

弱碱性大孔吸附树脂对腐殖酸的吸附

王津南^{1,2}, 李爱民^{1,2}, 周友冬^{1,2}, 张全兴^{1,2}

(1. 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京 210093;

2. 江苏省有机毒物污染控制与资源化工程技术研究中心, 南京 210038)

摘要 研究了腐殖酸分子量对弱碱性大孔树脂吸附腐殖酸的影响, 阐明了溶液中小分子芳环化合物(苯酚)及盐含量对树脂吸附腐殖酸的影响机制. 结果表明, 树脂对低分子量腐殖酸的吸附效果要优于高分子量腐殖酸; 低浓度苯酚在溶液中可以促进树脂吸附腐殖酸, 但溶液中苯酚浓度过高会对树脂吸附腐殖酸产生抑制作用; 溶液中的盐对树脂吸附腐殖酸的影响取决于溶液的 pH 值.

关键词 弱碱性树脂; 腐殖酸; 吸附

中图分类号 O631; O629

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)01-0181-04

腐殖酸是天然水体、城市生活污水及垃圾渗滤液中有机质的主要成分, 是动植物残骸经微生物和各种物理化学过程分解的最终产物^[1~3]. 由于水体中腐殖酸在氯消毒过程中产生各种卤化物(卤代烃、卤代乙酸、卤代酚、卤代醛、卤代酮、卤代氰等), 对人体有“致癌、致畸、致突变”作用, 因此去除水体中腐殖酸已成为控制饮用水源微污染的研究热点^[4~8].

目前去除水体中腐殖酸的方法主要有吸附法、膜滤法、强化絮凝法、氧化法及光电化学法等^[9~14], 其中以膜滤法、絮凝法、吸附法研究应用较多. 采用膜滤技术虽然可以去除水中大部分腐殖酸类物质, 但天然水体中的金属离子可与腐殖酸分子发生络合作用, 造成膜污染, 降低腐殖酸的去除率; 而絮凝法不仅对腐殖酸中亲水性组分去除率低, 而且所使用絮凝剂的安全性能也受到质疑. 树脂作为人工合成高分子吸附剂, 具有吸附容量高、容易脱附再生、不产生二次污染等优点, 在废水治理与药物提纯等领域得到广泛应用^[15~22], 然而应用树脂吸附技术去除水体中腐殖酸的报道较少, 特别是树脂吸附腐殖酸的机理研究有待深入. 由于树脂在吸附过程中会受到诸多因素的影响, 如 pH 值、盐浓度、重金属离子和小分子有机物等, 为此, 本文在前期研究的基础上, 对弱碱性大孔吸附树脂(D-301)吸附腐殖酸的影响因素和作用机理做了深入研究, 为树脂吸附法去除水体中腐殖酸提供理论指导.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

弱碱性大孔吸附树脂(D-301, 中国南戈); 腐殖酸(佳丰, 中国上海); 单宁酸(TA, 化学纯); 苯酚、硝酸铅、氢氧化钠、盐酸(体积分数 36.5%)均为分析纯试剂.

高效液相色谱仪(Prominence LC-20AT, 日本); 比表面积测定仪(ASAP 2010, 美国); 恒温振荡器(THZ-C, 中国); pH 测定仪(315i, 中国).

1.2 腐殖酸的检测方法

溶液中腐殖酸浓度采用高效液相色谱仪检测.

1.3 腐殖酸分子量对树脂吸附腐殖酸的影响

由于单宁酸结构单元与腐殖酸相似, 其理化性质与腐殖酸相近, 常作为低分子量腐殖酸替代物,

收稿日期: 2008-06-18.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50778088)资助.

联系人简介: 李爱民, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事水污染控制和环境材料研究. E-mail: liaimin99@vip.sina.com

因此选用单宁酸作为低分子量腐殖酸进行树脂吸附研究. 配制不同浓度梯度的单宁酸和腐殖酸溶液. 取 100 mL 上述两种不同浓度的有机酸溶液加入到锥形瓶中, 分别加入树脂 0.200 g, 在 303 K 下于恒温振荡器上振荡 72 h, 吸附达到平衡后测定腐殖酸浓度, 并按 $q_e = (\rho_0 - \rho_e)V/m$ 计算平衡吸附量, q_e 为树脂平衡吸附容量(mg/g), ρ_e 为溶液中腐殖酸的平衡质量浓度(mg/L), ρ_0 为溶液中腐殖酸初始质量浓度(mg/L), V 为溶液体积(L), m 为树脂质量(g), 所有数据均重复 3 次, 实验误差在允许范围之内.

1.4 溶液中小分子芳环有机物对树脂吸附腐殖酸的影响

取 100 mL 20 mg/L 的腐殖酸溶液分别加入到 7 个锥形瓶中, 加入苯酚使溶液中苯酚的质量浓度分别为 5, 10, 20, 40, 80, 160 和 240 mg/L, 再加入 0.200 g 树脂, 于 303 K 恒温振荡 72 h, 吸附达到平衡后用高效液相色谱仪测定溶液中腐殖酸的浓度, 计算树脂的平衡吸附量, 作吸附曲线.

取 100 mL 质量浓度分别为 20, 40, 60, 80 和 100 mg/L 的腐殖酸溶液于 3 组锥形瓶中, 第一组和第二组溶液分别加入 1 和 20 mg 苯酚, 第三组溶液不加苯酚作为空白样, 3 组溶液中均加入树脂各 0.200 g, 于 303 K 恒温振荡 72 h, 吸附达到平衡后测定溶液浓度, 计算平衡吸附量, 作吸附等温线.

1.5 溶液中盐含量对树脂吸附腐殖酸的影响

取 100 mL 20 mg/L 的腐殖酸溶液于两组锥形瓶中: 第一组溶液用盐酸调 pH = 2.8, 分别加入 1, 2, 3, 4 和 5 mg 氯化钠; 第二组溶液用 NaOH 调 pH = 11.7, 分别加入 1, 2, 3, 4 和 5 mg 氯化钠. 两组溶液均加入树脂 0.200 g, 恒温振荡 72 h(303 K), 吸附达到平衡后测定腐殖酸浓度, 计算树脂平衡吸附量.

2 结果与讨论

2.1 腐殖酸分子量对树脂吸附的影响

303 K 时腐殖酸和单宁酸在 D-301 树脂上的吸附等温线见图 1. 结果表明, 树脂对单宁酸的吸附量要大于腐殖酸, 这归因于腐殖酸分子量(4000 ~ 7000)和分子尺寸较大, 不容易进入树脂孔道内部, 而单宁酸分子量(1700)和分子尺寸相对较小, 容易进入到树脂孔道内部, 因此树脂对单宁酸的吸附量高于腐殖酸.

对吸附等温线数据用 Freundlich 吸附方程 [$\lg q_e = \lg K_F + (1/n) \lg \rho_e$] 进行拟合^[23], 式中, K_F 和 n 是 Freundlich 等温方程的特征常数, 在 303 K 时腐殖酸在树脂上的 n , K_F 和相关系数 R^2 分别为 1.03, 2.25 和 0.986, 单宁酸分别为 1.97, 2.96 和 0.998.

结果表明, 腐殖酸和单宁酸在树脂上的吸附等温线可以用 Freundlich 方程拟合, 相关系数 $R^2 > 0.985$, 拟合结果可信, n 都大于 1, 表明树脂对这 2 种物质是优惠吸附^[24], K_F 代表吸附剂吸附能力的大小, 树脂对单宁酸的 $K_F = 2.96$, 大于腐殖酸的 $K_F = 2.25$, 与实际树脂的吸附效果相符.

2.2 小分子芳环有机物对树脂吸附腐殖酸的影响

苯酚对树脂吸附腐殖酸的影响见图 2. 溶液中低浓度的苯酚分子对树脂吸附腐殖酸有促进作用,

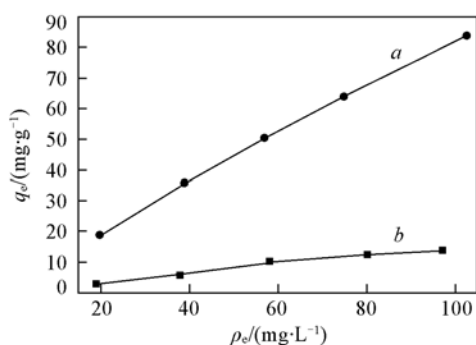


Fig. 1 Adsorption isotherms of TA (a) and HA (b) at 303 K on D-301

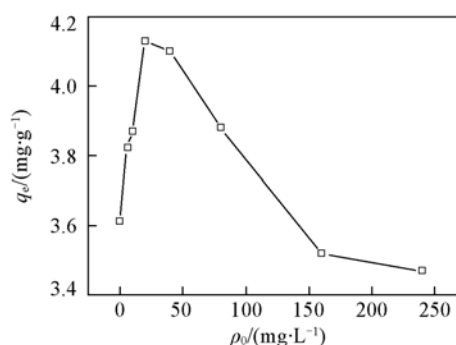


Fig. 2 Effect of phenol on resin's adsorption capacity for humic acid

这是由于腐殖酸上的羧基不仅可以和树脂表面的氨基作用, 还可以和吸附在树脂上的苯酚的酚羟基作用, 增加树脂对腐殖酸的吸附位点, 所以树脂对腐殖酸的吸附量升高; 当溶液中苯酚的质量浓度超过 20 mg/L 时, 树脂对腐殖酸的吸附量随着溶液中苯酚浓度的增高而逐渐下降, 这是由于溶液中苯酚浓度过高时, 苯酚与溶液中腐殖酸分子的羧基作用可抑制腐殖酸的羧基和树脂上氨基作用, 同时大量的苯酚分子吸附在树脂表面, 占据树脂上的吸附位点, 因此在吸附过程中对树脂吸附腐殖酸产生竞争作用, 降低了树脂对腐殖酸的吸附量。

303 K 时溶液中苯酚的质量浓度分别为 0, 10, 200 mg/L 时, 腐殖酸在树脂上的吸附等温线见图 3, 对吸附等温线数据用 Langmuir 吸附方程 $1/q_e = 1/q_m + 1/b\rho_e$ 进行拟合^[23], q_m 是理论单层饱和吸附量, b 是 Langmuir 等温方程参数, 代表吸附能力的强弱, 拟合结果见表 1。

Table 1 Langmuir adsorption equation (298 K) in the presence of phenol

Adsorbate	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	b / L^{-1}	R^2
Single-component [$\rho_e(\text{phenol}) = 0 \text{ mg/L}$]	23.04	0.260	0.988
Binary-component [$\rho_e(\text{phenol}) = 10 \text{ mg/L}$]	28.99	0.287	0.996
Binary-component [$\rho_e(\text{phenol}) = 200 \text{ mg/L}$]	18.42	0.263	0.996

由表 1 可见, 温度 303 K 时, Langmuir 方程对树脂吸附腐殖酸的吸附等温线的拟合结果是可信的, $R^2 > 0.985$. 在单组分体系中, 树脂对腐殖酸的理论单层饱和吸附量 $q_m = 23.04 \text{ mg/g}$; 当腐殖酸溶液中含 10 mg/L 苯酚时, 树脂对腐殖酸的理论单层饱和吸附量 q_m 增加至 28.99 mg/g; 而当苯酚质量浓度升高至 200 mg/L 时, 树脂对腐殖酸的理论单层饱和吸附量 q_m 降低为 18.42 mg/g, 这与溶液中树脂实际对腐殖酸的吸附量一致。

2.3 盐含量对树脂吸附腐殖酸的影响

不同 pH 值条件下, 树脂对腐殖酸的吸附量有明显差异, 在偏酸性溶液中, 腐殖酸离子化程度低, 聚集形成链状或球状大分子量胶体物质^[24], 不易进入树脂孔道内部, 从而抑制树脂对腐殖酸的吸附, 在碱性条件下腐殖酸离子化程度增高, 分子间形成的胶体被破坏, 有利于树脂吸附. 而溶液中盐含量对树脂吸附腐殖酸的影响也取决于溶液 pH 值的高低(图 4)。

在 pH = 2.8 的酸性溶液中, 加入 NaCl 对树脂吸附腐殖酸几乎没有影响; 而在 pH = 11.7 的碱性溶液中, 增加 NaCl 含量可以提高树脂对腐殖酸的吸附量, 其作用机理是碱性条件下, 腐殖酸离子化程度增加, 在溶液中带有较多负电荷, Na^+ 可以中和腐殖酸携带的负电荷, 从而减少吸附质在树脂表面吸附过程产生的电荷排斥力^[25]。

参 考 文 献

- [1] Vreysen S., Maes A.. Applied Clay Science[J], 2008, 38(3): 237—249
- [2] LIN Li(林立), SUN Wei-Ling(孙卫玲), NI Jin-Ren(倪晋仁). Environmental Chemistry(环境化学)[J], 2004, 23(4): 413—419
- [3] WANG Jin-Nan(王津南), LI Ai-Min(李爱民), ZHANG Bo(张波), et al.. Technology of Water Treatment(水处理技术)[J], 2007, 33(12): 7—10

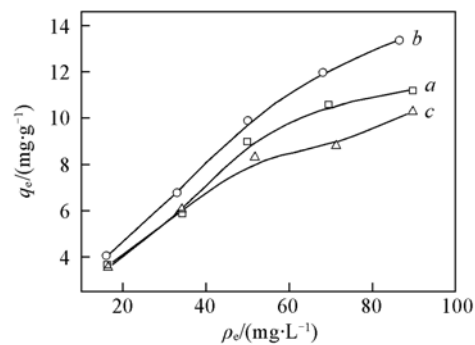


Fig. 3 Adsorption isotherms of humic acid in the presence of phenol at 303 K

a. Single-component; b. binary-component ($\rho_{\text{phenol}} = 10 \text{ mg/L}$);
c. binary-component ($\rho_{\text{phenol}} = 200 \text{ mg/L}$).

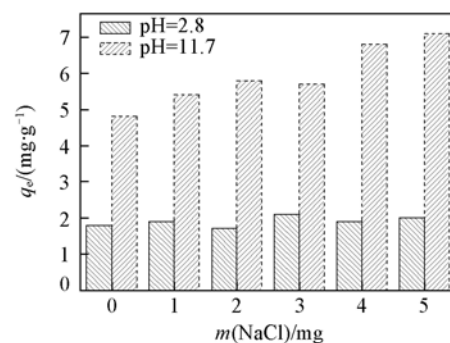


Fig. 4 Effects of the mass of salt on adsorption of humic acid at 303 K

- [4] SHEN Xiao-Xing(沈小星), FANG Shi(方士), WANG Wei(王薇). *Water Resources Protection(水资源保护)*[J], 2005, **21**(4): 30—33
- [5] Dai Jing-Yu, Ran Wei, Xing Bao-Shan. *Geoderma*[J], 2006, **135**: 284—295
- [6] Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K., Winnicki T.. *Desalination*[J], 1999, **126**(1): 179—185
- [7] HUANG Ting-Lin(黄廷林), CONG Hai-Bing(丛海兵), ZHOU Zhen-Ming(周真明), *et al.*. *Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报)*[J], 2006, **26**(5): 785—790
- [8] WANG Xiao-Chang(王晓昌), WANG Jin(王锦). *China Water & Wastewater(中国给水排水)*[J], 2002, **18**(3): 18—22
- [9] ZHAO Yuan-Yuan(赵媛媛), WANG Zhi(王志), WANG Ji-Xiao(王纪孝), *et al.*. *Membrane Science and Technology(膜科学与技术)*[J], 2006, **26**(1): 42—46
- [10] CHAI Xiao-Li(柴晓利), ZHAO You-Cai(赵由才). *Environmental Pollution & Control(环境污染与防治)*[J], 2003, **25**(5): 268—270
- [11] WANG Jin-Nan(王津南), LI Ai-Min(李爱民), ZHANG Bo(张波), *et al.*. *Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附)*[J], 2008, **24**(1): 33—39
- [12] FEI Zheng-Hao(费正皓), ZHANG Li-Min(张利民), CHEN Jin-Long(陈金龙), *et al.*. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control(环境污染治理技术与设备)*[J], 2004, **11**(5): 53—56
- [13] Wang Shu-guang, Gong Wen-xin, Liu Xian-wei, *et al.*. *Separation and Purification Technology*[J], 2006, **51**(3): 367—373
- [14] Abate G., Santos L. B. O., Colombo S. M., *et al.*. *Applied Clay Science*[J], 2006, **32**(3): 261—270
- [15] ZHANG Quan-Xing(张全兴), CHEN Jin-Long(陈金龙), XU Zhao-Yi(许昭怡), *et al.*. *Polymer Bulletin(高分子通报)*[J], 2005, **4**: 116—121
- [16] Zhang G. C., Liu Fu-Qiang, Fei Zeng-Hao, *et al.*. *React. Polym.* [J], 2003, **12**(1): 59—63
- [17] Wang Jin-Nan, Li Ai-min, Zhang Bo, *et al.*. *Chinese Journal of Reactive Polymers*[J], 2007, **16**(1): 46—54
- [18] Randolf K., Wolfgang H. H.. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2001, **40**: 4570—4576
- [19] WANG Jin-Nan(王津南), LI Ai-Min(李爱民), FEI Zheng-Hao(费正皓), *et al.*. *Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附)*[J], 2007, **23**(3): 199—207
- [20] WANG Jin-Nan(王津南), LI Ai-Min(李爱民), ZHOU You-Dong(周友冬), *et al.*. *Environmental Pollution & Control(环境污染与防治)*[J], 2008, **30**(5): 4—9
- [21] Li Ai-min, Zhang Quan-xing, Chen Jin-long, *et al.*. *React. Funct. Polym.* [J], 2001, **49**(3): 225—233
- [22] Slejko F. L.. *Adsorption Technology: A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application*[M], New York: Marcel Dekker, 1985: 13
- [23] Li Ai-min, Zhang Quan-xing, Chen Jin-long, *et al.*. *J. Environ. Sci.* [J], 2002, **14**(4): 457—463
- [24] GE Xiao-Peng(葛小鹏), ZHOU Yan-Mei(周岩梅), LÜ Chun-Hua(吕春华), *et al.*. *Science in China, Series B(中国科学, B辑)*[J], 2005, **35**(4): 336—345
- [25] Ferro-Garcia M. A., Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo I., *et al.*. *Langmuir*[J], 1998, **14**(7): 1880—1886

Adsorption of Humic Acid on Weakly Basic Resin with Macropores

WANG Jin-Nan^{1,2}, LI Ai-Min^{1,2*}, ZHOU You-Dong^{1,2}, ZHANG Quan-Xing^{1,2}

(1. *State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China;*

2. *Research Center of Organic Toxic Substance Control and Resource Reuse of Jiangsu Province, Nanjing 210038, China*)

Abstract Adsorptions of humic acid(HA) and tanic acid(TA) on weakly basic resin(D-301) were investigated. The result indicates high molecular weight of humic acid can decrease resin's adsorption capacity. Furthermore, resin's adsorption capacity for humic acid is slightly higher in the presence of low concentration of phenol, but a decrease in resin's adsorption capacity for humic acid is observed in the test when concentration of phenol is high. NaCl and pH also show an influence to resin's adsorption capacity.

Keywords Weakly basic resin; Humic acid; Adsorption

(Ed.: W, Z)