

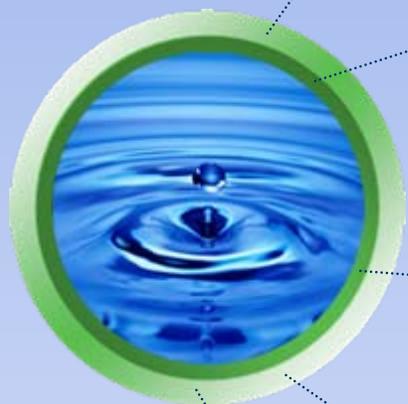


# 新型吸附材料吸附残余有机 化合物的性能应用研究

湖北中碧环保有限公司

汇报人：刘晓光

# 内容提要



1. 研究背景

2. 材料性能

3. 试验分析

4. 因素探讨

5. 结论及展望

- 随着人民生活的日益提高,传统制水公司的生产工艺已不能满足人们对供水水质的日益增长需求,如何提高供水水质,就成为当今供水行业水的首要任务,因此,水的深度处理技术呼之欲出。
- 2010年一项调查显示,只有2%~3%的水厂采用深度处理工艺,主要针对水的**浊度、口感、异味**进行了去除,而水中的**微量有机物及消毒副产物**的消除相对较少。

# 研究背景

常规水处理的出水

小分子有机物

消毒副产物

水的深度处理

膜处理

氧化

吸附

突发事件

工业废水

- 疏水作用 : 有机小分子物质
- $\pi - \pi$  键 : 芳香族化合物
- 氢键 : 胺基、酰基化合物

吸附材料主要是通过疏水作用、氢键和  $\pi - \pi$  作用等方式与水或者非水体系中的有机物作用，在水体系中，水分子对氢键有一定的抑制，此时，吸附材料吸附有机小分子的主要依靠疏水作用进行，但是，如果吸附材料与有机小分子直接的氢键作用大于吸附材料与水分子间及有机小分子与水分子间的氢键作用时，吸附材料可通过与有机小分子形成氢键来吸附水中的有机物；在非水体系中，疏水作用受到抑制，含有氢键供/受体的吸附材料吸附含有氢键受/供体的有机小分子，氢键是主要的吸附机理。

## 四种新型的硅胶基吸附材料作为吸附剂

- 聚苯乙烯包覆硅胶(PS/SG)
- 聚对硝基化苯乙烯包覆硅胶(PS-NO<sub>2</sub>/SG)
- 聚胺基化苯乙烯包覆硅胶(PS-NH<sub>2</sub>/SG)
- 聚 4-乙烯吡啶包覆硅胶(PVP/SG)

能与有空轨道的氢原子形成氢键的原子一般电负性较大、且有孤对电子，常见的有氮原子、氧原子和氟原子，氮原子和氧原子具有更大的氢键碱性，更容易与含有氢键供体的有机物如酚类、胺类形成氢键；苯环含有大  $\pi$  键，也可作为氢键受体参与形成氢键。利用氢键的低能量和高选择性应用在吸附分离中，具有广阔应用前景。资料报道出很多胺基、酰胺基修饰的大孔交联树脂的合成及其对水或非水体系中含有氢键供体的有机物的吸附性能。如果能将含有氮原子或氧原子的功能基以及含有苯环的功能基同时引入到硅胶基吸附材料中，讨论其对水和非水体系中酚类物质和胺类物质的吸附性能，尤其是吸附机理将很有意义。

图 1原吸附材料

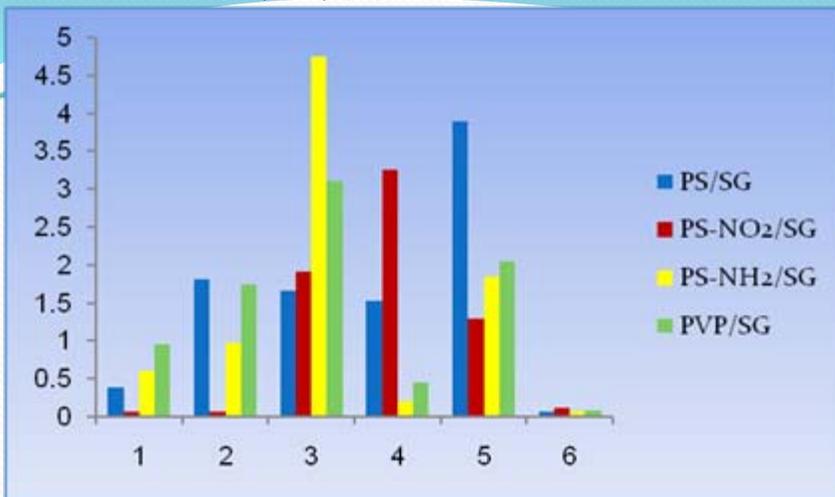
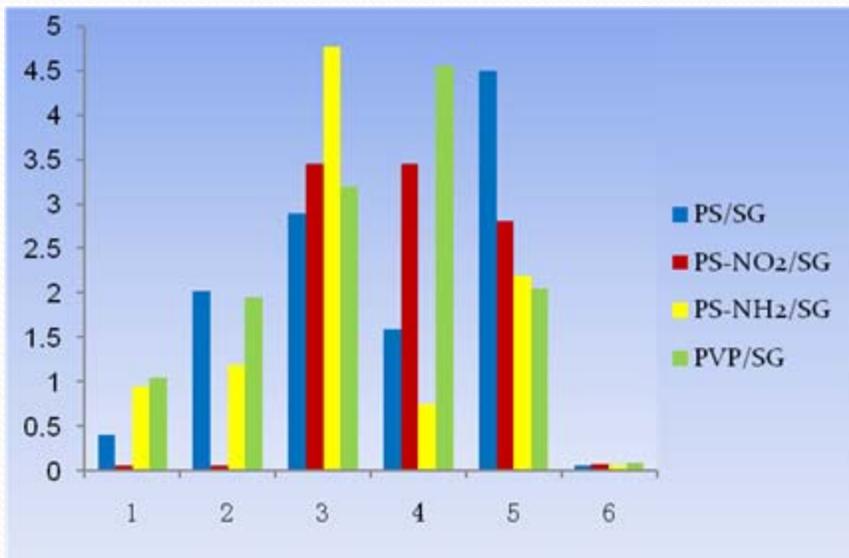


图 2 经乙醇溶胀的吸附材料



由图 1 和图 2 可以发现，经乙醇溶胀后吸附材料的吸附性能优于未经溶胀的吸附材料。主要是因为用乙醇溶胀吸附剂的目的是使疏水性吸附剂的亲水性增强，能够更好的与有机化合物接触，且经过乙醇溶胀后，吸附剂上的孔被打开，更容易使得有机小分子进入吸附材料中，以得到更高的吸附量。

(1: 苯酚, 2: 对甲酚, 3: 对硝基苯酚, 4: 苯胺, 5: N-甲基苯胺, 6: 对硝基苯胺)

- 由图 1 可以看出，PS/SG 对 N-甲基苯胺的吸附最好，N-甲基苯胺在水中的溶解度最小，因此更容易被吸附，其他几种化合物在水中更容易与水分子形成水合分子；且在水溶液中氢键作用受阻，主要是疏水作用，认为可能是N-甲基苯胺中的 N 原子与苯环之间形成 P- $\Pi$  共轭作用，增加了苯环上的电子云密度，从而增加了 N-甲基苯胺和吸附材料间的疏水作用。PS-NO<sub>2</sub>/SG、PS-NH<sub>2</sub>/SG、PVP/SG中均含有 N 原子，亲水性较强，易与水分子形成氢键作用。因此，PS/SG 对 N-甲基苯胺具有最好的吸附效果。
- PS-NO<sub>2</sub>/SG 对苯胺的吸附效果最好，PS-NH<sub>2</sub>/SG、PVP/SG 对对硝基苯酚的吸附效果最好，认为胺修饰的交联聚合吸附剂对芳香族化合物的吸附过程包含两个因素：(1) 芳香族化合物与吸附剂的疏水性相互作用(e-e 作用)；(2) 吸附剂上的氨基和酚羟基的授受体(氢键) 作用。

- 研究结果显示，PS/SG 对水溶液中 N-甲基苯胺的吸附效果最好，其对N-甲基苯胺的饱和吸附量为 2.865 mg/g。因此，在不同温度下 PS/SG 对水溶液中 N-甲基苯胺的吸附动力学和吸附热力学进行了研究。

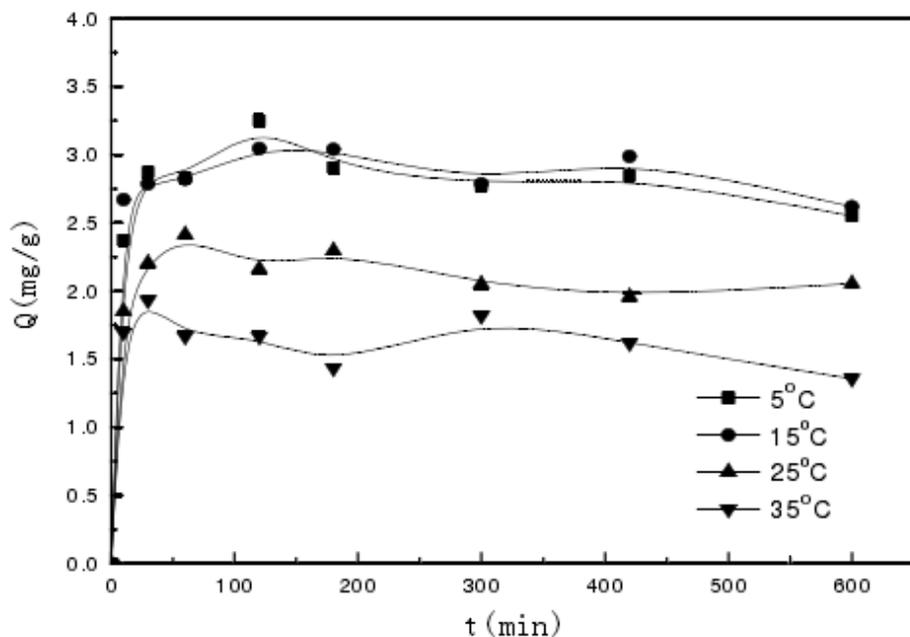


图 3 为不同温度下 PS/SG 对水溶液中 N-甲基苯胺的吸附动力学曲线。由图 3 可以看出，随着温度的升高吸附量是下降的，说明吸附剂对有机物的吸附是一个放热过程。PS/SG 在吸附前 0.5 h 内，吸附量迅速上升，吸附率较大，100 min 左右时吸附量达到最大，随着时间的延长，吸附趋于平衡，这可能是由于 N-甲基苯胺在 PS/SG 表面上吸附的速率较快，而 N-甲基苯胺向吸附剂的孔隙内部迁移、扩散速率较小引起的。可以得到如下结论，PS/SG 对 N-甲基苯胺的吸附速率较快，在 1 h 左右即达到吸附平衡。

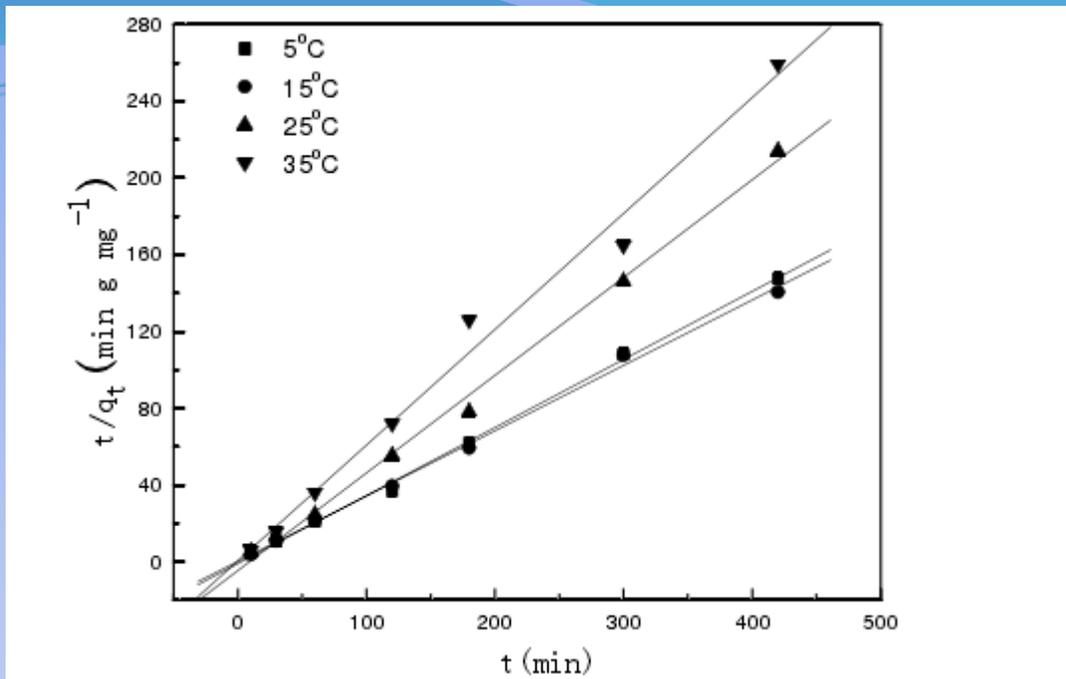


图 4 PS/SG 对 N-甲基苯胺吸附的拟二级动力学模型

- 分析结果：对 N-甲基苯的吸附满足拟二级动力学方程。
- 同时讨论了温度影响固体表面对有机小分子的吸附。PS/SG 对 N-甲基苯胺的吸附热力学参数，如吉布斯自由能( $\Delta G$ )，焓变( $\Delta H$ )，熵变( $\Delta S$ )等数据，表明 PS/SG 对 N-甲基苯胺的吸附是以物理吸附为主导的放热过程。适当的降低温度有利于吸附，这与前面的吸附动力学结果相一致。

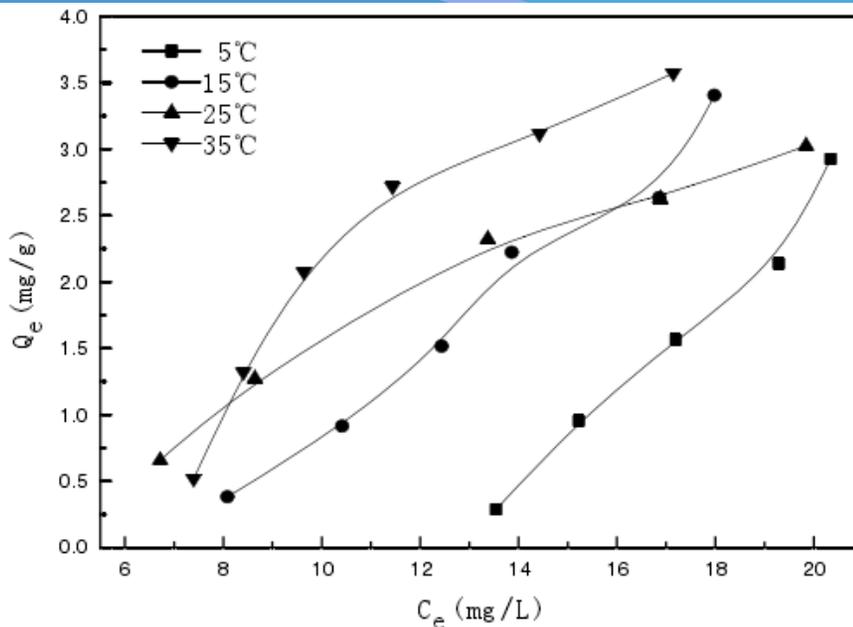


图 5 PS/SG 在不同温度下对 N-甲基苯胺的等温吸附曲线

分别用 Langmuir 等温吸附方程和 Freundlich 吸附等温式对吸附数据进行拟合，拟合结果为 PS/SG 对 N-甲基苯胺的吸附过程能较好的拟合 Freundlich 等温方程，即吸附过程更适合用 Freundlich 等温方程来描述，而不适合用 Langmuir 等温方程进行描述，说明 PS/SG 对 N-甲基苯胺的吸附为多分子层吸附。

理化性质	有机化合物					
	苯酚	对甲基苯酚	对硝基苯酚	苯胺	N-甲基苯胺	对硝基苯胺
疏水常数	2.17	2.83	1.91			1.39
离解常数	10.00	10.26	7.15	9.4	9.6	13.0
水中溶解度/g	9.3	2.3	1.7	3.7	微溶	0.05

四种交联聚合物包覆硅胶复合材料中，PS/SG 中含有苯环，而 PS-NO<sub>2</sub>/SG、PS-NH<sub>2</sub>/SG 中除了含有苯环以外，还分别含有吸电子的基团-NO<sub>2</sub>和供电子的基团-NH<sub>2</sub>，因此，PS/SG 与酚类和胺类及其衍生物之间可以通过疏水作用、 $\pi - \pi$  作用结合；PS-NO<sub>2</sub>/SG、PS-NH<sub>2</sub>/SG、PVP/SG，除存在疏水作用和  $\pi - \pi$  作用外，功能基中的氮原子还能够作为氢键受体与酚类（胺类）物质中的羟基（氨基）氢原子形成氢键，从而吸附这些酚（胺类）物质。

➤<sub>1</sub>. 四种吸附剂对苯酚的吸附大小为：PVP/SG > PS-NH<sub>2</sub>/SG > PS/SG > PS-NO<sub>2</sub>/SG，对对甲基苯酚的吸附大小为：PS/SG > PVP/SG > PS-NH<sub>2</sub>/SG > PS-NO<sub>2</sub>/SG，对对硝基苯酚的吸附大小为：PS-NH<sub>2</sub>/SG > PVP/SG > PS-NO<sub>2</sub>/SG > PS/SG；四种吸附剂对苯胺的吸附大小为：PS-NO<sub>2</sub>/SG > PS/SG > PVP/SG > PS-NH<sub>2</sub>/SG，对 N-甲基苯胺的吸附大小为：PS/SG > PVP/SG > PS-NH<sub>2</sub>/SG > PS-NO<sub>2</sub>/SG。吸附材料经乙醇溶胀后，对有机小分子的吸附效果更好一些。

➤<sub>2</sub> 四种吸附材料由于具有不同的官能团对不同有机化合物的吸附有很大的差异，PS/SG 由其疏水性易吸附极性弱的有机物，PS-NO<sub>2</sub>/SG 易吸附极性强的有机物，而 PS-NH<sub>2</sub>/SG 对易于其形成氢键的有机物吸附效果更好。

- 3. PS/SG 在水溶液中对 N-甲基苯胺的吸附动力学研究表明：PS/SG 在水溶液中对 N-甲基苯胺的吸附满足拟二级动力学方程，适合于低浓度条件下对 N-甲基苯胺的吸附；吸附热力学结果表明，PS/SG 在水溶液中对 N-甲基苯胺的吸附更适合用 Freundlich 吸附等温方程进行描述，吸附过程为多分子层吸附。
- 4. 吸附材料的研究将更多的涉及到水中小分子有机物及消毒副产物的研究，同时对其解吸性能进行探索，以期待对其进行实际应用，与各位一起为水处理行业做出贡献。

谢谢