



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201903198

中图分类号 X705

文献标识码 A

仇雪霞, 刘新民. 以废塑料为基材的大孔型离子交换树脂的制备、表征和吸附性能[J]. 环境工程学报, 2020, 14(1): 224-235.

QIU Xuexia, LIU Xinmin. Preparation, characterization and adsorption properties of macroporous ion exchange resin based on waste plastics[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(1): 224-235.

以废塑料为基材的大孔型离子交换树脂的制备、表征和吸附性能

仇雪霞, 刘新民*

青岛科技大学化工学院, 青岛 266042

第一作者: 仇雪霞(1992—), 女, 硕士研究生。研究方向: CO₂ 捕集材料。E-mail: 2226451930@qq.com

*通信作者: 刘新民(1972—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 可再生资源能源化技术。E-mail: lxm220@qust.edu.cn

摘要 以废旧电视机外壳(WTVS)为原料, 通过磺化反应和溶胀-渗透方法来制备大孔型离子交换树脂(SM-D001), 并将其作为 CO₂ 吸附材料的载体, 采用 N₂ 吸附-脱附、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、热重分析(TGA)、扫描电镜(SEM)、压汞法等手段对大孔型离子交换树脂(SM-D001)进行表征。考察了不同正庚烷的量、不同乙醇/水质量比和不同致孔时间下制备的 SM-D001 对 CO₂ 吸附能力的影响。结果表明, 当致孔剂正庚烷的量为 25 g, 乙醇/水质量比为 90:10, 致孔时间为 5 h 时, 制备的离子交换树脂对 CO₂ 的平衡吸附量达到 1.87 mmol·g⁻¹。以 SM-D001 为载体, 五乙烯六胺(PEHA)为改性剂, 采用配位法制备的固态胺吸附剂对 CO₂ 的吸附能力达到 3.61 mmol·g⁻¹, 并对其进行吸附动力学研究。上述研究结果为进一步证明固态胺吸附剂对 CO₂ 吸附过程是物理吸附和化学吸附共同作用的结论提供参考。

关键词 废旧电视机外壳; 大孔型离子交换树脂; CO₂ 吸附; 吸附动力学

由于塑料具有比其他材料(如木材、陶瓷、金属等)成本低、易加工、重量轻等显著优势^[1], 可广泛应用到包装、建筑、电子电器、医疗器械等行业。据国家统计局统计, 2017 年, 我国塑料品的产量为 7.5×10⁷ t, 同比 2016 年增长 3.4%。但是, 我国的塑料品消耗量更为巨大, 约为产量的 150%, 我国已经成为废塑料产量最多的国家。而废塑料回收量仅为 1.70×10⁷ t, 较 2016 年的 1.88×10⁷ t 下降了 1.8×10⁶ t, 降幅为 9.6%^[2]。由此可见, 大部分塑料没有得到有效回收和利用。这些未回收利用的塑料废弃物在自然界中难以生物降解, 对土壤和水资源造成了严重的污染^[3]。因此, 提高废塑料的回收利用率便成为当前需要解决的关键问题。

废塑料回收利用的方法主要包括填埋法^[4]、焚烧法、热解法^[5]、气化法等, 但这些方法存在土地占用率高、造成水污染和大气污染等缺点。而采用废塑料制备较高价值的离子交换树脂, 则是对废弃物进行资源化不错的选择。离子交换树脂主要应用于废水处理、工业催化^[6]、吸附和可回收稀有金属等方面, SULKOWSKI 等^[7]将废旧塑料进行化学改性来获得有效的絮凝剂, 降低了水的浊度和溶解杂质浓度, 改善了纯净水的质量参数。SULKOWSKI 等^[8]将固体二氧化硅硫酸用于溶解在

收稿日期: 2019-03-30; 录用日期: 2019-06-20

基金项目: 宁夏大学省部共建煤炭高效利用和绿色化工国家重点实验室开放课题(2018-K38)

有机溶剂中的聚苯乙烯废物的非均相磺化, 制备有效的阳离子交换剂, 主要用于处理污水中的重金属离子, 具有较高的金属去除率。ZHANG 等^[9]以废旧印刷电路板为原料, 通过氯甲基化和季胺化反应制备阴离子交换树脂, 主要用于吸附水溶液中重金属 Cr(VI)。此外, 燃煤电厂化石燃料燃烧产生的大量 CO₂ 造成了气候恶化、全球变暖等问题^[10], 联合国政府间气候变化专门委员会 (IPCC) 预测, 截至 2050 年, 大气中 CO₂ 的体积分数将达到 0.55×10^{-3} , 因此, 对 CO₂ 的捕集和资源化也越来越受到关注^[11]。把废塑料的循环利用和 CO₂ 的捕集结合起来, 利用废旧塑料制备离子交换树脂并应用于 CO₂ 捕集则显得十分有意义, 而此类研究鲜见报道。

本研究以废旧电视机外壳 (WTVS) 为原料, 通过磺化反应和溶胀-渗透方法来制备 SM-D001, 将其作为 CO₂ 吸附材料的载体; 采用 N₂ 吸附-脱附、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、热重分析 (TGA)、扫描电镜 (SEM)、压汞法等手段对 SM-D001 进行表征; 考察了不同正庚烷的量、乙醇/水质量比和致孔时间等条件下制备的 SM-D001 对 CO₂ 吸附能力的影响; 并以 SM-D001 为载体, 五乙烯六胺 (PEHA) 为改性剂, 制备固态胺吸附剂, 考察了 PEHA 负载量对 CO₂ 吸附能力的影响, 对其进行吸附动力学研究, 为进一步证明固态胺吸附剂对 CO₂ 吸附过程是物理吸附和化学吸附共同作用的结论提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

废旧电视机外壳 (WTVS): 青岛海信电器股份有限公司; 二氯甲烷 ($M=84.94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\omega \geq 99.8\%$): 天津市科密欧化学试剂有限公司; 浓硫酸 (H_2SO_4 , $M=98.08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $95\% \leq \omega \leq 98\%$, 分析纯): 莱阳经济技术开发区精细化工厂; 氢氧化钠 (NaOH , $M=40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\omega \geq 96.0\%$, 分析纯): 天津市北辰方正试剂厂; 正庚烷 ($M=100.20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $97\% \leq \omega \leq 98\%$, 分析纯): 天津市富宇精细化工有限公司; 无水乙醇 ($M=46.07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\omega \geq 99.7\%$, 分析纯): 天津市北联精细化学品开发有限公司; 氯化铜 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M=170.48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\omega \geq 99.0\%$): 天津市广成化学试剂有限公司; 五乙烯六胺 (PEHA, $M=232.38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): 上海麦克林生化科技有限公司; N₂(高纯, $\omega=99.999\%$) 和混合气 (15% CO₂/85% N₂, 体积分数): 华金工业气体公司。

1.2 SM-D001 的制备

将 2 g 废旧电视机外壳溶解在 20 mL 的二氯甲烷中, 再向其加入适量浓硫酸, 搅拌均匀, 在室温下放置一段时间后, 滴加 NaOH 溶液, 直至溶液为中性, 再多次用无水乙醇洗涤, 来除去残留在磺酸钠型树脂中的二氯甲烷, 在室温下干燥, 得到磺酸钠型树脂颗粒。先将 2 g 磺酸钠型树脂颗粒倒入装有 100 g 乙醇/水混合液的 500 mL 四口烧瓶中, 待树脂颗粒在乙醇/水混合液中分散均匀后, 再加入正庚烷, 在一定温度下反应 5 h 后, 停止加热, 待温度冷却至室温, 经过多次过滤和洗涤, 最终得到 SM-D001。

1.3 固态胺吸附剂的制备

将 SM-D001 置于无水乙醇中浸泡 6 h, 除去残留在树脂中的有机物。把干燥的 SM-D001 置于氯化铜溶液 ($0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 浸泡 12 h, 使 Cu²⁺ 均匀地分布在 SM-D001 表面, 将 SM-D001-Cu 加入 20 mL 的 PEHA 乙醇溶液中, 超声 3 h, 在室温下, 干燥得到 SM-D001-Cu-xPEHA, 其中 x 代表 PEHA 占固态胺吸附剂的质量分数, 计算方法见式 (1)。

$$x = \frac{m_{\text{PEHA}}}{m_{\text{PEHA}} + m_{\text{SM-D001-Cu}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_{PEHA} 为 PEHA 的质量, g; $m_{\text{SM-D001-Cu}}$ 为 SM-D001-Cu 的质量, g。

1.4 材料表征

样品研磨后, 用 KBr 压片, 采用傅里叶变换红外光谱仪 (TENSOR-27 型, 德国 BRUKER 公

司), 在 $4\ 000\sim 500\ \text{cm}^{-1}$ 测定吸附剂官能团的变化。利用热分析仪 (NETZSCH STA409PC 型, 德国 Netzsch 公司) 测试吸附剂的热稳定性, 在 $40\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 N_2 环境下, 以 $10\ \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率, 从室温升至 $700\ ^\circ\text{C}$ 。采用 SEM (JEOL JSM-6700F 型, 日本电子株式会社) 观察吸附剂表面形貌。利用比表面积测定仪 (ASAP 2020V4.01 型, 美国 Micromeritics 公司), 在 $77\ \text{K}$ 下测得 N_2 吸附-脱附等温线。根据吸附-脱附等温线中的数据, 利用 Barrett Joyner-Halenda (BJH) 方法确定孔径分布曲线。采用孔径测定仪 (Poremaster33 型, 美国 Quantachrome 公司), 其基本原理是压汞法, 在真空条件下, 将汞注入样品管中, 然后将样品管放入高压站进行分析, 最高压力为 $227.5\ \text{MPa}$ 。

1.5 CO_2 吸脱附实验

CO_2 吸脱附实验在如图 1 所示的固定床反应器 (内径 $10\ \text{mm}$, 长 $200\ \text{mm}$ 的不锈钢管) 中进行。称取 $1\ \text{g}$ 吸附剂置于反应器内, 在 $30\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的高纯 N_2 氛围中, $80\ ^\circ\text{C}$ 吹扫 $1\ \text{h}$, 除去物理吸附的 H_2O 和 CO_2 。将吸附剂冷却至吸附温度, 进样气体切换为 $15\%\ \text{CO}_2/85\%\ \text{N}_2$, 开始吸附实验。出口 CO_2 浓度由气相色谱仪 (PE Clarus 500, 美国) 检测, 当出口 CO_2 浓度等于进口 CO_2 浓度时, CO_2 吸附完成。将吸附剂升温至 $80\ ^\circ\text{C}$, 进样气体切换为 N_2 , 开始脱附实验。当出口检测不到 CO_2 时, CO_2 脱附完成。 CO_2 吸附量由式 (2) 计算得出。

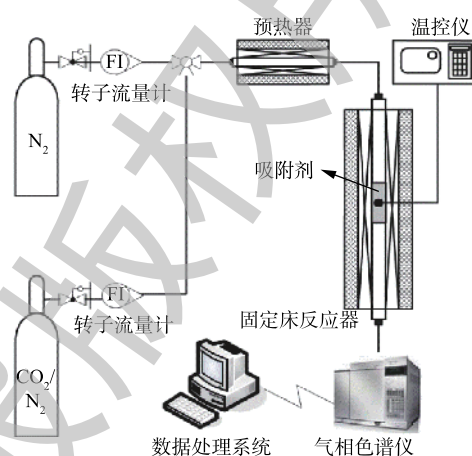


图 1 固定床反应器实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of fixed bed reactor

$$q_t = \frac{Q \cdot \int_0^t (c_0 - c) dt}{m} \quad (2)$$

式中: q_t 为 t 时刻时吸附剂对 CO_2 的吸附量, $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; Q 为进气流量, $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; m 为吸附剂的质量, g ; c_0 、 c 分别为进口 CO_2 浓度和出口 CO_2 浓度, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; t 为吸附时间, min 。

1.6 吸附动力学模型

吸附动力学是评价吸附剂吸附性能的重要指标, 目前, 已报道的有机胺负载多孔固体材料吸附 CO_2 的动力学模型主要包括拟一阶动力学模型、拟二阶动力学模型、Avrami 吸附模型。由于拟一阶和拟二阶动力学模型对固态胺吸附剂吸附 CO_2 具有一定的局限性, 用 Avrami 吸附模型与固态胺吸附剂吸附 CO_2 , 实验数据拟合较好^[12-13]。本研究采用 Avrami 吸附模型研究固态胺吸附剂的吸附动力学。Avrami 吸附方程见式 (3)。

$$q_t = q_s [1 - e^{-(k_A t)^{n_A}}] \quad (3)$$

式中: k_A 为 Avrami 动力学模型的吸附速率常数, min^{-1} ; q_s 为 CO_2 的饱和吸附量, $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; n_A 为 Avrami 吸附模型的反应级数。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

1) FT-IR 表征。图 2 表示 WTVS、磺酸钠型树脂和 SM-D001 的 FT-IR 谱图。在 WTVS 的 FT-IR 谱图中, $3\ 022\ \text{cm}^{-1}$ 是烯烃上的 $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰, $2\ 925\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 是饱和烃 $-\text{CH}_2$ 反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰, $1\ 600$ 、 $1\ 492$ 和 $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 为苯环骨架伸缩振动吸收峰, $757\ \text{cm}^{-1}$ 和 $700\ \text{cm}^{-1}$ 是苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 的面外变形振动^[14], 说明 WTVS 主要成分为聚丁二烯聚

苯乙烯 (HIPS)。磺酸钠型树脂颗粒的 FT-IR 谱图中存在 $1\ 037\ \text{cm}^{-1}$ 与 $1\ 002\ \text{cm}^{-1}$ 双峰, 是苯环 C—H 面内弯曲振动受 S=O 对称伸缩振动的影响产生的。 $1\ 174\ \text{cm}^{-1}$ 与 $1\ 124\ \text{cm}^{-1}$ 是 S=O 反对称伸缩振动产生的^[15]。 $3\ 458\ \text{cm}^{-1}$ 是磺酸基团上—OH 的伸缩振动吸收峰。表明硫酸和 HIPS 成功地发生了亲电取代反应^[16], 生成了带有磺酸基团的磺酸钠型树脂颗粒 (如图 3 所示)。加入致孔剂后制备的 SM-D001 与磺酸钠型树脂颗粒的振动吸收峰相比, 基本不发生变化, 表明用乙醇、水和正庚烷作为致孔剂进行致孔时, 致孔剂与磺酸钠型树脂不发生化学反应。

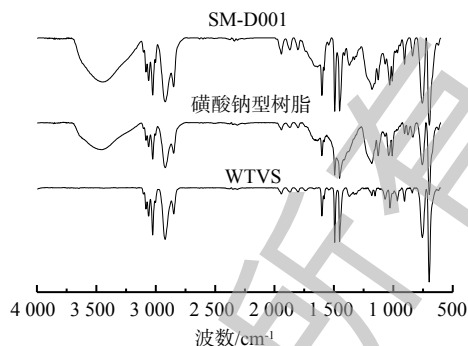


图 2 WTVS, 磺酸钠型树脂和 SM-D001 的 FT-IR 谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of WTVS, Sodium sulfonate resin and SM-D001

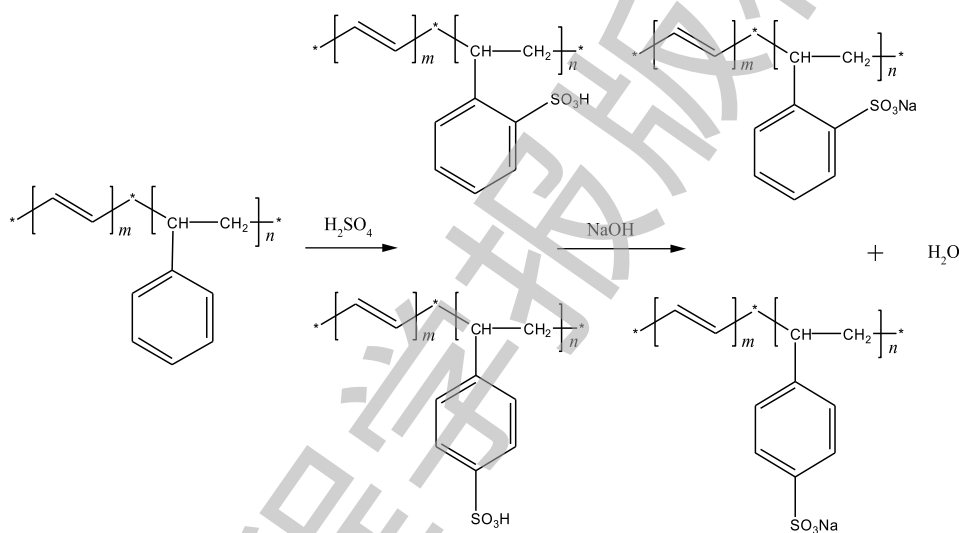


图 3 磺化反应原理

Fig. 3 Principle of sulfonation reaction

2) 热重分析。图 4 为 WTVS 改性前后的热重分析图。由此可见, WTVS 只出现 1 个失重峰, 其失重区域为 $315\sim 450\ ^\circ\text{C}$, 失重量约为总重量的 96.4%, 其主要由于 WTVS 样品在空气中的热分解所致, 说明 WTVS 样品的最高耐热温度为 $315\ ^\circ\text{C}$ 。磺酸钠型树脂和 SM-D001 都出现 2 个失重峰, 第 1 个失重区域均在 $50\sim 150\ ^\circ\text{C}$, 失重率分别为 12% 和 8%, 其主要是样品吸附的空气中的水和 CO_2

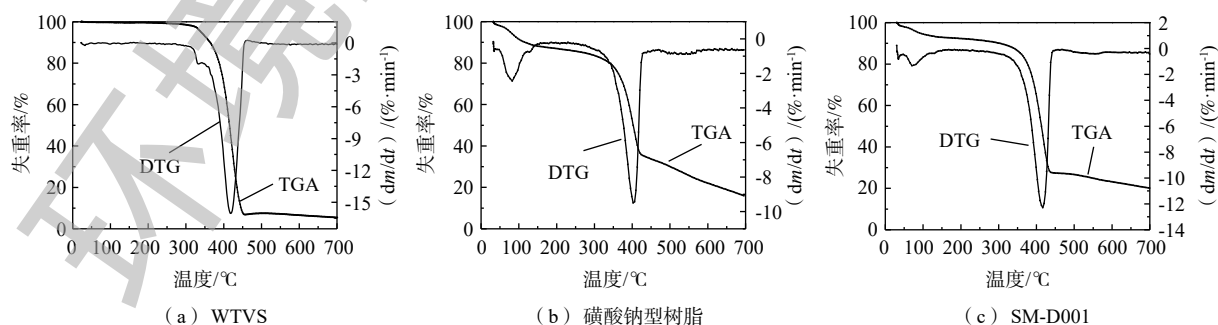


图 4 WTVS、磺酸钠型树脂和 SM-D001 TGA-DTG 曲线

Fig. 4 TGA-DTG curves of WTVS, sodium sulfonate resin and SM-D001

经加热后解吸排出的^[17]。当温度高于 300 °C 时, 磺酸钠型树脂和 SM-D001 快速失重 (分别约为 72% 和 71%), 主要是磺酸钠型树脂和 SM-D001 在空气中的热分解^[18]所致。TGA-DTG 实验结果表明, SM-D001 在 300 °C 温度以下是热稳定的, 和商用 D001^[19]一样, 能够满足整个吸附脱附的温度要求。

3) N₂ 吸附-脱附等温线。WTVS、磺酸钠型树脂和 SM-D001 N₂ 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布如图 5 所示。磺酸钠型树脂和 SM-D001 N₂ 吸附-脱附等温线与商用 D001^[20]一样, 均是典型的 IV 型等温线。磺酸钠型树脂和 SM-D001 在相对压力 $p/p_0 < 0.40$ 时, N₂ 吸附量缓慢上升, 磺酸钠型树脂和 SM-D001 在相对压力为 0.65~0.95 时, 出现明显的 H3 型滞后环, 其主要是由片状粒子堆积而成的狭缝孔, 具有不规则的孔形状。在 $p/p_0 \approx 1$ 时, 吸附曲线陡然增加, 表明磺酸钠型树脂和 SM-D001 都以大孔分布为主^[21]。磺酸钠型树脂和 SM-D001 在孔径为 5~10 nm 和 ≥ 50 nm 处具有较大的对数微分孔体积, 且在 50~200 nm, 对数微分孔体积呈现逐渐增加的趋势, 因此, 磺酸钠型树脂和 SM-D001 在大于 200 nm 范围内也有孔径分布。氮吸附方法测量孔隙半径范围一般为中孔或微孔。压汞法测量孔径分布时, 由于压力以及样品性质的限制, 液态汞无法进入细小的微孔中, 因此, 只能测量出样品中大孔和中孔的孔径分布^[22]。因此, 单一的手段不能满足全范围孔径分布测量, 采用压汞法对磺酸钠型树脂和 SM-D001 进行进一步孔径分布测试。

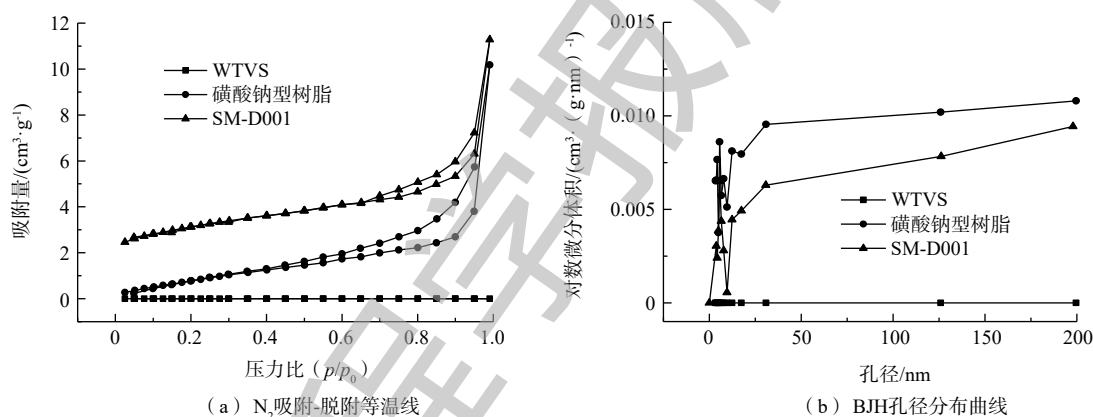


图 5 WTVS、磺酸钠型树脂和 SM-D001 N₂ 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布

Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherm and BJH pore size distribution of WTVS, sodium sulfonate resin and SM-D001

4) 压汞法。图 6 表示磺酸钠型树脂和 SM-D001 的进退汞曲线和孔径分布。由此可见, 磺酸钠型树脂和 SM-D001 的进汞曲线随着压力的增大, 孔容不断增大, 在低压过程中, 累积进汞量最多, 说明制备的材料是以大孔分布为主; 在高压时, 此时的再进汞量最少, 表明在这个阶段时, 与之相应的孔隙分布少。由磺酸钠型树脂和 SM-D001 的孔径分布曲线可知, 磺酸钠型树脂孔径分布主要集中在 5.00×10^4 nm 以上, 表明磺酸钠型树脂主要是微米级孔结构。SM-D001 不同孔径的对数微分孔体积增量主要集中在 1 219.67~3 106.84 nm 和 3 618.75~6 466.13 nm 2 个孔径段^[23], 表明 SM-D001 以大孔分布为主, 且孔径比磺酸钠型树脂小, 比表面积大。表 1 和表 2 分别表示 SM-D001 各孔径段孔容和比表面积及其分布比例。由此可见, 磺酸钠型树脂孔体积为 $1.08 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积为 $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, SM-D001 孔体积为 $3.52 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积为 $30.70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 由此说明, 加入致孔剂能够提高材料的孔隙率和比表面积。2 种材料的大孔体积占总体积比例分别为 99.07% 和 97.73%, 进一步表明磺酸钠型树脂和 SM-D001 以大孔分布为主^[24-25]。与商用 D001(比表面积 $106.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[19]相比, 其存在比表面积小、平均孔径较大等缺点。

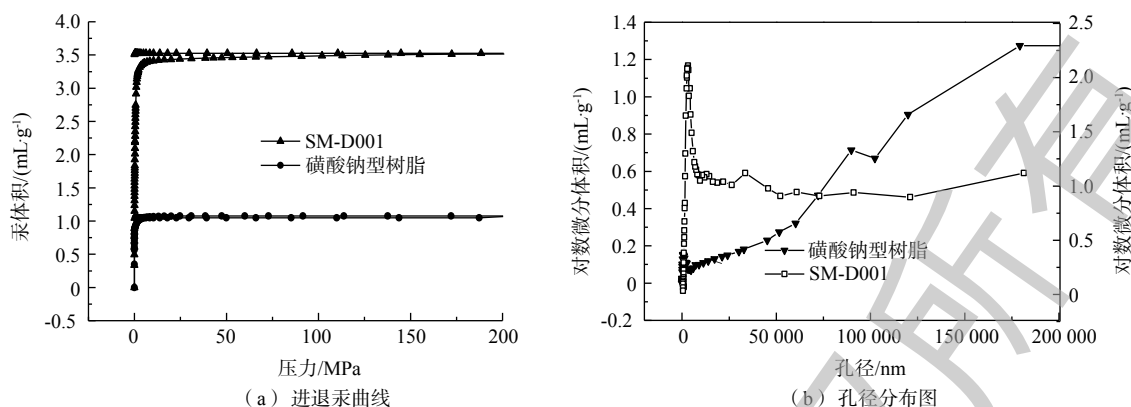


图 6 磺酸钠型树脂和 SM-D001 的进退汞曲线和孔径分布

Fig. 6 Mercury injection-ejection curve and pore size distribution of sodium sulfonate resin and SM-D001

表 1 SM-D001 各孔径段孔容及分布比例

Table 1 Pore volume and distribution ratio of each pore diameter segment of sodium sulfonate resin and SM-D001

样品	孔体积/(mL·g ⁻¹)	不同孔径的孔体积/(mL·g ⁻¹)			不同孔径孔体积占总体积百分比/%		
		微孔	介孔	大孔	微孔	介孔	大孔
磺酸钠型树脂	1.08	0	0.01	1.07	0	0.93	99.07
SM-D001	3.52	0	0.08	3.44	0	2.27	97.73

表 2 磺酸钠型树脂和 SM-D001 各孔径段比表面积及分布比例

Table 2 Specific surface area and distribution ratio of each pore diameter segment of sodium sulfonate resin and SM-D001

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	不同孔径的比表面积/(m ² ·g ⁻¹)			不同孔径比表面积占总比表面积百分比/%		
		微孔	介孔	大孔	微孔	介孔	大孔
磺酸钠型树脂	2.00	0	0.19	1.81	0	0.10	0.90
SM-D001	30.70	0	23.97	6.73	0	78.08	21.92

5) 扫描电镜分析。由图 7(a)可以看出, WTVS 表面光滑, 没有孔结构。在图 7(b)中, 硫酸与 HIPS 反应后, 用自来水洗去残留在树脂中的硫酸的过程中, 树脂吸水膨胀, 同时残留在树脂中的二氯甲烷将树脂内部的部分溶解。在室温下干燥过程中, 树脂内部水分蒸发, 得到表面粗糙、内部具有孔结构的磺酸钠型树脂。图 7(c)表示加入致孔剂为正庚烷、乙醇和水的混合液后的 SEM 图像。由于磺酸钠型树脂具有很强的亲水性, 其颗粒在没有表面活性剂的帮助下可以作为单个固体颗粒分散在水和乙醇中。添加正庚烷, 大部分磺酸钠型树脂固体颗粒扩散到正庚烷溶液与水/乙醇的界面上, 形成稳定的皮克林乳液。在加热过程中, 聚合物链的流动性增强, 正庚烷和乙醇会穿透磺酸钠型树脂使其溶胀, 同时也会使停留在磺酸钠型树脂颗粒内部的乙醇和正庚烷混合液蒸发, 实现液固分离, 使树脂内部产生空隙, 最后得到 SM-D001^[26-27]。

2.2 致孔条件对 SM-D001 吸附性能的影响

在致孔温度为 70 °C、正庚烷用量为 10 g、乙醇和水的混合液总量为 100 g 时, 考察了不同乙醇/水质量比下制备的 SM-D001 对 CO₂ 吸附能力的影响, 图 8 表示不同乙醇/水质量比下制备的树脂的吸附穿透曲线和吸附能力曲线。由此可见, 当乙醇/水质量比为 90:10 时, 吸附穿透时间最高达到 6 min, 随着乙醇和水的混合液中水含量的增加, 其穿透吸附量和平衡吸附量呈先增加后减小的

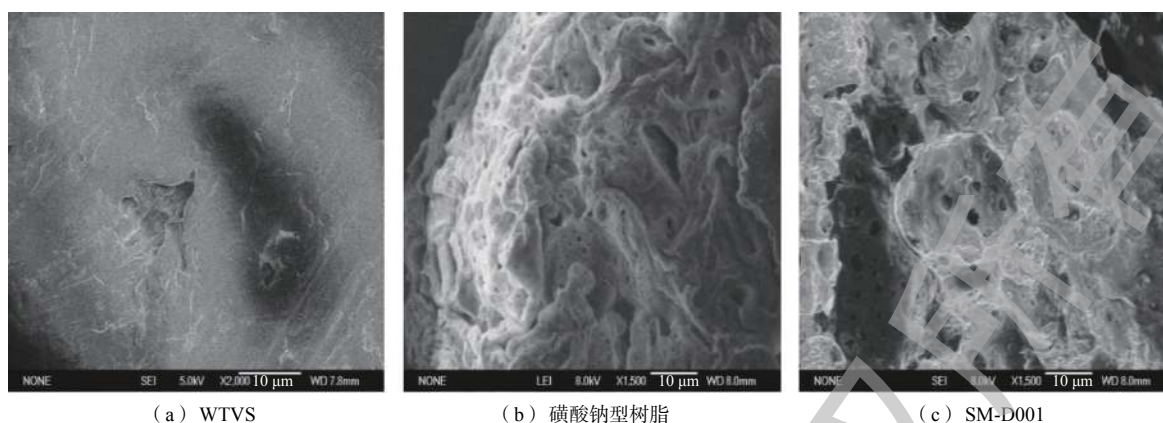


图7 WTVS、磺酸钠型树脂和 SM-D001 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of WTVS, strongly acidic ion exchange resin and SM-D001

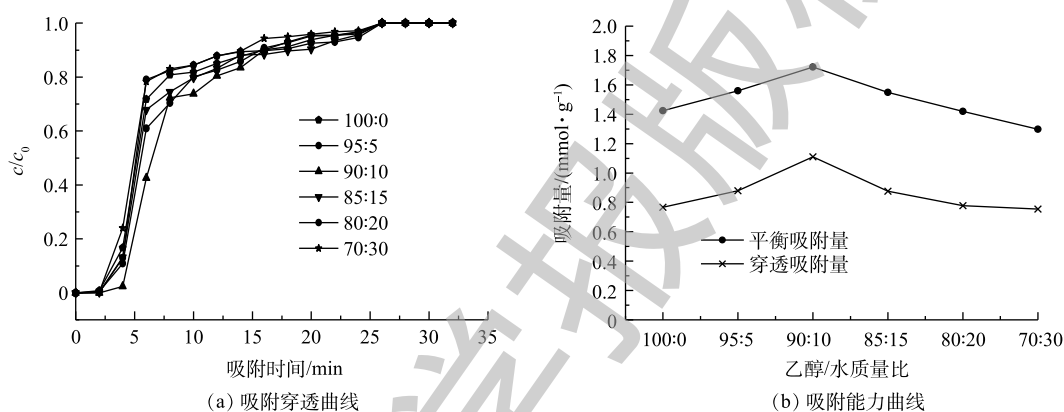


图8 不同乙醇/水质量比下制备的 SM-D001 的吸附穿透曲线和吸附能力曲线

Fig. 8 Adsorption penetration curves and adsorption capacity curves of SM-D001 prepared at different ethanol/water mass ratios

趋势。这是由于磺酸钠型树脂具有亲水性，随着水含量的增加，磺酸钠型树脂能够吸水膨胀，促使正庚烷随乙醇溶液一起渗透到磺酸钠型树脂内部；同时，在加热过程中，停留在磺酸钠型树脂颗粒内部的乙醇和正庚烷混合液蒸发，实现液固分离，使树脂内部产生空隙，得到具有较多孔隙的 SM-D001。但当混合液中水含量继续增加时，此时乙醇含量相对减少，正庚烷与水之间的表面张力增加，只有少量的正庚烷随乙醇一起渗透到树脂内部，大量的正庚烷停留在树脂表面，使制备的 SM-D001 孔隙较少。由于 SM-D001 对 CO_2 的吸附主要是物理吸附，其比表面积越大，与 CO_2 接触面积就越大，同时对 CO_2 吸附能力就越强。因此，当乙醇/水质量比为 90:10 时，制备的树脂对 CO_2 吸附能力达到最高，其吸附量达到 $1.72 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

在致孔温度为 70°C 、正庚烷用量为 10 g 、致孔剂乙醇/水质量比为 90:10 时，考察了不同致孔时间制备的树脂对 CO_2 吸附性能的影响。图 9 表示不同致孔时间下制备的 SM-D001 的吸附穿透曲线和吸附能力曲线，由此可见，随着致孔时间的延长，树脂对 CO_2 的吸附穿透时间呈先不变后减小的趋势，穿透吸附量和平衡吸附量呈先增加后减小的趋势。这是由于在致孔反应开始时，磺酸钠型树脂由于表面磺酸基团量较少，其吸水作用较弱，但随着时间的延长，磺酸型树脂缓慢吸水膨胀，使正庚烷能够随乙醇充分地渗透到树脂内部，使 SM-D001 比表面积增加， CO_2 吸附能力增强。继续增加致孔时间，其 CO_2 吸附能力呈现下降的趋势，主要是因为随着反应时间的延长，残留在树脂中正庚烷不断地使磺酸型树脂内部溶解，造成树脂内部孔坍塌，比表面积减小， CO_2 吸

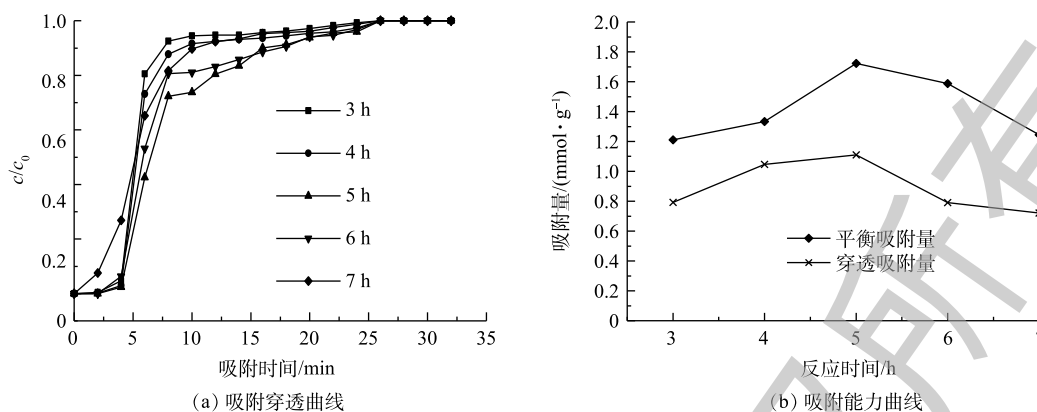


图 9 不同致孔时间下制备的 SM-D001 的吸附穿透曲线和吸附能力曲线

Fig. 9 Adsorption penetration curves and adsorption capacity curves of SM-D001 prepared at different pore-forming time

附能力不断减小。

在致孔温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，致孔剂乙醇/水质量比为 90:10，反应时间为 5 h 时，考察了正庚烷的用量对 CO_2 吸附能力的影响。图 10 表示不同正庚烷的量制备的 SM-D001 的吸附穿透曲线和吸附能力曲线，由此可见，当正庚烷的量为 0 g 时，其 CO_2 吸附穿透时间为 4 min；当开始加入正庚烷时，其穿透吸附时间增加到 6 min，同时穿透吸附量和平衡吸附量呈先增加后减小的趋势。这是由于正庚烷为相分离剂，在致孔过程中，正庚烷随乙醇一起渗透到树脂内部。当树脂内部正庚烷的量较少时，正庚烷对树脂的致孔能力较弱，比表面积和孔体积较小；随着正庚烷量的增加，停留在磺酸钠型树脂颗粒内部乙醇和正庚烷混合液蒸发，实现液固分离，使树脂内部产生空隙，得到 SM-D001，其比表面积和孔体积较大；随着正庚烷量的继续增加，大量的正庚烷使磺酸型树脂内部溶解，溶解的树脂与未溶解的树脂发生黏结，导致其比表面积与孔体积减小，因而 CO_2 吸附能力下降。

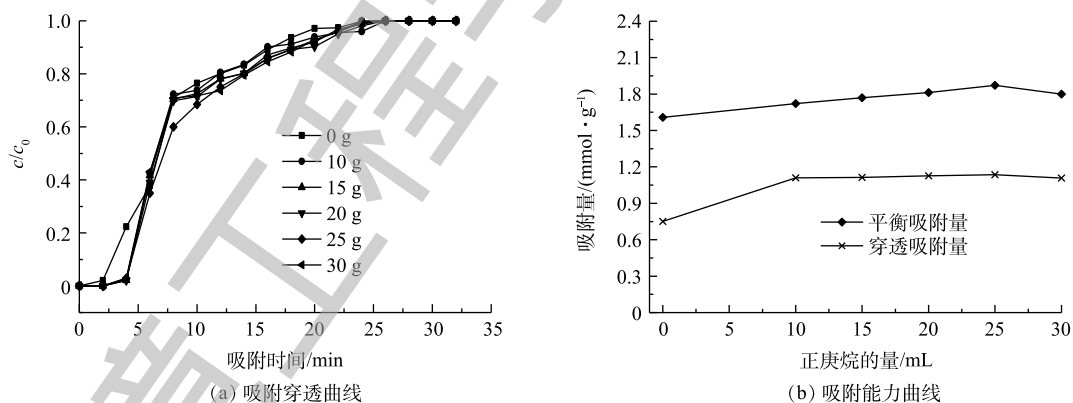


图 10 不同正庚烷的量制备的 SM-D001 的吸附穿透曲线和吸附能力曲线

Fig. 10 Adsorption penetration curves and adsorption capacity curves of SM-D001 prepared with different n-heptane amount

2.3 PEHA 负载量对 CO_2 吸附性能的影响

将不同 PEHA 负载量的固态胺吸附剂在温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和进气流量为 $40\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下进行 CO_2 吸附实验。由表 3 可以看出，当 SM-D001-Cu 负载 PEHA 的量增加时，其 CO_2 吸附能力呈现先增加后减少的趋势，这是由于随着 PEHA 负载量的增加，吸附剂表面和内部孔道胺活性位点增加，但由于模板和内部孔道的限制，当 PEHA 负载量大于 0.3 时，部分 PEHA 会聚集堵塞孔道，导致 CO_2 只能与吸附剂表面负载的 PEHA 发生反应^[20]，使 CO_2 吸附能力下降。以 SM-D001 为载体的

固态胺吸附剂对 CO_2 吸附能力最高达到 $3.61 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，与以商用 D001 为载体制备的固态胺吸附剂对 CO_2 吸附性能 (吸附量 $4 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)^[19] 相比，其吸附量较小，主要是因为当商用 D001 负载有机胺后，吸附剂部分大孔结构被有机胺占据，形成具有空间分割的微孔结构，使得其微孔结构比例增加，大孔结构比例减少。吸附剂中存在的微孔促进了物理吸附的发生^[28]。同时孔道内引入的氨基活性组分与 CO_2 发生化学反应，形成氨基甲酸盐，剩余的孔道为 CO_2 扩散提供通道。但由于 SM-D001 比表面积较小，平均孔径较大，有机胺负载后的吸附剂大孔和微孔比例不发生变化，因此，以 SM-D001 为载体的固态胺吸附剂对 CO_2 吸附能力相对较弱。为了增加其 CO_2 吸附能力，应进一步进行优化实验，制备比表面积大、平均孔径较小的 SM-D001。

2.4 CO_2 吸附动力学

将不同 PEHA 负载量的固态胺吸附剂在吸附温度为 60°C 、 CO_2 分压为 15 kPa 、进气流量为 $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下，对吸附实验数据进行 Avrami 吸附模型非线性拟合，拟合结果见图 11 和表 4。由此可知，固态胺吸附剂对 CO_2 的吸附过程分为快速的穿透吸附和相对缓慢的逐渐平衡阶段。在吸附初期， CO_2 分子的扩散速度较快，原因是 CO_2 分子从气体流动主体扩散到吸附剂的外表面时，其扩散阻力较小。当颗粒外表面吸附达到平衡时， CO_2 分子通过吸附剂孔扩散到颗粒内部，内扩散过程中由于 PEHA 占据了一部分颗粒内部孔道，其内部扩散阻力较大， CO_2 在吸附剂内部扩散速率较慢，因此，内扩散是 CO_2 吸附过程的速率控制步骤，当吸附一段时间后，吸附和脱附达到平衡， CO_2 吸附量保持不变^[29]。用 Avrami 吸附模型^[30] 对吸附数据进行拟合，具有较高的拟合度，在不同 PEHA 负载量下 ($R^2 > 0.999$)，说明固态胺吸附剂对 CO_2 的吸附过程能够用 Avrami 吸附模型较好地描述，同时表明 SM-D001-Cu-0.3PEHA 对 CO_2 的吸附是物理吸附与化学吸附共同作用的结果。

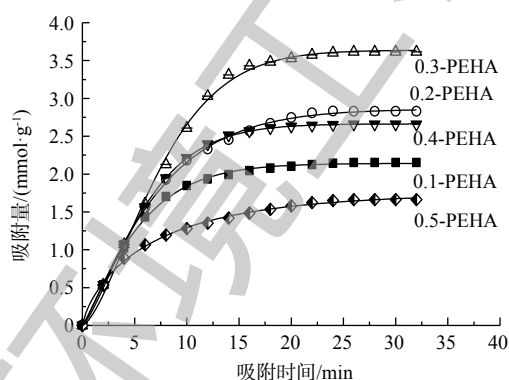


图 11 SM-D001-Cu-xPEHA 吸附剂吸附量数据和 Avrami 动力学模型拟合

Fig. 11 Experimental adsorption capacity of SM-D001-Cu-xPEHA and its corresponding fitting curves with Avrami kinetic models

表 3 不同 PEHA 负载量下吸附剂对 CO_2 的吸附能力的影响

Table 3 Influence of PEHA loads on CO_2 adsorption capacity by adsorbents

PEHA 占固态胺吸附剂的质量分数 x	穿透吸附量/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	平衡吸附量/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)
0	1.14	1.87
0.1	1.43	2.15
0.2	1.55	2.83
0.3	2.12	3.61
0.4	1.55	2.66
0.5	0.89	1.66

表 4 SM-D001-Cu-xPEHA 的 CO_2 吸附动力学模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters of CO_2 adsorption kinetic model of SM-D001-Cu-xPEHA

PEHA 占固态胺 吸附剂的质量分数 x	模型参数			
	q_s	k_A	n_A	R^2
0.1	2.14	0.13	1.17	0.998
0.2	2.86	0.10	1.17	0.999
0.3	3.64	0.04	1.49	0.997
0.4	2.66	0.08	1.33	0.999
0.5	1.75	0.23	0.76	0.997

3 结论

1) 通过将 WTVS 进行磺化反应, 制备磺酸钠型吸水树脂, 再加入致孔剂乙醇、水和正庚烷得到 SM-D001。该方法操作简单, 原料价廉易得, 能耗低, 同时能够实现保护环境和节约资源的双重效果。

2) 在致孔剂正庚烷用量为 25 g、乙醇/水质量比为 90:10、反应时间为 5 h 条件下, 采用溶胀-渗透方法制备 SM-D001, 并将其进行 CO₂ 吸附实验, CO₂ 吸附量达到 1.87 mmol·g⁻¹, 用压汞法测得其比表面积为 30.70 m²·g⁻¹, 平均孔径为 458.52 nm, 孔体积为 3.52 mL·g⁻¹。

3) 以 SM-D001 为模板, 通过配位法制备固体胺吸附剂 SM-D001-Cu-0.3PEHA, 在吸附温度为 60 °C、进气流量为 40 mL·min⁻¹、CO₂ 分压为 15 kPa 条件下, 其 CO₂ 吸附量达到 3.61 mmol·g⁻¹, 符合工业上对燃煤电厂中 CO₂ 吸附的要求。

4) 通过动力学的研究可知, 吸附过程是由物理吸附和化学吸附共同作用的结果, 内扩散是整个吸附过程的速率控制步骤, 同时吸附过程符合 Avrami 吸附模型。

参考文献

- [1] ANDRADY A L, NEAL M A. Applications and societal benefits of plastics[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 2009, 364(1526): 1977-1984.
- [2] 郭艳. 梳理产业脉络 分析市场特点 展望未来机遇: 《2017—2018中国再生塑料行业发展报告》助你了解我国再生塑料行业[J]. *资源再生*, 2018(5): 54-57.
- [3] SINGH N, HUI D, SINGH R, et al. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 115: 409-422.
- [4] SUBRAMANIAN P M. Plastics recycling and waste management in the US[J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2000, 28(3/4): 253-263.
- [5] BARBARIAS I, LOPEZ G, ALVAREZ J, et al. A sequential process for hydrogen production based on continuous HDPE fast pyrolysis and in-line steam reforming[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 296: 191-198.
- [6] 龙立平, 杨忠娥, 钟桐生, 等. 强酸性阳离子交换树脂催化合成丁二酸二丁酯[J]. *合成化学*, 2004, 12(2): 194-196.
- [7] SUIKOWSKI W W, NOWAK K, SUIKOWSKA A. Chemical recycling of polystyrene, sulfonation with different sulfonation agents[J]. *Molecular Crystals*, 2010, 523(1): 218-227.
- [8] SUIKOWSKI W W, NOWAK K, SUIKOWSKA A. New applications of sulfonated derivatives of polystyrene waste[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2012, 556(1): 25-38.
- [9] ZHANG J Q, LIU S H, CHEN J Y, et al. Preparation of anion exchange resin by recycling of waste printed circuit boards[J]. *RSC Advances*, 2015, 129(5): 106680-106687.
- [10] TSENG R L, WU F C, JUANG R S. Adsorption of CO₂ at atmospheric pressure on activated carbons prepared from melamine-

- modified phenol-formaldehyde resins[J]. [Separation and Purification Technology](#), 2015, 140: 53-60.
- [11] 肖强, 韩继梅, 张富民, 等. 锂基高温二氧化碳吸收剂制备研究进展[J]. 浙江师范大学学报(自然科学版), 2017, 40(2): 60-66.
- [12] SERNA-GUERRERO R, SAYARI A. Modeling adsorption of CO₂ on amine-functionalized mesoporous silica. 2: Kinetics and breakthrough curves[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 161(1/2): 182-190.
- [13] WANG X, GUO Q J, KONG T T. Tetraethylenepentamine-modified MCM-41/silica gel with hierarchical mesoporous structure for CO₂ capture[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2015, 273: 472-480.
- [14] DARDOURI M, AMOR A B H, MEGANEM F. Preparation, characterization and ion adsorption properties of functionalized polystyrene modified with 1,4-phenylene diisocyanate and diethylenetriamine[J]. *Chemical Papers*, 2015, 69(12): 1617-1624.
- [15] BEKRI-ABBES I, BAYOUDH S, BAKLOUTI M. The removal of hardness of water using sulfonated waste plastic[J]. *Desalination*, 2008, 222(1/2/3): 81-86.
- [16] OZER O, INCE A, KARAGOZ B, et al. Crosslinked PS-DVB microspheres with sulfonated polystyrene brushes as new generation of ion exchange resins[J]. [Desalination](#), 2013, 309: 141-147.
- [17] ZHAO Y X, DING H L, ZHONG Q. Preparation and characterization of aminated graphite oxide for CO₂ capture[J]. [Applied Surface Science](#), 2012, 258(10): 4301-4307.
- [18] MALIK M S, QAISER A A, ARIF M A, et al. Structural and electrochemical studies of heterogeneous ion exchange membranes based on polyaniline-coated cation exchange resin particles[J]. [RSC Advances](#), 2016, 6(116): 115046-115054.
- [19] 梅立斌, 刘新民. 离子交换树脂固态胺复合材料的制备、表征及CO₂吸附[J]. [燃料化学学报](#), 2017, 45(7): 880-888.
- [20] MEI L B, LIU X M, WU J J. CO₂ adsorption performance of polyethyleneimine-modified ion-exchange resin[J]. [Separation Science and Technology](#), 2018, 53(11): 1628-1637.
- [21] 孔童童, 王霞, 郭庆杰. 新型多级微/介孔固态胺吸附剂的制备及其CO₂吸附性能研究[J]. [燃料化学学报](#), 2015, 43(12): 1489-1497.
- [22] 张云峰, 臧起彪, 孙博, 等. 基于氮吸附和压汞数据确定致密储层孔径分布: 以松辽盆地大安油田扶余油层为例[J]. 深圳大学学报(理工版), 2018, 35(4): 353-361.
- [23] 余少凯, 何凯凯. 基于压汞法对中高阶煤孔隙特征的研究[J]. [内蒙古煤炭经济](#), 2017(12): 119-122.
- [24] 上官禾林, 冯增朝, 赵静, 等. 不同温度下油页岩的孔隙结构变化特征研究[J]. *矿业研究与开发*, 2015, 35(3): 20-22.
- [25] 宋播艺, 宋党育, 李春辉, 等. 基于压汞法探究岩浆侵入对煤孔隙的影响[J]. [煤田地质与勘探](#), 2017, 45(3): 7-12.
- [26] YUAN Q, YANG L B, WANG M Z, et al. The mechanism of the formation of multihollow polymer spheres through

- sulfonated polystyrene particles[J]. *Langmuir*, 2009, 25(5): 2729-2735.
- [27] GE X P, GE X W, WANG M Z, et al. A novel approach for preparation of “cage-like” multihollow polymer microspheres through sulfonated polystyrene particles[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2012, 290(17): 1749-1757.
- [28] 谢菲, 王艳莉, 詹亮, 等. 沥青基球形活性炭对CO₂的吸脱附行为研究[J]. *无机材料学报*, 2011, 26(2): 149-154.
- [29] HU Z H, CHEN H, JI F, et al. Removal of congo red from aqueous solution by cattail root[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1/2/3): 292-297.
- [30] HEYDARI-GORJI A, SAYARI A. CO₂ capture on polyethylenimine-impregnated hydrophobic mesoporous silica: Experimental and kinetic modeling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173(1): 72-79.

(本文编辑: 王萌萌, 郑晓梅, 张利田)

Preparation, characterization and adsorption properties of macroporous ion exchange resin based on waste plastics

QIU Xuexia, LIU Xinmin*

College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China

*Corresponding author, E-mail: lxm220@qust.edu.cn

Abstract The macroporous ion exchange resin (SM-D001) was prepared by a sulfonation reaction and a swelling-infiltration method using a waste television shell (WTVS) as a raw material, and as a carrier of a CO₂ adsorption material, the SM-D001 were characterized by nitrogen adsorption-desorption, fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA) techniques, scanning electron microscopy (SEM) and mercury injection. The effects of SM-D001 prepared with different amounts of n-heptane, different ethanol/water mass ratios and different pore-forming times on CO₂ adsorption capacity were investigated. The results showed that when the amount of pore-forming agent n-heptane was 25 g, the ethanol/water mass ratio was 90:10, and the pore-forming time was 5 h, the equilibrium adsorption capacity of the prepared ion exchange resin for CO₂ reached 1.87 mmol·g⁻¹. The solid amine adsorbents were prepared by using coordination method with SM-D001 as carrier and with penta ethylene hexamine (PEHA) as modifier, and the maximum CO₂ adsorption capacity is 3.61 mmol·g⁻¹, and adsorption kinetics was studied to providing reference for further proving that the adsorption process of solid amine adsorbent on CO₂ was a combination of physical adsorption and chemical adsorption.

Keywords waste television shell; macroporous ion exchange resin; CO₂ adsorption; adsorption kinetics