

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.10.020

改性羧甲基壳聚糖的制备及去除冶炼废水中的氟

苗雨¹, 林星杰¹, 罗纯², 张弛¹

(1. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;

2. 河池市南丹生态环境局, 广西 南丹 547200)

摘要:采用自制铁基生物絮凝剂(BPFS)对羧甲基壳聚糖(CMC)进行改性,并研究其对废水中氟的去除。考察了羧甲基壳聚糖 CMC/Fe 质量比、BPFS-CMC 投加量、pH、反应时间对氟离子去除效果的影响。结果表明,水中残余氟离子浓度随 CMC/Fe 质量比升高而升高;随改性羧甲基壳聚糖投加量的增加而降低,而且与羧甲基壳聚糖单独处理含氟废水相比,氟离子去除效果有明显提高,当 BPFS-CMC 投加量为 3%(体积分数)时,氟离子去除率由 33.05% 提高到 62.70%;酸性条件有利于氟离子的去除;随反应时间的增加,氟离子浓度缓慢下降。当羧甲基壳聚糖 CMC/Fe 质量比为 0.05,投加量 3%,pH=5,反应时间 10 min 时,水中残余氟离子浓度为 7.78 mg/L,低于国家《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)规定的限值。

关键词:改性羧甲基壳聚糖;絮凝;废水;除氟

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)10-0141-07

Preparation of Modified Carboxymethyl Chitosan and Its Removal of Fluorine from Smelting Wastewater

MIAO Yu¹, LIN Xing-jie¹, LUO Chun², ZHANG Chi¹

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;

2. Hechi Nandan Ecological Environment Bureau, Nandan 547200, Guangxi, China)

Abstract: Removal of fluoride from wastewater with carboxymethyl chitosan (CMC) modified by self-prepared iron-biofloculant (BPFS) was investigated. The effects of mass ratio of CMC to iron-biofloculant (CMC/Fe), BPFS-CMC dosage, pH value, and reaction time on removal of fluoride ions were studied. The results show that the residual fluoride concentration rises with the increase of CMC/Fe, and drops with the increase of BPFS-CMC dosage. The removal rate of fluoride can be greatly improved compared with adding CMC alone, increasing from 33.05% to 62.70% with the BPFS-CMC dosage of volume fraction of 3%. Acidic conditions are favorable for removal of fluoride ions. The concentration of residual fluoride ions drops slowly with the increase of reaction time. The optimum conditions for fluoride removal are as follows: CMC/Fe is 0.05, BPFS-CMC dosage is 3% (volume fraction), pH value is 5, and reaction time is 10 minutes. The residual concentration of fluoride is 7.78 mg/L under the above conditions, which is less than the Emission Standards of Pollutants for Lead and Zinc Industry (GB 25466—2010).

Key words: modified carboxymethyl chitosan; flocculation; wastewater; fluoride removal

收稿日期:2022-08-02

基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFC1909204)

作者简介:苗雨(1986-),女,硕士,高级工程师;通信作者:张弛(1987-),男,博士,高级工程师

氟是人体必须的微量元素之一,但是若长期饮用高氟水,容易引起氟斑牙、氟骨病。目前,工业废水排放过量的氟,不仅污染环境,而且危害人类健康,因此,研究废水中氟离子的去除很有必要。含氟废水的处理方法主要有^[1-4]:吸附法、化学沉淀法、反渗透法、絮凝沉淀法、液膜法、电渗析法等。用石灰处理后的废水中氟含量一般不会低于20~30 mg/L^[5]。混凝沉淀法处理水量大、成本低,废水中氟一次处理可达到国家排放标准,因此应用较为广泛^[6-8]。

壳聚糖是甲壳素经化学法处理脱乙酰基后的产物,是第二大天然生物聚合物^[9]。但壳聚糖只可溶于一些稀酸,而不易溶于水,为了改善其水溶性,以及开发更多的用途,通常进行改性处理,如酰化、羧基化、醚化、N-烷基化、酯化等。在壳聚糖衍生物中,羧甲基壳聚糖的研究较早,应用较为广泛。由于羧基的引入,可以有效络合金属离子^[10-11]。樊丽华等^[12]制备羧甲基壳聚糖对渤海海水进行了絮凝试验,最佳条件下浊度去除率可达到95%,COD去除率为55%左右。李万海等^[13]指出,羧甲基壳聚糖较壳聚糖有良好的脱色性能,脱色率达到43%,但化学需氧量(COD)去除率相比,相差不大。

由此可见,羧甲基壳聚糖在去除浊度、色度、金属离子方面研究较多,但是对于去除废水中氟离子的研究较少。而当前絮凝剂正向高分子化、复合化、环境友好化和多功能化等方向发展,因此,本研究以无污染、低成本的环境友好型水处理剂铁基生物絮凝剂(BPFS)对天然高分子絮凝剂羧甲基壳聚糖(CMC)进行改性处理,制得一种高效环保的改性羧甲基壳聚糖复合絮凝剂(BPFS-CMC)。研究了其制备及絮凝的最佳条件,并且考察了羧甲基壳聚糖CMC/Fe质量比、BPFS-CMC投加量、pH、反应时间对氟离子去除效果的影响。同时利用IR、SEM分析对改性羧甲基壳聚糖进行表征,并对除氟机理进行了探讨。旨在为复合水处理絮凝剂的制备提供依据,也为去除废水中氟离子提供参考。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

自制液态铁基生物絮凝剂^[14];羧甲基壳聚糖絮凝剂(工业品);高岭土(CP);氢氧化钠、氯化钠、柠檬酸钠、冰醋酸、氟化钠等均为分析纯。

高岭土悬浊液:称取一定量干燥的高岭土,加水溶解后配成悬浊液,浊度为165 NTU。

模拟含氟废水:用氟化钠配制 F^- 浓度为

20 mg/L的废水。

HJ-6型多头磁力加热搅拌器,SHZ-82水浴恒温振荡器,PHS-3E酸度计,WGZ-2型浊度计,HH-1型恒温水浴锅,JSM-6360LV扫描电镜,Nicolet IS10傅立叶红外光谱仪,氟离子选择性电极,饱和甘汞电极。

1.2 改性羧甲基壳聚糖复合絮凝剂的制备

称取一定量羧甲基壳聚糖(CMC)加入到80~90℃热水中,配制成质量浓度为10 g/L的溶液,用稀硫酸调其pH为0.5~1.0。在电磁力搅拌下,将一定量的液态铁基生物絮凝剂缓慢滴加到溶液中,使得CMC/Fe的质量比达到一定值,充分搅拌使混合均匀,在一定温度下反应一段时间,冷却,静置24 h,得到液态改性羧甲基壳聚糖复合絮凝剂(BPFS-CMC)。

1.3 试验过程

在500 mL烧杯中加入200 mL配制的模拟废水,在电磁力搅拌下,加入一定量的BPFS-CMC,用5 mol/L NaOH溶液调节废水pH到一定值,反应一段时间后,静置沉降,取上清液测定残余浊度或氟离子浓度^[15]。

1.4 分析方法

1)浊度的测定:采用散射光浊度仪测定浊度。根据除浊率评价絮凝剂的絮凝性能。

2)氟含量的测定:采用直接电位法,由标准曲线确定废水中氟离子浓度(GB—T 7484—1987:水质氟化物的测定 离子选择电极法)

3)红外光谱分析:液体样品50℃左右烘干,研磨成粉末状,以KBr做本底,采用压片法用傅立叶红外光谱仪测定。

4)扫描电镜分析:将液体样品置于低温的真空干燥箱烘干,研磨成粉末状,在扫描电子显微镜下观察物质的结构并拍照。

2 结果与讨论

2.1 BPFS-CMC絮凝剂的制备条件优化

2.1.1 加热时间对絮凝性能的影响

固定反应温度、CMC/Fe质量比,考察加热时间对BPFS-CMC絮凝性能的影响。试验结果见图1。由图1可知,随加热时间的增加,BPFS-CMC除浊率先升高,在40 min时达到最高,为99.67%。超过40 min后,除浊率降低。可能是因为加热时间过长,会使高分子絮凝剂发生解聚,使聚合度降低,从而影响除浊效果。

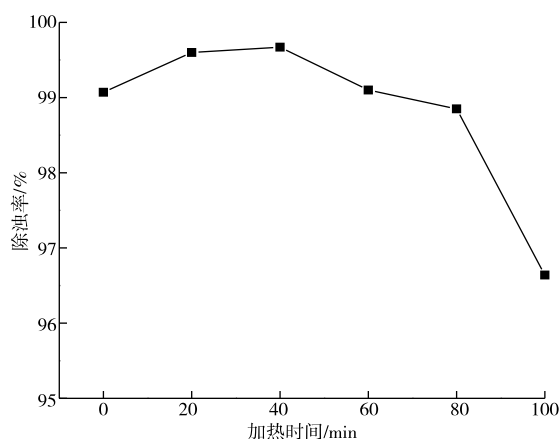


图 1 加热时间对 BPFS-CMC 絮凝性能的影响

Fig. 1 Effect of heating time on BPFS-CMC flocculating capability

2.1.2 反应温度对絮凝性能的影响

固定 CMC/Fe 质量比、加热时间 40 min, 反应温度对 BPFS-CMC 絮凝性能的影响见图 2。随反应温度的增加, 除浊效果越来越好, 当反应温度为 80 °C 时, 除浊效果最好。这是因为, 升高温度有助于聚合反应速率的提高, 进而提高絮凝剂的聚合度, 增加絮凝效果。反应温度大于 80 °C 时, 发现有沉淀出现。可能是 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$, 该沉淀不仅难溶于酸性溶液中, 热稳定性也很高^[16]。所以应控制反应温度不能高于 80 °C。

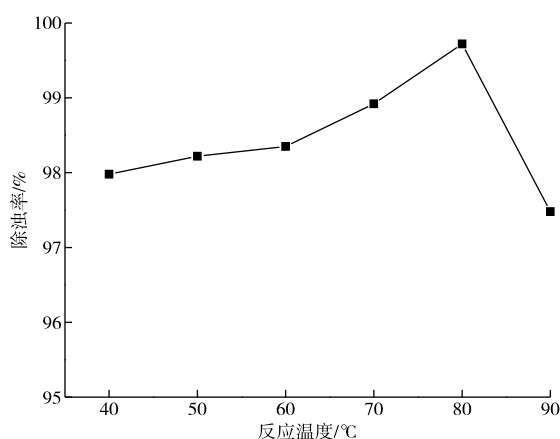


图 2 反应温度对 BPFS-CMC 絮凝性能的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on BPFS-CMC flocculating capability

2.1.3 CMC/Fe 质量比对絮凝性能的影响

固定反应温度 80 °C, 加热时间 40 min, 改变 CMC/Fe 质量比。由图 3 可知, 随 CMC/Fe 质量比的增加, 除浊率逐渐降低。这是因为, 当 CMC/Fe 质量比较小, 铁基生物絮凝剂所占比例较大, 其对

模拟废水中带负电胶体的电中和作用增强。当羧甲基壳聚糖所占比例增大时, 其带有的一 COO^- 增多, 对废水中带负电胶体有排斥作用, 不利于沉降。

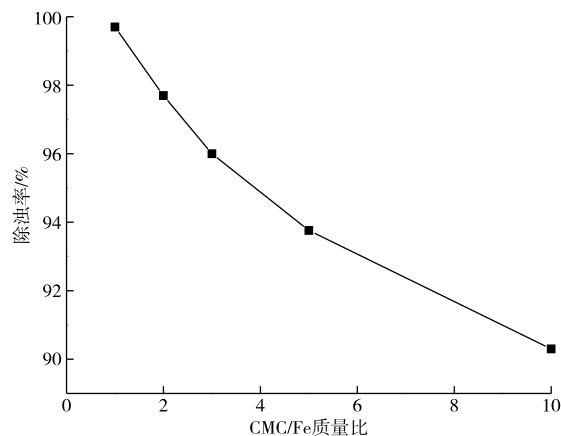


图 3 CMC/Fe 质量比对 BPFS-CMC 絮凝性能的影响

Fig. 3 Effect of CMC/Fe mass ratio on BPFS-CMC flocculating capability

2.1.4 BPFS-CMC 投加量对絮凝性能的影响

调整模拟水样 $\text{pH}=7$, 废水中投加不同量的 BPFS-CMC, 结果见图 4。由图 4 可知, 随 BPFS-CMC 投加量增加, 除浊率先升高后降低, 最佳投加量为 0.5% (体积分数, 下同)。刚开始投加量增加时, 电中和及吸附架桥作用增强, 但是当投加量过量时, 会使胶体所带电荷发生变化, 从而出现反稳现象, 影响除浊效果。从图 4 还可以看出, 复合絮凝剂 BPFS-CMC 的絮凝效果大大优于单独使用 CMC 的效果。

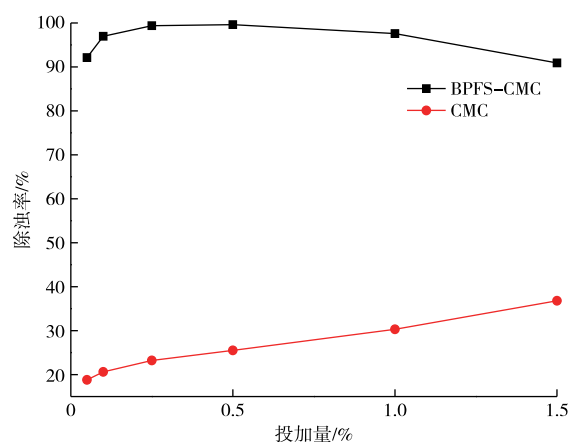


图 4 BPFS-CMC 投加量对 BPFS-CMC 絮凝性能的影响

Fig. 4 Effect of BPFS-CMC dosage on BPFS-CMC flocculating capability

2.1.5 pH对絮凝性能的影响

在模拟废水中投加0.5%的BPFS-CMC,调节不同pH,pH对BPFS-CMC絮凝性能的影响见图5。由图5可以看出,pH在5~9时,絮凝效果较好。说明改性羧甲基壳聚糖复合絮凝剂在处理高浊度废水时具有较宽的pH适用范围。

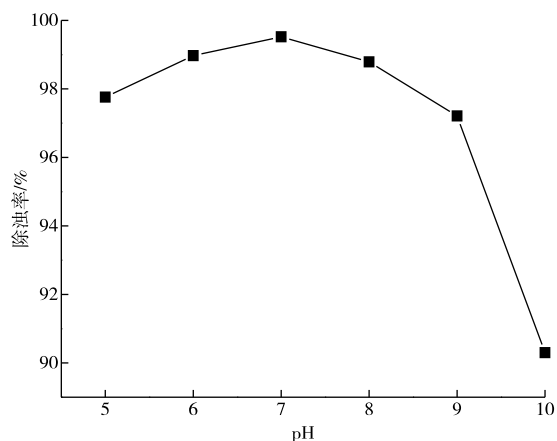


图5 pH对BPFS-CMC絮凝性能的影响

Fig. 5 Effect of pH value on BPFS-CMC flocculating capability

2.2 改性羧甲基壳聚糖表征

2.2.1 红外光谱

CMC、BPFS-CMC的红外光谱图如图6所示。从图6可以看出,改性前后物质的结构发生了变化。BPFS-CMC的图谱在 $3\,600\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰加宽,说明在这个波数范围内,铁基生物絮凝剂同波数—OH伸缩振动吸收峰,羧甲基壳聚糖中同波数的O—H伸缩振动吸收峰,C—H的伸缩振动吸收峰,N—H伸缩振动吸收峰,相互发生了重叠,形成了一个较宽的吸收峰。这个宽峰表明改性羧甲基壳聚糖中有大量O—H、N—H形成的链内、链间氢键,由于氢键的长短、强弱不同,使其伸缩峰出现在较宽的频率范围内。羧甲基壳聚糖中C—OH键伸缩振动吸收峰位于 $1\,069.45\text{ cm}^{-1}$,羧基的反对称伸缩振动吸收峰位于 $1\,599.78\text{ cm}^{-1}$,羧基的对称伸缩振动吸收峰位于 $1\,411.81\text{ cm}^{-1}$ 。而改性羧甲基壳聚糖复合絮凝剂中C—OH键伸缩振动吸收峰位移至 879.44 cm^{-1} ,羧基的反对称伸缩振动吸收峰位于 $1\,630.44\text{ cm}^{-1}$,羧基的对称伸缩振动吸收峰位于 $1\,183.03\text{ cm}^{-1}$ 。综上所述,在改性的过程中,羧甲基壳聚糖的氨基、羟基、羧基均参与了反应^[15]。

2.2.2 扫描电镜表征

CMC、BPFS-CMC的扫描电镜形貌如图7所

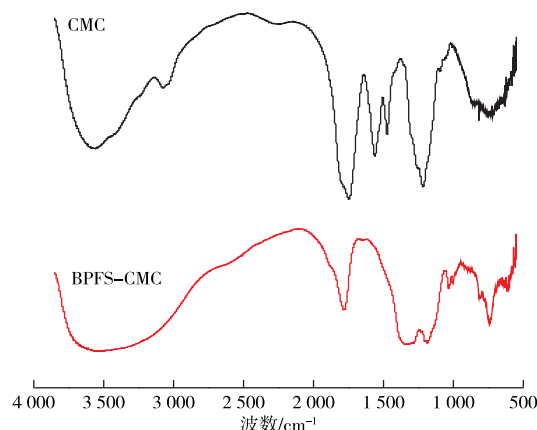


图6 CMC和BPFS-CMC红外光谱图

Fig. 6 IR spectra of CMC and BPFS-CMC

示。CMC是由各小粒棒团簇到一起形成絮团状(图7a)。是BPFS-CMC呈现片状结构(图7b)。对比两张图可以看出,经过铁基生物絮凝剂改性后,改性羧甲基壳聚糖复合絮凝剂与羧甲基壳聚糖的形貌发

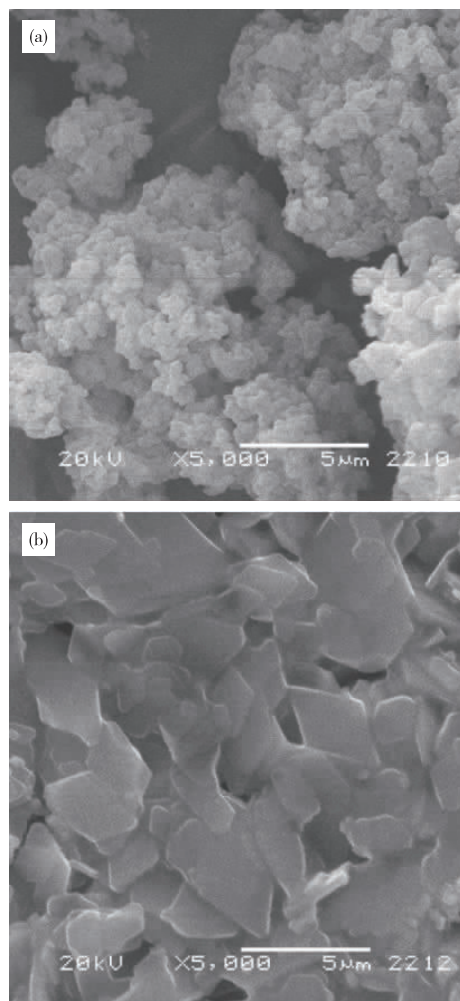


图7 CMC(a)和BPFS-CMC(b)扫描电镜形貌

Fig. 7 SEM images of CMC(a) and BPFS-CMC(b)

生了很大变化。

2.3 BPFS-CMC 除氟效果研究

2.3.1 CMC/Fe 质量比对除氟效果的影响

在 BPFS-CMC 投加量为 3%, pH 为 5, 反应时间 30 min 的条件下, CMC/Fe 质量比对残余 F^- 浓度的影响如图 8 所示。由图 8 可知, 残余 F^- 浓度随 CMC/Fe 质量比增加而逐渐升高。这是因为, CMC/Fe 质量比增加, 铁基生物絮凝剂所占比例减少, 铁氟络合形成的铁氟络离子会减少, 从而导致除氟率下降。当 CMC/Fe 质量比为 0.05 时, F^- 去除率达到最大, 为 62.70%, 水中残余 F^- 浓度降至 7.46 mg/L。

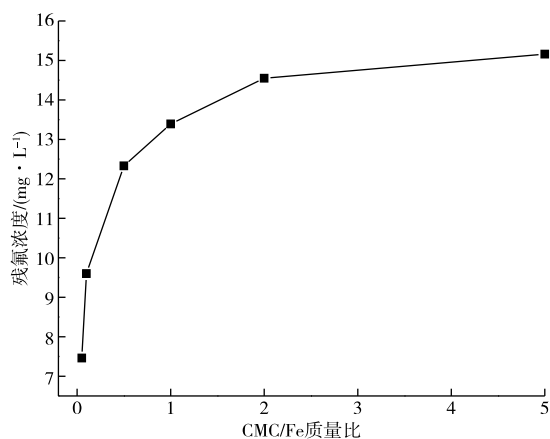


图 8 CMC/Fe 质量比对残余 F^- 浓度的影响

Fig. 8 Effect of CMC/Fe mass ratio on residual concentration of fluoride

2.3.2 BPFS-CMC 投加量对除氟效果的影响

在 CMC/Fe 质量比为 0.05, pH 为 5, 反应时间 30 min 的条件下, BPFS-CMC 投加量对残余 F^- 浓度的影响如图 9 所示。由图 9 可知, 残余 F^- 浓度随 BPFS-CMC 投加量的增加而降低。当投加量为 3% 时, F^- 去除率达到 62.70%, 水中残余 F^- 浓度为 7.46 mg/L, 低于 GB 25466—2010《铅、锌工业污染物排放标准》规定的 8 mg/L 的限值。而且, 用 CMC 单独处理含氟废水时, 当 CMC 投加量为 2% 时, 残余 F^- 浓度为 13.39 mg/L, 此后, 继续增加 CMC 投加量, F^- 浓度不再发生变化。通过对比两条曲线可以看出, 在相同投加量下, BPFS-CMC 的除氟效果明显优于单独使用 CMC, 且未出现饱和现象。

2.3.3 pH 对除氟效果的影响

在 BPFS-CMC 投加量为 3%, CMC/Fe 质量比为 0.05, 反应时间 30 min 的条件下, pH 对残余

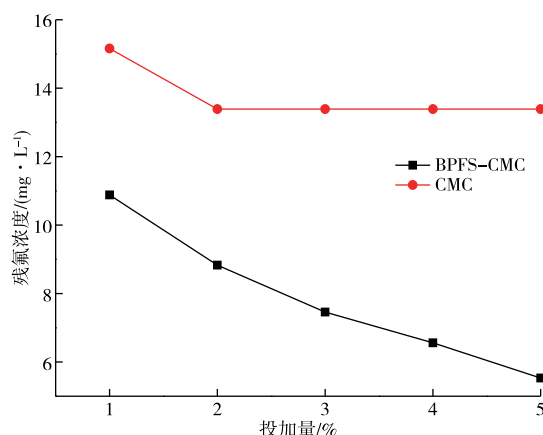


图 9 BPFS-CMC 投加量对残余 F^- 浓度的影响

Fig. 9 Effect of BPFS-CMC dosage on residual concentration of fluoride

F^- 浓度的影响见图 10。由图 10 可知, 残余 F^- 浓度随 pH 升高而升高。说明酸性条件有利于氟离子的去除。这可能是因为酸性条件时铁氟络合作用较强, 可以大大降低氟离子的浓度, 随着溶液碱性的增加, 铁氟络合作用减弱, 吸附共沉淀作用占主导, 但其对氟离子的去除作用较弱, 从而使 F^- 浓度上升。

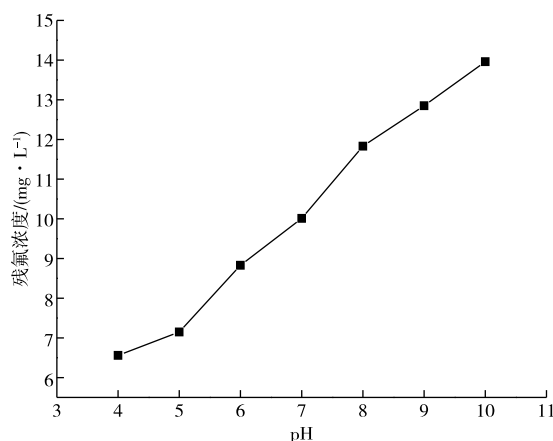


图 10 pH 对残余 F^- 浓度的影响

Fig. 10 Effect of pH value on residual concentration of fluoride

2.3.4 反应时间对除氟效果的影响

在 BPFS-CMC 投加量为 3%, CMC/Fe 为 0.05, pH 为 5 的条件下, 反应时间对残余 F^- 浓度的影响如图 11 所示。由图 11 可知, 反应时间对残余 F^- 浓度影响较小。随反应时间增加, 残余 F^- 浓度缓慢降低。在 10~40 min, 残余 F^- 浓度一直维持在 7.78 mg/L。

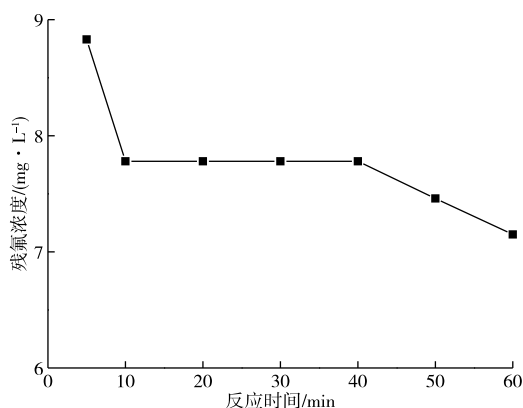
图 11 反应时间对残余 F^- 浓度的影响

Fig. 11 Effect of reaction time on residual concentration of fluoride

2.4 除氟机理研究

改性羧甲基壳聚糖、改性羧甲基壳聚糖含氟絮体的红外光谱图如图 12 所示。通过对比发现,改性羧甲基壳聚糖含氟絮体的图谱在 $3\ 600 \sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰变窄,而且羧基的特征吸收峰位移发生变化,表明 F^- 可能以氢键或其他方式吸附在絮体上,然后通过吸附共沉淀作用将氟去除。在 $1\ 126.17$ 、 $1\ 054.61\text{ cm}^{-1}$ 的 2 个峰可能是由改性羧甲基壳聚糖中的铁与氟络合形成铁氟络离子引起的,铁氟络合是改性羧甲基壳聚糖除氟的另一种方式。

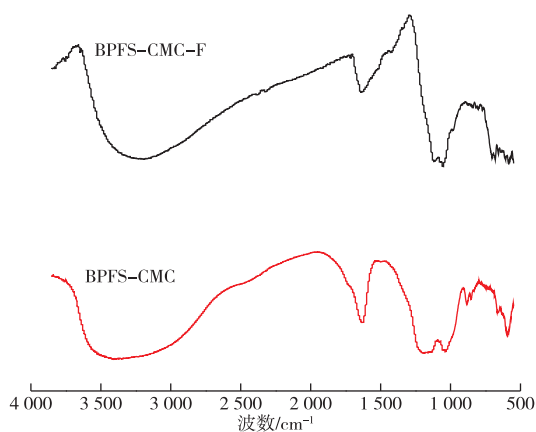


图 12 BPFS-CMC 和 BPFS-CMC-F 红外光谱图

Fig. 12 IR spectra of BPFS-CMC and BPFS-CMC-F

3 结论

1)改性羧甲基壳聚糖的制备及絮凝最佳条件为:反应温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、加热时间 40 min 、CMC/Fe 质量比 1、投加量 0.5% 、 $\text{pH}=7$ 。与羧甲基壳聚糖相比,除浊率有明显提高。红外光谱、扫描电镜图表

明,经过铁基生物絮凝剂改性,得到的改性羧甲基壳聚糖与羧甲基壳聚糖相比,结构和形貌发生了很大变化。

2)改性羧甲基壳聚糖去除废水中氟离子时,氟离子浓度随 CMC/Fe 质量比升高而升高,随改性羧甲基壳聚糖投加量的增加而降低,酸性条件有利于氟离子的去除,随反应时间的增加,氟离子浓度缓慢下降。当 CMC/Fe 为 0.05 ,投加量为 3% , pH 为 5 ,反应时间为 10 min 时,水中残余 F^- 浓度为 7.78 mg/L ,低于 GB 25466—2010 规定的限值。与羧甲基壳聚糖单独除氟相比,相同投加量下, F^- 去除效果有明显提高。红外光谱图表明,改性羧甲基壳聚糖可能通过吸附共沉淀以及铁氟络合作用除氟。

3)采用环境友好型铁基生物絮凝剂对羧甲基壳聚糖进行改性,制得低成本、无污染、高效的改性羧甲基壳聚糖复合絮凝剂。该絮凝剂可以应用于废水中氟离子的去除,此外,对重金属离子和其他阴离子等的去除,以及其他方面的应用有待进一步研究。

参考文献

- [1] 徐传海. 含氟废水治理技术研究进展[J]. 石化技术, 2009,16(2):57-60.
XU C H. Research progress in treatment technology for fluoride-containing wastewater [J]. Petrochemical Industry Technology, 2009,16(2):57-60.
- [2] 刘庆斌. 无机含氟废水处理的研究进展[J]. 黄石理工学院学报, 2009,5(4):7-10.
LIU Q B. Research progress of inorganic fluoride wastewater treatment [J]. Journal of Huangshi Institute of Technology, 2009,5(4):7-10.
- [3] TOYODA A, TAIRA T. A new method for treating fluorine waste water to reduce sludge and running costs [J]. IEEE Transaction on Semiconductor Manufacturing, 2000,13(3):305-309.
- [4] SAHAS. Treatment of aqueous effluent for fluoride removal[J]. Water Research, 1993,27(8):1347-1350.
- [5] PARTHASARATHY N, BUFFLE J, HAERDI W. Combined use of calcium salts and polymeric aluminium hydroxide for defluoridation of wastewaters[J]. Water Research, 1986,20(4):443-448.
- [6] 陈绪钰. 聚合硫酸铁去除水中氟的试验研究[J]. 中国农村水利水电, 2009(11):95-97.
CHEN X Y. An experimental research on fluoride removal from high fluoride-bearing water by polyferric

- sulfate[J]. China Rural Water and Hydropower, 2009(11):95-97.
- [7] 刘开敏,龙海. 铝盐和聚合硫酸铁除氟效果研究[J]. 广州化工,2009,37(7):96-98.
- LIU K M, LONG H. Study on the effect of removing fluoride from drinking water using PFS and AlCl_3 [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2009, 37(7):96-98.
- [8] 邸秋莺. 含氟废水混凝沉淀处理工艺的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
- DI Q Y. Research on the enhanced coagulation and sedimentation process for fluorine wastewater treatment[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006.
- [9] SUN B, MI Z T, AN G, et al. Preparation of biomimetic materials made from polyaspartyl polymer and chitosan for heavy-metal removal[J]. Ind. Eng. Chem. Res. 2009. 48:9823-9829.
- [10] 陈伟,林友文,罗红斌,等. 羧甲基壳聚糖吸附铜离子性能研究[J]. 福建环境,2000,17(5):9-11.
- CHEN W, LIN Y W, LUO H B, et al. Study on the adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ in solution by carboxymethyl chitosan[J]. Fujian Environment, 2000, 17(5):9-11.
- [11] DOBETTI L, DELLBEN F. Binding of metal cations by N-carboxymethyl chitosans in water[J]. Carbohydrate Polymers, 1992, 18(4):273-282.
- [12] 樊丽华,程俊,秦巳麒. 羧甲基壳聚糖絮凝剂的研制及其应用研究[J]. 环境科学与技术,2009,32(11):84-87.
- FAN L H, CHENG J, QIN S Q. Carboxymethyl chitosan and its application[J]. Environmental Science and Technology, 2009, 32(11):84-87.
- [13] 李万海,程艳洁,齐爱玖,等. 羧甲基壳聚糖的制备及应用[J]. 吉林化工学院学报,2008,25(1):7-10.
- LI W H, CHENG Y J, QI A J, et al. Preparation of carboxymethyl chitosan and its application[J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2008, 25(1):7-10.
- [14] 王慧敏. 铁基生物絮凝剂的制备与应用研究[D]. 长沙:中南大学,2011.
- WANG H M. Preparation and application of iron-biofloculant[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [15] 苗雨. 铁基生物絮凝剂的改性及其对废水中 F^- 和 Ca^{2+} 的去除研究[D]. 长沙:中南大学,2012.
- MIAO Y. Study on fluoride and calcium removal from wastewater by modified iron-biofloculant[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [16] 方胜强,徐玉萍. 聚合磷酸铁的制备及其性能研究[J]. 四川化工,2009,9(2):46-48.
- FANG S Q, XU Y P. [J]. Study on the synthesis and properties of PPFS[J]. Sichuan Chemical Industry, 2009, 9(2):46-48.