

含氮聚氯乙烯-吡啶树脂对 β -萘酚及有机酸性物质的吸附和脱附性能

Adsorption and Desorption of PVC-pyridine Resin Containing Nitrogen for β -naphthol and Organic Acid Substances

李善吉

LI Shan-ji

(嘉应学院化学系, 广东梅州 514015)

(Department of Chemistry, Jiaying University, Meizhou, Guangdong, 514015, China)

摘要: 以含氮聚氯乙烯-吡啶树脂作吸附剂, 研究它对 β -萘酚的静态吸附和脱附情况, 以及温度对树脂吸附性能的影响。结果表明, 含氮聚氯乙烯-吡啶树脂对 β -萘酚有良好的吸附性和脱附性, 在相同温度下, 其吸附量和脱附率分别为 1.32mmol/g 和 91%; 树脂对 β -萘酚的吸附量随着温度的升高而降低, 吸附过程是一个放热过程。含氮聚氯乙烯-吡啶树脂对有机酸性物质有明显的吸附性能, 虽然规律不很强, 但是与酸性强弱有关, 酸性明显强者 (如甲酸、不饱和酸、取代酸), 其吸附量较大, β -萘酚的酸性较弱, 其吸附量较小。

关键词: 树脂 聚氯乙烯-吡啶 有机酸性物质 吸附量

中图分类号: TQ325.307.73 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2009)01-0070-03

Abstract The static adsorption and desorption of PVC-pyridine containing nitrogen for β -naphthol were studied. The resin had a good adsorption and desorption. Under the same temperature, the adsorbance and desorption ratio of resin was 1.32mmol/g and 91%, respectively. At the same time, the influence of temperature on adsorption of resin were also studied. The results showed that the adsorbance of resin was reduced with the rising of temperature indicated that the process of adsorption was exothermic. In addition, the adsorptions of PVC-pyridine for different saturated carboxylic acid, non-saturated carboxylic acid, lactic acid and chloroacetic acid were studied, and the results showed the resin has obvious adsorption for organic acids.

Key words resin, PVC-pyridine, organic acid substance, adsorbance

随着农药、医药、香料、染料、助剂等有机化学工业迅速发展, 我国每年产生的有机物废水就可以达到数亿吨, 并且很大一部分是芳香类有机物的废水^[1,2]。芳香类有机化工废水是典型难降解的有毒有机废水, 对环境具有高度污染危害性。

吸附作为一种低能耗的固相萃取分离技术在工业上已经有广泛的应用。近年来, 吸附树脂在各个领域得到了广泛应用并且已经形成一种独特的吸附分离技术。例如, 目前, 对于水量大、含酚、有机酸浓度高的废水, 工业上一般都是采用萃取方法回收酚, 其

化学处理方法包括化学氧化法、湿式催化氧化法、焚烧法等^[3,4]。萃取方法无论是哪种工艺路线, 都要求有较大规模的一次性投资, 而且处理废水所带来的直接经济效益是负值。对于规模不大的中小型厂来说, 尤其是一些集体企业, 往往是很难接受萃取方法废水处理工艺。聚氯乙烯-吡啶树脂是含氮的多孔共聚体, 是一类特殊的功能性树脂。由于聚氯乙烯-吡啶树脂的吡啶分子中的环氮原子具有三级氮结构, 是一个碱, 能够与各种酸生成盐, 具有弱碱的性质, 对有机酸、酚和醇具有较好的吸附性, 而且也比较容易洗脱。本文以含氮的聚氯乙烯-吡啶树脂作吸附剂, 研究它对 β -萘酚的静态吸附和脱附情况。研究结果表明, 树脂对 β -萘酚有良好的吸附性和脱附性, 同

收稿日期: 2008-07-09

作者简介: 李善吉 (1970-), 男, 博士, 副教授, 主要从事有机和高分子化学的教学及科研工作。

时,该树脂对有机酸性物质有明显的吸附性能,可用于含酚及有机羧酸的工业废水处理。

1 实验部分

1.1 试剂

聚氯乙烯 吡啶树脂按文献 [5] 合成,β-萘酚及其它羧酸均为市售化学纯试剂

1.2 仪器

叶片式电动搅拌器(江苏盐城奇联电力设备有限公司出品),索氏提取器(北京赛福莱博科技有限公司出品),THZ88-1型台式多用恒温振荡器(江苏太仓鹿河电讯器材厂生产),721分光光度计及常用的玻璃仪器(无锡汉唐仪器厂生产)

1.3 聚氯乙烯 吡啶树脂的预处理

吸附树脂在使用前,用乙醇在索氏提取器里抽提 10h 以上,以去除残留在树脂孔道中的其它杂质,然后在真空干燥器中于 60℃ 干燥 3h 以上,置于真空干燥器中冷却后待用。

1.4 树脂对 β-萘酚的吸附

1.4.1 β-萘酚标准曲线的绘制 [6]

称取一定量新蒸的 β-萘酚配成溶液,并用标准硫代硫酸钠溶液标定其浓度为 0.012mmol/ml,吸取此标准溶液一定体积稀释至 50ml,35℃ 时利用 4-氨基安替比林分光光度法测定其吸光度(A)。根据朗伯比耳定律 $A = KCL$ 绘制吸光度(A)随 β-萘酚浓度(C)变化的标准曲线。

1.4.2 β-萘酚溶液的静态吸附和脱附

准确称取 0.0833g 合成树脂放磨口三角瓶中,加入前面经标定的 β-萘酚溶液 50ml,在制定上述标准曲线的温度下恒温振荡 24h 达到平衡,再取一定量的振荡后溶液稀释 5 倍,35℃ 时测得其吸光度后,计算 β-萘酚的静态饱和和吸附量。β-萘酚的静态饱和和吸附量 Q (mmol/g),按下列公式 [5] 计算:

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W}$$

式中, C_0 为振荡前 β-萘酚浓度 (mmol/ml), C_t 为振荡时间 t 后 β-萘酚浓度 (mmol/ml), V 为振荡液体积 (ml), W 为树脂重量 (g)。

将上述已吸附 β-萘酚的树脂用 1.00mmol/ml 的氢氧化钠溶液 25ml,在吸附时的相同温度下恒温振荡 24h,进行脱附实验,然后取脱附液 10ml,稀释至 50ml,测得其吸光度后,计算 β-萘酚的脱附率

$$\text{脱附率} = \frac{\text{脱附下的 } \beta\text{-萘酚}}{\text{吸附在树脂上的 } \beta\text{-萘酚}} \times 100\%$$

1.4.3 树脂对羧酸的吸附

称取 (0.1 ± 0.01)g 合成树脂于磨口三角瓶中,

分别加入浓度为 (0.013 ± 0.002) mmol/ml 的甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、乳酸和氯乙酸各 25ml,在 35℃ 的恒温下振荡 24h,根据吸附前后羧酸浓度的变化和计算饱和和吸附量公式 [7],计算出它们的饱和吸附量 (mmol/g)。

1.4.4 温度对树脂吸附性能的影响

准确称取 0.0833g 合成树脂置于 50ml 磨口锥形瓶中,加入 50.0ml 浓度为 0.012mmol/ml β-萘酚溶液,在不同温度下恒温振荡 20h,测定平衡浓度,测定树脂在不同温度下吸附 β-萘酚的平衡浓度后,按公式计算其分配系数 D [8]:

$$D = \frac{V}{m} \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right),$$

式中, V 为振荡溶液的体积; m 为树脂质量; C_0 为溶液的初始体积质量浓度; C 为平衡时溶液的浓度。再求出其对数值 $\lg D$, 将 $\lg D$ 与温度 T 的关系式 [9]:

$$\lg D = \frac{-\Delta H}{2.303RT} + C,$$

式中: ΔH 为吸附热 (J/mol), R 为气体常数, C 为常数。作图,从而求出吸附热 ΔH , 考察温度对树脂吸附能力的影响。

2 结果与分析

2.1 β-萘酚标准曲线的绘制

用 721 分光光度计测试不同 β-萘酚浓度下的吸光度 (见表 1) 后,以吸光度为横坐标,稀释后 β-萘酚液浓度为纵坐标绘制出吸光度对浓度的标准曲线。详见图 1。

表 1 不同浓度下 β-萘酚溶液的吸光度

Table 1 The absorbency of the β-naphthol under different concentrations

标准 β-萘酚液体积 Volume of standard β-naphthol (ml)	标准 β-萘酚液稀释后浓度 Concentration of diluted standard β-naphthol (mmol/ml)	吸光度 Absorbance (A)
0	0	0
0.50	0.12 × 10 ⁻³	0.075
1.00	0.24 × 10 ⁻³	0.280
3.00	0.72 × 10 ⁻³	0.475
5.00	1.20 × 10 ⁻³	0.760
7.00	1.68 × 10 ⁻³	1.00
10.00	2.4 × 10 ⁻³	1.49

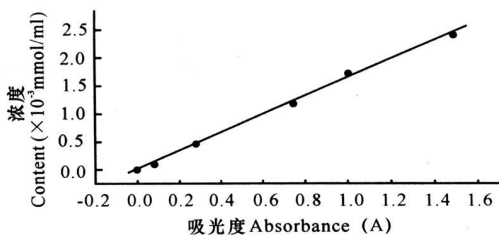


图 1 β-萘酚的吸光度曲线

Fig. 1 The absorbency diagram of β-naphthol

2.2 β -萘酚溶液的静态吸附和脱附

35°C时测得稀释的 β -萘酚溶液的吸光度为1.22,从标准曲线上查得的浓度为 1.96×10^{-3} mmol/ml,因此被吸附苯酚溶液为 $5 \times 1.96 \times 10^{-3}$ mmol/ml=0.0098mmol/ml,因而求得树脂35°C时对 β -萘酚的饱和吸附量

$$Q = (0.012 - 0.0098) \times 50 = 0.083 =$$

1.32 (mmol/g)

将上述已吸附 β -萘酚的树脂进行脱附实验,然后取脱附液10ml,稀释至50ml,测得其吸光度为0.25,由标准曲线查得浓度为0.0004mmol/ml,则脱附液的浓度为: $5 \times 0.0004 = 0.002$ (mmol/ml),因此,吸附在树脂上的苯酚量为: $(0.012 - 0.0098) \times 50 = 0.11$ (mmol) 脱附后脱附液中苯酚量为: $0.002 \times 50 = 0.1$ (mmol) β -萘酚的脱附率= $0.1 / 0.11 \times 100\% = 91\%$ 。

以上实验结果表明,该树脂对 β -萘酚的吸附能力较强,能有效地吸附废水中的酚类物质,同时,其脱附率达到了90%以上,树脂吸附后具有较好的脱附能力。这说明,树脂在吸附后,可以通过脱附达到重新回收利用的目的,这样,吸附树脂就可以重复使用,可望用于含酚废水处理。

2.3 树脂对羧酸的吸附

保持树脂吸附 β -萘酚的条件不变,用一定量的树脂对不同的饱和羧酸,不饱和羧酸及乳酸等取代酸进行吸附实验,根据吸附前后羧酸浓度的变化分别计算出它们的饱和吸附量如表2所示。

表2 树脂对有机酸的吸附效果

Table 2 The absorbance of resin on organic acids		
有机酸 Organic acid		饱和吸附量 Saturated adsorbance (mmol/g)
饱和羧酸 Saturated carboxylic acid	甲酸 Methanoic acid	4.25
	乙酸 Ethanoic acid	3.19
	丙酸 Propanoic acid	3.57
	丁酸 Butanoic acid	2.88
不饱和酸 Non-saturated carboxylic acid	丙烯酸 Acrylic acid	4.49
	甲基丙烯酸 Methylpropenoic acid	4.79
取代酸 Substituent carboxylic acid	乳酸 Lactic acid	4.49
	氯乙酸 Chloroacetic acid	4.69

由表2结果可以看出,树脂对有机酸性物质有明显的吸附性能,虽然规律不很强,但是与酸性强弱有关,酸性明显强者(如甲酸、不饱和酸、取代酸),其吸附量较大, β -萘酚的酸性较弱,其吸附量较小。

2.4 树脂吸附的动力学实验

将温度(T)15°C、25°C、35°C、45°C、55°C下对应的 $\lg D$ 值1.69 1.39 1.27 1.19 1.15对 $1/T$ 作的图(图2)显示, $\lg D$ 随 $1/T$ 的变化能较好地符合直

线关系,直线斜率较大且大于0,这一方面是 $\Delta H < 0$,说明吸附过程是放热过程,另一方面是说明,吸附受温度的影响较大,降低温度有利于吸附的进行。

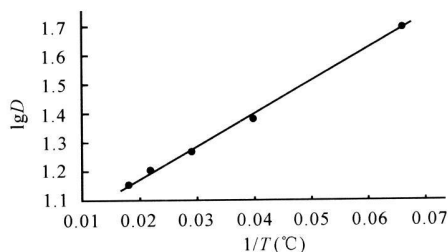


图2 吸附分配系数 $\lg D$ 与温度 $1/T$ 的关系

Fig. 2 The diagram of partition coefficient $\lg D$ and temperature $1/T$

3 结论

含有氮的多孔共聚体-聚氯乙烯吡啶树脂对 β -萘酚具有较好的吸附和脱附能力,其脱附率可以达到91%,这种较高的脱附率有利于树脂的重复使用,说明该树脂是可以重复使用的。同时,该树脂还可以有较地吸附水中的有机羧酸。该树脂可望用于含酚及有机羧酸的工业废水处理。

含氮多孔共聚体-聚氯乙烯吡啶树脂的吸附过程是一个吸热过程,树脂的吸附过程受温度的影响较大,所以控制好吸附条件是提高树脂吸附能力的一个重要因素。

将含氮多孔共聚体-聚氯乙烯吡啶树脂用于含酚及有机羧酸的工业废水处理,成本低,污染小,效果好,具有良好的发展前景。

参考文献:

- [1] 魏文德. 有机化工原料大全 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [2] 潘旗, 吴美根, 陆晓华. 化工废水处理技术研究进展 [J]. 湖北化工, 2001, 17(4): 1-2
- [3] 陈美玲. 含酚废水处理技术的研究现状及发展趋势 [J]. 化学工程师, 2003, 4(4): 48-51.
- [4] 贾太轩, 冯世宏, 杜慧玲. 含酚废水的氧化法处理 [J]. 天津化工, 2005, 19(2): 12-14.
- [5] 靳林, 李善吉, 陈文华. 聚氯乙烯吡啶树脂的合成和应用 [J]. 广东化工, 2008, 35(4): 23-25.
- [6] 水质分析大全编写组. 水质分析大全 [M]. 重庆: 科学技术出版社重庆分社, 1989: 402.
- [7] 杨光明, 姚凤仪, 王长凤, 等. 新型螯合树脂 AHMTR 的合成及其对 $\text{Ag}(\text{I})$ 的吸着性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 1995, 11(1): 7-11.
- [8] 程德平, 夏式均. 伯胺 N1923 萃淋树脂吸萃 AgNO_3 的性能及机理的研究 [J]. 离子交换与吸附, 1995, 11(3): 231-236.
- [9] 李玲颖, 闫水平, 林雪. 新型 SGN 螯合树脂吸附贵金属性能和机理的研究 [J]. 离子交换与吸附, 1992, 8(2): 128-133.

(责任编辑: 邓大玉)