

纤维素基超交联吸附树脂的制备及其对苯酚吸附机理的探究

王怡钰^{1,2}, 梁景冬^{1,2}, 张云蔚^{1,2}, 谭瑾瑜^{1,2}, 胡清丽^{1,2}, 张岩^{1,2}

(1. 榆林学院化学与化工学院, 陕西 榆林 719000; 2. 榆林市兰炭废水资源化利用工程技术研究中心, 陕西 榆林 719000)

摘要: 以纤维素、苯乙烯为原料, 采用接枝聚合-外交联两步法制备纤维素接枝苯乙烯超交联聚合物吸附树脂 (CGS-HCP)。通过 BET、XPS、FTIR、SEM 等表征手段对材料制备前后的孔隙结构和表面化学性质进行分析。此外, 考查了 CGS-HCP 对苯酚的吸附性能。结果表明, 制备的 CGS-HCP 具有丰富的微孔和介孔, 平均孔径达到 3.38 nm, 比表面积可达 525.06 m²/g。相较纤维素原粉 CGS-HCP 引入大量苯环基与含氧官能团, 进一步增强 CGS-HCP 对苯酚的吸附作用。对苯酚吸附实验进行动力学与热力学分析, 表明吸附过程是自发、放热并且熵减的过程。Langmuir 等温吸附线拟合 CGS-HCP 对苯酚最大吸附量达到 29.438 mg/g, 证明 CGS-HCP 对苯酚具有良好的去除效果, 树脂内部的大量中微孔结构及树脂表面的极性基团是吸附强的主要原因。

关键词: 纤维素; 超交联吸附树脂; 微观结构; 吸附机理

doi:10.12476/kczhly.202410310285

中图分类号: O636; X703 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 03-0073-09

引用格式: 王怡钰, 梁景冬, 张云蔚, 等. 纤维素基超交联吸附树脂的制备及其对苯酚吸附机理的探究[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(3): 73-81.

WANG Yiyu, LIANG Jingdong, ZHANG Yunwei, et al. Synthesis of a cellulose-based highly cross-linked adsorption resin and its mechanism for phenol adsorption[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(3): 73-81.

挥发酚是指沸点在 230 ℃ 以下的有毒物质, 通常为一元酚, 主要污染源为煤气洗涤、炼焦、合成氨、造纸、木材防腐和化工行业的工业废水^[1]。人体摄入一定量的挥发酚会出现急性中毒症状, 长期饮用被酚污染的水, 可引起头痛、出疹、瘙痒、贫血及各种神经系统症状。研究表明, 水中含酚浓度为 0.1~0.2 mg/L 时, 鱼肉即有臭味不能食用, 6.5~9.3 mg/L 时, 能损伤鱼的鳃和咽, 使其腹腔出血、脾肿大甚至死亡^[2]。当用含酚浓度高于 100 mg/L 的废水直接灌田, 会引起农作物枯死和减产^[3]。因此, 寻求去除污染水体中酚

类物质的高效技术一直是国内外学者的研究重点。目前用于处理含酚废水的常用方法有吸附^[4]、膜分离^[5]、光催化降解^[6]、生物降解^[7]。其中, 吸附技术因其成本低、效率高、操作方法简单等优点, 是一种很有前景的处理含酚废水污染的方法。

目前在含酚废水吸附去除技术领域, 常用的吸附剂有: 活性炭^[8]、新型高分子材料^[9]、硅质材料土^[10]、沸石^[11]、生物材料 (农业固废)^[12] 等。其中天然高分子材料以来源广泛, 成本低廉, 吸附性能好, 重复利用率高等优点引起人们的广泛关注。

收稿日期: 2024-10-31

基金项目: 陕西省科技厅面上项目 (2023-JC-YB-143); 陕西省榆林市科技计划项目 (CXY-2021-101-03); 2024 年大学生创新训练项目 (202411395025); 2024 年研究生创新基金项目 (2024YLYCX22)

作者简介: 王怡钰 (2000-), 男, 硕士研究生, 主要从事环境介质中有机污染物的污染特征与环境材料制备应用研究。

通信作者: 张岩 (1982-), 女, 副教授, 硕士生导师, 主要从事绿色复合高分子材料的制备及其在环境修复领域的研究。

纤维素是一种广泛存在于自然界的天然高分子多糖类材料,其表面上含有丰富的官能团,可以进行一系列诸如醚化^[13]、酯化^[14]、接枝^[15]等改性方法,易于修饰不同的功能基团,得到更多的衍生物,是一种高效的吸附分离载体,在水处理方面蕴含广阔的应用前景。但纤维素在改性合成工艺上存在有一定的局限性。一方面,炭化纤维素虽吸附性能好,制备工艺简单,但其制备过程中存在二次污染,并且产物可重复利用性差^[16-17]。另一方面,表面改性纤维素在大分子与金属离子废水处理中表现优异,但对于苯酚等小分子污染物的吸附处理上达不到预期标准^[18]。因此亟待寻找到一种绿色无害、制备工艺简单可靠、产物稳定可控的改性方法。

本研究利用接枝聚合—外交联两步法,通过单因素法优化制备条件,功能性基团引入天然纤维素以改进材料孔道结构与比表面积。并以模拟苯酚溶液为研究对象,考查改性后材料的性能,揭示纤维素基超交联吸附树脂与废水中有机物的作用关系。研究结果为处理含酚废水提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 原料和试剂

小麦秸秆纤维素 (Cellulose), 苯乙烯 (SM), 十二烷基硫酸钠 (SDS), 过硫酸钾 (KPS), 二甲氧基甲烷 (FDA), 1,2-二氯乙烷 (DCE), 苯酚 (PE), 无水氯化铁 (FeCl_3), 以上原料试剂均为分析纯。

1.2 材料表征

吸附树脂比表面积用 ASAP2460 物理吸附仪测定。红外光谱仪采用傅里叶红外光谱分析仪测试。采用 Advance D8 型 X 射线衍射仪 (XRD, Cu 靶 Ka 辐射源和林克斯阵列探测器) 分析样品的元素组成和其晶体结构。采用 TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱分析仪 (FTIR) 表征复合材料并研究其结构特性。采用 Sigma 300 型场发射扫描电镜 (SEM) 检测材料表面形貌。采用 Thermo escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析仪表征复合材料反应前后的表面官能团和元素含量。

1.3 材料制备

纤维素接枝苯乙烯超交联聚合物 (CGS-

HCP) 由接枝聚合—外交联两步法进行制备,具体流程见图 1。

1.3.1 纤维素-苯乙烯接枝复合材料 (CGS) 的制备

采用乳液自由基接枝聚合法制备 CGS, 具体实验步骤如下: 取 1 g 木质纤维素, 加入 20 mL 去离子水, 置于四颈烧瓶中水浴加热, 温度保持为 80 °C, 机械搅拌转速设置为 300 r/min, 糊化 30 min。然后将 0.12 g 过硫酸钾 (纤维素和苯乙烯总质量的 3%) 于 4 mL 去离子水中溶解后加入反应体系中, 反应 15 min。随后向体系中加入 0.48 g 十二烷基硫酸钠 (溶液总质量的 2%), 3 g (3.3 mL) 苯乙烯单体, 保持温度为 80 °C, 反应 3 h, 反应全程通入氮气作为保护气体。产物聚合后冷却反应物至室温, 加入乙醇使产物沉淀并过滤, 粗产品用乙醇洗涤, 在 60 °C 的烘箱中烘干至恒重, 回收产物 CGS 为白色粉末。

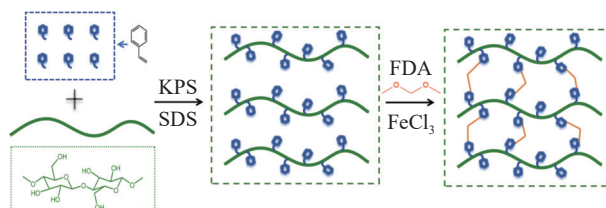


图 1 CGS-HCP 制备流程

Fig.1 CGS-HCP preparation process

1.3.2 纤维素-苯乙烯超交联接枝复合材料 (CGS-HCP) 的制备

以 CGS 为前体, FDA 为交联剂, 以外交联方案制备 CGS-HCP。将 1 g CGS (含 6 mmol 苯环) 与 0.88 mL FDA (0.76 g, FDA 与 CGS 中苯环的摩尔比为 10/6) 加入 30 mL DCE 溶剂中, 保持 300 r/min 机械搅拌, 室温下溶胀 12 h。随后称取 1.62 g 无水 FeCl_3 (FeCl_3 与 FDA 的摩尔比值为 1), 加入反应体系中, 温度升为 50 °C, 反应 2 h。将体系温度升高至 80 °C, 反应 12 h。在整个反应过程中保持氮气环境。停止反应并冷却至室温, 过滤并用甲醇洗涤直至滤液无色, 在干燥箱中将产物在 60 °C 下烘干至恒重。最终产物为黄褐色 CGS-HCP 粉末。

1.4 苯酚吸附性能实验

取浓度 50、75、100、125、150 mg/L 苯酚溶液 20 mL 于 100 mL 的带塞锥形瓶中, 加入 0.16 g CGS-HCP 样品, 分别置于温度为 298、308、318 K 的恒温水浴中震荡 80 min。采用紫外分光光度法

(UV-VIS)测定溶液中苯酚的含量,紫外光波长选择 270 nm。根据式(1)和(2)计算苯酚去除率 γ 和平衡吸附量 q 。其中, q 为 CGS-HCP 对苯酚的平衡吸附量, C_0 为苯酚的起始浓度, (mg/L); C_t 为 CGS-HCP 吸附实验经过 t 时间达到吸附平衡时溶液中苯酚的浓度, 单位为 mg/L; m 为溶液中加入 CGS-HCP 的质量, 单位为 g; V 为待吸附苯酚溶液的体积, 单位为 L。

$$\gamma = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (2)$$

2 结果与分析

2.1 材料表征分析

2.1.1 BET 分析

基于外交联法制备 CGS-HCP, 发现交联剂 FDA 及催化剂无水 FeCl_3 可以有效地调节 CGS-HCP 的孔隙率。从图 2 (a) 可以观察到, CGS-HCP 的 N_2 吸附-解吸等温线表现为 IV 型等温线, 表明 CGS-HCP 属于介孔吸附材料, 吸脱附过程中伴有明显的回滞环, 表明 CGS-HCP 孔型为孔“颈”较窄的墨水瓶型孔。在相对压力 $P/P_0 < 0.1$, 吸附量急剧上升, 表明材料中存在广泛的微孔。此外, 从孔径分布图 2 (b) 可以看出, CGS-HCP 网络中含有丰富的微孔和介孔^[19]。CGS-HCP 的比表面积和孔体积数据见表 1, 从表 1 数据可以看出, CGS-HCP 的平均孔径为 3.38 nm, 而苯酚分子的运动直径为 0.69 nm, 因此, CGS-HCP 能够对苯酚进行吸附。

2.1.2 FTIR 分析

对纤维素原粉、CGS 及 CGS-HCP 进行红外表征, 结果见图 3。从图 3 中可以看出, 纤维素接枝及交联前后, 三者在 3020 cm^{-1} 处有明显的区别, 脂肪族的 $\nu\text{C-H}$ 的峰强度先由强变弱, 表明接枝引入的聚苯乙烯链以及外交联剂引入亚甲基降低了分子基团内部饱和度。在接近 1500 cm^{-1} 处, 出现了一个较明显的特征峰, 分析可知, 此处代表苯环骨架上的 $\nu\text{C-H}$, 表明苯乙烯成功的接枝在纤维素上; 随着 FDA 的加入, 单取代基苯环 $\gamma\text{C-H}$ 强度在接近 700 cm^{-1} 处明显下降, 说明在整个体系中引入了甲氧基^[19]。综合上述分析, 证实了 CGS-HCP 制备成功。

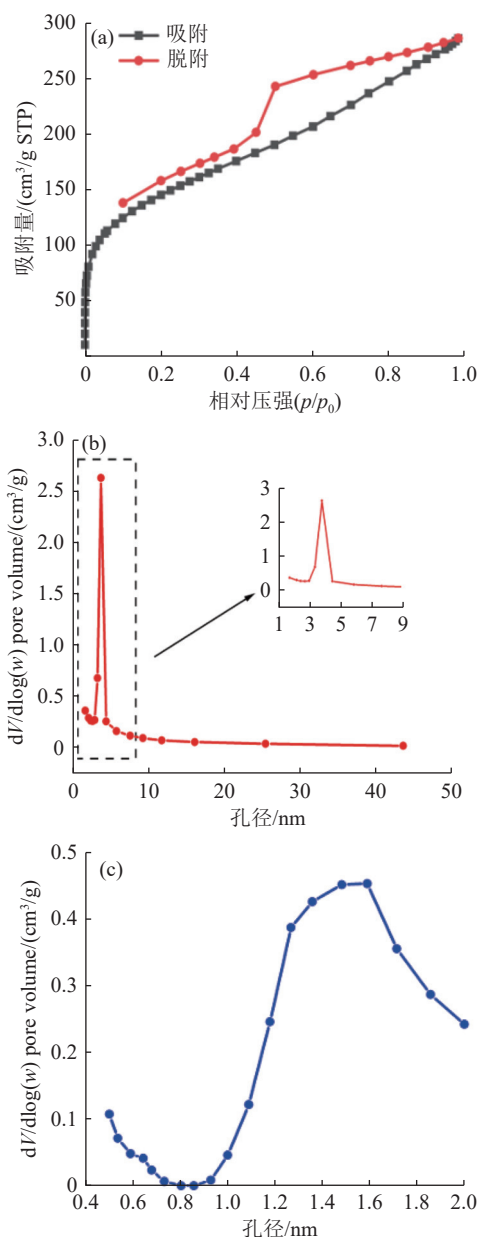


图2 (a) N_2 吸附-解吸等温线 (b) BJH 介孔孔径分布 (c) HK 微孔孔径分布

Fig.2 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms (b) BJH mesopore pore size distribution (c) HK micropore pore size distribution

表1 CGS-HCP 的 BET 分析
Table 1 BET analysis of the CGS-HCP

材料	S_{BET} (m^2/g)	D_{ave} (nm)	S_{micro} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)
CGS-HCP	525.06	3.38	299.26	0.44	0.16

2.1.3 XPS 分析

通过 XPS 表征获得了合成过程中表面化学结构的演变。由图 4 (a) 可知, XPS 光谱证实了样品中存在 C 和 O 元素, 并且在两步制备过程中,

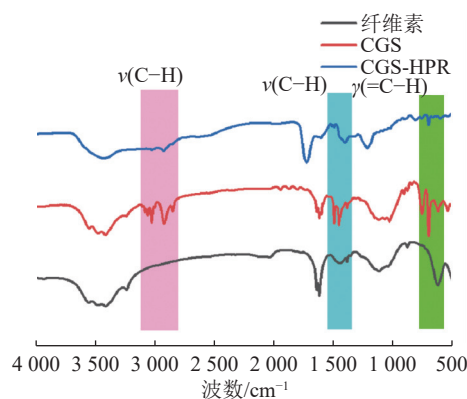


图3 纤维素、CGS、CGS-HCP 红外谱
Fig.3 FT-IR of cellulose, CGS, CGS-HCP

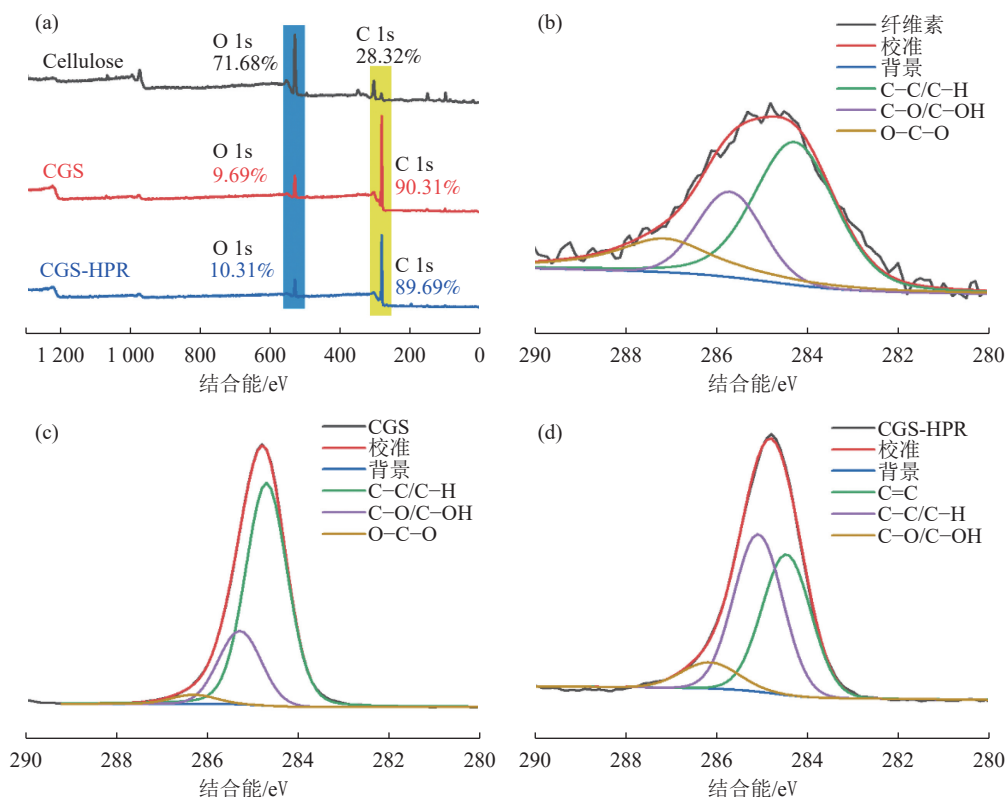


图4 XPS 能谱 (a) 总谱 (b) 纤维素中碳元素能谱 (c) CGS 中碳元素能谱 (d) CGS-HCP 中碳元素能谱
Fig.4 XPS energy spectrum (a) total spectrum (b) carbon energy spectrum in cellulose (c) carbon energy spectrum in CGS (d) carbon energy spectrum in CGS-HCP

2.1.4 SEM 分析

图5为纤维素原粉、CGS、CGS-HCP的扫描电镜。从图5(a)中可以看出,纤维素原粉表面较为光滑平整,呈丝带状,且原材料内部纵横粘连,保留着完整的纤维状态;而纤维素进一步接枝到苯乙烯上,从图5(b)可以看出,CGS表面粗糙,出现大量团块。表明接枝共聚反应破坏了聚合物纤维素的完整性。图5(c)为CGS进一步

CGS-HCP样品中O元素的相对含量呈现先降低后增加的趋势。这是由于在接枝过程中大量的苯乙烯链接枝到纤维素分子链上(C含量急剧增加),部分FDA反应不完全,再进一步交联过程中有一定的甲氧基被引入交联网络结构中(O含量略有增加)。由图4(b)可知,纤维素官能团的高分辨率C1s谱分为三个结合能,分别为284.3、285.7、287.2 eV的峰,分别属于C-C/C-H、C-O/C-OH和O-C-O中的C原子^[19]。这些结果与FT-IR表征结果一致,进一步证实了CGS-HCP样品中存在大量的亚甲基刚性桥。

与FDA交联后CGS-HCP的电镜图,可以看出CGS-HCP表面极为疏松且凹凸不平,进一步放大见图5(d),可看出CGS-HCP材料表面呈现多孔结构,为后续吸附提供了便捷。

2.2 CGS-HCP对水溶液中苯酚的静态吸附分析

在苯酚溶液初始浓度为50、75、100、125、150 mg/L时,CGS-HCP的投加量为8 g/L、吸附时间为80 min、pH值为7的条件下,探究不同浓

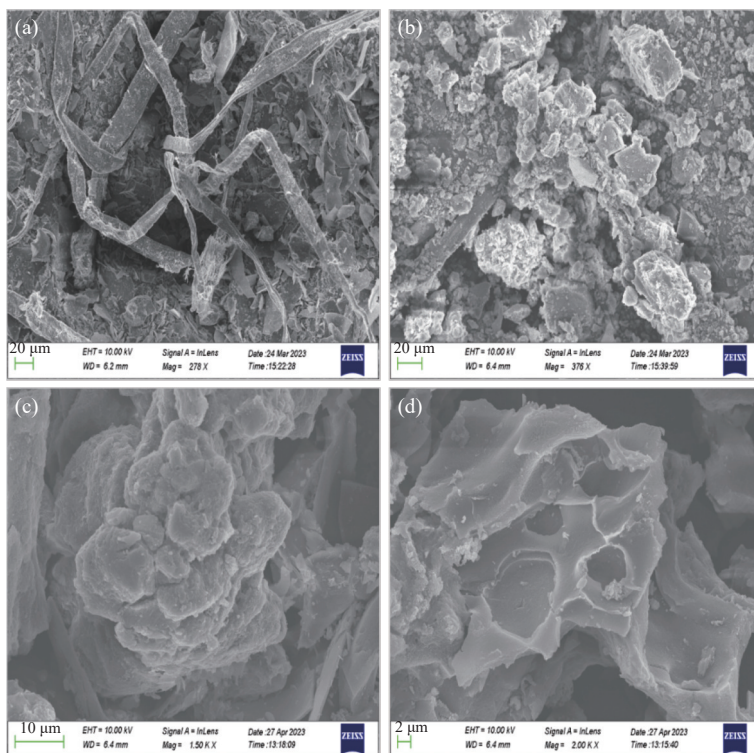


图5 样品 SEM: (a) 纤维素 (b) CGS (c) 和 (d) CGS-HCP
Fig.5 SEM of samples: (a) cellulose (b) CGS (c), (d) CGS-HCP

度下不同温度 CGS-HCP 对苯酚溶液的去除率与吸附量的影响。

由图6可知，在相同温度条件下，随着苯酚初始浓度的增大，CGS-HCP 对苯酚溶液的单位吸附量和去除率随之增加，导致这一现象的原因可能是较高浓度的驱动力促进苯酚分子向孔道扩散。在相同浓度条件下，随着温度从 25 °C 升至 45 °C，CGS-HCP 对苯酚的单位吸附量和去除率均有所下降。在 100 mg/L 初始浓度下，25 °C 时单位吸附量为 11 mg/g，而 45 °C 时降至 9.81 mg/g。这说明，CGS-HCP 对苯酚的吸附过程均是放热的，

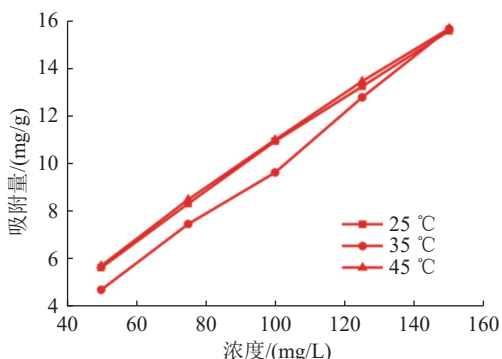


图6 温度与初始浓度对苯酚的去除率与吸附量的影响
Fig.6 Effect of temperature and Initial concentration on the removal rate and adsorption capacity of phenol

低温更有利于 CGS-HCP 吸附。

对吸附过的吸附等温线分别用 Langmuir (公式 3) 和 Freundlich (公式 4) 等温线模型进行拟合^[20-21]。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (3)$$

$$I_n q_e = I_n K_F + \frac{1}{n} I_n C_e \quad (4)$$

式中： C_e 表示吸附平衡时苯酚溶液的浓度，mg/L； q_e 为平衡时苯酚的吸附量，mg/g； $q_{\max}$ 为理论最大吸附量，mg/g； K_L 为 Langmuir 吸附常数，L/mg； K_F 和 n 分别是与吸附能力和强度相关的 Freundlich 常数。

根据图7和表2可以看出 Langmuir 拟合后 R^2 值为 0.995 36，Freundlich 拟合后 R^2 为 0.995 98。 n 值大于 1，表明在整个温度范围内，CGS-HCP 对苯酚吸附过程是有利的。通过对 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型比较，得出复合材料 CGS-HCP 更符合 Freundlich 等温线的模型，表明苯酚在 CGS-HCP 的非均相表面进行吸附^[22-23]；此外，Langmuir 等温线模型也可以很好地拟合 25 °C 时苯酚的吸附等温线，其 $q_{\max}$ 值为 29.438 mg/g。

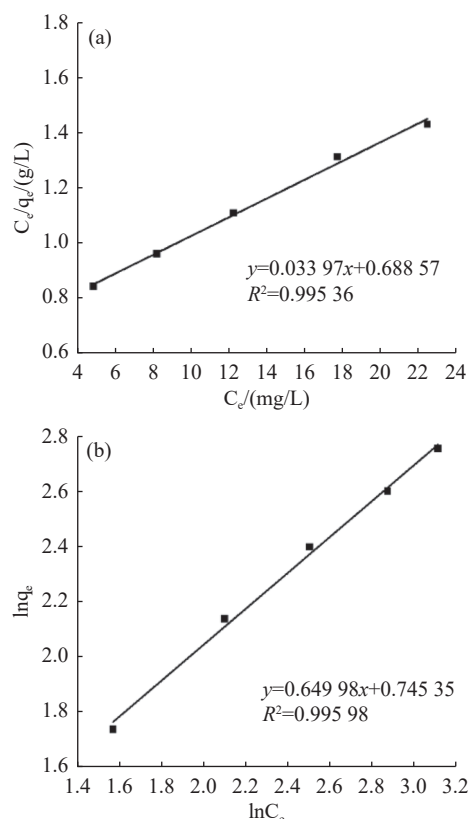


图7 等温线模型 (a) Langmuir 模型 (b) Freundlich 模型

Fig.7 Isothermal model (a) Langmuir model (b) Freundlich model

表2 CGS-HCP 去除苯酚的 Langmuir 和 Freundlich 等温线参数

Table 2 Langmuir and Freundlich isotherm parameters for phenol removal by CGS-HCP

T/ °C	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{\max}$ /(mg/g)	K_L /(L/mg)	R^2	n	K_F /(mg ¹⁻ⁿ L ⁿ /g)	R^2
25	29.44	0.05	0.99	1.54	2.11	0.99

2.3 吸附动力学分析

图8为CGS-HCP对水溶液中苯酚的静态吸附动力学曲线,从图中可知,CGS-HCP对苯酚的吸附均在80 min时达到吸附平衡。对吸附过程的动力学曲线分别用准一级(公式(5))和准二级(公式(6,7))动力学模型进行拟合^[24-26]。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_{1ec} - K_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{2ec}^2} + \frac{t}{q_{2ec}} \quad (6)$$

$$K_0 = K_2 q_{2ec}^2 \quad (7)$$

式中 t 为吸附反应时间, min; q_e 为实验得到的平衡吸附量, mg/g; q_t 是反应 t 时刻的吸附量,

mg/g; q_{1ec} 为拟合得出的平衡吸附量, mg/g; K_1 为准一级动力学模型吸附速率常数, min⁻¹; K_0 为吸附阶段初始速率, mg/(g·min); q_{2ec} 为拟合得出的平衡吸附量, mg/g; K_2 为准二级动力学模型吸附速率常数, g/(mg·min); q_t 为反应 t 时刻的吸附量, mg/g; t 为吸附反应时间, min。

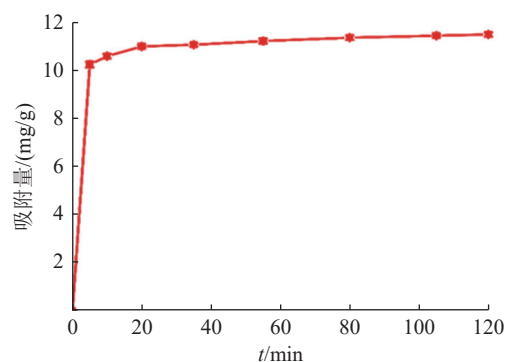


图8 吸附时间对苯酚的去除率与吸附量的影响
Fig.8 Influence of adsorption time on the removal rate and adsorption amount of phenol

图9中的(a)、(b)是在初始浓度为100 mg/L苯酚溶液下对CGS-HCP吸附苯酚的准一级和准二级动力学方程拟合直线。由表3、表4可知,准一级反应动力学模型得出CGS-HCP的线性拟合结果 R^2 的值为0.94,拟合度较低;而准二级吸附动力学得出CGS-HCP的线性拟合结果 R^2 的值为0.99。因此,准二级动力学更符合CGS-HCP在给定条件下吸附苯酚行为的模型。另外,吸附动力学涉及三个吸附过程:外部液膜扩散,表面吸附和粒子内扩散。如果吸附过程中搅拌充分,表层扩散过程忽略不计,那么吸附过程属于粒子内扩散控制步骤。

图9中的(c)是CGS-HCP对苯酚吸附的粒子内扩散模型。根据内扩散过程分析,吸附过程可分为两个阶段,首先是吸附质扩散到吸附剂表面,然后是吸附质在吸附剂的介孔和微孔内扩散。通过回归得到的模型参数值和相关系数 R^2 见表4,可以看出两个阶段截距都不为0,这证实了颗粒内扩散不是控制吸附率的唯一控制步骤。根据线性相关系数 R^2 看出,第二阶段的拟合程度最好,说明苯酚在吸附剂表面时颗粒内扩散起主导作用。

2.4 吸附热力学分析

在较佳实验条件下,分别在25、35和45 °C下对CGS-HCP吸附溶液中苯酚的热力学过程进行

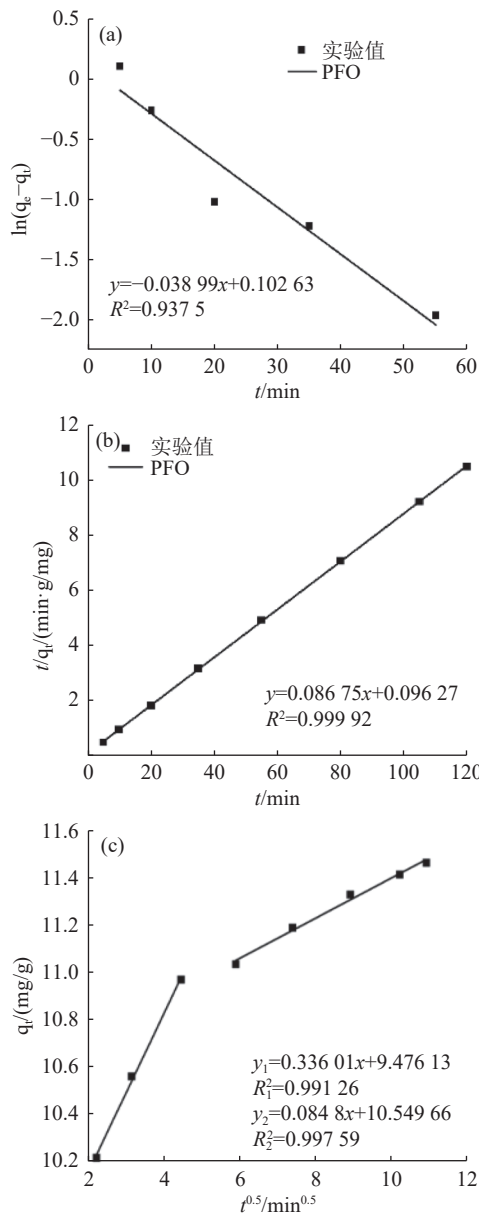


图9 动力学模型 (a) 准一级动力学模型 (b) 准二级动力学模型 (c) 颗粒内扩散模型

Fig.9 Kinetic models (a) quasi-primary kinetic model (b) quasi-secondary kinetic model (c) intra-particle diffusion model

表3 PFO 和 PSO 动力学模型拟合参数

Table 3 PFO and PSO kinetic model fitting parameters

pseudo first-order 模型			pseudo second-order 模型		
$q_{1ec}/(\text{mg/g})$	K_1/min^{-1}	R^2	$q_{2ec}/(\text{mg/g})$	K_2/min^{-1}	R^2
1.11	0.04	0.94	10.39	0.11	0.99

表4 IPD 动力学模型拟合参数

Table 4 IPD kinetic model fit parameters

K_{t1}/min^{-1}	C_1	R_1^2	K_{t2}/min^{-1}	C_2	R_2^2
0.34	9.48	0.99	0.08	10.55	0.99

研究。通过绘制 $\ln K_c$ 与 $1/T$ 的关系 (图 10), 可

以分别从曲线的斜率和截距计算 ΔH^0 和 ΔS^0 的值^[27]。结果见表 5。

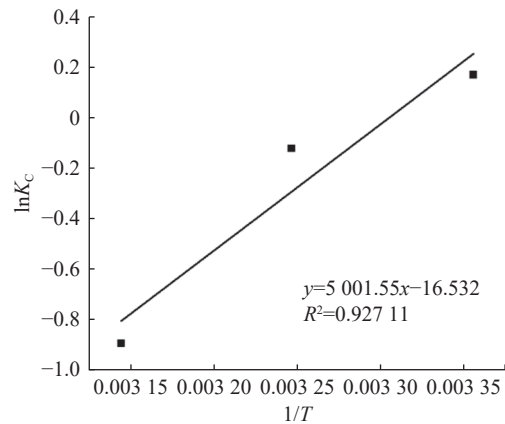


图10 CGS-HCP 去除苯酚的 $\ln K_c$ 和 $1/T$ 线性拟合

Fig.10 Linear fits of $\ln K_c$ and $1/T$ for phenol removal by CGS-HCP

表5 CGS-HCP 去除苯酚的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters for phenol removal by CGS-HCP

T/K	$\Delta G^0/(\text{kJ/mol})$	$\Delta H^0/(\text{kJ/mol})$	$\Delta S^0/(\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}))$
298	-0.42		
308	0.31	-41.58	-137.45
318	2.28		

$\ln K_c$ 与 $1/T$ 的线性关系见图 10, 通过线性回归模型参数值计算得到的热力学参数见表 5。从表 5 中可以看出, 相关系数 R^2 为 0.93, 说明 $\ln K_c$ 与 $1/T$ 具有线性关系。在 ΔG^0 在 298、308、318 K 三个温度下分别为 -0.42、0.31、2.28 kJ/mol, 说明在 25 °C 低温条件下该吸附反应能够自发的进行, 并且温度降低吸附反应自发性随之增强。同时, ΔH^0 和 ΔS^0 也均为负值, 表明该吸附属于放热熵减的过程。

3 结 论

(1) 采用接枝聚合的改性方法, 将聚苯乙烯链接枝到纤维素上得到 CGS, 接着在外交联剂 FDA 的作用下与 CGS 交联得到 CGS-HCP。对复合材料 CGS-HCP 进行一系列的表征 (SEM、FT-IR、BET、XPS) 分析, 证实了复合材料 CGS-HCP 的比表面积可达 525.06 m^2/g , 具有较好的孔道结构, 且多孔结构中存在大量的葡萄糖单元和苯环, 对水体中的苯酚具有较强的吸附能力。

(2) 在 25 °C 下, 该吸附过程属于自发、放

热并且熵减的过程, Langmuir 等温吸附线拟合 CGS-HCP 对苯酚最大吸附量达到 29.438 mg/g, 证明 CGS-HCP 对苯酚具有良好的去除效果。

(3) 结合吸附动力学、热力学以及分子结构表征进行分析, 苯酚分子通过孔隙堆积以及分子间作用力吸附在 CGS-HCP 材料的活性位点上, 树脂内部的大量中微孔结构及树脂表面的极性基团是吸附强的主要原因。

参考文献:

- [1] 王特, 杨鹏辉, 屈撑囤, 等. 高含酚废水处理技术的研究进展[J]. *化工技术与开发*, 2024, 53(Z1):92-98
- WANG T, YANG P H, CHU C T, et al. Research progress of high phenol containing wastewater treatment technology[J]. *Chemical Technology and Development*, 2024, 53(Z1):92-98.
- [2] 刘佳琦. 含酚废水处理技术研究[J]. *环境科学与管理*, 2018, 43(9):111-114.
- LIU J Q. Research on phenol-containing wastewater treatment technology[J]. *Environmental Sciences and Management*, 2018, 43(9):111-114.
- [3] 强喆林, 王玲, 吴迪, 等. 含酚废水处理技术研究进展[J]. *当代化工*, 2021, 50(9):2206-2210.
- QIANG Z L, WANG L, WU D, et al. Research progress of phenol wastewater treatment technology[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2021, 50(9):2206-2210.
- [4] Zango Z U, Sambudi N S, Jumbri K, et al. An overview and evaluation of highly porous adsorbent materials for polycyclic aromatic hydrocarbons and phenols removal from wastewater[J]. *Water*, 2020, 12(10):2921.
- [5] Cifuentes-Cabezas M, Carbonell-Alcaina C, Vincent-Vela M C, et al. Comparison of different ultrafiltration membranes as first step for the recovery of phenolic compounds from olive-oil washing wastewater[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 149:724-734.
- [6] Mohamed A, Yousef S, Nasser W S, et al. Rapid photocatalytic degradation of phenol from water using composite nanofibers under UV[J]. *Environmental Sciences Europe*, 2020, 32:1-8.
- [7] Panigrahy N, Priyadarshini A, Sahoo M M, et al. A comprehensive review on eco-toxicity and biodegradation of phenolics: Recent progress and future outlook[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2022, 27:102423.
- [8] Franco D S, Georgin J, Netto M S, et al. Highly effective adsorption of synthetic phenol effluent by a novel activated carbon prepared from fruit wastes of the *Ceiba speciosa* forest species[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5):105927.
- [9] 潘昱晨, 杨鹏辉, 屈撑囤, 等. 高含酚废水的资源化处理技术研究进展[J]. *石油化工应用*, 2024, 43(8):1-7.
- PAN Y C, YANG P H, CHU C T, et al. Research progress on resource treatment technology of high phenol-containing wastewater[J]. *Petrochemical application*, 2024, 43(8):1-7.
- [10] 孙晓宇, 邵红. 膨润土吸附处理含酚废水的改性方法及吸附规律研究进展[J]. *环境保护与循环经济*, 2016, 36(2):33-37+68.
- SUN X Y, SHAO H. Research progress on modification method and adsorption law of bentonite adsorption treatment of phenol-containing wastewater[J]. *Environmental protection and circular economy*, 2016, 36(2):33-37+68.
- [11] Tri N L M, Thang P Q, Van Tan L, et al. Removal of phenolic compounds from wastewaters by using synthesized Fe-nano zeolite[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 33:101070.
- [12] De Farias M B, Prediger P, Vieira M G A. Conventional and green-synthesized nanomaterials applied for the adsorption and/or degradation of phenol: A recent overview[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 367:132980.
- [13] 张健, 颜进华, 杨焕磊, 等. 纤维颗粒填料的改性及其应用研究[J]. *纸和造纸*, 2024, 43(2):1-4.
- ZHANG J, YAN J H, YANG H L, et al. Modification and application of fiber particle filler[J]. *Paper and Papermaking*, 2024, 43(2):1-4.
- [14] Karamipour A, Parsi P K, Zahedi P, et al. Using Fe₃O₄-coated nanofibers based on cellulose acetate/chitosan for adsorption of Cr (VI), Ni (II) and phenol from aqueous solutions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 154:1132-1139.
- [15] GUO M, WANG J, ZHANG C, et al. Cellulose-based thermosensitive supramolecular hydrogel for phenol removal from polluted water[J]. *Environmental Research*, 2022, 214:113863.
- [16] 臧金秋, 杨传玺, 王小宁, 等. 生物炭吸附水中污染物的性能、机理和环境风险[J]. *工业水处理*, 2023, 43(12):1-13.
- ZANG J Q, YANG C X, WANG X N, et al. Performance, mechanism and environmental risks of biochar adsorption of pollutants in water[J]. *Industrial Water Treatment*, 2023, 43(12):1-13.
- [17] QIAO L, LI S, LI Y, et al. Fabrication of superporous

cellulose beads via enhanced inner cross-linked linkages for high efficient adsorption of heavy metal ions[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 253:120017.

[18] LIU Y, LI L, DUAN Z, et al. Chitosan modified nitrogen-doped porous carbon composite as a highly-efficient adsorbent for phenolic pollutants removal[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 610:125728.

[19] 陈宁, 王晓东, 吴宇行. 活性污泥模型变量与参数的律定及改进应用研究[J]. 给水排水, 2022, 58(S2):230-240.

CHEN N, WANG X D, WU Y H. Study on the law of variables and parameters of activated sludge model and its improved application[J]. *Water Supply and Drainage*, 2022, 58(S2):230-240.

[20] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9):1361-1403.

[21] Freundlich H. Über die adsorption in lösungen[J]. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1907, 57(1):385-470.

[22] Mamchenko A V. Model of intradiffusional kinetics of adsorption on active carbons[J]. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1986, 22(1):70-74.

[23] Deng Y, Wang X, Lynch I, et al. Homogeneous dispersion of amorphous nanoscale zero-valent iron supported on chlorella-derived biochar: In-situ synthesis and application mechanism for Cr (VI) removal over a wide pH range[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330:125207.

[24] Lagergren, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe[J]. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, 24:1-39.

[25] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34:451-465.

[26] Liang L, Guo Y, Wang H, et al. Study on plasma - modified corn stover - humic acid - based superabsorbent resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(5):e53390.

[27] 王伟涛, 陈香李, 杨百勤. 固体在液相中吸附热力学参数计算介绍[J]. *大学化学*, 2021, 36(2):233-240

WANG W T, CHEN X L, YANG B Q. Introduction to the calculation of thermodynamic parameters of adsorption of solids in the liquid phase[J]. *University Chemistry*, 2021, 36(2):233-240.

Synthesis of a Cellulose-based Highly Cross-linked Adsorption Resin and its Mechanism for Phenol Adsorption

WANG Yiyu^{1,2}, LIANG Jingdong^{1,2}, ZHANG Yunwei^{1,2}, TAN Jinyu^{1,2}, HU Qingli^{1,2}, ZHANG Yan^{1,2}
(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University, Yulin, Shaanxi 719000, China; 2.Yulin Engineering Research Center of Coal Chemical Wastewater, Yulin, Shaanxi 719000, China)

Abstract: With cellulose and styrene as raw materials, cellulose grafted styrene hypercross-linked polymer adsorption resin (CGS-HCP) was prepared by the grafting polymerization-diplomatic coupling two-step method. The pore structure and surface chemical properties of the materials before and after preparation were analyzed by BET, XPS, FTIR, SEM and other characterization methods. In addition, the adsorption performance of CGS-HCP for phenol was investigated. The results show that the prepared CGS-HCP has abundant micropores and mesopores, with an average pore size of 3.38 nm and a specific surface area of 525.06 m²/g. Compared with the original cellulose powder CGS-HCP, a large number of benzene ring groups and oxygen-containing functional groups were introduced to further enhance the adsorption of phenol by CGS-HCP. The kinetic and thermodynamic analysis of the phenol adsorption experiment showed that the adsorption process was spontaneous, exothermic and entropy reduction. The maximum adsorption capacity of CGS-HCP for phenol reached 29.438 mg/g, which proved that CGS-HCP had a good removal effect on phenol. The large number of meso-microporous structures inside the resin and the memory groups on the surface of the resin was the main reasons for the strong adsorption.

Keywords: cellulose; high crosslinked adsorption resin; microstructure; adsorption mechanism