

朱灵峰,朱卫勇,郝丹迪,等. 聚乙烯醇在硅藻土上吸附性能的动力学研究[J]. 江苏农业科学,2016,44(6):451-454.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.06.132

聚乙烯醇在硅藻土上吸附性能的动力学研究

朱灵峰,朱卫勇,郝丹迪,龚诗雯,李国亭,云浩翔,冯艳敏

(华北水利水电大学环境与市政工程学院,河南郑州 450045)

摘要:采用平衡吸附法,研究聚乙烯醇(PVA)溶液初始浓度、反应温度、初始 pH 值对硅藻土吸附 PVA 的影响,用准一级、准二级动力学、Elovich、Shuangchangshu 模型模拟试验数据,结果表明,增大 PVA 初始浓度、升高温度有利于提高硅藻土的吸附量,硅藻土吸附 PVA 的过程是吸热反应;pH 值接近中性时,硅藻土对 PVA 的吸附效果相对较好;硅藻土对 PVA 的吸附符合二级反应动力学方程特征,硅藻土对 PVA 的吸附有可能是一种复杂的非均相扩散过程。

关键词:硅藻土;吸附;聚乙烯醇;动力学;模型

中图分类号: X131;X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)06-0451-04

近几年,我国工业生产发展迅猛,城市化进程不断加快,向水环境中排放的废水量也不断增加,水污染现象具有普遍性和严重性,对我国的国民经济发展和人们健康造成极大的危害。另外,随着现代化学工业的发展,通过各种途径进入水体的化学合成有机物数量和种类急剧增加,对水环境造成严重的污染^[1]。我国是纺织印染业第一大国,据最新资料统计,我国每年污水排放量为 390 亿 t,其中工业废水占 51%,并以 1% 的速率逐年增长,而纺织印染废水占总工业废水排放量的 35%。

聚乙烯醇(PVA)是一种白色片状、絮状或粉末状固体,为水溶性高分子聚合物,性能独特,是重要的化工原料,应用领域涉及纺织、食品、医药、建筑、木材加工、造纸、印刷、农业、冶金等行业,用于制造聚乙烯醇缩醛、耐汽油管道、维尼合成

纤维、织物处理剂、乳化剂、纸张涂层、黏合剂等^[2]。印染退浆废水约占总纺织废水的 1/5,含有大量的 PVA,难生化降解,已成为当前最主要的水体污染源之一,如何有效处理含有 PVA 的印染废水是当前迫切需要解决的问题^[3]。本试验采用平衡吸附法,研究 PVA 溶液初始浓度、反应温度、初始 pH 值对硅藻土吸附 PVA 的影响,探究硅藻土对 PVA 的动力学吸附去除效率,并进一步用吸附动力学模拟其吸附规律,以得出最小能源消耗量下 PVA 去除效率较好时的条件^[4],为其进一步开发利用奠定理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验仪器

FA1004 型电子分析天平,由上海佑科仪器仪表有限公司生产;国华 78 磁力搅拌器,由江苏常州国华电器有限公司生产;UV mini240 紫外可见分光光度计,Shimadzu 公司产品;PHS-2C 酸度计,由上海胜磁仪器有限公司生产;FN101 加热鼓风恒温干燥箱,由湖南湘潭华丰仪器制造有限公司生产。

收稿日期:2015-09-15

基金项目:国家自然科学基金(编号:51378205);河南省高等学校青年骨干教师资助计划(编号:2013GGJS-088)。

作者简介:朱灵峰(1958—),男,河南内乡人,博士,教授,主要从事环境污染控制技术研究。E-mail:zhulingfeng@ncwu.edu.cn。

91-97.

[5] Houghton R A, Hackler J L. Emissions of carbon from forestry and land-use change in tropical Asia[J]. Global Change Biology, 1999, 5(4):481-492.

[6] Caspersen J P, Pacala S W, Jenkins J C, et al. Contributions of land-use history to carbon accumulation in U. S. forests[J]. Science, 2000, 290(5494):1148-1151.

[7] Defiles R S. Past and future sensitivity of primary production to human modification of land scape[J]. Geophysical Research Letters, 2002, 29(7):361-364.

[8] 方精云,郭兆迪,朴世龙,等. 1981-2000 年中国陆地植被碳汇的估算[J]. 中国科学:D 辑,2007,37(6):804-812.

[9] 方精云,刘国华,徐嵩龄,等. 我国森林植被的生物量和净生产量[J]. 生态学报,1996,16(5):497-508.

[10] 朴世龙,方精云,贺金生,等. 中国草地植被生物量及其空间分布格局[J]. 植物生态学报,2004,28(4):491-498.

[11] 李海奎,雷渊才,曾伟生. 基于森林清查资料的中国森林植被碳

储量[J]. 林业科学,2011,47(7):7-12.

[12] 王淑君,管东生,黎夏,等. 广州森林碳储量时空演变及异质性分析[J]. 环境科学学报,2008,28(4):778-785.

[13] 张兴榆,黄贤金,赵小凤,等. 环太湖地区土地利用变化对植被碳储量的影响[J]. 自然资源学报,2009,24(8):1343-1353.

[14] 魏文佳,桂智凡,薛滨,等. 土地利用变化对陆地生态系统碳储量的影响——以太湖流域和呼伦湖流域为例[J]. 第四纪研究,2012,2(32):327-336.

[15] 沈崇灵. 法理学[M]. 北京:北京大学出版社,1994.

[16] Fang J Y, Wang Z M. Forest biomass estimation at regional and global levels, with special reference to China's forest biomass[J]. Ecological Research, 2001, 16(3):587-592.

[17] Guo Z D, Fang J Y, Pan Y D, et al. Inventory-based estimates of forest biomass carbon stocks in China: a comparison of three methods[J]. Forest Ecol Manage, 2010, 259(7):1225-1231

[18] 宇万太,于永强. 植物地下生物量研究进展[J]. 应用生态学报, 2001, 12(6):927-932.

1.2 试验材料

聚乙烯醇(PVA)、硅藻土,由天津科密欧化学试剂有限公司生产;硼酸,由山东省烟台市双双化工有限公司生产;碘化钾,由北京化学试剂公司生产;碘,由北京化学试剂研究所生产;盐酸,由河南省开封市芳晶化学试剂有限公司生产;氢氧化钠,由天津津东天正精细化学试剂厂生产。

1.3 试验方法

1.3.1 硅藻土结构观察 采用扫描电子显微镜(SEM)及X射线衍射仪(XRD)对试验用硅藻土结构进行观察分析。

1.3.2 硅藻土吸附量的测定 取一定量的硅藻土于锥形瓶中,加入一定浓度的PVA溶液,放入恒温振荡器中振荡,使PVA吸附达到平衡;取出适量溶液,离心;取上清液,添加2 mL 硼酸、0.8 mL 碘溶液络合15 min;以去离子水为参比溶液,用紫外可见分光光度计于波长为690 nm处测定吸光度,根据朗伯-比尔定律,用标准曲线法计算PVA的吸附量(q_e)^[5],计算公式为:

$$q_e = \frac{V \times (C_0 - C)}{m} \quad (1)$$

式中: C_0 为吸附前的PVA浓度,mg/L; C 为吸附后的PVA浓度,mg/L; m 为吸附剂硅藻土的质量,g; V 为溶液体积,mL。

1.3.3 吸附动力学模拟试验 采用准一级、准二级动力学、Elovich模型、双常数模型^[6],对试验数据进行拟合^[7],考察不同PVA初始浓度、温度、初始pH值对硅藻土吸附PVA的动力。

准一级动力学模型为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - kt; \quad (2)$$

准二级动力学模型为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}; \quad (3)$$

Elovich模型为:

$$q_t = a + k \ln t; \quad (4)$$

双常数模型为:

$$q_t = e^{(a + k \ln t)}. \quad (5)$$

式中: q_t 为溶液 t 时刻的吸附量,mg/g; q_e 为平衡时的吸附量,mg/g; k 表示动力学模型的吸附常数,min; a 为常数。分别以 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 、 t/q_t 对 t 进行作图,由直线斜率和截距计算动力学理论平衡的吸附容量 $q_{e,cal}$ ^[8]和速率常数 k_1 、 k_2 值, $q_{e,exp}$ 为静态吸附平衡时吸附剂试验条件下的浓度变化,mg/g。

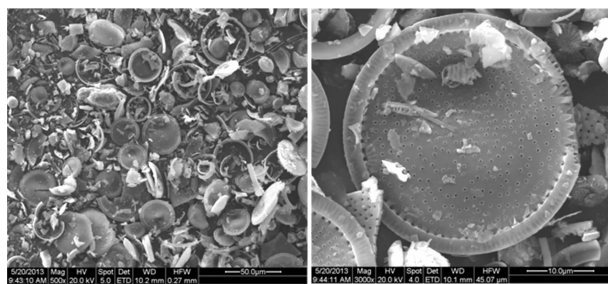
2 结果与分析

2.1 硅藻土结构观察

经SEM观察,试验所用硅藻土为圆筒型、莲蓬状,表面多孔致密,硅藻土及其碎屑的粒径介于5~50 μm之间(图1)。由图2可见,硅藻土XRD衍射峰 2θ 为22.0°时存在1个较宽的强峰,对应于方石英(JCPDS NO. 39-1425)的衍射峰, 2θ 为26.6°处存在1个稍弱的衍射峰,对应于石英(JCPDS NO. 46-1045)的衍射峰,没有其他明显的衍射峰存在。这说明硅藻土的主要成分为方石英,同时含有一定量的无定型SiO₂。

2.2 不同条件下硅藻土对PVA的吸附动力

2.2.1 PVA不同初始浓度 由图3可知,随吸附时间的增



a. 放大 500 倍
b. 放大 3 000 倍
图1 硅藻土原土放大结构

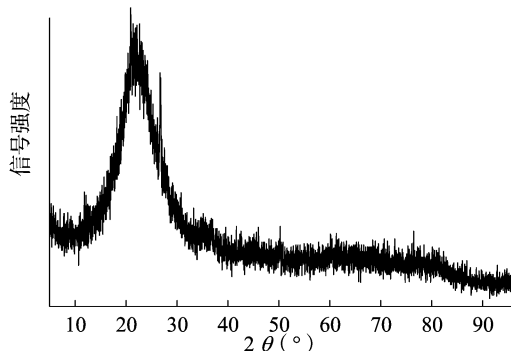


图2 硅藻土的晶体结构分析

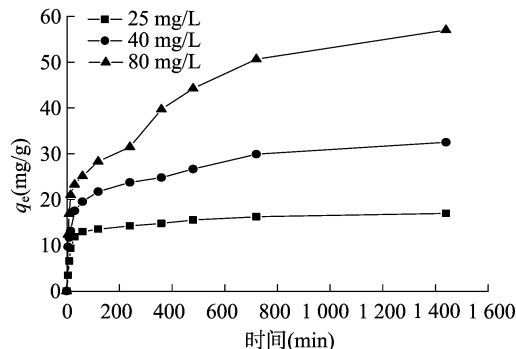


图3 不同初始浓度下硅藻土对PVA的吸附动力

加,硅藻土对PVA的单位吸附量增加,直至达到吸附平衡,这与Behera等研究结论^[9]一致;在相同吸附时间条件下,硅藻土对PVA的吸附量随PVA的初始浓度升高而增加,这是由于PVA的浓度越高,可供硅藻土吸附的PVA越多,同时,硅藻土表面孔隙内外PVA的浓度差越大,PVA向硅藻土吸附剂表面迁移的动力也就越大。因此,增大PVA初始浓度,有利于提高硅藻土对PVA的吸附。

2.2.2 不同温度条件 由图4可知,相同吸附时间条件下,硅藻土对PVA的吸附量随温度的升高而增大,这是由于温度升高,PVA克服硅藻土表面的液膜阻力能力增强,有利于硅藻土表面吸附的PVA向内部孔道迁移,导致硅藻土对PVA的吸附量增加。因此,温度越高,越有利于硅藻土对PVA的吸附,这也说明该吸附过程为吸热反应^[10]。

2.2.3 PVA不同初始pH值 溶液pH值是影响吸附的一个重要因素^[11],不仅可以反映污染物在溶液中的状态,而且对污染物在吸附剂上的分配也有一定作用。由图5可知,相同吸附时间条件下,随pH值的升高,硅藻土对PVA的吸附量先增大后减小,pH值为7时,吸附效果相对较好,酸性或碱性环境下,硅藻土对PVA的吸附均有所降低。

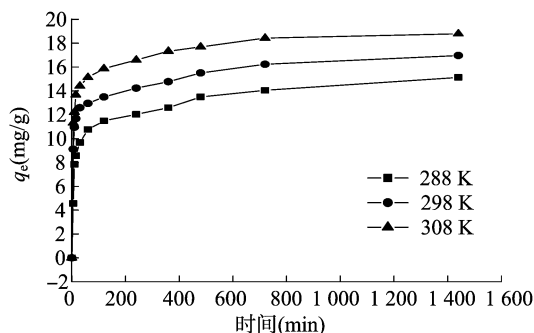


图4 不同温度条件下硅藻土对PVA的吸附动力

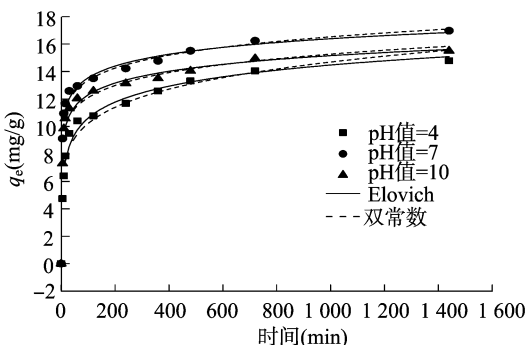


图5 不同初始pH值条件下硅藻土对PVA的吸附动力

由表 1 可知, Elovich 和双常数模型均可以较好地描述硅藻土对 PVA 的动力学吸附过程, 拟合系数均在 0.968 以上, 硅藻土对 PVA 的吸附有可能是一种复杂的非均相扩散过程^[12]。Elovich 模型一般描述溶质在溶液体相或界面处扩散、表面活化或去活化作用等一系列反应机制的过程, 非常适用于如土壤和沉积物界面上活化能变化较大的过程^[13]。此外, Elovich 还能揭示其他动力学方程所忽视的数据不规则性^[14], 适合于复杂非均相的扩散过程。

表 1 Elovich 模型和双常数模型非线性动力学模拟相关参数

pH 值	Elovich 模型			双常数模型		
	a	$k(\text{min}^{-1})$	R^2	a	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
4	2.871	1.680	0.968	1.598	0.158	0.968
7	7.843	1.238	0.992	2.167	0.092	0.991
10	6.578	1.242	0.984	2.029	0.101	0.977

2.3 硅藻土对 PVA 的动力学模拟吸附

由图 6 至图 11、表 2 至表 4 可见, 从准一级模型计算得到的 $q_{e, \text{cal}}$ 值与真实值相差较大, 从准二级模型计算得到的 $q_{e, \text{cal}}$ 值与实际的 $q_{e, \text{exp}}$ 值较为吻合, 这表明准二级动力学模型比准一级动力学模型更适合用于描述硅藻土对 PVA 的动力学吸附过程, 这与盛季陶研究结论^[15]吻合。准一级模型基于假定吸附受扩散步骤控制; 准二级动力学模型假设吸附速率由吸附剂表面未被占有的吸附空位数目的平方值决定, 吸附过程受化学吸附机理控制, 这种化学吸附涉及吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移^[16]。因此, 准一级模型不太适合描述硅藻土对 PVA 的吸附过程, 准二级模型对 PVA 的拟合度最高, 准二级动力学模型包含吸附的所有过程如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散等, 能够更为真实地反映 PVA 在硅藻土上的吸附机理^[17]。

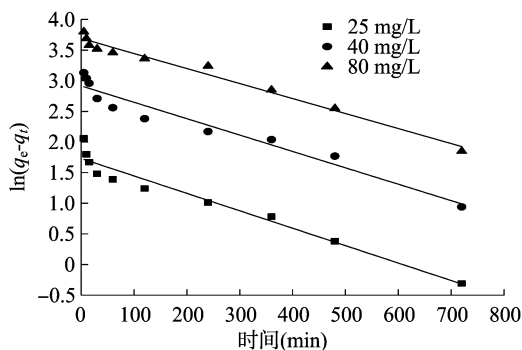


图6 PVA初始浓度影响下的准一级动力学

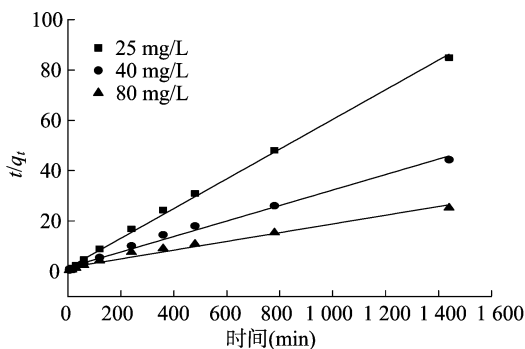


图7 PVA初始浓度影响下的准二级动力学

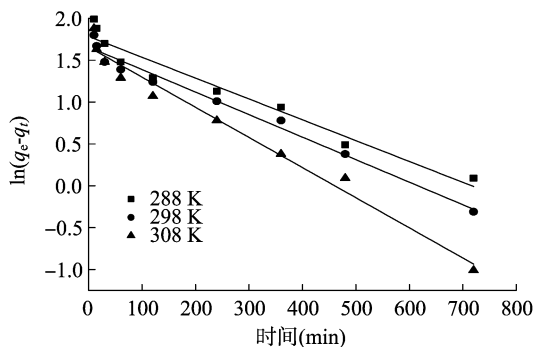


图8 不同温度影响下的准一级动力学

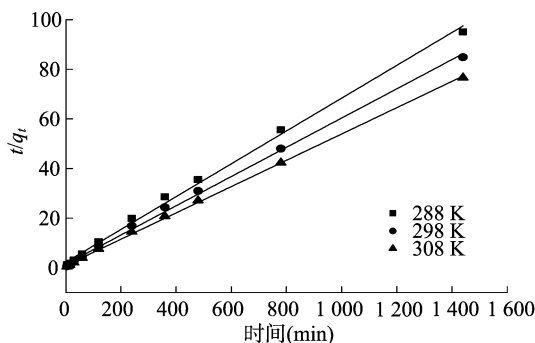


图9 不同温度影响下准二级动力学

3 结论

试验结果表明, 增大 PVA 的初始浓度, 硅藻土表面孔隙内外 PVA 的浓度差越大, PVA 向硅藻土吸附剂表面迁移的动力变大, 有利于提高硅藻土的吸附量; 温度升高, PVA 克服硅藻土表面的液膜阻力能力增强, 有利于硅藻土表面吸附的 PVA 向内部孔道迁移, 导致硅藻土对 PVA 的吸附量增加, 这

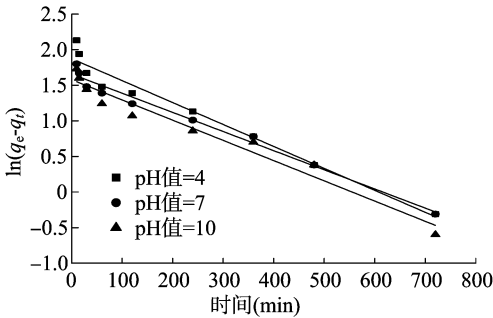


图10 初始pH值影响下的准一级动力学

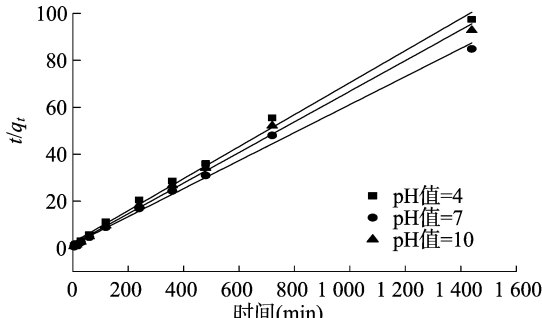


图11 初始pH值影响下的准二级动力学

表 2 不同初始浓度条件下硅藻土吸附 PVA 的动力学参数

PVA 初始浓度 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	准一级线性反应动力学			准二级线性反应动力学		
		R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1 (/min)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 [g/(mg · min)]
25	16.97	0.948	5.64	0.002 84	0.998	16.95	0.002 58
40	32.48	0.939	18.46	0.002 68	0.992	32.51	0.000 61
80	57.03	0.977	40.06	0.002 45	0.976	57.64	0.000 2

表 3 不同温度条件下硅藻土吸附 PVA 的动力学参数

温度 (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	准一级线性反应动力学			准二级线性反应动力学		
		R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1 (/min)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 [g/(mg · min)]
288	15.14	0.944	5.95	0.002 49	0.996	15.10	0.002 05
298	16.97	0.978	5.25	0.002 69	0.998	16.95	0.002 58
308	18.79	0.974	5.25	0.003 6	0.999	18.84	0.003 31

表 4 不同初始 pH 条件下硅藻土吸附 PVA 的动力学参数

pH 值	$q_{e,exp}$ (mg/g)	准一级线性反应动力学			准二级线性反应动力学		
		R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1 (/min)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 [g/(mg · min)]
4	14.78	0.961	6.52	0.003 08	0.994	14.66	0.002 02
7	16.97	0.978	5.25	0.002 69	0.995	16.74	0.002 47
10	15.51	0.955	4.85	0.002 84	0.996	15.32	0.002 73

也说明硅藻土吸附 PVA 的过程是吸热反应;pH 值接近中性时,硅藻土对 PVA 的吸附效果较好,在酸性环境和碱性环境下,硅藻土对 PVA 的吸附都有所降低;硅藻土对 PVA 的吸附符合准二级反应动力学方程特征,Elovich 和双常数模型能更好地描述硅藻土对 PVA 的吸附过程,硅藻土对 PVA 的吸附有可能是一种复杂的非均相扩散过程。

参考文献:

[1]Harkal U D,Gogate P R,Pandit A B,et al. Ultrasonic degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solution[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2006,13 (5): 423-428.

[2]郭 丽. 退浆废水中聚乙烯醇的回收研究[D]. 上海:东华大学,2007.

[3]沈剑虹,王菊萍. 纺织厂退浆废水的预处理[J]. 沙洲职业工学院学报,2003,6(2):21-22,40.

[4]厉成宣,范雪荣,王 强,等. 退浆废水中 PVA 对环境的影响及其降解性能[J]. 印染助剂,2007,24(6):7-10.

[5]戴日成,张 统,郭 茜,等. 印染废水水质特征及处理技术综述[J]. 给水排水,2000,26(10):33-37.

[6]孙丽琴. 聚乙烯醇的生产及市场前景分析[J]. 石油化工技术经济,2002,18(3):33-36.

[7]徐竟成,郑 涛. 分光光度法测定印染废水中聚乙烯醇含量[J]. 化工环保,2004,24(增刊):387-388.

[8]肖良建,肖荔人,刘欣萍,等. 聚乙烯醇降解特性研究[J]. 中国

塑料,2006,20(2):38-42.

[9]Behera S K, Kim J H, Guo X J, et al. Adsorption equilibrium and kinetics of polyvinyl alcohol from aqueous solution on powdered activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153 (3): 1207-1214.

[10]Zhang S J, Yu H Q. Radiation - induced degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions[J]. Water Research, 2004, 38 (2): 309-316.

[11]高书和. 聚乙烯醇生产废水的处理工艺[J]. 维纶通讯,2002, 22(1):50-52.

[12]夏玉宇. 分析化学化验员实用手册[M]. 北京:化学工业出版社,1998:500-501.

[13]薛向东,金奇庭. 水处理中的高级氧化技术[J]. 环境保护, 2001(6):13-15.

[14]Yu H, Gu G, Song L. Degradation of polyvinyl alcohol in sequencing batch reactors [J]. Environmental Technology, 1996, 17 (11): 1261-1267.

[15]盛季陶. 生化法对聚乙烯醇退浆废水的处理研究[J]. 纺织学报,2002,23(2):69-70.

[16]谢 冰,徐亚同. 含 PVA 退浆废水的处理实践[J]. 环境工程, 2002,20(5):7-9.

[17]Lim J G, Park D H. Degradation of polyvinyl alcohol by *Brevibacillus laterosporus*: metabolic pathway of polyvinyl alcohol to acetate[J]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2001, 11: 928-933.