

# 孔径分布对超高交联树脂 吸附己内酰胺的影响

陈思行, 陈安童, 张鹏, 赵浩, 赵贤广\*

(南京工业大学环境科学与工程学院, 江苏南京 210000)

**摘要:**以氯甲基苯乙烯树脂(CMPS)为原材料,通过控制 Friedel-Crafts 反应条件合成了一系列超高交联树脂并用于吸附水溶液中的己内酰胺。结果表明,A-8-12 树脂对己内酰胺表现出优异的吸附性能,其对己内酰胺的吸附量是商业树脂 H-103 的 1.4 倍,且吸附量不受 pH 变化和干扰离子的影响,在经过 5 次吸附-脱附后,A-8-12 树脂仍有良好的吸附性能。吸附动力学分析结果表明,A-8-12 树脂和 H-103 树脂对己内酰胺的吸附均符合准一级动力学模型,A-8-12 树脂颗粒内扩散速率是 H-103 树脂的 1.8 倍,这归因于其在 2~4 nm 的孔径范围内具有较大的比表面积和孔体积。吸附等温线、热力学表征结果表明,A-8-12 对己内酰胺的吸附符合 Freundlich 模型,吸附过程是一个自发的物理放热反应。

**关键词:**超高交联树脂;孔结构;傅克反应;己内酰胺;吸附

中图分类号:TQ325;TQ13;X783

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)11-0176-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.11.032

## Influence of pore size distribution on adsorption of caprolactam by crosslinked resin

CHEN Si-xing, CHEN An-tong, ZHANG Peng, ZHAO Hao, ZHAO Xian-guang\*

(School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210000, China)

**Abstract:** A series of hyper-crosslinked resin is synthesized from chloromethyl polystyrene (CMPS) resin through controlling the conditions of Friedel-Crafts reaction, and used to adsorb caprolactam in aqueous solution. Results show that A-8-12 resin exhibits exceptional adsorption performance for caprolactam, its adsorption capacity to caprolactam is 1.4 times that of the widely used H-103 resin. The adsorption capacity is not affected by changes in pH or interfering ions. Even after undergoing 5 cycles of adsorption-desorption, A-8-12 resin remains consistent and excellent adsorption performance. It is indicated from adsorption kinetics analysis that the adsorption of caprolactam by A-8-12 resin and H-103 resin both conforms to the pseudo-first-order kinetic model. The intra-particle diffusion rate of A-8-12 resin is 1.8 times that of H-103 resin, which is attributed to its large specific surface area and pore volume within the pore size range of 2-4 nm. It is shown from adsorption isotherm and thermodynamic characterization that the static adsorption of caprolactam by A-8-12 resin conforms to Freundlich model, indicating a spontaneous physical exothermic reaction.

**Key words:** hypercrosslinked resin; pore structure; Friedel-Crafts reaction; caprolactam; adsorption

尼龙 6(PA-6)广泛应用于制造机械零件和器具、电子设备、纤维和服装等<sup>[1-2]</sup>。己内酰胺是 PA-6 生产中最重要原料之一,己内酰胺通过水解制备 PA-6,但在生产过程中会产生大量含有己内酰胺和无机盐的废水,己内酰胺具有高毒性,如果未经处理进入自然生态系统中,对公众健康和环境质量产生潜在的有害影响;同时己内酰胺原料价格较高,废水中存在的己内酰胺如不能资源化也会造成经济损失<sup>[3-6]</sup>。因此,有效处理含己内酰胺废水是一个亟待解决的问题。

迄今为止,含己内酰胺废水的处理有萃取法<sup>[7-8]</sup>、吸附法<sup>[9-10]</sup>、化学氧化法<sup>[11-12]</sup>和微生物

法<sup>[13-14]</sup>等。萃取法容易造成二次污染;化学氧化法操作成本高、容易产生副产物;微生物法处理己内酰胺废水周期较长<sup>[15-17]</sup>。而吸附法不仅是一种经济且耗时较少的技术,更重要是吸附法可以回收高价值的有机污染物<sup>[18]</sup>。近年来,活性炭吸附得到了广泛的发展,然而其机械强度低、再生性差限制了其在工业废水中的使用。

目前树脂吸附己内酰胺的相关研究少有报道,李发达等<sup>[19]</sup>用邻苯二酚对商业树脂 XAD16 进行化学改性,虽然对己内酰胺吸附量比 XAD16 树脂有所提高,但吸附量易受溶液 pH 变化影响。超高交联树脂具有结构可设计性、卓越的比表面积等优

收稿日期:2024-02-01;修回日期:2024-09-18

作者简介:陈思行(1997-),男,硕士生,研究方向为工业污染控制,380348859@qq.com;赵贤广(1968-),男,博士,教授,研究方向为工业污染控制,通讯联系人,zxg174@163.com。

点<sup>[20]</sup>,是一种具有良好应用前景的己内酰胺吸附剂。因此,笔者以氯甲基苯乙烯树脂(CMPS)为原材料,通过优化制备条件制备出了一种具有独特孔结构的超高交联树脂(A-8-12),并对其吸附和再生性能进行研究。

## 1 材料与试剂

### 1.1 实验材料

CMPS、H-103树脂,郑州和成新材料科技有限公司生产。

### 1.2 仪器与试剂

实验仪器:N4S型紫外-可见分光光度计、SHA-CA数显水浴恒温振荡器、麦克ASAP2460型全自动比表面积及孔隙度分析仪、赛默飞NI10型傅里叶变换红外光谱仪。

实验试剂:己内酰胺,上海麦克林生化科技有限公司生产;1,2-二氯乙烷(DCE)、无水氯化铁(Ⅲ)、无水氯化铝、无水氯化锌、盐酸、氢氧化钠、无水乙醇、甲醇,国药集团化学试剂有限公司生产,所有分析试剂均为分析纯,无需进一步纯化即可使用。

## 2 实验方法

### 2.1 超高交联树脂的制作

树脂合成过程如图1所示。将20.0 g CMPS在200 mL 1,2-二氯乙烷中溶胀12 h。随后分别加入4 g不同催化剂( $ZnCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ ),将混合物搅拌均匀后加热至设定温度(293、323、353 K),并将反应在设定温度下保持特定时间(6、12、18 h)。待反应结束后冷却至室温,用乙醇反复冲洗超高交联树脂直至澄清,随后用乙醇提取所得超高交联树脂12 h,以除去残留溶剂和催化剂,之后用纯水洗涤超高交联树脂直至无乙醇味,并于333 K真空干燥24 h;超高交联树脂命名及制备条件如表1所示。

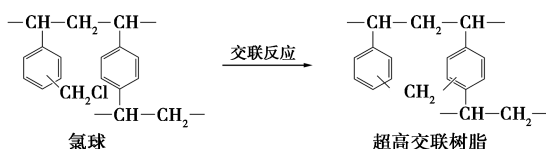


图1 超高交联树脂合成示意图

表1 超高交联树脂的命名及制备条件

序号	树脂	催化剂	反应温度/K	反应时间/h
1	Z-8-6	$ZnCl_2$	353	6
2	F-8-6	$FeCl_3$	353	6

3	A-8-6	$AlCl_3$	353	6
4	A-2-6	$AlCl_3$	293	6
5	A-5-6	$AlCl_3$	323	6
6	A-8-12	$AlCl_3$	353	12
7	A-8-18	$AlCl_3$	353	18

### 2.2 测试与表征

利用麦克ASAP2460型全自动比表面积及孔隙度分析仪(BET)对CMPS、A-8-6、Z-8-6、F-8-6、A-2-8、A-5-8、A-8-12、A-8-18树脂进行比表面积和孔结构测定;采用溴化钾压片法在赛默飞NI10型傅里叶变换红外光谱仪上测定CMPS、A-8-6、A-8-12、A-8-18树脂的红外光谱。

### 2.3 吸附实验

#### 2.3.1 超高交联树脂与H-103树脂对己内酰胺静态吸附容量比较

称取0.1 g不同种类催化剂,在不同反应温度和不同反应时间制备超高交联树脂和H-103树脂,分别放入装有100 mL浓度为1 000 mg/L己内酰胺溶液的锥形瓶中进行吸附,在298 K水浴恒温振荡24 h,确保达到吸附平衡。吸附完成后取上清液离心,测定己内酰胺溶液的平衡浓度 $C_e$ ,计算相应制备条件下的高交联树脂和H-103树脂对己内酰胺的吸附量:

$$Q_e = [(C_0 - C_e)V]/m \quad (1)$$

式中: $Q_e$ 为平衡吸附量,mg/g; $C_0$ 为己内酰胺溶液的初始质量浓度,mg/L; $C_e$ 为己内酰胺溶液的平衡质量浓度,mg/L; $V$ 为溶液体积,L; $m$ 为树脂的质量,g。

#### 2.3.2 A-8-12树脂对己内酰胺的吸附动力学实验

向500 mL锥形瓶中分装入0.2 g A-8-12树脂、0.2 g H-103树脂和200 mL初始质量浓度为1 000 mg/L的己内酰胺溶液。将其置于恒温振荡器中并在298 K下恒温振荡吸附,每隔一段时间取上清液,测得一定时间后上清液中己内酰胺的浓度。采用准一级动力学模型[见式(2)]、准二级动力学模型[见式(3)]和颗粒内扩散模型[见式(4)]对实验数据进行拟合。

$$Q_t = Q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (2)$$

$$Q_t = k_2 t Q_e^2 / (1 + k_2 Q_e) \quad (3)$$

$$Q_t = k_i t^{0.5} + C_i \quad (4)$$

式中: $Q_t$ 为 $t$ 时的吸附量,mg/g; $Q_e$ 为平衡吸附量,mg/g; $t$ 为吸附反应时间,min; $k_1$ 为准一级动力学模

型的反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为准二级动力学模型的反应速率常数,  $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ;  $k_i$  为颗粒扩散模型常数,  $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$ ;  $C_i$  为常数, 与边界层厚度有关。

### 2.3.3 吸附等温线与热力学实验

向 150 mL 锥形瓶中装入 0.1 g A-8-12 树脂和 100 mL 初始质量浓度分别为 100、200、500、800 mg/L 和 1 000 mg/L 的己内酰胺溶液。在不同温度下 (298、308、318 K) 水浴振荡 24 h, 确保达到吸附平衡。吸附完成后取上清液离心, 测定己内酰胺溶液的平衡浓度  $C_e$ , 计算己内酰胺的吸附量, 绘制己内酰胺平衡浓度与己内酰胺吸附量的关系曲线, 采用 Langmuir 模型 [ 见式 (5) ] 和 Freundlich 模型 [ 见式 (6) ] 对 A-8-12 的热力学行为进行了研究:

$$Q_e = C_e K_L Q_m / (1 + K_L C_e) \quad (5)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

式中:  $C_e$  为己内酰胺溶液的平衡质量浓度, mg/L;  $Q_e$  为对应浓度下的平衡吸附量, mg/g;  $K_L$  为 Langmuir 平衡吸附常数, L/mg;  $K_F$  为 Freundlich 平衡吸附常数, L/mg;  $n$  为吸附剂的不均匀性。

### 2.3.4 初始 pH 对 A-8-12 树脂吸附性能的影响

向 150 mL 锥形瓶中装入 0.1 g A-8-12 树脂和 100 mL 质量浓度为 1 000 mg/L 己内酰胺溶液, 用 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L HCl 调节溶液 pH (1、3、5、7、9、11), 在 298 K 下水浴恒温振荡 24 h。吸附完成后取上清液, 测定己内酰胺溶液的平衡浓度  $C_e$ , 利用式 (1) 计算吸附量。

### 2.3.5 干扰离子对 A-8-12 树脂吸附性能的影响

分别向 5 个装有 0.1 g A-8-12 树脂和 100 mL 质量浓度为 1 000 mg/L 己内酰胺溶液的锥形瓶中加入不同干扰离子 [ 1 mol/L NaCl、1 mol/L KCl、0.5 mol/L  $(\text{Na})_2\text{SO}_4$ 、0.5 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ], 在 298 K 下水浴恒温振荡 24 h。吸附完成后取上清液, 测定己内酰胺溶液的平衡浓度  $C_e$ , 利用式 (1) 计算吸附量。

### 2.3.6 解吸再生实验

在 150 mL 锥形瓶中装入 0.1 g A-8-12 树脂和 100 mL 质量浓度为 1 000 mg/L 己内酰胺溶液, 在 298 K 下恒温振荡 24 h 直至达到吸附平衡。平衡后测定上清液的己内酰胺浓度和吸附容量。倒出己内酰胺溶液, 并将 100 mL 不同质量分数的甲醇溶液 (10%、30%、50%、70%、90%) 加入锥形烧瓶中, 在 298 K 下恒温振荡 24 h。倒出解吸液, 再次加入己

内酰胺溶液进行吸附实验, 在 298 K 下恒温振荡 24 h, 利用式 (1) 计算吸附量。选取最佳解吸液, 将此再生过程重复 5 次。

## 3 结果与讨论

### 3.1 超高交联树脂与 H-103 树脂对己内酰胺静态吸附容量比较

在不同的催化剂种类、反应温度和时间条件下合成的超高交联吸附剂的 BET 表面积和吸附量如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 各吸附剂显示出明显的差异, 其中 A-8-12 对己内酰胺吸附量最大。合成树脂的吸附量与 BET 比表面积之间呈现非线性正相关关系, 但商业树脂 H-103 在具有大 BET 表面积时, 表现出了相对较低的吸附量。

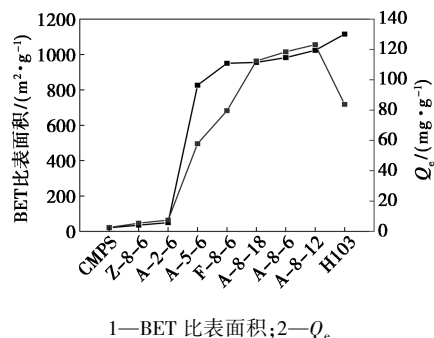
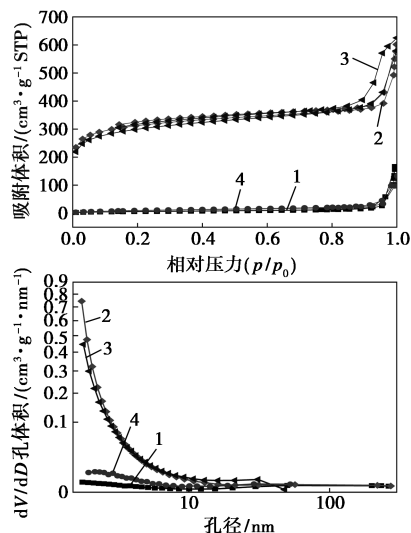


图 2 吸附量与 BET 表面积之间的关系曲线

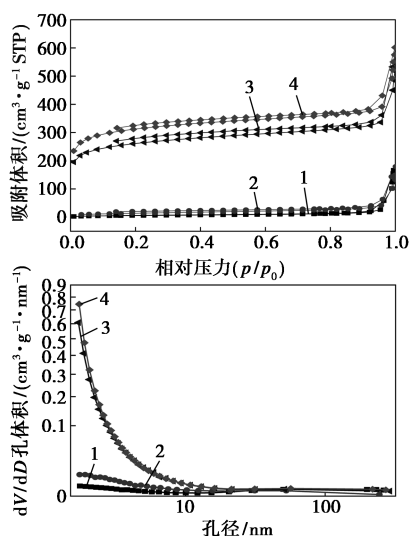
### 3.2 超高交联树脂结构表征

#### 3.2.1 BET 分析

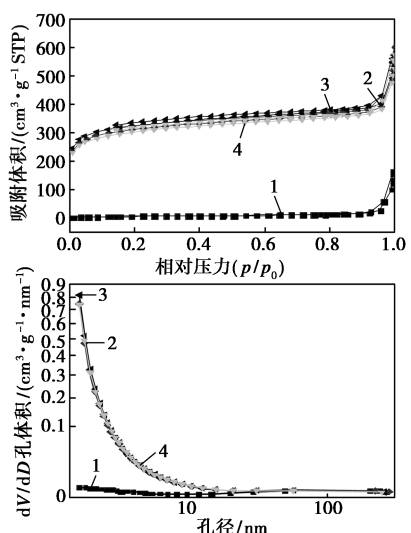
超高交联树脂  $\text{N}_2$  吸附/解吸附等温线及孔径分布如图 3 所示。



(a) CMPS、A-8-6、F-8-6、Z-8-6 树脂  $\text{N}_2$  吸附/解吸附等温线及孔径分布



1—CMPS;2—A-2-8;3—A-5-8;4—A-6-8

(b) CMPS、A-2-8、A-5-8、A-6-8 树脂 N<sub>2</sub> 吸附/解吸附等温线及孔径分布图

1—CMPS;2—A-8-6;3—A-8-12;4—A-8-18

(c) CMPS、A-8-6、A-8-12、A-8-18 树脂 N<sub>2</sub> 吸附/解吸附等温线及孔径分布图3 超高交联树脂 N<sub>2</sub> 吸附/解吸附等温线及孔径分布

从图3可知,A-8-6、F-8-6、Z-8-6、A-5-8、A-8-12、A-8-18的N<sub>2</sub>吸附-解吸等温线为IV型混合吸附等温线,当 $p/p_0 < 0.2$ 时,N<sub>2</sub>的吸附量迅速增加,意味着微孔的存在, $p/p_0 > 0.8$ 时吸附滞后迅速增大,并出现H1滞后回线,表明树脂表面存在介孔结构<sup>[21-22]</sup>。合成树脂的BET比表面积、总孔体积和平均孔径如表2所示。

由于AlCl<sub>3</sub>催化活性大于FeCl<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>,导致以AlCl<sub>3</sub>作为催化剂合成的树脂平均孔径明显大于其他2种催化剂。随着Friedel-Crafts反应温度的升

表2 超高交联树脂的结构参数

树脂	BET比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm
CMPS	20.70	0.241	46.57
Z-8-6	35.30	0.150	17.03
F-8-6	950.70	0.896	3.77
A-8-6	982.50	0.891	3.62
A-2-6	49.47	0.029	18.65
A-5-6	826.40	0.846	4.09
A-8-12	1023.50	0.846	3.30
A-8-18	955.40	0.853	3.57

高,反应活性增大,合成树脂的BET表面积增大<sup>[23]</sup>。反应时间在12h之前,合成树脂的BET比表面积随着反应时间的增长而增大,反应进行到12h时,BET表面积达到最大。

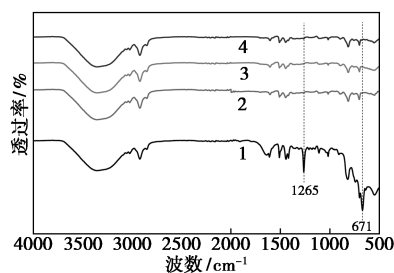
为了进一步研究树脂比表面积对吸附能力的影响,选取比表面积与H-103树脂相近的A-8-12树脂为研究对象,比较二者孔径分布差异带来的影响,如表3所示。从表3中可以看出,在1.7~2、4~6nm孔径范围内A-8-12树脂的比表面积和体积比H-103树脂要小,但在2~4nm的孔径范围内A-8-12树脂的比表面积和体积几乎是H-103的1.7倍。这种结构特性是导致A-8-12树脂与H-103树脂对己内酰胺吸附性能差异的重要原因。

表3 A-8-12和H-103树脂1.7~6nm孔径分布

参数	树脂	孔径/nm					
		1.7~2	2~2.5	2.5~3	3~4	4~5	5~6
BET比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	A-8-12	217.44	486.09	134.34	85.54	27.77	13.94
	H-103	255.15	272.80	69.74	67.85	31.14	16.16
孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	A-8-12	0.095	0.254	0.088	0.071	0.030	0.019
	H-103	0.114	0.148	0.049	0.057	0.033	0.021

### 3.2.2 超高交联树脂傅里叶变换红外光谱分析

CMPS、A-8-6、A-8-12、A-8-18的红外光谱图如图4所示。



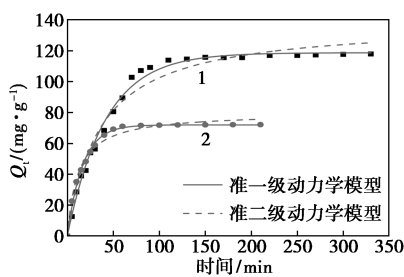
1—CMPS;2—A-8-6;3—A-8-12;4—A-8-18

图4 CMPS、A-8-6、A-8-12、A-8-18 红外光谱图

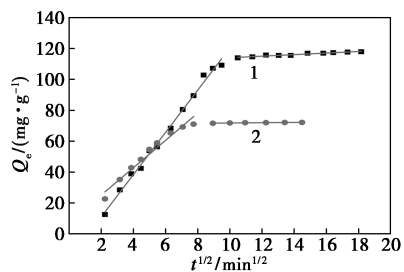
从图 4 中可以看出, FT-IR 分析证实了交联反应的成功。交联前 CMPS 在  $1\ 265\ \text{cm}^{-1}$  和  $671\ \text{cm}^{-1}$  处有较强的振动, 这归因于 CMPS 上  $\text{CH}_2\text{-Cl}$  基团的 C-Cl 伸缩振动<sup>[24-25]</sup>, 在 Friedel-Crafts 反应后, A-8-6、A-8-12、A-8-18 树脂在  $1\ 265\ \text{cm}^{-1}$  和  $671\ \text{cm}^{-1}$  处的伸缩振动明显减弱。除  $\text{CH}_2\text{-Cl}$  基团的 C-Cl 伸缩振动外, 所有相关谱带与 CMSP 相似, Friedel-Crafts 反应过程中并无其他官能团产生, 说明孔径分布差异是影响树脂吸附己内酰胺吸附性能差异的重要因素。

### 3.2.3 吸附动力学

利用准一级、准二级动力学模型拟合 A-8-12 树脂与 H-103 树脂对己内酰胺的吸附过程, 结果如图 5(a) 所示, 拟合参数如表 4 所示。从图 5(a)、表 4 中可以看出, 根据  $R^2$  值, 准一级动力学模型是 A-8-12 树脂与 H-103 树脂吸附己内酰胺的最佳拟合模型, 表明物理吸附在吸附过程中起主导作用<sup>[26]</sup>。H-103 需 60 min 即可达到吸附平衡, 而 A-8-12 树脂需 110 min 才达到吸附平衡。根据对树脂的物理性质的比较研究(见表 3), 在比表面积方面, A-8-12 树脂和 H-103 树脂之间没有明显的差距; 但是在 2~4 nm 有效孔径方面, A-8-12 树脂显示出比 H-103 更大的优势, 有利于 A-8-12 树脂对己内酰胺吸附。



(a) A-8-12 吸附己内酰胺准一级、准二级动力学拟合



(b) A-8-12 吸附己内酰胺颗粒内扩散拟合

1—A-8-12; 2—H-103

图 5 A-8-12 吸附己内酰胺动力学模型

为了深入了解孔径分布差异在吸附过程中的影响, 采用颗粒内扩散模型对 A-8-12 树脂与 H-103

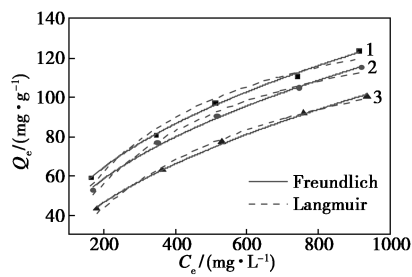
表 4 A-8-12 树脂吸附己内酰胺动力学拟合参数及颗粒内扩散拟合参数

树脂	准一级动力学		准二级动力学		颗粒内扩散		
	$k_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$R^2$	$k_{i1}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2})$	$k_{i2}$	$R^2$
A-8-12	0.0241	0.993	$2.05\times 10^{-4}$	0.975	$k_{i1}$ 13.660	0.500	0.932
H-103	0.0606	0.995	0.001	0.985	$k_{i1}$ 7.440	0.094	0.908

树脂动力学进行了研究, 结果如图 5(b) 所示。  $Q_t$  与  $t^{1/2}$  的曲线呈现两阶段过程且都不通过原点, 表明颗粒内扩散不是唯一的限速步骤<sup>[27]</sup>。 A-8-12 树脂比 H-103 树脂有较高  $k_{i1}$  值, 表明 A-8-12 树脂比 H-103 树脂有较快的颗粒内扩散速率, 这可归因于 A-8-12 树脂比 H-103 树脂具有更多的 2~4 nm 的孔容, 这部分孔容(2~4 nm)对颗粒内扩散起决定性作用。

### 3.2.4 吸附等温线与热力学

利用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型研究了 A-8-12 树脂对己内酰胺的吸附行为, 结果如图 6 所示, 拟合参数如表 5 所示。



1—298 K; 2—308 K; 3—318 K

图 6 298、308 和 318 K 下己内酰胺在 A-8-12 树脂上的平衡吸附等温线

表 5 A-8-12 吸附己内酰胺 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数

吸附质	T/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R^2$	$K_F/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$1/n$	$R^2$
己内酰胺	298	161.05	0.00316	0.971	6.828	0.4241	0.997
	308	156.31	0.00283	0.992	5.581	0.4443	0.995
	318	150.70	0.00207	0.992	3.228	0.5043	0.997

从图 6、表 5 中可以看出, Freundlich 模型能更好地描述 A-8-12 树脂对己内酰胺的吸附过程, 表明 A-8-12 树脂对己内酰胺的吸附是非均匀的多层吸附<sup>[28]</sup>。

基于等温线数据进一步计算热力学参数吸附焓变 ( $\Delta H$ , kJ/mol)、吉布斯自由能变 ( $\Delta G$ , kJ/mol) 和熵变 [ $\Delta S$ , J/(mol·K)], 他们之间的变换关系式为:

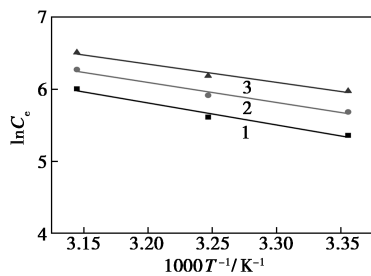
$$\ln C_e = -\ln K_0 + \Delta H/RT \quad (7)$$

$$\Delta G = -nRT \quad (8)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/RT \quad (9)$$

式中:  $T$  为绝对温度, K;  $R$  为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K);  $n$  为 Freundlich 常数;  $K_0$  为 Clapeyron-Clausius 常数。

$\ln C_e$  对  $1000/T$  进行线性拟合, 如图 7 所示, 得到的热力学参数  $\Delta G$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$  如表 6 所示。结果表明, 在 298~318 K 的温度下, 所有吸附过程的  $-40 \text{ kJ/mol} < \Delta H < 0 \text{ kJ/mol}$ , 说明吸附过程是一个自发的放热过程<sup>[29-30]</sup>。



1—80 mg/g; 2—90 mg/g; 3—100 mg/g

图 7 A-8-12 树脂吸附己内酰胺  $\ln C_e$  对  $1000/T$  的拟合曲线

表 6 A-8-12 树脂吸附己内酰胺热力学参数

$Q_e/$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\Delta H/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$		
		298 K	308 K	318 K	298 K	308 K	318 K
80	-24.04	-5.841			-61.08	-59.10	-57.24
90	-22.08	-5.763			-54.76	-52.98	-51.32
100	-20.35	-5.242			-50.70	-49.05	-47.51

### 3.2.5 pH 对己内酰胺吸附的影响

溶液 pH 对 A-8-12 树脂吸附己内酰胺的影响如图 8 所示。

从图 8 中可以看出, pH 对 A-8-12 树脂吸附己内酰胺没有显著影响。

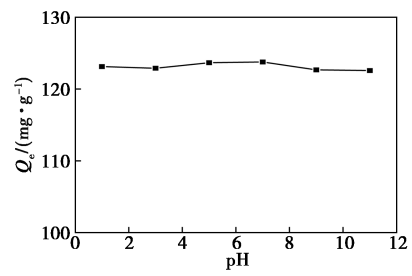


图 8 溶液 pH 对 A-8-12 树脂吸附己内酰胺影响

### 3.2.6 干扰离子对己内酰胺吸附的影响

干扰离子对 A-8-12 树脂吸附己内酰胺影响如表 7 所示。

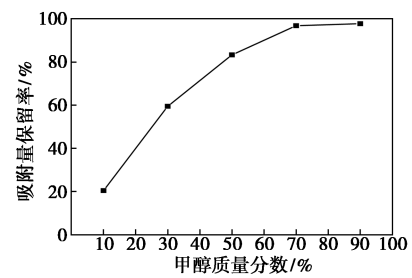
表 7 干扰离子对 A-8-12 树脂吸附己内酰胺影响

无机盐	浓度/( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	吸附量/( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
KCl	1.0	122.93
NaCl	1.0	122.49
(Na) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	122.05
(NH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	121.84
空白	0	123.32

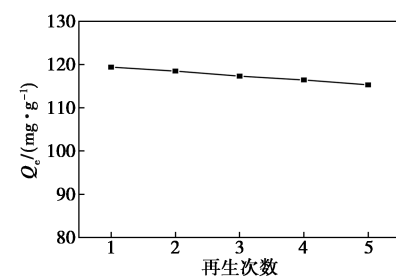
从表 7 中可以看出, 在  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  存在下, A-8-12 树脂对己内酰胺的吸附量没有显著变化。证明 A-8-12 树脂具有较强抗干扰离子的能力。

### 3.2.7 重复使用性能的评价

A-8-12 树脂再生性能如图 9 所示。



(a) 不同质量分数甲醇溶液的再生效率



(b) A-8-12 树脂重复使用性能

图 9 A-8-12 树脂再生性能

从图 9(a)中可以看出,当甲醇质量分数从 10% 上升到 70% 时,吸附量保留率从 20.31% 上升到 96.92%,继续提高脱附液中甲醇质量分数吸附量保留率仅稍有升高。因此,选择 70% 甲醇溶液作为最佳洗脱剂。从图 9(b)中可以看出,经过 5 次循环吸附,A-8-12 树脂的吸附量仍保持在 115 mg/g 以上。

#### 4 结论

以 CMPS 为原材料,通过优化制备条件成功地制备出了一系列超高交联树脂。其中 A-8-12 树脂表现出了较大的 BET 表面积( $1\ 023.5\ \text{m}^2/\text{g}$ )和吸附量。

(1) A-8-12 树脂对己内酰胺的吸附量是 H-103 树脂的 1.4 倍,2~4 nm 的孔径范围内的比表面积和体积是 H-103 树脂的 1.7 倍。

(2) A-8-12 树脂和 H-103 树脂对己内酰胺的吸附均符合准一级动力学模型,A-8-12 树脂颗粒内扩散速率是 H-103 树脂的 1.8 倍;对己内酰胺的静态吸附符合 Freundlich 模型且是一个自发放热的过程。

(3) A-8-12 树脂对己内酰胺的吸附量不受 pH 变化和干扰离子的影响,在经过 5 次吸附-脱附循环后,A-8-12 树脂的吸附量仍保持 115 mg/g 以上。

#### 参考文献

- [1] Bhattacharjee J, Harinath A, Sarkar A, *et al.* Polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam to nylon-6 catalyzed by barium  $\sigma$ -borane complex under mild condition [J]. *ChemCatChem*, 2019, 11 ( 15 ): 3366–3370.
- [2] Turk S C H J, Kloosterman W P, Ninaber D K, *et al.* Metabolic engineering toward sustainable production of nylon-6 [J]. *ACS Synthetic Biology*, 2016, 5 ( 1 ): 65–73.
- [3] Thaore V, Chadwick D, Shah N. Sustainable production of chemical intermediates for nylon manufacture: A techno-economic analysis for renewable production of caprolactone [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 135: 140–152.
- [4] He C H, Gao Y H, Yang S H, *et al.* Optimization of the process for recovering caprolactam from wastewater in a pulsed-sieve-plate column using green design methodologies [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2004, 17 ( 3 ): 195–204.
- [5] Reinhold R W, Hoffman G M, Bolte H F, *et al.* Subchronic inhalation toxicity study of caprolactam (with a 4-week recovery) in the rat via whole-body exposures [J]. *Toxicological Sciences*, 1998, 44 ( 2 ): 197–205.
- [6] Baxi N N. Influence of  $\epsilon$ -caprolactam on growth and physiology of environmental bacteria [J]. *Annals of Microbiology*, 2013, 63: 1471–1476.
- [7] Gong X Y, Lü Y C, Li M, *et al.* Selection and evaluation of a new extractant for caprolactam extraction [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2008, 16 ( 6 ): 876–880.
- [8] Chen D X, OuYang X K, Wang Y G, *et al.* Liquid-liquid extraction of caprolactam from water using room temperature ionic liquids [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 104: 263–267.
- [9] Moreno-Castilla C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials [J]. *Carbon*, 2004, 42 ( 1 ): 83–94.
- [10] Tang B, Lin Y, Yu P, *et al.* Study of aniline/ $\epsilon$ -caprolactam mixture adsorption from aqueous solution onto granular activated carbon: kinetics and equilibrium [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 187: 69–78.
- [11] Gedam N, Neti N R, Kashyap S M. Treatment of recalcitrant caprolactam wastewater using electrooxidation and ozonation [J]. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 2014, 42 ( 7 ): 932–938.
- [12] Guo P, Wang L, Zeng X, *et al.* Study on the wet oxidation of an industrial high concentration caprolactam organic wastewater [C]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing, 2019: 012045.
- [13] Zhao H, Zheng Y, Wang Z, *et al.* Preparation of a bacterial flocculant by using caprolactam as a sole substrate and its application in amoxicillin removal [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 294: 113026.
- [14] Esikova T Z, Akatova E V, Solyanikova I P. Epsilon-caprolactam and nylon oligomer-degrading bacterium *brevibacterium epidermidis* BS3: characterization and potential use in bioremediation [J]. *Microorganisms*, 2023, 11 ( 2 ): 373.
- [15] Rai H S, Bhattacharyya M S, Singh J, *et al.* Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A review of emerging techniques with reference to biological treatment [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2005, 35 ( 3 ): 219–238.
- [16] Garcia-Vaquero M, Rajauria G, Tiwari B. Conventional extraction techniques; Solvent extraction [M] // *Sustainable Seaweed Technologies*. Elsevier, 2020: 171–189.
- [17] Ravi S, Choi Y, Choe J K. Novel phenyl-phosphate-based porous organic polymers for removal of pharmaceutical contaminants in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122290.
- [18] Bhadra B N, Ahmed I, Kim S, *et al.* Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314: 50–58.
- [19] Li F, Chen B, Han Y, *et al.* Enhanced adsorption of caprolactam on phenols-modified Amberlite XAD16 [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2021, 161: 104850.
- [20] Zheng K, Jiang L, Yu S, *et al.* The design and synthesis of high efficiency adsorption materials for 1, 3-propanediol: physical and chemical structure regulation [J]. *RSC Advances*, 2020, 10 ( 62 ): 38085–38096.

- 进展[J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(1): 145-155.
- [2] Zhou L, Liu X, Li J, *et al.* Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieve and its adsorption capacity for H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> [J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 413(1/2/3): 6-9.
- [3] Maroto-Valer M M, Olivares-Marin M. Preparation of a highly microporous carbon from a carpet material and its application as CO<sub>2</sub> sorbent [J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(3): 322-329.
- [4] Sevilla M, Fuertes A B. Sustainable porous carbons with a superior performance for CO<sub>2</sub> capture [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(5): 1765-1771.
- [5] Rodríguez E, García R. Low-cost hierarchical micro/macroporous carbon foams as efficient sorbents for CO<sub>2</sub> capture [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 156: 235-245.
- [6] 王丽, 王兴杰, 李浩, 等. 葡萄糖基多孔碳材料对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的分离性能 [J]. *化工学报*, 2018, 69(2): 733-740.
- [7] Aroua M K, Daud W M A W, Yin C Y, *et al.* Adsorption capacities of carbon dioxide, oxygen, nitrogen and methane on carbon molecular basket derived from polyethyleneimine impregnation on microporous palm shell activated carbon [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 62(3): 609-613.
- [8] 王宝凤, 王术高, 程芳琴. 固废基硫掺杂多孔炭材料制备及其对 CO<sub>2</sub> 吸附性能研究进展 [J]. *化工学报*, 2024, 75(2): 395-411.
- [9] 樊瑞军. 多孔炭的制备、改性及其在 CO<sub>2</sub> 吸附中的应用 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [10] 李阳, 娄飞健, 隋鑫, 等. 氨基功能化气相二氧化硅材料的制备及其吸附二氧化碳性能研究 [J]. *无机盐工业*, 2024, 56(2): 38-43.
- [11] 魏伟, 陈俊营, 刘凤霞, 等. 胺改性分子筛吸附 CO<sub>2</sub> 的研究 [J]. *现代化工*, 2023, 43(S2): 228-232.
- [12] 王霞. 新型固体胺吸附剂颗粒制备及 CO<sub>2</sub> 吸附性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.
- [13] Wang J, Long D, Zhou H, *et al.* Surfactant promoted solid amine sorbents for CO<sub>2</sub> capture [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(2): 5742-5749.
- [14] Gibson J A A, Gromov A V, Brandani S, *et al.* The effect of pore structure on the CO<sub>2</sub> adsorption efficiency of polyamine impregnated porous carbons [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 208: 129-139.
- [15] Ahmed S, Ramli A, Yusup S, *et al.* Adsorption behavior of tetraethylenepentamine-functionalized Si-MCM-41 for CO<sub>2</sub> adsorption [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 122: 33-42.
- [16] Liu Z, Yang T, Zhang K, *et al.* CO<sub>2</sub> adsorption properties and thermal stability of different amine-impregnated MCM-41 materials [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(4): 469-475.
- [17] Wilfong W C, Srikanth C S, Chuang S S C. In situ ATR and DRIFTS studies of the nature of adsorbed CO<sub>2</sub> on tetraethylenepentamine films [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(16): 13617-13626.
- [18] 郭百合. 复合型钾基 CO<sub>2</sub> 吸附剂的制备及其吸附机理研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2021.
- [19] 高继贤, 王铁峰, 王光润, 等. 不同烟气水蒸气体积分数时 ZL50 活性炭吸附 SO<sub>2</sub> 的动力学 [J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2010, 50(3): 434-437.
- [20] 贾里, 李彝, 徐樑, 等. 不同制备条件对生物焦汞吸附特性及吸附动力学的影响 [J]. *环境工程学报*, 2018, 12(1): 134-144.
- [21] Wang X, Ma X, Schwartz V, *et al.* A solid molecular basket sorbent for CO<sub>2</sub> capture from gas streams with low CO<sub>2</sub> concentration under ambient conditions [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(4): 1485-1492. ■
- (上接第 182 页)
- [21] Peng X, Yang P, Dai K, *et al.* Synthesis, adsorption and molecular simulation study of methylamine-modified hyper-cross-linked resins for efficient removal of citric acid from aqueous solution [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 9623.
- [22] Sun Y, Gu Y, Yang J. Adsorption of N-heterocyclic compounds from aqueous solutions by sulfonic acid-functionalized hypercrosslinked resins in batch experiments [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131163.
- [23] Yu W, Xu C, Yin C, *et al.* Mechanism of aniline adsorption on post-crosslinked resins: pore structure and oxygen content [J]. *Water Science and Technology*, 2018, 78(10): 2096-2103.
- [24] Kuang W, Li H, Huang J, *et al.* Tunable porosity and polarity of the polar hyper-cross-linked resins and the enhanced adsorption toward phenol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(47): 12213-12221.
- [25] Xu C, Sun W Z, Qin X L, *et al.* Effective adsorption of phenolic compounds by functional group modified resins: Behavior and mechanism [J]. *Separation Science and Technology*, 2019, 54(4): 467-477.
- [26] Chen J, Wang Y, Ye C, *et al.* Self-reducible conjugated microporous polyaniline for long-term selective Cr(VI) detoxication driven by tunable pore dimension [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(25): 28681-28691.
- [27] Huang J H, Huang K L, Liu S Q, *et al.* Adsorption of Rhodamine B and methyl orange on a hypercrosslinked polymeric adsorbent in aqueous solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 330(1): 55-61.
- [28] Zhou L, Liu Y, Liu S, *et al.* Investigation of the adsorption-reduction mechanisms of hexavalent chromium by ramie biochars of different pyrolytic temperatures [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218: 351-359.
- [29] Gao Z P, Yu Z F, Yue T L, *et al.* Adsorption isotherm, thermodynamics and kinetics studies of polyphenols separation from kiwifruit juice using adsorbent resin [J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 116(1): 195-201.
- [30] Futralan C M, Kan C C, Dalida M L, *et al.* Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(2): 528-536. ■