#### DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017083101

徐超,刘金鑫,孙伟之,等.新型超高交联吸附树脂的制备及其对水杨酸、没食子酸吸附性能[J].环境化学,2018,37(4):807-816.

XU Chao, LIU Jinxin, SUN Weizhi, et al. Synthesis of novel hypercrosslinked resin and their absorption towards salicylic acid and gallic acid[J].

Environmental Chemistry,2018,37(4):807-816.

# 新型超高交联吸附树脂的制备及其对水杨酸、没食子酸吸附性能\*

徐 超<sup>1,2</sup> 刘金鑫<sup>3</sup> 孙伟之<sup>2</sup> 卫改霞<sup>3</sup> 秦晓丽<sup>2</sup> 鲁宏文<sup>3</sup> 于世涛<sup>1\*\*</sup>

(1. 青岛科技大学, 青岛, 266042; 2. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛, 266101; 3. 辽宁庆阳特种化工有限公司, 辽阳, 111001)

摘 要 本文通过傅克反应制备了完全后交联反应树脂 XC-01,并分别利用元素分析、红外光谱分析、 $N_2$ 吸附-脱附分析和扫描电镜分析对其进行表征分析.以水杨酸、没食子酸为研究对象,分析对比 XC-01 与国外进口树脂 XAD-4 的吸附性能差异,发现 XC-01 对水杨酸、没食子酸吸附容量分别达到 XAD-4 的 4.96 倍和 7.23 倍,具有较好的应用前景.进一步深入探究并总结 pH、温度、时间等对 XC-01 吸附行为的影响规律,发现低温、酸性环境有利于树脂的吸附,吸附平衡时间在 120 min;同时吸附容量存在水杨酸>没食子酸的规律,这主要与吸附质的亲水性和分子尺寸有关.Freundlich 模型能够更好地模拟吸附过程,推测吸附过程以物理作用为主,为该类废水的无害化、资源化技术的开发与应用提供理论指导.

关键词 新型超高交联树脂,水杨酸,没食子酸,吸附,机理

## Synthesis of novel hypercrosslinked resin and their absorption towards salicylic acid and gallic acid

XU Chao<sup>1,2</sup> LIU Jinxin<sup>3</sup> SUN Weizhi<sup>2</sup> WEI Gaixia<sup>3</sup> QIN Xiaoli<sup>2</sup> LU Hongwen<sup>3</sup> YU Shitao<sup>1\*\*</sup>

Qingdao University of Science & Technology, Qingdao, 266042, China;
 Qingdao Institute of biomass Energy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266101, China;
 Liaoning Qingyang Special ChemicalCo., Ltd, Liaoyang, 111001, China)

Abstract: In this paper, hypercrosslinked resin XC-01 was synthesized by Friedel-Crafts reaction and characterized by elemental analysis (EA), Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR), N<sub>2</sub> adsorption-desorption analysis and scanning electron microscopy (SEM).XC-01 displayed much better adsorption performance than amberlite XAD-4 and its adsorption capacities towards salicylic acid and gallic acid were 4.96 and 7.23 times larger than those of XAD-4 respectively, which indicate good application prospect of XC-01. It was also found that low temperature and acidic environment were favorable for the adsorption and the resin reached equilibrium in a remarkably short time of 120 min. Compared to gallic acid, better adsorption capacity was achieved with salicylic acid as a result of low hydrophilicity and smaller molecular size of the adsorbate. Freundlich model

<sup>2017</sup>年8月31日收稿 (Received: August 31, 2017).

<sup>\*</sup> 泰山学者攀登计划 (ts501511033) 和北化青创基金 (QKCZ201601) 资助.

Supported by the Tishan Scholar Climbed Plan (ts501511033) and Northern Green Foundation (QKCZ201601).

<sup>\* \*</sup>通讯联系人,Tel:+86-0532-80662681, E-mail:yushitaoqust@126.com

could better simulate the adsorption process, suggesting physical interaction was the major adsorption mechanism. The research provides theoretical foundation for wastewater treatment and resource utilization.

Keywords; novel hypercrosslinked resin, salicylic acid, gallic acid, adsorption, mechanism.

水杨酸和没食子酸是一类重要的战略资源,在农药、医药、食品、生物和化工等领域有广泛的应用<sup>[14]</sup>.但在其工业生产过程中,常伴随大量化工废水的产生,该类废水具有生物毒性大、酸性强及难以降解等特点<sup>[5-9]</sup>.目前国内外常采用湿式氧化、臭氧氧化、光催化氧化等方法来实现该类废水的无害化处理,但上述方法存在操作流程复杂、成本高、吸附选择性差、二次污染和无法资源回收等弊端<sup>[10-12]</sup>.目前,吸附技术作为一种高效的废水处理技术,在难降解有机化工废水处理及资源化领域具有广阔的应用前景.其中,相比于传统的活性炭吸附剂,高分子吸附树脂因其具备机械性能好、结构定向可调、吸附选择性高、再生性能好等优势,已成为国内外学者研究的焦点.

高分子化学的飞速发展极大地推动了新型吸附材料的研发进程,本文通过后交联反应设计制备了超高交联吸附树脂 XC-01,并通过元素分析、红外光谱、扫描电子显微镜、比表面积及孔结构对 XC-01 树脂进行了相关表征,以水杨酸、没食子酸为研究对象分析对比 XC-01 与国外进口树脂 XAD-4 的吸附性能差异,进一步深入探究并总结 pH、温度、时间等对 XC-01 吸附行为的影响规律,为该类废水的无害化、资源化技术的开发与应用提供理论指导.

## 1 实验部分 (Experimental section)

#### 1.1 实验试剂和仪器

水杨酸(AR,国药集团化学试剂有限公司),没食子酸(AR,国药集团化学试剂有限公司),无水硫酸镁(AR,国药集团化学试剂有限公司),干燥分子筛(AR,国药集团化学试剂有限公司),无水氯化铁(AR,国药集团化学试剂有限公司).

电子天平 BT224S (赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司),电热恒温鼓风干燥箱(9093A,上海精宏实验仪器有限公司),集热式磁力搅拌器 (DF-101S 型,郑州长城科工贸有限公司),增力电动搅拌器 (JJ-1,海双捷实验设备有限公司),全温培养振荡器 (QYC-2102C,上海福玛实验设备有限公司),紫外可见分光光度计 (Cary50 UV-Vis, Varian),蠕动泵 (Longerpump, YZ1515X).

#### 1.2 完全超高交联树脂的制备

取 5 g 的氯甲基化的苯乙烯-二乙烯基苯聚合物 (CMPS 微球) 加入到 500 mL 的圆底烧瓶中,加入无水硫酸镁和干燥分子筛除水的 60 mL 硝基苯,机械搅拌下溶胀 8 h.在室温下缓慢加入氯化铁 0.9 g,油 浴锅中升温到 135  $^{\circ}$ C,反应 8 h.反应结束后,滤除溶液体系.分别用丙酮、无水乙醇、纯水反复冲洗过滤,并将改性的树脂分别加入到无水乙醇、纯水体系中振荡,直至洗脱液呈现无色为止.将得到的树脂,置于鼓风干燥箱中,在 60  $^{\circ}$ C下真空干燥过夜,得到超高交联树脂 XC-01.具体结构简式如下:

#### 1.3 吸附性能验证

#### 1.3.1 树脂的吸附性能对比

分别称取 0.10 g XC-01、XAD-4 树脂置于 150 mL 锥形瓶中,加入定量的吸附质溶液,置于 303 K 恒温振荡器中,以 180 r·min<sup>-1</sup>的转速振荡 24 h,使吸附达到平衡.利用紫外-可见分光光度计在特定波长下

测定组分的吸光度,确定平衡时溶液中酚类化合物的浓度.平衡吸附量计算公式[13-14]为:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V/W \tag{1}$$

其中, $Q_e$ 为平衡吸附量  $(mg \cdot g^{-1})$ , $C_0$ 为吸附质的初始浓度  $(mg \cdot L^{-1})$ , $C_e$ 为吸附质吸附平衡浓度  $(mg \cdot L^{-1})$ ,V为溶液的体积 (L),W为树脂质量 (g).

#### 1.3.2 初始浓度和温度对吸附量的影响

各称取 0.10 g 的吸附树脂置于离心管中,分别定量加入吸附质溶液,控制相应的温度 (288 K、303 K、318 K),在恒温振荡器中以  $180 \text{ r·min}^{-1}$ 的转速振荡 24 h,使吸附达到平衡.测定溶液中酚类化合物的浓度.实验结果分别使用 Langmuir 和 Freundlich 等温模型进行拟合.

#### 1.4 动态吸附-脱附实验

在 303 K 下,1 g·L<sup>-1</sup>水杨酸溶液以 6 BV·h<sup>-1</sup>流速通过装有 2 g 树脂的吸附柱 ( $\phi$ =10 mm),设定收集器收集时间间隔为 1 h,并测定出水中化合物的浓度,以此绘出出水浓度与进水浓度比值随流量变化的关系曲线.

充分排净吸附柱内的残余液后,吸附饱和树脂用无水乙醇作为脱附剂,以 6 BV·h<sup>-1</sup>的流速通过树脂吸附柱,控制进液温度 303 K,设置收集器收集时间间隔为 1 h,测定收集样中水中化合物的浓度.

### 2 结果与讨论 (Results and discussion)

#### 2.1 元素分析 (EA)

表 1 为树脂改性前后元素分析得出的 C、H、O、Cl 含量.比较改性前后的元素分析结果,可以看出改性树脂 XC-01 的 Cl 含量明显降低,从 18.8%降至 1.3%,说明树脂结构上的氯甲基基本全部参与了反应,同时树脂中 O 含量明显上升,从 0.39%升至 5.31%,说明在反应过程中,引入了含有 O 元素的官能团<sup>[15]</sup>.

表 1 树脂元素分析(%)

树脂 Resin	С	Н	0	Cl
CMPS 微球	72.86	7.89	0.39	18.8
XC-01 树脂	83.74	9.06	5.31	1.3

**Table 1** Elemental analysis results of the resins (%)

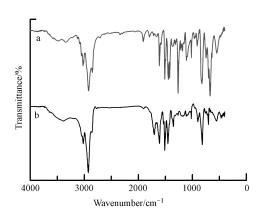
#### 2.2 红外谱图 (FT-IR) 分析

图 1 是树脂改性前后的红外光谱谱图.对比图 1 中(a)和(b)的谱图发现,经过改性后,XC-01 树脂在 673 cm<sup>-1</sup>附近氯甲基的 C—Cl 伸缩振动峰和 1266 cm<sup>-1</sup>附近的氯甲基中  $CH_2$ 的平面摇摆振动吸收峰基本消失,表明氯甲基基本全部参与反应.而在 1700 cm<sup>-1</sup>附近出现明显的 C —O 伸缩振动峰,表明在树脂上成功引入了氧化修饰的羰基基团,与元素分析结果相对应.综上所述,对树脂的改性过程为消耗氯甲基基团的后交联反应,同时引入部分含氧的羰基官能团[13-15].

#### 2.3 比表面积及孔结构 (PSD)分析

图 2 是 XC-01 树脂氮气吸附-脱附等温线.此等温线符合 IV 型吸附等温线,氮气吸附量随着相对压力的升高的而增加,并且在相对压力为 0.9 附近,吸附量迅速升高达到最大,脱附等温线存在轻微的滞后回线现象.表 2 的数据显示,树脂改性过程增大了树脂的孔体积,同时由于交联度的增大,树脂部分较大的孔道被分成若干孔径更小的孔道,孔道数量增加,平均孔径减小至原来的 0.6 倍,比表面积增大至原来的 2.2 倍,从而为吸附质分子提供更多活性位点,提高吸附量[15-16].

图 3 是树脂改性前后的扫描电子显微镜 (SEM) 图.从图 3 可以看出,改性后的 XC-01 树脂表面出现了较大的孔道结构,孔体积增大;交联程度的增大使得孔道表面形成大量的"球状"凸起,树脂的比表面积增大;"小球"之间分布着更多的微孔孔道,树脂的孔道数量增加,平均孔径减小.这与氮气吸附-脱附测试结果相一致.



**图 1** CMPS 微球(a) 和 XC-01 树脂(b) 的 红外光谱谱图

 $\textbf{Fig.1} \quad \text{FTIR spectra of CMPS (a) and XC-01 resin (b)}$ 

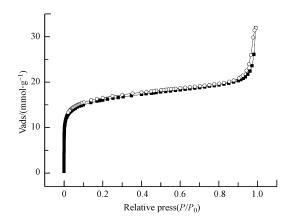


图 2 XC-01 树脂氮气吸附-脱附等温线 (○脱附线,■吸附线)

**Fig.2**  $N_2$  adsorption-desorption isotherm of XC-01 resin ( $\bigcirc$  represents the desorption line,  $\blacksquare$  represents the adsorption line)

表 2 系列树脂的 PSD 分析结果

Table 2 PSD analysis of the resins

树脂 Resin	孔体积 Pore volume/(cm³•g <sup>-1</sup> )	平均孔径 Average pore diameter/nm	比表面积 Specific surface area/(m²·g⁻¹)
CMPS 微球	0.85	5.923	572
XC-01 树脂	1.11	3.495	1266

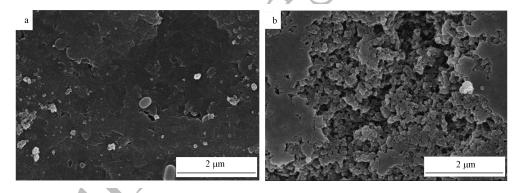


图 3 树脂改性前(a) 和 XC-01 树脂(b) 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of micrococcus chlorinus (a) and XC-01 resin (b)

#### 2.4 系列功能基化超高交联树脂的吸附性能对比

以水杨酸、没食子酸为研究对象,分析对比 XC-01 与国外进口树脂 XAD-4 的吸附性能差异(表 3),发现 XC-01对水杨酸、没食子酸吸附容量分别达到 336.1  $\mathrm{mg}\cdot\mathrm{g}^{-1}$ 和 141.6  $\mathrm{mg}\cdot\mathrm{g}^{-1}$ ,分别是 XAD-4 的 4.96 倍和7.23 倍, XC-01 具有较大的吸附优势,具体如图 4 所示.据表 3 深入分析原因,超高交联树脂具有更高的吸附能力,这主要归功于其较高的比表面积,因而树脂具备更多的活性位点能与吸附质分子形成吸附作用 [15-17].

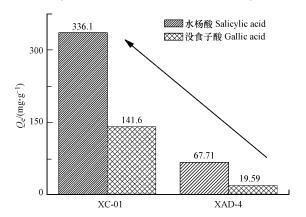
#### 表 3 商业树脂的孔径参数及官能团分析

Table 3 PSD analysis of the resins

树脂 Resin	$S_{ m BET}$ Specific surface area/ $(\ { m m^2 \cdot g^{-1}}\ )$	$V_{\rm t}$ Pore volume/ $({\rm cm}^3 \cdot {\rm g}^{-1})$	平均孔径 Average pore diameter/nm	极性 Polarity	骨架单元 Skeleton unit
XC-01	1266	1.11	3.5	非极性	苯乙烯
XAD-4	747	1.85	9.9	非极性	苯乙烯

#### 2.5 溶液 pH 值对吸附量的影响

图 5 为在不同 pH 值条件下,XC-01 树脂对没食子酸及水杨酸的吸附容量变化曲线.XC-01 树脂对 2 种化合物的吸附容量均存在随着溶液 pH 值升高而降低的现象,这是由于在吸附体系中引入 OH<sup>-</sup>时,吸附质的酚羟基受到破坏,羟基、羧基与吸附剂之间的氢键作用减弱.树脂的吸附顺序为水杨酸>没食子酸.吸附质的亲疏水性直接决定了树脂对其吸附容量的高低<sup>[17-18]</sup>,吸附质的亲水性越高,分子与水的结合能力越强<sup>[19]</sup>,水杨酸和没食子酸的性质如表 4 所示,没食子酸的水溶性大于水杨酸,XC-01 的吸附位点与没食子酸结合时,需要克服的结合阻力更强,相应的吸附剂的吸附能力更低.另外,普遍认为,吸附质与孔道最优的匹配吸附关系为孔道是吸附质尺寸的 2—6 倍<sup>[17-18]</sup>.对于以微孔为主的吸附剂 XC-01,分子结构越增大,吸附质进入树脂孔道结构的空间位阻加大,更难进入体积更小的孔道,与内部的吸附位点结合的可行性越低,相应的吸附容量便越低.没食子酸的分子尺寸为 0.79 nm×0.58 nm×0.11 nm 大于水杨酸,故而其对于水杨酸和没食子酸,树脂的吸附顺序为水杨酸>没食子酸.



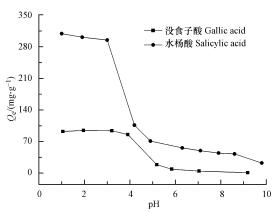


图 4 不同树脂对水杨酸、没食子酸的吸附量对比 Fig.4 Comparison of resins for the adsorption of salicylic acid and gallic acid

图 5 pH 值对 XC-01 树脂吸附没食子酸和水杨酸的影响 Fig.5 Influence of the solution pH on the adsorption of gallic acid and salicylic acid on XC-01 resin

表 4 吸附质的物理参数

Table 4 Physical properties of the adsorbates

吸附质	分子式	分子量	分子体积	溶解度/(g•L⁻¹), 20 ℃
Adsorbate	Molecular formula	Molecular weight	Molecular volume/nm <sup>3</sup>	Solubility
水杨酸	$C_6H_4(OH)$ COOH	138.1	$0.60 \times 0.48 \times 0.11$	1.8
没食子酸	$C_6H_2(OH)_3COOH$	188.1	0.79×0.58×0.11	10

#### 2.6 等温平衡吸附

Langmuir 方程为:

$$Q_{\rm e} = \frac{bQ_{\rm m}C_{\rm e}}{1 + bC_{\rm o}} \tag{2}$$

其中, $Q_e$ 为平衡时的吸附量 $(mg \cdot g^{-1})$ ; $C_e$ 为吸附质的平衡浓度 $(mg \cdot L^{-1})$ ;b 为亲和力参数或 Langmuir 吸附常数 $(L \cdot mg^{-1})$ ,反映了吸附自由能; $Q_m$ 为最大吸附量参数 $(mg \cdot g^{-1})$ .

Freundlich 等温方程:

$$Q_{\alpha} = K_{\rm f} C_{\alpha}^{1/n} \tag{3}$$

其中, $Q_e$ 为平衡吸附量  $(mg \cdot g^{-1})$ ; $C_e$ 为平衡浓度  $(mg \cdot L^{-1})$ ; $K_f$ 是结合能常数,反映吸附剂的吸附能力;n是 Freundlich 系数,反映了吸附剂的不均匀性和吸附强度,n 值越大,吸附性能越好.一般认为 n 值小于 0.5 时,难吸附;n 值大于 2 时,容易吸附.

图 6 是 XC-01 树脂对水杨酸(a)和没食子酸(b)这 2 种物质的等温吸附线,由图 6 可知,树脂对吸附质的吸附容量随平衡浓度的升高而升高;同时随着温度的升高而降低,表明低温有利于吸附剂的吸附,树脂的吸附行为是以物理吸附为主.

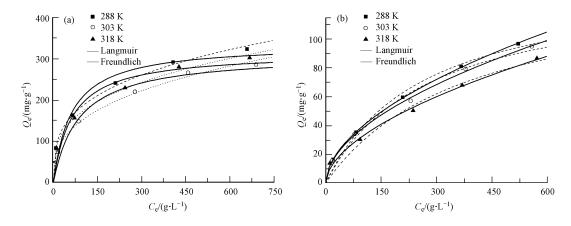


图 6 XC-01 树脂对水杨酸(a)和没食子酸(b)的等温吸附线

Fig.6 Adsorption isotherms of salicylic acid (a) and gallic acid (b) on XC-01

分别使用 Langmuir 和 Freundlich 等温方程对实验结果进行拟合,拟合结果见表 5.由数据分析可知, Freundlich 等温吸附模型对各类吸附的拟合效果普遍较好,说明吸附剂的表面能量分布不均匀,并且吸附剂本身不具备选择性,吸附过程为多分子层吸附.在所有的 Freundlich 等温方程中,n 都大于 1,表明吸附剂对各类物质均是优惠吸附<sup>[20-21]</sup>.

表 5 XC-01 树脂对各类吸附质等温吸附线的拟合结果

Table 5	Fitting results of	adsorption	isotherms of	various	adsorbates of	n XC-01
---------	--------------------	------------	--------------	---------	---------------	---------

———— 化合物	温度		Langmuir 方程			Freundlich 方	<del></del> 程
Adsorbate	Temperature/K	$Q_{\mathrm{m}}$	b	$R^2$	$K_{ m f}$	n	$R^2$
	288	336.1	0.016	0.920	41.77	3.240	0.993
水杨酸	303	315.9	0.016	0.915	35.63	3.173	0.994
	318	301.5	0.012	0.959	31.22	2.901	0.987
	288	141.6	0.004	0.982	3.221	1.839	0.999
没食子酸	303	137.2	0.004	0.969	3.234	1.868	0.997
	318	141.5	0.003	0.954	2.546	1.803	0.991

吸附平衡常数  $K_{\rm d}(=Q_{\rm e}/C_{\rm e})$  反映了吸附剂对吸附质的结合能力,表 6 是不同温度、不同初始浓度下 XC-01 树脂对各类吸附质的吸附平衡常数  $K_{\rm d}$ .

表 6 XC-01 树脂对各类吸附质的吸附平衡常数

Table 6 Adsorption equilibrium constants of various adsorbates on XC-01

化合物	$C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ —		$K_{ m d}$	
Adsorbate	C <sub>0</sub> /(mg·L ) —	288 K	303 K	318 K
	100	9008.48	7506.39	4291.24
水杨酸	250	2501.97	2167.87	1723.40
	500	1138.45	942.04	791.83
	750	716.53	656.01	580.86
	1000	491.04	453.05	415.20
	100	758.02	732.56	705.02
没食子酸	250	429.99	408.42	382.99
	500	263.58	248.25	225.25
	750	198.64	180.96	174.25
	1000	167.31	157.35	145.25

由表 6 知,平衡常数  $K_a$ 随初始浓度的升高而降低,这主要是因为过高的初始浓度,使得吸附质优先与树脂表面的吸附微点作用,阻碍了吸附质与树脂内部吸附位点的作用,导致了两者结合能力的降低,

吸附容量随之更低[22-23].同时, $K_a$ 值随温度(288 K、303 K、318 K)升高而略有降低,说明低温有利于吸附质与吸附剂的结合.另外,2种吸附质(水杨酸、没食子酸)在相同的温度和初始浓度的情况下,均存在吸附平衡常数  $K_a$ (水杨酸)> $K_a$ (没食子酸)的顺序,这与该树脂对各类物质的吸附容量顺序一致.

#### 2.7 吸附热力学

根据对吸附过程中等温方程的拟合,可以得出吸附过程中吸附质与吸附剂产生的热力学参数,包括 焓变  $\Delta H$ 、熵变  $\Delta S$  和吸附自由能变  $\Delta G$ .通过获得的这 3 个参数值,根据热力学规律,进而可以推测出吸附作用的类型、大小及性能.

 $\Delta H \setminus \Delta S \setminus \Delta G$  参数的推导可以通过 Van't Hoff 方程计算:

$$K_{\rm d} = 1000 \, \frac{V(C_0 - C_{\rm e})}{mC_{\rm e}} \tag{4}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\rm d} \tag{5}$$

$$\ln K_{\rm d} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \tag{6}$$

表 7 为改性树脂 XC-01 对水杨酸、没食子酸的吸附热力学参数.从表 7 中看出, $\Delta H^0$ <0,表明吸附过程属于放热过程,低温有利于吸附,吸附焓值绝对值最大均小于 40 kJ·mol<sup>-1</sup>,表明吸附作用以物理吸附为主<sup>[15,23]</sup>. $\Delta S^0$ <0,表明体系的混乱度减小,吸附质分子与吸附树脂发生吸附作用后,吸附质分子的运动受到限制,运动的自由度减小,属于熵减小过程. $\Delta G^0$ <0,说明吸附反应能够自发进行; $\Delta G^0$ 普遍在-20—-10 kJ·mol<sup>-1</sup>之间,通常认为其值在-20—0 kJ·mol<sup>-1</sup>范围内为物理吸附<sup>[15,24]</sup>.另外  $\Delta G^0$ 存在水杨酸>没食子酸的顺序,这与该树脂对各种吸附质的吸附容量顺序一致.

表 7 XC-01 树脂对各类吸附质的吸附热力学参数 **Table 7** Thermodynamic parameters of various adsorbates on XC-01

化合物	$C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ —		$\Delta G^0/(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$			$\Delta S^0/$
化百物 6	C <sub>0</sub> / ( mg·L ) —	288 K	303K	318 K	$(kJ \cdot mol^{-1})$	(J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
	100	-21.80	-21.37	-20.03	-36.18	-39.00
水杨酸	250	-18.74	-18.39	-17.84	-25.87	-27.33
	500	-16.85	-16.40	-15.98	-18.54	-25.19
	750	-15.74	-15.53	-15.24	-18.65	-20.58
	1000	-14.84	-14.64	-14.44	-13.78	-18.69
	100	-17.58	-18.95	-20.02	-14.02	-10.42
没食子酸	250	-15.28	-16.05	-17.48	-8.24	-21.04
	500	-13.62	-14.25	-16.02	-6.02	-28.17
	750	-13.21	-13.52	-15.25	-4.21	-35.48
	1000	-12.68	-13.01	-14.02	-3.24	-37.71

#### 2.8 吸附动力学

对于吸附过程,其主要的控制步骤包括外扩散、内扩散和吸附结合过程,对于不同的吸附过程,吸附质从液相到固相表面的传质受到各种传质阻力的影响,某一阶段的阻力越大,克服此阻力产生的浓度梯度越大,吸附过程的时间消耗越长,这个阶段就称为整个吸附过程的速率控制步骤<sup>[14-15,23]</sup>.为了较好地解释不同类型的吸附过程,常用准一级动力学方程、准二级动力学方程进行模拟.

#### (1) Lagergren 准一级动力学方程

准一级动力学可用下式表示:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg(Q_e) - \frac{k_1}{2.303}t \tag{7}$$

其中, $Q_e$ 是平衡吸附量  $(mg \cdot g^{-1})$ , $Q_t$ 是 t(min) 时的瞬时吸附量  $(mg \cdot g^{-1})$ , $k_1$ 是准一级动力学吸附速率常数  $(min^{-1})$ .

#### (2) 准二级动力学方程

准二级动力学方程的表达式如下:

$$Q_{t} = \frac{k_{2}Q_{e}^{2}t}{1 + k_{2}Q_{e}t} \tag{8}$$

$$h = k_2 Q_e^2 \tag{9}$$

其中, $Q_e$ 是平衡吸附量(mmol·g<sup>-1</sup>), $Q_t$ 是 t 时刻(min)的瞬时吸附量(mmol·g<sup>-1</sup>), $k_2$ 是准二级动力学吸附速率常数,h 为初始吸附速率常数.

图 7 为 XC-01 树脂对没食子酸和水杨酸的动力学吸附曲线.从图 7 中看出,随时间的推移,树脂的吸附容量逐渐增大,在 120 min 左右基本达到吸附平衡,之后吸附容量基本不会增加.分别采用准一级动力学方程和准二级动力学方程对其进行拟合.由表 8 可知,准一级动力学方程能更好地拟合 2 种吸附质的动力学曲线,说明吸附主要受到扩散步骤的控制,吸附边界层影响了吸附过程,吸附质在颗粒内部是均匀的扩散过程<sup>[15,23,25]</sup>.

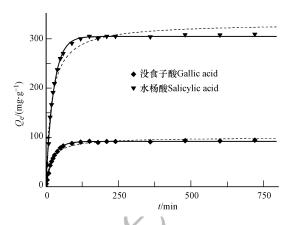


图 7 XC-01 对没食子酸(a) 和水杨酸(b)的吸附动力学曲线 (实线为准一级动力学方程拟合,虚线为准二级动力学方程拟合)

Fig.7 Adsorption kinetic curves of gallic acid (a) and salicylic acid (b) on XC-01

(The solid line for the Pseudo-first-order kinetic model, the dotted line for the Pseudo-second-order kinetic model)

表 8 XC-01 对水杨酸和没食子酸的吸附动力学参数

Table 8 Kinetic parameters of salicylic acid and gallic acidon XC-01

——————————— 化合物	准一级动力学为	7程 Pseudo-first-ord	ler kinetic model	准二级动力学方	程 Pseudo-second-o	rder kinetic model
Adsorbate	$q_{ m e}$	$k_1$	$R^2$	$q_{ m e}$	$k_2$	$R^2$
水杨酸 人	304.70	0.0384	0.9984	331.56	0.0001	0.9831
没食子酸	92.702	0.0396	0.9982	100.75	0.0005	0.9844

#### (3) Kannan-Sundaram 颗粒内扩散模型

$$Q_t = K_p t^{1/2} + C (10)$$

其中, $K_p$ 为颗粒内扩散速率常数,C表示方程的截距.把图 7 中的实验数据以  $Q_i$ 对  $t^{1/2}$ 作图,如图 8 所示.可以看出,内扩散过程分为两个过程,初始阶段为一条不通过原点的直线,水杨酸的  $K_p$ >没食子酸的  $K_p$ ,表明水杨酸的内扩散速率高于没食子酸,在最后阶段内扩散曲线上升趋于平缓,尤其是没食子酸基本上已平行于 X 轴,表明XC-01对没食子酸的吸附已经达到平衡,而水杨酸依然具有一定的坡度,表明 XC-01 对水杨酸的吸附未达到饱和.

#### 2.9 动态吸附-脱附

在 303 K 时,树脂 XC-01 对酚类物质的动态吸附-脱附曲线如图 9 所示.超高交联树脂 XC-01 吸附穿透点在 200 mL 左右,吸附饱和点在 450 mL 左右,在无水乙醇中可以完全脱附树脂吸附的酚类物质,高浓脱附峰集中.

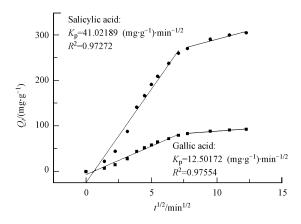


图 8 XC-01 树脂吸附水杨酸和没食子酸的  $Q_{\iota}$ - $t^{1/2}$ 的曲线

Fig.8 The relationship of  $Q_t vs. t^{1/2}$  for the adsorption of salicylic acid and gallic acid on XC-01

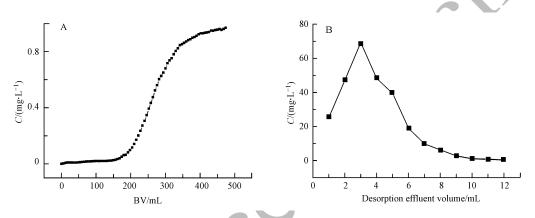
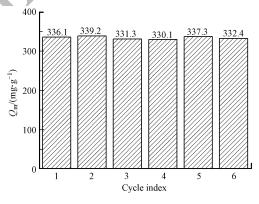


图 9 XC-01 对酚类物质的吸附(A) 和脱附(B) 曲线

Fig.9 Dynamic adsorption and desorption curves phenols on XC-01

#### 2.10 树脂再生

采用上述动态吸附-脱附工艺条件,循环运行6批次.从图 10 可以看出,树脂 XC-01 经过连续6次循环试验后,其对酚类物质的吸附量有所变化,但变化都不大,这说明 XC-01 树脂具有较好的再生性能.



**图 10** XC-01 树脂的再生利用

 $\textbf{Fig.10} \quad \text{The regeneration of XC-01 resin}$ 

## 3 结论 (Conclusion)

(1) 本文通过后交联反应对氯甲基化的苯乙烯-二乙烯基苯聚合物进行改性,制备了完全后交联反

应树脂 XC-01,并分别利用元素分析、红外光谱分析、N<sub>2</sub>吸附-脱附分析和扫描电镜分析对其进行表征.改性前后,树脂表面 Cl 含量明显降低,从 18.8% 降至 1.3%, XC-01 树脂在 673 cm<sup>-1</sup>附近氯甲基的 C—Cl 伸缩振动峰基本消失,且孔道数量增加,平均孔径减小至原来的 0.6 倍,比表面积增大至原来的 2.2 倍.

- (2) 以水杨酸、没食子酸为研究对象,分析对比 XC-01 与国外进口树脂 XAD-4 的吸附性能差异,发现 XC-01 对水杨酸、没食子酸吸附容量分别达到 336.1  $mg \cdot g^{-1}$  和 141.6  $mg \cdot g^{-1}$ ,是 XAD-4 的 4.96 倍和 7.23倍.
- (3)进一步通过考察优选的 XC-01 在不同 pH 值、温度条件下的吸附性能,发现该树脂的吸附容量随着 pH 的升高、温度升高而降低,适用于低温酸性条件下的吸附质的吸附分离;吸附速率快,吸附平衡时间在 120 min;同时吸附容量存在水杨酸>没食子酸的规律,这主要与吸附质的亲水性和分子尺寸有关.

#### 参考文献(References)

- [1] KAUR K, MICHAEL H, ARORA S, et al. In vitro bioactivity-guided fractionation and characterization of polyphenolic inhibitory fractions from Acacia nilotica (L.) Willd.ex Del[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2005, 99: 353-360.
- [2] LIY M, ZHANG Q H, JI D S, et al. Levels and vertical distributions of PCBs, PBDEs, and OCPsinthe atmospheric boundary layer; Observation from the Beijing 325-m Meteorological Tower [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(4):1030-1035.
- [3] LIYM GENG DW, HUYB, et al. Levels and distrubution of polychlorinated biphenyls in the atmosphere close to Chinese Great Wall Station, Antarctica: Results from XAD-resin passive sampling [J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(13): 1499-1503.
- [4] EL-SAFTY S A, ISMAEL M, SHAHAT A, et al. Mesoporous hexagonal and cubicaluminosilica adsorbents for toxic nitroanilines from water [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2013, 20; 3863-3876.
- [5] 张全兴,李爱民,潘丙才,离子交换树脂与吸附树脂的发展及在工业废水处理与资源化中的应用[J].高分子通报,2015:21-43. ZHANG Q X, LI A M, PAN B C. The development of ion exchange resin and adsorption resin and its application in industrial wastewater treatment and resources [J]. Polymer Bulletin, 2015:21-43(in Chinese).
- [ 6 ] XIAO G Q, WEN R M, LIU A J, et al. Adsoprtion performance of salicylic acid on a novel resinwith distinctive double pore structure [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017,329:77-83.
- [7] GOTO T, AMANO Y, MACHIDA M, et al. Effect of polarity of activated carbon surface, solvent and adsorbate on adsorption of aromatic compounds from liquid phase [J]. Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 2015, 63: 726-730.
- [8] LIU S X, WANG R. Modified activated carbon with an enhanced nitrobenzene adsorptioncapacity [J]. Journal of Porous Materials, 2011, 18, 99-106
- [ 9 ] HE Y J, PEI M S, DU Y K, et al. Synthesis, characterization and application of chitosan coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles as an adsorbent for the removal of furfural from aqueous solution [ J ]. RSC Advances, 2014, 4;30352-30357.
- [10] XUE G H, GAO M L, GU Z, et al. The removal of p-nitrophenol from aqueous solutions by adsorption using gemini surfactants modified montmorillonites [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 218: 223-231.
- [11] AL-WAKEEL K Z, MONEM H A E, KHALIL M M H, et al. Removal of divalentmanganese from aqueous solution using glycine modified chitosan resin [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3: 179-186.
- [12] 王昌青,任雪敏,朱桂琴. H-103 大孔树脂对对苯二酚吸附行为的研究[J].化学世界, 2014, 55(2):65-68. WANG C Q, REN X M, ZHU G Q. Study on the adsorption behavior of H-103 macroporous resin for hydroquinone [J]. Chemical World, 2014, 55(2):65-68(in Chinese).
- [13] XIAO G Q, WEN R M. Comparative adsorption of glyphosate from aqueous solution by 2-aminopyridine modified polystyrene resin, D301 resin and 330 resin; Influencing factors, salinity resistance and mechanism [J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 411: 1-6.
- [14] HE C L, HUANG J H, YAN C, et al. Adsorption behaviors of a novel carbonyl and hydroxylgroups modified hyper-cross-linked poly (styrene-co-divinylbenzene) resin for beta-naphthol fromaqueous solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 180; 634-639.
- [15] HAN F, XU C, SUN W Z, et al. Effective removal of salicylic and gallic acids from single component and impurity-containing systems using an isatin-modified adsorption resin [J]. RSC Advances, 2017, 7: 23164-23175.
- [16] HUANG J H, ZHA H W, JIN X Y, et al. Efficient adsorptive removal of phenol by a diethylenetriamine-modified hypercrosslinked styrene-divinglenenee (PS) resin from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 195-196; 40-48.
- [17] WANG X M, LI G Q, GUO D P, et al. A novel polar-modified post-cross-linked resin and itsenhancedadsorption to salicylic acid: Equilibrium, kinetics and breakthroughstudies [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 470:1-9.
- [18] FU Z Y, HUANG J H. Polar hyper-cross-linked resin with abundant micropores/mesoporesand its enhanced adsorption toward salicylic acid: Equilibrium, kinetics, and dynamic operation [J]. Fluid Phase Equilibria, 2017, 438; 1-9.
- [19] HUANG J H, WANG X M, DENG X.Synthesis, characterization, and adsorption properties of phenolic hydroxyl group modified hyper-cross-linked polymeric adsorbent [J]. Journal of Colloid Interface Science, 2009, 337: 19-23.
- [20] KARUNANAYAKE A G, TODD O A, CROWLEY M L, et al. Rapid removal of salicylic acid, 4-nitroaniline, benzoic acid and phthalicacid from wastewater using magnetized fast pyrolysisbiochar fromwaste Douglas fir[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 319:
- [21] ARSHADI M, MOUSAVINIA F, AMIRI M J, et al. Adsorption of methyl orange and salicylic acidon a nano-transitionmetal composite; Kinetics, thermodynamic and electrochemical studies [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 483;118-131.
- [22] HSIEH C T, TENG H. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions [J]. Carbon, 2000, 38: 863-869.
- [23] YIN J L, PEI M S, HE Y J, et al. Hydrothermal and activated synthesis of adsorbent montmorillonite supported porous carbon nanospheres for removal of methylene blue from waste water [J]. RSC Advances, 2015, 5; 89839-89847.
- [24] HE Y J, PEI M S, XUE N, et al. Synthesis of sodium polyacrylate-bentonite using *in situ* polymerization for Pb<sup>2+</sup> removal from aqueous solutions [J]. RSC Advances, 2016, 6:48145-48154.
- [25] HEC L, HUANG K L, HUANG J H. Surface modification on a hyper-cross-linked polymeric adsorbent by multiple phenolic hydroxyl groups to be used as a specific adsorbent for adsorptive removal of p-nitroaniline from aqueous solution [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 342; 462-466.