

# 聚苯胺对含碘废水净化作用的研究

任超<sup>1</sup>, 李兴发<sup>1,2\*</sup>, 王朝旭<sup>1</sup>

(1. 太原理工大学环境科学与工程学院, 山西太原 030024; 2. 中国辐射防护研究院, 山西太原 030006)

**摘要:**以过硫酸铵为氧化剂, 采用化学氧化法制备了聚苯胺(PANI)。考察了苯胺物质的量、盐酸浓度、苯胺与过硫酸铵摩尔比以及溶液 pH 对聚苯胺去除碘单质效果的影响。在 500 mg/L 碘单质溶液中, 当聚苯胺投加量为 0.3 g/L 时, 对碘单质的最大去除量为 1 421 mg/g。动力学研究表明, 聚苯胺对碘单质的吸附符合伪二级动力学模型。通过对反应后的聚苯胺进行表征以及机理实验表明, 固定在聚苯胺上的碘单质发生了 3 种反应过程: 一部分碘单质以微弱的作用力吸附在聚苯胺上; 另一部分碘单质以掺杂形式固定在聚苯胺上; 还有部分碘单质可能进入到聚苯胺的苯环上。研究结果表明, 聚苯胺对碘单质不但去除效率高, 而且固定效果较好, 且固定的碘单质不易脱离。

**关键词:**聚苯胺; 碘单质; 吸附; 反应过程; 固定

**中图分类号:** X591

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2021)S-0189-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.S.038

## Study on purification of iodine-containing wastewater by polyaniline

REN Chao<sup>1</sup>, LI Xing-fa<sup>1,2\*</sup>, WANG Chao-xu<sup>1</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** Polyaniline is prepared via chemical oxidation method with ammonium persulfate as oxidant. The effects of the amount of aniline, the concentration of hydrochloric acid, the molar ratio of aniline to ammonium persulfate and pH value on the removal of iodine are investigated systematically. The maximum removal capacity of polyaniline to iodine is 1,421 mg·g<sup>-1</sup> if the dosage of polyaniline is 0.3 g·L<sup>-1</sup> in 500 mg·L<sup>-1</sup> iodine solution. Kinetics study shows that the adsorption behavior of polyaniline to iodine conforms to the pseudo-second-order kinetic model. It is verified through characterization on polyaniline after reaction and mechanism experiment that iodine fixed on polyaniline involves in three kinds of reaction process: a part of iodine is adsorbed onto polyaniline by means of a weak action force, a part of iodine is fixed in a doping form onto polyaniline, some iodine may enter the benzene ring of polyaniline. Study results show that polyaniline exhibits a high efficiency in removing iodine and presents a good fixing effect on iodine. The fixed iodine is not easy to escape.

**Key words:** polyaniline; iodine; adsorption; reaction process; fixation

近年来,放射性元素在工业、军事、能源、医疗和农业等领域被广泛应用,其中,核技术应用放射性元素最多,但在给人类社会带来方便的同时,也造成健康和环境风险,特别是核技术运用过程中所产生的气态、液态以及固态放射性废物,给人类和环境都带来了潜在的危害。在这其中,核设施产生的放射性碘部分以气态碘单质(I<sub>2</sub>)的形式释放,另一部分以碘离子、次碘酸根、碘单质的形式进入废水中<sup>[1]</sup>。废水中的放射性碘因污染水体范围广、扩散快、危害性持久等特点引起了人们的广泛关注。

到目前为止,研究人员已经开发了多种有效捕获和存储挥发性放射性碘的材料,如共轭微孔聚合物<sup>[2-5]</sup>、银交换沸石<sup>[6-7]</sup>、金属有机骨架<sup>[8-10]</sup>、多孔有机骨架<sup>[11]</sup>和聚丙烯腈硫凝胶<sup>[12]</sup>等,但由于这些材料水稳定性差、成本高、毒性大,在碘捕集和贮存方

面的应用受到了限制。

聚苯胺(PANI)是一种环境友好的导电聚合物,已被用于去除水中有害污染物,对酸性绿染料<sup>[13]</sup>、铬酸盐<sup>[14]</sup>、苯酚<sup>[15]</sup>、铅离子<sup>[16]</sup>等多种阴离子有较强的吸附能力,但关于捕获和贮存水中放射性碘的研究还未有报道。

基于以上背景,本研究通过静态批次实验,探究了聚苯胺制备条件以及溶液初始 pH 对聚苯胺去除碘单质的影响,并深入探讨聚苯胺的去除机理及碘单质在聚苯胺上的存在形式,为实际含碘废水的处理提供了一种新的思路。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

碘单质、氢氧化钠, AR, 国药集团化学试剂有限

收稿日期: 2021-04-13; 修回日期: 2021-06-04

基金项目: 山西省自然科学基金(2016021133); 山西省高等学校科技创新项目(2019L0241)

作者简介: 任超(1995-), 男, 硕士生, 研究方向为水治理与能源资源化; 李兴发(1985-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为环境催化材料、环境吸附材料制备及废弃物处置研究, 通讯联系人, lxf200403132@163.com。

公司;苯胺、过硫酸铵、盐酸,AR,上海沃凯生物技术有限公司;N-甲基吡咯烷酮,AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。所有化学品均无需进一步纯化。去离子水 and 无水乙醇用于所有制备和处理过程。

DZF-6030A 真空干燥箱、DHG-9145A 鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司;UV-8000S 紫外-可见分光光度计,上海元析仪器有限公司;HZQ-D180 双层控温摇床,苏州培英实验设备有限公司;FE28-TRIS pH 计,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;HWCL-3 油浴锅,郑州长城科工贸有限公司;ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国赛默飞世尔。

## 1.2 聚苯胺的制备

称取 1.38 g 过硫酸铵加入到 20 mL 的 1.0 mol/L 盐酸溶液中搅拌均匀(溶液 A),放置冰箱中在 0~5℃ 预冷 20 min,将 0.364 mL 苯胺加入到 180 mL 的 1.0 mol/L 盐酸溶液中连续搅拌 30 min(溶液 B)。将溶液 A 缓慢滴加到溶液 B 中,滴加完毕后将溶液放到磁力搅拌器上搅拌 6~12 h。反应完成后使用布氏漏斗对溶液进行过滤,并用无水乙醇及大量去离子水洗涤至滤液为无色,过滤后放入真空干燥箱中,在 60℃ 条件下干燥 6~12 h,得到盐酸掺杂聚苯胺粉末,呈墨绿色。

## 1.3 碘的去除实验

因放射性核素同位素的化学性质相同,出于安全考虑,使用非放射性的普通碘代替放射性碘同位素进行实验。去除实验在 250 mL 碘量瓶中进行,黑暗中避光反应。反应条件如下:(25±1)℃,160 r/min 下振荡,吸附剂 0.3 g/L,碘单质溶液 100 mL,浓度为 500 mg/L。间隔一定时间后,使用注射器吸取 3 mL 反应后溶液,再用 0.22 μm 的聚丙烯膜过滤,取 2 mL 所得滤液加水稀释至 50 mL,通过紫外-可见分光光度计在 203 nm 处测定碘单质浓度。

去除率和吸附量用式(1)、式(2)计算。

$$\eta = (\rho_0 - \rho_e) / \rho_0 \quad (1)$$

$$q_t = (\rho_0 - \rho_e) V / m \quad (2)$$

式中: $\rho_0$  和  $\rho_e$  分别为溶液中碘单质初始和平衡时的质量浓度,mg/L; $V$  为溶液体积,L; $m$  为聚苯胺质量,g。

## 1.4 吸附动力学实验

按照静态批次实验方法,利用 0.3 g/L 的聚苯胺对不同初始浓度(300、400 和 500 mg/L)的碘单

质溶液开展了吸附实验研究,探究了不同反应时间和碘单质初始浓度条件下,聚苯胺对水中碘单质的吸附容量及吸附速率的变化情况。

采用伪一级动力学模型和伪二级动力学模型对实验数据进行拟合,其计算公式分别为式(3)、式(4):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/(q_e^2 k_2) + t/q_e \quad (4)$$

式中: $t$  为反应时间,h; $q_t$  为  $t$  时刻材料的吸附容量,mg/g; $q_e$  为平衡时材料的吸附容量,mg/g; $k_1$  为伪一级动力学吸附速率常数,h<sup>-1</sup>; $k_2$  为伪二级动力学吸附速率常数,g/(mg·h)。

## 1.5 碘的脱附实验

进行了碘单质的吸附-脱附实验,初始碘单质浓度为 500 mg/L,体积为 250 mL,投加 0.75 g/L 反应剂,温度为(25±1)℃,转速 160 r/min,反应 90 min。

### 1.5.1 乙醇脱附

反应完成后测定溶液中剩余碘单质浓度,然后对溶液进行抽滤,将收集起来的聚苯胺使用 100 mL 无水乙醇在碘量瓶中脱附 2 h,脱附时温度为(25±1)℃,转速 160 r/min,脱附完成后再使用 100 mL 无水乙醇进行冲洗抽滤,测定滤液体积及碘单质浓度。

### 1.5.2 氨水脱附

将乙醇脱附后收集的聚苯胺使用 100 mL 的 1 mol/L 氨水在碘量瓶中脱附 2 h,脱附时温度为(25±1)℃,转速 160 r/min,脱附完成后再使用 100 mL 的 1 mol/L 氨水进行冲洗抽滤,测定滤液体积及碘单质浓度。

## 1.6 表征分析

利用紫外-可见分光光度计确定聚苯胺与碘单质反应后溶液中碘单质浓度;利用 XPS 确定与碘单质反应前后聚苯胺材料表面化学组分的变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚苯胺制备条件的影响

#### 2.1.1 苯胺含量的影响

苯胺是聚苯胺聚合反应的单体,因此苯胺单体的量可能对聚苯胺去除碘单质有一定的影响。由图 1 可知,在 25℃ 时,随着苯胺物质的量的增加,聚苯胺对碘单质的去除量不断增大,当苯胺物质的量为 0.004 mol 时,聚苯胺对碘单质的去除量达到最

大值,进一步增大苯胺的物质的量会降低聚苯胺对碘单质的去除量。可能的原因是:①当苯胺含量较少时,无法形成结构完善的聚苯胺<sup>[17]</sup>,因此去除率较低;②当苯胺过量时,由于氧化剂的量有限,部分苯胺没有发生聚合,从而导致去除率降低。陈萍超<sup>[16]</sup>和雷阳<sup>[18]</sup>分别研究磁性改性聚苯胺去除重金属离子和染料时也得到了类似的结论。

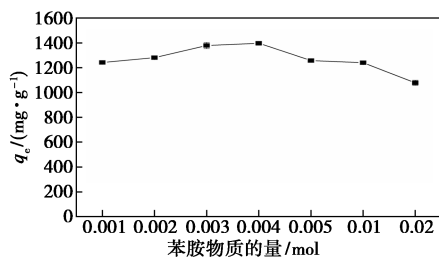


图1 苯胺含量对碘单质去除量的影响

### 2.1.2 盐酸浓度的影响

在聚苯胺的制备过程中,加入盐酸主要是维持聚合反应所需的 pH 以及为反应提供质子,以生成结构完整的聚苯胺,因此盐酸浓度对合成的聚苯胺去除碘单质可能会产生影响,如图 2 所示。

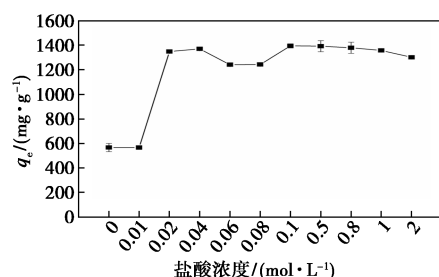


图2 盐酸浓度对碘单质去除量的影响

由图 2 可知,当盐酸浓度为 0 时,制备的聚苯胺为本征态聚苯胺,此时对碘单质的去除量只有 566 mg/g。当盐酸浓度为 0.1 mol/L 时,聚苯胺对碘单质的去除量达到最大值,进一步增大盐酸浓度对碘单质的去除量几乎无影响。这是因为在聚合反应过程中,苯胺首先会被氧化成短的苯胺低聚物,当溶液 pH < 2.5 时,反应会继续进行生成完整的聚苯胺;当溶液 pH > 2.5 时,反应会在这一阶段停止,只生成短的苯胺低聚物<sup>[19]</sup>,这种形态的聚合物对碘单质的去除效果较差。

### 2.1.3 苯胺与过硫酸铵摩尔比的影响

在聚苯胺的氧化过程中,氧化剂的主要作用是氧化单体苯胺以及苯胺低聚物以产生阳离子自由基,然后由苯胺和苯胺低聚物阳离子自由基与单体的第二阳离子自由基反应,通过消除两个质子来生

成二聚物。在氧化单体所需的电势下,二聚物或更高的低聚物也会被氧化,因此可以与单体的阳离子自由基进一步反应以建立苯胺链<sup>[17]</sup>。

从图 3 可以看出,随着氧化剂过硫酸铵用量的增大,所合成的聚苯胺对碘单质的去除量整体呈增大趋势,在  $n(\text{苯胺}) : n(\text{过硫酸铵}) = 1 : 1$  时达到最大,之后随着氧化剂用量的增加,去除量有所减少。这是因为如果氧化剂过硫酸铵的浓度较高,则氧化得到的苯胺及苯胺低聚物阳离子自由基数量过多,聚合反应速率过快,反应过程中所释放的大量热会增大聚合反应的不均匀性,因此很难生成结构完善的聚苯胺;如果氧化剂过硫酸铵的浓度较低,产生的阳离子自由基较少,聚合反应速率过低,同样难以形成结构比较完善的聚苯胺,因此聚苯胺对碘单质的去除量相对较低。

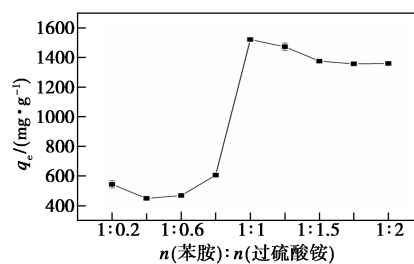


图3 苯胺与过硫酸铵摩尔比对碘单质去除量的影响

### 2.2 初始 pH 对聚苯胺去除碘单质性能的影响

由于溶液 pH 可能会影响碘单质的存在状态,因此研究了不同 pH (3.0 ~ 11.0) 下碘单质的去除情况。

由图 4 可知,当溶液 pH 介于 3~5 之间时,碘单质的去除量均在 1 300 mg/g 以上,且随着 pH 的增加去除量变化不大;当溶液 pH > 6 时,碘单质的去除效率随着 pH 的升高逐渐降低,聚苯胺对碘单质的去除量由 1 263 mg/g 降低至 564 mg/g (pH 11)。这可能是由于溶液 pH 会影响碘单质的存在状态,为了证实这一判断,进一步研究了不同 pH 下碘单质溶液中碘离子浓度的变化情况,如图 5 所示。在 pH = 3~5 时,溶液中的碘主要以碘单质形式存在,碘离子随着 pH 的增加变化不大;当 pH > 5 时,碘离子浓度随着 pH 的增加逐渐上升;当 pH > 8 时,碘离子浓度随着 pH 的增加迅速上升,这可能是因为溶液中的碘单质与碱性物质发生了化学反应:  $3I_2 + 6NaOH = 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$ ,从而使溶液中碘单质的浓度降低,导致聚苯胺对碘单质的去除量降低。

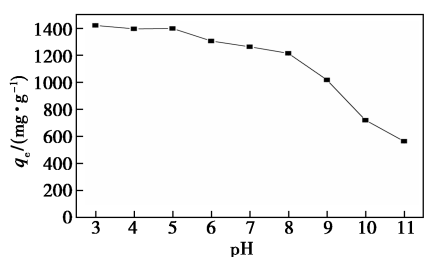


图 4 溶液初始 pH 对碘单质去除量的影响

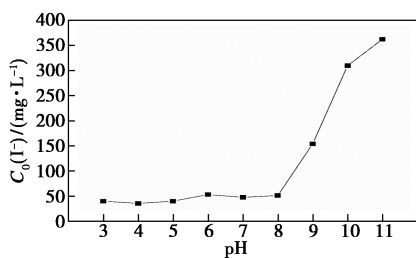
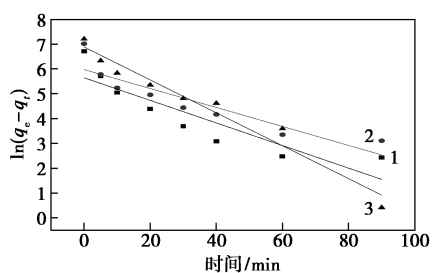


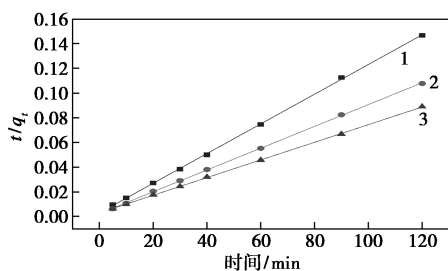
图 5 不同 pH 下碘单质溶液中初始碘离子浓度的变化

### 2.3 聚苯胺对碘单质的吸附动力学过程

通过伪一级和伪二级动力学模型对动力学数据进行拟合,结果如图 6、表 1 所示。伪一级动力学模型拟合度差,  $R^2$  值较小;伪二级动力学模型拟合度好,  $R^2$  值均大于 0.99。计算得到不同初始浓度下碘单质的伪二级动力学方程平衡吸附容量  $q_e$  分别为 833.3、1111.1 和 1428.6 mg/g, 与碘单质去除实验测得的去除量比较接近, 因此聚苯胺吸附碘单质的过程符合伪二级动力学方程。



(a) 伪一级动力学模型



(b) 伪二级动力学模型

1—300 mg/L; 2—400 mg/L; 3—500 mg/L

图 6 聚苯胺吸附碘单质动力学模型拟合

表 1 聚苯胺对碘单质吸附过程的动力学参数

模型	参数	碘单质初始浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )		
		300	400	500
伪一级动力学模型	$q_e$ /(mg·g <sup>-1</sup> )	282.3	393.1	976.1
	$k_1$ /min <sup>-1</sup>	0.0671	0.0521	0.0542
	$R^2$	0.9212	0.8766	0.9377
伪二级动力学模型	$q_e$ /(mg·g <sup>-1</sup> )	833.3	1111.1	1428.6
	$k_2$ /(g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	0.00048	0.000338	0.000163
	$R^2$	0.9999	0.9998	0.9999

### 2.4 聚苯胺吸附碘单质的机理探究

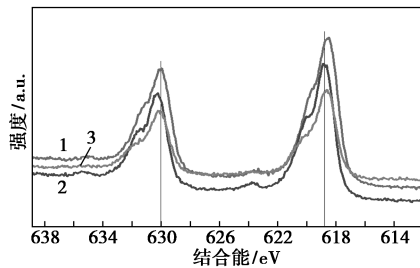
为了探究聚苯胺对碘单质的固定性能,在聚苯胺吸附完成后进行了脱附实验,结果如表 2 所示。实验条件为初始碘单质浓度 500 mg/L、体积 250 mL、总碘 139.26 mg、投加 0.75 g/L 吸附剂。

表 2 与聚苯胺反应后碘单质去向

碘的去向	百分比/%
固定在聚苯胺上的碘	51.07
与聚苯胺反应的碘	13.53
乙醇脱附碘	10.15
氨水脱附碘	25.25
溶液中剩余的碘	

从表 2 可看出,吸附完成后溶液中剩余碘单质量为 35.16 mg, 占总碘量的 25.25%;使用无水乙醇对与碘单质反应后的聚苯胺(PANI-I<sub>2</sub>)进行脱附,溶液中碘单质量为 18.84 mg, 占总碘量的 13.53%,这说明聚苯胺在去除碘单质的过程中,吸附作用只占了一部分;使用 1 mol/L 氨水对 PANI-I<sub>2</sub> 进行脱附,溶液中碘离子量为 28.29 mg, 转化为碘单质量为 14.14 mg, 占总碘量的 10.15%。此时脱附下来的碘单质并不是以吸附的形式固定在聚苯胺上,因为在经过第一步无水乙醇脱附后,以吸附形式结合在聚苯胺上的碘单质已被脱附下来,这说明聚苯胺与碘单质发生了反应,一部分碘单质转化为碘化氢(HI),以掺杂的形式与聚苯胺结合,氨水对聚苯胺有去掺杂的过程,从而将掺杂的碘离子脱附下来。

PANI-I<sub>2</sub> 经无水乙醇和氨水脱附后 I 3d<sub>3/2</sub> 和 I 3d<sub>5/2</sub> 的 XPS 谱图见图 7。由 XPS 光谱显示两个中心分别位于 618.78 和 630.03 eV, 为碘单质。通过乙醇脱附、氨水去质子化以后,峰 的强度降低,但经过氨水去质子化以后仍有部分碘单质固定在聚苯胺上。



1—PANI-I<sub>2</sub>; 2—乙醇脱附 PANI-I<sub>2</sub>; 3—氨水脱附 PANI-I<sub>2</sub>

图 7 PANI-I<sub>2</sub> 经无水乙醇和氨水脱附后的 I 3d 峰 XPS 光谱

因此,聚苯胺与碘单质反应后,13.53%的碘单质是以吸附的形式固定在聚苯胺上,这部分碘单质可以用无水乙醇脱附下来;10.15%的碘单质是以碘离子形式固定在聚苯胺上,可以使用氨水通过去质子化脱附下来;此外,通过分析 XPS 谱图可知,仍有部分碘单质固定在聚苯胺上。这表明,聚苯胺对碘单质的固定效果较好,且固定的碘单质不易脱离。

### 3 结论

(1) 在苯胺用量为 0.004 mol、盐酸浓度为 0.1 mol/L、苯胺与过硫酸铵摩尔比为 1:1 时,所制备的聚苯胺对碘单质的去除效果最好。

(2) 聚苯胺去除水中碘单质的可适用 pH 范围为 3.0~7.0;碘单质在溶液中的存在形式会随着溶液 pH 的变化而发生变化,在碱性条件下,碘单质会与碱发生反应从而导致溶液中碘单质浓度降低。

(3) 聚苯胺对碘单质的吸附过程更符合伪二级动力学模型。

(4) 聚苯胺在与碘单质发生作用后,13.53%的碘单质是以吸附的形式固定在聚苯胺上,这部分碘单质可以用无水乙醇脱附下来;10.15%的碘单质是以碘离子形式固定在聚苯胺上,可用氨水通过去质子化脱附下来;其余的碘单质与聚苯胺发生反应后仍会以碘单质形式固定在聚苯胺上。这表明聚苯胺对碘单质的固定效果较好,且固定的碘单质不易脱离。

### 参考文献

[1] 杨云.沉淀-微滤组合工艺处理模拟含碘放射性废水的研究[D].天津:天津大学,2017.  
 [2] Geng T, Zhu Z, Zhang W, *et al.* A nitrogen-rich fluorescent conjugated microporous polymer with triazine and triphenylamine units for high iodine capture and nitro aromatic compound detection [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(16): 7612-7617.

[3] Liao Y, Weber J, Mills B M, *et al.* Highly efficient and reversible iodine capture in hexaphenylbenzene-based conjugated microporous polymers [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(17): 6322-6333.  
 [4] Sigen A, Zhang Y, Li Z, *et al.* Highly efficient and reversible iodine capture using a metalloporphyrin-based conjugated microporous polymer [J]. *Chem Commun (Camb)*, 2014, 50(62): 8495-8498.  
 [5] Qian X, Zhu Z Q, Sun H X, *et al.* Capture and reversible storage of volatile iodine by novel conjugated microporous polymers containing thiophene units [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(32): 21063-21069.  
 [6] Chandra V, Kim K S. Highly selective adsorption of Hg<sup>2+</sup> by a polypyrrole-reduced graphene oxide composite [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(13): 3942-3944.  
 [7] Chapman K W, Chupas P J, Nenoff T M. Radioactive iodine capture in silver-containing mordenites through nanoscale silver iodide formation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(26): 8897-8899.  
 [8] Fourmigue M, Batail P. Activation of hydrogen- and halogen-bonding interactions in tetrathiafulvalene-based crystalline molecular conductors [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(11): 5379-5418.  
 [9] Falaise C, Volkringer C, Faccqueur J, *et al.* Capture of iodine in highly stable metal-organic frameworks: A systematic study [J]. *Chem Commun (Camb)*, 2013, 49(87): 10320-10322.  
 [10] Liu Q K, Ma J P, Dong Y B. Highly efficient iodine species enriching and guest-driven tunable luminescent properties based on a cadmium(II)-triazole MOF [J]. *Chem Commun (Camb)*, 2011, 47(25): 7185-7187.  
 [11] Pei C, Ben T, Xu S, *et al.* Ultrahigh iodine adsorption in porous organic frameworks [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(20): 7179-7187.  
 [12] Hou P, Byrne T, Cannon F S, *et al.* Electrochemical regeneration of polypyrrole-tailored activated carbons that have removed sulfate [J]. *Carbon*, 2014, 79: 46-57.  
 [13] Abukhadra M R, Rabia M, Shaban M, *et al.* Heulandite/polyaniline hybrid composite for efficient removal of acidic dye from water; kinetic, equilibrium studies and statistical optimization [J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29(10): 2501-2511.  
 [14] Bhaumik M, Maity A, Srinivasu V V, *et al.* Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using polypyrrole-polyaniline nanofibers [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 181: 323-333.  
 [15] 杨建利, 杜美利, 于春侠. 活性炭/聚苯胺复合材料的制备及吸附性能研究 [J]. *应用化工*, 2017, 46(6): 1234-1236.  
 [16] 陈萍超. 磁性改性聚苯胺的制备及其吸附重金属离子和染料性能 [D]. 成都: 成都理工大学, 2018.  
 [17] 张文娟, 费玉龙, 王有良. 磁性聚苯胺复合材料对工业废水中重金属吸附的研究进展 [J]. *材料导报*, 2020, 34(9): 12-18.  
 [18] 雷阳. 磁性改性壳聚糖/导电聚苯胺的制备及其重金属离子和染料吸附性能 [D]. 成都: 成都理工大学, 2018.  
 [19] Stejskal J, Trchová M. Aniline oligomers versus polyaniline [J]. *Polymer International*, 2012, 61(2): 240-251. ■