

沙棘枝糠粉(SBP)-g-P(AA-co-AM)高吸水树脂的制备及其对亚甲基蓝的吸附性能研究

张学文¹ 白波^{2*} 何云华¹ 丁晨旭² 王洪伦² 索有瑞²

(1. 长安大学环境科学与工程学院, 西安 710054; 2. 中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001)

摘要 以废弃沙棘枝为原料, 丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)为单体合成了一种高吸水树脂—SBP-g-P(AA-co-AM), 用以除去水体中的亚甲基蓝(MB)。考察了 pH、MB 初始浓度对吸附性能的影响, 并对吸附动力学和热力学进行了研究。结果表明: SBP-g-P(AA-co-AM)对 MB 有良好的吸附效果, 吸附最佳 pH 值为 7; 吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附方程; 吸附反应的 ΔG 和 ΔH 值均为负值, 说明 SBP-g-P(AA-co-AM)吸附 MB 的过程是自发的放热过程。

关键词 沙棘枝糠粉, 高吸水性树脂, 亚甲基蓝, 吸附模型

Study on preparation of SBP-g-P(AA-co-AM) composite and its adsorption of methylene blue

Zhang Xuewen¹ Bai Bo² He Yunhua¹ Ding Chenxu² Wang Honglun² Suo Yourui²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054;
2. Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001)

Abstract The sea-buckthorn branch powder was used as the raw material to prepare a superabsorbent—SBP-g-P(AA-co-AM). The obtained composites were used as adsorbent for the removal of methylene blue dye in aqueous solutions. In the study of the adsorption behavior of methylene blue dye (MB), variables such as concentration of solution and pH were investigated. And the adsorption kinetics and thermodynamics were studied. The results showed that the superabsorbent had a good adsorption effect on methylene blue, the optimal pH value was about 7. The pseudo-second-order kinetic equation and the Langmuir model was found to be in better correlation with the experimental data. The negative adsorption values ΔG and ΔH showed that the adsorption process was spontaneous and exothermic.

Key words sea buckthorn branch, superabsorbent, methylene blue, adsorption model

染料废水具有结构复杂、生物降解难、毒性大的特点^[1]。现阶段研究较多的染料废水处理技术包括生物处理法、化学氧化法、光降解法和吸附法^[2-5]等。在这些方法中, 吸附法因其环境友好、成本低等优点受到广泛关注。常用的吸附剂有活性炭、天然生物材料和高吸水树脂^[6]。其中, 以天然生物材料为基体开发出的吸附剂发展迅速, 例如松树锯末^[7]、稻壳^[8]等均已被用于染料废水的吸附处理。该技术路线具有原料丰富, 易于工业化的优势。然而, 存在吸附剂吸附容量过小, 吸附速率慢的瓶颈。近年来, 研究表明以纤维素为骨架表面接枝高吸水树脂可极大的提高天然生物材料的吸附性能, 李杰等^[9-10]将纤维素基高吸水树脂用于重金属离子的去除, 孙萌萌等^[11]将玉米秸秆高吸水树脂应用到对亚甲基蓝(MB)的吸附研究中, 展现出了较好的应用价值。

中国沙棘资源丰富^[12], 资源总面积达 200 多万亩。每年修枝、平茬产生的大部分沙棘枝干被直接丢弃或焚烧, 造成很大的资源浪费。沙棘枝干中的综合纤维素含量高, 形态好, 是

生产纤维素系高吸水树脂较为优质的原料。

据此, 本研究以沙棘枝为原料, 合成了一种 SBP-g-P(AA-co-AM)复合高吸水树脂材料。以 MB 染料废水为模拟对象, 考察了该复合吸附剂对水溶液中 MB 染料的吸附性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

沙棘, 青海德令哈区; 丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、过硫酸铵(APS), 均为分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 亚甲基蓝(MB), 西安化学试剂厂; 无水乙醇, 安徽安特生物化学有限公司; 氢氧化钠, 郑州派尼化学试剂厂。

台式低速自动平衡离心机(LDZ4-1.2型); 电热鼓风干燥箱(101-2AB型); 电子天平(AL204型); 多功能搅拌器(D-8401型); 电热恒温水浴锅(DK-98-1型); 微型植物粉碎机(FZ102型); 调速多用振荡器(HY-2型)。

基金项目: 中国博士后特别资助项目(201104615); 中央高校基本科研业务费专项资金(2013G2291015)

作者简介: 张学文(1990-), 女, 硕士, 主要从事新型功能材料方面的研究工作。

联系人: 白波(1972-), 博士生导师, 主要从事纳米高吸水树脂的制备及应用。

1.2 SBP-g-P(AA-co-AM)的制备和表征

将沙棘枝条清洗、烘干、粉碎、过筛,得沙棘枝糠粉。然后将其以质量比 1:10 加入到 2% 的 NaOH 溶液中,在 90℃ 中水浴 2h 后离心分离出沉淀物,烘干后备用。

称取一定量的 AA 放入三颈烧瓶中,在冰浴中用 NaOH 水溶液进行中和,然后将 AM、APS、MBA、预处理的沙棘枝糠粉和蒸馏水依次加入到上述溶液中。最后,将安装有电动搅拌器、温度计和氮气导入管的烧瓶放入水浴锅中,在氮气氛围中,缓慢加热到 70℃。反应 3h 后,将产物倒出在 70℃ 下烘干,研磨过筛后备用。

采用扫描电镜观察沙棘枝糠粉和 SBP-g-P(AA-co-AM)的表面形貌。

1.3 MB 的吸附

在 250mL 锥形瓶中加入定量的 SBP-g-P(AA-co-AM)和 MB 溶液,振荡吸附,间隔定时取样,测取上清液吸光度($\lambda_{\max} = 662.0\text{nm}$)。样品分析完毕后,立即返回吸附体系。MB 瞬时吸附量($q_t, \text{mg/g}$)、平衡吸附量($q_e, \text{mg/g}$)和去除率(η)分别采用式(1~3)计算:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, C_0, C_t, C_e 分别为 MB 的初始质量浓度、 t 时刻的浓度和达到吸附平衡时的浓度,mg/L; V 溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g。

2 结果与讨论

2.1 SBP-g-P(AA-co-AM)的形貌观察

图 1 是沙棘枝糠粉(a)、预处理的沙棘枝糠粉(b)和 SBP-g-P(AA-co-AM)(c)的 SEM 图片。由图 1(a)和(b)比较可以看出,经预处理后,沙棘枝糠粉表面变得比较平整光滑,部分区域出现空心。图 1(c)是 SBP-g-P(AA-co-AM)的表面形貌,与图 1(b)相比较可以看出,在沙棘枝糠粉和聚合单体发生聚合反应后,样品表面出现褶皱,变得凹凸不平,并有很多孔洞结构,说明聚合单体已经接枝到沙棘枝糠粉表面。样品表面的微孔结构为吸附提供了更多的吸附位点。

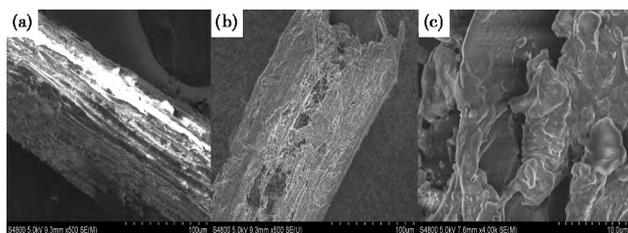


图 1 沙棘枝糠粉(a)、预处理的沙棘枝糠粉(b)和沙棘枝糠粉基高吸水树脂(c)的 SEM 图

2.2 pH 值对 SBP-g-P(AA-co-AM)吸附 MB 的影响

一定实验条件下,染料溶液 pH 值与吸附量的关系曲线如图 2 所示。由图可知,pH 值对 SBP-g-P(AA-co-AM)吸附 MB 影响较大。当 pH 值在 2~7 范围内时,SBP-g-P(AA-co-

AM)对 MB 的吸附量从 4.15mg/g 上升到 7.78mg/g,去除率从 41.49% 上升到 77.82%,这可能是因为当 pH 值较低时, H^+ 会和 MB 分子上的亚胺基团竞争吸附位点,导致 MB 很难和 $-\text{COO}^-$ 形成紧密离子对。同时,SBP-g-P(AA-co-AM)上羧基的质子化导致吸附位点减少,从而减弱对 MB 的吸附能力。随着 pH 值增大,被质子化的官能团开始去质子化,使得染料分子和 SBP-g-P(AA-co-AM)之间的静电引力增强,吸附量也随之增大。当 pH 值升高到 7 时,吸附量达到最大,为 7.78mg/g。当 pH 在 7~10 范围内时,吸附量从 7.78mg/g 下降到 5.48mg/g,去除率从 77.82% 下降到 54.83%,这可能是因为随着 pH 升高,溶液中的 Na^+ 数量增多,会对阴阳离子基团之间的静电吸引产生屏蔽作用,导致吸附量降低。

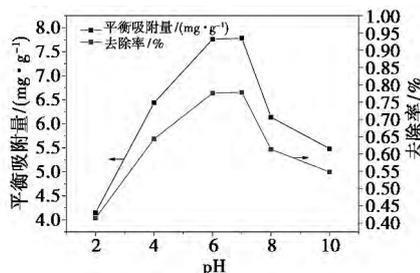


图 2 染料 pH 值与吸附量的关系曲线

2.3 MB 初始浓度对 SBP-g-P(AA-co-AM)吸附量的影响

一定实验条件下,溶液初始质量浓度与吸附量的关系曲线如图 3 所示。由图 3 可知,吸附分为两个阶段:在前 20min 内 SBP-g-P(AA-co-AM)对 MB 的吸附速率很快,这是因为在吸附初始阶段,吸附剂和吸附质之间的浓度梯度较大,SBP-g-P(AA-co-AM)上大量可离子化的功能基团如 $-\text{COO}^-$,很快和 MB 分子上的亚胺基团发生反应,占据吸附空位。之后随着吸附时间的延长,染料溶液中的 MB 分子和 SBP-g-P(AA-co-AM)吸附的 MB 分子之间产生静电斥力,使得吸附减缓,最终在 160min 左右达到吸附平衡。由图 3 还可以看出,随着 MB 初始质量浓度的增大,SBP-g-P(AA-co-AM)对 MB 的吸附量也在增加。这可能是由于当染料溶液初始质量浓度较小时,SBP-g-P(AA-co-AM)上的阴离子基团远多于 MB 分子上的阳离子基团,造成很多吸附空位没有吸附到染料分子,因此吸附量较小;随着染料溶液初始质量浓度的增大,染料溶液与高吸水树脂之间的驱动力增大,有效碰撞增多,使得染料分子能够大量地进入到吸附树脂的吸附空位中,增加了其平衡吸附量。

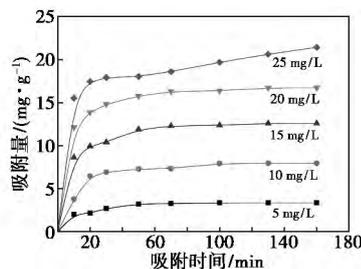


图 3 染料初始质量浓度与吸附量的关系曲线

2.4 吸附动力学研究

本研究利用准一级动力学和准二级动力学模型对吸附数据进行模拟(式 4、5)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

其中, k_1, k_2 分别是准一级和准二级动力学吸附模型的速率常数, 分别由 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 以及 t/q 对 t 作图得到。

对 SBP-g-P(AA-co-AM) 吸附 MB 的过程进行动力学拟合(图 4), 得到吸附动力学参数及相关系数(见表 1)。 q_{cal} 和 q_{exp} 分别为平衡单位吸附量的理论计算值与实际实验值, R^2 为相关系数。

表 1 不同初始浓度下的吸附动力学参数

初始浓度/ (mg·L ⁻¹)	实际吸附量/ (mg·g ⁻¹)	一级动力学			二级动力学		
		准一级速率常数/ (min ⁻¹ × 10 ⁻²)	理论吸附量/ (mg·g ⁻¹)	相关系数	准二级速率常数/ (g·min ⁻¹ ·mg ⁻¹ × 10 ⁻²)	理论吸附量/ (mg·g ⁻¹)	相关系数
5	3.39	1.69	1.2458	0.8340	4.63	3.5783	0.9851
10	7.97	1.69	1.6520	0.6799	2.15	8.2871	0.9935
15	12.60	1.22	1.2116	0.6196	1.92	12.9266	0.9975
20	16.71	1.03	1.6743	0.5196	1.92	16.9837	0.9988
25	21.44	0.34	1.7424	0.1410	0.89	21.4270	0.9947

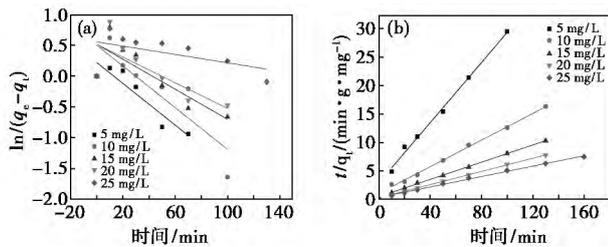


图 4 吸附动力学模型

[(a) 准一级动力学模型; (b) 准二级动力学模型]

由图 4 可知不同 MB 初始质量浓度下图(b)的拟合效果明显优于图(a)。通过表 1 中相关系数的比较可以发现, 准二级动力学方程拟合的相关系数远高于准一级动力学方程, 且由准二级动力学方程拟合得出的理论平衡吸附量与实验值更为接近。所以 SBP-g-P(AA-co-AM) 对 MB 的吸附过程符合准二级动力学模型。

2.5 吸附等温线

本研究用 Langmuir 和 Freundlich 等温方程对实验数据进行拟合(式 6、7)。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (7)$$

式中, q_m 为 SBP-g-P(AA-co-AM) 单层吸附达到平衡时的最大吸附量(mg/g); K_L 为亲和常数; K_F 为吸附剂的吸附能力常数; $1/n$ 为非均匀性因素。拟合结果见图 5 和表 2。

无量纲的常数分离因子用式(8)计算。

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (8)$$

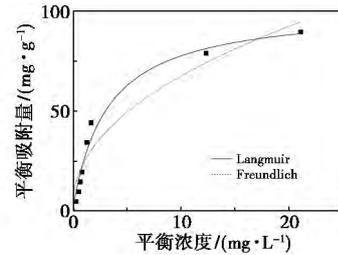


图 5 吸附等温曲线

表 2 Langmuir、Freundlich 等温吸附方程参数

吸附等温模型	Langmuir			Freundlich			
	相关系数	最大吸附量/ (mg·g ⁻¹)	亲和常数/ (L·mg ⁻¹)	分离因子	相关系数	吸附能常数/ (mg·g ⁻¹)	非均匀性因素
数值	0.9761	101.88	0.3166	0.035	0.9318	23.71	2.2068

从图 5 可以看出, Langmuir 吸附等温线模型拟合效果更好, 从表 2 中的相关系数也可看出 Langmuir 吸附等温线模型更符合吸附过程, 即吸附是单分子层吸附, 只发生在某些特定的吸附位点上。由 Langmuir 模型得到的分离因子 R_L 小于 1, 说明吸附是较易进行的。

2.6 吸附热力学

吸附热力学可通过式 9、10 计算:

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

式中 R 为气体常数(8.314J/mol·K); T 为热力学温度。分析结果见表 3。

表 3 热力学方程参数

温度/K	热力学参数		
	吉布斯自由能变/ (kJ·mol ⁻¹)	焓变/ (kJ·mol ⁻¹)	熵变/ (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)
293.15	-7.07		
298.15	-7.05		
308.15	-7.00	-8.38	-4.47
313.15	-6.98		

由表 3 可知, ΔG 和 ΔH 均为负值, 说明吸附是自发放热过程。 $\Delta S < 0$ 表明随着吸附的进行, MB 在 SBP-g-P(AA-co-AM) 表面排列的无规则性降低。

3 结论

(1) 以沙棘枝为原料, 合成了一种 SBP-g-P(AA-co-AM) 复合物。该复合吸附剂对 MB 表现出了较好的吸附性能。吸附最佳 pH 值为 7。吸附动力学表明准二级动力学方程能很好地拟合实验数据。吸附热力学表明, 该吸附过程符合 (下转第 225 页)

量减小,这与李庚英等^[10]的研究结果相符;但是随着 w_{CNT} 的进一步增大,CNT 在水泥基材料中出现团聚,分散效果不好,导致水泥基材料的致密性降低,使试样的吸水质量增大。由图 5(c)可知,随着 w_{KH55} 的增大,试件的吸水质量降低,当 $w_{\text{KH55}}=0.5\%$ 时水泥基材料的防水性能得到很大的提高。因此,内掺 KH55 有效地改善了水泥基材料的防水性能。确定最佳组合为 $A_2B_2C_3$ 。

3 结论

(1)正交分析可知: W/C 对 KH/CNT/CC 试件防水性能的影响最大, w_{KH55} 次之, w_{CNT} 对其吸水质量的影响不大;KH/CNT/CC 在 $W/C=0.32$, $w_{\text{CNT}}=0.2\%$, $w_{\text{KH55}}=0.5\%$ 时吸水质量最小,防水性能最佳。

(2)KH/CNT/CC 总体吸水质量较空白水泥净浆的吸水质量大,主要原因是 CNT 分散液中 CMC 在作为增稠剂的同时,还有发泡剂的效能,产生的黏性气泡导致其内部孔隙较多,后续研究工作将需改进。

参考文献

- [1] 赵平英,苗伟俊,刘峰.金属表面硅烷化技术概述[J].化工新型材料,2014,42(4):36-37.
- [2] 唐颖.混凝土硅烷防水剂的合成及防渗性能研究[J].太原理工大学学报,2013,44(3):385-388.
- [3] 张鹏,赵铁军,戴建国,等.硅烷改性混凝土防水和抗氯离子性能试验研究[J].土木工程学报,2011,44(3):72-78.
- [4] Zhu Y G, Kou S C, Poon C S, et al. Influence of silane-based water repellent on the durability properties of recycled aggregate concrete[J]. Cement and Concrete Composites, 2013, 35(1): 32-38.
- [5] 田砾,张洪源,赵铁军,等.防水处理对应变硬化水泥基复合材

料孔结构的影响[J].混凝土,2012(1):4-5.

- [6] 朱建平,冯爱虎,王希建,等.纳米材料在水泥基材料中的应用研究进展[J].化工新型材料,2013,41(10):162-164.
- [7] Reinhard T, Torsten K. Nanotubes for high-performance concrete[J]. Betonwerk Fertigteil Tech, 2005, 71(2): 20-21.
- [8] Konsta-Gdoutos M S, Metaxa Z S, Shah S P. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials[J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(7): 1052-1059.
- [9] 树华(编译)纳米管自修复术[J].物理,2007,36(3):202-202.
- [10] 李庚英,王培铭.碳纳米管-水泥基复合材料的力学性能和微观结构[J].硅酸盐学报,2005,33(1):105-108.
- [11] 罗健林,段忠东,赵铁军.纳米碳管水泥基复合材料的电阻性能[J].哈尔滨工业大学学报(自然科学版),2010,42(8):135-142.
- [12] Han B G, Yu X, Kwon E, et al. Effects of CNT concentration level and water/cement ratio on the piezoresistivity of CNT/cement composites[J]. Journal of Composite Materials, 2012, 46(1):19-25.
- [13] 左俊卿.小应力下碳纳米管/碳纤维水泥基材料压敏特性研究[J].粉煤灰综合利用,2013(2):12-15.
- [14] Luo J L, Duan Z D, Li H. The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites[J]. Physica Status Solidi A, 2009, 206(12):2783-2790.
- [15] Han B G, Zhang K, Yu X, et al. Fabrication of piezoresistive CNT/CNF cementitious composites with superplasticizer as dispersant[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2012, 24(6):658-665.
- [16] Han B G, Yu X, Ou J P. Effect of water content on the piezoresistivity of MWNT/cement composites[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(14):3714-3719.

收稿日期:2014-10-13

修稿日期:2015-12-08

(上接第 221 页)

Langmuir 等温吸附方程,吸附过程的 ΔG 和 ΔH 均为负值,表明吸附是自发放热过程。

(2)以沙棘枝为原料,制备获得 SBP-g-P(AA-co-AM) 高吸水树脂,并将其应用于染料废水处理,达到了“以废治废,变废为宝”的目的,可为其他类似结构的生物资源废弃物利用提供借鉴,也可为其他类似结构的废水处理提供参考。

参考文献

- [1] 王红梅,郑振辉,岳钦艳. PDMDAAC-膨润土对活性染料废水的处理研究[J].水处理技术,2005,31(12):6-9.
- [2] Kornaros M, Lyberatos G. Biological treatment of wastewaters from a dye manufacturing company using a trickling filter[J]. J Hazard Mater, 2006, 136(1): 95-102.
- [3] Ku Y, Wang L C, Ma C M, et al. Photocatalytic oxidation of reactive red 22 in aqueous solution using $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ photocatalyst [J]. Water Air Soil Poll, 2011, 215(1/2/3/4): 97-103.
- [4] Gonzalez-Olmos R, Holzer F, Kopinke F D, et al. Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction

using Fe-containing zeolites[J]. Appl Catal a-Gen, 2011, 398(1/2):44-53.

- [5] 王亚玲,习霞,邵健.壳聚糖-二氧化硅凝胶高吸水树脂对甲基橙的吸附研究[J].水处理技术,2009,35(8):69-71.
- [6] 余响林,胡甜甜,秦天,等.聚丙烯酸-丙烯酰胺吸水树脂对染料的吸附性能研究[J].化工新型材料,2013,41(11):92-101.
- [7] 孙杰,田奇峰.松树锯末对亚甲基蓝(MB)的吸附研究[J].环境工程学报,2012,6(2):419-422.
- [8] 廖钦洪,刘庆业,蒙冕武,等.稻壳基活性炭的制备及其对亚甲基蓝吸附的研究[J].环境工程学报,2011,5(11):2447-2452.
- [9] 李杰,马凤国,谭惠民.羧甲基纤维素接枝聚磺甲基丙烯酸酰胺的制备及其吸附性能研究[J].化工进展,2004,23(5):532-535.
- [10] 赵宝秀,王鹏,郑彤.新型重金属吸附树脂的微波合成及性能研究[J].材料科学与工艺,2006,14(4):432-435.
- [11] 孙萌萌,万涛,武大庆,等.改性玉米秸秆高吸水性树脂对亚甲基蓝的吸附性能研究[J].塑料工业,2014,42(2):93-97.
- [12] 王建忠,邢菊香,王雪,等.沙棘资源开发利用效益分析[J].内蒙古农业大学学报,2009,11(2):81-85.

收稿日期:2014-09-30