

氨基萘酚磺酸在改性超高交联吸附树脂和弱碱树脂上的静态吸附行为比较*

刘福强** 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 南京大学环境学院 南京 210093)

摘 要 优选弱碱树脂 ND-900 和改性超高交联吸附树脂 AL-8, 比较研究两者吸附 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸(1, 2, 4-酸)的静态吸附行为和吸附热力学特征. 两种树脂对 1, 2, 4-酸的吸归属于优惠的吸热吸附过程. Langmuir 和 Freundlich 两种等温方程都能够很好地描述 ND-900 对 1, 2, 4-酸的吸附等温线; 仅 Freundlich 等温方程能很好地拟合 AL-8 的静态平衡吸附结果. 两种树脂对 1, 2, 4-酸的吸附自由能变均为负值, 表明了吸附的自发性; 吸附熵变均为正值, 与“溶剂置换”现象有关; 吸附焓变均为正值, 主要是由于部分化学吸附的存在. 而 ND-900 的吸附焓变远远大于 AL-8, 表明前者以化学吸附为主, 而后者以物理吸附为主的吸附机理.

关键词 改性超高交联吸附树脂, 弱碱树脂, 1, 2, 4-酸, 静态吸附行为, 热力学

由于废水的吸附处理工艺不引入任何新的污染物和不需要紫外光照射, 能耗较低, 且能从废水中富集、分离、回收有用物质, 实现废物资源化, 在废水处理工程中受到愈加广泛的重视. 活性炭等已被大量用于脱色和去除水中有机物^[1~3]. 但是活性炭存在明显缺陷: 吸附选择性较差, 难以脱附再生, 机械强度差, 使用寿命短, 运行费用高^[4, 5]. 近年来, 因为超高交联吸附树脂的吸附选择性较高、脱附再生容易、机械强度好、使用寿命长, 因而越来越多的用于代替活性炭来脱色或去除有机物, 其合成和应用研究发展较快^[6, 7]. 然而超高交联吸附树脂更适于自水溶液中吸附去除非极性或弱极性的有机污染物, 而对磺酸类强极性有机物的吸附去除却不尽人意. 同时有文献报道弱碱树脂在吸附去除强极性有机污染物方面更具优势^[8, 9].

重要的染料中间体 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸(1, 2, 4-酸)是一种亲水性较强的芳香族化合物, 因而采用普通超高交联吸附树脂不能有效的将其从生产废水中去除分离. 为了拓宽超高交联吸附树脂在废水治理领域的的应用范围, 对其进行化学改性, 从静态吸附等温线和吸附热力学等基本角度评价其对 1, 2, 4-酸的吸附行为, 并与弱碱树脂 ND-900 进行比较, 进而为指导新型超高交联吸附树脂的研发提供理论依据.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

1.1.1 仪器 恒温振荡器 (THZ-82, 江苏金坛市医疗仪器厂); 高效液相色谱仪 (HPLC, Waters 600, Waters Corp., Milford, USA) 比表面积测定仪 (Micromeritics Chemisorption Controller, ASAP-2010, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, Ga.) 红外光谱仪 (Nicolet 170 SX IR spectrometer, USA).

1.1.2 试剂 1, 2, 4-酸 (AR 级, 上海亭新化学试剂厂) Amberlite XAD-4、XAD-7 (Rohm-Haas Company, Philadelphia, USA) 超高交联吸附树脂 NDA-100、NDA-150 (南京大学) 弱碱树脂 ND-900 (河北廊坊电力树脂厂) 改性超高交联吸附树脂 AL-8 (南京大学).

1.1.3 超高交联吸附树脂的改性 在 2000 mL 三口烧瓶中, 加入一定氯含量的超高交联聚苯乙烯吸附树脂, 再加入适量二甲胺水溶液 (40%), 搅拌反应 4 h. 反应结束后抽尽胺化母液, 用水洗涤干净.

1.1.4 树脂预处理 树脂使用前均用丙酮抽提 8 h 以上, 以去除残留在树脂孔道中的致孔剂及其它杂质; 自然晾干后在真空干燥器中于 60℃ 下干燥 8 h.

1.2 实验方法

1.2.1 树脂筛选实验 准确称取 0.100 g 的 Amberlite XAD-4、Amberlite XAD-7、NDA-100、NDA-

150、ND-900、AL-8 6 种树脂于 250 mL 带塞的锥形瓶中,加入 100 mL 浓度为 400 mg/L 的 1,2,4-酸水溶液(用 0.1 mol/L 的稀硫酸调节溶液 pH 值),然后将密封好的锥形瓶置于恒温振荡器中振荡.温度分别设置为 293 K 和 313 K,转速设置为 130 r/min.吸附达到平衡后,测定溶液中残余 1,2,4-酸的浓度 (c_e). 则固相中吸附质的浓度 q_e (mmol/g):

$$q_e = V(c_0 - c_e)/M_w \tag{1}$$

c_0 和 c_e 分别代表起始溶液和平衡吸附溶液中的溶质浓度(mg/L), V 是溶液的体积(L), W 是干树脂重量(g), M 是 1,2,4-酸的摩尔质量(239.3 g/mol).

1.2.2 静态平衡吸附实验 准确称取经预处理并干燥至恒重的 ND-900、AL-8 两种树脂 0.100 g 于 250 mL 锥形瓶中,然后加入 100 mL 浓度分别为 100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L、500 mg/L 的 1,2,4-酸水溶液.分别在 288 K、303 K 和 318 K 下,在恒温振荡器中振荡 24 h 以上,以确保达到吸附平衡.取 10 μ L 平衡后的溶液用 HPLC 分析平衡浓度 c_e .根据公式(1)计算平衡吸附量 q_e .作出吸附等温线,并计算吸附热力学参数.

1.3 分析方法

色谱系统包括 Waters 600 色谱数据处理器, Waters 600 泵和 Waters 紫外双波长检测器. HPLC 固定相采用 ODS(Octa Decyl Silica)柱,流动相为 70% 甲醇:30% 0.017 mol/L 磷酸水溶液 (pH 为 2.27),流速为 1 mL/min,检测波长为 230 nm.

2 结果与讨论

2.1 树脂筛选

图 1 给出树脂筛选实验结果.可以看出,AL-8 和 ND-900 两种树脂的吸附量远远大于前四种吸

附树脂.主要原因是受树脂上叔胺基的影响.图 2 给出两种树脂的 IR 谱图,2769 cm^{-1} 、2772 cm^{-1} 、2815 cm^{-1} 处的吸收峰证明氨基弱碱基团($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)的存在.因而可以通过弱碱基团与 1,2,4-酸分子和离子形成给-受体络合物、氢键及静电作用力等作用形式,而且吸附质-吸附剂间存在的这种相互作用力随着温度的升高而增强,因而高温下有利于吸附.酸性条件下 AL-8 的吸附性能好于 ND-900,主要是由于前者更大的比表面积对 1,2,4-酸分子的物理吸附的贡献.而在中性条件下,随着温度的升高 ND-900 的吸附性能好于 AL-8,主要是由于前者更大的弱碱和强碱交换容量,因而能够更好的作用于离子化的 1,2,4-酸分子.两种树脂的物化特征见表 1.

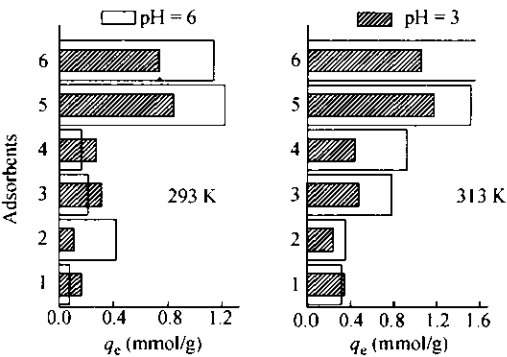


Fig. 1 Comparison of adsorption capacities for 1,2,4-acid by different adsorbents
1) XAD-4; 2) XAD-7; 3)-NDA-100; 4) NDA-150; 5) AL-8; 6) ND-900

2.2 静态吸附等温线

优选 AL-8 和 ND-900 两种树脂,研究对 1,2,4-酸的静态吸附等温线,如图 3 所示. L 型吸附等温线形状表明了两种树脂对 1,2,4-酸的优惠吸附过程.而且随着温度的升高吸附量增大,表明吸热

Table 1 Physi-chemical properties of AL-8 and ND-900

Properties	AL-8	ND-900
Structure	Amino-modified, Hypercrosslinked,	Weakly basic, Ion-exchange, Polystyrene
Polarity	Polystyrene Weak polar	Strong polar
BET surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	819.1	38.2
Average pore size (nm)	1.2	4.5
Particle size (mm)	0.4 ~ 0.6	0.4 ~ 0.6
Residual chloride content (%) [*]	0.85	4.5
Weakly basic exchange capacity (mmol g^{-1}) ^{**}	1.51	4.90
Strong basic exchange capacity (mmol g^{-1}) ^{**}	0.05	0.35

^{*} Following the method of volhard^[10]; ^{**} By chemical titration

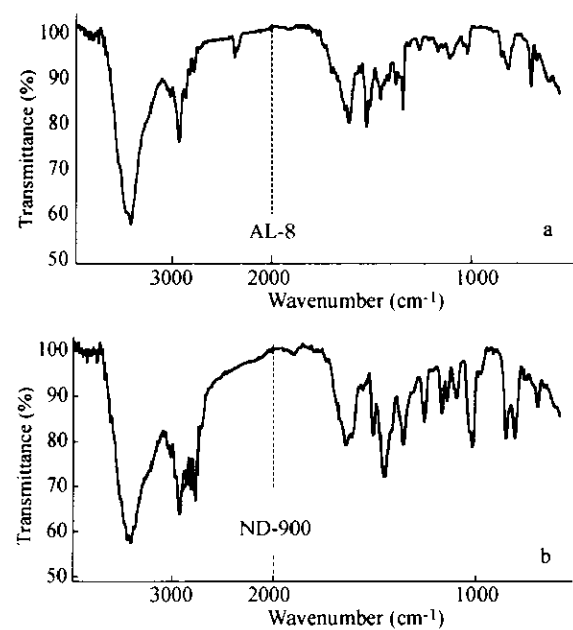


Fig. 2 IR spectra of AL-8 and ND-900

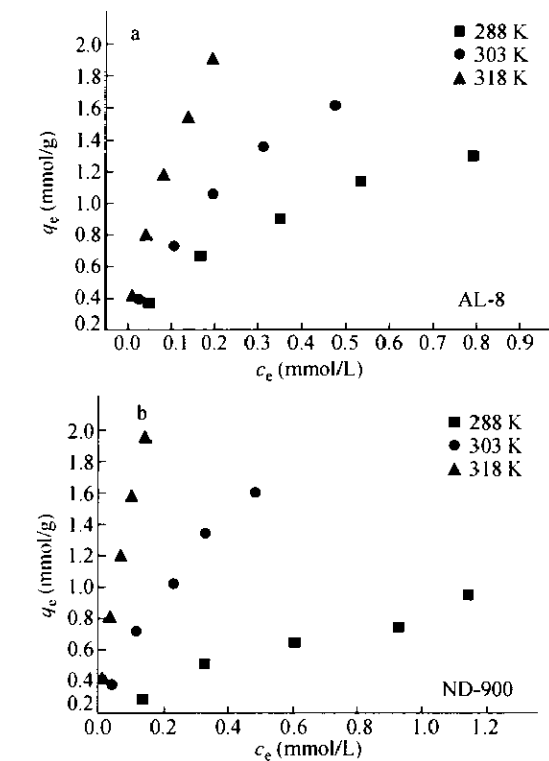


Fig. 3 Adsorption isotherms of 1,2,4-acid onto AL-8 and ND-900

的吸附过程,主要是因为 1,2,4-酸分子的磺酸基与树脂上的弱碱和强碱基团之间的静电作用力增大,而随着起始浓度的增大会产生溶质累积现象,屏蔽一些吸附作用位点^[11, 12].在所研究的温度和浓度范围内,ND-900 对 1,2,4-酸的吸附去除率为

45.21% ~ 97.28%,而 AL-8 对 1,2,4-酸的吸附去除率为 62.11% ~ 97.25%.低浓度时两种树脂对溶质的吸附去除率相差不大,主要原因是相对过剩的吸附位点的存在.而在较高浓度时,由于 AL-8 的比表面积远远大于 ND-900,其吸附位点的分布相对分散,因而吸附在固相的吸附质对吸附位点不能进行有效的屏蔽,导致相对强的吸附能力.

许多模型可以不同程度的对静态平衡吸附结果进行拟合.其中应用最广泛的为 Langmuir 方程^[13]和 Freundlich 方程^[14]:

Langmuir 方程: $c_e/q_e = c_e/M + 1/MK_L$ (2)

Freundlich 方程: $\lg(q_e) = \lg(K_F) + n\lg(c_e)$ (3)

其中 M 、 K_L 、 K_F 和 n 为特征常数.Langmuir 方程中的常数 M (mmol/g)表示吸附质分子在单位重量吸附剂表面形成单分子层排列的最大量, K_L (1/g)表示吸附作用点对吸附质分子的吸附作用力的大小^[13].Freundlich 方程中 K_F 表示吸附量的相对大小,而指数 n 可以表明吸附剂表面的不均匀性和吸附强度的相对大小^[15].

两种树脂对 1,2,4-酸的吸附等温线用 Langmuir 和 Freundlich 等温方程进行拟合分析,用最小二乘法得到的回归方程常数及相关系数 r 汇总于表 2.

Table 2 Fitted results by different isotherms for the equilibrium adsorption data of 1,2,4-acid on AL-8 and ND-900

Isotherm	Parameter	AL-8			ND-900		
		288 K	303 K	318 K	288 K	303 K	318 K
Langmuir	K_L	8.00	12.46	24.82	2.29	6.31	19.17
	q_m	1.30	1.54	1.83	1.20	1.87	2.27
	r	0.989	0.983	0.987	0.997	0.995	0.995
Freundlich	K_F	1.47	2.36	4.50	0.88	2.48	6.39
	n	2.21	1.99	1.85	1.83	1.72	1.63
	r	0.999	0.998	0.999	0.996	0.999	0.999

可以看出,在所研究的浓度和温度范围内,Langmuir 和 Freundlich 两种等温方程都能够很好的描述 ND-900 对 1,2,4-酸的吸附等温线,相关系数 r 均大于 0.995,证明了化学吸附过程的存在.而 Langmuir 等温方程不能够很好的拟合 AL-8 对 1,2,4-酸的静态平衡吸附结果,相关系数 r 小于 0.99;但是用 Freundlich 等温方程进行拟合的相关性非常好, $r > 0.998$,表明 AL-8 对 1,2,4-酸以物理吸附为主的吸附特征^[16].

根据表 2,Freundlich 等温方程的指数 n 在所

有方程中都大于 1, 进一步表明所研究的吸附过程均为优惠吸附. 复合功能树脂的吸附优惠性相对更好, 但是同 ND-900 一致的是, 随着温度的升高优惠性下降, 吸附强度减弱, 体现出溶剂的吸附推动作用(逆向); 另一方面, 也表明树脂的不均匀程度降低, 主要是由于更多吸附质分子占据能量较高的吸附位点. 从图 4 拟合直线的斜率可以看出, 对于 AL-8, 随着温度的升高, n 的下降速度更快, 主要与它的物理-化学双功能吸附特征有关, 当然高温下相对较低的吸附量的增加量也可能产生一定影响.

表 2 中 Freundlich 方程常数 K_F 显示, 随着温度的升高, 两种树脂都表现出更高的吸附容量, 主要是吸附剂推动的体现. 同时由图 4 可以看出, 温度更有利于增加 ND-900 对 1,2,4-酸的吸附容量, 体现出其更多弱碱功能基的贡献. 而 AL-8 复合功能树脂对 1,2,4-酸的吸附过程中, 由于以物理吸附机制为主导, 在一定程度上削弱了高温下化学功能基作用的贡献.

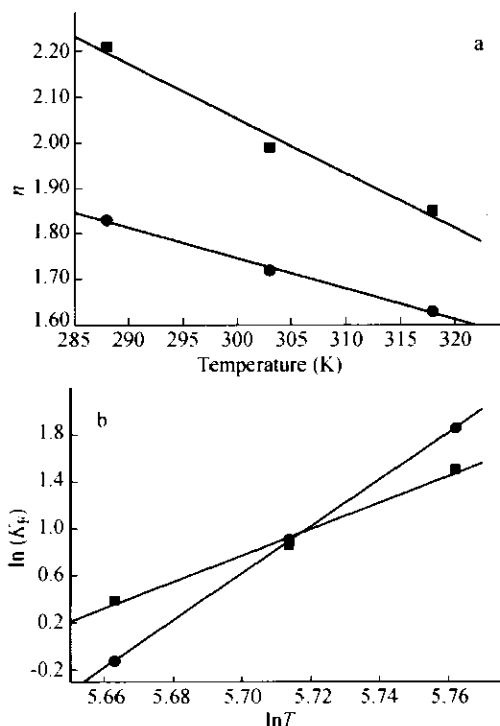


Fig. 4 Influence of temperature on the Freundlich parameters

a) ■ AL-8, $n = 5.653 - 0.012T$, $r = 0.992$; ● ND-900, $n = 3.747 - 0.007T$, $r = 0.998$

b) ■ AL-8, $\ln K_F = 11.274 \ln T - 63.492$, $r = 0.995$; ● ND-900, $\ln K_F = 20.011 \ln T - 113.442$, $r = 0.999$

2.3 吸附热力学

吸附过程的吸附焓变 ΔH 、自由能变 ΔG 和熵

变 ΔS , 可以根据吸附等温式推算出. 根据 Van't Hoff 方程可以计算出吸附焓变^[17]:

$$\Delta H = - R_0 \ln K / d(1/T) \quad (4)$$

式中, K 是平衡常数, R 是气体常数, T 是绝对温度.

吸附焓变跟吸附量密切相关, 如果吸附量固定为定值, 所推导出来的吸附焓称为等量吸附焓变 (Isosteric enthalpy change), 等量吸附焓变通过下式计算得出:

$$\ln(c_e) = - \ln(K_0) + \frac{\Delta H}{RT} \quad (5)$$

式中, c_e 是在绝对温度 T 时相应于一定吸附量的溶液内残余溶质浓度, K_0 为常数. 严格来说, 上述等量吸附焓的计算公式并不正确, 因为在推导过程中假设等量吸附焓与温度无关, 但计算的数值与实际值为同一个数量级.

自由能变可以通过 Gibbs 方程^[18] 推得:

$$\Delta G^1 = - RT \int_0^x q \frac{dX}{X} \quad (6)$$

式中, ΔG^1 代表单位吸附剂上的吸附自由能变, X 代表溶质在溶液中的摩尔分数, q 为吸附等温方程 (计算时采用合适的吸附等温方程式).

选用 Freundlich 吸附等温方程取代式中 q 时, 推导出单位吸附质的吸附自由能变 ΔG 与 q 无关:

$$\Delta G = - nRT \quad (7)$$

式中, n 代表 Freundlich 常数, 并被 Powell 等认为与吸附剂-吸附质之间吸附推动力密切相关^[19]. 从吸附热力学角度, 吸附自由能变 ΔG 也体现了吸附推动力的大小, 两者的讨论是统一的.

吸附熵可以采用 Gibbs-Helmholtz 方程^[20] 进行计算:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (8)$$

图 5 是 1,2,4-酸在 AL-8 和 ND-900 两种树脂上与 5 种不同吸附容量对应的 $\ln(c_e)$ 对 $1/T$ 的关系图. 图 5 中各拟合直线都表现出良好的线性关系 ($r > 0.9920$), 表明式 (5) 适于计算所研究吸附系统的等量吸附焓变 ΔH .

根据式 (5), 等量吸附焓变 ΔH 可以通过 $\ln(C_e)$ 对 $1/T$ 点图拟合直线的斜率计算得出. 并根据式 (7) 和式 (8) 计算出吸附过程的吸附自由能变和吸附熵变. 计算结果列入表 3 中.

由表 3 可以看出, 两种树脂对 1,2,4-酸的吸

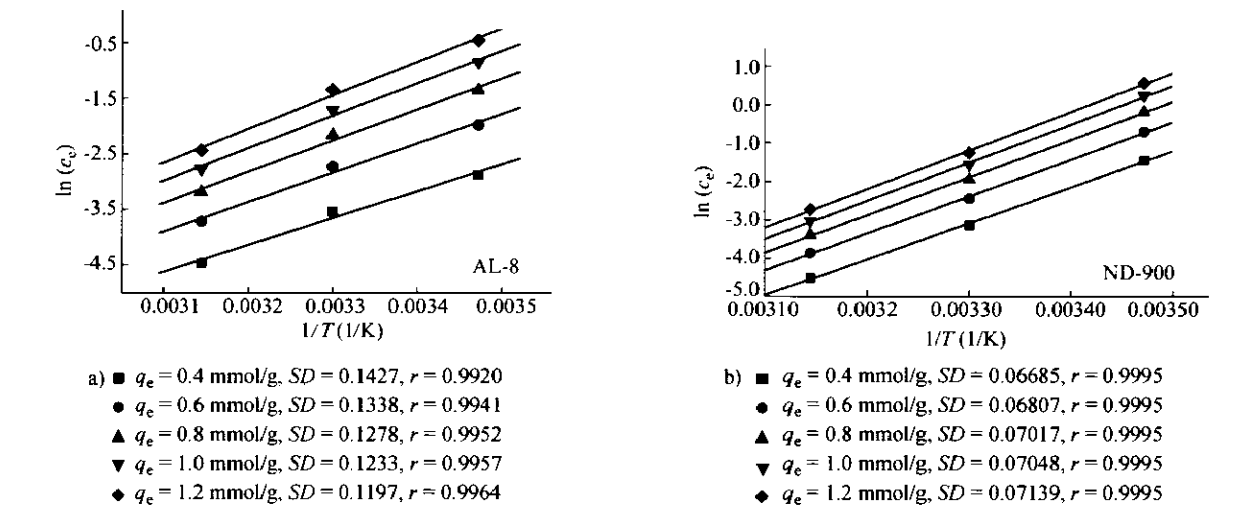


Fig. 5 Determination curves of isosteric enthalpy change for 1,2,4-acid onto AL-8 and ND-900

Table 3 Thermodynamic parameters for the adsorption of 1,2,4-acid by AL-8 and ND-900								
Resin	q_e (mmol/g)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)			ΔS (kJ/mol·K)		
			288 K	303 K	318 K	288 K	303 K	318 K
ND-900	0.40	78.09	-4.38	-4.33	-4.31	0.286	0.272	0.259
	0.60	80.11	-4.38	-4.33	-4.31	0.293	0.279	0.266
	0.80	81.62	-4.38	-4.33	-4.31	0.299	0.284	0.270
	1.00	82.76	-4.38	-4.33	-4.31	0.303	0.287	0.274
	1.20	83.68	-4.38	-4.33	-4.31	0.306	0.291	0.277
AL-8	0.40	40.18	-5.29	-5.02	-4.88	0.158	0.149	0.142
	0.60	43.92	-5.29	-5.02	-4.88	0.171	0.162	0.153
	0.80	46.57	-5.29	-5.02	-4.88	0.180	0.170	0.162
	1.00	48.63	-5.29	-5.02	-4.88	0.187	0.177	0.168
	1.20	50.31	-5.29	-5.02	-4.88	0.193	0.183	0.174

附热力学性质表现出很多相似性. 吸附自由能变均为负值, 表明了吸附的自发性. 吸附熵变均为正值, 表明了固/液界面上分子运动更为混乱, 这与 Gokmen 等^[12]的报道是一致的. 主要原因是 1,2,4-酸分子的体积(147.0 mL/mol)远远大于水分子的体积(18.0 mL/mol), 随着 1,2,4-酸分子在固相上的吸附, 更多水分子自固相向液相中作更杂乱的运动, 从而表现出正的吸附熵变. 而且吸附量越大, 吸附熵变越大, 这与不断发生的“溶剂置换”现象有关^[21]. 而且温度对熵变的影响均小于吸附量对熵变的影响, 表明了物理吸附和化学吸附同时

作用, 同时体现出吸附剂的吸附位点分布的不均匀性. 吸附焓变均为正值, 表明了吸热的吸附过程, 化学吸附的存在能够保证高温下较高的平衡吸附量.

两种树脂对 1,2,4-酸的吸附热力学性质也存在很大的差别, 主要体现在 ND-900 的吸附焓变(78~84 kJ/mol)远远大于 AL-8(40~50 kJ/mol)的吸附焓变, 表明前者以化学吸附为主而后者以物理吸附为主的吸附机制, 这与前者较后者多出一个数量级的强碱化学功能基团密切相关.

REFERENCES

1

McGuire M J, Suffet I H. J Am Water Works Assoc, 1978, 70: 621 ~ 629

2

Suffet I H. J Am Water Works Assoc, 1980, 72: 41 ~ 50

3

Speth T F, Miltner R J. J Am Water Works Assoc, 1990, 82: 72 ~ 75

4

Cairo P L R, Coyle J T, Davis J T, Neukrug H M, Suffet I H, Wickland A. J Am Water Works Assoc, 1982, 74: 94 ~ 102

5

Matatov M Y, Sheintuch M. Ind Eng Chem Res, 2000, 39: 18 ~ 23

- 6 Xu Z Y, Zhang Q X, Wu C L, Wang L S. *Chemosphere*, 1999, 38: 2003 ~ 2011
- 7 Juang R S, Shiau J Y, Shao H J. *Separ Sci Tech*, 1999, 34: 1819 ~ 1831
- 8 Zhang H C, Chen J L, Zhang Q X. *Chin J React Polym*, 1999, 8(1 ~ 2): 76 ~ 81
- 9 Pan B C, Xiong Y, Li A M. *Reactive & Functional Polymers*, 2002, 53: 63 ~ 72
- 10 Tao Dexiang(陶德祥). *Basic Quantified Analytical Chemistry(基础定量分析化学)*. Shanghai(上海): East China Normal University Press(华东师范大学出版社), 1990. 78 ~ 99
- 11 Belmouden M, Assabbane A, Aitichou Y. *Ann Chim Sci Mat*, 2001, 26: 79 ~ 86
- 12 Gokmen V, Serpen A. *J Food Eng*, 2002, 63: 221 ~ 227
- 13 Aksu, Z, Akpinar D. *J Environ Sci Health*, 2000, A35: 379 ~ 405
- 14 Bhattacharya A, Venkobacher C. *J Am Inst Civil Eng*, 1984, 110: 110 ~ 118
- 15 Carmo A M, Hundal L S, Thompson M L. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 4363 ~ 4369
- 16 He Binglin(何炳林), Huang Wenqiang(黄文强). *Ion Exchange and Adsorption Resin(离子交换与吸附树脂)*. Shanghai(上海): Shanghai Technical and Educational Press(上海科技教育出版社), 1995. 397 ~ 399
- 17 Juang R S, Chou T C. *Sep Sci Technol*, 1996, 31(10): 1409 ~ 1425
- 18 Bell J P, Tsezos M. *Journal WPCF*, 1987, 59(4): 191 ~ 198
- 19 Powell T, Brion G M, Jagtoyen M. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(13): 2779 ~ 2783
- 20 Garcia-delgado R A, Cotoruelo L M, Rodriguez J J. *Separ Sci Technol*, 1992, 27(7): 975 ~ 987
- 21 ChenYuyin(陈禹银), Geng Xinzu(耿信笃). *Chemical J Chin Univ(高等学校化学学报)*, 1993, 14(10): 1432 ~ 1436

COMPARISON STUDIES ON THE STATIC ADSORPTION PERFORMANCE OF AMINO-NAPHTHOL-SULFONIC ACID ONTO WEAKLY BASIC RESIN AND MODIFIED HYPERCROSSLINKED POLYMERIC ADSORBENT

LIU Fuqiang, CHEN Jinlong, LI Aimin, ZHANG Quanxing

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

Abstract Weakly basic resin ND-900 and modified hypercrosslinked polymeric adsorbent AL-8 were selected to remove 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid (1, 2, 4-acid) from aqueous media, and the comparison study on the static adsorption performance and thermodynamics was developed. Both of the tested adsorbents exhibited an endothermic and favorable adsorption process. The Langmuir and Freundlich equations both can give well fits to the adsorption data of 1, 2, 4-acid on ND-900, while only the latter can be used for AL-8. The negative value of ΔG indicates the spontaneous nature of the adsorption process, and the positive value of ΔS shows the closely relationship to the phenomena of "solvent exchange", and the positive value of ΔH proves the presence of chemical adsorption. The much larger values of ΔH for ND-900 than those for AL-8 inform the predominant adsorption mechanism; a chemical adsorption for ND-900, whereas a physical one for AL-8.

Key words Modified hypercrosslinked polymeric adsorbent, Weakly basic resin, 1, 2, 4-Acid, Static adsorption performance, Adsorption thermodynamics