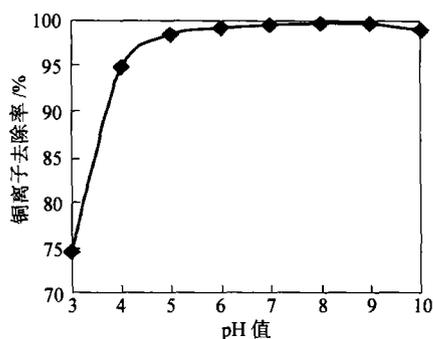


图8 pH值对铜离子去除率的影响

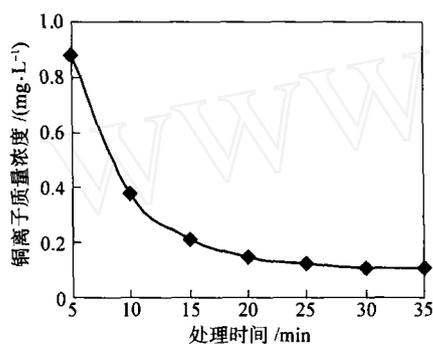
Fig.8 Effect of pH value on the removing rate of Cu²⁺

图9 黄原酸酯处理时间对废水中残余铜离子浓度的影响

Fig.9 Effect of the reactive time of sawdust cellulose xanthate on the mass concentration of residual Cu²⁺ in wastewater

到 5 min 就可将残余的 Cu²⁺ 质量浓度降至 1.0 mg·L⁻¹ 以下, 这是由于木屑黄原酸酯和 Cu²⁺ 的亲合力很大; 而反应一定时间 (30 min) 后, 由于离子浓度下降, 离子间的有效碰撞减少, 反应速度下降, 曲线变得平缓。

3.4 废水温度对处理效果的影响

在 pH=7 的条件下, 取铜离子质量浓度为 25 mg·L⁻¹ 的模拟废水 100 mL, 按质量分数 1.0 × 10⁻³ 加入黄原酸酯, 在不同废水温度条件下, 残余铜离子的质量浓度的检测结果如图 10 所示。

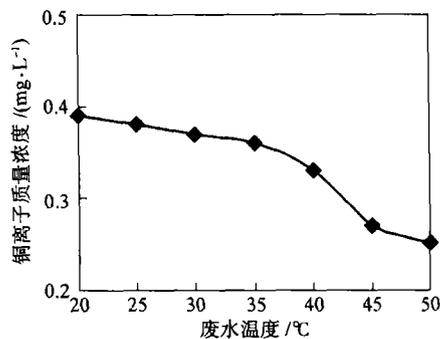


图10 温度对对废水中残余铜离子质量浓度的影响

Fig.10 Effect of wastewater temperature on the mass concentration of residual Cu²⁺ in wastewater

温度对离子去除率影响较小。

3.5 木屑黄原酸残渣的稳定性实验

把处理铜离子废水和处理镍离子废水后得到的残渣分别用自来水、10% 硫酸和 4 mol/L 硝酸进行溶出实验, 溶出 48 h 后 Cu⁺、Ni²⁺ 的浸出率如表 1 所示。

表 1 木屑黄原酸酯残渣中重金属的浸出率

Table 1 Levitated rate of heavy metal ions from sawdust cellulose xanthate sullage

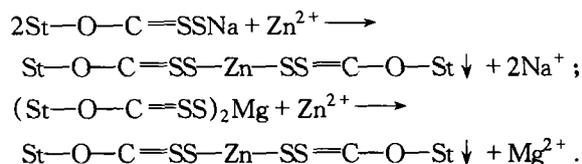
浸取液	Cu ²⁺ 溶出率/%	Ni ²⁺ 溶出率/%
自来水	0.11	0.30
10% H ₂ SO ₄	22.31	49.24
4 mol/L HNO ₃	82.76	87.65

黄原酸铜或镍在普通水体中的金属离子浸出率很低, 而在 HNO₃ 溶液中黄原酸铜(镍)却有较高的浸出率, 说明在使用木屑黄原酸酯处理重金属废水时, 应避免将残渣与酸性物质相混。

3.6 木屑黄原酸酯处理重金属废水的机理

木屑黄原酸酯钠盐、镁盐的极性基可以与水中的重金属离子发生键和离子交换转移, 即木屑黄原酸酯钠、镁盐将钠、镁离子位置让给溶液中的重金属离子(键和离子转移)形成稳定的沉淀, 沉淀物的溶度积(K_{sp})远小于重金属离子形成的其他沉淀物溶度积, 从而重金属离子以沉淀的形式从废水中分离出来而达到脱除的目的。

以锌离子为例, 其反应如下:



同时, 黄原酸酯与锌离子反应后生成的沉淀本身又都是很好的吸附剂, 对锌离子有吸附的作用, 进一步强化了净化效果。

4 结论

(1) 以木屑为原料, 合成了处理重金属废水的新型药剂木屑黄原酸酯(SCX), 并对 SCX 的合成条件进行了优化。

(2) 研究了木屑黄原酸酯的使用量、作用时间、废水 pH 值、废水温度对重金属离子废水处理效果的影响。在常温条件下, pH 值 5~10 范围内, 木屑黄原酸酯对 Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺ 的去除率均高达 98% 以上; 处理效果基本不受废水温度的影响, 在较短的时间内 (30 min) 即可达到处理要求。

(3) 吸附重金属后的木屑黄原酸酯非常稳定、不易分解, 不会造成二次污染。可利用木屑黄原酸酯吸附重金属的特性进行重金属的回收, 达到资源综合利用的目的。

(4) 木屑黄原酸酯中的镁离子将位置让位给废水中的重金属离子, 发生键和离子转移, 形成稳定的沉淀, 是重金属离子从废水中分离出来的关键。

(5) 木屑黄原酸酯具有合成工艺简单、重金属废水净化效率高、成本低的特点, 实现了以废制废, 在重金属废水治理方面具有广阔应用前景。

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. *电镀与精饰*, 2003, 25(6): 28

[2] 孟祥和, 胡国飞. 重金属废水处理. 北京: 化学工业出版社, 2000

[3] 张永峰, 许振良. 重金属废水处理最新进展. *工业水处理*, 2003, 23(6): 1

[4] 董玉莲, 肖锦. 两性高分子水处理剂的研究现状与发展. *化工进展*, 1999(6): 16

[5] 徐锁洪, 严滨. 改性羽毛对重金属吸附性能的研究. *工业水处理*, 1999, 19(6): 27

[6] 邓再辉. 不溶性淀粉黄原酸酯在处理含铜废水中的应用. *矿冶工程*, 2003, 23(3): 44

[7] 罗儒显. 蔗渣纤维素黄原酸酯的合成及其交换吸附性能研究. *环境污染与防治*, 2001, 23(4): 160

[8] 钟长庚. 用稻草黄原酸酯净化锌液的新方法. *离子交换与吸附*, 2003, 19(1): 72

Preparation of sawdust cellulose xanthate for the treatment of heavy metal wastewater

SUN Chunbao¹⁾, XING Yi¹⁾, LI Qihua²⁾, QIU Panqiu³⁾

1) Civil and Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Wuyi University, Jiangmen 529020, China 3) Zhejiang Banqiu Industry Group, Yunhe 323000, China

ABSTRACT Sawdust cellulose xanthate was prepared from sawdust of the wood machining industry, and the processing parameters were optimized. The effects of the dosage of sawdust cellulose xanthate, reactive time, pH value, temperature on the removal of heavy metal ions in wastewater were investigated. The mechanism of removing heavy metal ions and the stability of sawdust cellulose xanthate were also discussed. The removing rates of heavy metals Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} by sawdust cellulose xanthate were above 98%, and the mass concentrations of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} in the treated wastewater were lower than those in the national standard.

KEY WORDS sawdust; cellulose xanthate; heavy metal wastewater; heavy metal ions; wastewater treatment