

单宁酸修饰的超高交联吸附树脂对酚类化合物的吸附研究^{*}

孙玉凤^{1,2} 刘总堂^{1**} 费正皓¹ 李振兴¹ 邢 蓉²

(¹江苏省滩涂生物资源与环境保护重点建设实验室 盐城师范学院 盐城 224002)

(²盐城师范学院化学化工学院 盐城 224002)

摘 要 通过氯甲基化的苯乙烯-二乙烯苯共聚物的后交联及单宁酸的化学修饰反应制备了单宁酸修饰的超高交联吸附树脂(TAMR),通过红外光谱、元素分析、扫描电镜和比表面孔径分析对 TAMR 树脂的结构特征和表面参数及形貌进行表征.通过等温吸附实验和吸附动力学实验研究了苯酚、对硝基苯酚和对氯苯酚在 TAMR 树脂上的吸附性能和吸附机理.结果表明,TAMR 树脂具有较高的比表面积($780.1\text{ m}^2/\text{g}$)和较丰富的微孔($482.3\text{ m}^2/\text{g}$),树脂表面修饰了较丰富的羟基.TAMR 树脂对苯酚、对硝基苯酚和对氯苯酚均具有较好的吸附性能,288 K 时吸附量分别可达 1.43 、 2.07 和 2.48 mmol/g (c_0 为 500 mg/L).3 种酚类化合物在 TAMR 树脂上的吸附为典型的物理吸附,其吸附焓变和熵变均为负值.当酚类化合物以分子形态存在时,有利于其被 TAMR 树脂吸附.Langmuir 和 Freundlich 方程均能较好地拟合酚类化合物在 TAMR 树脂上的吸附等温线.吸附动力学过程符合准一级动力学方程,颗粒内扩散过程是 TAMR 树脂吸附这 3 种酚的吸附速率的主要控制步骤.

关键词 超高交联吸附树脂,单宁酸,化学修饰,吸附,酚类化合物

酚类化合物是环境中常见的有机污染物,具有致畸致癌作用,对人体健康产生极大的危害^[1],在诸多国家已被列为优先控制污染物^[2].吸附技术可以有效的吸附去除水中的有毒有害物质,由于活性炭、改性纤维素、硅胶等吸附材料再生困难,难以实现资源化,运行成本高,制约了其实际应用^[3-5].

吸附树脂吸附效率高、脱附再生容易、能有效富集回收化工原料,操作方便,不引起二次污染,已广泛应用于有机废水的治理研究中^[6].研究发现超高交联吸附树脂具有发达的微、介孔,高吸附容量,其结构可以根据实际用途进行设计和选择,尤其是经功能基化学修饰后,表面具有不同的官能团,提高了树脂的吸附性能和吸附选择性^[7,8].本文采用具有羟基、羧基等官能团的单宁酸作为修饰剂,通过后交联和化学修饰反应,制备了单宁酸修饰的超高交联吸附树脂(TAMR),通过静态吸附实验,探讨其对水中酚类化合物的吸附性能及吸附机理,旨在为含酚废水的资源化处理提供具有良好吸附性能的吸附树脂.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

高效液相色谱仪(Waters 600,美国 Waters 公司);红外光谱仪(AVATAR360,美国 Nicolet 公司);比表面及孔径分布测定仪(ASAP2010,美国 Micromeritics 公司);扫描电子显微镜(Quanta200,荷兰 FEI 公司);元素分析仪(PE 2400 II,美国 PE 公司);大容量全恒温振荡器(DHZ-DA,太仓市实验设备厂).

甲醇(色谱纯),购自国药集团化学试剂有限公司;单宁酸、苯酚、对硝基苯酚和对氯苯酚(均为分析纯),购自美国 SIGMA 试剂公司.

1.2 实验方法

1.2.1 TAMR 树脂的合成与表征

参考文献[9]的方法,以氯甲基化的苯乙烯-二乙烯苯共聚物(氯球,Cl 含量为 17.9%)为原料,通过后交联及化学修饰反应制备单宁酸修饰的吸附树脂(TAMR).TAMR 树脂的反应原理示意图如图 1 所示.

^{*} 2013-05-08 收稿,2013-07-25 修稿;国家自然科学基金(基金号 21143009)、江苏省高校自然科学基金项目(项目号 13KJB150038,13KJB610016)、江苏省“六大人才高峰”项目(项目号 2011-JY-011)、江苏省滩涂生物资源与环境保护重点建设实验室开放课题(项目号 JLCBE12006)和盐城师范学院自然科学基金(基金号 12YCKL011)资助项目.

^{**} 通讯联系人,E-mail: zongtliu@163.com

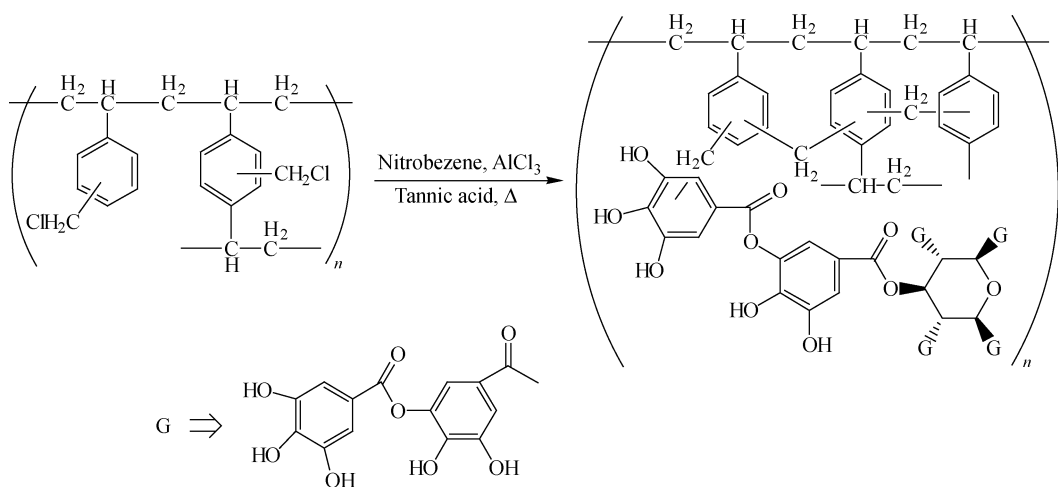


Fig. 1 The schematic drawing of preparation of TAMR

通过红外光谱仪和比表面及孔径分布测定仪表征 TAMR 树脂的结构和表面参数特征. 通过扫描电子显微镜对 TAMR 树脂的表面形貌进行观察分析. 通过元素分析仪测定 TAMR 树脂的 C、H、O 含量, 用 Volhard 法测定 TAMR 树脂表面 Cl 含量^[10], TAMR 树脂的表面酚羟基含量用 Boehm 滴定法测定^[11,12].

1.2.2 等温吸附实验

称取预处理过的 0.100 g 的 TAMR 树脂于 150 mL 的具塞锥形瓶中, 加入 100 mL 浓度为 100、200、300、400 和 500 mg/L 的苯酚、对硝基苯酚和对氯苯酚溶液. 将锥形瓶放置在恒温振荡器中, 依次设定温度为 288、303、318 K 和 288 K* (由 318 K 直接降温至 288 K), 恒温振荡 24 h. 取 10 μL 平衡后的溶液用高效液相色谱仪测定平衡浓度 c_e (mmol/L), 计算平衡吸附量 Q_e (mmol/g).

1.2.3 溶液 pH 的影响

称取 0.100 g 的 TAMR 树脂于 150 mL 的锥形瓶中, 分别加入 100 mL 预设 pH 值在 2.0 ~ 12.0 范围内 (pH 用 0.05 mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液调节) 浓度为 300 mg/L 的苯酚、对硝基苯酚和对氯苯酚溶液, 303 K 下振荡 24 h, 取样测定 3 种酚的浓度, 计算 TAMR 树脂吸附量.

1.2.4 吸附动力学实验

称取 0.100 g 的 TAMR 树脂于 150 mL 的锥形瓶中, 分别加入 100 mL 浓度为 300 mg/L 的苯酚、对硝基苯酚和对氯苯酚溶液, 于 303 K 下在恒温振荡器中振荡, 在不同时刻取样测定溶液中吸附质的浓度 c_t (mmol/L), 计算对应的吸附量 Q_t (mmol/g).

1.2.5 TAMR 树脂的再生吸附性能

称取 0.100 g 的 TAMR 树脂于 150 mL 的锥形瓶中, 分别加入 100 mL 浓度为 300 mg/L 的苯酚、对硝基苯酚和对氯苯酚溶液, 于 303 K 恒温振荡 24 h, 取样测定 3 种酚的浓度, 计算吸附量. 吸附后的 TAMR 树脂用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液再生, 并测定再生后树脂对 3 种酚的吸附量, 共重复再生 5 次, 测试 TAMR 树脂的再生吸附能力.

2 结果与讨论

2.1 TAMR 树脂的表征结果

TAMR 树脂的红外光谱图如图 2 所示, TAMR 树脂在 1263.2 和 676.5 cm^{-1} 处 C—Cl 的特征峰明显减弱^[13]; 并在 3450.2 cm^{-1} 和 1348.3 cm^{-1} 处出现了 O—H 的变形振动和面内变形振动特征峰; 在 1652.8 和 1099.3 cm^{-1} 处出现了 C=O 和 C—O 特征峰^[14]. 由表 1 所示的 TAMR 树脂的元素分析结果可知, Cl 含量由 17.9% 降低到 3.62%, 酚羟基含量为 1.87 mmol/g. 这说明经过 Friedel-Crafts 后交联及化学修饰反应成功制备了单宁酸修饰的超高交联吸附树脂 TAMR.

Table 1 Results of EA for TAMR

Resin	Elemental analysis				Fraction of functional
	(wt%)				group (mmol/g)
	C	H	O	Cl	—OH
TAMR	68.73	5.71	5.18	3.62	1.87

TAMR 树脂的孔径分布和表面参数分别如图 3 和表 2 所示. 由图 3 可知, TAMR 树脂在 0 ~ 2 nm 范围内的微孔分布较丰富. 由表 2 可知,

TAMR 树脂的比表面积和微孔面积较高,分别为 $780.1\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $482.3\text{ m}^2/\text{g}$. TAMR 树脂和氯球 (CLPS) 的扫描电镜图如图 4 所示,TAMR 树脂表面多孔结构较清晰,而氯球的表面较平滑,表明经后交联及单宁酸化学修饰反应后,TAMR 树脂具有丰富的多孔结构,将有利于对溶液中酚类化合物的吸附.

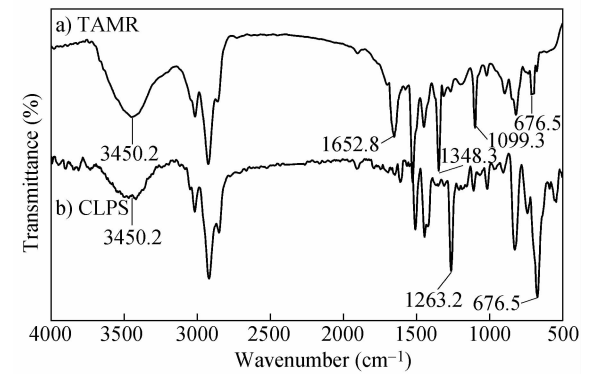


Fig. 2 IR spectra of TAMR (a) and CLPS (b)

Table 2 Surface properties of TAMR				
Properties	Specific surface area (m^2/g)	Microporous area (m^2/g)	Microporous volume (cm^3/g)	Average pore diameter (nm)
TAMR	780.1	482.3	0.72	5.97

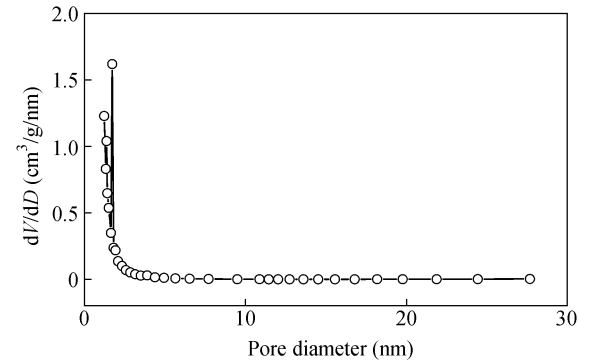


Fig. 3 Pore size distribution of TAMR

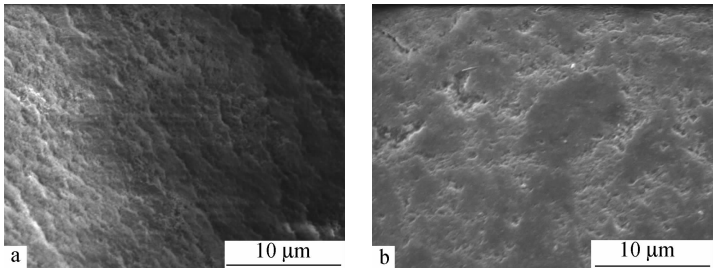


Fig. 4 Scanning electron microscopy of TAMR (a) and CLPS (b)

2.2 吸附等温线

苯酚、对硝基苯酚和对氯苯酚在 TAMR 树脂上的吸附等温线如图 5 所示,TAMR 树脂对 3 种酚均具有较高的吸附量,288 K 时,对苯酚、对硝基苯酚和对氯苯酚的吸附量分别可达 1.43 、 2.07 和 2.48 mmol/g (c_0 为 500 mg/L). 由于 TAMR 树脂具有较高的比表面积和微孔面积以及其表面较丰富的酚羟基,可以与酚类化合物形成较强的范德华力和氢键等分子间作用力 (如图 6),故 TAMR 树脂对酚类化合物的吸附量明显高于文献报道的 Amberlite XAD-4、X-5、NKA-II 和 HJ-L15 树脂^[13,15,16]. TAMR 树脂对 3 种酚的吸附等温线的趋势随温度的变化规律一致,当温度从 288 K 升至 318 K 时,吸附量均连续降低,说明吸附过程是放热的物理吸附为主. 且当温度由 318 K 降至 288 K 时,吸附等温线与 288 K 时等温线基本重

合,表明吸附过程可逆,是物理吸附的典型特征. 对比 3 种酚在 TAMR 树脂上的吸附量可知,对对氯苯酚的吸附量最大,而对苯酚的吸附量最小,造成这种差别的主要原因是 3 种酚的 K_{ow} 值不同^[17]. 苯酚、对硝基苯酚和对氯苯酚的 K_{ow} 值分别为 28.8 、 81.3 和 245.5 ^[18],对氯苯酚的 K_{ow} 值最大,其疏水性最强,其在 TAMR 树脂上的吸附系数最大.

Langmuir 和 Freundlich 等温方程常被用来拟合吸附等温线^[19],TAMR 树脂对 3 种酚的吸附等温线拟合结果如表 3 所示. 由表 3 可知,Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程均能很好地描述 3 种酚在 TAMR 树脂上的吸附等温线 ($R_L^2 > 0.98$, $R_F^2 > 0.98$),说明吸附机理较复杂. 3 种酚的 K_L 值和 K_F 值均随温度的升高而减小,表明 TAMR 树脂对 3 种酚的吸附能力随温度升高而降低,吸附过程

以物理吸附为主. Langmuir 方程拟合的 Q_m 值表明 TAMR 树脂对对氯苯酚的饱和吸附量最大, 而对苯酚的饱和吸附量最小. Freundlich 方程拟合的 n 值均大于 1, 表明 TAMR 树脂对 3 种酚的吸附均为优惠吸附.

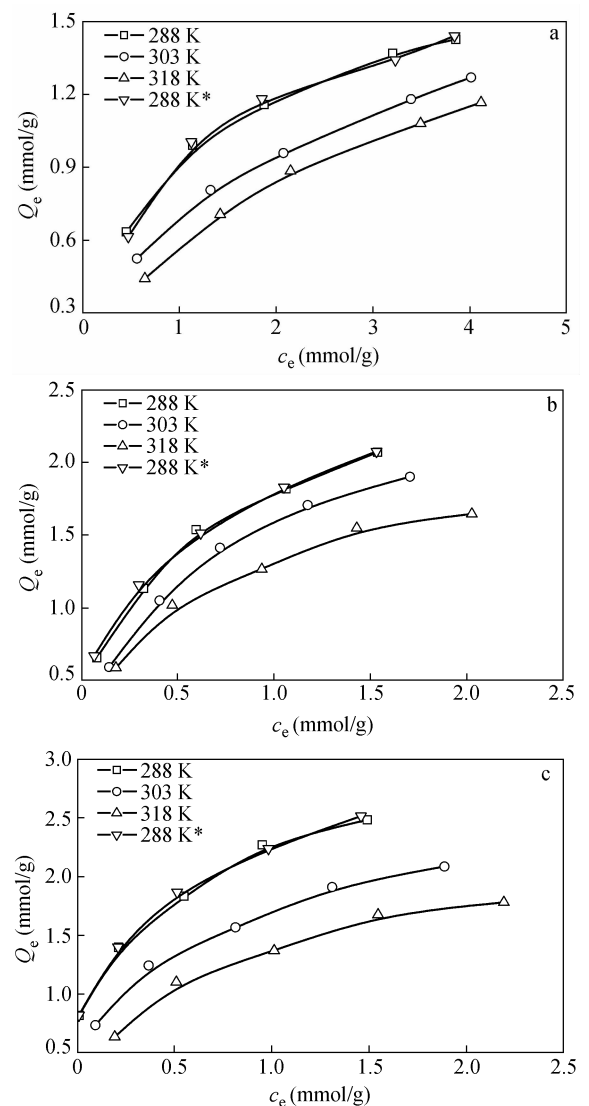


Fig. 5 Equilibrium adsorption isotherms of phenol (a), p-nitrophenol (b) and p-chlorophenol (c) onto TAMR

2.3 吸附热力学

苯酚、对硝基苯酚和对氯苯酚在 TAMR 树脂上的吸附焓变和熵变由下式求得

$$\ln c_e = \left(\ln Q_e - \frac{\Delta S}{R} \right) + \frac{\Delta H}{R \cdot T}$$

式中 c_e 为一定吸附量 Q_e (mmol/g) 时吸附质的平衡浓度 (mmol/L); ΔH 为吸附焓变 (kJ/mol); ΔS 为吸附熵变 (J/(mol·K)); T 为绝对温度 (K); R 为摩尔气体常数 (8.314 J/(mol·K)); 可由 $\ln c_e$ 对 $1/T$ 所得直线的斜率和截距分别求得 TAMR

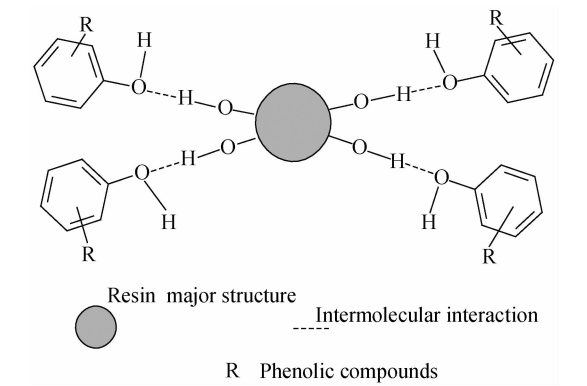


Fig. 6 The interaction of TAMR and phenolic compounds

树脂对 3 种酚的吸附焓变 ΔH 和熵变 ΔS . Q_e 分别为 1.0、1.2 和 1.5 mmol/g 时, 3 种酚在 TAMR 树脂上的吸附热力学参数如表 4 所示.

TAMR 树脂对 3 种酚的吸附焓变 ΔH 均为负值, 最大绝对值小于 40 kJ/mol, 表明是放热的物理吸附过程^[20], 升高温度不利于吸附的进行. ΔH 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^[21]. 吸附熵变 ΔS 均为负值, 主要是由于酚类化合物被 TAMR 树脂吸附后, 其分子运动受到了限制.

2.4 pH 对吸附的影响

吸附液 pH 对 TAMR 树脂吸附 3 种酚的影响如图 7 所示. 由图 7 可知, 对于苯酚, pH 在 2~7 范围内时, 吸附量基本没有变化, 但当 pH 值大于 8 后, 吸附量降低; 对于对硝基苯酚, pH 在 2~6 范围内, 吸附量逐渐增大, 当 pH 值大于 6 后, 吸附量显著降低; 对于对氯苯酚, pH 值在 6~7 范围内的吸附量最大, pH 值大于 7 后, 吸附量开始减小. 苯酚、对硝基苯酚和对氯苯酚溶于水后溶液呈弱酸性, 溶液的 pH 值对其解离程度有较大影响^[22]. 苯酚、对硝基苯酚和对氯苯酚的 pKa 值分别为 9.89、7.08 和 9.38^[18], 当溶液 pH 值小于其相应的 pKa 值时, 3 种酚主要以分子态形式存在, 而当 pH 值大于其 pKa 值时, 酚类化合物分子发生离子化而变为苯氧离子, 且溶液 pH 值越大, 苯氧离子含量所占比例就越大^[22]. Zhu 等发现当苯酚溶液 pH 值为 10.5 时, 苯氧离子所占比例大于 80%^[23]. 非离子型聚合树脂主要通过范德华力和氢键作用吸附酚类化合物^[24,25], 对分子态的酚具有较高的吸附能力, 而对离子态的酚吸附能力较弱. 溶液 pH 小于其相应的 pKa 值时, TAMR 树脂对分子态的酚类化合物的吸附量变化不大; 当 pH 值大于其 pKa 值时, 酚类化合物分子发生离子化

Table 3 Evaluate constants for the adsorption of phenolic compounds onto TAMR from the Langmuir and Freundlich equation							
Adsorbate	<i>T</i> (K)	Langmuir			Freundlich		
		R_L^2	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R_F^2	<i>n</i>	K_F (mg/g)
Phenol	288	0.999	1.72	1.21	0.983	2.69	0.890
	303	0.992	1.66	0.739	0.997	2.25	0.691
	318	0.997	1.68	0.531	0.994	1.93	0.573
	288 *	0.997	1.77	1.04	0.984	2.48	0.860
<i>p</i> -nitrophenol	288	0.988	2.41	2.24	0.996	2.54	1.69
	303	0.997	2.43	2.01	0.989	2.09	1.56
	318	0.985	2.18	1.79	0.999	2.22	1.32
	288 *	0.984	2.35	2.38	1.000	2.76	1.79
<i>p</i> -chlorophenol	288	0.981	2.63	7.20	0.982	4.31	2.18
	303	0.989	2.36	3.30	0.997	2.85	1.71
	318	0.995	2.20	1.90	0.985	2.32	1.35
	288 *	0.981	2.64	7.41	0.983	4.38	2.20

Table 4 Estimated of the thermodynamic parameters of the system tested

Adsorbate	Q_e (mmol/g)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/(mol·K))
Phenol	1.0	-19.4	-70.4
	1.2	-15.9	-60.6
	1.5	-11.6	-53.7
<i>p</i> -nitrophenol	1.0	-20.3	-52.5
	1.2	-16.8	-49.4
	1.5	-14.9	-45.7
<i>p</i> -chlorophenol	1.0	-37.4	-118.7
	1.2	-31.0	-104.4
	1.5	-25.7	-100.6

而变为苯氧离子,其疏水作用下降,同时氢键作用被破坏,导致 TAMR 树脂对其吸附量减小。

Huang 等^[13]研究了溶液 pH 值对商业化的强疏水性的 XAD-4、X-5 树脂和甲苯修饰的超高交联吸附树脂 HJ-L15 吸附苯酚的影响,发现当溶液 pH 值大于 6 时,3 种树脂对苯酚的吸附量开始减小,且当 pH 值为 10 时,XAD-4、X-5 和 HJ-L15 树脂对苯酚的吸附量分别为最大吸附量的 20%、42% 和 43%。而当溶液 pH 值为 10 时,TAMR 树脂对苯酚依然保持较高的吸附量,可达最大吸附量的 80%,这可能主要是因为 TAMR 树脂表面具有较丰富的酚羟基,可以有效缓冲酚类化合物溶液的酸碱度的变化,减弱酚类化合物分子的离子化程度,从而可以使 TAMR 树脂在较强的碱性范围对酚类化合物依然有较好的吸附效果。

2.5 吸附动力学

3 种酚在 TAMR 树脂上的吸附动力学曲线如图 8 所示。TAMR 树脂在 200 min 内对苯酚的吸附基本达平衡,而对对硝基苯酚和对氯苯酚的吸附平衡时间较长,500 min 后吸附量还在缓慢增加,

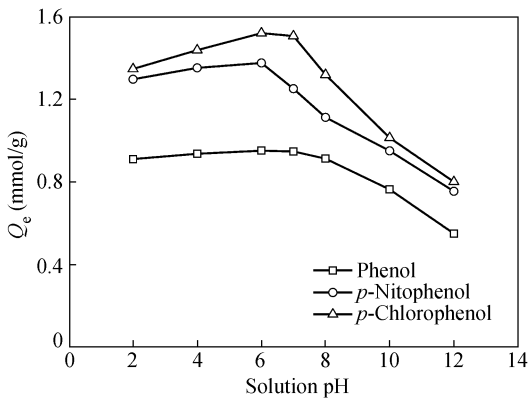


Fig. 7 Effect of solution pH on the adsorption of phenolic compounds onto TAMR

且 TAMR 对此 2 种酚的平衡吸附量明显大于苯酚,这与等温吸附结果一致。

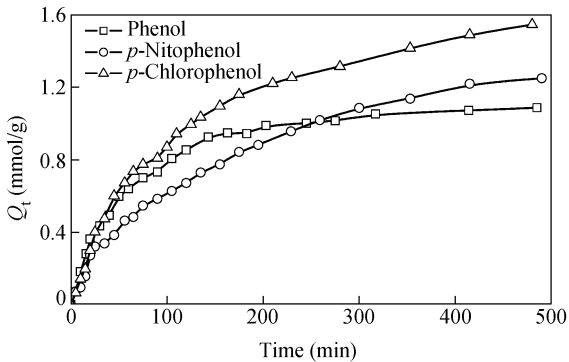


Fig. 8 Kinetic adsorption curves of phenolic compounds onto TAMR

分别采用准一级动力学 Lagergren 模型^[26] ($\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$, Q_e 和 Q_t 为吸附平衡和吸附 t 时刻所对应的吸附量 (mmol/g); K_1 为吸附速率常数 (1/min)) 和颗粒内扩散 Kannan-Sundaram 模型^[27] ($Q_t = K_p t^{1/2} + C$, K_p 为颗粒内扩

散速率常数, C 为截距) 对 3 种酚在 TAMR 树脂上的吸附动力学过程进行分析. 取 3 种酚在 TAMR 树脂上快速吸附阶段的吸附动力学数据进行拟合, 不同模型的吸附动力学参数如表 5 所示.

由表 5 可知, Lagergren 模型能够较好的拟合 TAMR 树脂对 3 种酚的吸附动力学过程 (R_1^2 均大于 0.98), 表明颗粒内扩散、膜扩散均是速率控制步骤. 由 K_1 值可知, TAMR 树脂对苯酚的吸附较快, 而对对硝基苯酚的吸附最慢, 这主要是因为酚类化合物分子体积对其在 TAMR 树脂上的吸附速率有较大影响, 苯酚的分子体积较小, 其在 TAMR 树脂上的吸附速率较大, 而对硝基苯酚的分子体积较大, 其在 TAMR 树脂孔内的扩散阻力较大, 故其吸附速率较小. Kannan-Sundaram 模型拟合方程的相关系数均大于 0.98, 表明颗粒内扩散过程是 TAMR 树脂吸附 3 种酚的吸附速率的主要控制步骤. 由于 3 种酚的拟合直线均不过原点, 表明颗粒内扩散不是吸附速率的唯一控制步骤, 可能在吸附过程中还存在颗粒外扩散^[28]. 对氯苯酚在 TAMR 树脂上的颗粒内扩散常数 K_p 值最大, 其值大于 $10 \text{ mg}/\text{min}^{1/2}/\text{g}$, 表明对氯苯酚在 TAMR 树脂孔内的扩散速率较快.

Table 5 Kinetic adsorption parameters of phenolic compounds onto TAMR

Adsorbate	Lagergren			Kannan-Sundaram	
	R_1^2	K_1 (1/min)	Q_e (mmol/g)	R_p^2	K_p (mg/min ^{1/2} /g)
Phenol	0.986	0.0114	0.87	0.985	7.59
<i>p</i> -nitrophenol	0.993	0.0064	1.19	0.993	9.11
<i>p</i> -chlorophenol	0.996	0.0088	1.44	0.983	13.0

2.6 TAMR 树脂再生吸附性能

0.1 mol/L 的 NaOH 溶液再生后的 TAMR 树脂对 3 种酚的吸附量如表 6 所示. 由表 6 可知, TAMR 树脂的再生吸附性能较好, 经过 5 次再生

后其对 3 种酚的吸附量变化不大, 基本达初次吸附量的 88% 以上. 预示着, TAMR 树脂在酚类废水的资源化治理中有较好的应用前景.

Table 6 The regenerative adsorption capacities of TAMR resin

Regenerative times	Adsorption capacity (mmol/g)		
	Phenol	<i>p</i> -nitrophenol	<i>p</i> -chlorophenol
0	0.959	1.41	1.57
1	0.937	1.38	1.51
2	0.930	1.32	1.45
3	0.925	1.33	1.42
4	0.933	1.35	1.44
5	0.914	1.29	1.39

3 结论

经后交联及化学修饰反应制备了 TAMR 树脂, 其具有较高的比表面积、微孔面积及较丰富的微孔, 同时树脂表面具有较丰富的酚羟基. TAMR 树脂对苯酚、对硝基苯酚和对氯苯酚均具有良好的吸附效果. Langmuir 和 Freundlich 方程均能很好地描述 3 种酚在 TAMR 树脂上的吸附等温线, 主要为放热的物理吸附过程.

TAMR 树脂对 3 种酚的吸附焓变和熵变均为负值, 表明吸附过程放热, 酚类化合物倾向于从溶液中吸附到 TAMR 吸附树脂表面. 当酚类化合物以分子形态存在存在时, 有利于其被 TAMR 树脂吸附.

TAMR 树脂对酚类化合物的吸附动力学过程符合准一级动力学方程, 对苯酚的吸附速率最大. 颗粒内扩散过程是 TAMR 树脂吸附 3 种酚的吸附速率的主要控制步骤, 对氯苯酚在 TAMR 树脂孔内的扩散速率较快.

TAMR 树脂拥有较好的再生吸附能力, 经 5 次再生后, 其对 3 种酚的吸附能力均保持在 88% 以上, 在酚类废水的资源化治理中有较好的应用前景.

REFERENCES

- 1 Sinkkonen S, Paasivirta J. *Chemosphere*, 2000, 40: 619 ~ 629
- 2 House W A, Leach D, Long J L A, Cranwell P, Smith C, Bharwaj L, Meharg A, Ryland G, Orr D O, Wrigh J. *Sci Total Environ*, 1997, 194: 357 ~ 371
- 3 Wang Xuejiang(王学江), Zhang Quanxing(张全兴), Zhao Jianfu(赵建夫), Xia Siqing(夏四清), Chen Ling(陈玲). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (1): 93 ~ 97
- 4 Özkaya B. *J Hazard Mater*, 2006, 129: 158 ~ 163
- 5 Richards S, Bouazza A. *Appl Clay Sci*, 2007, 37: 133 ~ 142
- 6 Liu F Q, Chen J L, Li A M, Fei Z H, Zhu Z L, Zhang Q X. *Chinese J Polym Sci*, 2003, 21(3): 311 ~ 318
- 7 Wang Jinnan(王津南), Li Aiming(李爱民), Zhou Youdong(周友东), Zhang Quanxing(张全兴). *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2009, 25(3): 111 ~ 115
- 8 Huang J H, Wang G, Huang K L. *Chem Eng J*, 2011, 168: 715 ~ 721
- 9 Liu Zongtang(刘总堂), Sun Yufeng(孙玉凤), Shi Weizhong(施卫忠), Wang Jingping(王京平), Li Zhenxing(李振兴), Xing Rong(邢蓉), Fei Zhenghao(费正皓). *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2013, 29(3): 47 ~ 50
- 10 Carlitz L. *Duke Math J*, 1973, 40: 893 ~ 901
- 11 Boehm H P. Chemical identification of surface groups. In: *Advances in Catalysis*, Vol 16. New York: Academic Press, 1966. 179 ~ 274
- 12 Boehm H P. *Carbon*, 1994, 32(5): 759 ~ 769
- 13 Huang J H, Deng R J, Huang K L. *Chem Eng J*, 2011, 171: 951 ~ 957
- 14 Jing X S, Liu F Q, Yang X, Ling P P, Li L J, Long C, Li A M. *J Hazard Mater*, 2009, 167: 589 ~ 596
- 15 Yuan S G, Zhang S H, Zou W H, Zhou Y H, Zhou X H. *Chin Chem Lett*, 2008, 19(5): 611 ~ 614
- 16 Wood C D, Tan B, Trewin A, Stockel E, Kirk R, Rosseinsky M J, Bradshaw D K. *Chem Mater*, 2007, 19(8): 2034 ~ 2048
- 17 Jung M W, Ahn K H, Lee Y H, Kim K P, Paeng I R, Rhee J S, Park J T, Paeng K J. *J Chromatogr A*, 2001, 917(2): 87 ~ 89
- 18 Guo Ming(郭明), Xu Lu(许禄). *Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报)*, 1998, 18(2): 122 ~ 127
- 19 Romero-Gonzalez J, Peralta-Videa J R, Rodriquez E, Ramirez S L, Gardea-Torresdey J L. *J Chem Thermodyn*, 2005, 37: 343 ~ 347
- 20 He Binglin(何炳林), Huang Wenqiang(黄文强). *Ion Exchange and Adsorption Resin(离子交换与吸附树脂)*. Shanghai(上海): Shanghai Science and Education Press(上海科技教育出版社), 1995. 121 ~ 124
- 21 Li H T, Xu M C, Shi Z Q, He B L. *J Colloid Interf Sci*, 2004, 271: 47 ~ 54
- 22 Khachatryan K S, Smirnova S V, Torocheshnikova I I, Shvedene N V, Formanovsky A A, Pletnev V. *Anal Bioanal Chem*, 2005, 381: 464 ~ 470
- 23 Zhu L L, Deng Y F, Zhang J P, Chen J. *J Colloid Interf Sci*, 2011, 364: 462 ~ 468
- 24 Li C, Zhong H, Zhou L, Zhao G. *Can J Chem Eng*, 2010, 88(3): 417 ~ 424
- 25 Zeng X W, Fan Y G, Wu G L, Wang C H, Shi R F. *J Hazard Mater*, 2009, 169: 1022 ~ 1028
- 26 Xu Z W, Zhang W M, Pan B C, Hong C H, Lv L, Zhang Q J, Pan B J, Zhang Q X. *J Colloid Interf Sci*, 2008, 319(2): 392 ~ 397
- 27 Boyd G E, Adamson A W, Myers L S. *J Am Chem Soc*, 1947, 69(11): 2836 ~ 2848
- 28 Baral S S, Das S N, Rath P. *Biochem Eng J*, 2006, 31(2): 216 ~ 222

Adsorption of Phenolic Compounds onto Tannic Acid Modified Hyper-crosslinked Adsorption Resin

Yu-feng Sun^{1,2}, Zong-tang Liu^{1*}, Zheng-hao Fei¹, Zhen-xing Li¹, Rong Xing²

(¹ Jiangsu Provincial Key Laboratory of Coastal Wetland Bioresources and Environmental Protection,

Yancheng Teachers University, Yancheng 224002)

(² Department of Chemistry, Yancheng Teachers University, Yancheng 224002)

Abstract A new hyper-crosslinked resin TAMR was prepared by post-crosslinking of chloromethyl low crosslinking macroporous polystyrene and subsequent chemically modifying with tannic acid. The physicochemical structure of TAMR was elaborately characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis (EA), scanning electron microscopy (SEM) and was further morphologically characterized using BET and BJH methods. The specific surface area of TAMR was about 780.1 m²/g and the micropore specific surface area was about 482.3 m²/g. The content of phenolic hydroxyl group (—OH) in TAMR was about 1.87 mmol/g. The adsorption performances and mechanism of TAMR towards phenolic compounds (phenol, *p*-nitrophenol and *p*-chlorophenol) were studied through the isotherm adsorption and batch kinetics experiments. The isotherm adsorption results showed that TAMR had good adsorption capabilities to phenol, *p*-nitrophenol and *p*-chlorophenol because of the high specific surface area and relatively abundant micropore distribution, as well as the phenolic hydroxyl groups on the surface of TAMR. The adsorption capacities of phenol, *p*-nitrophenol and *p*-chlorophenol were 1.43, 2.07 and 2.48 mmol/g at 288 K (*c*₀ was 500 mg/L), respectively. The adsorption of phenolic compounds on TAMR was an exothermic typical physical adsorption process which was in accordance with both Langmuir and Freundlich isotherm equations. The phenolic compounds adsorbed onto TAMR kept constant under acidic pH conditions and descended dramatically when the solution pH turned to alkaline, especially when pH was over their pK_a value. The molecular form of phenolic compounds was favorable for the adsorption. Quasi-first kinetic adsorption equation could describe the adsorption dynamics behavior perfectly, which meant inner diffusion of the particles was the major controlling step of adsorption process. The perfect regeneration adsorption performance meant that TAMR could be applied widely for treating of phenolic compounds wastewater.

Keywords Hyper-crosslinked resin, Tannic acid, Chemical modification, Adsorption, Phenolic compounds

* Corresponding author: Zong-tang Liu, E-mail: zongtliu@163.com