



苯并咪唑基多孔聚合物的设计、制备及快速吸附金霉素研究

张丽丽, 南海, 张华新

(荆楚理工学院化工与制药学院, 湖北荆门 448000)

[摘要] 普通吸附剂对金霉素吸附速率慢、效率低。以苯并咪唑为功能单体, 1,4-二氯苄(DCX)和 1,4-联苯二氯苄(BCMBP)分别为交联剂, 通过一步 Friedel-Crafts 反应合成了超交联聚合物 HCP-DCX 和 HCP-BCMBP。比较发现, 交联剂对聚合物的形貌、组成、孔结构都产生了重要影响, HCP-BCMBP 是由纳米颗粒随机堆积连接而成的多级孔结构, 其 BET 比表面积($1\,397\text{ m}^2/\text{g}$)、孔容($1.488\text{ cm}^3/\text{g}$)、含氮质量分数(0.96%)均显著高于 HCP-DCX。因此, HCP-BCMBP 对金霉素表现出更为优异的吸附性能, 在 pH=5, 金霉素初始质量浓度为 500 mg/L, HCP-BCMBP 投加质量浓度为 1.0 g/L 条件下, 30 min 内 HCP-BCMBP 对金霉素的吸附量可达 413 mg/g, 与已报道的其他吸附剂相比有明显的优势。此外, 分析了超交联聚合物吸附金霉素的动力学、吸附等温线及吸附机理, 证实氢键、 π - π 作用、静电作用是主要的吸附机制。

[关键词] 超交联; 金霉素; 分级孔; 吸附; 动力学

[中图分类号] TQ424; X703

[文献标识码] A

[文章编号] 1005-829X(2023)03-0064-07

Design, preparation of benzimidazole-based porous polymers and its rapid adsorption of chlortetracycline

ZHANG Lili, NAN Hai, ZHANG Huaxin

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Jingchu University of Technology, Jingmen 448000, China)

Abstract: The adsorption rate and efficiency of chlortetracycline by common adsorbents are very limited. In this work, benzimidazole as functional monomer, two benzimidazole-based hyper-crosslinked polymers, HCP-DCX and HCP-BCMBP, were synthesized by one-step Friedel-Crafts alkylation reaction using 1,4-benzyl dichloride (DCX) and 1,4-bisbenzyl dichloride (BCMBP) as crosslinking agents, respectively. It was found that the crosslinking agent had an important effect on the morphology, composition and pore structure of polymers. HCP-BCMBP possessed a hierarchical pore structure formed by the random stacking of massive nanoparticles. The BET specific surface ($1\,397\text{ m}^2/\text{g}$), pore volume ($1.488\text{ cm}^3/\text{g}$) and nitrogen content (0.96%) of HCP-BCMBP were significantly higher than those of HCP-DCX. As a result, HCP-BCMBP showed a better adsorption performance for chlortetracycline. Under the condition of pH=5, the initial mass concentration of chlortetracycline was 500 mg/L, and the mass concentration of HCP-BCMBP dosing was 1.0 g/L, the adsorption capacity of HCP-BCMBP could reach 413 mg/g within 30 min. It was obviously superior to that of other adsorbents reported. In addition, the adsorption kinetics, adsorption isotherm and adsorption mechanism of chlortetracycline on polymer were analyzed, and it was confirmed that hydrogen bond, π - π interaction and electrostatic interaction were the main adsorption mechanisms.

Key words: hyper-crosslinked; chlortetracycline; hierarchical pore; adsorption; dynamics

[基金项目] 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队项目(T2021027);湖北省教育厅中青年人才项目(Q20214304);荆门市科技局重点项目(2022YFZD047);荆楚理工学院科技项目(QN202102, T202101);荆楚理工学院大学生创新创业项目(202111336011)

酚类化合物是化学及制药工业废水中一类极为常见的有机污染物,其属于细胞原浆毒素,对人体氧化应激、内分泌和免疫系统都有潜在危害^[1]。因此,含酚废水必须经过妥善处理,达到无害标准后才能排放。吸附法因成本低廉、操作简便,且符合环境友好、变废为宝的绿色治污理念,在含酚废水治理领域长期占据重要地位^[2]。对于苯酚、硝基苯酚、氨基苯酚、氯代苯酚、双酚A等小分子酚类化合物,许多不同类型的吸附剂都已经展现出了较好的去除效果,如活性炭、分子筛、碳纳米管、MOFs等^[3]。但对于分子尺寸较大的酚类污染物,如单宁酸、四环素、金霉素(CTC)等,常见多孔材料的吸附效率却并不理想^[4]。主要原因在于2个方面,一是传统吸附剂的表面化学调控相对困难,或改性后比表面积易受影响,从而导致吸附量不高,二是传统吸附剂的孔结构多以微孔为主,而微孔结构限制传质过程,导致吸附剂对大分子酚类吸附速率缓慢,动力学上不实用。例如,Jiahe MIAO等^[4]利用Hummers法制备了磁性氧化石墨烯,在CTC初始质量浓度50 mg/L、pH 4~5时,其对CTC的吸附量为162.42 mg/g,需要10 h才能达到吸附平衡;S. ÁLVAREZ-TORRELLAS等^[5]分别以桃核和米糠为前驱体,通过炭化和磷酸活化制备了2种活性炭,与商用颗粒活性炭和多壁碳纳米管比较后发现,由米糠制备的活性炭对四环素的吸附量最高,达到845.9 mg/g,但是整个吸附达到吸附平衡需要72 h,这在很大程度上限制了该材料的应用。

有机超交联聚合物(HCP)合成方法简便、比表面积大,孔结构和表面化学性质易于调节^[2],被认为是酚类污染物较为理想的吸附剂^[6-7]。一方面,通过单体向HCP结构中引入特定官能团^[8]或氮、氧、硫等杂原子^[9],可有效调节吸附剂的表面性质,改善HCP对不同酚类的吸附性能,另一方面,改变交联剂的种类和长度可有效调控HCP的形貌和孔结构,便于设计面向不同分子尺寸酚类污染物的吸附剂。一般而言,较短的交联剂可以为聚合物提供更多的微孔,而较长的交联剂则会降低有机网络高度交联所产生的微孔的比例,从而增大聚合物的孔径^[10]。

本研究以苯并咪唑为单体,通过引入杂原子氮来改善吸附剂的表面性质,同时采用尺寸较长的1,4-对二氯苄(DCX)和1,4-联苯二氯苄(BCMBP)作

为交联剂来调整孔径,制备了能够快速吸附大分子酚类化合物CTC的高效吸附剂。通过扫描电镜(SEM)、元素分析(EA)、低温N₂吸附-脱附实验、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等表征比较了2种多孔聚合物的物理化学性质,考察了孔结构、表面性质、pH等因素对吸附平衡及吸附动力学的影响,并利用FTIR和Zeta电位测试解析了吸附机理。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

仪器:NovaNano-450扫描电子显微镜,美国FEI公司;Vario EL III型有机元素分析仪,德国Elementar公司;ASAP 2460比表面积和孔隙度分析仪,麦克默瑞提克仪器有限公司;510P FT-IR光谱仪,美国Nicolet公司;Zetasizer Nano ZS90激光粒度仪,英国Malvern公司;A590紫外分光光度计,翱艺仪器有限公司;HH-6JS磁力搅拌水浴锅,常州朗越仪器制造有限公司;RE-2000A旋转蒸发器,上海雅荣生化仪器厂。

试剂:苯并咪唑(BZD)、1,4-对二氯苄(DCX)、1,4-联苯二氯苄(BCMBP)、1,2-二氯乙烷(DCE)、无水三氯化铁(FeCl₃)、金霉素,购自Macklin试剂有限公司;乙酸乙酯、氢氧化钠、盐酸、无水甲醇,购自国药集团化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。

1.2 多级孔超交联聚合物的制备

通过一步Friedel-Crafts反应制备超交联聚合物HCP-BCMBP。具体过程如下:将2.382 5 g苯并咪唑,10.046 3 g 1,4-联苯二氯苄,9.732 2 g无水FeCl₃和180 mL 1,2-二氯乙烷于500 mL圆底烧瓶中混合,超声30 min,然后在80 °C下静置反应24 h。反应完成后待溶液冷却至室温,过滤后用甲醇洗涤滤出物至滤液为无色,滤饼用甲醇索氏提取法提取24 h,最后在真空干燥箱80 °C干燥24 h,得到棕色粉末HCP-BCMBP。

将上述反应中1,4-联苯二氯苄(10.046 3 g)更换为1,4-对二氯苄(7.002 6 g)进行反应,可制备得到HCP-DCX。

1.3 多级孔超交联聚合物的表征及测试

通过扫描电子显微镜(SEM)观察HCPs的表面形貌;利用元素分析仪对超交联聚合物中C、H、N的含量进行测定;采用比表面积和孔隙度分析仪进行

N_2 吸附-解吸实验;采用密度泛函理论(DFT)计算 HCPs 的孔径分布;利用 FT-IR 光谱仪(KBr)在 500~4 000 cm^{-1} 范围内扫描 HCPs 的 FT-IR 光谱;在氮气气氛下,采用热重分析仪在 50~1 000 $^{\circ}C$ 、氮气气氛、升温速率为 10 $^{\circ}C/min$ 条件下进行热稳定性分析;利用激光粒度仪测定 HCPs 的 Zeta 电位。

1.4 超交联聚合物吸附性能测试

通过批处理实验评价材料对 CTC 的吸附性能。CTC 的静态吸附实验在 20 mL 的小瓶中进行。首先,将一定量的吸附剂与 10 mL 的 500 mg/L CTC 溶液在 20 mL 小瓶中混合;然后,将瓶子转移到恒温水浴锅中搅拌下进行吸附反应,在吸附 t 时刻测定溶液中 CTC 的浓度 C_t ,其对应的吸附量记作 Q_t 。吸附达平衡后,取上层清液用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,用紫外分光光度法测定溶液中 CTC 的平衡浓度 C_e ,利用式(1)计算吸附剂的平衡吸附量 Q_e 。采用准二级动力学模型[式(2)]对超交联聚合物吸附 CTC 的行为进行拟合以研究其动力学,采用 Langmuir 模型[式(3)]和 Freundlich 模型[式(4)]对吸附等温线进行拟合分析^[11]。实验过程中还考察了溶液初始 pH 对吸附过程的影响。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (2)$$

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

式中: C_0 ——吸附质初始质量浓度,mg/L;

V ——溶液体积,L;

W ——吸附剂质量,g;

Q_e ——吸附平衡时所对应的吸附量,mg/g;

Q_t ——吸附 t 时刻所对应的吸附量,mg/g;

k_2 ——准二级动力学吸附速率常数,g/(mg·min);

C_e ——吸附平衡时吸附质质量浓度,mg/L;

Q_m ——饱和吸附量,mg/g;

K_L, K_F ——方程的特征常数;

$1/n$ ——与吸附强度有关的指标。

所有测定数据均取 2 次平行实验的平均值。

1.5 再生实验

为了评价超交联聚合物的吸附再生效果,本实验在 303 K 条件下采用乙酸乙酯为洗脱剂对吸附剂进行洗脱。按照 $m(\text{吸附剂}):m(\text{洗脱剂})=1:50$ 的比例将吸附过 CTC 的 HCP-BCMBP 加入到乙酸乙酯中于 60 $^{\circ}C$ 条件下进行洗脱,重复 3 次,然后加入去离子水分去溶剂,过滤除水后得到再生的 HCP-BCMBP,并将其用于下一次吸附实验。

2 实验结果与讨论

2.1 多级孔结构超交联聚合物的结构与组成

对制备所得 HCP-DCX 和 HCP-BCMBP 进行表征,结果见图 1 及表 1。

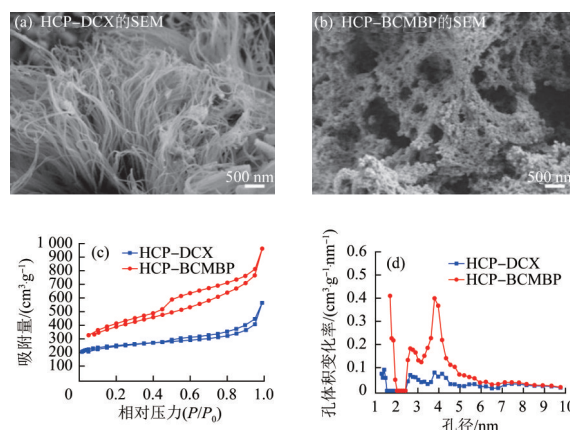


图 1 HCPs 材料的形貌及孔结构

Fig. 1 Morphology and pore structure of HCPs materials

表 1 HCPs 的结构参数和元素组成

Table 1 Structural parameters and elemental composition of HCPs

材料	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	微孔面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容积/ ($m^3 \cdot g^{-1}$)	微孔容积/ ($m^3 \cdot g^{-1}$)	C 元素质量 分数/%	H 元素质量 分数/%	N 元素质量 分数/%
HCP-DCX	939.19	741.0	0.873	0.305	86.58	5.11	0.53
HCP-BCMBP	1397	663.3	1.488	0.288	78.19	5.23	0.96

图 1(a)、图 1(b)所示分别为 HCP-DCX 和 HCP-BCMBP 的 SEM。由图 1(a)、图 1(b)可知,不同交联剂生成的超交联聚合物的形貌明显不同,HCP-DCX 呈长短不一的发丝状形貌,HCP-BCMBP 则呈现由直径

几十到几百纳米的颗粒随机堆积连接成的孔洞结构。

图 1(c)所示为 HCP-DCX 和 HCP-BCMBP 的氮气吸附-脱附等温线。由图 1(c)可知,HCP-DCX 和 HCP-BCMBP 的氮气吸附-脱附等温线均为 IV 型等

温线,滞后环的出现表明聚合物存在介孔结构。

图1(d)所示为HCP-DCX和HCP-BCMBP的孔径分布。由图1(d)可知,HCP-BCMBP的孔径主要集中在1.7、2.8、3.7、7.5 nm,介孔占了相当大的比例。

从表1中的定量计算结果可以看出,HCP-BCMBP的BET表面积为1 397 m²/g,比HCP-DCX高了约48.7%,而且其微孔比例(47.5%)远低于HCP-DCX(78.9%),这与吸附等温线和孔径分布图的结果一致。表1中的元素分析结果显示,HCP-BCMBP氮含量也要比HCP-DCX高,这将增强聚合物表面的碱性及其与酚羟基形成氢键的可能性。由此可见,以1,4-联苯二氯苄为交联剂时,不仅显著提升了材料的比表面积和所含介孔的比例,而且有效增加了潜在的吸附位点数。

2.2 多级孔结构超交联聚合物吸附性能测试

2.2.1 吸附动力学分析

在温度为303 K,CTC的初始质量浓度为500 mg/L,pH=5,吸附剂的投加质量浓度为1.0 g/L条件下,对HCP-DCX、HCP-BCMBP吸附CTC的动力学进行研究,并采用准二级动力学模型对数据进行拟合,结果见图2。

由图2(a)可知,HCP-DCX对CTC的吸附速率在初始阶段较快,反应进行5 min时,吸附量达到100 mg/g,之后吸附速率逐渐降低,至反应时间为360 min时才基本达到平衡。而相同条件下,HCP-BCMBP对CTC的吸附速率极快,反应进行5 min时吸附量便达350 mg/g,30 min内吸附便达到平衡,而且平衡吸附量(413 mg/g)也远高于HCP-DCX(152 mg/g)。这是由于HCP-DCX的微孔比例较高(78.9%),导致CTC扩散阻力增大,吸附速率较慢,

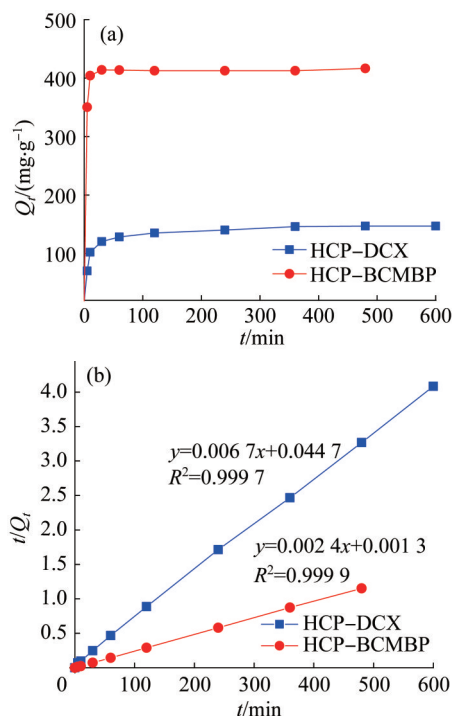


图2 吸附量随时间变化的曲线(a)及其准二级动力学拟合曲线(b)

Fig. 2 The curves of adsorption capacity with time (a) and quasi second-order kinetic fitting (b)

而HCP-BCMBP介孔的比例显著提升,更有利于CTC的扩散,所以吸附速率明显加快。平衡吸附量的差异则可能主要是因为HCP-BCMBP具有更大的比表面积,此外其具有更高的N含量,杂原子N可以和CTC形成氢键,加强其吸附作用。

由图2(b)可知,2种超交联聚合物对CTC的吸附均符合准二级动力学方程。值得一提的是,与现有的大多数的吸附剂相比,HCP-BCMBP对CTC的吸附速率具有明显的优势,如表2所示。

表2 HCPs和其他材料对CTC的吸附速率比较

Table 2 Comparison of adsorption rates of HCPs for CTC with other materials

吸附质	吸附剂	CTC 初始质量浓度/(mg·L ⁻¹)	温度/K	平衡时间/min	参考文献
CTC	氧化石墨烯/二氧化钛	100	308	1 200	[12]
	悬浮有机物	250	293	360	[13]
	榛子壳活性炭	1 000	293	20	[14]
	磁铁矿纳米颗粒	50	298	600	[15]
	磁性石墨烯氧化物	50	313	480	[4]
	HCP-BCMBP	500	298	30	本研究

2.2.2 溶液初始pH对吸附性能的影响

溶液初始pH是影响吸附行为的重要参数。在

温度为303 K,CTC的初始质量浓度为500 mg/L,吸附剂的投加质量浓度为1.0 g/L条件下,考察了溶液

初始 pH 对吸附过程的影响,结果见图 3。

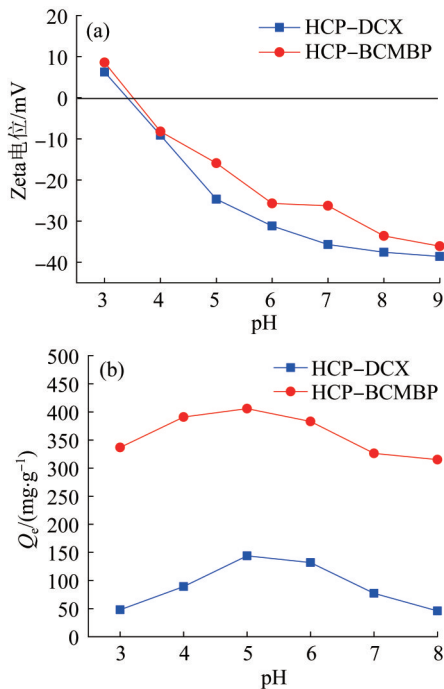


图 3 不同 pH 下 HCPs 的 Zeta 电位(a)及 pH 对吸附量的影响(b)

Fig. 3 Zeta potential of HCPs at different pH (a) and the influence of pH on adsorption capacity (b)

图3(a)所示为不同 pH 下 HCPs 的 Zeta 电位。由图 3(a)可知, HCP-DCX 的等电点为 3.4, HCP-BCMBP 的等电点为 3.5,这是因为 HCP-BCMBP 中 N 含量高于 HCP-DCX,将会有更多的质子化氨基,导致 HCP-BCMBP 的电位稍高于 HCP-DCX。

图3(b)所示为 pH 对超交联聚合物吸附 CTC 的

吸附量的影响。由图 3(b)可知,在 pH 为 3.0~8.0 之间,超交联聚合物对 CTC 的吸附量呈现先增大后减小的趋势,在 pH=5.0 时出现最大值,这与 HCPs 表面性质和 CTC 的电离形式有关。CTC 的三级解离常数分别为 3.33、7.55、9.33^[12],在 pH 为 3.0~8.0 之间是多种型体共存的状态,而在 pH=5.0 左右时,CTC 分子中二甲基氨所带的正电荷与带负电的超交联聚合物之间的静电吸引作用占据主导地位,因此表现出最大的吸附容量。

2.2.3 等温吸附平衡

在温度为 303 K, pH=5, 吸附剂的投加质量浓度为 1.0 g/L 条件下,对 HCP-DCX、HCP-BCMBP 吸附 CTC 的热力学行为进行研究,所得 HCP-DCX、HCP-BCMBP 对 CTC 的等温吸附线见图 4。

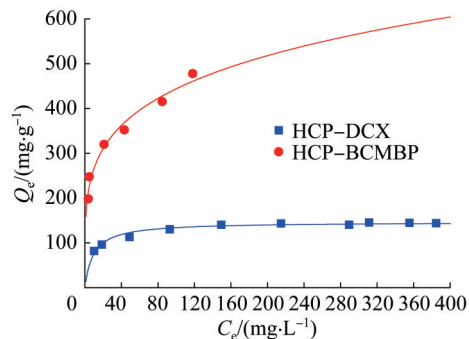


图 4 HCPs 对 CTC 的等温吸附线(303 K)

Fig. 4 Adsorption isotherms of HCPs to CTC (303 K)

分别采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对等温吸附数据进行拟合,拟合参数见表 3。

表 3 HCPs 对 CTC 的等温吸附拟合参数

Table 3 Fitting parameters of isothermal adsorption of CTC by HCPs

吸附剂	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/[(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}]$	$1/n$	R^2
HCP-DCX	147	0.106	0.995	64.4	0.142	0.992
HCP-BCMBP	437	0.216	0.990	159	0.222	0.998

由表 3 可知, HCP-BCMBP 对于 CTC 的吸附数据与 Freundlich 模型拟合度更好,总体上符合多分子层吸附的特征。单从拟合曲线的相关系数看, CTC 在 HCP-DCX 上的吸附等温线与 Langmuir 模型有更好的相关性,这可能是因为 HCP-DCX 的微孔比例高达 78.9%,而 CTC 分子体积较大,难以在微孔内形成多分子层,所以在一定程度上呈现出了

单分子层吸附的表观现象。

2.2.4 吸附机理

除 2.2.2 节中讨论的静电作用外,超交联聚合物和 CTC 之间还可能存在氢键和 π - π 作用^[16]。为证明 2 种作用机理的存在,对 HCP-BCMBP、HCP-BCMBP+CTC、CTC 进行红外谱图表征,结果见图 5。

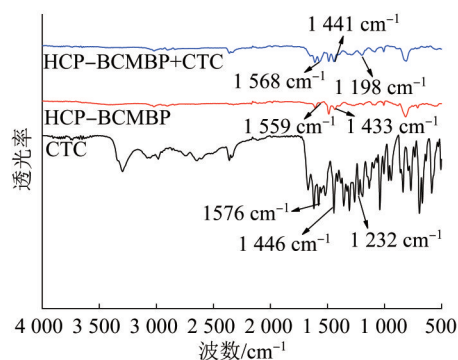


图5 HCP-BCMBP、HCP-BCMBP+CTC、CTC的红外图谱

Fig. 5 FT-IR spectra of HCP-BCMBP, HCP-BCMBP+CTC and CTC

CTC结构含有能形成氢键的基团,可以作为氢键受体(二甲氨基、羰基)或氢键供体(羟基、酰胺羰基和氨基)。图5所示红外光谱提供了CTC和HCP-BCMBP作用前后N原子相关信号变化的信息:1232 cm⁻¹和1464 cm⁻¹处的吸收峰分别对应CTC分子的C—N伸缩振动和—NH₂伸缩振动峰,在HCP-BCMBP吸附CTC后此2峰分别移至1198 cm⁻¹和1441 cm⁻¹,说明CTC和HCP-BCMBP之间可能形成了氢键作用;同时,1559 cm⁻¹和1576 cm⁻¹附近的吸收峰分别是HCP-BCMBP和CTC的苯环骨架共振吸收峰,吸附后共振峰的形状出现了一定的变化,这表明HCP-BCMBP和CTC之间可能存在 $\pi-\pi$ 相互作用。

2.2.5 再生性能

吸附剂的再生性能是评价吸附材料性能的一项重要指标,可循环使用的吸附剂能够节约生产成本、减少环境污染。HCP-BCMBP再生后的吸附性能如图6所示,可以看到,HCP-BCMBP经过5次循环吸附-脱附之后对CTC的吸附量仍能达到368 mg/g,而且吸附同样能在30 min内达到平衡。由此可见,HCP-BCMBP有良好的再生循环性能,具有广阔的使用前景。

3 结论

本研究以含杂原子氮的苯并咪唑为单体,利用1,4-对二氯苄和1,4-联苯二氯苄为交联剂有效调节了超交联聚合物的孔径结构,制备了适合吸附大

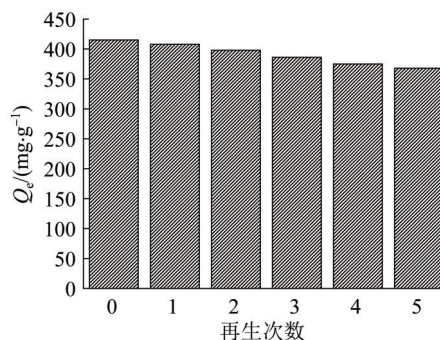


图6 HCP-BCMBP的再生性能

Fig. 6 Regeneration performance of HCP-BCMBP

分子酚类污染物的超交联吸附剂,并对其吸附CTC的行为进行了研究,得到如下结论:

(1)交联剂1,4-联苯二氯苄比1,4-二氯苄分子链长,与苯并咪唑聚合时形成了更多的大中孔结构并使聚合产物具有更大的比表面积,有利于大分子CTC的传质和吸附。

(2)超交联聚合物中杂原子N的含量越高,对CTC的吸附去除效果越好。

(3)HCP-BCMBP对CTC的吸附符合准二级动力学模型,等温线符合Freundlich模型,为多分子层吸附。

(4)HCP-BCMBP可以通过乙酸乙酯洗脱进行再生,进而多次循环使用。

综上,无论是从吸附效率还是从吸附剂成本角度来看,HCP-BCMBP都是一个很有前景的吸附材料。

参考文献

- [1] GAO Chuanzi, HE Haihong, QIU Wenhui, et al. Oxidative stress, endocrine disturbance, and immune interference in humans showed relationships to serum bisphenol concentrations in a dense industrial area[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(3): 1953-1963.
- [2] 霍荣帆,张瀚文,刘垒,等. 硝基芳香化合物废水处理技术研究进展[J/OL]. 工业水处理, DOI:10.19965/j.cnki.iwt.2022-0008. HUO Rongfan, ZHANG Hanwen, LIU Lei, et al. Research progress on wastewater treatment technology of nitroaromatic compounds[J/OL]. Industrial Water Treatment, DOI:10.19965/j.cnki.iwt.2022-0008.
- [3] SANTOS A D, VIANTE 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 Materi-

- als, 2018, 355: 136-144.
- [4] MIAO Jiahe, WANG Fenghe, CHEN Yajun, et al. The adsorption performance of tetracyclines on magnetic graphene oxide: A novel antibiotics absorbent[J]. Applied Surface Science, 2019, 475: 549-558.
- [5] ÁLVAREZ-TORRELLAS S, RODRÍGUEZ A, OVEJERO G, et al. Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 936-947.
- [6] 谭良骁, 谭必恩. 超交联微孔聚合物研究进展[J]. 化学学报, 2015, 73(6): 530-540.
- TAN Liangxiao, TAN Bien. Research progress in hypercrosslinked microporous organic polymers[J]. Acta Chimica Sinica, 2015, 73(6): 530-540.
- [7] WAHEED A, BAIG N, ULLAH N, et al. Removal of hazardous dyes, toxic metal ions and organic pollutants from wastewater by using porous hyper-cross-linked polymeric materials: A review of recent advances[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 287: 112360.
- [8] ZHANG Chun, ZHU Pengcheng, TAN Liangxiao, et al. Triptycene-based hyper-cross-linked polymer sponge for gas storage and water treatment[J]. Macromolecules, 2015, 48(23): 8509-8514.
- [9] LUO Yali, LI Buyi, WANG Wei, et al. Hypercrosslinked aromatic heterocyclic microporous polymers: A new class of highly selective CO₂ capturing materials[J]. Advanced Materials, 2012, 24(42): 5703-5707.
- [10] CHEN Dongyang, GU Shuai, FU Yu, et al. Tunable porosity of nanoporous organic polymers with hierarchical pores for enhanced CO₂ capture[J]. Polymer Chemistry, 2016, 7(20): 3416-3422.
- [11] 刘艳芳, 高玮, 尹思婕, 等. 铁赭改性生物炭对水中磷吸附特性及机理研究[J]. 工业水处理, 2022, 42(11): 153-161.
- LIU Yanfang, GAO Wei, YIN Sijie, et al. Adsorption characteristics and mechanism of phosphorus in wastewater by iron-zirconium modified biochar[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(11): 153-161.
- [12] LI Zhaoqian, QI Mengyu, TU Chunyan, et al. Highly efficient removal of chlorotetracycline from aqueous solution using graphene oxide/TiO₂ composite: Properties and mechanism[J]. Applied Surface Science, 2017, 425: 765-775.
- [13] LOU Yaoyin, YE Zhilong, CHEN Shaohua, et al. Sorption behavior of tetracyclines on suspended organic matters originating from swine wastewater[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 65: 144-152.
- [14] FAN Hongtao, SHI Liqi, SHEN Hua, et al. Equilibrium, isotherm, kinetic and thermodynamic studies for removal of tetracycline antibiotics by adsorption onto hazelnut shell derived activated carbons from aqueous media[J]. RSC Advances, 2016, 6(111): 109983-109991.
- [15] ZHANG Di, NIU Hongyun, ZHANG Xiaole, et al. Strong adsorption of chlorotetracycline on magnetite nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(3): 1088-1093.
- [16] YANG Hongmei, ZHANG Lili, SHI Hong, et al. Hierarchical tetrazolium-based hyper-crosslinked polymer for rapid nitrophenol removal from wastewater[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 337: 111936.
- 【作者简介】张丽丽(1984—), 讲师, 博士。E-mail: 574919718@qq.com。通讯作者: 张华新, 教授, 博士。E-mail: h.x.zhang@yeah.net。
- 【收稿日期】2022-12-27(修改稿)

• 水处理知识讲座 •

凝胶型与大孔型树脂有何区别

凝胶型树脂在聚合的时候, 需要加入交联剂, 并要控制交联剂数量上的变化, 使得在树脂中形成相应的微孔, 孔径在 0.5~5 nm 之间。凝胶型树脂主要是用于吸附水中阴、阳离子, 对有机物的吸附能力很弱; 易污染老化, 单位干树脂比表面积 < 0.1 m²/g。凝胶型树脂外观呈透明球状颗粒。

大孔型树脂是在合成的过程中, 添加芳香烃、脂肪烃、醇类等有机溶剂, 即所谓致孔剂, 当树脂聚合后, 除去上述溶剂, 即在树脂里形成许多大孔, 孔径在 0.1×10⁻⁴~2.0×10⁻⁴ mm 以上, 树脂内部有较大孔道的海绵状结构, 可以让大分子的有机物质进入树脂而被吸附, 并且再生

的时候容易解吸。大孔树脂在湿态时呈不透明或乳白色, 内表面积在 5 m²/g 以上, 视密度与真密度之差大于 0.05 g/cm³。大孔树脂在水处理中能起吸附、过滤作用, 能去除有机物质、腐殖酸、木质磺酸等; 还可除铁、去色, 并保护离子交换树脂免受污染, 而延长交换树脂的使用寿命。在纯水制备过程中, 如果主要起过滤作用, 大孔型树脂要装在离子交换树脂或反渗透装置的前面; 如果主要是用于吸附, 大孔树脂宜于酸性水中进行吸附。

我国大孔型树脂的生产尚在小批量的试制阶段。

(摘自《工业水处理技术问答及常用数据》)