

一种新型除酚吸附树脂的合成及性能研究*

何炳榛 王槐三** 张全兴

史作清 郭贤权 李效白

(南开大学化学系)

摘 要

用二氯乙烷和硝基苯作溶剂,三氯化铝等作催化剂,使氯甲基化交联聚苯乙烯和苯酚在40—125℃进行Friedel-Crafts反应。制成一种具有较高比表面和一定极性的吸附树脂。它对废水中苯酚的吸附能力是Amberlite XAD-4树脂的两倍,其动力学性能、应用范围和抗干扰能力也较好,经50次循环使用,性能无明显变化。

苯酚在生产和应用过程中都会造成环境污染^[1,2]。从五十年代起,国外已研究用离子交换树脂和吸附树脂除去并回收工业废水中的苯酚^[3-7]。近年来,这方面的研究受到广泛重视^[8-13],在国外已经实现工业应用^[12,13]。Amberlite XAD-4型大孔吸附树脂被公认为性能良好的除酚吸附剂^[14],但其合成方法未见公开报道。

Fritz等^[15]认为吸附剂的吸附性能不仅与其物理结构有关,而且同其化学结构也有关,尤其对某些极性吸附质更是如此。据报道,离子交换树脂在一般情况下对苯酚的吸附量较低^[12,13],非极性大孔吸附树脂如Amberlite XAD-4的吸附量虽较高,但动力学性能欠佳^[16,9]。本工作的目的是在大孔树脂的骨架上引入适当的极性基团,以求制得吸附量和动力学性能均较好的除酚吸附树脂。

一、树脂的合成和性能测定

1. 树脂的合成

将氯甲基化交联聚苯乙烯(以下称氯球)加到二氯乙烷及硝基苯中,再加入少量苯酚,在三氯化铝存在下,逐渐升温70—80℃,并保持此温度数小时即得。

2. 树脂性能的测定

由上法制备的树脂(下称NKA树脂)经洗涤和真空干燥后,测定其孔结构性能。其中用色谱法测定比表面(S),用孔率计测定平均孔径($\bar{D}$),用汞比重瓶法测定表观密度(ρ_a),用正庚烷比重瓶法测定骨架密度(ρ_b),按公式 $V = 1/\rho_a - 1/\rho_b$ 计算孔容(V)。树脂的氯含量(Cl%)和酚含量(phOH%)均用化学法测定。

* 1982年4月13日收到。

** 南开大学78届研究生,现在成都科技大学化学系。

动态法测定树脂对水中苯酚的吸附性能^[10,16],所用条件为 25℃, pH = 3, 酚浓度为 6500ppm, 流速为 4 树脂床体积/小时。树脂的吸附量均取循环使用过程中第四次的测定值。表 1 为 NKA 树脂与 Amberlite XAD-4 型树脂的性能比较。

表 1 NKA 树脂同 Amberlite XAD-4 树脂性能比较

名 称	比 表 面 (m ² /g)	平均孔径 (Å)	表观密度 (g/ml)	骨架密度 (g/ml)	孔 容 (ml/g)	耐压强度* (g/颗粒)	对苯酚的吸附量 (mg/ml)
KNA-373	482	250	0.73	1.16	0.52	990	124.2
XAD-4	750	50	—	1.09	1.00	470	62.4**

* 指干态树脂的耐压强度, 10 个小球承受最大重量的平均值。

** 系实测值,文献值为 86.7mg/ml, 测定条件略有不同。

二、影响反应的因素

为了制备性能优良的除酚吸附树脂,本文研究了反应温度、反应时间、苯酚的用量,溶剂的组成、催化剂种类和用量、加料方式和氯球组成与结构等因素对该反应及产物性能的

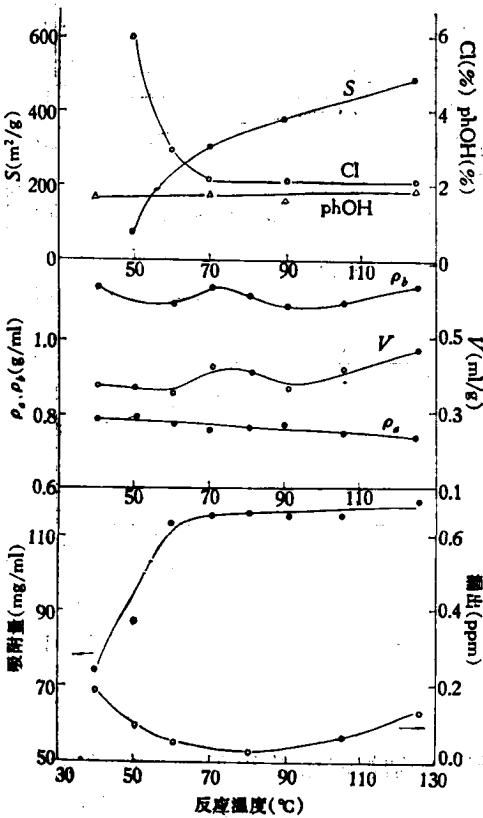


图 1 反应温度对树脂性能的影响
以氯球的重量为基准,苯酚加入量为 15%, 下同

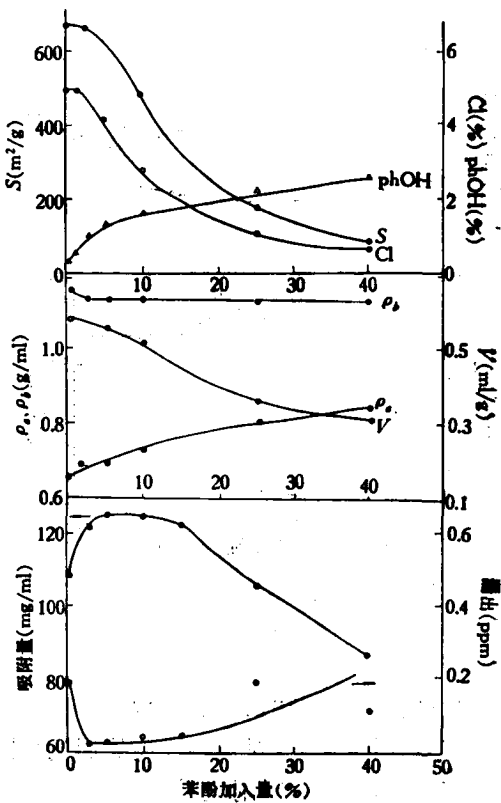


图 2 苯酚加入量对树脂性能的影响
反应温度为 75℃

影响。

1. 反应温度的影响

如图 1 所示, 虽然树脂的比表面随反应温度升高而增加, 但是其对苯酚的吸附量在 70℃ 即趋于稳定, 漏出量则在 70—90℃ 时最低。实验证明^[16], 反应温度为 60—80℃ 时, 树脂循环使用 50 次无明显变化。

2. 苯酚加入量的影响

如图 2 所示, 加入苯酚后树脂的比表面、孔容和氯含量均下降。当加入少量苯酚时, 树脂的吸附性能明显提高, 其加入量超过 15%, 却使树脂的吸附性能变坏。

3. 溶剂组成的影响

如图 3 所示, 当混合溶剂体系中二氯乙烷和硝基苯的体积比接近 1:1 时, 树脂的孔容曲线和吸附量曲线均有一个极大值。

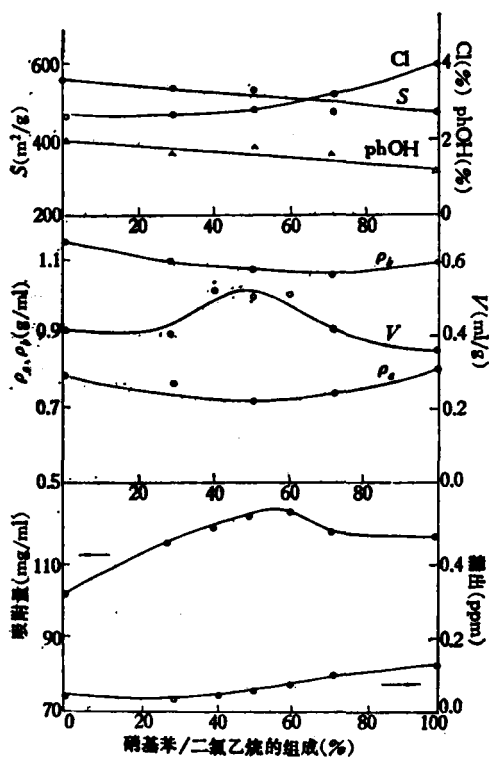


图 3 溶剂对树脂性能的影响
反应温度 75℃, 加苯酚 10%

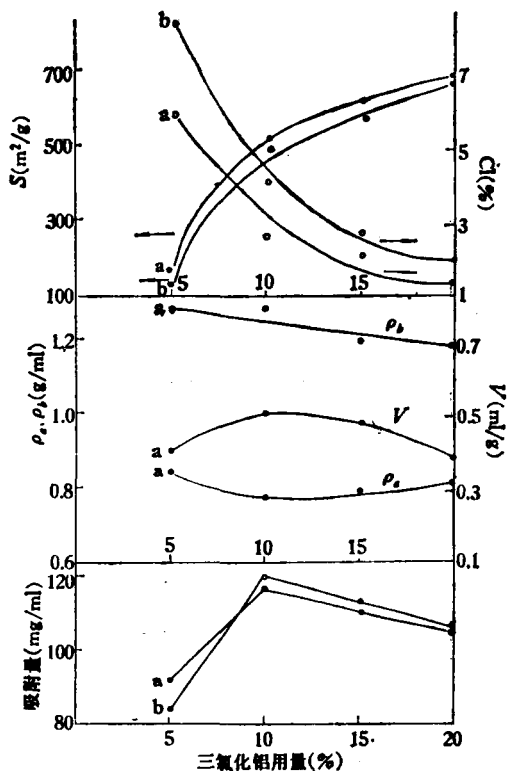


图 4 催化剂对树脂性能的影响
a: 一次加酚, b: 同时滴加酚和三氯化铝

4. 催化剂种类和用量的影响

三氯化铝的用量对树脂性能的影响如图 4 所示, 增加催化剂用量虽然使树脂的比表面升高, 但对树脂的吸附量并不一定有利。树脂的孔容曲线和吸附曲线呈现一个极大值, 说明采用适量的催化剂是很重要的。

氯化锌和三氯化铝催化活性的对比试验表明, 反应温度相同时, 前者的活性低于后

者。但升高温度可以提高其活性，同样可以得到吸附量很高的树脂。

5. 反应时间的影响

如图 5 所示，反应初期进行十分迅速，树脂的氯含量降低和吸附量增加均很明显。反应 3 小时后，树脂的吸附性能已基本稳定。

6. 加料方式的影响

不同加料方式对树脂的性能影响列于表 2，结果表明，在反应初期滴加苯酚和三氯化铝（先将其溶解在部分溶剂之中，下同）的方式效果最好。其原因可能是使初期的反应变得较为缓和，使树脂具有比较均匀的孔结构，因而吸附量较高。由此可见，对于速度较快的化学反应，尤其是对于非均相的高分子功能基反应，应注意加料方式的影响。

7. 不同反应试剂的影响

如表 3 所示，双酚 A 和乙酰苯胺的反应效果同苯酚相似，其它化合物反应效果较差。

8. 氯球组成和结构的影响

如表 4 所示，（1）一般情况下，氯球的起始交联度越低，反应后树脂含氯量降低越多，则树脂的吸附量越高；（2）树脂的机械强度同氯球的起始交联度和是否具有大孔结构有关。当采用交联度较高的大孔氯球时，树

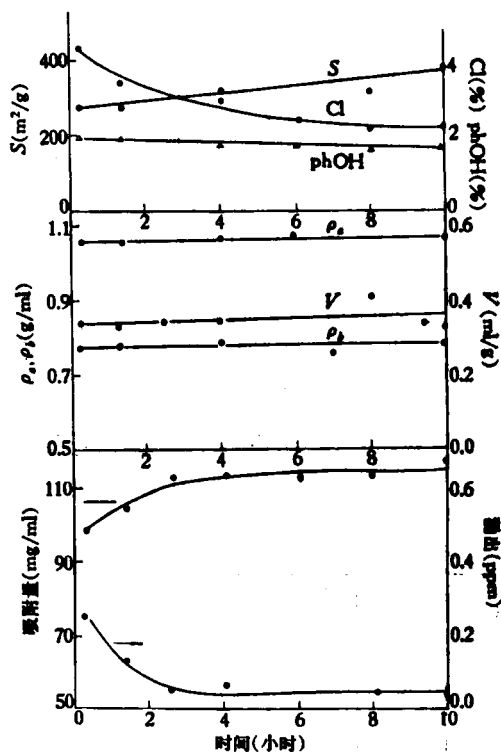


图 5 反应时间对树脂性能的影响
氯球吸附量为 3mg/ml

表 2 加料方式对树脂性能的影响

编号	加料方式	温度 (°C)	S (m²/g)	氯含量 (%)	酚含量 (%)	ρ_a (g/ml)	ρ_e (g/ml)	V (ml/g)	吸附量 (mg/ml)	漏出 (ppm)
1	一次加料	70	266	1.72	1.93	0.64	1.10	0.66	107.0	0.10
2	一次加酚，滴加三氯化铝	70	303	2.24	2.34	0.81	1.11	0.44	110.0	0.10
3	一次加三氯化铝，滴加酚	70	624	1.34	2.59	0.72	1.10	0.49	98.0	0.09
4	滴加三氯化铝，四小时后加酚	70	646	1.70	3.96	0.68	1.11	0.56	99.4	0.20
5	不加酚，滴加三氯化铝	75	669	6.75	0.59	0.69	1.16	0.59	109.3	0.20
6	滴加酚和三氯化铝*	75	482	2.79	1.25	0.72	1.14	0.52	124.2	0.04

* 酚加入量为 10%，其它均为 15%。

表 3 不同反应试剂对树脂性能的影响*

编号	反应试剂		S (m^2/g)	氯含量 (%)	V (ml/g)	吸附量 (mg/ml)	漏 出 (ppm)	备 注
	名 称	用量(%)						
1	对苯二酚	10	308	4.77	0.36	100.2	0.02	
2	邻苯二酚	10	43	9.02	0.20	84.7	0.80	
3	间苯二酚	10	95	7.77	0.46	81.9	0.24	
4	对硝基酚	10	304	4.72		103.6	0.28	
5	双 酚 A	10	514	5.71	0.34	123.6	0.06	
6	乙酰苯胺	10	514	4.69	0.30	116.3	0.04	$AlCl_3$, 30%
7	苯 酚	15	402	3.11	0.36	112.8**	0.07**	
8	苯 胺	10						不能同氯球反应

* 所用氯球的起始氯含量为 20%，比表面为 $52m^2/g$ 。

** 为第四次循环测定值，其余均为第二次循环测定值。

表 4 氯球组成和结构对树脂性能的影响

编号	DVB (%)	氯球含 氯量 (%)	树脂含 氯量 (%)	反应后氯 含量下降 (%)	S (m^2/g)	ρ_s (g/ml)	ρ_b (g/ml)	V (ml/g)	吸附量 (mg/ml)	树脂机械强度
1*	1	21.5	3.01	18.5	—	—	—	—	148.2	很差，反应后破 球占80%
2	2	22.6	3.88	18.7	0.26	1.02	1.16	0.11	156.0	很差，反应后破 球占50%
3	4	15.2	6.52	9.0	0.16	1.14	1.15	0.01	26.0	较差，反应后破 球占20%
4	6	14.8			5.96	1.06	1.10	0.03	81.3	较 好
5**	2	19.0	7.43	11.5	2.15	1.06	1.16	0.08	48.7	较 好
6**	4	17.9	4.30	13.6	361	0.90	1.12	0.21	19.5	较 好
7**	6	20.0	2.79	17.2	482	0.72	1.14	0.52	124.2	很 好

* 反应温度 $105^\circ C$ ，加入苯酚 10%，2-7 号样品反应温度为 $75^\circ C$ ，加入苯酚量 10%；

** 由大孔苯乙烯-二乙烯苯共聚体制得的氯球。

脂的机械强度较好；(3) 由低交联度的凝胶氯球制得的树脂吸附量虽高，但机械强度很差。

敬谢：承本系高分子教研室测试组帮助完成部分测试工作，并蒙钱庭宝同志提出有益的意见，仅在此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] 张芳西, 化学通报, 1974, (2), 77.
- [2] 王志仁, 环境保护科学, 1980, (6), 51.
- [3] Kunin, R. et al., Ind. Eng. Chem., 1956, 48, 350.

- [4] Lure, Yu. Yu. et al., *Chem. Abstr.*, 58, 3193e; 59, 9364e; 61, 1301c.
- [5] Pollio, F. X. et al., *Environ. Sci. Technol.*, 1967, 1(2), 160.
- [6] Anderson, R. E. et al., *Ind. Eng. Chem.*, 1955, 47, 71.
- [7] *U. S. Pat.*, 1959, 2, 911, 363.
- [8] Crook, E. H. et al., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 1975, 14(2), 113.
- [9] Kunin, R., *Pure Appl. Chem.*, 1976, 46(2-4), 205.
- [10] 何炳林, 石油化工, 1977, (3), 274.
- [11] 钱庭宝, 石油化工, 1978, (1), 74.
- [12] Calmon, C. and Cold, H., "Ion Exchange for Pollution Control", CRC Press, 1978, Vol. II, p. 5-6; 31-34; 112-8.
- [13] 化工部晨光化工研究院, 法国Dia-Prosim公司第二次来华技术座谈资料, 1980, p. 5.
- [14] Dobrevsky, I. et al., *Chem. Abstr.*, 1980, 92, 134654z.
- [15] Fritz, J. S., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 1975, 14(2), 94.
- [16] 何炳林等, 中国环境科学, 1982, (3), 51.

SYNTHESIS OF A NEW TYPE OF POLYMERIC ADSORBENT AND THE STUDIES OF ITS PROPERTIES

He Binglin, Wang Huaisan, Zhang Quanxing, Shi Zuqing,
Guo Xianqian and Li Xiaobai

(Department of Chemistry, Nankai University)

ABSTRACT

A new type of polymeric adsorbent possessing both high specific surface area and certain polarity was made of chloromethylated cross-linked polystyrene and phenol by Friedel-Crafts reaction. Dichloroethane and nitrobenzene were used as mixed solvents and aluminium chloride was used as catalyst. The reaction temperature was kept at 40°C to 125°C. Results showed that the capacities of the resins for adsorbing phenol from waste water were two times as high as that of Amberlite XAD-4 made by the Rohm and Haas Co. in the U.S.A. Besides, its kinetic property and adsorptability were better than that of XAD-4. The adsorption capacities of the resins after 50 cycles remain unchanged.