

芳胺废渣衍生多孔碳高效吸附去除对硝基苯酚

张欣磊, 徐广文, 夏孔浩, 丁军委*

(青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266000)

摘要: 以工业生产过程中的芳胺废渣为碳前驱体, 以四水合乙酸镁为氧化镁模板剂前驱体, 采用一锅法制备了 N、O 原位共掺杂的分级多孔碳 (RPCs)。通过 SEM 和 N₂ 吸附-脱附、XPS 对 RPCs 的形貌、孔结构及掺杂的 N、O 物种进行了测试, 评价了 RPCs 对对硝基苯酚 (PNP) 的吸附容量, 并理论计算了 PNP 分子在吸附剂表面的吸附行为。结果表明, 由 $m(\text{氧化镁}) : m(\text{R 废渣}) = 1.00 : 1$ 制备的 RPC-1.00 的比表面积为 1427 m²/g, 孔容为 1.4713 cm³/g。在大的比表面积、丰富的孔结构和 N、O 掺杂物种的共同作用下, RPC-1.00 对 PNP 的静态吸附容量达到了 562.66 mg/g, 固定床动态吸附容量达到了 345.01 mg/g。N、O 原子的掺入增加了吸附体系的色散力和静电吸引力, 能有效提高吸附能。在缺陷处同时存在 4 个 N 原子的吡啶—N₄ 和羧基结构也能产生很强的氢键强吸引力作用, 提升了吸附能力。

关键词: 芳胺废渣; 原位共掺杂; 多孔碳; 官能团; 对硝基苯酚; 分子模拟; 水处理技术

中图分类号: TQ424; X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 10-2294-08

Efficient adsorption removal of *p*-nitrophenol by aromatic amine waste derived porous carbon

ZHANG Xinlei, XU Guangwen, XIA Konghao, DING Junwei*

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266000, Shandong, China)

Abstract: N, O *in-situ* co-doped hierarchical porous carbons (RPCs) were prepared from one-pot reaction of industrial aromatic amine waste residue (R waste residue) and magnesium acetate tetrahydrate, and characterized *via* SEM, N₂ adsorption-desorption and XPS for analyses on morphology, pore structure and doped N and O species. The adsorption capacity of RPCs to *p*-nitrophenol (PNP) was then evaluated, and the adsorption behavior of PNP molecules on the surface of the adsorbent was theoretically analyzed. The results showed that the specific surface area and pore volume of RPC-1.00 prepared by $m(\text{MgO}) : m(\text{R waste residue}) = 1.00 : 1$ were 1427 m²/g and 1.4713 cm³/g, respectively. Under the synergistic action of large specific surface area, rich pore structure and N, O doped species, the static adsorption capacity of RPC-1.00 for PNP reached 562.66 mg/g, and the dynamic adsorption capacity of fixed bed reached 345.01 mg/g. The incorporation of N and O atoms increased the dispersion force and electrostatic attraction of the adsorption system, which could effectively improve the adsorption energy. The pyridine—N₄ with 4 N atoms at the defect and carboxyl structure could also produce strong hydrogen bonding forces, which improved the adsorption capacity.

Key words: aromatic amine waste residue; *in situ* co-doping; porous carbon; functional groups; *p*-nitrophenol; molecular simulation; water treatment technology

硝基酚类化合物是一类重要的精细化工中间体, 其中作为典型代表的对硝基苯酚 (PNP) 在农药、医药以及染料行业中被广泛应用^[1]。然而, 随着工业的快速发展, 该类中间体用量的不断增加,

产生了大量含 PNP 的工业废水。PNP 生产过程产生的废水具有浓度大、色度高的特点。卜龙利^[2]报道, 蚌埠八一化工厂 PNP 生产车间产生的废水中, PNP 的质量浓度甚至高达 1 g/L。由于 PNP 具有高毒性

且难以被生物降解, 其废水排放会引发严重的环境污染^[3]。因此, 开发高效、低成本的含 PNP 废水处理方法具有重要的现实意义。

近年来, 已有研究者对 Fenton 氧化法、电化学氧化法、臭氧氧化法和萃取法处理含硝基酚类废水的工艺开展了相关研究, 但上述处理技术普遍存在着工艺技术复杂、操作成本高等问题。与之相比, 吸附法具有处理工艺简单、操作方便等优点, 被广泛应用于水中有机污染物的去除。吸附法的核心是吸附剂的选择, 目前常用的吸附剂主要有活性炭、吸附树脂、沸石、氧化铝、分子筛等^[4]。其中, 活性炭具有来源丰富、耐酸耐碱、比表面积大、孔道结构丰富等优点, 是应用最为广泛的吸附材料之一, 但目前活性炭的制备还存在不少问题。首先, 活性炭生产通常采用物理活化或化学活化法, 物理活化法需要 800~1000 °C 的高温活化条件, 能耗极大^[5], 而化学活化法需要消耗 NaOH 或 KOH 等强腐蚀性活化剂, 对设备要求高, 限制其在废水处理中的推广应用。其次, 传统活性炭通常以微孔为主, 狭窄的孔隙结构不利于有机物分子的扩散传输, 并且碳材料表面呈非极性, 与强极性的硝基酚类污染物分子之间的相互作用弱, 缺少有效的吸附位点, 影响其吸附容量。此外, 传统活性炭生产通常以生物质、石化产品以及煤炭为原材料, 其制备过程会消耗大量的新鲜资源, 并不符合绿色可持续的原则。

事实上, 工业生产过程中除了存在废水排放, 也会伴生大量的废渣, 例如芳胺类化工产品的生产。目前, 工业上缺乏对该类废渣高效利用的方法, 通常采用焚烧或填埋对其进行处理, 不仅造成了资源的浪费, 还容易引发二次污染。由于这类废渣含碳量高且富含 N、O 等成分, 是制备原位 N 掺杂碳材料的理想前驱体。对于碳材料的制备, 除了传统的活化方法外, 近年来备受关注的模板法不仅制备条件温和, 并且通过调节模板剂类型及比例能够实现碳材料孔道结构和比表面积的定向调控^[6]。因此, 如果将工业废渣资源与模板法相结合, 则有望低成本地制备兼具合理孔道结构和表面极性吸附位点的碳基吸附材料, 为水中 PNP 的高效吸附去除提供新的思路。

基于此, 本研究拟以芳胺废渣 (R 废渣) 为前驱物、四水合乙酸镁作为氧化镁的前驱体 (四水合乙酸镁与 R 废渣在受热过程中融化混合会使混合更加充分), 采用模板法制备 N、O 原位共掺杂的分级多孔碳 (RPCs), 并将其应用于水中 PNP 的吸附去除。通过静态以及动态吸附评价实验系统考察所制备碳材料的吸附容量、吸附速率、pH 和杂质离子影响等吸附性能。通过碳材料的结构性质表征并结合

密度泛函理论计算, 揭示杂原子掺杂位点增强的 PNP 吸附机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四水合乙酸镁, AR, 上海山浦化工有限公司; 冰乙酸、无水甲醇, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; N₂ (体积分数为 99.99%), 山东烟台得一气体有限公司; PNP (质量分数为 99.5%)、盐酸 (质量分数为 36.0%~38.0%)、NaOH (质量分数为 96.0%), 国药集团化学试剂有限公司; R 废渣, 中石化南化公司橡胶抗氧剂精馏段; NaCl, 分析纯, 天津市北辰方正试剂厂; MgSO₄ (质量分数为 99.0%), 天津市博迪化工有限公司; KNO₃ (质量分数为 99.0%), 天津市广成化学试剂有限公司; 去离子水, 自制。

Kubo X1000 孔径与比表面积分析仪, 北京彼奥德电子技术有限公司; DTM-1B-1 开启式管式炉, 合肥科晶材料技术有限公司; UV-3100PC 紫外-可见光分光光度计, 上海美普达仪器股份有限公司; HZS-H 水浴摇床, 常州天瑞仪器有限公司; JSM-7500F 型冷场发射扫描电子显微镜, 日本电子株式会社; Escalab 250XI 型 X 射线光电子能谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司; DL-720E 超声波振荡器, 上海五相仪器仪表有限公司。

1.2 R 废渣衍生多孔碳的制备

以四水合乙酸镁作为模板剂前驱体, 与碳源 (R 废渣) 用一锅法制备了一系列芳胺废渣衍生多孔碳材料。用研钵将块状 R 废渣粉碎成固体小颗粒, 取 10.0 g R 废渣、53.5 g 四水合乙酸镁 (相当于 10.0 g 氧化镁), 用研钵研磨至粉末状。将充分混合均匀的粉末转移到刚玉舟中, 利用管式炉反应器进行炭化操作。在 45 mL/min 的 N₂ 氛围中, 以 1.5 °C/min 的升温速率升温至 700 °C, 且在该温度条件下维持 60 min, 在 N₂ 氛围下自然冷却至室温后取出黑色粉末状产物。然后, 将产物加到 200 mL 2.5 mol/L 的盐酸中, 置于超声波振荡器中振荡 30 min, 过滤后用去离子水洗涤至 pH 为中性。最后在 120 °C 下干燥 240 min, 得到产物。其中 $m(\text{氧化镁}) : m(\text{R 废渣}) = 1.00 : 1$, 记为 RPC-1.00。

其余产物的制备方法同上, 只需改变氧化镁用量, 即四水合乙酸镁用量, 将 $m(\text{氧化镁}) : m(\text{R 废渣}) = 0.50 : 1$ 、 $0.75 : 1$ 、 $1.25 : 1$ 制得的产物分别命名为 RPC-0.50、RPC-0.75、RPC-1.25。

1.3 表征方法和性能测试

利用加速电压为 5 kV 的冷场发射扫描电子显微镜对样品的表面样貌进行了分析。利用孔径与比

表面积分析仪进行 N₂ 吸附-脱附实验, 在分析之前, 利用自动预处理器在 200 °C 下处理 120 min。用孔径与比表面积分析仪在超低温条件下测定碳材料的 N₂ 吸附-脱附等温线。样品的比表面积由 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型计算得出 (0.05 < p/p_0 < 0.30), 孔径分布使用密度泛函理论 (DFT) 模型进行分析。XPS 表征使用单色的 Al K_α 射线, 光电子能量为 1486.6 eV, 得到的数据利用 XPSPEAK41 软件进行拟合, 分析官能团的种类。

1.4 PNP 吸附性能测试

准确称取 0.5 g PNP 于烧杯中, 加入适量去离子水加热溶解, 冷却后转移至 1 L 容量瓶中, 并用去离子水进行定容。所配制的 PNP 溶液质量浓度为 0.5 g/L, 吸附实验所需要的溶液均用此溶液为母液进行稀释得到。溶液质量浓度采用紫外-可见分光光度计进行测定, 其中 PNP 最大吸收波长为 317 nm^[7]。

1.4.1 吸附能力测试

为了初步探究吸附剂结构对 PNP 吸附效果的影响, 对制备的 4 种碳材料进行了静态吸附实验以筛选出吸附性能最好的吸附剂。在 50 mL 质量浓度为 0.2 g/L 的 PNP 溶液中加入 0.02 g 吸附剂, 在水浴摇床 298 K 下进行 12 h 吸附。平衡吸附容量按式 (1) 进行计算:

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: q_e 为吸附达到平衡时的吸附容量, mg/g; ρ_0 为溶液初始质量浓度, mg/L; ρ_e 为吸附达到平衡时吸附质的质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂质量, g。

1.4.2 吸附等温线

为探究吸附质溶液初始质量浓度的影响, 以 50 mg/L 为质量浓度梯度, 分别配制质量浓度为 50~500 mg/L 的 PNP 溶液。在 100 mL 具塞锥形瓶中分别添加 0.02 g 吸附剂以及 50 mL 不同质量浓度的 PNP 溶液, 在水浴摇床 298 K、150 r/min 条件下振荡 12 h。

采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型, 实现对吸附机理的分析。Langmuir 模型假设吸附过程为单层吸附, 吸附过程仅发生在吸附剂表面; 吸附活性位点在吸附剂表面分配均匀, 吸附作用力相同; 在吸附过程中, 吸附质分子之间无相互作用; 吸附达到平衡时, 吸附与脱附同时发生, 且处于动态平衡。而 Freundlich 并没有使用条件, 是根据吸附实验数据得到的一个经验公式, 可用来描述吸附剂分子在吸附质表面非均匀吸附以及非单层吸附的情况^[8]。Langmuir 模型和 Freundlich 模型分别见为式 (2) 和 (3):

$$q_e = \frac{q_m K_L \rho_e}{1 + K_L \rho_e} \quad (2)$$

$$q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (3)$$

式中: q_e 为吸附达到平衡时的吸附容量, mg/g; ρ_e 为吸附达到平衡时吸附质的质量浓度, mg/L; K_L 为 Langmuir 常数, L/mg; q_m 为拟合的最大吸附容量, mg/g; K_F 为 Freundlich 吸附常数, (mg/g)(L/mg)^{1/n}; n 为 Freundlich 常数, 其值一般在 0~1 之间, 可以用来描述吸附剂的吸附性能。值越小, 代表吸附剂吸附性能越优异。1/n < 0.5 时, 吸附过程较容易; 而 1/n > 2 时, 吸附过程很难发生^[9]。

1.4.3 吸附动力学

为探究吸附时间对吸附效果的影响, 向 50 mL 质量浓度为 0.2 g/L 的 PNP 溶液中加入 0.02 g 吸附剂, 在水浴摇床 298 K 下进行吸附实验。在 1~60 min 内按照一定时间间隔进行吸附容量分析。通过对吸附剂在不同时刻吸附容量的实验数据进行准一阶、准二阶动力学模型拟合, 来研究吸附过程。准一阶动力学模型在吸附过程中的实用性并不强, 往往只用来描述吸附的开始阶段, 假设在吸附过程受扩散步骤控制^[10]; 准二阶动力学模型假设吸附过程中会受到化学吸附的影响, 这种化学吸附涉及吸附质分子与吸附剂之间的电子转移或电子配对。准一阶、准二阶动力学模型分别见式 (4) 和 (5):

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_f t}) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{K_s q_e^2 t}{1 + K_s q_e t} \quad (5)$$

式中: q_t 为吸附剂在 t 时刻的吸附容量, mg/g; t 为吸附时间, min; q_e 为拟合参数, 为准一阶和准二阶动力学模型的平衡吸附容量, mg/g; K_f 为准一阶动力学模型吸附速率常数, min⁻¹; K_s 为准二阶动力学模型的速率常数, g/(mg·min)。

1.4.4 pH 以及离子强度对吸附效果的影响

为探究溶液的 pH 和离子强度对吸附效果的影响, 向 50 mL 质量浓度为 0.2 g/L 的 PNP 溶液中加入 0.02 g 吸附剂, 在水浴摇床 298 K 条件下吸附 12 h。利用 0.1 mol/L 的盐酸和 NaOH 调节溶液 pH 为 2~11。选用了 NaCl、MgSO₄、KNO₃ 3 种无机盐来探究离子强度对吸附效果的影响, 控制无机盐质量浓度为 20~100 mg/L。

1.4.5 固定床吸附实验

在多孔碳吸附剂处理水中污染物的工业应用中, 固定床动态吸附是主流的应用方式。在动态吸附实验中, 采用两端带有筛板的不锈钢管作为固定床吸附柱, 柱体高度为 50 mm, 内径为 4.6 mm。利用筛板作为填料支撑, 两端用石英砂进行填充, 避免出现死体积。

利用湿法装填技术将 0.1 g 吸附剂装入吸附柱中。以 5 mL/min 的流速对质量浓度为 0.1 g/L 的 PNP 溶液进行动态吸附实验。利用吸附穿透曲线对动态吸附实验数据进行分析。定义 $\rho_t/\rho_0=0.05$ 的时间点为

突变点 (t_b), $\rho_t/\rho_0=0.95$ 的时间点为耗尽点 (t_s)。动态平衡吸附容量计算公式为式 (6):

$$q_e = \frac{Q\rho_0}{m} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{\rho_t}{\rho_0}\right) dt \quad (6)$$

式中: ρ_0 为 PNP 溶液初始质量浓度, mg/L; ρ_t 为 t 时刻流出液质量浓度, mg/L; Q 为溶液流速, L/min; m 为吸附剂质量, g; t_b 和 t_s 为穿透曲线的两个拐点, min。

1.4.6 吸附剂重复使用实验

为了研究吸附剂 RPC-1.00 的重复使用性能, 将吸附剂进行过滤分离以后, 在水浴摇床 298 K 利用 500 mL 无水甲醇进行解吸 6 h, 过滤干燥后用于下一次实验。准确量取 50 mL 初始质量浓度为 0.2 g/L 的 PNP 溶液, 加入 0.02 g RPC-1.00 粉末, 在 298 K 条件下吸附 12 h。

1.4.7 理论计算

采用 ORCA4.2.0 量化计算程序对 PNP 分子在碳质吸附剂表面的吸附行为进行理论计算。构建单层石墨烯团簇代表多孔碳材料的原始单元模型。模型结构优化和能量计算在 B3LYP 杂化泛函、def2-SVP 基组水平下进行, 并采用 DFT-D3 进行色散校正。此外, 采用 Multiwfn 3.7 波函数分析软件对 PNP 分子与碳质吸附剂表面间的弱相互作用进行解析。吸附能按式 (7) 进行计算^[11]:

$$E_{\text{abs}} = E_{\text{PC\&PNP}} - E_{\text{PC}} - E_{\text{PNP}} \quad (7)$$

式中: E_{abs} 为 PNP 分子在吸附剂表面的吸附能, kJ/mol; $E_{\text{PC\&PNP}}$ 为几何优化后的 PNP-团簇之间的总能量, kJ/mol; E_{PC} 和 E_{PNP} 分别为吸附剂和 PNP 分子的能量, kJ/mol。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

采用 SEM 对 RPC-0.50、RPC-0.75、RPC-1.00、RPC-1.25 进行了测试, 结果见图 1。

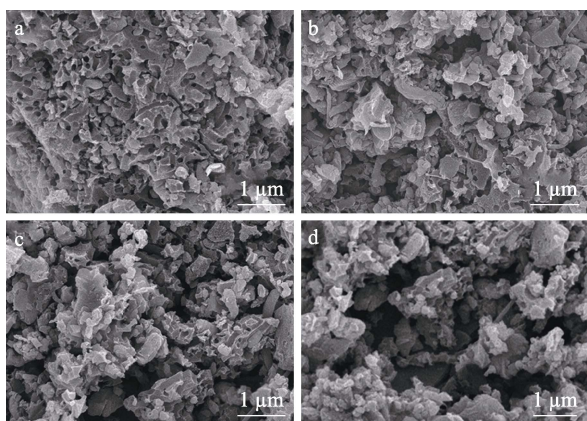


图 1 RPC-0.50 (a)、RPC-0.75 (b)、RPC-1.00 (c)、RPC-1.25 (d) 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of RPC-0.50 (a), RPC-0.75 (b), RPC-1.00 (c), RPC-1.25 (d)

从图 1 可以看出, 4 种材料均呈现不规则的三维孔道状结构。但当氧化镁用量相对较少时, 材料的孔含量较少, 且大多浮于表面。随着氧化镁用量的增加, 材料表面出现更多的无序孔结构。显然, 氧化镁模板的使用增加了材料的比表面积和孔容。

2.2 比表面积与孔径分布分析

图 2 为 RPC-0.50、RPC-0.75、RPC-1.00、RPC-1.25 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布, 比表面积及孔容参数见表 1。

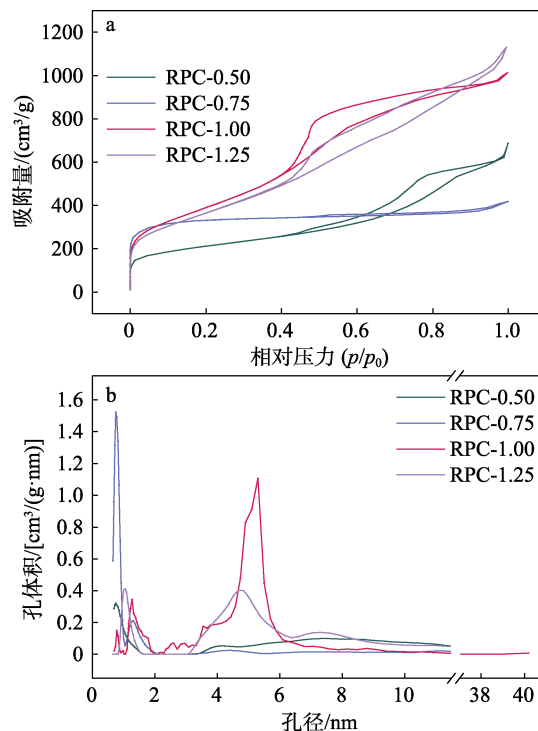


图 2 RPCs 的 N_2 吸附-脱附等温线 (a) 以及孔径分布 (b)
Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of RPCs

表 1 RPCs 的比表面积及孔容

Table 1 Specific surface area and pore volume of RPCs

样品	比表面积/ (m^2/g)	孔容/(cm^3/g)		
		微孔	介孔	总孔容
RPC-0.50	729	0.1444	0.7591	0.9035
RPC-0.75	1175	0.4148	0.7091	1.1239
RPC-1.00	1427	0.1464	1.3249	1.4713
RPC-1.25	1333	0.1343	1.4190	1.5533

从图 2a 可以看出, 所有样品的 N_2 吸附-脱附等温线在相对压力 <0.1 时, N_2 吸附量急剧增加, 呈现垂直增加趋势, 这属于典型的微孔吸附^[12]。当相对压力达到 0.3~1.0 范围内时, N_2 吸附量显著增加, 而且在 4 个样品中均存在或大或小的滞后环, 说明 RPCs 中存在一定量的介孔, 起到了毛细管冷凝的作用。由图 2b 可以发现, 所有样品的孔径在 1~2 nm 以及 3~6 nm 范围内集中分布。与其他材料相比, RPC-0.75 并没有明显的磁滞回线, 这主要是由孔径分布所导致的, RPC-0.75 的孔径分布范围较窄, 主

要集中在 0.5~1.0 nm 范围内,虽然在 4 nm 处存在一个峰,但明显低于其他 3 个样品。

由表 1 可见,随着氧化镁用量的增加,样品的比表面积先增加后降低,总孔容呈上升趋势。RPC-0.75 的比表面积及微孔比 RPC-0.50 分别增加了 61%及 187%,这是由于在氧化镁用量较低的情况下产生的氧化镁纳米粒子较小,在酸洗完成后能够形成更多的微孔结构。当氧化镁用量继续增加时,样品的微孔含量减小,而介孔含量大大增加,主要是由于氧化镁用量增加导致其纳米粒子更容易聚集,形成颗粒更大的粒子,导致孔径增加。而 RPC-1.25 的比表面积反而减小,说明在氧化镁与 R 废渣的质量比值达到 1.25 时,样品表面出现了塌陷。其中, RPC-1.00 具有 1427 m²/g 的最大比表面积以及丰富的孔道结构,孔容达到了 1.4713 cm³/g。

2.3 XPS 分析

利用 XPS 对 RPC-1.00 进行了元素组成和表面官能团分析,根据峰强度可以计算各元素的摩尔分数,结果见图 3。

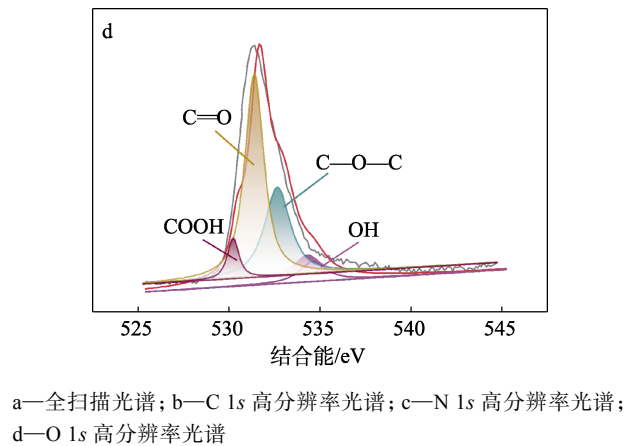
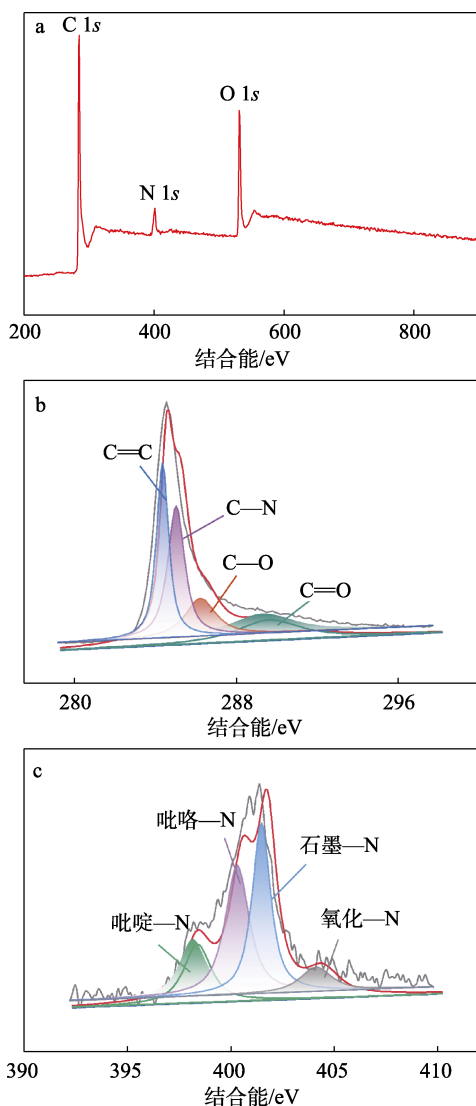


图 3 RPC-1.00 的 XPS 谱图
Fig. 3 XPS spectra of RPC-1.00

由图 3a 可以发现, RPC-1.00 的 XPS 全扫描光谱分别在 532.5、398.7 和 284.8 eV 处显示出特征峰,分别对应于 O 1s、N 1s 和 C 1s^[13],这 3 种元素的相对含量分别为 17.75%、6.72%和 75.53%,表明材料中掺杂了 N、O 元素。在高分辨率光谱图(图 3b~d)中,根据峰面积计算不同类型 C 和 N 的相对含量。将 C 1s 谱图分解为 4 个子峰,其结合能分别为 289.7、286.6、285.3、284.6 eV,分别对应于 C=O、C—O、C—N 和 C=C^[9],其中 C—N 和 C=C 相对含量最大,分别为 32.33%、32.76%。N 1s 在结合能为 398.4、400.6、401.8 和 404.0 eV 处存在 4 个子峰,分别对应吡啶—N、吡咯—N、石墨—N 和氧化—N^[14],而且吡咯—N 以及石墨—N 相对含量最多。O 1s 可以分为 4 个峰,分别为 O—H (534.6 eV)、C—O—C (532.9 eV)、C=O (531.6 eV)、COOH (530.4 eV)^[15],其中 C=O 的相对含量达到 54.20%。

2.4 吸附容量测定

按 1.4.1 节实验方法,测定了 RPCs 样品对 PNP 的吸附容量,结果见图 4。由图 4 可知, RPC-0.50、RPC-0.75、RPC-1.00、RPC-12.5 对 PNP 的吸附容量分别为 185.06、230.66、293.74、285.38 mg/g。

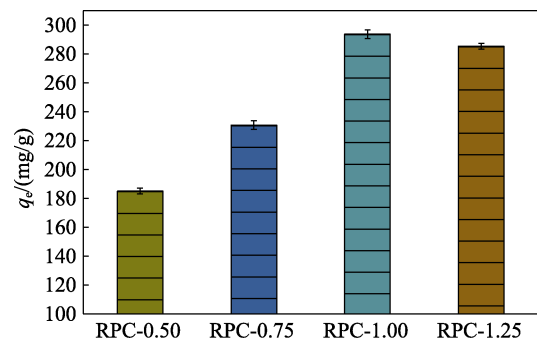


图 4 RPCs 样品对 PNP 的吸附容量
Fig. 4 Adsorption capacities of PNP on RPCs samples

结合表 1 分析发现,材料的吸附容量与比表面

积存在一定的对应关系, 较大的比表面积能够为吸附提供更多的活性位点。由于 RPC-1.00 具有最优异的吸附性能, 将其用于吸附等温线、动力学等后续实验, 来揭示 PNP 在材料表面的吸附机理。

2.5 吸附等温线

按照 1.4.2 节实验方法, 测试了 RPC-1.00 对 PNP 的吸附平衡等温线, 对其进行了拟合, 结果见图 5 和表 2。

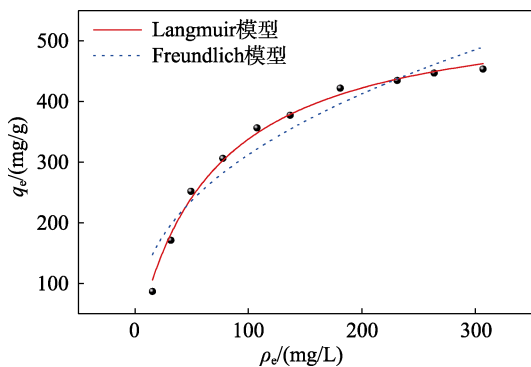


图 5 RPC-1.00 对 PNP 的吸附平衡等温线的拟合
Fig. 5 Fitting of the adsorption equilibrium isotherms of PNP by RPC-1.00

表 2 RPC-1.00 对 PNP 的吸附平衡等温线的拟合参数
Table 2 Fitting parameters of equilibrium adsorption isotherms of PNP by RPC-1.00

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
$q_m/$ (mg/g)	$K_L/$ (L/mg)	R^2	n	$K_F/$ [(mg/g)(L/mg) ^{1/n}]	R^2
562.66	0.02	0.99	2.49	49.31	0.94

从表 2 可以看出, Langmuir 模型的相关系数 ($R^2=0.99$) 大于 Freundlich 模型 ($R^2=0.94$), 显然, 吸附更符合 Langmuir 模型, 吸附形式更倾向于单层吸附。同时, Langmuir 模型拟合的最大吸附容量为 562.66 mg/g。Freundlich 模型拟合程度偏低, R^2 只有 0.94, 但其也具有一定的参考意义。从表 2 可以看出, $1/n < 0.5$, 说明吸附过程能够轻易进行, 这可能是由于材料中含有的丰富杂原子官能团产生的化学键力的作用。

2.6 吸附动力学

为了更好地分析吸附反应动力学以及吸附机理, 按照 1.4.3 节实验方法, 采用准一阶、准二阶动力学模型来拟合吸附过程, 结果见图 6, 获得的相应参数见表 3。

由表 3 可知, 准二阶动力学模型的 R^2 大于准一阶动力学模型, 说明 PNP 在 RPC-1.00 表面的吸附过程更符合准二阶动力学模型机理, PNP 的吸附同时受物理和表面化学性质的影响。由图 6 可以看出, 在前 10 min 时间内, 吸附容量迅速增加, 最大吸附容量达到了 268.53 mg/g。在该时间范围内吸附速率

较快, 主要是由于该阶段吸附剂中存在的吸附活性位点较多, 同时吸附质 PNP 浓度也很高, 而且较快的吸附速率也表明, RPC-1.00 是一种吸附效率很高的吸附剂。

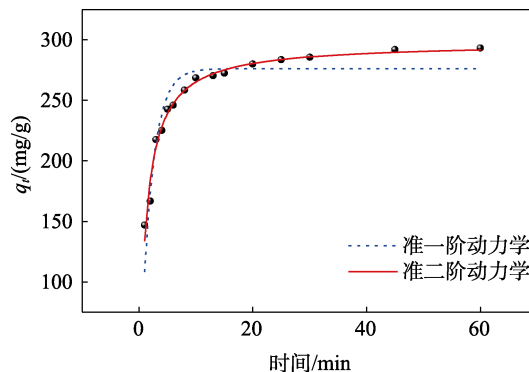


图 6 RPC-1.00 对 PNP 的吸附动力学的拟合曲线
Fig. 6 Adsorption kinetic fitting curves of PNP by RPC-1.00

表 3 RPC-1.00 对 PNP 的吸附动力学拟合参数
Table 3 Fitting parameters of adsorption kinetics of PNP by RPC-1.00

准一阶动力学模型			准二阶动力学模型		
$K_p/$ min^{-1}	$q_e/$ (mg/g)	R^2	$K_s/$ [g/(mg·min)]	$q_e/$ (mg/g)	R^2
0.50	276.27	0.89	2.8×10^{-3}	297.55	0.98

2.7 pH 和离子强度的影响

按 1.4.4 节实验方法, 考察了溶液的 pH 和离子强度对 PNP 吸附容量的影响, 结果见图 7。

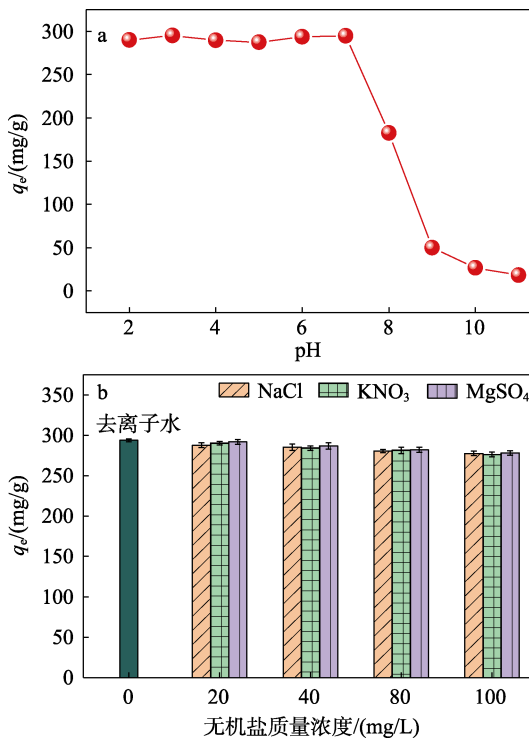


图 7 pH (a) 和离子强度 (b) 对 PNP 吸附容量的影响
Fig. 7 Effects of pH (a) and ionic strength (b) on adsorption of PNP

由图 7a 可以看出, RPC-1.00 在 pH 为 2~7 时对 PNP 的吸附容量几乎不变, 而当 pH>7 时, 吸附容量出现了断崖式下降。导致该差异的原因主要是 pH 的增大改变了 PNP 在水溶液中的存在形式。当溶液 pH 大于 PNP 解离常数 (pK_a) 时, PNP 分子会解离为酚氧负离子, 随着 pH 的增加, 解离程度越高, 这与 PNP 的 pK_a 为 7.16 一致^[16]。因此, 推测 pH 升高导致吸附容量降低的原因是在一定条件下, 碳材料表面带有负电荷, 当 PNP 分子解离后会产生电荷排斥作用。

由图 7b 可以看出, 添加杂质离子以后, PNP 的吸附容量并未产生明显差异。在离子质量浓度为 20 mg/L 时, 最大吸附容量仅仅降低了 1%~2%, 即使在质量浓度为 100 mg/L 下, 最大吸附容量减少也不足 7%。

2.8 固定床吸附实验

按照 1.4.5 节实验方法, 考察了 RPC-1.00 在固定床动态吸附 PNP 实验得到的穿透曲线, 结果见图 8。

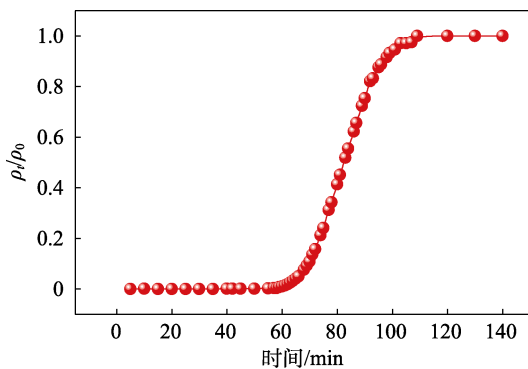


图 8 PNP 在 RPC-1.00 床层上的吸附穿透曲线

Fig. 8 Breakthrough curve for PNP adsorption in RPC-1.00 bed

由图 8 可以看出, 穿透曲线呈现典型的 S 型, 且具有较高的斜率, 表明吸附具有较高的传质效率。同时, RPC-1.00 的 $t_b=66$ min, $t_s=101$ min, 根据式 (6) 求得吸附容量约为 345.01 mg/g。

2.9 重复使用性能

按照 1.4.6 节实验方法, 考察了 RPC-1.00 对 PNP 溶液的重复使用性能, 结果如图 9 所示。由图 9 可知, 经过重复使用 6 次后, RPC-1.00 对 PNP 的吸附容量为 260.11 mg/g。由于在吸附剂分离和再生过程中会有极少量的损失, 而且洗脱剂甲醇很难将 PNP 分子从 RPC-1.00 孔隙中完全脱除, 所以导致在重复使用 6 次以后 RPC-1.00 对 PNP 的吸附能力略有减小, 但仍保持较高的吸附能力。

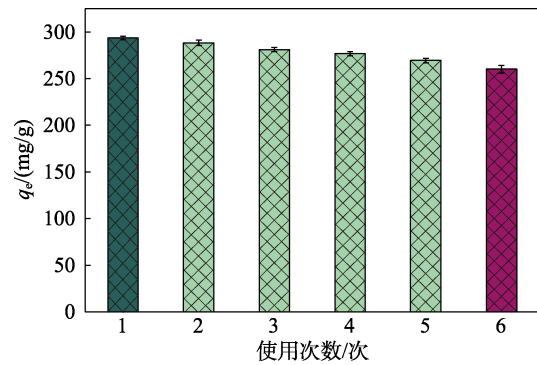


图 9 RPC-1.00 对 PNP 吸附的重复使用性能

Fig. 9 Recycling performance of RPC-1.00 on PNP adsorption

2.10 理论计算

根据 XPS 分析可知, 掺杂的 N 原子主要以吡啶—N、吡咯—N、石墨—N、氧化—N 的形式存在, O 原子主要以 O—H、C—O—C、C=O 和 COOH 的形式存在。将原始石墨烯团簇表面以及功能化的表面和 PNP 分子进行了优化, 同时考虑了多种不同的吸附位置对吸附能量的影响, 模拟结果如图 10a 所示。

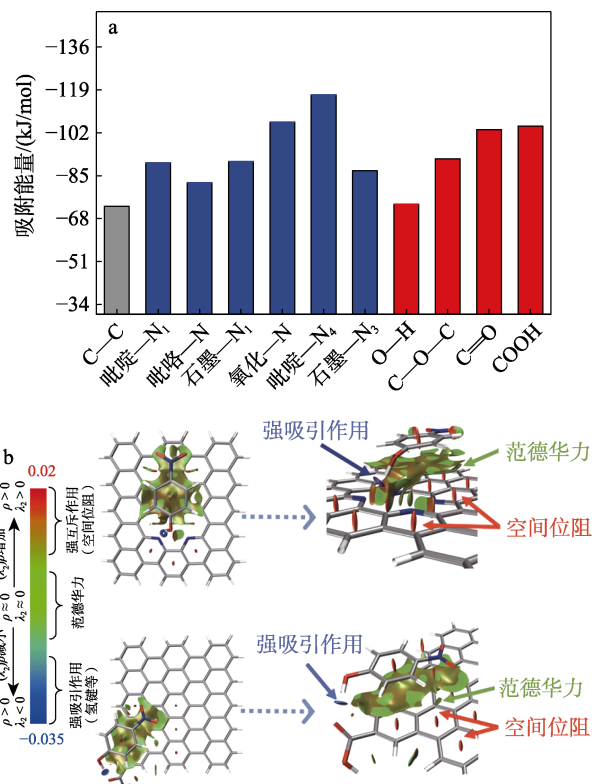


图 10 吸附能 (a) 和吡啶—N₄/羧基修饰石墨烯团簇—PNP 二聚体体系的弱相互作用分析 (b)

Fig. 10 Adsorption energies (a) and weak interaction analysis of pyridine—N₄/carboxyl modified graphene clusters—PNP dimer system (b)

由图 10a 可知, 没有任何功能化位点的原始石

墨烯团簇模型与 PNP 分子间的吸附相互作用力最弱, 为 -72.95 kJ/mol。这也充分证实了 N、O 原子掺杂能够提升碳基吸附剂对 PNP 的吸附性能。为了探究 N 原子数量对吸附能的影响, 模拟了在缺陷处存在 4 个 N 原子的吡啶— N_4 结构和 3 个 N 原子的石墨— N_3 结构。可以看出, 对于极性的吡啶—N 结构的吸附能会随着 N 原子数量的增加产生大幅度提高, 吡啶— N_4 结构吸附能达到了 -117.04 kJ/mol。在 O 原子修饰的结构中, 羧基官能团吸附能最大, 为 -104.67 kJ/mol。

为了进一步研究 PNP 分子与上述吡啶— N_4 和羧基功能化石墨烯团簇表面的相互作用力, 引入不同颜色的映射符号 ($sign$) (λ_2) ρ 函数的非共价相互作用 (NCI, 如范德华力、氢键和空间位阻) 分析 (图 10b)。NCI 是一种基于电子密度 (ρ) 和约化密度梯度的可视化指标。在 NCI 数据图中, 一般利用红色、绿色和蓝色来直观地表现作用力的类型。其中用绿色表示该区域存在色散力和静电吸引力为主的范德华力; 蓝色表示存在氢键的强吸引力作用; 红色则表示存在空间位阻等产生的排斥力^[17]。从图 10b 可以发现, 无论是吡啶— N_4 还是羧基修饰体系, PNP 分子和石墨烯团簇表面的约化密度梯度 (RDG) 等面均呈现大面积的绿色, 表明吸附过程的主要驱动力为低电子密度的范德华力。同时, PNP 分子中的酚羟基与吡啶— N_4 和羧基官能团团簇表面的 O 原子间的 RDG 等面分别显示深蓝色和浅蓝色, 这归因于该区域存在由 O—H \cdots N 和 O—H \cdots O 型氢键产生的强吸引力作用, 排斥力主要是由于空间位阻所产生。

3 结论

对于传统的制备方法而言, 往往需要对原料进行炭化, 然后再利用活化剂进行高温活化操作。芳胺废渣为原料, 氧化镁作为模板剂, 通过一次炭化操作成功合成了一种 N、O 原位共掺杂的多孔碳。700 °C 的炭化温度不仅远低于物理活化法, 甚至比大多数化学活化法所需的温度要低, 大幅度降低了制备过程的能耗。在静态吸附实验中, PNP 在 RPC-1.00 表面的吸附过程更符合 Langmuir 模型, 达到 562.66 mg/g 的吸附容量; 吸附过程更符合准二阶动力学模型; 在 pH 2~7 的范围内吸附效果最佳, 且杂质离子对吸附影响不大; 固定床动态吸附实验中的吸附容量为 345.01 mg/g。分子模拟计算发现, N、O 原子的掺入能够增加吸附体系的色散力和静电吸引力, 有效提高吸附能。吡啶— N_4 和羧基结构也能产生很强的氢键作用力, 增强了吸附能力。

参考文献:

- [1] GAO X H (高秀红), LIU Z M (刘子明), TENG H H (滕洪辉), *et al.* Adsorption-remove effect of *p*-nitrophenol in water by peanut shell biochar at different pyrolysis temperatures[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (农业工程学报), 2019, 35(7): 224-230.
- [2] BU L L (卜龙利). Microwave assisted catalytic wet air oxidation for the treatment of toxic organic wastewater with high concentration under ambient pressure using continuous flow mode[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2006.
- [3] ZHANG X C (张笑丛), WANG C (王琮), WU S H (吴松海). Degradation of nitrophenols in wastewater by peroxymonosulfate activated by cobalt oxide with different morphologies[J]. Chemical Industry and Engineering (化学工业与工程), 2020, 37(6): 38-47.
- [4] LIU N, SHAO L S, WANG C, *et al.* Preparation of lignin modified hyper-cross-linked nanoporous resins and their efficient adsorption for *p*-nitrophenol in aqueous solution and CO₂ capture[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 221: 25-37.
- [5] HADI P, XU M, NING C, *et al.* A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 260: 895-906.
- [6] ZHANG Y Z, MENG Y, CHEN L, *et al.* High lithium and sodium anodic performance of nitrogen-rich ordered mesoporous carbon derived from alfalfa leaves by a ball-milling assisted template method[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(44): 17491-17502.
- [7] ZHENG H S, GUO W Q, LI S, *et al.* Adsorption of *p*-nitrophenols (PNP) on microalgal biochar: Analysis of high adsorption capacity and mechanism[J]. Bioresource Technology, 2017, 244: 1456-1464.
- [8] SALIMI M, SALEHI Z, HEIDARI H, *et al.* Production of activated biochar from *Luffa cylindrica* and its application for adsorption of 4-nitrophenol[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105403.
- [9] PARK J M, KIM C M, JHUNG S H. Melamine/polyaniline-derived carbons with record-high adsorption capacities for effective removal of phenolic compounds from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 127627.
- [10] TIAN Y (田月), DONG X Y (董晓涵), JIANG Y (蒋宇), *et al.* Research progress in the removal of PNP from wastewater by modified adsorption[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2022, 50(10): 76-80.
- [11] XU G W, SHANG H R, GONG W T, *et al.* One-pot fabrication of petroleum pitch derived hierarchical porous carbon via a recyclable MgO-templating strategy for *p*-nitrophenol removal[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(5): 108458.
- [12] HOU J F, LI X D, LI J, *et al.* Enhanced adsorption of *o*-phenylphenol on zeolites: A combing pore filling and hydrophobic effects[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 294: 109860.
- [13] TIAN W J, ZHANG H Y, DUAN X G, *et al.* Nitrogen- and sulfur-codoped hierarchically porous carbon for adsorptive and oxidative removal of pharmaceutical contaminants[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(11): 7184-7193.
- [14] YANG F Q, YU H M, MAO X Y, *et al.* Boosting electrochemical CO₂ reduction on ternary heteroatoms-doped porous carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 425: 131661.
- [15] YU W L, ZHAO S L, XU G W, *et al.* Facile fabrication of phenylenediamine residue derived N, O co-doped hierarchical hyperporous carbon for high-efficient chloroxylenol removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 133635.
- [16] PAMIDIMUKKALA P S, SONI H. Efficient removal of organic pollutants with activated carbon derived from palm shell: Spectroscopic characterization and experimental optimization[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(2): 3135-3149.
- [17] AJEBLI S, KAICHOUH G, KHACHANI M, *et al.* The adsorption of tenofovir in aqueous solution on activated carbon produced from maize cobs: Insights from experimental, molecular dynamics simulation, and DFT calculations[J]. Chemical Physics Letters, 2022, 801: 139676.