

用 SA/PVA/CMC-Na/FA 复合凝胶微球去除水中重金属离子

邢梦轩 向 琼 周素芳 李晨阳 薛雅文 苏 琼^{通讯作者}

(西北民族大学化工学院, 甘肃 兰州 730124)

摘 要:我国粉煤灰资源化利用基本全部集中在生产水泥和混凝土, 经济附加值极低, 总体利用率不高。通过粉煤灰表征得知其是一种比表面积较大, 表面多孔道的蜂窝状颗粒, 有较高的吸附活性。本项目采用包埋技术, 利用聚乙烯醇良好的韧性、海藻酸钠良好的成球性、羧甲基纤维素钠活化性能以及粉煤灰的吸附性能去制备 SA/PVA/SDBS/FA 复合凝胶微球, 来吸附水中重金属离子。

关键词:粉煤灰; 改性; 吸附; 凝胶微球; 重金属

1 引言

随着我国工业化程度不断加剧, 矿产开发、电镀、钢铁制造、制革、玻璃制造加工以及化学加工和化肥的应用将高含量重金属释放到自然环境中, 目前分布范围最广的重金属污染主要包括镉离子、铅离子、铜离子等, 并且多数重金属可通过水、植物等介质危害人类健康。同时, 重金属是重要的不可再生能源, 在环境中持续存在且它们具有生物学上的不可破坏性, 并且目前重金属离子的去除方法通常费用较高并且会带来二次污染, 因此探索低成本、无污染、有效的去除水环境中重金属离子的新材料是亟待解决的问题。

粉煤灰是我国燃煤电厂排放量最大的工业固体废弃物之一, 是煤燃烧后无机矿物质和残余有机碳粒的混合物。我国是个产煤大国, 以煤炭为电力生产基本燃料, 所以我国粉煤灰的堆存量巨大且日益增多, 但现对其处置方法仍以灰场贮灰为主, 对环境造成了严重的危害。通过对粉煤灰进行表征, 粉煤灰是一种比表面积较大, 表面多孔道的蜂窝状颗粒, Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 等化学成分约占总量 70% 以上, 使得粉煤灰具有较高的吸附活性, 因此粉煤灰可用于吸附水体中的重金属离子。但是粉煤灰是粉末状颗粒, 吸附完成后很难从溶液中分离, 甚至会发生解吸, 造成环境二次污染。而且原状粉煤灰表面活性相对较差, 吸附容量有限, 本实验对粉煤灰进行了改性, 制备得到使用方便、环境毒害小的吸附重金属的材料。

2 实验部分

2.1 主要试剂材料与仪器

氢氧化钠、氧化钙、重铬酸钾、硝酸铅、海藻酸钠、羧甲基纤维素钠、聚乙烯醇、无水氯化钙、氯化铁、控温磁力搅拌器、离心机、马弗炉、恒温振荡器、紫外分光光度计、傅里叶红外光谱仪。

2.2 实验方法

2.2.1 粉煤灰改性

将烘干后的粉煤灰按照一定比例加入到 NaOH 溶液中混匀, 在 80℃ 下磁力搅拌。静置后去除上清液, 用去离子水反复冲洗至中性, 110℃ 烘干, 得到第一段改性粉煤灰; 将一定质量比的第一段改性粉煤灰和氧化钙混匀并研磨, 与无水乙醇搅拌均匀倒入坩埚中, 烘干后放入马弗炉里在

一定温度下煅烧 2h, 冷却至室温, 得到第二段改性粉煤灰。

2.2.2 海藻酸钠活化

将 SA 和 CMC 以不同的质量比 (1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4) 溶去离子水中, 搅拌混合均匀。

2.2.3 凝胶微球的制备

取活化后的海藻酸钠, 用 200 mL 超纯水机械搅拌。称取预处理后的粉煤灰放入烧杯中, 搅拌后将粉煤灰悬浮液加入到海藻酸钠溶液中快速搅拌。将适量 PVA 和少许活化的海藻酸钠在适量去离子水中, 在沸水浴中溶解直至得到均匀的混合物。然后将混合物放置在 80℃ 的水浴中, 待溶液冷却至室温。然后交联固化, 得到复合材料 SA/PVA/CMC/FA 复合凝胶微球。将新形成的水凝胶珠在饱和硼酸溶液中, 过滤后, 用超纯水冲洗 6 次, 冲洗之后在真空冷冻干燥器中冻干, 以保持多孔形状。

2.2.4 性能表征

已知影响吸附剂吸附能力的条件是孔隙率、孔隙结构和吸附位点。但是孔隙率、孔隙结构的负面影响是低强度, 一旦溶液不稳定, 就会使多孔聚合物变得易碎, 由于缺乏支撑, 网络结构可能会变形甚至倒塌, 这种负面的影响最终会导致吸附效率低和分离困难。我们将引入聚乙烯醇 (PVA) 来增强 SA/CMC/FA 水凝胶复合物的稳定性。并利用 XRD、XPS、FTIR、EDS 等分析手段详细表征粉煤灰与 SA/PVA/CMC/FA 复合凝胶微球。

FTIR 测试采用 KBr 压片法制备样品, 利用红外吸收光谱仪扫描样品粉煤灰、SA/PVA/CMC/FA 复合凝胶微球。

2.2.5 吸附能力测定

①氢氧化钾分光光度法测定不同条件下制得凝胶微球吸光度; ② NaOH 浓度对 SA/PVA/SDBS/FA 复合凝胶微球吸附重金属离子的影响; ③ pH 对 SA/PVA/SDBS/FA 复合凝胶微球吸附重金属离子的影响; ④脱附时间对 SA/PVA/SDBS/FA 复合凝胶微球吸附重金属离子的影响。

由此可见, 800℃ 下粉煤灰与氧化钙 1:1 比例改性后的凝胶微球对 Zn^{2+} 脱附效果最佳。

氢氧化钠改性粉煤灰对 Zn^{2+} 的吸附率是先增大后逐渐减小, 在氢氧化钠浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对粉煤灰改性效果最佳。碱改性时粉煤灰表面的 SiO_2 、 Al_2O_3 与 NaOH 作用时, 将表面的结构腐蚀, 生成了大量的多孔结构和表面羟基结

构,使其比表面积增大。当碱浓度过大时,会使得骨架结构孔道堵塞,效果降低。

由前面得知,经过二段改性后的粉煤灰比表面积增大,吸附性能优越。因此采用二段改性后粉煤灰与活化后海藻酸钠制得凝胶微球作为吸附剂进行后续实验。pH对金属离子吸附性能有很大影响,原因在于影响着金属离子的状态,进一步影响着吸附剂和金属离子的相互作用。为测定最佳pH,在保证其他条件都相同的情况下,改变废水的pH为2~10依次递增,通过改变pH值,观察样品对废水中 Zn^{2+} 脱除。pH在2~8时,随着pH增大脱附率增大,pH继续增大,脱附率降低。原因是pH增到8时,致使 Zn^{2+} 水解,影响了吸附反应的继续进行,去除率降低。

3 脱附时间对 Zn^{2+} 脱附性能的影响

得知,改性后的粉煤灰制得的凝胶微球,在前40min吸附时间内,重金属 Zn^{2+} 浓度高,吸附点位多,脱除速率急速增大。随着在摇床上振荡时间的延长,脱除增长速率逐渐趋于减缓,是因为空闲的吸附点位逐渐趋于饱和。在75min时,粉煤灰与氧化钙1:1制得的微球在74min时脱附速率达到最高,高达83.65%;粉煤灰与氧化钙比例为3:1制得的微球,在75min时脱附速率高达91.38%,随后速率减缓。

4 结论

从变废为宝的理念出发,对粉煤灰进行了两次改性,第一段用碱浸泡可以增大粉煤灰的活化表面能,使得表面

的羟基点位明显增多,再进行第二段高温煅烧,使得Si-O和Al-O键断裂,活性吸附孔道和点位增多。采用包埋技术,利用聚乙烯醇(PVA)良好的韧性、海藻酸钠(SA)良好的成球性、羧甲基纤维素钠(CMC)的活化性能以及粉煤灰(FA)的吸附性能去制备SA/PVA/CMC/FA复合凝胶微球。

经过改性后的粉煤灰与海藻酸钠制得的凝胶微球比未加工过的粉煤灰对重金属离子 Zn^{2+} 吸附脱除率明显增大。由实验结果得出,经过由 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 改性后的粉煤灰,与氧化钙3:1混合煅烧,并与海藻酸钠反应制得的凝胶微球,在废水pH=8脱附75min时效果最佳。本次实验只选择了一种金属离子 Zn^{2+} 代表废水中重金属,今后会更贴合实际,探究出更加深入生活的工业化应用。

参考文献:

- [1] 郝呈祥. 煤化工废水处理现状及发展方向[J]. 化工设计通讯, 2017, 43(11): 7-23.
- [2] Cheraghali R., H. Tavakoli H., Sepehrian H. Preparation, characterization and lead sorption performance of alginate-SBA-15 composite as a novel adsorbent[J]. Scientia Iranica, 2013, 20(3): 1028-1034.

作者简介:

邢梦轩(1997-),女,汉族,河北石家庄人,本科在读。

基金项目:西北民族大学国家级大学生创新创业训练计划项目(202010742086)

(上接第119页)剂也应包含在洗涤剂配方中。另外,腐蚀产物会降低硫化铁残留物在非酸性化学药品中的溶解度。硫化铁垢会增加岩石的表面负荷,将岩石变成油类物质,导致岩石的相对渗透率发生改变,进而降低了效率。铁的来源非常之多,例如管道、矿物、粘土、支撑剂和盐水。铁的主要来源可能是腐蚀或矿物中铁浸出的产物,在酸化过程中,酸可轻易溶解储罐中的铁锈。酸可以在从储罐到井的任何环节与铁发生反应。该反应使铁沉淀在地层或钻孔中,地层中的铁矿物是地层中铁的另一个常见来源,赤铁矿是砂岩中常见的沉积矿物,传播材料是在水力压裂过程中引入的,也是铁的来源。

3.2 硫酸盐垢

硫酸盐垢在海水注入应用中更为常见。硫酸的钙盐被认为是最难以去除的沉积物,在酸中的溶解度最低,并且难以去除。硫酸盐岩是由两种不同类型的水(一种含有硫酸根离子,另一种含有钡、锶或钙)混合而成的。

3.3 碳酸盐污染

低温下的 $MgCO_3$ 在溶解度变高,但是低温下的 $SrCO_3$ 溶解度变低。最常见的碳酸盐垢类型就是 $CaCO_3$,并且最常见于生产设施和生产管道的前面。方解石是储罐条件下最稳定的碳酸盐垢,因此方解石比其他 $CaCO_3$ 重量(如文石和水硬沸石)更常见。碳酸盐垢的形成与pH、温度、 Ca^{2+} 浓度,碳酸盐浓度和离子强度直接关联。水中离子与

CO_2 之间的化学平衡影响了 $CaCO_3$ 垢的沉积。 $CaCO_3$ 比例随温度变化,pH和压力的增加而增加。还有其他类型的油田,但并不常见,例如磷酸盐、硅酸盐、硫磺等。

3.4 其他硫化物垢和其他稀有硫化物

诸如锌和硫化铅的杂质,在油井的上部和水控制阀的油井中都有一个安全控制阀,其中制造了 PbS 和 ZnS 水垢。这类水垢大部分存在于墨西哥湾和北海的油井当中,与硫化铁在水中的溶解度相比, ZnS 和 PbS 的溶解度要低不少。

4 结束语

综上所述,在解决油田的未来除垢方法时,要时刻考虑三个因素。这些因素包括溶解化学、螯合剂对铁络合物的平衡作用以及pH敏感性。研究应集中在预防污染上,例如寻找减少井中硫化物形成所需条件的方法,这可以减少硫化物污染。近几年来,人们有了使用将硫酸盐石转变成碳酸盐石的转化剂进行石转化的概念。氧化垢换算过程将除垢率从60%提高到90%以上,同时它应该向绿色除垢剂进步。

参考文献:

- [1] 史峻豪,艾勇. 油田结垢和化学除垢剂的应用[J]. 石化技术, 2020, 27(11): 230-231.
- [2] 瓮子文,谢国松,李勇. 油田结垢和化学除垢剂的应用[J]. 化学工程师, 2020, 34(03): 61-65.