

高分子树脂吸附水相有机芳烃类污染物*

朱秋莲 金玉娇 卢晗锋 曹洁晶 柯权利 陈银飞

(浙江工业大学 化学工程学院 催化反应工程研究所 杭州 310014)

摘要: 通过在聚二乙烯基苯(PDVB)树脂表面嫁接甲胺基或丙胺基(PDVB-JA, PDVB-BA), 制备PDVB改性树脂吸附剂, 并考察其对低浓度芳香族化合物(硝基苯、苯乙酮、苯胺、苯酚)水溶液的吸附特性。结果表明, 树脂胺化后对芳香族化合物的吸附容量提高了11~14 mg/g, 特别是对弱极性的苯胺, 其饱和吸附量提高了99.7%。此外, 在实验条件下, PDVB-JA对硝基苯、苯乙酮、苯胺、苯酚的吸附率分别达到95.40%、88.61%、64.34%、27.13%, 吸附容量远大于商业树脂。甲胺基和丙胺基均为供电子基团, PDVB上接枝该类基团, 有利于增强吸附剂与吸附质之间的 $\pi-\pi$ 作用, 另外, 苯乙酮和硝基苯易在树脂表面形成配位化合物, 促进芳香族化合物在该类改性树脂表面的吸附量显著增大。

关键词: 树脂; 吸附; 芳烃; 极性

DOI: 10.13205/j.hjgc.201607005

ADSORPTION OF ORGANIC AROMATIC POLLUTANTS FROM AQUEOUS SOLUTION ONTO POLYMER RESIN

ZHU Qiu-lian, JIN Yu-jiao, LU Han-feng, CAO Jie-jing, KE Quan-li, CHEN Yin-fei

(Research Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The surface of polydivinylbenzene (PDVB) resin was grafted by methylamine and propylamine, denoted as PDVB-JA and PDVB-BA, their performances of adsorption were investigated in removal of four low concentration aqueous aromatic pollutants (hypnone, nitrobenzene, aniline, phenol). Results showed that the adsorption capacities generally increased by 11~14 mg/g after grafting of amine groups on the PDVB. Especially for aniline, its adsorption could be significantly increased by 99.70%. The removal ratios of hypnone, nitrobenzene, aniline, phenol by PDVB-JA were 95.40%, 88.61%, 64.34% and 27.13% respectively, whose adsorption capacity was much higher than commercial adsorbents. As methylamine and amino groups grafted on PDVB are electron-donating substitutes, they enhance the π -electron conjugated structure between adsorbent and adsorbate. In addition, acetophenone and nitrobenzene may be formed coordination compounds on the surface of resin. For these reasons, aromatic compounds adsorption quantity in these modified resins increased obviously.

Keywords: resin; adsorption; aromatics; polarity

0 引言

水体中芳香族污染物稳定性极高, 对环境造成的危害持续时间长^[1-3]。在普通的生化处理单元中很难进行较为彻底地降解, 会使污水处理厂出口废水由于含有低浓度有机污染物而无法达标排放, 这已经成为目前工业污水处理厂最为急迫需要解决的问题之一。在污水处理厂的三级处理中, 吸附净化具有成本低、效率高的特点, 但吸附剂的优劣直接决定了吸附技术的

可行性^[4-5]。目前树脂是在水处理和分离技术中广泛应用的高效吸附剂^[6-7], 相比活性炭具有更高的吸附容量和吸附选择性^[8]。但目前分离树脂普遍为非极性大孔吸附树脂, 对水溶性较好的芳烃有机物(如硝基苯、苯胺、苯乙酮和苯酚)吸附效果不是很理想^[9-12]。另外, 现有研究主要集中在树脂对中、高浓度的水相有机污染物的吸附和分离^[7, 13-14], 而对低浓度水体有机污染物的吸附能力弱, 单依靠树脂孔道的色散力和诱导力吸附是无法达到满意的废水净化率^[15-16]。因此本文针对水体中低浓度(≤ 120 mg/L)水溶性芳香族水体污

* 国家自然科学基金(21107096); 浙江省重大科技专项(2013C03021)。

收稿日期: 2015-10-08

染物,利用孔道结构丰富的聚二乙烯基苯(PDVB)树脂作为基材,在PDVB孔道网络结构表面嫁接甲胺基/丙胺基,改变树脂表面极性大小,由此提高树脂与芳香族化合物之间的极化吸附力,从而开发出一类对低浓度有机污染物具有高吸附性能的多孔树脂,并探索树脂和吸附质之间的极性匹配关系。

1 实验部分

1.1 高分子树脂PDVB的合成

利用水热技术合成PDVB树脂^[17]。将2 g DVB(对二乙烯基苯)溶解于40 mL THF(四氢呋喃)中,再加入0.05 g AIBN(偶氮二异丁腈),室温下搅拌4 h,然后移入聚四氟乙烯内衬的晶化釜,在110 °C条件下晶化48 h,再在室温下冷却,待四氢呋喃挥发完全后即可得到PDVB球状固体颗粒,将制得的PDVB颗粒用样品袋封存以防止在空气中氧化。样品记为PDVB。

1.2 高分子树脂PDVB的氯甲基化

在100 mL三口烧瓶中加入2.5 g PDVB树脂,用15 mL氯甲醚进行溶胀,然后每隔20 min加入0.25 g无水氯化锌,共加入4次,同时机械搅拌,在温度为311 K下反应12 h,反应完成后冷却、过滤,用丙酮及去离子水洗涤至滤液中无氯离子,然后在333 K、真空度为0.1 MPa下干燥4 h,最终得到氯甲基化树脂。样品记为PDVB-LJJ。

1.3 氯甲基化树脂的高交联化

将2.5 g氯甲基化树脂在12 mL的1,2-二氯乙烷中溶胀12 h,机械搅拌,然后升温至323 K,加入0.5 g无水氯化铁作为催化剂,继续搅拌30 min,反应回流1 h,得到高交联树脂。然后用丙酮及去离子水洗涤树脂至滤液中无氯离子,在333 K、真空度为0.1 MPa下真空干燥。样品记为PDVB-GJL。

1.4 高交联化树脂的功能化

将2 g高交联树脂浸置于6 mL甲胺/丙胺溶液中12 h,机械搅拌,在323 K下反应24 h,即可在氯离子的位点上嫁接甲胺基/丙胺基。同样用丙酮及去离子水洗涤树脂至滤液中无氯离子,在333 K、真空度为0.1 MPa下真空干燥。得到的甲胺化树脂记为PDVB-JA、丙胺化树脂记为PDVB-BA。

1.5 吸附剂性能测试

将约0.1 g样品(PDVB-JA, PDVB-BA, PDVB及5种商业树脂)溶于50 mL已配置好的吸附质溶液中(模拟水相污染物),其中包括苯乙酮溶液(106.4 mg/L),苯胺溶液(101.3 mg/L),苯酚溶液(121.0 mg/L),硝

基苯溶液(79.5 mg/L),然后置于30 °C,转速为30 r/min的恒温振荡水浴器中振荡吸附,分别在5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 min取样1次,每次取1 mL,加入去离子水稀释10倍后用UV-2600分光光度计在相应吸收波长下确定溶液浓度,最终溶液浓度基本保持不变,即达到吸附平衡,此时的溶液浓度即认为是吸附平衡浓度。

1.6 吸附剂表征

1.6.1 BET测试

样品的比表面积和孔容在Micromeritics ASAP2020C型吸附仪上测定,吸附测定之前,样品于100 °C下脱附12 h。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。

1.6.2 紫外吸收测试

紫外吸收测试在UV-2600型分光光度计上进行,采用石英比色皿,参比溶液为去离子水,定量分析波长分别为240 nm(苯乙酮)、230 nm(苯胺)、211 nm(苯酚)、195 nm(硝基苯)。

1.6.3 IR测试

红外表征实验采用溴化钾压片法制样,仪器型号为德国BRUKER公司的VECTOR70型红外光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 IR表征

图1为PDVB-GJL树脂与PDVB树脂的FTIR曲线对比,根据文献[13-14, 18],在波数1 261 cm^{-1} 处出现典型的 CH_2Cl 吸收峰,说明经过氯甲基化反应后, CH_2Cl 被成功负载到PDVB树脂上。PDVB-JA树脂与PDVB-BA树脂在波数1 261 cm^{-1} 处的吸收峰相比PDVB-GJL树脂明显减弱,说明甲胺基和丙胺基成功取代了 CH_2Cl 上的氯原子位点,同时PDVB-JA树脂在该处吸收峰比PDVB-BA树脂更弱,说明甲胺基负载量要大于丙胺基负载量。

波数3 440 cm^{-1} 处吸收峰是 —NH— 和 NH_2 的伸缩振动 $\nu(\text{NH}_2 + \text{NH})$,波数1 635 cm^{-1} 处吸收峰是脂肪族内 —NH— 的弯曲振动 $\delta(\text{NH})$,树脂经甲胺化/丙胺化后在上述2处吸收峰明显高于PDVB树脂以及PDVB-GJL树脂,验证了改性过程中甲胺基/丙胺基被成功负载,同时PDVB-JA树脂在这2处吸收峰要强于PDVB-BA树脂,也验证了甲胺基负载量大于丙胺基负载量。红外表征结果充分证明经过三步反应,甲胺基/丙胺基被成功接枝到PDVB树脂上。

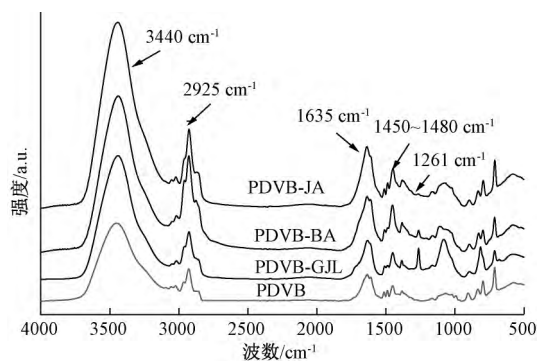


图1 4种树脂的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of the four resins

2.2 BET 表征

由表1可知:树脂经过甲胺化/丙胺化之后其比表面积、孔容相比改性前PDVB树脂有所下降,可能是PDVB树脂接枝甲胺基/丙胺基之后部分孔道被堵塞所致^[4]。进一步比较2种功能化树脂,可以发现两者比表面积相近,但PDVB-JA树脂的孔容却更小,其原因为甲胺基在树脂表面和内部的负载量均高于丙胺基,这与红外图谱中PDVB-JA树脂在—NH—和NH₂的伸缩振动 $\nu(\text{NH}_2 + \text{NH})$ 以及—NH—的弯曲振动 $\delta(\text{NH})$ 2处的吸收峰远大于PDVB-BA树脂的结果一致。于商业树脂相比,经过甲胺化/丙胺化之后的树脂比表面积与5种商业树脂类似,孔径比商业树脂更大,孔容则更小。

表1 样品的BET参数

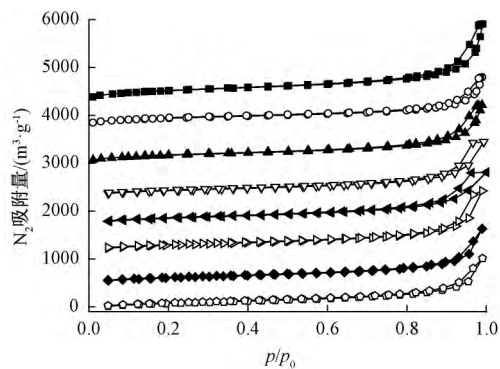
Table 1 Structural characteristics of the samples

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
PDVB	956.3	1.648	11.93
PDVB-JA	682.9	1.065	11.23
PDVB-BA	687.7	1.328	11.78
X-5	643.9	1.86	11.5
AB-8	721.9	1.80	10.0
D101	707.1	2.08	11.7
D1400	692.2	1.90	11.0
XAD-2	676.6	1.76	10.4

注:JA表示甲胺化;BA表示丙胺化。

由图2可知:制备树脂和5种商业树脂的吸附等温线均为典型的第IV类吸附等温线,孔道结构也十分相似:在相对压力 $p/p_0 < 0.2$ 时,吸附线与脱附线重合,且树脂的N₂吸附量增加速率均较小,表明树脂的微孔结构较少;此外,相对压力 p/p_0 在0.9~1.0处等温线出现滞后回环,说明样品存在介孔结构,引起该现象的原因是N₂由于毛细凝聚现象对中孔结构进行填充。

从图3可以看出:改性前PDVB树脂在约2 nm

图2 改性前后树脂及商业树脂的N₂吸附-脱附曲线Fig. 2 The N₂ adsorption-desorption isotherms of the resins

处以及24 nm处均有2个孔径集中峰,树脂经丙胺化后孔径整体向更小的方向偏移,但幅度不大,PDVB-JA树脂的孔径分布和PDVB-BA树脂的分布相比偏移更多,同时在3~4 nm处出现第3个孔径集中峰,因而树脂经甲胺化后平均孔径减小更多。但由于3种树脂中均是1~2 nm的介孔占主导,故改性前后孔径减小程度不大。BET表征结果说明树脂改性前后孔道结构变化较小。

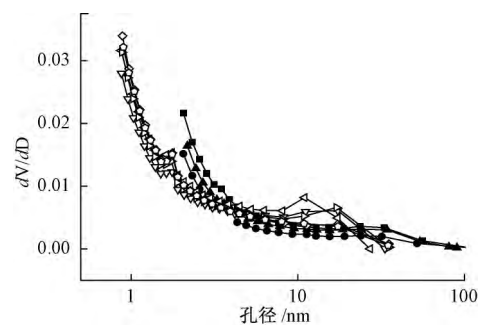


图3 改性前后树脂及商业树脂的孔径分布

Fig. 3 Pore size distribution curves of the resins

2.3 吸附性能比较

2.3.1 吸附不同极性分子的性能对比

图4为聚二乙烯基苯(PDVB)经甲胺以及丙胺功能化之后,考察其在30℃时对苯酚、硝基苯、苯乙酮以及苯胺4种吸附质的吸附效果随时间的变化趋势。发现PDVB-JA树脂在相同条件下对同一吸附质达到的平衡浓度要远低于PDVB-BA树脂,对低浓度芳烃类有机废水的吸附脱除效果更好。根据吸附理论,树脂的比表面积、孔道结构、吸附质和树脂的极性匹配程度、树脂的孔径和吸附质分子的尺寸匹配程度

是影响树脂吸附效果的4个最关键因素^[9]。由表1可以看到:甲胺化树脂和丙胺化树脂的比表面积和孔道结构相差不大,同时4种吸附质粒径均为0.6~0.8 nm,可认为吸附质极性对吸附效果的影响极大。而在4种吸附质中,硝基苯和苯乙酮极性较强,而苯胺和苯酚极性相近且较弱(见表2)。另一方面,甲胺分子的偶极矩略大于丙胺分子的偶极矩,由于2种树脂主体皆为PDVB树脂,故可认为PDVB-JA树脂的极性大于PDVB-BA树脂,由此得出以下结论:1)极性树脂对吸附质的吸附强度随吸附质极性的增加而增加,且树脂极性越大,吸附速率越快;2)树脂和吸附质之间的极性越相近,吸附速率就越快。

表2 几种物质的偶极矩

吸附剂	偶极矩/D
硝基苯	3.96
苯甲酮	2.96
苯胺	1.53
苯酚	1.53
甲胺	1.29
丙胺	1.17

2.3.2 吸附剂改性前后的性能对比

由图4可知:PDVB-JA树脂对硝基苯、苯乙酮、苯胺的吸附效果明显优于PDVB和PDVB-BA树脂,而对于苯酚,PDVB-BA树脂的吸附效果优于PDVB-JA树脂。

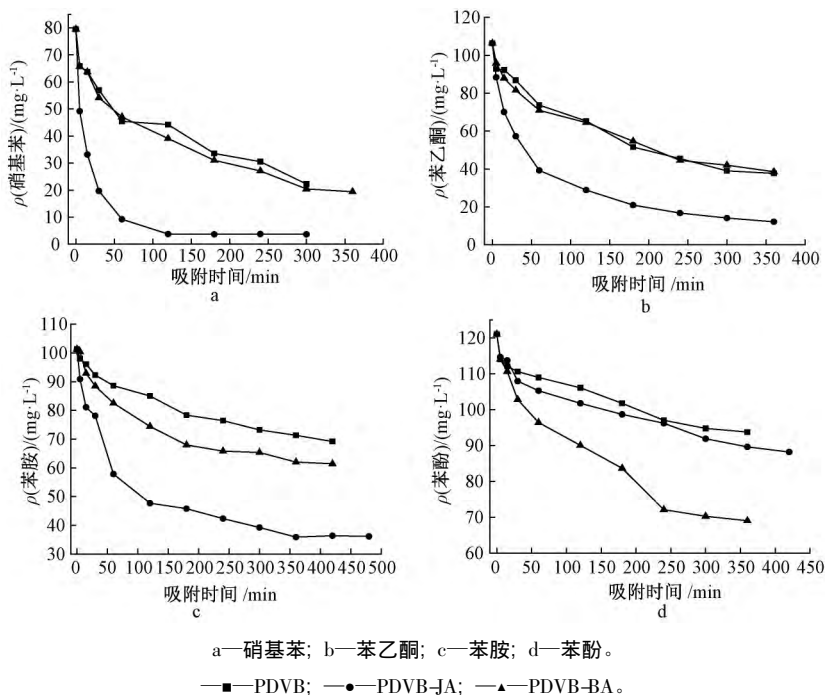


图4 树脂改性前后对4种吸附质的吸附特性随时间变化的趋势

Fig.4 Adsorption properties of the four kinds of adsorbates on modified resin

图5所示为改性前后树脂对不同吸附质的饱和吸附量的对比结果。可知:树脂经改性后尤其是甲胺化后,其对苯乙酮、硝基苯、苯胺、苯酚4种低浓度芳烃类有机废水的吸附效果均显著提高,对应的饱和吸附量分别提高了10.6,11.6,13.9,10.7 mg/g。改性后PDVB对极性较弱的有机物吸附能力也明显提高。特别是苯胺和苯酚,PDVB-JA和PDVB-BA对其饱和吸附量分别提高99.7%和86.6%。

2.3.3 改性树脂与商业树脂的性能对比

图6为改性后树脂和5种商业树脂的吸附效果比较。可知:对于不同极性的吸附质,改性后的树脂尤其是甲胺化树脂的吸附容量和吸附速率均远

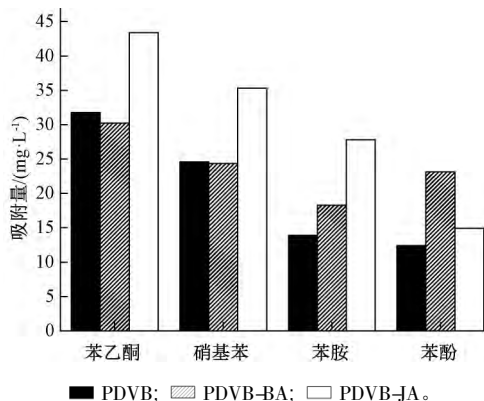


图5 树脂改性前后对4种吸附质饱和吸附量的对比
 Fig.5 Comparison of adsorption saturation for the four kinds of adsorbent before and after modification

远大于商业树脂,改性后树脂中 2 nm 左右的孔结构占主导,介孔面积比商业树脂更大;另外改性树脂表面的官能团也有利于提高吸附容量。上述结

论充分说明,不仅是比表面积和孔容,树脂和吸附质之间的极性匹配在很大程度上也影响树脂的吸附特性^[10]。

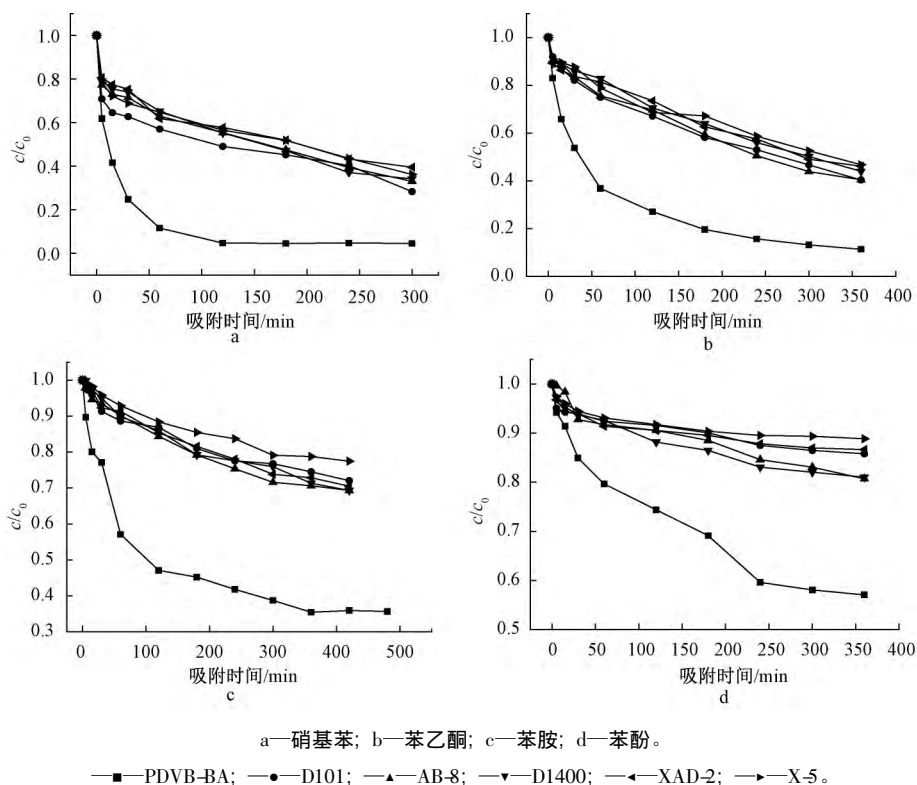


图6 改性树脂和商业树脂对水体中4种吸附质吸附量的对比

Fig. 6 Comparison of adsorption properties of the modified and commercial resins

3 结论

通过对高比表面积的聚二乙烯苯(PDVB)进行胺化改性,发现极性较强的甲胺化PDVB-JA树脂的吸附效果明显优于PDVB和丙胺化PDVB-BA树脂,其中对硝基苯以及苯乙酮的吸附平衡浓度分别可达3.12 mg/L,有机污染物脱除率可达95.40%和88.61%,比纯PDVB树脂要提高23.36%和24.03%。其中改性树脂对极性较弱的有机物的吸附效果更为明显。通过与商业树脂的性能对比,发现PDVB-JA树脂对水体中低浓度芳香族污染物的处理效果要明显优于5种商业树脂,在低浓度污水治理方面应用前景广阔。

参考文献

- [1] Huang L, Huang Q L, Xiao H N, et al. Effect of cationic template on the adsorption of aromatic compounds in MCM-41 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 98 (1/3): 330-338.
- [2] Ruan X C, Zeng Q F, Shi Y X. Experimental study on phenol wastewater treatment by activated carbon regenerated by microwave [J]. *Applied Chemical Industry*, 2010, 39 (7): 952-954.
- [3] Yu C L, Li Y L, Tan X M, et al. Treatment of quinoline-containing wastewater with activated carbon fiber [J]. *Journal of Southwest China Normal University*, 2009, 34 (4): 56-61.
- [4] Rong D, Zhou M H. Adsorptive properties of kapok-based activated carbon fiber [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3 (8): 1419-1424.
- [5] Zhu L Z, Chen B L. Use of bentonite-based sorbents in organic pollutant abatements [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21 (2/3): 420-429.
- [6] Annesini M C, Gironi F, Monticelli B. Removal of oxygenated pollutants from wastewater by polymeric resins: Data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds [J]. *Water Research*, 2000, 34 (11): 2989-2996.
- [7] Zhan D L, Lu H F, Zhou Y, et al. Adsorption of phenol on DVB-MMA copolymer resin in aqueous solution [J]. *China Environmental Science*, 2013, 33 (8): 1386-1391.
- [8] Zhou L X, Peng J H, Qian T C, et al. Research on the sorption of toluene in activated carbon equilibrium and thermodynamics [J]. *Journal of Functional Materials*, 2011, 42 (4): 753-756, 759.

(下转第133页)

带来经济效益。虽然废弃打印机的可回收资源量巨大,但是我国目前的回收量很低,导致资源不能及时回收利用,部分有害物质滞留在环境中会对环境和人类健康造成危害。因此,对废弃打印机进行科学有效的回收显得尤为重要。

参考文献

- [1] 白雪. “重拳”整治废弃电器电子拆解问题[EB/OL]. <http://www.ceh.com.cn/cjpd/2015/01/840910.shtml>. 2015-01-10.
- [2] 李磊. 变废为宝废电垃圾堆上矗起大行业[EB/OL]. <http://www.cgnews.cn/articles/25842>. 2015-02-16.
- [3] 朱坦,高帅. 生态文明建设与再生资源产业[J]. 再生资源与循环经济, 2014, 7(1): 9-11.
- [4] 宋庆彬,李金惠,董庆银,等. 我国废旧硒鼓墨盒回收与处理现状研究[J]. 环境工程, 2015, 33(7): 113-117.
- [5] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 废弃电器电子产品处理目录(2014年版)[EB/OL]. http://www.sdpc.gov.cn/zcfb/zcfb/201502/t20150213_664456.html. 2015-02-19.
- [6] Simon Wilkinson, Noel Duffy, Matt Crowe. Waste from Electric and Electronic Equipment in Ireland[R]. Astatus report, Ireland, 2001: 68-81.

- [7] 代颖,马祖军. 废旧家电回收处理体系及管理机制[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 148-156.
- [8] 胡华龙,邱琦,温雪峰,等. 电子废物综合管理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 16-28.
- [9] 阮久莉,郭玉文,乔琦. 我国打印机的废弃量预测及管理对策[C]// 中国环境科学学会. 中国环境科学学会学术年会论文集, 2014.
- [10] 谢俊,刘卫东,杨琴华,等. 废弃电路板非金属粉末作为水泥增强材料的试验研究[J]. 水资源与水工程学报, 2014, 25(5): 155-159.
- [11] 阮菊俊. 破碎废弃硒鼓废弃冰箱箱体的涡流分选及工程应用[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
- [12] HJ 527—2010 废弃电器电子产品处理污染控制技术规范[S].
- [13] 郭兆颖. 喷墨打印机墨盒的再生[J]. 电脑界, 2001(2): 89-90.
- [14] 陆迪. 喷墨打印墨水的研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2008.

第一作者: 宋广翰(1989-),男,硕士研究生,主要研究方向为电子废弃物资源化。921823434@qq.com

通信作者: 苑文仪(1982-),男,博士,副教授,主要研究方向为电子废弃物资源化。wyuan@sspu.edu.cn

(上接第24页)

- [9] Busca G, Berardinelli S, Resini C, et al. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160(2/3): 265-288.
- [10] Rawajfih Z, Nsour N. Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant-modified bentonite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 298(1): 39-49.
- [11] Juang R S, Shiau J Y, Shao H J. Effect of temperature on equilibrium adsorption of phenols onto nonionic polymeric resins[J]. Separation Science and Technology, 1999, 34(9): 1819-1831.
- [12] Juang R S, Shiau J Y. Adsorption isotherms of phenols from water onto macroreticular resins[J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 70(3): 171-183.
- [13] Huang J H, Jin X Y, Mao J L, et al. Synthesis, characterization and adsorption properties of diethylenetriamine-modified hypercrosslinked resins for efficient removal of salicylic acid from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 217: 406-415.
- [14] Lou S, Chen Z B, Liu Y F, et al. New way to analyze the adsorption behavior of flavonoids on macroporous adsorption resins functionalized with chloromethyl and amino groups[J]. Langmuir, 2011, 27(15): 9314-9326.

- [15] Qiu Y P, Ling F, Cheng H Y, et al. Equilibrium and kinetic adsorption of a reactive black KNB dye on polydivinylbenzene and styrene-divinylbenzene copolymer resins[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2007, 25: 163-170.
- [16] Gluszczyk P, Jamroz T, Sencio B, et al. Equilibrium and dynamic investigations of organic acids adsorption onto ion-exchange resins[J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2004, 26(3): 185-190.
- [17] 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.
- [18] Huang J H, Jin X Y, Deng S G. Phenol adsorption on an N-methylacetamide-modified hypercrosslinked resin from aqueous solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 192: 192-200.

第一作者: 朱秋莲(1989-),女,硕士研究生,主要研究方向为环境催化。abc@zjut.edu.cn

通信作者: 卢晗锋(1977-),男,博士,教授,主要研究方向为环境催化。luhf@zjut.edu.cn