

改性海藻酸钠凝胶球的制备及去除偏二甲肼研究

王 爽 许国根* 贾 瑛 王 坤

(火箭军工程大学,西安 710025)

摘 要 海藻酸钠(SA)凝胶球对水体中的金属离子有较好的吸附性能,但对偏二甲肼(UDMH)的吸附去除作用尚未见报道。制备了 SA 凝胶球并对其改性用于处理 UDMH 废水。实验结果表明,单纯的 SA 凝胶球以及 SA/聚乙二醇(PEG)凝胶球对 UDMH 的去除率仅为 7%和 8%。加入质量分数 0.2%的氧化石墨烯(GO)后,得到的 SA/PEG/GO 凝胶球的机械性能得到改善,并且吸附率可达 33%。由正交试验得出最佳制备工艺为:SA 的质量分数为 3%,PEG 的质量分数为 2%,GO 的质量分数为 0.2%。还研究了 pH 对复合凝胶球去除水中 UDMH 的影响。研究发现,此吸附机理服从准二级动力学方程;凝胶球经 5 次再生后仍可重复利用。

关键词 海藻酸钠,氧化石墨烯,载体,偏二甲肼,吸附

Study on preparation of modified SA gel bead and removal of UDMH in water

Wang Shuang Xu Guogen Jia Ying Wang Kun

(Rocket Force University of Engineering,Xi'an 710025)

Abstract Sodium alginate (SA) gel beads have good adsorption properties for toxic metals in solution. But few reports are available for the removal of UDMH by SA gel beads. SA gel beads were prepared and modified to treat UDMH wastewater. The results showed that the UDMH removal rate of pure SA gel beads and SA/PEG gel beads were only 7% and 8%. After adding 0.2% mass fraction of graphene oxide (GO), the mechanical properties were improved and the adsorption rate can reach 33%. The optimum preparation process was obtained by orthogonal test: SA=3%, PEG=2%, GO=0.2%. The effects of pH on the removal of UDMH by SA were studied. All results suggested that the biosorption kinetics of UDMH by SA followed the second-order kinetics model. Sorption nature was not lost even after five times of regeneration and by repetitive use of SA.

Key words sodium alginate, graphene oxide, support, unsym-dimethylhydrazine, adsorption

目前,处理偏二甲肼(UDMH)主要有吸附法^[1]、光催化法^[2]、化学法^[3]等。其中吸附法具有操作简单、去除率高等优点,并且通常不具有选择性,故可以吸附大量的有机物或无机离子,有效地去除光催化或化学氧化技术无法去除的 NO₃⁻ 等无机离子。因此,吸附法是目前去除 UDMH 最常用的一级处理工艺。

海藻酸钠(SA)具有可生物降解、稳定性高、安全性高、无毒、便宜^[4]等优点,其内部的三维网状体系可以将其中的物质很好地分散开,是一种最常用的包埋材料。氧化石墨烯(GO)^[5]是一种新型碳纳米材料,具有很高的比表面积以及大量的含氧官能团,因而具有很好的亲水性和吸附能力,但是其在水中难以与水分离,故难以应用于实际污水处理之中。

聚乙二醇(PEG)是一种无毒的高分子聚合物,与水有极好的互溶性,将其加入到 SA 溶液中,再滴至 CaCl₂ 溶液中固化形成不溶的海藻酸钙凝胶球后,PEG 即可溶出从而形成多孔的海藻酸钙凝胶球^[6]。因此,控制 PEG 的相对分子量大小及用量就可调节海藻酸钙的孔径及密度,进而改变 SA 凝胶球的吸附速率^[7]。

目前,将 SA、PEG、GO 3 种材料经物理共混形成凝胶球这一新型材料还尚未有报道。本实验采用简单的物理共混而后滴入 CaCl₂ 溶液中固化的方式制备了 SA/PEG/GO 凝胶球。分别采用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)和红外光谱(FT-IR)对所得材料的晶型、结构进行表征,并比较不同改性条件制备的凝胶球对 UDMH 的吸附效果;分析凝胶

作者简介:王爽(1994-),男,硕士研究生,主要从事液体推进剂污染控制研究。

联系人:许国根(1963-),男,副教授,主要研究方向环境友好材料的设计与应用研究。

球成分的最佳配比、最佳吸附条件、吸附动力学行为、热力学行为以及再生率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

SA、PEG6000、鳞片石墨、CaCl₂、活性炭粉(C)、亚硝基铁氰化钠,以上试剂均为分析纯,天津福晨化学试剂厂;UDMH(纯度98%以上),火箭军工程大学。

普通型冻干机(SJIA-10N-50A型),宁波市双嘉仪器有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S型),上海凌科实业发展有限公司;水浴恒温振荡器(SYC-ASYC-C型),上海珂淮仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700型),美国Thermo Fisher公司;紫外-可见分光光度计(HP8453E型),中国惠普有限公司;X射线衍射仪(D/Max 2600型),日本理学公司;扫描电镜(TESCAN VEGA3LMH型),泰思肯(中国)有限公司。

1.2 SA/PEG/GO 凝胶球的制备

采用 Hummers 法^[8]制备 GO 并将其冻干保存;取一定量的 GO 溶于 50mL 蒸馏水中,超声 2h;在搅拌的情况下加入一定量的 SA 和 PEG,使其充分溶解;静置 2h 脱除气泡后,使用 6 号针头的针管将溶液逐滴加入到质量分数为 5% 的 CaCl₂ 溶液中固化 12h;然后取出固态物质并用蒸馏水洗 3 次,即得到 SA/PEG/GO 凝胶球。将其保留在蒸馏水中待用。

1.3 吸附实验

取 1mg/L 的 UDMH 标准储备液 5mL 于 50mL 容量瓶中,用蒸馏水定容至刻度线,此溶液即为 100mg/L 的 UDMH 溶液;将此溶液转移至 100mL 锥形瓶中;取出上述制备的 SA/PEG/GO 凝胶球用滤纸小心将其表面的水分吸干;称取 3g 凝胶球置于上述盛装 UDMH 溶液的锥形瓶中,将锥形瓶放入恒温振荡箱中,每隔 30min 取 100 μ L 的上清液于 50mL 具塞刻度管中加入蒸馏水至刻度,摇匀待测。实验共吸附 5h。

去除率 R_t 用式(1)计算,吸附容量 q_t 用式(2)计算。

$$R_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \times 100\% \quad (2)$$

式中, R_t 为 t 时刻的去除率,%; C_0 为 UDMH 的初始浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻的 UDMH 浓度,mg/L; q_t 为 t 时刻时 SA/PEG/GO 凝胶球的吸附

容量,mg/L; m 为凝胶球冻干后的质量,g; V 为 UDMH 溶液的体积,L。

采取多指标正交试验的方法,以 SA/PEG/GO 凝胶球对 UDMH 的去除率为评价指标,选择 SA、PEG、GO 的含量这 3 个因素作为考察对象。按正交试验分析结果极差 R 大小综合分析确定凝胶球制备过程中不同因素的影响程度,并确定正交试验的最佳工艺参数,因素水平如表 1 所示。

表 1 凝胶球制备的正交试验因素水平表

水平	因素		
	SA/%	PEG/%	GO/%
1	2.0	2	0.1
2	2.5	3	0.2
3	3.0	4	0.3

1.4 再生实验

将吸附实验后的 SA/PEG/GO 凝胶球取出,用 3mmol/L 的过硫酸钠(PDS)进行再生处理。由于 PDS 具有氧化性,可将吸附在 SA/PEG/GO 凝胶球上的 UDMH 氧化为小分子物质,故可以起到再生的作用。将再生后的 SA/PEG/GO 凝胶球放入 CaCl₂ 溶液中进行再次固化,用纯水冲洗 3 遍后放入 UDMH 废水中进行吸附实验。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1(a)是鳞片石墨和 Hummers 法制备的 GO 的 XRD 谱图。由图可见,GO 在 $2\theta=11.6^\circ$ 处出现了一个较强的衍射峰,此峰即为 GO 的特征衍射峰。鳞片石墨的特征衍射峰于 $2\theta=26.7^\circ$ 处。由于 GO 中含氧官能团的插入加大了晶面间距,故晶面间距大于天然鳞片石墨的晶面间距,由此证明成功合成了 GO。图 1(b)是 SA、PEG、GO 和 SA/PEG/GO 凝胶球的 XRD 谱图,由 SA/PEG/GO 凝胶球的 XRD 谱图可见,GO 的含量很低,故没有在 $2\theta=11.6^\circ$ 处显示出 GO 的特征峰;PEG 在形成凝胶球

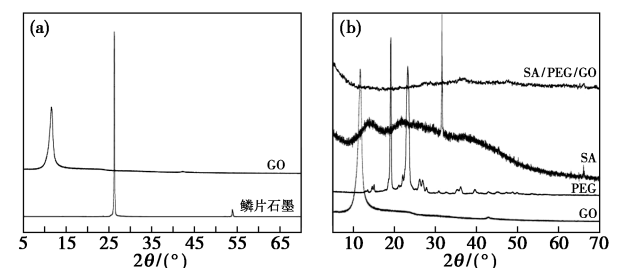


图 1 样品的 XRD 谱图

[(a)鳞片石墨和GO;(b)SA、PEG、GO和SA/PEG/GO凝胶球]

的过程中溶出凝胶球,故没有 PEG 的特征峰,这也从侧面显示出凝胶球具有多孔的结构。

2.2 FT-IR 分析

图 2 为 PEG、GO、磷片石墨和 SA/PEG/GO 凝胶球的 FT-IR 谱图。由 GO 和磷片石墨的 FT-IR 谱图可知,原本无特征吸收峰的磷片石墨通过 Hummers 法结合了大量的含氧官能团,使其化学活性以及亲水性得到了大幅度的提高。由 SA/PEG/GO 凝胶球的 FT-IR 谱图可以知,一OH 的伸缩振动吸收峰移动可能是由于羟基中的氧原子与钙离子发生缔合,产生螯合作用使其吸收峰的波长变短;而在 $1068\sim 1030\text{cm}^{-1}$ 处存在一个较宽的吸收峰为酯基的特征峰,故表明凝胶球内的物质发生了化学反应。

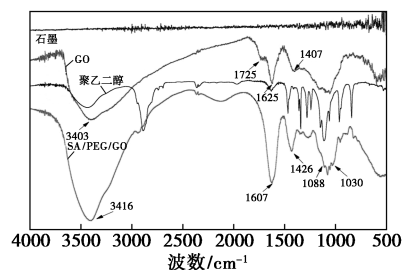


图 2 样品的 FT-IR 谱图

2.3 SEM 分析

图 3(a)是冻干后的 SA 凝胶球的 SEM 图,可以看出 SA 凝胶球表面具有大量的褶皱,比表面积较大,具有一定的吸附性能。图 3(b)为 SA/PEG 凝胶球表面的 SEM 图,从图中可以看出,凝胶球表面出现一些孔道,说明 PEG 在形成凝胶球的过程中溶出,起到了致孔的作用。图 3(c)为 SA/PEG/GO 凝胶球表面的 SEM 图,可以看出,其表面的褶皱增多变深,且有一些孔道,从而有利于 UDMH 进入其中

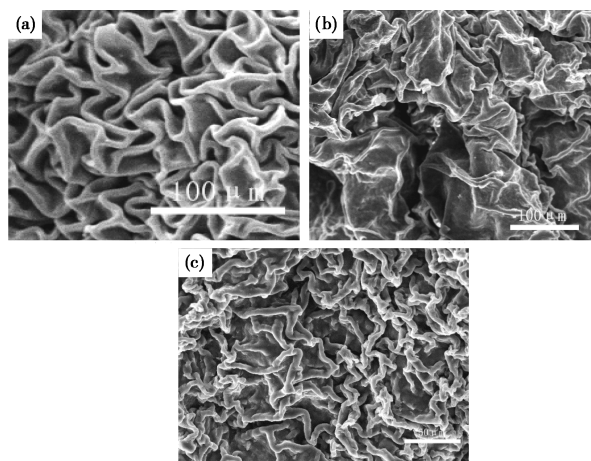


图 3 不同凝胶球的 SEM 图

[(a)SA 凝胶球; (b)SA/PEG 凝胶球; (c)SA/PEG/GO 凝胶球]

被 GO 吸附。

2.4 不同反应体系对 UDMH 的去除率影响

在相同的条件下比较不同反应体系对 UDMH 的去除率影响,结果如图 4 所示。由图可见,单纯的 SA 凝胶球对 UDMH 的吸附能力很低;加入 PEG 后,由于在表面形成了一定的空隙,故吸附平衡时间缩短;再加入 0.2% 的 C 对吸附效果有一定的提升,但吸附能力依然很低,在 10% 左右;而加入 0.2% 的 GO 后,凝胶球对 UDMH 的吸附能力有较大的提升,去除率可达 33%。由实验可知,SA/PEG/GO 凝胶球主要通过 GO 吸附去除 UDMH。

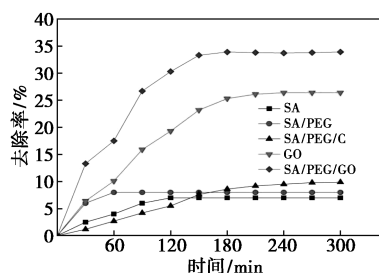


图 4 不同凝胶球对 UDMH 的去除率曲线

表 2 和表 3 为 SA/PEG/GO 凝胶球制备的正交试验结果及其分析,根据表 3,按极差 R 大小列出因素的影响主次顺序,经综合分析后确定因素的主次,凝胶球制备过程中各因素主次顺序为: $\text{GO} > \text{PEG} > \text{SA}$ 。由此可知,SA/PEG/GO 凝胶球的最佳制备条件为:SA 的质量分数为 3%,PEG 的质量分数为 2%,GO 的质量分数为 0.2%。GO 含量过高

表 2 凝胶球制备的正交试验结果

序号	因素			UDMH 去除率/%
	SA/%	PEG/%	GO/%	
1	2.0	2	0.1	16.2
2	2.5	3	0.1	16.8
3	3.0	4	0.1	17.8
4	2.0	3	0.2	30.0
5	2.5	4	0.2	28.3
6	3.0	2	0.2	33.3
7	2.0	4	0.3	22.5
8	2.5	2	0.3	29.1
9	3.0	3	0.3	22.5

表 3 凝胶球制备的正交试验结果分析

K 值	因素		
	SA	PEG	GO
K1	22.9	26.2	16.9
K2	24.7	23.1	30.5
K3	24.5	22.9	24.7
R	1.8	3.3	7.8

可能导致分子间聚集,影响比表面积;PEG所需浓度较低可能是由于它在溶出的过程中会被GO吸附一部分,从而降低GO吸附UDMH的能力。

2.5 pH对UDMH去除率的影响

因为在20℃温度条件下UDMH的去除率较高,且此温度较接近室温,故pH影响实验在20℃下进行。用浓度为0.1mol/L的HNO₃和0.1mol/L的NaOH溶液来调节UDMH废水的pH分别为3.13、5.35、7.26、8.99、10.88;将3g SA/PEG/GO凝胶球作为吸附剂放入其中进行吸附实验,实验结果如图5所示。由图5可见,UDMH的去除率随着pH的增加先增大后减小,在中性条件下达到最大值,去除率为28.5%。因为在pH较小时,吸附剂吸附较多的H⁺,而UDMH在水中水解释放出阳离子,导致吸附剂和UDMH之间存在排斥作用。而pH过大时,质子化作用减弱,UDMH的阳离子很容易被溶液中的OH⁻攻击,因而不易于被吸附剂吸附。

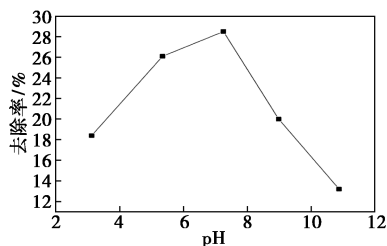


图5 pH对UDMH去除率的影响曲线

2.6 吸附动力学研究

吸附动力学用于描述吸附剂吸附溶质的吸附速率。为研究SA/PEG/GO凝胶球吸附UDMH的动力学过程,分别对实验数据采用准一级动力学模型、准二级动力学模型、内扩散模型及Elovich模型进行拟合。拟合所得动力学模型参数见表4。

表4 吸附法处理UDMH吸附速率相关性

准一级		
$k_1/(\text{min}^{-1})$	$q_{e,c}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
0.0157	32.5280	0.8861
准二级		
$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	$q_{e,c}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
0.0005	29.8508	0.9953
Elovich		
$a/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\ln\text{min})^{-1}$	R^2
-11.3950	6.3607	0.9929
内扩散		
$k_p/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$	R^2	
1.1863	0.9678	

从表4可以看出,SA/PEG/GO凝胶球吸附UDMH的反应动力学符合准二级反应动力学,且 R^2 大于0.99,说明SA/PEG/GO凝胶球吸附UDMH的反应是受化学吸附控制的。

2.7 凝胶球再生研究

实验结果表明,再生5次后的SA/PEG/GO凝胶球对UDMH仍具有较好的吸附效果。在pH=7,温度为20℃时仍可以去除30%以上的UDMH,但机械性能有所下降,故需要在CaCl₂溶液中进行再次固化。经固化后的SA/PEG/GO凝胶球机械性能得到提升,对UDMH的吸附性能也较好。

3 不同吸附剂对UDMH吸附容量的比较

表5比较了不同吸附剂对UDMH的吸附容量,表5可以看出,GO对于UDMH的吸附容量很高,但是GO本身不易被过滤,导致其无法得到再生利用。而通过将GO包埋在SA/PEG凝胶球内,使GO可以十分简单地被回收利用,从而使其能够应用在实际的污水处理中。

表5 UDMH吸附容量与其他吸附剂的比较

序号	吸附剂	吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	再生 次数	来源
1	草酸改性凹凸棒土	73.14	—	文献[7]
2	碳纳米管	57.97	—	文献[8]
3	NaOH改性碳纳米管	79.63	—	文献[9]
4	羧化壳聚糖微球	32.85	—	文献[10]
5	GO	233.33	—	本实验
6	SA/PEG/GO凝胶球中GO	216.67	5	本实验
7	SA/PEG/GO凝胶球	15.45	5	本实验

4 结论

(1)SA凝胶球中加入PEG后产生大量孔洞,使得吸附平衡时间显著降低。加入GO后,凝胶球的机械性能得到一定提升,并且对于UDMH的去除率得到很大的提升,并远高于加入C的凝胶球。

(2)SA/PEG/GO凝胶球主要是依靠GO来去除水体中的UDMH。随着GO含量的增加,UDMH的去除率升高。凝胶球制备过程中各因素主次顺序为:GO>PEG>SA。SA、PEG、GO的质量分数分别为3%、2%、0.2%时凝胶球的吸附性最好。

(3)SA/PEG/GO凝胶球对UDMH的吸附过程服从准二级动力学模型。

(下转第186页)