

Study on Adsorption Kinetics and Thermodynamics of M-Phenylenediamine onto Acid Adsorption Resins

Jiannan Li

School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing Jiangsu
Email: ychbllg@163.com

Received: Jul. 18th, 2018; accepted: Aug. 3rd, 2018; published: Aug. 9th, 2018

Abstract

In this paper, four functional groups of tannic acid, lysine, sulfamic acid and gallic acid were used to modify the resin. Through the static adsorption experiment and adsorption Kinetics experiment, the adsorption mechanism of these four resins to water phenylenediamine was discussed. The experimental results show that the four adsorption resins have good adsorption effect on m-phenylenediamine. At 288K*, the adsorption of m-phenylenediamine by the resin is the largest. This process includes physical adsorption and chemical adsorption. Adsorption isotherm of m-phenylenediamine on four kinds of adsorption resin accorded with Langmuir equation (R^2 is all greater than 0.98). The results of thermodynamics show that the enthalpy ΔH of phenylenediamine on LAS is negative and its absolute value is less than 42 KJ/mol, indicating that this adsorption process is an exothermic process, mainly based on physical adsorption. The enthalpies ΔH of the other three resins are positive, indicating that the adsorption process is an endothermic process. The R_1^2 of the pseudo-first-order Kinetic equation is all greater than 0.99, indicating that the adsorption Kinetics of m-phenylenediamine on AJHS resin is more consistent with the pseudo-first-order Kinetic equation.

Keywords

Adsorption, Adsorption Thermodynamics, Adsorption Dynamics, Acidic Adsorption Resin, M-Phenylenediamine

酸性吸附树脂对间苯二胺的吸附动力学及吸附热力学研究

李剑楠

南京工业大学环境科学与工程学院, 江苏 南京

Email: ychbllg@163.com

收稿日期: 2018年7月18日; 录用日期: 2018年8月3日; 发布日期: 2018年8月9日

摘要

本文选取单宁酸、赖氨酸、氨基磺酸以及没食子酸四种官能团对树脂进行修饰, 并通过静态吸附实验和吸附动力学实验, 分别探讨这四种树脂对水中间苯二胺的吸附原理。实验结果表明: 四种吸附树脂对间苯二胺均具有较好的吸附效果, 经318K平衡吸附后降到288K (288K*)时树脂对间苯二胺的吸附量最大, 该过程包含物理吸附和化学吸附。四种吸附树脂对间苯二胺的吸附等温线符合Langmuir方程(R^2 均大于0.98)。热力学研究结果表明间苯二胺在LAS上的 ΔH 是负值且其绝对值小于42 KJ/mol, 说明此吸附过程是放热的过程, 以物理吸附为主。另外三种树脂的 ΔH 均为正值, 说明吸附过程是一个吸热过程。准一级动力学方程的 R_1^2 均大于0.99, 表明间苯二胺在AJHS树脂上的吸附动力学过程更符合准一级动力学方程。

关键词

吸附, 热力学, 动力学, 酸性吸附树脂, 间苯二胺

Copyright © 2018 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

间苯二胺[1]作为一种重要的工业原料, 常作为水泥、毛皮促凝剂, 用于媒染剂、显色剂和染发剂等近年来, 国际上许多学者积极研究间苯二胺在工程材料特别是特种纤维方面的研究, 在聚酰胺等方面的用量也逐渐增加, 然而间苯二胺的广泛使用, 在有机废水中必不可少含有该物质, 目前在废水处理中主要的思路仍然是微电解 + Fenton 氧化 + 混凝沉淀 + 生化措施, 这样做不仅造成间苯二胺资源的浪费, 治理过程产生大量的污泥导致处理成本也很高, 如何处理废水中的有机物, 一直都是水污染治理方面的难题。

吸附法经过多年的研究, 很多新兴的吸附材料已经诞生, 比如: 聚合物树脂、活性炭等。而具有功能基修饰的超高交联吸附树脂作为近几年受到广泛关注的吸附材料, 具有比表面积较大、亲水性较好、良好的选择吸附性、机械强度大和容易再生等优点, 在废水处理中备受青睐。

鉴于没有经过化学修饰的低交联的聚合物对水中间苯二胺吸附量过低, 本文选取单宁酸(DNS)、赖氨酸(LAS)、氨基磺酸(AJHS)、没食子酸(MSzs)分别作为修饰剂, 制备出相应的树脂作为吸附剂, 通过静态吸附和吸附动力学实验, 研究不同树脂对溶液中间苯二胺的吸附性能, 为实现废水中间苯二胺资源化提供依据[2] [3]。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

甲醇、对苯二胺、单宁酸、赖氨酸、氨基磺酸和没食子酸(AR, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公

司)。

电子天平(JA2103N, 上海民桥精密科学仪器有限公司); 恒温振荡器(DHZ-D, 江苏太仓博莱特仪器厂); 高效液相色谱仪(E2695, 美国沃特斯公司); 烘箱(HG101-1 型, 南京实验设备厂); 傅立叶变换红外-拉曼光谱仪(VERTEX 80/Raman II, Bruker 公司); 全自动比表面积和孔径分析仪(Quadratorbevo, Quantachrome)。

2.2. 吸附剂的制备与表征

参照文献[4]合成功能基改性的超高交联树脂的步骤如下所示。称取 15.000 g 的氯球, 在 60℃ 的烘箱里烘 12 h, 置于 200 mL 的烧瓶中, 倒入浸没氯球 3 cm 左右的硝基苯浸泡 12 h, 用油浴锅加热至 80℃, 分两次加入 3.0 g 和 4.5 g 的 AlCl_3 , 搅拌一会后, 加入 5.0 g 的修饰剂(单宁酸、赖氨酸、氨基磺酸或没食子酸)至温度稳定在 80℃ 后油浴加热 8 h。关闭油浴锅, 冷却至 20℃ 左右, 用 100 mL 含 1% HCl 的丙酮溶液洗涤, 洗涤多次至无浑浊现象, 抽滤, 产物即为树脂。再用 10% 的氢氧化钠溶液在 40℃ 下浸泡 2 h, 后用 5% 的盐酸洗涤至中性, 最后至于索氏提取器中用乙醇提取(保证制得的树脂湿润), 并用去离子水洗涤多次, 烘干即制得功能基修饰的单宁酸(DNS)、赖氨酸(LAS)、氨基磺酸(AJHS)和没食子酸(MSZS)树脂。

2.3. 树脂的预处理

根据相关文献合成所需的吸附树脂, 并且在使用这些树脂前, 先用 0.5 mL 甲醇将其浸润 30 min, 再用去离子水润洗多次, 从而洗去树脂表面残留的甲醇。通过氮吸附法表征所用树脂的表面性质及结构特征[5]。

2.4. 等温吸附实验

在 4 种不同的温度 288K、303K、318K 和经 318K 平衡吸附后降到 288K(记作 288K^{*})时测定间苯二胺的平衡吸附等温线。称取经预处理并干燥至恒重的 DNS、AJHS、MSZS、LAS 四种树脂各大约 100 mg 于容量为 250 mL 的具塞锥形瓶中, 然后在锥形瓶中分别加入初始浓度为 0.1 g/L、0.2 g/L、0.3 g/L、0.4 g/L、0.5 g/L 的间苯二胺水溶液 100 mL。将锥形瓶放置在温度分别设置为 288K、303K、318K、288K^{*} 并且以 130 r/min 的速度运行的恒温振荡器中震荡 24 h, 以确保吸附可以达到平衡, 由于在振荡过程中间苯二胺的挥发和降解很少, 故在实验误差允许范围内, 可忽略不计。24 h 后, 使用 2.5 mL 的针筒吸取吸附液于 1.5 mL 的透明进样瓶中, 测定分析不同吸附液的平衡浓度 C_e (mg/L), 计算各树脂平衡吸附量 Q_e (mg/g)。

3. 结果与讨论

3.1. 吸附树脂的表征

通过如表 1 所示的可以发现: 由于修饰超高交联吸附树脂的修饰基团不同, 其表面性质也明显不同。

Table 1. Characteristic properties of four resins modified chemically

表 1. 树脂表征性能参数

树脂	比表面积(m^2/g)	微孔面积(m^2/g)	平均孔径(nm)	微孔体积(cm^3/g)
DNS	1174.5	908.6	3.33	0.37
LAS	648.3	527.1	1.70	0.25
AJHS	973.7	743.3	2.93	0.31
MSZS	380.74	232.6	4.88	0.10

从比表面积和微孔面积简单看来, DNS 树脂的这两个参数最大, 而 MSZS 最小且两者之间差距较大。由此推测, 四种树脂表征性能参数差别较大, 它们的吸附能力也会有差异。

3.2. 吸附等温线

DNS、AJHS、MSZS、LAS 四种不同官能团修饰的吸附树脂对间苯二胺在 288K、303K、318K、288K* 时的吸附等温线见图 1~图 4。

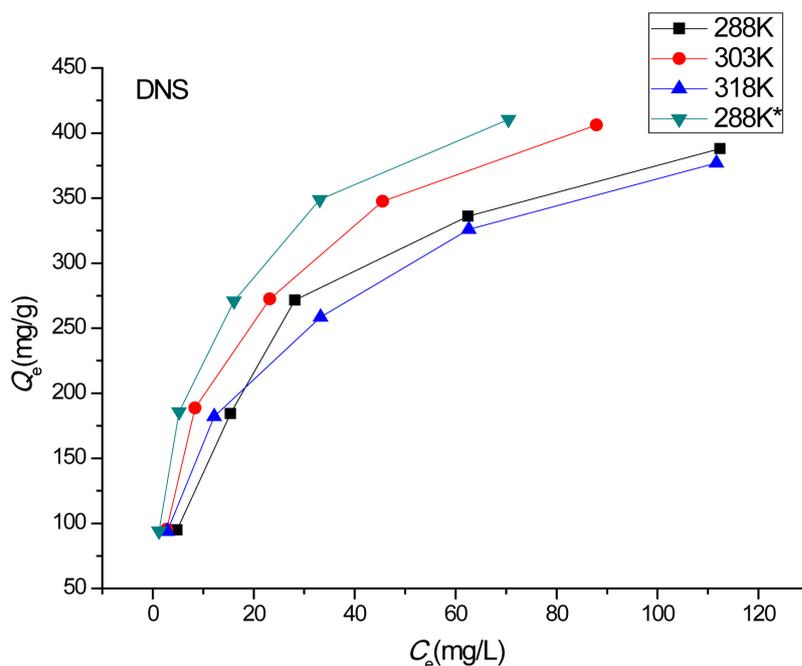


Figure 1. Isotherms of m-phenylenediamine on DNS

图 1. DNS 对间苯二胺的吸附等温线

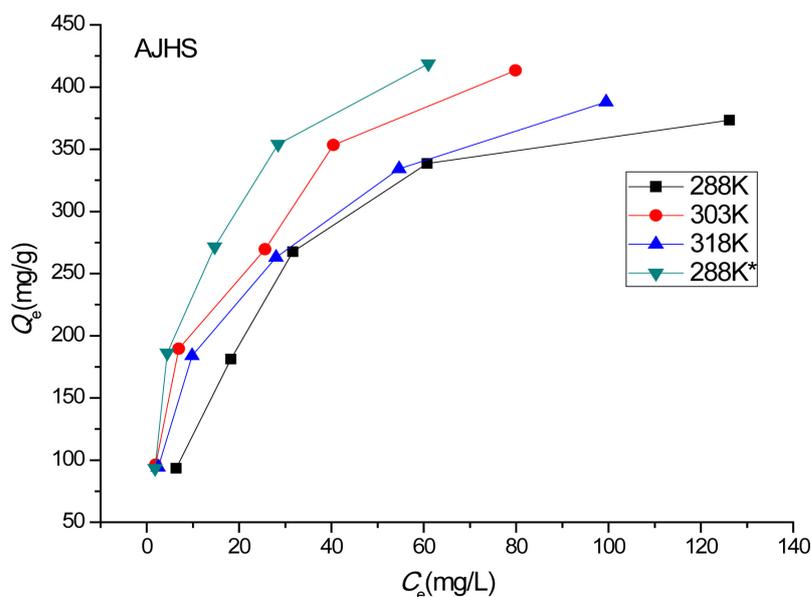


Figure 2. Isotherms of m-phenylenediamine on AJHS

图 2. AJHS 对间苯二胺的吸附等温线

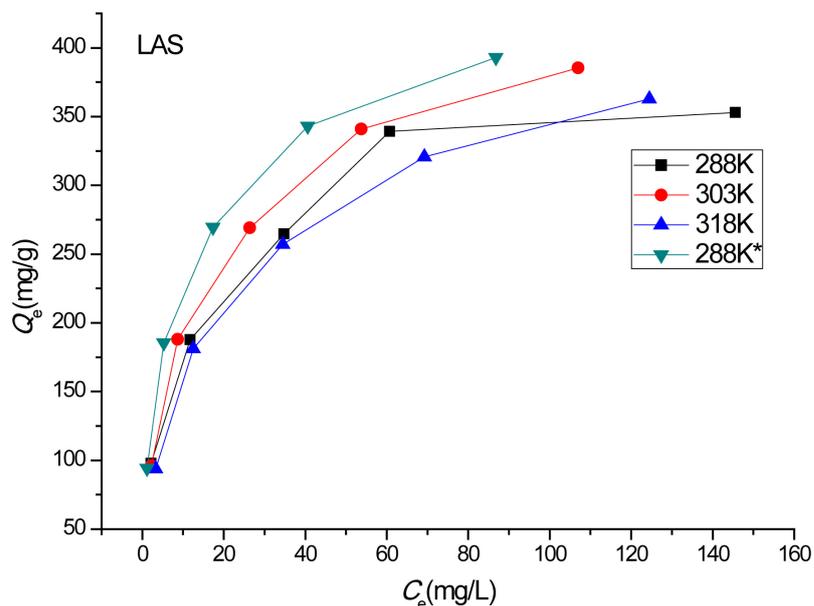


Figure 3. Isotherms of m-phenylenediamine on MSZS
图 3. MSZS 对间苯二胺的吸附等温线

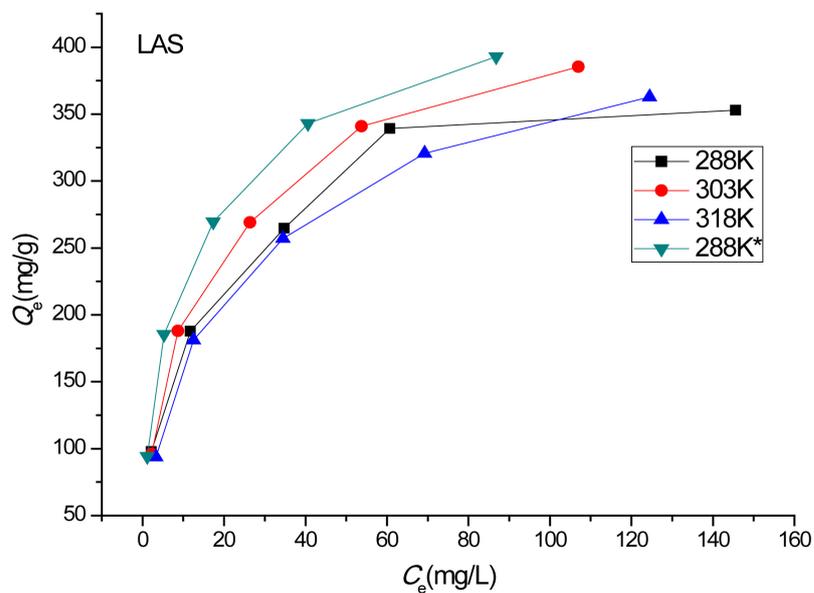


Figure 4. Isotherms of m-phenylenediamine on LAS
图 4. LAS 对对苯二胺的吸附等温线

图 1 和图 4 分别为 DNS、LAS 两种树脂对间苯二胺的吸附等温线,当温度由 288K 升到 303K 时 DNS 和 LAS 的吸附量增大,因为温度升高不利于物理吸附,物理吸附被削弱,而伴随着温度的升高化学吸附增强。此过程中化学吸附的增加量大于物理吸附的减少量,主要是以化学吸附为主;当温度再次升高至 318K 时, DNS 和 LAS 的吸附量明显减少,并小于 288K 时的吸附量。此时物理吸附的脱附量急剧增加,化学吸附已达到顶点,所以实际的吸附量要小于 288K 时的吸附量;将温度降低至 288K* 时,物理吸附作用显著,吸附量明显增加,因为化学吸附的不可逆性,温度在 288K* 时的吸附量才会比 288K 温度下的吸附量大。

由图 2AJHS 对吸附质的吸附等温线可知, 当温度由 288K 升到 303K 时 AJHS 的吸附量增大, 化学吸附的增加量大于物理吸附的减少量, 此过程主要是以化学吸附为主。当温度由 303K 升高至 318K 时, 此时物理吸附的脱附量急剧增加, 化学吸附已达到顶点, 其吸附量下降了, 实际的吸附量比 288K 时的吸附量大一点; 将温度降低至 288K^{*}时, 此时物理吸附作用加强, 其吸附量明显增加, 因为化学吸附的不可逆性, 温度在 288K^{*}时的吸附量才会比 288K 温度下的吸附量大。

由图 3 可知, MSZS 对间苯二胺的吸附等温线趋势与 AJHS 的趋势相似。当温度由 288K 升到 303K 时树脂吸附量增大, 由于化学吸附的增加量大于物理吸附的减少量, 此过程主要是以化学吸附为主。与 303K 时 AJHS 的最高平衡吸附量相比降低。而在 4 种树脂表征参数中显示, AJHS 的比表面积要大于 MSZS 的比表面积, 树脂的吸附性能受吸附树脂结构的影响。当温度由 303K 升高至 318K 时, 此时物理吸附的脱附量急剧增加, 化学吸附已达到顶点, 此时树脂吸附量降低了但实际的吸附量比 288K 时的吸附量大一点; 将温度降低至 288K^{*}时, 此时物理吸附作用加强, 其吸附量明显增加, 因为化学吸附的不可逆性, 温度在 288K^{*}时的吸附量才会比 288K 温度下的吸附量大。

3.3. 吸附等温线的模型拟合

用 Langmuir 方程(表 2)和 Freundlich 方程来拟合树脂对对苯二胺的吸附等温线[6] [7] [8], 然而 Freundlich 方程拟合结果不好, 其中 Q_e 为树脂的平衡吸附量(mg/g), C_e 为平衡溶液的浓度(mg/L)。

Table 2. Obtained constants for Langmuir equations

表 2. Langmuir 方程拟合参数

吸附剂	T(K)	Langmuir		
		Q_m (mg/g)	$K_L * 10^2$	R_L^2
DNS	288	454.55	4.97	0.9980
	303	454.55	7.86	0.9958
	318	416.67	6.54	0.9909
	288 [*]	454.55	12.94	0.9932
AJHS	288	454.55	4.21	0.9964
	303	454.55	9.02	0.9824
	318	434.78	7.47	0.9918
	288 [*]	476.19	11.93	0.9952
MSZS	288	384.62	5.38	0.9929
	303	416.67	6.96	0.9941
	318	400.00	5.72	0.9894
	288 [*]	416.67	10.91	0.9935
LAS	288	370.37	10.31	0.9961
	303	416.67	9.23	0.9957
	318	400.00	6.70	0.9953
	288 [*]	416.67	14.63	0.9956

由表 2 可知, DNS、AJHS、MSZS 以及 LAS 对间苯二胺的吸附等温线均符合 Langmuir 方程(其 R_L^2 均大于 0.99), 说明这四种树脂对间苯二胺的吸附过程均为单分子层吸附过程。在 Langmuir 方程中, 单分子层完全吸附的饱和吸附量由 Q_m 表示, 吸附能力的强弱由 K_L 表示。在条件相同的情况下, 比较 Q_m 值, 可以得知四种树脂对吸附质的吸附能力大小为 AJHS > DNS > MSZS > LAS。根据拟合结果 K_L 的值, 可以得知在四种树脂中 AJHS 具有更好的吸附效果。

3.4. 吸附热力学

整个吸附反应的进展、推动因素以及各种因素对吸附影响的原因可以通过对吸附热力学的研究而得知[6] [7] [8]。可由下列公式分别求得间苯二胺在四种不同的树脂上的等量吸附焓变、自由能变和熵变, 详细参数见表 3。

$$\text{Clausius-Clapeyron 方程: } \ln C_e = \frac{\Delta H}{R \cdot T} - \ln K$$

$$\text{Gibbs 方程: } \Delta G = -nRT$$

$$\text{Gibbs-Helmholz 方程: } \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

式中: C_e -平衡浓度(mg/L);

ΔH -等量吸附焓变(kJ/mol);

R -气体常数 8.314 (J/mol/K);

T -吸附温度(K);

K -Clausius-Clapeyron 方程常数;

n -Freundlich 方程中的参数。

对表 3 进行分析, 吸附树脂与溶液中吸附质分子之间性质可以直接由吸附焓变 ΔH 的大小反映出来[6] [7] [8]。间苯二胺在 LAS 上的 ΔH 是负值且其绝对值小于 42 kJ/mol, 说明此吸附过程是放热的过程, 以物理吸附为主, 温度的升高不利于吸附的进行。另外三种树脂的 ΔH 均为正值, 说明吸附过程是一个吸热过程, 升高温度能起促进作用, 显示了存在化学吸附的特点。

吸附驱动力和吸附优惠性可以通过 ΔG 的变化而展现出来。由 3-3 可知, AJHS 树脂的 $\Delta G < 0$, 体现了吸附质从溶液中吸附到吸附剂表面上具有倾向性, 表明该反应是自发进行的。其余三种树脂的 $\Delta G > 0$, 表明在(288~313) K 的温度范围内为非自发吸附过程。

AJHS 和 MSZS 树脂的 ΔS 均大于 0, 表明这是一个熵增加的过程, 而 DNS 和 LAS 的 ΔS 为负值, 则表明此吸附过程为熵减少的过程, 分子的运动的自由度减小, 导致体系的混乱度下降。

Table 3. Obtained thermodynamics constants of adsorption

表 3. 吸附热力学参数

吸附剂	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)			ΔS (J/mol/K)		
		288K	303K	313K	288K	303K	313K
DNS	0.2356	8.19	8.62	9.05	-27.63	-27.67	-27.70
AJHS	11.54	-2.77	-2.91	-3.06	49.69	47.70	45.91
MSZS	6.1681	3.51	3.69	3.88	9.22	8.16	7.20
LAS	-1.6344	10.22	10.75	11.28	-41.15	-40.87	-40.61

4. 结论

本文以间苯二胺为目标化合物, DNS、AJHS、MSZS 和 LAS 树脂为吸附剂, 通过等温吸附实验, 可以得到以下结论:

1) 通过对等温吸附实验的研究, DNS、AJHS、MSZS 以及 LAS 对间苯二胺的吸附等温线均符合 Langmuir 方程(其 R_L^2 均大于 0.99), 说明这四种树脂对间苯二胺的吸附过程均为单分子层吸附过程。在条件相同的情况下, 比较 Q_m 值, 可以得知四种树脂对吸附质的吸附能力大小为 AJHS > DNS > MSZS > LAS。

2) 热力学研究表明: 间苯二胺在 LAS 上的 ΔH 是负值且其绝对值小于 42 kJ/mol, 说明此吸附过程是放热的过程, 以物理吸附为主, 温度的升高不利于吸附的进行。另外三种树脂的 ΔH 均为正值, 说明吸附过程是一个吸热过程。AJHS 树脂的 $\Delta G < 0$, 体现了吸附质从溶液中吸附到吸附剂表面上具有倾向性, 表明该反应是自发进行的。其余三种树脂的 $\Delta G > 0$, 表明在(288~313) K 的温度范围内为非自发吸附过程。AJHS 和 MSZS 树脂的 ΔS 均大于 0, 表明这是一个熵增加的过程, 而 DNS 和 LAS 的 ΔS 为负值, 则表明此吸附过程为熵减少的过程, 分子的运动自由度减小, 导致体系的混乱度下降。

参考文献

- [1] 吕赛汉, 钟爱国. 对苯二胺的合成及其谱学研究[J]. 光谱实验室, 2006, 23(1): 136-137.
- [2] 葛俊杰, 李爱民, 张全兴. 树脂吸附法在有毒有机化工废水处理中的应用与研究新进展[J]. 化工环保, 2004, 24(z1): 98-101.
- [3] Tsyurupa, M.P. and Davankov, V.A. (2002) Hypercrosslinked Polymers: Basic Principle of Preparing the New Class of Polymeric Materials. *Reactive & Function Polymers*, **53**, 193-203. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(02\)00173-6](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(02)00173-6)
- [4] Han, J., Qiu, W., Meng, S.W., et al. (2012) Removal of Ethinylestradiol (EE2) from Water via Adsorption on Aliphatic Polyamides. *Water Research*, **46**, 5715-5724. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.08.001>
- [5] 费正皓, 刘总堂, 孙玉凤, 等. 间苯三酚修饰的吸附树脂对水中 2,6-二氯苯酚和间苯三酚的吸附机理研究[J]. 化学学报, 2011, 69(21): 2555-2560.
- [6] Yang, W.B. and Ren, L. (2010) Adsorption Mechanism of Nonylphenol Polythoxylate onto Hypercrosslinked Resins. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **26**, 2182-2188.
- [7] 赵振国. 吸附作用应用原理[J]. 热能动力工程, 2005(6): 631-632.
- [8] 王海志, 薛冬桦, 徐昆, 等. 高比表面积活性吸附树脂的制备及其对硝基苯吸附性能的研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(7): 1396-1402.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjctet@hanspub.org