

水雾协同微波脱附再生树脂吸附剂

金玉娇,卢晗锋*,周 瑛,朱秋莲,孙晓燕,陈银飞 (浙江工业大学化学工程学院,催化反应工程研究所,浙江 杭州 310014)

摘要:以溶剂热法合成的聚二乙烯苯(PDVB)树脂为吸附剂,苯、甲苯、二氯甲烷为典型的非极性吸附质,对比单一微波和超声雾化水协同微波条件下树脂的脱附再生效果,考察微波功率、水雾量、吸附质种类等对树脂脱附效果的影响.结果表明,PDVB树脂在单一微波作用下对非极性有机分子的脱附率约为50%,而在超声雾化水协同作用下,PDVB对苯、甲苯、二氯甲烷的脱附率均可达到90%以上.同时脱附床层的温度始终保持在40℃以下,不会造成树脂高温老化.多次吸附/脱附循环再生后,树脂结构仍能保持稳定.表明在微波条件下引入超声雾化水可强化体系的微波吸收能力,实现树脂吸附剂的快速脱附再生.

关键词: PDVB树脂;非极性有机物;微波脱附;雾化水;再生

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2016)09-2599-07

Desorption of non-polar organics on PDVB resin under microwave radiation cooperated with atomized water. JIN Yu-jiao, LU Han-feng*, ZHOU Ying, ZHU Qiu-lian, SUN Xiao-yan, CHEN Yin-fei (Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China). *China Environmental Science*, 2016,36(9): 2599~2605

Abstract: Polydivinylbenzene (PDVB) resin synthesized by solvothermal method was used as an adsorbent, and benzene, toluene and methylene chloride were selected as typical non-polar organic pollutants. Desorption performance of non-polar organic molecules on PDVB under single microwave irradiation was compared with which introduced of ultrasonic atomized water. The influence of microwave power, atomized water amount, and types of adsorbate on resin regeneration was investigated. The desorption ratio of non-polar organics is about 50% under single microwave irradiation, while the desorption ratio would reach above 90% under microwave radiation cooperated with ultrasonic atomized water in condition of 640W microwave power and 0.105g/min atomized water amount. The temperature of regeneration bed kept below 40℃, and would not lead to resin aging, also resin structure remained stable after repeatedly adsorption and desorption. Introducing of ultrasonic atomized water would enhance microwave absorb ability, and improve resin regeneration efficiency.

Key words: PDVB resin; non-polar organics; microwave desorption; atomized water; regeneration

吸附法是目前工业上广泛采用的治理挥发性有机化合物(VOCs)的技术^[1-4],但吸附剂再生困难问题一直制约着吸附技术的发展^[5-8].基于分子水平的微波再生技术相较于传统的热再生技术,具有快速升温、高效节能、选择性加热等优点^[9-12],在吸附剂再生领域具有较好的应用前景.采用微波辐照脱附再生非极性树脂吸附剂,可在低温条件下快速实现极性有机物的回收利用.这是因为非极性吸附剂吸收微波能力弱,而极性有机分子在微波电磁场作用下能快速吸收微波,这种选择性加热的方式,使得吸附质从吸附剂表

面快速脱附出来^[13-15].但对于非极性有机分子,吸收微波能力较差,采用单一微波加热方式来实现吸附剂与吸附质的分离显得较为困难.

水分子作为常见的极性分子,能迅速吸收微波产生热量,同时单分子的水较簇团中的水分子更为活泼,为充分体现其偶极子特性,对水分子进行超声雾化处理^[16-17],将细微颗粒的水雾作为微

收稿日期: 2015-12-17

基金项目: 国家自然科学基金(21506194);浙江省科技厅重大专项资助(2013C03021);浙江省自然科学基金(Y14E080035)

* 责任作者, 教授, luhf@zjut.edu.cn

波吸收介质引入脱附体系,这既能增强体系吸收微波的能力,又能大大减少水的用量,便于对有机物进行回收再利用.

本文以二乙烯基苯为单体,通过溶剂热法合成高分子吸附树脂 PDVB^[18],选取苯、甲苯、二氯甲烷为典型的非极性吸附质,对比单一微波和超声雾化水协同微波条件下树脂的脱附再生效果,考察微波功率、雾化水量、吸附质种类等对脱附效果的影响,并对床层温度和吸附剂的稳定性进行了测试.

1 材料与方法

1.1 材料

二乙烯基苯(DVB,美国 Sigma-Aldrich 公司,80%);四氢呋喃(THF,国药集团化学试剂有限公司,AR);偶氮二异丁腈(AIBN,上海阿拉丁试剂有限公司,CP);苯、甲苯、二氯甲烷(衢州巨化试剂有限公司,AR).

1.2 树脂制备

采用溶剂热法制备 PDVB.取 2g DVB 单体溶解于 40mL THF 中,加入 4mL 蒸馏水,再加入 0.05g AIBN,室温下搅拌 4h 后,转入聚四氟乙烯内衬的晶化釜,110 条件下晶化 48h.冷却到室温,待 THF 自然挥发后得到固体.将固体研磨至颗粒状,干燥、备用.样品标记为 PDVB.

1.3 树脂表征

高分子树脂 PDVB 的比表面积、孔容和孔径数据在 Micromeritics ASAP2020C 型吸附仪上测得,吸附测定之前,样品在 80 下脱附处理 2h 以上.样品的比表面积采用 BET 法计算,孔径分布的测定采用 BJH 法,并以吸脱附等温线的脱附支为基准.

红外分析采用溴化钾压片法制样,并在德国 Bruker 公司的 Vector 70 型红外光谱仪上测试.

XRD 采用 Philips 公司 Xpert-Pro 高分辨多晶 X 射线衍射仪,Cu 靶,Kα 辐射源,管电压 40kV,管电流 40mA,扫描范围 5°~80°.

1.4 树脂吸附实验

以 PDVB 树脂吸附非极性有机物甲苯为例.分别量取 50mL 蒸馏水和 10mL 左右的甲苯,在烧

杯中混合搅拌,得到水相有机吸附溶液.用电子天平称取 PDVB 树脂(质量为甲苯质量的 1/15)加入配好的有机废液中,密闭,防止挥发.吸附一定时间后,过滤,回收滤渣,准确称量饱和吸附甲苯后树脂的质量.PDVB 树脂对甲苯的吸附量通过计算得出,计算公式如下:

$$Q_c = \frac{A - B}{B} \tag{1}$$

式中: Q_c 为单位质量高分子树脂 PDVB 对甲苯的饱和吸附量, g/g; A 为饱和吸附甲苯后树脂的质量, g; B 为吸附甲苯前树脂的质量, g.

1.5 微波脱附再生实验

水雾协同微波脱附再生系统由微波发生器、超声雾化器、气体吹扫系统、脱附床、冷凝回收系统等组成.将脱附床固定于微波发生器中,以氮气为载气将超声雾化器中生成的水雾带入脱附管,并将微波加热脱附出来的有机物吹扫到冷凝回收系统中进行回收.称取 2.0g 吸附饱和的 PDVB 树脂装入脱附管,调节氮气流量为 100mL/min,开启超声雾化器及微波发生器.每隔 1min 记录脱附床层的质量,每隔 3min 测定脱附床层的温度^[19].脱附率和残留率通过计算得出,计算公式如下:

$$D_i = \frac{m_{eq} - m_i}{m_{eq} - m_0} \tag{2}$$

$$R_i = \frac{m_i - m_0}{m_0} \tag{3}$$

式中: D_i 为脱附 i min 或循环脱附 i 次时 PDVB 树脂的脱附率, %; R_i 为脱附 i min 时单位质量树脂上非极性有机物的残留率, %; m_{eq} 为吸附饱和时树脂的质量, g; m_0 为吸附前树脂的质量, g; m_i 为微波脱附处理后树脂的质量, g.

2 结果与讨论

2.1 树脂结构表征

表 1 PDVB 树脂的 BET 参数

Table 1 Structural characteristics of PDVB resin

吸附剂	比表面积(m ² /g)	总孔容(cm ³ /g)	平均孔径(nm)
PDVB	1217	1.2	3.9

图 1 为高分子吸附树脂 PDVB 的 N₂ 吸附脱附等温线,是典型的 Ⅱ 型吸附等温线,在中压段出现明显的回滞环,说明树脂内部存在一定的介孔区域.随着 N₂ 分压的增大,树脂在介孔区域内发生多层吸附,吸附量不断增大.由图 2 可以看到,树脂的孔径主要集中在 4~6nm 之间,此外还有一部分微孔.微孔和介孔壁形成的力场叠加效应,能够促进树脂对有机分子的吸附,这种丰富的孔道结构能使树脂表现出优良的吸附性能.如表 1 所示吸附树脂的比表面积和孔容分别达到 1217m²/g 和 1.2m³/g,进一步证明 PDVB 树脂具有较大的吸附潜力^[20].

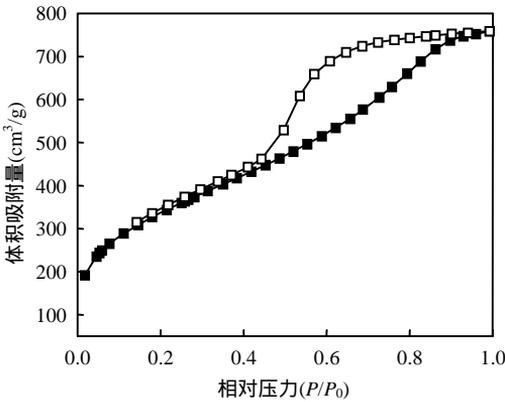


图 1 PDVB 树脂的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig.1 N₂ adsorption-desorption isotherms of PDVB resin

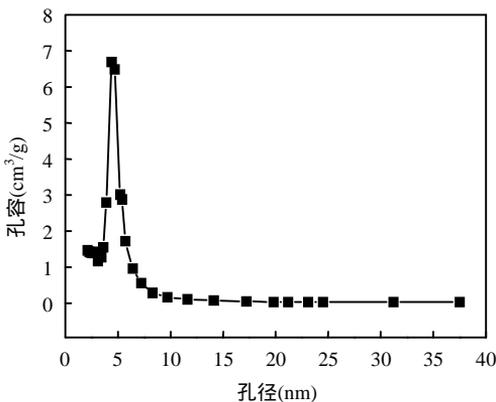


图 2 PDVB 树脂的孔径分布

Fig.2 Pore size distribution curve of PDVB resin

键-CH=CH₂ 的特征吸收峰.3088cm⁻¹、3051cm⁻¹、3020cm⁻¹ 处的吸收峰可归属为苯环上 C-H 的伸缩振动,2927cm⁻¹ 归属为饱和烃基 CH₂ 的伸缩振动,1447cm⁻¹ 和 1350cm⁻¹ 处分别为饱和烃基 CH₂ 和 CH 的变形振动,795cm⁻¹ 和 710cm⁻¹ 处则为间二取代苯环上 C-H 的面外弯曲振动峰^[21].可见高分子树脂不存在复杂的基团,结构较为均一,这种表面结构均一的有机分子聚合体能呈现出超高的疏水性能,利于吸附分离有机废物.另一方面,悬挂双键的存在也能在一定程度上增大树脂的比表面积和孔容,提高吸附效果^[22].

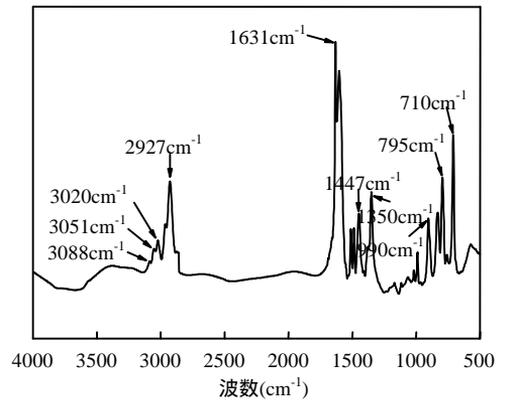


图 3 PDVB 树脂的红外光谱图

Fig.3 FT-IR spectra of PDVB resin

2.2 树脂吸附性能研究

PDVB 是非极性高分子树脂,对有机分子的吸附主要通过疏水作用进行,因此对水相中的非极性有机分子具有非常显著的吸附效果^[23-24].在吸附过程中,水相有机吸附体系中的疏水部分被优先吸附在聚二乙烯基苯疏水性结构的表面,而亲水部分则被留在水相当中,从而实现有机物分离回收.

由图 4 可见,多孔吸附树脂 PDVB 对有机分子的吸附容量先随着时间迅速增大,在接近吸附饱和时曲线趋于平稳,最终达到吸附平衡.同时,吸附剂对不同有机分子的吸附速率不同,这是由于多孔吸附树脂的吸附性能既受自身比表面积、孔结构和表面性质的限制,也与吸附质的结构性

质有关.3 种非极性吸附质中,PDVB 树脂对甲苯

的吸附容量最大,吸附饱和时可达 10.813g/g,几乎是对苯和二氯甲烷吸附量的两倍(单位质量树脂对苯和二氯甲烷的吸附容量分别为 5.104g 和 4.220g).且树脂对甲苯的吸附速率最快,苯其次,二氯甲烷最慢,这说明吸附剂与甲苯的表面色散作用力更强,PDVB 树脂的孔结构和比表面积更适合于吸附沸点相对较高的非极性有机分子.

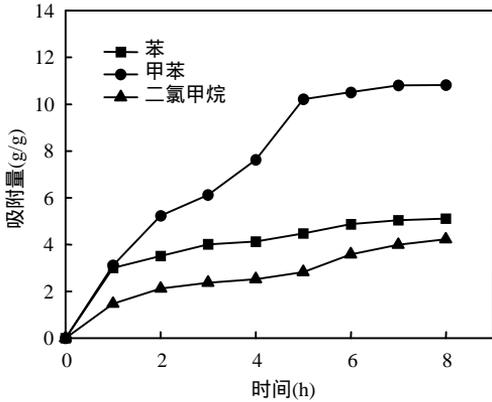


图 4 PDVB 对不同有机物的吸附曲线

Fig.4 Adsorption curves of different organics on PDVB

2.3 水雾协同微波脱附再生树脂吸附剂

2.3.1 干气和超声水雾条件下树脂的脱附效果对比 图 5 是在最大微波功率 800W 时干燥氮气和超声雾化水两种条件下树脂的脱附再生情况.由脱附曲线可以看出微波加热 25min 后,两种条件下的吸附树脂均可达到脱附平衡.在干燥氮气吹扫下,体系吸收微波的能量较少,仅有部分与树脂表面吸附力较弱的有机分子被带到冷凝回收系统中,而吸附力较强的有机分子仍无法从树脂表面脱除,因此达到平衡时脱附率仅为 50%.而当体系引入超声水雾时,雾化水分子能够吸收微波能量,产生大量的热传递给有机分子,使其从吸附剂表面快速脱离.达到平衡状态时,3 种非极性有机物的脱附率均可达到 90% 以上,远高于干燥氮气条件下的平衡脱附率.超声雾化水条件下的脱附速率也明显高于干气条件下的脱附速率,这是由于极性水分子一进入微波环境便能快速吸收微波产生热量,使脱附速率得到明显提升.

2.3.2 微波功率对脱附效果的影响 图 6 是在

最大雾化水量 0.105g/min 时,四种微波功率条件下 PDVB 树脂对苯、甲苯、二氯甲烷的脱附情况.随着微波功率由 320W 增大到 800W,树脂对非极性有机分子的脱附率从 82% 左右提高到 90% 以上.这可以解释为在较低微波功率 320W 下,功率条件的限制使雾化水分子吸收的微波辐射能量不足以克服吸附剂表面非极性有机分子的气化潜热,脱附率相对较低,当微波功率加大时,体系能够吸收足够的能量使有机分子从树脂表面脱除.当微波功率从 640W 增大到 800W,脱附率基本不变,表明此时体系已达到脱附平衡状态.

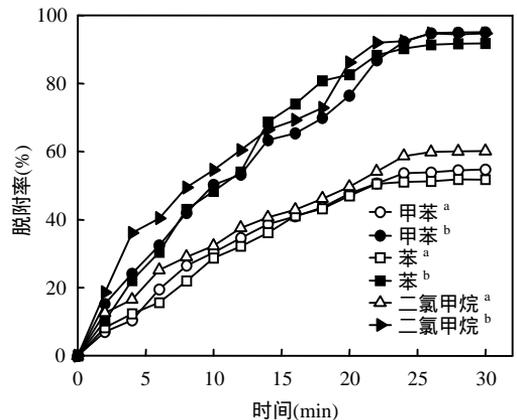


图 5 干气和超声雾化水条件下 PDVB 脱附曲线
Fig.5 Desorption ratio curves of PDVB under dry and ultrasonic vapor conditions
a.干燥氮气; b.超声雾化水(0.105g/min)

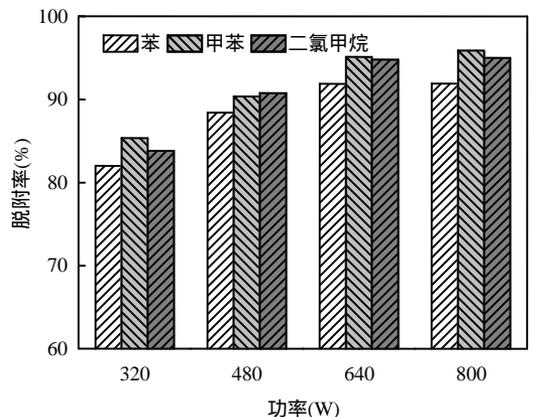


图 6 不同微波功率下吸附质在树脂表面的脱附率
Fig.6 Desorption ratio of adsorbates on PDVB resin under different microwave powers

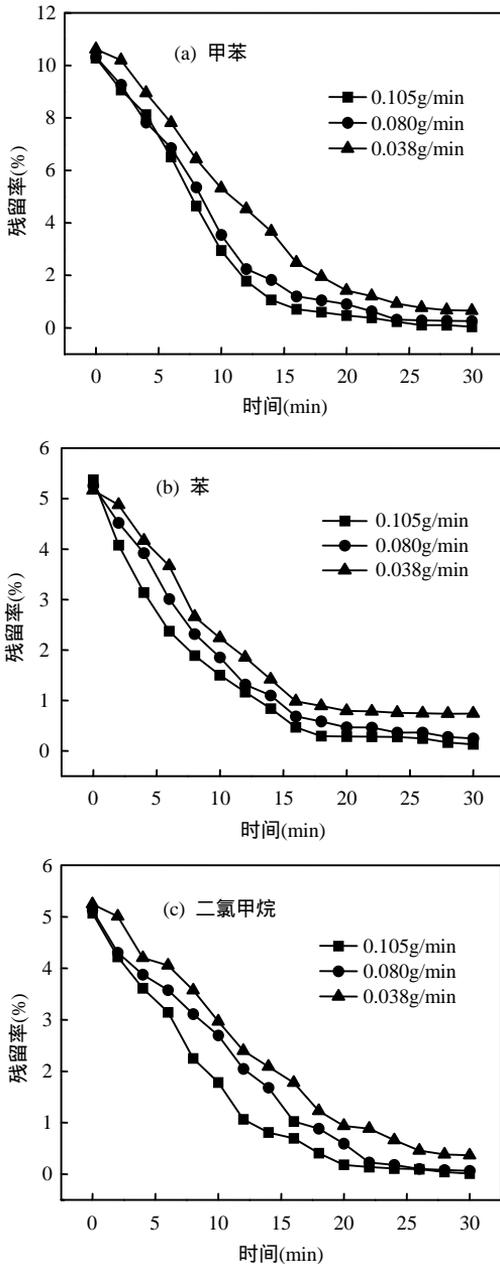


图 7 不同雾化水量下树脂对有机分子的脱附残留率
Fig.7 Residual rate of organics on PDVB under the different amount of atomized water

2.3.3 水雾量对脱附效果的影响 图 7 是在最大微波功率 800W 时不同水雾量下树脂脱附再生后表面有机物残留情况。可以看到,树脂在较低水雾量 0.038g/min 下,就可以达到较为彻底的脱附,实现基本无残留。微波辐照 15min 后,3 种有机分子在树脂表面的残留率降至 3% 以下,30min 后

脱附更为彻底,可降到 1% 以下。因此随着水雾量的增大,树脂表面有机分子的最终残留量仅略有下降,脱附速率的提升也并不明显,说明水雾量大小对微波脱附再生树脂吸附剂的影响不大。

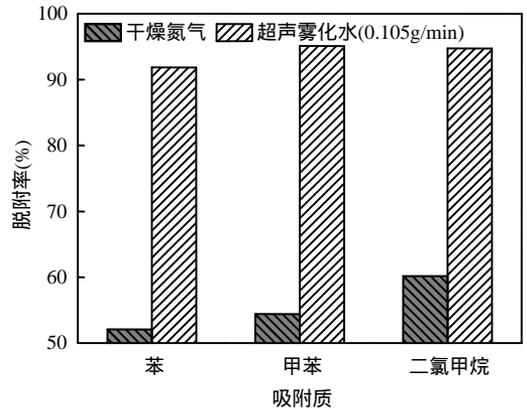


图 8 PDVB 树脂表面不同吸附质脱附效果
Fig.8 Desorption of different adsorbates on PDVB resin

2.3.4 不同吸附质在树脂表面的脱附情况 图 8 是苯、甲苯、二氯甲烷 3 种不同结构的非极性吸附质在干燥氮气和超声水雾条件下的脱附效果对比(微波功率:640W;雾化水量:0.105g/min)。超声雾化水条件下树脂对苯、甲苯、二氯甲烷的脱附率相比干燥氮气条件下分别提高了 39.8%、40.7%和 34.6%,表明超声水雾的引入对苯和甲苯脱附效果的影响略大于对二氯甲烷的影响,但影响程度并不大,说明水雾不能较为有选择地协助不同结构和分子动力学直径的有机分子从树脂表面脱除。

2.3.5 脱附床层温度考察 图 9 是在微波功率 800W 时脱附床层的温度变化规律。由于高分子树脂 PDVB 热稳定性较差,温度高于 100 便容易老化失效,因此再生温度不宜过高。引入超声雾化水后,极性水分子在微波辐照作用下能产生热量传递给脱附床层,使体系温度升高从而加速脱附分离过程。从图中可以看出,超声雾化水条件下脱附床层的温度较干气条件下仅升高 1~4 ,且始终维持在 40 以下,说明采用这种方法在较低温度下即可实现吸附剂的脱附再生,对于树脂结构的稳定性是非常有利的。

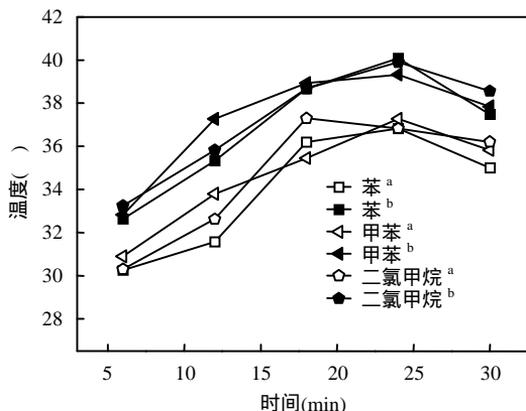


图9 PDVB树脂微波功率640W下脱附床层温度变化
Fig. 9 Temperature changes of PDVB resin under 640W microwave power

a.干燥氮气; b.超声雾化水(0.105g/min)

2.3.6 PDVB树脂再生稳定性考察 为进一步考察树脂在水雾协同微波环境下再生结构的稳定性,对新鲜树脂和循环使用5次后的树脂(雾化水量:0.105g/min;微波功率:800W)进行了XRD小角衍射表征.由图10可以看出,树脂的规整孔道结构在循环使用5次前后保持不变,证明采用水雾协同微波脱附再生PDVB树脂,并不会破坏PDVB树脂的结构,这种脱附再生技术具有较好的工业应用可行性.

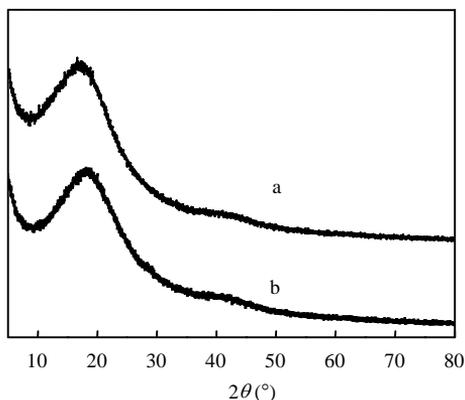


图10 PDVB树脂循环使用前后XRD谱图

Fig.10 XRD patterns of PDVB resin before and after the recycling

a.循环使用5次后的PDVB; b.新鲜PDVB

3 结论

3.1 以溶剂热法合成的PDVB树脂对3种典型

的非极性有机分子均表现出优良的吸附性能,其中对甲苯的吸附容量最大可达10.8126g/g.

3.2 在单一微波加热作用下PDVB树脂对3种有机分子的脱附率约为50%,而在超声雾化水协同作用下则高达90%以上,表明水雾协同微波技术能大幅提高树脂的脱附再生效率.

3.3 微波功率的增大能使树脂对非极性有机分子的脱附率提高10%左右,而水雾量大小及吸附质种类对脱附效果的影响不大.

3.4 水雾协同微波技术能在较低床层温度下(40以下)实现树脂的脱附再生,而不对树脂结构造成破坏,是一种优良的树脂吸附剂再生技术.

参考文献:

- [1] Parmar G R, Rao N N. Emerging Control Technologies for Volatile Organic Compounds [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2009,39(1):41-78.
- [2] Berenjian A, Chan N, Malmiri H J. Volatile organic compounds removal methods: a review [J]. American Journal of Biochemistry and Biotechnology, 2012,8(4):220-229.
- [3] 席劲瑛,武俊良,胡洪营,等.工业VOCs气体处理技术应用状况调查分析 [J]. 中国环境科学, 2012,32(11):1955-1960.
- [4] 我国有机废气治理行业2013年发展综述 [J]. 中国环保产业, 2014,(10):4-9.
- [5] 李永贵,蹇超,葛明桥.活性炭纤维电热再生新方法 [J]. 纺织学报, 2007,(2):5-7.
- [6] Muranaka C T, Julcour C, Wilhelm A-M, et al. Regeneration of Activated Carbon by (Photo)-Fenton Oxidation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010,49(3):989-995.
- [7] Yuen F K, Hameed B H. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2009,149(1/2):19-27.
- [8] Bathen D. Physical waves in adsorption technology—an overview [J]. Separation and Purification Technology, 2003,33(2):163-177.
- [9] 潘能婷,苏展军,蔡显英,等.微波辐射强化再生技术:一种节能环保型吸附剂再生技术 [J]. 广东化工, 2010,(4):3-5.
- [10] Menéndez J A, Arenillas A, Fidalgo B, et al. Microwave heating processes involving carbon materials [J]. Fuel Processing Technology, 2010,91(1):1-8.
- [11] Ania C O, Parra J B, Menendez J A, et al. Microwave-assisted regeneration of activated carbons loaded with pharmaceuticals [J]. Water Research, 2007,41(15):3299-3306.
- [12] 白玉洁,张爱丽,周集体.吸附剂再生技术的研究进展 [J]. 辽宁化工, 2012,(1):21-24.

- [13] 冯文焯,施文健,刘剑青,等.微波技术在污水处理中的研究进展和应用 [J]. 环境污染与防治, 2014,(1):73-79.
- [14] 曹晓强,陆洪省,黄学敏.微波辐照活性炭改性机理研究 [J]. 环境科学与技术, 2011,(6):90-97.
- [15] Santos T, Valente M A, Monteiro J, et al. Electromagnetic and thermal history during microwave heating [J]. Applied Thermal Engineering, 2011,31(16):3255-3261.
- [16] 张小艳,王小文.超声雾化性能的试验研究与回归分析 [J]. 工业安全与环保, 2002,(2):8-13.
- [17] 王璐,梁悦,汪子明,等.超声雾化提取法测定 3 种香料中的挥发性成分 [J]. 分析化学, 2009,(4):597-601.
- [18] Zhang Y L, Wei S, Liu F J, et al. Superhydrophobic nanoporous polymers as efficient adsorbents for organic compounds [J]. Nano Today, 2009,4(2):135-142.
- [19] 王欢,奚红霞,李湘,等.微波再生含 VOCs 的高聚物吸附树脂 [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2001,(8):13-16.
- [20] Long C, Li Y, Yu W H, et al. Removal of benzene and methyl ethyl ketone vapor: Comparison of hypercrosslinked polymeric adsorbent with activated carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012,203:251-256.
- [21] 詹德利,卢晗锋,周瑛,等.DVB-MMA 共聚物树脂吸附水相苯酚的研究 [J]. 中国环境科学, 2013,33(8):1386-1391.
- [22] Zeng X, Yu T, Wang P, et al. Preparation and characterization of polar polymeric adsorbents with high surface area for the removal of phenol from water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010,177(1-3):773-780.
- [23] Huang J H, Zha H W, Jin X Y, et al. Efficient adsorptive removal of phenol by a diethylenetriamine-modified hypercrosslinked styrene-divinylbenzene (PS) resin from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2012,195:40-48.
- [24] Lu H F, Cao J J, Zhou Y, et al. Novel hydrophobic PDVB/R-SiO₂ for adsorption of volatile organic compounds from highly humid gas stream [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013,262:83-90.

作者简介：金玉娇(1990-),女,浙江绍兴人,浙江工业大学硕士研究生,主要从事 VOCs 吸附材料研究。

《中国环境科学》再次获评“RCCSE 中国权威学术期刊(A+)”,位列学科榜首

《中国环境科学》在武汉大学中国科学评价研究中心发布的第四届中国学术期刊评价中获评“RCCSE 中国权威学术期刊(A+)”。中国学术期刊评价按照各期刊的期刊学术质量和影响力指标综合得分排名,将排序期刊分为 A+、A、A-、B+、B、C 6 个等级,评价的 6201 种中文学术期刊中有 316 种学术期刊获评权威期刊(A+),A+为得分排名前 5%的期刊.此次获得“RCCSE 中国权威学术期刊(A+)”称号的环境类期刊有 3 种,《中国环境科学》在环境科学技术与资源科学技术学科内荣登榜首。