

# 高性能铅离子吸附剂聚间苯二胺微粒的包埋

黄美荣<sup>1\*</sup> 谢素芬<sup>1</sup> 谢 芸<sup>2</sup> 李新贵<sup>1</sup>

(1 同济大学材料科学与工程学院 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海, 200092)

2 江西省纤维检验局仿制站, 南昌, 330029)

**摘 要** 以聚乙烯醇为包埋剂、硼酸为交联剂, 将高性能铅离子吸附剂聚间苯二胺微粒包埋成球. 着重考察包埋剂浓度、包埋比、交联时间等对包埋小球的力学性能和吸铅性能的影响. 结果表明, 最佳包埋工艺为: 聚乙烯醇浓度为 8w%, 包埋比为 1:1(W/W)、交联时间为 24h. 包埋小球对初始浓度为  $500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  左右  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附容量达  $129.1\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

**关键词** 聚间苯二胺, 包埋, 铅离子.

对化学氧化聚合法在中性水反应介质中合成的聚间苯二胺 (Pm PD) 进行铅离子吸附性能的研究表明, 其对离子的最大吸附容量可达  $242.7\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[1]</sup>, 高于其它合成高聚物对铅离子的最大吸附容量, 如水合氧化铁聚丙烯酰胺为  $211.4\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[2]</sup>, 水合氧化锡聚丙烯酰胺为  $119.6\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[3]</sup>, 改性聚乙烯基缩丁醛微粒为  $86.2\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[4]</sup>, 而且比某些改性天然高分子的吸铅能力高得多, 如改性谷壳为  $108\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[5]</sup>, 改性壳聚糖为  $145.1\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[6]</sup>. 所以聚间苯二胺在含铅废水的处理方面有着很大的应用潜力. 作为一种最为广泛使用的包埋剂, 聚乙烯醇 (PVA) 具有价格低廉、化学稳定性强、固定效果好、传质性能较佳、机械强度高和可反复使用等优点. 特别适用于废水处理中吸附剂的包埋.

本研究采用 PVA 硼酸包埋法, 对吸附剂 Pm PD 进行包埋, 以静态吸附法评价 Pm PD 小球的性能, 寻找出最佳包埋工艺, 探索其动态吸附性能.

## 1 实验部分

### 1.1 吸附剂的包埋方法

将一定量 PVA 溶于热水, 冷却后量取一定量的 PVA 溶液, 加入 Pm PD<sup>[1]</sup>, 搅拌均匀海藻再加入一定量 (SA), 搅拌, 超声 20min 左右, 促使三者混合均匀. 将该混和液转移到 10ml 的注射器中, 将其逐滴挤成一定粒径的小球, 30℃ 下滴入含有 2w%  $\text{CaCl}_2$  的饱和硼酸溶液中. 交联反应在该温度下进行一定时间后, 取出小球, 用蒸馏水洗去表面附着的硼酸和  $\text{CaCl}_2$  等, 自然晾干得 PVA 包埋的吸附剂小球.

### 1.2 吸附剂小球的吸附性能测定

包埋小球中 Pm PD 的质量为 50mg. 将小球置于含有 25ml 浓度为  $492.7\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  的  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液的锥形瓶中, 在 30℃ 下搅拌吸附 24h, 过滤, 用络合滴定法 (当  $\text{Pb}^{2+}$  浓度大于  $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  时) 或电感耦合等离子体法 (当  $\text{Pb}^{2+}$  浓度小于  $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  时) 测定滤液中残余  $\text{Pb}^{2+}$  浓度 ( $C'$ ). 根据式 (1) 和式 (2) 分别计算吸附剂吸附容量  $Q$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 及去除率  $q$  (%).

$$Q = (C_0 - C') V / m \quad (1)$$

$$q = (C_0 - C') / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $C_0$ :  $\text{Pb}^{2+}$  初始浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ );  $V$ : 吸附时所用  $\text{Pb}^{2+}$  溶液的体积 (ml);  $m$ : 包埋小球中吸附剂 Pm PD 的重量 (g).

2006 年 8 月 3 日收稿.

\* 通讯作者, 电话: 021-65980524 邮箱: huangmeirong@tongji.edu.cn

## 2 结果和讨论

### 2.1 海藻酸钠的浓度

海藻酸钠 (SA) 可有效地改善 PVA 的成球性能, 起到防止粘连的作用. 在 PVA 溶液中, 对 25 个加有 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 w% SA 的 PVA 包埋 BmPD 小球的观察结果发现, 随着 SA 用量的增加, 包埋小球愈来愈不易粘连在一起, 附聚倾向减弱. 小球相互粘连次数从 22 次下降为 2 次. 进一步研究发现过多的 SA 会在包埋小球后的干燥过程中析出, 造成小球解体. 另外, 在含有  $Mg^{2+}$  和  $K^+$  等阳离子的溶液中, 海藻酸钙凝胶不稳定, 容易破碎和溶解. 所以在可以起到防止粘连的作用下, SA 的用量愈少愈好. 本研究选取 SA 的浓度为 0.2w%.

### 2.2 PVA 包埋 BmPD 小球的粒径

随着粒径增大, 小球含水性变差从而使扩散系数降低, 因此, 吸附剂的粒径愈小愈好. 另一方面, 吸附剂粒径愈小, 其表面积愈大, 则吸附速度愈快, 吸附量也愈大. 平均粒径为 3mm 的 PVA 包埋 BmPD 小球对铅离子的去除效果要比 5mm 的好. 其吸附容量和去除率前者分别为  $140.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和 57.2%, 后者分别为  $129.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和 52.4%. 但考虑到包埋效率, 下述实验选取 5mm 的包埋 BmPD 小球.

### 2.3 PVA 包埋 BmPD 小球的最佳工艺条件

选定包埋剂 PVA 浓度、吸附剂 BmPD 与 PVA 的重量比即包埋比 (W/W)、交联时间这三个因素为实验对象, 以铅离子去除率为主要指标, 力学性能为辅助指标. 初步实验结果表明, PVA 浓度小于 5w% 时不易成球, 而浓度大于 10w% 时又由于太稠难以挤出操作; 包埋比小到 1/3 时, 过多的 PVA 使混合液粘性太大难以形成规则小球, 而包埋比大到 3/1 时, 又会因混合液粘性太小难以成球. 在此基础上, 分别选定不同的因素水平, 正交实验结果见表 1.

表 1 BmPD 小球铅离子吸附性能的正交实验结果

Table 1 Orthogonal experiment results of adsorbability for lead ion on BmPD spheres

	PVA 浓度 /%	包埋比 (W/W)	反应时间 /h	去除率增加值	K /%
水平 1	6	1:1	18	128.7, 138.6, 132.0	42.9, 46.2, 44.0
水平 2	8	1:2	24	136.7, 112.9, 141.6	45.6, 37.6, 47.2
水平 3	10	2:1	30	126.2, 140.1, 118.2	42.1, 46.7, 39.4
R	3.5	9.1	7.8		

由表 1 可见, K (去除率平均值) 值愈大, 则在该因素水平下包埋小球性能愈好. 将每个最大 K 值所对应的因素水平组合起来, 最佳铅离子去除率的包埋工艺为: 包埋剂 PVA 浓度为 8w%, 包埋比为 2:1, 交联时间为 24h. 若直接从  $Pb^{2+}$  的去除率考虑, PVA 包埋剂浓度为 8%, 包埋比为 1:1, 交联时间为 24h 时为最佳包埋工艺. 二者的差异在于包埋比有所不同. 考虑到后者破损率较低, 故最佳包埋条件可确定为: PVA 包埋剂浓度为 8w%、包埋比为 1:1, 交联时间为 24h. 所得包埋小球对浓度为  $492.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $Pb^{2+}$  的吸附容量为  $129.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 去除率 52.4%.

表 1 中级差 R 表示各个影响因素对  $Pb^{2+}$  去除率大小的影响程度, 其大小反映了影响因素变化时实验结果变化幅度的大小, 级差愈大, 则该因素对结果的影响就愈大. 根据 R 值大小可以看出, 在所考察的 3 个因素中, 对铅离子去除率影响程度由大到小的次序为: 包埋比 > 交联时间 > PVA 的浓度.

### 2.4 PVA 包埋 BmPD 小球对吸附性能的影响

在 PVA 浓度为 8%, 包埋比 1:1, 交联时间 24h, 小球平均粒径为 5mm 的条件下, 将 2w% 的  $CaCO_3$  加入到吸附剂与包埋剂的混合液和硼酸交联剂饱和溶液中, PVA 包埋 BmPD 小球对铅离子的吸附性能见表 2. 由表 2 可见,  $CaCO_3$  的加入不仅不会影响 PVA 包埋 BmPD 小球的成型和性能, 还会提高小球的力学性能, 降低破损率. 更为值得注意的是,  $CaCO_3$  的加入能改善吸附剂小球的铅离子吸附性能. 研究表明, 吸附剂 BmPD 对铅离子的吸附主要是依靠其分子链上的氨基、亚胺基等功能基团与铅离子的络合作用和离子交换作用. 加入  $CaCO_3$  后赋予包埋 BmPD 吸附小球的通透性, 使铅离子更容

易靠近并接触这些吸附活性点, 从而使吸附能力增加. 另外, 由于  $PbCO_3$  的溶度积比  $CaCO_3$  小得多, 微溶的碳酸钙也会使少量铅离子产生  $PbCO_3$  沉淀, 从而导致对铅离子的吸附性能增加.

表 2  $CaCO_3$  对 Pm PD 小球铅离子吸附性能的影响

Table 2 The effect of  $CaCO_3$  on the adsorbability for lead ion on Pm PD spheres

包埋体系	成球性	手感力学性能	损失率 /%	吸附容量 / $mg \cdot g^{-1}$	去除率 /%
未加 $CaCO_3$	易	强度高, 稍硬, 弹性好	9.6	129.1	52.4
Pm PD+ PVA+ SA+ $CaCO_3$	易	强度高, 较硬, 弹性较好	7.2	152.2	61.8
$H_3BO_3$ + $CaCO_3$	易	强度高, 较硬, 弹性较好	9.1	203.2	82.5

### 3 结论

聚间苯二胺粉末包埋成球的最佳包埋工艺为: 包埋剂 PVA 浓度为 8%, 包埋比为 1:1, 交联时间为 24h 并加入 0.2% 的添加剂海藻酸钠. PVA 包埋聚间苯二胺小球对浓度为  $492.7 mg \cdot l^{-1} Pb^{2+}$  的吸附容量为  $129.1 mg \cdot g^{-1}$ , 去除率 52.4%. 另外, 添加少量  $CaCO_3$  可以改善 PVA 包埋聚间苯二胺小球的机械力学性能, 并使其铅离子吸附性能得到较大提高.

### 参 考 文 献

- [1] Huang M R, Peng Q Y, Li X G, Rapid and Effective Adsorption of Lead Ions on Fine Poly(phenylenediamine) Microparticles [J]. *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**: 4341—4350
- [2] Manju G N, Krishnan K A, Vinod V P et al, An Investigation into the Sorption of Heavy Metals from Wastewaters by Polyacrylamide Grafted Iron (III) Oxide [J]. *J. Hazardous Mater.*, 2002, **B91**: 221—238
- [3] Shubha K P, Raji C, Anindhan T S Immobilization of Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Polyacrylamide Grafted Hydrous Tin (IV) Oxide Having Carboxylate Functional Groups [J]. *Water Res.*, 2001, **35**: 300—310
- [4] Denizli A, Tanyolac D, Salih B et al, Cibacron Blue F3GA-attached Polyvinylbutyral Microbeads as Novel Magnetic Sorbents for Removal of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) Ions [J]. *J. Chromatogr. A*, 1998, **793**: 47—56
- [5] Wong K K, Lee C K, Low K S et al, Removal of Cu and Pb by Tartaric Acid Modified Rice Husk from Aqueous Solutions [J]. *Chemosphere*, 2003, **50**: 23—28
- [6] 丁纯梅, 方磊, 裴飞等, 交联壳聚糖的制备及对铅离子的吸附作用 [J]. 安徽工程科技学院学报, 2004, **19** (4): 10—13

## THE EMBEDMENT OF POLY(*m*-PHENYLENEDIAMINE) MICROPARTICLES AS A HIGH-PERFORMANCE ADSORBENT FOR LEAD IONS

HUANG Mei-rong<sup>1</sup> XIE Sufen<sup>1</sup> XIE Yun<sup>2</sup> LI Xin-gui<sup>1</sup>

(1 Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

2 Ministry Station, Fiber Testing Bureau of Jiangxi Province, Nanchang 330029, China)

### ABSTRACT

Poly(*m*-phenylenediamine) (Pm PD) microparticles with high adsorbability of lead ions were entrapped into spheres using polyvinyl alcohol (PVA) as entrapping agent and boric acid as cross-linking agent. The effect of PVA concentration, Pm PD/PVA entrapment ratio, and cross-linking time on mechanical and lead ion-uptaking performance of the spheres was emphasized. The results of the orthogonal experiment suggested that the optimal entrapment conditions were as follows: the PVA concentration of 8 w%, the entrapment ratio of 1:1 (W/W), and the cross-linking reaction time of 24h. The adsorption capacity for lead ions at the initial ion concentration of  $500 mg \cdot l^{-1}$  could reach  $129.1 mg \cdot g^{-1}$ .

**Keywords** poly(*m*-phenylenediamine), embedment, lead ion.