

纤维素基磁性聚脲胺树脂的研究 ——循环吸溴中吸附与还原能力的变化*

杨超雄 吴锦远

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

摘 要 研究了酸式纤维素基磁性聚脲胺树脂(AMAO)在循环吸溴过程中吸附容量和还原能力的变化,发现原树脂的吸溴初速和溴的还原率比再生树脂高一倍以上,但第一次和第二次再生树脂的吸附速度和还原效率几乎相同,暗示着树脂吸溴后基本结构已发生了彻底的变化.树脂在循环使用时吸溴容量变化不大而溴的还原量却显著降低,表明 AMAO 作为吸溴剂有较高的实用价值.

关键词 纤维素基吸附剂,磁性树脂,聚脲胺,溴,吸附作用

以酸式和碱式笼形聚脲胺树脂(HCl/ACAO,BCAO)作吸附剂,在高溴浓度($0.154\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液中,吸附容量同是 $21.1\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,与脲胺基($\overline{\text{AO}}$)的摩尔比为14;在溴浓度为0.10和 $0.0235\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附容量分别是15.8和 $5.9\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,与 $\overline{\text{AO}}$ 的摩尔比是10.7和4.0^[1].高的超当量吸附有利于开拓脲胺树脂吸溴的应用领域.另一方面,必须考虑树脂的重复使用问题,倘若吸溴结果破坏了树脂的基本结构,导致吸附容量下降,势必影响树脂的使用价值.本工作探索了HCl/AMAO在重复使用时吸附性能的变化,发现吸附能力显著降低.以 HNO_3 /AMAO循环吸溴试验中,注意到第一次再生的树脂吸溴能力降低至一定水平后,第二次再生的树脂吸溴能力便不再下降,这是十分有意义的,暗示着树脂经过一次吸溴后,悬基性质和聚态结构已获得适度调整,吸溴的初速虽然降低,但经两次再生的树脂的饱和吸附容量仍可达到 $6.8\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ($[\text{Br}_2]=0.0176\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),比原树脂的吸附容量下降了9.6%;还原产物溴离子却大大减少,和原树脂相比,还原率从88%下降至22%,初步证明了树脂在吸溴方面有一定的实用性.

1 实验部分

1.1 原料

纤维素基磁性聚脲胺由本实验室制备^[2].树脂呈球形核壳结构,内核为再生纤维素和 $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粘结物,外壳为低度交联的聚脲胺网络.经测定, $\overline{\text{AO}}$ 含量是 $1.68\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (HCl/AMAO)或 $1.85\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (HNO_3 /AMAO), $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量是17%,树脂平均粒径 $r=0.09\text{mm}$.其它试剂为分析纯级,直接使用.

1.2 吸附容量测定

准确称取树脂0.020~0.200g置于100mL具塞锥形瓶中,加入已知浓度的溴溶液

50.00mL, 摇匀. 72h 后, 用移液管吸取清液 5.00~20.00mL 于含有去离子水 25mL 和 NaI 0.5g 的 250mL 碘量瓶中, 用 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至浅黄色, 加入 0.2% 淀粉溶液 5mL, 继续滴定至蓝色褪去. 从吸附前后溶液中溴浓度的变化计算吸附容量 Q .

1.3 Br^- 离子生成量测定

在吸取清液测定溴浓度时, 另取一份试液用于测定 Br^- 离子浓度. 往试液中加入去离子水 25mL, 然后在电热板上加热逐去溴, 直至溶液清彻无色. 冷却, 按 Volhard 银量法测定溶液中 Br^- 离子浓度. 吸附前溶液中溴和 Br^- 离子浓度同时测定, 并以所得 Br^- 离子浓度作空白值, 以此计算吸附过程中生成的 Br^- 离子的量.

1.4 吸附速度测定

在带有电动搅拌器的 250mL 三口烧瓶中, 移入溴溶液 250mL 或 200mL, 旋即吸取清液两份各 5.00mL, 分别按上法测定溴和 Br^- 离子浓度, 作为溴的起始浓度和 Br^- 离子的空白值. 搅拌下加入准确称重的树脂 0.5~0.2g, 每隔 5min 吸取清液 5.00mL 两份, 分别测定溴和 Br^- 离子浓度. 72h 后测定饱和吸附容量 Q_∞ 和 Br^- 离子平衡浓度.

2 结果与讨论

按常规方法用 HCl/AMAO 吸附溴, 所得吸溴树脂放入 HCl 溶液中, 用 Na_2SO_3 将被吸附的溴还原为 Br^- 离子进行脱附再生. 实验结果表明, 再生树脂吸溴的能力大大降低 (图 1). 在 5~30min 范围内, 第一次和第二次吸溴速度可分别用式(1)和(3)表示:

$$\text{第一次吸附: } Q = 1.48t^{0.36} \quad (1)$$

$$Q_\infty = 8.52\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1} \quad (2)$$

$$\text{第二次吸附: } Q = 0.133t^{0.70} \quad (3)$$

$$Q_\infty = 4.13\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1} \quad (4)$$

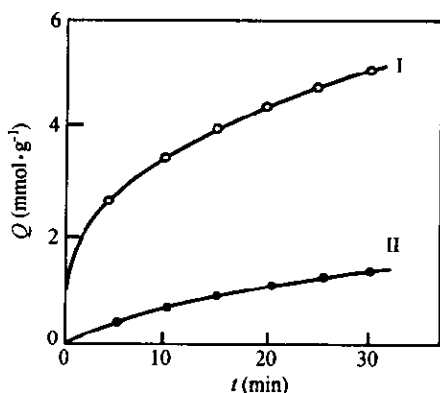


Fig. 1 Adsorption velocity of HCl/AMAO for Br_2

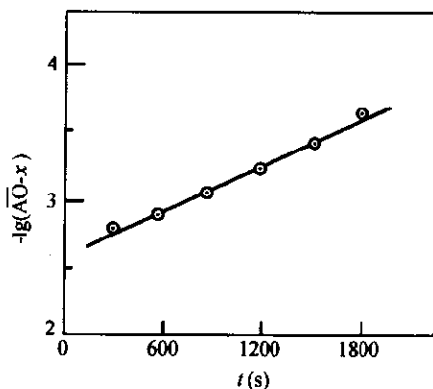
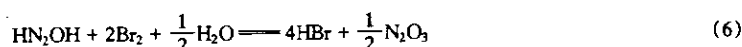
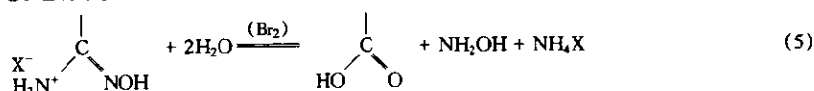


Fig. 2 Dependence of conversion of $\overline{\text{AO}}$ on adsorption time

与原树脂相比, 再生树脂的吸附速度和饱和吸附容量大幅度下降, 表明树脂的基本结

构发生了重大的变化.显然,在吸附过程中,树脂和溴发生了氧化还原反应,一部分脲胺脂基转变为羧基,溴则被还原为 Br^- 离子.



式(5)为慢反应,是速度决定阶段;式(6)为快反应.

如果上述论点成立,从式(5),令 $(\overline{\text{AO}})_t = (\overline{\text{AO}}) - x$, 则得

$$\frac{dx}{dt} = k(\overline{\text{AO}} - x) \quad (7)$$

解之,得

$$-\lg(\overline{\text{AO}} - x) = kt \quad (8)$$

从式(6)得, $x = \frac{1}{4}\text{Br}^-$, 代入式(8)得

$$-\lg\left(\overline{\text{AO}} - \frac{1}{4}\text{Br}^-\right) = kt \quad (8a)$$

以本文图(6)的曲线 I 各实验点代入式(8a), 得图 2, 并且得

$$k = 5.8 \times 10^{-4} \text{s}^{-1} \quad (9)$$

Boyd 等^[3]认为吸附速度受液膜扩散、粒内扩散或质量作用过程所控制.

液膜扩散控制

$$\lg(1 - F) = -(R/2.303)t \quad (10)$$

式中 $F = Q/Q_\infty$, $R = 3D^l/r_0\Delta r_0\kappa$. D^l 是液体中的扩散系数, r_0 是吸附剂球粒半径, Δr_0 是液膜厚度, κ 是分配系数.

粒内扩散控制

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-n^2 Bt)}{n^2} \quad (11)$$

式中 $B = \pi^2 D^i/r_0^2$, D^i 为粒内扩散系数. 若粒内扩散是吸附速度的控制阶段, 则 Bt 对 t 呈直线关系.

质量作用控制

$$\lg(1 - F) = -(S/2.303)t \quad (12)$$

式中 S 为质量作用常数, 和吸附动力学密切相关.

式(10)和(12)的差别仅仅是常数项 R 和 S , 只能从实验结果作出判断.

图 3、4 分别是 Bt 和 $-\lg(1 - F)$ 对 t 关系, 由此得

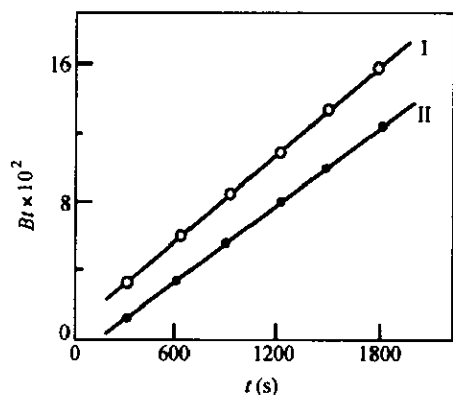
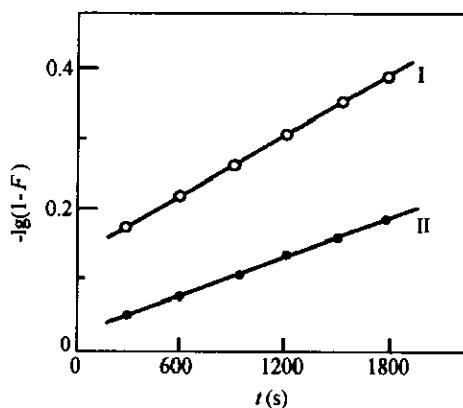
$$\text{第一次吸溴: } D_1^i = 7.0 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \quad (13)$$

$$S_1 = 6.5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1} \quad (14)$$

$$\text{第二次吸溴: } D_2^i = 6.0 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \quad (15)$$

$$S_2 = 3.9 \times 10^{-5} \text{s}^{-1} \quad (16)$$

从式(13)~(16)可见, 质量作用常数显著降低, 但粒内扩散系数变化不大, 可能是树脂和溴发生氧化还原反应的结果使脲胺脂基大量消失, 树脂的外层网络结构和大分子力场的

Fig. 3 Plots of Bt vs t (intraparticle diffusion)Fig. 4 Plots of $-\lg(1-F)$ vs t (mass action)

变化则较小。

为了进一步了解吸附过程中氧化还原反应的性质, 本实验对反应产物 Br^- 离子的生成量进行了测定。考虑到 HCl/AMAO 在吸附过程中有可能析出 Cl^- 离子, 影响 Volhard 法测定 Br^- 离子的结果, 因此选择了 HNO_3/AMAO 作吸附剂。

图 5 和图 6 分别是 HNO_3/AMAO 反复使用于吸附溴时溶液中溴的消失和 Br^- 离子的生成过程。如果溴在树脂上所发生的氧化还原反应都是首先经过吸附而开始, 则溴的消失量可被视为树脂对溴的吸附容量。

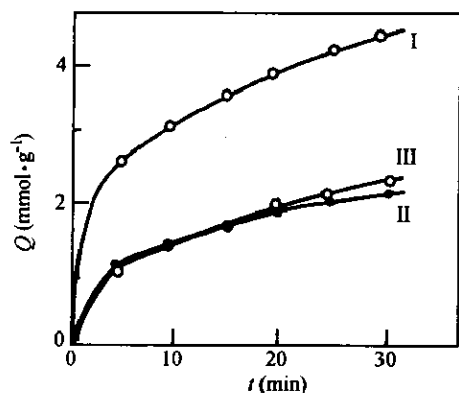
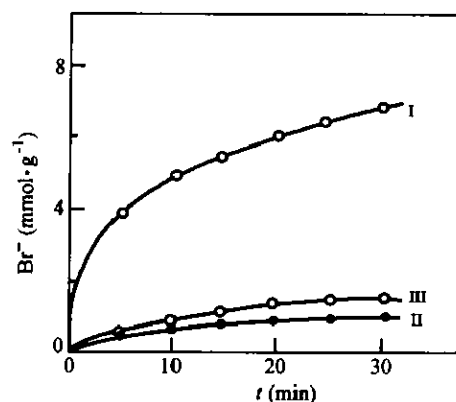
Fig. 5 Adsorption velocity of HNO_3/AMAO for Br_2 

Fig. 6 Yields of bromide ions at various times

由此得吸附初期(5~30min)树脂吸溴速度和 Br^- 离子生成速度。

$$Q_1 = 1.67t^{0.29} \quad (17)$$

$$Q_2 = 0.72t^{0.33} \quad (18)$$

$$Q_3 = 0.60t^{0.40} \quad (19)$$

$$(\text{Br}^-)_1 = 2.35t^{0.32} \quad (20)$$

$$(\text{Br}^-)_2 = 0.26t^{0.43} \quad (21)$$

$$(\text{Br}^-)_3 = 0.36t^{0.45} \quad (22)$$

实验结果表明了树脂再生后,溴被吸附及还原为 Br^- 离子的初速度显著降低,第二次再生的树脂的吸溴容量和还原能力和第一次再生的树脂相比,变化甚小,说明树脂经一次吸溴-再生后,基本结构已经发生变化,并且稳定下来。

图 7 和图 8 中 $Bt \sim t$ 和 $-\lg(1-F) \sim t$ 均呈直线关系,表明原树脂和再生树脂的吸溴速度同样是受到粒内扩散和质量作用两个阶段的控制,反映出树脂反复吸溴和再生并不改变吸附过程的本质。

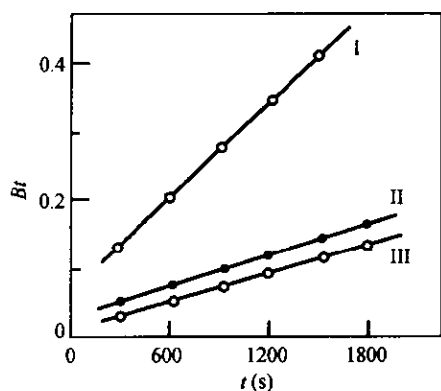


Fig. 7 Plots of Bt vs t

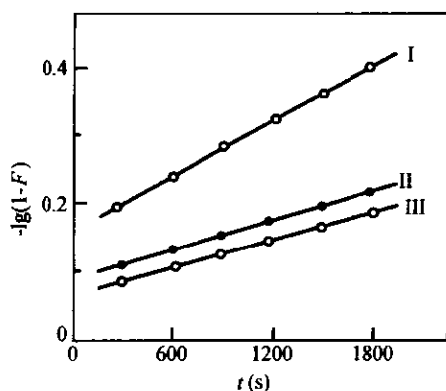


Fig. 8 Plots of $-\lg(1-F)$ vs t

从图 7 和图 8 分别计算得粒内扩散系数和质量作用常数的值。

$$D_1^i = 15.5 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \quad (23)$$

$$D_2^i = 5.1 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \quad (24)$$

$$D_3^i = 4.8 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \quad (25)$$

$$S_1 = 5.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1} \quad (26)$$

$$S_2 = 2.6 \times 10^{-5} \text{s}^{-1} \quad (27)$$

$$S_3 = 2.5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1} \quad (28)$$

从式(24)、(25)和式(27)、(28),可见 $D_2^i \simeq D_3^i$, $S_2 \simeq S_3$, 表明树脂在第二次及其后的循环吸溴过程中,基本结构不再发生明显的变化。

溴还原为 Br^- 离子的反应是在吸附的瞬间发生。图 9 是在树脂吸溴 30min 内溴的还原程度。树脂第一次吸溴时,还原率达 78%。再生树脂吸溴时的还原率在 37% 以下。树脂在反复使用时,饱和吸附容量、 Br^- 离子最终产率和吸附平衡时溴的还原率分别列于表 1。可以认为,树脂结构的变化主要是脲胺基向羧基转变,但也不排除溴在树脂上发生物理吸附和其它

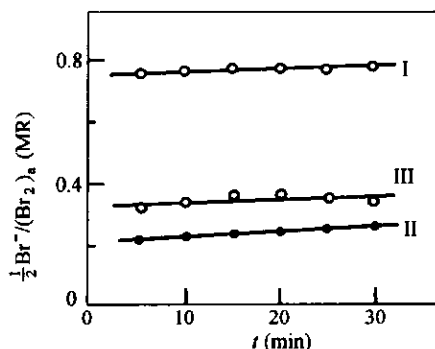


Fig. 9 Reduction of Bromine with time

副反应.

Table 1 Adsorption capacities of HNO_3/AMAO for bromine and yields of bromide ions at 72h with various adsorption cycles

Adsorbent	Q_{∞} ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$(\text{Br}_2)_s/\text{AO}$ (molar ratio)	Br^- ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Reduction (%)
1	7.51	4.45	13.23	88
2	5.81	3.05	3.05	26
3	6.79	4.03	3.05	22

(1) original adsorbent; (2) first reactivating resin; (3) second reactivating resin

有关溴在纤维素基磁性聚脲胺树脂上的氧化还原反应的初步探索结果,将在另文报道.

REFERENCES

- 1 Wu Jinyuan(吴锦远), Yang Chaoxiong(杨超雄). *Guangzhou Chemistry*(广州化学), 1995, (2):1
- 2 Wu Jinyuan(吴锦远), Yang Chaoxiong(杨超雄), *Guangzhou Chemistry*(广州化学), 1996, (1):8
- 3 Boyd G E, Adamson A W, Myers L S Jr. *J Am Chem Soc*, 1947, 69:2836

STUDIES ON CELLULOSE-BASED MAGNETIC POLYAMIDOXIME ADSORBENTS

—VARIATION OF ABILITIES OF ADSORPTION AND REDUCTION IN ADSORBING CYCLES FOR BROMINE

YANG Chaoxiong, WU Jinyuan

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Abstract The adsorption capacity and the reducing power of acidic cellulose-based magnetic polyamidoxime adsorbents (AMAO) for bromine in adsorbing cycles were measured. The initial adsorption velocity of original adsorbent and its reduction proportion of adsorbed bromine were found to be twofold or more than that of the recovered AMAO. However, data obtained from the first reactivating adsorbent are almost the same as the second one. Possibly, the structure of the original adsorbent has changed thoroughly after adsorption. The slight variation of adsorption capacity and the rapid decrease of reduction proportion of bromine in cycling adsorption suggest that AMAO is an adsorbent for bromine uptake with an important practical value.

Key words Cellulose-based adsorbent, Magnetic resin, Polyamidoxime, Bromine, Adsorption