

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.08.021

膨润土基共聚复合物的制备及对 亚甲基蓝的脱色性能*

何玉凤 王 燕 张振花 王荣民** 何文娟 黄一君

(生态环境相关高分子材料教育部重点实验室,甘肃省高分子材料重点实验室,西北师范大学化学化工学院,兰州,730070)

摘 要 将乙酸乙酯、马来酸酐和丙烯酸作为功能性单体,在钠基膨润土分散体系中进行原位共聚反应,制备了一种膨润土基共聚复合物(P(MAVM)/NaB),采用 FT-IR、XRD、SEM 等手段对其结构进行了表征.结果表明,NaB 与共聚物均匀复合,其中部分高分子链进入了膨润土层间,扩大了缝隙.将膨润土基共聚复合物用于染料亚甲基蓝(MB)的吸附,考察了影响膨润土基共聚复合物吸附亚甲基蓝的主要因素.结果表明:25℃,吸附剂用量为 0.1 g·L⁻¹,振荡 5 min,MB 初始浓度为 20 mg·L⁻¹的条件下,MB 脱色率可达 97.7%,吸附容量达 195.46 mg·g⁻¹.处理后水样的色度达到国家污水综合排放一级标准.同时研究了吸附机理,结果发现:吸附过程符合准二级动力学模型,MB 通过电中和、氢键及范德华力作用被 P(MAVM)/NaB 吸附.

关键词 膨润土基共聚复合物,亚甲基蓝,脱色性能,吸附动力学,吸附机理.

印染行业产生的废水有机物含量高、色度深、难降解物质多,属于难处理工业废水^[1-2],排放到自然水体后,会造成严重的环境污染,因此印染废水已成为环境治理的热点之一.目前染料废水的处理方法有吸附法、絮凝沉淀法、电解法、磁分离法、生物膜法、厌氧生物处理法等^[3],其中吸附法效率高、成本低、简单易操作,且吸附材料具有再利用的潜能^[4-5],因此对印染废水进行吸附脱色是应用较广的处理方法.

天然膨润土是以蒙脱石为主要成分的层状硅铝酸盐,层与层之间晶格置换产生的负电性对阳离子有机物具有较好的吸附性能,可在阳离子染料废水处理中用作吸附剂和絮凝剂^[6].但由于膨润土表面硅氧结构具有极强的亲水性及层间阳离子的水解,使其表面通常蒙上一层薄的水膜,故膨润土原土吸附有机物的能力较差,但经改性后用于处理染料废水的效果很好^[7].

本文利用钠基膨润土较高的阳离子交换容量(1.148 mmol·g⁻¹)^[8]和表面存在的大量羟基,将其与醋酸乙酯、马来酸酐和丙烯酸原位共聚,首次制得一种新型高效高分子膨润土复合材料,用于染料模拟废水的吸附性能研究,并探讨了其吸附机理.

1 实验部分

1.1 膨润土基共聚复合物的制备

在装有搅拌器、冷凝管、温度计的三颈烧瓶中加入一定量的钠基膨润土(NaB)和蒸馏水,搅拌使膨润土分散均匀后,加入 19.6 g 马来酸酐和 0.12 g *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺,搅拌下加热使其溶解.60℃下,滴加 14 g 丙烯酸与 33.6 g 乙酸乙酯的混合溶液,同时滴加 0.1% 的引发剂过硫酸铵水溶液(APS),滴加完毕后升温到 80—85℃,共聚反应 5 h,然后冷却.用氢氧化钠溶液中和,再加入丙酮使之沉淀,过滤,所得固体于 60℃下真空干燥,研磨成粉末,即制得膨润土基共聚复合物 P(MAVM)/NaB.

1.2 膨润土基共聚复合物对 MB 的吸附

配制不同浓度的模拟 MB 溶液,在 664 nm 处以蒸馏水为参比测其吸光度,得标准曲线 $A = 0.2072C + 0.028$, $R^2 = 0.9992$.

2012 年 10 月 19 日收稿.

* 国家自然科学基金(21263024,21161017,21244003);甘肃省高等学校研究生导师科研项目(1201-15)资助.

** 通讯联系人, E-mail: wangrm@nwnu.edu.com

P(MAVM)/NaB 复合物对亚甲基蓝(MB) 吸附性能实验典型过程如下:在 100 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 已知浓度的 MB 溶液,调节 pH 值,加入一定量的吸附剂,振荡一定时间后,离心,取上清液,测其 664 nm 的吸光度,计算残余 MB 的浓度,按下式计算其脱色率和吸附容量^[9].

$$\text{脱色率}(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$
$$\text{吸附容量}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{(C_0 - C)V}{m} \times 100\%$$

式中, C_0 为吸附前染料浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C 为吸附后染料浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为吸附溶液体积(L); m 为吸附剂质量(g).

2 结果与讨论

2.1 膨润土基共聚复合物的表征

膨润土基共聚复合物 P(MAVM)/NaB 及原料 NaB、纯共聚物 P(MAVM) 的红外光谱如图 1 所示. NaB 在 3100—3700 cm^{-1} 有羟基吸收峰^[10],其中 3635 cm^{-1} 附近为蒙脱土晶格上 Al—OH 的伸缩振动吸收峰,表明膨润土中含有结构水、结晶水、吸附水,1030 cm^{-1} 附近为 Si—O—Si 的弯曲振动吸收峰^[11], 543 cm^{-1} 附近为 Si—O—Al 的弯曲振动吸收峰. P(MAVM) 中,3440 cm^{-1} 附近出现羧羟基的吸收峰, 1740 cm^{-1} 附近出现了酯羰基伸缩振动吸收峰,1600 cm^{-1} 为—COO⁻ 的对称伸缩振动吸收峰,表明乙酸乙烯酯参与了共聚反应,1680—1630 cm^{-1} 处未出现 C=C 的吸收峰,表明已发生了共聚反应. 膨润土基共聚复合物 P(MAVM)/NaB 中,3500 cm^{-1} 附近出现—OH 的宽吸收峰,1595 cm^{-1} 、1643 cm^{-1} 分别为—COO⁻ 的对称和反对称伸缩振动吸收峰,1222 cm^{-1} 处为乙酸酯的特征吸收峰,1055 cm^{-1} 处出现 Si—O—Si 弯曲振动吸收峰,在 1055 cm^{-1} 处 P(MAVM)/NaB 的吸收峰与 P(MAVM) 的吸收峰相比变得较宽而强,说明 NaB 已经与 P(MAVM) 进行了均匀复合.

P(MAVM)/NaB 及其原料(NaB) 的 X 射线衍射分析(XRD) 结果如图 2 所示. P(MAVM)/NaB 的第一个衍射峰 $2\theta = 5.80^\circ$, 由 Bragg 方程: $2d\sin\theta = n\lambda$ ^[12], 得复合物中膨润土的片层间距 d_{001} 值为 1.52 nm. 同理可得到 NaB 的片层间距 d_{001} 值为 1.23 nm. 复合物 P(MAVM)/NaB 与 NaB 相比,复合物的网面间距明显变大,说明与膨润土复合的有机高分子链部分进入了层间,部分是表面覆盖.

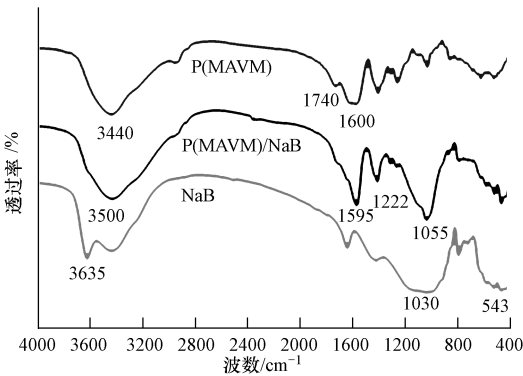


图 1 P(MAVM)/NaB、NaB 及 P(MAVM) 的 FT-IR 光谱
Fig. 1 FT-IR spectra of P(MAVM)/NaB, NaB and P(MAVM)

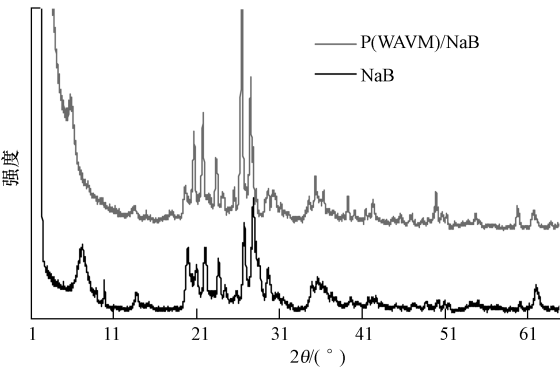


图 2 P(MAVM)/NaB 与 NaB 的 XRD
Fig. 2 XRD of P(MAVM)/NaB and NaB

P(MAVM)/NaB 的扫描电镜(SEM) 如图 3 所示. 由图 3 可看出 NaB 呈无定型层状集合体,轮廓不清,片层边缘较模糊. P(MAVM)/NaB 片层剥离明显,呈鳞片状片层无序的排列,片层轮廓较清晰,且有大量蜂窝状空隙,各片层之间有一定的距离. 总之,有机高分子改性后的膨润土表面结构发生了明显变化,孔隙度更加明显,说明 P(MAVM)/NaB 的比表面积进一步增大,更加有利于染料分子 MB 的吸附. 总之,已成功制备了 P(MAVM)/NaB 复合物.

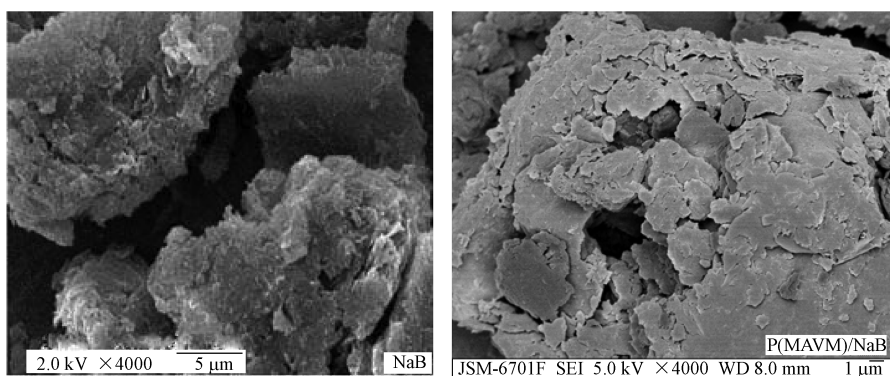


图3 P(MAVM)/NaB、NaB 的 SEM

Fig. 3 SEM of P(MAVM)/NaB and NaB

2.2 P(MAVM)/NaB 吸附 MB 性能

研究了 P(MAVM)/NaB 复合物对亚甲基蓝(MB)的吸附性能,并考察影响脱除率的几种因素,结果如图4所示.首先考察了吸附剂用量与脱色率的关系(图4a),实验条件:[MB] = 20 mg·L⁻¹, pH:6—7, 在室温(25 ℃)下振荡 5 min.可以看出,当吸附剂量小于 0.1 g·L⁻¹时,脱色率随吸附剂用量的增大而增大,这是由于吸附剂用量增加,吸附剂的活性位点与可利用的表面积增加^[13-14],使得 MB 的脱色率增加.但当吸附剂量超过 0.1 g·L⁻¹后脱色率基本不再变化.因此,吸附剂最佳用量为 0.1 g·L⁻¹,脱色率可达 97.7%.

其次,考察了 P(MAVM)/NaB 复合物吸附 MB 时溶液 pH 与脱色率的关系(图4b).当 pH < 4 时,吸附剂存在大量羧基, H⁺ 与 MB 形成竞争吸附,导致吸附剂对 MB 脱色率较低. pH 值在 4—10 之间时,脱色率变化不大,说明该吸附剂可用于处理较宽 pH 范围的 MB 废水. MB 废水的 pH 值接近中性,后续实验中无需调溶液的 pH.

第三,考察了 MB 初始浓度与脱色率的关系(图4c).当 MB 初始浓度从 1 mg·L⁻¹增加到 20 mg·L⁻¹时,脱色率基本不变,超过 20 mg·L⁻¹后脱色率降低.说明该吸附剂适用于处理较低 MB 浓度的废水.因此,MB 最佳初始浓度为 20 mg·L⁻¹,脱色率可达 97.7%.

第四,考察了温度与脱色率的关系(图4d).该吸附剂对温度不敏感,在 5—45 ℃ 范围内,MB 的脱色率都保持在 95% 以上.因此,从经济角度考虑,最佳温度选择室温(25 ℃).

第五,考察了吸附时间与脱色率的关系(图4e).当时间在 0—5 min 时,脱色率随时间的延长逐渐增大,超过 5 min 后脱色率基本不变,说明该吸附剂在短时间内即可有效脱除 MB.因此,实验中选择吸附时间为 5 min,此时脱色率可达 97.6%.

总之,最佳吸附条件为:MB 初始浓度为 20 mg·L⁻¹,吸附剂用量为 0.1 g·L⁻¹,吸附时间 5 min 时, P(MAVM)/NaB 对 MB 的脱色率可达 97.7%, 吸附容量最高达 195.46 mg·g⁻¹. 处理后水样的 pH ≈ 7, 色度与蒸馏水接近,远低于国家污水综合排放一级标准中对色度的要求(即稀释倍数法:50 倍)^[15]. 实验中将吸附剂 P(MAVM)/NaB 进行了重复再利用试验,发现至少可重复使用 3 次,且脱色率均可达到 90% 以上,说明此吸附材料可回收再利用.

2.3 吸附动力学

分别利用准一级动力学方程和准二级动力学方程,对 MB 吸附曲线进行拟合,25 ℃ 条件下 P(MAVM)/NaB 对 MB 的吸附动力学模型如图 5.可以看出,按照准一级动力学方程拟合时,拟合度差(图 5a),而利用准二级动力学方程对 MB 吸附曲线拟合时拟合度很好(图 5b).准二级模型认为的限速步骤可能是化学吸附作为速率控制的步骤^[16],25 ℃ 时,求得 P(MAVM)/NaB 吸附 MB 的准二级动力学参数: q_e 计算值(196.08 mg·g⁻¹)与 q_e 实测值(195.46 mg·g⁻¹)十分吻合,拟合曲线相关系数为 0.9999.因此, P(MAVM)/NaB 对 MB 的吸附符合准二级吸附动力学模型.

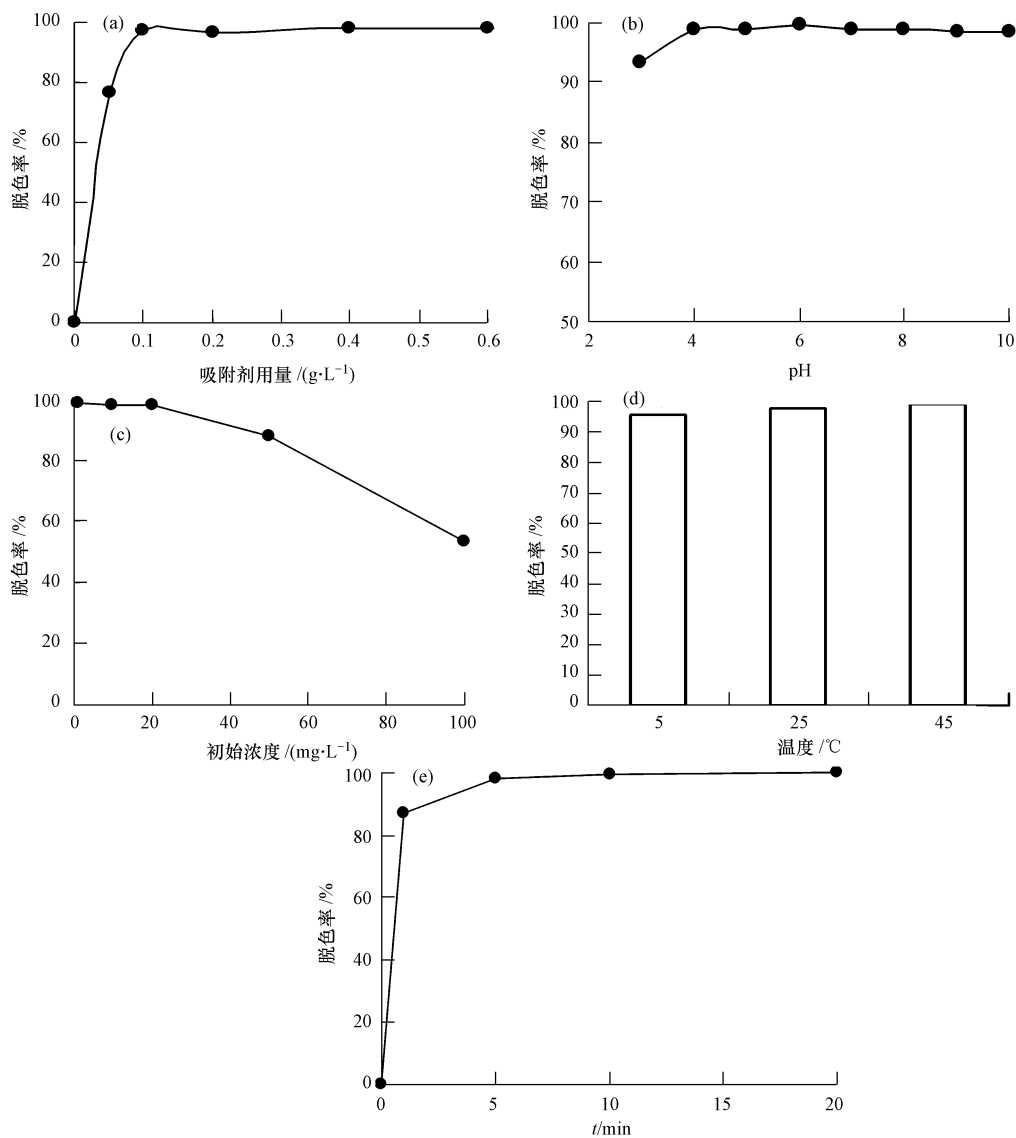


图 4 不同实验条件下 P(MAVM)/NaB 复合物对亚甲基蓝(MB)吸附性能的影响
Fig. 4 The adsorption properties of MB on P(MAVM)/NaB under different conditions

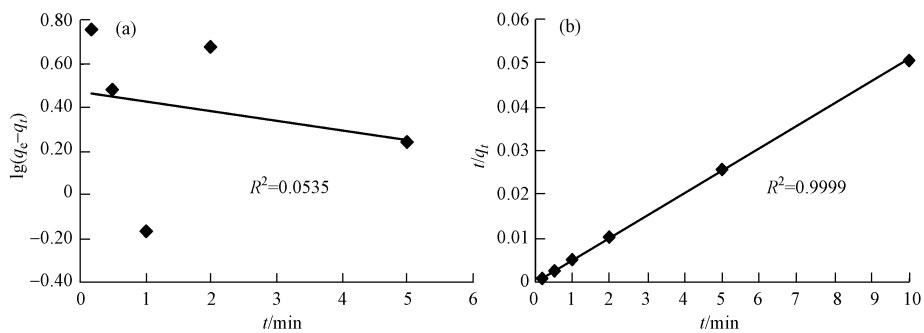


图 5 不同时间下 MB 与准一级吸附动力学模型(a)和准二级吸附动力学模型(b)的拟合
Fig. 5 Quasi-first-order kinetic equation and second-order kinetic equation for the adsorption of MB at different time

2.4 共聚复合物 P(MAVM)/NaB 的制备与吸附 MB 的机理

共聚复合物 P(MAVM)/NaB 的制备过程中 NaB 粒子与功能性单体原位聚合机理及吸附阳离子染料 MB 的机理如图 6 所示. 首先,由于 NaB 中有羟基及离子的存在,使亲水性单体容易分散在 NaB 颗粒

表面和层间,在引发剂 APS 作用下容易进行原位共聚合. 所得 P(MAVM)/NaB 复合物中既有羟基($-\text{OH}$),也有羧基($-\text{COOH}$)和羧基阴离子($-\text{COO}^-$),羧基阴离子使其表面形成了负电性势能,这种势能影响 P(MAVM)/NaB 表面电性为负电性,其与溶液中带正电性的阳离子染料 MB 之间发生电中和作用^[17]从而使染料被复合物吸附. 另一方面,膨润土表面羟基也可以与染料分子通过氢键和范德华力作用,将染料吸附到膨润土表面和片层之间.

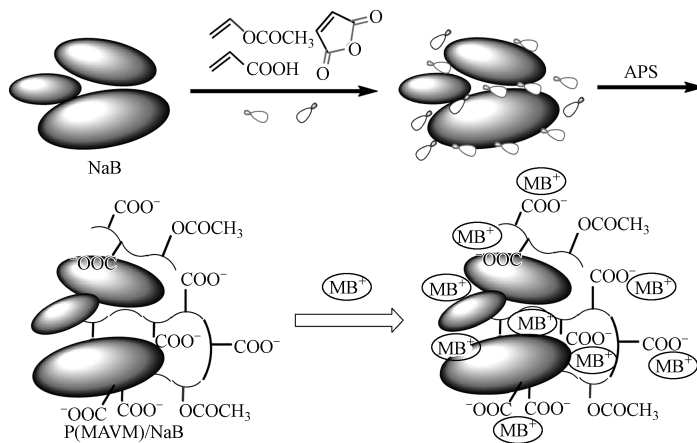


图 6 P(MAVM)/NaB 共聚复合物的制备与吸附 MB 的机理

Fig. 6 The mechanism in preparation of P(MAVM)/NaB and adsorption of MB

3 结论

通过聚合反应制备了膨润土基共聚复合物 P(MAVM)/NaB,并用 FT-IR、XRD、SEM 等手段对其结构进行了表征,发现膨润土与共聚物均匀复合,其中部分高分子链进入了膨润土层间,扩大了缝隙. 将 P(MAVM)/NaB 用于对 MB 的吸附实验,结果表明其最佳吸附条件为:室温下($25\text{ }^{\circ}\text{C}$),MB 初始浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,吸附剂用量为 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,吸附作用时间 5 min 时,P(MAVM)/NaB 对 MB 的脱色率可达 97.7% ,吸附容量最高达 $195.46\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,处理后水样的色度低于国家(污水综合排放标准)一级标准. P(MAVM)/NaB 对 MB 的吸附过程符合准二级吸附动力学模型,推测 P(MAVM)/NaB 对 MB 的脱色机理为电中和与吸附作用. 采用 P(MAVM)/NaB 共聚复合物处理 MB 染料废水时其适用的 pH 值及温度范围较宽.

参 考 文 献

- [1] 王铁成, 鲁娜, 李杰, 等. 多针-水电极直流电晕放电染料废水脱色[J]. 环境化学, 2010, 29(1): 85-87
- [2] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177 (1/3): 70-80
- [3] Lau W J, Ismail A F. Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control — a review[J]. Desalination, 2009, 245(1/3): 321-348
- [4] Wan Ngah W S, Hanafiah M A K M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10): 3935-3948
- [5] 周露, 陈君红, 于飞, 等. 芬顿试剂法制备磁性碳纳米管及其对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 环境化学, 2012, 31(5): 669-676
- [6] 晏得珍, 何玉凤, 王艳, 等. 膨润土的改性及在废水处理中的应用研究进展[J]. 水处理技术, 2009, 35(5): 25-30
- [7] 张秀英. 膨润土的改性及其在印染废水吸附中的应用[J]. 中国矿业, 2011, 20(11): 117-119, 124
- [8] 方曦, 刘雪梅. 钠基膨润土的制备及其影响因素研究[J]. 钻采工艺, 2009, 32(5): 81-84
- [9] He Y F, Zhang L, Wang R M, et al. Loess clay based copolymer for removing Pb(II) ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 227/228: 334-340
- [10] He Y F, Li F R, Wang R M, et al. Preparation of xanthated bentonite and its removal behavior for Pb(II) ions[J]. Water Science & Technology, 2010, 61(5): 1235-1243
- [11] 肖海燕, 李秋荣, 高凯莎, 等. 改性膨润土复合聚丙烯酰胺对 Pb^{2+} 的吸附性能[J]. 化工进展, 2011, 30 (S1): 366-369

- [12] 姜桂兰, 张培萍. 膨润土加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 65-69
- [13] Almeida C A P, Debacher N A, Downs A J, et al. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 332(1): 46-53
- [14] Nasuha N, Hameed B H, Din A T M. Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175(1/3): 126-132
- [15] 污水综合排放标准 GB 8978—1996, 中华人民共和国国家标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996: 10
- [16] Yang Y, Tian C X, Zhao X P. Adsorption kinetics of methylene blue onto Fe-doped sulfated titania[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 2011, 389(1/3): 12-17
- [17] Liu Y, Zheng Y, Wang A Q. Enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution by chitosan-g-poly(acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(4): 486-493

Preparation of bentonite-copolymer composite and its decolorizing performances in removing methylene-blue

HE Yufeng WANG Yan ZHANG Zhenhua WANG Rongmin* HE Wenjuan HUANG Yijun

(Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials of Ministry of Education Key, Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou, 730070, China)

ABSTRACT

Using sodium bentonite as carriers, a bentonite-copolymer composite (P(MAVM)/NaB) was successfully prepared by in-situ polymerization of functional monomers, maleic anhydride, acrylic acid and vinyl acetate. The structure of P(MAVM)/NaB was characterized by FT-IR, XRD and SEM. It indicated that the copolymer chains were partly inserted into layers of bentonite, and enlarged its gap. The bentonite-copolymer composite was applied to remove methylene blue (MB), a typical cationic dye. Some important influencing factors on removing MB by bentonite-copolymer composite were investigated. The optimum adsorption conditions were obtained as following: the bentonite-copolymer composite dosage is $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, initial concentration of MB is $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 5 min reaction at room temperature (25°C). The removal rate of MB reached 97.7%, and the adsorption capacity of bentonite-copolymer composite was up to $195.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The chromaticity color of effluent met the Class I of National Intergated Wastewater Discharge Standard. Its adsorption mechanism was also investigated. It was found that the adsorption process was consistent with quasi-secondorder kinetic dynamic equation. It is suggested that MB was adsorbed to P(MAVM)/NaB by charge neutralization, hydrogen bond and vander waals force.

Keywords: bentonite-copolymer composite, methylene blue, decolorizing activity, kinetics of adsorption, removal mechanism.