

新型螯合树脂——木屑柠檬酸酯的合成及其应用

周 定 杨硕林 孙阿喆

(哈尔滨工业大学应用化学系)

摘 要

本文选用木屑作为螯合树脂的不溶性骨架材料,与柠檬酸通过酯化、水解反应,主要引入了 β -羟基戊二酸功能团,制得了新型螯合树脂——木屑柠檬酸酯(简称CS)。实验表明,CS树脂价廉易得,具有良好的离子交换树脂所要求的理化性质和广谱的重金属选择性,能有效地处理重金属工业废水和回收贵金属。

近年来,螯合树脂已作为高效、抗“中毒”力强的树脂用于离子交换法处理重金属废水,它有利于“资源回用”。因而,开发研制价格低廉,合成方法简便,性能良好的新型树脂具有理论和实际意义。

我们在研制不溶性淀粉黄原酸酯(ISX),不溶性羧基淀粉,以及不溶性纤维素基的重金属离子捕集剂的基础上,选择了木屑(木材机械加工中的废料)作为树脂的骨架材料。纤维素是木材植物细胞壁的骨骼,可利用其分子中的羟基进行酯化、醚化的侧基反应而引入功能基团。而半纤维素与木素是纤维素间隙的充填物质,它们之间存在化学联接,这种结构赋予木屑比纯纤维素高得多的刚度与机械强度^[1]。木屑在水中的不溶性、亲水性、轻度溶胀的性质,都是作为离子交换树脂材料所希望具备的,而与纯纤维素相比较,它的反应活性较差,使用过程中还可能有木素的溶出等,这是它的不足;但是,从它的综合性能,特别是资源利用,降低成本等因素分析,选择木屑作为用于污染治理中的离子交换树脂的骨架材料是具有开发意义的,是有前途的。

我们采用木屑作螯合树脂的骨架,用柠檬酸作亲电试剂,通过酯化、水解,主要引入了 β -羟基戊二酸功能基团,制得了新型螯合树脂——木屑柠檬酸酯(简称CS)。应用正交设计的方法对合成条件进行了优化,并对优化CS的离子交换特性以及用于去除重金属离子的效能进行了试验研究。结果表明,CS价廉易合成。具有良好的离子交换树脂所要求的理化性能和一定的选择性,能有效地去除工业废水中常见的重金属离子,易于再生,重复使用的稳定性较高。

CS 树脂的合成

1. 主要化学药品与原材料

木屑为红松、沙松、桦树、榆木、杉木等木屑的混合物；柠檬酸、氢氧化钠均为化学纯，碳酸钠为工业品；混合催化剂。

2. CS树脂的合成

取一定量的各类木屑或混合木屑，放入含有催化剂和适量柠檬酸的溶液中，搅拌，加热，移入搪瓷方盘，放入烘箱。在恒温下干燥，达恒重后，继续升温进行酯化，然后用蒸馏水洗去余酸（可回用），加入适量的 Na_2CO_3 溶液进行水解，反应完毕后，水洗至中性，滤集，烘干，即得淡棕色的CS树脂。

3. 产品检验

应用 UV-360（日本岛津），CXL-101A 型裂解色谱仪（南京分析仪器厂），

表 1 几种CS产品对木屑原料的增重率

CS树脂	CS 杉	CS 红松	CS 沙松	CS 白桦	CS 榆	CS 混合	空白红松
增重率(%)	46.15	42.6	50.0	45.0	62.6	42.6	-4.4

Microlab 620 mx Computing IR谱仪(美国Beckman公司)测定了几种CS树脂对木屑原料的增重率(表1)和树脂的IR谱图(图1)。

由图1可见。与红松木屑谱图相比，Na型CS树脂的谱图中出现 1730cm^{-1} ， 1585cm^{-1} 和 1392cm^{-1} 几处强烈吸收率，证明已有大量羧基引入。合成是成功的。

通过裂解色谱，紫外图谱、红外图谱以及羧基测定等试验，我们认为CS树脂中纤维素分子上引入的主要功能基的结构为：

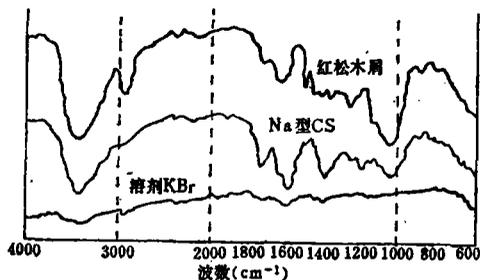
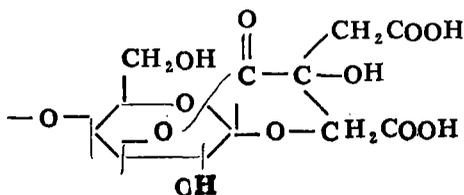
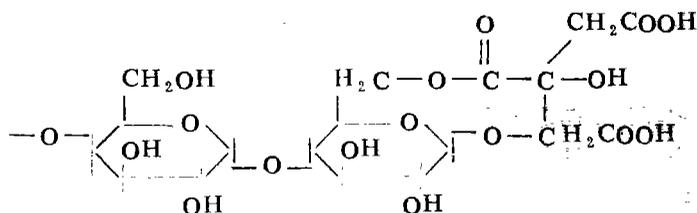


图 1 红松木屑及其Na型CS树脂的IR谱图



但也不排斥有下述结构的在存：



CS的性能及其应用

一、CS作为螯合树脂的物理性质

按离子交换树脂所要求的几项主要物理参数及其测定方法^[2, 3], 对CS树脂进行了测试, 并以高淳116, 南开110所查到的数据作了比较(表2), 由表2看出CS的饱和吸水率、膨润率、压力损失等项的数据都比较优越。

表2 CS、南开110、高淳116树脂的比较*

树脂类型	物理参数	湿视密度 (g/ml)	湿真密度 (g/ml)	空隙率 (%)	饱和吸水率 (%)	H-Na 型膨润率 (%)	压力损失 (bar/m)	最高使用温度 (°C)
CS		0.49	1.06	54	380	5.3	990.6	100
南开 110		0.7—0.8	1.10—1.15		50—60	70—75		100
高淳 116		0.76—0.78				<75	1931.9*	

* 此值系为CS在相同条件下测得。

二、CS作为螯合树脂的离子交换性能

为了评价CS是否可作为螯合树脂而应用于重金属废水的处理, 进行了下述实验以考察它的离子交换性能。

1. CS对重金属离子的选择性 将0.5克CS装入 $\phi 5 \times 280$ 毫米的微型交换柱中, 在0.5毫升/分的流速下, 对Ni²⁺、Cu²⁺浓度均为125ppm的混合离子溶液(pH=4)进行动态交换, 结果见图2。对Ni²⁺、Cu²⁺、Ca²⁺均为83ppm的混合离子溶液(pH=4)进行

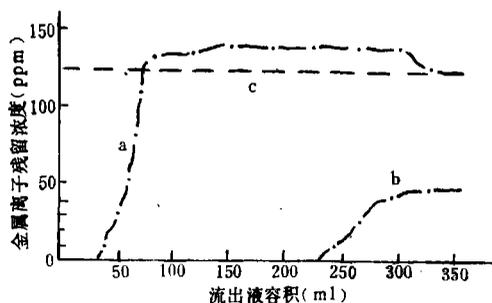


图2 流出液中Cu²⁺、Ni²⁺残留浓度变化
a. Ni²⁺残留浓度; b. Cu²⁺残留浓度;
c. Ni²⁺、Cu²⁺的初始浓度。

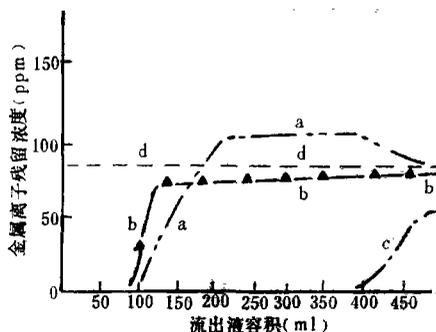


图3 流出液中Ni²⁺、Cu²⁺、Ca²⁺残留浓度变化
a. Ni²⁺残留浓度; b. Ca²⁺残留浓度;
c. Cu²⁺残留浓度; d. Ni²⁺、Ca²⁺、Cu²⁺的初始浓度。

动态交换, 结果见图 3 (CS 粒度均为 20 目)。

由图 2、3 可以看出, CS 对不同重金属离子表现出较好的选择性, 在处理 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 混合溶液试验中, Cu^{2+} 的穿透容量为 1.57 毫克当量/克, Ni^{2+} 的穿透容量为 0.17 毫克当量/克。在处理 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 混合溶液试验中, Cu^{2+} 穿透容量为 1.88 毫克当量/克, Ni^{2+} 穿透容量为 0.3 毫克当量/克, Ca^{2+} 穿透容量为 0.14 毫克当量/克。

2. 浓度对 CS 静态交换容量的影响 实验所用溶液由 CuSO_4 配制而成, pH 为 5, 实验所得结果见图 4。

3. CS 的离子交换速度及粒度对交换速度的影响 分别称取 0.2 克 20 目 CS 树脂, 置于一系列 pH = 4.5、 Cu^{2+} 浓度为 250 ppm 的 100 毫升溶液中, 各依不同的时刻, 测定交换容量 q_t , 饱和交换容量 q_0 , 以 q_t/q_0 对时间作图 (图 5)。

用同样方法测定 80 目、60 目、40 目粒度 CS 的 q_t/q_0 , 以 $q_t/q_0 = 1/2$ 的时间对粒度作图 (图 6)。

由图 6 看出, CS 的粒度对交换速度有显著影响, 粒度小, 表面积大, 离子在表面液膜上的扩散速度大, 交换速度也大。20 目 CS 达

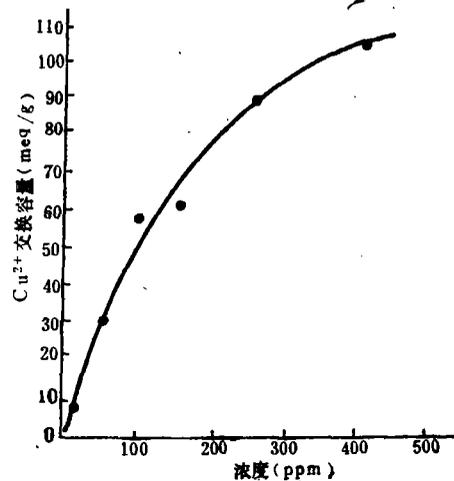


图 4 CS 静态饱和交换容量与溶液浓度的关系

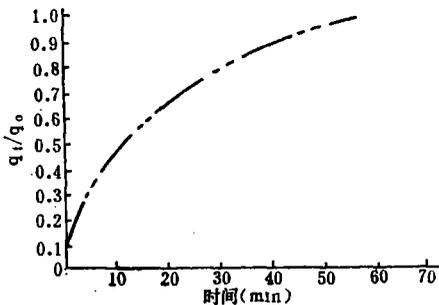


图 5 CS 交换容量随时间的变化

$q_t/q_0 = 0.5$ 的时间仅为 12.5 分钟, 说明 CS 属于较高速螯合型离子交换材料。

4. pH 值对交换容量的影响 以处理含 Cu^{2+} 溶液为例进行实验, 分批称取 0.2 克 CS 树脂, 放入 100 毫升不同 pH 值 ($\text{pH} < 5.9$)、浓度为 250 ppm 的 Cu^{2+} 溶液中, 静置二天后, 测定其静态交换容量, 图 7 所示为 Cs 树脂的静态交换容量与 pH 值的关系。

由图 7 可见, 溶液 pH 值对交换容量是有较大影响的。应取其较佳 pH 值范围进行交换处理。实验结果还表明, CS 为弱酸型离子交换材料。

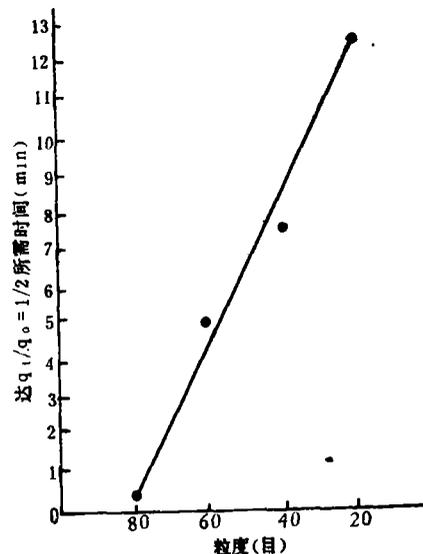


图 6 CS 粒度对交换速度的影响

5. 交换速度对穿透容量的影响 在离子交换过程中, 离子透过 CS 表面液膜的扩散速度是决定步骤, 它与交换流速直接有关。为此, 在(1)中所采用的微型柱中, 进行了以 0.3、0.5、1.0、1.5 毫升/分的不同流速对穿透容量影响的实验(所用溶液 Cu^{2+} 浓度为 250ppm, $\text{pH}=4$), 实验结果见图 8。

由图 8 看出, 随着交换流速增加, 穿透容量递减, 在本实验中, 交换流速选取 0.5—1.0 毫升/分为宜。

我们又通过系列实验选取 5% HCl 为洗脱液, 酸洗后转型再生, 可先用 NaCl 碱性溶液, 再用 0.5M Na_2CO_3 处理, 效果比较好。

作为离子交换材料的重要指标之一, 是它在交换-再生-交换的反复循环中, 应在相当长的一段时间内, 不出现交换容量较大幅度的降低, 为此, 又考虑了它的下述性能。

6. CS 反复使用的稳定性 取 Cu^{2+} 浓度为 250ppm, $\text{pH}=4$ 的溶液, 在微型粒中做反复交换-再生-交换的实验, 测定 CS 在反复再生过程中饱和和交换容量的变化, 十次循环所得结果如图 9。由图 9 看出, 经过十次循环, CS 的饱和交换容量基本不降(达 2.42 毫克当量/克)。

另外, 把 CS 放在 5% HCl 洗脱液中连续浸泡 100 小时, 转型后交换容量仅降低 1.8%; 在 $\text{pH}=2$ 的条件下, 连续浸泡 80 天, 交换容量仅降低 3%, 损失率是很小的, 这说明 CS 中的酯键是很稳定的。

CS 树脂中木素的溶出, 既影响它在使用过程中的强度, 又会影响到处理后的水质, 为此, 我们又做了木素溶出实验。以处理含 Cu^{2+} 溶液为例, 测得在 CS 反复使用再生三次后, 流出液中含木素 0.88ppm。据此, 可知木素溶出量极微, 不影响使用。

7. CS 对 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 的动

态离子交换 利用微型柱, 处理 $\text{pH}=4.5$, 各含 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 单一组份的溶液(交换流速 0.5 毫升/分, 穿透容量依次为 1.87、2.09、2.01、2.15 毫克当量/克)。在

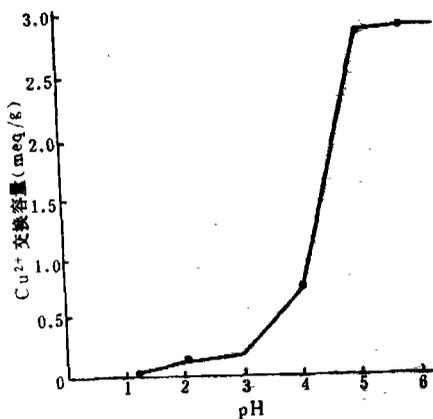


图 7 CS 静态交换容量与 pH 值的关系

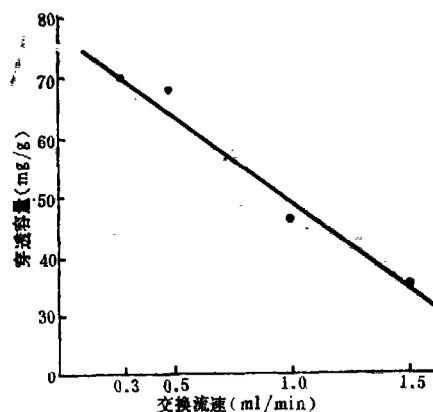


图 8 CS 穿透容量与交换流速的关系

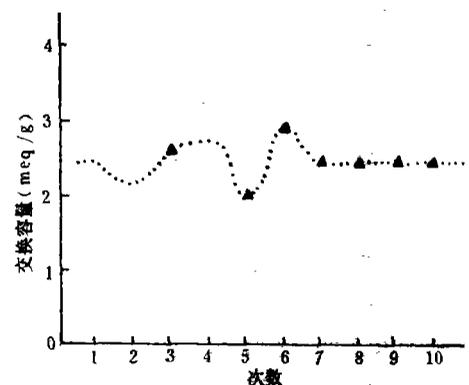


图 9 CS 反复再生、交换过程中饱和和交换容量的变化

未达穿透点前, 流出液中金属离子残留浓度均在 ppb 级, 实验结果见表 3。

表 3 CS对Ni²⁺、Zn²⁺、Ag⁺、Cu²⁺动态交换结果

金属离子 交换情况	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Cu ²⁺
初始浓度(ppm)	250	120	250	250
穿透点浓度(ppm)	1.0	5.0	3.3	1.0
穿透容量(meq/g)	1.87	2.09	2.01	2.15
饱和交换容量(meq/g)	2.55	2.45	2.21	2.39

由表 3 看出, CS 对上述四种离子的动态交换容量都较高(2.40毫克当量/克左右)。

三、CS 处理酸性镀铜废水的试验

酸性镀铜废水取自哈尔滨松江电镀厂, 废水先除铁, 再用 CS 处理(与用高淳 116 树脂效果一样), 但它在比高淳 116 树脂高 2.5 倍的流速下, 出水水质远比高淳 116 为好。在未达穿透点之前, 残留的 Cu²⁺ 浓度均在 0.01ppm 左右, 穿透后急剧上升, 故工作利用率很高。交换过程中, 交换带色层非常明显, 与 Cu²⁺ 发生交换后的 CS 呈墨绿色。在 φ4 × 50 厘米与 φ4 × 35 厘米双柱串联时, 对酸性镀铜废水处理后, 用 5% HCl 的洗脱, 洗脱液中 Cu²⁺ 浓度可达 20.38 克/升, 可以蒸发浓缩或进行电解回收。

结 论

1. 以木屑为骨架。通过与柠檬酸酯化-水解反应, 而引入 β-羟基戊二酸功能基, 制备出一种新型螯合树脂——木屑柠檬酸酯 (CS)。
2. CS 具有离子交换材料所要求的良好理化性能和较广谱的对重金属离子的选择性, 能有效地处理 Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Ag⁺ 等离子与回收贵金属。
3. CS 原材料来源丰富, 价格低廉, 制备简便, 其性能良好, 易于再生, 适宜处理中小型点源排放重金属废水。

参 考 文 献

- (1) 陈国符, 郭义明主编, 植物纤维化学, 第二章, 第三章, 轻工业出版社, 1980年。
- (2) Kunin, R., 离子交换树脂, 朱秀昌等译, 科学出版社, 1960年。
- (3) 岩崎岩次等, 工业用水便览, p832, 东京产业图书株式会社, 昭和33年。

1984年4月11日收到。