

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2021.0381

刘雪虎,董佳伟,黄焰群,等.2021.多氨基树脂的制备表征及其对水中酚类化合物的吸附机制[J].环境科学学报,41(12):4825-4836

Liu X H, Dong J W, Huang Y Q, et al. 2021. Preparation and characterization of a multi-amino functionalized resin and its mechanisms for adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 41(12): 4825-4836

多氨基树脂的制备表征及其对水中酚类化合物的吸附机制

刘雪虎¹,董佳伟¹,黄焰群¹,张丹丹¹,董慧峪²,谭荷玉¹,陈吾梅¹,杜寒春³,
刘绍刚^{1,2,*},刁开盛^{1,*}

1. 广西民族大学化学化工学院,林产化学与工程国家民委重点实验室,广西林产化学与工程重点实验室,广西林产化学与工程协同创新中心,南宁 530008
2. 中国科学院生态环境研究中心,中国科学院饮用水科学与技术重点实验室,北京 100085
3. 广西壮族自治区分析测试研究中心,南宁 530022

摘要:通过沉淀聚合法制备了三交联型的聚马来酸酐树脂(Polymaleic anhydride resin, PMAR),然后氨化接枝得到系列衍生的多氨基树脂,并采用红外光谱(FTIR)、Zeta 电位、元素分析、扫描电镜(SEM)和 N_2 吸附/解吸(BET)等手段对其进行了表征.对系列多氨基树脂的吸附性能进行比较发现,该系列树脂对 4-硝基苯酚(4-NP)的吸附能力随氨基数量的增加而增加,其中以氨基数最多的四亚甲基五胺修饰的聚马来酸酐树脂 PMAR-VA 吸附性能最好.在各种酚类化合物中,PMAR-VA 树脂对 4-NP 具有较高的选择性.同时,研究了树脂投加量、溶液 pH、离子强度等因素对水中 4-NP 吸附性能的影响,并对吸附过程进行了吸附动力学模拟,发现吸附过程符合拟二级动力学模型.Langmuir 等温吸附模型可以很好地描述 PMAR-VA 对溶液中 4-NP 的吸附过程.最大吸附量为 $77.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (pH=6.0 和 25 °C).吸附热力学结果表明,4-NP 在 PMAR-VA 上的吸附是一个自发的物理吸附过程,其吸附机制主要为静电吸引和氢键.脱附再生实验发现,0.2 mol·L⁻¹ NaOH 溶液脱附效果最优.经 5 次循环再生使用,PMAR-VA 树脂的吸附性能没有明显下降.

关键词:多氨基树脂;合成;酚类化合物;吸附机理;作用模式

文章编号:0253-2468(2021)12-4825-12

中图分类号:X703

文献标识码:A

Preparation and characterization of a multi-amino functionalized resin and its mechanisms for adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions

LIU Xuehu¹, DONG Jiawei¹, HUANG Yanqun¹, ZHANG Dandan¹, DONG Huiyu², TAN Heyu¹, CHEN Wumei¹,
DU Hanchun³, LIU Shaogang^{1,2,*}, DIAO Kaisheng^{1,*}

1. Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, State Ethnic Affairs Commission, Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Guangxi Collaborative Innovation Center for Chemistry and Engineering of Forest Products, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530008
2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085
3. Guangxi Zhuang Autonomous Region Center of Analysis and Testing Research, Nanning 530022

Abstract: A polymaleic anhydride resin (PMAR) containing three crosslinked types and after modification by ammoniation, was prepared by polymerization and precipitation, and tested for its ability remove of phenolic compounds from aqueous solution. The resin was characterized by infrared spectroscopy, zeta potential, elemental analysis, scanning electron microscopy (SEM), and N_2 gas adsorption/desorption. The adsorption capacity of the polymaleic anhydride resin modified with tetramethylenepentamine (PMAR-VA) for *p*-nitrophenol (4-NP) was superior to that of other multi-amino-functionalized resins, the resin also showed the highest selectivity for 4-NP. Factors affecting of adsorbent dosage, solution of pH, and ionic strength were

收稿日期:2021-06-04 修回日期:2021-08-28 录用日期:2021-08-28

基金项目:国家自然科学基金(No.21976040,21667005,22166007,22166008);广西高等学校高水平创新团队及卓越学者资助计划(No.桂教人[2020]6号);广西壮族自治区直属公益性科研院所基本科研费专项(No.2019ACZ01);广西科技重大专项(No.桂科AA18118013);广西区级大学生创新创业训练计划项目(No.20180608003,201810608004,201810608065,201810608039)

作者简介:刘雪虎(1995—)男,E-mail:1468167852@qq.com;* 责任作者,E-mail:liushaogang2005@163.com; diaokaisheng2010@163.com

investigated in the batch experiments. The adsorption capacity of synthesized multi-amino-functionalized resins for 4-NP increased with increasing content of amino functional groups, especially for PMAR-VA, and maximum adsorption occurred at pH 6.0. Adsorption of 4-NP on PMAR-VA followed a pseudo-second order rate model ($R^2 > 0.99$) and was best fitted by Langmuir isotherm with calculated maximum adsorption capacity of $77.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at pH 6.0 and $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Moreover, thermodynamic calculations showed that the adsorption of 4-NP was a spontaneous and physical process. The adsorption mechanism was mainly involves a combination of electrostatic force and hydrogen bonding. Finally, desorption experiments showed that the PMAR-VA could be efficiently regenerated by $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH, and showed no obvious decrease in adsorption capacity through five adsorption-desorption cycles.

Keywords: multi-amino functionalized resin; synthesis; phenolic compounds; adsorption mechanisms; interaction models

1 引言(Introduction)

酚类化合物是一类毒性很强且难降解的有机污染物.含酚废水主要来源于石油化工、煤化工、塑料、制药厂等化工生产过程,具有来源广泛、产量大且累积性较强等特点,对环境及各类生物都具有极其严重的危害(Hu *et al.*, 2016).其中,对硝基酚(4-NP)是一种重要的化工原料及中间体,对皮肤有强烈刺激作用,长期低剂量接触可引起皮炎、结膜炎等(Zhong *et al.*, 2014).因此,如何有效地去除水中的酚类化合物一直是环境领域关注的问题(陆娴婷等 2003; 刘俊逸等 2018).

目前,国内外用于含酚废水的处理方法主要有物理法、化学氧化法、生物法等(Busca *et al.*, 2008; Lin *et al.*, 2009; 刘俊逸等 2018; Qu *et al.*, 2020).其中,吸附法因具有操作简单、可再生、吸附选择性高和环保等优点,在含酚废水的处理中得到了广泛应用(Chao *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2015; Teng *et al.*, 2020).而如何开发高效的实用吸附剂是关键问题.天然吸附剂主要包括硅胶、活性氧化铝、活性炭、分子筛等,但由于成本较高、机械强度低等缺点致使其应用受到限制;合成吸附剂因具有机械强度高、吸附效率高、易再生且价格低廉等优点而日益受到人们的重视(Ahmaruzzaman *et al.*, 2008; Davarpanah *et al.*, 2015; 徐超等 2018).树脂吸附作为一种高效、经济的处理技术,在含酚废水处理领域具有更为广阔的应用前景(Prabhu *et al.*, 2014; 陈晓康等 2015; Xu *et al.*, 2019),但目前成熟的商业吸附树脂普遍存在吸附效率和选择性低等缺点(Huang *et al.*, 2012).因此,开发吸附容量高、吸附选择性好的新型酚类吸附树脂一直是含酚废水处理方面研究的热点和关键问题.

马来酸酐作为世界第三大酸酐原料,来源丰富、价格便宜,而且分子中含有共轭的碳碳双键,是一种重要的不饱和有机酸酐,被广泛应用于船舶、化工设备及生活用品的制造,以及用作润滑油添加剂、涂料、农药、富马酸共聚物和食品添加剂等的中

间体(赵梦奇等 2015).以马来酸酐和三官能团交联剂为原料,通过聚合反应合成基体树脂,并将树脂中的马来酸酐开环后,树脂骨架链上接枝大量的功能基团,可大大降低吸附树脂的生产成本.目前,有关聚马来酸酐树脂(Polymaleic anhydride resin, PMAR)应用于水中酚类化合物去除研究鲜见报道.

基于此,本研究以马来酸酐和三甲基丙烷三甲基丙烯酸酯为原料,通过沉淀聚合法制备具有立体网状结构的聚马来酸酐基体树脂(Polymaleic anhydride resin, PMAR),然后将多氨基化合物与 PMAR 接枝合成一系列多氨基树脂.同时,考察该系列多氨基树脂对水中酚类化合物的吸附性能,并对其吸附机制进行探究,旨在为水中有机污染物的处理提供新思路和方法.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 实验试剂

马来酸酐、丁酮、正庚烷、三甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、偶氮二异丁腈(AIBN)、乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯四胺、氢氧化钠、盐酸、丙酮和石油醚购自国药集团化学试剂有限公司;苯酚(Ph)及其衍生物,包括对硝基酚(4-NP)、对氯酚(4-CP)、对甲氧基苯酚(4-MP)等试剂均为分析纯,购自美国Sigma化学试剂有限公司;Amberlite DAX-8、XAD-4、XAD-1180、IRC-748、IR120、IRA-200和IRA-410树脂均购于Rohm&Hass公司;实验用试剂水为超纯水.

2.2 氨化 PMAR 树脂制备和表征

采用沉淀聚合法(陈铨等, 2014)合成 PMAR,具体操作如下:将 3.9 g 马来酸酐溶解在 40 mL 混合溶剂($V(\text{丁酮}):V(\text{正庚烷}) = 4:6$)中,机械搅拌使马来酸酐完全溶解为澄清透明的均相溶液;然后将 13.5 g 三甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和 0.175 g 偶氮异丁腈(AIBN, 占单体总质量的 1%)加入到反应体系中;在氮气保护下 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热回流反应 7 h, 搅拌速率为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$;反应过程中,逐渐生产白色沉淀;过滤出沉淀物,用丙酮索提 48 h,干燥,得到粒径为

0.3~0.5 mm 的聚马来酸酐树脂.

氨基功能基的引入: 将 1.5 g PMAR 在溶剂中溶胀, 再分别加入 15 mL 多胺(乙二胺、二亚甲基三胺、三亚甲基四胺和四亚甲基五胺) 进行胺化反应,

在 70 °C 下反应 10 h, 制得多氨基树脂; 然后依次用 5% HCl、纯水、5% NaOH 和纯水反复洗涤, 再经石油醚索提 48 h, 真空干燥后备用. PMAR 及多氨基树脂的合成路线如图 1 所示.

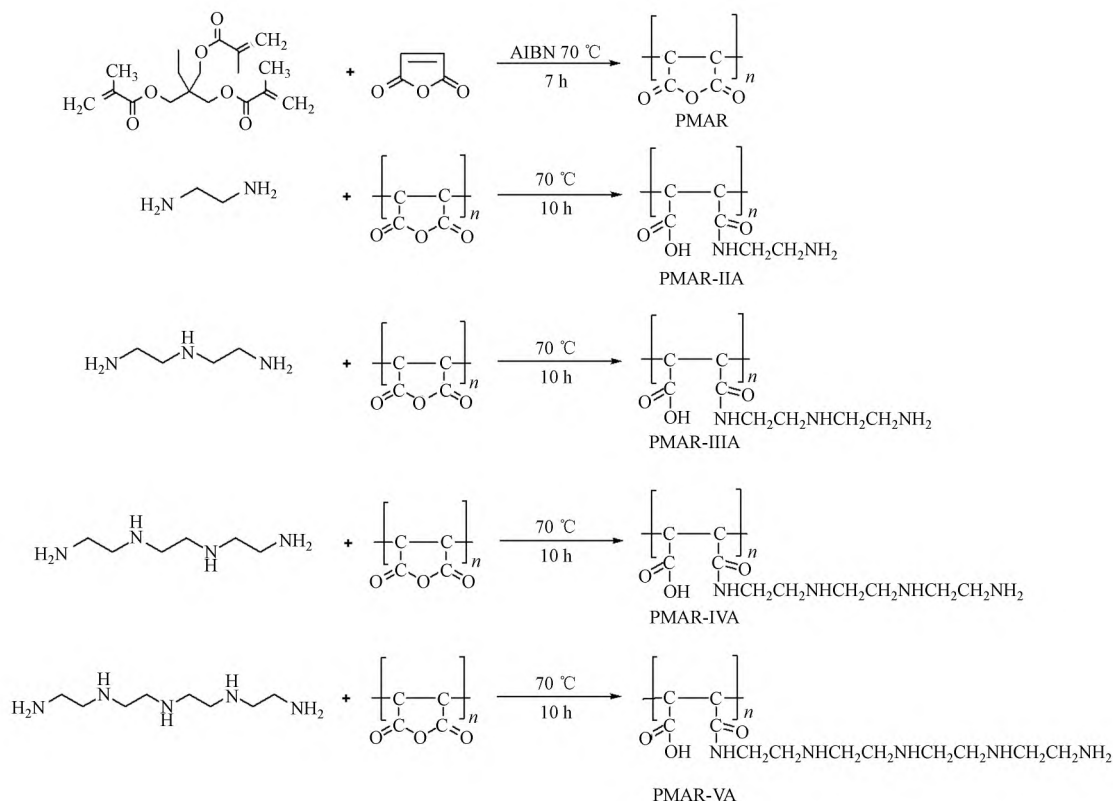


图 1 PMAR 及系列多氨基树脂的合成路线

Fig.1 Synthetic route of PMAR and multi-amino resin

采用场发射扫描电子显微镜 (SUPRA 55, 德国 Carl Zeiss 公司) 对树脂表面形貌进行观察; 采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR, 5700 型, 美国 Thermo Nicolet 公司) 对树脂的化学官能团进行分析 (用 KBr 压片法, 波数范围为 400~4000 cm^{-1}); 采用元素分析仪 (VarioEL III 型, 德国 Elementar) 测定树脂的元素含量; 采用 Zeta 电位分析仪 (NanoZS3600, 英国马尔文) 测定其 Zeta 电位; 采用热重分析仪 (TG 209 F3 Tarsus, 德国耐驰) 测定树脂的热稳定性; 使用 N_2 吸附/解吸法 (Micromeritics ASAP2020M, 美国) 测定其比表面积、孔容和孔径; 采用 X-射线光电子能谱仪 (Escalab 250Xi, 美国 Thermofisher) 对吸附剂的表面元素进行分析.

2.3 静态吸附-脱附实验

分别称取一定质量 (0.01~0.1 g) 经预处理的氯化树脂, 加入到含有不同浓度 (5~100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的酚类化合物溶液的 100 mL 三角锥形瓶内, 并用

0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH (或 HCl 溶液) 调节溶液的 pH 至 3.0~6.0, 在一定温度 (293~323 K) 下以 150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度振荡 24 h, 待吸附平衡后, 将溶液过 0.22 μm 滤膜. 研究了不同 pH 值、接触时间、离子强度和温度等条件下, 多氨基树脂对 4-NP 吸附性能的影响. 在吸附动力学实验中, 在预定的时间内, 取样测定溶液中 4-NP 浓度随时间的变化规律. 在吸附等温线实验中, 酚类化合物溶液的初始浓度为 5~100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 6.0, 温度分别设定为 20、30、40 °C, 振荡 24 h 取上清液测定溶液中酚类化合物的浓度. 吸附实验完成后收集吸附剂并进行脱附再生实验, 具体操作为: 加入 100 mL 脱附剂对 0.1 g 饱和吸附的树脂进行脱附, 在 25 °C 和 150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下摇动 10 h, 然后过滤烘干后再进行吸附, 反复重复多次. 树脂对其他酚类的吸附等温试验与 4-NP 相同.

树脂对酚类化合物的平衡吸附量 q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 用公式 (1) 计算. 每组实验数据均进行 3 次平行实

验,实验结果取3次平行实验的平均值.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中 C_0 和 C_e 分别为含酚溶液初始浓度和平衡浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_e 为树脂的平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), V 为含酚溶液体积 (L), m 为树脂吸附剂投加量 (g).

2.4 分析方法

溶液中的酚类化合物浓度采用高效液相色谱仪 (Agilent 1260, 美国) 测定. 色谱柱: Diamonsil Plus C18 (4.6 mm \times 250 mm, 5 μm); 流动相: 甲醇-水 (55:45); 流速: 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 检测波长: 278 nm; 柱温: 室温; 进样量: 20 μL .

2.5 理论计算方法

为了确定 PMAR 系列多氨基树脂吸附 4-NP 的作用机制, 利用量子化学计算模拟了 PMAR 系列多氨基树脂与 4-NP 之间各种结构的相互作用, 为了便于计算模拟, 以其中一个链节单元代表多氨基树脂的作用功能单体, 建立吸附剂与 4-NP 的作用模型. 全部计算采用 Gaussian09 软件包完成, 采用 MM+ 力场对树脂的功能单体、4-NP 及二者相互作用的复合物进行结构预优化, 在 B3LYP/6-31G** 方法下进行精确计算, 并对所有的结构都进行频率计算确保

优化得到能量最低最稳定的结构. 二者形成的复合体的相互作用能 (ΔE) 计算方法如式 (2) 所示.

$$\Delta E = E(\text{DA}) - (E(\text{D}) + E(\text{A})) \quad (2)$$

式中 $E(\text{DA})$ 为复合体的基态能量, $E(\text{D})$ 为 4-NP 的能量, $E(\text{A})$ 为树脂功能单体的能量. $\Delta E < 0$ 表示相互作用是自发的, 而 $\Delta E > 0$ 表示相互作用很难发生.

3 结果和讨论 (Results and discussion)

3.1 树脂的表征

图 2a 为胺化前后的树脂的红外光谱图. 由图可见, 胺化后树脂 (PMAR-IIA、PMAR-IIIA、PMAR-IVA、PMAR-VA) 的红外光谱中均不存在酸酐的特征峰, 而在 1732 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) 处出现了羧基峰, 在 $3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 处出现 O—H 和 N—H 重叠的特征峰并且峰型随着氨基数增加而变宽; 同时, 在 1640 cm^{-1} (酰胺 I 带) 和 1580 cm^{-1} (酰胺 II 带) 处出现了 CONH_2 的特征吸收峰, 证明氨基基团已经成功接枝到树脂上. 元素分析表明了其氮含量 (由氨基贡献) 的增加趋势, 顺序为 PMAR (0.07%) < PMAR-IIA (2.68%) < PMAR-IIIA (3.95%) < PMAR-IVA (4.75%) < PMAR-VA (5.54%). 图 2b 为 PMAR 及胺化树脂的 Zeta 电位曲线图, 结果表明, PMAR 及胺

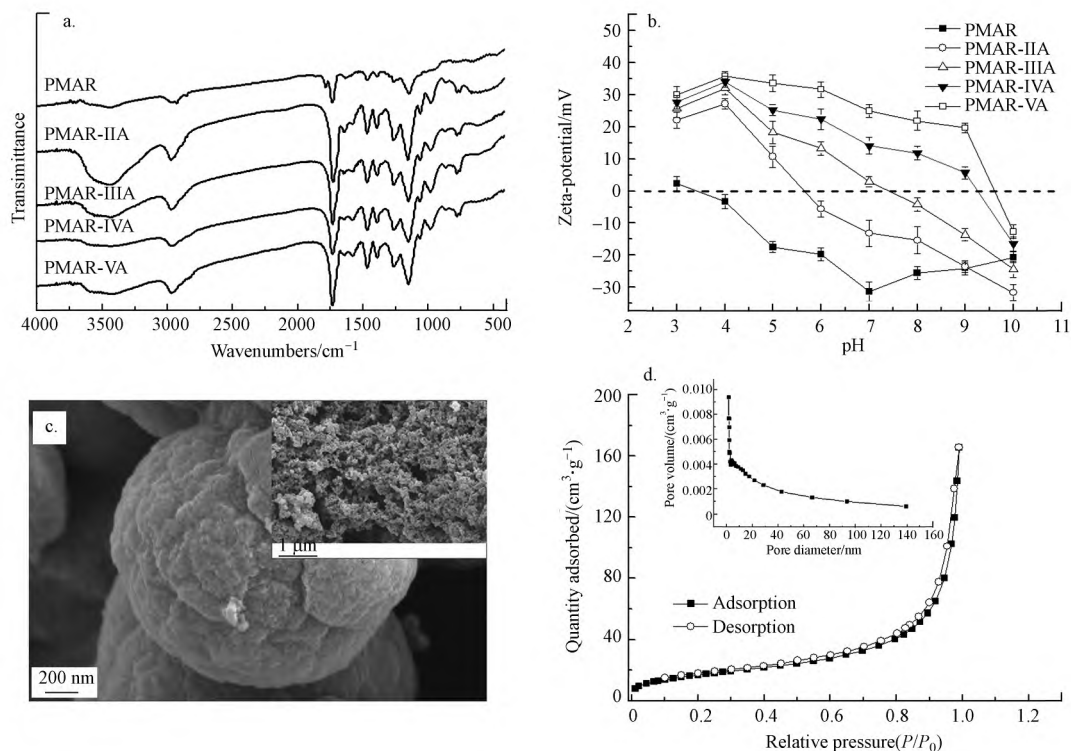


图 2 合成树脂的红外光谱图 (a)、胺化前后的 Zeta 电位图 (b)、PMAR-VA 树脂的扫描电镜图 (c) 和 N_2 吸附脱附曲线 (d)

Fig.2 FTIR spectra (a), zeta potential before and after amination (b), SEM images (c), and N_2 adsorption-desorption curve (d) of synthesized resin

化树脂的零电荷点(PZC)随着氨基的增加而逐渐增加,这有助于增强树脂和吸附对象之间的静电吸引。图2c为PMAR-VA树脂的扫描电镜图,可知树脂外观呈不规则的球状,包含可变的空隙。图2d为该树脂的 N_2 吸附-脱附曲线,等温线为典型的III型。根据BET多点法(0.06~0.20)得出树脂的比表面积为 $62.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容为 $0.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为 17.5 nm 。

3.2 不同氨化度的影响

氨基数目的多少与树脂的含氮量有关,含氮量越高氨基数越多。采用Langmuir和Freundlich吸附等温模型对其实验数据进行拟合,其表达式分别见式(3)~(4)(赵涛等,2017)。不同氨化度树脂PMAR、PMAR-IIA、PMAR-IIIA、PMAR-IVA和PMAR-VA对4-NP的吸附等温线可被Langmuir模型较好地拟合($R^2 > 0.993$)。

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

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中 C_e 为平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) q_e 为平衡吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_m 为平衡时吸附树脂对酚类化合物的最大吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)和 K_F [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$]分别为Langmuir和Freundlich吸附速率常数, n 为Freundlich的常数。

未氨化的PMAR吸附量最低,氨化后极大地增强了树脂的吸附效果,吸附量随氨基化量的增加而增加(图3),证明官能团的种类及数量在这些吸附树脂的吸附性能中起重要作用。通常含氮量越多,则作为氢键受体的氨基越多,即作为氢键相互的作用位点相应增加,有利于增强吸附效果。因此,后续研究统一选

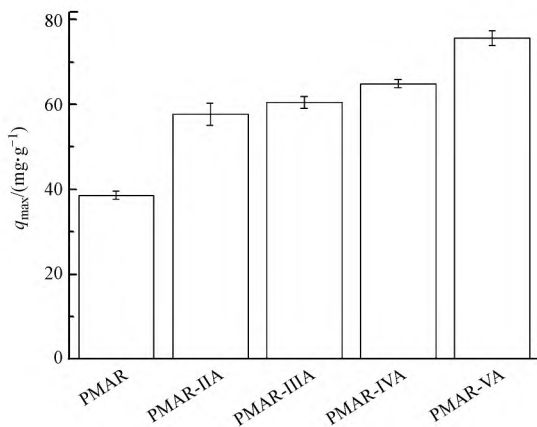


图3 不同系列氨化树脂对4-NP的吸附容量比较

Fig.3 Comparison of the adsorption capacity of a series of ammoniated resins for 4-NP

择吸附效果最优的PMAR-VA作为吸附剂。

3.3 PMAR-VA对酚类化合物的选择性比较

PMAR-VA对各种酚类化合物的吸附数据分别采用Langmuir和Freundlich方程进行拟合(图4),结果发现,PMAR-VA吸附不同酚类的Langmuir吸附等温模型($R^2 \geq 0.990$)可决系数均大于Freundlich模型。说明PMAR-VA对不同酚类化合物的吸附过程更符合Langmuir吸附等温线模型。吸附量大小顺序为:4-NP($75.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)>4-CP($40.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)>4-MP($16.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)>Ph($6.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。根据酚类化合物的理化性质,氢键供体越活跃,羟基与PMAR-VA的氨基之间的相互作用就越强。特别是4-NP中的硝基作为强吸电子基团,这使得硝基酚比其它3个化合物与PMAR-VA更易形成稳定的给体-受体复合物。在这些酚类化合物中,实验结果进一步证实了PMAR-VA对4-NP的吸附能力较高。

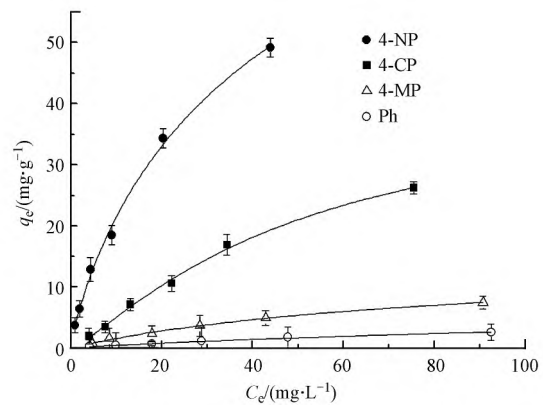


图4 PMAR-VA对4-NP的吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherms of 4-NP onto PMAR-VA

3.4 树脂投加量的影响

图5所示为树脂投加量对PMAR-VA吸附水中

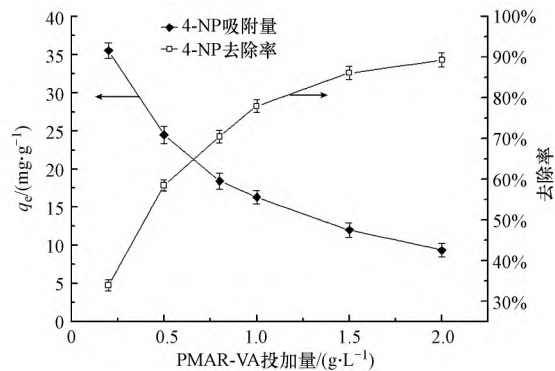


图5 不同投加量对PMAR-VA吸附4-NP的影响

Fig.5 Effect of PMAR-VA dosage on the adsorption amount on PMAR-VA

4-NP 的影响. 当投加量从 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, PMAR-VA 对 4-NP 的单位吸附量呈递减趋势, 而去除率随着投加量的增加而增加. 当 PMAR-VA 投加量超过 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 由于 4-NP 吸附剂表面饱和, 去除率却没有显著提高. 主要是因为树脂投加量的增加会使树脂表面处于不饱和状态的吸附位增多. 基于去除率及经济成本的考虑, 在后续研究中采用 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为最佳投加量.

3.5 pH 和离子强度的影响

溶液 pH 值是影响有机物吸附的一个重要因素. 溶液 pH 对 PMAR-VA 吸附 4-NP 性能的影响见图 6a. 由图可知, pH 在 3.0~6.0 范围内, PMAR-VA 对 4-NP 的吸附量随着 pH 值的增加而增加, 在 pH = 6.0~10.0 范围内则呈下降趋势. 这是由于 4-NP 的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 为 7.15, 而 PMAR-VA 树脂的零电荷点 (PZC) 在 9.5 附近. pH < 7.15 体系中以 4-NP 为主, pH > 7.15 体系中以 4-NP^- 为主. 在 pH < 4.0 的强酸性条件下,

4-NP 中的羟基和 PMAR-VA 的氨基等氢键受体都被质子化, 相互之间难于形成氢键作用, 导致吸附量较低 (Tang *et al.*, 2007); 而随着 pH 值增加, 质子化程度降低, 相互之间的氢键作用逐渐增强, 所以吸附量随之增加, 并在 pH = 6.0 时达到最高的吸附量; 随着 pH 值进一步增加, 则 4-NP 的酚羟基 (氢键给体) 发生去质子化成酚氧负离子, 不利于酚羟基与氮化树脂形成氢键 (王蕊欣等, 2015).

由图 6b 可知, PMAR-VA 对 4-NP 的吸附量随着离子强度的增加而减少, 其原因主要是较高的离子强度下 4-NP 和 Cl^- 对树脂上离子交换位点之间存在竞争. 阳离子 (Na^+) 更易于被氢键受体吸引, 而阴离子 (Cl^-) 则被氢键供体吸引, 这将减弱 PMAR-VA 与 4-NP 之间的氢键相互作用, 吸附量相应减少. 在高离子强度下对 PMAR-VA 树脂吸附 4-NP 的影响更大, 表明在吸附过程中非静电吸附机制起到重要作用.

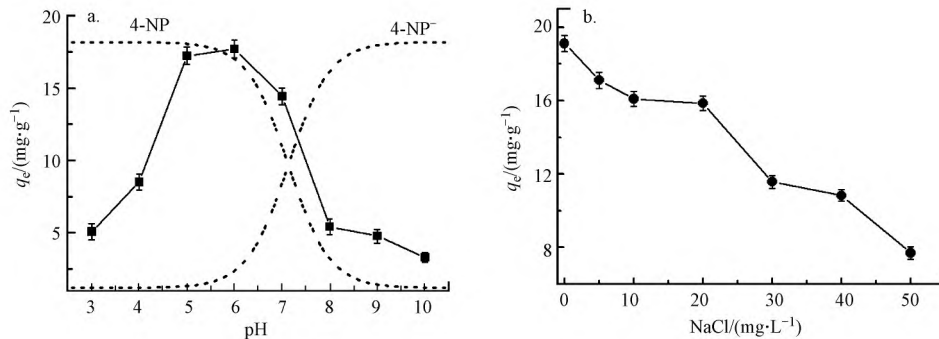


图 6 溶液 pH (a) 和离子强度 (b) 对 PMAR-VA 吸附 4-NP 性能的影响

Fig.6 Effects of solution pH (a) and ionic strength (b) on the adsorption of 4-NP onto PMAR-VA

3.6 吸附动力学

图 7a 为 PMAR-VA 对不同起始浓度下 4-NP 的吸附动力学曲线. 由图可见, 不同起始吸附质浓度条件下 PMAR-VA 对水中 4-NP 的吸附过程很快, 在 240 min 时逐渐趋于吸附平衡. 为了进一步探索其吸

附过程, 采用拟一级动力学、拟二级动力学模型和粒子内扩散模型对实验数据进行拟合. 表 1 为 PMAR-VA 对水中 4-NP 吸附动力学模型参数的拟合值. 由可决系数 ($R^2 > 0.99$) 可知, 树脂对 4-NP 的吸附更符合拟二级动力学模型. 主要是因为初始吸

表 1 PMAR-VA 对 4-NP 的吸附动力学模型参数

Table 1 Kinetic parameters for the adsorption of 4-NP onto PMAR-VA

浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	拟一级动力学方程			拟二级动力学方程			颗粒内扩散方程					
	$q_e /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_1 /$ min^{-1}	R^2	$q_e /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2 /$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	$k_{\text{id},1} /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$)	$c_{i,1}$	R^2	$k_{\text{id},2} /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$)	$c_{i,2}$	R^2
5	0.90	3.98×10^{-3}	0.946	4.65	1.19×10^{-2}	0.999	0.08	3.20	0.961	2.51×10^{-2}	3.86	0.985
10	1.08	4.38×10^{-3}	0.97	8.90	1.21×10^{-2}	0.999	0.20	6.31	0.889	2.68×10^{-2}	8.09	0.995
20	1.90	5.09×10^{-3}	0.986	15.34	7.87×10^{-3}	0.999	0.18	12.37	0.912	5.92×10^{-2}	13.75	0.808

注: q_e 和 q_t 分别为平衡和某 t 时刻的吸附量; k_1 和 k_2 分别为拟一级动力学和拟二级动力学的吸附速率常数; k_{id} 为内扩散速率常数; $c_{i,1}$ 和 $c_{i,2}$ 分别为内扩散常数.

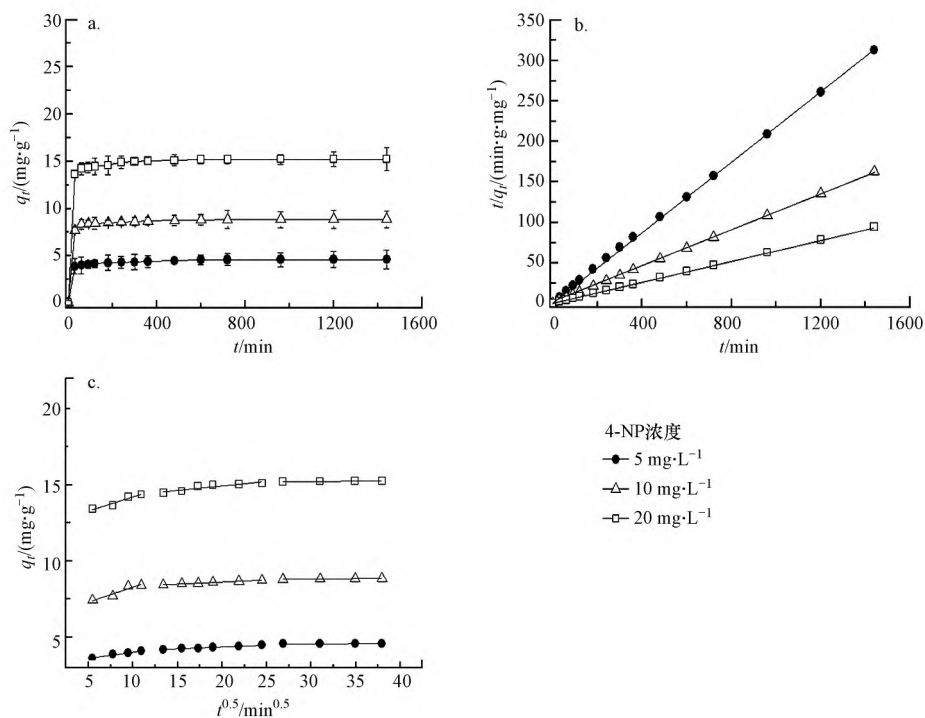


图 7 不同浓度下吸附动力学曲线(a)、拟二级动力学(b)和内扩散动力学(c)模型拟合结果

Fig.7 Adsorption kinetics curves (a) , pseudo-second-order kinetics (b) and intra-particle diffusion models (c) for different initial 4-NP concentrations

附阶段, PMAR-VA 表面存在大量的氨基可与 4-NP 的羟基形成氢键, 而到了吸附后期, 未作用的氨基量下降, 导致吸附活性位点减少, 阻碍了 PMAR-VA 与 4-NP 形成氢键. 颗粒内扩散方程模型的线性可决系数均小于拟二级动力学模型, 表明颗粒内扩散不是控制 PMAR-VA 吸附 4-NP 过程的唯一因素.

3.7 吸附等温线和热力学

本研究采用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型拟合不同温度下的吸附等温实验数据, 所得到的参数见表 2. 从 R^2 来看, 该吸附过程更符合 Langmuir 模型 ($R^2 > 0.990$); 293 K 下 PMAR-VA 对 4-NP 的平衡吸附量为 $77.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 并确认 4-NP 在树脂上的吸附为单层吸附.

表 2 PMAR-VA 吸附水中 4-NP 等温吸附模型参数

Table 2 Isotherm parameters for the adsorption of 4-NP onto PMAR-VA at different temperatures

T/K	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
	$q_m /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_L /$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2	$K_F /$ ($(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$)	n	R^2
293	77.1	0.08	0.990	7.71	2.12	0.974
303	74.6	0.06	0.995	6.29	2.04	0.985
313	52.6	0.07	0.990	5.26	2.06	0.970
323	30.9	0.06	0.994	3.15	2.00	0.989

吸附过程中的标准吉布斯自由能变 (ΔG^θ)、焓变 (ΔH^θ) 和熵变 (ΔS^θ) 等吸附的相关热力学参数分别见式 (5) ~ (6).

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_d \quad (5)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT} \quad (6)$$

式中 K_d 为平衡吸附常数, 即平衡时刻吸附剂上吸附质数量与溶液中吸附质数量的比值; T 为反应温度 (K); R 为理想气体摩尔常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). 以 $\ln K_d$ 对 $1/T$ 作图得到直线方程, 从直线的斜率和截距可得到相应温度下对应热力学参数, 结果见表 3.

由表 3 可知, PAEM-VA 吸附 4-NP 在不同反应

温度条件下计算得到的 ΔG^{θ} ($-4.15 \sim -3.24$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 都在 $-20 \sim 0$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,随着温度升高呈增加趋势,表明吸附过程是自发的物理吸附过程. ΔH^{θ} 为 -17.48 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,进一步表明该吸附是放热的过程,且 ΔH^{θ} 的绝对值在氢键或偶极-偶极作用力的范围($2 \sim 40$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 内,证实了 PAEM-VA 吸附

4-NP 的主要驱动力为氢键和偶极作用等物理吸附. ΔS 值为负值表明在树脂/溶液界面上减少了无序性.吸附热力学数据说明 PAEM-VA 对 4-NP 的吸附过程是以物理吸附为主,其主要驱动力是氢键和偶极相互作用等.

表 3 PMAR-VA 吸附 4-NP 的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for the adsorption of 4-NP onto PMAR-VA

$\Delta G^{\theta}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$				$\Delta H^{\theta}/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^{\theta}/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	R^2
293 K	303 K	313 K	323 K			
-4.15	-3.7	-3.24	-2.79	-17.48	-45.48	0.999

3.8 再生和重复利用性

为了评价 PMAR-VA 的重复利用效果,分别采用 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl、 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH、甲醇、乙醇和纯水对饱和吸附的 PMAR-VA 进行脱附研究(图 8).与其他脱附剂相比, $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 的洗脱液对 PMAR-VA 的脱附效果最佳.这是因为在碱性条件下 4-NP 的羟基不易与 PMAR-VA 形成氢键,且 OH^{-} 的氧负离子是更好的氢键受体,有利于把 4-NP 从 PMAR-VA 洗脱下来(Goto *et al.*, 1986).循环使用 5 次后,4-NP 的吸附量由最初的 $15.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降至 $10.73 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,证明 PMAR-VA 在去除水中 4-NP 方面具有潜在应用价值.多次重复以后吸附性能的稍微降低主要是由于洗脱再生不彻底,后续应用将进一步优化洗脱剂及其洗脱条件.

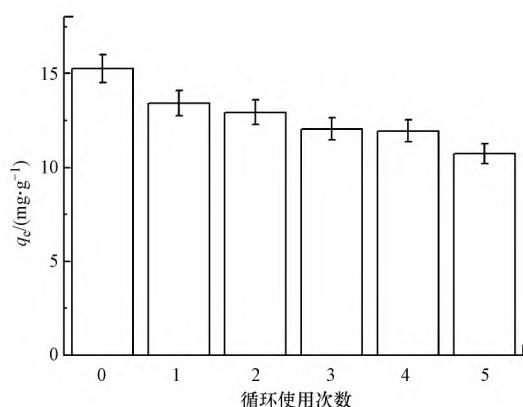


图 8 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 脱附液对 PMAR-VA 的脱附性能

Fig.8 Adsorption of 4-NP on PMAR-VA after successive regeneration cycles using $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH

3.9 PMAR-VA 与商业树脂吸附 4-NP 性能比较

对比不同市售商品树脂,评估 PMAR-VA 对 4-NP 的相对吸附性能.如图 9 所示,其对 4-NP 的吸附

量大小顺序为: DAX-8>PMAR-VA>XAD-4>IRA-410>XAD-1180>活性炭>IRC-748>IR120>IRA-200.除 DAX-8 外,PMAR-VA 对 4-NP 的吸附能力高于活性炭和其他商业树脂,尽管其比表面积小于其他常见吸附剂的比表面积,如 XAD-4、XAD-1180、IRA120 的比表面积为 $450 \sim 800 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,是 PMAR-VA 的 11.6~20.6 倍,但对 4-NP 的吸附能力都小于 PMAR-VA(表 4).实验结果表明,PMAR-VA 对 4-NP 的吸附去除效果普遍优于大部分商品树脂,具有较好的应用前景;进一步证明比表面积不是吸附容量唯一的决定因素,吸附剂的吸附容量也与其官能团类型及亲疏水性等因素有关.

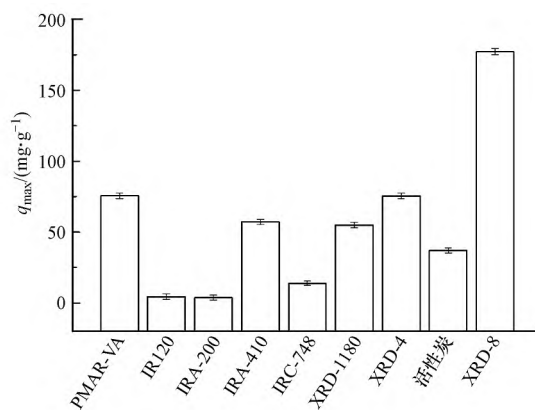


图 9 PMAR-VA 与商业树脂吸附 4-NP 效果比较

Fig.9 Comparison of 4-NP adsorption by PMAR-VA and various commercial adsorbents

3.10 吸附机理

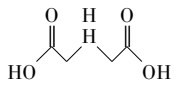

图 10 为 PMAR-VA 吸附 4-NP 前后 XPS 的 C 1s 和 N 1s 能谱图.由图 10a 和 10b 可知,PMAR-VA 的 C 1s 能谱可分成 4 个峰(288.40 、 287.7 、 285.8 和 284.65 eV),分别是 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{OH}$ 、 $\text{C}-\text{C}$ 中的碳.当 PMAR-VA 吸附 4-NP 后,可以看出

吸附前后的 C 1s 能谱峰位置基本没有变化,说明其并没有参与吸附作用.由图 10c 和 10d 可知,PMAR-VA 在 401.0 eV 处的峰是 $-\text{NH}_3^+$;在 399.7 eV 处的峰为 O=C-NH;在 PMAR-VA 吸附 4-NP 后,这两处峰分别移至 401.0 eV 和 399.8 eV,吸附前后 N 1s 光

谱中的化学位移均小于 0.1 eV,表明这两个基团在吸附过程没有参与吸附作用.而对应于 $-\text{NH}_2$ 的能谱峰,由吸附前的 398.5 eV 位移至吸附后的 398.75 eV,表明吸附剂表面的氨基可能参与了对 4-NP 的吸附(许婉馨等,2020).

表 4 吸附剂的理化性质

Table 4 Physicochemical properties of the adsorbents used in the study

吸附剂	粒径/mm	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm	孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	官能基团
PMAR-VA	0.06~0.2	62.6	17.5	0.25	$-\text{CONH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$
AC	0.048~0.15	680	0.35~2	0.78	$-\text{COOH}$, $-\text{OH}$
DAX-8	0.24~0.32	75.8	144.2	-	Poly(methylmethacrylate)
IR 120	16~50 mesh	800	0.5 mm	-	$-\text{SO}_3\text{H}$
IRA-200	20~60 mesh	41	28.7	0.29	$-\text{SO}_3\text{H}$
IRA-410	20~60 mesh	-	-	-	-
IRC 748	0.4~0.7	19.68	16.21	0.079	
XAD-1180	0.35~0.60	≥ 450	40	-	-
XAD-4	0.4~0.7	> 750	12.5	0.50	

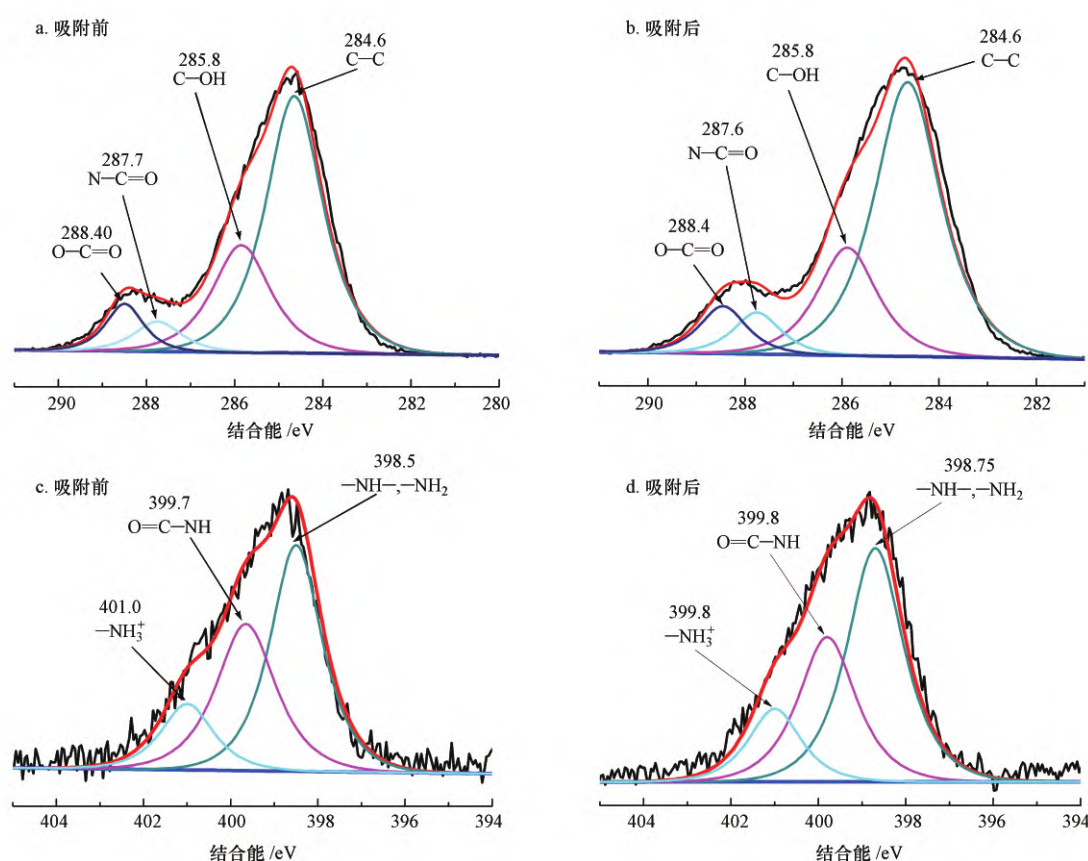


图 10 PMAR-VA 在吸附 4-NP 前后的 C 1s (a、b) 和 N 1s (c、d) 的 XPS 能谱图

Fig.10 XPS C 1s (a and b) and N 1s (c and d) spectra of PMAR-VA before and after adsorption of 4-NP

为了进一步验证氨基树脂对 4-NP 的吸附机理,利用量子化学 B3LYP/6-31G** 方法计算确定了树脂与 4-NP 之间各种相互作用能.量子化学计算结果如图 11 所示,理论上结合能是负值,而且结合能

的绝对值越大,二者之间相互吸引的作用力也就越强;PMAR 与 4-NP 的作用有 I 和 II 两种模式,相互作用能都比较小,说明吸附效果不会太好;PMAR-IIA 与 4-NP 的作用有 III、IV 和 V 3 种模式,酰胺 N

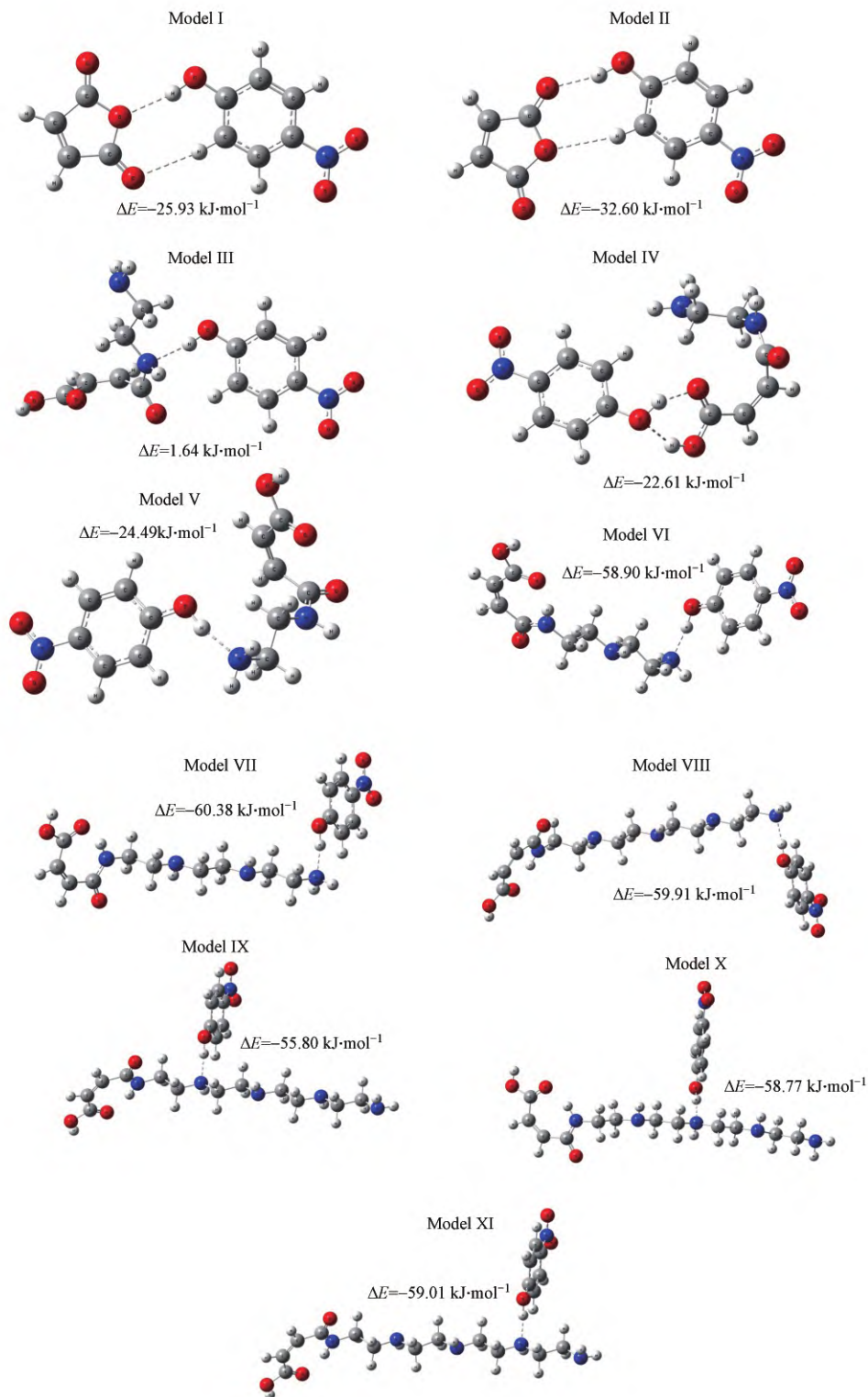


图 11 4-NP 与各种氨基树脂之间氢键的相互作用模式和作用能

Fig.11 Interaction models and their energies between 4-NP and various resins

作为氢键受体的模式 III 其相互作用能最小, 氨基 N 作为氢键受体的模式 V 其相互作用能最大, 说明酰胺 N 没有参与吸附作用而氨基 N 参与了吸附作用, 结论与 XPS 能谱结论相一致(图 10); PMAR-III A、PMAR-IV A、PMAR-V A 的氨基与 4-NP 的作用模式 VII、VIII、IX 的相互作用能在 $-55.80 \sim -60.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 还有 PMAR-V A 与 4-NP 的作用模式 VIII、IX、X 和 XI 的相互作用能在 $-55.80 \sim -59.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 说明除了酰胺的氨基外其他的氨基 N 都是酚羟基的可靠结合位点, 因而各种树脂对 4-NP 的吸附量基本随着氨基数目的增加而增加, 理论计算与吸附实验的吸附量变化趋势一致(图 3)。计算结果进一步说明了氨基是吸附过程的主要作用位点。

4 结论(Conclusions)

1) 通过氨基修饰的 PMAR 衍生的系列吸附树脂对水中 4-NP 具有较好的吸附能力和亲和能力, 且随着氨基含量的增加, 吸附能力增加; 氨基数最多的 PMAR-V A 对 4-NP 的吸附性能最好, 具有最大的平衡吸附容量。

2) PMAR 对 4-NP 的吸附量随着 pH 和温度的增大而降低; 较大的离子强度不利于 PMAR-V A 对 4-NP 的吸附。PMAR-V A 对 4-NP 的吸附过程符合拟二级动力学模型; Langmuir 吸附等温模型可更好地拟合 PMAR-V A 吸附不同酚类的吸附等温线, 理论最大平衡吸附容量为 $77.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (pH = 6.0 和 25 °C)。

3) XPS 光谱和量子化学计算结果表明, 多氨基链上除了酰胺 N 外的氨基 N 原子都是酚羟基的可靠结合位点, 因而树脂对 4-NP 的吸附量基本随着氨基数目的增加而增大是合理的, 这也进一步说明了氨基参与了对 4-NP 的吸附, 且以氢键为主要作用力。

4) $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液可有效地再生饱和吸附的 PMAR-V A。脱附再生后的 PMAR-V A 对 4-NP 仍然具有较好的吸附性能, 可多次循环使用。因此, PMAR-V A 树脂水中酚类化合物具有潜在的应用价值, 为树脂对含酚废水的无害化处理提供了理论依据。

参考文献(References):

Ahmaruzzaman M. 2008. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review [J]. *Advances in Colloid and Interface*

Science, 143(1/2): 48-67

Busca G, Berardinelli S, Resini C, *et al.* 2008. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2/3): 265-288

Chao Y, Zhu W, Yan B, *et al.* 2014. Macroporous polystyrene resins as adsorbents for the removal of tetracycline antibiotics from an aquatic environment [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(15): 40561-40569

陈铖, 何剑, 邓建元, 等. 2014. 自稳定沉淀聚合法制备交联(α -甲基苯乙烯-马来酸酐)共聚物微粒的研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)* 41(5): 70-75

陈晓康, 宁培森, 丁著明. 2015. 树脂吸附法处理有机废水的研究进展[J]. *热固性树脂* 30(6): 55-64

Davarpanah M, Ahmadpour A, Bastami T R. 2015. Preparation and characterization of anion exchange resin decorated with magnetite nanoparticles for removal of p-toluic acid from aqueous solution [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 375: 177-183

Goto M, Hayashi N, Goto S. 1986. Adsorption and desorption of phenol on anion-exchange resin and activated carbon [J]. *Environmental Science & Technology* 20(5): 463-467

Hu Y, Li D Z, Sun F Q, *et al.* 2016. Temperature-induced phase changes in bismuth oxides and efficient photodegradation of phenol and p-chlorophenol [J]. *Journal of Hazardous Materials* 301: 362-370

Huang J, Jin X, Mao J, *et al.* 2012. Synthesis, characterization and adsorption properties of diethylenetriamine-modified hypercrosslinked resins for efficient removal of salicylic acid from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 217/218: 406-415

Lin S H, Juang R S. 2009. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 90(3): 1336-1349

刘俊逸, 张宇, 张蕾, 等. 2018. 含酚工业废水处理技术的研究进展[J]. *工业水处理* 38(10): 12-16

Liu Q S, Zheng T, Wang P, *et al.* 2010. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers [J]. *Chemical Engineering Journal*, 157(2/3): 348-356

陆娴婷, 张建英, 胡雨前, 等. 2003. 酚类化合物高效吸附剂的效能研究[J]. *环境化学* 22(5): 464-468

Prabhu S M, Meenakshi S. 2014. Effect of metal ions loaded onto iminodiacetic acid functionalized cation exchange resin for selective fluoride removal [J]. *Desalination and Water Treatment*, 52(13/15): 2527-2536

Qu Y, Qin L, Liu X G, *et al.* 2020. Reasonable design and sifting of microporous carbon nanosphere-based surface molecularly imprinted polymer for selective removal of phenol from wastewater [J].

- Chemosphere 251: 126376
- Tang D Y ,Zheng Z ,Lin K ,et al.2007.Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber [J]. Journal of Hazardous Materials ,143(1/2) : 49-56
- Teng Q Q ,Ma S F ,Ni M Y ,et al.2020.Removal of wastewater phenolic compounds with triethylenetetramine functionalized polystyrene resin [J].Water Science and Technology 82(3) : 440-453
- Wang X ,Patil P D ,He C ,et al.2015.Acetamide-modified hyper-cross-linked resin: Synthesis ,characterization and adsorption performance to phenol from aqueous solution [J]. Journal of Applied Polymer Science ,132(10) : 41597-41606
- 王蕊欣 ,王洪静 ,雷彩萍 ,等.2015.羧酸型吸附树脂对苯酚的吸附性能[J].功能高分子学报 ,28(1) : 20-25
- Xu C ,Sun W Z ,Qin X L ,et al.2019.Effective adsorption of phenolic compounds by functional group modified resins: Behavior and mechanism [J]. Separation Science and Technology ,54 (4) : 467-477
- 徐超 ,刘金鑫 ,孙伟之 ,等.2018.新型超高交联吸附树脂的制备及其对水杨酸、没食子酸吸附性能[J].环境化学 ,37(4) : 807-816
- 许婉馨 ,杨波 ,陈子伦 ,等.2020.聚乙烯醇海绵负载铈催化剂催化还原对硝基苯酚[J].环境化学 ,39(9) : 2576-2583
- 赵梦奇 ,司马义·努尔拉 ,廖银念 ,等.2015.马来酸酐-丙烯酰胺交联共聚物的制备及其重金属吸附性能[J].合成树脂及塑料 ,32(5) : 24-26+31
- 赵涛 ,蒋成爱 ,丘锦荣 ,等.2017.皇竹草生物炭对水中磺胺类抗生素吸附性能研究[J].水处理技术 ,43(4) : 56-61+65
- Zhong Z X ,Li G K ,Wu R ,et al.2014.Rapid determination of trace phenols migrating into drinking water from plastic-based pipe materials and household water treatment equipment using vortex-assisted emulsification microextraction [J]. Analytical Methods ,6 (10) : 3482-3489