

P(AA-co-AM)高吸水性树脂对甲基橙和甲基紫混合染料的吸附性能研究

管承东, 刘 瑜, 朱林晖, 杨 静

(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘 要:采用溶液聚合方法制备的 P(AA-co-AM)高吸水性树脂,从吸附时间、树脂质量、混合染料初始浓度及浓度比、钠离子浓度等方面研究了该树脂对甲基橙和甲基紫混合染料的吸附性能。结果表明:室温下,甲基紫的吸附量总是略大于甲基橙,初始浓度为 1 200 mg/L 时,树脂对甲基橙和甲基紫的吸附量均达到平衡,分别为 826.4 和 882.3 mg/g。此吸附过程符合热力学 Freundlich 方程。

关键词:高吸水性树脂;甲基橙;甲基紫;吸附

中图分类号:TQ324

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2017)02-0076-05

Adsorption of Methyl Orange and Methyl Violet on Poly(Acrylic Acid-co-Acrylamide) Superabsorbent Resin

GUAN Chengdong, LIU Yu, ZHU Linhui, YANG Jing

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

Abstract: Poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent resin was synthesized by solution polymerization. The adsorption of methyl orange and methyl violet on poly(acrylic acid-co-acrylamide) resin was studied from adsorption time, resin quality, initial concentration and concentration ratio of the mixed dye, and sodium ion concentration. The results indicate that the adsorption capacity of methyl violet is always higher than that of methyl orange at indoor temperature. When the initial concentration of dyes is 1 200 mg/L, both the adsorption capacity of methyl orange and that of methyl violet level off, being 826.4 and 882.3 mg/g respectively. The adsorption process agrees with Freundlich equation.

Key words: superabsorbent resin; methyl orange; methyl violet; adsorption

高吸水性树脂是一种适度交联、具有三维网状结构的新型功能高分子材料,由于其分子中含有大量—COOH、—OH 等基团,能够和染料分子之间通过氢键、静电作用等结合,具有优异的吸附性能^[1],在印染

收稿日期:2016-03-09

基金项目:山东省高等学校科技计划项目(J13LD07); 矿山灾害预防控制省部共建国家重点实验室培育基地开放基金项目(MDPC2013KF09); 青岛经济技术开发区重点科技发展计划项目(2013-1-66)

作者简介:管承东(1991—),男,山东青岛人,硕士研究生,主要从事高分子合成和应用方面的研究。

E-mail: fly100insky@163.com

朱林晖(1976—),女,河南南阳人,副教授,博士,主要从事高分子材料合成与应用研究,本文通信作者。

E-mail: zhulinhui@yeah.net

行业中具有极其重要的价值^[2]。近年来, Pourjavadi 等^[3]制备了卡拉胶/膨润土复合吸水材料,并研究了其对亚甲基蓝的吸附性能,最大吸附量可达 156.25 mg/g。Pandimurugan 等^[4]研究了新型生物相容性材料海藻-氧化锌-聚苯胺对亚甲基蓝的吸附行为和吸附规律。Mu 等^[5]综述了改性坡缕石及其复合物对水溶液中染料的吸附性能。张振涛等^[6]研究了聚丙烯酰胺丙烯酰胺树脂对罗丹明 6G 的吸附性能。印染行业多见混合染料且成分复杂^[7],而吸水性聚合物及其复合物吸附水溶液中甲基橙和甲基紫混合染料的研究还未见报道。

甲基橙和甲基紫是两种代表性的染料,在印染行业应用极其广泛^[8]。本研究通过溶液聚合的方法制备聚丙烯酰胺丙烯酰胺 P(AA-co-AM)树脂,采用红外光谱对其结构和性能进行表征,研究了树脂质量、吸附时间、甲基橙和甲基紫混合染料初始浓度及浓度比、溶液中 Na⁺浓度等因素对吸附量的影响。

1 实验

1.1 试剂与仪器

丙烯酰胺(acrylamide, AM),分析纯,广东汕头市西陇化工厂;丙烯酸(acrylic acid, AA),分析纯,天津博迪化工股份有限公司;过硫酸钾(potassium persulfate, KPS),分析纯,天津市广成化学试剂有限公司;N,N-亚甲基双丙烯酰胺(N,N-methylenediacylamide, MBA),分析纯,成都科龙化工试剂厂;甲基紫(methyl violet, MV),分析纯,天津市广成化学试剂有限公司;甲基橙(methyl orange, MO),分析纯,济南试剂总厂。

WFJ-7200 型可见分光光度计,尤尼柯(上海)仪器有限公司;380 型红外光谱仪, Nicolet 公司。

1.2 P(AA-co-AM)高吸水性树脂的制备

P(AA-co-AM)高吸水性树脂的制备方法参见文献^[9]。

2 高吸水性树脂对甲基橙和甲基紫混合染料的吸附性能

2.1 静态吸附染料实验

取一定质量的 P(AA-co-AM)高吸水性树脂加入到指定浓度的甲基橙和甲基紫混合溶液中,在室温下进行静态吸附。一段时间后,用 100 目(165 μm)筛网进行过滤,静置 15 min,用去离子水做参比溶液,在可见分光光度计下测甲基橙和甲基紫混合溶液在最大波长处的吸光度,得到吸附前后甲基橙和甲基紫的浓度,然后根据式(1)计算混合染料中树脂对甲基橙和甲基紫的吸附量 q 。

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

式中: c_0 和 c_t ; V_0 和 V_t 分别表示吸附前后染料组分中的质量浓度和体积; m 是树脂的质量。

2.2 染料初始浓度的影响

取初始浓度不同的甲基橙和甲基紫混合溶液 50 mL 于小烧杯中,分别加入 0.05 g 干燥的 P(AA-co-AM)高吸水性树脂,在室温下静态吸附 24 h 后,分别测量其在最大波长 463 和 580 nm 时的吸光度,考察混合染料初始浓度对树脂吸附量的影响,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,随着混合染料初浓度的增加,树脂对甲基橙和甲基紫的吸附量均呈急剧上升的趋势,且对甲基紫的吸附量略大于甲基橙。对甲基橙和甲基紫的最大吸附量分别为 826.4 和

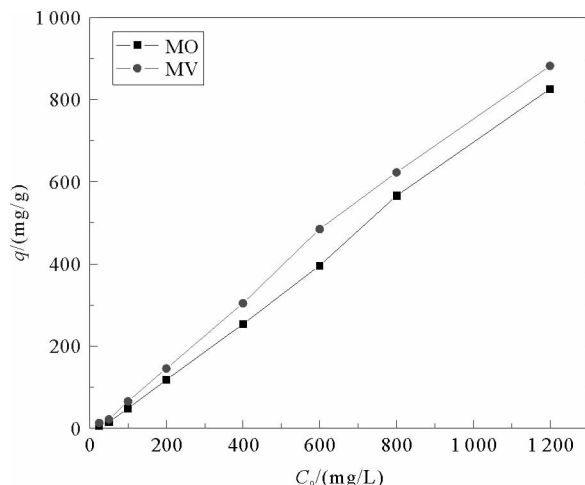


图 1 甲基橙和甲基紫混合染料初始浓度对吸附量的影响

Fig. 1 Effect of initial concentration of MO and MV mixed dye solution on adsorption capacity

882.3 mg/g。这主要是因为混合染料初始浓度升高,增加了浓度梯度,染料分子扩散到吸附剂上的速度也相应增大。但当浓度上升到一定高度时,染料分子内部就会发生团聚,抑制自身的扩散,最终使吸附达到平衡。同时,由于 P(AA-co-AM)高吸水性树脂上含有大量的 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{OH}$ 等基团,能够与甲基紫染料分子中的 N^+ 离子等发生静电作用,导致甲基紫的吸附量较高。

应用 Freundlich 等温方程计算吸附后溶液中的染料浓度。

$$\lg q_e = \lg K_F + n \lg C_e \quad (2)$$

式中: C_e 为吸附后溶液中的染料浓度,mg/g; q_e 为吸附量,mg/g; K_F 为吸附剂吸附能力,mg/g; n 值反应吸附强度, $1/n$ 值越小,吸附性能越好^[10]。

经过 Freundlich 等温方程拟合后,相关系数 r^2 值分别为 0.998 35 和 0.995 74,相关度较高,说明此吸附过程符合 Freundlich 等温方程。其中 $1/n$ 小于 2,说明对甲基橙和甲基紫表现出良好的吸附性能。

2.3 吸附时间的影响

平行量取初始浓度为 100 mg/L 的甲基橙和甲基紫混合溶液 50 mL 于小烧杯中,分别加入 0.05 g 干燥的 P(AA-co-AM)高吸水性树脂,室温下静置吸附 24 h 后,分别测吸附后的体积和吸光度,考察吸附时间对吸附量的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,吸附量在前 10 h 内有急剧上升的趋势,在 12 h 时吸附量基本达到平衡。对甲基橙的吸附在前 6 h 内上升较快,最大吸附量为 54.8 mg/g;而甲基紫的大量吸附发生在 3 到 9 h 之间,最大吸附量为 67.761 mg/g。这是因为在吸附初始时间,树脂上的吸附位点较多,且空间位阻较小,吸附速率相对较快。随着时间的延长,染料不断与树脂上的吸附位点结合,传质阻力不断增加,最终达到吸附平衡。

2.4 钠离子浓度的影响

平行量取初始浓度为 100 mg/L 的甲基橙和甲基紫混合溶液 50 mL 于小烧杯中,加入不同质量的 NaCl 固体。然后,分别加入 0.050 g 干燥的 P(AA-co-AM)高吸水性树脂,室温下静置吸附 24 h 后,测吸附后的体积和吸光度,考察 Na^+ 浓度对吸附量的影响,结果如图 3 所示。

随着氯化钠浓度的增加,两种染料的吸附量均大幅度下降。这是因为 Na^+ 浓度增加的同时,离子强度也在不断增加,对树脂分子链的扩展起到一定的阻碍作用,使其内部的网状结构不能形成,溶液和树脂之间的渗透压差降低,吸附量下降。同时,染料分子和钠离子之间存在吸附作用的竞争过程,加剧了吸附量的下降过程。

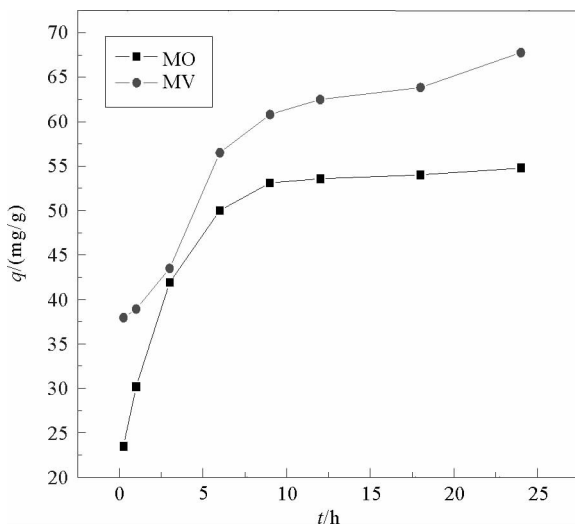


图 2 吸附时间对吸附量的影响

Fig. 2 Effect of adsorption time on adsorption capacity

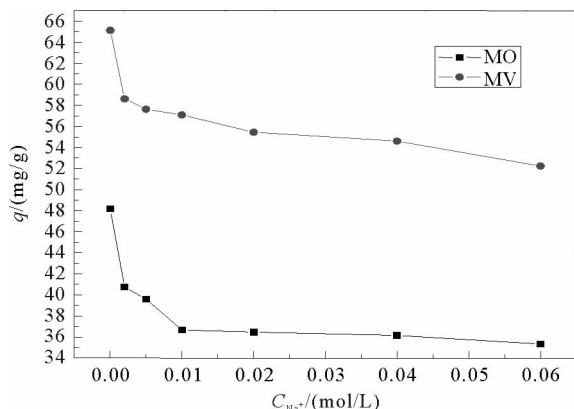


图 3 钠离子浓度对混合染料吸附量的影响

Fig. 3 Effect of sodium ion concentration on adsorption capacity

2.5 混合染料浓度比的影响

量取甲基橙和甲基紫初始浓度比分别为 4:1、3:1、2:1、1:1、1:2、1:3、1:4 的一系列溶液各 50 mL 于小烧杯中, 分别加入 0.05 g 干燥的 P(AA-co-AM) 高吸水性树脂, 室温静置吸附 24 h 后, 测吸附后的体积和吸光度, 考察混合染料浓度比对树脂吸附量的影响, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 树脂对单一染料的吸附量随着其在混合染料中所占比例的增加而增大。这是因为单一染料所占浓度比例越大, 混合染料中总分子量越大, 因此最终的树脂吸附总量也越大^[11]。

2.6 树脂质量的影响

平行量取初始浓度为 100 mg/L 的甲基橙和甲基紫混合溶液 50 mL 于小烧杯中, 然后加入不同质量的干燥 P(AA-co-AM) 高吸水性树脂, 室温静置吸附 24 h。树脂质量对混合染料吸附量的影响如图 5 所示。

由图 5 可知, 树脂用量从 0.005 g 增加到 0.05 g, 其对两种染料的吸附量均明显下降。当树脂用量大于 0.05 g 时, 其对混合染料的吸附量影响趋于平缓。这是因为在染料含量一定的前提下, 随着树脂质量的增加, 单位质量树脂吸附染料数量减小。同时, 染料分子扩散到树脂表面的路径变长, 导致吸附量下降。而树脂用量过大时, 因染料分子由液相转移到吸附剂表面时存在的阻力一定, 因此吸附总量并没有明显下降而是趋于平缓^[12]。

3 结论

研究了溶液聚合法制备的 P(AA-co-AM) 高吸水性树脂对甲基橙和甲基紫混合染料的吸附性能。考察了混合染料初始浓度、吸附时间、混合染料浓度比、离子强度和树脂用量对吸附量的影响。达到饱和浓度之前, 随着混合染料初浓度的增加, 树脂对甲基橙和甲基紫的吸附量均急剧上升; 在前 10 h 内随着吸附时间的延长, 吸附量上升较快, 在 12 h 时基本达到平衡; 随着 Na^+ 浓度的增加, 两种染料的吸附量均有大幅度下降; 随着树脂用量的增加, 其对两种染料的吸附量均下降, 树脂对甲基紫的平衡吸附量略大于甲基橙。室温下, 树脂对甲基橙和甲基紫的最大吸附量分别为 826.4 和 882.3 mg/g。此吸附过程符合热力学 Freundlich 方程。

参考文献:

[1] 马斐, 程冬炳, 王颖, 等. 聚丙烯酸类高吸水性树脂的合成及吸水机理研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(1): 4-9.

MA Fei, CHENG Dongbing, WANG Ying, et al. Progress in research on synthesis and mechanism of polyacrylic acid superabsorbent resin[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2011, 33(1): 4-9.

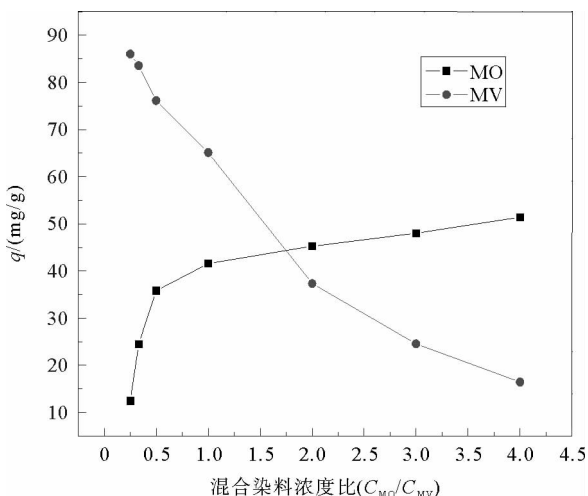


图 4 混合染料浓度比对树脂吸附量的影响

Fig. 4 Effect of concentration ratio of MO and MV on the adsorption capacity

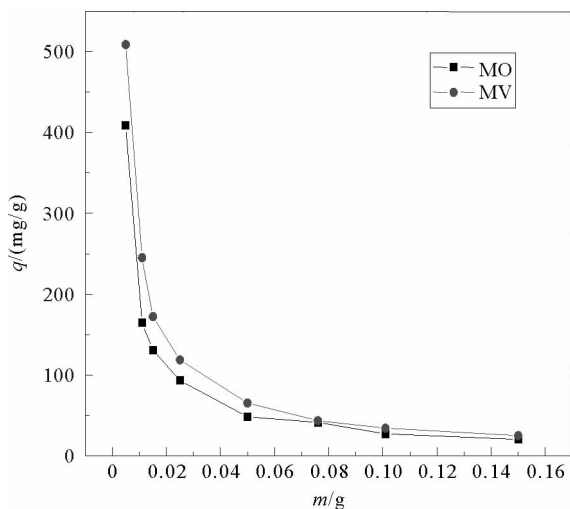


图 5 树脂质量对甲基橙和甲基紫吸附量的影响

Fig. 5 Effect of resin quality on adsorption capacity

- [2]GAO J Z, MA D L, LU Q F, et al. Synthesis and characterization of montmorillonite-graft-acrylic acid superabsorbent by using glow-discharge electrolysis plasma[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2010, 30 (2): 873-883.
- [3]ALI P, ZAHRASADAT B, HOSSEIN G, et al. Porous carrageenan-g-polyacrylamide/bentonite superabsorbent composites: Swelling and dye adsorption behavior[J]. *Journal of Polymer Research*, 2016, 23(3): 1-10.
- [4]RAMASAMY P, SIVALINGAM T. Synthesis of seaweed-ZnO-PANI hybrid composite for adsorption of methylene blue dye[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1): 1332-1347.
- [5]BIN M, AIQIN W. Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1): 1274-1294.
- [6]张振涛, 管承东, 杨瑞, 等. P(AA-co-AM)高吸水性树脂对罗丹明 6G 的吸附研究[J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2015, 34(1):80-85.
ZHANG Zhentao, GUAN Chengdong, YANG Rui, et al. Adsorption of rhodamine 6G on poly(acrylic acid-co-acrylamide) resin[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science)*, 2015, 34(1): 80-85.
- [7]史会剑, 朱大伟, 胡欣欣, 等. 印染废水处理技术研究进展探析[J]. *环境科学与管理*, 2015, 40(2):74-80.
SHI Huijian, ZHU Dawei, HU Xinxin, et al. Research progress on dye wastewater treatment technology[J]. *Environment Science and Management*, 2015, 40(2): 74-80.
- [8]CHANG M Y, JUANG R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 278(1):18-25.
- [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]SITI NAJIAH M Y, AZLAN K, WIWID P P, et al. Removal of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions using selected agricultural wastes: Adsorption and characterisation studies[J]. *Journal of Environmental Protection*, 2014, 5(5): 289-300.
- [11]BAJPAI S K, JOHNSON S. Superabsorbent hydrogels for removal of divalent toxic ions. Part I: Synthesis and swelling characterization[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2005, 62(3): 271-283.
- [12]翟佳赢, 李建焘, 徐景阳, 等. 膨润土负载壳聚糖吸附剂处理染料废水的实验研究[J]. *环境保护科学*, 2009, 35(4):70-71.
ZHAI Jiaying, LI Jianxi, XU Jingyang, et al. Study on bentonite loading chitosan adsorbent in treating dye wastewater [J]. *Environmental Protection Science*, 2009, 35(4): 70-71.

(责任编辑:吕海亮)