

## 氨基修饰聚苯乙烯树脂对酚酸物质的吸附性能\*

王学江<sup>1\*\*</sup> 张全兴<sup>2</sup> 赵建夫<sup>1</sup> 夏四清<sup>1</sup> 陈玲<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>同济大学环境学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室 上海 200092)

(<sup>2</sup>南京大学环境学院 南京 210093)

**摘 要** 通过对 XAD-4 聚苯乙烯树脂的氨基修饰制备了一种亲水性的 NDA-100 树脂.研究了 NDA-100 树脂对苯酚和对羟基苯甲酸等酚酸类物质的吸附动力学和热力学行为.结果表明, NDA-100 树脂对苯酚和对羟基苯甲酸具有良好的吸附性能,在研究的浓度范围内,吸附平衡数据符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程,吸附为放热的物理吸附过程.吸附动力学符合 Lagergren 准二级速率方程,颗粒内扩散为吸附速率的主要控制步骤.

**关键词** 吸附, 树脂, 苯酚, 对羟基苯甲酸

酚酸类有机物是重要的精细化工原料和中间体<sup>[1]</sup>,如水杨酸、对羟基苯甲酸、2,4-二羟基苯甲酸等,都广泛应用于染料、医药、农药、除草剂、香料和助剂等精细化工产品的合成.在酚酸的生产过程中常会产生大量高浓度含酚类物质的母液和洗涤废水,该类废水不仅能造成农业和渔业的损失<sup>[2]</sup>,而且危害人体健康.由于该类废水具有强酸性、高盐度特征,其可生化性能极差,一般难以直接进行生化处理.目前,国内外文献报道的有机化工废水的处理方法有湿式催化氧化、超临界水氧化法、光催化氧化法、焚烧法、浓缩法、萃取法、吸附法等<sup>[3-7]</sup>.其中,吸附法作为一种低能耗的固相萃取分离方法受到广泛的重视.70年代以来,随着高分子合成技术的发展,新型超高交联大孔吸附树脂应运而生<sup>[8]</sup>,该类树脂克服了如活性炭、粉煤灰、煤渣等吸附剂所存在的吸附选择性差、解吸再生困难、难以实现综合利用和物理化学稳定性差等问题.树脂吸附法在有机化工废水治理与资源化中的应用成为当前吸附分离技术领域研究的热点之一<sup>[7]</sup>.

以前的研究表明<sup>[9]</sup>,聚苯乙烯树脂(如 Amberlite XAD-4)对酚类物质具有良好的吸附去除性能,但由于该类树脂的疏水性以及吸附容量较活性炭低的缺陷,限制了其在废水处理中的应用.本文采用对 Amberlite XAD-4 聚苯乙烯树脂进行氨基化修饰制得聚苯乙烯超高交联吸附树脂(NDA-100),研究了 NDA-100 树脂对苯酚和对羟

基苯甲酸的吸附热力学和动力学行为,探讨了吸附机理.

### 1 实验部分

#### 1.1 NDA-100 树脂的制备

首先在 Amberlite XAD-4 聚苯乙烯树脂合成的氯甲基化聚苯乙烯后交联过程中,通过控制残余氯含量得到不同氯含量的超高交联聚苯乙烯树脂.在 1000 mL 三口烧瓶中,根据需加入 15 g 上述不同氯含量超高交联聚苯乙烯树脂,加入 22 g 二甲氨水溶液(40%),升温至 318 K,反应 10 h,反应结束后抽净氨化母液,用水洗提干净,制得氨基修饰超高交联聚苯乙烯树脂(NDA-100).聚合物吸附剂的比表面积及孔径分布根据 BET(Bruaures A-Emmett H-Teller)方法测得;聚合物的红外光谱(FT-IR,美国)使用溴化钾和树脂粉末压片法测定;元素分析通过 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪(Perkin-Elmer240C,美国)测定.树脂经乙醇抽提干净后,在烘箱内于 333 K 干燥 2 h 后备用.

#### 1.2 试验方法

1.2.1 静态吸附平衡试验 定量称取上述处理过的 NDA-100 超高交联吸附树脂,分别投入盛有 100 mL 已知浓度的苯酚和对羟基苯甲酸水溶液的 250 mL 磨口锥形瓶内,置于 THZ-C 恒温摇床(太仓光明实验分析仪器厂)中,以 200 r/min 振荡速度充分振荡至吸附平衡后,分别取样用紫外分光光度计(Unicam,美国)在相应最大吸收波长下

\* 2003-11-25 日收稿,2004-02-17 日修稿;国家“863 计划”项目(项目号 2002AA601320)、中国博士后科学基金(基金号 2003034273)、污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题资助项目(项目号 PCRRF04008);\*\* 通讯联系人

分析.在同样条件下分别做 283 K、298 K、313 K 3 个不同吸附温度条件下的吸附平衡试验.按公式  $q_e = (c_0 - c_e) \times V/W$  计算平衡吸附量,式中  $q_e$  为平衡吸附量,  $c_0$  为溶质的初始浓度,  $c_e$  为吸附平衡后溶质的浓度,  $V$  为溶液体积,  $W$  为树脂重量.

1.2.2 吸附动力学试验 分别称取 2 g NDA-100 超高交联吸附树脂投加于分别盛有 2 L 配置好的苯酚和对羟基苯甲酸溶液的容器内,在 200 r/min 搅拌速度下定时连续取样分析苯酚和对羟基苯甲酸浓度,分别进行 288 K、303 K、313 K 3 个温度条件下的动力学实验.

## 2 结果与讨论

### 2.1 NDA-100 树脂的表征

由图 1 氯甲基化聚苯乙烯树脂和 NDA-100 树脂红外光谱知,氯甲基化聚苯乙烯树脂经过氨基修饰制备的 NDA-100 树脂在  $1700 \text{ cm}^{-1}$  附近出现一较强羰基吸收峰,在  $3400 \text{ cm}^{-1}$  附近还存在一宽的 OH 的伸缩振动带.由于 NDA-100 树脂骨架上这些极性功能基团的存在,使其具有良好的亲水性能,这是 Amberlite XAD-4 及其它非极性聚苯乙烯树脂所不具备的,这种树脂很容易被水润湿,在使用时可直接投加于水中,无需事先用有机溶剂润洗<sup>[9]</sup>.NDA-100 树脂的物理性质见表 1.

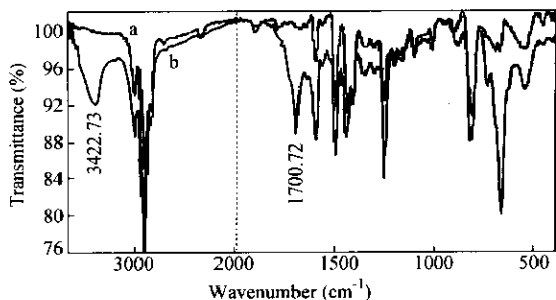


Fig. 1 IR spectra of chloromethylated macroporous copolymer of styrene-divinylbenzene (a) and NDA-100 resin (b)

Table 1 Physical properties of NDA-100 resin

Property	NDA-100
Structure	Amino modified polystyrene
Polarity	Moderate polar
Particle size (mm)	0.4 ~ 0.8
BET surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	666.9
Average pore diameter (nm)	2.5
Residual chlorine content (%)	0.80
Amino content (%)	8.92
Oxygen content (%)	1.5
Colour	deep brown

### 2.2 吸附等温曲线

采用 Langmuir 等温吸附方程  $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m c_e} +$

$\frac{1}{q_m}$  (式中  $q_m, K_L$  为 Langmuir 系数) 和 Freundlich 等

温吸附方程  $\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e$  (式中  $K_F, n$  为 Freundlich 系数) 分别对吸附等温线数据进行拟合计算,所得不同温度下苯酚和对羟基苯甲酸在 NDA-100 树脂上吸附的等温方程拟合参数见表 2 和表 3.由相关系数均在 0.99 左右知,在研究的溶液浓度范围内,Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程均能很好地描述 NDA-100 树脂对苯酚和对羟基苯甲酸的吸附平衡, Freundlich 方程参数  $n$  大于 1,表明 NDA-100 树脂对苯酚和对羟基苯甲酸的吸附为优惠吸附.同时, NDA-100 树脂对苯酚和对羟基苯甲酸的饱和吸附量随着吸附温度的升高而减小,表明吸附为放热过程的本质.以前研究证实 NDA-100 树脂对苯酚、水杨酸的平衡吸附量较 XAD-4 树脂有较大提高<sup>[9]</sup>,表明氨基化 NDA-100 树脂对酚酸具有更为良好的吸附性能.而 NDA-100 比表面积比 XAD-4 ( $880 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 小,这说明 NDA-100 树脂对酚酸吸附量的提高不是由比表面积的改变引起的,这可能与树脂骨架上氨基等极性基团的存在有关.由于这些极性基团的存在,酚酸物质能与其形成氢键等作用,从而使吸附亲和力增强,引起吸附量的增大.同时,由表 2 可以看出,在 3 个不同吸附温度时, NDA-100 树脂对对羟基苯甲酸的吸附容量比苯酚的大,这是由于对羟基苯甲酸的疏水性比苯酚强,从而更容易被极性的 NDA-100 树脂吸附的结果.

Table 2 The correlated parameters of Langmuir isotherm for the adsorption of phenol and *p*-hydroxybenzoic acid by NDA-100 resin at initial concentration of 500 mg/L

Adsorbate	Temperature (K)	$q_m$	$K_L$	$R^2$
Phenol	283	185.2	0.0071	0.9912
	298	175.4	0.0048	0.9952
	313	156.3	0.0042	0.9829
<i>p</i> -Hydroxy benzoic acid	283	250.0	0.0150	0.9972
	298	227.3	0.0120	0.9961
	313	222.2	0.0100	0.9930

**Table 3** The correlated parameters of Freundlich isotherm for the adsorption of phenol and *p*-hydroxybenzoic acid by NDA-100 resin at initial concentration of 500 mg/L

Adsorbate	Temperature (K)	$K_F$	$n$	$R^2$
Phenol	283	14.20	2.62	0.9972
	298	8.02	2.23	0.9976
	313	5.85	2.12	0.9921
<i>p</i> -hydroxybenzoic acid	283	35.5	3.18	0.9946
	298	24.12	2.82	0.9905
	313	19.59	2.63	0.9852

**2.3 NDA-100 树脂对苯酚和对羟基苯甲酸的吸附热力学**

根据热力学计算公式<sup>[10]</sup>  $\ln c_e = \left( \ln q_e - \frac{\Delta S^0}{R} \right) + \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T}$  ( $c_e$  为一定吸附量  $q_e$  时的平衡浓度;  $\Delta H^0$  和  $\Delta S^0$  分别为吸附焓变和熵变;  $T$  为绝对温度  $K$ ;  $R$  为气体常数 ( $8.314 \text{ kJ/K} \cdot \text{mol}$ ), 可分别由  $\ln c_e$  对  $1/T$  所得直线的斜率和截距分别求得 NDA-100 树脂对苯酚和对羟基苯甲酸的吸附焓变  $\Delta H^0$  和熵变  $\Delta S^0$ , 回归计算结果见表 4.

由表 4 知, 苯酚和对羟基苯甲酸在 NDA-100 树脂上的吸附焓变总为负值, 且最大值均小于  $40 \text{ kJ/mol}$ , 表明吸附为放热的物理吸附过程<sup>[10]</sup>. 同时, 吸附焓变均随着吸附量的增大而减小, 这主要是由于树脂表面的不均匀性所致. 在吸附开始时, 首先吸附质会被吸附在树脂表面上吸附中心最活泼的地方, 此时吸附活化能最小, 放出的吸附热最大; 随着吸附量的增加, 树脂内部最活泼的活性中心逐步被占据, 吸附质只能吸附在那些较不活泼的吸附中心上, 此时吸附活化能增加, 使得吸附热有所减小. 苯酚和对羟基苯甲酸在 NDA-100 树脂上的吸附熵变总为负值, 这是因为吸附质被吸附在树脂表面后比其在溶液中运动受到更大限制的缘故.

**Table 4** Estimated of the thermodynamic parameters of the system tested

Adsorbate	$q_e$ (mg/g)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/K·mol)
Phenol	40	-33.4	-110.4
	60	-28.4	-97.9
	90	-23.3	-85.3
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	40	-37.1	-104.1
	60	-31.5	-91.8
	90	-26.0	-79.7

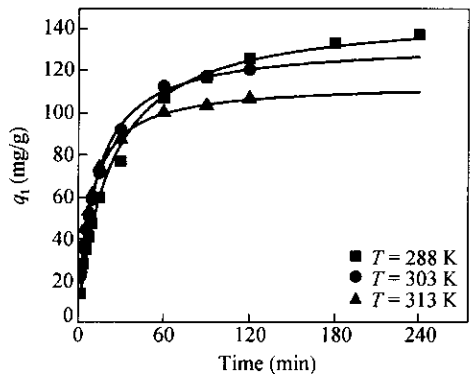
**2.4 吸附动力学试验**

采用 Lagergren 准二级速率方程  $\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$  (式中  $k_2$  为速率常数) 对 NDA-100 树脂吸附苯酚和对羟基苯甲酸的吸附动力学数据进行拟合, 图 2, 3 中实线部分为 Lagergren 准二级速率方程的拟合曲线, 由图 2, 3 可以看出, NDA-100 树脂对苯酚和对羟基苯甲酸的吸附在 90 min 内达到平衡吸附量 92% 以上, 这表明氨基化的 NDA-100 树脂有良好的亲水性和均匀的孔分布特性. 表 5 为 Lagergren 准二级速率方程的拟合结果, 由拟合相关系数均大于 0.99, 表明 NDA-100 树脂对苯酚和对羟基苯甲酸的吸附符合 Lagergren 准二级动力学吸附速率方程. 苯酚和对羟基苯甲酸在 NDA-100 树脂上吸附速率常数随着温度的升高而升高, 按 Arrhenius 方程<sup>[10]</sup>  $k_2 = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$  对  $\ln k_2$  和  $1/T$  进行直线拟合 (省略), 由所得直线斜率可分别求得 NDA-100 树脂吸附苯酚和对羟基苯甲酸的表观活化能分别为  $36.3 \text{ kJ/mol}$  和  $30.2 \text{ kJ/mol}$ , 苯酚和对羟基苯甲酸在 NDA-100 树脂上的吸附速率常数与温度的关系用 Arrhenius 公式可分别表示为:

$$k_{2\text{phenol}} = 1.13 \times 10^7 \exp\left(\frac{-36.3}{8.314T}\right)$$

$$k_{2\text{p-hydroxybenzoic acid}} = 6.48 \times 10^3 \exp\left(\frac{-30.2}{8.314T}\right)$$

对于表观活化能小于  $40 \text{ kJ/mol}$  的吸附, 一般可称为快速吸附反应<sup>[10]</sup>, 吸附在室温条件下即可瞬间完成.



**Fig. 2** Effect of temperature on adsorption kinetic of phenol by NDA-100 resin

当吸附时间  $t$  较小, 吸附剂成球形颗粒, 在快速搅拌条件下, 液膜阻力可以忽略不计, 吸附的颗

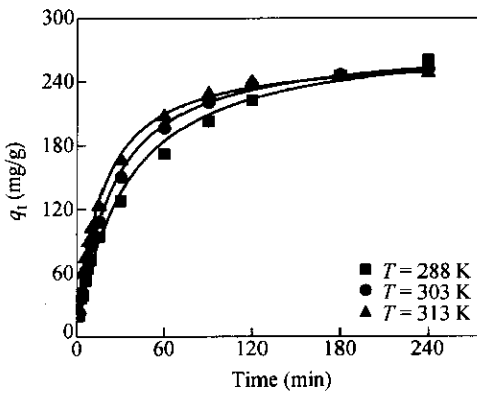


Fig. 3 Effect of temperature on adsorption kinetic of *p*-hydroxybenzoic acid by NDA-100 resin

粒内扩散过程为吸附速率的控制步骤时,其动力学特征可用 HSDM 模式

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{D_i}{R^2} \right)^{1/2} + L$$

( $R$  是树脂颗粒半径,  $D$  是颗粒内扩散系数,  $L$  是常数项)来描述。

Table 5 The kinetics parameters for phenol and *p*-hydroxybenzoic acid on NDA-100 resin

Resin	Temperature(K)	$K_2$ (g/ mg·min) $\times 10^4$	$R^2$	$D$ (cm <sup>2</sup> / s) $\times 10^8$	$R^2$
Phenol	288	3.0	0.9932	3.53	0.9975
	303	6.2	0.9961	5.21	0.9982
	313	10.1	0.9964	7.42	0.9987
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	288	2.1	0.9904	3.11	0.9906
	303	3.0	0.9947	4.29	0.9865
	313	5.3	0.9951	7.51	0.9900

图 4,5 分别为不同吸附温度时苯酚和对羟基苯甲酸在 NDA-100 树脂颗粒内扩散速率图,由图可以看出,  $q_t$  对  $t^{0.5}$  均呈现良好的直线线性关系,表明颗粒内扩散过程是 NDA-100 树脂吸附苯酚和对羟基苯甲酸吸附速率的主要控制步骤,这与假设是一致的.但由于所得直线均未通过原点,表明颗粒内扩散不是吸附速率的唯一控制步骤,吸附可能同时受颗粒外扩散(液膜扩散)的影响<sup>[11]</sup>.由  $q_t$  对  $t^{0.5}$  所得直线的斜率可分别求得苯酚和对羟基苯甲酸在 NDA-100 树脂颗粒内的扩散系数(见表 5).根据 Arrhenius 公式对  $\ln D$  对  $1/T$  作图(省略),求得 NDA-100 树脂吸附苯酚和对羟基苯甲酸的扩散活化能分别为 21.9 kJ/mol 和 45.4

kJ/mol.由较高的颗粒内扩散活化能可知,NDA-100 树脂对苯酚和对羟基苯甲酸的吸附可能伴随有部分化学吸附过程或活化过程的发生<sup>[12]</sup>.

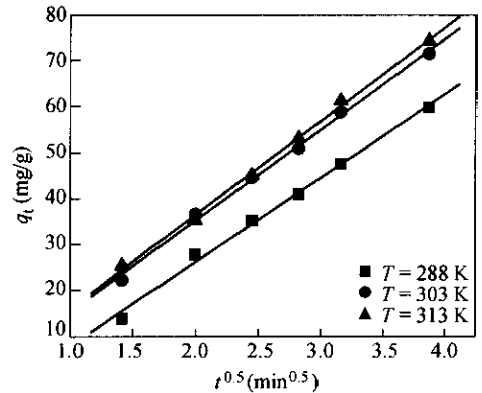


Fig. 4 Intraparticle diffusion kinetics of phenol onto NDA-100 resin at various temperatures

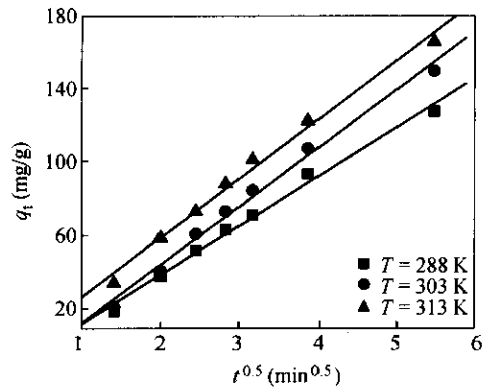


Fig. 5 Intraparticle diffusion kinetics of *p*-hydroxybenzoic acid on NDA-100 resin at various temperatures

综上所述,Amberlite XAD-4 聚苯乙烯树脂经氨基修饰后,具有良好的亲水性能.在研究的浓度范围内,NDA-100 对苯酚和对羟基苯甲酸的吸附平衡符合 Langmuir 和 Freundlich 方程,吸附为放热的物理吸附过程.NDA-100 树脂对苯酚和对羟基苯甲酸的吸附动力学符合 Lagergren 准二级速率方程,颗粒内扩散是吸附速率的主要控制步骤,吸附可能伴随有部分化学吸附过程或活化过程.NDA-100 树脂对苯酚和对羟基苯甲酸等酚酸类物质具有的良好吸附性能和吸附动力学特性,使其有望成为用于该类有机化工废水治理与资源化的高效吸附材料。

## REFERENCES

- 1 Zhang Sigui(章思规). Fine Organic Chemical Product Technical Handbook(精细有机化学品技术手册). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1992. 1150 ~ 1156
- 2 Ku Young, Lee Kuen-Chyr. J Hazard Mater, 2000, 80: 59 ~ 68
- 3 Lu Yicheng(卢义成), Zhao Jianfu(赵建夫), Li Tianqi(李天琪). West South Wat Wastewat(西南给水排水), 1999, (3): 36 ~ 40
- 4 Ju Meiting(鞠美庭), Feng Chengwu(冯成武), Zhao Zhaocheng(赵朝成). J Petro Univ(石油大学学报), 1999, 23(6): 79 ~ 81
- 5 Yan Baixing(阎百兴), He Yan(何岩). Environ Poll Prot(环境污染与防治), 1998, 20(1): 21 ~ 22
- 6 Wu Hong(吴虹). Chem Indust Prot(化工环保), 1991, 11(1): 7 ~ 15
- 7 Zhang Quanxing(张全兴), Liu Tianhua(刘天华). Chem Indust Prot(化工环保), 1994, 16(4): 344 ~ 347
- 8 Davankov V A, Tsyurupa M P. React Polym, 1990, 13: 27 ~ 42
- 9 Li Aimin, Zhang Quanxing, Chen Jinlong. React Funct Polym, 2001, 49: 225 ~ 233
- 10 Wang Xuejiang(王学江), Zhang Quanxing(张全兴), Li Aimin(李爱民). J Environ Sci(环境科学学报), 2002, 22(5): 658 ~ 660
- 11 Cooney David O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press LLC, 1990. 69 ~ 70
- 12 Fu Xiancai(傅献彩), Shen Wenxia(沈文霞), Yao Tianyang(姚天扬). Physicochemistry(物理化学). Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 1990. 218 ~ 220

## ADSORPTION OF PHENOLIC ACIDS ON A NEW TYPE OF AMINO MODIFIED POLYSTYRENE

WANG Xuejiang<sup>1</sup>, ZHANG Quanxing<sup>2</sup>, ZHAO Jianfu<sup>1</sup>, XIA Siqing<sup>1</sup>, CHEN Ling<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

(<sup>2</sup> School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093)

**Abstract** Amberlite XAD-4 polymeric resin was chemically modified with an amino group, which enables the resin (NDA-100) to be used directly without a wetting process. The adsorption thermodynamic and kinetic behaviors of phenol and *p*-hydroxybenzoic acid on NDA-100 were studied. A batch sorption experiments showed that NDA-100 resin had high sorption capacities for both phenolic acids. Equilibrium adsorption data fitted to both Langmuir and Freundlich isotherms in the studied concentration range. Adsorption was exothermic and basically of physical character. Kinetic analysis showed that the adsorption reaction could be approximated by a Lagergren pseudo-second-order-rate equation for which intraparticle diffusion was the essential rate-controlling step.

**Key words** Adsorption, Resin, Phenol, *p*-Hydroxybenzoic acid