

RSO₃⁻N(CH₃)₂R'型两性蛇笼树脂的合成及其吸附 H₂SO₄ 性能研究

张容煜, 余向阳, 贺拥军*

(西安科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710054)

摘要:以回收利用酸性废水中的 H₂SO₄ 为目标, 利用互贯法制备了含有一 NR₂H⁺ 和 -SO₃⁻ 阴、阳功能基团的两性蛇笼树脂, 并进行磺酸基分配系数测定、红外光谱表征、总交换量测定、静态吸附和动态吸附-脱附研究。结果表明, 反应前 4 h 温度为 80℃、后 4 h 温度为 70℃、 $n(\text{NR}_2\text{H}^+) : n(\text{SO}_3^-) = 1 : 1.5$ 为树脂的最佳合成条件。吸附过程主要是以内盐键为吸附位点的 Langmuir 型单分子层化学吸附, 且符合拟一级动力学模型。树脂吸附量随温度升高而降低, 室温下最大吸附量为 4.1 mmol/g, 在 35 min 时即可达到吸附平衡, 用去离子水即可实现两性蛇笼树脂的脱附再生。

关键词:两性蛇笼树脂; 内盐键; 静态吸附; 动态吸附; 去离子水再生

中图分类号: TQ424.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)05-0212-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.041

Synthesis of RSO₃⁻N(CH₃)₂R' type amphoteric snake-cage resin and its adsorption performance for H₂SO₄

ZHANG Rong-yu, YU Xiang-yang, HE Yong-jun*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: With the goal of recycling H₂SO₄ from acidic wastewater, an amphoteric snake-cage resin containing —NR₂H⁺, —SO₃⁻ anion and cation functional groups is prepared by means of the interpenetration method, and its sulfonic group distribution coefficient is measured. The infrared spectroscopy of the resin is characterized. Total exchange capacity, static adsorption, and dynamic adsorption-desorption research are also performed on the resin. The optimal synthetic conditions for the resin are obtained as follows: temperature remains at 80℃ within the first 4 h of the reaction and 70℃ within the last 4 h, and $n(\text{NR}_2\text{H}^+) : n(\text{SO}_3^-) = 1 : 1.5$. The adsorption process is mainly a Langmuir-type monolayer chemical adsorption with internal salt bonds as the adsorption site, and conforms to the pseudo-first-order kinetic model. The adsorption capacity of the resin decreases with the rising temperature. The maximum adsorption capacity at room temperature is 4.1 mmol·g⁻¹, and the adsorption equilibrium can be reached in 35 min. Deionized water can be used to achieve the desorption and regeneration of the amphoteric snake-cage resin.

Key words: amphoteric snake-cage resin; internal salt bond; static adsorption; dynamic adsorption; regeneration by deionized water

随着现代工业的迅猛发展, 制药厂^[1]、化工厂^[2-4]等制酸用酸过程中会排出大量酸性废水, 若直接排放会腐蚀管道、破坏自然生态, 危害人类的健康和安全。通常可使用离子交换树脂法等方法进行处理^[5-9], 但离子交换树脂再生需要较高的成本, 因此采取一种低消耗的方法对酸性废水进行回收利用显得尤为重要。

Hatch 等^[10]首次于 1957 年命名并提出两性蛇笼树脂^[11-12], 并在 Dowe X 1 阴离子交换树脂内部聚合丙烯酸制备了强碱弱酸型蛇笼树脂, 用以对溶液中不同离子进行分离及糖类的脱盐。随后 Hatch^[13]

将蛇笼树脂应用于纯化甘油, 揭示了其工业应用前景。Hirota 等^[14]在强碱性的阴离子交换树脂中聚合对苯乙烯磺酸钠制备出强酸强碱型两性蛇笼树脂, 用来分离竹材硫酸水解产物中的单糖与硫酸, 因其去离子水再生的特点大大降低了能源成本。目前国内关于两性蛇笼树脂的报导较少, 并且大多仅限于实验室研究中, 徐和德等^[15]在碱性条件下制备了强碱弱酸型蛇笼树脂, 用于腈纶纺丝溶剂 NaSCN 的除杂^[16]。相比于一般的离子交换树脂再生需要大量酸碱, 两性蛇笼树脂极大地减少了处理成本。

因硫酸废水是最常见的酸性废水, 笔者以对

收稿日期: 2021-06-04; 修回日期: 2022-03-14

作者简介: 张容煜(1995-), 男, 硕士研究生, 主要从事两性离子交换树脂的制备及性能研究, 1143561835@qq.com; 贺拥军(1967-), 男, 博士, 教授, 研究方向为纳米材料、两性树脂, 通讯联系人, yongjunhe@xust.edu.cn。

H₂SO₄ 进行回收利用为目标,利用互贯法^[17]制备了含有—NR²H⁺和—SO₃⁻阴、阳功能基团的RSO₃⁻N(CH₃)₂R'型两性蛇笼树脂,并分析和验证了其吸附机理。对两性蛇笼树脂进行了静态吸附和动态吸附-脱附研究,找出了最佳合成条件,考察了树脂的吸附能力及去离子水再生能力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:凝胶型弱碱性阴离子交换树脂(型号312)、乙烯磺酸钠(VS)、过硫酸钾(K₂S₂O₈)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、硫酸(H₂SO₄)、硝酸银(AgNO₃)、醋酸钠(NaAc)和铬酸钾(K₂CrO₄),实验用水为二次蒸馏水。

仪器:TU-18010型紫外-可见分光光度计;BT100-2J型蠕动泵;YXQM系列行星球磨机;101-3AB型电热鼓风干燥箱;THZ-82型恒温振荡器;Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱分析仪(FT-IR)。

1.2 实验方法

1.2.1 RSO₃⁻N(CH₃)₂R'型两性蛇笼树脂的合成及红外表征

(1)称取30g凝胶型弱碱性阴离子树脂,用去离子水反洗至流出液澄清且无泡沫产生,然后分别用1mol/L的盐酸与氢氧化钠充分浸泡后,水洗至中性后室温干燥。

(2)取上述预处理后的树脂,加入37.4g乙烯磺酸钠(25%)溶胀12h。然后将树脂与溶液加入装配有冷凝管、搅拌器和氮气保护装置的三口烧瓶中,加入适量HCl溶液调节为酸性。在氮气保护下搅拌加热,每隔一定时间缓慢加入引发剂过硫酸钾。反应结束后,取出树脂水洗至中性,室温干燥备用。

将研磨成粉末状的基体树脂和制备的两性蛇笼树脂分别与KBr混合均匀。取少量的混合粉末进行压片,利用傅里叶红外光谱仪测定其红外光谱。

1.2.2 两性蛇笼树脂总交换量的测定

(1)总氢离子交换量(U_H)的测定:称取2组两性蛇笼树脂0.2g,放置于50mL锥形瓶中,2组都加入1mol/L HCl并置于恒温振荡器中振荡过夜,分别用去离子水和乙醇洗至中性并干燥。然后用0.1mol/L NaAc溶液将2组树脂继续振荡过夜,将树脂分离出来,滴加0.5%酚酞的乙醇溶液,用0.1mol/L的标准NaOH溶液滴定,测定出 U_H 。

(2)总氯离子交换量(U_{Cl})的测定:同样称取2

组0.2g的两性蛇笼树脂,经HCl再生后分别用去离子水和乙醇洗至中性并干燥。用0.5mol/L的K₂SO₄溶液振荡过夜后,滴加5%K₂CrO₄溶液至震荡液中,用标准AgNO₃溶液进行沉淀滴定,测定出 U_{Cl} 。

1.2.3 磺酸基浓度的测定及其分配系数的计算

取30g基体树脂加入装有冷凝器、搅拌器和氮气保护装置的三口烧瓶中,在酸性条件下加入37.4g乙烯磺酸钠(25%)、0.063g引发剂过硫酸钾和20mL去离子水充分浸泡,在70℃水浴加热下反应10h,反应过程中每隔1h取样,使用紫外分光光度法测定液相中磺酸基的浓度(C_1),计算树脂相中磺酸基浓度(C_2):

$$C_2 = (n - C_1 V_1) / [V_2(1 - \rho)] \quad (1)$$

式中: n 为总磺酸基摩尔数, mol; V_1 为溶液体积, L; V_2 为树脂体积, L; ρ 为树脂含水量。

计算磺酸基在树脂相和液相的分配系数(K_D):

$$K_D = C_2 / C_1 \quad (2)$$

1.2.4 两性蛇笼树脂的静态吸附

称取1g湿树脂放入50mL锥形瓶中,加入0.2mol/L的H₂SO₄溶液20mL,在设定好温度的恒温振荡器中振荡吸附一定时间后,测定不同温度、不同时间时各锥形瓶中的H₂SO₄的平衡浓度。计算出树脂的平衡吸附量(q , mol/g):

$$q = [(C_0 - C)V] / m \quad (3)$$

式中: V 为溶液体积, L; C_0 和 C 分别为稀硫酸的起始浓度和平衡浓度, mol/L; m 为树脂的质量, g。

1.2.5 两性蛇笼树脂的动态吸-脱附

将两性蛇笼树脂装入吸附柱中,用蠕动泵将0.2mol/L的H₂SO₄以2mL/min的流速自上而下连续流过,间隔时间收集流出液并测定浓度。以不同时间点流出液浓度对运行时间绘制动态吸附的穿透曲线。并将吸附饱和的树脂用去4mL/min去离子水再生后,再次以同样的流速通入0.2mol/L的H₂SO₄,进行3次循环吸附-脱附,考察树脂的去离子水再生能力。

两性蛇笼树脂的动态吸附曲线与过程如图1所示。由图1中可以看出,动态吸附的穿透曲线将矩形区域分为2部分,左边空白部分表示两性蛇笼树脂的吸附量(mol/g),动态吸附量可由穿透曲线与H₂SO₄浓度所围成的积分面积进行计算:

$$q = vA / 1000m \quad (4)$$

式中: v 为液体流速, mL/min; A 为穿透曲线积分面积。

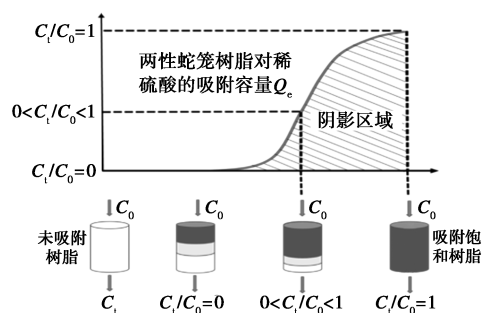
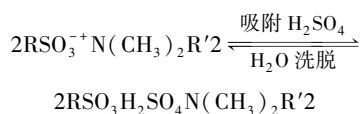


图 1 两性蛇笼树脂的动态吸附曲线与过程

2 结果与讨论

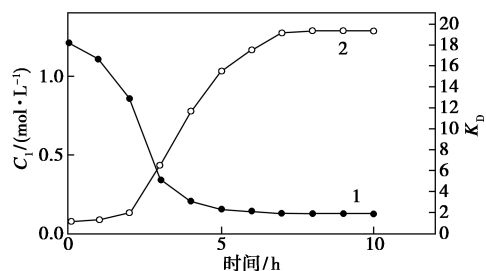
2.1 RSO₃⁺N(CH₃)₂R'型两性蛇笼树脂吸附机理

在酸性条件下, 乙烯磺酸钠进入树脂内部聚合后形成的线性聚合物, 阴离子交换树脂上的—NR²H⁺和线性聚乙烯磺酸钠上的—SO₃⁻均处于电离状态,—NR²H⁺与—SO₃⁻相互吸引配对结合形成内盐键, 树脂体系在内部中和, 同时聚乙烯磺酸钠因静电引力和基体树脂的网状结构, 不会从树脂中溶出。当 H₂SO₄ 进入树脂内部, 由于强酸和弱碱基团组成的内盐键较弱, 较低浓度的 H₂SO₄ 溶液便能使内盐键断裂, 同时且等量的对 H⁺ 和 SO₄²⁻ 进行吸附。由于基体树脂与聚乙烯磺酸钠互相贯穿、强烈缠绕,—NR²H⁺与—SO₃⁻的功能基距离很近, 使两者间的部分电荷中和, 导致两性蛇笼树脂对溶液中的 H⁺ 和 SO₄²⁻ 吸着力较弱, 用去离子水即可使树脂水解, 洗脱吸附的 H₂SO₄, 即:



2.2 磺酸基分配系数

利用紫外分光光度法测定液相磺酸基浓度, 其最大吸收波长为 314.5 nm, 利用式(1)和式(2)计算 C₂ 及 K_D。C₁ 与 K_D 变化趋势如图 2 所示。



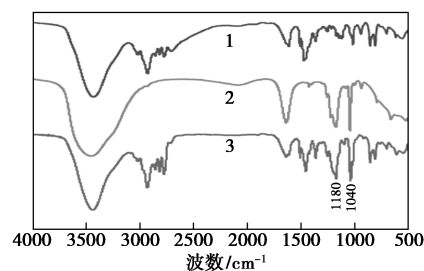
1—液相磺酸基浓度; 2—磺酸基分配系数

图 2 不同反应时间时液相磺酸基浓度和磺酸基分配系数曲线

由图 2 中可以看出, C₁ 在反应前期变化较小, 随着时间的继续增长, 反应温度逐渐升高至 60℃ 时, C₁ 迅速减小, 直至 8 h 减少至原来的 10.4% 并最终达到平衡, 而 K_D 的变化趋势恰好相反, K_D 随着反应时间逐渐增大至 8 h 达到平衡状态(19.35), 而反应也在 8 h 结束。说明乙烯磺酸钠聚合的主要场所是树脂内部, 在反应初期, 乙烯磺酸钠因树脂内外浓度差与正负电荷相互吸引部分进入树脂内部, 原本游离的双键断裂形成大分子链。由于聚合过程中伴随着大分子链的链段运动, 影响甚至破坏了一部分叔胺盐结构, 使叔胺基游离出来又能继续吸引液相的乙烯磺酸钠进入树脂内部。最终, 乙烯磺酸钠在树脂内部聚合为线性的聚乙烯磺酸钠。

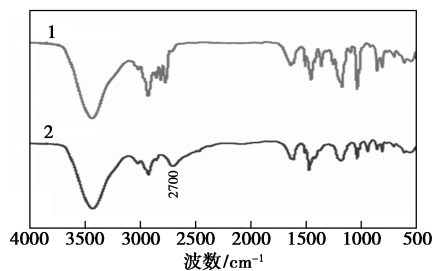
2.3 两性蛇笼树脂的红外光谱分析

两性蛇笼树脂及其经过酸碱淋洗后的红外光谱图如图 3 所示。



1—312 树脂; 2—VS; 3—两性蛇笼树脂

(a) 两性树脂及其合成原料



1—NaOH 再生; 2—HCl 再生

(b) 两性树脂树脂酸、碱再生

图 3 2 种两性蛇笼树脂的红外光谱图

从图 3(a) 中可以看出, 两性蛇笼树脂在 1 040 cm⁻¹ 和 1 180 cm⁻¹ 处均有磺酸基的吸收峰, 说明聚乙烯磺酸钠因静电引力并未从基体树脂中溶出。为了验证磺酸基团与叔胺基团是否以内盐键形式存在, 对树脂分别使用 1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 再生, 用乙醇洗至中性后进行红外光谱测试, 如图 3(b) 所示。图 3(b) 中可以看出, 两性树脂在经过酸洗后在 2 700 cm⁻¹ 处有叔胺盐的吸收峰, 说明叔胺基已结合成盐。为了判断与叔胺基结合成盐的是磺

氨基还是氯离子,需要对两性蛇笼树脂的总交换量进行测定。

2.4 两性蛇笼树脂的总交换量

两性蛇笼树脂分别用醇洗和水洗的 U_H 和 U_{Cl} 如表 1 所示。由表 1 中可以看出,用乙醇洗涤后,树脂中的 U_H 和 U_{Cl} 几乎相同,说明两性蛇笼树脂对阴、阳离子的吸附是等量的。而用去离子水洗涤后的 U_H 和 U_{Cl} 却相对较少,说明 HCl 被内盐键吸附,用去离子水可以将树脂再生。而 U_{Cl} 偏高是因为小部分游离的叔胺基与氯离子结合,无法用去离子水洗脱。通过对所得数据进行分析,可计算出树脂的内盐键百分率约为 89%(水洗出的离子交换量与碱洗后的离子交换量的比值)。

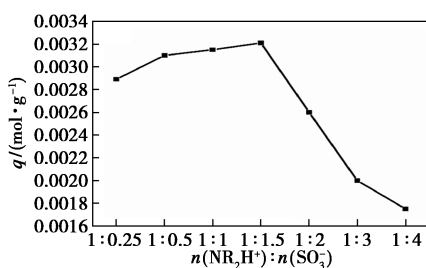
表 1 两性蛇笼树脂的交换容量

洗涤条件	$U_H / (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$U_{Cl} / (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$U_H : U_{Cl}$
乙醇洗	0.00290	0.00310	0.935
水洗	0.00020	0.00027	0.778

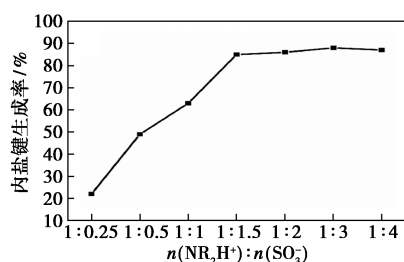
2.5 两性蛇笼树脂的静态吸附性能

2.5.1 乙烯磺酸钠添加量对两性蛇笼树脂吸附量的影响

在合成两性蛇笼树脂过程中,阴、阳功能基团的化学计量平衡是影响树脂分离性能最主要的影响因素,改变乙烯磺酸钠的添加量可以控制树脂中内盐键的生成率。乙烯磺酸钠添加量对树脂吸附量及内盐键生成率的影响如图 4 所示。



(a) 对两性蛇笼树脂的影响



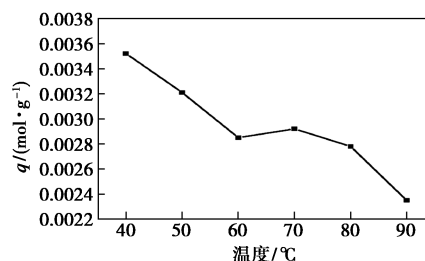
(b) 对内盐生成率的影响

图 4 乙烯磺酸钠添加量对两性蛇笼树脂吸附量及内盐键生成率的影响

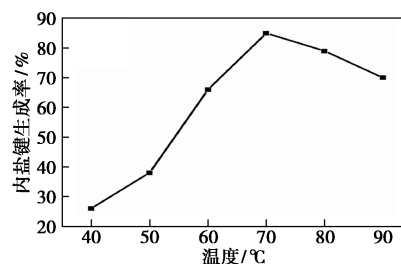
从图 4 中可以看出,随着乙烯磺酸钠添加量的不断增大,树脂的吸附量逐渐增加, $n(\text{NR}_2\text{H}^+) : n(\text{SO}_3^-) = 1:1.5$ 时达到最大值(0.003 21 mol/g),继续添加乙烯磺酸钠,树脂的吸附量逐渐减小,但内盐键生成率基本趋于稳定。研究发现,当 $n(\text{NR}_2\text{H}^+) : n(\text{SO}_3^-)$ 大于 1:1.5 时,只能生成少量的内盐键作为吸附位点。而 $n(\text{NR}_2\text{H}^+) : n(\text{SO}_3^-)$ 小于 1:1.5 时,过量的乙烯磺酸钠会导致产生一部分游离 $-\text{SO}_3^-$,阻碍了树脂对 H_2SO_4 的吸附。

2.5.2 反应温度对两性蛇笼树脂吸附量的影响

合成温度对树脂的吸附量及内盐键生成率的影响如图 5 所示。



(a) 对两性蛇笼树脂吸附量的影响



(b) 对内盐键生成率的影响

图 5 反应温度对两性蛇笼树脂吸附量及内盐键生成率的影响

从图 5(a) 中可以看出,随着反应温度的逐渐升高,树脂的吸附量逐渐降低,在 60~70°C 时较为平缓,而继续增加反应温度,吸附量又逐渐降低。从图 5(b) 中可以看出,低温下内盐键生成率较低,在 70°C 时达到最大值,继续升温内盐键生成率又逐渐下降。这是因为在较低的温度下,乙烯磺酸钠的转化率较小,反应结束后大多溶于液相中,而基体树脂本身对 H_2SO_4 也有较强的吸附能力,所以仍对 H_2SO_4 有一定的吸附量。随着温度的升高,内盐键逐渐生成,内盐键对 H_2SO_4 的吸附逐渐占据主导地位,曲线渐渐趋于平缓。而温度过高又会破坏树脂中的内盐键,导致其吸附量继续下降。根据这一特点对反应温度进行改良,如表 2 所示。

表 2 反应温度对两性蛇笼树脂吸附量的影响

树脂	反应温度与时间	两性蛇笼树脂吸附量/(mol·g ⁻¹)
①	60℃, 8 h	0.00285
②	70℃, 4 h; 60℃, 4 h	0.00291
③	60℃, 4 h; 70℃, 4 h	0.00287
④	70℃, 8 h	0.00292
⑤	70℃, 4 h; 80℃, 4 h	0.00314
⑥	80℃, 4 h; 70℃, 4 h	0.00321

由表 2 中可以看出, ⑥号树脂的吸附量最佳, 达到了 0.003 21 mol/g。⑥号树脂与③号树脂相比, 其后期反应温度均为 70℃, 而前期反应温度不同导致吸附量相差较多, 说明反应前期较高的温度有利于两性蛇笼树脂的合成。综上, 实验应将反应温度控制在前 4 h 80℃, 后 4 h 70℃。

2.5.3 吸附等温线及等温吸附模型

在 25、35℃ 和 45℃ 下对两性蛇笼树脂对 H₂SO₄ 的吸附等温线如图 6 所示。

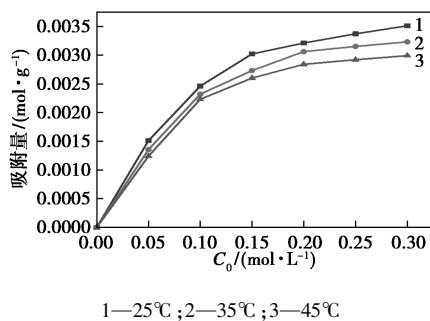


图 6 两性蛇笼树脂对 H₂SO₄ 的吸附等温线

从图 6 中可以看出, 随着 H₂SO₄ 浓度的增加, 树脂对 H₂SO₄ 的吸附量也逐渐增加, 并且随着温度的升高, 其吸附量逐渐减小, 说明吸附过程是放热反应, 实验适宜在室温下进行。采用 Freundlich 与 Langmuir 等温吸附方程拟合两性蛇笼树脂对 H₂SO₄ 的吸附^[18-19]。

Freundlich 吸附方程为:

$$\ln q_e = (1/n) \ln C_e + \ln K_F \quad (5)$$

Langmuir 吸附方程为:

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/K_L q_m \quad (6)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, mol/g; C_e 为平衡浓度, mol/L; k 、 n 、 a 为常数; q_m 为最大饱和吸附量, mol/g。

Freundlich、Langmuir 线性等温吸附模型参数如表 3 所示。

从表 3 中可以看出, Freundlich 和 Langmuir 模型对不同温度下吸附数据拟合的相关系数 R^2 分别为 0.845~0.849 和 0.982~0.992, 所以吸附过程对 Langmuir 等温吸附模型的符合程度较高, 根据 $R_L =$

$1/(1+kC_0)$ 可计算出, $0 < R_L < 1$, 表示吸附很容易进行。

表 3 Freundlich、Langmuir 线性等温吸附模型参数

吸附模型	关联式及参数	温度/℃		
		25	35	45
Freundlich 等温吸附模型	关联式	$\ln q_e = 0.35 \ln C_e - 5.01$	$\ln q_e = 0.38 \ln C_e - 5.05$	$\ln q_e = 0.38 \ln C_e - 5.13$
	k	0.0067	0.0064	0.0059
	n	2.7931	2.6179	2.6077
	R_F^2	0.849	0.844	0.845
	Langmuir 等温吸附模型	关联式	$C_e/q_e = 243.92 C_e + 8.42$	$C_e/q_e = 258.33 C_e + 10.10$
q_m		0.0041	0.0039	0.0036
a		28.945	25.363	24.900
R_L^2		0.992	0.988	0.982

2.5.4 吸附动力学

25℃ 下, 0.2 mol/L 的 H₂SO₄ 在两性树脂上的吸附量随吸附时间的变化曲线如图 7 所示。

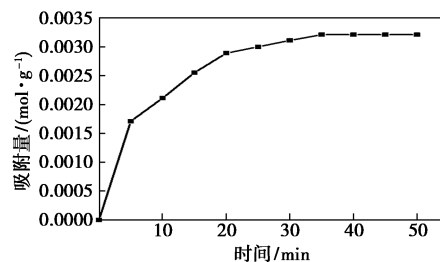


图 7 25℃ 下 H₂SO₄ 在两性蛇笼树脂上的吸附曲线

从图 7 中可以看出, 树脂对 H₂SO₄ 的吸附速率较快, 20 min 时的吸附量为平衡吸附量的 90%, 达到平衡吸附的时间为 35 min。吸附初期, 吸附过程处于液膜扩散阶段, 溶液中的 H₂SO₄ 被快速吸附在树脂的表面; 随着时间的增加, 吸附进入膜扩散和颗粒内扩散阶段, 受到树脂表面和树脂孔隙内的阻力, 吸附速率逐渐降低; 随着在内盐键上的可用吸附位点逐渐减少, 吸附速率逐渐平稳, 最终达到吸附平衡。采用拟一级动力学方程和拟二级动力学方程对数据进行拟合^[20-21], 结果如表 4 所示。

表 4 拟一级动力学模型和拟二级动力学模型参数

	拟一级动力学方程	拟二级动力学方程
关联式	$\ln(Q_e - Q_t) = -5.77505 - 0.11124t$	$t/Q_t = 286.72317t + 1132.20667$
$K_1(K_2)/\text{min}^{-1}$	0.11124	0.0137
$Q_e/(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	0.00311	0.00348
R^2	0.992	0.982

拟一级动力学方程为:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (7)$$

拟二级动力学方程为:

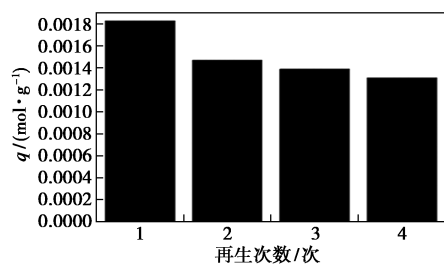
$$t/Q_t = t/Q_e + 1/(K_2 Q_e^2) \quad (8)$$

式中: t 为吸附时间; Q_t 和 Q_e 分别为 t 时刻的吸附量和平衡吸附量; K_1 和 K_2 分别为拟一级和拟二级动力学方程的速率常数。

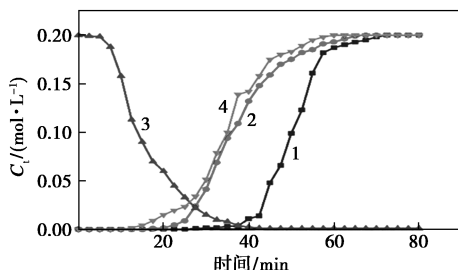
从表4中可以看出,拟一级动力学吸附模型的线性相关系数 $R_1^2 > 0.990$,且拟一级动力学模型中的理论平衡吸附量(0.003 11 mol/g)接近于实际平衡吸附量(0.003 21 mol/g),因此,拟一级动力学模型更符合吸附过程。

2.6 两性蛇笼树脂的动态吸附-脱附性能

动态吸附-脱附及再生吸附的穿透曲线分别如图8所示。



(a) 脱附再生



1—初级吸附;2—再次吸附;3—动态脱附;4—四次吸附

(b) 穿透曲线

图8 两性蛇笼树脂的脱附再生及穿透曲线

从图8中可以看出,利用式(4)计算可知,树脂初次动态吸附的吸附量为0.001 83 mol/g,用去离子水再生后进行吸附,其穿透曲线左移,饱和吸附时间从70 min变化到62.5 min,吸附量为0.001 47 mol/g,是原吸附柱吸附量的80.3%,这是因为树脂内未配对成内盐键的游离叔胺基对H₂SO₄也有一定的吸附能力,而去离子水只能洗脱以内盐键为吸附位点所吸附的H₂SO₄。当树脂经过3个吸附-脱附循环实验后,第4次再生吸附的吸附量与初次再生吸附的吸附量相比仅略低(0.001 42 mmol/g),饱和吸附时间基本相同,说明去离子水对树脂有较好

的脱附能力,两性蛇笼树脂用作回收H₂SO₄时,可重复利用,极大地降低了成本。

3 结论

采用互贯法制备了含有-NR₂H⁺和-SO₃⁻阴阳功能基团的RSO₃⁺N(CH₃)₂R'型两性蛇笼树脂,通过测定反应过程中磺酸基分配系数,证明乙烯磺酸钠的聚合场所主要在树脂内部;通过红外光谱表征及总交换量测定验证了树脂中内盐键的生成;通过静态吸附与动态吸附-脱附实验确定了两性树脂的最佳制备条件为:反应温度控制在前4 h 80℃,后4 h 70℃;叔胺基与乙烯磺酸钠摩尔比 $n(\text{NR}_2\text{H}^+) : n(\text{SO}_3^-) = 1 : 1.5$ 。吸附过程符合Langmuir型单分子层化学吸附,在室温下的最大饱和吸附量为0.004 1 mol/g。并证明了两性蛇笼树脂良好吸附能力及去离子水再生能力。

RSO₃⁺N(CH₃)₂R'型两性蛇笼树脂对H₂SO₄具有良好的吸附性能,并且使用去离子水即可脱附,相比一般离子交换树脂处理废水时的高消耗,极大地降低了回收利用的成本,在酸性废水处理的规模化推广与应用方面应受到更多重视。

参考文献

- [1] Gadipelly C, Pérez-González A, Yadav G D, et al. Pharmaceutical industry wastewater: Review of the technologies for water treatment and reuse[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(29): 11571-11592.
- [2] Chindaprasirt P, Rattanasak U. Synthesis of porous alkali-activated materials for high-acidic wastewater treatment[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 33: 101118.
- [3] Vélez-Pérez A, Rn A, Hernández-Flores B, et al. Industrial acid mine drainage and municipal wastewater co-treatment by dual-chamber microbial fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(26): 13757-13766.
- [4] 邓景衡. 酸性矿山废水处理技术研究进展[J]. *广州化工*, 2015, 43(15): 12-13.
- [5] 郑宇, 颜幼平, 陈泽龙. 含酸废水处理综述[J]. *广东化工*, 2009, 36(8): 153-182.
- [6] Shen X L, Chen X M. Membrane-free electrodeionization using phosphonic acid resin for nickel containing wastewater purification[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 223: 88-95.
- [7] Fu W, Ji G Z, Chen H H. Molybdenum sulphide modified chelating resin for toxic metal adsorption from acid mine wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 251: 117407.
- [8] Anthony M, Ahmed A, Allen S J, et al. Ion exchange homogeneous surface diffusion modelling by binary site resin for the removal of nickel ions from wastewater in fixed beds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 358: 1-10.

(下转第223页)

- Co₃O₄ ternary heterostructure for high-efficient photocatalytic hydrogen production [J]. Applied Surface Science, 2020, 509 (15): 145371.
- [8] Dong Y, Qin Y, Xia Q, *et al.* One-pot calcination synthesis of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/g-C₃N₄ photocatalyst with a step-scheme heterojunction structure [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 56 (21): 208–217.
- [9] Zhang Z, Yin Q, Xu L, *et al.* Potassium-doped-C₃N₄/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S photocatalysts toward the enhancement of photocatalytic activity under visible-light [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 816 (5): 152654–152654.
- [10] Dai D S, Xu H, Ge L, *et al.* In-situ synthesis of CoP co-catalyst decorated Zn_{0.5}Cd_{0.5}S photocatalysts with enhanced photocatalytic hydrogen production activity under visible light irradiation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 217 (15): 429–436.
- [11] Zhang J, Zhao Y, Wu A L, *et al.* Ni(OH)₂/Ni/g-C₃N₄ composite: An efficient electrocatalyst for hydrogen evolution [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021, 49 (2): 198–204.
- [12] Li G, Huang J M, Wang N N, *et al.* Carbon quantum dots functionalized g-C₃N₄ nanosheets as enhanced visible-light photocatalysts for water splitting [J]. Diamond and Related Materials, 2021, 116: 108242.
- [13] Zhong Q D, Lan H Y, Zhang M M, *et al.* Preparation of heterostructure g-C₃N₄/ZnO nanorods for high photocatalytic activity on different pollutants (MB, RhB, Cr(VI) and eosin) [J]. Ceramics International, 2020, 46 (8): 12192–12199.
- [14] Liu Y J, Zhou F, *et al.* Significantly enhanced performance of g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ films for photocatalytic degradation of pollutants under visible-light irradiation [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2016, 32 (2): 284–290.
- [15] Yang D, Li L L, Xiao G, *et al.* Steering charge kinetics in metal-free g-C₃N₄/melem hybrid photocatalysts for highly efficient visible-light-driven hydrogen evolution [J]. Applied Surface Science, 2020, 510: 145345.
- [16] Chu Y C, Lin T J, Lin Y R, *et al.* Influence of P, S, O-doping on g-C₃N₄ for hydrogel formation and photocatalysis: An experimental and theoretical study [J]. Carbon, 2020, 169 (1): 338–348.
- [17] Guo F, Wang L J, Sun H R, *et al.* A one-pot sealed ammonia self-etching strategy to synthesis of N-defective g-C₃N₄ for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45 (55): 30521–30532.
- [18] Zhou Y J, Zhang L X, *et al.* N-doped graphitic carbon-incorporated g-C₃N₄ for remarkably enhanced photocatalytic H₂ evolution under visible light [J]. Carbon, 2016, 99: 111–117.
- [19] Zhong Y, Zhong G, Ma F, *et al.* Utilizing photocorrosion-recrystallization to prepare a highly stable and efficient CdS/WS₂ nanocomposite photocatalyst for hydrogen evolution [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 199: 466–472.
- [20] Yang G R, Yan W, Zhang Q, *et al.* One-dimensional CdS/ZnO core/shell nanofibers via single-spinneret electrospinning: Tunable morphology and efficient photocatalytic hydrogen production [J]. Nanoscale, 2013, 5 (24): 12432–12439. ■

(上接第 217 页)

- [9] Zhai J M, Wang W Z, An X C, *et al.* Acid wastewater treatment by diffusion dialysis in chemical fiber factory [J]. Membrane Science & Technology, 2003, 23 (1): 18–20.
- [10] Hatch M J, Dillon J A, Smith H B. Preparation and use of snake-cage polyelectrolytes [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1957, 49 (11): 1812–1819.
- [11] 孟庆财, 邓爱琴, 朱长瑛. 两性蛇笼树脂的开发及应用 [J]. 合成纤维工业, 1995, (1): 6–13, 16.
- [12] 肖尊宏, 曾纪朝. 强碱弱酸两性树脂应用于常规水处理的研究 [J]. 邵阳学院学报 (自然科学版), 2004, (1): 68–71.
- [13] Hatch M J, Smith H B. Use of snake-cage polyelectrolytes for purifying glycerine [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1961, 38: 470–473.
- [14] Hirota M, Sun Z Y, Masashi Y, *et al.* Separation of sulfuric acid and monosaccharides with a strong-base anion exchange resin containing polystyrenesulfonate as polymeric counter ion to reduce tailing of sulfuric acid [J]. Journal of Ion Exchange, 2014, 25 (4): 81–87.
- [15] 周永华, 钟宏. 两性蛇笼树脂的合成、性能及应用 [J]. 湖南化工, 1999, (3): 3–5.
- [16] Michael S S. Interpenetrating polymer networks: So happy together? [J]. Polymer, 2020, 207: 122929.
- [17] Amphlett J, Pepper S E, Riley A L, *et al.* Impact of copper(II) on activation product removal from reactor decommissioning effluents in South Korea [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 82: 261–268.
- [18] Muca R, Koodziej M, Pitkowski W, *et al.* Effects of negative and positive cooperative adsorption of proteins on hydrophobic interaction chromatography media [J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1625: 461309.
- [19] Zhang J P, Zhang F S. Recycling waste polyethylene film for amphoteric superabsorbent resin synthesis [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 331: 169–176.
- [20] Serkan E. Preparation and characterization of an IPN type chelating resin containing amino and carboxyl groups for removal of Cu(II) from aqueous solutions [J]. Reactive and Functional Polymers, 2014, 75: 63–74. ■