

聚乙烯吡咯烷酮掺杂聚吡咯对灿烂绿 吸附性能的研究

张梦萌¹ 常亮亮² 黄钦军² 冉舒婷² 曹 智² 刘 晨² 李姣姣²

(1. 东华理工大学化学生物与材料科学学院, 南昌 330000;

2. 商洛学院化学工程与现代材料学院, 商洛 726000)

摘 要 采用原位聚合法制备了聚乙烯吡咯烷酮掺杂的聚吡咯, 对聚吡咯的结构进行了表征。研究了聚吡咯作为吸附剂对灿烂绿的吸附性能, 探讨了吸附剂用量、温度、时间及灿烂绿起始浓度对吸附效果的影响。在灿烂绿溶液 50 mL 初始浓度为 90 mg/L, 聚吡咯用量为 0.10 g, 吸附时间为 90 min, 温度为 25℃ 条件下, 聚吡咯对灿烂绿的吸附量为 42.03 mg/g。吸附动力学分析表明吸附过程为化学吸附, 等温吸附规律符合 Freundlich 模型。聚吡咯对灿烂绿的吸附是自发过程。

关键词 聚吡咯, 原位聚合, 吸附, 灿烂绿

Study on absorption of polypyrrole doped with polyvinyl pyrrolidone on brilliant green

Zhang Mengmeng¹ Chang Liangliang² Huang Qinjun² Ran Shuting² Cao Zhi²
Liu Chen² Li Jiaojiao²

(1. School of Chemistry, Biology and Materials Science, East China University of Technology,
Nanchang 330000; 2. School of Chemical Engineering and Modern Materials, Shangluo University,
Shangluo 726000)

Abstract The polypyrrole doped with polyvinyl pyrrolidone was prepared by in-situ polymerization. The structure of polypyrrole was studied. Then the absorption properties of polypyrrole which used as adsorbents on brilliant green were investigated. The effects of adsorbent dosage, temperature and time on the efficiency were examined. Under the conditions of bright green solution volume 50 mL, the initial concentration 90 mg/L, the polypyrrole dosage 0.10 g, the adsorption time 90 min, the temperature 25℃, the adsorption capacity of polypyrrole on bright green was 42.03 mg/g. Adsorption kinetic analysis showed that the adsorption process was chemical adsorption. The isothermal adsorption process followed freundlich isotherm, suggesting that polypyrrole absorbed brilliant green was a spontaneous process.

Key words polypyrrole, in-situ polymerization, absorption, brilliant green

随着我国染料、纺织和造纸等工业不断发展, 各类染料废水的排放量日趋增大, 随之带来的染料污染问题也日益严重。灿烂绿又称亮绿、碱性亮绿, 广泛应用于配制细菌培养基、制造墨水和染色等工业。灿烂绿废水色泽度很大, 残留在水体中会使水体的透明度明显降低, 且使水体的溶氧量降低, 抑制水中微生物的生长。此外, 灿烂绿属于三苯甲烷类染料, 具有难降解且生物毒性大等特点, 会直接导致基因突变, 甚至致癌^[1]。采用膜分离、絮凝沉淀、氧化、光催化降解、微生物降解和吸附等被应用到染料废水的处理^[2-3], 其中吸附法因其具有操作简单、效率高

和成本低廉等优点, 成为最具有发展前景的废水净化方法之一^[4-5]。

近年来, 高分子聚合物吸附剂因其具有大的比表面积、优异的稳定性和可调节的表面化学基团而日益被人们关注。聚吡咯是一种导电高分子材料, 具有无毒、较高的电导率、良好的环境稳定性以及容易制备等特点^[6-8], 能通过离子交换和静电相互作用吸附溶液中的离子, 因此具有一定的吸附能力, 能作为吸附剂使用^[9-13], 且效果良好。本研究采用聚乙烯吡咯烷酮掺杂聚吡咯为吸附剂, 系统研究其对灿烂绿的吸附行为。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

吡咯单体(分析纯),阿拉丁试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(分析纯),上海麦克林生化科技有限公司;三氯化铁、盐酸、灿烂绿,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

恒温油水浴锅(XMTE-7000 型),上海申顺生物科技有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;磁力加热搅拌器(791 型),上海南汇电讯器材厂;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 5700 型),美国尼高力仪器公司;X 射线衍射仪(XRD, X'Pert Powder 型)荷兰帕纳科公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, DR5000 型),哈希公司。

1.2 吸附剂的制备

在 250mL 三口烧瓶中加入 90mL 盐酸溶液(0.1mol/L)为溶剂,之后加入 0.5g 聚乙烯吡咯烷酮,采用恒温油水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)进行冰浴,继续向烧瓶中添加 1mL 吡咯单体,搅拌 30min 后,采用恒压漏斗向反应体系加入 30mL 三氯化铁溶液(浓度为 30%),之后在冰浴条件下搅拌反应 6~8h。反应结束后过滤得到黑色粉末,用大量水洗涤后,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)真空干燥 12h,即制得聚乙烯吡咯烷酮掺杂的聚吡咯。

1.3 吸附性能测试

称取一定量的灿烂绿配置成一定浓度的灿烂绿溶液,得到模拟灿烂绿染料废水。称取 50mL 模拟染料废水,采用磁力加热搅拌器(791 型,上海南汇电讯器材厂)磁力搅拌,一定温度条件下,加入一定量的吸附剂,一定时间之后过滤取滤液,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, DR5000 型,哈希公司)测定滤液中灿烂绿的浓度,根据公式(1)计算吸附剂对灿烂绿的吸附量,根据公式(2)计算吸附剂对灿烂绿的去除率。

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, q_t 为 t 时刻灿烂绿的吸附量, mg/g; C_0 为灿烂绿溶液的初始浓度, mg/L; C_t 为吸附时间为 t 时灿烂绿溶液的浓度, mg/L; V 为溶液的体积, L; m 为吸附剂的质量, g; R 为去除率, %。在吸附到达平衡条件下, C_t 为平衡浓度 C_e , q_t 为平衡吸附容量 q_e 。

2 结果与讨论

2.1 聚吡咯的 XRD 分析

聚吡咯的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,聚吡咯在 $2\theta=26^\circ$ 附近出现了弥散的宽衍射峰,表明制得的聚吡咯为无定形非晶态结构。

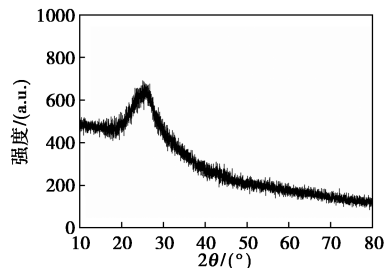


图 1 聚吡咯的 XRD 谱图

2.2 聚吡咯的 FT-IR 分析

聚吡咯的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出,在 3426cm^{-1} 处出现的峰为 N—H 的伸缩振动吸收峰, 1540cm^{-1} 和 1477cm^{-1} 处的峰为吡咯环骨架的振动吸收峰, 1380cm^{-1} 处的峰对应于 C—N 的伸缩振动峰,在 1039cm^{-1} 和 900cm^{-1} 处的峰分别对应 C—H 的面内弯曲振动峰和 C—H 的面外伸缩振动峰。

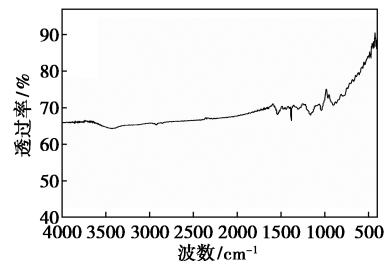


图 2 聚吡咯的 FT-IR 谱图

2.3 聚吡咯用量对吸附量和去除率的影响

在灿烂绿溶液为 50mL 条件下,聚吡咯用量对灿烂绿吸附量和去除率的影响见图 3。从图可以看出,在灿烂绿溶液为 50mL 条件下,聚吡咯用量从 0.05g 增加到 0.20g,聚吡咯对灿烂绿的去除率从 86.4% 增加到 96.7%,但是吸附量却从 77.7mg/g 降低到 21.8mg/g,在聚吡咯用量为 0.10g 条件下,聚吡咯对灿烂绿的去除率为 93.4%,吸附量为 42.03mg/g,再继续增加聚吡咯的用量,灿烂绿的去除率变化不大。这表明随着聚吡咯用量的增加,灿烂绿的去除率逐渐增大,而吸附量却逐渐降低,这是因随着溶液中聚吡咯用量的增加,吸附位点也随之增多,更多的灿烂绿分子被吸附到聚吡咯表面,溶液中残留的灿烂绿减少,因此灿烂绿的去除率增大。但是,另一方面,随着聚吡咯用量增大,单位质量聚

吡咯吸附的灿烂绿质量减少,因此聚吡咯对灿烂绿的吸附量降低。综合考虑,在后面的研究中聚吡咯的加入量定为 0.10g,这样既能够保证较高的去除率,又能节约吸附剂的用量。

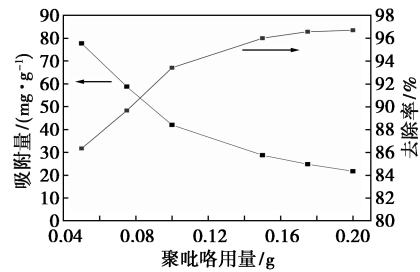


图 3 聚吡咯用量对灿烂绿吸附量和去除率的影响

2.4 吸附时间对吸附量的影响

在灿烂绿溶液为 50mL,聚吡咯用量为 0.10g 条件下,吸附时间对聚吡咯吸附灿烂绿的影响见图 4。从图可以看出,在灿烂绿溶液为 50mL,聚吡咯用量为 0.10g 条件下,在吸附 15min 内,聚吡咯对灿烂绿的吸附呈快速增长态势,吸附量快速增长,这是由于在吸附初级阶段,聚吡咯表面的吸附位点多,因此灿烂绿能够被快速吸附到聚吡咯表面,随着吸附时间的增加,在吸附时间为 30min 条件下,吸附基本达到平衡,聚吡咯对灿烂绿的吸附速率有所降低,一方面聚吡咯表面的活性位点不断被灿烂绿分子占据,逐渐达到饱和,另一方面溶液中灿烂绿的浓度也逐渐降低,因此随着时间增加聚吡咯对灿烂绿的吸附量逐渐减弱直至吸附达到平衡,在灿烂绿溶液为 50mL,聚吡咯用量为 0.10g,吸附时间为 90min,灿烂绿溶液初始浓度为 90mg/L、150mg/L、210mg/L 条件下,聚吡咯对灿烂绿的平衡吸附量分别为 42.03mg/g、67.07mg/g、97.07mg/g。

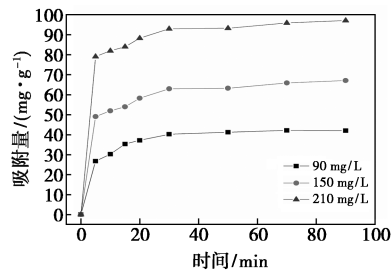


图 4 吸附时间对聚吡咯吸附灿烂绿的影响

2.5 灿烂绿初始浓度和吸附温度对吸附量的影响

在灿烂绿溶液为 50mL,聚吡咯用量为 0.10g,吸附时间为 90min 条件下,灿烂绿初始浓度和温度对吸附量的影响见图 5。从图可以看出,在灿烂绿溶液为 50mL,聚吡咯用量为 0.10g,吸附时间为 90min,同一温度条件下,随着灿烂绿溶液初始浓度

增大,聚吡咯对灿烂绿的吸附量呈增长态势,在 25℃条件下,聚吡咯对灿烂绿溶液初始浓度为 320mg/L 的吸附量为 138.02mg/g;灿烂绿起始浓度不变,温度升高,聚吡咯对灿烂绿的吸附量变化不明显,这说明温度对吸附的影响较小。

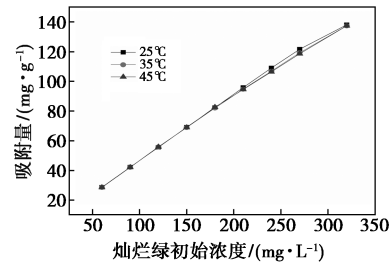


图 5 灿烂绿初始浓度和温度对吸附量的影响

为了进一步探讨吸附机理,采用 Langmuir[见式(3)]和 Freundlich[见式(4)]模型对研究结果进行拟合。

Ce/qe=Ce/qm+1/KLqm(3)

lnqe=lnKF+1/nlnCe(4)

式中,Ce 为平衡时溶液中灿烂绿的浓度,mg/L;qe 为平衡吸附量,mg/g;qm 为单位吸附剂表面单分子层饱和和吸附量,即最大吸附量,mg/g;KL 为 Langmuir 常数,L/mg;KF 和 1/n 是 Freundlich 常数,1/n 反映吸附作用的强度,当 0.1<1/n<1 时,易于吸附,1/n>1 时,则难以吸附。

聚吡咯对灿烂绿吸附的等温模型参数见表 1。从表 1 可知,在 3 个不同温度条件下,由 Freundlich 模型拟合所得的相关系数优于 Langmuir 模型,表明吸附过程更符合 Freundlich 模型,另外 1/n 的值大于 0.1 且小于 1,表明吸附反应是易于发生的。

表 1 聚吡咯对灿烂绿吸附的等温模型参数

动力学模型	温度/℃		
	298	308	318
Langmuir 模型			
qm/(mg·g ⁻¹)	205.76	194.55	193.05
KL/(L·g ⁻¹)	0.0474	0.0486	0.0489
r ²	0.96484	0.9834	0.98753
Freundlich 模型			
KF/{mg·[g(mg·L ⁻¹) ^{1/n}] ⁻¹ }	15.446	15.622	15.478
1/n	0.60836	0.58618	0.58767
常数(r ²)	0.98707	0.99615	0.99115

2.6 吸附动力学分析

吸附动力学是研究吸附过程中吸附量和时间关系的理论,为了探索吸附过程的特点,采用准一级[见式(5)]、准二级动力学模型[见式(6)]对实验数

据进行拟合,计算出相应的速率常数。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 \frac{t}{2.303} \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, mg/g ; q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g ; k_1 为准一级动力学速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

聚吡咯对灿烂绿吸附的动力学参数见表 2。从表 2 可知,准一级方程拟合所得相关系数较低,且计算所得的平衡吸附量($q_{e, \text{cal}}$)与实验值($q_{e, \text{exp}}$)相差很大,而准二级方程拟合所得相关系数(r^2)都在 0.99 以上,计算所得的平衡吸附量也与实验值相近,这说明准二级动力学模型可以很好的描述聚吡咯对灿烂绿的吸附过程。准二级模型是基于假设吸附速率受化学吸附机理的控制,因此聚吡咯对灿烂绿的吸附过程属于化学吸附。

表 2 聚吡咯对灿烂绿吸附的动力学参数

动力学模型	灿烂绿浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		
	90	150	210
准一级模型			
$q_{e, \text{exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	42.033	67.069	97.069
$q_{e, \text{cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	3.671	3.699	3.698
K_1/min^{-1}	0.06543	0.03809	0.03813
r^2	0.99203	0.8676	0.86764
准二级模型			
$q_{e, \text{cal}}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	44.014	69.013	98.814
$K_2/[\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	0.00616	0.00434	0.00476
r^2	0.99975	0.99928	0.99967

2.7 热力学分析

为了进一步研究吸附机理,对吸附过程的热力学参数进行计算,吸附过程的吉布斯自由能变(ΔG^0)可由式(7)得到,焓变(ΔH^0)以及熵变(ΔS^0)由式(8)线性拟合得到。

$$\Delta G^0 = -nRT \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0 T \quad (8)$$

式中, n 为 Freundlich 方程中的系数; T 是溶液的温度, $^{\circ}\text{C}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot ^{\circ}\text{C})$ 。

由 Freundlich 方程计算出 ΔG^0 , 以 ΔG^0 对 T 作图,得出 ΔH^0 和 ΔS^0 。聚吡咯对灿烂绿吸附的热力学参数见表 3。从表 3 可知, ΔG^0 和 ΔH^0 分别为

表 3 聚吡咯对灿烂绿吸附的热力学参数

温度/ $^{\circ}\text{C}$	298	308	318
$\Delta G^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-4.073	-4.368	-4.499
$\Delta H^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	—	2.24707	—
$\Delta S^0/[\text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot ^{\circ}\text{C})^{-1}]$	—	0.0213	—

负值和正值,表明吸附是一个自发的、吸热的过程;而 ΔS^0 为正值,表明吸附过程中被置换的水分子比吸附的染料多,导致熵的增加。

3 结论

以聚乙烯吡咯烷酮为掺杂剂,三氯化铁为氧化剂,采用原位聚合法制备了聚乙烯吡咯烷酮掺杂的聚吡咯。以聚吡咯为吸附剂研究了其对灿烂绿的吸附性能。在灿烂绿溶液 50mL 初始浓度为 90 mg/L , 聚吡咯用量为 0.10 g , 吸附时间为 90 min , 温度为 25°C 条件下,聚吡咯对灿烂绿的吸附量为 42.03 mg/g 。聚吡咯对灿烂绿的吸附过程符合准二级动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型,吸附过程受温度影响较小。

参考文献

- [1] 杨玉静,夏金虹,郑全英.交联壳聚糖多孔微球吸附亮绿的研究[J].化工技术与开发,2009,38(1):45-48.
- [2] 孙建兵,李雪莲,倪吾钟.炭化污泥吸附染料的性能及其在处理印染废水中的应用[J].环境工程学报,2011,5(6):1278-1282.
- [3] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等.染料废水处理技术研究进展[J].化工学报,2013,64(1):84-94.
- [4] Pan Y, Wang W, Peng C, et al. Novel hydrophobic polyvinyl alcohol-formaldehyde foams for organic solvents absorption and effective separation[J]. RSC Advances, 2013, 4(2): 660-669.
- [5] 廉菲,刘畅,李国光,等.高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究[J].环境科学,2012,33(1):147-155.
- [6] 李永航.导电聚吡咯的研究[J].高分子通报,2005(4):51-57.
- [7] Liew S Y, Thieleman W, Walsh D A. Electrochemical capacitance of nanocomposite polypyrrole/cellulose films[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 114(41): 17926-17933.
- [8] 梁丽荣,陈光明,郭存悦.聚吡咯及其复合热电材料研究进展[J].高分子通报,2016(9):63-70.
- [9] 陈泳,徐惠,王时雨,等.聚吡咯/凹凸棒纳米复合材料对 Cr^{6+} 的吸附性能[J].高分子材料科学与工程,2013,29(8):54-58.
- [10] Laabd M, Jaouhari A E, Haki M A, et al. Simultaneous removal of benzene polycarboxylic acids from water by polypyrrole composite filled with a cellulosic agricultural waste[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(2): 1869-1879.
- [11] Setshedi K Z, Bhaumik M, Onyango M S, et al. High-performance towards Cr(VI) removal using multi-active sites of polypyrrole-graphene oxide nanocomposites: batch and column studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 921-931.
- [12] 张瑜,苏翔,周远涛,等.不同酸掺杂聚吡咯对酸性红 G 的吸附性能[J].化工进展,2014,33(9):2286-2292.
- [13] Bhaumik M, Leswif T Y, Maity A, et al. Removal of fluoride from aqueous solution by polypyrrole/ Fe_3O_4 magnetic nanocomposite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 150-159.

收稿日期:2017-12-01

修稿日期:2019-01-07