氨基功能化纳米复合材料对磷酸盐的吸附研究

张蕴^{a,b} 奚晓青^a 许姗妮^a 周俊晨^a 周津金^a
徐启宏^a 沈昊宇^{*,a}

(^a 浙江大学宁波理工学院 生物与化学工程学院 宁波 315100)

(^b 浙江大学 理学院 杭州 310027)

摘要 合成了 4 种氨基(乙二胺(EDA), 二乙烯三胺(DETA), 三乙烯四胺(TETA)和四乙烯五胺(TEPA))功能化纳米复合材料(NH₂-NCMs, 分别命名为 EDA-NCMs, DETA-NCMs, TETA-NCMs 和 TEPA-NCMs). 采用 FTIR(傅立叶变换红外光谱分析), TG/DTG(热重差热分析), XPS(X-射线光电子能谱分析)等手段对其进行了表征, 并考察了其在水中磷酸盐的吸附性能. 结果表明: 溶液 pH 对其吸附性能影响较大, 在 pH 为 2.5 的条件下, 4 种吸附剂对磷酸盐的吸附效果最佳; 在 5 min 内即可达到平衡吸附量的 90%; 4 种吸附剂对磷酸盐的吸附均符合 Langmuir 等温吸附模型; 吸附行为均符合准二级速率模型; 吸附反应为自发进行的放热反应和熵减的过程; 推测其吸附机理以静电作用力为主. 4 种吸附剂用于磷酸盐含量为 50 mg/L 的废水处理的吸附率均大于 97%, 均达到一级 A 出水的排放标准(≤ 1.53 mg/L, 以 PO₄³⁻计).

关键词 氨基纳米复合材料; 吸附剂; 磷酸盐; Langmuir 等温吸附模型; 静电作用

Adsorption Studies on Phosphate by Amino-functionalized Nano-size Composite Materials

Zhang, Yun^{a,b} Xi, Xiaqing^a Xu, Shanni^a Zhou, Junchen^a Zhou, Jinjin^a
Xu, Qihong^a Shen, Haoyu^{*,a}

(^a Biological and Chemical Engineering School, Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100)

(^b College of Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Four kinds of amino-functionalized nano-size composite materials (NH₂-NCMs) were prepared firstly by radical co-polymerization, of which methylmethacrylate (MMA) and glycidylmethacrylate (GMA) acted as monomers and benzoyl peroxide (BPO) acted as initiator, to obtain epoxyl-functionalized polymers and then modified by ethanediamine (EDA), diethylenetriamine (DETA), triethylenetetramine (TETA), or tetraethylenepentamine (TEPA), named as EDA-NCMs, DETA-NCMs, TETA-NCMs and TEPA-NCMs, respectively. They were fully characterized by Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry and differential analyses (TG/DTG), and X-ray photoelectron spectroscopy analysis (XPS). The NH₂-NCMs were used as phosphate adsorbents to remove phosphate in water. Effects of pH values, initial concentration of phosphate, adsorption time, adsorption temperature and type of functional amines were studied. To investigate the effects of pH value of solutions on adsorption, 40 mL of 200 mg/L phosphate solutions with pH ranging from 1.5 to 7.0 were mixed with 0.05 g NH₂-NCMs for 12 h. The adsorption capacities were investigated at pH 2.5, with 0.05 g NH₂-NCMs by varying the initial phosphate concentration from 50 to 800 mg/L at 308 K. Adsorption kinetic studies were investigated at pH 2.5, by adding 0.05 g NH₂-NCMs into 40 mL 200 mg/L phosphate solutions at 308 K with contacting time ranging from 1 min to 180 min. Results indicated that the adsorptive properties of the four kinds of NH₂-NCMs were highly pH dependent and reached optimum at pH 2.5. Adsorption processes reached 90% of the equilibrium within 5 min. The adsorption data of the NH₂-NCMs were well fitted with the Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacity calculated from Langmuir isotherm was 142.85, 156.25, 172.41 and 196.08 mg/g for EDA-NCMs, DETA-NCMs, TETA-NCMs and TEPA-NCMs, respectively. Thermodynamic studies suggested that the adsorption processes of phosphate were exothermic ($\Delta H < 0$), entropy disfavored ($\Delta S < 0$), and spontaneous ($\Delta G < 0$) in nature. The adsorption mechanism of phosphate could be mainly related with electrostatic interaction. By using the present NH₂-NCMs to treat phosphate contained wastewater at concentration of 50 mg/L, the adsorption efficiencies for phosphate can be reached to more than 97% with the residue concentration of phosphate less than 1.16 mg/L, which reached the national criterion of drainage (≤ 1.53 mg/L, PO₄³⁻).

Keywords amino-functionalized nano-size composite materials; adsorbent; phosphate; Langmuir isotherm; electrostatic interaction

* E-mail: hyshen@nit.zju.edu.cn; Tel.: 0574-88130129.

Received May 6, 2012; published July 6, 2012.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Program for Zhejiang Provincial Innovative Research Team (No. 2009R50004), Zhejiang Science and Technology Bureau and Innovation Training Plan of Zhejiang Province for University students (Xinmiao Talent Programme 2011).

项目受浙江省重点科技创新团队研究(No. 2009R50004)和 2011 浙江省大学生科技创新活动计划(新苗人才计划)资助。

1 引言

随着城市和工业的不断发展,以及农业化肥和含磷洗涤剂的使用,大量的工业废水和生活污水排放到江河湖泊,引起水体尤其是湖泊、水库等封闭性水域的富营养化,造成水生植物和藻类的大量滋生,破坏水体的生态平衡^[1].因此去除水体中的磷是近年来亟待解决的环境问题之一.目前处理含磷废水的方法主要有:离子交换法^[2],化学沉淀法^[3],生物法^[4]和吸附法^[5]等.其中,离子交换法是根据离子交换剂与水中磷酸盐进行交换反应而达到去除磷的目的,其吸附容量较高,成本较低,但再生能力差,使用寿命短,并且产生较多的废液^[6];化学沉淀法是利用金属离子(Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+})与磷酸盐生成沉淀而达到去除目的,但操作麻烦,产生较多的化学污泥^[7];生物法是在生物反应池中,将有机磷转化为磷酸盐,进入微生物体内,从剩余污泥中排出,但此方法流程复杂,管理要求高,出水水质不稳定且不能达到排放标准^[5,6].而吸附法除磷因其快速高效,工艺简单,无二次污染,吸附剂可重复利用而得到深入的研究^[5,7].目前用于污水中磷酸根的吸附剂主要有金属氧化物^[8-12],改性沸石^[13,14],功能高分子材料^[6,15],改性纤维素^[16-18],粉煤灰^[19,20]和多孔材料^[21]等.

近年来,以纳米功能材料为吸附剂去除水中磷酸根的方法越来越受到研究者的青睐,这主要取决于其具有优良的吸附性能和高选择性等优点.其中,氨基功能化材料已在去除水中重金属离子方面体现出良好的吸附性能和潜在的应用前景^[22].然而此类材料应用于水中磷酸根的吸附研究却鲜有报道.

本文以4种氨基功能化纳米复合材料(NH_2 -NCMs)为吸附剂对水中的磷酸盐进行了吸附研究,讨论了溶液pH值,磷酸盐初始浓度,吸附时间,吸附温度以及有机胺种类等因素对吸附性能的影响,并探究其吸附机理,为含磷废水的处理提供参考.

2 结果与讨论

2.1 样品表征

4种 NH_2 -NCMs吸附前后的FTIR图谱如图S1(支持信息)(a~h),在 $3415\sim 3360\text{ cm}^{-1}$ 处出现的宽吸收峰,可归属为OH, $>\text{NH}$ 和 NH_2 的伸缩振动吸收峰; $1493\sim 1578\text{ cm}^{-1}$ 为 $>\text{NH}$ 和 NH_2 的弯曲振动吸收峰; $1721\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 处的尖峰为材料 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰^[23]. NH_2 -NCMs吸附磷酸盐后,其表面功能基团的吸收峰发生一定的变化.如图S3(h)(支持信息),N—H的吸收峰由约 1578 cm^{-1} 变化至约 1630 cm^{-1} ,可能是由于磷酸盐与材料表面的氨基结合,N—H键被拉长,从而使N—H的变形振动吸收峰蓝移;在 $545\sim 521\text{ cm}^{-1}$ 处为P—O和O—P—O的特征峰^[17],表明 NH_2 -NCMs成功吸附了溶液中的磷酸盐.

以TEPA-NCMs为例,对氨基功能化纳米复合材料进行热分析,图S2(支持信息)为TEPA-NCMs吸附前(a)与吸附后(b)的TG/DTG热重差热分析曲线.在图S2(a),约 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 处(失重约11.3%)可归属为吸附剂表面水的失重峰^[24];随着温度的增加,在 $237\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $338\text{ }^\circ\text{C}$ 处(失重约24.46%)有两个弱的峰,可能是TEPA-NCMs表面氨基失重峰; $431.6\text{ }^\circ\text{C}$ 处可归属为TEPA-NCMs高分子层的失重峰^[25].吸附磷酸盐后,原来的两处弱的失重峰消失而在 $266\text{ }^\circ\text{C}$ 出现一个新的失重峰(失重约28.14%);高分子层的失重峰也由 $431.6\text{ }^\circ\text{C}$ 移至 $406.8\text{ }^\circ\text{C}$.

为进一步考察TEPA-NCMs的表面化学组成和表面能态等特征,本文采用X-射线光电子能谱仪(XPS)对材料进行表征,其XPS图谱如图S3(支持信息)所示.XPS全谱[图S3(a)]分析表明,TEPA-NCMs的主要组成元素为C, O, N, 它们在材料表面的百分含量分别为66.72%, 22.95%, 10.33%, 吸附后材料表面增加了P的特征吸收峰,由此可推断磷酸盐已成功吸附于氨基功能化材料表面,与红外光谱分析结果一致.

采用高分辨XPS对材料进行扫描,结果如图S3(b)~(d).由图S3(b)可知,TEPA-NCMs吸附磷酸盐后, $\text{O}1\text{s}$ 谱峰几乎没有发生位移,其峰面积百分比由22.95%升高至25.97%,可能是由于磷酸盐所带进的氧原子.在图S3(c)中,在材料吸附磷酸盐后 $\text{N}1\text{s}$ 谱峰发生一定的位移,并增加了一个峰,其中表面氨基在吸附后结合能由 398.4 eV (NH_2 , $>\text{NH}$)和 400.3 eV ($\text{C}-\text{N}$)^[26]位移至 398.8 和 401.1 eV ,原因可能是一方面是材料表面的氨基 NH_2 , $>\text{NH}$ 在酸性条件下质子化为 NH_3^+ , $>\text{NH}_2^+$,其位移发生改变;另一方面部分氨基与 H_2PO_4^- 结合,使N原子外层电子密度减少,核外电荷对内层电子的屏蔽作用减弱,内层电子的结合能增加,则在光电子谱图上表现为谱峰向高结合能发生位移^[27].在 406.1 eV 处新出现的谱峰为 NO_3^- 的特征谱峰,原因是在磷酸盐溶液中含有少量的 NO_3^- (调节溶液pH时使用的稀 HNO_3 溶液),质子化后的吸附剂对 NO_3^- 也有一定的吸附效果.由图S3(d)可知,吸附磷酸盐后的材料表面出现了 $\text{P}2\text{p}$ 的特征吸收 132.9 eV ^[28],其峰面积百分比由0升高至4.03%,说明磷酸盐已成功吸附于 NH_2 -NCMs表面,与红外光谱分析结果一致.

TEPA-NCMs的TEM(图S4)表明其平均粒径为约 30 nm ;BET测定结果表明其表面积为 $0.041\text{ m}^2/\text{g}$.EDA-NCMs, DETA-NCMs, TETA-NCMs和TEPA-NCMs的元素分析结果表明其含氮量分别为4.4%, 4.9%, 5.5%和6.1%;它们在pH为2.5的Zeta电位分别为17.6, 21.75, 25.09, 27.75 mV.

2.2 pH值对吸附剂吸附作用的影响

pH对吸附剂吸附效果的影响如图1所示.由图可知EDA-NCMs, DETA-NCMs, TETA-NCMs, TEPA-NCMs 4种吸附剂在pH小于2.5时,对磷酸盐的吸附作

用均随 pH 的升高而急剧增加; 在 pH 为 2.5 时达到最大值; 之后随 pH 的增加, 其吸附作用逐渐减弱。

图 1 pH 值对磷酸盐吸附的影响

Figure 1 Effects of pH values on phosphate adsorption

这种现象主要是因为在不同的 pH 范围内, $\text{NH}_2\text{-NCMs}$ 与磷酸盐之间静电相互作用力强弱的变化. 磷酸盐在水溶液中的存在形式有以下 4 种: H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , 如图 2 所示. 当 pH 小于 2 时, 主要以 H_3PO_4 形式存在, pH 在 2~7 之间主要以 H_2PO_4^- 形式存在^[8]. 本实验中, 在 pH 小于 2.5 时, 虽然 NH_2 质子化作用较强, 但磷酸盐主要以 H_3PO_4 形式存在, NH_3^+ 对 H_3PO_4 的吸附较弱; 当 pH 在 2.5 附近时, H^+ 浓度较高, NH_2 质子化成为 NH_3^+ , NH_3^+ 与 H_2PO_4^- 的静电引力最强, 如式(1), (2)所示. 随着 pH 增大, NH_2 质子化作用减弱, 静电作用相对减弱, 且 OH^- 也与 H_2PO_4^- 产生竞争吸附, 均不利于吸附剂对磷酸盐的吸附. 上述分析表明: 静电作用力在 $\text{NH}_2\text{-NCMs}$ 对磷酸盐的吸附中占主导作用. 这一结果与在 pH 为 2.5 时 4 种 $\text{NH}_2\text{-NCMs}$ 的 Zeta 电势和元素分析结果的趋势一致, 即: 随着吸附剂表面修饰的氨基增加, 其在酸性条件下的质子化程度越高, 越有利于其对磷酸盐的吸附.

2.3 等温吸附曲线

由图 3 可知, 随着磷酸盐浓度的增加, 4 种吸附剂的吸附容量 q 均呈上升趋势并在初始浓度达到 400 mg/L 后趋于平衡. 吸附容量 q 先呈上升趋势的主要原因是该类吸附剂有较强的吸附能力, 随着磷酸盐浓度的增加, 更多的 H_2PO_4^- 通过扩散附着在吸附剂表面; 随后吸附容量 q 不再增加, 是因为投入一定量的吸附剂, 其材料表面活性吸附位点的数量有限, 在 H_2PO_4^- 的浓度增加到一定程度后, 与 H_2PO_4^- 结合的吸附位点达到饱和, 故吸附容量 q 逐渐趋于平衡. 此外, 4 种吸附剂 EDA-

图 2 不同溶液 pH 下磷酸盐的形态分布

Figure 2 The species of phosphate in different pH values of solution

图 3 $\text{NH}_2\text{-NCMs}$ 对磷酸盐的等温吸附曲线(a)及 Langmuir 吸附模型拟合(b)

Figure 3 Adsorption isotherms of phosphate onto $\text{NH}_2\text{-NCMs}$ (a) and Langmuir adsorption models (b)

NCMs, DETA-NCMs, TETA-NCMs, TEPA-NCMs 的吸附容量 q 逐渐增加, 其原因可能为: 在加入相同物质的量的有机功能团的前提下, 随着有机功能团中 NH_2 的增加(与元素分析结果一致), 吸附剂上的活性位点也随之增加, 故吸附效果也随之增强; 动力学实验也验证了这一推论.

以 TEPA-NCMs 为例, 以 Langmuir, Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 等温吸附模型对其吸附行为进行拟合, 其等温吸附方程及常量列于表 1. 由表 1 可以看出, 相对于 Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 模型, TEPA-NCMs 对磷酸盐的吸附更为符合 Langmuir 等温吸附模型, 其 $R^2=0.9982$, 且由此方程计算的 $q_m=196.08$ mg/g, 与实测值 189.63 mg/g 相吻合. Langmuir 模型基本特性可用无量分散常数 $[R_L=1/(1+KC_0)]^{[23]}$ 描述, 根据 R_L 值判定 Langmuir 方程的可信程度: 当 $0 < R_L < 1$, 表明所得数据基本符合 Langmuir 模型, 所得 Langmuir 方程可信; 当 $R_L=0$ 或 $R_L>1$, 则表明所得 Langmuir 方程不可信. 本实验中以 $C_0=50$ mg/L 为例计算, $R_L=0.2150$, 其余浓度计算所得的 R_L 均介于 $0\sim1$ 之间, 因此本实验所得吸附数据基本符合 Langmuir 模型, 所得 Langmuir 方程可信. 类似的, 求得 EDA-NCMs, DETA-NCMs, TETA-NCMs 对磷酸盐的吸附也符合 Langmuir 等温吸附模型, 如图 3 所示, 其最大吸附容量 q_m 依次为 142.85, 156.25, 172.41, 196.08 mg/g. 由此可见, NH_2 -NCMs 对磷酸盐的吸附为单分子层吸附, 随着初始浓度的增加, 其吸附量随之增加并逐渐达到平衡.

2.4 吸附动力学研究

NH_2 -NCMs 对于磷酸盐的吸附动力学实验如图 4 所示. 由图 4 可知, 4 种吸附剂对磷酸盐的吸附速率很高, 5 min 内吸附量已达到饱和吸附量的 90%, 在 30 min 内均基本达到平衡, 之后随时间增加, 吸附量并无显著变化. 此现象说明 NH_2 -NCMs 中质子化的 NH_3^+ 与 $H_2PO_4^-$ 的结合能在较短的时间内迅速吸附溶液中的磷酸盐. 分别采用准一级吸附动力学模型(pseudo-first-order model)和准二级吸附动力学模型(pseudo-second-order model)对 NH_2 -NCMs 的吸附行为进行拟合^[29], 如图 5 所示. 由图 5(a)可知, 采用准一级拟合方程对吸附动力学数据进行拟合有较大偏离, 说明吸附过程不符合准一级吸附动力学模型; 由图 5(b)和表 2 可知, 采用准二级吸附动力学拟合的相关系数 R^2 接近于 1, 理论吸附容量 $q_{e,c}$ 与实验值 q_e 接近, 表明 4 种材料的吸附行为符合准二级吸附动力学模型. 除 TETA-NCMs 外, 其他三种吸附剂的准二级速率常数依次减小, 即: $k_2(\text{EDA-NCMs}) > k_2(\text{DETA-NCMs}) > k_2(\text{TEPA-NCMs})$, 其可能的原因是随着功能化氨基试剂的胺基和亚胺基的增加, 分子中可能有多个胺基与 GMA 的环氧基发生反应, 导致 NH_2 -NCMs 材料的附加交联, 而对磷酸根的扩散会产生一定的阻力^[30], 在吸附过程初期不利于磷酸盐的快速吸附; 但随着吸附时间增加, 较多的磷酸盐吸附于 NH_2 较多的 TEPA-NCMs 表面, 因此当达到吸附平衡后, 其平衡吸附量大于其他三种 NH_2 -NCMs 的平衡吸附量.

2.5 吸附热力学

在不同温度下, NH_2 -NCMs 对于磷酸盐的 q - T 关系

图 4 吸附时间对 NH_2 -NCMs 吸附性能的影响
Figure 4 Effects of adsorption time on NH_2 -NCMs

图 5 NH_2 -NCMs 准一级动力学模型拟合(a)和准二级吸附模型拟合(b)

Figure 5 The pseudo-first-order models (a) and the pseudo-second-order models (b) of NH_2 -NCMs

如图 6, 由图可知, 升高温度不利于磷酸盐的吸附, 但影响不大, 以变化较大的 EDA-NCMs 为例, 吸附量仅由 120 mg/g (298 K) 降低到 99 mg/g (348 K). 以 $\ln K_D \sim 1/T$ 作图, 结果如图 7 所示. 根据拟合直线斜率 ($-\Delta H/R$) 和截距 ($\Delta S/R$), 可以计算出在 298~358 K 范围内的焓变 ΔH , 熵变 ΔS 及在各个温度下的 ΔG , 结果列于表 3. 由

表1 TEPA-NCMs 吸附磷酸盐的 Langmuir, Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 拟合模型的等温吸附方程及常量

Table 1 The phosphate adsorption isotherm equations and parameters of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich models of TEPA-NCMs

吸附模型	吸附方程	参数	R^2
Langmuir	$C_e/q_e=0.0051C_e+0.0844$	$K=0.06043 \text{ L/mg}; q_m=196.08 \text{ mg/g}$	0.9982
Freundlich	$\lg q_e=0.2444\lg C_e+1.6815$	$1/n=0.2444; K_F=48.02$	0.9833
D-R	$\ln q_e=-2\times 10^{-7}e^2+4.929$	$B=2\times 10^{-7} \text{ mol}^2/\text{J}^2; q_m=148.51 \text{ mg/g}$	0.6893

表2 NH_2 -NCMs 吸附磷酸盐的准二级吸附动力学速率方程及常量Table 2 The pseudo-second-order equations and constants of phosphate adsorption onto NH_2 -NCMs

吸附剂	$k_2 [(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1})/\text{min}]$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
EDA-NCMs	0.02279	100.5	101.0	0.9999
DETA-NCMs	0.01562	109.4	109.9	0.9999
TETA-NCMs	0.02241	116.9	116.3	0.9999
TEPA-NCMs	0.01273	135.9	135.1	0.9998

图6 温度对 NH_2 -NCMs 吸附磷酸盐的影响Figure 6 Effects of temperature of phosphate adsorption onto NH_2 -NCMs 图7 NH_2 -NCMs 对磷酸盐吸附的热力学研究Figure 7 Thermodynamic studies on adsorption of phosphate onto NH_2 -NCMs

表3可知, 在298~358 K范围内, 4种吸附剂对磷酸盐的吸附焓变均为负值($\Delta H < 0$), 表明吸附剂对磷酸盐的吸附为放热过程, 升温不利于吸附; 有文献报道^[31], $\Delta H < 40 \text{ kJ/mol}$ 时, 则该吸附过程为物理吸附, 由于4种吸附剂对磷酸盐的 ΔH 数值在 $-5.47 \sim -9.74 \text{ kJ/mol}$ 之间, 因此该过程为通过静电作用为主的物理吸附过程。 $\Delta S < 0$,

表明该吸附过程为熵减过程, 即 NH_2 -NCMs 将磷酸盐吸附于表面, 使体系的混乱度降低。在308 K时, $\Delta G < 0$, 表明吸附剂对磷酸盐的吸附反应可以自发进行。

表3 在308 K时 NH_2 -NCMs 吸附磷酸盐的反应热力学参数Table 3 The thermodynamic parameters of adsorption of phosphate onto NH_2 -NCMs at 308 K

吸附剂	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ 308 K
EDA-NCMs	-9.74	-25.74	-1.82
DETA-NCMs	-8.06	-16.01	-3.13
TETA-NCMs	-6.99	-12.94	-3.01
TEPA-NCMs	-6.20	-9.47	-3.28

2.6 吸附性能比较

将本文所研究的 NH_2 -NCMs 与文献已报道的几种吸附剂对磷酸盐的吸附性能进行比较, 如表4所示。 NH_2 -NCMs 对于磷酸盐有较高的吸附性能, 其最大吸附容量是 MCM-48-NH_2 ^[21]的5~6倍, 是其它吸附剂最大吸附容量的1.3~40倍。在相同实验条件下($\text{pH}=2.5$, $T=308 \text{ K}$), NH_2 -NCMs 的最大吸附容量为 196.08 mg/g , 表明 NH_2 -NCMs 是一类潜在的高效去除废水中磷酸盐的吸附剂。

2.7 脱附及循环利用

以 TEPA-NCMs 为例, 考察了吸附剂的脱附再生和循环利用效果。由图8(a)可以看出, 随着 NaOH 浓度的增加, 其脱附效率变化不大, 当 NaOH 浓度为 0.1 mol/L 时, 脱附率达到最大值为 92.5% ; 以初始浓度为 50 mg/L 的磷酸盐溶液研究其循环利用效果, 结果如图8(b)所示, 在循环利用5次后, 其对磷酸盐的吸附效率仍大于 90% 。这一结果与前文吸附机理探讨发现吸附过程以静电作用力占主导作用相一致。在碱性条件下, 吸附剂表面的磷酸盐阴离子可以实现脱附, 材料可以多次循环使用。

2.8 吸附剂的应用

一般环境中磷酸根的浓度范围为十到几十 mg/L ^[32], 根据 GB 18918-2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》, 一级A出水总磷量(以P计)应 $\leq 0.5 \text{ mg/L}$ (相当于 $1.53 \text{ mg/L PO}_4^{3-}$)^[33]。为检验4种吸附剂的除磷效果能否达到国家一级A出水的排放标准, 在最佳吸附条件下, 以 EDA-NCMs, DETA-NCMs, TETA-NCMs, TEPA-NCMs 为吸附剂处理含磷酸盐为 50 mg/L 的废水, 实验结果如表5所示。由表5可知, 4种吸附剂的吸附效率均大于 97% , 处理后废水中磷酸盐含量均达到一级A出水的排放标准。

表4 不同吸附剂对溶液中磷酸盐的吸附性能比较

Table 4 Comparison of adsorption properties of different adsorbents of phosphate

吸附剂	功能团	吸附模型	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Ref.
TMA-coated alumina	COOH	L ^b	5.23	[10]
Steel slag	NA ^a	L ^b	5.30	[20]
Hydrous niobium oxide	OH	L ^b	15	[11]
MCM-48-NH ₂	NH ₂	L ^b	34	[21]
Fe-Mn binary oxide	OH	F ^c	36	[12]
Fe(III)-AM-PGMACell	Fe(III)	Sips	43.60	[17]
AM-Fe-PGCP	Fe ³⁺	L ^b	96.31	[18]
NH ₂ -NCMs	NH ₂	L ^b	140.85~196.08	This study

NA^a: not available; L^b: Langmuir; F^c: Freundlich.表5 NH₂-NCMs 在处理含磷废水中的应用Table 5 The applications of NH₂-NCMs for the removal of phosphate in wastewater

吸附剂	处理前 $C_{\text{in}}(\text{PO}_4^{3-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	处理后 $C_{\text{e}}(\text{PO}_4^{3-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	吸附效率/wt%	排放标准 $C_{\text{GB}}(\text{PO}_4^{3-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
EDA-NCMs	50	1.16	97.66	1.53
DETA-NCMs	50	0.94	98.12	1.53
TETA-NCMs	50	0.62	98.74	1.53
TEPA-NCMs	50	0.53	98.92	1.53

图8 NaOH 溶液浓度对脱附效率的影响(a)和 TEPA-NCMs 对磷酸盐的循环利用效果(b)

Figure 8 Effect of the concentration of NaOH solution on the phosphate desorption efficiency (a) and reusability of TEPA-NCMs for phosphate (b)

3 结论

研究表明, 4 种氨基功能化纳米复合材料(NH₂-NCMs)对于磷酸盐有很好的吸附作用, 吸附性能 TEPA-NCMs > TETA-NCMs > DETA-NCMs > EDA-NCMs. 其吸附机理主要是通过吸附剂表面氨基(NH₂)质子化并与水中的磷酸盐(H₂PO₄⁻)发生静电作用力而达到去除磷酸盐的目的, 酸性条件(pH=2.5)有利于磷酸盐的吸附. 在等温条件下, 4 种 NH₂-NCMs 的吸附平衡浓度和吸附量均较符合 Langmuir 吸附模型, 最大吸附容量 q_m 分别依次为 142.85, 156.25, 172.41, 196.08 mg/g; 其吸附行为均符合准二级速率模型, 且温度越高越不利于吸附, 该吸附过程为放热过程. 此类氨基功能化纳米复合材料(NH₂-NCMs)可以作为一类高效除磷的吸附剂.

4 实验部分

4.1 氨基功能化纳米复合材料(NH₂-NCMs)的制备

在我们前期工作的基础上^[34], 以 GMA, MMA 为单体, 通过共聚, 开环反应合成得到了 4 种富含氨基的纳米复合材料(EDA-NCMs, DETA-NCMs, TETA-NCMs, TEPA-NCMs). 制备过程如图 9 所示.

4.2 吸附实验

以一定量的 KH₂PO₄ (105 °C 下烘干 2 h)配制 50~800 mg/L 的磷酸盐储备液(以 PO₄³⁻ 计), 0.5 mol/L 的 HNO₃ 溶液和 0.5 mol/L NaOH 溶液用于调节 pH 值 (1.5~7.0), 于 40 mL 磷酸盐溶液中加入 0.05 g 吸附剂 (EDA-NCMs, DETA-NCMs, TETA-NCMs, TEPA-NCMs), 吸附温度为 298~348 K, 恒温振荡下吸附 12 h 后, 静置分离, 其吸附示意图如图 10 所示. 用钼蓝分光光度法测定磷酸盐的含量^[35].

图9 $\text{NH}_2\text{-NCMs}$ 的合成示意图

Figure 9 Diagram of the $\text{NH}_2\text{-NCMs}$ preparation procedures
 $n=0$, EDA; $n=1$, DETA; $n=2$, TETA; $n=3$, TEPA

图10 $\text{NH}_2\text{-NCMs}$ 吸附磷酸盐的示意图(以 TEPA-NCMs 为例说明)

Figure 10 Diagram of the process of adsorption of phosphate on $\text{NH}_2\text{-NCMs}$ (TEPA-NCMs taken as an example)

References

- [1] Gao, J. Q.; Xiong, Z. T.; Zhang, J. D.; Zhang, W. H.; Mba, F. O. *Desalination* **2009**, 242, 193.
- [2] Jin, Y.; Wu, Y. J.; Hu, Z. W.; Tang, D. X. *Chem. World* **2010**, 51, 729. (金盈, 吴友吉, 胡章文, 唐定兴, 化学世界, **2010**, 51, 729.)
- [3] Xu, Y. Q.; Gao, S. Q.; Chen, J. F.; Wang, K. *Chin. J. Anal. Chem.* **2011**, 39, 133. (徐燕青, 高生泉, 陈建芳, 王奎, 金海燕, 袁梁英, 李宏亮, 分析化学, **2011**, 39, 133.)
- [4] Sarioglu, M. *Process Biochem.* **2005**, 40, 1599.
- [5] Zach-Maor, A.; Semiat, R.; Shemer, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 357, 440.
- [6] Awual, M. R.; Jyo, A. *Desalination* **2011**, 281, 111.
- [7] Oguz, E. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 281, 62.
- [8] Seida, Y.; Nakano, Y. *Water Res.* **2002**, 36, 1306.
- [9] Tanada, S.; Kabayama, M.; Kawasaki, N.; Sakiyama, T.; Nakamura, T.; Araki, M.; Tamura, T. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 257, 135.
- [10] Saha, B.; Chakraborty, S.; Das, G. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 331, 21.
- [11] Rodrigues, L. A.; da Silva, M. L. C. P. *Desalination* **2010**, 263, 29.
- [12] Zhang, G. S.; Liu, H. J.; Liu, R. P.; Qu, J. H. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 335, 168.
- [13] Lin, J. W.; Liu, Y.; Zhan, Y. H. *Chin. J. Environ. Eng.* **2010**, 4, 575. (林建伟, 刘漪, 詹艳慧, 环境工程学报, **2010**, 4, 575.)
- [14] Onyango, M. S.; Kuchar, D.; Kubota, M.; Matsuda, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 894.
- [15] Awual, M. R.; Jyo, A.; Ihara, T.; Seko, N.; Tamada, M.; Lim, K. T. *Water Res.* **2011**, 45, 4592.
- [16] Krishnan, K. A.; Haridas, A. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 152, 527.
- [17] Anirudhan, T. S.; Senan, P. *Chem. Ecol.* **2011**, 27, 147.
- [18] Anirudan, T. S.; Rijith, S.; Divaya, L. *Sep. Sci. Technol.* **2009**, 44, 2774.
- [19] Chen, J. G.; Kong, H.; Wu, D. Y.; Chen, X. C.; Zhang, D. L.; Sun, Z. H. *J. Hazard. Mater.* **2007**, B139, 293.
- [20] Xiong, J. B.; He, Z. L.; Mahmood, Q.; Liu, D.; Yang, X. E.; Islam, E. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 152, 211.
- [21] Saad, R.; Belkacemi, K.; Hamoudi, S. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 311, 375.
- [22] Gong, H. X.; Hu, P. Z.; Jiang, M. Y.; Huang, X. L.; Shen, T.; Ge, W. W.; Pan, S. D.; Shen, H. Y. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 2673. (龚红霞, 胡培珠, 姜梦芸, 黄晓玲, 沈涛, 葛伟伟, 潘胜东, 沈昊宇, 化学学报, **2011**, 69, 2673.)

- [23] Zhao, Y. G.; Shen, H. Y.; Pan, S. D.; Hu, M. Q. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *182*, 295.
- [24] Murakami, Y.; Sugo, K.; Hirano, M.; Okuyama, T. *Talanta* **2011**, *85*, 1298.
- [25] Garcia-Granda, S.; Khainakou, S. A.; Espina, A.; García, J. R. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2630.
- [26] Nahrappoor, Z.; Ma, S.; Fanson, P. T.; Alexeev, O. S.; Amiridis, M. D. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97*, 439.
- [27] Xu, G. M.; Shi, Z.; Deng, J. *Acta Sci. Circumst.* **2007**, *27*, 402. (许光眉, 施周, 邓军, 环境科学学报, **2007**, *27*, 402.)
- [28] Ma, H. B.; Li, J.; Chen, H.; Zuo, G. Z.; Yu, Y.; Ren, T. H.; Zhao, Y. D. *Tribol. Int.* **2009**, *42*, 940.
- [29] Özacar, M. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *B134*, 218.
- [30] Chen, Z. P.; Gao, B. J.; Yang, X. F. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2008**, *24*, 1417. (陈志萍, 高保娇, 杨晓峰, 物理化学学报, **2008**, *24*, 1417.)
- [31] Zhao, Z. G. *Application Principle of Sorption*, Chemical Industry Press, Beijing, **2005**, pp. 95~97 and 206~209. (赵振国, 吸附作用应用原理, 化学工业出版社, 北京, **2005**, pp. 95~97, 206~209.)
- [32] Yuchi, A.; Ogiso, S.; Muranaka, S.; Niwa, T. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *494*, 81.
- [33] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantines, and Standardization Administration, the People's Republic of China, *GB/T 6813-2008*, **2008**. (中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局和中国国家标准化管理委员会 *GB/T 6813-2008*, **2008**.)
- [34] Zhao, Y. G.; Shen, H. Y.; Shi, J. W.; Chen, X. H.; Jin, M. C. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 5568.
- [35] Ministry of Environmental Protection and General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantines, the People's Republic of China, *GB/T 18918-2002*, **2002**. (国家环境保护总局和国家质量监督检验检疫总局, *GB/T 18918-2002*, **2002**.)

(Cheng, B.; Fan, Y.)