

大孔阴树脂及其白球对水中低浓度 苯酚吸附行为的研究*

吴启州 严煦世
(同济大学, 上海 200092)

摘要: 研究了作为高分子材料的大孔阴树脂及其对应白球对水中低浓度苯酚的吸附行为, 详细考察了吸附过程的吸附容量、速度等吸附参数以及 pH、Ca²⁺、腐殖质等因素对吸附的影响, 并对试验结果从理论上进行了分析与探讨。

关键词: 大孔阴树脂及其白球 苯酚 吸附

1 概述

以苯酚为代表的酚类化合物是一类常见的污染物, 它被明确列入美国清洁水法修正案和我国环境监测总站确定的优先污染物黑名单。酚类化合物是原型质毒物, 对一切生命个体均有毒害作用, 其中苯酚作为最常见、最重要也是最简单的化合物, 其毒性最大且在水中含量最高, 它的化学性质可代表一般酚的化学性质。

早在 50 年代, 人们便发现阴离子交换树脂能有效地去除水中酚, 70 年代后便陆续出现了采用树脂除酚的研究报道, 特别是欧美等国富有成效的工作成果表明: 作为多孔高分子材料, 相当数量的大孔阴树脂对苯酚有较好的吸附去除效果。国内在这一课题方面所做的研究工作少见报道。本试验根据苯酚的物化性质精心选用上海树脂厂合成的某氯型大孔阴树脂和与之相对应的大孔白球, 考察它们在不同条件下对低浓度苯酚的吸附行为, 并对试验结果进行了分析与探讨。

2 试验分析方法

2.1 树脂洗涤

在进行吸附试验之前, 根据树脂材料的性质选用适当的溶剂进行洗涤, 除去合成过程中夹带的一些小分子物质, 如合成物单体、致孔

剂等。洗涤剂包括无机类稀 NaOH、稀 HCl 和有机类甲醇、丙酮等, 洗涤后的树脂用滤纸吸干外水份, 备用。

2.2 间歇式静态吸附

在光电天平上准确称取一定量的树脂或白球于磨口三角瓶中, 加入一定体积和浓度的含酚水样, 然后在 THZ-82 型恒温振荡器上定速振荡, 待吸附平衡后, 移取一定水样通过四氨基安替吡啉比色法在分光光度计上测定水样中酚浓度。

2.3 连续式柱吸附

吸附柱采用常见 25mL 具塞滴定管, 下端塞玻璃棉以防树脂或白球漏失, 装入一定体积的树脂或白球后, 以一定流速由高位容器流入含酚水样, 每隔一定过流床体积 (BV) 后取样分析水中酚浓度, 并根据不同的试验条件得出吸附变化曲线。

3 试验结果与讨论

3.1 吸附容量

大孔树脂和白球对苯酚的吸附容量结果参见表。从表中可以看出, 大孔白球对苯酚吸附容量较之相对应的大孔阴树脂相比要小, 大约为后者的 1/4。大孔白球是一种大孔交换树脂合成时进行功能基化前的半产品, 它与其对应的树脂在物理特征上基本相同, 但化学特性则

第一作者: 吴启州, 男, 31 岁, 同济大学市政工程专业博士。

* 国家教委博士学科基金资助项目

因其化学结构的不同而相差很大。白球是一种非极性物质，它对苯酚这种极性物质的吸附主要是通过其物理结构如比表面、孔隙率、孔径等发挥作用，而大孔阴树脂除此之外还具有极性和功能基因，有利于吸附与交换，吸附容量值与其化学结构和功能上的特点密切相关。

苯酚吸附容量 ($C_0=10\text{mg/L}$)

投加量 G (g)		0.25	0.50	0.75	1.0
吸附容量 q (mg/g)	白球	0.18	0.12	0.10	0.08
	树脂	0.82	0.60	0.48	0.41

3.2 吸附速度

吸附速度试验结果见图 1。

根据试验数据发现，在充分振荡的条件下，苯酚被吸附的速度很快。大孔阴树脂的吸附速度曲线很陡，而白球曲线则相对较平缓，前 30min 吸附容量前者可达饱和吸附容量的 80%，后者仅为 42%。事实上，大孔阴树脂内部和表面的化学性质，不仅有利于吸附与交换，而且加速了吸附进程，苯酚被两种不同材料吸附的机制是不一样的。

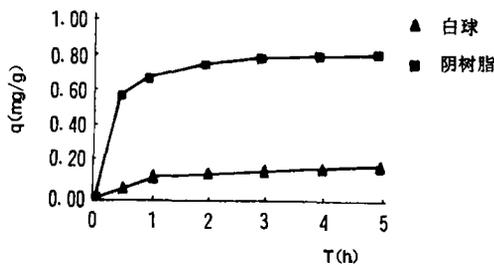


图 1 吸附速度曲线图

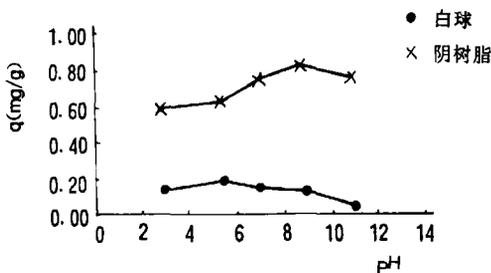


图 2 pH 对吸附的影响曲线

3.3 pH 对吸附的影响

吸附过程中溶液 pH 值往往对吸附质和吸附剂都会有影响，如改变吸附质和吸附剂的形

态、电性等，从而对吸附结果产生较大的影响。图 2 显示溶液 pH 值对苯酚吸附效果的影响。

pH 对两种吸附材料吸附结果的影响不同。使用白球作吸附剂时，在偏酸性条件下效果最好，pH 为 5 左右时，吸附容量最大，当 pH 达 11 时吸附容量急剧下降。通常，苯酚在水中因微电离而其浓度呈不同的酸性，酸性条件不利于苯酚电离，此时苯酚呈电中性处于分子状态，苯酚的这种分子状态有利于被白球吸附。因此，在用白球吸附苯酚的过程中，pH 值对吸附的影响表现在它能改变苯酚在水中的分子状态和性质，从而影响其吸附容量。与大孔白球不同的是，大孔阴树脂对苯酚的最佳吸附 pH 范围为偏碱性。在这样的 pH 环境下，苯酚便于电离，苯酚的电离态有利于被阴树脂吸附与交换。但是，随着 pH 进一步增加后，吸附容量反而下降，这是因为 pH 太高，对树脂本身的电离有极大影响，从而对吸附产生不利的影响。

3.4 过流速度对柱吸附效果的影响

吸附过流速度的控制是保证吸附的重要参数之一，流速对白球吸附苯酚的吸附容量的影响效果很明显，结果见图 3。

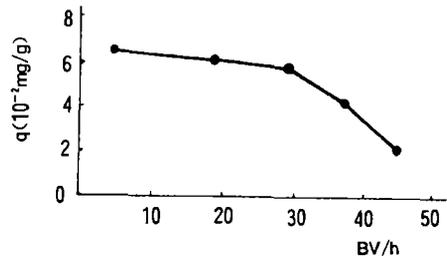


图 3 流速对白球吸附的影响曲线

由图中可见，流速越慢，吸附效果越好；流速增大，吸附效果变差，特别是当过流速度大于 30BV/h 时，吸附容量明显下降。在过流速度越低的情况下，苯酚水样与树脂白球的接触时间越长，根据相间平衡吸附规律，这有利于吸附的进行。另一方面，过流速度增大后，过快的水样流速产生强烈的紊动和冲刷作用，从而使吸附效果下降。虽然大孔白球与大孔阴树脂对苯酚吸附的机制不太相同，但在柱吸附试验中流速对吸附曲线的影响却基本一致。

3.5 Ca^{2+} 对吸附效果的影响

天然水体中的总硬度绝大多数为钙硬度，而硬度是一项重要的水质指标，试验中选用常见钙盐来考察其对吸附结果的影响，结果见图4、图5。

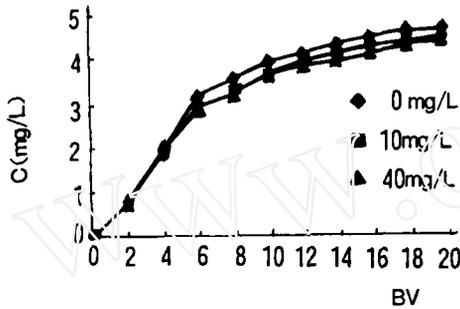


图4 Ca²⁺对白球吸附的影响曲线

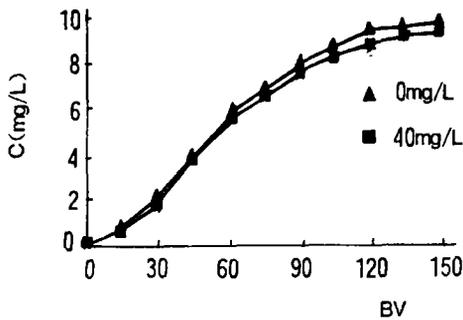


图5 Ca²⁺对阴树脂吸附的影响曲线

加入Ca²⁺之后，吸附效果增加，且随着Ca²⁺浓度增加呈微略的增加趋势。根据试验数据计算，以加入Ca²⁺浓度40mg/L与不加Ca²⁺时的吸附容量相比较，白球吸附时两者分别为 $7.55 \times 10^{-2} \text{mg/g}$ 、 $6.11 \times 10^{-2} \text{mg/g}$ ，增加幅度达23.6%；大孔阴树脂吸附时两者分别为0.474mg/g、0.54mg/g，增加14%。产生如此影响效果首先在于盐析作用，吸附容量与其本底盐浓度有关，Ca²⁺加入后由于盐析效应，提高了苯酚的吸附效果。同时，从苯酚的物化性质知苯酚可作取代反应，加入钙盐后它可能与其阴离子发生反应而易于被吸附。另外，Ca²⁺加入后可能改变了苯酚的电性，改变了吸附时分子间作用力或者产生了新的更有利于吸附的位置。

3.6 腐殖质对吸附结果的影响

由于腐殖质成份复杂，浓度分析困难，试

验中以TOC值的大小来间接表示腐殖质加入量，结果见图6、图7。

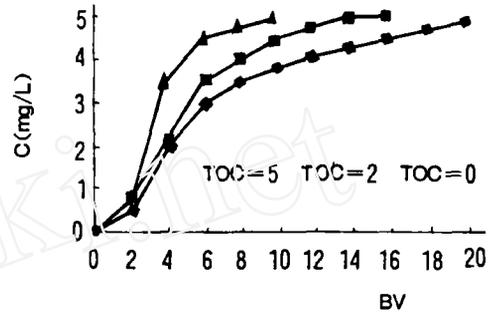


图6 腐殖酸对白球吸附的影响曲线

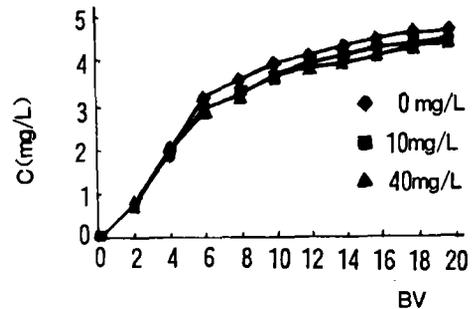


图7 腐殖酸对阴树脂吸附的影响曲线

总体而言，腐殖质的加入不利于苯酚的吸附。根据多溶质组分吸附时每一组分所能覆盖的表面或填充的空间均小于单组分溶质吸附的情况，此时苯酚的吸附容量减少符合表面覆盖或空间填充模型。腐殖质的加入对两种吸附材料的影响程度相差很大，从图6可见影响的程度较剧烈，而从图7看影响的程度相对轻得多。这是因为腐殖质多为一些阴离子性物质，采用大孔阴树脂时能有效地进行吸附与交换，此时由于苯酚分子较小（分子直径约为6Å），它也能有效地进行物理和化学吸附。而白球吸附主要依赖于其物理性征，大分子的腐殖质很容易被截留与吸附，从而制约了苯酚的吸附效果。因此，在白球吸附过程中，随腐殖质浓度增加，吸附下降越来越明显。

4 结论

作为高分子吸附材料的大孔阴树脂与其对应的大孔白球，因彼此间物理和化学性质不同，在对低浓度苯酚的吸附去除过（下转第15页）

23.50g/L, 满足结晶或电解回收过程的要求。因此, 反萃取的较优工艺条件为: 反萃取液硫酸浓度 2.5mol/L; 相比 O/A=5:1; 反萃取时间取 10min。在实际中为保证反萃取效率, 反萃取级数取二级。

3.4.2 反萃取液中含铜离子时对反萃取过程的影响

本课题设想经结晶回收铜盐或电解回收金属铜后的母液, 经适当调配后, 返回反萃取段作反萃取液重复使用。因此, 须验证硫酸中含不同浓度 Cu^{2+} 对反萃取过程的影响。实验在上述条件下, 用含不同浓度 Cu^{2+} 的硫酸进行反萃取。结果说明, 硫酸溶液中的 Cu^{2+} 浓度在 20~35g/L 范围内, 对反萃取效率没有显著影响。

3.5 产品回收与纯度分析

3.5.1 结晶回收硫酸铜

反萃取段出来的反萃取液, 含铜离子 50~60g/L, 蒸发浓缩 1.5 倍, 产生 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 蓝色晶体, 经分析其纯度为 98.62%, 已经达化学试剂的纯度, 可以作为化学试剂使用。

3.5.2 电解回收金属铜

将反萃取段出来的反萃取液置于电解池中, 用铅板作阳极, 不锈钢板作阴极进行电解实验, 极板有效面积为 $35\text{cm} \times 3\text{cm}$ 。当 $[\text{Cu}^{2+}] = 30 \sim 45\text{g/L}$ 时, 得到电解工艺条件为: 电流密度 $250 \sim 310\text{A/m}^2$; 电极间距 8~10mm; 电解时间 2~9h。

电解进行 2h 后, 阴极表面已有一层光亮的金属铜附着, 停止电解, 取阴极上的铜分析, 纯

度达 99.99%。电解进行 8h 后分析母液, 可以算出铜的电解率已大于 50%。此时, 母液中 $[\text{Cu}^{2+}]$ 在 15~20g/L 左右, 经调配后返回反萃取段作反萃取液使用。

4 结论

(1) 采用 N_{510} -煤油- H_2SO_4 四级逆流萃取工艺能有效地分离提取电镀污泥氨浸液中的 Cu^{2+} (达 99%), 共存的 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 损失率接近 0; 萃取的最佳工艺条件为: 料液 pH=2.0; $[\text{Cu}^{2+}] = 8 \sim 10\text{g/L}$; 相比 (O/A) = 1.5:1; 萃取剂组成为 20% N_{510} + 80% 煤油; 反应时间取 10min, 温度不小于 20℃;

(2) 负铜有机相反萃取的工艺条件为: 反萃取液硫酸浓度 2.5mol/L; 相比 O/A=5:1; 反萃取时间取 10min, 逆流反萃取级数为二级; 反萃取效率可达 99% 以上;

(3) 铜在工艺过程中以化学试剂 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 或电解高纯铜的形式回收, 初步经济分析表明, 其产值抵消日常运行费用, 还具有较高的经济效益;

(4) 整个工艺过程较简单, 循环运行, 基本不产生二次污染, 环境效益显著。

参考文献

- Anderson, S. O. S. et al. ISEC77. 1977, 798
- Hallowell, J. B. Environmental Protection Series, PB271014. 1977, EPA-600/2-71-105
- McCabe, W. and Thiele, E. Ind. Eng. Chem. 1925, 17: 605
- 杨俊庸, 刘大星. 萃取. 北京: 冶金工业出版社. 1988, 45
(收稿日期: 1995 年 12 月 4 日)

(上接第 11 页) 程中呈现出不同的吸附能力和吸附特征。白球通过其表面和颗粒内部的物理性质所具有的吸附容量较小, 其最佳的吸附 pH 值为中偏酸性, Ca^{2+} 对吸附产生有利影响而腐殖质的加入产生显著不利影响; 大孔阴树脂则因其功能基引入使其表面化学性质发生变化导致了吸附容量相对较大, 最佳吸附 pH 为中偏碱性, Ca^{2+} 有利于吸附而腐殖质的加入对吸附的影响程度相对较轻。柱试验表明, 虽然两种吸附材料的吸附能力不同, 但吸附曲线形状相似, 流速越低, 效果越好, 为保证吸附效果, 过

流速度不能太大。

参考文献

- 许景文. 离子交换树脂技术在饮水处理中的应用. 净水技术, 1993, 43 (1)
- 钱庭宝. 离子交换树脂应用手册. 南开大学出版社, 1989
- 吴启州. 树脂吸附处理水中有机污染物. 净水技术, 1994, 49 (3)
- S. D Faust. Adsorption Process for Water Treatment. Butterworth. 1987
- Paul L. K. Fu. Removing Aquatic Organic Substances by Anion Exchange Resins J. AWWA. 1990, 82 (10)
(收到修改稿日期: 1996 年 3 月 10 日)

wrong disposing measures of Boron-mud have been carried out. The mineral and chemical compositions of Boron-mud are reported in this paper. The extracting experiments of Boron-mud and soil have been made in laboratory. The results show that $MgCO_3$ is primary mineral composition and contents of B, Mg, Na are higher in Boron-mud. The contents of B, Na, Mg, K in extracting liquid of Boron-mud are higher than that in the soil's. The extracted rate of B is 21.6%. The B and Na are harmful composition in Boron-mud. Also the paper approaches the moving of B in soil and crops.

Key words: Boron-mud Extraction Soil

Study on the Adsorption of Low Concentration Phenol by a Macro Porous Anion Resin and its Homologous Spheroid

Wu Qizhou Yan Xushi

(Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract

A study on the adsorption of low concentration phenol by a macro porous anion exchange resin and its homologous spheroid have been taken in this paper. Detailed observations of adsorption parameters and influences by pH, Ca^{2+} and humic substance are shown as well. Lastly, theoretically analyses and discuss to the results of the experiment are taken.

Key words: A macro porous anion resin Homologous Spheroid Phenol Adsorption

The Copper Recovery from Electroplating Sludge by Means of Solvent Extraction

Zhu Wanpeng Yang Zhihua Li Lidong

(Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract

A solvent extraction process for copper recovery from ammonia stripping solution of electroplating sludge was studied. The optimum operation parameters of each unit were determined in laboratory. The copper ion (II) in ammonia stripping solution was extracted by N_{510} (2-hydroxyl-5-secondary octyldiphenyl-ketoxime) -kerosene solution and extracted back by sulfuric acid solution. The copper recovery rate was more than 98%. Nickel and zinc in solution were both not extracted. Copper sulfate ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, C. P.) or metal copper with high purity was obtained in this process.

Key words: Electroplating sludge Solvent extraction Copper sulfate 2-hydroxyl-5-secondary octyl-diphenyl-ketoxime