

P(AA-co-AM)树脂对罗丹明 6G 的吸附研究

张振涛,管承东,杨 瑞,刁久哲,朱林晖

(山东科技大学 化学与环境工程学院,山东 青岛 266590)

摘 要:研究了聚丙烯酸-丙烯酰胺树脂对罗丹明 6G 染液的吸附性能。探讨了树脂的结构、吸附时间、罗丹明 6G 染液的初始浓度、树脂的用量、溶液的 pH 值以及离子强度对吸附性能的影响,并对吸附结果进行热力学和动力学拟合。结果表明:吸附过程热力学较好地符合 Freundlich 方程,动力学模型符合准二级动力学方程,且相关系数较高。

关键词:树脂;罗丹明 6G;吸附

中图分类号:TB332

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2015)01-0080-06

Adsorption of Rhodamine 6G on Poly(Acrylic Acid-co-Acrylamide) Resin

Zhang Zhentao, Guan Chengdong, Yang Rui, Diao Jiuzhe, Zhu Linhui

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: The adsorption of Rhodamine 6G on poly(acrylic acid-co-acrylamide) resin was studied. The factors influencing adsorption performance such as the structure of the resin, absorption time, initial concentrations of Rhodamine 6G, dosage of adsorbent, pH value of dye solution and ionic strength were discussed. The findings include the following: the adsorption results conform to adsorption thermodynamics and kinetics, the adsorption thermodynamics agrees with Freundlich equation, the kinetics agrees with pseudo-second-order equations and the correlation coefficients were comparatively high.

Key words: resin; Rhodamine 6G; adsorption

染料在使用过程中会产生大量的染料废水,废水排到水体中,不仅影响水体的美观,同时也会因较低的光透过率而引起光合作用的减弱^[1]。此外,废水中的染料多数对生物体有毒害作用,其中一些苯类及胺类的有毒化学物质可能会致癌或者会诱导有机体突变^[2],且光和热学性质比较稳定,不易分解^[3-4]。因此,有效地将染料从水体中去除,对保护环境至关重要。废水的处理方法包括化学沉淀法、离子交换法、反渗透法、膜过滤法、氧化还原法、光催化降解法和吸附法等。吸附法^[5]由于处理速度快、效率高、易操作等特点而比较常见。

Mahanta 等^[6]通过改变掺杂剂的种类,探究了掺杂态聚苯胺对阴离子染料的吸附作用,掺杂态聚苯胺对橙黄 G(orange-G)有良好的吸附选择性。Kang 等^[7]研究了膨润土(bentonite, BENT)改性聚环氧氯丙烷-二甲胺(epichlorohydrin-dimethylamine, EPIDMA)对阴离子染料的吸附,EPIDMA/BENT 对阴离子染料具有很高的吸附量,而且对直接红(direct fast red, DFS)、活性紫 K-3R 和曙红 Y(eosin Y, EY)等单一染料的吸附符合 Langmuir 方程。Zhou 等^[8]研究了纤维素接枝水溶性树脂对阳离子染料的吸附,树脂对碱性品红(basic fuchsin, BF)的吸附符合 Freundlich 吸附模型,最大吸附量可达 1 155.76 mg/g (BF 初始浓度为 2 000 mg/L),同时其吸附过程符合拟二级动力学模型。

收稿日期:2014-04-22

基金项目:山东省高等学校科技计划项目(J13LD07)

作者简介:张振涛(1990—),男,山东临沂人,硕士研究生,主要从事高分子合成和应用方面的研究。E-mail:bingyuan230@163.com
朱林晖(1976—),女,河南南阳人,副教授,博士,长期从事高分子材料合成与应用研究。E-mail:zhulinhui@yeah.net

实验以丙烯酸、丙烯酰胺为单体,采用溶液插层聚合制得了聚丙烯酸-丙烯酰胺树脂,研究了其对罗丹明 6G 的吸附性能。

1 实验

1.1 试剂与仪器

丙烯酸(acrylic acid, AA),天津博迪化工股份有限公司;丙烯酰胺(acrylamide, AM),天津科密欧化学试剂有限公司;过硫酸铵(ammonium persulphate, APS),西陇化工股份有限公司;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(N,N'-methylenebisacrylamide, MBA),成都科龙化工试剂厂;罗丹明 6G(rhodamine 6G, R6G),成都格雷西亚化学技术有限公司;氢氧化钠,天津市巴斯夫化工有限公司;盐酸,汕头市西陇化工厂有限公司;硫酸锌,天津市泰兴试剂厂。所有试剂均为化学纯。

DF-1 型集热式磁力搅拌器,江苏金坛市金城国胜实验仪器厂;AR-1140 型电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;DHG-9240A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海三发仪器有限公司;WFG-7200 型可见分光光度计,龙尼柯(上海)仪器有限公司;HH-S 型恒温水浴锅,江苏省金坛市国胜实验仪器厂。

1.2 树脂的制备

P(AA-co-AM)树脂的制备方法参见文献[9]。

1.3 吸附性能的测定

在一定体积和质量浓度的罗丹明 6G 溶液中加入适量的树脂颗粒,一定时间后过滤,量取剩余溶液体积。分别测定吸附前后溶液在波长 526 nm 处的吸光度,由标准曲线获得其浓度,进一步根据式(1)和式(2)计算树脂颗粒对罗丹明 6G 的吸附倍率 q 及去除率 w 。

$$q = \frac{c_0 V_0 - c_t V_t}{m} \quad (1)$$

$$w = \frac{c_0 V_0 - c_t V_t}{c_0 V_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中: c_0 —罗丹明 6G 的初始浓度,mg/L; c_t —吸附一定时间后罗丹明 6G 浓度,mg/L; V_0, V_t —溶液的初始体积和吸附后溶液体积,mL; m —树脂质量,g; q —吸附倍率,mg/g; w —去除率,%。

2 结果与讨论

2.1 树脂结构对吸附量的影响

平行量取 1 000 mg/L 的罗丹明 6G 溶液 50 mL 于 100 mL 烧杯中,加入等质量的不同树脂,常温下静置吸附。一段时间后,过滤,测定吸附后滤液的体积和吸光度,计算吸附量,结果如图 1 所示。

由图 1(a)可知,随着 AA 与 AM 质量比的增加,树脂对罗丹明 6G 的吸附量先增大后减小,当 AA 与 AM 的质量比为 4 : 1 时,其吸附量达到最大值(约 800 mg/g)。这是因为—CONH₂ 的亲水性远远小于—COOH 的亲水性,致使吸附量随着 $m_{AA} : m_{AM}$ 的增大而增大;而当 $m_{AA} : m_{AM}$ 达到一定值时,随着其值的增大,AM 的含量减少,—CONH₂ 含量减少,—CONH₂ 与 AA 中的阴离子基团—COOH 的协同作用减弱,吸附量下降。由图 1(b)可知,随着交联剂用量的增加,吸附量先增大后减小,当 MBA 用量为单体质量的 0.05% 时,吸附量最大。这是因为 MBA 用量小于 0.05% 时,树脂的交联程度过低,不宜形成三维网络结构,导致吸附量下降。而当其用量大于 0.05% 时,树脂网络结构中交联点过多,导致网络的孔径和网络空间减小,其溶胀性能减弱,罗丹明 6G 分子进入树脂内部更加困难,吸附量下降。

2.2 吸附时间对吸附量的影响

平行称取 50 mg 树脂于 100 mL 烧杯中,各加入 2 000 mg/L 的罗丹明 6G 溶液 50 mL,常温静置吸附。一段时间后依次取样,过滤,测定吸附后溶液的体积和吸光度,计算吸附倍率。吸附时间对吸附倍率的影响如图 2 所示。

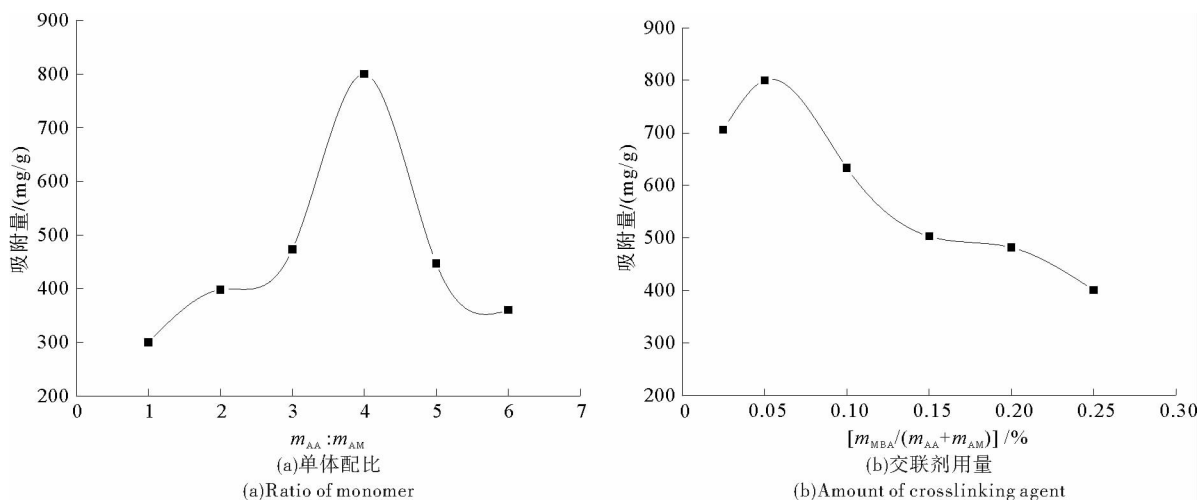


图 1 树脂结构对吸附量的影响

Fig. 1 The influence of resin structure on adsorption quantity

由图 2 可以看出,树脂在开始 40 min 内随着吸附时间延长吸附倍率急剧增大,之后逐渐趋于平缓,24 h 后基本达到平衡。这是因为在吸附过程初期,罗丹明 6G 溶液主体与树脂内部浓度相差大,分子扩散推动力较大。另外,树脂表面的活性吸附点较多,可与较多的吸附质结合,因而吸附速率较快。随着吸附过程的进行,浓度差逐渐减小,活性吸附点减少,造成吸附速率下降。一定时间后,浓度差较小,吸附点逐渐饱和,吸附达到平衡。

2.3 罗丹明 6G 初浓度的影响

配制一系列不同浓度的罗丹明 6G 溶液,直至达到其饱和浓度(约 3 000 mg/L)。各取 50 mL 于 100 mL 烧杯中,分别加入 50 mg 树脂,室温静置 24 h 后测算吸附倍率,结果如图 3 所示。

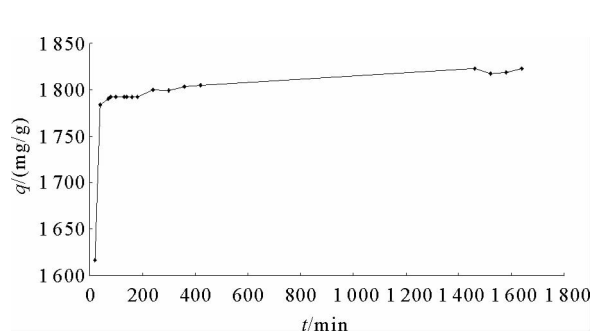


图 2 吸附时间对吸附效果的影响

Fig. 2 The influence of adsorption time on adsorbing capacity

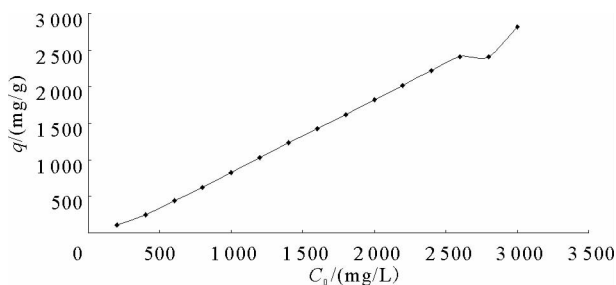


图 3 罗丹明 6G 初浓度对吸附效果的影响

Fig. 3 The influence of initial concentration of R6G solution on adsorbing capacity

由图 3 可见,吸附倍率随着罗丹明 6G 初浓度的增大而增大。当溶液初浓度较小(约 1 500 mg/g 以下)时,吸附倍率与溶液初浓度基本呈线性关系。随着罗丹明 6G 初浓度的增大,吸附倍率增长略趋于平缓。这是因为在罗丹明 6G 浓度较小时,树脂活性吸附位充足,随着罗丹明 6G 初浓度的增大,溶液中罗丹明 6G 浓度与树脂中的罗丹明 6G 浓度之差变大,扩散推动力变大,吸附倍率近似呈线性增长。随着罗丹明 6G 初浓度的进一步增大,溶液中可供吸附的罗丹明 6G 分子数增大,而树脂表面活性吸附位数目几乎不变,因此吸附率增长减缓^[10]。但总体而言,罗丹明 6G 溶液达到饱和之前,吸附倍率随着罗丹明 6G 初浓度的增大均有较快增长,表明树脂对罗丹明 6G 有较强的吸附能力。

2.4 树脂用量的影响

分别称取一系列不同质量的树脂,加入到 50 mL 浓度为 2 000 mg/L 的罗丹明 6G 溶液中,室温静置 24 h

后测其吸附倍率和去除率,结果如图 4 所示。

实验结果表明:随着树脂用量的增加,去除率不断增大,达 93% 以上,但吸附倍率略有下降趋势。这是因为在罗丹明 6G 溶液体积和初浓度不变的条件下,随着树脂用量的增加,单位质量树脂周围的罗丹明 6G 溶液浓度降低,扩散速率减慢。但由于树脂对罗丹明 6G 的强吸附能力,吸附倍率仅略有减小。在树脂用量为 60 mg 时,吸附倍率曲线与去除率曲线相交,此时可确定为最佳树脂用量,既不会造成树脂浪费,又能保证较高的去除率。

2.5 溶液初始 pH 值的影响

平行称取多份 50 mg 树脂,加入到不同 pH 值、浓度为 2 000 mg/L 的罗丹明 6G 溶液中。室温静置 24 h 后测其吸附倍率,实验结果如图 5 所示。

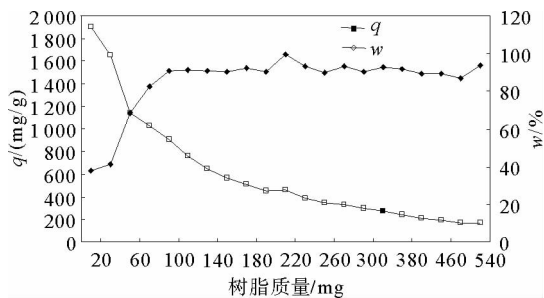


图 4 树脂用量对吸附效果的影响

Fig. 4 The influence of resin dosage on adsorbing capacity

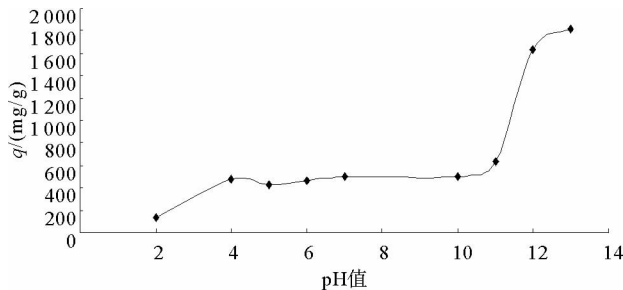


图 5 pH 值对吸附效果的影响

Fig. 5 The influence of initial pH value of dye solution on adsorbing capacity

实验结果表明:随着 pH 值的增大,吸附倍率缓慢增加,当 pH 值 > 10 时,随着 pH 值的增大吸附倍率急剧增加。

由此可知,吸附剂分子和罗丹明 6G 分子间的相互作用主要是静电吸引力。溶液 pH 值的变化会极大地影响罗丹明 6G 的分子结构。随着媒介酸性的加强,罗丹明 6G 上的铵离子数量增加。然而,酸性的增长导致 P(AA-co-AM) 吸水性树脂上羧酸根阴离子数量的下降。吸附量的急剧增大可能是在强碱条件下,树脂解离程度增大,而且罗丹明 6G 分子发生离解。因而,有必要获得最佳 pH 值范围以达到罗丹明 6G 和吸附剂间的最显著静电吸引力。

2.6 离子强度的影响

在染料溶液中,离子的存在会影响树脂对染料的吸附效果。分别向罗丹明 6G 溶液中加入氯化钠和硫酸锌,考察其对吸附效果的影响,结果如图 6 所示。加入硫酸锌后,吸附倍率先略有下降,当 Zn^{2+} 浓度高于 0.002 mol/L 时,吸附速率基本不变。可能原因是 Zn^{2+} 阻碍了树脂与罗丹明 6G 的静电吸附作用。另外, Zn^{2+} 可能与罗丹明 6G 或树脂形成配合物,阻碍了吸附进程。而加入氯化钠后,随着 Na^+ 浓度的增大,吸附倍率先是快速下降,然后趋于平缓。可见,高价金属离子对吸附的影响更大。

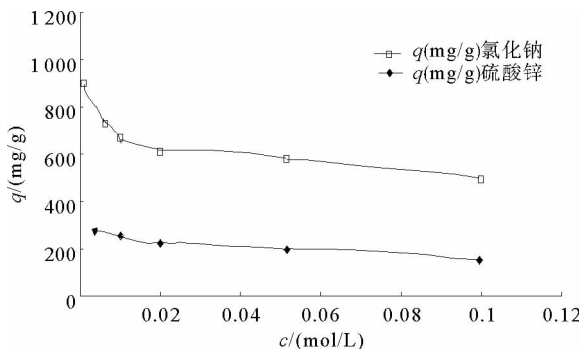


图 6 离子强度对吸附效果的影响

Fig. 6 The influence of ionic strength on adsorbing capacity

2.7 吸附等温线

在恒温条件下,稀溶液中吸附剂对溶质的吸附作用常用 Langmuir 和 Freundlich 方程描述。其中, Langmuir 方程及其线性关系式分别为:

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e); \quad (3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

其中: C_e —吸附平衡时溶液中溶质的质量浓度, mg/L; q_e —平衡吸附量, mg/g; q_m —最大表观吸附量 (mg/g), K_L 为吸附系数。

Freundlich 方程及其线性关系式分别为:

$$q_e = K_F C_e^n, \quad (5)$$

$$\lg q_e = \lg K_F + n \lg C_e. \quad (6)$$

其中: C_e —吸附平衡时溶液中溶质的质量浓度 (mg/L), q_e —平衡吸附量 (mg/g), K_F —Freundlich 常数, 与温度、吸附质和吸附剂种类有关; n 为常数, 与吸附体系的性质有关, 决定了吸附等温线的形状。图 2 所得数据分别用式(4)和式(6)进行拟合, 结果如表 1 所示。

由表 1 可知, 拟合的 Langmuir 方程的相关系数 r^2 值为 0.244 58, 其相关度明显较低。而拟合的 Freundlich 方程的相关系数为 0.998 27, 相关度较高。因此, 此吸附过程符合 Freundlich 等温方程。其中 $n > 0.5$, 说明吸附是较容易进行的, 同时说明其为非优惠吸附^[11]。

2.8 吸附动力学

吸附动力学模型是表征吸附过程的一个重要手段, 在实际应用中可以预测不同吸附时间下达到的吸附效率。通常用于描述吸附动力学的数学模型有 Lagergren 准一级动力学方程和 HO 准二级动力学方程。其中, Lagergren 准一级动力学方程为:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t. \quad (7)$$

HO 准二级动力学方程为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}. \quad (8)$$

其中: k_1 —准一级吸附的速率常数, min^{-1} ; k_2 —准二级吸附的速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; t —吸附反应时间, min ; q_t 和 q_e 分别为 t 时刻的吸附量和平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

对图 1 的数据分别进行 Lagergren 准一级动力学拟合和 HO 准二级动力学拟合。结果显示, 按准二级动力学模型拟合能得到很好的线性关系, 拟合曲线如图 7 所示。

由图 7 可知, 此吸附过程是准二级动力学过程。其 HO 动力学方程为

$$t/q_t = 0.004 1t + 0.304, k_2 = 5.5 \times 10^{-5}, r^2 = 0.997 9.$$

3 结论

以丙烯酸和丙烯酰胺为共聚单体, 通过溶液聚合制得高吸水性树脂。用该树脂处理罗丹明 6G 表现出良好的吸附效果。结果表明: 吸附过程热力学较好的符合 Freundlich 方程。动力学模型符合准二级动力学方程, 且相关性系数较高。

参考文献:

[1] Namasivayam C, Radhika R, Suba S. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: Coir pith[J]. Waste Management, 2001, 21: 381-387.

表 1 p(AA-co-AM)树脂对罗丹明 6G 的吸附等温线常数
Tab. 1 The adsorption isotherm constant of R6G on p(AA-co-AM)

模型	常数	r^2
Langmuir	$q_m / (\text{mg/g})$	2 091.098
	$K_L / (\text{L/mg})$	-1.239×10^{13}
Freundlich	$n / (\text{mg/L})$	0.685 76
	$K_F / ((\text{L/mg})^{1/n})$	0.173 34

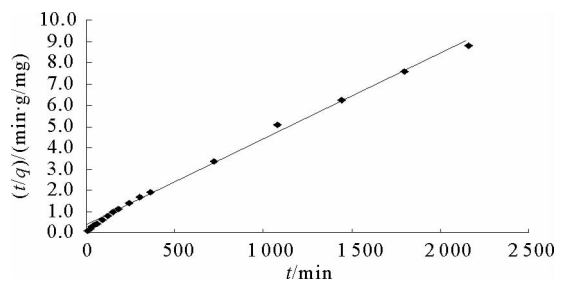


图 7 准二级吸附动力学曲线

Fig. 7 Pseudo second-order rate equation curve

- [2]Özacar M,Şengil I A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2003,98(1):211-224.
- [3]Kyung H, Lee J, Choi W. Simultaneous and synergistic conversion of dyes and heavy metal ions in aqueous TiO₂ suspensions under visible-light illumination[J]. *Environmental Science and Technology*,2005,39:2376-2383.
- [4]Dogan M, Ozdemir Y, Alkan M. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite[J]. *Dyes and Pigments*,2007,75:701-713.
- [5]Li Q, Yue Q Y, Sun H J, et al. A comparative study on the properties, mechanism and process designs for the adsorption of non-ionic or anionic dyes onto cationic-polymer/bentonite[J]. *Journal of Environmental Management*,2010,91:1601-1611.
- [6]Mahanta D, Madras G, Radhakrishnan S, et al. Adsorption and desorption kinetics of anionic dyes on doped polyaniline[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*,2009,113(8):2293-2299.
- [7]Kang Q, Zhou W, Li Qian, et al. Adsorption of anionic dyes on poly(epichlorohydrin dimethylamine) modified bentonite in single and mixed dye solutions[J]. *Applied Clay Science*,2009,45:280-287.
- [8]Zhou Y, Zhang M, Hu X, et al. Adsorption of cationic dyes on a cellulose-based multicarboxyl adsorbent[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*,2013,58(2):413-421.
- [9]朱林晖,许美玲,张丽丽,等. P(AA-co-AM)高吸水性树脂的制备及性能研究[J]. *山东科技大学学报:自然科学版*,2012,31(4):103-108.
- Zhu Linhui, Xu Meiling, Zhang Lili, et al. Synthesis and performance study of poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent resin[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology: Natural Science*,2012,31(4):103-108.
- [10]Kang H, Xie J. Effect of concentration and pH of solutions on the absorbency of polyacrylate superabsorbents[J]. *Journal of Applied Polymer Science*,2003,88(2):494-499.
- [11]Tsai W T, Lai C W, Hsien K J. Effect of particle size of activated clay on the adsorption of paraquat from aqueous solution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*,2003,263(1):29-34.

(责任编辑:吕海亮)

(上接第 73 页)

- [34]高健,李春虎,卞俊杰. 活性半焦低温催化氧化 NO 的研究[J]. *中国海洋大学学报*,2011,41(3):61-68.
- Gao Jian, Li Chunhu, Bian Junjie. Catalytic oxidation of no by activated semi-coke at low temperature[J]. *Periodical of Ocean University of China*,2011,41(3):61-68.
- [35]Hua X Y, Zhou J S, Li Q K, et al. Gas-phase elemental mercury removal by CeO₂ impregnated activated coke[J]. *Energy Fuels*,2010,24:5426-5431.
- [36]华晓宇,周劲松,高翔. 渗钨活性焦汞脱附性能实验研究[J]. *中国电机工程学报*,2011,31(29):61-66.
- Hua Xiaoyu, Zhou Jinsong, Gao Xiang, et al. Experimental investigation of mercury desorption on CeO₂ impregnated activated coke[J]. *Proceedings of the CSEE*,2011,31(29):61-66.
- [37]Tao S S, Li C T, Fan X P, et al. Activated coke impregnated with cerium chloride used for elemental mercury removal from simulated flue gas[J]. *Chemical Engineering Journal*,2012,210:547-556.
- [38]王力,陈继涛,张华伟,等. KMnO₄ 溶液改性半焦对烟气中气态 Hg⁰ 的吸附性能研究[J]. *燃料化学学报*,2012,40(12):1498-1504.
- Wang Li, Chen Jitao, Zhang Huawei, et al. Adsorption performance of semi-coke modified by KMnO₄ solution for gas-phase Hg⁰ in flue gas[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*,2012,40(12):1498-1504.
- [39]肖劲光. 煤焦吸附烟气中不同形态汞的实验研究[D]. 武汉:华中科技大学,2011:1-36.
- [40]张斌,侯文慧,范朋慧,等. 工艺参数对活性焦烟气中联合脱硫脱汞性能交互影响的交互影响[J]. *煤炭学报*,2010,35(9):1548-1552.
- Zhang Bin, Hou Wenhui, Fan Penghui, et al. Interactive effect of operation parameters on the combined removal of SO₂ and mercury in flue gas using activated coke[J]. *Journal of China Coal Society*,2010,35(9):1548-1552.

(责任编辑:吕海亮)