

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.06.017

新型阳离子交换树脂 D301-g-PSSS 的制备及其对金属离子的吸附性能^{*}

杜晋^{1,2}, 张树海¹, 苟瑞君¹

(1. 中北大学化工与环境学院, 太原 030051; 2. 山西省和顺县煤炭工业局, 山西和顺 032700)

摘要: 利用 D301 树脂表面的氨基与过硫酸铵构成氧化-还原引发体系, 实现了单体对苯乙烯磺酸钠在 D301 树脂表面的接枝聚合, 制得 D301 树脂表面接枝聚对苯乙烯磺酸钠 (PSSS)(D301-g-PSSS) 吸附材料。采用傅立叶变换红外光谱对 D301-g-PSSS 进行了表征, 并用称重法和滴定法测定了其接枝率, 在适宜条件下的接枝率分别达到 17.7%, 17.3%。考察了 D301-g-PSSS 对 Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 的吸附性能。D301-g-PSSS 对 3 种金属离子具有很强的吸附能力, 最大吸附容量可分别达到 13.285, 14.864, 15.10 mg/g。3 种金属离子的等温吸附符合 Langmuir 等温吸附模型, 平衡吸附容量随着 pH 值的增大而增大, 随着温度的升高而减小。D301-g-PSSS 具有较好的重复利用性, 重复使用 6 次 D301-g-PSSS 吸附 Fe^{3+} , 其吸附容量变化不大。

关键词: 吸附; 接枝; D301 树脂; 聚对苯乙烯磺酸钠; 金属离子

中图分类号: O647.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)06-0074-05

Preparation of a New Kind of Cation Exchange Resin D301-g-PSSS and Its Adsorption Character towards Metal Ions

Du Jin^{1,2}, Zhang Shuhai¹, Gou Ruijun¹

(1. College of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Heshun County Coal Industry Bureau of Shanxi Province, Heshun 032700, China)

Abstract: Using redox initiating system constituted by the amino groups of D301 resin particles and persulfate in the solution, sodium *p*-styrenesulfonate (SSS) was grafted onto the surfaces of D301 resin particles, obtaining D301 resin particles grafted with poly(sodium-*p*-styrenesulfonate)(PSSS)(D301-g-PSSS) adsorbing material. D301-g-PSSS was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, and the grafting rate was measured by gravimetric method and titration method, and the grafting rate reach 17.7%, 17.3% under suitable conditions respectively. The adsorption character of D301-g-PSSS towards Al^{3+} , Cu^{2+} , and Fe^{3+} were mainly examined and investigated. D301-g-PSSS possesses strong adsorption ability towards Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} . The maximum adsorption capacities get up to 13.285, 14.864, 15.10 mg/g, respectively. The data of isothermal adsorption matched well with Langmuir equation. The equilibrium adsorption capacities increase with the increase of pH and decrease with the increase of temperature. The adsorption capacities of D301-g-PSSS towards Fe^{3+} changes little when it is reused for six times.

Keywords: adsorption; graft; D301 resin; poly(sodium-*p*-styrenesulfonate); metal ion

随着工业的发展, 排放含重金属离子废水对人类的健康和生态环境的危害越来越严重。现阶段水体中重金属离子的去除方法主要有吸附法、离子交换法、化学沉淀法、溶剂萃取分离法、氧化还原法、膜分离法等^[1-5]。在这些方法中, 吸附法是一种既高效又简便、经济的方法。由于炭材料在酸、碱性条件下均稳定, 在炭材料表面接枝功能高分子, 可同时兼顾功能高分子的化学活性和无机炭材料稳定的物化特性, 因此接枝炭材料成为目前炭材料改性研究的热点之一^[6-7]。

表面接枝常用的方法有辐射接枝和化学接枝, 由于辐射接枝的影响因素较多, 化学接枝成为最常

用的接枝方法^[8-9]。化学接枝是利用炭材料表面的功能基团与被接枝的单体或大分子链发生化学反应而实现表面接枝^[10-11]。聚对苯乙烯磺酸钠 (PSSS) 的热稳定性好, 凭借其对应位上的磺酸基可以与金属离子实现静电相互作用, 从而实现对重金属离子的吸附^[12]。笔者利用 D301 树脂表面的氨基与过硫酸铵构成氧化-还原引发体系^[13-14], 实现了 PSSS 在 D301 树脂表面的接枝聚合, 制得高性能 D301 树脂表面接枝 PSSS(D301-g-PSSS) 吸附材料。结果表明,

^{*} 山西省青年科技研究基金 (2013021012-3)

联系人: 杜晋, 硕士, 主要从事功能材料的研究

收稿日期: 2014-03-28

该吸附材料对 Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 等金属离子均具有优良的吸附性能。

1 实验内容

1.1 主要原材料

对苯乙烯磺酸钠 (SSS): 分析纯, 上海康拓有限公司;

过硫酸铵: 分析纯, 北京金龙化学试剂有限公司;

D301 树脂: 安徽皖东化工厂;

硫酸铜、硫酸铝、硫酸铁: 分析纯, 山西化工研究所。

1.2 主要仪器与设备

水浴恒温振荡器: XSZ-4 型, 上海博迅实业有限公司医疗设备厂;

恒温水浴装置: HH-S 型, 上海林频仪器股份有限公司;

全谱直读 ICP 发射光谱仪: Prodigy 型, 美国 Leeman Labs 公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: FT-IR4800S 型, 岛津制作所。

1.3 D301-g-PSSS 吸附材料的制备

在装有电动搅拌器、回流冷凝管、恒压滴液漏斗并通有氮气的 4 口烧瓶中, 加入 13 g SSS, 1.0 g D301, 70 mL 蒸馏水, 通氮气 30 min, 以排除体系中的空气, 然后将体系温度升至 35℃, 向体系中加入溶有 0.13 g 引发剂过硫酸铵的水溶液 30 mL, 恒温于 35℃ 并在搅拌条件下使接枝聚合反应进行 10 h。反应结束后, 自然冷却至室温, 抽滤, 分离出产物微粒, 产物用蒸馏水洗至 pH=7, 然后真空干燥至恒重, 即得 D301-g-PSSS 吸附材料。

D301-g-PSSS 的合成过程如图 1 所示。

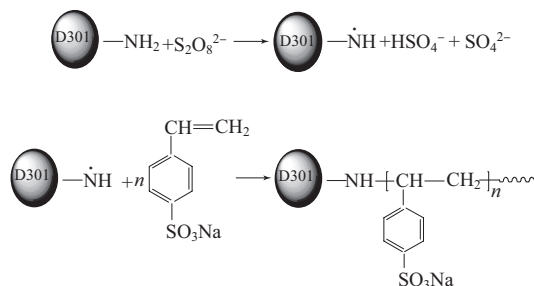


图 1 D301-g-PSSS 的合成过程

1.4 性能测试与表征

(1) D301-g-PSSS 的表征。

用 FTIR 对 D301-g-PSSS 进行表征, 确定化学组成。

用称重法和滴定法测试 D301-g-PSSS 的接枝率。

称重法测试: 将 D301-g-PSSS 用蒸馏水洗至 pH=7, 真空干燥, 按式 (1) 计算其接枝率。

$$G = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: G ——接枝率;

m_1 ——接枝前 D301 树脂的质量, g;

m_2 ——接枝后 D301-g-PSSS 吸附材料的质量, g。

由式 (1) 计算得, 采用称重法测定的 D301-g-PSSS 的接枝率为 17.7%。

滴定法测试: 将 D301-g-PSSS 洗净、烘干, 浸入一定体积、浓度的 HCl 溶液中, 使 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 转化为一 $-\text{SO}_3\text{H}$ 。然后取出一定体积上清液, 用标准氢氧化钠溶液滴定剩余 HCl 溶液的浓度, 根据 HCl 溶液浓度的变化, 按式 (2) 计算 D301-g-PSSS 中 SSS 的含量 G_s 。

$$G_s = \frac{206(C_0 - C_f)V_{\text{HCl}}}{W_0} \quad (2)$$

式中: C_0 , C_f ——分别为 HCl 溶液浸泡 D301-g-PSSS 前后的浓度, mol/L;

V_{HCl} ——消耗 HCl 溶液的体积, L;

W_0 ——D301-g-PSSS 吸附材料的质量, g;

206——SSS 的相对分子质量。

由式 (2) 计算得, 通过滴定法测定的 D301-g-PSSS 的接枝率为 17.3%, 与称重法测得的接枝率几乎一致。

(2) 吸附动力学曲线的测定。

用移液管准确移取 25 mL 浓度为 100 mg/L 的金属离子溶液置于锥形瓶中, 再加入约 0.05 g D301-g-PSSS, 然后置于恒温振荡器中恒温振荡。每间隔一定时间测定其中金属离子的浓度。用式 (3) 计算不同时间下 D301-g-PSSS 吸附材料对金属离子的吸附容量, 绘制吸附容量随时间变化的关系曲线。

$$Q = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (3)$$

式中: Q ——吸附容量, mg/g;

V ——溶液的体积, L

C_0 ——溶液的初始浓度, mg/L;

C_t —— t 时间金属离子的浓度, mg/L;

m ——D301-g-PSSS 吸附材料的质量, g。

(3) 等温吸附曲线的测定。

准确移取 25 mL 系列浓度的金属离子溶液置于若干个锥形瓶中。固定 pH 值,再加入约 0.05 g D301-g-PSSS,然后恒温振荡使吸附达到平衡。测定金属离子的平衡浓度,按式(4)计算 D301-g-PSSS 对金属离子的平衡吸附容量,绘制平衡浓度与平衡吸附容量的关系曲线。

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (4)$$

式中: Q_e ——平衡吸附容量, mg/g ;

C_e ——吸附平衡后金属离子的浓度, mg/L。

(4) D301-g-PSSS 吸附性能的影响因素分析。

使用缓冲溶液调节溶液的 pH 值,考察 pH 值对 D301-g-PSSS 吸附材料吸附性能的影响;改变吸附温度,考察温度对 D301-g-PSSS 吸附材料吸附性能的影响。

(5) 重复使用性。

称取 0.05 g D301-g-PSSS 于具塞锥形瓶中,再加入 25 mL Fe^{3+} 溶液,恒温振荡一定时间,将上层清液倾出,用于测定吸附含量。在剩余的 D301-g-PSSS 中加入 25 mL HCl (0.1 mol/L) 与 NaCl (质量分数为 10%) 的混合溶液,震荡,洗去 Fe^{3+} ,洗至中性,干燥,重复使用,考察 D301-g-PSSS 的重复使用性。

2 结果与讨论

2.1 D301-g-PSSS 的表征

图 2 为 D301 树脂与 D301-g-PSSS 的 FTIR 谱图。

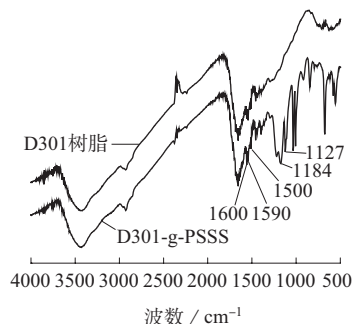


图 2 D301 树脂与 D301-g-PSSS 的 FTIR 谱图

由图 2 可以看出,与 D301 树脂的谱图相比,在 D301-g-PSSS 谱图的 1184, 1127 cm^{-1} 处出现了强的磺酸基团 $\text{S}=\text{O}$ 的反对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰, 1600, 1590, 1500 cm^{-1} 处产生的吸收峰为苯环的骨架振动峰,表明 PSSS 已经成功接枝到 D301 树脂表面,制得了接枝材料 D301-g-

PSSS。

2.2 D301-g-PSSS 对 Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 的吸附动力学曲线

在温度为 15℃、不同 pH 值下, D301-g-PSSS 对 Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 的吸附动力学曲线如图 3 所示。

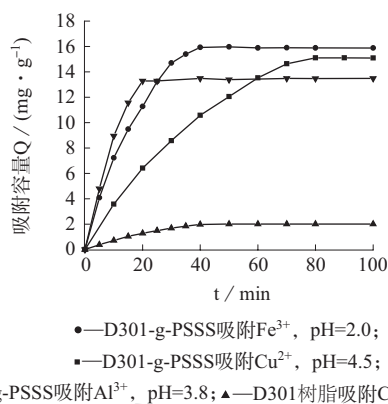


图 3 D301-g-PSSS 吸附 Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} 的吸附动力学曲线

从图 3 可以看出,接枝之前的 D301 树脂对金属离子基本不吸附,而接枝之后的 D301-g-PSSS 对 Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 却具有很高的吸附容量,其最大吸附容量分别达到 13.285, 14.864, 15.10 mg/g。充分说明接枝功能高分子后,极大地提高了原树脂的吸附容量。同时也可以看出, D301-g-PSSS 对 Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 的吸附非常快,都可以很快达到吸附平衡。这主要是由于 D301-g-PSSS 上的 PSSS 可充分在水中溶胀, PSSS 上面的作用位点非常有利于与金属离子相互作用,从而使 D301-g-PSSS 具有良好的吸附动力学行为。

2.3 D301-g-PSSS 对 Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 的等温吸附曲线

在温度为 15℃、时间为 100 min 条件下, D301-g-PSSS 对 Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 的等温吸附曲线如图 4 所示。

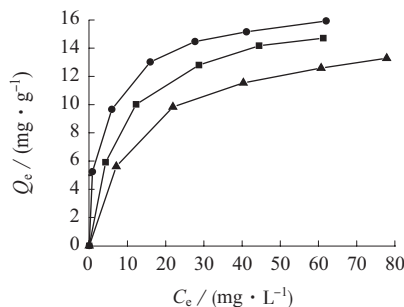


图 4 D301-g-PSSS 对 Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} 的等温吸附曲线

Langmuir 等温吸附方程为:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_\infty} + \frac{1}{kQ_\infty} \quad (5)$$

式中: Q_{∞} ——饱和吸附容量, mg/g ;

k ——吸附-解吸平衡常数。

按式(5)对图4中的吸附数据进行线性拟合, 得到图5。

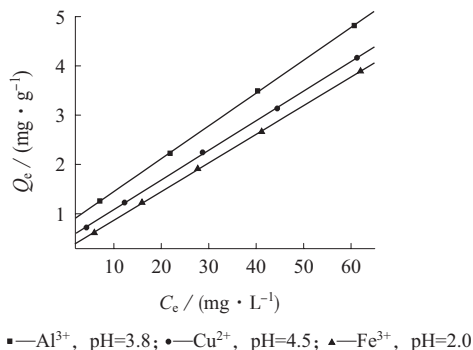


图5 Langmuir 拟合直线

由图5可以看出,拟合直线的线性关系良好,充分说明金属离子 Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} 是以单分子层状态吸附于 D301-g-PSSS 之上,吸附行为符合 Langmuir 等温吸附模型。

2.4 影响 D301-g-PSSS 吸附材料吸附性能的因素

(1) pH 值。

考虑到 Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} 的水解,其 pH 值分别不高于 4.5, 3.8, 2.0。在温度为 15°C 、吸附时间为 100 min 条件下, pH 值对 D301-g-PSSS 吸附材料吸附 Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} 等温吸附曲线的影响分别如图6~图8所示。

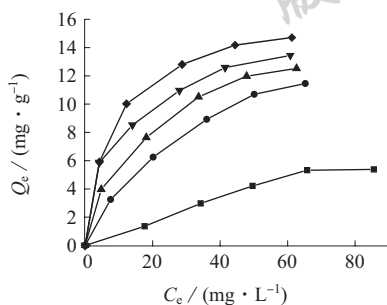


图6 pH 值对 D301-g-PSSS 吸附 Cu^{2+} 等温吸附曲线的影响

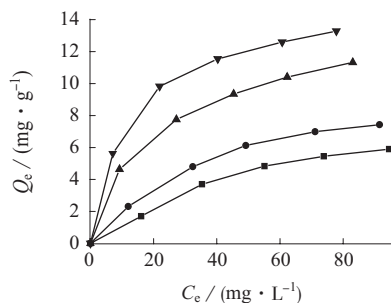


图7 pH 值对 D301-g-PSSS 吸附 Al^{3+} 等温吸附曲线的影响

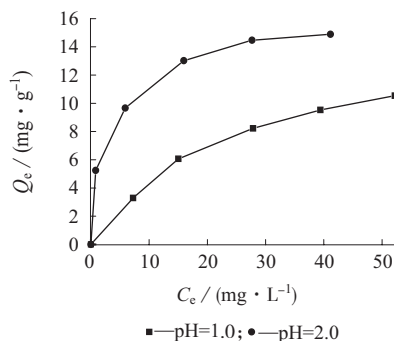


图8 pH 值对 D301-g-PSSS 吸附 Fe^{3+} 等温吸附曲线的影响

由图6~图8可以看出,随着 pH 值的增加,3 种金属离子的 Q_e 增大。这是由于随着 pH 值的增加,氢离子的浓度降低,竞争效应减弱,使得磷酸根与金属离子之间的静电相互作用增强,因此 Q_e 增大。当 $\text{pH}=4.5$ 时, Cu^{2+} 的 Q_e 达到 14.71 mg/g ; $\text{pH}=3.8$ 时, Al^{3+} 的 Q_e 达到 13.39 mg/g ; $\text{pH}=2.0$ 时, Fe^{3+} 的 Q_e 达到 14.89 mg/g 。

(2) 温度。

在吸附时间为 100 min 条件下,温度对 D301-g-PSSS 吸附材料吸附 Cu^{2+} ($\text{pH}=4.5$), Al^{3+} ($\text{pH}=3.8$), Fe^{3+} ($\text{pH}=2.0$) 等温吸附曲线的影响如图9~图11所示。

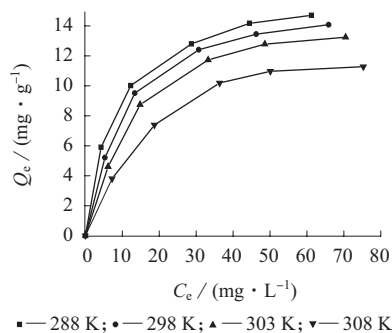


图9 温度对 D301-g-PSSS 吸附 Cu^{2+} 等温吸附曲线的影响

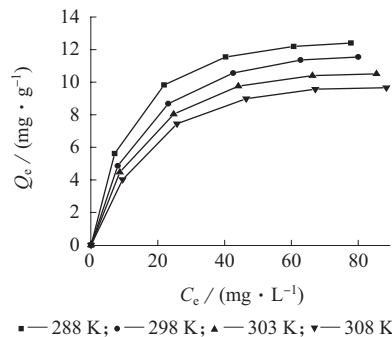


图10 温度对 D301-g-PSSS 吸附 Al^{3+} 等温吸附曲线的影响

由图9~图11可以看出,随着温度的升高, D301-g-PSSS 对金属离子 Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} 的 Q_e 均

逐渐下降,符合离子交换树脂的热力学特征。

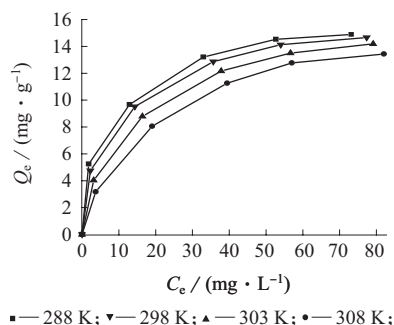


图 11 温度对 D301-g-PSSS 吸附 Fe^{3+} 等温吸附曲线的影响

2.5 重复使用性

图 12 为重复使用 D301-g-PSSS 吸附 Fe^{3+} 的结果。

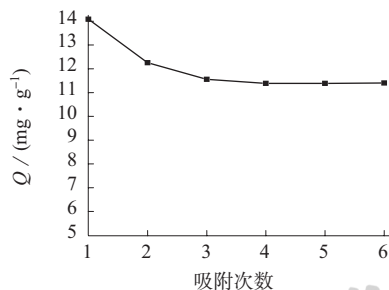


图 12 D301-g-PSSS 吸附 Fe^{3+} 的结果

由图 12 可知,经 6 次循环使用后, D301-g-PSSS 对 Fe^{3+} 的吸附容量有所降低,但变化不大,说明该吸附材料有较好的重复使用性。

3 结论

通过在 D301 树脂表面引发接枝聚合,将 PSSS 接枝聚合于 D301 树脂表面,成功制备了 D301-g-PSSS 吸附材料。凭借 D301-g-PSSS 表面接枝的 SSS 与 Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} 之间的强静电相互作用, D301-g-PSSS 对水介质中的 Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} 具有强的吸附作用。等温吸附符合 Langmuir 吸附模型,平衡吸附容量 Q_e 随 pH 值的增大而增大,随温度的升高而减小。同时, D301-g-PSSS 具有较好的重复利用性。D301-g-PSSS 具有功能大分子和无机微粒的优良性能,可用作固体吸附剂,高效地去除水介质中的金属离子 Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} 。

参考文献

- [1] Hoai N T, Yoo D K, Kim D. Batch and column separation characteristics of copper-imprinted porous polymer micro-beads synthesized by a direct imprinting method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1-3):462-467.
- [2] Chakravarti A K, Chowdhury S B, Mukherje D C. Liquid membrane multiple emulsi process of separation of copper(II) from waste waters[J]. Colloids and Surfaces, 2000, 166(1-3):7-25.
- [3] Wang Ning, Han Yanjiao, Liu Yuan, et al. High-strength hydrogel as a reusable adsorbent of copper ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 213-214:258-264.
- [4] 张玲, 曹忠, 陈平, 等. 基于竹炭基活性炭电极的电吸附去离子性能的研究[J]. 功能材料, 2008, 39(10):1 727-1 730.
Zhang Ling, Cao Zhong, Chen Ping, et al. Electrosorptive deionization with activated carbon electrodes based on bamboo chars[J]. Journal of Functional Materials, 2008, 39(10):1 727-1 730.
- [5] 郭佳佳, 苏庆德, 凌飞, 等. 钪离子印迹硅胶吸附剂的制备及其选择性固相萃取研究[J]. 功能材料, 2010, 41(z2):288-291.
Guo Jiajia, Su Qingde, Ling Fei, et al. Erbium(III)-ion imprinted silica gel sorbent:synthesis and selective solid-phase extraction[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(z2):288-291.
- [6] Xu Liqiang, Zhang Wanqun, Yang Qing, et al. A novel route to hollow and solid carbon spheres[J]. Carbon, 2005, 43(5):1 090-1 092.
- [7] Abdrashitova E F, Bokun V C, Dobrovolsky A, et al. Modification of the proton conducting membranes of MF-4SC with a carbon phase via gamma-initiated graft polymerization of vinyliden chloride[J]. Solid State Ionics, 2011, 188(1):140-143.
- [8] Jung C H, Kim D K, Choi J H. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by radiation-induced graft polymerization[J]. Current Applied Physics, 2009, 9(1):S85-S87.
- [9] 李鹏, 吕旺春, 王进, 等. 医用涤纶表面壳聚糖化学接枝法制备及细菌粘附研究[J]. 功能材料, 2004, 35(z1):2 443-2 448.
Li Peng, Lü Wangchun, Wang Jin, et al. Surface modification by chitosan-grafted PET and evaluation of its bacterial adherence[J]. Journal of Functional Materials, 2004, 35(z1):2 443-2 448.
- [10] Laachachi A, Vivet A, Nouet G, et al. A chemical method to graft carbon nanotubes onto a carbon fiber [J]. Materials Letters, 2008, 62(3):394-397.
- [11] Wang Chao, He Xiaodong, Tong Liyong, et al. Theoretical prediction and experimental verification of pulling carbon nanotubes from carbon fiber prepared by chemical grafting method[J]. Composites:Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 50:1-10.
- [12] Deng Jianping, Wang Lifu, Liu Lianying, et al. Developments and new applications of UV-induced surface graft polymerizations[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(2):156-193.
- [13] 吴修利, 薛冬桦, 徐昆, 等. 淀粉-丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵接枝共聚物的制备与表征[J]. 功能材料, 2008, 39(6):1 008-1 010.
Wu Xiuli, Xue Donghua, Xu Kun, et al. Preparation and characterization of graft copolymer of acryloyloxyethyl trimethylammonium chloride and starch[J]. Journal of Functional Materials, 2008, 39(6):1 008-1 010.
- [14] 李丁, 高保娇, 位霄鹏. 表面引发接枝聚合法制备高接枝度的接枝微粒 SiO_2 -g-PMAA [J]. 应用化学, 2011, 28(2):154-158.
Li Ding, Gao Baojiao, Wei Xiaopeng. Preparation of grafted SiO_2 -g-PMAA particles with high grafting degree via a surface-initiated graft polymerization method[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2011, 28(2):154-158.