

水果渣改性絮凝剂的性能表征

任 锋¹ 李旭祥² 周心艳² 张 勇¹

1(厦门大学环境科学研究中心, 厦门 361005)

2(西安交通大学环境与化工学院, 西安 710049)

摘要: 对化学改性天然高分子絮凝剂的制备及絮凝效果进行了初步研究。以来源丰富的水果渣为原料, 分别与氯乙酸、丙烯腈、丙烯酰胺在不同的条件下醚化、聚合, 制得多种絮凝剂, 用于处理造纸废水。

关键词: 水果渣; 天然高分子絮凝剂; 改性; 纤维素

中图分类号: X71 文献标识码: A 文章编号: 1002-3615(2003)04-0024-03

Characterization of Modified Flocculants of Fruits Slag

REN Feng¹, LI Xu-Xiang², ZHOU Xin-Yan², ZHANG Yong¹

1 Research Center of Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005

2 School of Environment and Chemical Engineering, Xi'an Jiao Tong University, Xi'an 710049

Abstract: The paper investigates the preparation and effect of chemical modified natural high macromolecule flocculants. Several kinds of flocculants were prepared through graft copolymerization of fruit slag and chloracetic acid, acrylonitrile, acrylamide respectively. The coagulation test were performed in the treatment of paper making wastewater.

Key words: Fruit slag; Natural high macromolecule flocculants; Modified; Cellulose

絮凝沉淀法是目前国内外普遍用来提高水质处理效果的处理方法^[1]。天然有机高分子絮凝剂与合成有机高分子絮凝剂相比, 有价格低廉、无毒、易于生物降解等特点, 有广阔的应用前景^[2-4]。水果渣来源广泛, 有一定的絮凝性, 且属固体废弃物, 但其絮凝效果较差。如果对水果渣中的活性基团羟基进行醚化、接枝共聚等化学改性, 能够使活性基团增强, 而且合成的聚合物分散了絮凝基团, 对悬浮颗粒物有更强的絮凝效果^[3]。本课题以四种水果渣(菠萝、苹果、桔子、梨)为原料, 分别用氯乙酸醚化或与丙烯腈、丙烯酰胺聚合, 对其进行化学改性, 制得多种絮凝剂, 并用制出的絮凝剂对造纸废水进行处理, 考察了处理效果。

1 实验部分

1.1 实验原料

把市售的四种水果(菠萝、苹果、桔子、梨)用家

用榨汁机渣出果汁。把果渣用水洗涤, 再用乙醇脱水, 在 40℃ 下烘干, 粉碎。

造纸废水采集点: 陕西一面巾纸厂废水总出口处。

1.2 主要仪器与试剂

仪器: AVATAAR 360 型红外光谱仪(NTCOLET 公司), GDS-3B 型光电式浊度仪(无锡科达仪器厂), CLT-12 型 COD 测定仪(承德化通环保仪器厂), PHS-2 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂)。

试剂: 氯乙酸(A. R, 西安化学试剂厂), 丙烯酰胺(A. R, 汕头市光华化学厂), 硝酸铈铵(A. R, 北京化工厂), 丙烯腈(C. P, 天津市化学试剂厂)。实验用水均为去离子水。

1.3 接枝共聚合

加工工艺流程^[5]: 水果渣碱化, 接枝共聚合

中和洗涤 脱水 干燥

把水果渣与乙醇以适当比例混合,加入氢氧化钠碱化,通氮气保护,在 25—40℃ 下反应 1 小时。冷却至室温,加入单体(分别为氯乙酸、丙烯腈或丙烯酰胺),再加引发剂硝酸铈铵,反应 3 小时,洗涤、除杂、干燥。水果渣与氯乙酸醚化无须加引发剂。

1.4 絮凝实验

取 100mL 废水样,在匀速搅拌下,按设定剂量在烧瓶中加入絮凝剂。用盐酸或氢氧化钠调节 pH 值至设定值,快速搅拌 2 分钟,再慢速搅拌 20 分钟,静置 30 分钟后从瓶中小心取出上层清液,测定浊度、pH、COD 并计算浊度和 COD 的去除率。实验浊度 30。

2 结果与讨论

2.1 水果渣的红外光谱分析

分别取制备好的四种水果渣,采用 KBr 压片法,测定其红外光谱,示于图 1,并与塞璐玢(纤维素的一种)的 IR 谱图(引自文献 6)进行比较。

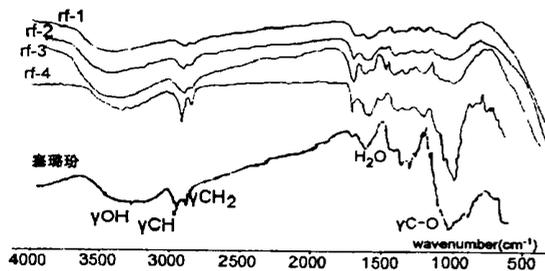


图 1 菠萝渣(rf-1)、苹果渣(rf-2)、梨渣(rf-3)、桔子渣(rf-4)与塞璐玢的 IR 谱图的比较

由图 1 可知,四种水果渣都在波数 3400cm^{-1} 、 2900cm^{-1} 和 1000cm^{-1} 左右有强吸收峰,在 3400cm^{-1} 处的宽峰是羟基的伸缩振动吸收峰, 2900cm^{-1} 处是碳氢(C-H)伸缩振动吸收峰, 1000cm^{-1} 处是醇的羟基碳氧(C-O)伸缩振动吸收峰。其它重要吸收峰也大致相似,这说明这四种水果渣的主要成分大致相同,都是由纤维素组成,都含大量的羟基。

这四种水果渣样品都在同一种条件下干燥过,从波数 1650cm^{-1} 处的光带比较可以看出四者连接的水有所不同。从-OH 上的伸缩振动光带宽度对

比也可以看出,这四种样品连接到-OH 上的水以苹果渣最多。

2.2 接枝共聚物的 IR 光谱分析

图 2 所示是菠萝渣与氯乙酸、丙烯腈、丙烯酰胺反应制得的絮凝剂的 IR 谱图

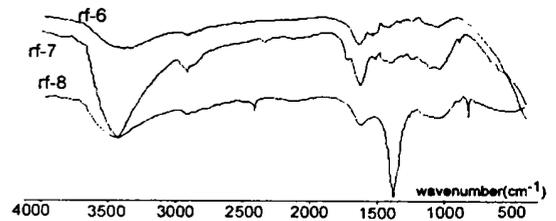


图 2 菠萝渣与氯乙酸、丙烯腈、丙烯酰胺反应制得的絮凝剂(分别为 rf-6、rf-7、rf-8)的 IR 图谱

由图 2 可知,rf-6、rf-7、rf-8 在 3400cm^{-1} 处都有羟基的伸缩振动吸收峰。比较图 1 与图 2 可以看出,rf-6 在波数 1649cm^{-1} 处出现很强的吸收峰,这是羰基的伸缩振动引起的,原 rf-1 的 1600cm^{-1} 处峰右移,这证明菠萝渣已经接上了羰基;rf-7 在波数 2400cm^{-1} 处出现新的吸收峰,这是由腈基的伸缩振动引起的,证明菠萝渣已经腈基化;rf-8 在 1635cm^{-1} 、 1310cm^{-1} 处出现新的吸收峰,其中在波数 1635cm^{-1} 处的峰是伯酰胺的特征吸收峰,波数 1310cm^{-1} 的尖峰是由胺基的弯曲振动产生的,这说明聚合反应是成功的。

2.3 改性絮凝剂在造纸废水中的絮凝性能

实验用废水样品的水质指标如下:

表 1 废水样品的水质指标

项 目	浊度(mg/L)	pH	COD(mg/L)
含量	875	7.9	2829

我们在 pH 值为 4—10 范围内对菠萝渣与不同化合物改性制得的絮凝剂和不同水果渣与氯乙酸醚化制成的絮凝剂对废水浊度的去除率分别做了比较。

2.3.1 菠萝渣与不同化合物改性制得的絮凝剂对废水浊度去除率的比较

分别用菠萝渣与氯乙酸、丙烯腈、丙烯酰胺反应制得的絮凝剂处理造纸废水,絮凝剂加入量为 1g/L。实验结果示于图 3。

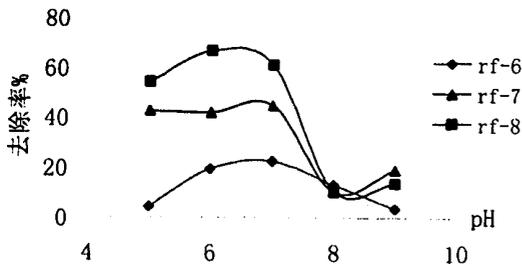


图3 rf-6、rf-7、rf-8 在不同 pH 值下絮凝曲线的比较

从图3中可知菠萝渣与丙烯酰胺聚合制得的絮凝剂对废水的浊度有较高的去除率,最佳实验点的去除率可达66.7%。rf-6、rf-7、rf-8 分别在 pH 为6—7 时对废水的浊度有较高的去除率。

2.3.2 不同水果渣与氯乙酸醚化制成的絮凝剂对废水浊度去除率的比较

用菠萝渣、梨渣、苹果渣、桔子渣与氯乙酸反应制得的絮凝剂处理造纸废水,实验结果示于图4:

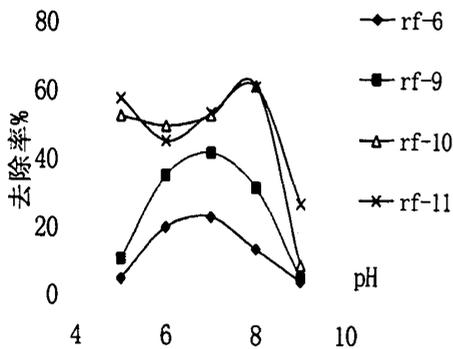


图4 菠萝渣、梨渣、苹果渣、桔子渣与氯乙酸反应制得的絮凝剂(分别为 rf-6、rf-9、rf-10、rf-11)在不同 pH 值下絮凝曲线的比较

由图4可知苹果渣、桔子渣与氯乙酸的共聚物对废水浊度有较高去除率。最佳实验点的去除率为60.9%,四种絮凝剂在 pH 值为6—8 时处理效果较好。

2.3.3 絮凝剂对造纸废水 COD 的去除效果

取以上实验中处理效果较好的絮凝剂,并在其最佳絮凝效果的 pH 值下,处理废水。测定加入絮凝剂前后水样的 COD。所选用絮凝剂和试验条件分别是 rf-10 在 pH 为 7 时、rf-11 在 pH 为 7 和 8 时、菠

萝渣与丙烯腈共聚制得的絮凝剂(rf-7)在 pH 为 7 时。实验结果如表 2 所示:

表2 不同絮凝剂对废水的 COD 去除率的比较

所用废水种类:造纸废水					
所用标准曲线: $C = B \times A + a B = 1689.00 a = 4.09$					
絮凝剂	rf-10	rf-11	rf-11	rf-7	未加絮凝剂(原水)
pH	7	7	8	7	7.9
吸光度(A)	1.6666	0.8344	0.8316	1.2926	1.6726
COD (mg/L)	2819	1409	1408	2183	2829
COD去除率%	1.0	50.0	50.2	22.8	/

rf-11 对造纸废水有相对较好的 COD 去除率,当调节 pH 值为 8 时去除率为 50.2%。所以 rf-11 对废水的浊度、COD 都有相对较好的去除效果。

3 结论

本实验通过对水果渣改性絮凝剂性能的初步研究,可得到以下结论:

- 3.1 所用四种水果渣的主要成分基本相同,为纤维素,但精细结构不同。
- 3.2 四种水果渣与氯乙酸醚化制出的絮凝剂,以桔子渣的效果较好,对造纸废水悬浮物的去除率达 60.9%,COD 去除率达 50.2%。
- 3.3 菠萝渣接丙烯酰胺、丙烯腈较与氯乙酸醚化对废水有更好的处理效果。用菠萝渣与丙烯酰胺的共聚物处理造纸废水,悬浮物的去除率达 66.7%。
- 3.4 所制备絮凝剂大多在废水的 pH 值为 6—8 时,有最佳处理效果。

参考文献

- 1 徐庆源.用于废水净化与资源化的新型化学絮凝剂.化工环保,1994,14(5):281-289
- 2 尹华,肖锦.多功能水处理剂研究进展.工业水处理,1995,15(2):1-3
- 3 陈元彩,肖锦.天然有机高分子絮凝剂研究与应用.工业水处理,1999,19(4):11-13
- 4 薛学佳,周钰明,吕波.天然植物胶絮凝剂的改性和性能研究.精细化工,2001,18(7):405-407
- 5 严瑞璋.水溶性高分子.北京:化学工业出版社,1998
- 6 郭义明.植物纤维化学.北京:中国轻工业出版社,1991