

聚硫醚纤维素吸附阳离子染料的动力学与热力学

王亚伟 施文健* 陈 轩 韩 悦 杨琴淋 周 艳
(上海理工大学环境与建筑学院 上海 200093)

摘 要 脱脂棉在碱存在下与环硫氯丙烷发生醚化反应,合成了一种环境功能材料——聚硫醚纤维素(PTCC)。考察了溶液酸度对吸附容量的影响并研究了 PTCC 对 3 种阳离子染料的吸附动力学与热力学。研究表明,中性介质较有利于吸附的进行;298 K、pH = 7.0 时,静态吸附 2 h 后,吸附趋于平衡,PTCC 对碱性艳蓝 B、碱性艳蓝 R 和夜蓝的饱和吸附量分别为 726、652 和 320 mg/g;PTCC 对阳离子染料的吸附过程符合 Lagergren 二级吸附动力学方程,吸附速率常数 k_2 随着温度的降低而升高,低温有利于吸附反应的进行;吸附过程 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 均为负值,表明该吸附是自发的放热过程,主要是通过范德华力实现的。吸附过程的吸附等温模型符合 Langmuir 等温式,可以用单分子层吸附理论加以解释。

关键词 聚硫醚纤维素,阳离子染料,吸附,热力学,动力学

中图分类号:O647.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)07-0817-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90668

阳离子染料易溶于水,色泽艳丽,化学结构稳定,属于难降解有毒物质,自然净化能力差,一旦进入环境就很难从环境中去除,可在生物体中积累,并可能通过食物链积累直接或间接地影响到人类的健康^[1]。因此,对该类污染物的控制技术一直是环境科学与技术研究领域的热点与难点。处理阳离子有机污染物的现有技术主要有高温湿式氧化、电晕放电降解、光催化降解、化学或电化学氧化等。这些技术在产业化过程中的主要困难是能耗大、对设备要求高。

纤维素是一种来源丰富的天然高分子化合物,具有价廉、无毒、可再生、易降解等优点,采用改性纤维素吸附持久污染物得到越来越多的关注^[2-4]。含硫纤维素系纤维素衍生物的一种,借助于硫元素衍生物——巯基、磺原酸酯、聚硫醚对重金属离子的配位络合能力,主要应用于对重金属的分离、富集、提纯^[5]。因此,近年来有关含硫纤维素的合成,及其对重金属吸附的研究报道较多^[6-8]。聚硫醚纤维素(PTCC)是一种较稳定的新型含硫纤维素衍生物^[9],徐羽梧等^[10]合成了聚硫醚离子交换纤维,并将其用于吸附贵金属银、金、钯,效果良好;董绮功等^[11]以稻壳为材料,与氯甲基硫杂环丙烷反应合成了聚硫醚型纤维素,可较好吸附贵金属银、金。施文健等^[12]曾通过对 PTCC 吸附重金属银、汞的动力学、热力学研究,探讨了其吸附机理。

本文以治理环境中水溶性多环芳香族阳离子有机污染物——萘基二苯甲烷类阳离子染料为研究目标,考察了聚硫醚纤维素对上述染料吸附过程的动力学、热力学问题,探讨了吸附其机理。

1 实验部分

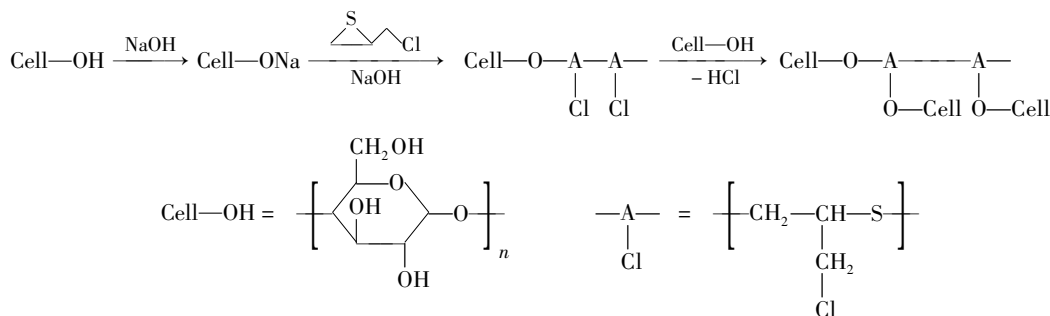
1.1 试剂和仪器

环氧氯丙烷、硫脲等化学试剂均为分析纯。商品化碱性艳蓝 B(VPB B C. I. 44045)、碱性艳蓝 R(VPB R C. I. 44040)和夜蓝(NB C. I. 44085)。医用脱脂棉。标准物质溶液:配制 1000 mg/L 阳离子染料水溶液,使用时再稀释。PHS-2C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂);UV757CRT 型紫外可见光光度计(上海精密科学仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 环硫氯丙烷 (CMT) 的合成 在 500 mL 的四口烧瓶中加入蒸馏水 250.0 mL、环氧氯丙烷 78.4 mL、硫脲 168.0 g, 0 ~ 5 °C 下搅拌反应 3 h, 然后升温至 20 ~ 25 °C 再反应 2 h。用蒸馏水反复洗涤反应液以除去过量的硫脲, 转入分液漏斗中静置分层, 收集下层有机相。用无水氯化钙干燥后得到 CMT。

1.2.2 PTCC 的合成 参考文献[12]方法, 在室温下, 5.0 g 脱脂棉在质量分数 10% ~ 20% 的 NaOH 水溶液中浸泡 1 h, 加入 15.0 g CMT, 45 ~ 48 °C, 反应 20 h, 升温至 60 °C 继续反应 4 ~ 5 h。加入 95% 乙醇 40.0 mL, 在 60 °C 下搅拌 0.5 h, 过滤, 用蒸馏水、丙酮分别洗涤 PTCC, 60 °C 下干燥至恒重, 得浅黄色 PTCC 10.2 g, 氧瓶燃烧法^[13]测其含硫量质量分数为 20.1%。其反应过程如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic route of PTCC

1.2.3 吸附容量的测定 称取一定量的 PTCC, 放入 250 mL 锥形瓶中, 加入一定体积的阳离子染料水溶液。在水浴恒温振荡器上振荡一定时间, 取上清液用分光光度法测定其浓度。根据吸附前后溶液浓度的变化, 计算 PTCC 的吸附容量。计算公式如下:

$$q = \frac{V(c_0 - c)}{m} \quad (1)$$

式中, q 为 PTCC 的吸附容量 (mg/g); V 为溶液的体积 (L); c_0 为溶液初始浓度 (mg/L); c 为经 PTCC 吸附 t min 后溶液的浓度 (mg/L); m 为 PTCC 的质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 溶液酸度对吸附容量的影响

在 8 个锥形瓶中分别加入 1000 mg/L 阳离子染料水溶液 50.0 mL, 瓶中放置 pH 计玻璃电极。分别仔细用移液管滴加 0.01 mol/L (0.1 mol/L、1 mol/L) 盐酸水溶液, 控制溶液 pH 为 7 ~ 5.5 (5.5 ~ 4.0、4.0 ~ 3.0), 记录加入稀盐酸体积和溶液的 pH。同样, 用 0.01 和 0.1 mol/L NaOH 水溶液控制溶液的 pH 为 7 ~ 10。加入 0.020 g PTCC, 在 298 K 水浴中振荡 5 h, 测定吸附前后的溶液中染料的浓度, 计算平衡吸附容量 (q_e), 实验结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 溶液酸度对吸附容量影响很大: 在酸性水溶液中, PTCC 的平衡吸附容量随着溶液 pH 的上升而升高; 在中性环境中吸附量达到最大; 在碱性水溶液中, 吸附容量随着 pH 的升高而降低。这是由于, 溶液 pH 的变化会改变二者在水溶液中存在的形态。阳离子染料在水溶液中存在离解平衡: 在酸性水溶液中, 阳离子染料以离子的形态存在, 而 PTCC 系一种较强的路易斯碱, 在酸性水溶液中可以接受质子, 对阳离子染料产生排斥作用; 在碱性水溶液中, 阳离子染料以分子形态存在, 其对 PTCC

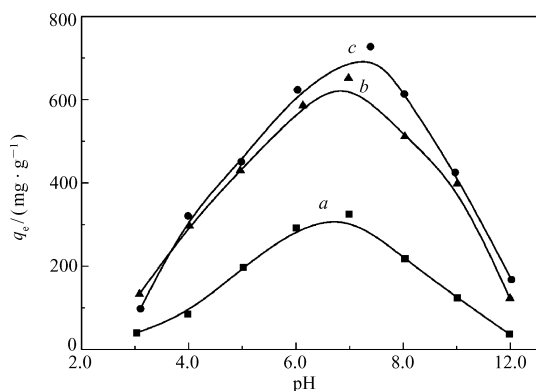


图 1 pH 对吸附容量的影响

Fig. 1 Effect of pH on the adsorption capacity
a. NB; b. VPB R; c. VPB B

的极化作用大大降低。

2.2 吸附过程热力学和动力学

2.2.1 等温吸附模型 在 7 个 250 mL 锥形瓶中,加入近中性、浓度分别为 0.05、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 g/L 染料溶液 50.0 mL,然后再加入 0.020 g 的 PTCC,298 K 水浴中以 140 r/min 的频率振荡 5 h,测定平衡浓度 c_e (mg/L),计算平衡吸附容量 q_e (mg/g)。

根据 Langmuir 等温吸附方程:

$$1/q_e = a/c_e + b \tag{2}$$

Freundlich 等温吸附方程:

$$\lg q_e = c \lg c_e + d \tag{3}$$

分别以 $1/q_e$ 对 $1/c_e$ 和 $\lg q_e$ 对 $\lg c_e$ 作图,得到等温吸附式和可决系数 R^2 。结果列于表 1。

表 1 Langmuir、Freundlich 等温吸附式的计算结果

Table 1 Calculated results based on Langmuir, Freundlich isotherm adsorption equations

Dyes	Langmuir isotherm		Freundlich isotherm	
	Equations	R^2	Equations	R^2
VPB B	$1/q_e = 0.1709/c_e + 0.0015$	0.9901	$\lg q_e = 0.5101 \lg c_e + 1.3816$	0.9780
VPB R	$1/q_e = 0.2398/c_e + 0.0016$	0.9904	$\lg q_e = 0.5750 \lg c_e + 1.1815$	0.9870
NB	$1/q_e = 0.6618/c_e + 0.0026$	0.9918	$\lg q_e = 0.5813 \lg c_e + 0.8328$	0.9873

由表 1 可以看出,Langmuir 等温式的可决系数大于 Freundlich 等温式的可决系数。因此,Langmuir 等温吸附模型更适合于描述 PTCC 对所试染料的吸附过程,吸附可以用单分子层吸附理论加以解释。

2.2.2 吸附时间对吸附容量的影响 在 250 mL 锥形瓶中加入 1000 mg/L 溶液 50 mL 和 PTCC 0.020 g,在不同温度、pH = 7.0 的水浴中以 140 r/min 的速度振荡,每隔一定时间,连续测定溶液中染料浓度并计算吸附量,研究了吸附时间对 PTCC 吸附量的影响。实验结果见图 2。

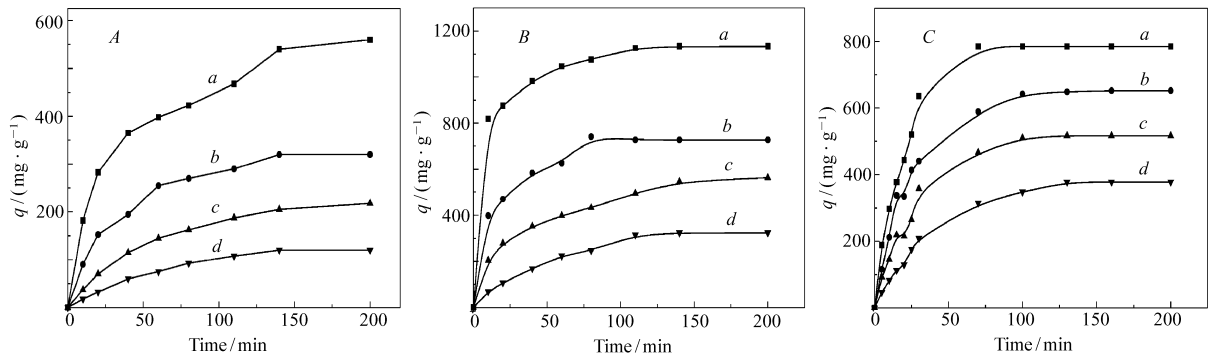


图 2 PTCC 对 NB(A)、VPB B(B) 和 VPB R(C) 的吸附动力学曲线

Fig.2 Adsorption kinetic curves of NB(A), VPB B(B) and VPB R(C) on PTCC

T/K: a. 288; b. 298; c. 308; d. 318

2.2.3 吸附动力学 分别用 Lagergren 一级、二级吸附动力学方程对本文 2.2.2 节数据进行拟合^[14]。一级吸附动力学方程:

$$\lg (q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t / 2.303$$

或

$$\ln (1 - q_t/q_e) = - k_1 t \tag{4}$$

二级吸附动力学方程:

$$t/q_t = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + t/q_e \tag{5}$$

式(4)、(5)中, t 为吸附时间 (min); q_t 和 q_e 分别为吸附时间为 t 时的吸附量和吸附平衡时的吸附容量 (mg/g); k_1 为一级吸附速率常数 (min^{-1}); k_2 为二级吸附速率常数 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)。利用图 2 中 $q-t$ 曲线数据,以 $\ln (1 - q_t/q_e)$ 对 t 作图,可得到一级吸附动力学方程和速率常数 k_1 ;以 t/q_t 对 t 作图,可得到二

级吸附动力学方程和速率常数 k_2 。从表 2 中可以看出, Lagergren 二级吸附动力学方程可决系数 R^2 均在 0.99 以上, 说明该吸附过程更符合二级动力学方程, 且吸附速率常数 k_2 随着温度的降低而升高, 说明低温有利于吸附反应的进行。

表 2 吸附动力学方程

Table 2 Equations of adsorption kinetics

Dyes	T/K	First-order kinetic equations	k_1/min^{-1}	R^2
VPB R	288	$-\ln(1 - q_t/q_e) = 0.0507t - 0.0965$	11.67×10^{-2}	0.9910
	298	$-\ln(1 - q_t/q_e) = 0.0486t - 0.0065$	11.19×10^{-2}	0.9647
	308	$-\ln(1 - q_t/q_e) = 0.0415t - 0.1859$	9.56×10^{-2}	0.9670
	318	$-\ln(1 - q_t/q_e) = 0.0256t - 0.0200$	5.90×10^{-2}	0.9981
VPB B	288	$-\ln(1 - q_t/q_e) = 0.0541t + 0.0445$	12.50×10^{-2}	0.8923
	298	$-\ln(1 - q_t/q_e) = 0.0346t + 0.5311$	8.00×10^{-2}	0.9966
	308	$-\ln(1 - q_t/q_e) = 0.0037t + 0.3069$	0.85×10^{-2}	0.9276
	318	$-\ln(1 - q_t/q_e) = 0.0036t + 0.0612$	0.83×10^{-2}	0.9888
NB	288	$-\ln(1 - q_t/q_e) = 0.0154t + 0.3980$	3.55×10^{-2}	0.9742
	298	$-\ln(1 - q_t/q_e) = 0.0221t + 0.1447$	5.09×10^{-2}	0.9809
	308	$-\ln(1 - q_t/q_e) = 0.0196t - 0.0519$	4.51×10^{-2}	0.9872
	318	$-\ln(1 - q_t/q_e) = 0.0207t - 0.1216$	4.76×10^{-2}	0.9869

Dyes	T/K	Second-order kinetic equations	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
VPB B	288	$t/q_t = 0.0009t + 0.0045$	1.80×10^{-4}	0.9998
	298	$t/q_t = 0.0012t + 0.0170$	0.85×10^{-4}	0.9907
	308	$t/q_t = 0.0016t + 0.0451$	0.57×10^{-4}	0.9954
	318	$t/q_t = 0.0019t + 0.1538$	0.23×10^{-4}	0.9823
VPB R	288	$t/q_t = 0.0011t + 0.0194$	0.62×10^{-4}	0.9947
	298	$t/q_t = 0.0013t + 0.0286$	0.59×10^{-4}	0.9910
	308	$t/q_t = 0.0016t + 0.0474$	0.54×10^{-4}	0.9902
	318	$t/q_t = 0.0019t + 0.0971$	0.37×10^{-4}	0.9903
NB	288	$t/q_t = 0.0018t + 0.0365$	0.89×10^{-4}	0.9973
	298	$t/q_t = 0.0027t + 0.0840$	0.87×10^{-4}	0.9936
	308	$t/q_t = 0.0033t + 0.2239$	0.49×10^{-4}	0.9983
	318	$t/q_t = 0.0045t + 0.5161$	0.39×10^{-4}	0.9897

2.2.4 吸附热力学 吸附吉布斯能变:

$$\Delta G = -2.303RT \lg D \quad (6)$$

式中, 吸附分配系数 $D = q_e/c_e$, q_e (mg/g) 和 c_e (mg/L) 分别为不同温度下的平衡吸附容量和平衡浓度。在恒温过程中有:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

$$\lg D = \frac{\Delta S}{2.303R} - \frac{\Delta H}{2.303RT} \quad (8)$$

利用本文 2.2.3 节吸附过程动力学研究实验中得到的 q_e/c_e , 由 $\lg D$ 对 $1/T$ 作图得到不同温度下的 $\lg D-1/T$ 关系式(如图 3 所示), 计算出相应的热力学参数, 结果列于表 3。

由表 3 可知, 吸附自由能 $\Delta G < 0$, 说明吸附可以自发进行; 在 318 K 以下, 随着温度的降低, ΔG 下降, 说明 PTCC 对阳离子染料的吸附趋势增大, 吸附能力增强。因此, 降低温度有利于吸附的进行。吸

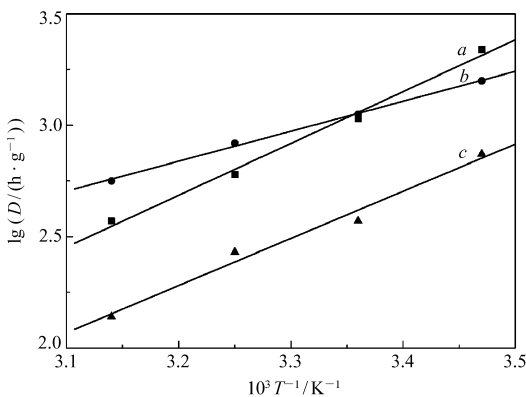


图 3 温度对分配比的影响

Fig. 3 Effect of temperature on logarithm

of distribution ratio(D)

a. VPB B; b. VPB R; c. NB

附 $\Delta H < 0$, 表明吸附是放热过程。吸附熵变 ΔS 为负值, 是因为在固体表面上溶质的吸附(熵值减少)必然伴随着水分子的脱附(熵值增加), 吸附过程的熵变是二者的总和, 它取决于溶质和溶剂的分子体积。在该吸附体系中, 吸附质占据水分子的吸附位点, 导致系统的熵减小; 水分子脱附引起熵的增加, 但是由于水分子体积相对于阳离子染料的体积要小得多, 因此, 熵减值要大于熵增值, 即 $\Delta S < 0$ 。

表3 吸附热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of adsorption

Dyes	T/K	Equations	R^2	$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
VPB R	288	$\lg D = 2336/T - 4.787$	0.9963	-44.73	-91.67	-18.32
	298					-17.41
	308					-16.59
	318					-15.68
VPB B	288	$\lg D = 1275/T - 1.240$	0.9875	-24.40	-23.73	-17.64
	298					-17.40
	308					-17.16
	318					-16.92
NB	288	$\lg D = 2150/T - 4.604$	0.9846	-41.17	-88.15	-15.78
	298					-14.90
	308					-14.01
	318					-13.14

2.3 吸附机理

上述吸附动力学和热力学研究结果(吸附过程 $\Delta S < 0$ 、 $\Delta H < 0$ 、降低温度 ΔG 下降, 降低温度有利于吸附的进行)系以物理吸附为主的典型特征。PTCC 分子结构中, 硫醚链上的硫原子有二对孤对电子, 是电子给予体, 且变形性较大。萘基二苯类阳离子染料系带正电荷的共平面大分子化合物, 具有较强的极化能力和变形性。在近中性的水溶液中, PTCC 对阳离子染料的吸附是通过范德华力实现的, 相互之间的极化和变形, 使二者之间的作用力更加强烈, 吸附容量增大。

PTCC 作为一种性能优良的新型环境功能材料, 除了传统应用于重金属的分离、富集外, 还可以应用于一些阳离子有机污染物的吸附治理。吸附法治理阳离子污染物具有设备简单, 操作简便, 能耗低等优点。

参 考 文 献

- 1 Ramona C, Zhang C S, Norman M, Marie H. *Environ Geochem Health*[J], 2008, **30**:45
- 2 Chauhan G S, Guleria L, Sharma R. *Cellulose*[J], 2005, **12**:97
- 3 Fras-Zemljic L, Stenius P, Laine J, Stana-Kleinschek K. *Cellulose*[J], 2006, **13**:655
- 4 Garg V K, Amita M, Kumar R, Gupta R. *Dyes Pigm*[J], 2004, **63**(3):243
- 5 Aoki N, Fukushima K, Kurakata H, Sakamoto M, Furuhashi K I. *React Funct Polym*[J], 1999, **42**:223
- 6 Ni C H, Yi C H, Feng Z Y. *J Appl Polym Sci*[J], 2001, **82**(13):3127
- 7 Donia A M, Atia A A, Elwakeel K Z. *Sep Pur Technol*[J], 2005, **42**(2):111
- 8 Atia A A. *Hydrometallurgy*[J], 2005, **80**(1-2):98
- 9 YANG Yao(杨瑶), WEN Hai-Feng(闻海峰), ZHU Xin-Xian(祝信贤), SHI Wen-Jian(施文健). *J Funct Mater*(功能材料)[J], 2005, **36**(5):794
- 10 XUN Yu-Wu(徐羽梧), LI Jian(李健), DONG Shi-Hua(董世华). *Acta Polym Sin*(高分子学报)[J], 1993, (5):576
- 11 DONG Qi-Gong(董琦功), ZHANG Jun-Ping(张军平), LI Ya-Rong(李亚荣). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J], 2002, **119**(1):94
- 12 SHI Wen-Jian(施文健), ZHONG Xiao-Yong(钟晓永), WANG Ya-Wei(王亚伟), YANG Yao(杨瑶). *Acta Sci Circ*(环境科学学报)[J], 2009, **29**(5):1021
- 13 Busman L M, Dick R P, Tabatabai M A. *Soil Sci Soc Am J*[J], 1983, **47**(6):1167
- 14 Saeid A. *J Collo Interf Sci*[J], 2004, **276**(1):47

Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Cationic Dyes on Polythioether Type Cotton Cellulose

WANG Ya-Wei, SHI Wen-Jian*, CHEN Xuan, HAN Yue, YANG Qin-Lin, ZHOU Yan
(School of Environment and Architecture, University of Shanghai
for Science and Technology, Shanghai 200093)

Abstract Polythioether type cotton cellulose (PTCC), a functional material, was synthesized by the etherification of cotton cellulose and chloromethylthiirane in an alkaline medium. The effect of pH on adsorption capacity of PTCC for cationic dyes was investigated. The adsorption kinetics and thermodynamics of cationic dyes on PTCC were studied. The experimental results show that neutral condition favored the adsorption. At 298 K, pH = 7.0, the adsorption approached to equilibrium in 2 h, the saturated adsorption capacities of PTCC for basic Blue B, basic Blue R and night blue were 726, 652 and 320 mg/g, respectively. The adsorption of cationic dyes on PTCC followed the second-order kinetic model, the adsorption rate constant k_2 increased with the decrease of temperature, indicating that low temperature favors the adsorption. The negative values of ΔG , ΔH and ΔS suggest that the adsorptions are spontaneous and exothermic processes, which were achieved mainly by Vander Waals force. The adsorption isotherms fit well with the Langmuir equation, which can be explained as a monolayer adsorption.

Keywords polythioether type cotton cellulose, cationic dyes, adsorption, thermodynamics, kinetics

《应用化学》2010 年征订启事

《应用化学》创刊于 1983 年,是经国家科协批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国化学会主办,中国科学院主管,中国科学院长春应用化学研究所承办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被 14 家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

- 中国化学会主办,中国科学院主管,中国科学院长春应用化学研究所承办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行,月刊,每月 10 日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/O6; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 16.00 元,全年定价 192 元
- 广告经营许可证号:吉工商广字 206 号
- 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 BM809)
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电话:0431-85262016,85262330 传真:0431-85685653

E-mail: yyhx@ciac.jl.cn

网址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>