

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.02.020

不对称叔胺基强碱性树脂对水中硝酸根离子的吸附性能

陈玉强^{1,2}, 李小军^{1,2}, 陈阳^{1,2}, 陈思睿³, 兰世达³, 王旭东³

(1. 西安西热水务环保有限公司, 西安市工业节水及废水治理工程技术研究中心, 西安 710054; 2. 高效灵活煤电及碳捕集利用封存全国重点实验室, 北京 100031; 3. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要:硝酸盐作为水体中主要的溶解性无机氮形态,因其高迁移性与化学稳定性在水体中易存在超标现象,长期摄入会对人体健康造成严重危害。本研究以氯甲基化聚苯乙烯微球(CMPS)为基体,通过 N,N -二甲基正辛胺(DMOA)进行季铵化改性,制备了一种强碱性阴离子交换树脂CMPS/DMOA,以提升其对硝酸盐的吸附效率与选择性。对CMPS/DMOA结构特征表征结果显示,改性后树脂的表面粗糙度、孔径及比表面积均显著提升,为硝酸盐吸附提供了更多活性位点。吸附试验结果表明,在pH=6.7、温度为288.15~308.15 K、树脂投加量为0.4 g、吸附时间为25 min的条件下,CMPS/DMOA树脂的吸附效果最优,并且在共存离子干扰下树脂也表现出对硝酸根离子的优异选择性。吸附动力学分析结果表明,树脂对硝酸盐的吸附过程符合准二级动力学模型,表明吸附过程以化学吸附为主;热力学分析结果显示吸附过程符合Langmuir等温模型,为自发放热反应。与商用树脂D201和LSI-106的对比表明,CMPS/DMOA在含有共存阴离子的复杂水体中仍保持最高的硝酸盐选择性。再生测试结果显示,浓度为4%的NaCl溶液可实现最佳脱附效果,树脂在5次吸附-脱附循环后仍能保持较高的吸附容量。综上,CMPS/DMOA具备优异的硝酸盐去除能力及良好的再生稳定性,为硝酸盐污染水体的深度处理提供了新的材料选择与技术参考。

关键词:阴离子交换树脂;硝酸盐;选择性;吸附机制;吸附动力学

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)02-0157-10

Adsorption performance of asymmetric tertiary amine-based strong basic resin for nitrate ions in water

CHEN Yuqiang^{1,2}, LI Xiaojun^{1,2}, CHEN Yang^{1,2}, CHEN Sirui³, LAN Shida³, WANG Xudong³

(1. Xi'an Engineering Research Center for Industrial Water Conservation and Wastewater Treatment, Xi'an TPRI Water-Management & Environmental Protection Co., Ltd., Xi'an 710054, China;

2. State Key Laboratory of High-Efficiency Flexible Coal Power Generation and Carbon Capture Utilization and Storage, Beijing 100031, China;

3. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Nitrate, as the major form of dissolved inorganic nitrogen in aquatic environments, easily exceeds permissible levels in water due to its high mobility and chemical stability, and long-term ingestion poses serious risks to human health. In this study, chloromethylated polystyrene microspheres (CMPS) were used as the substrate and were quaternized with N,N -dimethyloctylamine (DMOA) to synthesize a novel strong-base anion exchange resin, CMPS/DMOA, aiming to enhance its adsorption efficiency and selectivity toward nitrate. The characterization results of the structural features of CMPS/DMOA show that after modification, the resin exhibits markedly increased surface roughness, pore diameter, and larger specific surface area, providing more active sites for nitrate adsorption. Adsorption experiments indicate that under conditions of pH of 6.7, temperature of 288.15–308.15 K, and resin dosage of 0.4 g, adsorption time of 25 min, the optimal adsorption performance of CMPS/DMOA resin is achieved. The resin also demonstrates excellent selectivity for nitrate even in the interference of coexisting anions. The adsorption kinetics analysis results indicate that the adsorption process of the resin on nitrate follows the pseudo-second order kinetics model, suggesting that the process was dominated by chemisorption, while the thermodynamic analysis results show that the adsorption behavior conforms to

基金项目: 陕西省重点科技创新团队计划项目(2024RS-CXTD-51), 中国华能集团有限公司集团科技项目(HNKJ22-127)

通信作者: 王旭东, 教授, 研究方向为水处理理论与技术

收稿日期: 2025-11-14

引用格式: 陈玉强, 李小军, 陈阳, 等. 不对称叔胺基强碱性树脂对水中硝酸根离子的吸附性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(2): 157–166.

CHEN Yuqiang, LI Xiaojun, CHEN Yang, et al. Adsorption performance of asymmetric tertiary amine-based strong basic resin for nitrate ions in water[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(2): 157–166.

the Langmuir isotherm model and is a spontaneous exothermic process. Compared with commercial resins D201 and LSI-106, CMPS/DMOA maintains the highest selectivity toward nitrate in complex aqueous systems containing coexisting anions. Regeneration tests reveal that a 4% NaCl solution achieves the best desorption efficiency, and the resin retains high adsorption capacity after five adsorption-desorption cycles. In summary, CMPS/DMOA exhibits excellent nitrate removal performance and good regeneration stability, providing a promising material and technical reference for the advanced treatment of nitrate-contaminated water.

Keywords: anion exchange resin ; nitrate ; selectivity ; adsorption mechanism ; adsorption kinetics

硝酸盐作为水体溶解性无机氮的主要形态,因其高迁移性和化学稳定性已成为全球性水污染难题,广泛存在于地表水与地下水^[1]。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)规定,硝酸盐在饮用水中的质量浓度上限为 10 mg/L。若硝酸盐在水体中不断累积,易引发生态系统的营养水平失衡,加速藻类生长并消耗水体中的溶解氧,从而破坏水生态环境;此外,过量的硝酸盐氮被人体摄入后,经体内环境作用可转化为有毒的亚硝酸盐氮,危害人类健康^[2]。现有水体硝酸盐的去除策略包括生物脱氮^[3]、电化学法^[4]和离子树脂交换法^[5]等多种技术。生物处理虽然能够有效转化硝酸盐,但在低浓度条件下启动缓慢、反应周期较长,难以满足快速处理需求^[6];电化学过程对能源依赖度高且设备维护复杂,导致成本偏高^[7]。相比之下,离子交换技术凭借流程简洁、吸附速率快、占地小及处理效率高等优势,已在高浓度硝酸盐废水深度净化中得到广泛应用^[8]。因此,开发高效、选择性强且可再生的阴离子交换树脂对于提升硝酸盐污染控制能力具有重要意义。

强碱性阴离子交换树脂的性能高度依赖其功能基团的结构与性质,现有研究表明,通过对树脂进行化学改性引入不同链长的季铵基团,可显著影响其对目标阴离子的吸附性能与选择机制^[9]。已有研究表明,季铵基团的烷基链长度在离子选择性方面起关键作用。Gu等^[10]研究指出,长链三乙基铵功能化树脂在地下水处理中表现出比三甲基铵树脂更高的硝酸盐选择性;进一步的研究也证实,含三己基铵(C6)与三乙基铵的双功能树脂对高锆酸根的选择性优于短链季铵树脂,表明适当增加链长有利于目标阴离子的特异性识别^[11]。Kang等^[12]系统考察了从C1到C18的季铵化SBA-15吸附剂,发现中等链长(如C8、C12)在硝酸盐竞争环境下具有更优的选择性与分离因子,而过短或过长链段均不利于选择性的提高。Ishibashi等^[13]基于氯甲基聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物制备了一系列季铵树脂,研究结果表明,短链季胺(C1~C4)虽具有高吸附容量和快动力学,但在硫酸根等竞争阴离子存

在时选择性差;中链三己基胺(C6)实现了吸附效率与选择性的最佳平衡;而更长链的季胺基团(C8~C13)的疏水性过强及空间位阻过大,导致吸附容量下降、动力学变慢,并且选择性反而减弱。

季铵基团的链长对硝酸盐吸附行为存在显著影响,而长链季铵基树脂在提高硝酸盐选择性方面虽具潜力,却往往伴随吸附容量降低与动力学减缓等性能损失,形成显著的性能平衡难题。本研究以氯甲基化聚苯乙烯微球(CMPS)为载体,通过 N,N -二甲基正辛胺(DMOA)进行季铵化改性,合成一种不对称叔胺基强碱性阴离子交换树脂,重点考察溶剂类型、温度与时间等制备参数对树脂结构及离子交换性能的影响;系统研究吸附时间、吸附剂(树脂)投加量、pH等工艺参数对树脂的 NO_3^- 去除行为的作用机制,并与商用树脂D201和LSI-106进行性能对比。此外,通过吸附热力学与动力学模型结合表面表征手段,解析合成树脂对硝酸盐的吸附机理。研究结果可为硝酸盐污染水体的高效深度治理提供新的材料思路与技术参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CMPS:郑州和成新材料科技有限公司,基本参数见表1;

硝酸钠(NaNO_3)、稀盐酸(HCl):国药集团化学试剂有限公司;

氯化钠(NaCl)、碳酸氢钠(NaHCO_3)和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$):天津市科密欧化学试剂有限公司;

DMOA、氢氧化钠(NaOH)和无水硫酸钠(Na_2SO_4):广州科启化学技术有限公司。

所有化学品均为分析纯级,实验用水均为超纯水。

表1 CMPS材料基本参数

Tab. 1 Basic parameters of CMPS materials

Name	Skeleton	Particle size/ μm	Moisture content/%	Chlorine content/%	Crosslinking degree/%
CMPS	Polystyrene	250~830	40~60	≥ 17	≤ 10

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet IS20,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Germini 500,卡尔蔡司(上海)管理有限公司;

比表面积及孔径分析仪(BET):ASAP 2460,美国麦克仪器公司;

热电阴离子色谱仪:ICS1100,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

恒温振荡培养箱:THZ-82,上海力辰邦西仪器科技有限公司;

紫外-可见分光光度计:UV2600,青岛精诚仪器仪表有限公司;

pH计:pHS-3E,雷磁-上海仪电科学仪器股份有限公司;

超纯水器:Millipore,美国密理博公司。

1.3 CMPS/DMOA 树脂的制备

首先,将CMPS依次经323.15~333.15 K热水洗涤(每15 min换水,8~10次),随后分别用10% NaCl溶液浸泡约10 h、6% HCl溶液浸泡8 h及1 mol/L NaOH溶液浸泡4~8 h进行预处理。各步骤处理后均用去离子水反复洗涤,直至洗涤液pH接近中性,将预处理完成后的CMPS备用。称取一定量预处理后的CMPS,加入水中,置于500 mL的三口烧瓶中,在室温下溶胀过夜备用;次日将水滤出,随后,称取一定量DMOA溶于水中,缓慢滴加至装有溶胀后CMPS的三口烧瓶中进行充分混合。在328.15 K、100 r/min的条件下反应8 h后,反应完成,弃去胺化母液,用大量去离子水反复洗涤产物,直至洗涤液无胺味。然后,将产物重新装入锥形瓶中,加入过量稀盐酸溶液,调节pH至2.5左右,静置2 h后抽滤,去除反应过程中产生的副产物。通过此步骤,确保了树脂表面充分进行季铵化改性,去除了未反应的化学试剂以及副产物。随后,用大量超纯水和无水乙醇交替清洗树脂,直至洗涤出水呈中性。最后,滤出树脂并在318 K下常压干燥,得到目标产物CMPS/DMOA树脂。树脂的制备路线如图1所示,

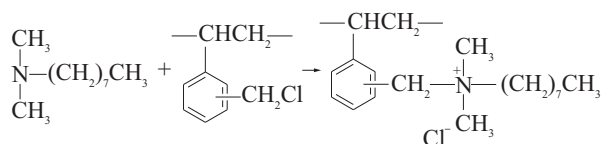


图1 CMPS/DMOA的制备路线

Fig. 1 Preparation route of CMPS/DMOA

该图展示了叔胺与氯甲基化苯乙烯基团之间的季铵化过程。反应中,叔胺分子中的氮原子作为亲核中心,与树脂骨架上的氯甲基($-\text{CH}_2\text{Cl}$)发生亲核取代(SN2)反应,使氯离子离去并形成稳定的季铵盐结构。通过该季铵化反应,叔胺成功接枝至树脂骨架中,得到具有季铵基团的强阴离子交换树脂,为后续硝酸盐吸附提供有效的离子交换位点。

1.4 批量吸附试验

取100 mL初始浓度为100 mg/L的 NO_3^- 溶液,调节pH为3.0~11.0,环境温度设置为288.15~308.15 K,吸附剂投(树脂)加量为0.1~0.5 g。将一定质量的树脂与 NO_3^- 溶液或混合阴离子(Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-})混合均匀后置于250 mL锥形瓶中,在转速180 r/min下通过恒温振荡培养箱恒温振荡反应5~60 min。反应结束后取1 mL的上清液,测定吸光度以分析浓度。基于最终确定优化的树脂的应用条件(pH、温度和树脂投加量)研究吸附动力学。在温度288.15~308.15 K下,取0.4 g CMPS/DMOA分别加入100 mL 100 mg/L NO_3^- 溶液中,初始溶液pH为6.7,吸附时间为25 min,测定吸附等温线并计算吸附热力学。去除率 η 通过公式(1)计算。

$$\eta = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为初始状态下溶液中 NO_3^- 的浓度,单位mg/L; C_t 为 t 时刻溶液中 NO_3^- 的浓度,单位mg/L; η 为去除率,单位%。

选择性系数 K_d 按照公式(2)进行计算。

$$K_d = \frac{(C_{0,i} - C_1)_N (C_{0,i})_S}{(C_{0,i} - C_1)_S (C_{0,i})_N} \quad (2)$$

式中: K_d 为树脂的选择性系数; $C_{0,i}$ 为初始溶液中 NO_3^- 或共存离子 i 浓度,单位mg/L; C_1 为反应一段时间后溶液中 NO_3^- 浓度,单位mg/L; N 代表 NO_3^- , S 代表共存离子。

1.5 测试与表征

采用FTIR分析树脂的化学结构;利用SEM对树脂的表面形貌及经机械切割后暴露的断面内部结构进行观察;通过BET在氮气下测定树脂的比表面积和孔结构;采用热电阴离子色谱仪检测共存阴离子浓度;采用紫外可见分光光度计测定溶液中 NO_3^- 含量;采用酸碱滴定法,按照GB/T 5760-2000测定树脂的全交换容量,并依据GB/T 5757-2008测定树脂含水率。

2 结果与讨论

2.1 CMPS/DMOA 的表征结果分析

2.1.1 FTIR 分析

CMPS/DMOA 和 CMPS 的 FTIR 谱图如图 2 所示。CMPS 在 648.3 cm^{-1} 处吸收峰归因于树脂表面 C—Cl 键的伸缩振动;CMPS/DMOA 在 1485.3 cm^{-1} 处出现了明显的吸收峰为 C—N 伸缩振动吸收峰。对比改性前后 FTIR 谱图,发现改性后 C—Cl 键特征峰消失,出现 C—N 伸缩振动吸收峰,这说明 DMOA 与 CMPS 发生了季铵化反应,C—Cl 键断裂后生成了新的季铵基团^[14]。此外,在 3434.2 cm^{-1} 处出现了 O—H 伸缩振动峰,表明树脂中存在水分,可能与其含水率相关。尽管 CMPS 本身含有 40%~60% 的水分,但其谱图中并未呈现该特征峰,这源于两者中

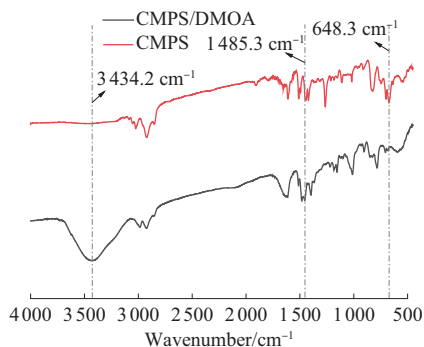


图2 CMPS/DMOA 和 CMPS 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of CMPS/DMOA and CMPS

水分的存在形式及分子间相互作用强度存在显著差异。对于未改性的 CMPS,其所含水分主要以结合水形式存在;而 CMPS/DMOA 经胺化、酸洗及超纯水-无水乙醇交替洗涤后,胺化引入的 DMOA 官能团与水分的相互作用弱于 CMPS 基体与水分的结合作用^[15],并且后续处理使体系残留的水分更多以自由水或弱结合水形式存在,这类水分的 O—H 伸缩振动自由度较高,对应吸收信号更易被检测。

2.1.2 SEM 分析

CMPS/DMOA 和 CMPS 的 SEM 图像如图 3 所示。由图 3a 和图 3d 可知,胺化改性过程并未对 CMPS 的整体球形结构产生显著影响,仅尺寸有轻微增大,这表明 CMPS/DMOA 具有良好的稳定性。通过图 3b 和图 3e 中更细致的表面形貌可以发现,CMPS/DMOA 的表面粗糙度显著增加,呈现出明显的颗粒状凸起和不规则纹理,此现象可能归因于季铵化反应中 DMOA 的长烷基链和季铵基团的引入。通过观察图 3c 和图 3f 发现,改性后的树脂的内部孔径结构变得更为复杂,微孔数量增加,孔隙分布更加丰富,这是由于季铵化反应导致了新的微孔结构的形成或原有孔道的扩张,表面粗糙度和孔隙结构的优化有利于增大树脂上离子交换基团与溶液中 NO_3^- 的接触面积,进而提升 CMPS/DMOA 的吸附性能和选择性。

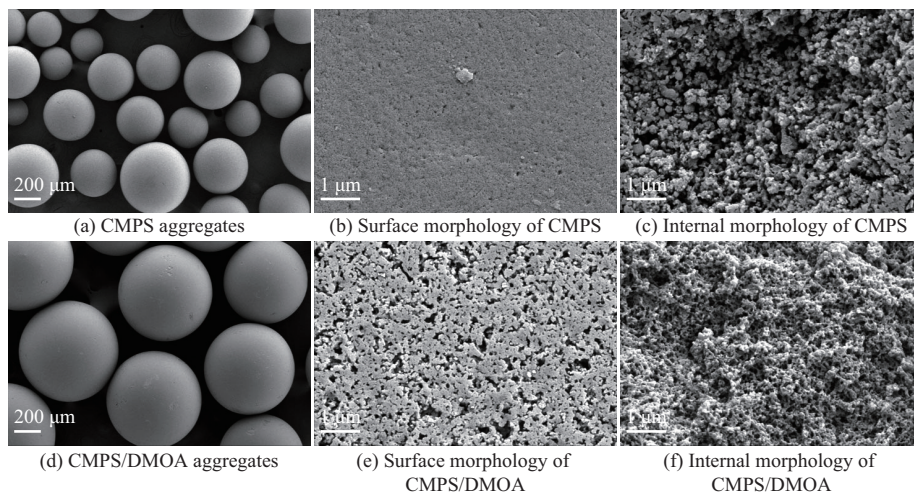


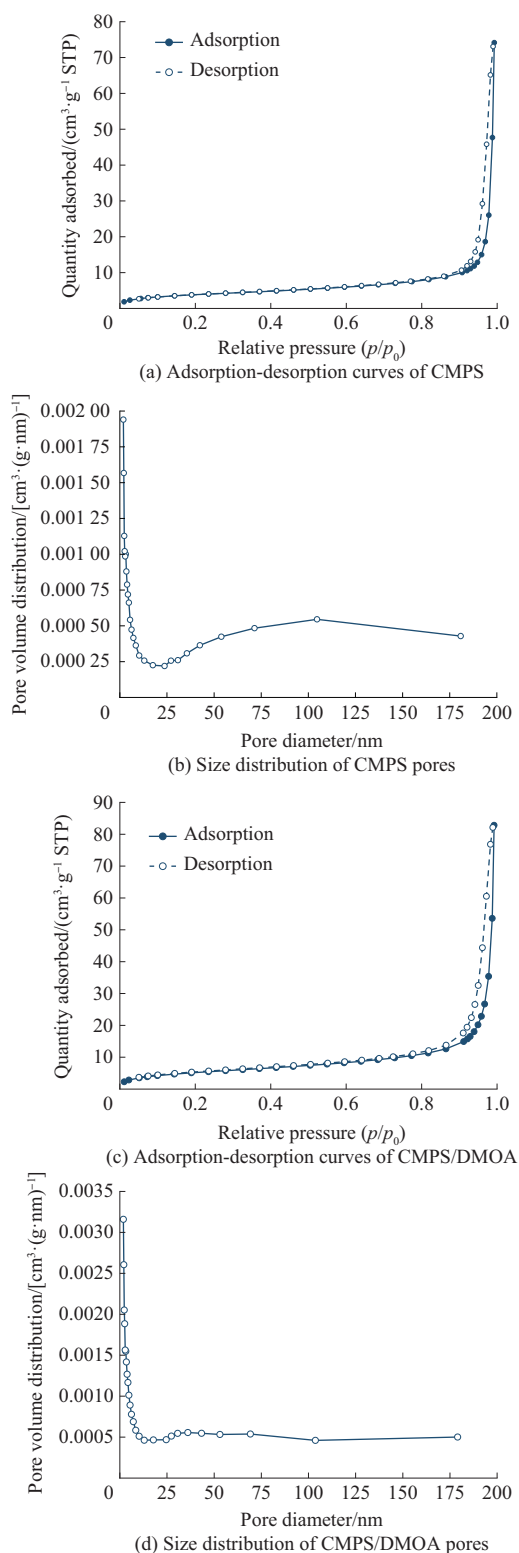
图3 CMPS/DMOA 和 CMPS 的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of CMPS/DMOA and CMPS

2.1.3 BET 分析

图 4 为改性前后树脂 N_2 吸附-脱附的 BET 图,相关理化参数见表 2。从图 4 可以看出,改性前后的树脂吸附-脱附曲线均属于 IUPAC 类的 II 型等温线。

在低相对压力(p/p_0)区域($p/p_0 < 0.4$),吸附量随着压力的升高逐渐增加,表明主要发生单层吸附。在高 p/p_0 区域($p/p_0 > 0.8$),吸附量急剧上升,并伴随明显的 H3 型滞后环,这是介孔材料的典型特征。值得注意

图4 CMPS/DMOA和CMPS的 N_2 吸附-脱附曲线及孔径分布Fig. 4 N_2 adsorption-desorption curves and pore size distribution of CMPS/DMOA and CMPS

的是,CPMS/DMOA的吸附-脱附等温线平均曲线在中高相对压力区间表现出明显的滞后现象,可能其内部存在部分墨水瓶孔结构,因而对脱附过程产

表2 CMPS/DMOA和CMPS的理化参数

Tab. 2 Physicochemical parameters of CMPS/DMOA and CMPS

Items	Resin	
	CMPS	CMPS/DMOA
Skeleton	Polystyrene	Polystyrene
Functionalized reagent		DMOA
Specific surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	14.06	18.99
Pore diameter/nm	31.20	41.96
Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	0.13	0.28
Total exchange capacity/($mmol \cdot g^{-1}$)	—	≥ 2.3
Moisture content/%	41.61	49.36

生阻滞效应^[16]。

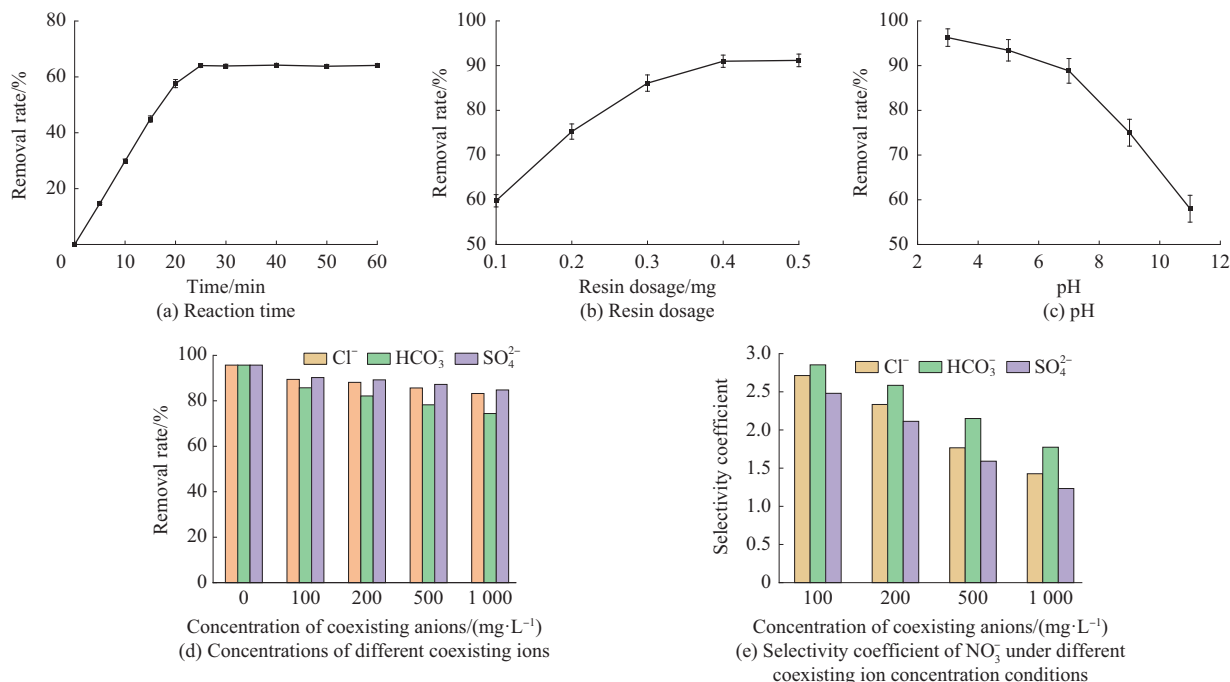
由表2的理化性质数据可以看出,CMPS/DMOA比表面积相较于CMPS有所增大,表明改性过程可能引入了更为丰富的表面活性位点,有利于吸附能力的提升。CPMS/DMOA的平均孔径相对较大,更有利于吸附质在其内部的扩散传输^[17]。这种现象可能是季铵化改性导致树脂内部形成微孔结构,从而使其在有限比表面积下实现较高的离子交换容量。这表明树脂的吸附性能并非完全由比表面积单一因素决定,孔结构特征和功能基团同样至关重要^[18]。

2.2 CMPS/DMOA吸附 NO_3^- 的单因素影响分析

取0.2 mg CMPS/DMOA加入到100 mL 100 mg/L的 NO_3^- 溶液中,考察吸附时间(5~60 min)对去除率的影响,结果如图5a所示。结果显示,当吸附时间不高于25 min时,吸附速率随时间增加上升迅速,主要归因于这阶段树脂表面的吸附位点较多。当吸附时间为25 min时,树脂基本达到了吸附平衡,故确定本实验的最佳吸附时间为25 min。

图5b展示了树脂投加量(0.1~0.5 g)的影响。 NO_3^- 去除率随投加量的增加而持续上升,并在投加量达到0.5 g时达到91.55%。该趋势源于更多的吸附位点可供利用。为更好地利用树脂表面的活性位点,在后续实验选定树脂投加量为0.4 g。

考察初始pH值(3.0~11.0)对吸附的影响,结果如图5c所示。CMPS/DMOA在pH值为3时去除率达到了96.27%,之后随着pH的升高,去除率逐渐下降,但在pH值为9时仍然能保持75%的去除率,直至pH值为11时降至58%。这主要是源于DMOA长烷基链导致的吸附动力学差异或树脂制备过程中官能团分布不均,并在低pH条件下,胺基充分质子化带正电荷,通过强大的静电引力高效吸附带负电荷的 NO_3^- 离子^[18]。此外,长烷基链还可以通过疏水相互作用进一步吸附 NO_3^- 离子,从而增强整体吸

图5 不同因素对CMPS/DMOA吸附 NO_3^- 效果的影响Fig. 5 Influences of different factors on adsorption of NO_3^- by CMPS/DMOA

附容量^[19]。随着pH升高,胺基质子化程度降低,静电引力减弱,导致吸附能力下降,但由于疏水链的存在,树脂在中性至弱碱性条件下仍能通过非静电作用维持一定的吸附能力。CMPS/DMOA在pH值为3~7的范围内吸附性能下降幅度不大,故后续实验保持所配置的 NO_3^- 溶液的初始pH值为6.7。

向体系中投加100~1 000 mg/L 共存离子(Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-})的吸附结果如图5d和图5e所示。随 Cl^- 浓度增至1 000 mg/L ,CMPS/DMOA对 NO_3^- 的去除率由90.98%降至84.45%,选择性系数从2.713降至1.427,表明 Cl^- 通过“质量效应”占据活性位点^[20],但CMPS/DMOA的长烷基链通过疏水作用部分抵消了 Cl^- 的竞争^[16]。 HCO_3^- 在中性条件下($\text{pH}=6\sim 8$)竞争能力介于 NO_3^- 与 Cl^- 之间。当 HCO_3^- 浓度增至1 000 mg/L 时,CMPS/DMOA对 NO_3^- 的去除率降至86.41%,其疏水结构仍表现出较强抗干扰性。 SO_4^{2-} 因高电荷密度及与季铵基团更强的结合能^[21],对 NO_3^- 吸附的抑制最显著。随 SO_4^{2-} 浓度增至1 000 mg/L ,CMPS/DMOA去除率降至75.78%。然而,其长烷基链通过疏水作用优先结合 NO_3^- ,使CMPS/DMOA在高 SO_4^{2-} 浓度下仍保持相对优势。

综上,共存离子影响CMPS/DMOA对 NO_3^- 选择性的程度由大到小排序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$,CMPS/DMOA中引入的疏水长烷基官能团可通过疏水作

用增强对 NO_3^- 的优先吸附,从而在一定程度上削弱共存离子的竞争效应。因此,在不同共存离子条件下,CMPS/DMOA对 NO_3^- 的去除率和选择性系数均仅出现有限的下降,表现出优异的抗离子干扰能力,这表明CMPS/DMOA在复杂水质条件下具有良好的 NO_3^- 选择性。

2.3 吸附动力学

采用准一级动力学^[22]、准二级动力学、Elovich动力学^[23-24]和Weber-Morris颗粒内扩散模型^[25]拟合CMPS/DMOA对 NO_3^- 的吸附行为,表达形式见式(3)至式(6)。

$$\ln \frac{q_e}{q_e - q_t} = k_1 t \quad (3)$$

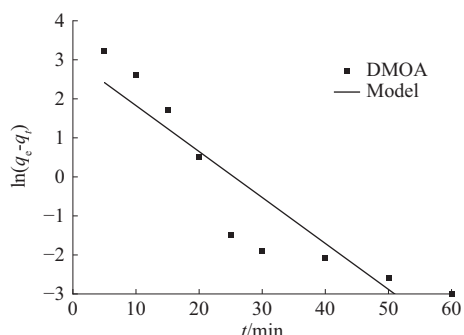
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (5)$$

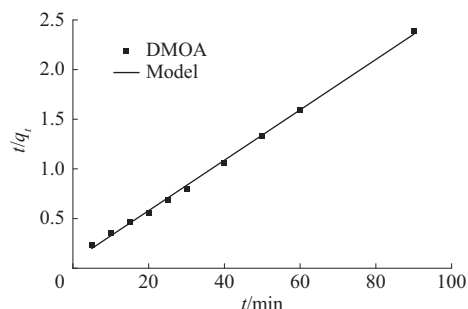
$$q_t = k_{id} t^{0.5} + c_i \quad (6)$$

式中: q_t 为任意时刻的吸附量,单位 mg/g ; q_e 为平衡吸附量,单位 mg/g ; k_1 为准一级吸附速率常数,单位 min^{-1} ; k_2 为准二级吸附速率常数,单位 min^{-1} ; t 为吸附时间,单位 min ; a 为起始吸附速率常数,单位 $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})$; b 为表面覆盖阻力常数,单位 g/mg ; k_{id} 为颗粒内扩散速率常数,单位 $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})$;截距 c_i 为与吸附剂表面特性有关的常数。

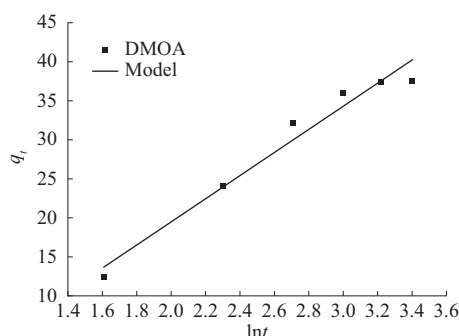
准一级和准二级反应动力学、Elovich 模型以及颗粒内扩散动力学对 CMPS/DMOA 吸附 NO_3^- 的拟合结果见图 6 和表 3。由表 3 可知准二级动力学模型显著优于准一级动力学模型,其拟合后预测的平衡吸附量 Q_e 与实验值 q_e 高度吻合,这表明吸附过程主要以化学吸附为主导^[26]。Elovich 模型的拟合结



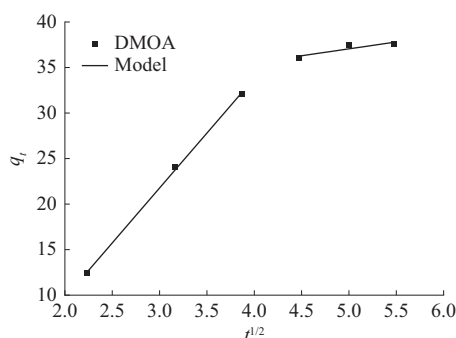
(a) Pseudo-first order reaction kinetics



(b) Pseudo-second order reaction kinetics



(c) Elovich model



(d) Intraparticle diffusion kinetics

图6 CMPS/DMOA 吸附 NO_3^- 的拟合曲线

Fig. 6 Fitting curves of CMPS/DMOA adsorbing NO_3^-

表3 CMPS/DMOA 吸附 NO_3^- 的动力学参数

Tab. 3 Kinetic parameters of CMPS/DMOA adsorbing NO_3^-

Model	Parameters	Values
Pseudo-first order reaction kinetics	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	37.69
	k_1/min^{-1}	0.118
	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	20.12
	R^2	0.819
Pseudo-second order reaction kinetics	k_2/min^{-1}	0.004
	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	39.42
	R^2	0.999
Elovich model	$a/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	17.00
	$b/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.119 7
	R^2	0.947
Intraparticle diffusion kinetics	$K_{id,1}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	12.062
	$c_{i,1}$	-14.422
	R^2	0.999
	$K_{id,2}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	1.513
	$c_{i,2}$	29.482
	R^2	0.810 7

Notes: q_e is experimental equilibrium adsorption capacity; k_1 is pseudo first-order rate constant; Q_e is predicted equilibrium adsorption capacity; R^2 is coefficient of determination; k_2 is pseudo second-order rate constant; a is initial adsorption rate constant; b is surface coverage resistance constant; $K_{id,1}$ and $K_{id,2}$ are intraparticle diffusion rate constants for the first and second stages, respectively; $c_{i,1}$ and $c_{i,2}$ are constants related to surface characteristics of adsorbent for the first and second stages, respectively.

果进一步证实了发生化学吸附^[27]。颗粒内扩散动力学拟合曲线显示树脂吸附 NO_3^- 并不是受内扩散单一控制,液膜扩散为树脂传质过程的控速步骤。

2.4 吸附等温线和热力学研究

在温度 288.15~308.15 K 下,取 0.4 g CMPS/DMOA 分别加入 100 mL NO_3^- (50~250 mg/L) 溶液中,初始溶液 pH 值为 6.7,吸附时间为 25 min,探究 CMPS/DMOA 吸附 NO_3^- 后的平衡特性,并揭示吸附作用的潜在机理。使用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型^[28]对实验数据进行拟合,见式(7)和式(8)。所得结果见图 7 和表 4,Langmuir 等温方程在拟合实验结果时表现出更好的效果,其决定系数 R^2 均不低于 0.997,证明吸附过程主要以单层化学吸附为主导。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

式中: q_e 为平衡吸附量,单位 mg/g; q_m 为单层饱和吸附量,单位 mg/g; K_L 为与吸附能相关的 Langmuir 常数,单位 L/mg; C_e 为平衡浓度,单位 mg/L; K_F 为与吸附容量相关的 Freundlich 常数; n 为吸附强度指数。

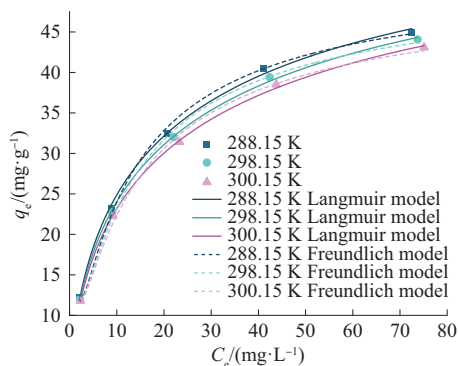


图7 CMPS/DMOA吸附NO₃⁻的Freundlich和Langmuir模型拟合曲线

Fig. 7 Freundlich and Langmuir model fitting curves of CMPS/DMOA adsorbing NO₃⁻

表4 CMPS/DMOA吸附NO₃⁻的等温模型拟合参数
Tab. 4 Fitting parameters of isothermal model of CMPS/DMOA adsorbing NO₃⁻

Temperature/K	Langmuir			Freundlich		
	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$1/n$	K_F	R^2
288.15	47.2	0.179	0.997	0.37	6.82	0.994
298.15	44.2	0.165	0.998	0.38	6.38	0.993
308.15	42.6	0.149	0.999	0.40	5.91	0.993

Notes: q_m is monolayer saturated adsorption capacity; K_L is Langmuir constant related to adsorption energy; n is adsorption intensity parameter; K_F is Freundlich constant indicative coefficient of adsorption capacity.

为研究温度对CMPS/DMOA吸附NO₃⁻效果的影响,取0.4 g CMPS/DMOA加入100 mL 100 mg/L NO₃⁻溶液中,调节溶液pH为6.7,分别在288.15~308.15 K温度下吸附25 min,结果如图8a所示。NO₃⁻去除率随温度升高呈现相对稳定但整体呈下降趋势。这可能是由于在高温下季铵基团发生分解,使功能基团活性降低,进而削弱了树脂的吸附能力^[29]。

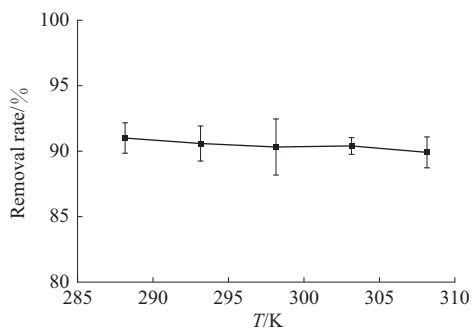
吸附过程的吉布斯自由能 ΔG 由吸附平衡常数 K 进行估算[见公式(9)],对于焓变 ΔH 和熵变 ΔS ,则可以通过绘制 $\ln K$ 与 $1/T$ 的线性关系图,获得斜率用于计算 ΔH ,截距则可用于计算 ΔS [公式(10)]。拟合曲线如图8b所示,拟合数据见表5。

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (9)$$

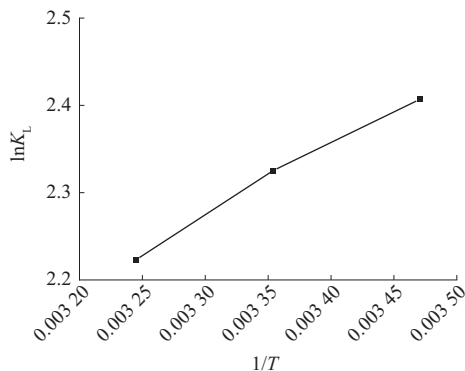
$$K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

式中: ΔG 为吉布斯自由能,单位J; ΔH 为焓变,单位J; ΔS 为熵变,单位J/K; R 为气体常数, $R=8.314$ J/mol; T 为温度,单位K; K 为吸附平衡常数。

由表5可知, ΔG 均小于0,表明NO₃⁻在树脂上的吸附过程是自发进行的,并且 ΔG 在-12.43~-12.81



(a) Adsorption effect



(b) Fitting curve

图8 288.15~308.15 K温度下CMPS/DMOA的吸附效果和 $\ln K_L$ 对 $1/T$ 的拟合曲线

Fig. 8 Adsorption effect of CMPS/DMOA at temperatures of 288.15~308.15 K and fitting curve of $\ln K_L$ versus $1/T$

表5 CMPS/DMOA的吸附热力学拟合参数
Tab. 5 Fitting parameters of adsorption thermodynamics of CMPS/DMOA

T/K	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2
288.15	-12.43	19.47	-6.84	0.999
298.15	-12.66			
308.15	-12.81			

Notes: ΔG is Gibbs free energy change; ΔS is entropy change; ΔH is enthalpy change.

kJ/mol范围内,表明树脂吸附能力较强且相对稳定。 $\Delta S > 0$ 表明吸附NO₃⁻后溶液系统中的混乱程度增加, ΔS 为19.47 J/(mol·K),熵增较为显著,这可能与吸附过程中大量水分子从树脂表面释放到水中有关。 $\Delta H < 0$ 证明吸附过程是放热反应,升高温度将不利于吸附的进行。 ΔH 为-6.84 kJ/mol,放热效应最为显著。

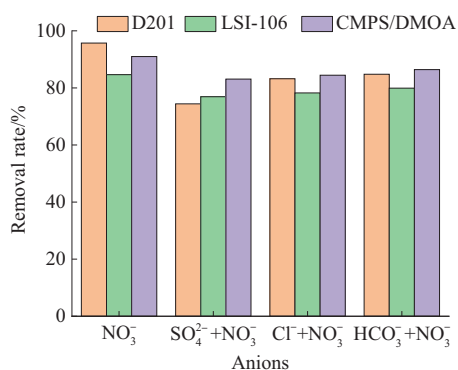
2.5 与商用树脂的吸附性能比较

在相同的实验条件下(树脂投加量为0.4 g,pH值为6.7,吸附时间为25 min,以及共存阴离子浓度为1 000 mg/L),对比考察两种商用树脂(D201和LSI-106)及CMPS/DMOA树脂对NO₃⁻的吸附情况,3种树脂的理化参数见表6,吸附结果如图9所示,可

表6 3种树脂的理化性质

Tab. 6 Physicochemical properties of CMPS beads and modified resin

Items	Resin		
	CMPS/ DMOA	D201	LSI-106
Skeleton	Polystyrene	Polystyrene	Polystyrene
Functionalized reagent	DMOA	Trimethyl- amine	Triethylamine
specific surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	18.99	28.52	—
Pore diameter/nm	41.96	41.44	33.3
Pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.28	0.11	—
Total exchange capacity/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	≥ 2.3	≥ 3.7	≥ 1.9
Moisture content/%	49.36	55.91	45.94

图9 两种商用树脂及CMPS/DMOA树脂对水中 NO_3^- 吸附效果的比较Fig. 9 Comparison of NO_3^- adsorption effect of two commercial resins and CMPS/DMOA resin in water

以看出,对 NO_3^- 的去除率大小顺序为 $\text{D201} > \text{CMPS/DMOA} > \text{LSI-106}$ 。

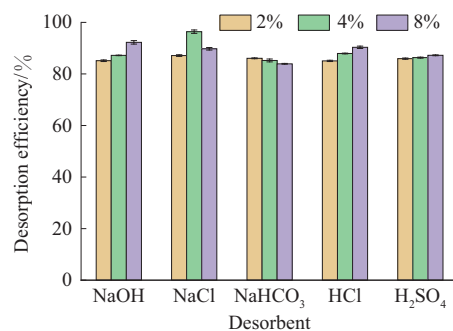
图9结果表明,D201树脂在仅含 NO_3^- 的体系中表现出高于CMPS/DMOA的去除率;然而,在存在共存阴离子的条件下,CMPS/DMOA对 NO_3^- 的选择性最为优越。

2.6 再生性能研究

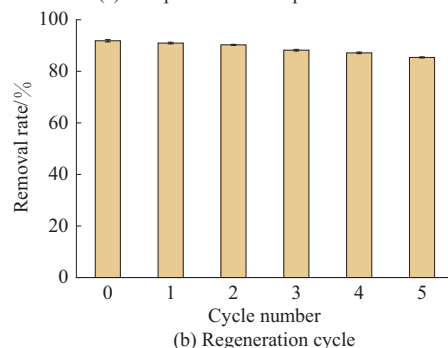
针对CMPS/DMOA的循环再生特性,研究了 NaOH 、 NaCl 、 NaHCO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 解吸剂浓度与其脱附效率的关系。不同脱附剂浓度下的脱附效率对比结果如图10a显示,可以看出采用浓度4%的 NaCl 溶液时脱附效率最佳。通过多次吸附-脱附循环再生实验发现,树脂对 NO_3^- 的吸附量随循环次数增加略有下降,但至第5次循环时,吸附量仍能保持较高水平,如图10b所示。总体而言,CMPS/DMOA吸附 NO_3^- 时表现出良好的再生性能。

3 结论

(1)通过DMOA对CMPS进行季铵化改性,成功



(a) Comparison of desorption efficiencies



(b) Regeneration cycle

图10 不同种类及浓度解吸剂脱附效率的比较和4% NaCl 对树脂吸附 NO_3^- 的再生循环Fig. 10 Comparison of desorption efficiencies of different types and concentrations of desorbent and regeneration cycle of CMPS/DMOA resin adsorbed NO_3^- by 4% NaCl

制备了CMPS/DMOA树脂,并通过FTIR、SEM以及BET表征分析证实改性后树脂表面粗糙度增加,孔结构优化,比表面积和孔径增加,为 NO_3^- 吸附提供了更多活性位点。

(2)CMPS/DMOA树脂对 NO_3^- 的吸附表现出良好的吸附性能,吸附平衡时间约为25 min,性能稳定;0.4 g树脂投加量为最佳平衡点;在 $\text{pH}=3\sim 7$ 范围内树脂吸附性能稳定,选取初始配置溶液的 pH 值为6.7;共存离子对树脂的 NO_3^- 去除有抑制作用,干扰强度顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ 。与商用树脂D201和LSI-106相比,CMPS/DMOA在含多种共存阴离子的复杂水质中展现出更高的 NO_3^- 选择性和稳定吸附性能。

(3)CMPS/DMOA树脂对 NO_3^- 的吸附过程符合准二级动力学模型($R^2=0.999$),证实化学吸附为主导;Langmuir等温模型($R^2 \geq 0.997$)显示单层化学吸附特性,288.15 K时的饱和吸附容量为47.2 mg/g;热力学分析($\Delta G < 0$, $\Delta H = -6.84 \text{ kJ/mol}$)证实吸附为自发放热过程,低温有利于提升吸附容量;CMPS/DMOA在4% NaCl 溶液中的再生效率优异,5次循环后吸附量稳定。

(4)综上所述,CMPS/DMOA树脂在水中阴离子处理领域具有潜在的应用前景。

参考文献

- [1] BIJAY-SINGH, CRASWELL E. Fertilizers and nitrate pollution of surface and ground water: An increasingly pervasive global problem [J]. *SN Applied Sciences*, 2021, 3(4). DOI: 10.1007/s42452-021-04521-8.
- [2] 赵婉宁,崔纪京,白利勇,等.流域水环境硝酸盐源解析方法研究进展[J].*环境工程*,2023,41(8):286-294.
ZHAO Wanning, CUI Jijing, BAI Liyong, et al. Research progress on nitrate source analysis methods for water environment in watersheds[J]. *Environmental Engineering*, 2023, 41(8):286-294.
- [3] INABA T, GOTO T, AOYAGI T, et al. Biological treatment of ironworks wastewater with high-concentration nitrate using a nitrogen gas aerated anaerobic membrane bioreactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450. DOI:10.1016/j.cej.2022.138366.
- [4] LIU Y L, ZHENG Z Y, JABEEN S, et al. Mechanochemical route to fabricate an efficient nitrate reduction electrocatalyst[J]. *Nano Research*, 2024, 17(6):4 889-4 897.
- [5] YAN B B, KATO K, SHIMODA S, et al. Rapid removal and catalytic decomposition of nitrate in anion-exchange resin containing gold nanoparticles toward purification of groundwater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498. DOI:10.1016/j.cej.2024.155721.
- [6] 刘柏利,胡广志,李再兴,等.无机硫自养反硝化处理污水工程应用进展[J].*应用化工*,2024,53(4):959-963.
LIU Baili, HU Guangzhi, LI Zaixing, et al. Application progress of inorganic sulfur autotrophic denitrification treatment of sewage wastewater[J]. *Applied Chemical Industry*, 2024, 53(4):959-963.
- [7] 施翼杰.电化学方法去除水中硝酸根离子的研究[D].杭州:浙江工业大学,2019.
SHI Yijie. Study on removal of nitrate ions in water by electrochemical method[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2019.
- [8] CHUBAR N I, SAMANIDOU V F, KOUTS V S, et al. Adsorption of fluoride, chloride, bromide, and bromate ions on a novel ion exchanger[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 291 (1):67-74.
- [9] AHMER M F, UDDIN M K. Structure properties and industrial applications of anion exchange resins for the removal of electroactive nitrate ions from contaminated water[J]. *RSC Advances*, 2024, 14(45):33 629-33 648.
- [10] GU B, KU Y K, JARDINE P M. Sorption and binary exchange of nitrate, sulfate, and uranium on an anion-exchange resin[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(11):3 184-3 188.
- [11] GU B H, BROWN G M, BONNESEN P V, et al. Development of novel bifunctional anion-exchange resins with improved selectivity for pertechnetate sorption from contaminated groundwater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(6):1 075-1 080.
- [12] KANG J K, KIM S B. Synthesis of quaternized mesoporous silica SBA-15 with different alkyl chain lengths for selective nitrate removal from aqueous solutions[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 295. DOI:10.1016/j.micromeso.2019.109967.
- [13] ISHIBASHI Y, KASHIWABARA M. Synthesis of nitrate selective anion exchange resin and denitrification of nitrate adsorbed on the resin[J]. *Environmental Monitoring and Contaminants Research*, 2022, 2:120-127.
- [14] BETIHA M A, HASSAN H M A, EL-SHARKAWY E A, et al. A new approach to polymer-supported phosphotungstic acid: Application for glycerol acetylation using robust sustainable acidic heterogeneous-homogenous catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 182:15-25.
- [15] XU X, GAO B Y, ZHAO Y Q, et al. Nitrate removal from aqueous solution by *Arundo donax* L. reed based anion exchange resin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 203-204:86-92.
- [16] GAN L, WU Y F, SONG H O, et al. Selective removal of nitrate ion using a novel activated carbon composite carbon electrode in capacitive deionization[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 212:728-736.
- [17] ALEXANDRATOS S D. Ion-exchange resins: A retrospective from industrial and engineering chemistry research[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(1):388-398.
- [18] CHABANI M, AMRANE A, BENSMALI A. Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 125(2):111-117.
- [19] XU X, GAO B Y, TAN X, et al. Nitrate adsorption by stratified wheat straw resin in lab-scale columns[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 226:1-6.
- [20] 由晗杨,张毅,李文英,等.氯型季胺特种树脂吸附地下水 NO_3^- 的动力学和热力学[J].*工业水处理*,2020,40(4):49-54.
YOU Hanyang, ZHANG Yi, LI Wenying, et al. Sorption kinetics and thermodynamics study of NO_3^- in groundwater by chlorinated quaternary amine special resin[J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(4):49-54.
- [21] LIU X B, LU S, TANG Z, et al. Removal of sulfate from aqueous solution using Mg-Al nano-layered double hydroxides synthesized under different dual solvent systems[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2021, 10(1):117-125.
- [22] TRUS I, GOMELYA M, HALYSH V, et al. Low waste technology for the removal of nitrates from water[J]. *Archives of Environmental Protection*, 2023, 49(1):74-78.
- [23] WU F C, TSENG R L, JUANG R S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dyechitosan systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 150(2/3):366-373.
- [24] NUR T, SHIM W G, LOGANATHAN P, et al. Nitrate removal using Purolite A520E ion exchange resin: Batch and fixed-bed column adsorption modelling[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 12(4):1 311-1 320.

(下转第173页)