

研究与开发

改性木屑对碱性染料吸附性能的初步研究

张力平, 刘建

(北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要: 木屑经过改性处理, 可作为一种新型吸附剂用于印染废水的脱色处理。该试验以桃木木屑为原料, 经环氧氯丙烷交联, 通过正交试验, 测定了其碱性品红和孔雀石绿的吸附性能, 并确定了制备改性木屑的最适宜工艺条件以及吸附碱性品红和孔雀石绿的最佳条件, 对扩展木材加工剩余物利用途径、以废治废具有实际意义。

关键词: 桃木木屑; 改性; 环氧氯丙烷; 脱色

中图分类号: TS190 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8654(2004)02-0021-03

Study on Modified Sawdust and How it Affects Decoloration

ZHANG Li-ping, LIU Jian

(College of Material and Science, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: A new sorbent was developed by using Peach (*Prunus persica*) wood sawdust modified with epichlorohydrin, and its adsorption capacities for fuchsine basic and malachite green were evaluated. The optimum technologies for making the modified sawdust, as well as the optimal conditions for the modified sawdust to absorb fuchsine and malachite green from basic solutions, were determined by the orthogonal collocation method. Results showed that the modified sawdust could be used as an effective sorbent and this provided a new way of utilizing sawdust.

Key words: Peach sawdust; Modification; Epichlorohydrin; Decoloration

印染废水是工业废水中较难处理的一种, 色度深、颜色多变和化学成分复杂是其重要特征。带有颜色的废水容易使人产生厌恶感, 也会妨碍水体的自行净化, 对水生微生物和鱼类都有毒害作用, 因此, 颜色成为印染废水的主要控制指标之一。废水中的有机组分大多是以芳烃及杂环化合物为母体, 并带有显色基团 (如 $-N=N-$, $-N=O$) 及极性基团 (如 $-SO_3Na$, $-OH$, $-NH_2$)。水溶性染料一般为难降解的有机化合物, 其化学结构使许多氧化剂对其无效, 也使常规活性污泥中的细菌无法吞噬破坏它们, 因此, 水溶性染料废水的脱色成为一大难题。由于染料品种多, 并朝着抗光解、抗氧化、抗生物氧化方向发展, 从而使染料废水处理难度更大。考虑到工业效率与处理成本, 目前工业上常用的方法有絮凝、沉淀 (气浮)、电

解、氧化、吸附等^[1~4]。

近十年来, 生物材料 (如细菌、藻类、树皮、木屑) 经处理加工成生物吸附剂, 用于废水处理成为环境工程领域的一大研究热点。与其他处理方法相比, 生物吸附技术在处理含重金属的废水方面具有明显优势, 如: 原材料来源丰富, 品种多, 成本低; 在低浓度条件下可选择地吸附其中的重金属, 受其他离子的干扰较小; 吸附效率高, 再生容易, 设备简单, 易操作; pH 值和温度范围宽。因此, 生物材料吸附具有广阔的应用前景和良好的环境效益、社会效益。

木屑作为木材工业的废弃物会污染环境, 而作为再生资源进行产品开发, 可制造出化工产品、香料、饲料、食品及其添加剂等多种产品。在很大的程度上, 木屑的再生产利用具有超过了木材本身的社会效益和经济效益^[5,6]。经过改性的木屑稳定性能大大提高, 吸附性能增加。本试验中, 笔者采用环氧氯丙烷——一种无色无刺激性气味的油状液体、含有活泼的环氧基

收稿日期: 2003-07-22
作者简介: 张力平 (1959—), 女, 北京林业大学材料科学与技术学院副教授, 博士研究生。

和氯原子,具有较强反应能力的化合物来改性木屑。经过与环氧氯丙烷交联反应,木屑又形成新的活性基团,从而使改性木屑内的吸附位点增加^[7]。考虑到北京地区每年都有大量果树(如桃树)的修整枝丫,大部分被堆放焚烧,既浪费资源又污染环境,故选桃枝为试材。

1 试验部分

1.1 主要原料及仪器

主要原料 桃木枝条(*Prunus persica*)取自北京平谷大华山镇,将桃木枝条粉碎,筛分出粒径 20~80 目的木屑于 60℃下烘 48 h;环氧氯丙烷、NaOH 均为分析纯;碱性品红、孔雀石绿。

主要仪器 FZ102 型微型植物粉碎机;101A-Z 型数显电热鼓风干燥器;pH_{DZ}-1 笔型酸度计;722S 型分光光度计。

1.2 木屑改性

称取 5 g 干燥好的桃木木屑于 500 mL 三口瓶中,加入一定量环氧氯丙烷和 NaOH 溶液,在规定温度下搅拌 2 h,过滤,用去离子水洗至中性,于 60℃下干燥保存,得到改性桃木木屑。将 NaOH 浓度、环氧氯丙烷体积、反应温度和反应时间作为木屑改性优劣的影响因素,考核指标为改性木屑对碱性染料的吸附量。采用正交试验方法进行优选^[8],确定最佳改性条件。

1.3 脱色试验

称取一定量的改性桃木木屑于 250 mL 碘量瓶中,加入 100 mL 已知浓度的碱性品红(孔雀石绿),调节 pH 值(3~9),在规定温度下反应一定时间,静置,上清液用紫外分光光度计在碱性品红最大吸收波长 $\lambda_{\max}=540\text{ nm}$ 处(孔雀石绿最大吸收波长 $\lambda_{\max}=618\text{ nm}$)测定其吸光度,由标准工作曲线求出染料的浓度,根据下式计算其吸附容量:

$$Q = V(c_0 - c_e) / M$$

式中: Q -吸附容量,mg/g; V -染料体积,L; c_0 -起始浓度,mg/L; c_e -平衡浓度,mg/L; M -吸附剂的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 改性前后木屑吸附性能的比较

按上述方法用改性和未改性木屑各 0.2 g,分别放入 100 mL 浓度为 100 mg/L 的碱性品红和孔雀石绿溶液中,在一定的 pH 值、温度和时间条件测定其吸附容量,结果见表 1。

表 1 改性木屑与未改性木屑的吸附特性比较

Tab. 1 Comparison of adsorption properties between crude and modified sawdust

木屑	对碱性品红的吸附容量		对孔雀石绿的吸附容量	
	未改性	改性	未改性	改性
$c_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	100	100	100	100
$c_e/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	61.592	2.506	45.223	1.879
$Q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	19.204	48.747	27.389	49.061

从表 1 可以看出,木屑经过改性后,对碱性品红的吸附率提高了 153.84%,对孔雀石绿的吸附率提高了 79.13%。

2.2 改性木屑对碱性染料的吸附特性

2.2.1 改性木屑投加量对其吸附容量的影响 改性木屑投加量对吸附容量的影响试验的方法同前(下同),结果见图 1。

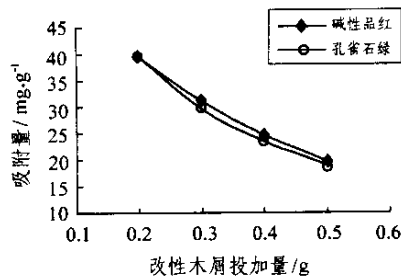


图 1 木屑投加量对吸附容量的影响

Fig. 1 Effect of the amount of the modified sawdust on its adsorption capacity

由图 1 可以看出,随着投加量的增加,改性木屑的吸附容量逐渐降低。考虑到污水处理的预处理工艺要求不很高,因此,常采用的投加量为 0.2 g。

2.2.2 溶液 pH 值对改性木屑吸附容量的影响 溶液 pH 值对木屑的吸附容量有很大影响,当 pH 值在 3~9 间变化时,木屑吸附容量的变化见图 2。从图 2 可以看出,改性木屑对两种染料的吸附容量随着 pH 值的改变,基本上具有相同的变化趋势。当 pH 值等于 3 时,吸附容量最小,这是因为在酸性条件下,由于

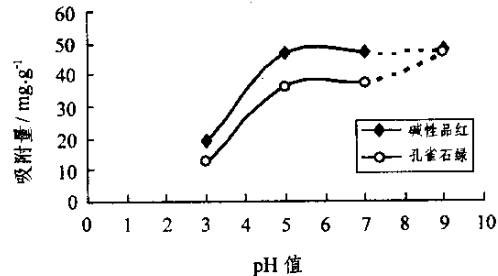


图 2 pH 值对吸附容量的影响

Fig. 2 Effect of the solution's pH value on the adsorption capacity of modified sawdust

大量 H^+ 的存在,使改性木屑中处于离解状态的吸附基团减少,因而与碱性染料阳离子发色基团相结合的能力下降。当 pH 值在 5.0~7.0 这一范围时,吸附容量趋于平缓,在 pH=5.4 时有最大吸附量。当 pH 值 >7 时,吸附容量又有上升的趋势,因为在碱性条件下,碱性染料的结构发生变化,由醌型结构向醇型结构转变^[9]而成无色,因而用紫外分光光度计检测的溶液剩余浓度降低,吸附容量偏高。

2.2.3 温度对改性木屑吸附容量的影响 图 3 所示为吸附温度对吸附容量的影响。由图 3 可以看出,温度在 40℃ 以下时,改性木屑的吸附容量随温度的升高呈增大的趋势;而在 40℃ 以上时则呈下降趋势。这是由于吸附是一个放热过程,温度升高,改性木屑的吸附容量下降。

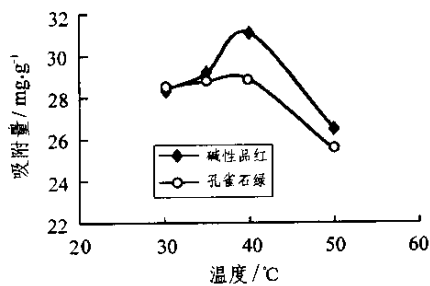


图 3 温度对吸附容量的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the adsorption capacity of modified sawdust

2.3 改性木屑吸附动力学

图 4 为改性木屑在 40℃ 时吸附碱性品红和孔雀石绿的动力学曲线。从图 4 中可以看出,改性木屑对碱性品红及孔雀石绿的吸附速度基本一样,均以 10 min 内吸附速度最快;吸附容量随时间的延长而增大,到 60 min 时已基本达到吸附平衡。

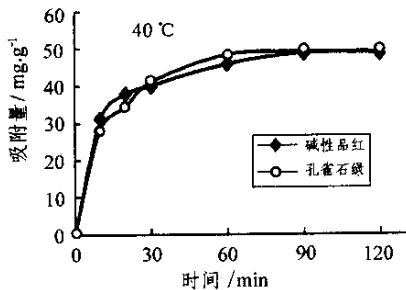


图 4 改性木屑脱色的动力学曲线

Fig. 4 Kinetic curves of decoloration of the modified sawdust

2.4 改性木屑的再生性能

本试验采用浓度 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液对已

吸附了孔雀石绿的改性木屑进行再生处理。处理过程为:将已吸附染料的改性木屑浸渍于 NaOH 溶液 2 h 后,倒去上层碱液,再用去离子水洗涤数次,然后用盐酸调节 pH 值至弱酸性,在 60℃ 下烘干,重复进行吸附试验。从表 2 的试验结果看,改性木屑重复使用 3 次后,对孔雀石绿的吸附容量略有下降。

表 2 改性木屑再生后对碱性染料吸附容量的比较

Tab. 2 Comparison of adsorption capacity between the modified and regenerated sawdust

木屑	孔雀石绿吸附再生		
	$c_0/(mg \cdot L^{-1})$	$c_e/(mg \cdot L^{-1})$	$Q/(mg \cdot g^{-1})$
改性木屑	100	1.879	49.061
一次再生	100	2.382	48.809
二次再生	100	7.675	46.162

3 结论

1)按正交试验确定的木屑最佳改性条件制备的改性木屑,与未改性前比较,改性木屑对碱性品红的吸附容量提高了 153.84%,达 48.75 mg/g;对孔雀石绿的吸附容量提高了 79.13%,达 49.06 mg/g,表明改性木屑可以用于染料废水的脱色处理。

2)改性木屑吸附碱性品红的最佳条件为:在 40℃ 下,pH 值 5~6,吸附 90 min;吸附孔雀石绿的最佳条件为:在 40℃ 下,pH 值 5~6,吸附 60 min。对改性木屑吸附性能影响最大的因素为溶液 pH 值。

3)经过改性的木屑可大大提高其吸附性能,对阳离子碱性染料有相当高的脱色性,且再生性能良好,成本低廉,是一种有发展前途的新型吸附剂。

参考文献:

- [1] 陈欣志,孟炳林,何训章,等. 离子交换纤维用于阳离子印染废水脱色的治理技术[J]. 工业水处理,1989,9(4):13,27-28.
- [2] 张雪馨,游瑞生,李卓美,等. 一种新型的染料废水脱色混凝剂[J]. 环境科学,1990,11(5):25-29.
- [3] 崔淑兰,王峰云. 铁屑-双氧水氧化法处理染料废水[J]. 环境保护,1990(12):10-11.
- [4] 李硕文. 活性炭- H_2O_2 催化氧化在染色废水脱色中的应用[J]. 工业水处理,1989,9(4):25-27.
- [5] 成俊卿. 木材学[M]. 北京:中国林业出版社,1981,346-372.
- [6] Randall J M, Bermannrl, Garrettv, etc. Use of Barks to Remove Heavy Metal Ions from Waste Solutions[J]. Forest Products Journal,1974,24(9):80-84.
- [7] 王格慧,宋湛谦,王连生. 树皮的化学改性及其吸附特性研究[J]. 林产化学与工业,2002(2):12-16.
- [8] 中国现场统计研究会三次设计组. 正交法和三次设计[M]. 北京:科学出版社,1985.
- [9] 王世椿. 染料化学(第 2 版)[M]. 上海:上海科学技术出版社,1962.