

文章编号: 0253-9721(2008)10-0021-04

超细聚苯乙烯磺酸钠颗粒的吸附性能

徐超武¹, 朱新生²

(1. 苏州经贸职业技术学院 江苏省丝绸工艺与材料工程技术研究开发中心, 江苏 苏州 215009;

2. 苏州大学 材料工程学院, 江苏 苏州 215021)

摘要 基于紫外-可见分光光度计的方法, 研究自制超细聚苯乙烯磺酸钠 (SPSSNa) 颗粒及含有 SPSSNa 的交联 PVA 膜对阳离子红染料的吸附性能。结果表明: SPSSNa 颗粒对阳离子红染料的动态吸附过程遵循 Langmuir 等温吸附和 Lagergren 准二级动力学方程, 表明吸附过程以单分子层吸附为主, 温度敏感性强; 与纯 PVA 膜相比, SPSSNa-PVA 膜对阳离子红染料的离子交换吸附能力有明显提高。

关键词 磺化聚苯乙烯; 离子交换; 吸附动力学; 吸附量; 去除率

中图分类号: TQ 425.21 文献标识码: A

Adsorptivity of superfine sodium polystyrene sulfonate particles

XU Chaowu¹, ZHU Kinsheng²

(1. Jiangsu Province Silk Technology & Materials Engineering Technical R & D Center,

Suzhou Institute of Trade & Commerce, Suzhou, Jiangsu 215009, China;

2. School of Material Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215021, China)

Abstract The adsorption of cationic dye red with superfine sodium polystyrene sulfonate (SPSSNa) particles and the blend films of SPSSNa and polyvinyl alcohol were investigated by using ultraviolet-visible spectrophotometer. The results indicated that the adsorption process of cationic dye with SPSSNa particles followed Langmuir isotherm and Lagergren pseudo-second order kinetic equation. This implied a monolayer adsorption, and also the adsorption indicated a strong temperature-dependence. The adsorption of cationic dyes with the blend film was faster and stronger than that of pure PVA.

Key words sulfonated polystyrene; ion exchange; adsorption kinetics; adsorption capacity; removal

在染料生产过程中, 染料随废水损失率为 2%, 而在印染过程中, 染料损失率高达 10%, 纺织工业的废水已成为重点污染源。利用离子交换树脂可以有效去除废水中的一些重金属离子和染料分子, 吸附分离技术在废水处理方面具有广阔的应用前景^[1-4]。本文研究了超细聚苯乙烯磺酸钠树脂 (SPSSNa) 及其共混膜对阳离子红染料的吸附性能。

1 实验

1.1 试剂与药品

硼砂, 分析纯; PVA, 聚合度 1 750 ± 50; SPSSNa

离子交换树脂, 自制; CuSO₄·5H₂O, 分析纯; 铜试剂; 阳离子红染料。

1.2 实验过程

1.2.1 PVA 膜和 SPSSNa-PVA 离子交换膜的制备

在一定温度下用蒸馏水溶解 PVA, 采用硼砂交联, 制成纯 PVA 膜。按相同方法, 制备含有 SPSSNa 的交联 PVA 离子交换膜, 膜厚 40 μm。

1.2.2 标准工作曲线绘制

分别配置质量浓度为 0、20、40、60 和 80 mg/L 的阳离子红染料溶液, 分别移取 3 mL 溶液放入比色皿中, 用紫外分光光度计测试, 记录 513 nm 处的吸光度, 绘制阳离子红染料质量浓度的标准工作曲线。

1.2.3 SPSSNa 树脂以及 SPSSNa-PVA 膜的吸附实验

取一定量 SPSSNa 干粉或 SPSSNa-PVA 离子交换膜置于锥形瓶中,加入定量质量浓度为 100 mg/L 的阳离子红染液,水浴恒温振荡,每隔 10、25、40、60 和 90 min 移取染液,在离心机离心(3 500 r/min) 15 min后,取上层清液加入比色皿,以去离子水为参比,测定 513 nm 处的吸光度^[5]。根据染液的吸光度,计算染料去除率。

2 结果与讨论

2.1 SPSSNa 树脂的粒径测定

自制的 SPSSNa 树脂颗粒激光粒度分析结果见图 1。可以看出,97.84% 的 SPSSNa 粒子粒径分布在 0.05 ~ 1.84 μm 之间,证实其确实是一种超细树脂。图 2 是 SPSSNa 粒子的透射电镜(TEM)照片,可以看出,粒子粒径比较均匀,基本上没有发生团聚。

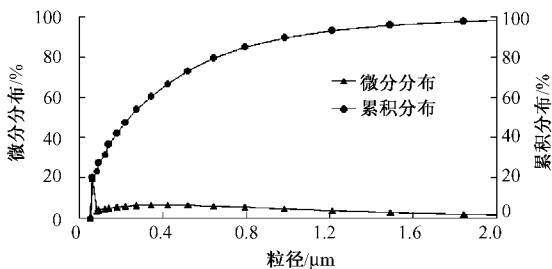


图 1 SPSSNa 颗粒激光粒度分布

Fig.1 Distribution of SPSSNa particle size with particle size instrument

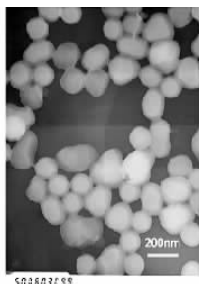


图 2 SPSSNa 颗粒的 TEM 照片(× 50 000)

Fig.2 TEM photograph of SPSSNa particles laser (× 50 000)

2.2 阳离子红染料的标准工作曲线

图 3 示出吸光度与阳离子红染料质量浓度的标准工作曲线,可以看出,吸光度与染料的质量浓度存在很好的线性关系,回归系数接近 1。

2.3 SPSSNa 树脂的吸附性能

图 4 示出 45 °C 时 SPSSNa 树脂对阳离子红染料的吸附曲线,可以看出,随着吸附时间的延长,

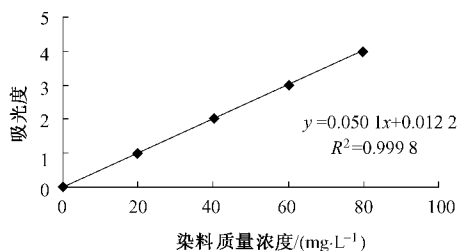


图 3 染料质量浓度的标准工作曲线

Fig.3 Standard working curve of dye concentration

SPSSNa 树脂对染料分子的吸附量逐渐增加。在前 10 min 的吸附速度很快,吸附 25 min 时,溶液中染料分子的去除率已达到 95.43%,90 min 时基本达到吸附平衡,染料分子的去除率高达 99.01%。根据式(1)可计算吸附量。

$$Q = V(C_0 - C_1) / M \quad (1)$$

式中: Q 为吸附平衡时树脂的吸附量, mg/g; C_0 为染料溶液的起始质量浓度, mg/L; C_1 为吸附平衡时染料溶液的质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; M 为树脂质量, g。

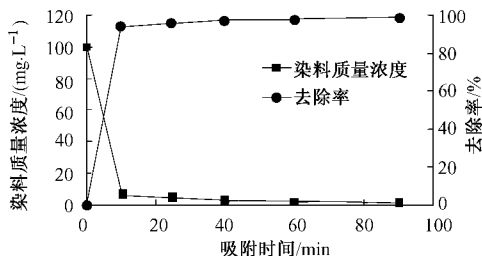


图 4 SPSSNa 树脂对染料的吸附曲线

Fig.4 Adsorption curve of cationic dye with SPSSNa particles

经计算,90 min 吸附基本平衡时,树脂的单位吸附量可达 396.02 mg/g,说明 SPSSNa 树脂对阳离子红染料的吸附速率快且吸附量大。SPSSNa 树脂是一种可再生树脂,当它吸附饱和后,可用饱和 NaCl 溶液处理后重复使用。

2.4 温度对吸附性能的影响

图 5 示出 SPSSNa 离子交换树脂分别在 25、35 和 45 °C 下对阳离子红染料的吸附曲线。由图可见,在 10 min 时,45 °C 的染料去除率就高达 93.66%,而在 35 和 25 °C 的去除率分别为 80.74% 和 77.34%。可见温度对前期吸附速率影响较大,随着吸附时间的延长,温度对吸附速率的影响减小。总体上看,温度越高,吸附速率越快。

2.5 SPSSNa 树脂的吸附动力学

Freundlich 和 Langmuir 是用来描述平衡等温吸

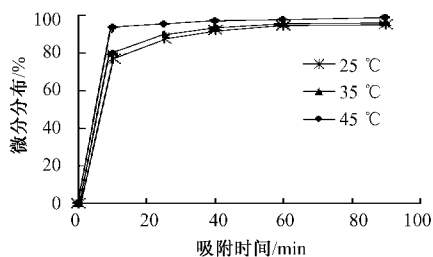


图 5 不同温度下 SPSSNa 树脂的吸附曲线

Fig.5 Adsorption curve of SPSSNa resins at different temperatures

附机制的 2 类方程。Freundlich 等温吸附方程可简化为

$$\ln Q = \ln A + \frac{1}{n} \ln C \quad (2)$$

式中: C 为吸附平衡时溶液中吸附质的质量浓度, mg/L ; A 为吸附容量常数; $\frac{1}{n}$ 为吸附能常数。

作 $\ln Q \sim \ln C$ 图,得到 35 °C 下 SPSSNa 树脂对阳离子红染料的 Freundlich 等温吸附曲线,如图 6 所示。

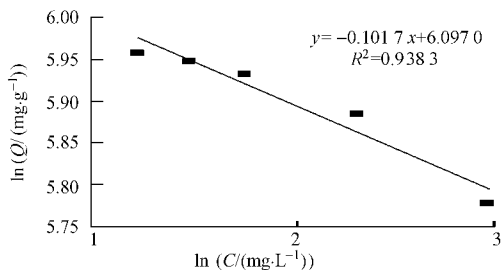


图 6 Freundlich 等温吸附曲线

Fig.6 Freundlich isothermal adsorption curve

Langmuir 等温吸附方程可简化为

$$\frac{C}{Q} = \frac{1}{Q_e k} + \frac{C}{Q_e} \quad (3)$$

式中: Q_e 为吸附剂对吸附质的最大吸附量, mg/g ; k 为吸附能常数。

作 $\frac{C}{Q} \sim C$ 图,得到 35 °C 下 SPSSNa 树脂对阳离子红染料的 Langmuir 等温吸附曲线,见图 7。从图 6、7 中的回归相关系数看出, Freundlich 与 Langmuir 方程都适用于 SPSSNa 树脂的动态吸附过程,但 Langmuir 方程的回归相关系数更接近 1,说明吸附过程更符合 Langmuir 等温吸附,表明吸附过程以单分子层吸附为主,更多类似于酸碱化学反应^[6]。

经计算得出 Freundlich 方程的吸附能常数 $1/n$ 为 -0.1017 , Langmuir 方程的吸附能常数 k 为

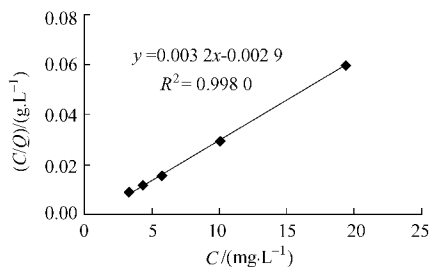


图 7 Langmuir 等温吸附曲线

Fig.7 Langmuir isothermal adsorption curve

-1.103 ,两者均为负值。这是因为进行的是动态吸附实验,上述所有的浓度均为时刻 t 的浓度,而不是吸附平衡时的浓度。早期资料表明,吸附能常数为负数意味着 SPSSNa 树脂在吸附阳离子染料后,大分子链会弯曲,相当于吸附能为负值。

SPSSNa 离子交换树脂对阳离子红染料分子的动态吸附过程也可以采用动力学模型描述,即有 Lagergren 准二级动力学方程

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q)^2 \quad (4)$$

式(4)经积分变换后得到

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

式中: t 为吸附时间, min ; k_2 为吸附速率常数。

作 $\frac{t}{Q} \sim t$ 图,得到在不同温度下 SPSSNa 树脂对阳离子红染料的吸附动力学曲线,见图 8。从图中回归相关系数看出,在不同温度下, SPSSNa 树脂的动态吸附过程完全遵循 Lagergren 准二级动力学方程。

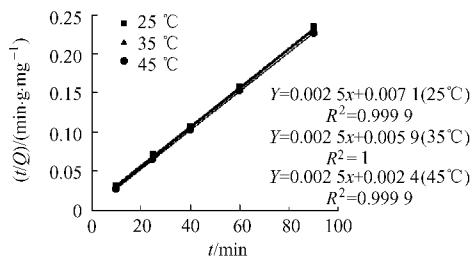


图 8 不同温度下的吸附动力学曲线

Fig.8 Adsorption kinetics curves of SPSSNa resins at different temperatures

基于图 8 给出的 Lagergren 准二级动力学方程,计算得到回归参数值,如表 1 所示。可以看出,当 SPSSNa 树脂用量相同时,预测最大吸附量 Q_e 值相同;随着吸附温度的升高,吸附速率明显加快。

表 1 Lagergren 准二级动力学方程回归参数值

Tab.1 Regression parameters of Lagergren second order kinetic equation

温度/℃	吸附速率常数 k_2	最大吸附量 $Q_e/(mg \cdot g^{-1})$
25	0.000 88	400
35	0.001 05	400
45	0.002 60	400

由吸附速率与温度关系公式

$$K_2 = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (6)$$

两边取对数后可得到

$$\ln K_2 = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

式中: E 为活化能, J/mol; R 为摩尔气体常数, J/(mol·K); T 为吸附温度, K。

作 $\ln K_2 \sim \frac{1}{T}$ 图, 得到吸附速率常数与温度的关系曲线, 见图 9。

由图可见, 吸附速率明显依赖于吸附温度, 这是离子交换吸附的典型特征, 同时可计算得出, 吸附活化能 E 为 42.3 kJ/mol, 说明吸附过程温度敏感性强。

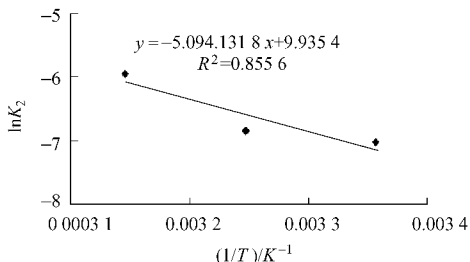


图 9 吸附速率与温度的关系曲线

Fig.9 Relation between temperature and adsorption velocity of SPSSNa

由吸附实验得出: SPSSNa 离子交换树脂吸附能力强, 吸附容量大, 吸附速度快, 温度依赖性强。

2.6 SPSSNa-PVA 膜的吸附性能

图 10 给出了纯 PVA 膜和 SPSSNa-PVA 离子交换膜对阳离子红染料的吸附曲线。由图可见, 在 15 min 时纯 PVA 膜和 SPSSNa-PVA 离子交换膜对染料去除率分别为 42.06% 和 65.35%, 而 120 min 时纯 PVA 膜和 SPSSNa-PVA 离子交换膜对染料去除率分别达到 48.95% 和 76.95%, 说明 SPSSNa-PVA 离子交换膜对染料分子的吸附能力较高, 但与纯

SPSSNa 树脂对染料的吸附能力相比, SPSSNa-PVA 离子交换膜的吸附量和吸附速度下降较大, 这可能是成膜后, PVA 与 SPSSNa 颗粒结合紧密, 导致 SPSSNa 树脂对染料分子的吸附阻力增加所致。

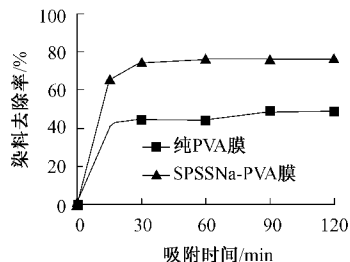


图 10 纯 PVA 膜和 SPSSNa-PVA 膜的吸附曲线

Fig.10 Adsorption curve of cationic dye with PVA film and the blend film of SPSSNa and PVA

3 结 论

1) SPSSNa 离子交换树脂对阳离子红染料的吸附速率快、吸附量大。

2) SPSSNa 离子交换树脂对阳离子红染料分子的吸附过程遵循经典的 Langmuir 等温吸附方程和 Lagergren 准二级动力学方程, 吸附过程以单分子层吸附为主, 温度敏感性强。

3) 与纯 PVA 膜相比, SPSSNa-PVA 离子交换膜对阳离子红染料的吸附能力明显提高, 但与纯 SPSSNa 树脂相比, 吸附能力有所降低。

FZXB

参考文献:

[1] 张剑波, 王维敬, 祝乐. 离子交换树脂对有机废水中铜离子的吸附[J]. 水处理技术, 2001, 27(1): 29 - 32.

[2] 马凤国, 谭惠民. 季铵化羧甲基纤维素接枝聚丙烯酰胺对直接染料的吸附脱色性能[J]. 2006, 26(2): 101 - 104.

[3] 胥维昌. 染料行业废水处理现状和展望[J]. 染料与染色, 2002, 39(6): 35 - 39.

[4] 程云, 周启星, 马奇英, 等. 染料废水处理技术的研究与进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(6): 56 - 59.

[5] 范娟, 詹怀宇, 尹覃伟. 球形木质素基离子交换树脂的合成及其对阳离子染料的吸附性能[J]. 造纸科学与技术, 2004, 23(5): 26 - 28.

[6] Yang C H. Statistical mechanical study on the freundlich isotherm equation[J]. J Coll Interf Sci, 1998, 208: 379 - 387.