

胺基修饰的高度交联聚苯乙烯树脂对间苯二酚吸附行为研究*

孙 越 陈金龙** 李爱民 张全兴

(污染控制与资源化研究国家重点实验室 南京大学环境工程系 南京 210093)

摘 要 研究了 AH 系列胺基修饰的超高交联树脂对水溶液中中间苯二酚的静态吸附行为特征,结果表明,它们对间苯二酚的吸附容量明显高于母体交联树脂 NDA-100 和大孔弱碱性阴离子交换树脂 D301. AH 系列树脂与吸附质分子之间不仅有范德华作用力,还存在着氢键等作用力.该类树脂对间苯二酚的吸附为自发的放热过程,属于以物理作用为主兼有弱化学作用的吸附过程.吸附速率符合准一级动力学方程,表现吸附速率常数随树脂胺基含量的升高而降低.

关键词 高度交联树脂, 间苯二酚, 吸附热力学, 吸附动力学

间苯二酚是一种重要的有机化工原料,广泛应用于橡胶粘合剂,合成树脂,染料,防腐剂和医药等行业^[1].间苯二酚一般以苯为原料,经磺化,碱熔,酸化等工艺制得,在生产过程中排放出大量高浓度含酚废水,废水中间苯二酚含量可达 0.6%~1.5%^[2].目前国内外处理含酚废水的方法主要有萃取法、吸附法、氧化法、生化法等^[3-6].其中吸附法因为不引入新的污染物且能从废水中富集分离有机污染物,实现废物资源化,因而受到广泛的重视.活性炭等吸附剂已被大量用于去除水中有机污染物^[7],但是活性炭的吸附选择性差、脱附再生困难、机械强度差、使用寿命短、运行费用高^[8].近年来,高度交联吸附树脂因为具有吸附选择性高、脱附再生容易、机械强度高、使用寿命长、适用范围宽等特点,因而越来越多的被用于代替活性炭^[9,10].但是高度交联吸附树脂对水溶性较大的有机物具有相对较低的吸附容量.因此,迫切需要研制出具有高吸附容量、高吸附选择性的新型吸附树脂,其中在结构上既具有一定的功能基团,同时又具有较大比表面积的高效复合功能树脂的开发与应用,成为树脂发展的一个新方向^[11].本文以高度交联树脂 NDA-100 和弱碱性阴离子交换树脂 D301 为参照,比较研究了 AH 系列胺基修饰的高度交联复合功能树脂对水溶液中中间苯二酚的吸附性能,并探讨了它们对间苯二酚的吸附热力学和动力学规律,从而为该类树脂用于处理间苯二酚生产废水提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ASAP-2010 型比表面及孔分布测定仪(澳大利亚 Micromeritics 公司);THZ-C 型恒温振荡器(江苏太仓光明实验分析仪器厂);紫外-可见分光光度计(英国 UNICAM 公司);NDA-100 树脂, D301 树脂(河北廊坊电力树脂厂);AH-1, AH-2, AH-3 树脂(南京大学环境学院);间苯二酚(AR, 中国医药集团上海化学试剂公司).

1.2 实验方法

1.2.1 树脂的预处理 所用树脂均在索氏提取器中用乙醇抽提 8 h,以除去树脂孔内残留的致孔剂和其它杂质,然后在温度为 333 K、真空度为 1333.22 Pa 下真空干燥 2 h,保存在干燥器中备用.

1.2.2 平衡吸附实验 在温度为 283 K, 298 K 和 313 K 时,分别在 6 个 250 mL 磨口锥形瓶中各加入 0.1000 g 同种树脂,再加入 100 mL 不同浓度的间苯二酚水溶液,加塞密闭.在恒温振荡器中,以 200 r/min 的转速恒温振荡 24 h,待吸附达到平衡后,测定溶液中的间苯二酚浓度,计算对应的平衡吸附量.

1.2.3 吸附速率的测定 在两个 1000 mL 锥形瓶内,各加入 400 mL 浓度为 1000 mg/L 的间苯二酚水溶液,加塞密闭后,分别放入温度为 298 K 和 313 K 的恒温振荡器中,以 200 r/min 的转速振荡,待溶液温度达到预定值后,分别加入 0.4000 g 同种树脂,并开始计时,定时取样测定溶液中中间苯

* 2004-06-10 收稿, 2004-08-11 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 20274017),江苏省自然科学基金资助项目(基金号 BK2000016);

** 通讯联系人, E-mail: chenjinlong1940@163.com

二酚的浓度,计算对应的吸附量。

1.2.4 分析方法 间苯二酚浓度采用紫外分光光度法测定,最大吸收波长 274 nm.间苯二酚在树脂上的平衡吸附量 Q_e (mmol/g)按下式计算:

$$Q_e = V(c_0 - c_e)/MW$$

其中 V 为溶液体积(L), c_0 和 c_e 分别为间苯二酚的初始浓度和吸附平衡后的浓度(mg/L), M 为间苯二酚摩尔质量, W 为树脂质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 树脂理化性质分析

树脂的比表面积及孔径分布根据 BET 方法

测定.胺基含量测定参见文献[12].5种树脂的理化性质列于表1.AH系列树脂是在高度交联树脂 NDA-100 骨架上利用二甲胺进行化学修饰而制得.由表1可知,胺基的引入使高度交联树脂比表面积下降,胺基含量越高,树脂的比表面积越小.

2.2 不同温度下间苯二酚在5种树脂上的平衡吸附

在不同温度下,5种树脂对间苯二酚的吸附等温线见图1~3.采用 Freundlich 等温方程 $\lg Q_e = \lg K_F + 1/n \lg c_e$ [13] 对不同温度下,间苯二酚在上述树脂上的吸附等温线进行了拟合,所得回归方程,常数 K_F 和 n ,以及相关系数 r 列于表2.

Table 1 Characteristics of NDA-100, AH-1, AH-2, AH-3 and D301 resins

Property	NDA-100	AH-1	AH-2	AH-3	D301
Structure	St-DVB*	St-DVB	St-DVB	St-DVB	St-DVB
BET surface area (m ² /g)	934.0	819.1	726.5	482.8	38.2
Micropore area (m ² /g)	561.3	463.3	393.8	261.3	8.1
Average pore diameter (nm)	1.2	1.2	1.3	1.5	4.5
Average particle size (nm)	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6
Tertiary amino group (mmol/g)	0	1.51	2.10	2.75	4.90

*Abbreviated form of styrene-divinylbenzene

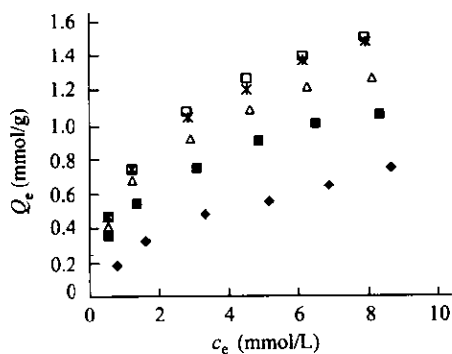


Fig. 1 Equilibrium adsorption isotherms at 283 K for resorcinol on the five types of resins

◆D301; ■NDA-100; △AH-1; □AH-2; *AH-3

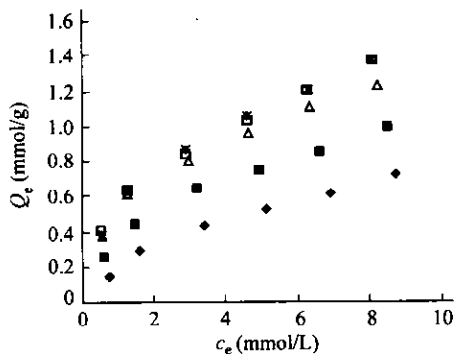


Fig. 2 Equilibrium adsorption isotherms at 298 K for resorcinol on the five types of resins

◆D301; ■NDA-100; △AH-1; □AH-2; *AH-3

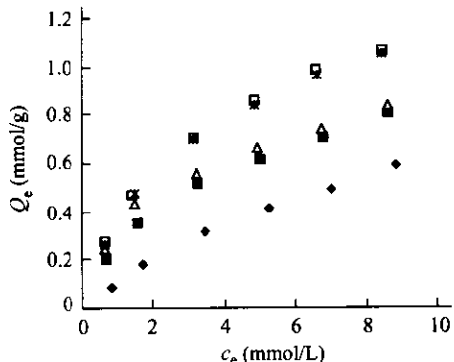


Fig. 3 Equilibrium adsorption isotherms at 313 K for resorcinol on the five types of resins

◆D301; ■NDA-100; △AH-1; □AH-2; *AH-3

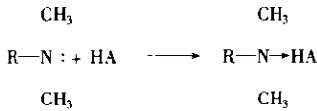
很明显, Freundlich 等温方程适合于描述间苯二酚在上述树脂上的吸附行为,相关系数 r 都大于 0.99. n 都大于 1, 表明 5 种树脂对间苯二酚的吸附是优惠吸附. 同时 n 值又是吸附推动力的体现^[13,14], AH 系列树脂的 n 值明显大于 NDA-100 和 D301 树脂, 表明间苯二酚更易于被 AH 系列树脂所吸附. 当温度为 283 K, $c_e = 2.0$ mmol/L 时, AH 系列树脂对间苯二酚的吸附容量分别是 D301 和 NDA-100 的 2.4~2.8 倍和 1.3~1.5 倍, AH 系列树脂对间苯二酚的吸附能力明显强于 D301 和 NDA-100 树脂. 这显然无法仅用比表面积的

Table 2 The regression equations for Freundlich isotherms

Adsorbent	T(K)	Isotherm equation	K_F	n	r	Q_e^* (mmol/g)
D301	283	$\lg Q_e = 0.5717 \lg c_e - 0.6544$	0.2216	1.749	0.9918	0.3294
	298	$\lg Q_e = 0.6272 \lg c_e - 0.7225$	0.1895	1.594	0.9929	0.2926
	313	$\lg Q_e = 0.8010 \lg c_e - 0.9635$	0.1088	1.248	0.9950	0.1895
NDA-100	283	$\lg Q_e = 0.4374 \lg c_e - 0.3525$	0.4441	2.286	0.9923	0.6014
	298	$\lg Q_e = 0.4981 \lg c_e - 0.4623$	0.3449	2.008	0.9958	0.4871
	313	$\lg Q_e = 0.5583 \lg c_e - 0.6134$	0.2436	1.791	0.9945	0.3586
AH-1	283	$\lg Q_e = 0.3926 \lg c_e - 0.2264$	0.5937	2.547	0.9933	0.7794
	298	$\lg Q_e = 0.4207 \lg c_e - 0.3072$	0.4929	2.377	0.9918	0.6598
	313	$\lg Q_e = 0.4506 \lg c_e - 0.4871$	0.3258	2.219	0.9947	0.4452
AH-2	283	$\lg Q_e = 0.4001 \lg c_e - 0.1606$	0.6909	2.499	0.9963	0.9117
	298	$\lg Q_e = 0.4313 \lg c_e - 0.2531$	0.5583	2.319	0.9974	0.7529
	313	$\lg Q_e = 0.4957 \lg c_e - 0.4012$	0.3970	2.017	0.9979	0.5598
AH-3	283	$\lg Q_e = 0.3996 \lg c_e - 0.177$	0.6653	2.503	0.9954	0.8776
	298	$\lg Q_e = 0.4789 \lg c_e - 0.2804$	0.5243	2.088	0.9958	0.7307
	313	$\lg Q_e = 0.5000 \lg c_e - 0.4138$	0.3857	2.000	0.9958	0.5454

*Calculated by isotherm equations when $c_e = 2.0$ mmol/L

大小或胺基含量的多少来解释. AH 系列树脂虽然比表面积小于 NDA-100 树脂, 使树脂比表面积对吸附容量的贡献有所降低, 但树脂表面的胺基可以与间苯二酚以如下形式形成弱的氢键^[15]:



这里, R 代表树脂骨架, HA 代表间苯二酚分子. 氢键的形成加强了树脂对间苯二酚的吸附作用力. 对于胺基含量最高的 D301 树脂而言, 虽然可以与间苯二酚形成最强的氢键作用, 但它的比表面积太小, 造成了吸附能力的不足. 这说明了, 比表面积不是决定吸附容量的唯一因素; 同时, 对于间苯二酚这样酸性不是很强的酚类化合物, 单纯依靠胺基与酚羟基的氢键作用也是无法使树脂达到较高吸附能力的.

2.3 间苯二酚在高度交联树脂上吸附的热力学研究

根据 Van't Hoff 方程, 等量吸附焓变可以通过下式计算^[16]:

$$\lg c_e = - \lg K_0 + \frac{\Delta H}{2.303RT}$$

这里 ΔH 是等量吸附焓变, R 是气体常数, K_0 是常数, c_e 是溶质在温度 T (K) 时的平衡浓度 (mol/L). 在不同温度下 (283 K、298 K、313 K), c_e 通过吸附等温方程计算得到. 等量吸附焓变 ΔH 通过 $\lg(1/c_e)$ 对 $1/T$ 作图的斜率推出.

吸附自由能变 ΔG 可以通过 Gibbs 方程求解得到^[16,17]:

$$\Delta G = -nRT$$

吸附熵变根据 Gibbs-Helmholtz 方程计算如下^[16]:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

在 3 种不同吸附量 Q_e^* 下的等量吸附焓变、吸附自由能变、吸附熵变的计算结果列于表 3.

Table 3 Isosteric enthalpy changes, Gibbs free energy changes and entropy changes of adsorption

Adsorbent	Q_e (mmol/g)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)			ΔS (J/mol)		
			283K	298K	313K	283K	298K	313K
NDA-100	0.50	-24.9				-68.9	-66.8	-64.5
	0.65	-21.7	-5.4	-5.0	-4.7	-57.6	-56.0	-54.3
	0.80	-19.2				-48.8	-47.7	-46.3
AH-1	0.50	-33.9				-98.6	-94.0	-89.8
	0.65	-31.8	-6.0	-5.9	-5.8	-91.2	-86.9	-83.1
	0.80	-30.1				-85.2	-81.2	-77.6
AH-2	0.50	-31.2				-89.4	-85.6	-83.1
	0.65	-28.1	-5.9	-5.7	-5.2	-78.4	-75.2	-73.2
	0.80	-25.6				-69.6	-66.8	-65.2
AH-3	0.50	-30.3				-86.2	-84.2	-80.2
	0.65	-27.0	-5.9	-5.2	-5.2	-74.6	-73.2	-69.6
	0.80	-24.4				-65.4	-64.4	-61.3

由表 3 可知, 间苯二酚在 4 种树脂上的等量吸附焓变均为负值, 表明吸附是一个放热过程, 其最大值小于 40 kJ/mol, 表明以物理吸附为主. AH-1、AH-2 和 AH-3 的吸附焓变均大于 NDA-100, 表明胺基的引入, 使树脂对间苯二酚的亲合力有所加强. 吸附自由能变是吸附驱动力和吸附优惠性的体现. 自由能变均为负值, 说明 4 种树脂对间苯二酚的吸附都是自发过程. 在实验温度下, AH-1、AH-2 和 AH-3 树脂对间苯二酚的吸附自由能变都

大于 NDA-100,说明间苯二酚更容易被含有胺基的树脂吸附.吸附焓变均为负值是因为间苯二酚被吸附到树脂上比它在溶液中运动受到更大的限制.3种温度下,AH-1、AH-2 和 AH-3 树脂对间苯二酚的吸附焓变都大于 NDA-100,说明间苯二酚在含有胺基的树脂上排列的更加紧密、有序.从表 4 中还发现,AH-1、AH-2 和 AH-3 树脂在相同条件下对间苯二酚的等量吸附焓变 ΔH 、吸附自由能变 ΔG 和吸附熵变 ΔS 均随树脂胺基含量的增加而呈下降趋势,但吸附容量的大小与胺基含量的多少不成规律,胺基含量适中的 AH-2 树脂表现出最大的吸附容量(见表 2),这主要是因为随着胺基含量的提高,树脂同时损失了较多的比表面

积,而树脂吸附能力的大小是胺基含量,比表面积等因素协同作用的结果^[18].

2.4 间苯二酚在高度交联树脂上吸附的动力学研究

在温度为 298 K 和 313 K 时,间苯二酚在 4 种高度交联树脂上的吸附速率曲线见图 4~7.由图可知,树脂对间苯二酚都具有较高的吸附速率,在 3h 内基本达到了吸附平衡.采用准一级动力学方程 $\ln(1 - Q_t/Q_e) = -kt$ ^[19] 对间苯二酚在树脂上的吸附速率(5~80 min)进行拟合,吸附速率常数 $k(\text{min}^{-1})$ 通过 $\ln(1 - Q_t/Q_e)$ 对 $t(\text{min})$ 作图的斜率推出,结果列于表 4.

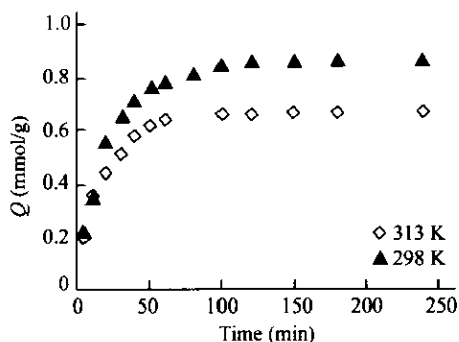


Fig. 4 The graph of adsorption rate of resorcinol on NDA-100 resin

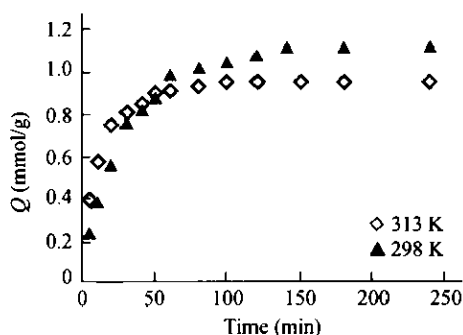


Fig. 5 The graph of adsorption rate of resorcinol on AH-1 resin

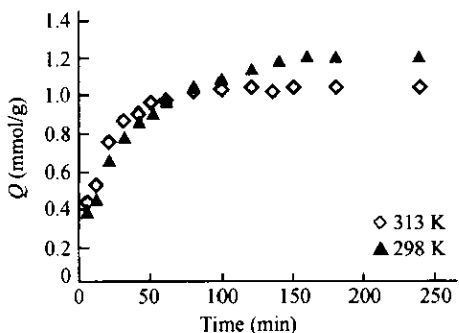


Fig. 6 The graph of adsorption rate of resorcinol on AH-2 resin

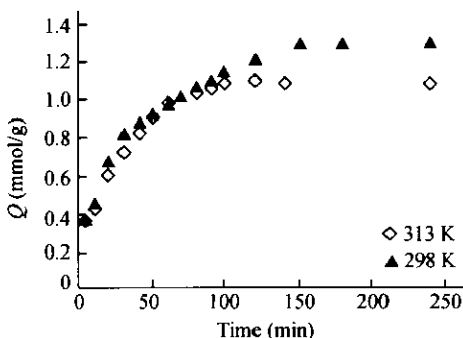


Fig. 7 The graph of adsorption rate of resorcinol on AH-3 resin

Table 4 The parameters of adsorption kinetics for resorcinol on NDA-100, AH-1, AH-2 and AH-3

Adsorbent	$T(\text{K})$	$\ln(1 - Q_t/Q_e) = -kt$		$E_a(\text{kJ/mol})$	$k = k_0 \exp(-E_a/RT)$
		$k(\text{min}^{-1})$	r		
NDA-100	298	0.0343	0.9924	22.5	$k = 3.01 \times 10^2 \exp(-2.25 \times 10^4/RT)$
	313	0.0530	0.9947		
AH-1	298	0.0303	0.9952	24.2	$k = 5.32 \times 10^2 \exp(-2.42 \times 10^4/RT)$
	313	0.0484	0.9976		
AH-2	298	0.0224	0.9967	32.6	$k = 1.17 \times 10^4 \exp(-3.26 \times 10^4/RT)$
	313	0.0421	0.9954		
AH-3	298	0.0180	0.9903	34.7	$k = 2.15 \times 10^4 \exp(-3.47 \times 10^4/RT)$
	313	0.0352	0.9955		

由表4可知,间苯二酚在上述树脂上的吸附速率符合一级动力学方程,相关系数 r 都大于0.99.吸附速率常数 $NDA-100 > AH-1 > AH-2 > AH-3$,也就是说,胺基的引入使树脂吸附速率降低,胺基含量越高,吸附速率越低.这是因为 $AH-1$ 、 $AH-2$ 和 $AH-3$ 树脂孔道内含有胺基基团,阻断了吸附质分子的扩散从而导致了吸附速率的降低.另外也有研究认为^[15],树脂表面的极性基团(胺基)很容易与溶液中的水分子通过氢键作用形成“水簇”(water cluster),从而降低了树脂孔道的宽度,使吸附质分子的扩散速率下降.同时,“水簇”的形成,使吸附质分子必须与水分子发生有效的交换才能吸附到树脂表面,这同样会导致吸附速率的降低.根据 Arrhenius 公式 $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$ ^[20], [其中 k 为速率常数(min^{-1}), k_0 为与温度有关的常数(min^{-1}), E_a 为吸附表观活化能(J/mol), R 为气

体常数 $[8.314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$ 计算得到4种树脂吸附间苯二酚的表观活化能 E_a 和常数 k_0 ,从而得到吸附速率常数与温度的关系式(列于表4).由表4可知,表观活化能 $NDA-100 < AH-1 < AH-2 < AH-3$,也就是说,胺基的引入使树脂吸附间苯二酚的表观活化能增大,胺基含量越高,表观活化能越大.这是因为 $NDA-100$ 树脂不含胺基,对间苯二酚的物理吸附特征更显著,所需的吸附活化能相对较小;而 $AH-1$ 、 $AH-2$ 和 $AH-3$ 树脂骨架上的胺基与间苯二酚形成氢键作用,吸附作用趋向于物理过程与弱化学过程共同作用,所需的活化能较大.但通常的化学反应活化能大致在 $40 \sim 400 \text{ kJ/mol}$ 之间^[20],而本实验中4种高度交联树脂对间苯二酚的吸附活化能的值都小于 40 kJ/mol ,所以仍属于以物理作用为主的吸附过程.

REFERENCES

- Zhang Sigui(张思规). Handbook of Refined Organic Compounds(精细有机化学品技术手册). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1992. 1572 ~ 1573
- Peng Panying(彭盘英), Wang Yuping(王玉萍), Cui Shihai(崔世海), Jiang Caiyun(蒋彩云). Environmental Protection of Chemical Industry(化工环保), 2000, 20(5): 50 ~ 54
- Jiang H, Fang Y, Fu Y, Guo Q X. Journal of Hazardous Materials, 2003, 101(2): 179 ~ 190
- Shen Y H. Water Research, 2002, 36(5): 1107 ~ 1114
- James E A, James R A, Jeffrey A M, John O T. Chemosphere, 1997, 34(1): 203 ~ 212
- Quan Xiangchun(全向春), Shi Hanchang(施汉昌), Wang Jianlong(王建龙), Qian Yi(钱易). Chinese Environmental Science(中国环境科学), 2002, 22(2): 132 ~ 136
- Kannan N, Sundaram M M. Dyes and Pigments, 2001, 51: 25 ~ 40
- Matatov M Y, Sheintuch M. Industrial Engineering Chemistry Research, 2000, 39: 18 ~ 23
- Xu Z Y, Zhang Q X, Chen J L, Wang L S, Anderson G K. Chemosphere, 1999, 38: 2003 ~ 2011
- Xu Zhaoyi(许昭怡), Zhang Quanxing(张全兴), Chen Jinlong(陈金龙). Shanghai Environmental Science(上海环境科学), 2000, 19(9): 429 ~ 431
- Streat M, Sweetland L A. Process Safety and Environmental Protection B, 1998, 76(5): 115 ~ 126
- He Binglin(何炳林), Huan Wenqiang(黄文强). Ion Exchange and Adsorption Resin(离子交换与吸附树脂). Shanghai(上海): Shanghai Science and Technology and Education Press(上海科技教育出版社), 1995. 123 ~ 127
- Slejko F L. Adsorption Technology. A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application. New York: Marcel Dekker, 1985. 13 ~ 14
- Jung M W, Ahn K H, Lee Y, Kim K P, Paeng I R, Rhee J S, Jung T P, Paeng K J. Journal of Chromatography A, 2001, 917: 87 ~ 93
- Pan B C, Xiong Y, Su Q, Li A M, Chen J L, Zhang Q X. Chemosphere, 2003, 51: 953 ~ 962
- Garcla-Delgado R A, Cotouelo-Minguez L M, Rodriguez J J. Sep Sci Technol, 1992, 27(7): 975 ~ 987
- Bell J P, Tsezos M. J Pollut Control Fed, 1987, 59: 191 ~ 198
- Pan B C, Xiong Y, Li A M, Chen J L, Jin X Y. Reactive and Functional Polymers, 2002, 53: 63 ~ 72
- Yu Y, Zhuang Y Y, Wang Z H. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 242: 288 ~ 293
- Fu Xiancai(傅献彩), Shen Wenxia(沈文霞), Yao Tianyang(姚天扬). Physical Chemistry(物理化学). Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 1990. 742 ~ 756

ADSORPTION OF RESORCINOL FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON HYPERCROSSLINKED POLYMERIC ADSORBENTS WITH TERTIARY AMINO GROUPS

SUN Yue, CHEN Jinlong, LI Aimin, ZHANG Quanxing

(*The State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse,*

Department of Environmental Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract Three hypercrosslinked polymeric adsorbents AH-1, AH-2 and AH-3 with different contents of tertiary amino groups were employed to remove resorcinol from aqueous solutions through static experiments. A comparison of the thermodynamic behavior among the three aminated hypercrosslinked resins, the hypercrosslinked resin NDA-100, and the macroporous weakly anion exchange resin D301 was made. It was found that the aminated hypercrosslinked resins had the highest adsorption capacities of resorcinol among the three types of polymers. The results indicated that the effective interactions causing different adsorption capacities of resorcinol on the three aminated hypercrosslinked polymeric adsorbents were mainly the Van der Waals force and the hydrogen-bonding interaction. The adsorptions of resorcinol on the hypercrosslinked resins were all spontaneous exothermic processes of physical characters. A first-order irreversible reaction rate equation was suitable to the adsorption process and the adsorption rate constants decreasing with increasing the content of tertiary amino groups in the resins.

Key words Hypercrosslinked polymeric adsorbent, Resorcinol, Adsorption thermodynamics, Adsorption kinetics