

高取代度阳离子淀粉在印染废水处理中的应用

吕彤¹, 吴赞敏¹, 曹明华², 陈雷¹, 彭晓军¹

(1. 天津工业大学 材料化工学院, 天津 300160; 2. 中国纺织科学研究院, 北京 100025)

摘要 采用半干法合成出高取代度($DS = 0.4$)的阳离子淀粉,其反应效率 88.89%。应用实验结果表明,在室温下,当高取代度阳离子淀粉的加入量在 200 ~ 300 mg/L,印染废水的 pH 值为 11 时,该阳离子淀粉对实际印染废水的脱色率能够达到 78%,COD 去除率能达到 90%。

关键词 半干法; 高取代度阳离子淀粉; 印染废水; 脱色; COD 去除率

中图分类号: TS 199 文献标识码: A 文章编号: 0253-9721(2005)06-0053-04

Application of cationic starch with high degree of substitution to the dye house waste water treatment

LÜ Tong¹, WU Zan-min¹, CAO Ming-hua², CHEN Lei¹, PENG Xiao-jun¹

(1. College of Material and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China;

2. China Textile Academy, Beijing 100025, China)

Abstract The cationic starch with high degree of substitution ($DS = 0.4$) was synthesized by semi-dry process, and its reaction efficiency was 88.89%. The application test results indicated that when the addition dosage of this cationic starch ranging from 200 mg/L to 300 mg/L and the pH value of the waste = 11, COD removal efficiency of the dye-house wastewater can reach 90% and the color stripping efficiency can reach 78%.

Key words semi-dry process; high degree of substitution cationic starches; dye-house waste water; color stripping; COD removal efficiency

在废水处理中,混凝技术是一项投资少,操作简便,能较好地控制和减少废水污染,保护环境的有效手段。新型絮凝剂(混凝剂)的研究和开发已成为一大热点,研制和开发高效、价廉、无毒的优质絮凝剂一直是国内外水处理研究学者努力的重要方向^[1-3]。天然型高分子絮凝剂被人们誉为“绿色絮凝剂”,它可生物降解、无毒、用量少、不破坏生态环境。在众多天然改性高分子絮凝剂中,改性淀粉絮凝剂的研制开发尤为引人注目。因为淀粉来源广、价格低廉,而且产物完全可被生物降解,在自然界中形成良性循环^[4-6]。本文以淀粉为原料,采用半干法制备出高取代度的阳离子淀粉^[7,8],并将其对印染废水的处理效果进行了研究。

1 实验部分

1.1 阳离子淀粉的制备

采用半干法合成阳离子淀粉。此法是利用催化剂与醚化剂一起和少量水混合均匀后,加入淀粉混

合均匀,然后在 60 ~ 90 °C 下反应 2 ~ 5 h,再用 80% 的乙醇洗涤,除去多余的醚化剂,烘干即可得阳离子淀粉。

阳离子基团取代度(DS)的测定采用克达尔定氮法^[9]。由 SP-2000 型红外光谱仪做红外谱图。印证醚化剂季铵盐结构的特征峰。

1.2 絮凝剂应用性能测试

脱色实验采用活性染料染棉织物的印染废水。

1.2.1 染色配方 染料 2.5%(o.w.f);布重为 25 g; NaCl 用量为 30 g/L; Na_2CO_3 用量为 20 g/L;浴比为 1:40。

1.2.2 实验方法 取 100 mL 废液放入 250 mL 烧杯中,在 350 r/min 转速下加入一定量的 DS 为 0.4 的阳离子淀粉,搅拌 5 min 后,在 120 r/min 下再搅拌 5 min,静置 30 ~ 45 min,取上层清液进行水质分析,用 723 型分光光度计在 λ 为 537 nm 处测定其吸光度。化学耗氧量 COD 的测试采用重铬酸钾法(简称为 COD_{Cr})。

$$\text{COD 去除率} = \frac{\text{COD}_1 - \text{COD}_2}{\text{COD}_1} \times 100\%$$

式中, COD_1 为处理前废水的 COD_{cr} ; COD_2 为处理后废水的 COD_{cr} 。

去浊实验是使用 1 g/L 硅藻土悬浮液。其方法是取 250 mL 悬浮液, 加入不同量的阳离子淀粉, 在 200 r/min 转速下快搅 1 min, 100 r/min 慢速下搅拌 5 min, 静置 15 min 后, 在同一液面深度处吸取上层清液, 测透光率。

2 结果与讨论

2.1 阳离子淀粉印证

所得产物采用克达尔定氮法测定含氮量为 2.24%, 取代度 DS 为 0.4, 反应效率 RE 为 88.89% ($RE = DS/0.45$)。

图 1 为阳离子淀粉与醚化剂红外光谱图。对比醚化剂(曲线 I)和原淀粉(曲线 II)及阳离子淀粉(曲线 III)谱图看出, 曲线 II 除了具有原 $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 淀粉的碳链骨架结构外, 还具有醚化剂季铵盐结构的特征峰 ($850 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$) 和醚化剂中 $-\text{CH}_3$ 对称弯曲振动吸收峰 ($1450 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$), 同时在 $1100 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{C}-\text{O}-$ 伸缩振动峰, 说明原淀粉与醚化剂已发生醚化反应, 此产品确是阳离子淀粉。

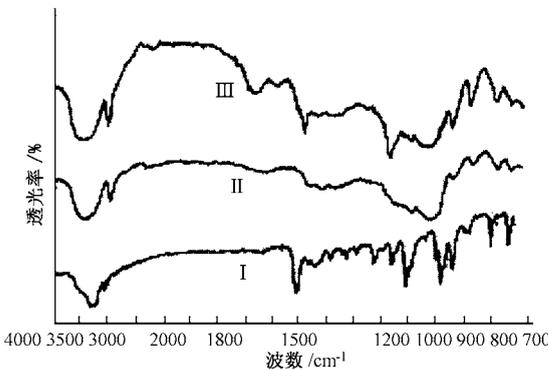


图 1 阳离子淀粉与醚化剂红外光谱图

2.2 阳离子淀粉用量对印染废水处理效果的影响

2.2.1 色度去除率 图 2 为阳离子淀粉用量与色度去除率的关系曲线。从图 2 看出, 色度的去除率均随絮凝剂用量的增加而增加, 但当用量达到一定范围内, 去除率增加不明显, 当絮凝剂质量浓度大于 500 mg/L 时, 去除率开始减小。其原因是阳离子淀粉絮凝剂是通过吸附印染废水中带负电荷的染料起中和及吸附架桥作用而使体系脱色的, 这种絮凝剂作用一般均随其投加量增加而得到增强。但是当加入的阳离子淀粉量太大时, 则印染废水中的染料颗粒因吸附了阳离子淀粉而带上正电荷, 染料粒子因电

荷排斥而重新分散稳定, 导致处理效果下降。因此该高取代度的阳离子淀粉的最佳质量浓度范围为 200 ~ 300 mg/L。

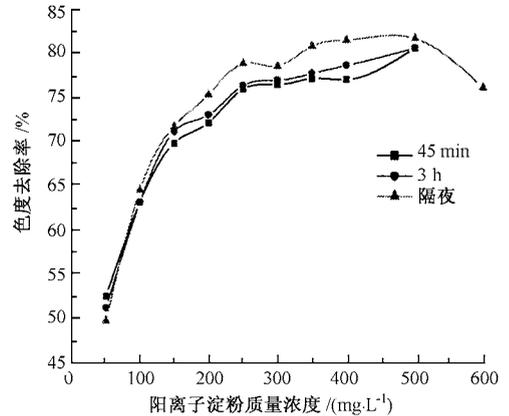


图 2 阳离子淀粉用量与色度去除率的关系

2.2.2 化学耗氧量 图 3 为阳离子淀粉用量与 COD_{cr} 去除率的关系。从图 3 看出, COD_{cr} 去除率先随阳离子淀粉用量的增加而升高, 到某一最高值后, 随着用量的增加, 去除率开始降低。这同样说明阳离子淀粉超过某一用量后, 会引起絮凝脱色效果下降, 致使所测的化学耗氧量升高, 去除率降低。

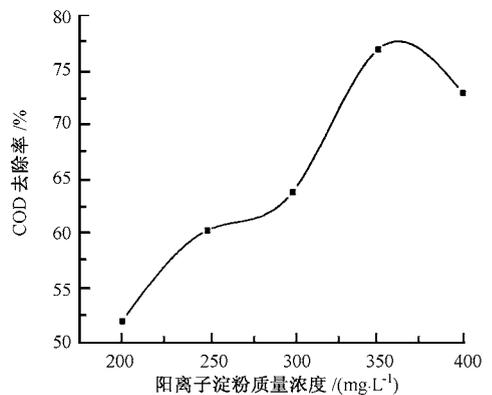


图 3 阳离子淀粉用量与 COD 去除率的关系

2.3 pH 值对絮凝效果和 COD 去除率的影响

分别用 HAc, Na_2CO_3 (或 NaOH) 调节 1 L 废液样的 pH 值, 制备一系列不同 pH 值的废液, 在 30 °C 下再分别加入 200 mg 絮凝剂进行处理, 然后测定 pH 值对絮凝效果的影响。所得色度处理结果如表 1 所示。

表 1 不同 pH 值的印染废水处理后的结果

pH 值	色度去除率/ %	外观	备注
3.82	50.9	絮体轻, 层薄	
5.24	66.4	絮体层轻薄	
7.20	68.4	絮体较轻	
8.76	68.8	絮体与液面分界明显, 絮体较厚	
10.3	75.4	絮体较厚重	原废水样
11.32	76.1	上层清亮, 下层厚重	
12.90	72.8	絮体较轻, 有漂浮现象	
>13		絮凝剂已失去效果	

图 4 5 分别为 pH 值与色度去除率及 COD 去除率的关系曲线。从图 4 看出,曲线走势有 2 个峰值,说明此絮凝剂在 pH 值为 6 和 11 左右,脱色效果好。这是因为此时胶体颗粒多带负电荷,而阳离子淀粉带正电荷,它们相遇产生电荷中和作用,从而使体系中微粒脱稳、絮凝。而 pH 值过高,体系中负电荷增多,会中和阳离子淀粉的正电荷,使阳离子淀粉部分失效,故脱色率有所降低。实验结果还表明,同样的原因会使化学耗氧量在偏碱性条件下去除率也会较高,但碱性较时则会下降。

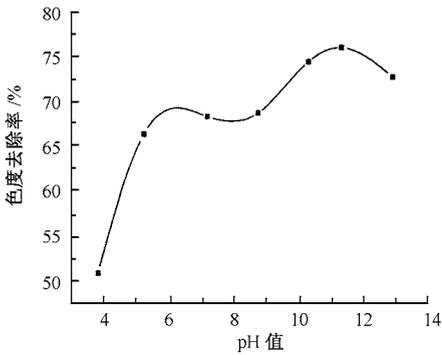


图 4 pH 值与色度去除率的关系

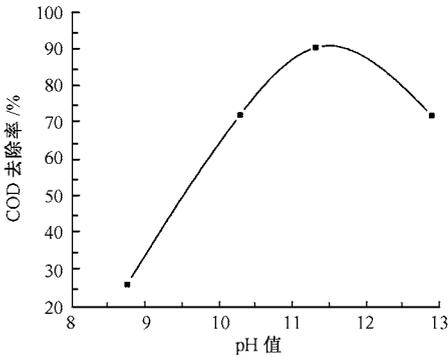


图 5 pH 值与 COD 去除率的关系

2.4 温度对絮凝效果和 COD 去除率的影响

图 6 为温度与色度去除率的关系曲线。从图 6 看出,絮凝剂对温度较敏感,在低于 50 ℃ 的条件下,脱色效果较好,这是因为温度升高时,阳离子淀粉更

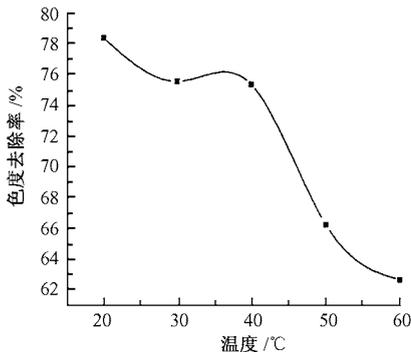


图 6 温度与色度去除率的关系

易发生溶胀作用,悬浮在液体中不易下沉,从而降低了絮凝作用。

图 7 为温度与 COD 去除率的关系曲线。从图 7 看出,COD 去除率对温度也较敏感,在低于 40 ℃ 的条件下,COD 去除率较高,而高于 40 ℃ 去除率迅速降低,这是淀粉的溶胀作用导致上层清液中的淀粉絮凝剂增多,而阳离子淀粉是高分子有机物,致使上层清液中的化学耗氧量升高,COD 去除率降低。

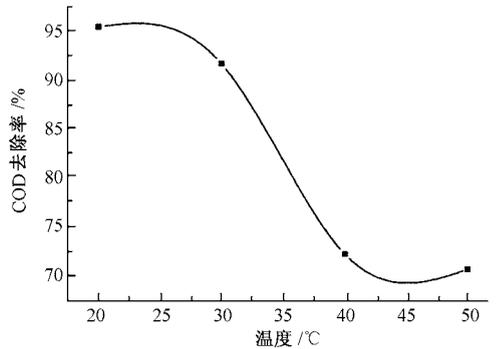


图 7 温度与 COD 去除率的关系

2.5 絮凝搅拌速度对絮凝效果的影响

图 8 为搅拌速度与色度去除率的关系。从图 8 看出,搅拌速度选择的恰当,可以加速絮凝作用,从而有利于絮凝剂发挥作用,提高絮凝效果。如果搅拌速度过快,则会能够将沉降的颗粒搅拌后变成不能沉降的颗粒,从而降低絮凝效果,如果搅拌速度过慢,则会使絮凝剂和固体颗粒不能充分接触,从而不利于絮凝剂捕集胶体颗粒,而且絮凝剂的浓度分布不均匀,不利于发挥絮凝作用。

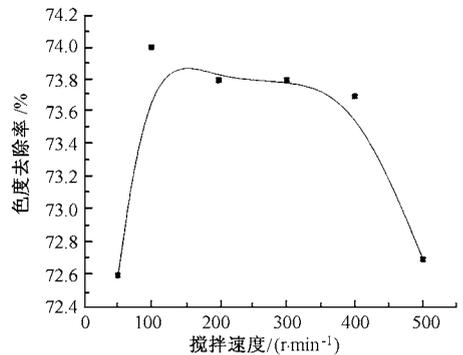


图 8 搅拌速率与色度去除率的关系

2.6 搅拌时间对絮凝效果的影响

图 9 为搅拌时间与色度去除率的关系。从图 9 看出,搅拌时间过长,会使本应沉降的颗粒经长时间搅拌又分散成不能沉降的颗粒,降低了絮凝效果;如果搅拌时间过短,则会使絮凝剂和固体颗粒,不能充分接触、吸附,从而不利于絮凝剂捕集胶体颗粒,不能使絮凝剂充分发挥效能。

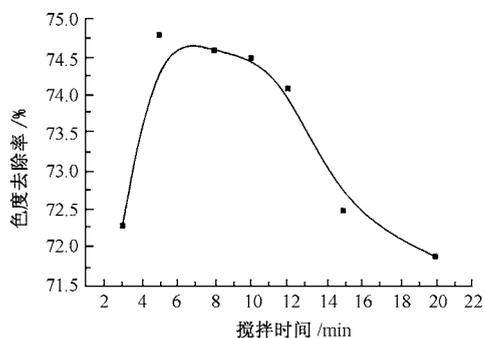


图9 搅拌时间与色度去除率的关系

3 结论

本文利用半干法制备出高取代度阳离子淀粉。所得产物采用克达尔定氮法测定含氮质量分数为 2.24%，取代度 DS 为 0.4，反应效率 RE 为 88.89%。利用其对印染废水的脱色及 COD 去除率的实验结果表明，取代度为 0.4 的阳离子淀粉使用范围一般为 200 ~ 300 mg/L，在常温下对 pH 值为 11 的活性染料印染废水处理，脱色率为 78%，COD 去除率达

90%。该絮凝剂原料来源充足，制备工艺简单，絮凝效果好且无毒，可生物降解，是一种环保型的水处理剂。

参考文献：

- [1] 苏腾,陈中兴,陆柱,等. 混凝剂的研究应用现状与开发动向(一)[J]. 净水技术, 2000, 18(3): 7-9.
- [2] 吴彬,邓皓,霄遥,等. 工业水处理絮凝剂的发展状况与前景[J]. 石油与天然气化工, 1999, 28(1): 71-73.
- [3] 李为群,刘健. 高分子絮凝剂开发应用新动向[J]. 环境污染与防治, 1997, (3): 32-36.
- [4] 高玉宝. 一种染料废水脱色絮凝剂(PSAM)的制备和效果实验[J]. 环境科学, 1991, 13(1): 54-58.
- [5] Carr M E. Preparation and cationic starch containing quaternary ammonium substituents by reactive twin-screw extrusion processing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 54(12): 1855-1861.
- [6] Khalil M I, Faray S. Preparation and characterization of some cationic starches[J]. Starch-stärke, 1998, 50(6): 267-271.
- [7] 具本植,张淑芳,杨锦宗. 干法制备阳离子淀粉[J]. 化学通报, 2001, (11): 707-710.
- [8] 杨建洲. 高取代度阳离子淀粉的制备方法研究[J]. 造纸化学品, 2002, (1): 27-29.
- [9] 陈耀祖. 有机分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1981. 156-157.

首届全国棉纺织中青年科技论坛在金坛市召开

为充分发挥广大中青年科技工作者在棉纺织行业科技应用中的作用,推动棉纺织行业技术进步和发展,中国纺织工程学会于2005年9月12~15日在江苏省金坛市召开了2005“金昇杯”首届全国棉纺织行业中青年科技工作者论坛暨华茂金昇纺纱全流程设备应用展示交流会。来自全国各地棉纺织及其相关企业的代表共计500余人出席了会议。

本次大会为近几年来棉纺织行业的盛会,得到了业内外领导及知名专家、学者和企业家的的大力支持。中国纺织工业协会会长、中国纺织工程学会理事长杜钰洲先生,副会长高勇先生,中国棉纺织行业协会理事长徐文英先生和江苏省副省长张桃林先生,常州市市长王伟成先生,金坛市市长吴晓东先生以及中国纺织工程学会副理事长毕国典先生、张怀良先生出席会议并讲话,中国工程院院士梅自强先生、姚穆先生为大会作特约报告。大会得到了协办单位——江苏金昇实业股份有限公司、陕西宝成新型纺织机械有限公司、河北太行机械工业有限公司、马佐里(东台)纺机有限公司的鼎力支持。

来自企业、大专院校和科研机构的中青年科技工作者为本届论坛积极准备论文,从众多投稿中共评出二等奖7篇、三等奖50篇。在大会开幕式上由各级领导和专家、企业家为获奖者颁发了奖杯、奖状和奖金。