

## 苯酚和苯胺在超高交联吸附树脂上的共吸附行为\*

张炜铭 陈金龙\*\* 张全兴 潘丙才

(南京大学环境学院 污染控制与资源化国家重点实验室 南京 210093)

**摘 要** 研究了水溶液中苯酚和苯胺在超高交联吸附树脂 NDA103、NDA101、NDA100 上的竞争吸附和协同吸附行为. 实验结果表明, 单组分苯酚或苯胺水溶液和双组分共存水溶液中吸附质分子在超高交联吸附树脂上的吸附等温线均符合 Langmuir 模型. 当双组分摩尔比为 1:1 时, 在较低平衡浓度范围内苯酚和苯胺在树脂上呈现竞争吸附行为, 其主导机制是两种吸附质分子对树脂内外表面上  $\pi$ - $\pi$  作用吸附位点的直接竞争; 而在较高平衡浓度范围内呈现协同吸附行为, 其主导机制是两种吸附质分子之间的氢键作用. 吸附温度由 293 K 升至 313 K 时, 苯酚和苯胺在 NDA103 上的协同吸附作用加强, 而在 NDA101 和 NDA100 上的协同吸附作用变化不明显.

**关键词** 超高交联吸附树脂, 苯酚, 苯胺, 竞争吸附, 协同吸附

苯酚和苯胺是重要的化工原料, 也是水体中常见的污染物, 由于其毒性大已被我国环保部门和美国国家环保署等机构列为优先污染物<sup>[1]</sup>. 水体中苯酚和苯胺的去除方法主要包括化学氧化法、生化法、萃取法、吸附法、离子交换法等<sup>[2~4]</sup>. 美国饮用水安全法案中认为吸附是去除水中有机物最有效的技术<sup>[5]</sup>. 近年来, 各国科学家使用吸附树脂, 对含有机污染物的工业废水开展了净化研究工作, 取得了重大的进展<sup>[6~7]</sup>. 与此同时, 对新型吸附树脂的开发及有机物在吸附树脂上的吸附行为的理论研究也更加重视<sup>[8~12]</sup>. 然而, 在天然水体和工业废水中, 多种有机污染物往往共存, 因此, 研究树脂对水溶液中多组分有机污染物的吸附行为, 在水处理技术研究中更具有现实意义. 与单组分吸附相比, 多组分共存吸附增加了吸附质之间的作用, 从而使其吸附规律更为复杂. 相关文献表明竞争吸附行为的机制主要有两种<sup>[7]</sup>, 即吸附位点的直接竞争和孔堵塞效应. 关于混合阴/阳离子表面活性剂在液/液或固/液界面的协同吸附行为研究已有一些报道<sup>[13~15]</sup>, 但是, 有关芳香族有机酸/碱混合组分在吸附树脂上的协同吸附行为研究目前还很少.

本文分别选用超高交联吸附树脂 NDA103、NDA101 和 NDA100 为吸附剂, 深入研究了水溶液中苯酚和苯胺双组分在超高交联吸附树脂上的竞争吸附和协同吸附行为规律.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

THZ-82 型恒温水浴振荡器(江苏太仓荣华仪器厂), Water600 高效液相色谱仪(Waters Corp., Milford, USA), ASAP 表面自动分析仪(Micromeritics Instrument Corp., Norcross, USA).

超高交联吸附树脂 NDA103、NDA101 和 NDA100(江苏南大戈德环保科技有限公司); 苯酚和苯胺(AR, 中国医药集团上海化学试剂公司), 其物理性质见表 1.

Table 1 Physical properties of adsorbates at 298 K

| Adsorbate | Cross-sectional distance <sup>a</sup> (m) | Volume <sup>a</sup> (m <sup>3</sup> /mol) | Saturated concentration in water, $C_s$ (mol/m <sup>3</sup> ) <sup>b</sup> | $pK_a$ <sup>b</sup> |
|-----------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Phenol    | $4.20 \times 10^{-10}$                    | $87.8 \times 10^{-6}$                     | 912                                                                        | 9.99                |
| Aniline   | $5.15 \times 10^{-10}$                    | $91.7 \times 10^{-6}$                     | 376                                                                        | 4.6 <sup>c</sup>    |

<sup>a</sup> Taken from software ChemSketch of Advanced Chemistry Development Inc.; <sup>b</sup> Taken from Lange's handbook of chemistry; <sup>c</sup> Taken as the conjugate acid of aniline

### 1.2 实验方法

将 NDA103、NDA101 和 NDA100 分别在索氏提取器中用乙醇抽提 8 h 以上, 以去除残留在树脂孔道中的致孔剂及其它杂质; 然后于 323 K 真空烘干至恒重, 放入干燥器中待用. 树脂中胺基含量的测定按文献<sup>[16]</sup>进行. 比表面积用表面自动分

\* 2004-09-27 收稿, 2004-11-22 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20274017)资助项目; 江苏省自然科学基金(基金号 BK2004415)资助项目;

\*\*通讯联系人, E-mail: zwmnju@sina.com

析仪测定.

1.3 静态吸附实验方法

准确称取经预处理的 NDA103 树脂 0.050 g 于 100 mL 具塞锥形瓶中,加入 50.0 mL 浓度分别为 0.15、0.30、0.50、1.0、1.6、2.0 mmol/L 的苯酚溶液.分别于 293 K 和 313 K 在恒温振荡器中恒速振荡 24 h 以上,以确保达到吸附平衡,转速 120 r/min.从中取 0.01 mL 溶液,用 HPLC 分析平衡浓度  $c_e$ .苯酚在树脂上的平衡吸附量  $q_e$ .通过下式计算:

$$q_e = (c_0 - c_e) V / 1000 W \tag{1}$$

式中  $c_0$  和  $c_e$  分别为初始溶液和平衡吸附溶液的浓度 (mmol/L),  $V$  为溶液的体积 (mL),  $W$  为干树脂质量 (g).

分别以苯胺代替上述实验中的苯酚;或以摩

尔比为 1:1 的苯酚/苯胺双组分水溶液代替上述实验中的单组分水溶液;或以 NDA101、NDA100 代替上述实验中的 NDA103,也以同样方法测定平衡浓度,计算相应的平衡吸附量.

2 结果与讨论

2.1 3 种树脂的结构特征

有关 NDA103、NDA101 和 NDA100 的理化结构特征列于表 2.表 2 表明 3 种树脂的理化结构存在一定的差异.NDA100 是以聚苯乙烯为骨架的非极性超高交联吸附树脂,具有高比表面积和丰富的微孔.NDA101 和 NDA103 为胺基修饰的超高交联吸附树脂,呈弱极性,具有吸附树脂和阴离子交换树脂双重功能.但其比表面积和微孔体积均低于 NDA100.

Table 2 Characteristic properties of polymeric adsorbents<sup>a</sup>

| Property                              | NDA103                                | NDA101                                | NDA100                       |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| Structure                             | Aminated hypercrosslinked polystyrene | Aminated hypercrosslinked polystyrene | Hypercrosslinked polystyrene |
| Polarity                              | Weak polar                            | Weak polar                            | Nonpolar                     |
| BET surface area (m <sup>2</sup> /g)  | 611                                   | 845                                   | 1225                         |
| Micropore area (m <sup>2</sup> /g)    | 376                                   | 561                                   | 7404                         |
| Micropore volume (mL/g)               | 0.171                                 | 0.257                                 | 0.336                        |
| Average pore diameter (nm)            | 3.4                                   | 2.4                                   | 3                            |
| Desorption average pore diameter (nm) | 17.6                                  | 9.6                                   | 16.7                         |
| Particle size (mm)                    | 0.4 ~ 0.6                             | 0.4 ~ 0.6                             | 0.4 ~ 0.6                    |
| Tertiary amino group (mmol/g)         | 1.57                                  | 0.14                                  | 0                            |
| Color                                 | Deep brown                            | Deep brown                            | Deep brown                   |

<sup>a</sup> Values measured in the present study

2.2 单组分水溶液静态吸附等温线

图 1 为 293 K 和 313 K 时,NDA103、NDA101 和 NDA100 对苯酚、苯胺的单组分吸附等温线.采

用 Langmuir 方程拟合图 1 中的平衡吸附数据,得到的饱和吸附量  $Q_m$  和结合常数  $K_L$  见表 3.

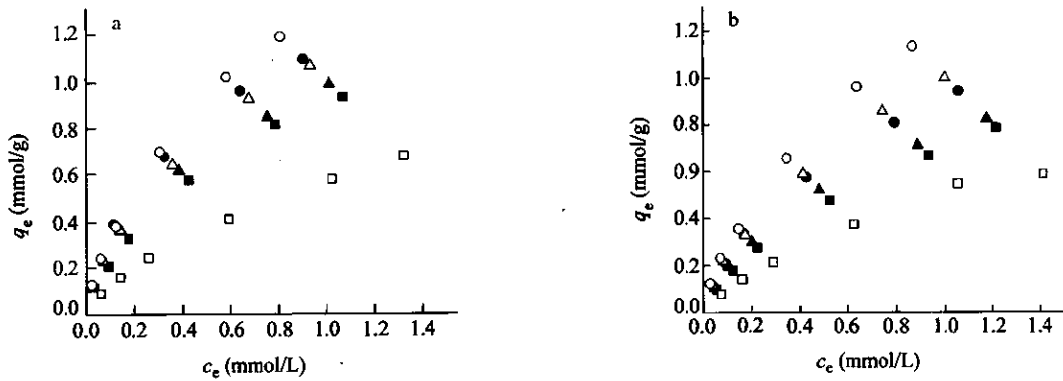


Fig. 1 Equilibrium adsorption isotherms of phenol (filled symbols) and aniline (open symbols) in single component system at (a) 293 K, (b) 313 K (■, □) NDA103; (▲, △) NDA101; (●, ○) NDA100

从表 3 可以看出苯酚、苯胺在 3 种超高交联吸附树脂上的吸附等温线均符合 Langmuir 方程, 相关系数  $R^2$  都大于 0.990. 因此, 3 种树脂在单组分水溶液中吸附苯酚、苯胺属单分子层吸附. 随着吸附量的增加, 树脂内外表面未被占据的吸附位点数量逐渐减少, 吸附质分子间的静电排斥作用随之增强, 3 种树脂与吸附质分子的亲合力都因此而减弱.

Table 3 Langmuir isotherms parameters for adsorption in single component system

| Adsorbent | Adsorbate | Adsorption system | Temperature (K) | $K_L$ | $Q_m$ (mmol/g) | $R^2$ |
|-----------|-----------|-------------------|-----------------|-------|----------------|-------|
| NDA103    | phenol    | Single            | 293             | 1.676 | 1.436          | 0.996 |
|           |           |                   | 313             | 1.154 | 1.312          | 0.996 |
|           | aniline   | Single            | 293             | 1.002 | 1.161          | 0.994 |
|           |           |                   | 313             | 0.906 | 1.066          | 0.995 |
| NDA101    | phenol    | Single            | 293             | 2.400 | 1.351          | 0.993 |
|           |           |                   | 313             | 1.591 | 1.236          | 0.997 |
|           | aniline   | Single            | 293             | 2.096 | 1.586          | 0.994 |
|           |           |                   | 313             | 1.451 | 1.661          | 0.993 |
| NDA100    | phenol    | Single            | 293             | 2.823 | 1.501          | 0.995 |
|           |           |                   | 313             | 1.723 | 1.426          | 0.996 |
|           | aniline   | Single            | 293             | 2.374 | 1.738          | 0.993 |
|           |           |                   | 313             | 1.874 | 1.740          | 0.992 |

从表 3 还可以看出在相同平衡浓度条件下, 3 种树脂对苯酚的吸附量的大小顺序依次为 NDA100 > NDA103 > NDA101, 而对于苯胺的吸附量的大小顺序依次为 NDA100 > NDA101 > NDA103. 这是由于 3 种超高交联吸附树脂都具有较高的比表面积, 它们对苯酚、苯胺的吸附均是以吸附质分子上的芳环与树脂骨架苯环之间的  $\pi$ - $\pi$  作用为主. 然而 NDA103、NDA101 树脂上的叔胺基团能与苯酚分子上的酚羟基通过氢键形成电子对给体/受体络合物, 从而会增强对苯酚的吸附亲和力. 可是氢键作用所导致的对苯酚吸附量的增加, 不足以补偿因其比表面积减少所造成的对苯酚吸附量的减少, 因此 NDA103、NDA101 对苯酚的吸附量比 NDA100 要小. 但 NDA103 与 NDA101 相比, 前者比表面积减少不大, 而叔胺基含量明显增加, 使得氢键作用增加所导致的对苯酚吸附量的增加, 可以补偿因其比表面积减少所导致的对苯酚吸附量的减少, 因此 NDA103 对苯酚的吸附量比 NDA101 的大. 另一方面, 树脂结构上的叔胺基和苯胺分子上的胺基之间存在着静电排斥力, 从而削弱了 NDA103、NDA101 对苯胺的吸附亲和力, 因此由于比表面积减少和静电排斥力增加的双重作用, NDA100、NDA101、NDA103 对苯胺的吸附量依次减少. 另外, 由于苯胺的疏水性大于苯酚, 因此

非极性的 NDA100 对苯胺的吸附量比苯酚的大, 但随着树脂比表面积的减少和叔胺基含量的增加, NDA103 对苯酚的吸附量比苯胺的大.

2.3 双组分水溶液静态吸附等温线

所谓固/液界面的协同吸附行为可以定义为在相同平衡浓度下, 多组分水溶液中固/液界面各组分的吸附总量大于单组分水溶液中各组分的吸附量. 而竞争吸附行为可以相应定义为在相同平衡浓度下, 多组分水溶液中固/液界面各组分的吸附总量小于单组分水溶液中各组分的吸附量.

采用苯酚与苯胺等摩尔比双组分水溶液, 在吸附温度为 313 K 时分别绘制 NDA103、NDA101 和 NDA100 对苯酚、苯胺的共吸附等温线, 并同样应用 Langmuir 方程对 293K 和 313 K 时的平衡吸附结果进行非线性最小方差回归分析, 结果如图 2 和表 4 所示, 其相关系数  $R^2$  均大于 0.980.

图 2 和表 4 表明在较低的平衡浓度范围内, NDA103、NDA101 和 NDA100 对双组分水溶液中苯酚和苯胺双组分的吸附总量小于相同平衡浓度下对单组分水溶液中苯酚或苯胺的吸附量, 呈现竞争吸附现象; 而在较高平衡浓度范围内, NDA103、NDA101 和 NDA100 对双组分水溶液中苯酚和苯胺双组分的吸附总量大于相同平衡浓度下对单组分水溶液中苯酚和苯胺的吸附量, 呈现协同吸附现象. 313K 时苯酚和苯胺在 NDA103、NDA101 和 NDA100 上由竞争吸附转为协同吸附的平衡浓度分别为 2.8、2.1、1.7 mmol/L.

Table 4 Langmuir isotherms parameters for adsorption in binary components system

| Adsorbent | Adsorbate        | Adsorption system | Temperature (K) | $K_L$ | $Q_m$ (mmol/g) | $R^2$ |
|-----------|------------------|-------------------|-----------------|-------|----------------|-------|
| NDA103    | phenol           | Binary            | 293             | 0.693 | 1.039          | 0.995 |
|           |                  |                   | 313             | 0.506 | 1.046          | 0.991 |
|           | aniline          | Binary            | 293             | 0.945 | 0.540          | 0.996 |
|           |                  |                   | 313             | 0.584 | 0.594          | 0.983 |
|           | phenol + aniline | Binary            | 293             | 0.781 | 1.570          | 0.995 |
|           |                  |                   | 313             | 0.534 | 1.639          | 0.988 |
| NDA101    | phenol           | Binary            | 293             | 1.255 | 0.905          | 0.990 |
|           |                  |                   | 313             | 0.957 | 0.887          | 0.982 |
|           | aniline          | Binary            | 293             | 0.965 | 1.093          | 0.990 |
|           |                  |                   | 313             | 0.769 | 1.093          | 0.983 |
|           | phenol + aniline | Binary            | 293             | 1.096 | 1.991          | 0.990 |
|           |                  |                   | 313             | 0.854 | 1.974          | 0.983 |
| NDA100    | phenol           | Binary            | 293             | 1.426 | 1.022          | 0.988 |
|           |                  |                   | 313             | 1.088 | 0.994          | 0.993 |
|           | aniline          | Binary            | 293             | 1.137 | 1.197          | 0.987 |
|           |                  |                   | 313             | 0.965 | 1.170          | 0.991 |
|           | phenol + aniline | Binary            | 293             | 1.271 | 2.213          | 0.987 |
|           |                  |                   | 313             | 1.023 | 2.162          | 0.992 |

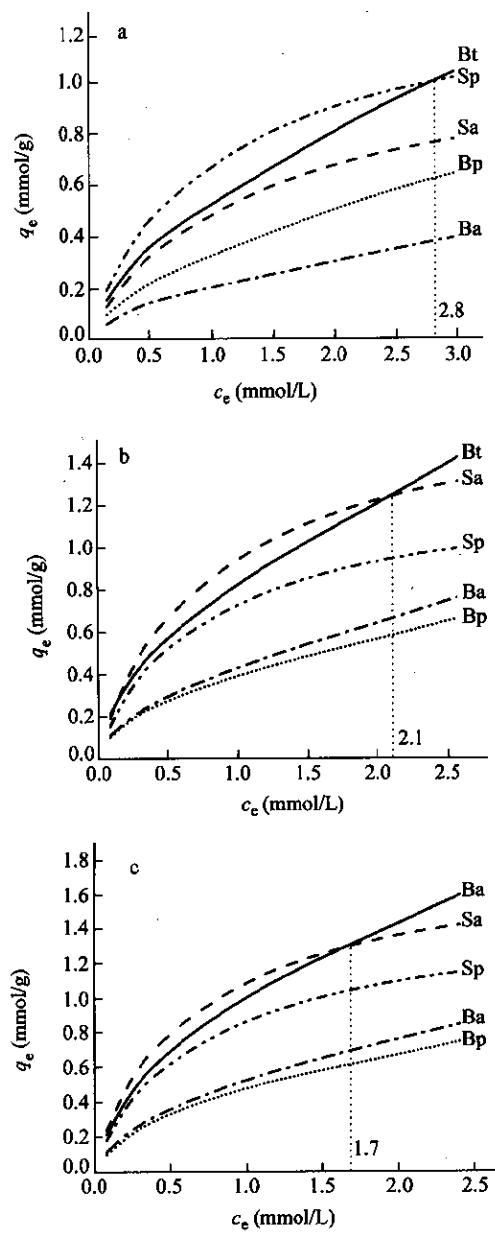


Fig. 2 Equilibrium adsorption isotherms of phenol and aniline on NDA103 (a), NDA101 (b) and NDA100 (c) in binary components system at 313 K (Sa or Sp-aniline or phenol absorbed in single component system, Ba or Bp-aniline or phenol adsorbed in binary components system, Bt-both aniline and phenol adsorbed in binary components system, respectively)

2.3.1 苯酚与苯胺在超高交联吸附树脂上的竞争吸附行为 表 1 和表 2 表明苯酚和苯胺的分子尺寸大小相近 (0.4 和 0.5 nm), 均明显小于 NDA103、NDA101、NDA100 的平均孔直径 (3.4、2.4、3 nm) 和平均脱附孔直径 (17.6、9.6、16.7 nm), 因此不会产生明显的孔堵塞效应. 如前所述, 超高交联吸附树脂对苯酚和苯胺的吸附是以吸附质分子的芳环与树脂骨架的苯环之间的  $\pi-\pi$

作用为主, 树脂上的叔胺基与吸附质分子的酚羟基之间的氢键作用为辅, 吸附质分子相互争夺树脂上的  $\pi-\pi$  作用吸附位点, 故对吸附位点的直接竞争是苯酚和苯胺在超高交联吸附树脂上竞争吸附的主导机制.

2.3.2 苯酚与苯胺在超高交联吸附树脂上的协同吸附行为 假设苯酚和苯胺在树脂上为单分子层吸附, 且吸附质分子之间没有相互作用, 则在双组分水溶液中树脂对苯酚和苯胺的饱和吸附量理论值可通过以下关系式进行计算:

$$Q_{am}^{he} \alpha_{am} L + Q_{bm}^{he} \alpha_{bm} L = S \times 10^{21} \quad (2)$$

式中,  $\alpha_{am}$ 、 $\alpha_{bm}$  分别为单组分水溶液中单个苯酚、苯胺分子所占的表观吸附面积 ( $m^2/mm$ ),  $Q_{am}^{exp}$ 、 $Q_{bm}^{exp}$  分别为单组分水溶液中苯酚和苯胺的饱和吸附量实验值 ( $mmol/g$ ), 它们由单组分吸附实验的 Langmuir 参数获得;  $Q_{am}^{he}$ 、 $Q_{bm}^{he}$  和  $Q_{am}^{exp}$ 、 $Q_{bm}^{exp}$  分别为双组分水溶液中苯酚和苯胺的饱和吸附量理论值和实验值 ( $mmol/g$ );  $S$  为树脂的比表面积 ( $m^2/g$ );  $L$  为阿伏加德罗常数,  $6.022 \times 10^{23}$ .

进一步假设吸附达到饱和时, 双组分实验中吸附在树脂内外表面上的苯酚与苯胺的摩尔比理论值等于单组分实验中两者的摩尔比实验值:

$$r = \frac{Q_{am}^{he}}{Q_{bm}^{he}} = \frac{Q_{am}^{exp}}{Q_{bm}^{exp}} \quad (3)$$

联立方程 (2) 和 (3), 得:

$$Q_{am}^{he} = \frac{S \times 10^{21} / L}{\alpha_{am} + \alpha_{bm} / r} \quad (4)$$

$$Q_{bm}^{he} = \frac{Q_{am}^{he}}{r} \quad (5)$$

协同吸附系数 ( $e$ ) 定义为:

$$e_a = \frac{Q_{am}^{exp}}{Q_{am}^{he}} \times 100\% \quad (6)$$

$$e_b = \frac{Q_{bm}^{exp}}{Q_{bm}^{he}} \times 100\% \quad (7)$$

将双组分水溶液中苯酚和苯胺在树脂上的饱和吸附量的实验值和理论值列于表 5 中. 由表 5 可见双组分水溶液中苯酚和苯胺在 NDA103、NDA101、NDA100 上都具有较大的协同饱和吸附量. 吸附温度由 293 K 升至 313 K 时, 苯酚和苯胺在 NDA103 上的协同吸附效应加强, 而在 NDA101 和 NDA100 上的协同吸附效应变化不明显.

在较高平衡浓度范围内, 苯酚和苯胺在超高交联吸附树脂上呈现协同吸附行为的原因可能是 (1) 吸附在树脂内外表面上的苯酚和苯胺分子间

的氢键作用会降低树脂对吸附质分子的吸附自由能,增强吸附作用力。(2)树脂内外表面上苯酚和苯胺分子间的静电亲合效应,使得树脂内外表面上吸附质分子排列得更加紧密,使吸附量明显增加。(3)随着吸附量的增加,吸附质分子在树脂内外表面上的取向状态可能发生了改变,即平衡浓度较低时,被吸附的吸附质分子的状态为平伏取向,而当平衡浓度较高时,由于树脂内外表面上吸附质分子数量增加,分子间拥挤现象变得明显,吸附质分子的非极性芳环只能部分接触树脂的非极性表面,吸附质分子的状态呈垂直取向,而吸附质分子的极性基团羟基或胺基部分则伸向水溶液,它们又可以分别与水溶液中的苯胺、苯酚分子发生氢键作用,因而可以认为垂直吸附在树脂内外表面  $\pi$ - $\pi$  作用吸附位点上的吸附质分子,又向水溶液中的吸附质分子提供了新的氢键作用吸附位

Table 5 Comparison between the theoretical and experimental surface coverage of adsorbents at saturation in the binary adsorption experiments

| Experiment                                        | NDA103 |       | NDA101 |       | CHA11 |       |
|---------------------------------------------------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|
|                                                   | 293 K  | 313 K | 293 K  | 313 K | 293 K | 313 K |
| $S(\text{m}^2/\text{g})$                          | 611    | 611   | 845    | 845   | 1225  | 1225  |
| $\alpha_{\text{am}}(\text{nm}^2/\text{molecule})$ | 0.71   | 0.774 | 1.04   | 1.135 | 1.36  | 1.43  |
| $Q_{\text{am}}^{\text{the}}(\text{mmol/g})$       | 0.718  | 0.656 | 0.675  | 0.618 | 0.750 | 0.713 |
| $Q_{\text{am}}^{\text{exp}}(\text{mmol/g})$       | 1.039  | 1.046 | 0.905  | 0.887 | 1.022 | 0.994 |
| $e_a(\%)$                                         | 145    | 160   | 134    | 143   | 136   | 139   |
| $\alpha_{\text{bm}}(\text{nm}^2/\text{molecule})$ | 0.874  | 0.952 | 0.885  | 0.845 | 1.17  | 1.17  |
| $Q_{\text{bm}}^{\text{the}}(\text{mmol/g})$       | 0.581  | 0.533 | 0.793  | 0.831 | 0.869 | 0.870 |
| $Q_{\text{bm}}^{\text{exp}}(\text{mmol/g})$       | 0.540  | 0.594 | 1.093  | 1.093 | 1.197 | 1.170 |
| $e_b(\%)$                                         | 93     | 111   | 138    | 132   | 138   | 135   |
| $r$                                               | 1.24   | 1.23  | 0.85   | 0.74  | 0.86  | 0.82  |

点,从而形成部分双分子层吸附,呈现出协同吸附现象.因此,氢键作用是苯酚和苯胺在超高交联吸附树脂上协同吸附的主导机制.

REFERENCES

1 Roostaei N, Tezel F H. J Environ Management, 2004, 70(2): 157 ~ 164

2 Frank X P, Robert K. Environ Sci Technol, 1967, 1(2): 160 ~ 163

3 Zhu L Z, Chen B L, Shen X Y. Environ Sci Technol, 2000, 34: 468 ~ 475

4 Karan L T, Kildu J E. Environ Sci Technology, 1999, 33(18): 3217 ~ 3224

5 Ram N M, Christman R F, Cantor K P. Significance and Treatment of Volatile Organic Copounds in Water Supplies. New York: Lewis Publishers, 1990. 229 ~ 240

6 Pan B C, Xiong Y, Su Q, Li A M, Chen J L, Zhang Q X, Jin X Y. React Funct Polym, 2002, 53: 63 ~ 72

7 Liu F Q, Chen J L, Li A M, Fei Z H, Zhu Z L, Zhang Q X. Chinese Journal of Polymer Science, 2003, 21(3): 311 ~ 318

8 Gusler G M, Browne T E, Yoram C. Ind Eng Chem Res, 1993, 32: 2727 ~ 2735

9 Wang Cong(王重), Shi Zuoqing(史作清), Shi Rongfu(施荣富), Fan Yunge(范云鸽), Yang Yizhong(杨益忠). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (1): 59 ~ 63; 64 ~ 69

10 Wang Cong(王重), Shi Zuoqing(史作清), Shi Rongfu(施荣富), Fan Yunge(范云鸽). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (2): 211 ~ 215

11 Anasthas H M, Gaikar V G. React Funct Polym, 2001, 47: 23 ~ 35

12 Fan Sunli(范顺利), Sun Shoujia(孙寿家). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1995, 53: 526 ~ 531

13 Kazuhiko K, Megumi M, Akemi Y, Tatsuo I. Langmuir, 2000, 16: 2301 ~ 2305

14 Faisal A S, Elias I F. Ind Eng Chem Res, 1996, 35: 3233 ~ 3232

15 Colombie D, Landfester K, Sudol E D, El-Aasser M S. Langmuir, 2000, 16: 7905 ~ 7913

16 Nevskaja D M, Santianes A N, Munoz V, Guerrero-Ruiz A. Carbon, 1999, 37: 1065 ~ 1074

## COMPETITIVE AND COOPERATIVE EFFECT ON SIMULTANEOUS ADSORPTION OF PHENOL AND ANILINE FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY HYPERCROSSLINKED POLYMERIC ADSORBENTS

ZHANG Weiming, CHEN Jinlong, ZHANG Quanxing, PAN Bingcai

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

**Abstract** Competitive and cooperative simultaneous adsorptions of phenol and aniline from aqueous solutions by hypercrosslinked polymeric adsorbents (NDA103、NDA101、NDA100) were investigated. The results indicated that adsorption isotherms for them in both single and binary systems can be well fitted by the Langmuir equation. At the lower equilibrium concentrations, the individual adsorbed amounts of phenol or aniline on macroreticular adsorbents in single systems is higher than those in binary systems because of the competition between phenol and aniline towards the adsorption sites. It is noteworthy that at higher concentrations, the total uptake amounts of phenol and aniline in binary systems are obviously larger than the pure uptake amounts in single systems, and a large excess was noted on the particle surface at saturation, which is presumably due to the cooperative effect primarily arisen from the hydrogen bonding or weak acid-base interaction between phenol and aniline. Increasing temperature from 293 K to 313 K enhanced the cooperative effect on simultaneous adsorption of aniline and phenol on NDA103; while, the cooperative coefficients on NDA101 and NDA100 almost kept unchanged.

**Key words** Hypercrosslinked polymeric adsorbent, Phenol, Aniline, Competitive adsorption, Cooperative adsorption