

大孔吸附树脂对芳香族化合物的吸附研究

张佳志^{1,2}, 黄游^{2,3}, 刘伟^{1,2}, 梁好均^{1,2}

(1. 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 安徽合肥 230026;
2. 中国科学技术大学—香港城市大学环境科学技术联合实验室, 江苏苏州 215123;
3. 苏州有色金属研究院, 江苏苏州 215021)

摘要: 研究了不同温度下, 大孔吸附树脂 DA201-C II 对水溶液中纯组分的苯酚、苯胺、对氯苯酚、对氯苯胺, 混合组分的苯酚-苯胺、对氯苯酚-对氯苯胺的静态吸附行为。结果表明, 在考察温度与浓度范围内, 纯组分的吸附等温线符合 Freundlich 方程, 吸附量顺序为苯酚 < 苯胺 < 对氯苯酚 < 对氯苯胺; 混合体系中各组分的吸附数据也可以用 Freundlich 模型很好地拟合。与相同平衡浓度的纯组分吸附相比, 苯酚-苯胺混合溶液中两种分子共存会增加该体系的总吸附量; 而对氯苯酚-对氯苯胺体系的总吸附量降低, 小于纯组分对氯苯胺的量。同时, 分析了吸附热力学函数和各吸附现象的原因。

关键词: 芳香族化合物; 大孔吸附树脂; Freundlich 模型; 吸附热力学

中图分类号: O647.33 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2010.07.008

Studies on the adsorption of aromatic compounds onto adsorbent resin

ZHANG Jiazhi^{1,2}, HUANG You^{2,3}, LIU Wei^{1,2}, LIANG Haojun^{1,2}

(1. Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;
2. Advanced Laboratory of Environmental Research and Technology, USTC-CityU, Suzhou 215123, China;
3. Suzhou Nonferrous Metals Research Institute Company Limited, Suzhou 215021, China)

Abstract: The static equilibrium adsorption of phenol, aniline, p-chlorophenol, p-chloroaniline in the pure component system, and phenol—aniline, p-chlorophenol—p-chloroaniline in the two-component system on DA201-C II were investigated at different temperatures. The results show that all the adsorption isotherms of pure component system are correlated with Freundlich equation within the studied range of temperature and concentration, and that the adsorption capacity follows the order phenol < aniline < p-chlorophenol < p-chloroaniline. The adsorption data of each component in the two-component systems also fit Freundlich model. In comparison with the adsorption of the pure component system at the same equilibrium concentration, the coexistence of phenol and aniline molecules in aqueous solution will heighten the total adsorbed amounts of this binary solutes system, while the total uptakes from p-chlorophenol—p-chloroaniline system decrease, lower than those from single p-chloroaniline. Moreover, the adsorption thermodynamics of aromatic compounds and reasons for every adsorption phenomenon were analyzed.

Key words: aromatic compounds; adsorbent resin; Freundlich model; adsorption thermodynamics

收稿日期: 2010-01-15; 修回日期: 2010-04-10

基金项目: 国家自然科学基金(20874094)资助。

作者简介: 张佳志, 男, 1985年生, 硕士生。研究方向: 吸附材料合成与应用。E-mail: jzzhang@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 梁好均, 博士/教授。E-mail: hjliang@ustc.edu.cn

0 引言

芳香族化合物苯酚、苯胺、对氯苯酚、对氯苯胺是石化、农药、染料等行业的化工原料,广泛地存在于这些行业的废水中;同时又是高毒的“三致物质”,被美国环保署等列为优先控制污染物^[1-2].含这些污染物的废水未经处理直接排放,会对环境和人体造成非常严重的危害.大孔吸附树脂为多孔网状结构的高分子材料,具有物化性质稳定、比表面积高、吸附容量大、再生容易等优点.利用大孔吸附树脂处理有机污染物废水,不仅可以有效地解决污染问题,还可实现资源的回收与利用.迄今为止,研究最多的是水溶液中纯组分有机物的吸附,然而,实际工业废水中常含有多种污染物,浓度高、多组分共存使得吸附过程与机理复杂化^[3-5].近年来,树脂吸附多组分芳香族化合物废水的研究引起了人们的关注.对于芳香族弱酸-芳香族弱碱混合体系,一种吸附质含有弱 Lewis 酸性官能团、另一种吸附质含有弱 Lewis 碱性官能团,分子间作用比较复杂,在树脂上的吸附行为及其机理目前还缺乏足够的认识与了解.

本文利用大孔吸附树脂 DA201-C II 研究了芳香族化合物苯酚、苯胺、对氯苯酚、对氯苯胺的纯组分吸附过程,考察了两类芳香族弱酸-弱碱混合体系的吸附行为,并计算了热力学函数,从而为有机物多组分吸附和工业废水处理提供更多的理论依据.

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

甲醇(色谱纯)购自 Fisher Scientific 公司,苯酚、苯胺、对氯苯酚、对氯苯胺(分析纯,部分属性见表 1)及其他试剂购于国药集团化学有限公司.大孔吸附树脂 DA201-C II 由江阴市有机化工厂提供,属性如下:非极性的聚苯乙烯型大孔吸附树脂,比表面积 1369 m²/g,平均孔径 3.5 nm,微孔面积 747 m²/g,微孔体积 0.396 mL/g,深褐色.

ZD-85(A)气浴恒温振荡器由金坛荣华仪器制造有限公司提供;Waters 2695 高效液相色谱仪由美国 Waters 公司提供;APSP 2020 表面自动分析仪由美国 Micromeritics 仪器公司提供;Milli-Q 超纯水仪由美国 Millipore 公司提供.

1.2 吸附实验

所用树脂用乙醇于 343 K 索氏抽提 8 h 以上,再在 333 K 真空干燥 24 h 以备使用.准确称取 0.05 g 预处理的树脂,置于具塞三角烧瓶中,用 0.3 mL 乙醇润洗并用 Milli-Q 水洗净滤干;然后移入 50 mL 浓度范围为 1~6 mmol/L 的芳香化合物纯组分水溶液,塞紧烧瓶并置于振荡器中,设定温度为 298 K(或 308 K)恒温振荡 24 h 以上.混合吸附过程相似,只是将纯组分水溶液换成混合组分水溶液,且各组分的摩尔浓度均为纯组分水溶液的一半.上述芳香族化合物的水溶液的 pH 均已调为中性,以抑制吸附质的离解.

芳香族化合物水溶液的浓度通过高效液相色谱(HPLC)法,以 C18 柱为分析柱,乙酸-乙酸铵和甲醇为流动相分析得到.树脂的平衡吸附量 Q_e /(mmol · g⁻¹)由公式计算出: $Q_e = V(C_i - C_e)/W$.其中, W/g 为干树脂质量; V/L 为溶液体积; $C_i/(mmol · L^{-1})$ 和 $C_e/(mmol · L^{-1})$ 分别为原始溶液与吸附平衡溶液的浓度.

2 结果与讨论

2.1 纯组分溶液的静态吸附

描述吸附等温线的经典模型有 Langmuir 方程和 Freundlich 方程. Langmuir 方程的理论基础是单分子层吸附、吸附剂表面的活性位点分布均匀^[6]; Freundlich 方程的假定条件为吸附剂表面上的吸附位点的能量分布不均匀^[6].表达式分别如下,

Langmuir 方程:

$$Q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

表 1 四种芳香族化合物的部分属性

Tab. 1 Some characteristics of the four aromatic compounds

category	phenol	aniline	p-chlorophenol	p-chloroaniline
appearance	white crystal	colorless liquid	white crystal	white crystal
molecular weight/(g · mol ⁻¹)	94	93	128.5	127.5
solubility (293 K, g/100 g H ₂ O)	6.7	3.4	2.7	0.3
pKa	9.98	9.42*	9.20	10.02*

【注】 * pKb.

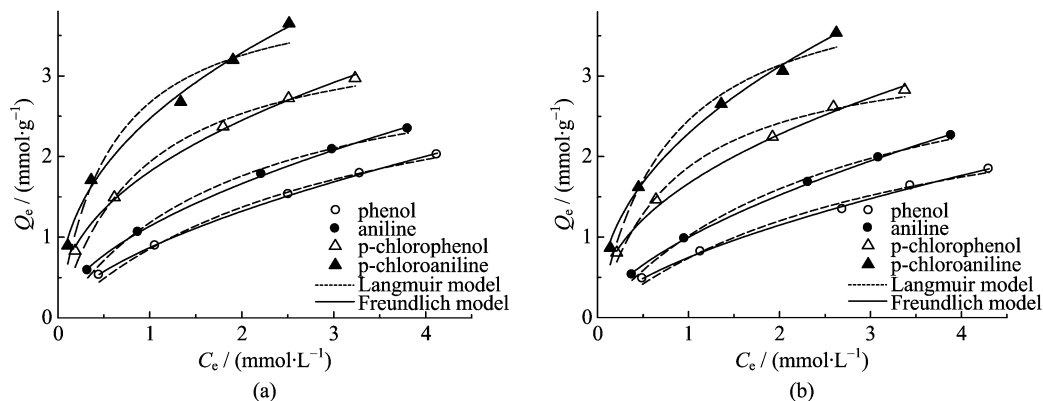


图 1 298 K(a)与 308 K(b)下芳香族化合物纯组分的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms for aromatic compounds in pure solute systems at 298 K (a) and 308 K (b)

表 2 芳香族化合物纯组分的等温线模型参数

Tab. 2 Model isotherm parameters for the pure aromatic compounds adsorption system

compounds	T/K	Langmuir model			Freundlich model		
		K_L	Q_m	R^2	K_F	n	R^2
phenol	298	0.330	3.447	0.986	0.872	1.665	0.999
	308	0.302	3.193	0.983	0.747	1.610	0.998
aniline	298	0.521	3.448	0.981	1.137	1.822	0.999
	308	0.370	3.760	0.989	0.999	1.646	0.999
p-chlorophenol	298	1.109	3.675	0.971	1.814	2.312	0.998
	308	1.211	3.415	0.980	1.667	2.224	0.996
p-chloroaniline	298	1.783	4.167	0.952	2.470	2.426	0.991
	308	1.291	4.351	0.973	2.289	2.238	0.995

Freundlich 方程:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

式中, $Q_m/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$ 为树脂的饱和吸附容量; $K_L/(\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1})$ 为吸附平衡常数, 与吸附结合能有关; $K_F/(\text{mmol}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$ 和 n 为常数, 分别与吸附能力和吸附强度有关.

298 K 与 308 K 下, 树脂对芳香族化合物纯组分溶液的吸附等温线如图 1(a) 和图 1(b) 所示, 用上述两吸附模型分别拟合, 各参数列于表 2. 由相关系数 R^2 及图 1 可知, Freundlich 方程较之 Langmuir 方程拟合程度更好(前者的相关系数 R^2 在 0.991~0.999 之间), 即在考察浓度范围内, Freundlich 方程比 Langmuir 方程更适合描述这四种芳香化合物的吸附等温线, 吸附为多分子层吸附. Freundlich 常数 n 均大于 1, 说明树脂 DA201-C II 对四种芳香化合物的吸附是优惠吸附^[7-8].

从表 2 还可以看出, 树脂 DA201-C II 对芳香族化合物的吸附量随着温度的升高而降低. 这说明吸附是放热的过程, 降低温度有利于吸附; 体现了物理

吸附的特征. 同时, 吸附量的减少也跟芳香族化合物在水中的溶解度随温度的升高而增加有关. 芳香族化合物在树脂上的吸附量顺序为: 苯酚 < 苯胺 < 对氯苯酚 < 对氯苯胺. 由于 DA201-C II 是非极性的大孔吸附树脂, 对芳香化合物吸附量的大小不仅受到吸附质分子的芳环与树脂骨架的苯环间 $\pi-\pi$ 共轭作用的影响^[9], 还与(作为溶质的)吸附质-溶剂水间的作用力有关. 吸附质在水中的溶解度越小、疏水性越强, 其与大孔吸附树脂的亲和力就会越大, 因而越容易被吸附. 如表 1 所示, 对氯苯胺、对氯苯酚、苯胺、苯酚在水中的溶解度依次增大, 故在树脂上的平衡吸附量依次减小.

2.2 混合组分溶液的静态吸附

树脂 DA201-C II 吸附混合溶液时, 两种芳香族化合物分子在水溶液中共存使得吸附过程更加复杂, 可能会出现分子间的干扰、氢键作用、吸附位点竞争等现象.

2.2.1 苯酚-苯胺混合溶液

图 2(a)、图 2(b) 分别为 298 K 与 308 K 下, 苯

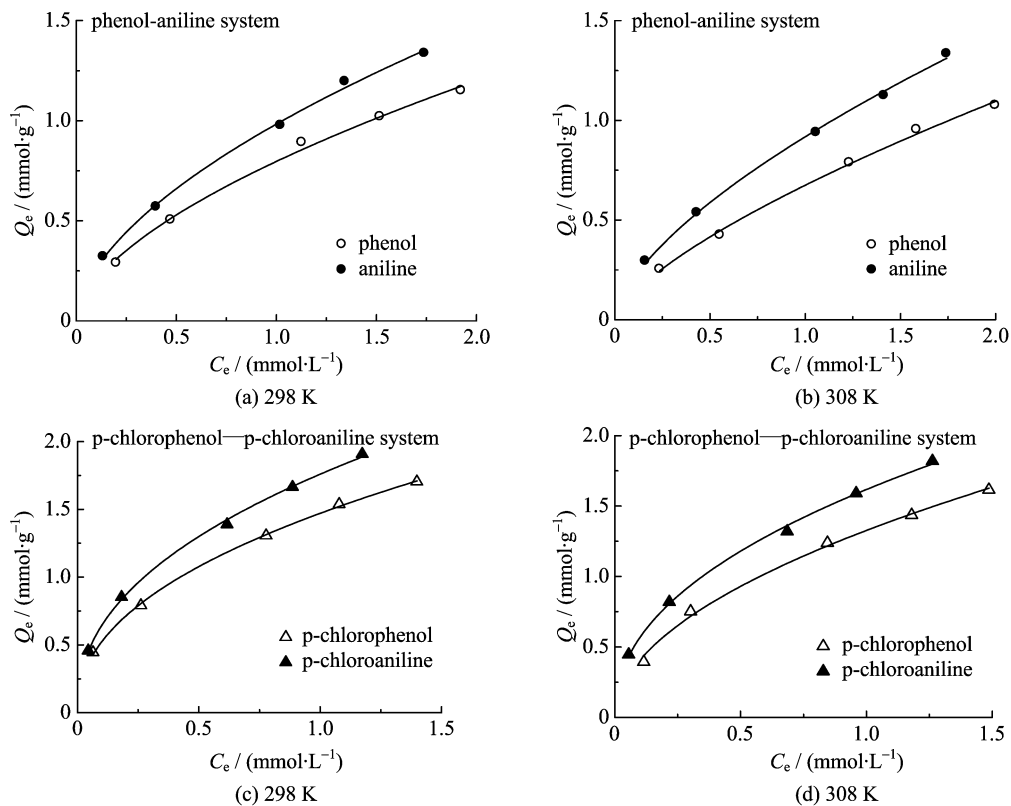


图 2 不同温度下,苯酚—苯胺混合体系和对氯苯酚—对氯苯胺混合体系中各组分的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of each adsorbate in phenol—aniline, p-chlorophenol—p-chloroaniline two-components system at different temperatures

表 3 混合体系中芳香化合物的 Freundlich 方程参数

Tab. 3 Parameters of aromatic compounds for Freundlich equation in the two-component systems

system	compounds	T/K	Freundlich model		
			K_F	n	R^2
phenol-aniline system	phenol	298	0.796	1.693	0.994
		308	0.678	1.430	0.996
	aniline	298	0.983	1.741	0.997
		308	0.918	1.556	0.998
p-chlorophenol—p-chloroaniline system	p-chlorophenol	298	1.471	2.229	0.999
		308	1.327	1.950	0.995
	p-chloroaniline	298	1.759	2.287	0.998
		308	1.617	2.197	0.997

酚-苯胺混合溶液中各组分的吸附等温线。比较两图可知,该混合体系中,吸附温度低时苯酚或苯胺的吸附量大,降低温度有利于吸附;同一温度下,树脂 DA201-C II 对混合溶液中苯胺的吸附量大于苯酚。这些现象与纯组分溶液的吸附一致。用 Freundlich 方程对各组分的数据进行拟合,发现该方程能很好地描述混合溶液中各组分的吸附等温线,相关系数 $R^2 > 0.994$,所有计算结果是可信的,各参数见表 3。

通过图 2 中苯酚、苯胺各自的平衡吸附量可以推导得到苯酚-苯胺混合体系的总吸附量,不同温度下该混合体系的吸附等温线如图 3 所示。将其与图 1 中的纯组分苯胺(或苯酚)比较发现,同一温度与吸附平衡浓度下,DA201-C II 对前者的吸附量大于后者,即苯酚、苯胺共存于溶液中增加了该体系的总吸附量。这说明混合共存的苯酚、苯胺吸附到 DA201-C II 表面的过程中,分子间发生竞争作用的同时,还有协同效应,互相促进吸附。

虽然混合吸附时苯酚分子和苯胺分子会相互抢占树脂表面的吸附位点,但是两者的疏水性等差别不大,同一浓度下在树脂 DA201-C II 上的吸附量相差较小,当两吸附质分子间存在有利作用的条件时就可能出现混合吸附总量增加、互相促进吸附的现象. 这种有利因素可能是两吸附质分子间的弱 Lewis 酸碱作用以及分子在吸附表面排列紧密程度的改变. 随着吸附的进行,更多数量的芳香化合物分子束缚于树脂表面,分子间高度拥挤、互相排斥,一些平伏的苯酚或苯胺分子会重排改变取向状态,变为只有部分非极性芳环接触表面的竖直取向,极性基团伸向水相中^[10]. Zhang 等^[5,11]认为,这些伸向水相的极性—OH(或—NH₂)与溶液中苯胺的—NH₂(或苯酚的—OH)发生的酸碱作用、氢键给体苯酚与受体苯胺间 Lewis 作用使得吸附表面的分子间排列更加紧密、两吸附质形成更大疏水性的复合分子等都会增加吸附量.

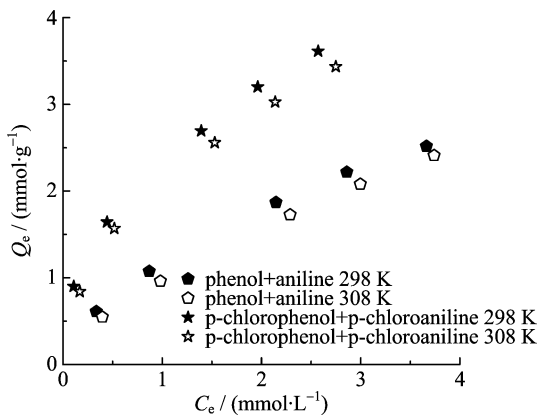


图 3 298 K 和 308 K 下,苯酚-苯胺混合体系与对氯苯酚-对氯苯胺混合体系的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of phenol-aniline, p-chlorophenol-p-chloroaniline two-components system at 298 K and 308 K

2.2.2 对氯苯酚-对氯苯胺混合溶液

对氯苯酚-对氯苯胺混合体系中各组分在不同温度下的吸附等温线见图 2(c)与图 2(d). 从图中可以看出,温度和吸附质的性质对各组分吸附量的影响与纯组分的吸附相同. 拟合结果显示,混合溶液中对氯苯酚、对氯苯胺的吸附等温线都能很好地符合 Freundlich 方程,相关性显著($R^2 > 0.995$),各参数见表 3.

与苯酚-苯胺体系不同,对氯苯酚-对氯苯胺体系的总吸附量(见图 3)大于纯组分对氯苯酚的吸附

量(图 1),而小于纯组分对氯苯胺的吸附量(图 1),吸附等温线处于二者之间. 这说明该混合吸附过程仅仅表现为两种芳香吸附质互相竞争树脂表面的活性位点,未出现分子间互相促进吸附的现象. 这与带孤对电子的氯取代基—Cl 引起对氯苯酚、对氯苯胺的性质变化有关. 可能是,与苯酚-苯胺混合体系相比,对氯苯酚和对氯苯胺的疏水性差别较大,混合吸附时树脂表面吸附上对氯苯酚的量远小于这些表面用于吸附对氯苯胺时的量,即使有 Lewis 作用等也无法弥补疏水作用的差别造成的损失量;也可能是,极性基团—Cl 的存在使两分子间排斥增大,吸附表面分子不能紧密排列, Lewis 作用受影响等,吸附面积相对减少,因而吸附总量小于纯组分的对氯苯胺.

2.3 芳香族化合物的吸附热力学性质

芳香族化合物的吸附自由能变可以依据 Gibbs 方程,通过吸附等温线衍生得到^[12-13],

$$\Delta G = -RT \int_0^X q \frac{dX}{X} \quad (3)$$

式中, R 为气体常数; T 为绝对温度; X 为吸附质在溶液中的摩尔分数; q 为吸附剂的吸附量. 当吸附等温线符合 Freundlich 方程时,吸附自由能与吸附量 q 无关,上式可简写为^[13-14]

$$\Delta G = -nRT \quad (4)$$

其中, n 为 Freundlich 方程常数.

等量吸附焓变可以通过 Van't Hoff 方程得出^[13]:

$$\ln C_e = -\ln K + \Delta H/RT \quad (5)$$

K 为常量. 依据 Freundlich 方程,可以先计算出特定的吸附量 Q_e 下,不同的温度 T 所对应的平衡浓度 C_e ,然后代入上式即可得到吸附焓变 ΔH .

根据 Gibbs-Helmholtz 方程来计算吸附熵变 ΔS ^[13]:

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (6)$$

热力学函数计算结果列于表 4. 吸附自由能变 ΔG 是吸附驱动力的体现. ΔG 均为负值,说明芳香族化合物倾向于从溶液中吸附到大孔吸附树脂 DA201-C II 的表面,吸附自发进行. 等温吸附焓变 $\Delta H < 0$ 且绝对值小于 40 kJ/mol,表明吸附是放热的物理吸附过程,降低温度有利于吸附. 吸附质分子总是优先占有热能高的表面吸附点^[12]. 焓变的绝对值随着吸附量的增加而减小,说明该吸附剂表面的不均匀性. 吸附质分子在树脂表面的运动与它被吸附前在水溶液中的运动相比受到了很大的束缚,分

表 4 298 K 下芳香化合物的吸附热力学性质

Tab. 4 The adsorption thermodynamic properties of aromatic compounds at 298 K

system	adsorbate	$Q_e/(mmol \cdot g^{-1})$	$\Delta H/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
pure solute system	phenol	0.5	-21.30	-4.13	-57.62
		1.0	-18.39		-47.85
	aniline	0.5	-27.35	-4.51	-76.64
		1.0	-18.05		-45.44
	p-chlorophenol	1.0	-18.33	-5.73	-42.28
		1.5	-15.62		-33.19
	p-chloroaniline	1.0	-25.96	-6.01	-66.95
		1.5	-20.14		-47.42
phenol-aniline system	phenol	0.5	-27.46	-4.20	-78.05
		1.0	-13.52		-31.28
	aniline	0.5	-17.71	-4.31	-44.97
		1.0	-7.90		-12.05
	p-chlorophenol	1.0	-23.51	-5.52	-60.37
		1.5	-14.89		-31.44
	p-chloroaniline	1.0	-18.02	-5.67	-41.44
		1.5	-15.22		-32.05

子的排列比水溶液中有序、混乱度下降,所以熵变为负值。

3 结论

大孔吸附树脂 DA201-C II 对芳香族化合物纯组分溶液的吸附符合 Freundlich 方程,吸附量顺序依次为苯酚<苯胺<对氯苯酚<对氯苯胺,降低温度有利于吸附。Freundlich 模型也能很好地描述混合溶液中各组分的吸附等温线。与纯组分的吸附相比,苯酚-苯胺混合溶液中两种分子的共存会增加该体系的总吸附量,吸附量的增加可解释为 Lewis 作用和分子在吸附剂表面排列更加紧密所致。而对氯苯酚-对氯苯胺体系,因对位极性取代基—Cl 的影响,总吸附量降低,小于纯组分对氯苯胺的吸附量。各芳香化合物的吸附自由能变、焓变和熵变均为负值,说明芳香族化合物倾向于从溶液中吸附到大孔吸附树脂 DA201-C II 的表面,吸附自发进行,是放热的物理吸附过程,芳香化合物分子被吸附后在树脂表面上的运动受到了较大地限制。

参考文献(References)

[1] Dabrowski A, Podkoscielny P, Hubicki Z, et al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review [J]. *Chemosphere*, 2005, 58(8): 1 049-1 070.

[2] Donaldson F P, Nyman M C. Short-term interactions of aniline and benzidine with three soils in both natural and artificial matrices [J]. *Chemosphere*, 2006, 65

(5):854-862.

[3] Ahmaruzzaman M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents; A review [J]. *Adv Colloid Interf Sci*, 2008, 143: 48-67.

[4] Allen S J, McKay G, Porter J F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2004, 280(2): 322-333.

[5] Zhang Weiming, Xu Zhengwen, Pan Bingcai, et al. Adsorption enhancement of laterally interacting phenol/aniline mixtures onto nonpolar adsorbents [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(11): 2 044-2 049.

[6] Al-Asheh S, Banat F, Al-Omari R, et al. Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data [J]. *Chemosphere*, 2000, 41(5): 659-665.

[7] Li Aimin, Zhang Quanxing, Zhang Gencheng, et al. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent [J]. *Chemosphere*, 2002, 47(9): 981-989.

[8] Wang Jianping, Feng Huimin, Yu Hanqing. Analysis of adsorption characteristics of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by activated carbon fiber [J]. *J Hazard Mater*, 2007, 144(1/2): 200-207.

[9] Pan B C, Zhang X, Zhang W M, et al. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solution onto a macroporous polymer and its aminated derivative; isotherm analysis [J]. *J Hazard Mater*, 2005, B121: 233-241.

(下转第 733 页)