

文章编号: 1004-8405(2005)02-0033-06

木屑黄原酸酯法处理含铜废水的试验研究

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)进行了处理铜离子废水试验, 静态条件下研究了 SCX-1 对重金属离子的吸附性能, 以及药剂用量、初水浓度、pH 值和反应时间等条件对其效果的影响。结果发现, SCX 对重金属离子具较好的吸附性能, pH 值范围广, 吸附量大, 一次性去除率高达 99%以上, 处理后的水质达国家排放标准。含有重金属盐的残渣在自然水体中较稳定。

关键词: 木屑黄原酸酯; 铜离子; 废水处理; 去除率

中图分类号: X781

文献标识码: A

一些工业产生的大量含重金属离子的废水, 主要有 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Hg^{2+} 等离子, 对环境特别是对人类自身危害很大。人们不断地开发、改进治理重金属废水的方法和技术, 产生了如中和法、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、浮选法等多种方法^[1~3]。而改性的天然高分子物质由于其自身特性吸引了众多研究者的目光, 目前研究的改性天然高分子物质主要有纤维素、淀粉、壳聚糖、瓜尔胶、香胶粉、角蛋白等, 有关淀粉黄原酸酯和一些纤维素黄原酸酯处理重金属废水的报道已有不少^[4~6], 但以木屑为原料制备黄原酸酯的报道不多见。本文即以木屑为原材料进行黄原酸酯的合成试验, 并考察了其对于重金属离子的吸附性能, 取得了良好的效果。处理后的废水中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的含量达到国家排放标准。其操作简单易行, 对重金属离子一次性去除率高, 是一种很有潜力的综合治理重金属离子废水的方法, 具有很好的实际意义。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

木屑, 二硫化碳(分析纯), $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 氢氧化钠, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等均为化学纯。分别配制 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 金属离子储备液, 用时稀释到所需浓度。

仪器: 玻璃反应装置, 温度磁力搅拌机, 721 分光光度计, 原子吸收分光光度计, 电热

收稿日期: 2004-11-05

基金项目: 北京科技大学资助基金课题

作者简介: 李秋华(1979~), 女, 硕士研究生, 从事水污染控制与水处理技术方面的研究。

鼓风干燥箱，真空抽滤装置，酸度计等。

1.2 SCX 的制备

木屑经干燥、粉碎，过 80 目分样筛，取 3 g 木屑于 20% 的氢氧化钠溶液中，浸泡 24 h 可辅助磁力搅拌，压干抽滤即得碱化纤维。将碱化纤维置于碱浓度为 10% 溶液中，30℃ 下边搅拌边逐滴加入 1.5 mL CS₂（分析纯），恒温反应 2 h。以硫酸镁转型，然后用 5% 稀镁盐溶液、大量的水、少量酒精、丙酮进行洗涤至滤液近中性为止。将湿品抽滤压干，置于电热鼓风烘干箱，60℃ 左右烘至恒重，得木屑黄原酸酯（SCX）干品。

1.3 实验方法

1.3.1 吸附性能试验方法

本文中金属离子溶液浓度为：Cu²⁺ 25.0 mg/L，Ni²⁺ 40.36 mg/L。取一定浓度的重金属溶液，调节 pH，加入一定量 SCX，一定温度、转速下电动搅拌反应一定时间，以中速定量滤纸进行真空抽滤，滤液进行离子检测。721 分光光度法测定滤液中的残余铜离子浓度。模拟废水的离子浓度用原子吸收法测定。差减法计算去除率。

1.3.2 残渣稳定性试验方法

反应后的含有重金属的滤渣用水、酒精洗涤后，用不同的浸取液浸取 48 h，过滤，用分光光度法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 的用量对废水处理效果的影响

取 Cu²⁺ 25.0 mg/L 溶液均 100 mL 分别加入不同质量的 SCX-1，调节 pH，在室温下搅拌 30 min 后，中速滤纸进行抽滤，取滤液进行离子检测。结果如表 1 所示。

表 1 SCX-1 用量与 Cu²⁺ 残存浓度的关系
Table 1 Relationship between residual Cu²⁺ and quantity of SCX required

SCX 用量/g	pH 值		Cu ²⁺ 残存浓度 / mg·L ⁻¹	脱除率 / %	国家标准 (一级) / mg·L ⁻¹
	起始	终止			
0.0500	6.5	7.5	0.7841	96.86	0.5
0.0600	6.5	7.5	0.6628	97.35	0.5
0.1002	6.5	8.0	0.4657	98.14	0.5
0.1402	6.5	8.0	0.4071	98.37	0.5
0.2017	6.5	8.0	0.3151	98.74	0.5
0.2509	6.5	8.5	0.3051	98.78	0.5
0.3753	6.5	8.5	0.2482	99.01	0.5
0.4252	6.5	8.0	0.2382	99.05	0.5

由表 1 可知，随着 SCX-1 用量的增加，残余 Cu²⁺ 浓度明显降低，但当 SCX-1（干固体）用量达到 0.1 g 以上时，浓度降低速度有所减慢；当用量达到 0.14 g 左右时，Cu²⁺ 的去除率

已达到 98.37%，浓度也达到国家排放水质标准，从经济方面考虑不必再增加其用量。

2.2 pH 值的影响

取一定浓度的铜离子溶液 100 mL，分别加入 0.1 g SCX-1，以氢氧化钠，硫酸溶液调节 pH 值，室温，搅拌 30 min，以中速滤纸进行抽滤，取滤液进行离子检测。结果如图 1、图 2 所示。

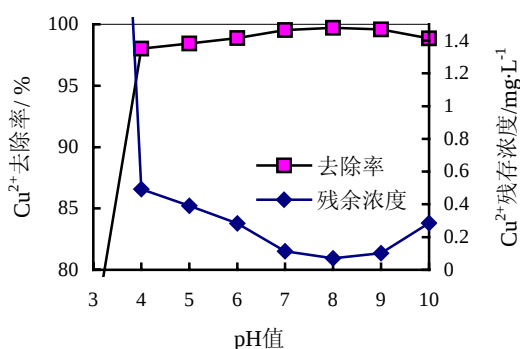


图1 投加SCX时pH - Cu²⁺残存浓度的关系

Fig.1 Plot of residual $c(\text{Cu}^{2+})$ vs pH with SCX

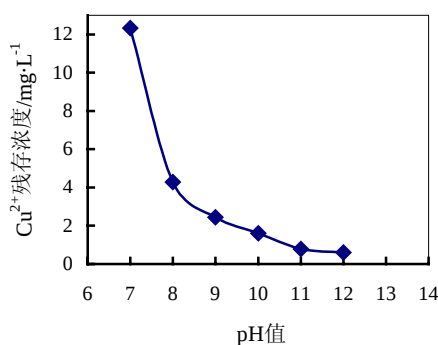


图2 碱调节时pH - Cu²⁺残存浓度的关系

Fig.2 Plot of residual $c(\text{Cu}^{2+})$ vs pH

由图 1 可知，pH 值对 SCX-1 处理金属离子废水影响较大，在 pH 为 4 以下时处理后废水达不到排放标准，在 pH 值 7~9 之间时对 Cu²⁺ 的去 除效果最好；此时的 Cu²⁺ 浓度已降到 0.2 mg/L 以下，Cu²⁺ 的去除率可达 99% 以上。所以 SCX-1 用于处理重金属离子废水时宜在中性或碱性条件下使用。另外，用 20% 氢氧化钠代替 SCX-1 进行试验，结果发现（图 2），在 pH 为 10 以下时，采用单独调节 pH 的方法处理的废水达不到排放要求，而 SCX-1 对重金属离子的去除能力比氢氧化钠强得多，这说明在 pH 为 10 以下时废水中铜离子的处理效果主要是生成黄原酸铜的结果。

2.3 反应时间的影响

取 Cu²⁺ 浓度为 25 mg/L 的溶液 1000 mL，调节 pH=8，加入 1 g SCX-1，搅拌过程中隔一定时间取样，进行离子检测。结果如图 3 所示。

由图 3 可知，SCX-1 与 Cu²⁺ 反应比较迅速，反应进行 10 min 时，Cu²⁺ 浓度已降至 0.4 mg/L 以下，这主要由于 SCX-1 与 Cu²⁺ 亲和力较大。另外，从图 3 也可看出，开始时 Cu²⁺ 浓度降低速率较快，而反应一定时间（30 min 左右）后，由于 Cu²⁺ 浓度下降，分子间的有效碰撞减少，反应速度变得缓慢，反应一定时间后关系曲线变得平缓。

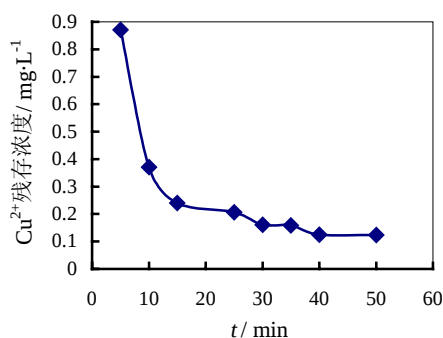


图3 反应时间的影响曲线

Fig.3 The curve of time

2.4 反应温度的影响

取 Cu^{2+} 溶液 100 mL, 调节 $\text{pH}=7$, 加入 0.08 g SCX-1, 不同温度下, 反应 30 min, 进行抽滤, 取滤液进行离子检测。结果如表 2 所示, 表明反应温度对去除率影响不大, 在室温 (25°C) 条件下处理效果达 97.84%, 在 30°C 以上处理效果达到一级排放要求。

表 2 反应温度对 Cu^{2+} 残存浓度的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on $c(\text{Cu}^{2+})$

反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	SCX 用量/g	pH 值		Cu^{2+} 残存浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	脱除率/%	排放标准 (一级)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
		起始	终止			
25	0.08	7	7.5	0.5401	97.84	0.5
30	0.08	7	7.5	0.3711	98.52	0.5
35	0.08	7	7.5	0.3358	98.66	0.5
40	0.08	7	8.0	0.3254	98.70	0.5
45	0.08	7	8.0	0.2736	98.90	0.5
50	0.08	7	8.0	0.2812	98.87	0.5

2.5 SCX 吸附容量试验

取同体积不同 Cu^{2+} 浓度的溶液, $\text{pH}=7.5$, 加入 0.1 g SCX-1, 搅拌 15 min, 沉降 30 min, 取上清液进行离子检测。结果如图 4 所示。由图 4 可知, SCX-1 的交换吸附容量随废水初始浓度的增大而增加, 而对 Cu^{2+} 的去除率基本不受初水浓度的影响, 即使在浓度达 100.7 mg/L 时, 去除率仍可达 98%。吸附容量也在增加, 只是吸附率有稍微下降。铜离子残余浓度在 $1.0\sim 2.0\text{ mg/L}$, 满足国家三级 (2.0 mg/L) 排放要求。试验表明: 0.1 g SCX-1 处理浓度为 25.00 mg/L 的铜废水 300 mL, 残余 Cu^{2+} 浓度为 1.121 mg/L , 即每克 SCX-1 可以吸附约 71.6 mg 的铜离子, 出水符合国家三级排放标准。

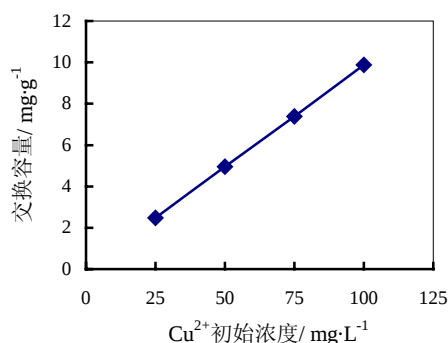


图4 废水浓度与SCX交换容量的关系

Fig.4 Relationship between exchange capacity and $c(\text{Cu}^{2+})$

试验表明: 0.1 g SCX-1 处理浓度为 25.00 mg/L 的铜废水 300 mL, 残余 Cu^{2+} 浓度为 1.121 mg/L , 即每克 SCX-1 可以吸附约 71.6 mg 的铜离子, 出水符合国家三级排放标准。

2.6 木屑黄原酸盐的稳定性试验

表 3 黄原酸盐残渣浸泡 48 h 后的检测结果

Table 3 The result of the residue soaked in 48 h

浸取液	自来水	10% H_2SO_4	4 mol HNO_3
残渣中含铜量/mg	2.463	2.463	2.463
浸取液中含铜量/mg	0.003	0.549	2.039
Cu 浸取率/%	0.11	22.29	82.78

对试验中产生的黄原酸铜残渣分别用自来水、10%硫酸和硝酸进行浸取试验（浸取48 h），结果如表3所示。由表3可知，自来水对黄原酸铜或镍的浸取率很低。应用 HNO_3 来处理黄原酸铜（镍）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，然后选择适当浸泡液回收其中的重金属。

2.7 模拟废水试验

取实验室自配的模拟废水300 mL，调节 $\text{pH}=9$ ，加入0.80 g SCX-1，室温条件下搅拌30 min，停留30 min抽滤，测定残余金属离子浓度，结果如表4所示。由表4可知，黄原酸盐一次性处理混合废水，可使 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 含量均达到水质排放标准，去除率在98%以上，处理后的水体水质澄清。

表4 木屑黄原酸酯对混合废水处理结果
Table 4 The result of wastewater treated with SCX

金属离子	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
初始浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	50.35	50.45	56.51
残余浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.32	<0.1	0.32

3 结论

由实验结果可知，木屑黄原酸酯是一类用于重金属废水的处理效果比较理想的水处理药剂。SCX-1的用量、 pH 值和反应时间均对处理重金属废水的效果有不同的影响，使用时应注意这些因素的适当调节。

（1）SCX-1对 Cu^{2+} 具有较好的去除效果，对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子的去除率均达98%以上。且原料来源广泛，药剂投加量小，制备简易。

（2）反应 pH 值范围较广，在 pH 为5~10时去除效果均较好，在室温条件下， $\text{pH}=5$ 时浓度为50.35、50.45、56.51 mg/L的 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 溶液也可达97%的去除率，反应时间可短。

（3）交换吸附量大，且不受废水初始浓度的影响。在浓度为100.70 mg/L时，吸附性能仍很好，去除率很高，可达98%。

（4）处理后的出水清澈、无异味， pH 值在6~9之间，达排放要求。残渣稳定性较好，可填埋，不易造成二次污染。

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] 邓再辉. 不溶性淀粉黄原酸酯在处理含铜废水中的应用[J]. 矿冶工程, 2003, 23(3): 44-45.
- [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.

（下转第44页）

- [6] Dinsmore H L, Nagy S. Improved colorimetric determination for furfural in fruit juices[J]. Assoc. Off. Analyt. Chem., 1974, 57: 332-335.
- [7] American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater[M]. 16th edn American Public Health Association, Washington, D C, 1985.

Study of Hemicellulose Hydrolysis of the Rice Straw and Hydrolysate Detoxification

ZHANG Yang¹, WANG Yun-hong², DENG Li-hong¹, MA Run-yu¹, WANG Yan-hui¹

(1. The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Liaoyang Company of Petroleum and Chemical Fibre, China Petroleum, Liaoyang 111003, China)

Abstract: Hydrolysis condition of hemicellulose in the rice straw and the hydrolysate detoxification are studied to utilize sufficiently hemicellulose and improve hydrolysate fermentability. Sulfuric acid is employed as catalyzer. The influence of sulfuric acid concentration, reaction time, hydrolysis temperature and solid to liquid ratio on hydrolysis efficiency of hemicellulose is considered. The optimal hydrolysis condition established by perpendicular design is sulfuric acid concentration 3%, reaction time 1.5 h, hydrolysis temperature 120 °C, solid to liquid ratio(W/V) 1 : 10. Several hydrolysate detoxification methods are compared which are organic solvents extraction, adsorption resins and activated charcoal. Method of overliming with calcium hydroxide followed by S-8 adsorption resin treatment obtains the optimal detoxification effect.

Key words: rice straw; hydrolysis condition; overliming; macroporous resin

(上接第 37 页)

Study of Sawdust Cellulose Xanthate in Treatment of the Copper Wastewater

LI Qiu-hua, SUN Chun-bao

(Institute of Construction & Environmental Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The experimentation of sawdust cellulose xanthate in treatment of copper wastewater are discussed in the paper, the study mainly include its capability in adsorbing heavy metal and the affect under the other factors such as: dosage, concentration of wastewater, pH, time of reaction, etc. The experimental result indicates that the cellulose xanthate has excellent adsorption capability, abroad pH. The rate of remove is over 99%. Water treated reaching the nation standard requires. The residue containing heavy metal is very steady in natural water.

Key words: sawdust cellulose xanthate; copper ion; wastewater treatment; the rate of remove