

累托石复合颗粒的制备及其吸附性能研究

程传麟,夏天明,秦 芳,明银安,王营茹^{*}

(武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:以累托石为吸附材料,聚乙烯醇(PVA)为粘结剂,海藻酸钠(SA)为稳定剂,含 2%氯化钙的饱和硼酸溶液为交联剂,制备累托石复合颗粒.研究了累托石、聚乙烯醇(PVA)、海藻酸钠(SA)用量、交联浸泡时间、粒径等因素对累托石复合颗粒吸附性能的影响.结果表明:在静态吸附试验条件下,累托石:PVA=3:2、SA=0.03 g(累托石 3 g)、交联时间 4 h、粒径 3 mm,制备得到的累托石复合颗粒对亚甲基蓝的吸附性能最好.该吸附过程符合准二级吸附动力学模型.

关键词:累托石复合颗粒;聚乙烯醇(PVA);亚甲基蓝;吸附动力学

中图分类号:X703

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.09.015

0 引 言

累托石是二八面体云母和二八面体蒙皂石组成的 1:1 规则间层矿物,对废水中的污染物具有较好的吸附性能^[1].但是粉末状累托石在吸附处理废水后,易溶胀形成分散悬浮的泥浆,沉降性能较差,导致后续固液分离十分困难,形成更难以处理的不能再次循环利用的二次污泥,造成对资源的浪费.为解决上述问题,有研究者使用粘结剂将粉末制备成颗粒,以利于处理后固液分离.常用的粘结剂有 PVA^[2]、淀粉、高粘度琼脂、高岭土等等.叶建东等人^[3]做了以淀粉为粘结剂,固化陶瓷粉末的研究,研究表明:淀粉溶胶具有很好的成型功能,可以制备孔隙率达到 70%的多孔陶瓷材料;王彦斌等人^[4]通过研究淀粉氧化程度对淀粉耐水性的影响,进一步提出对氧化淀粉改性的办法,使氧化淀粉粘合剂在粘结性、流动性方面有较大的改善.孙家寿等^[5]以 PVA 为粘结剂,累托石为载体,包埋微生物制备的生物累托石内部呈蜂窝状,有大量孔洞,吸附效果很好.所以,本试验采用 PVA 为粘结剂,SA 为稳定剂,在硼酸中滴定交联固化成球制备累托石复合颗粒.

1 试验部分

1.1 试验材料、药品

试验用累托石粉末购自湖北名流累托石科技有限责任公司,过 0.074 mm(200 目)筛后备用;亚

甲基蓝(CP),中国医药集团上海化学试剂公司;聚乙烯醇(PVA,CP),国药集团试剂有限公司;海藻酸钠(SA,CP),国药集团试剂有限公司;硼酸(AR),天津博迪化工有限公司;无水氯化钙(AR),天津博迪化工有限公司;己二胺(AR),国药集团试剂有限公司.

1.2 主要试验仪器、设备

水浴恒温振荡器,上海跃进医疗器械厂;TGL-16G 离心机,上海安亭科学仪器厂;DHG-9075A 电热恒温鼓风干燥箱,上海齐欣科学仪器有限公司;722E 可见分光光度计,天津市普瑞斯仪器有限公司;DK-98-11A 电热恒温水浴锅,天津市泰斯特仪器有限公司.

1.3 试验方法

1.3.1 累托石复合颗粒的制备

称取一定量 PVA 在 50 ℃ 的恒温水浴中溶胀 30 min^[6],然后在 95 ℃ 的恒温水浴中搅拌直至 PVA 完全溶解,冷却至室温后加入少许 SA,50 ℃ 恒温搅拌直至完全溶解到澄清透明.另取一定量累托石,加入适量水搅拌至糊状,加至 PVA、SA 混合溶液中,搅拌均匀^[7].用 10 mL 注射器将其滴加到含 2%氯化钙的饱和硼酸溶液中(交联剂),交联固化成球.固化一定时间后,将复合颗粒置于己二胺溶液中硬化 1 h,以提高累托石复合颗粒的机械强度.过程如图 1 所示.

1.3.2 亚甲基蓝吸附试验

准确称取 0.50 g 累托石复合颗粒,置于装有

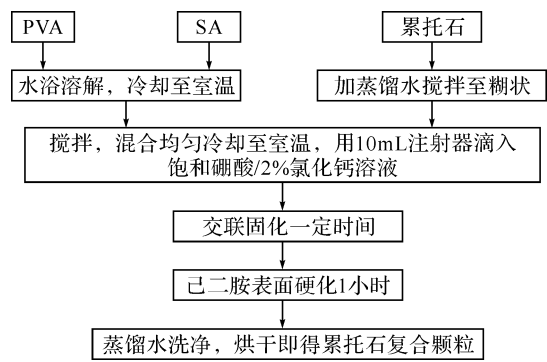


图 1 累托石复合颗粒的制备流程图

Fig. 1 The flow chart of preparation of rectorite composite particle

200 mL 亚甲基蓝溶液的平底烧瓶中，于水浴恒温振荡器中恒温振荡。

1.4 分析方法

亚甲基蓝浓度用 722 型可见分光光度计于 665 nm 处测定。

2 结果与讨论

2.1 累托石复合颗粒制备条件的确定

初始质量浓度 100 mg/L，吸附亚甲基蓝溶液的体积为 200 mL；脱色率 = (初始量 - 吸附量) / 初始量。

2.1.1 累托石与 PVA 质量比对累托石复合颗粒吸附性能的影响 SA 投加量 0.03 g，氯化钙在硼酸中质量分数 2%，硼酸中浸泡时间 28 h，5% 己二胺溶液中浸泡 1 h。PVA 用量对累托石复合颗粒吸附性能的影响如图 2 所示。

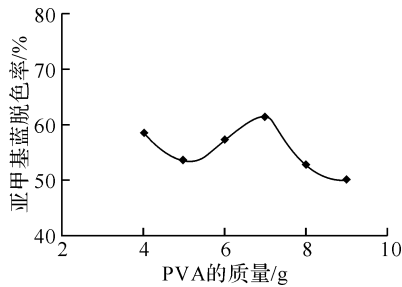


图 2 PVA 用量对复合颗粒吸附性能的影响

Fig. 2 The effect of PVA quantity on the adsorption ability of composite particle

PVA 在复合颗粒制备过程中起粘结作用，试验过程中，PVA/累托石质量比为 2:9、3:9 时，粘结剂用量太少，不能成粒。由图 2 可见，PVA/累托石质量比过高过低时都影响复合颗粒的吸附性能，在 PVA/累托石质量比在 6:9 时，复合颗粒对亚甲基蓝的吸附性能最好。PVA 用量增加，固然可以增加累托石复合颗粒的机械强度，但会降低颗粒的吸附性能。若 PVA 用量过小，则在造粒时粘

结性较低，浸泡时会出现边缘糊化，后续吸附过程中会出现震荡破碎的现象，影响吸附效果。

2.1.2 SA 用量对复合颗粒吸附性能的影响

称取累托石 3 g，PVA 2 g，硼酸中氯化钙质量分数 2%，5% 己二胺溶液中浸泡 1 h，硼酸溶液中交联 28 h 的条件下，SA 用量对累托石复合颗粒吸附性能的影响如图 3 所示。

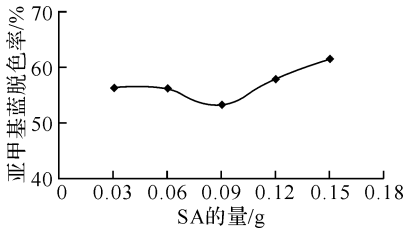


图 3 SA 添加量对颗粒吸附性能的影响

Fig. 3 The effect of SA on the adsorption ability of composite particle

造粒时添加 SA 的作用主要是便于颗粒成型，造粒方便，防止颗粒之间粘连。图中曲线表明，SA 用量的多少对累托石的空间结构及其吸附性能影响不大，综合考虑选择 SA 的添加量每 3 g 累托石为 0.03 g。

2.1.3 硼酸中交联时间对复合颗粒吸附性能的影响 在累托石添加量 3 g，PVA 添加量 2 g，SA 添加量 0.03 g，硼酸中氯化钙质量分数 2%，交联 28 h 的条件下，交联时间对复合颗粒吸附性能的影响如图 4 所示。

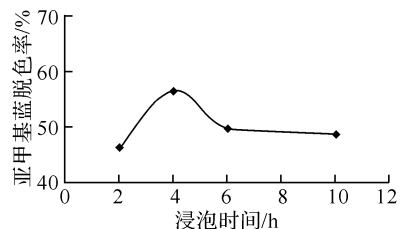


图 4 硼酸中交联时间对复合颗粒吸附性能的影响

Fig. 4 The effect of Boric acid crosslinking time on the adsorption ability of composite particle

由图 4 可见，交联时间为 4 h 时，制备得到的累托石复合颗粒对亚甲基蓝的吸附性能最好，并且在造粒过程中容易成球，颗粒的机械强度较高，在振荡吸附过程中不容易破碎。交联时间过长，使得累托石颗粒交联过于紧密，孔隙减小，吸附性能下降。

2.1.4 复合颗粒粒径大小对其吸附性能的影响

称取累托石 3 g，PVA 2 g，硼酸溶液中氯化钙质量分数 2%，5% 己二胺溶液中表面硬化 1 h，硼酸中交联 4 h 的条件下，不同粒径对复合颗粒活性的影响如图 5 所示。

由图 5 可见，复合颗粒的吸附性能与其粒径大小成反比关系。粒径越大，吸附性能越差；粒径

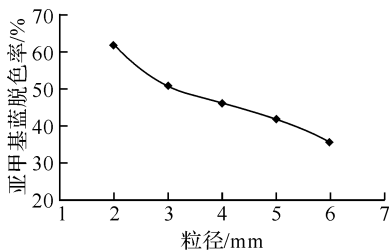


图 5 粒径大小对复合颗粒吸附性能的影响

Fig. 5 The effect of particle size on the adsorption ability of composite particle

越小,颗粒的相对比表面积越大,对亚甲基蓝的吸附能力越强.粒径为 3 mm 的累托石颗粒吸附效果已经很好且在造粒方面大大优于粒径为 2 mm 的累托石颗粒,同时为便于后续填充柱的实验故不选取粒径为 2 mm;较粒径 2 mm 累托石颗粒 4 mm 的吸附效果降低太多(脱色率不到 50%),并且 3 mm 粒径的较好造粒,4 mm 粒径的累托石在造粒上没有多大优点,综上所述故选择粒径 3 mm 为最佳粒径.

2.2 累托石粉末和复合颗粒的吸附动力学研究

累托石粉末和复合颗粒对亚甲基蓝的吸附效果见图 6.由图可见,累托石粉末和颗粒对亚甲基蓝的吸附效果均随着时间的延长而增加,粉末于 50 min 后达到吸附平衡,复合颗粒需 120 h 吸附才能趋于平衡(复合颗粒吸附很难达到平衡),且造粒后吸附量下降.

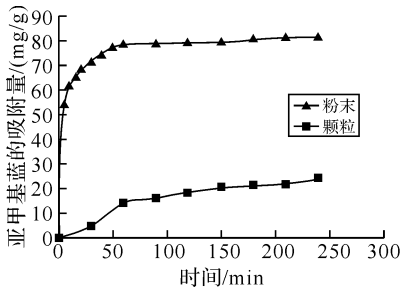


图 6 累托石粉末和复合颗粒对亚甲基蓝的吸附曲线

Fig. 6 The adsorption curve of methylene blue using rectorite powder and particle

使用准二级吸附动力学模型进行拟合,模型为: $t/q_t = 1/kq_e^2 + t/q_e$;式中: t 为反应时间, min; q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g; q_e 为吸附平衡的吸附量; k 为二级吸附速率常数, $g/(kg \cdot min)$. 拟合后发现拟二级吸附模型的相关系数 R^2 较高,说明准二级模型能够很好地反应本试验中累托石对亚甲基蓝的吸附过程. 相关系数分别为: 0. 993 3、0. 999 7(图 7 图 8).

3 结 语

a. 单因素变量试验得到制备固定化累托石复

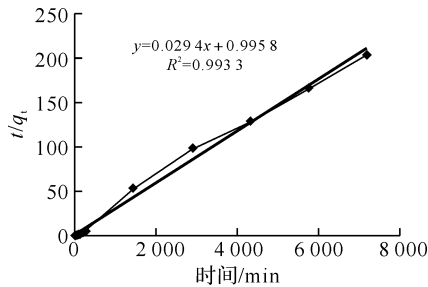


图 7 累托石复合颗粒吸附动力学拟合曲线

Fig. 7 The adsorption kinetic fitting curve of rectorite particle

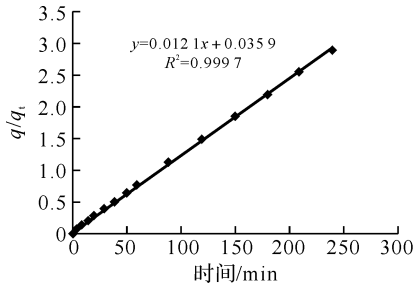


图 8 累托石粉末吸附动力学拟合曲线

Fig. 8 The adsorption kinetic fitting curve of rectorite powder

合颗粒的最优条件为:PVA 与累托石质量比为 6:9 时,SA 添加量为 0. 03 g(PVA 2 g、累托石 3 g),固定化累托石颗粒在硼酸中交联时间 4 h,粒径大小 3 mm,制备得到的复合颗粒对亚甲基蓝的脱色率可达 60%左右.

b. 累托石粉末和复合颗粒对亚甲基蓝的吸附均符合准二级吸附动力学模型.

参考文献:

[1] 江涛,刘源骏. 累托石[M]. 武汉:湖北科学技术出版社,1989.

[2] 张奎洲.绿色铸造粘结剂—聚乙烯醇(PVA 的研究)[J]. 江苏技术师范学院学报,2002,8(4): 88-91.

[3] 琚晨辉,叶建东,宋贤良,等. 淀粉及改性淀粉在高性能陶瓷制备中的应用[J]. 材料导报,2006,20(1): 84-87.

[4] 王彦斌,曾亮.玉米淀粉粘结剂的耐水性研究[J]. 西北民族学院学报,2002,23(46): 12-13.

[5] 孙家寿,张蕾,陈伟亚,等. 固定化生物累托石处理分散生活污水的研究(I)—固定化生物累托石的制备与表征[J]. 武汉工程大学学报,2008,30(3): 51-55.

[6] 顾元华,张强. PVA 快速溶解的理论与实践[J]. 纺织学报,1991,12(11): 500-504.

[7] 冯超阳,崔园园,康晓梅,等. PVA-SA 复合微球的制备及性能研究[J]. 化学工业与工程,2010,27(5): 381-386.

(下转第 67 页)