

水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201710117 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

沈浩, 余健, 任文辉. 聚醚砜/改性凹凸棒杂化微球对双酚 A 的吸附性能 [J]. 环境工程学报, 2018, 12(4): 1013-1021.

SHEN Hao, YU Jian, REN Wenhui. Adsorption properties of polyethersulphone/modified attapulgite hybrid microspheres for bisphenol A [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(4): 1013-1021.

聚醚砜/改性凹凸棒杂化微球对双酚 A 的吸附性能

沈浩, 余健*, 任文辉

湖南大学土木工程学院, 长沙 410082

第一作者: 沈浩 (1990—), 男, 硕士, 研究方向: 水质净化与水污染控制. E-mail: shenhao2602@163.com

* 通信作者, E-mail: jianyu@hnu.edu.com

摘要 以酸热、有机改性凹凸棒和聚醚砜为原料, 利用液-液分离技术制备了聚醚砜/改性凹凸棒毫米级杂化微球。利用扫描电镜和比表面仪分析所制杂化微球表面特征。实验探讨了改性凹凸棒掺杂比和溶液 pH 对杂化微球吸附双酚 A 效果的影响, 并深入研究了吸附动力学和热力学原理。实验结果表明: 杂化微球对双酚 A 的吸附性能受 pH 影响较小; 相比纯聚醚砜微球, 掺杂后的杂化微球对双酚 A 吸附量从 $1.97 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 提升到 $11.80 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$; 吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 模型。根据 Langmuir 模型计算可知, 25°C 时杂化微球最大吸附量为 $116.28 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。5 次乙醇再生后, 杂化微球对双酚 A 的去除依然保持在 95% 以上。杂化微球作为吸附剂在水处理中具有潜在应用价值。

关键词 双酚 A; 凹凸棒; 杂化微球; 吸附

双酚 A (BPA) 是一种人工合成的二苯基甲烷衍生物类有机物, 是世界上生产量最高的化学品之一, 主要用于制造聚碳酸酯塑料。它常在自然水体中被检出, 对水生生物具有急性毒性^[1], 且作为一种内分泌干扰物, 其对男性生殖功能有不良影响, 能够破坏人体甲状腺功能, 会引起代谢功能相关的疾病和心血管疾病等^[2-6]。目前对于含内分泌干扰物污水的处理方法主要有吸附分离法、膜分离法、高级氧化法和生物降解法^[7-10]。相对于其他水处理技术, 吸附法有着去除率高、价格低廉、设计简单、操作容易等优点。

凹凸棒 (attapulgite) 是一种天然纤维状、水合硅酸铝镁类黏土矿物, 常作为吸附剂用于吸附染料、重金属和环境有机毒素等。CHEN 等^[11] 利用十六烷基三甲基溴化铵改性凹凸棒显著提高了其对刚果红染料的吸附能力。LU 等^[12] 发现, 利用共沉淀法制备的凹凸棒氧化铁磁性复合材料对水中重金属铊 (Ⅲ) 具有良好的吸附效果, 而且可利用磁分离法回收。XI 等^[13] 利用阳离子表面活性剂十八烷基三甲基溴化铵和双二甲基溴化铵改性凹凸棒, 并研究了其对阴离子除草剂 2,4-二氯苯氧乙酸的吸附效果。

目前, 国内外对凹凸棒作为吸附剂的研究尚存不足和难点: 1) 研究人员对于凹凸棒的研究大都是粉末状, 粉末状吸附剂虽然吸附效果好, 但是难以回收再利用; 2) 改性方法和吸附对象过于单一; 3) 应用凹凸棒对环境有机毒素 (例如农药类、消毒副产物类、内分泌干扰类等) 进行吸附的研究较少; 4) 对于机理的研究不够深入; 5) 对于吸附后废弃物处理的研究较少, 实际应用中容易再次进入环境造成二次污染。

聚醚砜(PES)是一种非晶态聚合物。它具有耐蒸气和过热水性能好、吸水性能良好、尺寸稳定性好、对酸和碱等无机药品及溶剂有优良的耐药品性等优点。将PES溶解在N,N-二甲基乙酰胺溶剂中,利用液-液分离技术可形成空隙丰富的毫米级球体颗粒。为增强微球的吸附性能,研究利用改性凹凸棒掺杂在PES微球中制成杂化微球。这种杂化微球相对于其他吸附剂的优势在于:1)相对于粉末吸附剂,毫米级微球更易于从水中分离;2)相对于纯PES多孔微球,吸附性能得到了显著提高;3)回收和再生利用性好,损失率低,吸附剂的最终处置方便;4)在水中形态稳定,不会造成水体二次污染;5)可作为滤柱或滤池的填料,结合其他水处理方法处理污水。

本研究采用扫描电镜和比表面仪分析杂化微球的外观尺寸、掺杂状况、比表面积、孔隙率和总微孔容量;研究掺杂比、pH因素对杂化微球吸附BPA性能的影响;利用动力学和热力学原理探究杂化微球对BPA的吸附机理;最后研究了再生次数对杂化微球吸附效果的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

实验所用的凹凸棒原矿来自江苏省盱眙县矿床,其化学组成为 $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,结构为层链状,通道横断面约 $0.37\text{ nm} \times 0.63\text{ nm}$ 。PES(PES, Ultrason E6020P, CAS Number: 25608-63-3 Germany BASF)材料购自常州市环特化工有限公司,纯度在99%以上。BPA、N,N-二甲基溴化铵(DMAC)、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)等实验药剂购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,为分析纯。实验用水取自中沃水务ZWL-LS1-20型超纯水机,电阻率在 $18.25\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

采用高效液相色谱仪(安捷伦1260型)检测水中BPA的浓度:高效液相色谱的紫外检测器检测波长为 278 nm ;柱温为 $30\text{ }^\circ\text{C}$;流动相为 $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=70:30$;等度洗脱;流速控制在 $0.8\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;自动进样器;进样量为 $10\text{ }\mu\text{L}$ 。

利用扫描电镜(日立S-4800型)和比表面仪(美国康塔公司Autosorb IQ型)对杂化微球进行表征。

1.2 PES/改性凹凸棒杂化微球制备

1.2.1 凹凸棒提纯

将凹凸棒原矿研磨至100目,加入DMAC溶液中剪切搅拌24 h,将混合溶液静置沉淀后,取上层悬浮液离心分离,将分离物质烘干,研磨至100目,即得精制凹凸棒^[14]。

1.2.2 PES/改性凹凸棒杂化微球制备

酸热改性处理^[15]:将精制凹凸棒浸入 $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸中水浴活化70 min,沉淀物取出抽滤,用蒸馏水反复洗涤至中性后置于马弗炉($200\text{ }^\circ\text{C}$)中焙烧2 h,100目分样筛筛分,即得酸热改性凹凸棒(AH-ATT)。

有机改性处理^[16]:取一定量CTMAB、AH-ATT分散于乙醇/水混合溶液中搅拌24 h,取过滤物水洗至上清液不含溴离子,烘干过筛(100目),即得有机改性凹凸棒(OAH-ATT)。

杂化微球制备^[17]:将PES溶解在DMAC中配置成质量分数12%的溶液,在溶液中加入OAH-ATT后充分搅拌,后将混合溶液在室温下以 $60\sim 100\text{ 滴} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度滴入蒸馏水中,制得杂化微球。将制成的微球用蒸馏水清洗后,再用乙醇浸泡清洗,烘干备用。

1.3 等电点分析

利用pH漂移法^[18]测定杂化微球的等电点。称取 0.075 g 掺杂比为2:1的杂化微球置于 20 mL 、不同pH($2\sim 12$) $0.05\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaCl溶液中。在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的振荡培养箱中振荡5 d,记录吸附平衡后溶液的pH。以初始pH为x轴,以平衡pH为y轴,绘制曲线。与直线 $y=x$ 的交叉点,即是杂化微球的等电点。

1.4 杂化微球对 BPA 吸附效果的实验

称取 0.075 g 杂化微球于 20 mL、50 μmol·L⁻¹ 的 BPA 溶液中。在 25 ℃、200 r·min⁻¹ 的振荡培养箱中振荡 5 d。考察掺杂比 (OAH-ATT:PES 为 0:1、0.5:1、1:1、1.5:1、2:1, 将其依次命名为 PA1、PA2、PA3、PA4、PA5)、pH (2、4、6、8、10、12) 对吸附效果的影响。为研究吸附动力学, 在 25 ℃、200 r·min⁻¹、pH 6 条件下分别投加 0.075 g 掺杂比为 1:2 的杂化微球于 20 mL 不同浓度 BPA (50、100、150、200、250 μmol·L⁻¹) 溶液中, 考察杂化微球的吸附效果。为研究吸附热力学, 在转速 200 r·min⁻¹、pH 6 条件下投加 0.075 g 掺杂比为 1:2 的杂化微球于 20 mL 不同浓度 BPA (50~500 μmol·L⁻¹) 溶液中, 分别考察 25、40、55 ℃ 温度下吸附效果。

1.5 杂化微球再生实验

考虑到酸碱再生所产生的浓缩液难以处理, 实验采用纯乙醇作为再生液。称取 0.075 g 掺杂比为 2:1 的杂化微球加入 20 mL、pH 6、50 μmol·L⁻¹ 的 BPA 溶液中, 在 25 ℃、200 r·min⁻¹ 的振荡培养箱中振荡 5 d。将吸附平衡后的杂化微球置于 20 mL 乙醇溶液中, 在 25 ℃、200 r·min⁻¹ 的振荡培养箱中再生 1 d。之后用超纯水反复清洗 3 遍, 烘干。再次重复吸附实验。总计进行 5 次再生吸附实验。

以上所有实验重复 3 次, 数据取平均值。

2 结果和分析

2.1 杂化微球的表现特征

杂化微球的直径、孔隙率和总微孔容量^[19]按式 (1)、式 (2) 和式 (3) 计算:

直径:
$$D = \left(\frac{6 (W_A (1 - C) / \rho_p + W_A C / \rho_c + (W_B - W_A) / \rho_w)}{n\pi} \right)^{1/3} \tag{1}$$

孔隙率:
$$P = \frac{(W_B - W_A) / \rho_w}{(W_A (1 - C) / \rho_p + W_A C / \rho_c + (W_B - W_A) / \rho_w)} \times 100\% \tag{2}$$

总微孔容量:
$$V_F = \frac{n\pi D^3 P}{6W_A} \tag{3}$$

式中: W_A 为烘干后杂化微球的质量, g; W_B 为烘干前杂化微球的质量, g; ρ_w 为水的密度, $\rho_w=1.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; ρ_p 为 PES 的密度, $\rho_p=1.43 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; ρ_c 为改性凹凸棒的密度, $\rho_c=1.67 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; n 为所选取称量杂化微球的数量, $n=25$; C 为改性凹凸棒在杂化微球中所占比例, %。

杂化微球的直径、比表面积、孔隙率和总微孔容量计算结果见表 1。在表 1 中, 随着改性凹凸棒掺杂量的提升, 杂化微球的孔隙率和总微孔容量逐渐减小, 但比表面积逐渐增大。

表 1 杂化微球直径、比表面积、孔隙率和总微孔容量

Table 1 Diameter, specific surface area, porosity and total micropore capacity of hybrid microspheres					
名称	改性凹凸棒:PES	直径/mm	比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔隙率/%	总微孔容量/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
PA1	0:1	2.41 ± 0.12	10.21 ± 0.13	80.21 ± 0.13	5.21 ± 0.13
PA2	0.5:1	2.74 ± 0.14	22.17 ± 0.18	76.21 ± 0.15	2.81 ± 0.13
PA3	1:1	2.71 ± 0.15	34.77 ± 0.21	75.49 ± 0.13	2.55 ± 0.14
PA4	1.5:1	2.98 ± 0.13	46.32 ± 0.15	74.33 ± 0.14	2.13 ± 0.11
PA5	2:1	2.95 ± 0.11	53.06 ± 0.19	73.21 ± 0.14	1.82 ± 0.12

图 1 分别为杂化微球 PA1、PA2、PA3、PA4、PA5 扫描电镜的结果。图 1 中杂化微球的特征如下: 1) 纯 PES 微球在成球过程中, 会形成一个中间空隙, PES 材料包裹中间空隙成球; 2) 随着改性凹

凸棒掺杂量的增加,杂化微球内部的空隙逐渐减小;3)改性凹凸棒掺杂过程中,会优先填充微球边缘的空隙,随着掺杂量的增加,逐渐填充微球内部空隙;4)通过对比 PA4 和 PA5 可知,随着微球中大孔隙被填满,继续增加掺杂量,改性凹凸棒会填充在微球的小孔隙中,从而使微球更加密实。

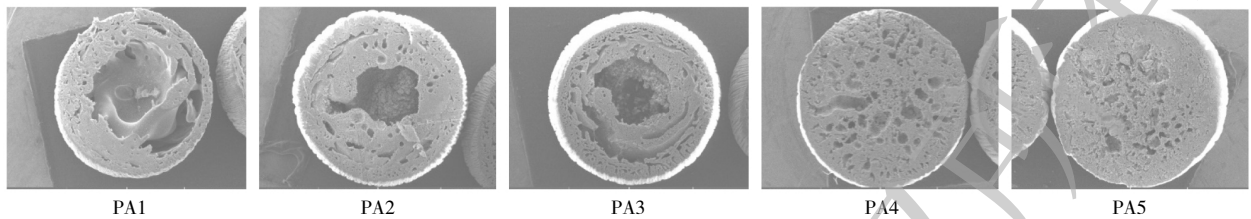


图 1 杂化微球扫描电镜结果

Fig. 1 SEM results of hybrid microspheres

2.2 等电点分析

利用 pH 漂移法,绘制初始 pH 和平衡 pH 的曲线如图 2 所示。图 2 中曲线与直线 $y=x$ 的交点 (4.67) 为杂化微球的等电点 PZC。这说明当溶液中 pH 高于 PZC 时,杂化微球带负电;当溶液中 pH 低于 PZC 时,杂化微球带正电。

2.3 pH 对吸附效果的影响

在图 3 中,随着溶液的 pH 从 2 增加到 12,杂化微球对 BPA 的吸附量从 $11.61 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $12.49 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$,增加幅度较小。BPA 的 pK_a 值在 9.59~11.30 之间,故其在碱性条件下会发生电离,使得溶液的 pH 有所降低。在碱性的条件下,电离的双酚 A 阴离子和改性凹凸棒之间的静电斥力增强,不利于 BPA 吸附。但是,双酚 A 阴离子基团可与 CTMAB 阳离子基团结合,疏水的苯环基团分布于十六烷基碳链相中,再加上中性或碱性条件更有利于 CTMAB 负载在凹凸棒上,从而有利于 BPA 吸附。由于 CTMAB 的有利影响强于静电斥力的不利影响,杂化微球对 BPA 的吸附量随 pH 的增加而有所增加。

2.4 改性凹凸棒掺杂量对吸附效果的影响

在图 4 中,当杂化微球的掺杂比从 0:1 增至 2:1 时,其对 BPA 的吸附量从 $1.97 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $11.80 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。并且纯的 PES 微球对 BPA 的吸附效果很差,只有 $1.97 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$,而当掺杂比达到 1:2 时,杂化微球对 BPA 的吸附效果提升到了 $11.80 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这说明对吸附 BPA 起主要作用的是改性凹凸棒,而 PES 在杂化微球中起着骨架支撑的作用。在表 1 中,随着掺杂比的增加,杂化微球孔隙率和总微孔容量减小,而比表面积增加。当掺杂比从 0:1 增加到 1.5:1 时,杂化微球孔隙率和总微孔容量的减小对吸附效果影响并不大,比表面积的增大增加了杂化微球的吸附量;但当掺杂比从 1.5:1 增加到 2:1 时,比表面积的增加没能有效地增加活性吸附位点,这是由于随着孔隙率和总微

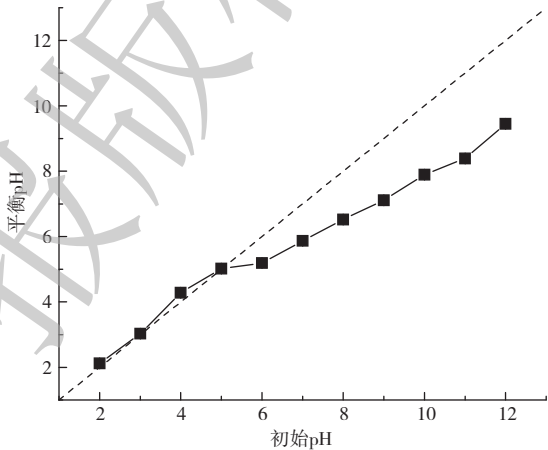


图 2 杂化微球的 PZC

Fig. 2 PZC of hybrid microspheres

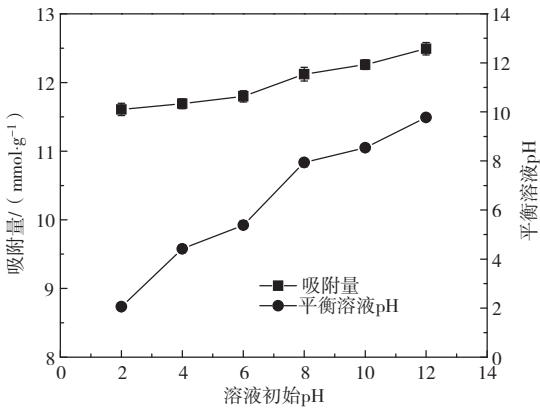


图 3 pH 对吸附效果的影响

Fig. 3 Effect of pH on adsorption

孔容量进一步减小, 导致杂化微球没有足够的容量体积达到吸附平衡, 从而导致吸附量增幅较少。

2.5 吸附动力学分析

从图 5 可知, 经过 4 d 时间, 杂化微球对 BPA 的吸附达到饱和。并且随着 BPA 初始浓度的增加, 杂化微球对其吸附量也随之增大。BPA 的初始浓度为克服其在水溶液和固相之间传质阻力提供了重要的驱动力。因此, BPA 的初始浓度越高, 吸附效果越强, 即杂化微球对其吸附量越大。

吸附动力学一般用来描述吸附材料对吸附物质的吸附速率或阐释吸附过程(机理)。本研究拟采用准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散模型来描述杂化微球对 BPA 吸附速率, 阐释其吸附过程(机理)。准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散模型线性方程^[20-22] 见式(4)、式(5)、式(6):

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

$$q_t = k_p t^{0.5} + C$$

式中: q_e 为吸附平衡时的吸附量, $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$; q_t 为 t 时刻吸附量, $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 为准一级动力学模型速率常数, h^{-1} ; k_2 为准二级动力学模型速率常数, $\text{g}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{h})^{-1}$; k_p 为颗粒内扩散模型速率常数, $\mu\text{mol}\cdot(\text{h}^{0.5}\cdot\text{g})^{-1}$; C 为内扩散模型方程截距, $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

表 2 为准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散模型对吸附过程的拟合结果。在表 2 中, 相对于准一级动力学模型, 准二级动力学模型具有更高相关系数 ($R^2>0.992$), 且理论计算的吸附量与实验的吸附量吻合较好, 表明该吸附过程符合准二级动力学模型。 q_e 值随着初始 BPA 浓度的增加而增加, 而速率常数 (k_2) 却下降, 这可能是由于一定量吸附剂所提供的吸附位点有限, 在较低浓度下, BPA 在杂化微球上吸附竞争较小; 而高浓度下, BPA 的吸附竞争较大。

颗粒内扩散模型对吸附过程拟合结果显示 q_t 和 $t^{0.5}$ 呈现多组线性关系。可将吸附过程分为 2 个阶段: 阶段 I 吸附过程进行较快, 6 h 内 BPA 的去除率占总去除率的 45% 左右, 这一阶段大孔隙扩散占主导地位, BPA 迅速被吸附到大孔隙最外层的活性位点上; 阶段 II 吸附过程进行较慢, 杂化微球接近 4 d 才达到最终吸附平衡, BPA 的去除率占总去除率的 55% 左右, 这一阶段外层活性位点饱和后, BPA 分子不得不进入微孔中活性位点, 颗粒内扩散占主导作用。在不同搅拌速度下进行吸附实验, 发现阶段 I 的 k_p 值变化不大, 证明阶段 I 不受粒子边界层扩散的影响。因此, 阶段 I

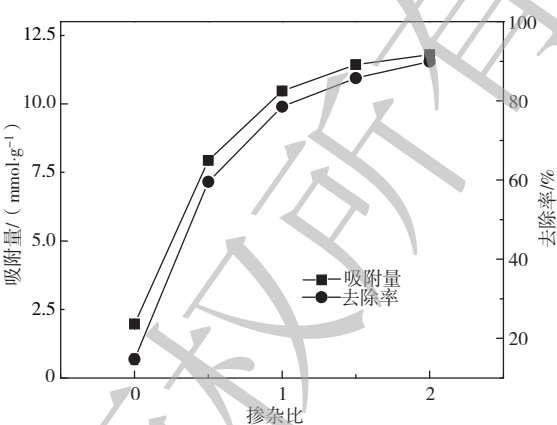


图 4 改性凹凸棒掺杂量对吸附效果的影响
Fig. 4 Effect of doping content of OAH-ATT on adsorption

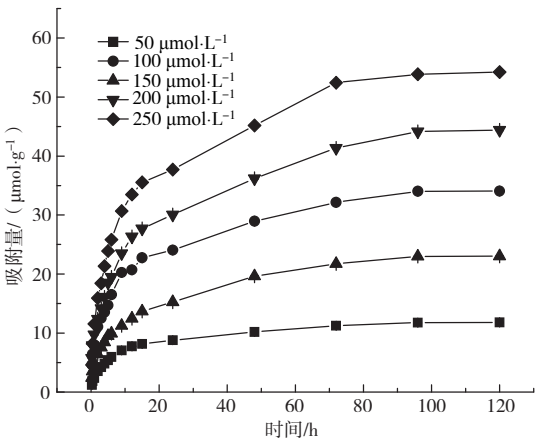


图 5 BPA 初始浓度对吸附效果的影响
Fig. 5 Effect of BPA initial concentration on adsorption

是大孔隙扩散过程, 阶段 II 是颗粒内扩散过程。

表 2 不同 BPA 浓度下动力学拟合参数
Table 2 Kinetic fitting parameters at different BPA concentrations

$C_0/$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$q_{e, \text{exp}}/$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	准一级动力学			准二级动力学			阶段 I		阶段 II	
		$q_{e, \text{cal}}/$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	k_1	R_1^2	$q_{e, \text{cal}}/$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	k_2	R_2^2	k_{p1}	R_{p1}^2	k_{p2}	R_{p2}^2
50	11.80	9.98	-0.059	0.892 5	12.25	0.014	0.996 9	2.39	0.998 4	0.73	0.990 7
100	23.02	20.81	-0.054	0.906 4	24.15	0.005 4	0.992 1	3.82	0.993 5	1.91	0.991 9
150	34.07	28.74	-0.056	0.883 5	35.21	0.004 7	0.994 7	5.79	0.991 2	2.19	0.993
200	44.40	35.83	-0.043	0.937 5	46.08	0.003 1	0.992 3	6.89	0.995 7	3.08	0.993 2
250	54.21	42.59	-0.046	0.970 4	56.50	0.002 7	0.994 8	10.51	0.994 4	3.74	0.990 7

注: $q_{e, \text{exp}}$ 为实验得到的平衡时吸附量; $q_{e, \text{cal}}$ 为计算得到的平衡时吸附量。

2.6 吸附热力学分析

为了研究杂化微球对 BPA 的吸附特性, 在 3 种不同温度下, 令其吸附不同浓度的 BPA 溶液, 得到 3 个温度下的吸附等温线, 见图 6。杂化微球的吸附量随着 BPA 初始浓度的增加而增加, 并且在 BPA 初始浓度高于 $500 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 杂化微球的吸附量接近平衡。分别利用 Langmuir 和 Freundlich 方程 (式 (7)、式 (8)) 来拟合杂化微球吸附 BPA 的热力学过程, 结果见表 3。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L}$$

(7)

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e$$

(8)

式中: q_e 为平衡时杂化微球的吸附量, $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 为液相中 BPA 的浓度, $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; q_m 是与最大吸附容量有关的 Langmuir 常数, $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 是与吸附能有关的 Langmuir 常数, $\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$; K_F 是与吸附容量相关的 Freundlich 常数, $\mu\text{mol}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$; n 是与吸附剂强度相关的 Freundlich 常数。

从表 3 可知, 杂化微球吸附 BPA 的过程更加符合 Langmuir 吸附热力学模型, 相关系数均高于 0.99。这表明吸附过程是均匀单分子层表面吸附; 在 298、313、328 K 的条件下, 杂化微球最大吸附量为 116.28、114.94、106.38 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。根据 Langmuir 模型定义的分离系数为 $R_L=1/(1+K_L C_0)$, C_0 为溶液的初始浓度, $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由于 BPA 的初始浓度为 50~500 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 从而可知 $0<R_L<1$ 。故杂化微球吸附 BPA 为优惠吸附过程^[23]。根据 Freundlich 模型拟合结果, 可知 $0<1/n<1$, 说明表面吸附比较容易进行^[24]。

温度对 BPA 的吸附起重要作用, 通过计算热力学参数 Gibbs 自由能 ΔG^0 、标准焓变 ΔH^0 和标准熵变 ΔS^0 , 可更加深入了解杂化微球吸附 BPA 的吸附热力学原理。 ΔG^0 、 ΔH^0 和 ΔS^0 可通过式 (9)、式 (10) 计算:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L$$

(9)

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

(10)

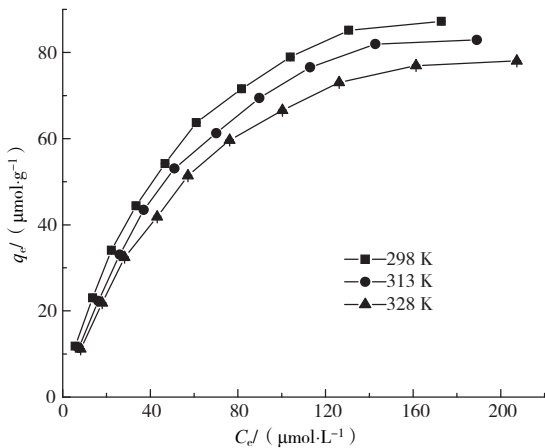


图 6 吸附等温线
Fig. 6 Adsorption isotherm

式中: R 为气体常数, 取值 $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为热力学温度, K ; ΔG^0 为 Gibbs 自由能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔH^0 为标准焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS^0 为标准熵变, $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 。以 $\ln K_L$ 对 $1/T$ 作图, 由其截距和斜率求 ΔH^0 和 ΔS^0 。所求 ΔG^0 、 ΔH^0 和 ΔS^0 见表 3。

通常情况下, 自由能在 $0 \sim -20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 吸附为物理吸附过程; 自由能在 $-80 \sim -400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 吸附为化学吸附过程^[25]。从表 3 知, 杂化微球对 BPA 的吸附过程中自由能为负值, 且在 $-25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右, 说明整个吸附是自发的、以物理吸附为主。而且随着温度的增长, 自由能的绝对值增大但不显著, 说明温度对整个吸附过程影响较小。表 3 中 ΔH^0 为负值, 且绝对值小于 $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明吸附过程是一个放热反应, 并且以物理吸附为主^[26]。在固液相吸附体系中, 溶质吸附在吸附剂吸附位点是熵减少的过程; 溶剂从吸附剂吸附位点上解析是熵增大的过程^[27]。表 3 中 ΔS^0 为正值, 说明杂化微球吸附 BPA 的反应是熵增大的过程。这可能由于溶液中 BPA 分子不完全以分子形式存在, 而是以水合分子的形式存在。BPA 的水合分子先被吸附在杂化微球吸附位点上, 之后结合水从位点上解离出来, 进入溶液中, 并且解析时熵增大值比吸附时熵减小值大, 所以会出现 ΔS^0 为正值的情况。

表 3 不同 BPA 浓度下动力学拟合参数

Table 3 Kinetic fitting parameters at different BPA concentrations

T/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型			热力学参数		
	$q_m/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1})$	R^2	$K_f/(\mu\text{mol}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2	$\Delta G^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0/(\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1})$
298	116.28	0.019	0.996 9	4.88	1.67	0.969 8	-24.41		
313	114.94	0.016	0.992 5	4.03	1.61	0.960 5	-25.19	-5.62	-5.62
328	106.38	0.015 5	0.992 6	3.81	1.64	0.955 9	-26.31		

2.7 杂化微球的再生

由于吸附剂的再生和再利用对其选择起着重要的作用, 同时为了避免再生后浓缩液的处理成为问题, 根据相似相容原理, 研究选取乙醇作为再生溶液。从图 7 可知, 5 次再生后, 杂化微球对 BPA 的去除效果依然保持在 95% 以上。利用乙醇可有效再生杂化微球。这是由于杂化微球吸附 BPA 以物理吸附为主, BPA 在吸附位点上不牢固, 容易被解析下来。故杂化微球具有优异的再利用性能。再生后的 BPA 和乙醇混合溶液亦可通过蒸馏的方法分离。

3 结论

- 1) 相比于纯 PES 微球, 杂化微球对 BPA 的吸附量从 $1.97 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 提升到 $11.80 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。并且杂化微球对 BPA 吸附量受 pH 的影响较小。
- 2) 杂化微球对 BPA 吸附过程符合准二级动力学模型, 可分为 2 个阶段: 阶段 I 进行快, 是大孔隙扩散过程; 阶段 II 进行缓慢, 是颗粒内扩散过程。
- 3) 吸附过程符合 Langmuir 模型, 是均匀单分子层表面吸附, 也属于优惠吸附类型。25 °C 时杂化微球最大吸附量为 $116.28 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。杂化微球吸附 BPA 是熵增大、以物理吸附为主的放热反应。
- 4) 5 次乙醇再生后, 杂化微球对 BPA 的去除效果依然保持在 95% 以上, 重复利用性能优异。

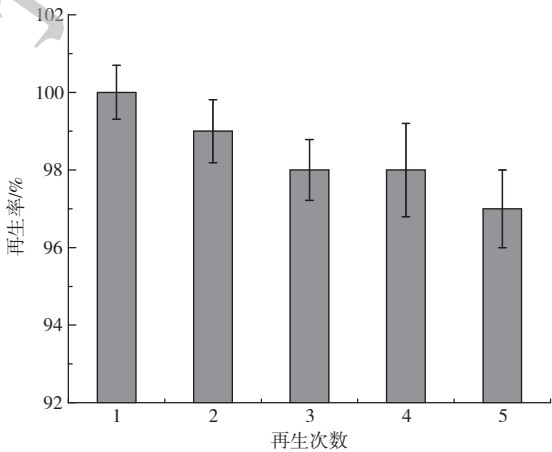


图 7 再生次数对吸附效果的影响

Fig. 7 Effect of regeneration times on adsorption

参考文献

- [1] KANG J H, KATAYAMA Y, KONDO F. Biodegradation or metabolism of bisphenol A: From microorganisms to mammals[J]. *Toxicology*,2006,217(2/3):81-90. DOI:10.1016/j.tox.2005.10.001.
- [2] ZHUANG W, WU K, WANG Y, et al. Association of serum bisphenol-A concentration and male reproductive function among exposed workers[J]. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*,2015,68(1):38-45. DOI:10.1007/s00244-014-0078-7.
- [3] MÍNGUEZALARCÓN L, HAUSER R, GASKINS A J. Effects of bisphenol A on male and couple reproductive health: A review[J]. *Fertility & Sterility*,2016,106(4):864-870. DOI:10.1016/j.fertnstert.2016.07.1118.
- [4] ANDRIANOU X D, GÄNGLER S, PICIU A, et al. Human exposures to bisphenol A, bisphenol F and chlorinated bisphenol A derivatives and thyroid Function[J]. *Plos One*,2016,11(10):e0155237. DOI:10.1371/journal.pone.0155237.
- [5] SHARPE R M, DRAKE A J. Bisphenol a and metabolic syndrome[J]. *Endocrinology*,2010,151(6):2404-2407. DOI:10.1210/en.2010-0445.
- [6] STEVEN G C. Association of exposure to bisphenol A and incidence of cardiovascular disease and hypertension[J]. *Journal of Clinical Hypertension*,2015,17(9):737-739. DOI:10.1111/jch.12568.
- [7] DELGADO L F, CHARLES P, GLUCINA K, et al. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon: A review[J]. *Science of the Total Environment*,2012,435-436(7):509-525. DOI:10.1016/j.scitotenv.2012.07.046.
- [8] YOON Y, WESTERHOFF P, SNYDER S A, et al. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes[J]. *Desalination*,2007,202(1):16-23. DOI:10.1016/j.desal.2005.12.033.
- [9] GMUREK M, OLAK-KUCHARCZYK M, LEDAKOWICZ S. Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*,2017,310(2):437-456. DOI:10.1016/j.cej.2016.05.014.
- [10] ZHANG C, LI Y, WANG C, et al. Occurrence of endocrine disrupting compounds in aqueous environment and their bacterial degradation: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*,2016,46(1):1-59. DOI:10.1080/10643389.2015.1061881.
- [11] CHEN H, ZHAO J. Adsorption study for removal of congo red anionic dye using organo-attapulgit[J]. *Adsorption*,2009,15(4):381-389. DOI:10.1007/s10450-009-9155-z.
- [12] LU Z, HAO Z, WANG J, et al. Efficient removal of europium from aqueous solutions using attapulgite-iron oxide magnetic composites[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*,2016,34:374-381. DOI:10.1016/j.jiec.2015.12.013.
- [13] XI Y, MALLAVARAPU M, NAIDU R. Adsorption of the herbicide 2,4-D on organo-palygorskite[J]. *Applied Clay Science*,2010,49(3):255-261. DOI:10.1016/j.clay.2010.05.015.
- [14] 金叶玲,陈静,钱运华,等.纯化凹凸棒石黏土的理化表征与纯化机理[J]. *煤炭学报*,2005,30(5):642-646.
- [15] 吕东琴,周仕学,张同环,等.凹凸棒石的提纯及改性对其吸附性能的影响[J]. *广东化工*,2010,37(4):59-60.
- [16] ZHAO C, WEI Q, YANG K, et al. Preparation of porous polysulfone beads for selective removal of endocrine disruptors[J]. *Separation & Purification Technology*,2004,40(3):297-302. DOI:10.1016/j.seppur.2004.03.007.
- [17] CAO F, BAI P, LI H, et al. Preparation of polyethersulfone-organophilic montmorillonite hybrid particles for the removal of bisphenol A[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2009,162(2):791-798. DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.05.102.
- [18] LAZAREVIĆ S, JANKOVIĆ-CASTVAN I, JOVANOVIĆ D, et al. Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolites[J]. *Applied Clay Science*,2007,37(1/2):47-57. DOI:10.1016/j.clay.2006.11.008.
- [19] DENG X, WANG T, ZHAO F, et al. Poly(ether sulfone)/activated carbon hybrid beads for creatinine adsorption[J]. *Journal of Applied Polymer Science*,2007,103(2):1085-1092. DOI:10.1002/app.25344.
- [20] TÜTEM E, APAK R, NAL F. Adsorptive removal of chlorophenols from water by bituminous shale[J]. *Water Research*,1998,32(8):2315-2324. DOI:10.1016/S0043-1354(97)00476-4.
- [21] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*,1999,34(5):451-465. DOI:10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [22] MALL I D, SRIVASTAVA V C, AGARWAL N K. Adsorptive removal of Auramine-O: Kinetic and equilibrium study[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2007,143(1/2):386-395. DOI:10.1016/j.jhazmat.2006.09.059.

- [23] SHARMA Y C, SINHA A S K, UPADHYAY S N. Characterization and adsorption studies of cocos *Nucifera* L. activated carbon for the removal of methylene blue from aqueous solutions[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55(8): 11-18. DOI:10.1021/jc900937f.
- [24] CHEN Y, ZHANG D. Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies of flavones from vaccinium bracteatum thimb leaves on NKA-2 resin[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254(20): 579-585. DOI:10.1016/j.cej.2014.05.120.
- [25] MUNAGAPATI V S, KIM D S. Adsorption of anionic azo dye congo red from aqueous solution by cationic modified orange peel powder[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 220: 540-548. DOI:10.1016/j.molliq.2016.04.119.
- [26] LIU Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated?[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2009, 54(7): 1981-1985. DOI:10.1021/jc800661q.
- [27] BACCAR R, BLÁNQUEZ P, BOUZID J, et al. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of a tannery dye onto an activated carbon prepared from an agricultural by-product[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106: 408-415. DOI:10.1016/j.fuproc.2012.09.006.

(本文责任编辑: 郑晓梅)

Adsorption properties of polyethersulphone/modified attapulgite hybrid microspheres for bisphenol A

SHEN Hao, YU Jian^{*}, REN Wenhui

School of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China

Abstract By liquid-liquid separation technique, polyethersulphone/modified attapulgite hybrid microspheres were prepared with acid, heat and organic modified attapulgite and polyethersulphone. The apparent characteristics of hybrid microspheres were analyzed by scanning electron microscope and BET surface analyzer. The effects of modified attapulgite dosage and solution pH on adsorption of bisphenol A on the hybrid microspheres were investigated. Kinetic and thermodynamic principles were applied to describe adsorption process. The results show that adsorption properties of hybrid microspheres were less affected by pH. Compared of polyethersulphone microspheres, the adsorption capacity of hybrid microspheres for bisphenol A increased from $1.97 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ to $11.80 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Adsorption process fits with pseudo second-order kinetic model and Langmuir model. According to Langmuir model, maximum adsorption capacity of hybrid microspheres is $116.28 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ at 25°C . After the fifth regeneration with ethanol, the removal efficiency of bisphenol A kept above 95%. Hybrid microspheres have potential applications in water treatment as novel adsorbent.

Key words bisphenol A; attapulgite; hybrid microspheres; adsorption