

污水处理用聚乙烯醇凝胶的制备及结构与性能

李贤玉 叶 林*

(高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所, 成都, 610065)

摘 要 采用化学交联法研究制备聚乙烯醇 (PVA) 固定化微生物凝胶用于污水处理, 通过对固化剂种类、固化时间等制备工艺研究, 获得了具有较高力学强度和通透性的 PVA 凝胶小球. 对固化剂与 PVA 分子间相互作用、PVA 凝胶交联程度及凝胶形貌进行了探讨分析. 将所制备 PVA 凝胶小球用于污水处理, 其 COD 去除率可达 90% 以上.

关键词 聚乙烯醇水凝胶, 污水处理, 交联度.

通常用于固定化载体的代表性高分子材料为聚丙烯酰胺、鹿角藻胶、藻胶钠及琼胶等^[1]. 相对而言, 聚乙烯醇 (PVA) 具有强度高、抗微生物分解、优良的生物相容性、对微生物无毒及价格低廉等特点, 在国外已广泛用于微生物发酵工业和有机废水处理等领域, 国内也正在探索这一技术的研究和应用^[2]. 日本 Kuraray 公司已成功采用冷冻-解冻的方法制备 PVA 包埋微生物凝胶用于处理生活污水, 并投入市场应用; Gao Feng Pan 等人采用冷冻-解冻的方法制备 PVA 凝胶, 可用于苯酚废水的处理^[3]; 胡昱等用包埋了龟裂链霉菌 PVA 凝胶处理含 Pb^{2+} 废水^[4]. 然而, 采用反复冷冻-解冻的物理交联法制备 PVA 固定微生物凝胶载体材料, 需要大型的冷冻设备, 能耗高, 制作周期长, 从而限制其应用.

本文采用化学交联法制备 PVA 凝胶, 具有简便、高效的特点, 并对其制备工艺及结构与性能关系进行了研究.

1 实验部分

称取一定量的聚乙烯醇 (PVA)、海藻酸钠加热溶于蒸馏水, 用注射针管将溶液挤出滴入固化剂的饱和硼酸溶液中固化一定时间, 将成型的凝胶小球取出用蒸馏水冲洗, 静置备用.

力学强度^[5] 随机取若干 PVA 凝胶小球放入蒸馏水中, 在一定温度下进行搅拌. 搅拌速度: $2000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$. 测定凝胶小球保留率随时间的变化.

通透性 将 PVA 凝胶小球放入定量稀释的墨水中, 恒温 3h 后取出. 采用日本 U3010 型紫外-可见分光光度计扫描测试墨水溶液在波段 450nm—700nm 的透过率.

红外光谱 采用美国 DICOLET-560 型傅立叶变换红外光谱仪, 应用反射红外光谱法测试分析不同固化剂制备 PVA 凝胶的固化机理.

溶胀率与交联度 将 PVA 凝胶真空干燥至恒重, 测量其质量和体积. 然后放入蒸馏水中浸泡溶胀, 当溶胀达到平衡时取出凝胶小球, 除去表面水分, 称重并测量体积, 采用 Flory 公式计算 PVA 交联度:

$$\frac{M_c \cdot (0.5 - \chi_1)}{\rho_2 V_1} = Q^{5/3}$$

(1)

式中, χ_1 为 Huggins 参数; ρ_2 为高分子密度; V_1 为溶剂的摩尔体积; M_c 为凝胶两交联点之间的平均分子量; Q 为平衡溶胀比, 即交联高分子溶胀平衡后的体积与溶胀前的体积之比值.

凝胶形貌 将制得的 PVA 水凝胶冷冻干燥后, 用液氮急冷脆裂小球, 采用日本株式会社 JSM-5900LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察凝胶小球的表面和断面的形貌结构.

PVA 水凝胶包埋微生物处理污水试验 活性微生物污泥和污水均取自成都市污水处理厂. 在溶解

2009 年 3 月 21 日收稿.

* 通讯联系人, E-mail yelinwl@126.com

的 PVA 水溶液中, 采用 2: 1 的包埋比添加活性污泥, 搅拌混匀. 进行固定化, 并进行驯化, 然后用于污水处理, 以污水的 COD 去除率来衡量处理效果.

2 结果与讨论

2.1 固体剂种类对 PVA 凝胶小球性能影响

通过凝胶小球在水中高速搅拌下的保留率来表征其力学强度. 分别采用 CaCl_2 , AlCl_3 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 作固化剂, 固化 30 min 所制备 PVA 凝胶小球保留率测试结果如表 1 所示. 由表 1 可知, 采用不同固化剂制备的凝胶小球的保留率均随时间延长而降低, 其中采用 CaCl_2 作为固化剂所得到的凝胶小球的保留率下降最为缓慢, AlCl_3 次之, 采用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 制备的凝胶小球保留率在高速搅拌 15 h 后降至零. 因此, 用 CaCl_2 作为固化剂得到的 PVA 凝胶小球强度最高.

表 1 固化剂种类对 PVA 凝胶小球力学强度 (保留率) 的影响 (%)

Table 1 Effect of crosslinking agents on the mechanical strength of PVA hydrogel beads (%)

搅拌时间 / h	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
CaCl_2	100	100	100	100	100	100	100	84	64	60	56	56
AlCl_3	100	100	100	100	100	100	100	88	72	48	28	16
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	100	100	100	92	84	80	80	68	56	24	12	0

图 1 为不同固化剂制备的 PVA 凝胶小球通透性比较. 在 450 nm—700 nm 波段紫外光透过率越高, 表明凝胶小球通透性也就越好. 不同固化剂制备的 PVA 凝胶小球紫外光透过率大小为: $\text{CaCl}_2 > \text{AlCl}_3 > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 即 CaCl_2 作为固化剂所得到的 PVA 凝胶小球的通透性最好.

采用红外光谱研究分析了三种固化剂与 PVA 分子间的相互作用. 如图 2 所示, 曲线 1 为纯 PVA 的红外谱图, 3400—3200 cm^{-1} 之间为强的羟基吸收峰, 2924 cm^{-1} 和 1424 cm^{-1} 分别为亚甲基— CH_2 —的伸缩和弯曲振动吸收峰; 1336 cm^{-1} 处的吸收峰为叔碳的碳氢弯曲振动吸收峰; 1634 cm^{-1} 和 1102 cm^{-1} 处为 PVA 上未完全醇解的酯基的特征吸收峰. 采用 CaCl_2 固化的 PVA 凝胶小球在 3400—3200 cm^{-1} 之间也有明显的羟基吸收峰, 这是 PVA 分子醇羟基的分子间缔合多聚体的吸收; 而用 AlCl_3 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 作固化剂, 由于与 PVA 分子的羟基产生相互作用, 致使该处的羟基吸收峰不明显.

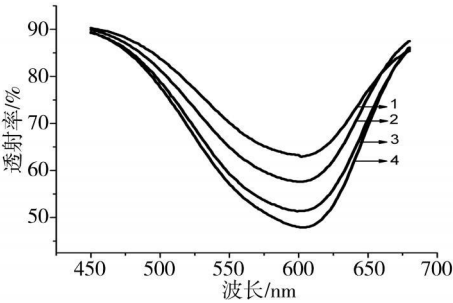


图 1 采用不同固化剂制备的 PVA 凝胶小球的紫外光谱
1. PVA/ CaCl_2 2. PVA/ AlCl_3 3. PVA/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4. Original ink

Fig. 1 UV spectrum of PVA hydrogel beads prepared with different crosslinking agents

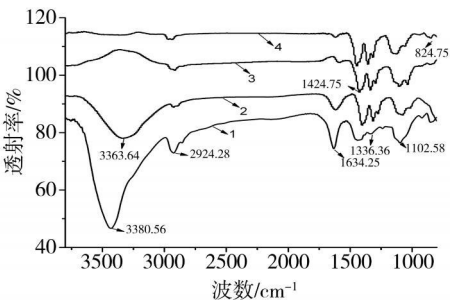


图 2 采用不同固化剂制备的 PVA 凝胶小球的红外光谱
1. PVA 2. PVA/ CaCl_2 3. PVA/ AlCl_3 4. PVA/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Fig. 2 FTIR spectrum of PVA hydrogel beads prepared with different crosslinking agents

CaCl_2 作固化剂时, 溶液中的 Cl^- 和 Ca^{2+} 均不会影响 PVA 分子上的羟基缔合; AlCl_3 作固化剂, 溶液中的 Al^{3+} 可与海藻酸钠迅速反应, 形成凝胶小球的骨架, 但 Al 属过渡金属, 其外层具有空电子轨道, 易与 PVA 分子羟基结合形成配位化合物, 减少了可以进行化学交联的羟基, 同时其外层电子跃迁释放的能量使其在 3400—3200 cm^{-1} 处出现特征峰; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 固化的凝胶在 824.75 cm^{-1} 及 1600 cm^{-1} 处有吸收峰, 分别为 $\text{N}-\text{O}$ 的伸缩振动和反对称伸缩振动, 这是硝酸根离子在酸性条件下与羟基

反应生成硝酸酯的结果, 这样也就大大减少了可进行缔合形成化学交联结构的羟基. 因而由 AlCl_3 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 作为固化剂所制备的凝胶小球交联程度较小, 其力学强度较低, 并且由于与 PVA 分子间的强相互作用, 使交联凝胶中的有效通道减少, 通透性降低.

2.2 固化时间对 PVA 凝胶小球性能影响

采用 CaCl_2 作固化剂分别固化 20min、30min、40min 制备 PVA 凝胶小球, 研究固化时间对其交联度的影响. 如表 2 所示, 随固化时间延长, PVA 凝胶小球平衡溶胀比 Q 降低, 交联度增加. 根据 Fickian 吸水动力学模型, 随交联度增大, 水凝胶溶胀过程的三个步骤均会受到限制, 因而其溶胀性能也就越差.

表 2 采用不同固化时间制备的 PVA 凝胶小球的交联度

Table 2 The crosslinking degree of PVA hydrogel beads prepared under different crosslinking time			
固化时间 /min	Q	M_c	$1/M_c$
20	3.33	724	0.001382
30	3.08	635	0.001573
40	2.96	594	0.001684

表 3 为采用 CaCl_2 作固化剂, PVA 凝胶小球的固化时间对其力学强度的影响. 固化时间延长越长, PVA 凝胶小球交联越充分, 其保留率越高, 小球的强度也就越高.

表 3 固化时间对 PVA 凝胶小球力学强度 (保留率) 的影响 (%)

Table 3 Effect of crosslinking time on the mechanical strength (retention rate) of PVA hydrogel beads (%)												
搅拌时间 /h	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
固化 20min	100	100	100	96	96	92	80	64	36	20	0	0
固化 30min	100	100	100	100	100	100	100	84	80	60	56	56
固化 40min	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	96

固化时间影响 PVA 凝胶小球交联程度, 进而影响其通透性. 如图 3 所示, 随固化时间延长, PVA 凝胶小球交联度增加, 小球表面较致密, 紫外光透过率降低, 通透性变差; 固化时间为 30min 的凝胶小球的通透性与固化时间为 20min 的凝胶小球相近.

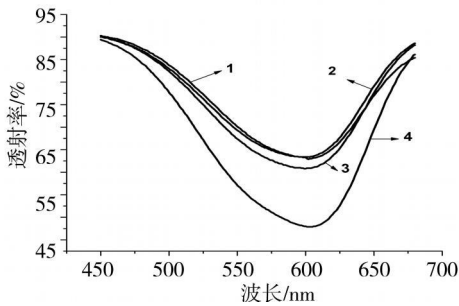


图 3 采用不同固化时间制备的 PVA 凝胶小球的紫外光谱
1. 20min 2. 30min 3. 40min 4. Original ink

Fig. 3 UV spectnms of PVA hydrogel beads prepared with different crosslinking time

2.3 PVA 凝胶小球的形貌

图 4 为固化时间 (CT) 分别为 20min 和 30min 的 PVA 凝胶小球表面和脆断断面的 SEM 照片. 可以看出, 固化时间对凝胶表面结构有很大的影响, 随着固化时间的延长, 小球表面越发光滑致密, 小球的通透性也就越差.

另一方面, 固化时间对凝胶小球内部形成的孔隙形貌和分布也有很大影响. 固化 20min 的 PVA 分子交联形成的孔洞较小、数量较多, 且分布均匀, 为物质的传输、交换提供通道; 固化时间越长,

PVA 凝胶小球交联越充分，所形成的三维网络的分子骨架交织在一起，导致凝胶的孔洞变大，孔洞和通道数减少，从而降低凝胶小球的通透性。

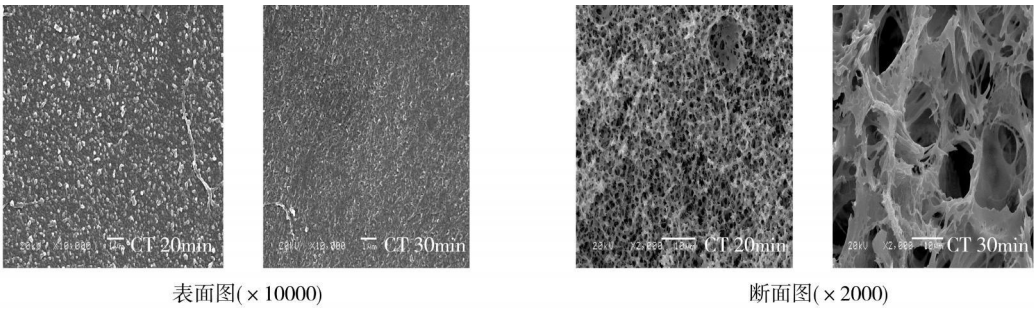


图 4 PVA 凝胶小球 SEM 照片

Fig 4 SEM image of PVA hydrogel beads

2.4 PVA水凝胶包埋微生物处理污水

图 5 为采用不同固化时间制备的 PVA 包埋微生物凝胶小球处理污水，其 COD 去除率与处理时间的关系。初始污水 COD 在 $270\text{--}330\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间，随处理时间延长，COD 去除率上升，处理 3d 后可达 90% 以上，COD 可降至 $40\text{--}50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在初期，PVA 凝胶小球的 COD 去除率随固化时间延长而降低，这是较长的固化时间导致其通透性变差的结果。随处理时间的延长，固化 20min 的凝胶小球的处理效果更显著，这是因为固化时间太短，PVA 分子没有完全交联，会导致其在长期水处理浸泡过程中 PVA 的溶解，因而固化 10min 得到的凝胶小球的 COD 处理效果较差。

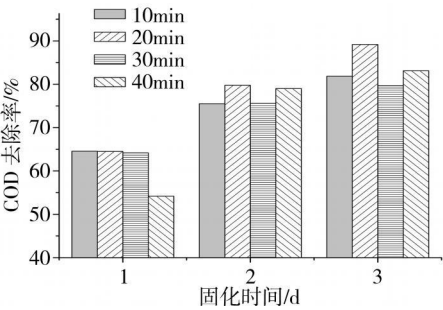


图 5 PVA 包埋微生物凝胶小球的 COD 去除率

Fig 5 COD removal rate of PVA hydrogel beads immobilized with microorganism

3 结论

采用 CaCl_2 作为固化剂所得到的凝胶小球的保留率及强度较高，通透性较好， AlCl_3 次之， $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 最差。随固化时间延长，PVA 凝胶小球平衡溶胀比降低，交联度增加，其保留率及强度较高，由于表面较致密，其通透性变差；将所制备 PVA 凝胶小球用于污水处理，其 COD 去除率可达 90% 以上。

参 考 文 献

[1] 谢东海, 韩奇, 唐文浩, 微生物固定化技术在污水处理中的应用 [J] . 环境与可持续发展, 2006, 4 : 48—50

[2] 尤春, 张振方, 童昕, PVA / 明胶 / 淀粉水凝胶的制备及性能 [J] . 塑料工业, 2007, 35 (2) : 47—49

[3] Pan Gaofeng, Kunumada Ken-ichi Hybrid Gel Reinforced with Coating Layer for Removal of Phenol from Aqueous Solution [J] . Chemical Engineering Journal, 2007, 5347: 1—6

[4] 胡罡, 张利, 童明容等, 聚乙烯醇包埋龟裂链霉菌对水中 Pb^{2+} 吸附性能的研究 [J] . 离子交换与吸附, 2000, 16 (6) : 534—539

[5] 王玉建, 李红玉, PVA- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 法包埋固定氧化亚铁硫杆菌研究 [J] . 微生物学报, 2006, 46 (3) : 456—459

PREPARATION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF
POLYVINYL-ALCOHOL HYDROGEL APPLIED IN SEWAGE DISPOSAL

LI Xian-yu YE Lin

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu, 610065, China)

ABSTRACT

Polyvinyl alcohol (PVA) hydrogel beads were prepared by chemical crosslinking for the purpose of sewage disposal application. Through the investigation of the preparation technique including types of crosslinking agents and crosslinking time, PVA hydrogel beads with high mechanical strength and permeability were obtained. The chemical interaction between the crosslinking agent and PVA, the crosslinking degree of the PVA hydrogel and the morphology of the beads were discussed. The COD removal rate of the hydrogel beads reached over 90% when applied in sewage disposal.

Keywords PVA hydrogel, sewage disposal, crosslinking degree

沃特世公司在中国地区可直接销售泰尔仪器公司的产品

2010年 3月 1日, 沃特世 (Waters) 公司宣布将在中国地区直接销售泰尔仪器公司的产品。沃特世公司是在 2009年 2月于全球宣布, 已收购总部位于匹兹堡市的全球最大超临界流体色谱 (SFC) 制造商泰尔仪器 (Thar) 公司所有剩余净发股本。时隔一年, 沃特世公司将在中国地区直接销售其旗下的所有产品。

超临界流体色谱 (Supercritical Fluid Chromatography, 简称 SFC), 近年来由于在技术上的突破与革新, 成为一种完全成熟的效率特别高、使用成本低的色谱方法, 发展迅速, 得到了学术界和工业界越来越广泛的重视和应用。它是一种与 HPLC (高效液相色谱) 类似的色谱分离技术, 以超临界或亚临界状态下的 CO₂ 作为流动相的主组分, 一般加入改性剂/添加剂以调节流动相的极性, 采用梯度洗脱的方法使样品得到分离。但是 SFC 的分析速度比 HPLC 快 5 至 10 倍, 溶剂成本为 HPLC 的 1/10 至 1/40。SFC 通过调节流动相的流速、温度和组成及出口压力, 实现优化的分析和制备。与 HPLC 相比, 它具有分析和制备速度快、使用成本低、适用范围更广、“绿色”环保等优点。

超临界流体色谱在生产和科学研究上得到了越来越多的应用。如今, 超临界流体色谱 (SFC) 的应用已经涵盖了药物、天然产物、烟草、精细化工、石油化工、刑侦、环境、兴奋剂检测、火炸药等各种领域。

泰尔公司的 SFC 和提取系统被认为是领先的“绿色”分析和净化技术, 用于分离、隔离和确定化合物的量。沃特世公司将泰尔先进的 SFC 仪器与本公司的色谱专业技术相结合, 致力于把 SFC 的优势引进世界更多的实验室, 用于分析及净化过程。SFC 符合沃特世超高效液相色谱的环境理念, 也就是在不影响分析能力的前提下减少溶剂的使用。随着客户对环保产品的呼声日益强烈, SFC 提高了沃特世公司在“绿色”分离科技上的领先地位, 并不断致力于使用创新“绿色”化学方法。