

# Silicalite-1 分子筛吸附水体中对硝基甲苯与邻硝基甲苯

郭照冰<sup>1</sup>, 郑正<sup>2</sup>, 江芳<sup>2</sup>, 郑寿荣<sup>2\*</sup>, 郑有飞<sup>1</sup> (1.南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210044; 2.南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

**摘要:** 研究了以 Silicalite-1 分子筛为吸附剂对水体中对硝基甲苯和邻硝基甲苯的吸附和扩散行为. 结果表明, 对硝基甲苯在 Silicalite-1 分子筛中的吸附量及扩散系数均显著高于邻硝基甲苯. 水中混合硝基甲苯在吸附量与扩散性上的差异导致 Silicalite-1 分子筛对对硝基甲苯具有良好的吸附选择性. 300K, 吸附 30min 时, 可得到 97.7% 的对硝基甲苯与 95.6% 的邻硝基甲苯 (采用树脂等吸附剂).

**关键词:** 硝基甲苯; Silicalite-1; 吸附; 扩散; 分离

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2006)06-0708-05

**Adsorption of *p*-nitrotoluene and *o*-nitrotoluene in water by Silicalite-1 molecular sieve.** GUO Zhao-bing<sup>1</sup>, ZHENG Zheng<sup>2</sup>, JIANG Fang<sup>2</sup>, ZHENG Shou-rong<sup>2\*</sup>, ZHENG You-fei<sup>1</sup> (1.School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2.State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China). *China Environmental Science*, 2006,26(6): 708~712

**Abstract:** The adsorption and diffusion behaviors of *p*-nitrotoluene (*p*-NT) and *o*-nitrotoluene (*o*-NT) in waters were studied with silicalite-1 molecular sieve as adsorbent. The adsorption amounts and diffusion coefficients of *p*-NT in Silicalite-1 molecular sieve were all markedly higher than those of *o*-NT at all adsorption temperature investigated. The difference of adsorption amounts and diffusivities between *p*-NT and *o*-NT in water led to silicalite-1 molecular sieve possessing good adsorption selectivity of *p*-NT. 97.7% of *p*-NT and 95.6% of *o*-NT could be achieved at 300K and adsorption time of 30min (adopting adsorbents such as resin etc).

**Key words:** nitrotoluene; Silicalite-1; adsorption; diffusion; separation

对硝基甲苯与邻硝基甲苯作为塑料、染料、涂料、医药和农药的生产中间体, 广泛存在于环境中. 硝基甲苯具有致癌性<sup>[1]</sup>. 目前治理这类废水的实验室研究多是通过高级氧化技术进行预处理, 再由生物法降解<sup>[2-4]</sup>.

Silicalite-1 分子筛价格低廉、易于脱附, 具有规整孔道结构, 且分子筛孔径(0.51nm×0.55nm、0.53nm×0.56nm)与苯环的动力学直径(0.58nm)相当, 因此, Silicalite-1 分子筛常被用作选择性吸附剂吸附分离气态芳香族化合物<sup>[5]</sup>, 而将分子筛应用于水体中同分异构体的分离极少<sup>[6]</sup>. 本研究将 Silicalite-1 分子筛引入硝基甲苯废水处理过程, 通过其选择性吸附, 分离出高纯度的对硝基甲苯与邻硝基甲苯, 为实现硝基甲苯废水的治理与资源化提供理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

Silicalite-1 分子筛(上海复兴新型材料厂)近似为球形, 平均粒径约为 5 $\mu$ m, 比表面积为 290m<sup>2</sup>/g, 孔容为 0.101cm<sup>3</sup>/g; 对硝基甲苯和邻硝基甲苯均为分析纯(上海化学试剂厂).

恒温振荡器(THZ-82, 江苏金坛市医疗仪器厂); 紫外可见分光光度计(Helios  $\beta$ , UK); 高压液相色谱仪(Agilent-1100, USA).

### 1.2 实验方法

1.2.1 静态吸附 将 20~300mg 系列 Silicalite-1

收稿日期: 2006-03-29

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目; 南京信息工程大学科研启动基金资助项目

\* 责任作者, 教授, srzheng@nju.edu.cn

分子筛分别加到浓度为 100mg/L 的对硝基甲苯溶液 50mL 中,或将 100mg Silicalite-1 分子筛分别加到初始浓度为 1.25~125mg/L 的邻硝基甲苯溶液中.在 278,300,320K 下,将溶液以 200r/min 振荡 72h,过滤取样,测定硝基甲苯溶液的平衡浓度.

**1.2.2 扩散** 300K 时,将 79mg/L 的对硝基甲苯溶液 380mL 加入装有 20mL 水、140mg Silicalite-1 分子筛的广口瓶中;或将 45mg/L 的邻硝基甲苯溶液 380mL 加到装有 20mL 水、600mg Silicalite-1 分子筛的广口瓶中.每隔一段时间快速取样,测定滤液中硝基甲苯的浓度,绘出吸附曲线.

**1.2.3 选择性吸附分离** 将 20mL 水与 450mg Silicalite-1 分子筛分别在 300, 315K 混合, 200r/min 搅拌,加入 100mg/L 对硝基甲苯 250mL、125 mg/L 邻硝基甲苯 100mL 与 30mL 水的混合液.按照实验设定时间快速取样过滤,测定滤液中对硝基甲苯与邻硝基甲苯的浓度.

**1.2.4 脱附** 以甲醇、乙醇、丙酮作脱附剂,将吸附饱和后的 Silicalite-1 分子筛分别在 278, 300, 323K 下脱附 10min,计算脱附效率,确定最佳脱附剂.

### 1.3 分析方法

单组分硝基甲苯溶液浓度采用紫外可见分光光度法测定,对硝基甲苯与邻硝基甲苯的检测波长分别为 280,267nm.双组分硝基甲苯溶液中溶质的浓度采用高压液相色谱分析,色谱条件为:进样量 5 $\mu$ L;流速 1mL/min;流动相为甲醇/水 (V/V)=40/60;检测温度 30 $^{\circ}$ C;检测波长 267nm,参比波长 380nm.

## 2 结果与讨论

### 2.1 静态吸附

由图 1 可见,在 3 种不同温度下,对硝基甲苯在 Silicalite-1 分子筛中的吸附等温线均出现 2 个明显的平台,第 1 个平台对应的平衡吸附量均约为 55mg/g.邻硝基甲苯在分子筛中的吸附未见类似形状的吸附等温线,表明对硝基甲苯与邻硝基甲苯在 Silicalite-1 分子筛中的吸附行为不同.

采用修正的 2 段 Langmuir 吸附模型<sup>[7]</sup>对对

硝基甲苯的吸附等温线进行模拟,结果见表 1.

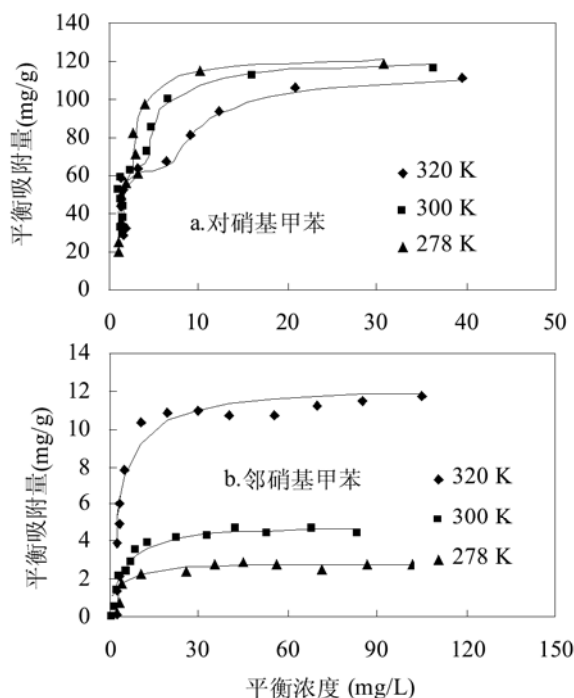


图 1 硝基甲苯在 Silicalite-1 分子筛中的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of nitrotoluenes on Silicalite-1 zeolite

$$Q_e = Q_1 b_1 C_e / (1 + b_1 C_e) \quad C_e \leq C_s \quad (1)$$

$$Q_e = Q_1 b_1 C_e / (1 + b_1 C_e) + Q_2 b_2 (C_e - C_s) / (1 + b_2 (C_e - C_s)) \quad C_e \geq C_s \quad (2)$$

式中: $Q_e$ (mg/g)为对硝基氯苯在平衡浓度为  $C_e$ (mg/L)时的吸附量; $C_s$ 为平台终端的溶液浓度(mg/L); $Q_1$ 与  $Q_2$ 分别为 2 段吸附等温线的最大吸附量(mg/g); $b_1$ 与  $b_2$ 为吸附参数.

表 1 对硝基甲苯在 Silicalite-1 分子筛中吸附等温线的模拟参数

Table 1 Simulation parameters of *p*-NT adsorption isotherms in Silicalite-1 zeolite

温度 (K)	$Q_1$ (mg/g)	$Q_2$ (mg/g)	$Q_1+Q_2$ (mg/g)	$b_1$	$b_2$	$C_s$ (mg/L)	$R^2$
278	56.1 (2.2)	56.2 (2.2)	112.3 (4.4)	2.27	0.95	1.9	0.9847
300	55.7 (2.2)	53.9 (2.1)	109.6 (4.3)	1.85	0.65	4.0	0.9840
320	56.6 (2.2)	54.3 (2.1)	110.9 (4.3)	1.72	0.45	6.5	0.9743

注: ()内为单位晶胞吸附量,单位为 mol/u.c.

由表 1 可见,对硝基甲苯在 Silicalite-1 分子筛中的最大吸附量与温度无关,约为 4.3mol/u.c..

对硝基甲苯分子吸附在 Silicalite-1 分子筛中通常占据 3 种位置,即分子筛直型孔道(0.56nm×0.53nm)、之字型孔道(0.55nm×0.51nm)及它们的交点位置(0.89nm)<sup>[8]</sup>.考虑到 Silicalite-1 分子筛单位晶胞恰有 4 个孔道交点与分子在孔道中的势能高于其在交点处的势能<sup>[9]</sup>,推测对硝基甲苯在 Silicalite-1 分子筛中优先占据孔道交点.Takao 等<sup>[10]</sup>在研究苯、甲苯与对二甲苯在 MFI 型分子筛吸附时发现类似结论,Chadchalerm 等<sup>[11]</sup>通过计算机模拟也得出芳香化合物将优先占据 HZSM-5 沸石孔道交点.

采用 Langmuir-Friendlich 吸附模型<sup>[12]</sup>对邻硝基甲苯的吸附等温线进行拟合,拟合结果列于表 2.

表 2 邻硝基甲苯在 Silicalite-1 分子筛中吸附等温线的模拟参数

Table 2 Simulation parameters of *o*-NT adsorption isotherms in Silicalite-1 zeolite

温度(K)	$Q_0$ (mg/g)	$b$	$n$	$R^2$
278	2.87 (0.11)	0.43	0.98	0.9402
300	5.05 (0.20)	0.23	0.95	0.9551
320	12.33 (0.49)	0.33	0.95	0.9398

注同表 1

由表 2 可见,温度为 278,300,320 K 时,邻硝基甲苯在 Silicalite-1 分子筛中的平衡吸附量远小于相同条件下对硝基甲苯的饱和吸附量,这是由于邻硝基甲苯的临界动力学直径(0.79nm)大于对硝基甲苯分子大小(0.58nm)与分子筛的有效孔径,难以进入分子筛孔道.

芳香族化合物在 Silicalite-1 分子筛中通常发生物理吸附过程<sup>[10]</sup>,即低温有利于吸附,对硝基甲苯在分子筛中的吸附行为佐证了这一结论.但温度越高,邻硝基甲苯在 Silicalite-1 分子筛中的平衡吸附量越大.这可能是由于高温增强了分子筛的骨架振动及吸附质分子的伸缩与弯曲振动,有利于克服孔道对分子的吸附阻力,使邻硝基甲苯分子能到达在低温时难以到达的吸附位.

采用 Gaussian 98W 商业软件计算出对硝基甲苯的最大分子直径约为 1.10nm,略大于

Silicalite-1 分子筛直型孔道中相邻交点间的距离.因此,虽然硝基甲苯分子优先被吸附到孔道交点处,但对硝基甲苯分子并不是完全位于孔道交点内,甲基和硝基会占据分子筛的直型孔道.当对硝基甲苯的吸附量大于 55mg/g 时,堆积在直型孔道中的甲基和硝基之间的作用加剧,此时需要更大的推动力才能让对硝基甲苯进入孔道,对硝基甲苯在 Silicalite-1 分子筛中吸附行为发生变化,使对硝基甲苯的平衡吸附量并未随着溶液平衡浓度在一定范围内的增加而增大(图 1),这可能是对硝基甲苯的吸附等温线中出现第 1 个平台的原因.

## 2.2 扩散

吸附法多用来测定吸附质分子在多孔材料中的传质扩散.硝基甲苯分子在 Silicalite-1 分子筛中的扩散通常用均匀固体扩散模式来描述.即在等温体系中,分子在分子筛中的扩散行为可用方程(3)来描述,扩散系数通过方程(3)对吸附历时曲线模拟而得<sup>[5]</sup>:

$$Q_t/Q_\infty = 1 - 6/\pi^2 \times \sum [1/n^2 \times \exp(-n^2 \pi^2 D t / r^2)] \quad (3)$$

式中: $Q_t$ 为硝基甲苯在  $t$ (s)时的吸附量,mg/g; $Q_\infty$ 为平衡吸附量,mg/g;  $r$  为分子筛颗粒的半径,m;  $D$  为扩散系数,m<sup>2</sup>/s.

由图 2 可见,300K 时,对硝基甲苯与邻硝基甲苯平衡浓度为 34.6,34.8mg/L,其在 Silicalite-1 分子筛中的扩散系数分别为  $1.8 \times 10^{-16}$ ,  $5.2 \times 10^{-18}$  m<sup>2</sup>/s,表明对硝基甲苯在 Silicalite-1 分子筛中的扩散性远大于邻硝基甲苯.这是因为苯的动力学直径与 Silicalite-1 分子筛中有效孔径相当,硝基甲苯分子在 Silicalite-1 分子筛中的扩散属构型扩散.对于构型扩散,对硝基甲苯与邻硝基甲苯在分子大小上的微小差异会显著影响其扩散性能.

## 2.3 选择性吸附分离

由图 3 可见,温度为 300,315K 时,双组分中对硝基甲苯在 Silicalite-1 分子筛中吸附 30min 达到平衡,此时对硝基甲苯的平衡浓度为 1.40, 1.45mg/L,吸附量为 54.0,53.4mg/g,相应的扩散系数分别为  $1.1 \times 10^{-15}$ ,  $3.0 \times 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s.与 300K、同浓度的单组分对硝基甲苯在 Silicalite-1 分子筛中

扩散系数( $1.4 \times 10^{-15} \text{m}^2/\text{s}$ )相比,变化不大.混合液中的邻硝基甲苯在 Silicalite-1 分子筛中需要吸附很长时间才能平衡,在 300,315K 时的平衡浓度为 26.8,26.4mg/L,吸附量为 2.4,4.1mg/g,相应的扩散系数分别为  $1.7 \times 10^{-18}$ ,  $3.7 \times 10^{-18} \text{m}^2/\text{s}$ ,显著低于 300K 时单组分邻硝基甲苯扩散系数( $5.5 \times 10^{-18} \text{m}^2/\text{s}$ ).由此可见,对硝基甲苯在竞争吸附过程中具有明显优势,在自身吸附量不受影响的情况下,显著抑制邻硝基甲苯的吸附.

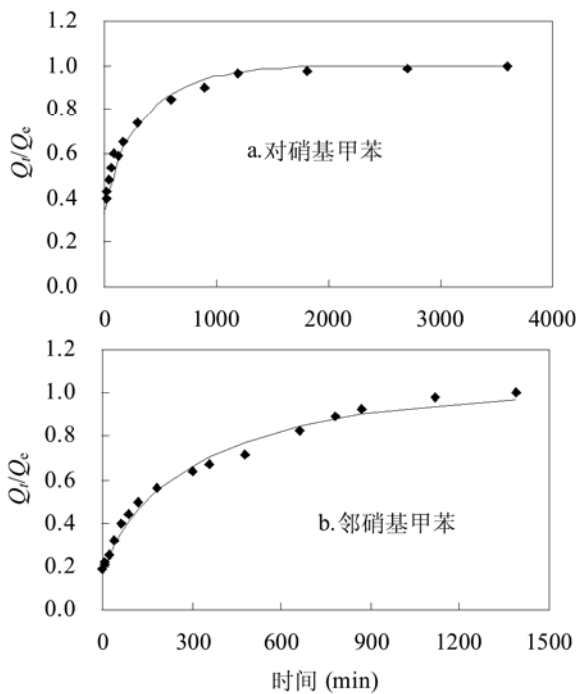


图2 300K 时硝基甲苯在 Silicalite-1 分子筛中的扩散  
Fig.2 Diffusion of nitrotoluenes in Silicalite-1 zeolite at 300K

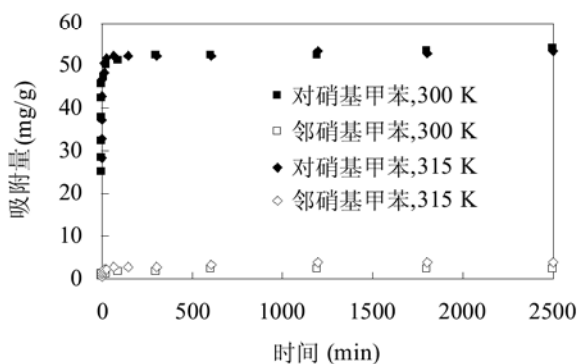


图3 双组分硝基甲苯溶液在 Silicalite-1 分子筛中的吸附  
Fig.3 Resolved uptake curves of *p*-NT and *o*-NT in Silicalite-1 zeolite

与单组分相比,在双组分竞争体系中,对硝基甲苯与邻硝基甲苯在吸附量与扩散性方面的差异增大,这归因于对硝基甲苯在 Silicalite-1 分子筛中相对较大的扩散系数,能够优先占据分子筛的吸附位,对邻硝基甲苯的吸附起到拮抗作用.双组分硝基甲苯溶液的分离效果通常用分离因子( $\alpha_{po}$ )来描述<sup>[13]</sup>.

$$\alpha_{po} = \chi_p^z \chi_o^1 / \chi_p^1 \chi_o^z \quad (4)$$

式中: $\chi_p^1$ 与 $\chi_p^z$ 为对硝基甲苯在液相与分子筛中的质量分数; $\chi_o^1$ 与 $\chi_o^z$ 为邻硝基甲苯在液相与分子筛中的质量分数.

由图 4 可见,300,315K 时,对硝基甲苯在 Silicalite-1 分子筛中达吸附平衡时的分离因子分别是 404 与 244;吸附 30min 时,分子筛对对硝基甲苯的选择性吸附效果最佳,分离因子高达 956 与 536,表明控制吸附温度与时间有利于硝基甲苯异构体的分离.

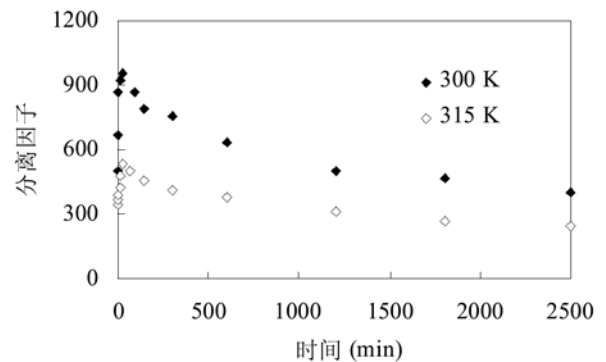


图4 不同温度下对硝基甲苯在 Silicalite-1 分子筛中的分离因子

Fig.4 Resolved separation factors of *p*-NT in Silicalite-1 zeolite at different temperature

## 2.4 脱附

脱附剂对 Silicalite-1 分子筛的脱附效率可用式(5)计算:

$$E = C_{pe} V_e / m Q_{pz} \quad (5)$$

式中: $E$ 为脱附效率; $C_{pe}$ 为对硝基甲苯在脱附液中的浓度; $V_e$ 为脱附液的体积; $m$ 为分子筛的质量; $Q_{pz}$ 为分子筛中预吸附的对硝基甲苯的质量.

由表 3 可见,脱附效果随温度的升高而升高,

乙醇是最佳脱附剂,在不同温度下的脱附效率均大于99%,323K时可完全去除吸附在分子筛中的对硝基甲苯。

300K时,控制吸附时间为30min,通过Silicalite-1分子筛吸附及脱附剂的洗脱处理可得到97.7%的对硝基甲苯与95.6%的邻硝基甲苯(采用树脂等吸附剂);315K时可分离得到95.1%的对硝基甲苯与95.2%的邻硝基甲苯。

表3 不同脱附剂对对硝基甲苯的脱附效果

Table 3 Desorption efficiency of *p*-NT using different eluents

脱附剂	<i>E</i> (%)		
	278K	300K	323K
甲醇	86.2	88.9	92.1
乙醇	99	99.5	100
丙酮	20	26.8	33.5

### 3 结论

3.1 对硝基甲苯与邻硝基甲苯在Silicalite-1分子筛中的吸附行为存在明显差异,对硝基甲苯的吸附量远大于邻硝基甲苯。

3.2 对硝基甲苯在Silicalite-1分子筛中的扩散系数显著高于邻硝基甲苯。

3.3 对硝基甲苯与邻硝基甲苯在吸附量与扩散性方面的显著差异归因于两者分子动力学直径与Silicalite-1分子筛孔径之间的关系,这种差异决定了Silicalite-1分子筛可高效实现水体中硝基甲苯异构体的直接分离。

3.4 乙醇对Silicalite-1分子筛中的硝基甲苯具有很好的脱附效果。

#### 参考文献:

- [1] Sadik O A, Witt D M. Monitoring endocrine-disrupting chemicals [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1999,3(17):68-72.
- [2] Li Z M, Shea P J, Comfort S D. Nitrotoluene destruction by UV-catalyzed fenton oxidation [J]. *Chemosphere*, 1998,36(8): 1849-1865.
- [3] Shariq V, Muhammad T K. Photocatalytic degradation of nitrotoluene in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension [J]. *Water Res.*, 2002,36(1): 59-64.

- [4] Guo Zhaobing, Gu Chunhui, Zheng Zheng, *et al.* Sonodegradation of halomethane mixtures in the chlorinated drinking water [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006,13:487-492.
- [5] Cundy C S, Cox P A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time [J]. *Chem. Rev.*, 2003,103:663-702.
- [6] Guo Zhaobing, Zheng Shourong, Zheng Zheng, *et al.* Selective adsorption of *p*-chloronitrobenzene from wastewater using HZSM-5 zeolite [J]. *Water Res.*, 2005,39(6):1174-1182.
- [7] Zhu W, Kapteijn F, Van Der Linden B, *et al.* Equilibrium adsorption of linear and branched C-6 alkanes on Silicalite-1 studied by the tapered element oscillating microbalance [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001,3(9):1755-1761.
- [8] Weitcamp J. Zeolites and catalysis [J]. *Solid State Ionics.*, 2000, 131:175-188.
- [9] Klemm E, Wang J, Emig G. A comparative study of the sorption of benzene and phenol in silicalite, HAlZSM-5 and NaAlZSM-5 by computer simulation [J]. *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 1998, 26:11-21.
- [10] Takao Nasuda, Yoshihiro Fujikata, Nishida T, *et al.* The influence of acid sites on intracrystalline diffusivities within MFI-type zeolites [J]. *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 1998,23:157-167.
- [11] Chadchaleram R, Limtrakul J. Adsorption of aromatic hydrocarbon onto HZSM-5 zeolite investigated by ONIOM study [J]. *Journal of Molecular Structure (Theochem.)*, 2003,631:147-156.
- [12] Cheung C W, Porter J F, McKay G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char [J]. *Water Res.*, 2001,35(3):605-612.
- [13] Guo G, Long Y. Static equilibrium studies on separation of dichlorobenzene isomers on binder-free hydrophobic adsorbent of MFI type zeolite [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2001,24(3):507-518.

作者简介: 郭照冰(1972-),男,江苏徐州人,讲师,博士,主要从事废水治理技术研究.发表论文近30篇。