

印花废水中海藻酸钠的回收

陶宇庆^{1,2}, 巩继贤^{1,2}, 任燕飞^{1,2}, 李政^{1,2}, 李秋瑾^{1,2}, 张健飞^{1,2}

(1.天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387;

2.天津工业大学 先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津 300387)

摘要:文中采用钙凝-酸化法从模拟印花废水中回收海藻酸钠,研究了氧化剂用量和氧化条件对海藻酸钠的漂白效果,探讨了酸洗对海藻酸钙脱钙效果影响,并对回收海藻酸钠的结构和性能进行了分析。结果表明,次氯酸钠漂白(有效氯含量2%)最佳工艺条件为溶液pH值9.5,时间30 min,次氯酸钠用量0.01 g/mL,通过脱色纯化制得海藻酸钠色差 ΔE 为9.8,黏度为135 mPa·s;酸处理海藻酸钙最适脱钙条件为:酸溶液pH值1.6,酸洗次数两次,处理后海藻酸钠的RV值降低至20%,有较好的脱钙效果;对海藻酸钠性质进行定性分析和红外光谱分析可以判断印花废水中的提取物为海藻酸钠,其黏度为135 mPa·s,提取率约为30%。

关键词:印花废水;海藻酸钠;漂白;脱钙;回收

中图分类号:X 791

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2019)07-0034-04

Recovery of Sodium Alginate From Printing Wastewater

Tao Yuqing^{1,2}, Gong Jixian^{1,2}, Ren Yanfei^{1,2}, Li Zheng^{1,2}, Li Qiujin^{1,2}, Zhang Jianfei^{1,2}

(1.School of Textiles Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

2.Key Laboratory for Advanced Textile Composites of Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract:In this paper, the sodium alginate was recovered from the simulated printing wastewater by calcium coagulation-acidification method. The bleaching effect of oxidant dosage and oxidation conditions on sodium alginate was studied. The effect of pickling on the decalcification of calcium alginate was discussed, and the structure and properties of recovered sodium alginate was analyzed. The results show that the optimum process conditions for sodium hypochlorite bleaching with sodium hypochlorite (2%) were: the solution with pH 9.5, time of 30 minutes and sodium hypochlorite dosage of 0.01 g/mL, the obtained sodium alginate color difference ΔE was 9.8 and viscosity was 135 mPa·s by decolorization and purification. In addition, the optimal decalcification conditions for acid treatment were: hydrochloric acid solution with pH 1.6, acid washing twice in 90 minutes with constant stirring speed, RV value was reduced to 20% after treatment. The extract was qualitative and FTIR spectrally determined as sodium alginate with a viscosity of 135 mPa·s and an extraction rate of approximate 30%.

Key words:Printing Wastewater; Sodium Alginate; Bleaching; Decalcification; Recovery

海藻酸钠是一种多糖类线性高分子聚合物,分子式为 $(C_6H_7O_6Na)_n$,是由 β -D-甘露糖醛酸(M)和 α -L-古罗糖醛酸(D)通过1-4糖苷键连接而成,分子量在32 000-200 000^[1],

由于海藻酸钠在纺织品印花中具有易着色、给色量大、色泽鲜艳、容易水洗等特点,常作为糊料用于纺织品印花,印花完成后为了保持织物的手感,需要用大量的水将其从

织物表面洗去形成以海藻酸钠和染料为主体的印花废水,具有黏度大、COD值高、难生物降解等特点^[2],如果能将印花废水中的海藻酸钠回收利用,不仅可以降低污染,减

基金项目:国家重点研发计划(2016YFC0400503-02);新疆自治区重大专项(2016A03006-3);天津自然科学基金项目(2016A03006-3);中国纺织工业联合会科技指导性项目(2017011)。

作者简介:陶宇庆(1992—),男,硕士研究生。主要从事印花废水中海藻酸钠回收利用的研究。

通讯作者:巩继贤(1975—),男,副教授,博士生导师,博士后。E-mail:gongjixian@126.com。

少水处理的负担,还能实现资源回收利用。

印花废水中回收海藻酸钠的研究鲜有报道,大多数文献研究的是海藻酸钠的提取。海藻酸钠的提取都是以海藻为原料进行的,海藻中提取海藻酸钠方法主要包括钙凝沉淀法和酸凝沉淀法两种^[3],其主要原理是将水溶液中的海藻酸钠在酸或者钙离子作用下形成絮凝沉淀,其中酸析法所形成的沉淀是海藻酸,但沉淀速度较慢,而且颗粒较小,不易过滤,且海藻酸不稳定容易发生降解,钙析法形成海藻酸钙,沉淀较快,耗时短,而且海藻酸钙凝胶纤维韧性较好,容易脱水,方便过滤,相比于海藻酸抗降解能力更好^[4]。

本研究采用了钙凝沉淀的方式进行了废水中海藻酸钠的高通量分离,研究了海藻酸钠漂白和脱钙的效果,分析了提取回收过程对海藻酸钠性能的影响,并对提取后海藻酸钠的性质进行了分析和结构表征,最后给出了废水中海藻酸钠回收的最佳工艺。

1 试验

1.1 材料及仪器

试剂:海藻酸钠、氢氧化钠、盐酸、氯化钙、碳酸钠、无水乙醇(分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司),次氯酸钠(天津市风船化学试剂科技有限公司),六偏磷酸钠,活性翠蓝染料 K-GL (天津亚东集团有限公司)。

仪器:DF-101S 恒温加热磁力搅拌器(山东鄄城华鲁电热仪器有限公司),分析电子天平(奥豪斯仪器上海有限公司),Brookfield 马尔文流变仪,可见分光光度计(上海立光精密仪器有限公司),循环真空泵(郑州市亚荣仪器有限公司),数慧眼(英国 Verivide 公司)。

1.2 加工方法

1.2.1 模拟印花废水的制备

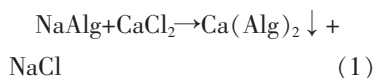
称取 5.0 g 海藻酸钠和 0.2 g 活性翠蓝染料加入到一定量的蒸馏水中,充分搅拌使其溶解后转移到 1 L 的容量瓶中,定容至刻度线,作为模拟印花废水。

1.2.2 海藻酸钠的回收提取

提取回收工艺:钙析→漂白→脱钙→碱中和→醇沉分离。

a. 钙析

向配制好 40.0 mL 海藻酸钠的印花废水中加入 10% 的氯化钙溶液,搅拌 30 min,使海藻酸钙沉淀完全,过滤,用蒸馏水清洗以除去海藻酸钙表面附着的染料和氯化钙,沥干后备用。其化学反应方程式见式(1)。



b. 海藻酸钙的漂白

将 1.2.2a 中所得海藻酸钙加入到 40.0 mL 的蒸馏水中,分别加入 0~0.8 mL 的次氯酸钠(有效氯含量为 2%),搅拌漂白 40 min 后,取出过滤。

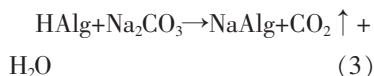
c. 酸脱钙

将漂白后海藻酸钙加入到 pH 值为 1.0、1.3、1.6、1.9 的 100.0 mL 盐酸溶液中分别脱钙 1~3 次,搅拌反应 90 min 后,取出过滤。化学反应方程式见式(2)。



d. 碱中和

将脱钙后的海藻酸凝块加入到 30.0 mL 的蒸馏水中,用 10% 碳酸钠边搅拌边调节 pH 值至 8.0 恒定不变。其反应方程式见式(3)。



e. 醇沉

将碱中和后的溶液加入 2 倍体积的乙醇,利用海藻酸钠不溶于

乙醇的特性,使其以固体絮状物形式析出,再挤压除去水分,50℃下烘干 3 h 后,研磨成海藻酸钠粉末,备用。

1.3 测试方法

1.3.1 海藻酸钠颜色

对海藻酸钠粉末压片后,采用数慧眼测定漂白前后海藻酸钠的色差^[5]。

1.3.2 海藻酸钠黏度

采用马尔文流变仪,在 25℃下,剪切速率 100 s⁻¹ 下,选择直径为 40 mm 平行板测量系统进行测定。

1.3.3 海藻酸钙脱钙效果

采用 RV 法测试,其原理是将提取的海藻酸钠配制成浓度为 1% 溶液,测量溶液加入六偏磷酸钠(0.05 g/L)前后黏度的差值,来表征其脱钙效果,见式(4)。

$$RV = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1} \quad (4)$$

式中: μ_1 和 μ_2 分别是加入六偏磷酸钠前后的黏度, mPa·s。

1.3.4 海藻酸钠红外光谱结构表征

采用 KBr 压片法对提取前后的海藻酸钠粉末进行压片后,在波长 400~4 000 cm⁻¹ 进行全波段扫描。

1.3.5 海藻酸钠提取率

印花废水中海藻酸钠提取率计算见式(5)。

$$\text{提取率} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (5)$$

式中: m_1 、 m_2 分别是印花废水中海藻酸钠提取前后的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 海藻酸钠漂白工艺的探究

2.1.1 次氯酸钠用量对海藻酸钙漂白效果的影响

参照 1.2.2 工艺对海藻酸钠进行提取,探讨海藻酸钙漂白效果的影响,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,次氯酸钠用量对海藻酸钙漂白效果影响很大,次氯

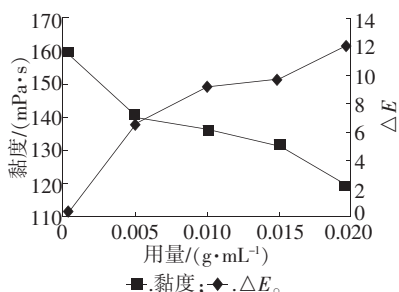


图1 次氯酸钠用量对海藻酸钙漂白效果的影响

酸钠用量为 0.01 g/mL 时,海藻酸钙的色差为 9.5,可以达到较好漂白效果,其黏度为 134 mPa·s,随着次氯酸钠用量的提高,海藻酸钠的漂白效果提高但是其黏度下降明显,主要是因为次氯酸钠是一种强氧化剂,用量过多会对海藻酸钠的结构造成降解,导致聚合度降低、分子量下降、黏度降低^[6]。为了达到较好的漂白效果又要保证海藻酸钠黏度,因此,选择次氯酸钠用量为 0.01 g/mL。

2.1.2 不同 pH 值对海藻酸钙漂白效果的影响

参照 1.2.2 工艺在室温下,次氯酸钠用量 0.01 mg/L,探讨 pH 值对海藻酸钙漂白效果的影响,结果如图 2 所示。

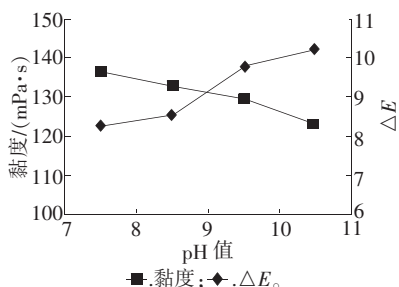


图2 pH 值对海藻酸钙漂白效果的影响

由图 2 可知,随着溶液 pH 值的升高,海藻酸钙漂白效果有一定提高,当溶液 pH 值从 7.5 提高至 10.5,其色差从 9.2 增加至 10.2,因为在碱性条件下,次氯酸钠的酸性分解受到抑制,漂白效果有所增强。从图中可以看出,pH 值在 9.5

时海藻酸钠可以达到较好的漂白效果,继续增加 pH 值,色差变化很小,海藻酸钠黏度有所下降,因此,选择 pH 值 9.5 为最佳漂白条件^[7]。

2.1.3 漂白时间对海藻酸钙漂白效果的影响

参照 1.2.2 工艺,漂白剂用量为 0.01 g/mL,pH 值在 9.5 下,探讨漂白时间对海藻酸钙漂白效果的影响,结果如图 3 所示。

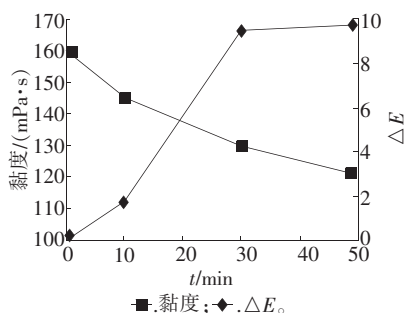


图3 漂白时间对海藻酸钙漂白效果的影响

由图 3 可知,随着漂白时间的增加,次氯酸钙漂白效果会有明显的提高,在漂白 30 min 后海藻酸钙的色差基本不变,达到最大值 9.8,同时海藻酸钙的黏度也会随着漂白时间的增加有所下降。这是因为随着反应时间的延长,海藻酸钙被氧化剂降解的越多,黏度也随之下降^[8],因此,次氯酸钠漂白的最适时间为 30 min。

2.1.4 漂白效果

参照 1.2.2b 及 2.1.1—2.1.3 优化条件,对海藻酸钙进行漂白,结果见表 1。

表1 海藻酸钠漂白效果

项目	白度/%
海藻酸钠原材料	71.99
漂白	58.70
未漂白	37.12

由表 1 可知,相比于未漂白的海藻酸钠,经漂白脱色后海藻酸钠白度有明显的提高,其白度值从 37.12 提高可以至 58.70,与原材料

海藻酸钠白度值 71.99 相差不大。

2.2 海藻酸钙脱钙效果的探究

2.2.1 不同 pH 值下脱钙效果

参照 1.2.2 工艺,在固定转速下,酸洗时间为 90 min,探讨不同 pH 值的盐酸溶液对海藻酸钙脱钙效果的影响,结果如图 4 所示。

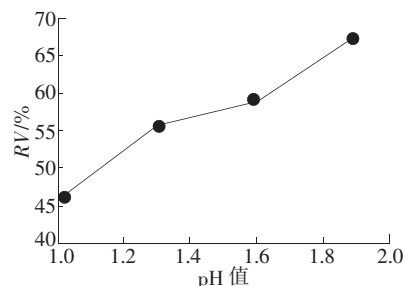


图4 pH 值对海藻酸钙脱钙效果的影响

由图 4 可知,随着酸洗溶液 pH 值的降低,RV 值也会随之下降,海藻酸钙的脱钙效果越好,当用 pH 值 1.9 和 pH 值 1.0 溶液对海藻酸钙酸洗后,RV 有最大和最小值,分别为 68%和 46%。这主要是由于溶液中氢离子含量增加,会促使更多的海藻酸钙转化为海藻酸,有利于海藻酸钙的脱钙反应^[9]。

2.2.2 酸洗次数对海藻酸钙脱钙效果影响

参照 1.2.2 工艺,在固定转速下,酸洗 90 min 内,探讨不同酸洗次数对其脱钙效果影响,结果如图 5 所示。

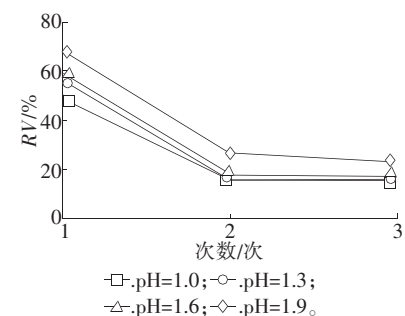


图5 酸洗次数对海藻酸钙脱钙效果的影响

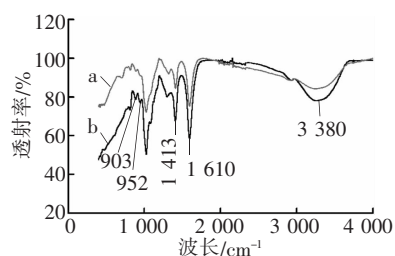
由图 5 可知,相比于第 1 次酸

洗,第2次酸洗其RV值会有明显的降低,脱钙效果更好。pH值1.9的溶液酸洗两次后,其RV值降至30%,pH值1.0、1.3、1.6溶液酸洗两次后RV均降至20%左右,而第3次酸洗后RV值变化很小,脱钙效果没有明显的变化。这主要是因为,在第1次酸洗时溶液中钙离子含量相对较高,增加了海藻酸钙转化为海藻酸的难度,只有部分海藻酸钙发生反应生成海藻酸,而第2次酸洗时溶液中钙离子含量减少,盐酸浓度相对较高,有更多的海藻酸钙发生反应转化为海藻酸,因此,其RV值下降比较明显,而第3次酸洗后其RV值变化很小是因为在前两次酸洗使大部分海藻酸钙转化为海藻酸凝块,因此酸洗后脱钙效果无明显变化。由于pH值1.6、1.0和1.3溶液酸洗两次后脱钙效果相差不大,为了节省原料,选择酸洗时间在90 min内,pH值为1.6、盐酸溶液酸洗两次。

2.3 海藻酸钠结构及其性能表征

2.3.1 海藻酸钠性能结构分析

对提取前后的海藻酸钠结构进行了红外光谱分析,结果如图6所示。



注:a为回收提取的海藻酸钠;b为分析纯海藻酸钠。

图6 海藻酸钠的红外光谱图

由图6可知,提取的海藻酸钠和分析纯海藻酸钠在 3380 cm^{-1} 、 1610 cm^{-1} 分别有H—O的伸缩振动吸收峰和O—C—O的伸缩振动吸收峰以及在 1413 cm^{-1} 有羧基伸缩振动峰^[10], $750\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 是多

糖类化合物共存的区域, 952 cm^{-1} 是糖醛酸残基C—O的伸缩振动吸收峰,而在 903 cm^{-1} 左右是甘露糖醛酸残基C—H伸缩振动峰^[11],从吸收峰强度上来看,提取后海藻酸钠吸收峰强度有所降低,相应官能团含量减少,透射率有所增加,这是由于海藻酸钠提取过程中发生一定程度的降解所致^[12]。

2.3.2 海藻酸钠黏度和提取率测定

海藻酸钠的黏度是评价海藻酸钠质量的重要指标,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下测得1%海藻酸钠溶液的黏度为 $135\text{ mPa}\cdot\text{s}$,较提取前分析法海藻酸钠黏度 $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 有所下降,主要是因为提取过程中海藻酸钠结构降解,分子量下降所致,回收海藻酸钠提取率在30%左右。

3 结论

3.1 用次氯酸钠对海藻酸钠进行漂白脱色,价格较低,适合工业生产。单因素试验表明:次氯酸钠漂白适宜条件为,次氯酸钠用量 0.01 g/mL ,漂白时间 30 min ,pH值9.5,可以达到较理想的漂白效果,其色差 ΔE 为9.8。

3.2 海藻酸钙酸处理可以有效降低海藻酸钠中钙的含量,提高回收海藻酸钠的质量,通过优化酸处理工艺可以得到:pH值降低有利于海藻酸钙的酸脱钙效果。此外,酸洗两次的脱钙效果明显优于一次,而第3次酸洗对脱钙效果影响很小,RV值变化不大。

3.3 通过对海藻酸钠性质进行定性和红外光谱分析得到,可以判断印花废水中的提取物为海藻酸钠,其黏度为 $135\text{ mPa}\cdot\text{s}$,提取率约为30%。

参考文献

[1]王孝华,聂明,王虹.海藻酸钠提取的新研究[J].食品工业科技,2005(11):

146-148.

[2]辛启凤.吸附-Fenton法处理活性印花废水研究[D].大连:大连海事大学,2016.

[3]GOMEZ C G, PÉREZ LAMBRECHT M V, LOZANO J E, et al. Influence of the extraction-purification conditions on final properties of alginates obtained from brown algae (macrocytis pyrifera) [J].International Journal of Biological Macromolecules,2009,44(4):365-371.

[4]李陶陶,许加超,付晓婷,等.钙析法和酸析法所产褐藻胶质量比较的研究[J].食品工业科技,2010(1):314-315.

[5]BLANCO-PASCUAL N, FERNÁNDEZ-MARTÍN F, MONTERO M P. Effect of different protein extracts from Dosidicus gigas muscle co-products on edible films development [J].Food Hydrocolloids,2013,33(1):118-131.

[6]蒋林斌,谢天俊.从马尾藻中提取褐藻酸钠的漂白工艺条件研究[J].广西农业生物科学,2000(1):49-53.

[7]马成浩.海藻酸钠降解防止研究[D].无锡:江南大学,2005.

[8]侯振建,王峰,刘婉乔.马尾藻海藻酸钠漂白的研究[J].海洋科学,2001(5):10-11.

[9]MYKLESTAD B S.Ion-exchange properties of brown algae. II. rate mechanism for calcium-hydrogen ion exchange for particles from ascophyllum nodosum [J].J.spl. Chem.,1968(7):222-227.

[10]盘茂东,李嘉诚,王向辉,等.海南马尾藻海藻酸钠的提取工艺及表征[J].资源开发与市场,2009(8):673-675.

[11]FERTAH M, BELFKIRA A, DAHMANE E M, et al. Extraction and characterization of sodium alginates from moroccan laminariadigitata brown seaweed[J].Arabian Journal of Chemistry, 2014(5):3.

[12]李晓霞,徐爱华,谢威扬,等. H_2O_2 氧化降解海藻酸钠[J].应用化学,2009,26(6):625-628.

收稿日期 2018年12月18日