

胺基修饰高交联聚苯乙烯微球 对水中对硝基苯酚的吸附特性

饶何逊, 宋佩霖, 申萌萌, 楼冉, 罗一多, 戴钰, 夏月, 王镜玮, 陈文静*

(扬州大学环境科学与工程学院, 江苏扬州 225127)

摘要:通过“傅氏后交联+表面氨基化”的工艺路线制备出一种胺基修饰高交联聚苯乙烯微球 A-HPM, 考察了 A-HPM 对溶液中对硝基苯酚(PNP)的吸附特性。结果表明, A-HPM 具有比表面积高、纳米孔结构与胺基官能团丰富等特点, 能够通过微孔填充、 π - π 和酸碱作用协同吸附去除溶液中的 PNP。溶液 pH 对 A-HPM 去除 PNP 的性能有较大影响, 弱酸性条件下 (pH 为 5~6) A-HPM 对 PNP 的最大吸附量可达 153.9 mg/g (初始质量浓度为 200 mg/L)。A-HPM 对 PNP 的吸附属于放热反应, 且吸附性能不受溶液中共存离子的影响。动力学研究表明, A-HPM 对 PNP 的吸附可在 1 200 min 达到平衡。吸附饱和的 A-HPM 能够通过 NaOH 溶液进行高效再生, 再生后 A-HPM 的吸附性能保持稳定, 从而实现长期循环使用。

关键词:高交联聚苯乙烯微球; 氨基化; 对硝基苯酚; 吸附-脱附

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)02-0128-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.02.025

Adsorption removal of *p*-nitrophenol from wastewater by aminated hyper-cross-linked polystyrene microsphere

RAO He-xun, SONG Pei-lin, SHEN Meng-meng, LOU Ran, LUO Yi-duo, DAI Yu, XIA Yue,
WANG Jing-wei, CHEN Wen-jing*

(College of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

Abstract: A new recyclable aminated hyper-cross-linked polystyrene microsphere (A-HPM) is synthesized for effective removal of *p*-nitrophenol (PNP) from wastewater. Possibly benefited from its unique structure of polystyrene matrix, sufficient aminated groups and high specific surface area, A-HPM can remove PNP from wastewater through the synergetic effect of micropore filling, π - π interactions and acid-base interactions. PNP adsorption by A-HPM is a pH-dependent process with the maximum adsorption capacity of 153.88 mg·g⁻¹ under weak acid condition and an initial PNP concentration of 200 mg·L⁻¹. The adsorption of PNP by A-HPM is an exothermic process, and the removal performance is not affected by the coexisting ions. Kinetic study indicates its adsorption equilibrium can be achieved within 1,200 min. The exhausted A-HPM can be effectively regenerated by sodium hydroxide solution, allowing for long-term cyclic utilization with constant adsorption performance.

Key words: hyper-cross-linked polystyrene microspheres; aminated; *p*-nitrophenol; adsorption-regeneration

硝基苯酚是一类重要的化工原料, 广泛应用于制药、染料、农药等精细化工领域^[1]。硝基苯酚存在邻、间、对 3 种异构体, 其中对硝基苯酚(PNP)的毒性最强, 且半衰期较长, 易在生物体内累积^[2], 未经妥善处理的 PNP 废水直接排放进入地表水体会对生态环境和人体健康构成严重威胁。美国国家环境保护局 (USEPA) 已将 PNP 列为优先控制的污染物之一^[3]。

PNP 极性较强, 易于离子化并呈弱酸性, 常温下在水中的溶解度高达 16 000 mg/L, 且难以被生物

降解, 极易在环境中残留^[4]。目前, PNP 废水的常规处理方法主要包括: 萃取法、生物法、高级氧化法和吸附法等^[5-9], 其中吸附法具有工艺简单、运行效果稳定、适用范围广等优点, 在 PNP 废水处理领域得到了较为广泛的应用^[1-2]。活性炭是水处理中最常用的吸附剂, 但较低的再生效率和较高的再生费用限制其在 PNP 废水处理中的应用^[10]。

近年来, 具有优良水力学性能和丰富纳米孔结构的聚合物吸附剂受到人们的广泛关注。该类吸附剂一般以聚苯乙烯或聚丙烯酸为骨架, 比表面积能

收稿日期: 2022-02-09; 修回日期: 2022-11-29

基金项目: 国家自然科学基金 (52070160); 博士后自然科学基金面上项目 (2020M6716254); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题 (PCRRF20011); 江苏省大学生实践创新训练计划项目 (X20210576, X20220563, X20220572)

作者简介: 饶何逊 (2000-), 男, 本科生, 主要从事污水深度处理等方面的研究, 710696144@qq.com; 陈文静 (1984-), 女, 博士, 讲师, 主要从事污水生物处理技术与工艺等方面的研究, 通讯联系人, chenwenjing@yzu.edu.cn。

够接近甚至超过活性炭,并可根据目标污染物的性质进行表面功能基修饰,表现出优异的有机污染物吸附性能。吸附饱和的聚合物吸附剂能够在相对温和的条件下进行高效脱附,脱附后吸附性能没有明显的下降,在有机化工废水深度处理及资源回收领域具有巨大的应用潜力^[11-13]。

笔者通过“傅氏后交联+表面氨基化”的技术路线制备出一种胺基修饰高交联聚苯乙烯微球(Aminated Hyper-cross-linked Polystyrene Microspheres, A-HPM),该聚合物微球具有比表面积高、纳米孔结构与胺基官能团丰富等特点。通过 pH 影响、动力学、热力学、共存离子影响、循环“吸附-脱附”等实验,系统研究了 A-HPM 对污水中 PNP 的去除性能和机理。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与材料

PNP、HCl、NaOH、Na₂SO₄、NaCl、无水 ZnCl₂、二甲胺(C₂H₇N)、无水乙醇(C₂H₅OH)等,均为分析纯;粉末活性炭 PAC(比表面积为 980 m²/g),永佳活性炭有限公司生产;大孔聚苯乙烯吸附剂 XAD-4(比表面积为 760 m²/g),Aldrich Sigma 公司生产;二甲氨基聚苯乙烯吸附剂 D301(胺基质量摩尔浓度为 4.0 mmol/g,比表面积为 38.2 m²/g),西安蓝晓科技新材料股份有限公司生产。

1.2 材料的制备

A-HPM 的制备过程如图 1 所示。首先,将交联度约 8% 的氯甲基化聚苯乙烯微球置于邻二氯苯中充分溶胀,然后在无水氯化锌催化作用下进行傅氏后交联反应,以提升微球的交联度和比表面积;随后,向后交联的聚苯乙烯微球中缓慢滴加二甲胺溶液,使其逐步取代微球骨架上的氯甲基,从而制备出胺基修饰高交联聚苯乙烯微球 A-HPM。

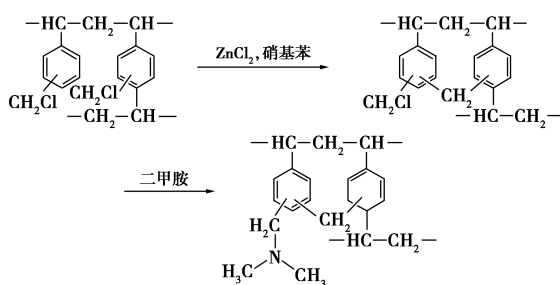


图 1 A-HPM 的合成过程

1.3 实验方法

称取 0.10 g 的 A-HPM 或其他吸附剂置于锥形

瓶中,加入 100 mL 质量浓度为 200 mg/L 的 PNP 溶液,并用浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 调节溶液至所需的 pH,于恒温水浴振荡器中反应 24 h 进行吸附实验。动力学实验中,称取 1.0 g 的 A-HPM 加入到 1 000 mL 质量浓度为 200 mg/L 的 PNP 溶液中,每隔一段时间取 1 mL 溶液测定 PNP 的浓度。共存离子影响实验中,于 200 mg/L 的 PNP 溶液中加入一定量 Na₂SO₄ 或 NaCl,测定吸附平衡后 PNP 的浓度。循环“吸附-脱附”实验中,将吸附饱和的 A-HPM 滤出,用 5% 的 NaOH 溶液漂洗再生,再用 5% 的 NaCl 溶液和去离子水洗涤至中性,用于下一批次的吸附操作。

1.4 分析方法

利用扫描电镜 SEM(S-3400 II, Hitachi, Japan)测定 A-HPM 的形貌;利用氮气吸附仪(Nova-3000, Quantachrome, USA)测定比表面积和孔结构特性;利用紫外-可见分光光度计(T6, 普析, 中国)在 316 nm 条件下测定溶液 PNP 的浓度;利用台式酸度计(FE20, 瑞士梅特勒)测定溶液 pH。

2 结果与讨论

2.1 A-HPM 的结构特性

A-HPM 的外貌、横截面 SEM 图和 DFT 模型孔径分布如图 2 所示。

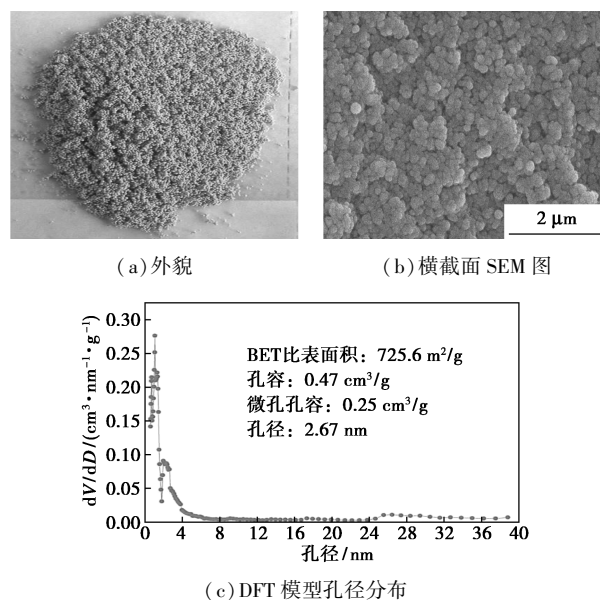


图 2 A-HPM 的外貌、横截面 SEM 图和 DFT 模型孔径分布

由图 2(a)中可以看出,胺基修饰高交联聚苯乙烯微球 A-HPM 为棕黄色球形颗粒,直径约 0.4~0.8 mm。制备得到 A-HPM 由 2 个基本功能单元组

成:交联聚苯乙烯骨架和二甲胺功能基团;由图 2(b)中可以看出,A-HPM 具有较为丰富的孔结构。BET 比表面积为 $725.6 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为 2.67 nm ,二甲胺基质量摩尔浓度为 $2.2 \text{ mmol}/\text{g}$ 。从图 2(c)中可以看出,A-HPM 含有丰富的微孔($<2 \text{ nm}$),微孔孔容为 $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$,占总孔容的 53.2% ,这与 D301 的孔结构(主要由大孔和中孔组成)有显著的差异。基于 A-HPM 的理化特性可以推测,A-HPM 能够通过微球纳米孔道的微孔填充作用、聚苯乙烯骨架的 $\pi-\pi$ 作用以及二甲胺基的酸碱作用综合实现对 PNP 的吸附。

2.2 溶液 pH 对 A-HPM 吸附性能的影响

溶液 pH 不仅会改变吸附剂的表面化学性质,也能影响污染物在水中的赋存形态。溶液平衡 pH 对 A-HPM 吸附 PNP 的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出,溶液 pH 在 $6 \sim 11$ 的范围内,降低 pH 有利于 A-HPM 对 PNP 的吸附;当 pH 进一步降至 $4 \sim 5$ 时,A-HPM 对 PNP 的吸附量达到最大并趋于稳定。PNP 在溶液中的赋存形态对 A-HPM 的吸附性能有较大影响:PNP 的 pK_a 值为 7.1 ,酸性条件下主要以分子态存在^[14],A-HPM 微球的纳米孔道和聚苯乙烯骨架能够通过微孔填充与 $\pi-\pi$ 作用吸附溶液中的 PNP 分子,此外分子态的 PNP 还能够与 A-HPM 表面修饰的二甲胺基发生酸碱作用,进一步强化其吸附性能^[15];碱性条件下 PNP 主要以亲水的离子态存在,A-HPM 无法利用微孔填充和 $\pi-\pi$ 作用实现对离子态 PNP 的吸附,同时溶液中高浓度的 OH^- 会对电离态的对硝基苯氧负离子产生强烈的竞争,从而抑制 A-HPM 对 PNP 的吸附。由实验可知,当溶液的 pH 低于 6 时,PNP 主要以分子态存在,A-HPM 对 PNP 的吸附量达到最大值;继续降低 pH,吸附量不再增加。综合考虑溶液 pH 的影响以及实际应用环境,后续实验均在 $\text{pH} = 6.2$ 的条件下进行。

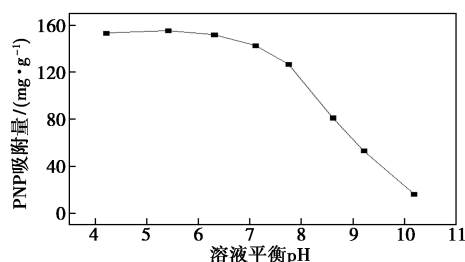


图 3 溶液 pH 对 A-HPM 吸附 PNP 的影响

2.3 不同吸附剂的 PNP 吸附性能

不同吸附剂对 PNP 吸附性能如表 1 所示。从

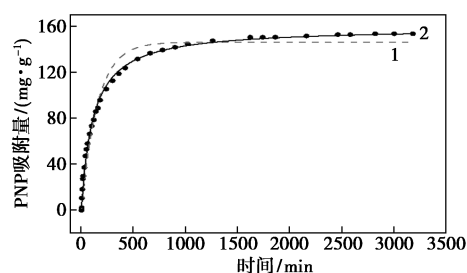
表 1 中可以看出,相同条件下不同吸附剂对 PNP 吸附性能为: $\text{PAC} > \text{A-HPM} > \text{D301} > \text{XAD-4}$,其中 PAC 具有最高的 PNP 吸附量,主要因为与其他吸附剂相比 PAC 具有最大的比表面积和最多的微孔结构,而微孔填充是活性炭吸附有机污染物的主要作用方式。但 PAC 颗粒极细,用于间歇式或柱吸附水处理系统时存在固液分离困难、吸附剂易流失或压头损失过大等技术瓶颈;同时,吸附饱和 PAC 的高效再生仍然是水处理领域面临的技术难题。A-HPM 具有仅次于 PAC 的吸附性能,主要原因是其能综合利用微球纳米孔道的微孔填充作用、聚苯乙烯骨架的 $\pi-\pi$ 作用和二甲胺基的酸碱作用综合实现 PNP 的吸附^[15]。XAD-4 具有与 A-HPM 相同的骨架结构和相近的比表面积,但却表现出最低的 PNP 吸附量,主要原因是 XAD-4 的孔结构主要以中孔为主,吸附过程中缺乏微孔填充机制,且 XAD-4 表面没有修饰官能基团,进一步降低了其对 PNP 的吸附性能^[16]。D-301 的比表面积最低但含有最多的氨基官能团,其对 PNP 的吸附性能优于 XAD-4,因此可以推断二甲胺基在去除 PNP 的过程中发挥了重要作用。

表 1 不同吸附剂对 PNP 的吸附性能

吸附剂	A-HPM	PAC	D301	XAD-4
PNP 吸附量/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	153.6	197.6	86.5	51.3

2.4 吸附动力学

进一步考察了 A-HPM 对 PNP 的吸附动力学,结果如图 4 所示。



1—拟一级动力学拟合曲线;2—拟二级动力学拟合曲线

图 4 A-HPM 对 PNP 的吸附动力学

由图 4 中可以看出,A-HPM 对 PNP 的吸附可分为初始快速吸附、中期慢速吸附和后期吸附平衡 3 个阶段。前 240 min 的初始阶段,A-HPM 对 PNP 的吸附量可达饱和吸附量的 68.6% ,随后其吸附速率逐渐趋缓,最终达到吸附平衡的时间约为 1200 min 。分别采用拟一级动力学[方程(1)]和拟

二级动力学[方程(2)]对动力学数据进行拟合^[17]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303)t \quad (1)$$

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

其中: q_t 为不同时刻A-HPM对PNP的吸附量,mg/g; q_e 为A-HPM的平衡吸附量,mg/g; k_1 、 k_2 为动力学速率常数; t 为吸附时间,min。

A-HPM对PNP的动力学拟合结果如表2所示。

表2 A-HPM对PNP的动力学拟合参数

拟一级动力学			拟二级动力学			实验结果
K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$
0.00645	146.4	0.9742	0.00056	158.3	0.9965	153.9

从表2中可以看出,拟二级动力学方程的相关系数 R^2 为0.9965,且拟合所得PNP平衡吸附量为158.3 mg/g,与实验结果(153.9 mg/g)较为接近,表明A-HPM对PNP的吸附更符合拟二级动力学,吸附过程主要受化学吸附控制。

2.5 等温吸附

不同温度下(298、308、318 K)A-HPM对PNP的吸附实验结果如图5所示。

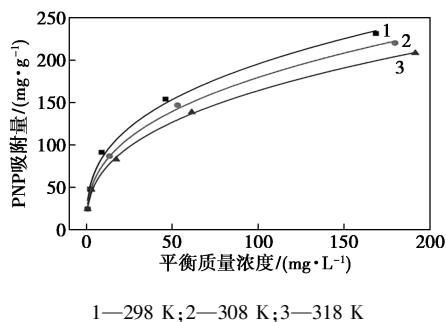


图5 A-HPM对PNP的等温吸附
(实线为Freundlich吸附等温线)

由图5可知,随着温度的升高,A-HPM对PNP的吸附量逐步下降,说明A-HPM对PNP的吸附是放热过程。分别采用Freundlich[方程(3)]和Langmuir模型[方程(4)]对A-HPM吸附PNP的过程进行拟合^[18]:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (4)$$

其中: q_e 为A-HPM对PNP的平衡吸附量,mg/g; C_e 为PNP平衡质量浓度,mg/L; q_m 为A-HPM对PNP的最大吸附量,mg/g; K_f 和 $1/n$ 为Freundlich吸附常数, K_L 为Langmuir吸附常数。

A-HPM对PNP的等温吸附模型拟合结果见

表3。

表3 A-HPM对PNP的等温吸附模型拟合参数

温度/K	Freundlich			Langmuir		
	K_f	$1/n$	R^2	q_m	K_L	R^2
298	38.99	0.350	0.9905	236.9	0.067	0.9378
308	33.30	0.365	0.9966	235.2	0.043	0.9304
318	29.36	0.373	0.9983	230.7	0.033	0.9162

由表3可知,3个温度下Freundlich吸附等温线拟合得到的相关系数 R^2 均大于0.99,说明A-HPM对PNP的吸附更符合Freundlich模型。

2.6 共存离子的影响

考虑到真实有机化工废水中往往含有不同浓度的盐分,因此,考察了离子强度对A-HPM吸附PNP的影响,结果如表4所示,选择 Na_2SO_4 和NaCl作为模拟共存离子。由表4可知,随着含盐质量浓度逐渐升高,共存的 Na_2SO_4 和NaCl均未对PNP的吸附产生明显影响,这是由于A-HPM对PNP的吸附主要通过微球纳米孔道的微孔填充、聚合物骨架的 π - π 作用以及二甲胺基的酸碱作用实现,而溶液中共存离子不会对上述吸附过程产生抑制。由此可知,A-HPM能够在高盐分的条件下实现废水中PNP的高效吸附去除。

表4 离子强度对A-HPM去除PNP的影响

Na_2SO_4 质量浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	PNP吸附量/ ($mg \cdot g^{-1}$)	NaCl质量浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	PNP吸附量/ ($mg \cdot g^{-1}$)
200	149.7	200	151.4
400	148.9	400	150.5
800	146.4	800	148.4
1600	142.4	1600	145.1

2.7 循环“吸附-脱附”性能

吸附剂能否高效再生并重复利用是评价其应用效能的重要指标。由溶液pH对A-HPM吸附的影响可知,碱性环境对PNP的吸附会产生显著的抑制,由此推断吸附饱和的A-HPM能够通过碱液进行脱附,从而实现循环使用。开展了10批次的序批式循环“吸附-脱附”实验,每批次吸附结束后滤出A-HPM,首先用5%的NaOH溶液对其进行漂洗脱附,再依次用5%的NaCl和去离子水清洗A-HPM至出水为中性,投入下一批次的吸附操作。A-HPM对PNP的序批式循环吸附-脱附实验结果如表5所示。由表5可知,用NaOH溶液对A-HPM进行脱

附能够取得理想的再生效果, A-HPM 在 10 批次的循环“吸附-脱附”过程中, 对 PNP 吸附量的一直保持稳定。结果表明, A-HPM 具有优良的稳定性和循环利用性能, 在 PNP 废水处理领域具有较好的应用前景。

表 5 A-HPM 对 PNP 的序批式循环吸附-脱附实验

循环次数	1	2	3	4	5
PNP 吸附量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	153.8	148.1	147.2	147.6	149.3
循环次数	6	7	8	9	10
PNP 吸附量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	147.3	146.2	148.0	147.5	149.3

3 结论

(1) 通过“傅氏后交联+表面氨基化”的技术路线制备出一种胺基修饰高交联聚苯乙烯微球 A-HPM; 与 PAC、D301 和 XAD-4 三种商业吸附剂相比, 并综合考虑吸附与脱附性能, A-HPM 最适宜用于 PNP 废水的处理。

(2) A-HPM 在弱酸性条件(pH 为 5~6)下具有最佳的 PNP 吸附性能; 动力学和热力学研究结果表明, A-HPM 对 PNP 的吸附能够在 1 200 min 内达到平衡, 且吸附为放热过程。

(3) 溶液中高质量浓度共存离子不会对 A-HPM 吸附 PNP 产生明显影响, 表明 A-HPM 能够在高盐分的条件下进行 PNP 的高效去除。

(4) 吸附饱和的 A-HPM 能够通过 NaOH 溶液进行高效脱附, 脱附后 A-HPM 的吸附性能保持稳定, 可长期循环使用。

参考文献

- [1] Xue G H, Gao M L, Gu Z, *et al.* The removal of p-nitrophenol from aqueous solutions by adsorption using gemini surfactants modified montmorillonites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 218: 223-231.
- [2] Wu Z B, Yuan X Z, Zhong H, *et al.* Enhanced adsorptive removal of p-nitrophenol from water by aluminum metal-organic framework/reduced graphene oxide composite [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 25638.
- [3] Zhao H H, Kong C H. Enhanced removal of p-nitrophenol in a microbial fuel cell after long-term operation and the catabolic versatility of its microbial community [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 339: 424-431.
- [4] Dos Santos A, Viente M F, Pochapski D J, *et al.* Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 355: 136-144.
- [5] Lai B, Chen Z Y, Zhou Y X, *et al.* Removal of high concentration p-nitrophenol in aqueous solution by zero valent iron with ultrasonic irradiation (US-ZVI) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250: 220-228.
- [6] Pradhan A A, Gogate P R. Removal of p-nitrophenol using hydrodynamic cavitation and Fenton chemistry at pilot scale operation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(1): 77-82.
- [7] Zhang A L, Wang N N, Zhou J T, *et al.* Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of p-nitrophenol in water using acid-activated fly ash [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 201: 68-73.
- [8] Yao Y X, Li H B, Liu J Y, *et al.* Removal and adsorption of p-Nitrophenol from Aqueous Solutions Using Carbon Nanotubes and Their Composites [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 2014: 571745.
- [9] Jemaat S, Suarez-Ojeda M E, Perez J, *et al.* Simultaneous nitrification and p-nitrophenol removal using aerobic granular biomass in a continuous airlift reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 150: 307-313.
- [10] Dabrowski A, Podkosiński P, Hubicki Z, *et al.* Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review [J]. *Chemosphere*, 2005, 58(8): 1049-1070.
- [11] Pan B C, Du W, Zhang W M, *et al.* Improved adsorption of 4-nitrophenol onto a novel hyper-cross-linked polymer [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(14): 5057-5062.
- [12] Zhao X, Lv L, Pan B C, *et al.* Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170(2-3): 381-394.
- [13] Yang W L, He C D, Wang X Z, *et al.* Dissolved organic matter (DOM) removal from bio-treated coking wastewater using a new polymeric adsorbent modified with dimethylamino groups [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 82-87.
- [14] Ivancev-Tumbas I, Hobby R, Kuchle B, *et al.* p-Nitrophenol removal by combination of powdered activated carbon adsorption and ultrafiltration—comparison of different operational modes [J]. *Water Research*, 2008, 42(15): 4117-4124.
- [15] Pan B C, Xiong Y, Su Q, *et al.* Role of amination of a polymeric adsorbent on phenol adsorption from aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2003, 51(9): 953-962.
- [16] Li A M, Wu H S, Zhang Q X, *et al.* Thermodynamic study of adsorption of phenolic compounds from aqueous solution by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2004, 22(3): 259-267.
- [17] Qiu H, Lv L, Pan B C, *et al.* Critical review in adsorption kinetic models [J]. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 2009, 10(5): 716-724.
- [18] Hameed B H, Ahmad A A, Aziz N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 133(1-3): 195-203. ■