

氨基修饰超高交联树脂对单宁酸的吸附行为及机理研究^{*}

王津南^{1,2**} 周 扬^{1,2} 李爱民^{1,2**} 许 丽^{1,2} 许 玲^{1,2}

(¹ 污染控制与资源化研究国家重点实验室 南京大学环境学院 南京 210093)

(² 江苏省有机毒物污染控制与资源化工程技术研究中心 南京 210038)

摘 要 选用单宁酸作为天然有机酸中典型中分子、高水溶性有机酸,系统研究了氨基修饰超高交联树脂对单宁酸的吸附行为和机理. 吸附等温线表明氨基修饰超高交联树脂 WJN-08 对单宁酸有较高的吸附容量,其静态饱和吸附量比传统商业吸附剂高 15% 以上;吸附表面分析表明离子键、 π - π 共轭作用和阳离子- π 键是重要吸附作用力;吸附热力学试验表明树脂 WJN-08 吸附单宁酸是化学吸附主导,吸附焓变在 20 ~ 22 kJ mol⁻¹;吸附动力学试验表明树脂 WJN-08 吸附单宁酸速率同时受控于颗粒内扩散和膜扩散过程. 动态小柱吸附-脱附实验表明树脂 WJN-08 对单宁酸有较好的吸附-脱附性能,饱和吸附量和穿透吸附量分别为 24.43 mg g⁻¹ 和 19.56 mg g⁻¹,脱附率为 98.6%.

关键词 氨基修饰超高交联树脂,单宁酸,吸附行为,机理

单宁酸是自然界中常见的天然有机酸,其分子结构与腐殖酸相似,以多元苯环为骨架,分子中含有羟基、羧基等官能团,水溶性较高. 有研究表明单宁酸在饮用水氯消毒过程中可以产生卤代烃类物质,对人体有“致畸、致癌、致突变”作用,成为饮用水安全控制对象^[1~3];另一方面,单宁酸作为生产原料在日化、医药、食品行业中广泛应用,废水中的单宁酸进入自然界水体后可以消耗水中溶解氧,导致水质恶化^[4,5]. 因此高效去除水体中单宁酸是水污染控制的研究热点之一^[6~8].

传统去除水体中溶解性有机物(dissolved organic matter, 简称 DOM)的方法有吸附法、混凝法、氧化法和膜滤法,然而混凝法对水溶性高的有机酸去除率较低,且铝系絮凝剂和聚丙烯酰胺类絮凝剂皆有一定的生物毒性;氧化法会产生具有生物毒性的溴乙酸、醛类物质;反渗透、纳滤膜虽然可以去除水中有机污染物,但是膜污染问题一直没有很好的解决,且运行成本高^[9,10]. 本文合成了氨基修饰超高交联聚苯乙烯树脂,系统研究了单宁酸在树脂上的吸附行为和机理,通过吸附表面分析、吸附热力学和吸附动力学试验阐明了氨基修饰超高交联树脂对单宁酸的吸附作用机制,为研发对单宁酸有优良吸附性能的树脂吸附剂提供了理论指导,也为应用树脂吸附法去除中分子、

高水溶性天然有机酸提供了技术支撑.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

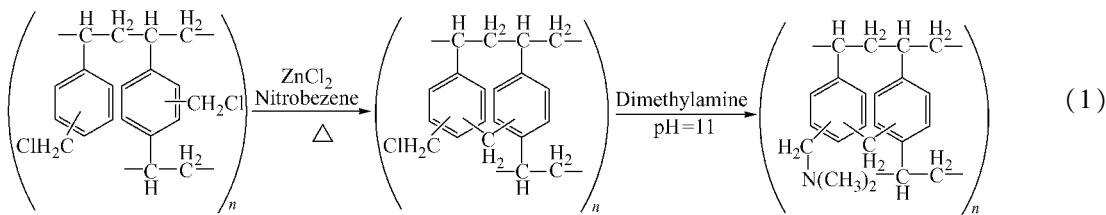
单宁酸(化学纯, Sigma, 美国),氯球(氯含量 17% ~ 19%, 交联度 6% 左右)、强碱型离子交换树脂 D-201(总交换容量 ≥ 3.8 mmol g⁻¹)、弱碱型离子交换树脂 D-301(总交换容量 ≥ 4.8 mmol g⁻¹, 江苏南大戈德环保科技有限公司提供),丙烯酸酯基吸附树脂 XAD-7(Rohm & Hass, 美国, 比表面积 519 m² g⁻¹, 孔径 9 nm),颗粒活性炭 GAC(Merck, 德国, 比表面积 1320 m² g⁻¹),总有机碳(TOC)测定仪(Liqui, 德国),比表面积测定仪(ASAP 2010, 美国),恒温震荡器(THZ-C, 中国),傅立叶红外光谱仪.

1.2 实验过程

1.2.1 检测方法 通常采用 TOC 表征水体中 DOM 浓度,因此试验中采用测定溶液 TOC 表征溶液中单宁酸浓度.

1.2.2 氨基修饰超高交联树脂合成 本文根据前期研究基础^[11]合成了 3 种氨基修饰超高交联树脂,控制氯球后交联过程中余氯含量,并进行胺化反应,制得不同氨基含量超高交联树脂,合成步骤如示意图 1.

^{*} 2009-05-27 收稿,2009-07-17 修稿;国家自然科学基金(基金号 50778088)、国家杰出青年科学基金(基金号 50825802)和国家高技术研究发展计划(863 计划,编号 2006AA06Z383)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: wjnnju@163.com; liaimin99@vip.sina.com



Scheme 1 The route to synthesis hyper-crosslinked resin modified by amino function groups

所得树脂吸附剂用 200 mL 4% 稀盐酸溶液洗涤后,经去离子水洗涤至中性,于索氏抽提器中经乙醇抽提 8 h,晾干,置于真空干燥箱中干燥 16 h (温度 323 K,压力 0.1 MP),所得树脂用元素分析仪、红外光谱仪、比表面积测定仪对树脂进行理化特性分析。

1.2.3 吸附等温线 准确配制不同浓度的单宁酸溶液,取 100 mL 上述不同浓度溶液加入锥形瓶中,分别加入树脂 0.200 g,充氮气密封后,于温度 303 K 置恒温震荡器上震荡 120 h (120 r/min),测定溶液浓度,并按下式计算平衡吸附量:

$$q_e = (c_0 - c_e)V/W \quad (1)$$

式中 q_e 为吸附剂平衡吸附容量 (mg g^{-1}), c_e 为溶液中有有机酸平衡浓度 (mg L^{-1}), c_0 为溶液中有有机酸初始浓度 (mg L^{-1}), V 为溶液体积 (L), W 为吸附剂质量 (g),所有数据均重复 3 次,实验误差在允许范围之内。

1.2.4 吸附表面分析 通过树脂吸附剂在吸附前后的傅立叶红外谱图变化,研究吸附质与吸附剂上功能基团作用机理。

1.2.5 吸附热力学研究 准确配制不同浓度单宁酸溶液,取 100 mL 上述不同浓度溶液分别加入 3 组锥形瓶中,加入树脂 0.200 g,充氮气密封后,分别置于温度 283 K、303 K 和 323 K 恒温震荡器上震荡 120 h (120 r/min),测定溶液浓度,并按式(1)计算平衡吸附量,作出 3 种温度下吸附等温线,根据 Van't Hoff 方程(式 1)计算等量吸附焓^[12]。

$$\ln(1/c_e) = \ln(K_0) + (-\Delta H)/(RT) \quad (2)$$

1.2.6 吸附动力学研究 准确配制一定浓度的单宁酸溶液,取 200 mL 溶液于若干个锥形瓶中,分别加入树脂 0.400 g,充氮气密封后,于温度 303 K 于恒温震荡器上震荡,定时测定溶液浓度,按式(2)计算平衡吸附量,作动力学吸附曲线

$$q_t = (c_0 - c_t)V/W \quad (3)$$

q_t 是 t 时刻的吸附量 (mg g^{-1}), c_0 是溶液初始浓度 (mg L^{-1}), c_t 是 t 时刻溶液浓度 (mg L^{-1}), V 是

溶液体积 (L), W 是树脂质量 (g)。

1.2.7 小柱动态吸附-脱附试验 动态小柱吸附-脱附试验装置如图 1,温度 303 K,单宁酸溶液 (浓度 100 mg L^{-1}),以恒定流速 (12 mL h^{-1}) 通过填充有树脂的吸附柱 (高径比为 1:5,粒径 0.5 ~ 0.8 mm,质量 4.8 g),测定吸附出水 TOC,树脂吸附穿透点以出水 TOC 超过 5 mg L^{-1} 计,树脂吸附饱和点以出水 TOC 达到进水 TOC 计。树脂的吸附量按式(4)计算。

$$q_e = V_e \times (c_i - c_a) / (1000 \times W_e) \quad (4)$$

式中 q_e 是小柱树脂吸附容量 (mg g^{-1}), c_i 是吸附进水初始浓度 (mg L^{-1}), c_a 是吸附出水平均浓度 (mg L^{-1}), V_e 是吸附出水体积 (mL), W 是树脂质量 (g)。

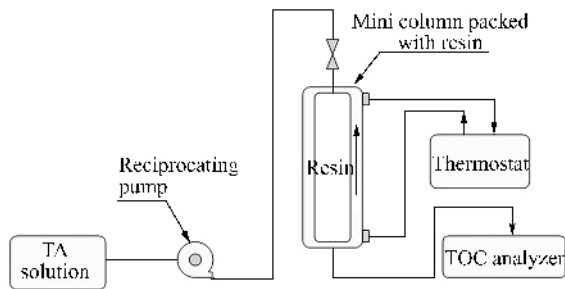


Fig. 1 Mini column adsorption and desorption assay

吸附饱和树脂用 8% NaOH 溶液 (质量分数) 作为脱附剂,以恒定流速 (4 mL h^{-1}) 通过树脂吸附柱,测定脱附液 TOC。

2 结果与讨论

2.1 氨基修饰超高交联树脂理化特征

氨基修饰超高交联树脂的理化特征见表 1。

2.2 吸附等温线

温度 303 K,不同吸附剂对单宁酸吸附等温线见图 2。

吸附等温线表明单宁酸在氨基修饰超高交联树脂 WJN-08 上的吸附容量要高于其它吸附剂,用 Freundlich (式 5) 和 Langmuir (式 6) 吸附等温方程对吸附等温线进行拟合^[13]。

Table 1 Characterization of hyper cross-linked resin modified by amino groups

Adsorbent	Average pore diameter (nm)	Surface area (m ² g ⁻¹)	Micro volume (cm ³ g ⁻¹) <i>r</i> < 2 nm	Cumulative volume of pores (cm ³ g ⁻¹)	Weak basic ion exchange capacity (mol g ⁻¹)
WJN-08	8.0	750	0.1944	0.4002	3.2
WJN-09	7.0	1050	0.2153	0.4679	2.6
WJN-10	4.2	1180	0.3245	0.5980	2.2

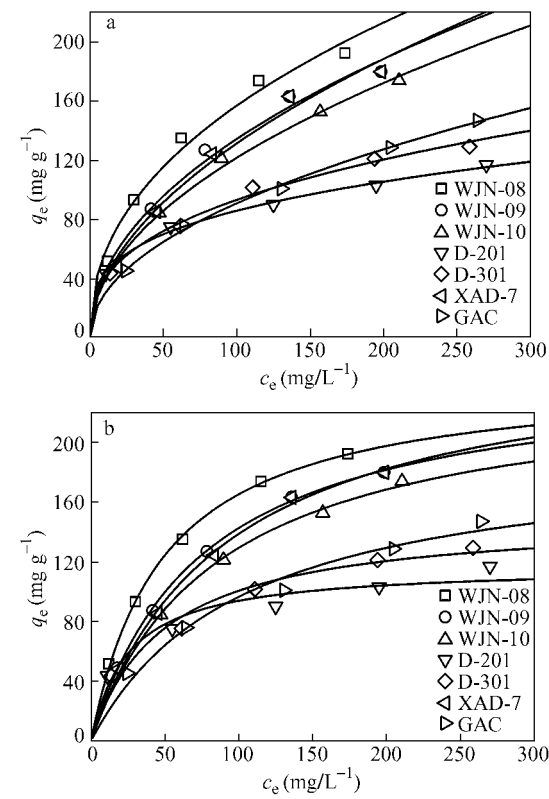


Fig. 2 Adsorption isotherm of TA at 303 K
a) Freundlich model fit of data; b) Langmuir model fit of data

Table 2 The constant of Freundlich model and Langmuir model fit of adsorption data

Adsorbent	Freundlich equation			Langmuir equation		
	<i>n</i>	<i>K_F</i>	<i>R</i> ²	<i>Q_m</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²
WJN-08	2.01	16.11	0.981	274.56	5.46	0.988
WJN-09	1.83	10.83	0.998	238.09	3.47	0.982
WJN-10	1.85	10.04	0.991	212.22	3.10	0.997
D-201	3.32	21.46	0.995	107.52	6.51	0.971
D-301	2.59	19.94	0.998	144.93	7.40	0.973
XAD-7	1.87	10.45	0.987	270.27	2.59	0.995
GAC	2.05	9.58	0.988	161.29	2.50	0.986

树脂 WJN-08 在 3 种氨基修饰超高交联树脂中,孔容最低、氨基含量最高,其对单宁酸的吸附量高于 WJN-09 和 WJN-10. 这表明氨基含量对氨基修饰超高交联树脂的吸附性能有重要影响,但是氨基含量并非是影响树脂吸附单宁酸的唯一因素,离子交换树脂 D-201 和 D-301 虽然氨基含量

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln c_e \tag{5}$$

$$1/Q_e = 1/Q_m + 1/bc_e \tag{6}$$

式中 *Q_m* 是完全单层吸附的饱和吸附量 (mg g⁻¹), *b* 代表吸附质与吸附剂之间作用力的强弱, *K_F* 和 *n* 是 Freundlich 吸附等温方程特征常数. 温度 303 K, 单宁酸在不同吸附剂上的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程拟合参数列于表 2.

表 2 中,不同吸附剂对单宁酸的吸附可以用 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温方程进行拟合,因为相关系数 > 0.98. 根据拟合参数,可以推算不同平衡浓度下,不同吸附剂对单宁酸的平衡吸附量,结果列于表 3.

表 3 中,溶液中单宁酸平衡浓度等于 50 mg L⁻¹ 时,树脂 WJN-08 的平衡吸附量是 112.81 mg g⁻¹,比 WJN-09、WJN-10、D-201、D-301、XAD-7 和 GAC 分别高 17%、26%、38%、20%、19% 和 42%,当溶液中单宁酸的平衡浓度等于 100 mg L⁻¹ 时,树脂 WJN-08 的平衡吸附量等于 159.27 mg L⁻¹,比 WJN-09、WJN-10、D-201、D-301、XAD-7 和 GAC 分别高 15%、23%、46%、25%、22% 和 42%,因此氨基修饰交联聚苯乙烯双功能树脂 WJN-08 对单宁酸有较高的吸附容量.

较高,但对单宁酸的吸附量要低于 WJN-08,这可以解释为氨基修饰超高交联树脂有较高的比表面积和中孔孔容,因此高比表面积和合适的孔径匹配导致树脂 WJN-08 对单宁酸的吸附量高于离子交换树脂.

Table 3 Adsorption capacity of resin for TA at different equilibrium concentration

Adsorbent	Adsorbate	Adsorption capacity (mg g ⁻¹)	
		<i>c</i> _e = 50 mg L ⁻¹	<i>c</i> _e = 100 mg L ⁻¹
WJN-08	TA	112. 81	159. 27
WJN-09		93. 03	134. 46
WJN-10		83. 32	121. 22
D-201		69. 72	85. 91
D-301		90. 30	118. 01
XAD-7		91. 02	123. 33
GAC		64. 80	90. 86

2.3 吸附表面分析

吸附剂与吸附质吸附作用包括物理吸附作用力和化学吸附作用力,而吸附作用力会导致吸附剂表面发生作用的官能团谱图产生变化,图3是氨基修饰超高交联树脂 WJN-08 吸附单宁酸前后的红外谱图。

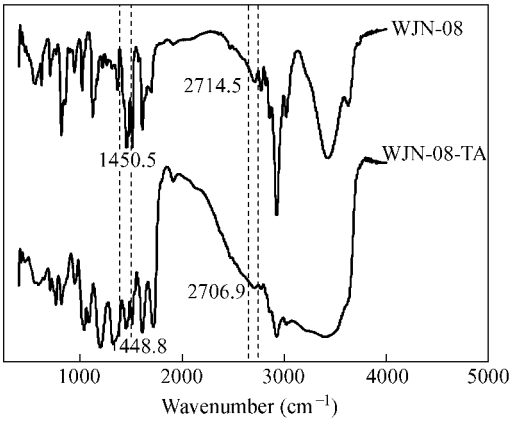


Fig. 3 FTIR spectra of WJN-08 before and after adsorption of TA

如图3所示,氨基修饰超高交联树脂吸附单宁酸后叔铵盐特征峰从 2714.9cm⁻¹ 蓝移至 2706.9 cm⁻¹,这归因于单宁酸与树脂叔胺盐基产生较强作用,导致—HN⁺(CH₃)₂ 上的电子云密度发生改变,特征峰发生明显的化学位移,表明吸附过程中可能存有离子交换和“阳离子-π”键作用;而树脂苯环 C=C 特征振动峰在吸附单宁酸后从 1450.5 cm⁻¹ 发生轻微化学位移,蓝移至 1448.8 cm⁻¹,这表明氨基修饰交联聚苯乙烯双功能树脂的苯环与单宁酸分子苯环之间可能存有一定的“π-π”共轭作用,使得苯环电子云密度有所改变,苯环“C=C”双键的特征峰发生一定的蓝移。

2.4 吸附热力学研究

吸附剂对吸附质的吸附作用力可以分为物理

吸附和化学吸附,但在实际吸附过程中,化学吸附和物理吸附可能同时发生.不同温度下单宁酸在树脂 WJN-08 上的吸附等温线见图4。

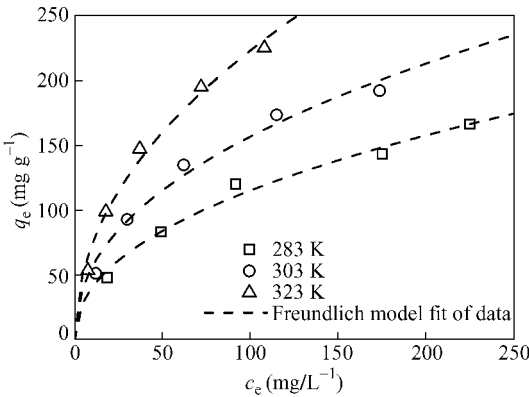


Fig. 4 Adsorption isotherms of TA on WJN-08 at different temperature

吸附等温线表明升高温度不利于氨基修饰超高交联树脂 WJN-08 对单宁酸的吸附,用 Freundlich 吸附等温方程对上述吸附等温线进行拟合,根据拟合结果推算出相同平衡吸附量的平衡浓度,然后根据 $\ln c_e - T^{-1}$ 作图(图5),根据 Van't Hoff 方程计算出等量吸附焓变,结果列于表4。

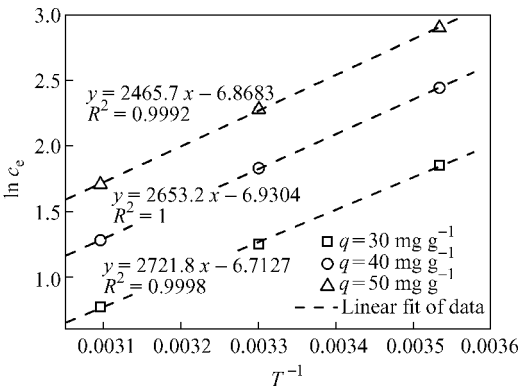


Fig. 5 Determination of the isosteric enthalpy changes of TA adsorbed on resin WJN-08

Table 4 Isosteric enthalpy of adsorption ΔH (kJ mol⁻¹) evaluated at different adsorption capacities at temperature range 283 ~ 323 K

Adsorbent	ΔH (kJ mol ⁻¹)		
	<i>q</i> = 30 mg g ⁻¹	<i>q</i> = 40 mg g ⁻¹	<i>q</i> = 50 mg g ⁻¹
WJN-08	20. 49	22. 05	22. 62

2.5 吸附动力学研究

吸附动力学研究可以阐明吸附质在吸附剂上的吸附速率主要受控因素,温度 303 K,树脂 WJN-08 对单宁酸的吸附动力学曲线见图6。

对吸附动力学曲线用准一级和准二级吸附动力学方程进行拟合^[14]：

$$\ln(1 - F_t) = -K_{ad}t/2.303 \tag{8}$$

$$\ln(1 - F_t^2) = -Kt/2.303 \tag{9}$$

$F_t = q_t/q_e$, 代表 t 时刻的吸附分数, q_t 是 t 时间的吸附量(mg g^{-1}), q_e 代表平衡吸附量(mg g^{-1}), K_{ad} 是准一级吸附动力学速率参数, K 是准二级吸附动力学速率参数. 准一级、准二级吸附动力学方程对不同树脂吸附单宁酸动力学曲线拟合结果列于表 5.

Table 5 Kinetic parameter of resin WJN-08 adsorption of TA at 303 K

Adsorbent	Parameters of pseudo-first-order equation			Parameters of pseudo-second-order equation		
	K_{ad}	Intercept	R^2	K_{ad}	Intercept	R^2
WJN-08	0.0012	-0.0731	0.981	0.0022	0.0321	0.987

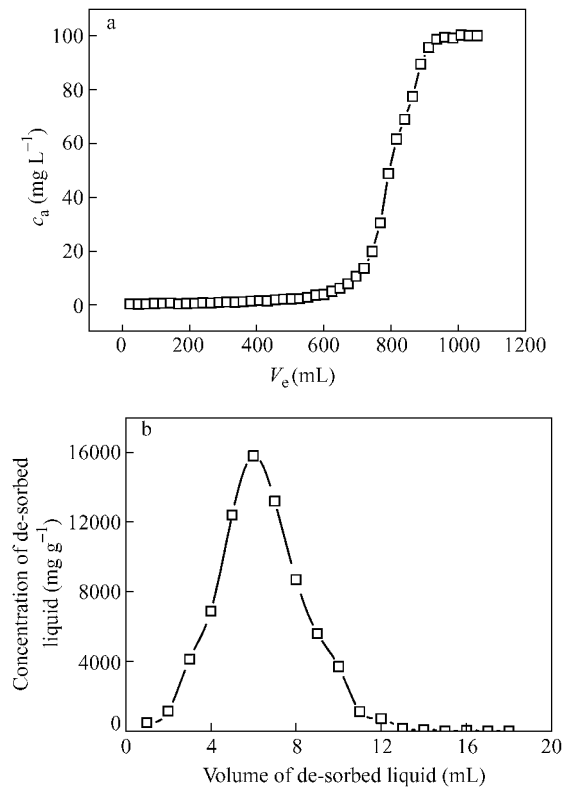


Fig. 7 Mini-column adsorption curves of TA on resin WJN-08
a) Adsorption; b) Desorption

如表 5 所示, 氨基修饰超高交联树脂对单宁酸的吸附可以用准一级和准二级吸附动力学方程拟合, 这表明树脂 WJN-08 在吸附单宁酸过程中, 吸附速率同时受控于单宁酸颗粒内扩散和膜扩散过程, 因此调控水力条件、树脂孔结构和粒径可以改变氨基修饰超高交联树脂对单宁酸的吸附速

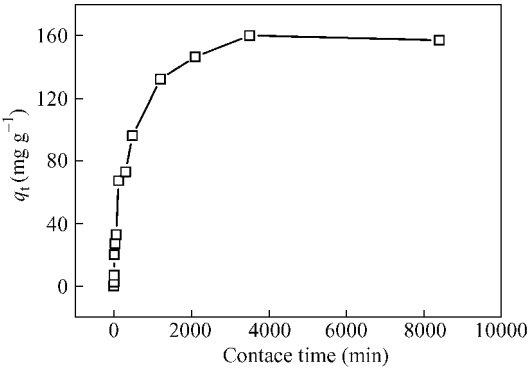


Fig. 6 Influence of contact time on TA removal by different resin

率。
2.6 单宁酸在氨基修饰超高交联聚苯乙烯树脂树脂上的动态小柱吸附-脱附试验

温度 303 K, 树脂 WJN-08 对单宁酸的动态小柱吸附穿透曲线和脱附曲线如图 7(a) ~ (b).

动态小柱吸附穿透曲线表明, 氨基修饰超高交联树脂 WJN-08 吸附穿透点在 800 mL 左右, 吸附饱和点在 1100 mL 左右, 其穿透吸附量和饱和吸附量分别为 24.43 mg g^{-1} 和 19.56 mg g^{-1} , 18 mL 8% 的 NaOH 溶液(质量分数)可以脱附树脂吸附的单宁酸, 脱附率为 98.6%, 高浓脱附峰集中。

3 结论

氨基修饰超高交联树脂 WJN-08 对单宁酸有优良吸附性能, 树脂孔结构和氨基含量是影响吸附性能的主要因素; 吸附表面分析表明氨基修饰超高交联树脂对单宁酸的吸附主要是静电引力和疏水作用; 吸附热力学研究表明氨基修饰超高交联聚苯乙烯树脂树脂对单宁酸的吸附表现为吸热过程, 是化学吸附主导; 吸附动力学试验表明氨基修饰超高交联聚苯乙烯树脂树脂对单宁酸的吸附动力学曲线可以用准一级、准二级吸附动力学方程拟合, 吸附速率受控于单宁酸颗粒内扩散和膜扩散过程; 动态小柱吸附-脱附实验表明氨基修饰超高交联树脂 WJN-08 对单宁酸有较好的吸附-脱附性能, 氢氧化钠溶液可以完全脱附树脂吸附的单宁酸, 可作为吸附去除单宁酸类高水溶性天然有机酸首选吸附剂。

REFERENCES

- 1 Ai ken G R, Mcknight D M, Thorn K A, Thurman E M. *Org Geochem*, 1992, 18: 567 ~ 573
- 2 Leenheer J A. *Environ Sci Technol*, 1981, 15: 578 ~ 587
- 3 Imai A, Fukushima T, Matsushige K, Yong H K. *Water Res*, 2001, 35: 4019 ~ 4028
- 4 Chang E E, Chiang P C, Ko Y W, Lan W H. *Chemosphere*, 2001, 44: 1231 ~ 1236
- 5 Chang M Y, Juang R S. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 278: 18 ~ 25
- 6 Cañizares P, Pérez Á, Camarillo R. *Desalination*, 2006, 200: 310 ~ 312
- 7 Lin Y L, Chiang P C, Chang E E. *J Hazard Mater*, 2007, 146: 20 ~ 29
- 8 Kanazawa N, Urano K, Kokado N, Yoshikuni U. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 271: 20 ~ 27
- 9 Hirono I. *Alnsterdam*, 1987, 14: 161 ~ 162
- 10 Lin Yongbo(林永波), Xiao Linlin(肖玲玲), Sun Shaochen(孙少晨), Cai Tijiu(蔡体九). *Environ Protect Sci(环境保护科学)*, 2007, 33: 41 ~ 43
- 11 Wang J N, Li A M, Xu L, Zhou Y. *J Hazard Mater*, 2009, 169: 794 ~ 800
- 12 Mattson J S, Mark H B, Malbin M D, Weber W J, Crittenden J C. *J Colloid Interface Sci*, 1969, 31: 116 ~ 130
- 13 Ho Y S, McKay G. *Water Res*, 2000, 34: 735 ~ 742
- 14 Garcla Delgado R A, Cotouelo-Minguez L M, Rodriguez J J. *Sep Sci Technol*, 1992, 27: 975 ~ 987

ADSORPTION OF TANNIC ACID BY HYPER-CROSSLINKED RESIN MODIFIED BY AMINO FUNCTION GROUPS

WANG Jinnan^{1,2} ZHOU Yang^{1,2} LI Aimin^{1,2} XU Li^{1,2} XU Ling^{1,2}

(¹ *State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment,
Nanjing University, Nanjing 210093*)

(² *Research Center of Organic Toxic Substance Control and Resource reuse of Jiangsu Province, Nanjing 210038*)

Abstract Tannic acid (TA) as a typical natural organic acid of high solubility and medium molecular weight, was used to study the adsorption act and mechanism on a new hyper-crosslinked resin modified by amino function groups WJN-08. The adsorption isotherm data indicates that the equilibrium adsorption capacity of WJN-08 for TA is 15% higher than that of other commercial adsorbents. Moreover, the static adsorption assay indicates that the adsorption capacity for TA is related to the pore structure and the amounts of amino function groups of resin. The FTIR spectra of WJN-08 before and after adsorption of TA indicate that both “ π - π ” conjugation and electric attraction are the adsorption force during the adsorption process. The adsorption enthalpy changes ΔH of TA by WJN-08 is in a range from 20 to 22 kJ mol⁻¹, which exhibit the adsorption is a chemical and endothermic process. Batch kinetic studies indicate that the adsorption of TA on WJN-08 can be fitted by the membrane and intra-particle diffusion model. In particular, excellent adsorption and de-sorption performance of WJN-08 for TA is shown in dynamic column assay. The break though adsorption capacity is 19.56 mg g⁻¹ and saturation adsorption capacity is 22.43 mg g⁻¹, respectively, and the desorption rate of TA on WJN-08 is more than 98%.

Keywords Resin modified by amino function groups, Tannic acid, Adsorption, Mechanism