

文章编号:1671-6833(2010)05-0009-04

CMB - CMB - XDC 吸附树脂对甲苯的吸附行为研究

原思国, 周小会

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要:首次研究了非苯乙烯型 CMB - CMB - XDC 吸附树脂对甲苯的吸附性能, 考察了树脂结构、体系浓度、时间等对吸附的影响。结果表明:在含甲苯的水溶液($C_0 = 341.93 \text{ mg/L}$)、蒸汽和水面液膜体系中, 该树脂对甲苯的吸附量分别可达 241, 2 580, 2 536 mg/g , 明显高于苯乙烯型 H103 吸附树脂的吸附量 223, 507, 1 453 mg/g ; 该树脂对水溶液中甲苯的吸附 75 min 达到完全平衡, 平衡吸附量随体系质量浓度的增加而增大。CMB - CMB - XDC 树脂吸附速度快、容量大, 可经再生反复使用, 预期在非极性芳烃废气(水)净化及突发污染事故中的快速处理领域具有很好的应用前景。

关键词:非苯乙烯型树脂; 甲苯; 吸附; 突发污染事故

中图分类号: TQ319 **文献标识码:** A

0 引言

甲苯是一种对人类泌尿系统及肌肉骨骼发育均有较大损害的基本化工原料, 目前对它的吸附滤除多采用颗粒活性炭材料, 但由于活性炭再生困难且易破碎, 因此其应用范围受到一定限制。与上述情况相比, 近年来发展迅速的高分子吸附树脂既具有活性碳的吸附能力, 又可再生重复使用, 且物理、化学性质相对稳定, 因此在极性有机废水(气)处理方面得到了广泛的应用^[1-3]。但利用吸附树脂处理非极性甲苯废水废气的研究相对较少^[2, 4], 且对非极性芳烃泄漏所造成的水面突发性污染治理方面则迄今未见报道。近年来, 笔者利用双氯甲基芳烃自身或与苯、联苯等简单有机小分子, 通过连续 Friedel - Crafts 烷基化聚合反应合成了鲜见报道的非苯乙烯型高比表面积吸附树脂新材料^[5-6]。其后, 笔者首次研究了其中的

CMB - CMB - XDC 树脂对水溶液、气态及液膜表面状态下甲苯的吸附性能; 作为对比, 测试了骨架结构与该材料相似的 H103 吸附树脂在同样条件下对甲苯的吸附性能。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

GC - 9800 气相色谱仪, 上海科创色谱仪器有限公司; 国华 (BS - IE) 振荡培养箱, 常州国华电器有限公司; 直筒式石英弹簧秤, 中国科学院上海硅酸盐研究所; 甲苯, 分析纯; 丙酮, 分析纯; H103 树脂, 南开大学化工厂生产; CMB - CMB - XDC 树脂, 按文献[6]制备。两种吸附树脂的孔结构性能见表 1。

1.2 实验方法

1.2.1 树脂的预处理

所用树脂使用前用丙酮抽提约 5 h, 然后在真

表 1 树脂的孔结构性能

Tab. 1 The chemistry and pore structure properties of adsorption resins

| 树脂种类 | 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 平均孔 半径/nm | 微孔面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 孔体积/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 微孔体积/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) |
|---------------------|---|--------------|---|---|--|
| CMB - CMB - XDC | 1 780 | 2.355 | 895 | 2.096 | 0.502 |
| H103 ^[7] | 1 000 ~ 1 100 | 4.25 ~ 4.75 | — | 1.08 ~ 1.12 | — |

收稿日期:2010-04-22; 修订日期:2010-06-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20574063)

作者简介:原思国(1952-), 男, 河南开封人, 郑州大学教授, 博士生导师, 主要从事反应与功能性高分子材料的合成与性能研究, E-mail: yuansiguo2005@yahoo.com.cn.

空干燥箱中于 353 K 下干燥 5 h 以上。

1.2.2 对水中甲苯的吸附实验

准确称取经预处理并干燥至恒重的 CMB - CMB - XDC、H103 树脂约 0.2 g 于 2 个 250 mL 的锥形瓶中,分别加入 150 mL 一定质量浓度的甲苯水溶液。密封后,在 303 K 下恒温振荡吸附,隔一定时间取 1 mL 溶液分析测定树脂对甲苯的吸附量 Q_t ,直至溶液浓度不再变化为止。初始溶液质量浓度及不同时间所取溶液质量浓度均采用顶空气相色谱法测试^[8],吸附量 Q_t 按下式计算:

$$Q_t = [(C_{t-1} - C_t) \times V_t / m] + Q_{t-1}$$

式中: Q_t 和 Q_{t-1} 分别为 t 时刻和 t 前一个时刻时的吸附量,mg/g; C_t 和 C_{t-1} 分别为 t 时刻和 t 前一个时刻时的溶液质量浓度,mg/L; V_t 为 t 时刻时锥形瓶中所剩溶液体积,L; m 为所加树脂质量,g。

采用分配系数 K_p ^[9]来评价树脂对甲苯的吸附效果: $K_p = (C_s / C_w) \times 1\,000$,mL/g。其中, C_s 为树脂颗粒相中的甲苯质量浓度,mg/L; C_w 为吸附平衡时溶液中甲苯质量浓度,mg/L。

1.2.3 对甲苯蒸气的吸脱附实验

向贴有刻度尺的标本瓶底部加入一定量液态甲苯,密封后将标本瓶放入 298 K 恒温振荡箱中。1 h 后将石英弹簧秤挂于标本瓶内,石英弹簧秤底部挂一盛有 50 mg 树脂的铝箔盒。定期观察石英弹簧秤的长度变化并记录所在刻度,至长度不变化为止,然后根据胡克定律计算平衡吸附量。将吸附饱和的树脂露置于空气中,使其吸附的甲苯自然挥发,隔一定时间称重。

1.2.4 甲苯泄漏突发污染模拟实验

向干净的玻璃干燥器中依次加入 500 mL 蒸馏水和 1.50 mL 甲苯,配成表面为甲苯液膜的饱和溶液(经计算甲苯液膜厚度约 0.05 mm)后,密封放入恒温振荡箱中。在 298 K 下平衡 1 h 后,分两次加入共 0.4 g 的 CMB - CMB - XDC 或 H103 树脂,适时开启恒温箱振荡开关,定时观察水面甲苯液膜变化情况。

2 结果与讨论

2.1 对水中甲苯的吸附实验

2.1.1 树脂结构对吸附过程的影响

图 1 为两种树脂对水中甲苯的吸附等温线。由图 1 可知:在初始质量浓度 C_0 较低时两种树脂对甲苯的吸附效果基本相同,但随着初始质量浓度的不断增大,CMB - CMB - XDC 树脂对甲苯的吸附量开始大于 H103 树脂;这是由于低浓度时甲苯分子优先吸附到树脂表层,而随着初始质量浓

度增大,当树脂表层吸附饱和后,甲苯分子则逐步向树脂内部扩散。由表 1 可知,CMB - CMB - XDC 树脂有丰富微孔和较高比表面积,因此在高质量浓度时,其平衡吸附量大于 H103 树脂。

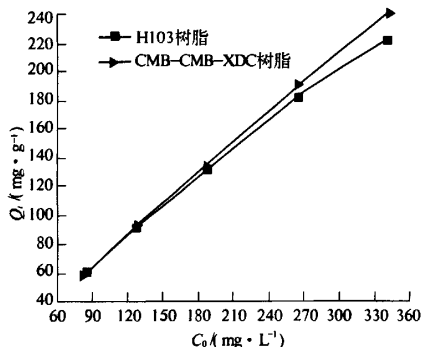


图 1 H103 与 CMB - CMB - XDC 对水中甲苯的吸附等温线

Fig.1 The adsorption isotherm of toluene on H103 and CMB - CMB - XDC resins

研究表明^[10],当吸附剂与吸附质分子的直径比为 2:1 ~ 6:1 时,吸附剂性能最佳。经计算:CMB - CMB - XDC 树脂的平均孔径与甲苯分子的直径之比约为 7.8:1,而 H103 树脂则达 14.2:1 ~ 15.8:1。CMB - CMB - XDC 树脂的平均孔径与甲苯分子的直径之比更接近吸附理论中的比值,这也使得其对甲苯的吸附稍优于 H103 树脂。

图 2 为两种树脂对水中甲苯的分配系数曲线。由图 2 可以看出,两种树脂的分配系数 K_p 随溶液质量浓度的增大有相同的变化趋势,但是相同条件下,CMB - CMB - XDC 树脂的分配系数(11 997 ~ 19 454)大于 H103 树脂(6 445 ~ 15 278),因此,CMB - CMB - XDC 树脂对水中甲苯的吸附效果要优于同样条件下的 H103 树脂。

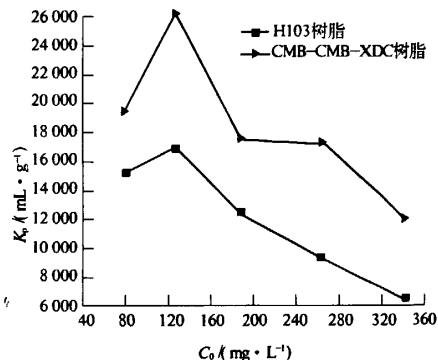


图 2 分配系数与甲苯质量浓度关系曲线

Fig.2 The curves of distribution coefficient and the concentration of toluene

图3是两种树脂的有限浴吸附动力学曲线。可以看出,CMB-CMB-XDC树脂在 $C_0 = 341.93$ mg/L的甲苯水溶液中,75 min左右即达到完全吸附平衡,而H103树脂则需125 min才能完成这一过程。CMB-CMB-XDC树脂有较快的吸附速率,且平衡时的吸附量241 mg/g大于H103树脂的吸附量223 mg/g,这主要应归结于CMB-CMB-XDC树脂高比表面积与丰富微孔结构的优势。

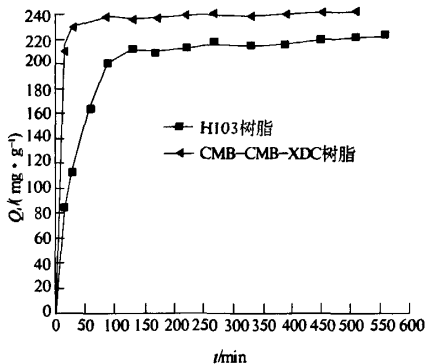


图3 H103与CMB-CMB-XDC有限浴吸附动力学曲线, $C_0 = 341.93$ mg/L, $T = 303$ K

Fig.3 The kinetic curves of H103 and CMB-CMB-XDC resins in limite bath, $C_0 = 341.93$ mg/L, $T = 303$ K

2.1.2 初始甲苯质量浓度对吸附过程的影响

图4为不同初始甲苯质量浓度条件下CMB-CMB-XDC树脂对甲苯的吸附量随时间变化情况。由图4可知:该树脂对水溶液中甲苯的吸附通常在25 min后即达到基本平衡,可见吸附是一个高速吸附过程。但是达到完全吸附平衡的过程就较慢些,这是因为在开始的吸附时间内树脂对甲苯的吸附还未达到饱和,吸附速度较快,而后树脂活性表面位点已被大量甲苯占据,因此随着吸附时间的延长吸附量的变化趋于平缓,直至吸附达到饱和。

2.2 对甲苯蒸气的吸附实验

图5为两种树脂对甲苯蒸气的静态吸附、脱附动力学曲线。可以看出:吸附刚开始时两种树脂均有较快的吸附速度,吸附平衡时CMB-CMB-XDC树脂对甲苯蒸气的吸附量远大于H103树脂的吸附量。经计算,这两种树脂的吸附量分别为2580 mg/g、507 mg/g,这是由于CMB-CMB-XDC树脂拥有较大的比表面积和丰富的微孔。

由图5还可以看出,两种树脂均有较快的脱附速率,但是H103树脂达到脱附平衡的时间较短,这是由于H103树脂吸附量小且孔径较大,吸附的甲苯分子容易逃逸的缘故。由于两种树脂中

均有微孔存在,因此在空气中常压露置不能将吸附的甲苯完全脱附。

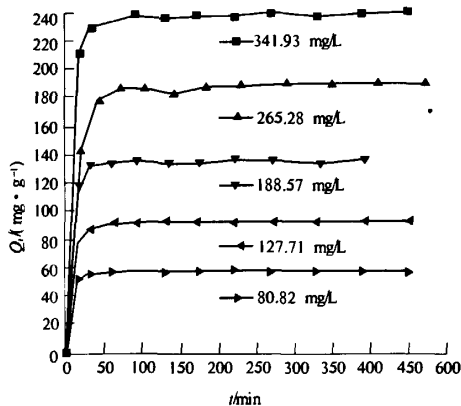


图4 初始甲苯质量浓度对CMB-CMB-XDC树脂吸附甲苯的影响, $T = 303$ K

Fig.4 Effect of initial concentration on the sorption of toluene on CMB-CMB-XDC resin, $T = 303$ K

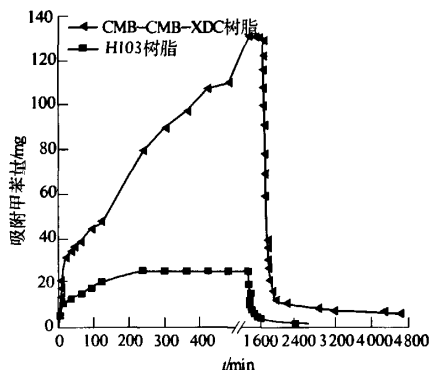


图5 H103与CMB-CMB-XDC树脂对甲苯蒸气的吸附、脱附曲线

Fig.5 The adsorption and desorption curves of H103 CMB-CMB-XDC resins for toluene vapor

2.3 突发性有机物污染的模拟治理实验

2005年松花江突发污染以及2010年黄河流域柴油泄漏所造成的水体污染都给我们提出了突发性有机物泄漏下紧急治理这一具有重要现实意义的课题。考虑到CMB-CMB-XDC树脂具有与苯、甲苯相似的芳烃结构,笔者进行了该树脂对甲苯液膜的捕集吸附实验。

CMB-CMB-XDC树脂加入甲苯-水体系后很快润湿,约8 min后水面甲苯液膜消失;补加适量甲苯并保持液面定时振荡,8 min后甲苯液膜再次完全消失。根据甲苯在298 K下的饱和溶解度数据,经计算可知水中溶解甲苯量约为0.285 g,则被树脂吸附的甲苯约为1.0155 g(树脂吸附量为2536 mg/g)。

与上述情况相比,H103树脂加入甲苯-水体系后,部分树脂沉于水溶液底部,9 min后水面甲苯液膜未见明显减少。补加适量该树脂并交替开启振荡开关,6 min后甲苯液膜基本消失;再次补加适量甲苯并继续保持液面振荡,24 min后仍有大量甲苯液膜存在,且树脂看上去像是浸泡在液态甲苯中。实验中,第一次甲苯液膜完全消失共耗时15 min,第二次加入的甲苯基本未被吸附。依据同上原理计算,H103树脂对甲苯的吸附量约为1 453 mg/g。

两种树脂具有相似的高交联度芳烃骨架结构,但CMB-CMB-XDC树脂比表面积更大,平均孔径与甲苯分子直径更加匹配,这些结构因素赋予CMB-CMB-XDC树脂对甲苯超高的吸附容量。

3 结论

CMB-CMB-XDC树脂对甲苯水溶液、甲苯蒸气和水面甲苯液膜均有良好的吸附性能。在起始甲苯质量浓度 $C_0 = 341.93$ mg/L的甲苯水溶液中,CMB-CMB-XDC树脂对甲苯吸附量可达241 mg/g;对甲苯蒸气和水面甲苯液膜的吸附量分别达2 580 mg/g和2 536 mg/g。上述数据明显优于同样实验条件下的H103吸附树脂。通过分析可以看出,CMB-CMB-XDC树脂性能优异、合成方法简单,在甲苯废水、废气治理及突发污染事故紧急处置等领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] 孙伟民,张广成,吴耀国,等. 吸附树脂及其在水与

废水处理中的应用[J]. 材料导报,2009,23(8):54-57.

- [2] 王京平,费正皓,唐树和,等. 超高交联吸附树脂对有机物质甲苯的吸附热力学研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2006,7(11):49-53.
- [3] 王京平,唐树和,费正皓. 吸附树脂与络合树脂联合处理对硝基苯乙酮生产废水的研究[J]. 离子交换与吸附,2002,18(1):51-57.
- [4] WANG J P, FEI Z H, TANG S H. The adsorption behaviors of toluene on hypercrosslinked resins [J]. Chinese Journal of Reactive Polymers, 2006, 14(1/2): 52-60.
- [5] YUAN S G, ZHANG S H, ZOU W H. Facile synthesis and characterization of novel pseudo-hypercrosslinked resin [J]. Chinese Chemical Letters, 2008, 19: 611-614.
- [6] 原思国,王秀莉,周永豪,等. 高比表面吸附树脂的合成方法及其用途: 中国,200810140986.7[P]. 2009-10-16
- [7] 王丽敏,刘振鸿,王建刚. 硝基苯在两种不同吸附树脂上的吸附动力学研究[J]. 吉林化工学院学报,2006,23(1):23-25.
- [8] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002:525-527.
- [9] 欧冬妮,刘敏,许世远. 多环芳烃在长江口滨岸颗粒物-水相间的分配[J]. 环境科学,2009,30(4):1126-1132.
- [10] 何炳林,黄文强. 离子交换与吸附树脂[M]. 上海:上海科技教育出版社,1995:109-112.

Study on the Adsorption Behavior of CMB-CMB-XDC Adsorption Resin for Toluene

YUAN Si-guo, ZHOU Xiao-hui

(School of Chemical and Energy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The adsorption property of non-polystyrene type CMB-CMB-XDC resin for toluene, as well as the influence on the structure of resin, initial concentration and adsorption time, were firstly investigated. The results showed that the adsorption capacities of the CMB-CMB-XDC resin for toluene were 241 mg/g, 2 580 mg/g and 2 536 mg/g at solution($C_0 = 341.93$ mg/L), gas and toluene film floating on the water, and at the same experimental conditions one of polystyrene-type H103 resin were only 223 mg/g, 507 mg/g and 1 453 mg/g. The adsorption equilibrium could be achieved at 75 min, and the equilibrium adsorption capacity increases with the increasing of the initial toluene concentration. The CMB-CMB-XDC resin had high adsorption capacity, rapid reaction rate and fine recycle operation property, and it could be applied in the treatment of the waste gas and solution containing toluene.

Key words: non-polystyrene type resins; toluene; adsorption; sudden pollution accidents