

P(AMPS-co-AA) 超大孔凝胶合成及吸附重金属离子^{*}

李云龙 欧阳娜 张青海 柯爱茹 林松柏

(黎明职业大学轻纺工程系, 泉州 362000)

摘要 以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸为原料, 合成了 P(AMPS-co-AA) 大孔吸附凝胶, 通过傅立叶红外和扫描电子显微镜对材料进行表征, 探讨了对 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 三种重金属离子的吸附性能。结果表明, 凝胶对 Fe^{3+} 的吸附效果最为理想, 吸附容量和脱除率分别达到 4.2 mmol/L 和 90.5%, Pb^{2+} 为 2.5 mmol/L 和 81.2%, Cu^{2+} 最差, 仅为 2.1 mmol/L 和 69.3%。

关键词 吸附重金属 大孔凝胶 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 丙烯酸

伴随着电镀、制革、采矿、炼钢、染色等行业的大力发展, 重金属污染已严重威胁人类健康及其它生物生存。因此, 对金属离子废水的治理近几年来已成为研究热点^[1-5]。超大孔水凝胶是指孔径远大于微孔(10~100 nm)和大孔(0.1~10 μm)范畴的一种吸附性材料, 不仅是一种重要的吸水及环境响应材料, 还是一种高效的重金属离子的富集、分离及回收的材料, 具有广泛应用价值。成孔方法有冷冻干燥法^[6]、模板法^[7]、热致相分离法^[8]、生孔剂法^[9]、发泡法(泡沫分散聚合)^[10-12]。

笔者以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和丙烯酸(AA)为原料, 制备了共聚型 P(AMPS-co-AA) 超大孔水凝胶, 并针对 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 三种重金属离子的吸附性能进行评价。

1 实验部分

1.1 原材料

AMPS: 化学纯, 山东寿光市煜源化学公司;

丙烯酸(AA)、无水碳酸钠(Na_2CO_3): 分析纯, 广东西陇化工厂;

N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA): 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

四甲基乙二胺(TMEDA): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

过硫酸钾(KPS): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

十二烷基磺酸钠: 化学纯, 广东西陇化工厂。

1.2 仪器及设备

傅立叶红外光谱(FTIR)仪: Nexus-470 型, 美国 Nicolet 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5600LV 型, 日本电子公司;

原子吸收分光光度计: TAS-986 型, 北京普析通

用仪器有限公司;

真空干燥箱: ZF-6020 型, 上海精宏实验设备有限公司。

1.3 P(AMPS-co-AA) 超大孔吸附材料的制备

准确称取一定量 AMPS 加入装有搅拌装置的烧杯中, 加入适量去离子水溶解, 依次加入引发剂、交联剂和泡沫稳定剂, 开动搅拌器, 搅拌至完全溶解, 加入一定量的 AA, 再充分搅拌至均匀状态, 室温下向混合溶液中滴加 Na_2CO_3 饱和溶液, 控制滴加速度, 发生泡沫化和凝胶化现象, 直至完全形成胶体状, 静置 5 min 后制得粗样, 将粗样浸泡于无水乙醇中, 24 h 后取出样品, 放入到冷冻干燥机中干燥即可获得 P(AMPS-co-AA) 超大孔吸附材料。

1.4 重金属离子标准曲线测定

分别配制不同浓度的 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 溶液, 以试剂空白为参比溶液利用原子吸收分光光度计在各种金属的最大吸收波长处测定各溶液的吸光度, 以吸光度对 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 溶液的浓度作图, 分别绘制 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 的吸光度-浓度的标准曲线, 并拟合成线性关系式。标准曲线见图 1~图 3。

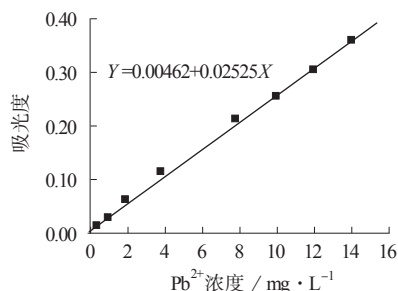


图 1 Pb^{2+} 离子吸光度标准曲线

* 福建省自然科学基金项目(2009J01319)、泉州市优秀人才培养专项(10A01)、泉州市科技重点项目(2009Z60)

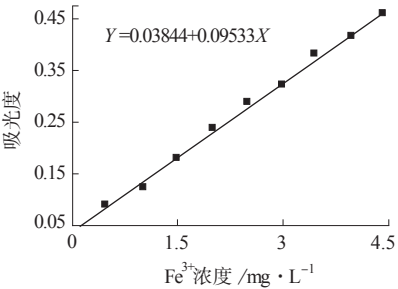


图2 Fe³⁺ 离子吸光度标准曲线

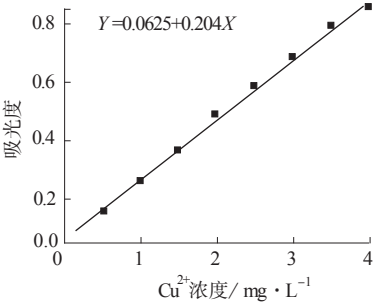


图3 Cu²⁺ 离子吸光度标准曲线

经过线性拟合结果为:

$A_{Pb} = 0.00462 + 0.02525C_{Pb}$ (1)

$A_{Fe} = 0.03844 + 0.09533C_{Fe}$ (2)

$A_{Cu} = 0.0625 + 0.204C_{Cu}$ (3)

式中:A 为吸光度;C 为浓度。

1.5 金属离子吸附容量和脱除率的测定

取一定质量的干凝胶置于装有一定体积重金属离子溶液的锥形瓶中,再将锥形瓶安装在摇床上,调节环境温度为 25℃,以恒定转速恒温振荡 2 h;取定量滤液,通过原子吸收分光光度计测定重金属离子的吸光度,计算出重金属离子的浓度,分别按式(4)、(5)计算平衡吸附容量(Q)和脱除率(R):

$Q = (C_0V_0 - C_1V_1) / W$ (4)

$R\% = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\%$ (5)

式中: C₀、V₀ 分别为重金属溶液的起始浓度和体积; C₁、V₁ 分别为重金属溶液被吸附后的浓度和体积; W 为干凝胶的质量。

1.6 FTIR 分析

采用 FTIR 分析仪,将样品制成粉样并与 KBr 研细压制成片进行测试。

1.7 SEM 分析

将干燥的凝胶切成表面规整的薄片,表面镀金,采用 SEM 观察样品表面形态。

2 结果与讨论

2.1 AMPS 用量对吸附性能的影响

AMPS 为强离子型单体,对大孔凝胶的吸附性

能有很大的影响,AMPS 用量(占总单体质量比)对大孔凝胶的吸附性能影响如图 4、图 5 所示。从图 4、图 5 可以看出,随着 AMPS 用量的增加,吸附容量和脱除率均呈现单曲线的变化趋势,这主要是由于 AMPS 带有一个强离子基团—SO₃H,一方面,对金属阳离子具有强烈的吸附作用,提高了吸附能力,另一方面,与金属阳离子形成强酸弱碱盐,促进水解,削弱了吸附效果,因而在 AMPS 用量较小的情况下,前者占据主导作用,AMPS 用量为 40% 时达到最佳的吸附效果,再增加 AMPS 用量,水解反应更加明显,吸附效果也随之减弱。对比三种离子的吸附效果,Fe³⁺ 离子最佳,Pb²⁺ 次之,Cu²⁺ 最差,同时 AMPS 用量对 Fe³⁺ 离子的吸附性能的变化值比另两种离子来得大,表现出更具有敏感性,这可能是由于 Fe³⁺ 价态更高,也更容易水解的原因。

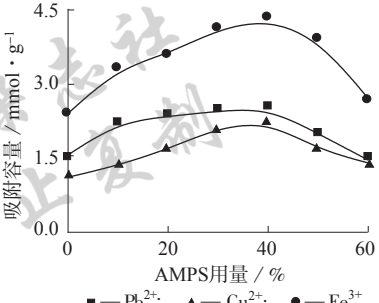


图4 AMPS 用量对吸附容量的影响

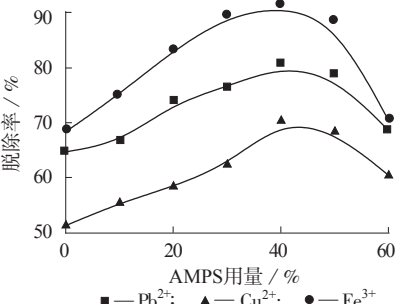


图5 AMPS 用量对脱除率的影响

2.2 凝胶用量对吸附性能的影响

图 6、图 7 是在 200mL 的重金属离子溶液中加入不同质量的大孔凝胶对吸附性能的影响曲线。从图 6、图 7 可以看出,随着凝胶用量的增加,吸附容量呈现下降趋势,对 Fe³⁺、Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 三种离子的脱除率先是分别上升到 91.2%、81.4% 和 70.3%,然后趋于平衡。这主要由于在溶液中重金属离子量保持不变时,增加吸附凝胶的用量,使得单位质量的大孔凝胶吸附的量就随着下降,同时,由于大孔凝胶在溶液中的“浓度”增大,使得其高分子网络溶胀也

受到影响,使得凝胶上的功能性基团无法与溶液中的重金属离子充分接触,重金属离子也很难扩散进去,因而造成凝胶的吸附性能降低。而对于脱除率,重金属离子量保持不变时,随凝胶用量增加,被吸附的重金属离子总量增加,脱除率也就提高,但当重金属离子溶液被吸附达到一极限值时,增加凝胶的量不再降低溶液的重金属离子浓度时,脱除率也随之趋于平衡。另外,从图 6、图 7 同样可以看出 Fe^{3+} 的吸附效果最为理想, Cu^{2+} 最差。

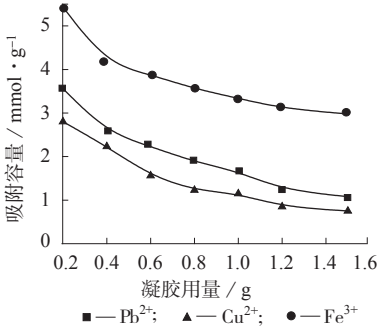


图 6 凝胶用量对吸附容量的影响

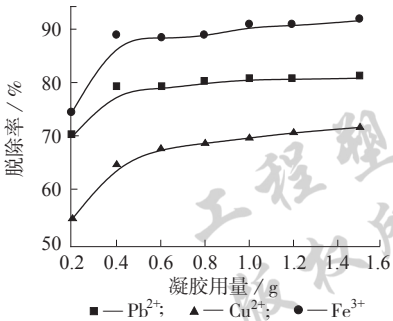


图 7 凝胶用量对脱除率的影响

2.3 离子浓度对吸附性能的影响

图 8、图 9 是不同浓度的重金属离子溶液对大孔凝胶吸附性能的影响曲线。从图 8、图 9 可以看出,对于吸附容量,大孔凝胶对三种重金属离子的吸附均随浓度的升高,呈现先升高后趋于平衡的态势,而对于脱除率而言,则呈现单峰值的变化趋势。

这主要由于吸附容量所表征的是单位质量的凝胶的吸附性能,而脱除率却表征大孔凝胶对某一浓度重金属溶液的脱除能力,因此本实验中 Fe^{3+} 浓度为 9 mmol/L、 Pb^{2+} 为 11 mmol/L 和 Cu^{2+} 为 13 mmol/L 时,吸附容量均达到平衡值,脱除率达到最大值。同时也看出, Fe^{3+} 的最佳吸附浓度最低, Cu^{2+} 最高,综上所述,大孔凝胶对 Fe^{3+} 具有很高的吸附选择性,吸附效果也最为理想,这可能是由于 Fe^{3+} 离子具有较高的价态,一方面使凝胶对其作用力大于 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} ,使得凝胶对 Fe^{3+} 具有更为优异的吸附

性能,另一方面,其水解性较之其它两种离子来得弱;再比较同为二价金属离子的 Pb^{2+} 离子和 Cu^{2+} 离子,由于 Cu 是过渡区金属元素,具有非惰性气体构型的电子层结构,在水溶液中易形成水合离子,同时产生的强酸弱碱盐极易水解,所以螯合和离子交换能力弱于 Pb^{2+} 。

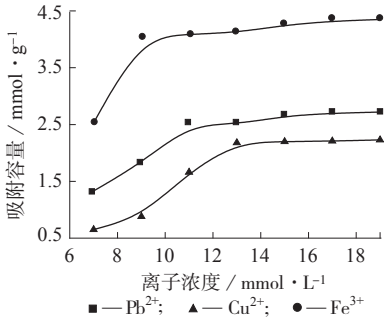


图 8 离子浓度对吸附容量的影响

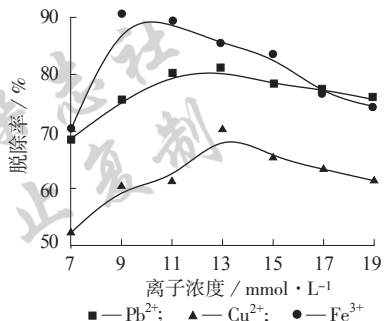
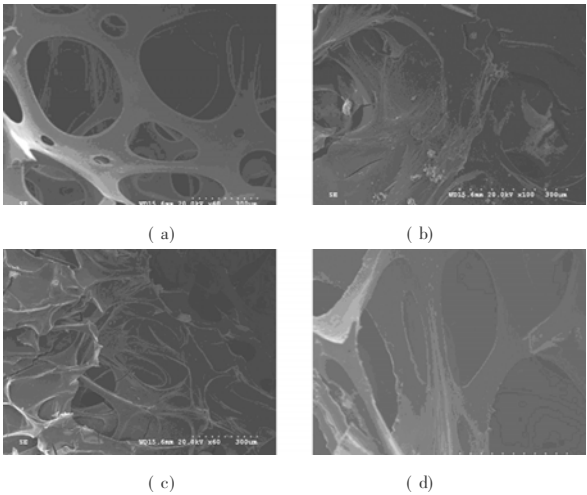


图 9 离子浓度对脱除率的影响

2.4 SEM 分析

图 10 是大孔凝胶及吸附离子后凝胶的 SEM 照片。从图 10 可以看出,未吸附离子的凝胶表面平整,孔洞结构完整,相互贯穿;吸附了重金属离子后,凝胶平面产生不同程度毛糙,孔洞结构受到一定程度



a—大孔凝胶; b—吸附 Fe^{3+} 后; c—吸附 Pb^{2+} 后; d—吸附 Cu^{2+} 后

图 10 P(AMPS-co-AA) 大孔凝胶及吸附离子后的 SEM 照片

度破坏,尤为明显的是吸附 Fe^{3+} 后,表面存在大量团聚物,同时孔洞结构破坏严重。这主要是由于大孔凝胶与重金属离子在吸附时产生强烈的离子键,使得烘干时孔洞存在一定内应力,进而造成孔洞崩塌,吸附性能越好,作用力越大,孔洞破坏也越严重。

2.5 凝胶对电镀废液的选择性吸附研究

将 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 配置成浓度均为 10 mmol/L 的 Cu^{2+} - Fe^{3+} - Pb^{2+} 混合溶液,作为模拟电镀废液进行应用测试,通过 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH 值,结果如图 11 和图 12 所示。从图 11、图 12 可知,在电镀废液中,凝胶优先吸附 Fe^{3+} ,凝胶对 Fe^{3+} 的吸附具有很强的选择性,并且基本不受 pH 值的影响,脱除率可达 90% 左右;而对 Cu^{2+} 的吸附效果极差, pH 值较小的情况下基本不吸附,脱除率低于 15%;对 Pb^{2+} 吸附效果也较差,但随 pH 值的提高,吸附效果略有上升。说明通过 P(AMPS-co-AA) 超大孔凝胶可将电镀废液进行分离,达到选择性吸附的效果,特别是 pH 值较低时,分离效果更为显著。

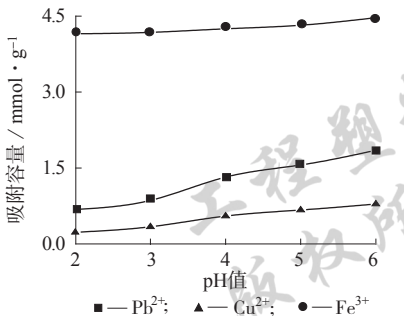


图 11 不同 pH 值下凝胶对电镀废液的吸附容量

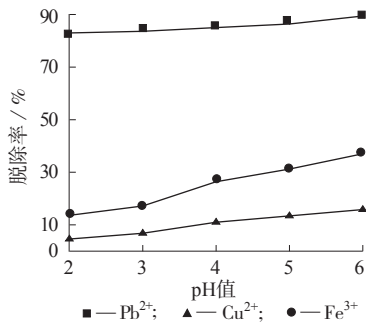


图 12 不同 pH 值下凝胶对电镀废液的脱除率

2.6 凝胶的重复利用性能研究

将吸附电镀废液平衡的凝胶放入 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡,对凝胶进行解吸处理解吸后的凝胶用 HCl 溶液调至 pH 值为 2,再进行吸附电镀废液,结果如表 1 所示。

从表 1 可知,经过吸附解吸,凝胶对 Fe^{3+} 的吸

表 1 凝胶重复利用性能 (pH = 2)

吸附性能		吸附次数			
		1	2	3	4
Fe^{3+}	吸附容量/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	4.15	4.03	3.99	3.95
	脱除率/%	83.1	81.6	81.1	80.6
Pb^{2+}	吸附容量/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	0.68	0.30	0.15	0.10
	脱除率/%	13.6	5.3	3.5	2.9
Cu^{2+}	吸附容量/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	0.23	0.10	0.00	0.00
	脱除率/%	4.6	2.9	0.0	0.0

附效果均保持较高的水平,而对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附效果表现出较低的水平,甚至不吸附,说明经过多次吸附解吸后,凝胶对 Fe^{3+} 仍具有良好的选择性吸附,表现出良好的重复利用性能。

3 结论

(1) 制备的 P(AMPS-co-AA) 大孔吸附凝胶,对重金属离子具有良好的吸附效果,在 AMPS 用量为 40%、凝胶用量为 0.4 g,吸附溶液 200 mL,对 9 mmol/L 的 Fe^{3+} 溶液、11 mmol/L 的 Pb^{2+} 溶液、13 mmol/L 的 Cu^{2+} 溶液的吸附性能最为理想,在此条件下,对 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附容量分别为 4.2、2.5 和 2.1 mmol/g,脱除率分别为 90.5%、81.2% 和 69.3%。

(2) 比较三种重金属离子的吸附效果, P(AMPS-co-AA) 大孔凝胶对 Fe^{3+} 离子具有最为优异的吸附效果,具有很高的选择性,对 Cu^{2+} 离子的吸附效果最不理想。

(3) 对电镀废液的选择性吸附应用研究表明, P(AMPS-co-AA) 超大孔凝胶在较低 pH 值情况下,对 Fe^{3+} 具有很强的选择性吸附。同时,经过多次吸附解吸凝胶对 Fe^{3+} 仍具有良好的选择性吸附性能和重复利用性能。

参考文献

[1] 余娜,林松柏,欧阳娜.聚丙烯酰胺磺甲基化改性的研究[J].化工新型材料,2005,33(6):49-51.

[2] Hasine K, Sadet O, Murat O. Modified polyacrylamide hydrogels and their application in removal of heavy metal ions[J]. Polymer, 2003,44(6):1785-1793.

[3] 李云龙,林松柏,欧阳娜. CMC-g-AM 磺甲基化改性及吸附重金属离子[J].黎明职业大学学报,2008(4):18-22.

[4] 李云龙,林松柏,欧阳娜. CMC-g-(AA-co-AM) 基高吸水性材料吸液性能研究及应用[J].工程塑料应用,2009,37(4):45-50.

[5] 林松柏,欧阳娜,柯爱茹,等.接枝改性羧甲基纤维素对铜离子的吸附研究[J].离子交换与吸附,2008,24(5):442-450.

[6] 卢国冬,熊燕芝,宿新泰,等.多孔水凝胶研究进展[J].化学进展,2007,19(4):486-493.

[7] Tanev P T, Pinnavaia T J. Biomimetic templating of porous lamellar

- silicas by vesicular surfactant assemblies[J]. Science, 1996, 271: 1267-1269.
- [8] 毛恩亮,戴红莲,雷军,等.热致相分离/粒子滤出法制备多孔支架的研究[J].武汉理工大学学报,2010,32(12):15-18.
- [9] 张建涛,黄世文,薛亚楠,等.PEG作为成孔剂对聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸)水凝胶性能的影响[J].高分子学报,2006(3):418-423.
- [10] 柯爱茹,林松柏,袁丛辉,等.泡沫聚合法制备超大多孔水凝胶[J].高分子通报,2008(12):38-43.
- [11] 林松柏,柯爱茹,欧阳娜,等.CMC/P(AA-co-AMPS)超大孔水凝胶复合物的制备及吸附性能研究[J].黎明职业大学学报,2009(3):25-29.
- [12] 柯爱茹,林松柏,欧阳娜,等.超大多孔水凝胶的制备及吸附性能研究[J].工程塑料应用,2008,36(10):61-65.

SYNTHESIS OF P(AMPS-co-AA) SUPERPOROUS HYDROGELS AND ABSORPTION OF HEAVY METAL IONS

Li Yunlong, Ou Yangna, Zhang Qinghai, Ke Airu, Lin Songbai

(Department of Light & Textile and Engineering, Liming Vocational University, Quanzhou 362000, China)

ABSTRACT The Poly(2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid-co-acrylic acid) superporous hydrogels were synthesized by using 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) and acrylic acid (AA) as monomers. The structure of material were analyzed by FTIR and SEM. The properties of absorbing several heavy metal ions were discussed, including Fe^{3+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} . The result showed that the adsorption capacity and removal rate of Fe^{2+} could reach 4.2 mmol/L and 90.5%, and of Pb^{2+} reach 2.5 mmol/L and 81.2%, and of Cu^{2+} just reach 2.1 mmol/L and 69.3% respectively.

KEYWORDS absorption of heavy metal ions, superporous hydrogels, 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid, acrylic acid

外企淘金中国新能源化学品成首选

知名跨国公司均已进入中国开展业务,在华外资企业2010年实现产值1.15万亿元,比2005年增加9.2倍。中国石油和化学工业“十二五”转型升级将为中外企业创造更大合作空间。那么,在华外企是如何看待中国“十二五”转型升级所提供的机遇?又将如何把握?在9月份天津举行的“2011年中国国际石油化工大会”上,赢创、巴斯夫、亨斯迈等在华外企道出了自己的心声。

“中国的专用化学品市场充满机遇。”亨斯迈集团董事长兼CEO彼得·亨斯迈表示,“分析中国战略机遇,必须要考虑能源和基础设施建设两大问题。”中国未来20年大约有4万亿美元的能源需求。如果中国人均用油达到美国水平,全球每天需要多生产7500万桶原油,相当于7个沙特的产油量,难以实现。因此风能等新能源将在“十二五”得到大力发展。中国已安装14400 MW风机容量,每年需要7万多t环氧树脂、1.4万t胺类产品。由此推算,2010~2015年,电力行业对陶瓷制品、环氧树脂、硅制品等各类特种化学品的需求年均复合增长率将达到10%。

彼得·亨斯迈指出,在基础设施建设方面,2009年中国水泥消耗量为35亿t,需要约2.1万t胺类产品及表面活性剂,预计2010~2015年,建筑对各类特殊化学品需求的年均复合增长率为10%。根据规划,中国铁路运行里程将在2020年超过12万km,其中1.6万km为高铁,桥面防水处理将带动约1万t胺类产品需求。此外,建筑、管道和冷链等行业对聚氨酯保温材料的需求也不断增加,2015年聚氨酯总量需求量将达到191.4万t,2020年达到281.5万t。

赢创工业集团执行董事俞大海表示,在能源方面,亚洲太阳能发展最快,2010~2020年的年均复合增长率预计为

31%,2020年将成为最大的太阳能和风能市场,这为赢创硅制品和异佛尔酮产品提供了机遇。目前中国特种化学品市场不断扩大,2010年全球特种化学品销售额为4820亿美元,预计2015年将达到5730亿美元,中国比例也将从16%提升到20%。赢创的目标是变机遇为盈利,力争30%的全球销售来自亚洲,未来将在蛋氨酸、新型聚酰亚胺、甲基丙烯酸甲酯、碳四、过氧化氢制环氧丙烷、硅一体化平台、交联剂等领域加大投资。

巴斯夫大中华区管理董事会董事郑大庆博士透露,2011~2015年,巴斯夫计划投资23亿欧元在亚洲市场,主要项目包括南京一体化基地扩建、重庆MDI、惠州胶乳、天津和重庆聚氨酯组料以及马来西亚精细化学品等,绝大部分位于中国。巴斯夫目标是实现高于市场的增长,亚太区销售额在2009~2020年翻番,并致力于跟新兴行业共增长,加强风力涡轮高效生产、磁热致冷、生物基可降解覆膜和塑料袋、车辆减重等相关方面的研究。

英力士集团执行董事康洛堤从中国“十二五”规划中多次提到的城市化中“嗅”到了商机。统计数据显示,去年全球苯酚需求量为840万t,预计2014年为1000万t,而中国2011~2014年苯酚需求年均增长率将达到10%~15%,虽有新增产能,但仍难以满足国内需求。英力士已与扬子石化共同出资在南京建设年产40万t苯酚和55万t异丙苯生产装置,预计2013年第四季度投产。在氧化物、低聚物和腈化物方面,英力士也有意在亚洲建立生产基地。

此外,塞拉尼斯、沙特基础工业公司、陶氏、朗盛、拜耳、罗地亚、瓦克等企业都表示“十二五”期间将加大在华投资力度,分享中国转型为石化产业带来的新机遇,实现共赢。

(中化工)