

Adsorption of 1,2-Benzisothiazolin-3-One by Acid Functional Groups Modified Adsorption Resin

Xinxin Cai¹, Zhenghao Fei², Lougang Li^{1*}

¹Yancheng Haixi Environmental Protection Technology Co., Ltd., Yancheng Jiangsu

²Jiangsu Provincial Key Laboratory of Coastal Wetland Bioresources and Environmental Protection, Yancheng Teachers University, Yancheng Jiangsu

Email: *ychbllg@163.com

Received: Apr. 16th, 2019; accepted: May 1st, 2019; published: May 8th, 2019

Abstract

In this paper, tannic acid modified hypercrosslinked resins (TAMR), diphthalic anhydride modified hypercrosslinked resins (PTAMR), and proline modified hypercrosslinked resins (PROMR) were used as adsorbents. The adsorption performance of 1,2-Benzisothiazolin-3-One (BIT) onto three acid functional groups modified adsorption resins was studied by isothermal adsorption experiment and adsorption dynamics experiment. The results showed that all the three resins had good adsorption performance for BIT, and there was an apparently chemical adsorption in the adsorption process. Langmuir equation could fit the adsorption process perfectly. The adsorption of BIT onto three resins was mainly single molecular layer adsorption mode. The adsorption of BIT onto three resins was spontaneous process of increasing entropy. The adsorption process of BIT onto TAMR was endothermic while the process was exothermic onto PTAMR and PROMR. The adsorption kinetics of BIT onto three resins was in accordance with the pseudo-first order kinetic equation, and the intra-particle diffusion was the main control step.

Keywords

1,2-Benzisothiazolin-3-One, Acid Functional Groups Modified Adsorption Resins, Adsorption Thermodynamics, Adsorption Dynamics

酸性吸附树脂对1,2-苯并异噻唑-3-酮的吸附性能研究

蔡欣欣¹, 费正皓², 李娄刚^{1*}

¹盐城市海西环保科技有限公司, 江苏 盐城

²盐城师范学院, 江苏省滩涂生物资源与环境保护重点建设实验室, 江苏 盐城

*通讯作者。

Email: *ychbllg@163.com

收稿日期: 2019年4月16日; 录用日期: 2019年5月1日; 发布日期: 2019年5月8日

摘要

本文以单宁酸修饰的超高交联吸附树脂(TAMR)、邻苯二甲酸酐修饰的超高交联吸附树脂(PTAMR)和脯氨酸修饰的超高交联吸附树脂(PROMR)为吸附剂,通过等温吸附实验和吸附动力学实验,探讨了3种酸性吸附树脂对水中的1,2-苯并异噻唑-3-酮(BIT)的吸附性能。结果表明3种酸性树脂对BIT均具有较好的吸附性能,吸附过程存在较明显的化学吸附作用。Langmuir方程能够很好地拟合BIT在3种酸性树脂上的吸附等温线,吸附均为单分子层吸附过程。3种树脂对BIT的吸附均为自发且熵增加的过程,在TAMR上的吸附过程放热,在PTAMR和PROMR上的吸附过程吸热。3种吸附树脂对BIT的吸附动力学过程符合准一级动力学方程,颗粒内扩散是3种树脂吸附BIT的主要控制步骤。

关键词

1,2-苯并异噻唑-3-酮, 酸性吸附树脂, 吸附热力学, 吸附动力学

Copyright © 2019 by authors 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. 引言

1,2-苯并异噻唑-3-酮(BIT)具有突出的抑制霉菌、藻类等微生物在有机介质中的滋生作用,是主要的工业杀菌、防腐、防酶剂[1][2]。但由于BIT生物降解性差,且工业中的广泛应用,导致其威胁环境安全和人体健康。

吸附法被认为是一种高效去除化工废水中有机污染物的可行性技术。尤其是吸附树脂具有多孔立体结构,吸附效率高,脱附再生容易,性能稳定,使用寿命长等特点,且可实现废水中的有用物质的资源化[3][4]。先前有研究者已采用大孔吸附树脂对BIT进行处理,然而效果并不理想。本次研究拟采用拥有高比表面积和微孔网状结构的超高交联树脂对BIT废水处理进一步研究。近年来,富羧类功能基修饰的超高交联吸附树脂被用于化工废水中的有机物的资源化[5][6]。本文选用3种酸性官能团修饰的超高交联吸附树脂为吸附剂,通过等温吸附实验和吸附动力学实验,考察3种酸性吸附树脂对水中BIT的吸附性能,并通过吸附热力学和动力学参数的拟合探讨吸附机理,为树脂吸附法治理BIT类废水提供理论依据。

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

1,2-苯并异噻唑-3-酮(BIT, 分析纯), 结构式见图1, 购自百灵威科技有限公司; 硝基苯, 单宁酸, 邻苯二甲酸酐, 脯氨酸和无水三氯化铝为分析纯, 甲醇为色谱纯, 均购自国药集团试剂有限公司。氯球(CLPS, 氯含量为17.8%)购自江苏南大金山环保科技有限公司。

高效液相色谱仪(Waters 2695, 美国沃特世公司); 大容量恒温振荡器(DHZ-DA, 太仓华美生化仪器厂); 烘箱(HG101-1型, 南京实验设备厂); 比表面积及孔径分布仪(Quadrascorb EVO, 美国康塔仪器公司)。

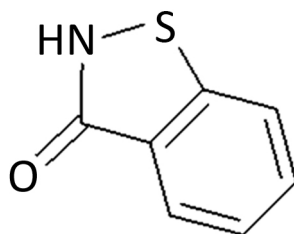


Figure 1. Structure of 1, 2-Benzisothiazolin-3-One [1]

图 1. 1,2-苯并异噻唑-3-酮的结构式[1]

2.2. 实验方法

2.2.1. 树脂的制备与表征

3 种酸性吸附树脂的制备方法参考文献[6], 图 2 是所得的 3 种树脂结构式。通过比表面及孔径分析仪测定树脂的表面参数; 3 种树脂的氯含量通过 Volhard 法测定[7]。

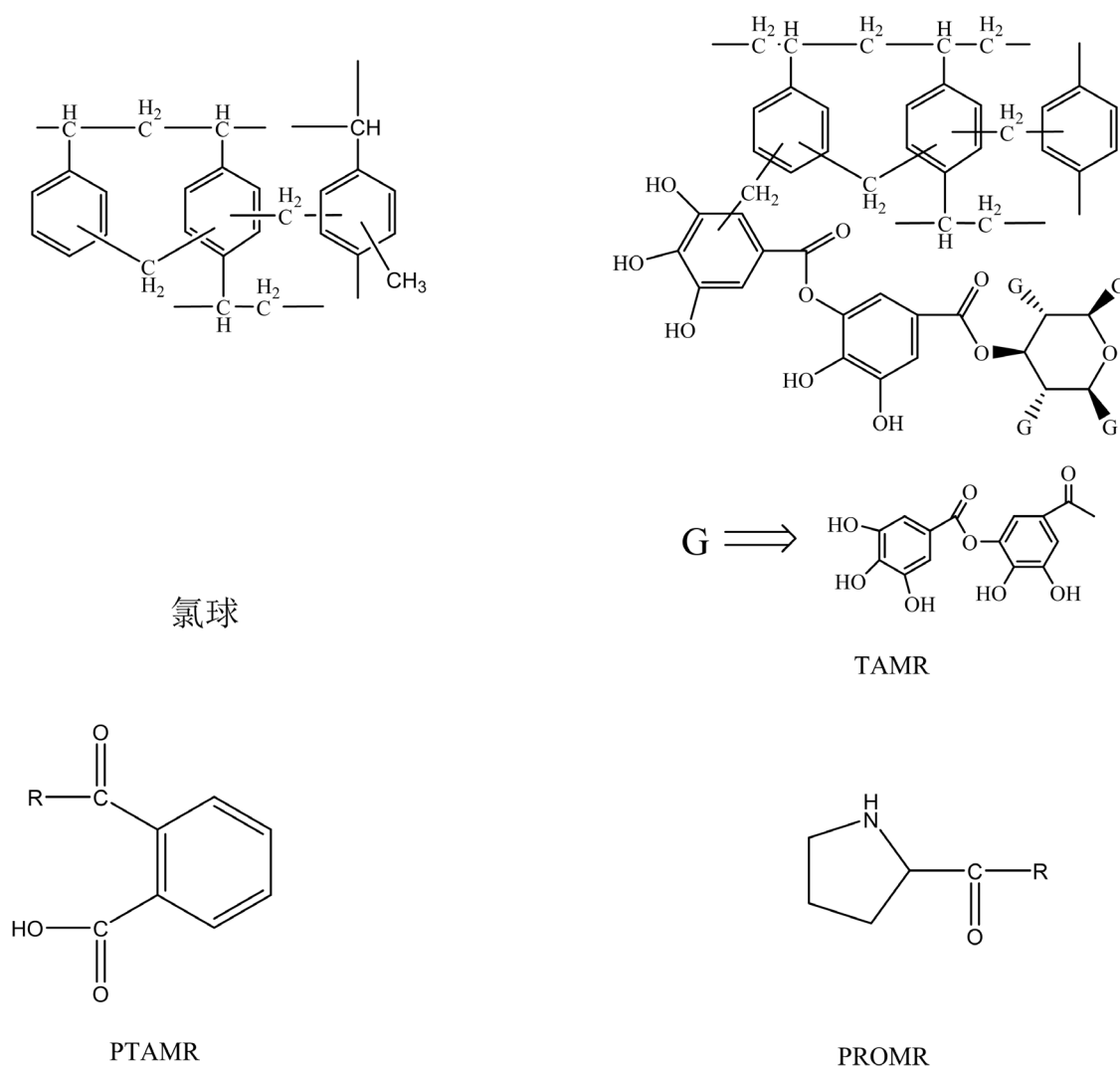


Figure 2. Structure of three kinds of acidic adsorption resins

图 2. 3 种酸性吸附树脂的结构

2.2.2. 等温吸附实验

准确配置浓度为 100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L 和 500 mg/L 的 BIT 吸附液。准确称量 3 种吸附树脂各 0.1000 g 于 150 mL 磨口锥形瓶中, 加入 100 mL 不同浓度的吸附液, 将锥形瓶放置在恒温振荡器中, 依次控制温度为 288 K、303 K、318 K 和 288 K*, 以 130 r/min 的转速恒温振荡 24 h 后, 用高效液相色谱仪测定吸附液中 BIT 的平衡浓度(C_e , mg/L), 计算 3 种树脂对 BIT 的平衡吸附量(Q_e , mg/g) [6]。

2.2.3. 吸附动力学实验

准确称取上述 3 种树脂各 0.1000 g 于 150 mL 磨口锥形瓶中, 加入 100 mL 浓度为 300 mg/L 的 BIT 吸附液, 将锥形瓶放置在转速为 130 r/min 的恒温振荡器中, 设置温度为 288 K, 于设定 t (min)时刻取样测定 BIT 的浓度(C_t , mg/L), 计算 t 时刻 3 种树脂对 BIT 的吸附量(Q_t , mg/g) [6]。

3. 结果与讨论

3.1. 树脂的表面性质

3 种酸性吸附树脂的表面性质参数见表 1, TAMR、PTAMR 和 PROMR 树脂的比表面积分别为 780.1 m^2/g 、857.8 m^2/g 和 794.2 m^2/g , 氯含量由 CLPs 的 17.8% 分别降低至 3.87%、3.58% 和 3.39%。

Table 1. Surface properties of three kinds of acid adsorption resins

表 1. 3 种酸性吸附树脂的表面性质

表面性质	TAMR	PTAMR	PROMR
比表面积(m^2/g)	780.1	857.8	794.2
微孔面积(m^2/g)	482.3	511.7	486.3
微孔体积(cm^3/g)	0.720	0.625	0.660
平均孔径(nm)	5.97	3.05	4.30
平均粒径(mm)	0.5	0.5	0.5
氯含量(%)	3.87	3.58	3.69

3.2. 吸附等温线

不同温度时, 3 种酸性吸附树脂对 BIT 的吸附等温线如图 3(a)~图 3(c)所示。由图 3(a)可知, 温度从 288K 升高至 303 K 时, BIT 在 TAMR 上的吸附量增大, 表明 TAMR 对 BIT 的吸附作用力随温度升高而增大, 而当温度继续升高至 318 K 时, 吸附量又减小。这主要是因为 TAMR 对 BIT 的吸附过程同时存在物理吸附和化学吸附, 升高温度, 物理吸附作用力减弱, 而化学吸附作用增强, 318 K 时由于不可逆的化学作用产生的吸附量的增加值小于由于物理吸附作用产生的吸附量减少值, 使树脂的吸附总量减小。当温度由 318 K 直接降至 288 K* 时, TAMR 对 BIT 的吸附量最大, 表明吸附过程存在较强的不可逆的化学吸附作用[8]。由图 3(b)和图 3(c)可知, BIT 在 PTAMR 和 PROMR 上的吸附量的变化趋势与 TAMR 基本一致, 吸附过程均同时存在物理吸附作用和不可逆的化学吸附作用。

3.3. 吸附等温线的拟合

采用 Langmuir 和 Freundlich 方程[8]描述 3 种酸性树脂对 BIT 的吸附等温线。结果见表 2。表 2 结果表明 Langmuir 方程式对吸附等温线的拟合度更高($R_L^2 > 0.99$), 表明 3 种吸附树脂对 BIT 的吸附均属单分子层吸附。由表 2 可知, 288 K* 时 K_L 值最大, 表明 3 种树脂对 BIT 的吸附过程存在着较强的化学吸附,

这主要是因为 TAMR、PTAMR 和 PROMR 均为酸性功能基修饰的超高交联吸附树脂，树脂表面具有大量的酸性官能团，能够与 BIT 分子产生化学作用力，因而吸附过程存在不可逆的化学吸附作用。

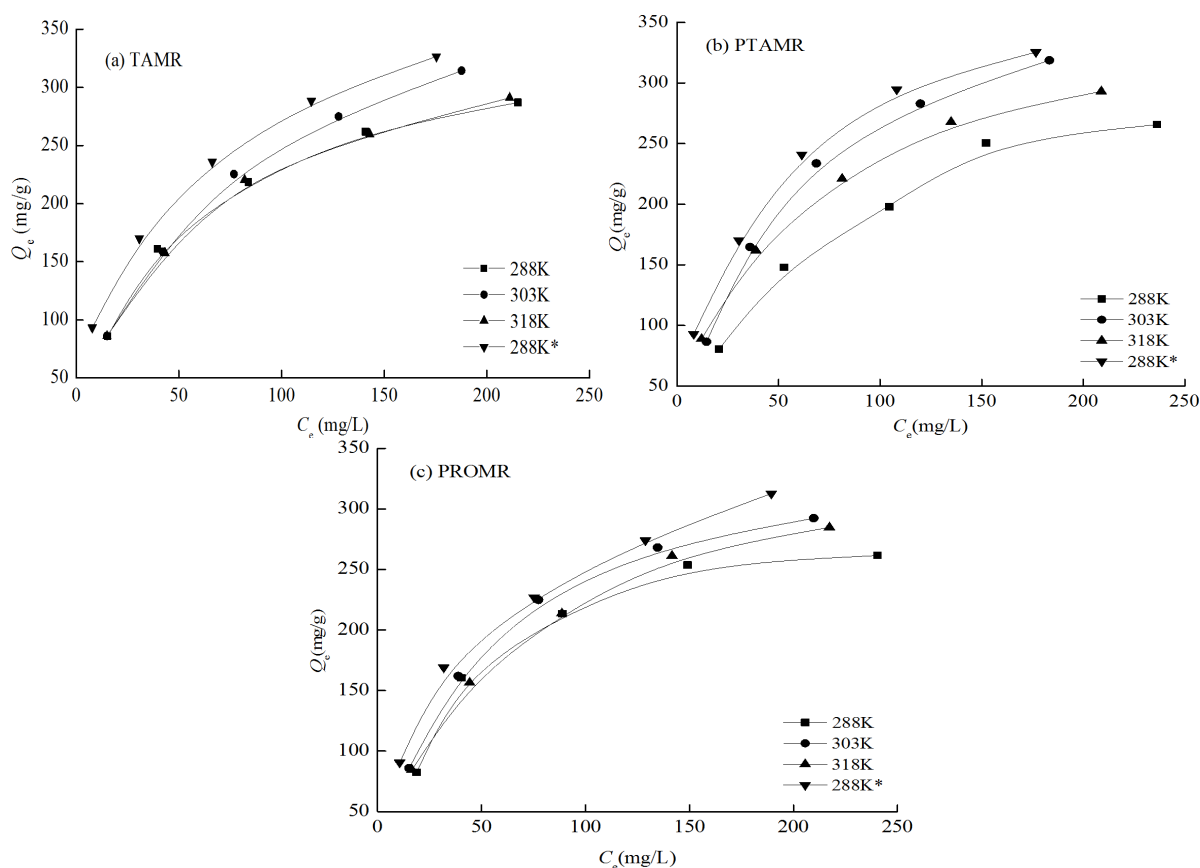


Figure 3. Adsorption isotherms of BIT on three kinds of acidic adsorption resins

图 3. 3 种酸性吸附树脂对 BIT 的吸附等温线

Table 2. The results of Langmuir equation and Freundlich equation fitting

表 2. Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合结果

树脂	$T(K)$	Langmuir 方程			Freundlich 方程
		R_L^2	Q_m	K_L	R_F^2
TAMR	288	0.999	345	0.021	0.966
	303	0.996	417	0.016	0.989
	318	0.998	357	0.019	0.979
	288*	0.990	385	0.029	0.996
PTAMR	288	0.992	344	0.014	0.975
	303	0.999	416	0.018	0.968
	318	0.996	345	0.024	0.985
	288*	0.994	385	0.030	0.987
PROMR	288	0.993	313	0.023	0.908
	303	0.999	357	0.022	0.959
	318	0.998	357	0.018	0.977
	288*	0.992	370	0.026	0.983

3.4. 吸附热力学

BIT 在树脂上的吸附焓变、自由能变和熵变参考文献[9]计算,结果见表 3。由表 3 可知, BIT 在 TAMR 上的等量吸附焓 ΔH 是负值,表明吸附过程为放热过程,降低温度有利于吸附的进行。PTAMR 和 PROMR 的等量吸附焓是正值,说明是吸热过程,升高温度更有利于吸附的进行,此 2 种吸附树脂对 BIT 的吸附过程存在较明显的化学吸附。吸附自由能 ΔG 是吸附驱动力和吸附优惠性的体现,3 种树脂的 ΔG 均小于 0,体现了吸附质倾向于从溶液中吸附到吸附剂表面,表明 3 种树脂对 BIT 的吸附是自发过程。 ΔS 均大于 0,表明吸附过程熵增加,表明 3 种树脂对 BIT 的吸附为熵推动为主的过程。

Table 3. Adsorption thermodynamic data of BIT on three kinds of acidic adsorption resins

表 3. BIT 在 3 种酸性吸附树脂上的吸附热力学数据

吸附树脂	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$			$\Delta S(\text{J/mol}\cdot\text{K})$		
		288 K	303 K	318 K	288 K	303 K	318 K
TAMR	-1.21	-1.96	-2.06	-1.98	2.60	2.81	2.42
PTAMR	17.3	-0.99	-2.06	-2.79	63.5	63.9	63.2
PROMR	8.15	-1.42	-2.06	-1.78	33.2	33.7	31.2

3.5. 吸附动力学

3 种吸附树脂对 BIT 的吸附动力学曲线如图 4 所示,吸附动力学曲线只有一个明显的平台,可认为吸附过程中存在着独立的动力学过程,并且都能在 500 min 内对 BIT 的吸附基本达到平衡。分别用准一级动力学方程和准二级动力学方程对吸附动力学过程进行描述,结果如表 4 所述。由表 4 可知,3 种吸附树脂对 BIT 的吸附动力学过程更符合准一级动力学吸附方程($R_1^2 > 0.97$),表明颗粒内扩散过程是该吸附过程的主要控制步骤[6]。由方程拟合的 k_1 值可知,PTAMR 对 BIT 的吸附速率最大,而 TAMR 的吸附速率最小,这主要与 3 种酸性树脂的表面性质参数有关。

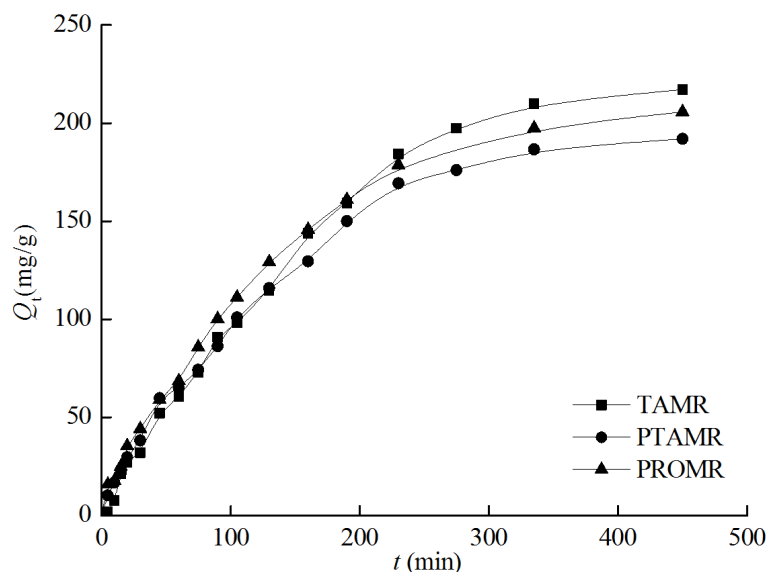


Figure 4. Adsorption kinetics curves of BIT on three acidic adsorption resins

图 4. 3 种酸性吸附树脂对 BIT 的吸附动力学曲线

Table 4. Adsorption kinetic equation fitting results of BIT on three kinds of acidic resins
表 4.3 3 种酸性吸附树脂对 BIT 的吸附动力学方程拟合结果

吸附树脂	准一级动力学方程			准二级动力学方程
	k_1 (1/min) $\times 10^3$	R_1^2	Q_e (mg/g)	R_2^2
TAMR	5.7	0.993	212.7	0.846
PTAMR	9.0	0.976	206.9	0.818
PROMR	8.3	0.984	217.0	0.910

4. 结论

TAMR、PTAMR 和 PROMR 树脂具有较高的比表面积和丰富的微孔。3 种酸性吸附树脂对 BIT 均具有较好的吸附性能, 吸附过程均存在较强的化学吸附作用。Langmuir 方程能够较好地拟合 BIT 在 3 种酸性树脂上的吸附等温线, 3 种树脂对 BIT 的吸附均属单分子层吸附。BIT 在 TAMR 树脂上的吸附过程中放热, 而在 PTAMR 和 PROMR 树脂上的吸附过程中吸热。3 种酸性树脂对 BIT 的吸附均为自发的熵增加过程。3 种酸性树脂对 BIT 的吸附动力学过程更符合准一级动力学吸附方程, 粒内扩散过程是吸附过程的主要控制步骤。

参考文献

- [1] 李世昌, 张龚敏, 敖晓娟, 等. 异噻唑啉酮化合物的合成研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2018, 47(4): 120-123.
- [2] 王磊, 武绍峰, 顾学斌. 异噻唑啉酮类杀菌剂的应用研究[J]. 工业微生物, 2015, 45(5): 60-64.
- [3] Wang, X.M., Zhang, T., Huo, J.Q., Huang, J.H. and Liu, Y.-N. (2017) Tunable Porosity and Polarity of Polar Post-Cross-Linked Resins and Selective Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, **487**, 231-238. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.10.046>
- [4] Kuang, W., Li, H.B., Huang, J.H. and Liu, Y.-N. (2016) Tunable Porosity and Polarity of the Polar Hyper-Cross-Linked Resins and the Enhanced Adsorption towards Phenol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **55**, 12213-12221. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03320>
- [5] 费正皓, 方洁 杨珊珊, 等. 富羧类吸附树脂对 BIT 生产废水中有机物的吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2015, 31(3): 242-249.
- [6] 刘总堂, 孙玉凤, 费正皓, 等. 酸性吸附树脂对 2,6-二氯苯酚的吸附热力学和动力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2018, 34(2): 159-167.
- [7] 孙玉凤, 刘总堂, 费正皓, 等. 单宁酸修饰的超高交联吸附树脂对酚类化合物的吸附研究[J]. 高分子学报, 2014(1): 107-114.
- [8] 刘总堂, 孙玉凤, 费正皓, 等. 化学修饰超高交联吸附树脂对水中四环素的吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2014, 30(6): 507-516.
- [9] Zhang, T. and Huang, J.H. (2017) *N*-Vinylimidazole Modified Hyper-Cross-Linked Resins and Their Adsorption toward Rhodamine B: Effect of the Cross-Linking Degree. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **80**, 293-300. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.07.011>

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：hjcet@hanspub.org