

具有高比表面积极性吸附树脂的合成和性能研究*

陈金龙 沈春银 刘定伦 叶正欣 张全兴 何炳林**

(江苏石油化工学院, 常州, 213016)

摘 要

本文从树脂物理结构和化学结构着手, 通过改变交联度、致孔剂用量、种类以及引入适量功能基团, 分别合成了一系列具有高比表面积和极性的大孔吸附树脂, 研究了它们对工业废水中 β -萘磺酸的吸附-脱附性能。

关键词 合成、吸附剂、吸着

吸附树脂是在大孔离子交换树脂的基础上发展起来的。随着其应用领域的不断扩大^[1-5], 对吸附树脂的要求也越来越高。不仅要求有很高的比表面积、合适的孔容和孔径分布, 还要求有适宜的化学结构^[5-7]。

有文献^[5, 7, 8]报道, 要合成一种高效吸附树脂, 必需同时重视其物理结构和化学结构、特别对于吸附分离某些极性物质来说, 树脂的化学结构往往比物理结构更为重要。

带有不同取代基的萘环化合物是重要的染料中间体, 因其在水中有一定的溶解度, 故在生产或精制过程中产生高浓度的萘衍生物工业废水。这些萘衍生物的毒性很大, 又因萘环自身结构稳定, 难以开环氧化或生化。近年来国外虽有用碱性离子交换剂处理萘磺酸废水的专利报道^[9], 但国内关于治理工业废水中含萘衍生物的治理方法报道更少。

本文对树脂的物理结构和化学结构同时进行了考察。通过改变交联度、致孔剂种类及用量和在S-DVB骨架上引入萘环化合物(如 β -萘磺酸、 β -萘酚、 α -萘胺、 α -萘酚等), 合成了一系列具有高比表面积和一定极性的吸附树脂, 测定了它们的理化性能, 并考察了它们对 β -萘磺酸工业废水的去除能力, 取得了较为满意的结果。

实 验 部 分

1. 树脂的合成

(1) 共聚体的合成及氯甲基化反应 将一定量的苯乙烯、二乙烯苯与不同组成的致孔剂一起按常规方法进行悬浮共聚, 然后抽提出致孔剂。将制得的大孔共聚体以硝基苯做溶胀剂, 二氯化锌为催化剂, 同氯甲醚进行氯甲基化反应, 制得氯甲基化共聚体(简

* 1991年12月6日收到;

** 中国科学院学部委员、江苏石油化工学院兼职教授

称氯球)。

(2) 氯球引入功能基的反应 氯球用硝基苯(或二氯乙烷和硝基苯混合溶剂)为溶胀剂,二氯化锌为催化剂,分别与含各种萘环化合物的硝基苯溶液在一定条件下进行付氏反应,制得带有部分萘环化合物的氯球。

(3) 吸附树脂的合成(氯球的后交联反应) 上述各种氯球,以硝基苯为溶胀剂、二氯化锌为催化剂,在一定条件下进行后交联反应,制得各种吸附树脂。

2. 树脂的性能测定

将上述各种树脂在索氏提取器中用无水乙醇抽提6小时,然后置于真空烘箱中烘干恒重。

(1) 氯含量的测定:用Volhard法。

(2) 比表面的测定:用ST-03比表面仪测定。

(3) 红外光谱分析:岛津IR-460型、KBr压片法测定。

3. 吸附树脂的应用性能试验

(1) 静态吸附 将合成所得的吸附树脂,依次用甲醇、5%NaOH水溶液、蒸馏水、甲醇+5%盐酸溶液(体积比为6:1)洗涤,蒸馏水淋洗至中性,烘干。精确称取1.0克或0.5克左右,加入装有一定量的含 β -萘磺酸废水的三角烧瓶中,静态吸附,测定其对 β -萘磺酸的吸附量。

(2) 动态吸附和脱附 ① 吸附 在玻璃吸附柱中装入经过预处理的一定湿体积的树脂,在室温下使含 β -萘磺酸的工业废水以一定流速(2BV/h)通过柱子,测定收集的各级分的流出液中 β -萘磺酸的浓度,作吸附透过曲线,计算树脂的吸附量。

② 脱附 70%的酒精水溶液作为脱附液,55℃下进行脱附,流速为1BV/h,测定各级分 β -萘磺酸的浓度,作脱附曲线 β -萘磺酸浓度用7520紫外分光光度计进行测定,波长为276 nm)。

结 果 与 讨 论

1. 化学结构因素对树脂性能的影响

(1) 功能基反应条件的研究 以 β -萘酚作反应试剂的探索代表,建立四因素三水平的正交试验方案,研究这类反应的规律,结果见表1。

正交分析表明,随着反应时间的延长、反应温度的升高、以及 β -萘酚和无水 ZnCl_2 用量的增加,氯球的剩余含氯量呈下降趋势。其中,受 β -萘酚用量及反应温度的影响较大。表1还表明,剩余含氯量越低,反应后氯球的强度越低。这是由于在S-DVB共聚体上接入的 β -萘酚量过多,在氯球上的功能基反应不均匀,产生较大的内应力而引起的。因此,以 β -萘酚为功能基反应试剂,其反应条件以温度65℃、时间6—8小时、 β -萘酚用量5—10%、无水 ZnCl_2 用量10—15%为宜。

(2) 功能基试剂的选择及反应条件的确定 参照表1,对 β -萘磺酸、 α -萘酚、 α -萘胺三种功能基试剂设计四因素、三水平实验。反应结果见表2。表3为相应树脂的各参数和性能。

Tab.1 Zhengjiao experiment for the reaction of the chloromethylated copolymer and β -naphthol *

Condition No.	Factor	Zhengjiao condition				Result	
		Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Time (h)	Amount of β -naphthol (%)	Amount of zinc chloride (%)	Residual chloride content (%)	Split content of chloromethylated copolymer (%)
1		65	6	5	10	12.89	0
2		65	8	10	15	9.38	0
3		65	10	20	20	4.47	60
4		75	6	10	20	9.60	0
5		75	8	20	10	4.01	60
6		75	10	5	15	9.30	50
7		85	6	20	15	3.88	60
8		85	8	5	20	7.08	50
9		85	10	10	10	6.38	50

* Chloride content of the initial chloromethylated copolymer is 18.02%. Amount of β -naphthol and zinc chloride is account for per cent of the chloromethylated copolymer weight

Tab.2 Zhengjiao experiment of the functional reagents*

Condition No.	Factor	Zhengjiao condition				Result	
		Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Time (h)	The kind of functional reagents	Amount of reagents (%)	Residual chloride content (%)	Split content of chloromethylate copolymer (%)
1		50	4	β -Naphthalene-sulfonic acid	5	14.79	0
2		50	6	α -Naphthamine	10	15.22	0
3		50	8	α -Naphthol	15	8.23	0
4		60	4	α -Naphthamine	15	14.63	0
5		60	6	α -Naphthol	5	11.85	0
6		60	8	β -Naphthalene-sulfonic aid	10	12.89	0
7		70	4	α -Naphthol	10	11.29	0
8		70	6	β -Naphthalene-sulfonic acid	15	11.08	0
9		70	8	α -Naphthamine	5	8.45	0

* The mixed porogenicagent of liquid paraffin (60%) and toluene (40%) has used . chloride content of the initial chloromethylated copolymer is 19.77% . amount of zinc chloride is 15 per cent of the chloromethylated copolymer weight

由表 2、表 3 和图 1 可知，要得到较高比表面，对含 β -萘磺酸工业废水有较高吸附量的树脂，其合成条件为：引入 β -萘磺酸功能基、其用量为 5%、反应温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为 4 小时。

从表 1、表 2 可以看出，氯球在引入功能基后，含氯量已有明显下降。这在一定程度上说明功能基反应能顺利进行。同时从部分样品的红外光谱图上看，3'样品在

Tab.3 Structures and properties of polymeric adsorbents with functional groups*

No.	Number of polymeric adsorbent	Residual chloride content (%)	Apparent density (wet)(g/ml)	Moisture content (%)	Specific surface area (m ² /g)	Capacity of the adsorbent for adsorbing β -naphthalenesulfonic acid in water by static state (mg/g)
1'	5161	3.73	0.96	56.3	1039	207.6
2'	5162	4.28	0.97	58.8	957	160.3
3'	5163	2.27	0.98	59.6	146	109.5
4'	5181	3.71	0.95	58.8	508	212.9
5'	5182	3.10	0.91	60.9	1055	114.5
6'	5183	3.38	0.95	61.9	1340	191.3
7'	5191	3.22	0.97	61.2	194	77.5
8'	5192	2.94	0.94	60.2	500	155.9
9'	5193	2.58	0.96	60.6	845	170.4
	H-103	—	—	—	920	169.6
	320	4.15	0.75	39.2	826	127.5

* 320 is a polymeric adsorbent without any functional group.

Original concentration of β -naphthalenesulfonic acid in waste water is 4761.3ppm.

H-103 is a non-polar polymeric adsorbent with high specific surface area, it has made in The Chemical Plant of Nan Kai University

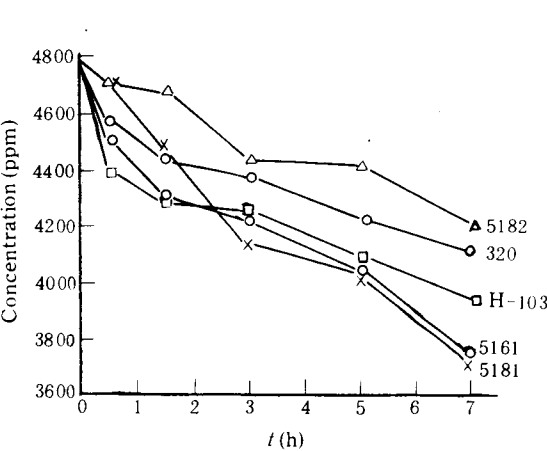


Fig.1 The adsorbent curves of 5181, 5182, 5161, 320 and H-103 for adsorbing β -naphthalene sulfonic acid by static state (Original concentration of β -naphthalene sulfonic acid is 4761.3ppm)

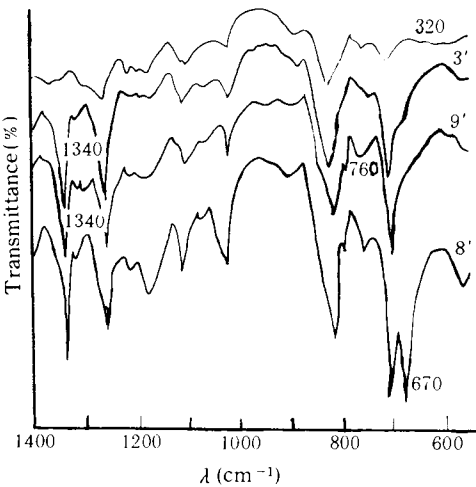


Fig 2. Infrared spectra (320-without any functional group, 3'-with α -naphthol, 8'-with β -naphthalenesulfonic acid, 9'-with α -naphthamine.)

1340cm⁻¹ 附近有强的 O—H 变形振动吸收峰; 8'样品在 670cm⁻¹ 附近有 S—C 伸展振动吸收峰; 9'样品在 760cm⁻¹ 处有一 NH₂ 面外变形振动带, 在 1340cm⁻¹ 附近有 C—N 变形振动吸收峰. 峰形表征见图 2. 为了进一步证实 8'样品中—SO₃H 的存在, 将该样品依次用甲醇、5% 氢氧化钠水溶液、蒸馏水、5% 盐酸洗涤、蒸馏水洗至中性,

重复三次, 用 50ml 1mol/l 的氯化钠转型, 最初转型液 (2BV) 用 pH 试纸检验结果显酸性, 其交换量为 0.2 mmol/g. 虽然在氯球上引入 β -萘磺酸功能基反应的转化率低 (约 3.6%), 原氯球上大约 81.5% 的氯是用于后交联反应, 但它与未进行功能基反应只进行后交联所得的 320 树脂相比, 对 β -萘磺酸废水的吸附效果前者明显优于后者 (见表 3). 这说明在吸附树脂的 S-DVB 骨架上引入适量的与废水中吸附质类似的功能基团, 可以提高树脂对该类废水的处理效果.

(3) 树脂样品静态吸附行为的考察 将 5161、5181、5182、320 和 H-103 在相同条件下对含有 β -萘磺酸废水的静态吸附行为作图, 见图 1.

由图 1 可知, 引入适量 β -萘磺酸功能基的 5161 树脂, 具有高于 H-103 树脂的吸附量和较好的静态吸附行为. 因 5161 具有较高的比表面积, 所带功能基团 β -萘磺酸的水溶性好, 引入后树脂具有一定的极性, 对废水中极性溶质的亲和力增强, 故吸附行为良好. 而 5182 虽具有较高的比表面, 但因 α -萘酚在硝基苯中的溶解性好, 反应容易, 在 S-DVB 上接入量较多, 形成了过多的微孔, 不利于 β -萘磺酸的扩散与吸附. 5181 树脂虽有高的吸附量, 但从吸附曲线可知, 它在吸附初期的吸附速度较慢, 使用效果不很理想, 有待于做进一步的研究.

由表 3、图 1 还可以看出, 大部分树脂的吸附量均大于 320 树脂. 说明带有一定量萘环化合物的高比表面吸附树脂因极性增加, 在水中溶胀性能较好, 有利于对 β -萘磺酸的吸附.

2. 物理结构因素对树脂性能的影响

致孔剂中有良溶剂、非良溶剂之分. 良溶剂的存在, 使聚合物链处于伸展状态, 非良溶剂使得聚合物链收敛. 在 S-DVB 共聚过程中采用混合致孔剂, 使聚合物在聚合过程中既可舒张松弛, 又处于蜷曲收缩的状态, 利于形成内部均匀的微球. 适当加大非良溶剂的比例、提高交联度, 均有利于大孔的形成. 既可以保持一定的比表面, 又不妨碍吸附质分子的自由扩散, 从而有利于对吸附质的吸附. 表 4 为不同物理结构树脂的性能参数, 图 3 为相应树

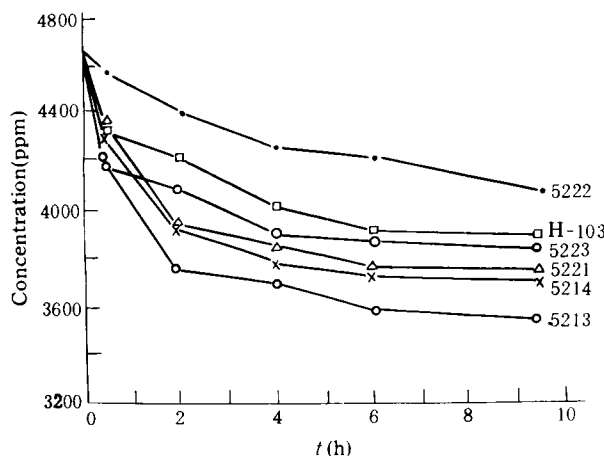


Fig.3 The adsorbent curves of polymers with different pore structures for adsorbing β -naphthalenesulfonic acid by static state
(Original concentration of β -naphthalenesulfonic acid in water is 4666.9ppm)

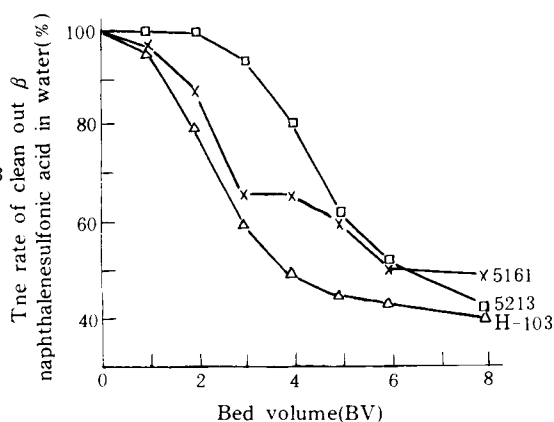


Fig.4 The curves of the rate of clean out β -naphthalenesulfonic acid in water by 5161, 5213 and H-103 adsorbent

Tab.4 Effect of crosslinking degree and porogenicagent on the structure and properties of the polymeric adsorbent

No.	Number of polymeric adsorbent	Crosslinking degree (%)	Kinds and amount of porogenicagent* (%)	Chloride content of chloromethylated copolymer (%)	Residual chloride content of adsorbent (%)
1 [#]	5221	6	Paraffin oil (60) Toluene (40)	19.77	2.89
2 [#]	5222	6	Gasoline (100)	20.06	3.50
3 [#]	5214	6	Gasoline (60) Toluene (40)	20.51	2.77
			Gasoline (80)		
4 [#]	5213	8	Kerosene (50) Toluene (20)	20.11	2.91
5 [#]	5223	34	Paraffin oil (60)	11.33	1.61
			Toluene (40)		
H-103		—	—	—	—

No.	Apparent density (wet)(g/ml)	Moisture content (%)	Specific surface area (m ² /g)	Capacity of the adsorbent for adsorbing β -naphthalene sulfonic acid in water by static state (mg/g)**
1 [#]	0.97	56.9	1081	175.2
2 [#]	0.99	51.7	1045	110.0
3 [#]	0.98	61.3	1294	184.6
4 [#]	0.97	55.2	1244	216.1
5 [#]	0.94	60.7	652	150.2
	—	—	—	148.2

* Amount of porogenicagent is account for per cent of the monomer weight.
** Original concentration of β -naphthalenesulfonic acid in water is 4666.9ppm

脂对含 β -萘磺酸工业废水的静态吸附行为曲线。

3. 动态吸附-脱附试验

(1) 树脂吸附性能 将优选出的 5161 和 5213 树脂与 H-103 树脂进行对比试验。结果表明, 5161、5213 树脂的动态吸附效果均优于 H-103。特别是 5213 树脂, 前 3BV 漏出浓度较低。图 4、图 5 分别为其吸附去除率及吸附曲线。

(2) 树脂的脱附性能 表 5 为 5161、5213 及 H-103 树脂对 β -萘磺酸废水的动态

Tab.5 Desorption efficiency of 5161、5213 and H-103 adsorbents

Concentration of β -naphthalenesulfonic acid in flow out water (ppm)	Sample			
		5161	5213	H-103
Volume of flow out water (BV)				
1		49898.3	55308.9	49436.7
2		10608.0	12859.3	5706.7
3		887.4	1119.4	544.3
4		243.0	451.0	359.6
Desorption efficiency (%)		98.8	103.3	104.1

附后的脱附结果。图 6 为脱附曲线表 5、图 6 均表明 5161、5213 树脂的脱附性能良好。

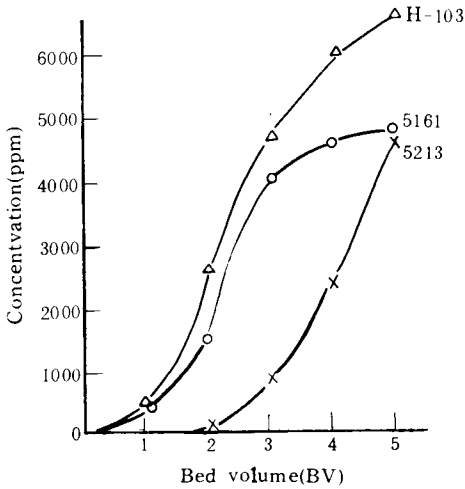


Fig.5 The adsorbent curves of 5161, 5213 and H-103 for adsorbing β -naphthalenesulfonic acid in water by dynamics

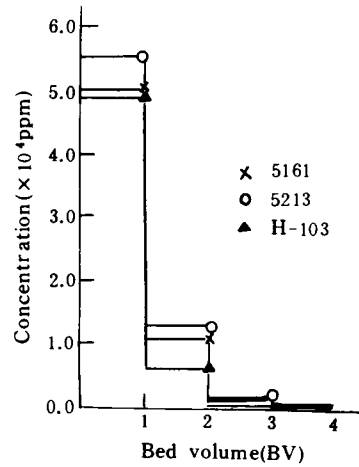


Fig.6 The desorption curves of 5161, 5213 and H-103 polymeric adsorbents

表 5 中的脱附率大于 100%，主要是由于高浓脱附液有少量的沉淀产生，故取样不易准确，分析时稀释倍数又很大，容易造成分析上的误差。

参 考 文 献

- [1] 钱庭宝、刘维林、李金和，吸附树脂及其应用，化学工业出版社，1990
- [2] 何炳林、张全兴、李效白、施荣富、王建英，高等学校化学学报，1981，2(3)，397
- [3] 张全兴、施荣富、朱孝伦、崔福通、何炳林，离子交换与吸附，1986，(1)，26
- [4] 何炳林、张全兴、李效白、施荣富、史作清、郭贤权、朱孝伦、王建英，高分子通讯，1986，(5)，353
- [5] 何炳林，石油化工，1977，6(3)，274
- [6] 钱庭宝，石油化工，1978，7(1)，73—88
- [7] Fritz, J.S., *End. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1975, 14(2), 94—96
- [8] Abrams, I.M., *End. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1975, 14(2), 108—112
- [9] Girrback, Ulrich; Rittner, Siegbert; Bildstein, siegfried; Schmiedel, Klaus (Hoechst A.-G.) *Ger. Offen.*, DE 3, 734, 189

SYNTHESIS OF POLAR ADSORBENTS WITH HIGH SURFACE AREA AND STUDIES OF THEIR SORPTION PROPERTIES

CHEN Jinlong, SHEN Chunyin, LIU Dinglun, YE Zhengxin,
ZHANG Quanxing, HE Binglin

(*Jiangsu Institute of Chemical Technology, Changzhou, 213016*)

ABSTRACT

On the basis of the preparing method of the general adsorbent and considered the effect of the physical and chemical structure, the title adsorbents were prepared by changing the degree of crosslinking, using the different porogenic agent and introducing the proper functional group. The sorption and desorption properties of these adsorbents for the industrial waste water of naphthalene organic compounds were also studied.

Key words Synthesis, Adsorbent, Sorption