

载钛壳聚糖-聚硅酸铁复合絮凝剂的结构与性能

刘梅*, 黄健, 王世杰, 何燕君, 任富勇

(西南石油大学化学化工学院, 四川成都 610500)

摘要:采用自制载钛壳聚糖(TCTS)与聚硅酸铁(PSF)制备出一系列不同 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 的复合絮凝剂载钛壳聚糖复合聚硅酸铁(TCTS-PSF),分析了复合前后样品的结构与处理聚丙烯酰胺(PAM)废水的性能,并考察了 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 对产品结构及性能的影响。结果表明,复合后的样品中PSF与TCTS之间存在配位作用与氢键作用,并发生空间网状交联,形成疏松的簇状无定型聚合物。复合后的样品性能优良,当 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})=0.75$ 、絮凝剂投加量为 0.2 mL/L 时,对 100 mg/L 的PAM废水的去除率达97%。

关键词:聚硅酸铁;载钛壳聚糖;聚丙烯酰胺废水;复合絮凝剂

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)02-0115-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.02.027

Structure and performance of chitosan-coated titanium and polysilicate ferric composite flocculant

LIU Mei*, HUANG Jian, WANG Shi-jie, HE Yan-jun, REN Fu-yong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: A series of composite flocculants-chitosan-coated titanium (TCTS) compositing polysilicate ferric (PSF) with different $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ are prepared from self-made TCTS and PSF. The structures of flocculants samples before and after compositing are analyzed, and their performances in treating with polyacrylamide (PAM) wastewater are evaluated as well. The effect of $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ on the structure and the performance of the TCTS-PSF is studied. It is found in the composited samples that the coordination and hydrogen bond exists between TCTS and PSF, and a loose cluster amorphous polymer is formed by space network crosslinking. The composited sample has excellent flocculation performance. The removal rate of PAM can reach 97% when $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})=0.75$, flocculant dosage is $0.2\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ and the PAM concentration is $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Key words: polysilicate ferric; chitosan-coated titanium; polyacrylamide wastewater; composite flocculants

随着聚丙烯酰胺(PAM)驱油技术在3次采油中的大量应用,采油污水中常含有大量PAM。此类废水水量大,乳化稳定性强,油水分离困难,不易被生物降解,若直接外排,将在环境中造成累积效应^[1]。因此,含PAM废水的处理已成为一个急需解决的问题。目前已有一些物理、化学和生物法用于处理油田废水中的PAM^[2-4],其中絮凝沉淀法是物理法中常用的处理技术之一,开发一种高效的絮凝剂是该技术的关键。聚硅酸铁(PSF)是一种常见的无机絮凝剂,具有无毒、絮凝性能好、形成絮体速度快、絮体结实粗大等优点,在染料废水、含胍废水和腈纶废水等废水处理领域都有广泛的应用^[5-7]。壳聚糖(CTS)是一种来源丰富的天然高分子物质,具有安全无毒、可生物降解、抗菌性、生物相容性等特点^[8],在药物释放、废水处理等方面应用广泛^[9-10]。将两者复合起来可以充分发挥无机高分子絮凝剂较强的电中和能力与有机高分子絮凝剂的吸

附架桥能力,有望增强其絮凝性能。

笔者将配位能力强、电荷高的 Ti^{4+} 负载到CTS上再与PSF复合,制备了不同 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 的载钛壳聚糖复合聚硅酸铁(TCTS-PSF)絮凝剂,并通过处理PAM废水研究了复合絮凝剂的性能,同时对其结构进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验试剂:壳聚糖、冰醋酸、无水乙醇、钛酸丁酯、浓硝酸、二乙醇胺、九水硅酸钠、浓硫酸、硫酸铁、聚丙烯酰胺(分子质量为1600万,阴离子型)等,分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产。

主要仪器:电子天平,JD210-4型,沈阳龙腾生产;真空干燥箱,DZ-2BC型,天津泰斯特生产;红外光谱仪,WQF-520型,北京瑞利生产;紫外-可见分光光度计,UV-1800型,日本岛津生产;扫描电子显

收稿日期:2017-07-14

基金项目:西南石油大学2016年“青年实验技术人员过关”计划;2017年地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(201710615014)

作者简介:刘梅(1981-),女,硕士,讲师,研究方向为环境水处理,通讯联系人,verababy620@126.com。

显微镜, EVO MA15 型, 德国 Zeiss 生产。

1.2 絮凝剂的制备

PSF 的制备: 用 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制成 SiO_2 质量分数为 3% 的溶液, 慢慢加入一定量 20% 的 H_2SO_4 至溶液变为淡蓝色。再称取一定量 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 加到上述溶液中, 60°C 水浴下搅拌 60 min 后取出, 熟化 24 h, 得 PSF。

载钛壳聚糖(TCTS)的制备: 室温下, 将 CTS 溶于 1% 的醋酸中配制成 1 g/L 的 CTS 溶液。将 8.5 mL 钛酸丁酯缓慢滴加到无水乙醇与二乙醇胺的混合溶液中, 用浓硝酸调节 pH 为 1~2, 搅拌 30 min。边搅拌边将此混合液逐滴滴加到 CTS 溶液中, 得 TCTS。

TCTS-PSF 的制备: 室温下, 将上述制备的 TCTS 加入到 PSF 中, 先高速搅拌 2 min, 再慢速搅拌 10 min, 得 TCTS-PSF。

1.3 烧杯絮凝实验

室温下, 取 100 mg/L PAM 废水于 500 mL 烧杯中, 加入一定量所制备的絮凝剂溶液, 先快速搅拌 2 min, 再慢速搅拌 20 min, 然后沉降静置 30 min, 取上层清液用浊度法测定处理前后废水中 PAM 的浓度^[11]。PAM 去除率按下式计算:

$$y = [(c_0 - c_1)/c_0] \times 100\%$$

式中: y 为 PAM 去除率, %; c_0 为处理前 PAM 的质量浓度, mg/L; c_1 为处理后 PAM 的质量浓度, mg/L。

1.4 絮凝剂的表征

红外光谱分析: 将 1.2 中得到的絮凝剂上层溶液在真空干燥箱中于 60°C 真空干燥, 得到絮凝剂固体样品。对该固体用 KBr 压片并用红外光谱仪对化合物进行扫描。

扫描电镜分析: 将干燥后的样品进行喷金扫描, 观察其形貌结构。

紫外光谱分析: 将 1.2 中制得的絮凝剂上层溶液稀释 5 万倍后, 用紫外-可见分光光度计进行吸收光谱扫描。

2 结果与讨论

2.1 不同样品的絮凝性能及结构分析

2.1.1 不同样品对 PAM 去除率的比较

分别用 PSF、TCTS 与 TCTS-PSF [$n(\text{Fe})/n(\text{Ti}) = 0.75$] 处理 PAM 废水, 投加量为 0.2 mL/L, 按 1.3 所述方法进行絮凝实验, 结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, TCTS 对 PAM 的去除率极低, 为 8%, 结合扫描电镜分析结果可知, TCTS 为表面较为光滑的孔

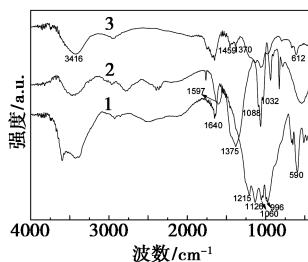
状结构, 而 PAM 为高分子聚合物, 其网捕卷扫及吸附作用较弱, 因此, 单靠电中和能力去除 PAM, 效果欠佳。TCTS-PSF 对 PAM 的去除效果好于 PSF 单独使用, 说明 PSF 与 TCTS 复合有利于提高产品处理 PAM 的性能。结合表征分析得出, 复合后的产品发挥了 Ti^{4+} 与 Fe^{3+} 的协同增效作用, 电中和能力增强。另外, TCTS-PSF 疏松的簇状结构较 PSF 的层状结构及 TCTS 的孔状结构网捕卷扫能力得到增强, 同时, 簇状结构使得产品上更多的功能基暴露于溶液中, 其吸附架桥能力得到增强, 絮凝性能提高。

表 1 PSF、TCTS 与 TCTS-PSF 对 PAM 的去除率

样品	PSF	TCTS	TCTS-PSF
PAM 去除率/%	76	8	97

2.1.2 不同样品的红外光谱分析

PSF、TCTS 与 TCTS-PSF 的红外光谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, 3 个样品在 $3\ 100 \sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处强宽的吸收峰归属于 O—H 的伸缩振动, 说明在 3 个样品中都存在着大量的羟基。TCTS 中 $1\ 088\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 032\ \text{cm}^{-1}$ 处为壳聚糖 C3—OH 和 C6—OH 的特征吸收, 复合后该处的吸收峰发生了消失或位移, 这是 PSF 中的 Fe^{3+} 与 TCTS 的羟基发生了配位, 以及 PSF 中的羟基与 TCTS 的羟基形成了氢键导致。另外, TCTS 中 $1\ 375\ \text{cm}^{-1}$ 处 N—H 面内弯曲振动的变形振动峰在复合后位移至 $1\ 370\ \text{cm}^{-1}$, 而复合后的样品在 $1\ 459\ \text{cm}^{-1}$ 处多了 1 个新的吸收峰, 且 $1\ 597\ \text{cm}^{-1}$ 处 N—H 弯曲振动峰在复合后消失^[12], 这是由于在复合过程中, 壳聚糖上的 $-\text{NH}_2$ 也与金属离子发生了配位所致。



1—PSF; 2—TCTS; 3—TCTS-PSF

图 1 PSF、TCTS 与 TCTS-PSF 的红外光谱图

PSF 样品中 $996\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于 Si—O—Fe 的弯曲振动, $590\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于 Si—OH—Fe 的弯曲振动, TCTS-PSF 样品在该处的吸收峰向高波数方向位移。另外, PSF 中 $1\ 216\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为 Fe—O—Fe 的伸缩振动, $1\ 126\ \text{cm}^{-1}$ 处

的吸收峰为 Fe—OH—Fe 的伸缩振动, $1\ 060\ \text{cm}^{-1}$ 为 Fe—O 的伸缩振动^[13-14]。复合后的样品在这些位置的吸收峰有所减弱并发生重叠。这是由于 Fe^{3+} 的半径($0.064\ 5\ \text{nm}$)与 Ti^{4+} 的半径($0.074\ \text{nm}$)比较接近^[15], 在复合过程中, Fe^{3+} 与 Ti^{4+} 发生了离子交换, 同时, PSF 中的 Fe^{3+} 与 TCTS 中的氨基或羟基发生了作用, 从原来的四面体结构脱离, 而与 TCTS 结合, 从而形成了新的聚合物。

2.1.3 不同样品的扫描电镜分析

PSF、TCTS 与 TCTS-PSF 的扫描电镜图如图 2 所示。由图 2 可以看出, PSF 为层状结构, TCTS 为表面较为光滑的孔状结构, PSF 与 TCTS 复合后, PSF 典型的层状结构完全被破坏, 同时 TCTS 的孔状结构也消失, 这是由于 PSF 与 TCTS 中各原子与基团之间的连接方式被打乱, PSF 中的 Fe^{3+} 与 TCTS 的羟基与氨基、PSF 中羟基与 TCTS 中的 Ti^{4+} 之间通过配位作用结合, PSF 中羟基与 TCTS 中的羟基之间通过氢键作用结合, 发生空间网状交联, 使得 PSF 的层间距增大, 甚至被撑破, TCTS 的孔状结构发生坍塌, 形成分子量更大且疏松的簇状无定型结构。

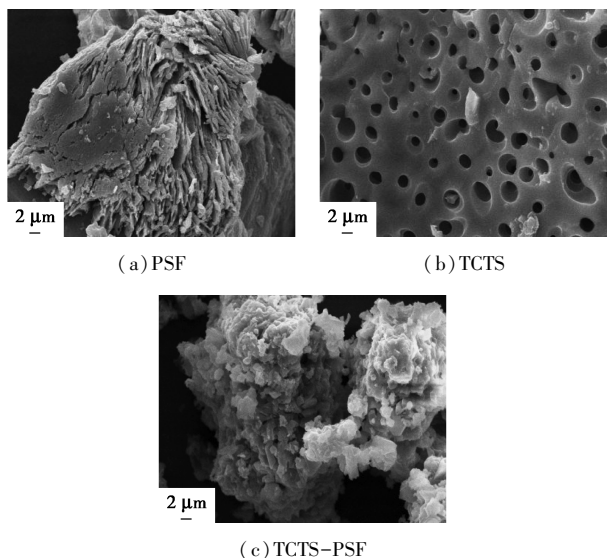


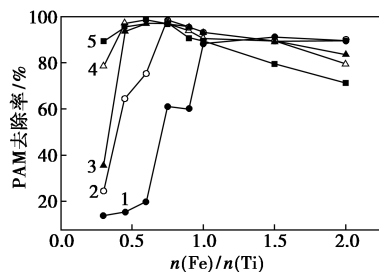
图 2 不同样品的扫描电镜图

2.2 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 对絮凝剂性能及结构的影响

2.2.1 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 及絮凝剂投加量对 PAM 去除率的影响

用不同 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 的复合絮凝剂处理 PAM 废水, 改变投加量按 1.3 所述方法进行絮凝实验, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 在低投加量范围内, $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 对絮凝剂处理 PAM 废水的效果影响较大, 随着投加量的增大, $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 对絮凝剂絮凝性能的影响逐渐减小; 投加量增大后, $n(\text{Fe})/$

$n(\text{Ti})$ 对絮凝剂的性能影响减弱。但总的来说, PAM 去除率都随着 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 的增大先急剧增大后略有降低。这是由于随着 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 的增大, Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 之间的协同增效作用增强, 使其电中和能力增强, 絮凝性能提高。在实验过程中发现, 随着 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 的增大, 所制备出的产品颜色逐渐加深, 沉淀逐渐减少, 说明 Fe^{3+} 的增多, 有利于提高复合絮凝剂的稳定性。



1—0.1 mL/L; 2—0.2 mL/L; 3—0.3 mL/L;
4—0.4 mL/L; 5—0.5 mL/L

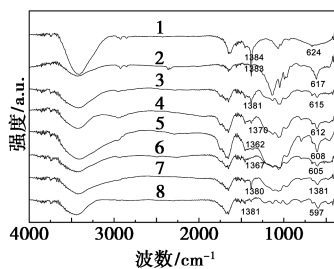
图 3 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 及絮凝剂投加量对 PAM 去除率的影响

由图 3 还可以看出, 絮凝剂投加量对 PAM 去除率的影响也较大, 总体趋势为先增大后基本不变或略有降低。这是因为投加量过少时, 不足以与废水中的 PAM 发生反应, 投加过多则会使得废水中带正电离子增加而抑制电中和作用, 从而使得胶体再稳, 处理效果降低。

综合絮凝剂投加量及 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 两个因素, 当 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 为 0.75, 投加量为 0.2 mL/L 时, 絮凝效果较好, PAM 的去除率达到 97%。

2.2.2 不同 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 絮凝剂的红外光谱图

不同 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 絮凝剂样品的红外光谱图如图 4 所示。由图 4 可以看出, 不同 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 制备的 TCTS-PSF 样品的吸收峰形状相似, 样品在 $1\ 370\ \text{cm}^{-1}$ (N—H 面内弯曲振动的变形振动) 附近的吸收峰随着 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 的增大先向低波数方向移动, 再向高波数方向移动, 这与样品的絮凝性能规律一致, 说明金属离子与 $-\text{NH}_2$ 之间的作用对样品的性能有较大的影响, 其作用后的产物对 PAM 的去除起主要作用。除此之外, TCTS-PSF 样品在 $600\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收随着 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 的增大而发生红移, 而这一吸收峰归属于 Si—OH—Fe 的弯曲振动, 再次说明在 TCTS-PSF 的聚合过程中 TCTS 与 PSF 之间发生了化学作用, 形成了 Ti—OH—Si—OH—Fe, Ti—OH—Si 的存在, 削弱了 Si—OH—Fe, 使其吸收峰发生红移。

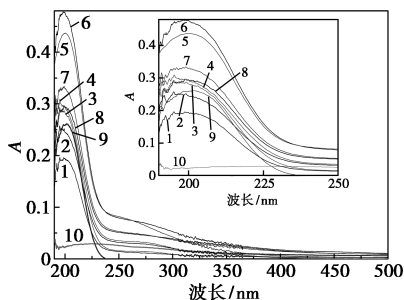


1—0.3; 2—0.45; 3—0.6; 4—0.75; 5—0.90;
6—1.00; 7—1.5; 8—2.00

图 4 不同 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 絮凝剂的红外光谱图

2.2.3 PSF、TCTS 及不同 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 絮凝剂的紫外光谱分析

PSF、TCTS 及不同 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ PSF、TCTS 絮凝剂的紫外光谱图如图 5 所示。Ti⁴⁺ 与 Fe³⁺ 的荷径比都较大, 具有很强的正电场, 在稀释时易水解。由图 5 可以看出, TCTS 样品在 200~350 nm (偏钛酸的吸收带^[16]) 范围内未发现明显的紫外吸收, 说明 TCTS 中 Ti⁴⁺ 已成功负载于壳聚糖上, 并形成了稳定的化学结构, 无大量游离 Ti⁴⁺。PSF 中 Fe—O—Si 容易分裂, 并使得 Fe³⁺ 水解。TCTS-PSF 与 PSF 的紫外吸收峰形状相似, 随着 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 的增大, 絮凝剂的紫外吸收值呈现先增大后减弱的趋势。这是由于一方面, 随着 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 的增大, 样品中 Fe³⁺ 逐渐增多, 使其吸收值逐渐增大; 另一方面, 随着 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 的增大, 复合后的样品 Ti⁴⁺ 与羟基之间形成 Ti—O—Si, 而 Ti—O—Si 与 Fe—O—Si 之间相互促进, 形成更加稳定的 Ti—O—Si—O—Fe, 从而减缓 Fe³⁺ 的水解, 使其吸收值减小。而且, Ti⁴⁺ 比 Fe³⁺ 的水解速率大, 也使得样品的紫外吸收减弱。同时, 在复合后的产品中分子间形成极强的氢键, 影响了电子的跃迁能力, 从而使其吸收值发生变化。



1—0.3; 2—0.45; 3—0.6; 4—0.75; 5—0.90;
6—1.00; 7—1.5; 8—2.00; 9—PSF; 10—TCTS

图 5 PSF、TCTS 及不同 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 絮凝剂的紫外光谱图

3 结论

以自制的 PSF 与 TCTS 制备出不同 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 的复合絮凝剂 TCTS-PSF。通过处理 PAM 废水实验得出, 当 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti}) = 0.75$, 絮凝剂投加量为 0.2 mL/L 时, TCTS-PSF 对 100 mg/L 的 PAM 废水的去除率达 97%。

通过红外光谱、紫外光谱及扫描电镜对所制备出的产品进行了表征分析发现, 复合后的样品中 PSF 中的 Fe³⁺ 与 TCTS 中的羟基与氨基、PSF 中羟基与 TCTS 中的 Ti⁴⁺ 之间存在配位作用, PSF 中羟基与 TCTS 中的羟基存在氢键作用, 这 2 种作用使得 PSF 与 TCTS 中各原子或基团之间发生空间网状交联, 形成分子质量更大且疏松的簇状无定型聚合物。

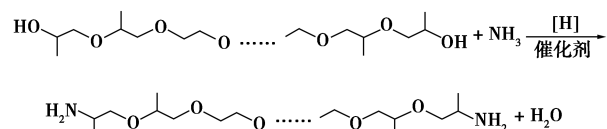
参考文献

- [1] Verma A K, Dash R R, Bhunia P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewater[J]. *Journal of Environment Manage*, 2012, 93(1): 154-168.
- [2] Wen Q X, Zhang H C, Chen Z Q, *et al.* Bioaugmentation for polyacrylamide degradation in a sequencing batch reactor and contact oxidation reactor[J]. *Journal of Environmental Science & Health, Part A*, 2012, 47(3): 358-365.
- [3] Lu M, Wu X J, Wei X F. Chemical degradation of polyacrylamide by advanced oxidation processes[J]. *Environmental Technology*, 2011, 33(9): 1021-1028.
- [4] Mojtataba N E. Photocatalytic degradation of an azo dye direct sky blue 5B in water: A comparative study using nanostructured ITO, ZnO, and ZnO/ITO thin films[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, 47(1-3): 228-234.
- [5] Sun T, Sun C H, Zhu G L, *et al.* Preparation and coagulation performance of poly-ferric-aluminum-silicate-sulfate from fly ash[J]. *Desalination*, 2011, 268(1): 270-275.
- [6] Liu M, Zhu P F, Ren Y, *et al.* Preparation, characterization and coagulation performance of a composite coagulant formed by the combination of polyferric sulfate (PFS) and Ce³⁺[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 59(29): 13600-13607.
- [7] Moussas P A, Zouboulis A I. A study on the properties and coagulation behaviour of modified inorganic polymeric coagulant—Polyferric silicate sulphate (PFSiS) [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 63(2): 475-483.
- [8] 朱丽, 陆燕勤, 余颖. 聚硅酸铁锌—壳聚糖复合絮凝剂对直接大红染料废水的脱色研究[J]. *水处理技术*, 2016, 42(01): 75-78.
- [9] Abebe L S, Chen X Y, Sobsey M D. Chitosan coagulation to improve microbial and turbidity removal by veramic water filtration for household drinking water treatment[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2016, 13(3): 269-271.

硝酸镁、硝酸钡) 分别和稍过量的沉淀剂碳酸钠溶于同等体积适量的去离子水中配置成溶液。将几种溶液同时滴加到搅拌装置的烧瓶中, 注意在整个滴加过程中维持溶液 pH 在 9 左右。滴加结束后, 维持搅拌至沉淀完全, 静置老化。然后抽滤并用去离子水洗滤饼, 重复上述步骤至无硝酸根离子。滤饼在烘箱 120℃ 烘干后粉碎, 与适量 $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体及粘合剂研磨均匀, 用挤条机挤成圆柱条状, 于烘箱 120℃ 烘干后置于马弗炉 500℃ 焙烧即可得到所需的催化剂, 最后剪成 3~6 mm, 装入催化剂滴流床层活化后就可用于反应。

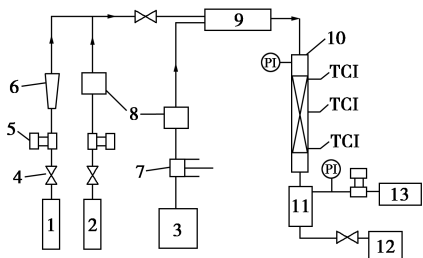
1.4 反应路线

聚醚和液氨在催化剂的作用下, 聚醚末端的羟基被催化胺化生成聚醚胺, 其反应式如下:



1.5 催化胺化反应装置及操作步骤

催化胺化实验装置为自主设计的连续滴流床反应装置, 如图 1 所示。该装置主要参数: 预热器直径为 10 mm, 管长为 300 mm; 滴流床层直径为 15 mm, 高度为 800 mm; 采用三段组合电加热装置对催化剂床层进行加热。



1—氢气钢瓶; 2—液氨钢瓶; 3—原料储罐; 4—阀门; 5—背压阀; 6—转子流量计; 7—进料泵; 8—质量流量计; 9—预热器; 10—滴流床反应器; 11—冷凝器; 12—接料罐; 13—尾气处理装置

图 1 催化胺化反应装置

待催化剂装入床层并活化后即可开始反应。反

应过程中, 氢气和胺的流速通过流量计来控制, 原料通过泵泵入, 泵能够精准地控制原料流速。反应多余的气体通过背压阀排出, 接液罐上端添加冷凝器以保证产物及时降温流出。

1.6 分析及评价方法

反应产物为端胺基聚醚, 与反应物相比, 末端羟基被胺基取代使附近甲基峰的氢原子化学环境发生改变, 化学位移发生变化, 出现不同的特征峰, 采用核磁共振法测定聚醚胺结构。聚醚的转化率及伯胺选择性通过测定总胺值及伯胺值计算得到:

$$\text{转化率} \% = (\text{总胺值} / \text{聚醚羟值}) \times 100$$

$$\text{选择性} \% = (\text{伯胺值} / \text{总胺值}) \times 100$$

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂活性组分质量分数的影响

从反映机理上看, 聚醚催化胺化制聚醚胺的反应过程主要包括脱氢、胺化、加氢等过程^[9-12], 其中胺化过程较易进行, 脱氢和加氢是选择催化剂活性组分首要考虑的因素。据本实验室前期的研究及文献^[13-14]报道, 贵金属 Pd、Pt 为主活性组分的催化剂的活性大大强于金属 Ni、Co、Cu 系催化剂, 克服其反应条件苛刻的缺点。考察了 Pd 作为主活性组分时其质量分数对催化效果的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 Pd 质量分数对催化效果的影响

催化剂	转化率/%	选择性/%	收率/%
Pd(0.2%)/ $r\text{-Al}_2\text{O}_3$	59.1	77.2	45.6
Pd(0.5%)/ $r\text{-Al}_2\text{O}_3$	73.3	71.4	52.3
Pd(1%)/ $r\text{-Al}_2\text{O}_3$	77.2	67.1	51.8
Pd(2%)/ $r\text{-Al}_2\text{O}_3$	76.3	65.2	49.7

注: 反应温度为 190℃, 常压反应, $n(\text{聚醚}) : n(\text{NH}_3) : n(\text{H}_2) = 1 : 6 : 6$, 聚醚质量空速为 0.3 h⁻¹。文中选择性和收率计算均针对伯胺。

从表 1 中可以看出, 即使在常压条件下 Pd 系催化剂的转化率仍较高。总的看来, 催化剂 Pd 质量

性能研究[J]. 非金属矿, 2015, 38(1): 1-4.

[14] Xu X, Yu S, Shi W, et al. Effect of acid medium on the coagulation efficiency of polysilicate-ferric (PSF)—A new kind of inorganic polymer coagulant [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 66(3): 486-491.

[15] 白爱英, 梁伟, 云洁, 等. Fe³⁺-TiO₂ 薄膜经不同温度退火后的可见光催化性能[J]. 材料导报, 2010, 24(4): 8-11.

[16] 谢少艾, 陈虹锦, 舒谋海. 元素化学简明教程[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2006. ■

(上接第 118 页)

[10] 赵亮. 壳聚糖及其衍生物作为药物载体促骨再生作用的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.

[11] 吴一慧, 吴华, 黄宏度, 等. 浊度法测定聚丙烯酰胺浓度影响因素研究[J]. 石油天然气学报, 2009, 31(4): 139-143.

[12] 俞洁, 郑继东, 陆泉芳, 等. 壳聚糖/聚乙二醇/丙烯酸吸附剂对 Cu²⁺、Co²⁺ 和 Ni²⁺ 的吸附选择性和重复利用性[J]. 环境科学学报, 2017, 37(3): 1003-1012.

[13] 张琼, 李国斌, 苏毅, 等. 复合聚硅酸铝铁絮凝剂的形貌结构及