

吸水树脂吸附分离研究进展^{*}

谢建军¹, 刘新容², 梁吉福², 刘 赛²

(1. 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 流变力学与材料工程研究所, 长沙 410004

2. 湘潭大学高分子材料研究所, 湘潭 411105)

摘要:吸水树脂, 也称高弹性凝胶, 是一种新型功能高分子材料, 具有优良的吸水 and 保水性能, 已广泛用作生理卫生用品等, 而很少用作吸附分离材料。本文在对吸水树脂的基本类型与主要特点、影响吸液性能的因素进行简要介绍的基础上, 对吸水树脂的结构及其吸液机理、配位原子和配位基及其作用、重金属离子吸附行为、吸附过程影响因素进行了评述, 并对吸水树脂应用于吸附研究进行了展望。

关键词:吸水树脂; 吸附分离; 金属离子; 超强吸水剂; 综述

吸水树脂是一种不能溶于水, 但能吸收自身重量的几十倍乃至几千倍的水, 即使在加压下也能保持所吸水分的包含功能性亲水基团的三维网络聚合物。它是水溶性聚合物的延伸与拓展, 与水溶性聚合物相比, 吸水树脂需交联, 有的还需应用水解技术; 它具有低交联度、高溶胀率、不溶于水的结构和性能特征; 具有吸水能力强, 保水性好, 吸水后即使加压也不脱水(又称保水剂), 同时具有一般高分子化合物的基本特性, 属功能高分子范畴, 又可称高吸水性功能高分子; 吸水后形成水凝胶, 具有弹性凝胶的基本特性, 也称为高弹性凝胶^[1]。

吸水树脂的分类方法很多, 一般可按原料来源、亲水化方法、亲水基团类型、交联方法、制品形态等进行分类^[1]。按原料来源可分为纤维素系、淀粉系和合成树脂系三大类, 按亲水基团类型可分为阴离子系、阳离子系、两性离子系、非离子系和多种亲水基团系五大类型^[1]。

影响其吸液、吸附性能的因素很多, 如吸水树脂的类型、组成, 聚合方式, 聚合工艺条件, 交联剂类型及其交联密度, 溶液中离子类型与离子强度(或盐溶液浓度)、pH 值、温度等。邹新禧等^[1~6]对高吸水性树脂合成及应用、吸液性能影响因素、吸液机理、改性与强化途径进行了详细的综述。

吸水树脂不仅可用作吸水 and 保水材料, 而且还可用于各种金属离子, 尤其是重金属离子的富集、分离及回收, 具有广泛的应用价值^[1]。至今将吸水树脂应用于重金属离子吸附分离的研究文献报道很少, 将聚丙烯酸系、聚丙烯酰胺系吸水树脂应用于重金属离子吸附的研究报道更少。然而将螯合树脂应用于重金属离子吸附分离的研究却有大量文献报道。

1 吸水树脂的结构及其吸液机理

一般地, 吸水树脂是一类含功能性亲水基团的三维网络聚合物。从化学结构看, 吸水树脂主链或接枝侧链上含有亲水性基团如羧基、羟基、酰胺基、磺酸基即 $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONH}-$, $-\text{SO}_3\text{H}$ 等; 从物理结构看, 高吸水性树脂是一个低交联度的三维网络, 其骨架可以是淀粉、纤维素或合成树脂, 其吸水功能基团随接枝用聚合物原料(如淀粉、纤维素)及接枝单体、合成树脂的聚合单体结构不同而不同; 从微观结构看, 高吸水性树脂的微观结构因合成体系不同而呈现出多样性, 如淀粉接枝丙烯酸的海岛型

基金项目:湖南省省科技计划项目资助(05NK3052), 中南林业科技大学人才基金项目资助;

作者简介:(谢建军, 男, 1964 年 10 月 10 日出生, 湖南湘潭人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事生物基功能高分子材料、聚合反应工程、胶粘剂与胶体工程、吸附分离工程方面的研究。E-mail: xiejianjun12@sina.com.)

结构、纤维素接枝部分水解丙烯酰胺的蜂窝型结构、部分水解聚丙烯酰胺的粒状结构等。淀粉、纤维素类吸水树脂的主要优点在于原料成本低廉及可生物降解性,但吸液量低;而合成吸水树脂用单体来源广泛,吸液量大,但价格较高,生物可降解性差(难降解)。淀粉、纤维素系吸水树脂即使接枝改性后也难以达到合成吸水树脂的吸液能力。

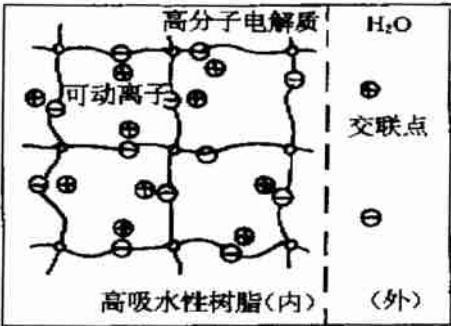


图 1 吸水树脂的离子网络结构示意图

Figure 1 Structural drawing of the ion network for the water-absorbing resin

迄今为止,吸水树脂较为通用的吸液机理是离子网络理论。该理论认为^[1],大多数吸水树脂呈三维网络结构。网络中分布着许多亲水基团,离子型的亲水基团遇水开始离解,阴离子固定于高分子链上,阳离子为可移动离子(如图 1 所示),随着亲水基团的进一步离解,阴离子数目增多,离子之间的静电斥力增大使树脂网络扩张,水分子进入网状结构后通过氢键与树脂的亲水基团作用,同时为了维持电中性,阳离子不能向外部溶剂扩散,导致可移动阳离子在树脂网络内的浓度增大,网络内外的渗透压随之增加,水分子进一步渗入。随着吸水量的增大网络内外的离子浓度差逐渐减小,渗透压差趋于零;同时随着网络扩张其弹性收缩力也在增加,逐渐抵消阴离子的静电斥力,最终达到吸水平衡。

2 配位原子和配位基及其作用

吸附(螯合)树脂是一类多配位型亲(吸)水凝胶,通过功能基与金属离子形成环状螯合物,其中五元环或六元环螯合物比相应的单齿配体络合物具有更高的稳定性。不同功能基对不同金属离子的螯合效应不同,使其络合选择性有显著差异。由于螯合树脂与金属离子络合时形成离子键与配位键,即把离子交换与络合反应结合在一起,因而比普通离子交换树脂对金属离子具有更高的吸附能力和吸附选择性。它们几乎能定量地从稀溶液中吸附某些金属离子,在分离、冶金、水质处理和海洋资源利用等领域都有广泛的应用价值^[7]。在吸附、螯合树脂中,一般所用的配位基如表 1^[8],将这些配位基的复数固有的配位原子导入高分子基体即是螯合树脂。这些树脂常用的主要有交联聚丙烯酸盐^[9,10]、聚丙烯酰胺及其改性产物^[11~13]、聚丙烯酸羟乙酯(PHEMA)^[10]、交联聚苯乙烯改性产物^[14]、聚乙烯亚胺^[15]、纤维素衍生物^[16]、甲壳质及其改性物^[17~19]、木质素及其改性物^[20,21]、其它天然高分子吸附剂^[18,22]等等。吸附、螯合树脂按基团分类如表 2^[8]。

表 1 吸附(水)树脂的各种主要配位原子和配位基
Table 1 Major coordinating atoms and groups of the water-absorbing resins

配位原子	配位基
O	$\geq N \rightarrow O, C=O, -NO_2, -NO, -SO_3H, -COOH, -COOR, -OH, -O-, -PHO(OH), PH(OH)_2, -AsO(OH)_2$
N	$-NH_2, >NH, \geq N, >C=NH, >C=N-, >C=N-OH, -CONH-OH, -CONH_2, -CONHNH_2, -N=N-,$ 含氧杂环
S	$-SH, -S-, -COSH, -CS-S-S-CS-, -CSNH_2, -CSSH, -SCN-$
P	$>P=(一、二、三烷基或芳香基磷)$
As	$>As=(一、二、三烷基或芳香基砷)$
Se	$SeH(硒醇、硒酚), >C=Se, -CSeSeH- (二硒代羧酸)$

从上可知,吸水树脂和吸附树脂都是带有亲水基团的聚合物水凝胶。对吸附树脂,基团数目多(见表1),大部分亲水性较弱,但分子结构或亲水基团中必须有含孤对电子的原子,吸附金属离子时主要通过N、O、S等原子与金属离子形成配合物或螯合物。而吸水树脂,亲水基团种类少(为吸附树脂的一部分),且应具有强亲水性,主要为-COOH, -OH, -CONH₂, -CONH-, -SO₃H, 与水分子通过氢键作用而吸附(吸收)水分,同时三维网络在渗透压差作用下扩张与回缩,包络部分水分,最后达到吸水平衡。

表 2 螯合树脂按官能团的分类
Table 2 Types of the functional groups of the chelating resins

螯合树脂类型	官能基团	螯合树脂类型	官能基团
羧酸型	-COOH	磷酸型	-PO(OH) ₂
聚胺型	-CH ₂ CH ₂ NH-	二硫代胺基甲酸型	=N-CSSH
氨基羧酸型	-NC(H ₂ COOH) ₂	二硫羧酸型	-CSSH
羧肟型	-CONHOH	硫醇型	-SH
β-二酮型	-COCH ₂ -COCH ₃	硫脲型	-NC(CH ₂)S

如果吸水树脂吸液过程中溶液中存在金属离子,必然导致吸液倍率显著降低,因部分吸水基团已被金属离子吸附或螯合或交联(多价金属化合物本身就是吸水树脂的一类交联剂^[1]),这些吸水基团不能再吸水。聚丙烯酸盐系中带有一COOH,聚丙烯酰胺系中带有一CONH₂,且聚丙烯酸盐或聚丙烯酰胺中活性官能团密度较大,不仅能亲水、吸水;如有多价金属离子存在时,也能与其螯合、吸附或者发生离子交换作用,作为吸附剂可有效的去除工业废水中多价(有毒重)金属离子,也可回收贵金属离子和过渡金属离子。

3 吸水树脂对重金属离子的吸附

废液中的重金属离子吸附分离、回收是一种行之有效的方法^[7,23,24]。重金属离子不能为微生物所降解,只能在各种形态之间相互转化、分散和富集,称为重金属离子的迁移^[25],重金属离子在水体中的迁移主要与沉淀、配位、螯合、吸附和氧化还原作用有关。

目前对吸水树脂吸附过渡金属离子的研究主要集中在对二价金属离子的吸附,对三价金属离子的吸附研究较少。Lee等研究了交联聚[丙烯酸钠-*N,N*-二甲基(丙烯酰胺基丙基)丙磺酸胺]^[26]、聚(丙烯酸钠-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠)^[27]、交联聚(丙烯酸钠-磺酸甜菜碱)^[28]在CuCl₂、CoCl₂、NiCl₂溶液中的吸液性能(吸液倍率和吸液动力学),以及聚(丙烯酸钠-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠)^[27]在CuCl₂、CoCl₂、NiCl₂溶液中单体配比、溶液初始浓度对Cu²⁺、Co²⁺、Ni²⁺吸附量的影响;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠单体用量增加,金属离子吸附量减小;而溶液初始浓度增加,吸附量增加,且吸附量顺序为Cu²⁺>Co²⁺>Ni²⁺。他们^[28]也研究了不同(丙烯酸钠-磺酸甜菜碱)型交联共聚物在CuCl₂溶液中磺酸甜菜碱类型、初始溶液浓度、样品用量对Cu²⁺吸附性能的影响;Cu²⁺吸附量随吸水树脂类型而变、随样品用量增加而出现最大值。郑庆锋等^[29]研究聚(*N*-乙烯基甲酰胺/丙烯腈)水解产物对Cu²⁺、Cr³⁺、Co²⁺及Ni²⁺后得到,它具有很高的吸附能力并可反复使用。Shukla^[30]研究了改性黄麻纤维对Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺的吸附,其吸附过程服从Langmuir等温吸附模型,吸附量随溶液pH增加而增加。Pekel等^[31]考察了*N*-乙烯基咪唑/马来酸共聚物对Cu²⁺和Co²⁺的吸附,该树脂25℃、pH=5.0下吸附平衡时对Cu²⁺和Co²⁺的吸附量分别为3.71和1.25mmol·g⁻¹干凝胶。Wasikiewicz等^[32]比较了羧甲基甲壳质(carboxymethylchitin)和羧甲基壳聚糖(carboxymethyl-chitosan)对各种金属离子吸附行为,发现:当溶液pH值在2~3之间时对Au的吸附最有利;对Au的吸附随离子起始浓度的增大而增大,在Sc、Pd、Au、Cd、V和Pt的选择性吸附中,对Au的选择性吸附最好。

Kasgoez等^[11]将聚丙烯酰胺树脂胺基化和磺甲基化,在不同的pH值下考察树脂在Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺混合离子溶液中对金属离子的吸附选择性,发现胺基化的树脂对Cu²⁺有很好的选择性,而磺甲基化则对Pb²⁺有很好的选择性。Kesenci等^[33]发现乙二醇双丙烯酸酯与丙烯酰胺共聚物对Pb²⁺、Hg²⁺和Cd²⁺的吸

附量顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$, 且 20°C 溶液 $\text{pH}=6.0$ 时吸附量达最大, 此时该树脂对 Pb^{2+} 的吸附量为 $1.825\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。杨云峰等^[34]考察了自制的甲基丙烯酸螯合树脂对 Cu^{2+} 的螯合性能, 发现聚甲基丙烯酸螯合树脂在室温下 1h 时对 Cu^{2+} 的吸附量可达 $4.405\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, Cu^{2+} 浓度可从 $0.10040\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.02927\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

Debasish 等^[35]利用水溶液法制得的自交联聚丙烯酸型(PA)高吸水树脂, 此树脂无色无味, 并对 Ca^{2+} 具有很强的络合性, 当溶液 $\text{pH}<7$ 时 PA 与 EDTA 络合 Ca^{2+} 的能力相差不多, 但当 $\text{pH}>7$ 时, PA 的络合能力急剧上升, 远远高于 EDTA。Li 等^[36]在 $10\%\text{NaOH}$ 溶液中通过控制聚丙烯酰胺的水解, 制备了 PAAAM 水凝胶, 然后测定了其吸附各种金属离子能力随吸附时间、溶液 pH 及其离子强度的变化。结果表明, 在 $\text{pH}>5$ 时与竞争离子 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 相比, PAAAM 吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的能力更强, 且在 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 溶液中可解吸 94% 的已吸附离子。因此, PAAAM 水凝胶能成功地应用于含 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 溶液中的回收和分离纯化, 也可应用于示踪环境分析如薄膜扩散梯度(DGT)技术。Oeztop 等^[37]制备了不同交联剂交联的聚丙烯酰胺(AM)-丙烯酸钠(NAA)共聚物, 研究了酵母细胞溶胀、扩散、固定化及乙醇的生产。Duran 等^[38]采用⁶⁰Co- γ 合成了不同单体 AM 共聚组成的聚丙烯酸-聚丙烯酰胺水凝胶(PAAAM), 并将其应用于染料 Janus 蓝 B(JGB)、Congo 红(CR)的吸附分离, 结果表明: 流体进入水凝胶的扩散过程服从非费克(non-Fick)扩散机理; 对 JGB 的吸附量较高, 而对 CR 不能吸附; PAAAM 水凝胶能成功地用于包含某些纺织染料废水的纯化分离。PAAAM 吸附茶碱的解吸动力学也遵循非费克扩散机理^[39]。Zhang 等^[40]研究了互穿聚合物网络 PAAAM/聚烷基氯化铵(PAAC)对药物的装载和释放过程。本课题组刘新容^[41]采用溶液聚合方法制备了 PAAAM 吸水树脂, 并探讨了其在 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 溶液中的吸附性能。实验发现: PAAAM 树脂对 Fe^{3+} 的吸附, 室温下 $\text{pH}=3.0$ 时吸附量先随初始 Fe^{3+} 浓度增大而增大到 $171\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 当 Fe^{3+} 大于 $5.625\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 吸附量随初始 Fe^{3+} 浓度的增大而减小。对室温下 $\text{pH}=4.0$ 时 Cu^{2+} 的吸附, 当 Cu^{2+} 浓度小于 $10.75\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, PAAAM 树脂对 Cu^{2+} 的吸附量随初始 Cu^{2+} 浓度增大而增大, 大于此浓度时, PAAAM 树脂对 Cu^{2+} 的吸附量趋于平衡值 $247\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。经拟合, PAAAM 树脂对 Cu^{2+} 的吸附与金属离子初始浓度的关系符合 Langmuir 等温吸附模型。同时, 在初始阶段吸附速率较快, 然后变慢, 吸附约 2h 后达平衡, 吸附动力学可用拟二级化学吸附动力学方程拟合。溶液 pH 值对 PAAAM 树脂吸附过渡金属离子影响较大, 当溶液 pH 值在 $2.31\sim 4.15$ 之间时, PAAAM 树脂对 Cu^{2+} 的吸附量随 pH 的增加而增大, 而溶液 pH 值的区间为 $1.0\sim 2.07$ 时, PAAAM 树脂对 Fe^{3+} 的吸附量随 pH 的增大而增大。而梁吉福^[42]则采用悬浮聚合法制备了 PAAAM 吸水凝胶, 研究了单一 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 溶液及其任意二元溶液和三元溶液的吸附性能, 以及 PAAAM 重复使用性能, 得到在相同的 pH 值时, PAAAM 树脂在单金属离子溶液中吸附能力的大小顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, 不同 pH 时随金属离子溶液 pH 值的增大而增加, 最终趋于平衡, 平衡时金属离子最大吸附量分别为 166.4 、 113.5 及 $101.8\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 不同的是, Cu^{2+} 达到最大吸附量时的 pH 值为 5.5 , 而 Ni^{2+} 及 Co^{2+} 分别为 6.5 与 7.0 , 同时, Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附量随溶液 pH 值上升增加的趋势较之 Cu^{2+} 平缓。溶液初始浓度不同时, 金属离子的吸附量随其溶液初始浓度增大而迅速增加, 至浓度约为 $0.006\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时增加的趋势渐缓, 最后在溶液浓度为 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 附近达到平衡, 此时最大的金属离子吸附量分别为 161.5 、 117.5 、 $107.0\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在二、三元混合溶液中对 Cu^{2+} 具有很好的选择性吸附, 吸附量顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$; 在三元混合离子溶液中, 对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 离子的吸附量分别为 79 、 38 、 $21\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。重复吸附实验过程中, 树脂对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 离子的吸附量未急剧降低, 重复吸附 4 次后, Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 离子的吸附量仍为最大吸附量的 80% 以上。

4 吸水树脂吸附金属离子的影响因素

影响高吸水树脂对重金属或过渡金属离子吸附量的因素比较多。吸水树脂方面, 不同单体及其配比合成的树脂对不同离子的吸附不同, 对同一种离子的吸附也不同。Kilic 等^[43]利用辐射使丙烯酰胺与烯丙基硫脲共聚合, 发现该共聚物对金离子 Au^+ 的吸附量随辐射能量的增大而增大, 对 Au^+ 的吸附量比均聚丙烯酰胺对 Au^+ 的吸附量要大得多, 前者对 Au^+ 的吸附量达 $940\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 且吸附速率非常快, 在一定酸

性条件下,吸附的金离子也较易解吸。对一定吸水树脂,即对于同种聚合物吸附剂而言,吸水树脂对金属离子吸附作用的影响因素很多,主要有:

(1) 聚合方法与聚合工艺条件 不同的聚合方式得到的吸水树脂的颗粒形态不同,进而影响其吸液吸附性能。一般地,制备吸水树脂聚合方法有溶液聚合、悬浮聚合(含反相悬浮聚合)、乳液聚合(含反相乳液聚合);前者聚合后产物经粉碎为粉末状,后两者得颗粒状,但两者的颗粒粒径不同,悬浮聚合粒子直径大于乳液聚合粒径。聚合方式主要影响吸水树脂的微观化学结构。本课题组研究表明^[41, 42],相同条件下悬浮聚合所得吸水树脂的吸液吸附速率稍高于溶液聚合所得吸水树脂的,但平衡吸附量无明显差别(吸附树脂用量 0.4g, 初始溶液浓度 2mmol·L⁻¹, 室温下 pH≈6.0, 吸附时间 12h 时 Cu²⁺ 平衡吸附量都为 160 mg·g⁻¹左右)。

聚合工艺条件不同,吸水树脂的吸液吸附性能差别很大。聚合工艺条件包括聚合配方、聚合温度及时间、交联剂种类与用量(即交联密度)、交联方式、溶液 pH 值、其它因素如溶液是否存在无机盐等。

(2) 溶液 pH 值:不同的离子对 pH 值有不同的要求。一般来讲,降低 pH 值不利于吸附。因为在酸性条件下高吸水树脂网络链间斥力较小,未充分溶胀,减少了与金属离子吸附的机会。

(3) 树脂用量与金属离子浓度:在一定范围内,树脂用量越多,原液中金属离子的去除率越大,但用量太多则造成了树脂的浪费。金属离子浓度在一定范围内,浓度越大,树脂单位吸附量越多,但超过一定浓度后吸附量不变,原液中金属离子去除率降低。

(4) 形状:比表面积越大,吸附容量越大,吸附速率越快。对于颗粒物,吸附速率主要受颗粒内孔隙扩散的影响,而对于薄片,内部和外部的扩散均有影响。

(5) 金属离子半径:当两种或两种以上的金属离子共存于一种溶液中时,离子半径合适的离子则优先被吸附。

5 展望

重(或贵)金属离子的吸附分离方法很多,但将吸水树脂应用于吸附分离研究还刚起步,有待在下面几方面进一步探索。

(1) 对高吸水树脂具有较高的吸液倍率,将其应用于吸附分离过程,与小分子或低吸水倍率的高分子吸附剂相比,吸附后剩余液体体积变化较大,如何更准确的表征其吸附量,是当前吸水树脂作为吸附分离材料的研究课题;

(2) 众所周知:对于材料,结构决定其性能。因此,吸水树脂作为吸附分离材料,首先必须对吸水树脂的化学结构与吸附性能的关系、吸附机理进行研究,从而进一步探讨各吸附基团结构对吸附金属离子贡献大小;

(3) 聚合物的结构取决于该聚合物的合成过程机理与工艺条件。因此,深入开展吸水树脂聚合动力学及机理研究,及其与聚合过程工艺条件的关系,特别是交联网络空间大小即交联密度很有必要;

(4) 被吸附溶液的 pH 值对高分子吸附过程影响显著,不同的高分子吸附剂与被吸附重金属离子种类具有不同的 pH 适用范围。对被吸附溶液 pH 如何影响高分子吸附过程的作用机理研究,是当前吸水树脂作为吸附分离材料应用研究亟待解决的问题;

(5) 高分子吸附理论多半沿用小分子气固等温吸附理论,如 Langmuir 等温吸附理论等。对于高分子的吸附,特别是吸水树脂的吸附是否完全合适,也是今后研究的一个主题;

(6) 温度变化显著地影响聚合物分子链段和吸附质分子的活动性、改变溶剂的作用力以及溶剂与吸附质分子对高分子吸附剂的竞争吸附。变温和高温吸附过程是吸附研究的难点。对高分子的变温或高温吸附过程更是如此,有待更深入研究;

(7) 对高分子吸附过程的模型化,已有众多文献报道,大多结果都认为拟二级化学吸附动力学模型较其它模型为好,但目前对高分子吸附树脂吸附其它小分子,特别是重金属离子的反应过程机理、吸附后螯合物的结构缺乏必要的表征,是吸水树脂应用于重金属离子吸附分离的又一研究领域;

(8) 吸附过程模型假设吸附过程是吸附质浓度恒定的等温单分子层吸附,然而一般吸附过程溶液中的吸附质浓度大都随吸附时间的延长而减小。因此就吸附质浓度变化对高分子吸附剂吸附重金属离子的吸附分离过程模型化研究有待进一步深入。

参考文献:

- [1] 邹新禧著. 超强吸水剂. 北京:化学工业出版社, 2001, 第二版.
- [2] 王解新,陈建定. 功能高分子学报, 1999, 12(2): 211~217.
- [3] Dayal U, Mehta S K, Choudhary M S, Jain R C. J M S—Rev Macromol Chem Phys, 1999, C39(3): 507~525.
- [4] 贾振宇,崔英德,黎新明,尹国强. 化工进展, 2004, 23(3): 468~471.
- [5] 赵军子,翁志学. 高分子通报, 2001, (6): 72~77.
- [6] 陈卫星,石玉. 西安工业学院学报, 2001, 21(1): 67~72.
- [7] 罗正贵, 闻荻江. 苏州大学学报, 2004, 24(1): 55~59.
- [8] 许景文. 离子交换与吸附, 1994, 10(3): 247~286.
- [9] Kirwan L J, Fawell P D, van Bronswijk W. Langmuir, 2003, 19: 5802~5807.
- [10] Moradi O, Modarress H, Noroozi M. J Colloid Interface Sci, 2004, 271: 16~19.
- [11] Kasgoz H, Oezguemues S, Orbay M. Polymer, 2003, 44: 1785~1793.
- [12] Li W, Zhao H, Teasdale P R, John R. Polymer, 2002, 43: 4803~4809.
- [13] Kiatkamjornwong S, suwannala P. Radiat Phys Chem, 1998, 52: 217~221.
- [14] Kavakli C, Tuncel S A, Salih B. Separ Purif Techn, 2005, 45: 35~43.
- [15] Chanda M, Rempel G L. React Funct Polym, 1997, 35: 197~207; Ind Eng Chem Res 2001, 40, 1624~1630.
- [16] Akama Y, Yamada K, Itoh O. Anal Chim Acta 2003, 485, 19~24.
- [17] Wu F C, Tseng R L, Juang R S. Water Res, 2001, 35(3): 613~618.
- [18] Sag Y, Aktay Y. Biochem Eng J, 2002, 12: 143~153.
- [19] Ngah W S W, Enlud C S, Mayanar R. React Funct Polym, 2002, 50: 181~190.
- [20] Mohan D, Pittman Jr C U, Steele P H. J Colloid Interface Sci, 2006, 297: 489~504.
- [21] 范娟,詹怀宇,刘明华. 中国造纸学报, 2004, 19(2): 181~187.
- [22] Bai R S, Abraham T E. Water Res, 2002, 36: 1224~1236.
- [23] 张剑波,冯金敏. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(1): 46~51.
- [24] 黄美荣,李新贵,彭前云. 工业水处理, 2005, 25(1): 14~17.
- [25] 廖自基. 环境中微量金属元素的污染危害与迁移转化. 北京:科学出版社, 1989: 28~30
- [26] Lee W F, Yeh P L. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 499~507.
- [27] Lee W F, T Y M. J Appl Polym Sci, 1999, 72: 1221~1232.
- [28] Lee W F, Hsu C H. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 229~237.
- [29] 郑庆锋, 郑建军, 陈小娟. 水处理技术, 2004, 30(4): 211~212, 223.
- [30] Shukla S R, Pai R S. Bioresource Techn, 2005, 96: 1430~1438.
- [31] Pekel N, Salih B, Guven O. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2005, 42(1): 89~96.
- [32] Wasikiewicz J M, Nagasawa N, Tamada M. et al. Nuclear Instr Meth Phys Res, 2005, B236(4): 617~623.
- [33] Kesenci K, Say R, Denizli A. Eur Polym J, 2002, 38(7): 1443~1448.
- [34] 杨云峰, 刘强. 华北工学院学报, 2000, 21(4): 319~322.
- [35] Debasish K, Gekorge B A, Recardo E B, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 73(7): 1097~1115.
- [36] Li W, Zhao H, Teasdale P R, John R, Zhang S. React Funct Polym, 2002, 52: 31~41.
- [37] Oeztop H N, Oeztop A Y, Karadag E, et al. Enzyme Microbial Techn., 2003, 32: 114~119.
- [38] Duran S, Solpan D, Gueven O. Nuclear Instrum Methods Phys Res, 1999, B151: 196~199.
- [39] Katime, I, Novoa R, de Apodaca E D, Mendizabal E, Puig J. Polym Testing, 1999, 18: 559~566.
- [40] Zhang Y X, Wu F P, Li M Z, Wang E J. Polymer, 2005, 46: 7695~7700.
- [41] 刘新容. PAAAM 吸水树脂溶液聚合及其吸液吸附性能研究. 湘潭:湘潭大学硕士论文, 2006.
- [42] 梁吉福. PAAAM 吸水树脂悬浮聚合及其吸液吸附保肥性能研究. 湘潭:湘潭大学硕士论文, 2006.
- [43] Kilic A G, Male S, Celikbicak O, et al. Anal Chim Acta, 2005, 547: 18~25.

Progress in Adsorption and Separation for the Water-absorbing Resins

XIE Jian-jun¹, LIU Xin-rong², LIANG Ji-fu², LIU Sai²

(1. College of Materials Science and Engineering, Institute of Rheologic Mechanics and Material Engineering, Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, China;

2. Institute of Polymer Materials, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The water-absorbing resin or high elastic gel is a type of new functional polymer materials. It has excellent absorbency and water-retention properties, and is widely used in the personal care and hygienic products, etc. but is hardly applied in the adsorption and separation materials. Based on the introduction to the basis types and their major characters, the affecting factors of the absorbency for the water-absorbing resin, the structure and its behavior, the adsorption behavior for heavy metal ions, the coordinating atoms or groups and ligand-ligand interaction, the affecting factors of adsorption process for the water-absorbing resin are reviewed. And then a few proposes are presented for application of adsorption for the water-absorbing resin.

Key words: Water-absorbing resin; Adsorption and separation; Heavy metal ions; Superabsorbent; Review