

DAAMPV 树脂对对硝基苯酚吸附性能的研究

孙 林 刘春萍 刘 刚 刘军深

(鲁东大学化学与材料科学学院,烟台 264025)

摘 要 以双丙酮丙烯酰胺改性的胺化聚氯乙烯(DAAMPV)树脂为吸附剂,考察了该树脂对对硝基苯酚的吸附性能。结果表明,DAAMPV 树脂对对硝基苯酚有较快的动力学吸附速率,吸附过程符合拟二级动力学方程。随着温度的降低和对硝基苯酚质量浓度的增加,DAAMPV 树脂的吸附量增大。在 25℃、对硝基苯酚初始质量浓度为 500mg/L 的条件下,DAAMPV 树脂对对硝基苯酚的吸附量为 53.2mg/g,吸附过程符合 Langmuir 等温式。实验条件下,DAAMPV 树脂对对硝基苯酚的去除率可达 94.26%,吸附的对硝基苯酚可用无水乙醇或 4% NaOH 洗脱。

关键词 聚氯乙烯树脂,吸附,脱附,对硝基苯酚

Adsorption property of DAAMPV resin for *p*-nitrophenol

Sun Lin Liu Chunping Liu Gang Liu Junshen

(School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264025)

Abstract The adsorption property of polyvinyl chloride resin modified by diacetone acrylamide (DAAMPV) for *p*-nitrophenol was investigated. The results showed that kinetics adsorption rate was relatively fast. The adsorption kinetics could be well described by the pseudo-second order model. Adsorption capacity of DAAMPV for *p*-nitrophenol decreased with elevating temperature, and increased with increasing the concentration of *p*-nitrophenol. The optimum adsorption capacity of DAAMPV for *p*-nitrophenol was 53.2mg/g with initial *p*-nitrophenol concentration of 500mg/L at 25℃. The adsorption of *p*-nitrophenol fitted to Langmuir isotherm equation. The removal rate of DAAMPV for *p*-nitrophenol could reach 94.26%. *p*-nitrophenol adsorbed by DAAMPV could be eluted with absolute ethanol or 4% NaOH aqueous solution.

Key words polyvinylchloride resin, adsorption, desorption, *p*-nitrophenol

含酚废水主要来自化工企业,如不经处理直接排放将给环境带来严重危害^[1]。含酚废水的处理方法主要有吸附法^[2-4]、萃取法^[5]、膜分离法^[6]、生物法^[7-9]和电化学方法^[10]等。其中吸附法因具有操作简便、净化效率高、吸附量大及吸附选择性高等特点适用于处理不同类型的含酚废水。大量的实验研究结果表明,一些螯合型吸附树脂对水中酚类物质具有较高的吸附量,且对废水中酚类物质的吸附可逆性较好,其经济效益超过其他传统的除酚方法^[11]。双丙酮丙烯酰胺(DAAM)是一种反应性能和溶解性能良好的双官能团烯类单体,常用于制备树脂的改性剂和水性乳液,而聚氯乙烯是一种价廉易得的通用高分子材料,其分子链中的氯原子具有较好的反应性能^[12-13]。将 DAAM 通过 Michael 反应与胺化的聚氯乙烯进行加成,可制备具有良好亲水性功能基的 DAAM 改性的聚氯乙烯(DAAMPV)树脂,

其合成过程简便,操作条件温和。由于 DAAMPV 树脂中含有胺基、羰基及酰胺基,其中电负性大的氮、氧原子均能与酚类的活性氢通过氢键缔合,因此,对酚类物质具有一定的吸附作用。酚类物质中的对硝基苯酚是一种典型的高浓度、难降解的有毒废水,本研究用对硝基苯酚作为吸附质,通过考察 DAAMPV 树脂对对硝基苯酚的吸附性能,为该树脂应用于酚类废水处理提供实验依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为市售分析纯试剂;DAAMPV 树脂,自制^[14],元素含量为 C 53.46%(质量分数,下同),H 7.79%,N 9.35%。

红外分光光度计[Nicolet MNGNA-IR 550 型(Series II)],美国尼高力公司;紫外吸收分光光度

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21171085);山东省自然科学基金资助项目(ZR2010BM027)

作者简介:孙林(1966-),女,学士,高级实验师,主要从事功能吸附材料的研究工作。

计(UV-2550),日本岛津公司;元素分析仪(Vario EL cube),德国 Elementar 公司。

1.2 吸附与脱附性能测定

1.2.1 吸附动力学

在 100mL 具塞锥形瓶中加入 240mg DAAMPV 树脂和 30.00mL pH = 4.8 的对硝基苯酚溶液 500mg/L, 25℃ 恒温水浴振荡, 定时取样用紫外-可见分光光度法测定对硝基苯酚的吸光度。对硝基苯酚最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 为 315nm, 标准曲线关系式见式(1):

$$A = 0.0665C + 0.0191, R^2 = 0.9995 \quad (1)$$

式中, A 为吸光度; C 为对硝基苯酚的质量浓度, mg/L; R 为直线相关系数。

根据对硝基苯酚溶液的标准曲线, 计算其质量浓度, 并计算吸附时间不同时 DAAMPV 树脂对对硝基苯酚的吸附量(Q_t), 得出 Q_t 与吸附时间 t 的关系。同样方法测定 30℃ 条件下 DAAMPV 树脂对对硝基苯酚的吸附动力学数据。

1.2.2 等温吸附

准确称取 5 份 80mg DAAMPV 树脂, 分别置于 5 个 100mL 具塞锥形瓶中, 然后加入质量浓度不同的对硝基苯酚溶液, 一定温度下水浴恒温振荡 2h, 然后用紫外-可见分光光度计测定吸附后对硝基苯酚的吸光度, 计算吸附后对硝基苯酚的质量浓度。由吸附前后对硝基苯酚质量浓度的变化, 计算 DAAMPV 树脂对质量浓度不同的对硝基苯酚的平衡吸附量。平衡吸附量根据式(2)计算:

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/W \quad (2)$$

式中, Q_e 为平衡吸附量, mg/g; V 为吸附液体积, mL; C_0 为吸附液中对硝基苯酚的初始质量浓度, mg/L; C_e 为吸附后对硝基苯酚的平衡浓度, mg/L; W 为树脂质量, g。

1.2.3 缓冲溶液的配制

准确称取 9 份 80mg DAAMPV 树脂, 分别置于 9 个 100mL 具塞锥形瓶中, 然后加入 pH 不同的对硝基苯酚溶液 20.00mL, 25℃ 条件下恒温振荡 2h, 按照 1.2.2 方法测定吸附后对硝基苯酚的质量浓度, 并计算不同 pH 条件下 DAAMPV 树脂对对硝基苯酚的平衡吸附量。

pH 为 2.0 的缓冲溶液由稀硝酸配制; pH 为 3.1, 3.8, 4.8, 6.0 的缓冲溶液由无水醋酸钠和适量的醋酸或硝酸配制; pH 为 8.0, 9.2, 10.2, 13.0 的缓冲溶液由氯化铵和浓氨水或适量 4% 氢氧化钠(NaOH)配制。

1.2.4 动态吸附与脱附

准确称取 2 份 1.1507g DAAMPV 树脂, 分别置于烧杯中用去离子水溶胀过夜, 湿法装柱, 装柱体积为 60mm × 8.2mm。对硝基苯酚上柱的初始质量浓度为 250mg/L, 流速为 4BV/h, 分段测定流出液中对硝基苯酚的质量浓度直到浓度基本不变, 然后做动态吸附曲线。

上述吸附饱和的树脂柱用 4~5 倍去离子水洗涤, 再分别用无水乙醇和 4% 的 NaOH 进行脱附, 分段收取脱附液, 测定脱附液中对硝基苯酚的质量浓度, 做动态脱附曲线。

1.2.5 去除率与重复使用性能

准确称取 3 份 100mg DAAMPV 树脂, 室温条件下, 根据 DAAMPV 树脂在 25℃ 对对硝基苯酚的平衡吸附量, 分别加入 3 种质量浓度不同的对硝基苯酚溶液, 25℃ 恒温振荡 2h 后, 测定对硝基苯酚的质量浓度。根据式(3)计算静态去除率:

$$E = (C_0 - C)/C_0 \times 100\% \quad (3)$$

式中, E 为去除率, %; C 为对硝基苯酚的质量浓度, mg/L。

将吸附饱和的 DAAMPV 树脂用去离子水洗涤, 再分别用 4% NaOH、无水乙醇洗脱 30min, 测定洗脱液中对硝基苯酚的质量浓度, 根据脱附量计算对硝基苯酚在不同洗脱条件下的静态洗脱率, 见式(4):

$$D = (Q/Q_e) \times 100\% \quad (4)$$

式中, Q 为脱附量, mg/g; D 为洗脱率, %。

对洗脱后的 DAAMPV 树脂重新进行吸附实验, 测定其重复使用性能。

2 结果与讨论

2.1 吸附时间对吸附效果的影响

在对硝基苯酚初始质量浓度为 500mg/L、pH=4.8 时, 考察不同温度条件下吸附时间对对硝基苯酚的影响见图 1。由图可知, DAAMPV 树脂对对硝基苯酚的吸附先快后慢, 在前 40min, 吸附速率很快, 50min 之内可视为达到吸附平衡, 平衡吸附量

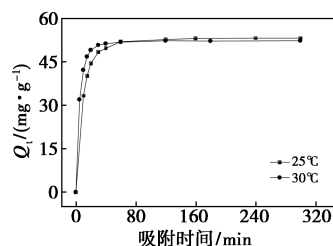


图 1 DAAMPV 对对硝基苯酚的吸附动力学曲线图

在 25℃ 和 30℃ 时分别为 53.2, 52.3 mg/g。与文献 [15-16] 报道的 200 min 左右的吸附平衡时间相比, DAAMPV 树脂具有更快的吸附速率, 在较短时间内即可达到吸附平衡。

借助广泛使用的拟一级动力学模型 $\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$ 对数据进行处理 [17]。结果表明: $\ln(Q_e - Q_t)$ 与 t 呈现良好的线性关系见图 2; 25℃ 和 30℃ 的直线相关系数分别为 0.9806 和 0.9460, 一级速率常数 k_1 分别为 0.054, 0.086 min⁻¹; 随着温度的升高, 离子运动速度加快, 吸附速率加快。

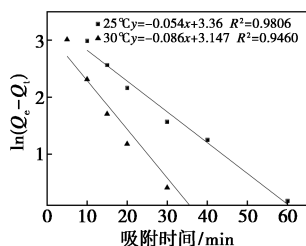


图 2 拟一级动力学曲线图

拟二级动力学模型 [17] 的表达式见式(5):

$$t/Q_t = (k_2 Q_e^2)^{-1} + t/Q_e \quad (5)$$

式中, k_2 为拟二级速率常数, g/(mg·min)。

t/Q_t 与 t 的拟合曲线见图 3。由图可以看出, 25℃ 和 30℃ 的直线相关系数均为 0.9999, 线性关系很好, k_2 值分别为 0.0573, 0.3049 g/(mg·min), 说明随着温度升高, 吸附速率加快。从直线的相关系数分析, 吸附过程与拟二级动力学控制的吸附过程吻合得更好。

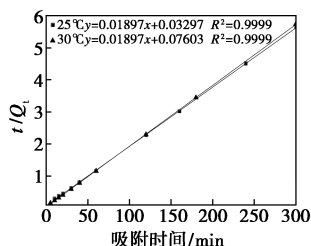


图 3 拟二级动力学曲线图

2.2 温度对吸附效果的影响

分别测定 20, 25, 30℃ 条件下, 恒温振荡至吸附平衡时 DAAMPV 树脂对对硝基苯酚的吸附量见图 4。由图可知: 随着对硝基苯酚质量浓度的增加, DAAMPV 树脂对对硝基苯酚的吸附量增大; 随着温度的升高, 该树脂对对硝基苯酚溶液的吸附量降低。在 25℃、对硝基苯酚初始质量浓度为 500 mg/L 的条件下, DAAMPV 树脂对对硝基苯酚的吸附量为 53.2 mg/g。该吸附量 (53.2 mg/g) 低于某些大孔

吸附树脂及功能化超高交联聚苯乙烯型吸附树脂 (2~3 mmol/g) [15-16] 的吸附量, 但比某些功能化树脂如酰胺化改性的聚砜树脂 [18] 的吸附量 (11.23 mg/g) 高出近 5 倍。

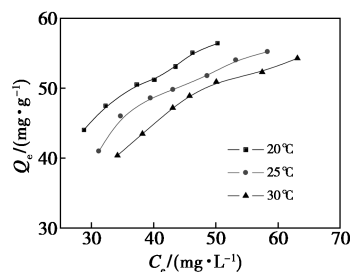


图 4 对硝基苯酚的等温吸附曲线图

将实验数据分别用 Langmuir 等温式 [见式 (6)] 和 Freundlich 等温式 [见式 (7)] 进行处理 [19]。

$$C_e/Q_e = C_e/Q_m + 1/(Q_m b) \quad (6)$$

$$\lg Q_e = (1/n) \lg C_e + \lg K \quad (7)$$

式中, C_e 为吸附后对硝基苯酚溶液的平衡浓度, mg/L; Q_m 为饱和吸附量, mg/g; b 为结合常数; n 为 Freundlich 常数; K 为反映树脂亲和能力的结合能常数。

拟合结果 (见图 5 和图 6) 表明, DAAMPV 树脂对对硝基苯酚的吸附过程与 Langmuir 等温吸附模型吻合得更好 (见表 1)。

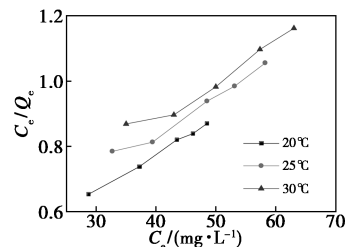


图 5 Langmuir 等温吸附曲线图

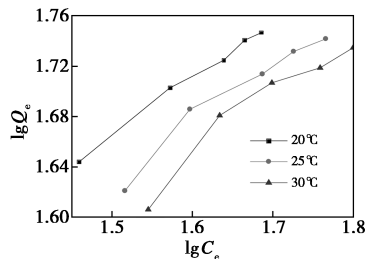


图 6 Freundlich 等温吸附曲线图

表 1 等温吸附的拟合数据

温度/ ℃	Langmuir 等温吸附方程			Freundlich 等温吸附方程		
	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	b	R^2	n	K	R^2
20	88.26	0.035	0.9936	2.338	10.61	0.9831
25	82.44	0.035	0.9907	2.298	9.57	0.9333
30	89.04	0.025	0.9752	2.102	7.73	0.9546

2.3 pH 对吸附效果的影响

在 25℃、对硝基苯酚 pH 分别为 2.0、3.1、3.8、4.8、6.0、8.0、9.2、10.2、13.0 的条件下,考察 DAAMPV 树脂对对硝基苯酚的吸附量见图 7。从图可以看出,当对硝基苯酚的初始质量浓度为 250mg/L 时,DAAMPV 树脂对对硝基苯酚的吸附量在 pH 为 2~6 之间的变化较小。这是由于对硝基苯酚的酸性解离常数的负对数值(pK_a)为 7.08, $pH < 7$ 时,对硝基苯酚在溶液中主要以分子的形式存在,而随着 pH 的升高,对硝基苯酚解离为对硝基苯氧负离子的比例增大^[13]。由于 DAAMPV 树脂中含有的胺基、羰基、酰胺基主要通过氢键和范德华力与对硝基苯酚发生吸附作用,因此,对分子态的对硝基苯酚具有较大的吸附量。随着对硝基苯酚 pH 的增大,对硝基苯氧负离子比例增大,这种氢键作用减弱,DAAMPV 树脂对对硝基苯酚的吸附量降低。在强碱介质中,当对硝基苯酚 pH 为 10.2、13.0 时,DAAMPV 树脂对对硝基苯酚的吸附量降至最高吸附量的 65.6% 和 28.5%。

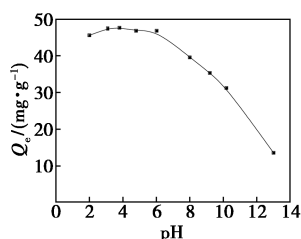


图 7 对硝基苯酚 pH 对吸附量的影响

2.4 动态吸附与脱附

考察了 DAAMPV 树脂对对硝基苯酚在室温下的动态吸附情况,见图 8。从图可以看出,当 250mg/L 对硝基苯酚溶液 ($pH = 4.8$) 以 4BV/h 的速率流经 1.1507g DAAMPV 树脂柱时(树脂柱体积为 3.153mL),在对硝基苯酚的流出体积达 160mL 后开始出现酚液泄漏,245mL 开始出现明显的突跃曲线,约 350mL 时树脂层被穿透。

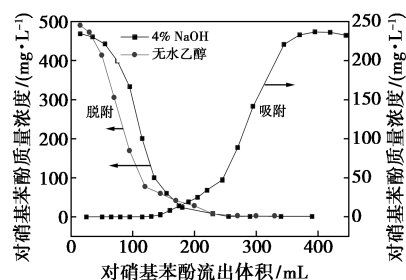


图 8 DAAMPV 树脂对对硝基苯酚的动态吸附及动态脱附曲线

分别用无水乙醇和 4% NaOH 对吸附饱和的 DAAMPV 树脂进行脱附,脱附曲线见图 8。从图可以看出,两者对对硝基苯酚均有良好的脱附效果,无水乙醇比 4% NaOH 脱附的速度稍快,但两者在 230mL 时趋于一致,脱附率达 95% 以上。

2.5 对硝基苯酚去除率及 DAAMPV 树脂的重复使用性能

静态条件下,DAAMPV 树脂对 3 种对硝基苯酚溶液(质量浓度 500, 400, 200mg/L)的去除率分别为 94.26%、93.53% 和 88.51%,说明该树脂具有良好的去除效果。

将吸附饱和的 DAAMPV 树脂用去离子水洗涤干燥后,分别用 4% NaOH 和无水乙醇进行静态洗脱,洗脱率分别为 96.56% 和 95.79%。将洗脱后的 DAAMPV 树脂重新应用于吸附实验,其重复使用 3 次的吸附量依次为 45.05, 41.65, 39.34mg/g,说明 DAAMPV 树脂具有一定的重复使用性能。

2.6 吸附机理探讨

实验结果表明:在水溶液体系中,DAAMPV 树脂对对硝基苯酚具有较快的吸附速率,用无水乙醇或 4% NaOH 均可顺利洗脱吸附的对硝基苯酚,说明该树脂的吸附过程主要是物理吸附,吸附剂与吸附质之间主要发生了表面吸附、基团之间的氢键作用及范德华作用^[20]。DAAMPV 树脂表面有大量的胺基、羰基及酰胺基,具有一定的极性和亲水性。该树脂与极性的对硝基苯酚具有很强的亲和力,对硝基苯酚本身具有一定的疏水作用,其在水溶液中也会因疏水作用吸附到树脂上^[21]。正是因为疏水作用的存在,促进了对硝基苯酚与树脂之间氢键的形成,使 DAAMPV 树脂对对硝基苯酚具有较快的吸附速率和较强的吸附能力。

3 结论

(1)DAAMPV 树脂对对硝基苯酚具有较快的动力学吸附速率,吸附过程符合拟二级动力学方程,25℃ 和 30℃ 时拟二级速率常数分别为 0.0573, 0.3049g/(mg·min)。

(2)DAAMPV 树脂对对硝基苯酚的吸附量随对硝基苯酚溶液质量浓度的升高和温度的降低而增大,吸附过程符合 Langmuir 吸附等温式;对硝基苯酚 pH 增大,吸附量降低。

(3)DAAMPV 树脂对对硝基苯酚具有良好的动态吸附效果,该树脂对对硝基苯酚的静态去除率可达 94.26%,具有吸附速率快、去除率高的特点;

吸附后的树脂可用无水乙醇或4% NaOH溶液顺利洗脱,再生后的树脂可重复使用。

参考文献

- [1] 汪晋三,黄新华,程国佩.水化学与水污染[M].广州:中山大学出版社,1990.
- [2] Bilgili M S. Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by XAD-4 resin: isotherm kinetic and thermodynamic analysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(1): 157-164.
- [3] Huang Jianhan. Treatment of phenol and *p*-cresol in aqueous solution by adsorption using a carbonylated hypercrosslinked polymeric adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2/3): 1028-1034.
- [4] 费正皓,刘总堂,施卫忠,等.间苯三酚修饰的吸附树脂对水中2,6-二氯苯酚和间苯三酚的吸附机理研究[J].化学学报, 2011, 69(21): 2555-2560.
- [5] Shen Shufeng, Chang Zhidong, Liu Huizhou. Three-liquid-phase extraction systems for separation of phenol and *p*-nitrophenol from wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 49(3): 217-222.
- [6] Luan Jinyi, Plaisier A. Study on treatment of wastewater containing nitrophenol compounds by liquid membrane process[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 229(1/2): 235-239.
- [7] 高强,邓灵福,郑永良,等.甲基对硫磷降解菌的分离鉴定及降解特性研究[J].安全与环境学报, 2007, 7(3): 22-25.
- [8] 郑娜,董德明,花修艺,等.自然水体生物膜对苯酚及对硝基苯酚的热力学吸附[J].吉林大学学报(理学版), 2007, 45(2): 315-319.
- [9] Chintala Sreenivasulu, Mallavarapu Megharaj, Kadiyala Venkateswarlu, et al. Degradation of *p*-nitrophenol by immobilized cells of *Bacillus* spp. isolated from soil[J]. International Biodegradation & Biodegradation, 2014, 68: 24-27.
- [10] 吴星五,赵国华,高廷耀.电化学法水处理新技术—降解有机废水[J].环境科学学报, 2000, 20(s1): 80-84.
- [11] 陈泰鹏,刘福强,凌晨,等.新型多胺螯合树脂对对硝基酚的吸附性能研究[J].离子交换与吸附, 2012, 28(6): 498-505.
- [12] 刘玉鹏,季永新,陈日清,等.含双丙酮丙酯酰胺(DAAM)的水性乳液的制备与性能研究[J].中国胶粘剂, 2006, 15(1): 17-20.
- [13] Kessel N, Illsley D R, Keddie J L. The diacetone acrylamide crosslinking reaction and its influence on the film formation of an acrylic latex[J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2008, 5(3): 285-297.
- [14] 孙林,刘春萍,戚旻熠,等.多胺-DAAM功能化PVC树脂对4-氯苯酚的吸附特性[J].过程工程学报, 2012, 12(5): 770-775.
- [15] 孙玉凤,刘总堂,费正皓,等.单尿酸修饰的超高交联吸附树脂对酚类化合物的吸附研究[J].高分子学报, 2014(1): 107-114.
- [16] 吴林,刘总堂,沙新龙,等.间氨基水杨酸修饰超高交联吸附树脂对酚类化合物的吸附行为[J].离子交换与吸附, 2013, 29(5): 417-424.
- [17] Tunali S, Akar T, Oezcan A S, et al. Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by cephalosporium aphidicola[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 47(3): 105-112.
- [18] 孙彦伟,王兵.酰胺化改性聚砜亲和膜的制备及其对对硝基苯酚的吸附性能[J].天津工业大学学报, 2010, 29(1): 14-18.
- [19] Liu Junshen, Guo Xuezheng, Liu Chuan, et al. Adsorption properties and mechanism for Fe(III) with solvent impregnated resins containing HEHEHP[J]. Hydrometallurgy, 2013, 137(2): 140-147.
- [20] 王瑞芳,史作清,施荣富,等.胺基化超高交联吸附树脂对苯酚和苯胺吸附行为的研究[J].高分子学报, 2005(3): 339-344.
- [21] 王小梅,彭江鸣,赵晨曦,等.大孔交联聚(对乙烯基苄基苯胺)树脂对苯酚的吸附[J].化学学报, 2008, 66(8): 990-994.

收稿日期: 2017-03-01

修稿日期: 2018-02-12

(上接第268页)

- [16] Lu P, Xing Y, Li C, et al. A reusable material with high performance for removing NO at room temperature: performance, mechanism and kinetics[J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 6(10): 3520-3528.
- [17] Zhang T, Qu R, Su W, et al. A novel Ce-Ta mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 176/177(20): 338-346.
- [18] 黄伟,孙盛凯,李玉杰,等.硝酸改性处理对活性炭性能的影响[J].生物质化学工程, 2006, 40(6): 17-21.
- [19] Shen B, Chen J, Yue S, et al. A comparative study of modified cotton biochar and activated carbon based catalysts in low temperature SCR[J]. Fuel, 2015, 156(9): 47-53.
- [20] Wu Z, Jin R, Wang H, et al. Effect of ceria doping on SO₂ resistance of Mn/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature[J]. Catalysis Communications, 2009, 10(6): 935-939.
- [21] 宋忠贤,宁平,李昊,等.不同Ce/Mn摩尔比对CeO₂-MnO_x催化剂低温NH₃选择性催化还原NO的影响[J].分子催化, 2015, 29(5): 422-430.
- [22] Buciuman F C, Patcas F, Hahn T. A spillover approach to oxidation catalysis over copper and manganese mixed oxides[J]. Chemical Engineering & Processing, 1999, 38(4/6): 563-569.

收稿日期: 2017-03-05

修稿日期: 2018-04-10