

膨润土-聚丙烯酸钠吸附 Cu^{2+} 动力学特征

左可胜¹, 刘建朝¹, 王 洋²

(1. 长安大学地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054; 2. 震奥鼎盛矿业有限公司, 陕西 宝鸡 721700)

摘 要:对膨润土-丙烯酸钠聚合机理、聚合产物吸水特征、 Cu^{2+} 吸附及解吸特征进行了研究, 研究结果表明: 丙烯酸钠聚合反应主要发生在颗粒间, 还有少量丙烯酸钠在蒙脱石层间发生聚合反应; 适量膨润土的添加会改善聚合物的吸水性能; 较高浓度 Cu^{2+} 溶液中, 膨润土的添加对其吸附性能无显著影响, 但会减缓聚合物解吸速度; 聚合物吸水过程符合伪一级动力学方程; 离子吸附及解吸过程符合伪二级动力学方程。

关键词:膨润土; 聚丙烯酸钠; 聚合反应; 吸附; 解吸

中图分类号:TD921

文献标志码:A

文章编号:1006-7930(2013)04-0570-04

膨润土的主要矿物成分是蒙脱石, 蒙脱石是一种层状硅酸盐矿物。蒙脱石晶体结构中, 硅氧四面体中的 Si^{4+} 容易被 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 置换, 八面体中的 Al^{3+} 容易被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等置换, 因此, 蒙脱石的两个底面呈现永久负电性, 为了平衡这部分负电荷, 蒙脱石两底面常常吸附 Na^{+} 、 Ca^{2+} 。蒙脱石端面 Al-OH 为两性的, 中酸性条件下, $-\text{OH}$ 电离, 呈正电性; 碱性条件下, $-\text{H}$ 电离, 呈负电性。

蒙脱石层间吸附的 Na^{+} 、 Ca^{2+} 容易被其他离子置换, 因膨润土资源量大、成本低廉, 膨润土及其改性产品离子吸附方面引了国内外大量的研究。舒月红等对有机膨润土吸附氯苯类化合物的热力学及动力学特征进行了研究, 有机膨润土对氯苯类化合物的吸附符合伪二级动力学方程^[1]。周少奇等对钠基膨润土吸附 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 研究表明, 膨润土对金属离子的吸附动力学特征符合伪二级动力学方程^[3]。S. Arfaoui 等对改性膨润土吸附 Cr^{3+} 研究表明, 膨润土对 Cr^{3+} 吸附能力与比表面积无关, 而与阳离子交换容量相关^[2]。I. Bamidele 等对硫酸盐和磷酸盐改性膨润土吸附 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 进行了研究, 研究结果表明, 改性膨润土对以上两种离子的吸附符合 Langmuir 等温吸附方程。Karapinar 等对天然膨润土吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 等吸附研究结果亦表明天然膨润土对金属离子的吸附符合 Langmuir 等温吸附方程, 膨润土对金属离子的吸附为单层吸附^[5]。综上所述, 膨润土的吸附特征符合 Langmuir 等温吸附方程与伪二级动力学方程。

聚丙烯酸钠树脂在水中由于 Na^{+} 的解离, 聚合物呈负电性, 在静电斥力作用下, 聚合物逐渐吸水膨胀。膨润土与丙烯酸盐在聚合过程中, 蒙脱石的端面与丙烯酸根离子在静电引力作用下结合, 这种结合作用在一定程度上增加聚合物的交联度, 进而改善凝胶强度、热稳定性等性能, 同时大幅降低其成本。聚丙烯酸钠树脂在水中具有很强的吸水能力, 1 g 聚合物常常能吸附数百克蒸馏水, 关于膨润土-聚丙烯酸钠树脂的研究多集中在吸水性能方面^[6], 国内文献对其重金属离子吸附报道并不多。

程志强等采用吉林公主岭膨润土进行了微波辐射合成膨润土-聚丙烯酸钠树脂, 随着膨润土用量增大, 聚合物吸水量呈现增加后降低的趋势。XRD 研究表明, 少量丙烯酸单体在蒙脱石层间实现了聚合, 导致蒙脱石层间距变大^[7], Francisca 等人的研究也得到了相同的结果^[8]。层间聚合会增加膨润土与聚丙烯酸的结合强度。Yasemin 等对膨润土-聚丙烯酸钠树脂吸附 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 等重金属离子结果表明, 共聚树脂对重金属离子的吸附特征符合 Langmuir 等温吸附方程与伪二级动力学方程^[9]。

以上文献结果表明, 膨润土与膨润土-丙烯酸钠聚合物的具有一致的离子吸附特征。虽然相关文献对膨润土-聚丙烯酸钠的吸水性能及其离子吸附特性进行了广泛研究, 但聚合物的吸水过程与其离子吸

收稿日期: 2012-11-27 修改稿日期: 2013-07-25

基金项目: 中央高校基金项目(CHD2010JC059)

作者简介: 左可胜(1976-), 男, 湖北大冶人, 博士, 副教授, 主要从事矿物加工方面研究。

附性能之间有无关联,膨润土添加量对其吸水性能及离子吸附性能有何影响仍值得研究.

1 实验过程

研究用膨润土取自新疆托克逊县钠基膨润土,纯度为 72%. 为了考察膨润土用量对聚合物性能的影响,实验分成 4 组进行,各组药剂组成如表 1. 将丙烯酸与 NaOH 溶液进行中和,然后加入膨润土、引发剂及交联剂. 聚合反应在 80℃ 条件下进行. 待聚合反应完成后,将聚合物在 120℃ 烘干,称取 0.5 g 备用.

膨润土 X-射线衍射分析采用 Rigaku D/max-3C 衍射仪进行 (Cu 靶, 40 kV, 30 mA). Cu^{2+} 溶液透光率分析采用 UV-725 分光光度计进行,波长 265 nm.

表 1 各组实验药剂组成

Tab. 1 Composition of ingredient of different tests

实验编号	$m_{\text{膨润土}}/\text{g}$	$m_{\text{丙烯酸}}/\text{g}$	m_{NaOH}/g	$m_{\text{引发剂}}/\text{g}$	$m_{\text{交联剂}}/\text{g}$
1	0	40	17	0.3	0.03
2	20	40	17	0.3	0.03
3	40	40	17	0.3	0.03
4	80	40	17	0.3	0.03

2 结果与讨论

2.1 聚合机理探讨

将膨润土置于丙烯酸钠溶液中 0.5 h、3 h,过滤、烘干. 将其与膨润土-丙烯酸钠共聚物做 XRD 衍射分析,三种产物的 XRD 图谱如图 1. 浸泡 3 h 样品中蒙脱石 $d(001)$ 为 1.244 nm,浸泡 0.5 h 样品蒙脱石 $d(001)$ 为 1.230 nm,共聚物蒙脱石 $d(001)$ 为 1.330 nm. 可见,共聚反应前,丙烯酸单体向蒙脱石层间的扩散对蒙脱石层间距影响不大,但聚合反应开始后,聚合反应不仅在溶液中进行,在蒙脱石层间也有单体聚合. 聚合后蒙脱石层间距变化值不大 (0.1 nm),可以推测丙烯酸钠在蒙脱石层间的聚合产物为单层分子形态,而非空间网状形态. 由于蒙脱石层间发生了聚合反应,膨润土与聚丙烯酸钠的结合远比端面静电结合紧密.

2.2 聚合物吸水性能

将四组样品聚合后,取 0.5 g 聚合物置于蒸馏水中,吸水过程曲线如图 2. 由图可见,膨润土的添加量显著影响着聚合物的吸水量和吸水速度. 当蒙脱石与丙烯酸的质量比为 1:2 时,实测数据范围内具有最大的吸水量和吸水速率. 当蒙脱石用量继续加大时,其吸水性能持续下降.

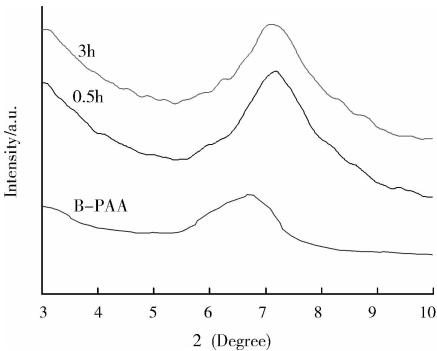


图 1 聚合前后膨润土 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of Bentonite before and after copolymerization

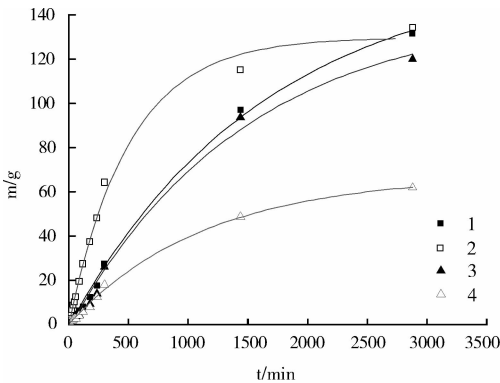


图 2 四组样品吸水速率曲线
Fig. 2 Mass variation of four group of samples during water-absorption process

膨润土的加入一方面会增加聚合物的交联度,从而减少聚合物溶解进入水中,使其吸水量加大;另一方面,适量膨润土的加入使得聚合物的结构变得疏松,吸水速率增加. 但过量的膨润土加入会减少单位树脂中聚丙烯酸钠的量,影响其吸水量;膨润土吸水膨胀,会阻碍水向内部渗透,同时过量的膨润土会阻碍高分子链的向外扩散,从而使得吸水速率降低.

对膨润土-聚丙烯酸钠吸水曲线进行伪一级动力学方程拟合,

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

式中: q_e 与 q_t 分别为平衡时刻和 t 时刻的吸水量; k_1 为吸水速率常数.四组实验 q_e 与 k_1 如表2.拟合曲线如图2中实线.从图可见,拟合程度较高,故而膨润土-聚丙烯酸钠吸水曲线符合伪一级动力学方程.

2.3 聚合物 Cu^{2+} 吸附性能

将相同质量的4种样品置于蒸馏水中浸泡48 h后,置于50 mL的0.1 mol/L CuSO_4 溶液中.图3是不同浓度 CuSO_4 溶液的透光率曲线,图4是不同吸附时间残余溶液的 Cu^{2+} 浓度曲线.从图4曲线可见,当溶液中 Cu^{2+} 的量高于树脂的吸附饱和容量时,膨润土添加量对于树脂的吸附饱和容量及吸附速度影响并不大,这是因为 Cu^{2+} 浓度高,树脂内外 Cu^{2+} 浓度差大,加之吸水后,树脂内部结构疏松,阻力小,离子的吸附量及吸附速度主要取决于树脂对 Cu^{2+} 的吸附速度.图中四条曲线为实验数据的伪二级动力学方程拟合曲线,伪二级动力学方程:

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

式中: q_e 与 q_t 分别为平衡时刻和 t 时刻的吸附量; k_2 为伪二级吸附速率常数.四条曲线具有相同的吸附速度和吸附容量.由图可见,拟合曲线和实验数据相吻合,表明膨润土-聚丙烯酸钠树脂的重金属离子吸附特征符合伪二级动力学方程,这与前人的报道相一致.

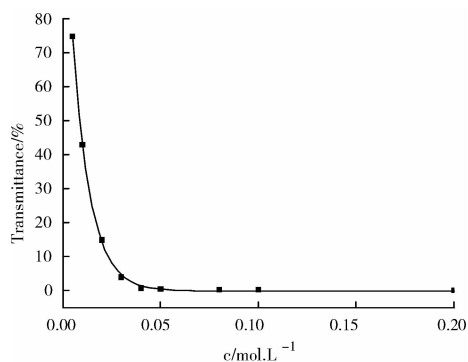


图3 不同浓度 CuSO_4 溶液的透光率曲线

Fig. 3 Transmittance of CuSO_4 solution with different concentration

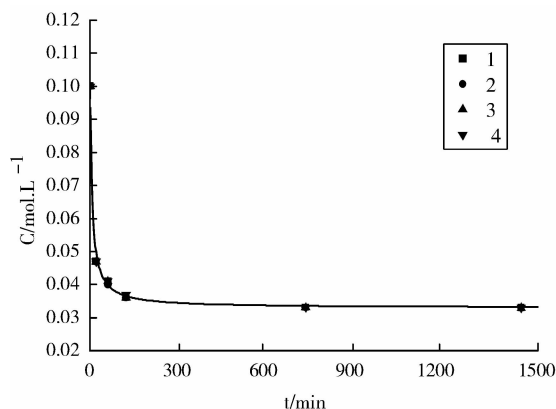


图4 不同吸附时间残余溶液 Cu^{2+} 浓度曲线

Fig. 4 Cu^{2+} concentration of residual solution during the adsorption process

2.4 聚合物吸附 Cu^{2+} 后的解吸性能

H^+ 体积小,电荷密度大,具有最强的离子交换能力.将吸附 Cu^{2+} 的聚合物样品1、2分别置于0.9%的HCl溶液中,24 h后,两样品均未呈现蓝绿色(图5),表明 Cu^{2+} 已经从聚合物中解吸.图6为HCl溶液不同时间的 Cu^{2+} 浓度曲线,图中曲线为伪二级动力学方程拟合曲线,实验数据与曲线吻合,表明聚合物的解吸数据符合伪二级动力学方程.其拟合参数如表3.

从图6中数据可见,2号样品解吸速度较慢,这与2号样品中添加了膨润土有关,与1号样品相比, Cu^{2+} 不仅在聚丙烯酸钠聚合物上吸附,而且还会吸附于蒙脱石层间^[10].吸附于层间的 Cu^{2+} 的脱附速度受限于 H^+ 向蒙脱石层间的扩散、 H^+ 置换 Cu^{2+} 以及 Cu^{2+} 向溶液扩散三个过程,因此添加膨润土后解吸速度较纯聚丙烯酸钠树脂慢.

表2 吸水过程伪一级动力学方程的参数值

Tab. 2 Values of parameters equation (1) in water-absorption process

Test number	q_e	k_1	R^2
1	-161.91	0.000 611	0.997 1
2	-130.12	0.001 967	0.994 6
3	-145.00	0.000 677	0.992 3
4	-67.51	0.000 881	0.997 0

表3 Cu^{2+} 解吸过程伪二级动力学拟合参数

Tab. 3 Values of parameters equation (2) in the Cu^{2+} desorption process

Test number	q_e	k_1	R^2
1	0.043 8	1.702 9	0.998 7
2	0.041 9	0.641 9	0.986 0

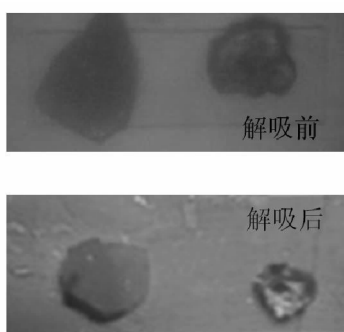


图5 1、2号样品吸附及解吸后图片

Fig. 5 Images of Sample 1&2
before and after desorption

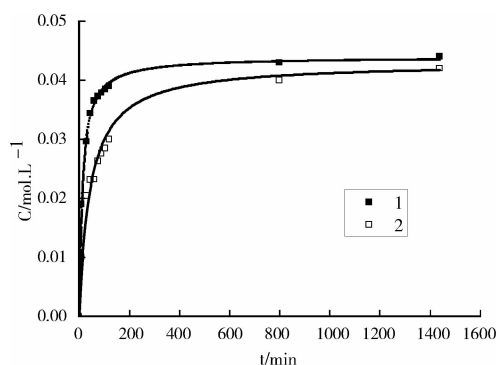
图6 1、2号样品解吸溶液中 Cu^{2+} 浓度-时间曲线

Fig. 6 Cu^{2+} concentration of solution
in the desorption process of Sample 1&2

3 结 论

本文研究了膨润土与丙烯酸钠的聚合机理,考察了膨润土添加量对聚合物吸水性能、 Cu^{2+} 吸附及解吸性能的影响,并对不同样品吸水、 Cu^{2+} 吸附及解吸的动力学特征进行了分析,得到了如下结论:(1)丙烯酸聚合反应主要发生在膨润土颗粒间,在蒙脱石晶体层间也进行了聚合;(2)适量膨润土的添加可以改善膨润土的吸水性能,过量添加会造成性能的恶化;(3)高浓度 CuSO_4 溶液中,膨润土添加对不同样品的吸附性能并无显著影响,但膨润土的添加会造成聚合物解吸速度减缓;(4)聚合物吸水过程符合伪一级动力学方程,离子吸附及解吸过程符合伪二级动力学方程。

参考文献 References

- [1] 舒月红,贾晓珊. CTMAB-膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理:吸附动力学与热力学[J]. 环境科学学报, 2005, 25(11):1530-1536.
SHU Yue-hong, JIA Xiao-shan. The mechanisms for CTMAB-bentonites to adsorb CBs from water in the adsorption kinetics and thermodynamics view [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(11): 1530-1536.
- [2] Arfaoui S, Frini-Srasra N, Srasra E. Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays [J]. Desalination, 2008, 222(1-3): 474-481.
- [3] LIU Zhi-rong, ZHOU Shao-qi. Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite [J]. Process safety and environmental protection, 2010, 88(1):62-66.
- [4] OLU-OWOLABI I, Bamidele, UNUABONAH Emmanuel. Adsorption of Zn^{2+} and Cu^{2+} onto sulphate and phosphate modified bentonite [J]. Applied Clay Science, 2011, 51(1-2):170-173.
- [5] KARAPINAR N, DONAT R. Adsorption behavior of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto natural bentonite [J]. Desalination, 2009, 249(1):123-129.
- [6] 谢华飞,贾振宇,尹国强,等. 合成系绿色高吸水树脂研究进展[J]. 材料导报, 2011(3):79-82.
XIE Hua-fei, JIA Zhen-yu, YIN Guo-qiang, et. al. Progress in synthetic green superabsorbent polymer materials [J]. Materials Review, 2011(3):79-82.
- [7] 程志强,马琦,康立娟,等. 微波辐射合成聚丙烯酸钠/膨润土符合高吸水树脂结构及性能研究[J]. 中国塑料, 2012, 26(5):58-63
CHENG Zhi-qiang, MA Qi, KANG Li-juan, et al. Study on structure and properties of PAA-Na/BT Composite Superabsorbent resin synthesized under microwave irradiation [J]. China plastics, 2012, 26(5): 58-63
- [8] SANTIAGO Francisca, MUCIENTESB Antonio E, OSORIOA Mónica, et al. Preparation of composites and nanocomposites based on bentonite and poly(sodium acrylate) [J]. European Polymer Journal, 2007, 43(1): 1-9.
- [9] BULUT Yasemin, AKÇAYA Gülten, ELMA Duygu, et. al. Synthesis of clay-based superabsorbent composite and its sorption capability [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1-3):717-723.

(下转第 581 页)

Analysis on the reliability of the loess slopes in West Shanxi and Henan Provinces

LI Ping, WANG Ning, GAO De-bin, LI Tong-lu

(Department of Geological Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

Abstract: In order to analyze the reliability of loess high slopes, 142 natural limit-state slopes were measured in west Shanxi and Henan area. According to the characteristics of topography, water system and lithology, the studied region is divided into 3 subareas. The correlations of limit-state slope height and slope width are given by means of double log-linear regression in different confidence limit in 3 subareas respectively. Meanwhile, 1938 groups of indexes of loess physical and mechanical property were collected and statistically analyzed. Based on the above, the limit-state equation was built by means of Bishop Method and reliability analysis for the slope stability under different confidence in each subarea is carried out with the Monte-Carlo method. The failure probability of high slopes under 5 groups of combinations of variation coefficient and different factor of safety are given. The results show that the clay content of loess in the studied area is higher, and the variability of shear strength parameters is greater. The maximum of failure probability of loess slopes reaches 20% in the case of the average variation coefficient as well as the factor of safety in 1.3. If the failure probability is controlled within 10%, the factor of safety should be increased to 1.45. This researching achievements are considered to be worthy of the widespread use of reliability theory in loess high slope design in west Shanxi and Henan area.

Key words: loess slope; Monte-Carlo method; reliability; failure probability; limit-state loess slopes

Biography: LI Ping, Associate Professor, Ph. D., Xi'an 710054, P. R. China, Tel: 0086-13891936410, E-mail: dcdgx07@chd.edu.cn

(上接第 573 页)

[10] 朱一民, 王忠安, 苏秀娟, 等. 钙基膨润土对水相中铜离子的吸附[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2006, 27(1): 99-102.

ZHU Yi-min, WANG Zhong-an, SU Xiu-juan, et al. Adsorption of Cu^{2+} by Ca-Bentonite in wastewater [J]. Journal of Northernwestern University: Natural Science, 2006, 27(1): 99-102.

Dynamics characteristics of Cu^{2+} adsorption by bentonite-poly acrylic acid sodium

ZUO Ke-sheng¹, LIU Jian-chao¹, WANG Yang²

(1. College of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, China;

2. Zhen'ao Dingsheng mineral Co. Ltd. Baoji 721700, China)

Abstract: The mechanism of copolymerization of bentonite-acrylic acid sodium and the characteristics of water absorption, Cu^{2+} adsorption and desorption were investigated. Acrylic acid mainly reacts around bentonite particles, and still a few of acrylic acid reacts in the interlamination of montmorillonite. The addition of bentonite can improve the water-absorption property of the copolymer within a certain addition amount range. In high concentration of Cu^{2+} solution, the addition of bentonite produce no significant effect on the Cu^{2+} adsorption property of the copolymer, but it will retard the Cu^{2+} desorption process. The water-absorption process of the copolymer follows pseudo first order kinetics equation, and the ion adsorption and desorption process follows pseudo second order kinetics equation.

Key words: bentonite; poly acrylic acid sodium; polymerization; adsorption; desorption

Biography: ZUO Ke-sheng, Associate Professor, Ph. D., Xi'an 710054, P. R. China, Tel: 0086-13572096532, E-mail: keshengz@chd.edu.cn