

研究论文

MIEX 对水中 DBP 的去除效果及机理分析

王亮^{1,2}, 马树双¹, 赵斌^{1,2}, 李君敬^{1,2}, 张朝晖^{1,2}, 郭幸斐^{1,2}, 曹宏杰¹

(¹天津工业大学环境与化学工程学院, 天津 300387; ²省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室(天津工业大学), 天津 300387)

摘要: 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)是水源水中常见的内分泌干扰物。以新型的饮用水处理材料离子交换树脂(MIEX)为吸附剂,以 DBP 为目标污染物,从动力学、吸附等温线、电荷密度测定、红外光谱表征、X 射线光电子能谱以及共存组分影响等方面分析了 MIEX 去除 DBP 的效果和机理。MIEX 去除 DBP 的过程仅需 20 min 即达到平衡,可用准二级动力学描述,中性溶液中 DBP 的饱和吸附量为 $0.944 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。中性条件下 DBP 带电量仅为 $2.7 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{mmol}^{-1}$, MIEX 与 DBP 间的作用并非离子交换,而是以 DBP 分子与 MIEX 基材间的疏水作用以及氢键作用为主。高浓度 SO_4^{2-} 和 Cl^- 不会对 DBP 的去除效果产生影响;高浓度的腐殖酸(HA)轻微抑制 DBP 的去除,但微量 DBP 并不会影响 MIEX 对 HA 的去除效果。因此,MIEX 作为能高效去除水中天然有机物的新型材料,也可用于去除其中微量的 DBP,适用于饮用水复合污染的处理。

关键词: 邻苯二甲酸二丁酯; 磁性离子交换树脂; 腐殖酸; 吸附

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20151319

中图分类号: X 703.1

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2016) 05—2093—08

Removal of di-*n*-butyl phthalate from aqueous solution by MIEX

WANG Liang^{1,2}, MA Shushuang¹, ZHAO Bin^{1,2}, LI Junjing^{1,2}, ZHANG Zhaohui^{1,2},
GUO Xingfei^{1,2}, CAO Hongjie¹

(¹School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

²State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Di-*n*-butyl phthalate (DBP) is one of endocrine disrupting chemicals (EDCs), which is commonly found in aquatic environment. In this study, DBP removal by magnetic ion exchange resin (MIEX) was investigated with respect to kinetics, isotherms, charge density analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) analysis, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) as well as the effect of accompanying components. The removal of DBP was stable after 20 min, and pseudo-second kinetic model could well depict the removal process. In neutral pH solution, the maximum uptake capacity of DBP by MIEX was around $0.944 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Since the charge density of DBP was only $2.7 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{mmol}^{-1}$ at neutral pH, the removal of DBP by MIEX was mainly based on the hydrophobic interaction and hydrogen bonding between MIEX matrix and DBP, instead of ion exchange. High concentrations of accompanying SO_4^{2-} and Cl^- did not affect the DBP removal. The presence of humic acid (HA) slightly decreased the DBP removal; however, the HA removal by MIEX was not affected at all. As an emerging novel technology for the removal of natural organic matters, MIEX can also remove DBP from aqueous solution. Therefore, it can

2015-08-20 收到初稿, 2016-01-19 收到修改稿。

联系人: 赵斌。第一作者: 王亮 (1979—), 男, 博士, 教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51478314, 51138008, 21206125, 51308391, 51308390); 天津市科技计划项目 (14ZCDGFS00128, 14JCQNJC09000)。

Received date: 2015-08-20.

Corresponding author: ZHAO Bin, zhaobin@tjpu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51478314, 51138008, 21206125, 51308391, 51308390) and Tianjin Science and Technology Projects (14ZCDGFS00128, 14JCQNJC09000).

be applied for drinking water treatment when surface water with complex micropollutants was used as the source.

Key words: dibutyl phthalate; magnetic ion exchange resin; humic acid; adsorption

引 言

目前我国水源水呈现复合型污染状况,一方面传统污染物(如天然有机物、农药等)尚未得到有效控制,另一方面微量污染物(如内分泌干扰素、药品及个人护理品等)不断被检出,整体污染状况愈发复杂。邻苯二甲酸二丁酯(DBP)作为一种常用增塑剂,是邻苯二甲酸酯(PAEs)中应用最为广泛的一种,在水环境中检出率极高^[1-3]。DBP是具有致癌性、致畸性和致突变性的环境内分泌干扰素,已被我国环境保护部和美国环境保护署列为优先控制污染物。

去除水体中 DBP 的方法主要有生物降解法、高级氧化法、吸附法等^[4-7]。其中吸附法以其灵活、简便、安全等优点在饮用水 DBP 去除的研究中受到格外重视,常用的吸附剂有颗粒活性炭、粉末活性炭、壳聚糖类物质、高分子树脂等^[8-10]。

磁性离子交换树脂(magnetic ion exchange resin, MIEX)是由澳大利亚 ORICA[®]公司研发的新型水处理材料,是一种丙烯酸系强碱性阴离子交换树脂,其粒径为 150~180 μm ,仅是传统离子交换树脂粒径的 1/5~1/2。由于制备时加入了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 使树脂具有磁性,易于沉降和分离^[11],可应用于连续搅拌式反应器(CSTR)。MIEX 主要用于地表水中天然有机物(NOM)的去除。与混凝沉淀相比,MIEX 可以去除更宽分子量区的 NOM,特别是对分子量低于 10×10^3 的 NOM 组分表现出极高的去除率,可以与混凝沉淀技术有效互补,减少饮用水处理中混凝剂的使用量^[12]。MIEX 所去除的 NOM 通常具有更高的 SUVA_{254} ,三维荧光光谱的分析结果显示这部分有机物多为具有丰富的苯环结构的芳香族蛋白和富里酸,对于氯化消毒副产物生成具有较大贡献^[13]。因此,MIEX 及其组合工艺被认为可以有效控制饮用水消毒副产物生成^[14-15]。Boyer 等^[16]通过对富里酸电荷密度的测定,考察了 MIEX 处理后溶液各组分间的电荷平衡关系,证明 MIEX 对富里酸的去除是依靠树脂中季铵基团与带负电富里酸间的离子交换作用,这与活性炭对 NOM 的去除机理有着本质的差别。

近年来,研究者着眼于考察 MIEX 对饮用水中的痕量有机污染物的去除效果。Humbert 等^[17]发现

MIEX ($8 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$) 对农药阿特拉津 ($1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 和异丙隆 ($1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 的去除率不足 8%,远低于 PAC ($20 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$) 的处理效果。而对于离子型除草剂灭草松和草甘膦,MIEX 却表现出较好的去除容量 ($0.2656 \text{ mmol} \cdot \text{ml}^{-1}$ 和 $0.0511 \text{ mmol} \cdot \text{ml}^{-1}$),且去除机制为离子交换作用^[18]。

离子交换树脂对于有机污染物的去除主要通过离子交换和吸附。树脂的材质、结构,污染物的性质以及溶液条件等均会对污染物与树脂间的相互作用产生影响。本研究系统考察了 MIEX 对水中 DBP 的去除效果以及 pH 和共存组分对该过程的影响,并通过电荷密度的测试、去除过程计量关系、傅里叶红外光谱(FT-IR)、光电子能谱分析(XPS)探讨了 MIEX 去除 DBP 的机理。

1 材料与方 法

1.1 实验材料与仪器

邻苯二甲酸二丁酯(DBP)购自百灵威科技有限公司;NaCl、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 、HCl、NaOH 和 HA 均购自国药集团北京化学试剂公司;MIEX 购自澳大利亚 ORICA[®]公司,使用前以超纯水多次洗涤至清洗液电导率低于 $10 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

1.2 MIEX 去除 DBP 实验

实验在六联搅拌器中进行,实验用水以超纯水添加 DBP 配制,MIEX 投加量 $10 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$,搅拌转速为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。实验进行 1 h 后取上清液以 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤备测。在考察 pH 对 DBP 去除效果的影响时,以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DBP 溶液初始 pH 分别为 3、4.5、7、9.5 和 11,实验过程中不再控制 pH。在考察共存阴离子对 DBP 去除效果影响时,分别向 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DBP 溶液中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 。在考察腐殖酸(HA)对 DBP 去除效果的影响时,分别向 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DBP 溶液加入浓度为 1、3、5、10、15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 TOC 计)的溶解性 HA。上述实验每组重复 3 次。

1.3 MIEX 去除 DBP 的计量关系实验

首先进行 MIEX 去除 NO_3^- 实验。测定 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MIEX 本底 Cl^- 释放量,分别取浓度为 1、3、5、7、10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 NO_3^- 计)的 NaNO_3 溶液,

反应 1 h 后, 上清液以 0.45 μm 滤膜过滤, 测定滤液中 Cl^- 和 NO_3^- 浓度, 由此计算 NO_3^- 去除当量与 Cl^- 释放当量间的计量关系。然后进行 MIEX 去除 DBP 实验, 在 NaNO_3 溶液中添加 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DBP 重复上述实验, 通过测定 Cl^- 、 NO_3^- 和 DBP 浓度计算 NO_3^- 和 DBP 去除当量与 Cl^- 释放当量间的计量关系。

1.4 分析方法

DBP 浓度以高效液相色谱(2695-2489, Waters)测定。 Cl^- 和 NO_3^- 浓度以离子色谱(ICS-1100, Dionex)测定。HA 浓度以 TOC 表示, 通过总有机碳测定仪(TOC-Vcph, Shimadzu)测定; FT-IR 分析以 Nicolet 6700 FT-IR 光谱仪(Thermo)完成; X 射线光电子能谱以 PHI 5000 VersaProbe X 射线光电子能谱仪(ULVAC-PHI)测定; 在 HA 和 DBP 的混合体系中, 以 UV_{254} 吸光值(UV_{2550} , Shimadzu)计算 HA 去除率。

DBP 电荷密度以自动电位滴定仪(ZDJ-5, 雷磁)测定, 具体方法如下: 使用 0.040 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液对含有 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DBP 和 0.100 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 的溶液进行滴定, 滴定前溶液初始 pH 由 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液进行调节, 滴定过程在氮气保护下进行, 每次滴加 NaOH 溶液 0.100 ml, 同时记录 pH。DBP 电荷密度($\text{mmol} \cdot \text{mmol}^{-1}$)由式(1)计算, 其中计算值为正数, 表明 DBP 带负电, 反之, 带正电。

$$\text{电荷密度} = \frac{[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{Cl}^-]}{[\text{DBP}]} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 MIEX 去除 DBP 动力学

由图 1 可见, MIEX 对 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DBP 的去除过程在 0~5 min 非常显著, 随后去除速率下降。在 20 min 后溶液中 DBP 浓度基本达到平衡, 去除率稳定在 54% 左右。MIEX 对于 NOM 和灭草松的去除也是一个快速的过程, 只需要 15~30 min 即可达到平衡^[18]。

分别用准一级动力学方程[式(2)]和准二级动力学方程[式(3)]对 MIEX 去除 DBP 的动力学过

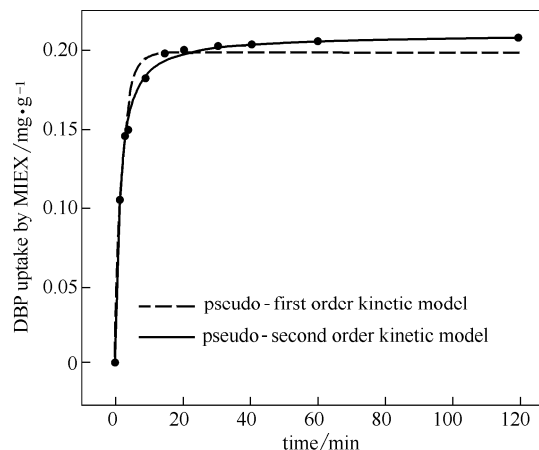


图 1 MIEX 对 DBP 去除动力学曲线

Fig.1 Kinetics of DBP removal by MIEX

程进行拟合, 拟合结果如表 1 所示。

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

由图 1 和表 1 可知, 与准一级动力学方程相比, 准二级动力学方程能更准确地描述 MIEX 去除 DBP 的动力学过程, 相关系数达到 0.99。DBP 在生物炭和 XAD-4 树脂上的吸附动力学过程也可分为快速吸附、慢速吸附和平衡 3 个阶段, 使用准二级反应动力学方程可以获得较好的拟合效果^[19-21]。与之相比, MIEX 去除 DBP 过程达到平衡所需的时间更短, 这主要是因为 MIEX 表面孔结构不发达, 对于 DBP 的去除主要发生在表层, 从而避免了孔内扩散对去除速率的限制。

2.2 MIEX 对 DBP 吸附等温线

图 2 为 25℃ 下 MIEX 去除 DBP 的吸附等温线。随着平衡浓度升高, MIEX 对 DBP 的负载量增大。当 DBP 平衡浓度为 6.01 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, DBP 的吸附量可达到 0.79 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。分别以 Langmuir 方程[式(4)]和 Freundlich 方程[式(5)]对 MIEX 去除 DBP 的热力学过程进行拟合, 拟合结果如表 2 所示。

$$q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

表 1 MIEX 去除 DBP 动力学模型拟合参数

Table 1 Kinetic parameters for DBP removal by MIEX

Model	k	q_e	R^2
pseudo-first order kinetic model	0.477 min^{-1}	0.198 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.94
pseudo-second order kinetic model	3.801 $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	0.210 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.99

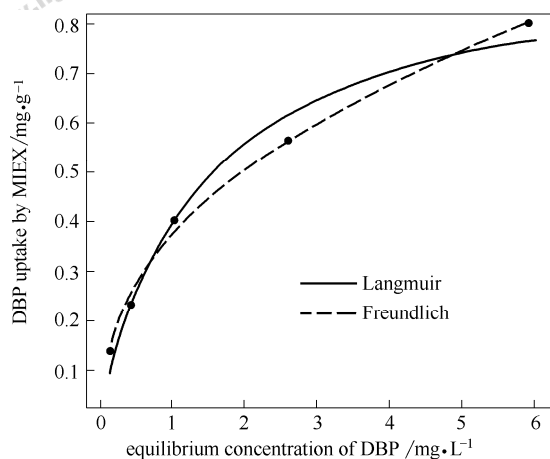


图 2 MIEX 去除 DBP 的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherm of DBP removal by MIEX

表 2 MIEX 去除 DBP 热力学模型拟合参数
Table 2 Adsorption isotherm parameters for DBP removal by MIEX

Langmuir			Freundlich		
$q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	$1/n$	$K_F/\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
0.944	0.729	0.98	0.439	0.368	0.99

由图 2 和表 2 可知, Langmuir 方程和 Freundlich 方程均能很好地描述 MIEX 去除 DBP 的热力学过程, 拟合相关系数均大于 0.98。根据 Langmuir 方程, MIEX 对 DBP 的饱和吸附量为 $0.94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 低于 PAC 和壳聚糖对 DBP 的吸附容量^[21-22]。但 MIEX 对于 DBP 的去除率在 DBP 初始浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 仍能达到 54%, 远高于其对阿特拉津和异丙隆的去除效果^[17]。Freundlich 模型中的 $(1/n)$ 值可用于评价吸附质在吸附剂上的吸附性能: 当 $0 < (1/n) < 1$ 时, 该吸附过程易于发生; 当 $(1/n) = 1$ 时, 表示吸附剂是均质吸附剂, 并且吸附剂与吸附质之间无相互作用力; 当 $(1/n) > 1$ 时, 表明吸附过程不易发生^[21]。MIEX 吸附 DBP 的热力学过程经 Freundlich 拟合得到的 $(1/n)$ 为 0.439, 表明 DBP 易于在 MIEX 上吸附。

2.3 pH 对 MIEX 去除 DBP 的影响

pH 是影响 DBP 去除的一个重要因素。不同 pH 下 MIEX 对 DBP 的去除效果如图 3 所示。当溶液 pH 由酸性变为中性时, MIEX 对 DBP 去除率变化并不显著, 基本稳定在 60% 左右。而当溶液 pH 为碱性条件时, MIEX 对 DBP 的去除率显著提高至 73%。

图 4 为不同溶液 pH 下 DBP 的电荷密度曲线。pH 在 4~10 时, DBP 电量维持在 $2.7 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{mmol}^{-1}$ 左右, 即带有非常微弱的负电荷,

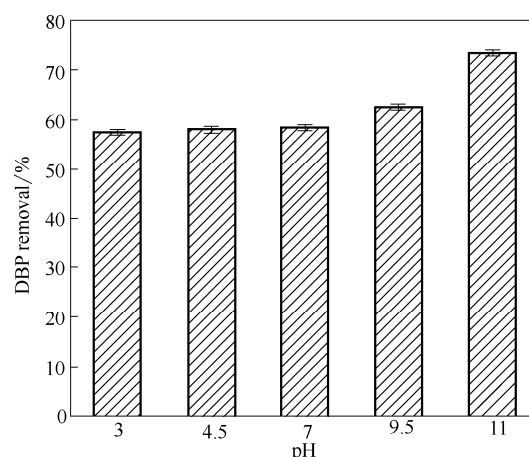


图 3 pH 对 MIEX 去除 DBP 的影响

Fig. 3 Effect of pH on DBP removal by MIEX

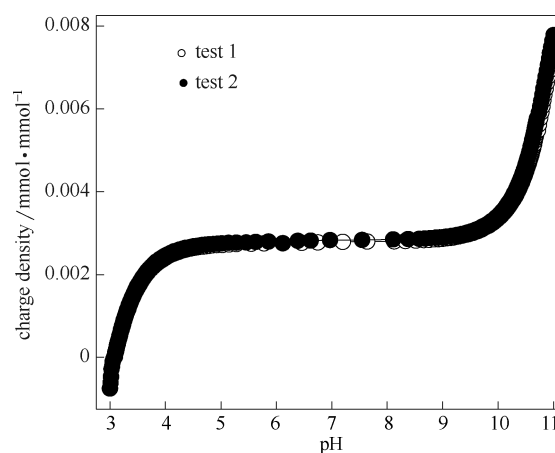


图 4 不同 pH 条件下 DBP 的电荷密度

Fig. 4 Charge density of DBP under different pH

这表明溶液中的 DBP 是非离子型有机物, 在天然水体 pH 下 (6.5~8.5) 几乎不解离。在强酸性条件下 ($\text{pH} < 3$), 溶液中的 H^+ 与 DBP 结合, 使其带有正电荷。而在强碱性条件下 ($\text{pH} > 11$), DBP 发生部分解离, DBP 的负电荷密度明显提高^[23]。MIEX 为强碱性阴离子交换树脂, 表面有荷正电的季铵基团。当 DBP 分子荷负电时, 其与 MIEX 间存在静电作用力, 并且随 DBP 电荷密度的增大, 静电作用力增强。因此, 碱性条件下 MIEX 对 DBP 的去除效果提高。碱性条件同样有利于 DBP 在银杏树叶生物炭上的吸附, 但这主要是由于碱性溶液造成吸附剂失去质子, 表面正电荷吸附位点增多, 在静电作用力下对 DBP 的去除率提高^[24]。

2.4 MIEX 去除 DBP 的计量关系分析

MIEX 目前主要用于水中 HA 类 NOM 的去除。有研究表明该过程为离子交换, 即 HA 中的 $-\text{COO}^-$ 与 MIEX 中的 Cl^- 发生离子交换反应, 从而使 HA 固定在 MIEX 上, 而 Cl^- 则释放到溶液中^[23]。由图 4

可知,在中性溶液中,DBP的电荷密度仅为 $2.7 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ($9.7 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$),远低于富里酸的电荷密度 $11.8 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ [16],而该条件下MIEX对DBP去除是否遵循离子交换机制有待探讨。

图5为MIEX去除DBP的计量关系。在MIEX去除 NO_3^- 的实验中, NO_3^- 的去除当量与 Cl^- 的释放当量间存在 $y=x$ 线性关系,即MIEX每去除1个电荷当量的 NO_3^- 就会释放1个电荷当量的 Cl^- 。因此MIEX对 NO_3^- 的去除是离子交换过程。在 NaNO_3 溶液中加入DBP后,MIEX所去除的 NO_3^- 和DBP电荷当量之和与 Cl^- 的释放当量之间仍保持线性关系,但明显偏离于 $y=x$ 的关系,线性拟合结果显示两者纵截距相差0.007。将溶液中 NO_3^- 减少当量与 Cl^- 释放当量进行分析,发现两者满足 $y=x$ 的关系,因此纵截距的差异是由DBP的加入引起的,即DBP的去除并未引起 Cl^- 的释放。由此判断,中性溶液条件下MIEX去除DBP并非通过离子交换机制。

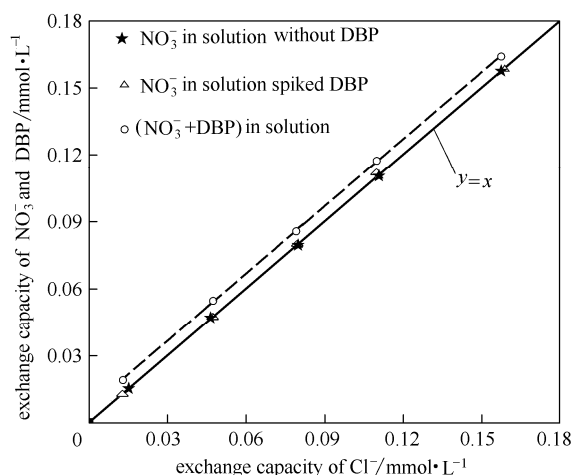


图5 MIEX去除DBP的交换计量关系

Fig.5 Stoichiometry analysis for DBP removal by MIEX

MIEX对于非离子型化合物阿特拉津和异丙隆的去除率较低,而对于DBP的去除率相对较高,这可能与DBP的强疏水性有关。疏水作用是吸附剂去除DBP的重要机制之一[18],DBP中脂肪链和芳环等疏水性基团可以与MIEX中丙烯酸共聚物发生疏水作用,从而附着在MIEX上。DBP极低的水溶性($0.013 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),也使其更易自发地由水相“逃逸”,而附着在疏水性相对较强的MIEX表面[25]。再者,DBP酯基上的氧原子可以作为氢键受体(氢键形成能力 $\text{HB}=8.0$),与MIEX基材中的羟基以及酯基(经水分子架桥)形成氢键,从而使DBP被MIEX去除[26]。

2.5 MIEX去除DBP的FT-IR表征

MIEX吸附DBP前后的傅里叶变换红外谱图如图6所示。MIEX中 3410 cm^{-1} 为O—H的伸缩振动吸收峰, 2940 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 中C—H的伸缩振动吸收峰, 1720 cm^{-1} 为C=O的伸缩振动吸收峰, 1630 cm^{-1} 为苯环上的C=C的伸缩振动峰, 1480 cm^{-1} 为季铵基团中 $-\text{CH}_3$ 的变形振动峰, 1160 cm^{-1} 为C—O振动峰。吸附DBP后,由于DBP中苯环与MIEX基材中苯环产生疏水作用力,导致 1630 cm^{-1} 峰向低波数移动至 1610 cm^{-1} ,并且伸缩振动吸收峰强度明显增强。尽管DBP和MIEX中都含有C=O,但吸附后 1720 cm^{-1} 处吸收峰强度明显减弱,这可能是因为C=O间通过水分子形成氢键架桥,而使电子云密度平均化,从而使伸缩振动频率降低所致[27]。由此可以判断,MIEX去除DBP的过程主要依靠疏水作用和氢键作用。

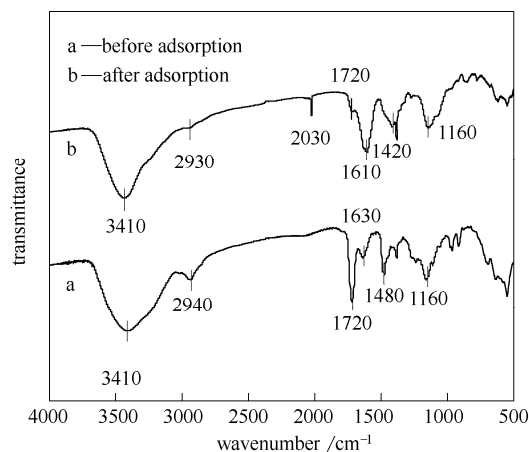


图6 MIEX去除DBP前后的FT-IR谱图

Fig.6 FT-IR spectra of MIEX before and after DBP uptake

2.6 MIEX去除DBP的XPS表征

图7为MIEX吸附DBP前后O 1s的光电子能谱。MIEX中O 1s的结合能分别在 528.2 eV 和 531.1 eV ,表明MIEX中存在两种状态的氧。其中结合能 528.2 eV 的氧为 Fe_2O_3 的晶格氧,而 531.1 eV 为丙烯酸树脂酯基中的氧。吸附DBP后的MIEX中,酯基氧的结合能升至 531.9 eV ,这可能是由于该氧原子参与到氢键的形成,使其电子云密度降低所致。Fu等[28]以聚丙烯酸系阴离子交换树脂去除单宁酸时发现,吸附后树脂中N 1s结合能由 399.3 eV 升高至 399.7 eV ,并认为这一变化与单宁酸和树脂间的氢键作用有关。

2.7 阴离子对MIEX去除DBP的影响

由于MIEX去除HA是离子交换过程,因此共

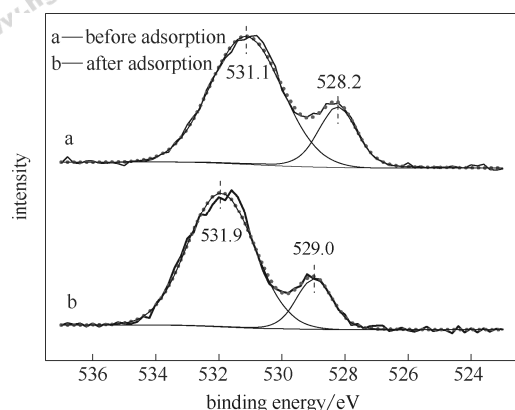


图 7 MIEX 去除 DBP 前后的 O1s 的 XPS 谱图

Fig.7 O 1s XPS spectra of MIEX before and after DBP uptake

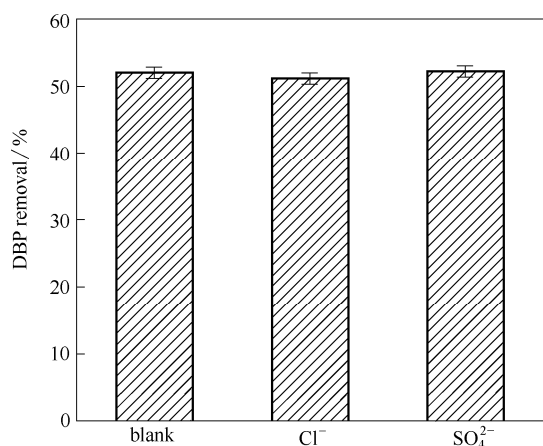


图 8 共存阴离子对 MIEX 去除 DBP 的影响

Fig.8 Effect of accompanying anions on DBP removal by MIEX

存阴离子,特别是高电荷密度阴离子(如 SO_4^{2-})以及高离子强度溶液会由于竞争和屏蔽作用显著抑制 HA 的去除效果^[29]。分别考察 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cl}^-$ 对 MIEX 去除 DBP 的影响。由图 8 可见,尽管实验所用的共存阴离子浓度远高于 DBP 浓度以及天然水体中这些离子的常规浓度,但并未对 MIEX 去除 DBP 产生显著的影响,DBP 去除率仍维持在 50% 以上。这也进一步表明 MIEX 去除 DBP 的机理并非离子交换。

2.8 腐殖酸对 MIEX 去除 DBP 的影响

HA 是水中 NOM 的重要组成部分,也是消毒副产物的重要前体物。图 9 为 HA 和 DBP 共存时 MIEX 对 HA 和 DBP 的去除效果。当 DBP 浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,随 HA 浓度由 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高至 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 TOC 计),DBP 去除率略有减小,降幅约为 8%。这表明,HA 对 MIEX 去除 DBP 过程存在一定的负面影响。MIEX 去除 HA 的机理为离子交换,与去除 DBP 不同;但 HA 分子量大,当交

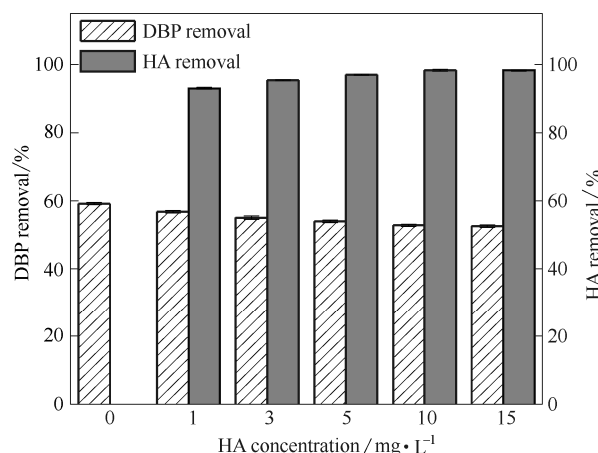


图 9 DBP 和 HA 共存时 MIEX 的去除效果

Fig.9 HA and DBP removal by MIEX in HA solution spiked with DBP

换至 MIEX 上时,会覆盖在 MIEX 表面并堵塞孔道,阻碍 DBP 与 MIEX 的接触,因此对 DBP 的去除产生抑制作用。随 HA 浓度的升高,这种覆盖和堵塞现象更为严重,抑制作用也更加明显。DBP 的存在对 MIEX 去除 HA 并无显著影响,去除率始终保持在 90% 以上。由此可见,在饮用水处理中使用 MIEX 去除 HA 的同时也能去除原水中微量的 DBP,并且不会影响 HA 的去除效果。

3 结 论

MIEX 能够去除水体中微量的 DBP,该过程在 20 min 内能够达到平衡,动力学过程可用准二级动力学方程描述。在酸性和中性溶液中,pH 对 DBP 的去除效果无显著影响;而在碱性溶液中,由于 DBP 电荷密度升高,与 MIEX 间的静电作用力增强,因此去除率提高。在中性溶液条件下,MIEX 对 DBP 的去除不满足离子交换计量关系,DBP 分子与 MIEX 基材间的疏水作用和氢键作用是 MIEX 去除 DBP 的主要原因。溶液中高浓度 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的存在对 DBP 去除几乎不存在影响;而当 HA 存在时,由于 MIEX 表面的覆盖和孔道的堵塞,导致 DBP 去除率略有下降。MIEX 作为能稳定去除水中 NOM 的新型材料,同时也能有效地去除溶液中微量的 DBP,可用于饮用水复合污染的控制。

符 号 说 明

C_e ——平衡吸附浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{Cl}^-]$ —— Cl^- 的当量浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{DBP}]$ ——DBP 浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

- $[H^+]$ —— H^+ 的当量浓度, $mmol \cdot L^{-1}$
 K_F —— Freundlich 等温方程的特征常数, $L \cdot g^{-1}$
 K_L —— Langmuir 等温方程参数, $L \cdot mg^{-1}$
 $[K^+]$ —— K^+ 的当量浓度, $mmol \cdot L^{-1}$
 k_1 —— 准一级吸附速率常数, min^{-1}
 k_2 —— 准二级反应速率常数, $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$
 $[Na^+]$ —— Na^+ 的当量浓度, $mmol \cdot L^{-1}$
 $1/n$ —— Freundlich 等温方程的特征常数
 $[OH^-]$ —— OH^- 的当量浓度, $mmol \cdot L^{-1}$
 q_e —— 吸附平衡时单位质量吸附剂的吸附量, $mg \cdot g^{-1}$
 q_m —— Langmuir 最大吸附量, $mg \cdot g^{-1}$
 q_t —— t 时的单位质量吸附剂的吸附量, $mg \cdot g^{-1}$
 R^2 —— 拟合方程相关系数

References

- [1] SUN X R, SHAN Z J. Removal of di-*n*-butyl phthalate using immobilized microbial cells [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2007, **15** (2): 167-171.
- [2] HE H, HU G J, SUN C, *et al.* Trace analysis of persistent toxic substances in the main stream of Jiangsu section of the Yangtze River, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, **18** (4): 638-648.
- [3] 林明利, 崔福义, 赵志伟, 等. 城市给水厂应对原水发生邻苯二甲酸酯污染的处理技术及处理效能 [J]. *化工学报*, 2010, **61** (12): 3279-3289.
LIN M L, CUI F Y, ZHAO Z W, *et al.* Treatment technology and efficiency of water works for coping with pollution of phthalate esters in raw water [J]. *CIESC Journal*, 2010, **61** (12): 3279-3289.
- [4] KANECO S, KATSUMATA H, SUZUKI T, *et al.* Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of dibutyl phthalate in aqueous solution—kinetics, mineralization and reaction mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, **125** (1): 59-66.
- [5] CHEN X, ZHANG X L, YANG Y, *et al.* Biodegradation of an endocrine-disrupting chemical di-*n*-butyl phthalate by newly isolated *Camelimonas* sp. and enzymatic properties of its hydrolase [J]. *Biodegradation*, 2015, **26** (2): 171-182.
- [6] 乔铁军, 张锡辉, Doris W T AU. 活性炭工艺去除水中典型药品的效能与机理 [J]. *化工学报*, 2012, **63** (4): 1243-1248.
QIAO T J, ZHANG X H, DORIS W T AU. Performance and mechanism of typical pharmaceuticals removed by granular activated carbon from water [J]. *CIESC Journal*, 2012, **63** (4): 1243-1248.
- [7] 许正文, 赵云龙, 史静, 等. 复合功能树脂 NXD-2 对水中邻苯二甲酸单丁酯的去除性能 [J]. *化工学报*, 2014, **65** (4): 1462-1469.
XU Z W, ZHAO Y L, SHI J, *et al.* Removal of mono-*n*-butyl phthalate in aqueous phase by bifunctional polymeric adsorbent NXD-2 [J]. *CIESC Journal*, 2014, **65** (4): 1462-1469.
- [8] MARIAPPAN R, VAIRAMUTHU R, GANAPATHY A. Use of chemically activated cotton nut shell carbon for the removal of fluoride contaminated drinking water: kinetics evaluation [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, **23** (4): 710-721.
- [9] CHEN C Y, CHEN C C, CHUNG Y C. Removal of phthalate esters by α -cyclodextrin-linked chitosan bead [J]. *Bioresource Technology*, 2007, **98** (13): 2578-2583.
- [10] ZHANG W, XU Z, PAN B, *et al.* Equilibrium and heat of adsorption of diethyl phthalate on heterogeneous adsorbents [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **325** (1): 41-47.
- [11] NEALE P A, SCHAFER A I. Magnetic ion exchange: is there potential for international development [J]. *Desalination*, 2009, **248** (1): 160-168.
- [12] ATES N, INCETAN F B. Competition impact of sulfate on NOM removal by anion-exchange resins in high-sulfate and low-SUVA waters [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, **52** (39): 14261-14269.
- [13] WANG J, LI H B, LI A M, *et al.* Dissolved organic matter removal by magnetic anion exchange resin and released ion elimination by electrolysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **253**: 237-242.
- [14] BOYER T H, SINGER P C. A pilot-scale evaluation of magnetic ion exchange treatment for removal of natural organic material and inorganic anions [J]. *Water Research*, 2006, **40** (15): 2865-2876.
- [15] MERGEN M R D, JEFFERSON B, PARSONS S A, *et al.* Magnetic ion-exchange resin treatment: impact of water type and resin use [J]. *Water Research*, 2008, **42** (8): 1977-1988.
- [16] BOYER T H, SINGER P C, AIKEN G R. Removal of dissolved organic matter by anion exchange: effect of dissolved organic matter properties [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42** (19): 7431-7437.
- [17] HUMBERT H, GALLARD H, SUTY H, *et al.* Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC) [J]. *Water Research*, 2008, **42** (6): 1635-1643.
- [18] LIU Z Q, YAN X M, DRIKAS M, *et al.* Removal of bentazone from micro-polluted water using MIEX resin: kinetics, equilibrium, and mechanism [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, **23** (3): 381-387.
- [19] WANG Z. Efficient adsorption of dibutyl phthalate from aqueous solution by activated carbon developed from phoenix leaves [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, **12** (6): 1923-1932.
- [20] QURESHI U A, SOLANGI A R, MEMON S Q, *et al.* Utilization of Pine Nut Shell derived carbon as an efficient alternate for the sequestration of phthalates from aqueous system [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2014, **7** (6): 1166-1177.
- [21] QURESHI U A, SOLANGI A R, MEMON S Q, *et al.* Ionic liquid modified resin for the adsorptive removal of dibutyl phthalate: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies [J]. *Clean-Soil, Air, Water*, 2012, **40** (6): 630-639.
- [22] DENIZ F, KARAMAN S. Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **170** (1): 67-74.
- [23] SINGER P C, BILYK K. Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin [J]. *Water Research*, 2002, **36** (16): 4009-4022.
- [24] WANG Z, CHEN L. Adsorption characteristics of dibutyl phthalate from aqueous solution using ginkgo leaves-activated carbon by chemical activation with zinc chloride [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, **54** (7): 1969-1980.
- [25] RAO H H, WANG X M, DU X Z, *et al.* The relationship between the hydrophobic capacity and extraction efficiency of organic-inorganic

- hybrid mesoporoussilicas for the determination of dibutyl phthalate by SPME-HPLC [J]. *Journal of Porous Materials*, 2013, **20** (5): 1231-1238.
- [26] QIU M, SUN K, JIN J, *et al.* Properties of the plant- and manure-derived biochars and their sorption of dibutyl phthalate and phenanthrene [J]. *Scientific Reports*, 2014, **5295** (4): 1-10.
- [27] 周向葛, 邓鹏翅, 徐开来. 波谱解析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- ZHOU X G, DENG P C, XU K L. Introduction to Spectroscopy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- [28] FU L C, LIU F Q, MA Y, *et al.* High-efficient technique to simultaneous removal of Cu(II), Ni(II) and tannic acid with magnetic resins: complex mechanism behind integrative application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **263**: 83-91.
- [29] LIU J F, LEGROS S, KAMMER F V, *et al.* Natural organic matter concentration and hydrochemistry influence aggregation kinetics of functionalized engineered nanoparticles [J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, **47** (9): 4113-4120.