
苯酚和甲酚在聚合物树脂吸附剂上的吸附行为

刘福强, 姚三丽, 李爱民, 陈金龙

污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京 210093

摘要: 比较了大孔吸附树脂 XAD-4 和 NDA-1800、超高交联吸附树脂 NDA-100 和 NDA-150、胺基修饰复合功能吸附树脂 NDA-99 对于苯酚、邻甲酚、间甲酚和对甲酚的平衡吸附行为、吸附热力学特征以及吸附动力学规律。Freundlich 等温吸附方程很好地描述了五种树脂对四种酚的平衡吸附等温线; 揭示了苯酚和甲酚在所研究树脂上的吸附量大小顺序分别如下: NDA-99 > NDA-100 > NDA-150 > NDA-1800 > XAD-4 和 NDA-99 > NDA-150 > NDA-100 > NDA-1800 > XAD-4; 阐释了自发的放热吸附过程是以物理吸附为主导; 证明了较大的吸附孔径有利于吸附动力学而优良的表面化学特性可提高吸附容量。

关键词: 苯酚 甲酚 聚合物树脂吸附剂 吸附行为

ADSORPTION BEHAVIOR OF PHENOL AND P-CRESOL ONTO POLYMERIC RESIN ADSORBENTS

LIU Fu-qiang, YAO San-li, LI Ai-min, CHEN Jin-long

State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the
Environment, Nanjing University,

Nanjing 210093, China

ABSTRACT: The adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics of phenol, o-cresol, m-cresol and p-cresol onto macropore adsorbents of NDA-1800 and XAD-4 and modified / hypercrosslinked polymeric resin adsorbents of NDA-100, NDA-150 and NDA-99 are investigated thoroughly. The result shows that the adsorption data fit Freundlich adsorption isotherm well. The adsorption capacity of order of phenol and cresol is respectively in the order of NDA-99 > NDA-150 > NDA-100 > NDA-1800 >

XAD-4 and NDA-99 >NDA-100 >NDA-150 >NDA-1800> XAD-4. The exothermic adsorptions are predominantly physical one. The adsorption kinetic of phenol and p-cresol onto NDA-150 is found quicker for its larger pore size.

Keywords : Phenol Cresol Polymeric resin adsorbent Adsorption behavior

1 前言

1.1 苯酚和甲酚的污染现状

苯酚及甲酚均为宝贵的化工原料，用途极为广泛，随着钢铁、炼油、石油化工等工业的快速发展，含酚废水的种类与数量与日俱增^[1]。废水中的苯酚、间甲酚均被列入我国环境优先控制污染物黑名单^[2]。大量含酚废水已经严重污染了水生环境，危害了人体健康，浪费了大量资源，制约了相关行业的可持续发展^[3]。例如，甲酚废水的污染带来的年经济损失高达 50 万元左右。我国针对挥发酚规定了严格的废水排放标准、地面水质量标准以及饮用水标准^[4]。

1.2 苯酚和甲酚的污染控制技术

从废水中去除酚类化合物一直都受到科学家们的广泛关注^[5, 6]。多种含酚废水中含有大量无机盐分，制约了生化技术的运用，同时氧化等末端破坏技术往往成本较高。萃取法自身的萃取剂夹带流失现象容易导致二次污染，而活性炭等无机吸附剂的再生困难。具有优良孔结构和表面化学特征的超高交联吸附树脂被成功用于处理高浓度含酚化工废水，不仅能实现酚污染的有效控制，而且能实现酚类化合物的回收利用^[7]。

1.3 研究内容和目的

研究聚合物树脂吸附剂对典型有机物 - 苯酚和甲酚类化合物的基础吸附行为，包括平衡吸附、吸附热力学和吸附动力学，揭示吸附作用力类型，优选聚合物树脂吸附剂自水体系高效吸附分离酚类化合物。

2 实验部分

2.1 仪器与药品

恒温振荡器(DHZ-D)，电子天平(Cp224s)，高效液相色谱仪 (Waters 1525)。

苯酚和甲酚均为 A.R.级。Amberlite XAD-4 树脂购自 Rohm - Haas 公司，其他类型树脂均由江苏南大戈德环保科技有限公司提供。

2.2 实验步骤

2.2.1 树脂预处理

树脂使用前,用去离子水、5%盐酸、5%的氢氧化钠交替洗涤5次。再用丙酮抽提8h,自然晾干后真空干燥2h,保存在干燥器中恒重后待用。

2.2.2 静态吸附平衡

准确称取0.100g干树脂与100mL起始浓度(C_0)分别为200~1000mg/L的含酚水溶液在250mL带塞锥形瓶中混合后置于恒温振荡器上一定温度(283~323K)下振荡24h以上。根据测定的平衡浓度(C_e)按式(1)计算平衡吸附量。

$$q_e = v(C_0 - C_e)/MW \quad (1)$$

式中, v 是水溶液体积(L), W 是干树脂质量(g), M 是相应酚的分子量。

2.2.3 静态吸附动力学

优选两种树脂(NDA-150和NDA-99)对两种酚(苯酚和对甲酚)进行动力学吸附试验:起始浓度(C_0)设定为1000mg/L,间歇取样,直至达到吸附平衡。根据 t 时刻水溶液中溶质浓度(C_t)按式(2)计算0~ t 时刻的累积吸附量。

$$q_t = v(C_0 - C_t)/MW \quad (2)$$

2.3 分析方法

溶液中的酚类化合物的浓度(C_e 或 C_t)采用高效液相色谱仪(HPLC)测定,固定相为C18填充柱,流动相为甲醇:水($v\%:v\%$)=30:70。波长=275nm。

3 结果与讨论

3.1 吸附质的物化特征(表1)

Table 1 Typical properties of phenol and cresol*

化合物	邻甲酚	间甲酚	对甲酚	苯酚
溶解度(aq40/100)	3.1	2.5	2.3	6.7
偶极距(D)	1.45	1.61	1.54	1.224
pKa	10.26	10.00	10.26	9.99
lgK _{ow} **	2.53	2.44	2.70	2.24

*引自参考文献[8],**根据参考文献[9]中公式计算

3.2 吸附剂的结构特征

3.2.1 孔分布(PSD)

采用ASAP-2010孔分布测定仪表征各种树脂的PSD,见图1。XAD-4的孔

分布主要集中在中孔区，NDA-1800 存在更大的密集中孔区，氧修饰以及胺基修饰前后的 NDA-100、NDA-150 和 NDA-99 的孔分布均集中于微孔区。

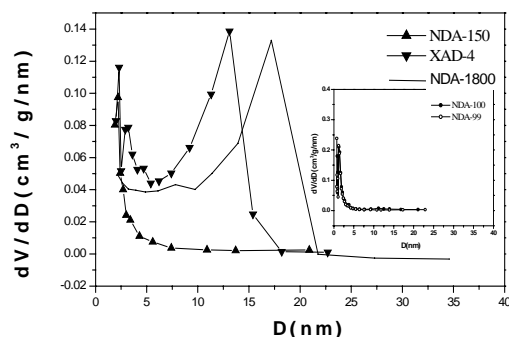


Fig. 1 PSD of polymeric resin adsorbents

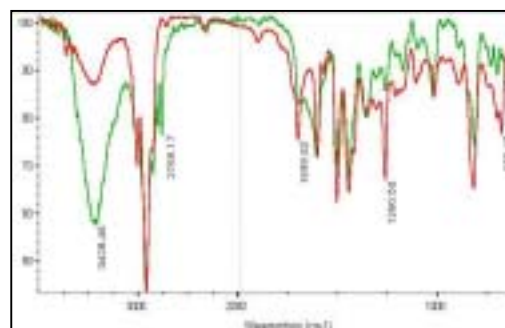


Fig. 2 IR spectra of NDA-100 and NDA-99

3.2.2 红外 (IR)

胺化修饰前后树脂表面化学结构发生变化。图 2 显示波数为 2769.17 cm^{-1} 的吸收峰是与 N 原子直接相连的甲基对称伸缩振动吸收峰, 2859.65 cm^{-1} 可能是 2769.17 cm^{-1} 吸收峰的共振峰 表明 NDA-99 上键联了弱碱胺基 - $\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ 。

3.2.3 五种树脂的物化特征参数 (表 2)

Table 2 Typical properties of polymeric resin adsorbents

性质	XAD-4	XAD-1800	NDA-100	NDA-150	NDA-99
极性	非极性	非极性	弱极性	弱极性	中极性
BET 比表面积 (m^2/g)	880.2	785.2	934.0	906.1	819.1
平均孔径 (nm)	5.83	8.06	1.2	2.5	1.2
微孔比表面积 (m^2/g)	3.1	--	561.3	529.2	463.3
弱碱交换容量 (mmol/g)	--	--	--	--	1.51

3.3 平衡吸附

静态平衡吸附结果可采用经典的 Freundlich 等温方程进行拟合，相关系数 $R > 0.98$ 。方程的指数 $n > 1$ ，表明了吸附的优惠特征^[10]。

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

吸附容量随温度的升高而下降，表明了放热的吸附过程。吸附剂对甲酚的吸附能力相对关系如下：NDA-99 > NDA-150 > NDA-100 > NDA-1800 > XAD-4，而对苯酚则呈 NDA-99 > NDA-100 > NDA-150 > NDA-1800 > XAD-4 的趋势。

XAD-4 的吸附容量最小。NDA-1800 可能与其骨架更好的溶胀性有关系。

NDA-100 和 NDA-150 较大的吸附量来源于较高的比表面积。NDA-99 的吸附量最大，主要得益于表面键联的弱碱基团与酚类化合物容易产生 Lewis 酸碱作用。

NDA-150 对甲酚的吸附量大于 NDA-100，而对苯酚则相反。苯酚极性最小，偶极距为最小，而溶解度最大，此时疏水作用较极性匹配影响更大，而且吸附量最小，相反，疏水性最强的对甲酚吸附量最大。

283K 下， C_e 为 4.0 mmol/L 时，四种酚在两种树脂上的吸附量随各自溶解度的变化关系如图 3。线形关系良好， $R > 0.97$ ，证明了疏水作用的主导影响。

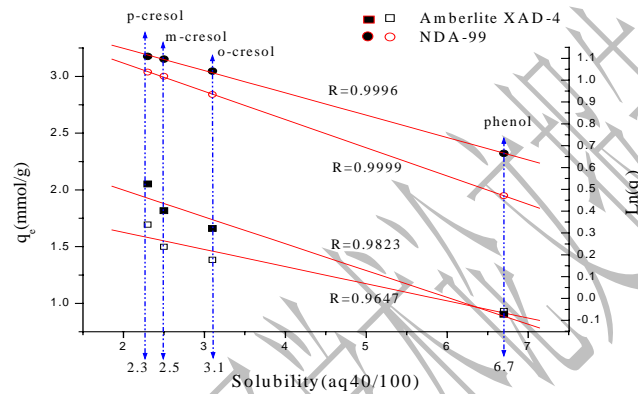


Fig. 3 Adsorption capacities vs. solubilities of adsorbates

3.4 吸附热力学

根据 Van't Hoff 方程可以推导出如下计算等量吸附焓变的公式^[11]：

$$[\ln(C_e)]_q = -\ln(K_0) + H/RT \quad (4)$$

式中， C_e 是在绝对温度 T 、吸附量为 q 时的平衡溶液浓度。 K_0 为常数。

H 总是负值表明吸附是放热过程，其最大值小于 40KJ/mol 表明是物理吸附^[5]。吸附焓变随着吸附量的增加而减少，这可以用树脂表面的不均匀性来解释。根据 Gibbs 方程计算得到吸附自由能变 G 小于零，表明了自发的吸附过程。根据 Gibbs - Helmholtz 方程计算得到的吸附熵变 S 总是负值，表明吸附质被吸附剂吸附后比它在溶液中运动受到更大的限制，吸附过程为焓推动过程^[12]。

3.5 吸附动力学

优选 NDA-99 和 NDA-150 两种树脂以及苯酚和对甲酚两种吸附质，283K 下 q_t 随 t 的变化曲线如图 4 所示。在吸附初期，苯酚在 NDA-150 上的吸附为快速吸附过程，而在 NDA-99 上的吸附相对缓慢，主要是因为前者平均孔径较大，传质扩散较容易。对甲酚的吸附规律与苯酚相似。但是，起始阶段 ($< 20\text{min}$) 存

在波动，可能是与疏水界面有关，另外可能受到树脂溶胀的影响。

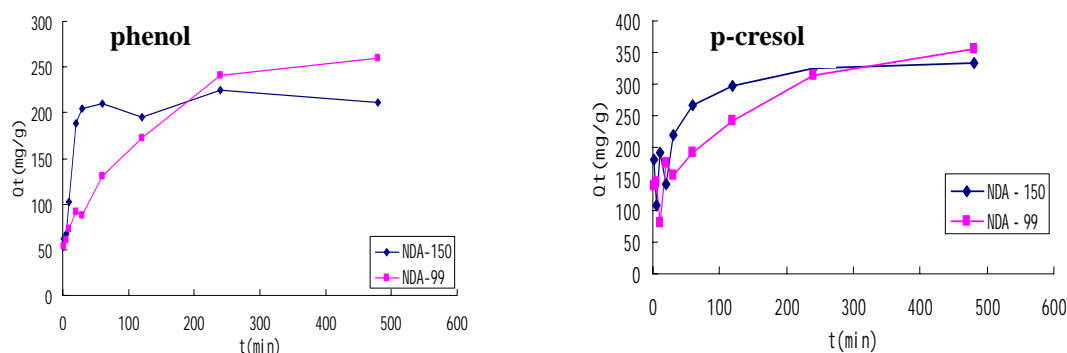


Fig.4 Kinetic adsorption performance at the temperature of 283K

4 结论

苯酚和甲酚在树脂上的吸附过程属于自发放热的优惠规程。疏水作用影响最大，同时表面碱性功能基提高了吸附容量。较大的孔径有利于吸附动力学行为，优良的表面化学特征有利于吸附容量。优选氧修饰的 NDA-150 和氨基修饰的 NDA-99 对苯酚和甲酚进行吸附去除。

参考文献

- [1] 吕春兰, 工程技术, 2001, 5: 48
- [2] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英, 环境监测, 北京: 高等教育出版社, 1996
- [3] 李爱民, 南京大学博士学位论文, 2002, 10
- [4] 费正皓, 陈金龙, 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(12): 17
- [5] 李爱民, 张全兴, 离子交换与吸附, 2001, 17(6): 515
- [6] Juang R.S., Shiau J.Y., Journal of Hazardous Materials, 1999, B70: 171
- [7] 王学江, 张全兴, 离子交换与吸附, 2002, 18(6): 529
- [8] Dean JA., Lange's handbook of chemistry (15th ed.), McGraw-Hill Book Co., 1999
- [9] 瑞恩 P. 施瓦瓷巴赫, 环境有机化学, 北京: 化学工业出版社, 2003
- [10] 罗刚, 张全兴, 邵莉等, 工业用水与废水, 2003, 34(3): 30
- [11] 刘福强, 南京大学博士学位论文, 2004, 5
- [12] 王穆君, 南京大学硕士学位论文, 2004, 5