

三乙胺修饰聚苯乙烯微球选择性去除水中的硝酸盐

黄 驰¹, 闫 楠¹, 郭家旺¹, 吴 帆¹, 卢慧洁¹, 王继承¹, 杨文澜^{1,2},
张莉莉³

(1. 扬州大学 环境科学与工程学院, 江苏 扬州 225127; 2. 江苏省环境工程重点实验室,
江苏 南京 210036; 3. 淮阴师范学院 江苏省环境功能材料工程实验室, 江苏 淮安 223300)

摘 要: 通过悬浮共聚-表面氨基化反应制得三乙胺修饰的聚苯乙烯微球(TPM),考察了TPM去除水中硝酸盐的性能。试验结果表明,相较于颗粒活性炭(GAC)、大孔吸附树脂(XAD-4)和离子交换树脂(D201),TPM去除硝酸盐的效果较好。pH值对TPM吸附硝酸盐的效果有影响,当pH值为6~7时具有最大的硝酸盐吸附量(45.23 mg/g)。在有竞争离子存在的条件下,TPM对硝酸盐表现出良好的吸附选择性,这得益于其表面修饰的三乙胺基团上长烷基链的疏水作用。吸附饱和的TPM能够通过NaOH-NaCl混合溶液进行原位再生,再生后的TPM对硝酸盐的吸附性能保持稳定,从而可实现多批次循环吸附。

关键词: 聚苯乙烯微球; 三乙胺; 硝酸盐; pH值; 硫酸盐

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)19-0077-05

Selective Removal of Nitrate from Water by Triethylamine Functionalized Polystyrene Microspheres

HUANG Chi¹, YAN Nan¹, GUO Jia-wang¹, WU Fan¹, LU Hui-jie¹, WANG Ji-cheng¹,
YANG Wen-lan^{1,2}, ZHANG Li-li³

(1. School of Environmental Science & Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China; 2. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Environmental Engineering, Nanjing 210036, China; 3. Jiangsu Engineering Laboratory for Environmental Functional Materials, Huaiyin Normal University, Huai'an 223300, China)

Abstract: Triethylamine functionalized polystyrene microspheres (TPM) were prepared by suspension copolymerization and surface amination reaction, and selective removal of nitrate from water by TPM was investigated. Compared with granular activated carbon (GAC), macroporous polystyrene resin (XAD-4) and ion exchange resin (D201), it was found that TPM had better nitrate removal performance. The pH value had an influence on the effect of nitrate adsorption by TPM. When the pH value was 6-7, the maximum nitrate adsorption capacity of 45.23 mg/g was obtained. Benefited from the hydrophobic effect provided by functionalized triethylamine of longer alkyl group, TPM demonstrated good adsorption selectivity to nitrate in the presence of competing ions. More attractively, the exhausted

基金项目: 江苏省环境工程重点实验室开放基金资助项目(KF2018-004); 江苏省环境功能材料工程实验室开放课题(JSEFM201804); 江苏省研究生实践创新计划项目(SJCX18_0801); 大学生创新创业训练计划项目(X20180465)

通信作者: 杨文澜 E-mail: wlyang@yzu.edu.cn

TPM could be regenerated in situ by NaOH-NaCl binary solution. After regeneration, adsorption property of nitrate by TPM remained stable, so that multiple batches of cyclic adsorption could be achieved.

Key words: polystyrene microsphere; triethylamine; nitrate; pH value; SO_4^{2-}

近年来,地表水和地下水中硝酸盐污染问题引起了人们的广泛关注^[1-3]。尽管一般认为硝酸盐对人体并没有直接危害,但硝酸盐进入人体后会被体内微生物还原为亚硝酸盐,继而引发致癌、致畸、致突变等问题,严重威胁人类的生存和健康^[4]。此外,水体中硝酸盐浓度的增加还会引发富营养化等问题,危害水生态系统^[5]。因此,国家相关标准对水中硝酸盐浓度做了较为严格的规定,其中《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)规定集中式地表水源地中硝酸盐浓度 $\leq 10 \text{ mg/L}$ (以N计,下同)。

目前常用的硝酸盐处理方法包括:零价铁还原法、催化反硝化法、生物反硝化法、膜分离以及吸附/离子交换法等^[6-8],其中吸附/离子交换法因工艺简单、处理效果稳定高效等特点,成为世界卫生组织(WHO)与美国环保署(EPA)共同推荐的处理方法之一^[9],在硝酸盐污染水体的深度处理中得到了推广与应用。而吸附/离子交换法处理硝酸盐污染水体面临的主要问题是:真实受污染水体中往往还伴有其他共存阴离子,如硫酸根、碳酸根、氯离子等,会与硝酸根竞争吸附/离子交换剂上有限的活性位点,影响硝酸盐的去除效率。因此,研发能选择性去除硝酸盐的新型吸附/离子交换材料,成为解决水中硝酸盐污染的迫切需要。

笔者采用悬浮共聚-表面氨基化反应制得三乙胺修饰的聚苯乙烯微球(TPM),通过pH值影响试验、竞争离子试验、热力学和动力学吸附试验、循环吸附-脱附试验、柱吸附试验等,系统研究了TPM对水中硝酸盐的去除效果,分析了其选择性吸附硝酸盐的机理,旨在为吸附/离子交换法在硝酸盐污染水体深度处理中的应用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 TPM 的制备

试验通过悬浮共聚反应制得交联度为8%的苯乙烯-二乙烯苯聚合物微球,然后以氯甲基甲醚为溶剂、无水氯化锌为催化剂,进行氯甲基化反应。将制得的氯甲基化微球充分溶胀,再缓慢加入三乙胺溶液,于50℃条件下搅拌12h,最终制得三乙胺修饰的聚苯乙烯微球。

1.2 试验试剂与材料

盐酸、氢氧化钠、硝酸钾、硫酸钠、氯化钠、三乙胺、无水氯化锌、无水乙醇等均为分析纯试剂。为比较不同材料对硝酸盐的去除性能,选择3种商业化的吸附/离子交换材料开展对比试验,包括:颗粒活性炭(GAC,比表面积为 $920 \text{ m}^2/\text{g}$)、大孔吸附树脂(XAD-4,比表面积为 $760 \text{ m}^2/\text{g}$)、强碱阴离子交换树脂(D201,交换容量为 4.0 mmol/g ,比表面积为 $20.4 \text{ m}^2/\text{g}$)。

1.3 试验方法

1.3.1 静态吸附试验

称取0.05g TPM或其他吸附/离子交换剂,移至250mL锥形瓶中,加入100mL浓度为50mg/L的硝酸盐溶液,用0.1mol/L的HCl或NaOH调节溶液pH值,于20℃下使其吸附平衡。动力学试验中,取0.3g TPM加入到600mL浓度为50mg/L的硝酸盐溶液中,每间隔一定时间取0.5mL溶液测定硝酸盐浓度。热力学试验中,取0.05g TPM加入到100mL浓度分别为10、25、50、75、100mg/L的硝酸盐溶液中,在不同温度下使其吸附平衡。竞争离子试验中,向反应溶液中分别加入一定量的 Na_2SO_4 ,吸附平衡后测定溶液中剩余 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度。

1.3.2 柱吸附试验

准确量取5mL TPM,装入带保温夹套的玻璃吸附柱中(内径为12mm、高为230mm),含有硝酸盐和其他共存离子的模拟水样以一定流速通过吸附柱,用蠕动泵控制流速为5BV/h,间隔一定时间取样,测定出水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度并作穿透曲线。

1.4 分析项目与检测方法

pH值采用台式酸度计测定, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度采用离子色谱法测定,比表面积和孔径分布采用BET分析仪测定。

2 结果与讨论

2.1 TPM 的结构特性

三乙胺修饰聚苯乙烯微球为米白色球形颗粒,见图1(a),直径为0.4~0.7mm。基本结构如图1(b)所示,其由两个功能单元组成:苯乙烯-二乙烯苯聚合物骨架和三乙胺基离子交换基团。TPM的

物化特性:比表面积为 $14.3 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为 15.4 nm ,交换容量为 3.6 mmol/g 。TPM 拥有丰富的孔道结构,可为离子的迁移和扩散提供通道。



图 1 TPM 的外观及结构

Fig. 1 Appearance and structure of TPM

2.2 pH 值对 TPM 吸附性能的影响

pH 值对 TPM 吸附硝酸盐的影响如图 2 所示。可知,在酸性范围内(pH 值 < 6), pH 值升高有利于 TPM 对硝酸盐的吸附,当溶液 pH 值升高至 $6 \sim 7$ 时,TPM 对硝酸盐的吸附量达到最大值。 pH 值进入碱性范围后, OH^- 将与 NO_3^- 竞争吸附/离子交换位点,使得 TPM 对硝酸盐的吸附量迅速下降。因此,酸性或碱性条件均不利于硝酸盐的吸附,且较高的 pH 值对硝酸盐的吸附有更强的抑制作用。综合考虑,后续试验均将溶液 pH 值控制为 6.5 ± 0.1 。

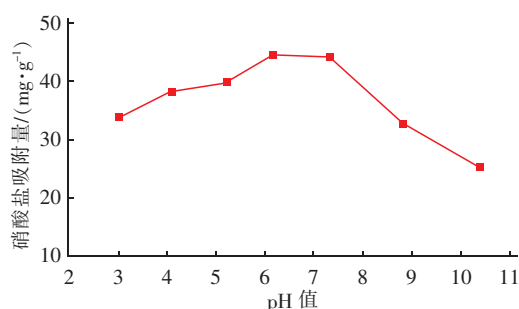


图 2 pH 值对 TPM 吸附硝酸盐的影响

Fig. 2 Effect of pH value on nitrate adsorption by TPM

2.3 不同吸附剂对硝酸盐的吸附效果

图 3 为不同吸附剂对硝酸盐的吸附效果。可以看出,在纯硝酸盐溶液中,不同吸附剂对硝酸盐的吸附量从大到小依次为: $\text{TPM} \approx \text{D201} > \text{XAD-4} > \text{GAC}$ 。虽然 XAD-4 和 GAC 的比表面积远大于 TPM 和 D201,但它们对硝酸盐的吸附量却远小于 TPM 和 D201。这是因为 TPM 和 D201 表面修饰有氨基功能团,在溶液中能通过静电或离子交换作用实现对硝酸根的吸附,而 XAD-4 和 GAC 虽然有较高的比表面积,但表面没有修饰功能基团,无法实现

对高稳定性和高溶解度的硝酸根的吸附。

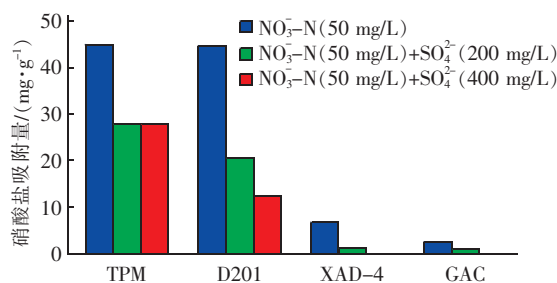


图 3 不同吸附剂对硝酸盐的吸附效果

Fig. 3 Adsorption effect of nitrate by different adsorbents

硫酸根离子比碳酸根、氯离子等具有更强的竞争作用^[10],因此本试验重点考察了硫酸根对吸附剂吸附性能的影响。在硝酸盐和硫酸盐的混合溶液中,不同吸附剂对硝酸盐的吸附量从大到小依次为: $\text{TPM} > \text{D201} > \text{XAD-4} > \text{GAC}$ 。混合溶液中,硫酸根对硝酸根的吸附产生了强烈的竞争作用,使得各吸附剂对硝酸盐的吸附量都大幅下降,而 TPM 对硝酸盐的吸附量仍最高,说明 TPM 对硝酸盐有较强的选择性。对比 D201 和 TPM 的结构可以发现,两者的比表面积相近且 D201 的交换容量略高于 TPM,但修饰 TPM 的功能基团为三乙胺,相比修饰 D201 的三甲胺,其胺基上烷基链更长,因此更加疏水,从而对水合能相对较低的 NO_3^- ($\Delta G^0 = -314 \text{ kJ/mol}$,低于 SO_4^{2-} 的 -1103 kJ/mol) 具有更优的选择吸附性能。这一特性使 TPM 在实际受硝酸盐污染水体的处理中具有较好的应用潜力。

2.4 吸附动力学

TPM 对硝酸盐的吸附动力学结果如图 4 所示。可以看出,在前 25 min ,TPM 对硝酸盐的吸附速率很快,可达到总吸附量的 90% 。随后吸附速率减缓,吸附动力学曲线趋于平稳。反应 50 min 以后,曲线基本不变,总吸附平衡时间约为 60 min 。

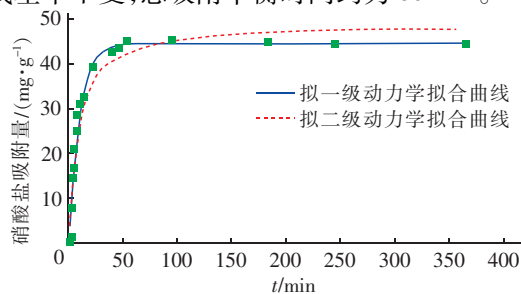


图 4 TPM 对硝酸盐的吸附动力学

Fig. 4 Adsorption kinetics of nitrate by TPM

分别采用拟一级动力学和拟二级动力学方程对吸附数据进行拟合,结果见表1。可以看出拟一级动力学拟合得到的硝酸盐吸附量为44.69 mg/g,与试验值(45.23 mg/g)比较接近,相关系数 R^2 为0.973 5,表明TPM对硝酸盐的吸附更符合拟一级动力学过程。

表1 TPM吸附硝酸盐的动力学拟合参数

Tab.1 Adsorption kinetics parameters of nitrate by TPM

| 项目 | 拟一级动力学 | | | 拟二级动力学 | | |
|----|---------|---------------------------------------|---------|---------|---------------------------------------|---------|
| | K_1 | $q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | R^2 | K_2 | $q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | R^2 |
| 数值 | 0.097 2 | 44.69 | 0.973 5 | 0.002 5 | 49.16 | 0.947 9 |

2.5 等温吸附

对比不同温度下(20、35、50℃)TPM对硝酸盐的吸附效果,结果如图5所示。可以发现,随着温度的升高,TPM对硝酸盐的吸附量逐步下降,说明TPM对硝酸盐的吸附是放热过程。

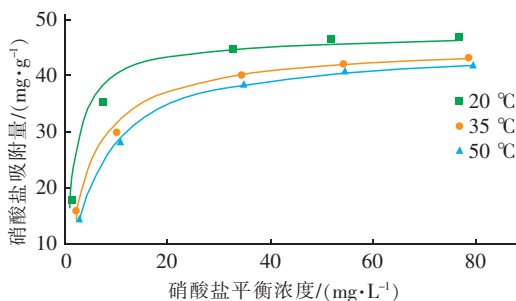


图5 TPM对硝酸盐的等温吸附

Fig.5 Adsorption isotherm of nitrate by TPM

采用Freundlich模型和Langmuir模型对TPM吸附硝酸盐的过程进行拟合,结果见表2。可知,3种温度下Langmuir吸附等温线拟合得到的硝酸盐最大吸附量与试验最大吸附量较为接近,且 R^2 均大于0.98,说明TPM对硝酸盐的吸附符合Langmuir模型,吸附过程主要以单分子层吸附为主。

表2 TPM对硝酸盐的等温吸附模型拟合参数

Tab.2 Adsorption isotherm parameters of nitrate by TPM

| 温度/ ℃ | Freundlich 模型 | | | Langmuir 模型 | | | 试验最大 吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) |
|----------|---------------|-------|---------|---------------------------------------|-------|---------|---|
| | K_f | $1/n$ | R^2 | $q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | K_L | R^2 | |
| 20 | 21.890 | 0.890 | 0.909 7 | 47.27 | 0.55 | 0.980 2 | 46.86 |
| 35 | 15.830 | 0.243 | 0.933 6 | 45.18 | 0.23 | 0.989 3 | 43.35 |
| 50 | 13.620 | 0.271 | 0.921 7 | 45.07 | 0.16 | 0.998 5 | 41.84 |

2.6 循环吸附-再生试验

实际应用中,吸附剂能否有效再生并重复使用

是评价其性能的重要指标。图6为TPM对硝酸盐的序批式循环吸附-再生结果。碱性条件不利于TPM对硝酸盐的吸附,因此可以利用碱液对吸附饱和的TPM进行再生。本试验采用5%的NaOH-NaCl混合溶液对TPM进行再生,再生后使用5%的NaCl溶液对TPM进行漂洗,以确保TPM上的 OH^- 被完全洗脱,避免后续吸附中 OH^- 释放对去除硝酸盐效果的影响。在10批次的循环吸附-再生过程中,TPM对硝酸盐的吸附量没有明显变化,能够保持对硝酸盐的稳定吸附。

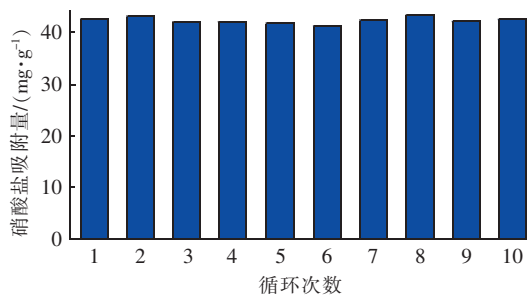


图6 TPM对硝酸盐的序批式循环吸附-再生结果

Fig.6 Sequencing batch cyclic adsorption-regeneration results of nitrate by TPM

2.7 柱吸附试验

进水采用模拟水样,其中 NO_3^- 为20 mg/L、TP为1.5 mg/L、 Cl^- 为65 mg/L、 SO_4^{2-} 为40 mg/L、 Ca^{2+} 为30 mg/L、 Mg^{2+} 为5 mg/L、pH值为 6.5 ± 0.1 。依据《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)的规定,本试验将硝酸盐的穿透点设为10 mg/L,图7为TPM对硝酸盐的柱吸附穿透曲线。

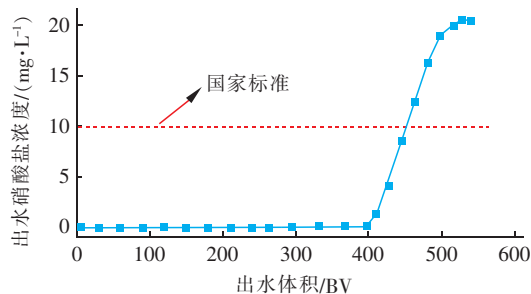


图7 TPM对硝酸盐的柱吸附穿透曲线

Fig.7 Column adsorption penetration curve of nitrate by TPM

从图7可以看出,当吸附达到穿透点时,TPM的有效处理量约为450 BV,在400 BV之前,出水中未检出硝酸盐的存在,说明TPM在模拟水样的柱吸附处理中具有良好的硝酸盐去除能力,可将TPM应用于实际硝酸盐污染水体的处理。

3 结论

① 通过悬浮共聚-表面氨基化反应制得三乙胺修饰的聚苯乙烯微球,与 GAC、XAD-4、D201 这 3 种常用的吸附/离子交换材料相比,TPM 具有最佳的硝酸盐去除性能。

② 在有竞争离子存在的条件下,TPM 对硝酸盐具有良好的吸附选择性,这得益于其表面修饰的三乙胺基团上长烷基链的疏水作用。

③ 溶液 pH 值为中性时,TPM 对硝酸盐的吸附量最大。热力学与动力学试验结果表明,TPM 对硝酸盐的吸附能够在 60 min 内达到平衡,且吸附属于放热反应。

④ 吸附饱和的 TPM 能通过 NaOH-NaCl 混合溶液再生,再生后其吸附性能保持稳定,这在实际硝酸盐污染水体的处理中具有较好的应用潜力。

参考文献:

- [1] 欧阳威,郭波波,张璇. 北方典型灌区不同灌期农田系统中氮素迁移特征分析[J]. 中国环境科学,2013,33(1):123-131.
Ouyang Wei, Guo Bobo, Zhang Xuan. Transfer characteristics of soil nitrogen in northern typical irrigation area under different irrigation periods [J]. China Environmental Science, 2013, 33(1): 123-131 (in Chinese).
- [2] Zhang Y, Shi P, Song J X, *et al.* Application of nitrogen and oxygen isotopes for source and fate identification of nitrate pollution in surface water: a review [J]. Appl Sci, 2019, 9(1): 18.
- [3] Tournebise J, Chaumont C, Mander Ü. Implications for constructed wetlands to mitigate nitrate and pesticide pollution in agricultural drained watersheds [J]. Ecol Eng, 2017, 103: 415-425.
- [4] Wu Y, Wang Y, Wang J N, *et al.* Nitrate removal from water by new polymeric adsorbent modified with amino and quaternary ammonium groups: Batch and column

adsorption study [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 66: 191-199.

- [5] Young J J, Song Y H, Kim J H, *et al.* Simultaneous removal of nitrate, phosphate, and fluoride using a ZVI-packed bed electrolytic cell [J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 52(4/6): 737-743.
- [6] Archana A, Sharma S K, Sobti R. Nitrate removal from ground water: a review [J]. E-J Chem, 2012, 9(4): 1667-1675.
- [7] Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents—a review [J]. J Environ Manage, 2013, 131: 363-374.
- [8] Mohseni-Bandpi A, Elliott D J, Zazouli M A. Biological nitrate removal processes from drinking water supply—a review [J]. J Environ Health Sci Eng, 2013, 11(1): 35.
- [9] Bhatnagar A, Sillanpää M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water [J]. Chem Eng J, 2011, 168(2): 493-504.
- [10] Song H O, Zhou Y, Li A M, *et al.* Selective removal of nitrate from water by a macroporous strong basic anion exchange resin [J]. Desalination, 2012, 296: 53-60.



作者简介:黄驰(1997-),男,江苏张家港人,本科在读,主要研究方向为污水深度处理。

E-mail: 996399560@qq.com

收稿日期:2019-03-25