

技术总结

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.07.007

大孔吸附树脂去除饮用水中酚类环境激素的效能

杜萌¹, 张敏², 李宗超², 王文丽², 刘庆伟²

(1. 北京市自来水集团有限责任公司水质监测中心, 北京 100012; 2. 临沂大学药学院, 山东 临沂 276000)

摘要: 为研究大孔吸附树脂对饮用水中酚类环境激素的去除作用,以间甲酚、2,4-二氯苯酚和2,4,6-三氯苯酚为研究对象,以吸附容量为评价指标,筛选出吸附效果最佳的LX-T28型大孔吸附树脂。利用动力学模型研究了3种酚类环境激素在LX-T28上的吸附性能,吸附动力学结果表明,3种酚类环境激素在LX-T28上的吸附过程属于快速吸附类型,准二级动力学模型可较好地拟合试验数据。该研究对影响大孔吸附树脂去除酚类环境激素的各项参数进行了优化,确定的最佳工艺条件为:酚类化合物浓度为5 μg/mL的模拟水样300 BV(树脂床体积)在pH=7.24和温度35 ℃时,以6 BV/h流速吸附,9 BV的95%乙醇以4 BV/h的流速解吸附,此时模拟水样中间甲酚、2,4-二氯苯酚和2,4,6-三氯苯酚的去除率分别为76.9%、88.1%和89.7%。

关键词: 大孔吸附树脂; 酚类化合物; 环境激素; 吸附性能

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)07-0049-09

Effectiveness of Macroporous Adsorption Resin for the Removal of Phenolic Environmental Hormones in Drinking Water

DU Meng¹, ZHANG Min², LI Zong-chao², WANG Wen-li², LIU Qing-wei²

(1. Water Quality Monitoring Center, Beijing Waterworks Group Co. Ltd., Beijing 100012, China; 2. School of Pharmacy, Linyi University, Linyi 276000, China)

Abstract: The effectiveness of macroporous adsorption resin for the removal of phenolic environmental hormones in drinking water was investigated. Three environmental hormones, namely *m*-cresol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol were chosen as the adsorbates, and the LX-T28 macroporous resin with the largest adsorption capacity was selected. Adsorption properties of three phenolic environmental hormones on LX-T28 were systematically explored by kinetic models. The results of adsorption kinetics indicated that the adsorption process of three phenolic environmental hormones on LX-T28 belonged to the quick adsorption type, and pseudo-second-order kinetic model could fit the experimental data well. The parameters which affected the removal efficiency of phenolic environmental hormones were optimized, and the optimum process conditions were obtained as follows: sample volume of 300 BV (bed volume) with phenolic compounds concentration of 5 μg/mL, pH of 7.24, temperature of 35 ℃, flow velocity of 6 BV/h, and 95% ethanol volume of 9 BV with desorption flow velocity of 4 BV/h. Under the optimal conditions, the removal efficiencies of *m*-cresol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol were 76.9%, 88.1% and 89.7%, respectively.

Key words: macroporous adsorption resin; phenolic compound; environmental hormone;

adsorption property

环境激素(Environmental Hormone)又被称为环境内分泌干扰物质或环境荷尔蒙,它通过模拟、强化或抑制生物体内激素作用等方式引发组织或器官增生甚至肿瘤,会对人类和动物的后代产生有害影响^[1-2]。环境激素种类繁多,包括酞酸酯类、酚类、外源性人体激素、有机氯等农药以及重金属等^[3-5]。有研究表明,酚类污染物具有致畸、致癌、致突变的危害,威胁人类健康,已引起很多国家的广泛关注^[6]。美国EPA已将11种酚类化合物列入129种环境优先检测物中;我国环境优先控制污染物的68项黑名单中有6项是酚类化合物。

酚类化合物主要来自于农药、制药、造纸、印染等工农业生产过程的污染物排放,广泛存在于生活和工作环境中,人类除了通过食物摄取该类物质以外,另一个重要途径是自来水的饮用^[7]。人类如果长期饮用或者接触被酚类污染的水,会出现头晕、耳鸣、贫血、神经系统疾病、内分泌紊乱、癌症等疾病,该类环境激素已对人类健康造成了巨大的威胁,因此含酚饮用水的处理已成为水污染控制领域的研究热点之一^[8]。

目前含酚饮用水的处理方法主要包括物化法(吸附法、萃取法、液膜法)、化学法(沉淀法、氧化法、电解法、光催化法)、生化法(酶处理技术、生物接触氧化法、生物流化床)三大类。其中,物理去除法中的吸附法因为具有处理效果好、可回收有用物质以及吸附剂可循环使用等优点,在含酚饮用水处理中的应用非常广泛^[9]。

大孔吸附树脂(macroporous adsorption resin, MAR)具有物理化学稳定性高、选择性高、吸附容量大、不受无机物存在的影响、易脱附再生、解吸条件温和、机械强度高、适宜构成闭路循环、节省费用等诸多优点,被广泛应用于各个领域,在水处理中也具有良好的应用前景^[10]。已有研究将MAR用于含苯胺^[11-13]、芳香酸^[14-16]、苯肼^[17]、甲苯硝化产物^[18-19]、铅离子^[20]等水样的纯化处理中,但是,将MAR用于酚类环境激素的去除研究还鲜有报道。

笔者将MAR用于以间甲酚、2,4-二氯苯酚和2,4,6-三氯苯酚为代表的酚类物质模拟水样处理中,并对各项工艺参数进行优化,最终确定以间甲酚、2,4-二氯苯酚和2,4,6-三氯苯酚为代表的酚

类物质去除工艺。

1 仪器、试剂与材料

1.1 仪器与设备

Agilent1260型高效液相色谱仪(G1329进样器,G1314F检测器,G1311C四元泵,G1316A柱温箱,ChemStation色谱工作站,美国安捷伦公司);SHA-B多功能水浴恒温振荡器(江苏正基仪器有限公司);BS224S型电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司);DZF-6050真空干燥箱(巩义市英峪予华仪器厂);LD5-2B型离心机(北京雷勃尔离心机有限公司);固相萃取仪(美国Supelco公司);SHZ-DⅢ型循环水真空泵(上海予华仪器设备有限公司);液相色谱柱(TC-C18,250 mm×4.6 mm,5 μm,美国安捷伦公司);固相萃取柱(Octadecyl C18/18,500 mg/6 mL,美国应用分离公司)。

1.2 试剂与材料

间甲酚、2,4-二氯苯酚和2,4,6-三氯苯酚(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);乙醇(分析纯,天津化学试剂有限公司);磷酸(分析纯,天津化学试剂有限公司);甲醇(色谱纯,江苏汉邦科技有限公司);LX-N1、LX-N2、LX-26、LX-T28、LX-30、BMKX-4和XDA-8G大孔吸附树脂(西安蓝晓科技新材料股份有限公司)。

2 试验方法

2.1 HPLC检测方法

该研究中的模拟水样、吸附残液和解吸附液均用Octadecyl C18/18固相萃取柱进行富集后用HPLC进行检测。固相萃取条件:5 mL甲醇活化固相萃取柱;5 mL高纯水平衡萃取柱;上样量为100 mL,上样流速为5 mL/min;上样后将固相萃取柱于4 000 r/min转速下离心20 min;离心后用N₂吹干;吹干后的固相萃取柱用甲醇:正己烷:二氯甲烷(5:3:3,体积比)组成的洗脱剂10 mL进行洗脱,洗脱流速为5 mL/min;收集洗脱液进行HPLC分析。HPLC色谱条件:流动相为甲醇(A):0.1%磷酸(B)=70:30;检测波长为280 nm;柱温为25℃;流速为1 mL/min;进样量为10 μL。

2.2 MAR含水率测定及预处理

准确称取各型号的MAR,分别置于恒质量的称量瓶中,将称量瓶置于鼓风干燥箱中,105℃下加热

干燥至恒质量。将称量瓶放于干燥器中,冷却至室温后称质量。计算各型号 MAR 的含水率,各项理化参数见表 1。

表 1 MAR 的各项理化参数

Tab. 1 Physical and chemical parameters of MAR

MAR	极性	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	含水率/%
LX-N1	极性	—	—	34.3
LX-N2	极性	—	—	47.6
XDA-8G	极性	1 100 ~ 1 200	25	61.6
LX-T28	中极性	600	35	42.2
BMKX-4	中极性	628	7.2	65.4
LX-26	非极性	1 100 ~ 1 200	20	63.9
LX-30	非极性	> 1 200	20	56.6

在 MAR 的合成过程中,其表面和空隙中会掺杂入大量无机杂质、低分子物质、致孔剂以及高分子单体物质等,这些掺杂物会影响 MAR 的稳定性、出水质量以及再生回收液的纯度等。因此在使用前,需对 MAR 进行预处理除去杂质。预处理方法为:将 7 种 MAR 浸泡至 95% 乙醇中 24 h,接着用蒸馏水反复洗涤至无醇味;用 5% 的 HCl 浸泡 3 h,然后用蒸馏水洗至中性;5% 的 NaOH 浸泡 4 h,用蒸馏水洗至中性^[21]。

2.3 静态吸附/解吸附试验

分别选取具有代表性的几种酚类环境激素间甲酚、2,4-二氯苯酚和 2,4,6-三氯苯酚溶解于蒸馏水中,配制成 3 种化合物浓度均为 $5 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的模拟水样,考察 MAR 对酚类环境激素的吸附效果和吸附机理。通过静态吸附/解吸附试验,比较 7 种 MAR 的静态吸附性能,筛选出吸附间甲酚、2,4-二氯苯酚和 2,4,6-三氯苯酚效果最佳的 MAR,优化影响吸附过程的 pH 值、温度等参数。

3 结果与讨论

3.1 最佳 MAR 筛选

分别将一定质量的 LX-N1、LX-N2、LX-26、LX-T28、LX-30、BMKX-4 和 XDA-8G(相当于 2.0 g 干 MAR),与酚类化合物浓度为 $5 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的模拟水样 220 mL ,加入到 250 mL 具塞三角烧瓶中,在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下于摇床中恒温振荡 8 h ($120 \text{ r}/\text{min}$)。检测吸附残液中酚类化合物的含量,按照下式计算不同型号的 MAR 对模拟水样中 3 种酚类污染物的吸附容量:

$$Q_e = (C_0 - C_e) V / M \quad (1)$$

式中: Q_e 为 MAR 对目标物的吸附容量, $\mu\text{g}/\text{g}$; C_0 为模拟水样中环境激素的初始质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; C_e 为吸附平衡后处理水样中环境激素的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; M 为大孔吸附树脂的质量, g 。

在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 7 种 MAR 对模拟水样中酚类环境激素的吸附容量见图 1。由图 1 可知,对 3 种酚类环境激素吸附容量的顺序为 LX-T28 > BMKX-4 > LX-30 > LX-26 > LX-N2 > XDA-8G > LX-N1。因此, LX-T28 具有最大的吸附容量,是吸附水体中酚类物质的最佳 MAR。

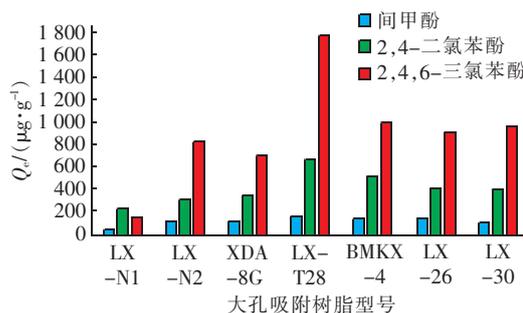


图 1 模拟水样中酚类环境激素在不同 MAR 上的吸附容量
Fig. 1 Adsorption capacity of phenolic environmental hormones in simulated water samples on different MAR

MAR 的吸附性能与自身的物理性质密切相关,其中,极性、比表面积和平均孔径影响显著。根据相似相溶的原理,极性 MAR 易吸附极性物质,非极性 MAR 易吸附非极性物质;MAR 孔径要足够大,一般其孔径至少是吸附质分子的 6 倍左右,吸附容易发生;吸附容量通常与比表面积成正比^[18]。由表 1 可知,LX-N1、LX-N2 和 XDA-8G 是极性的,LX-T28 和 BMKX-4 是中等极性的,LX-26 和 LX-30 是非极性的。从图 1 可以看出,MAR 对酚类环境激素的吸附容量大小顺序为:中极性 > 非极性 > 极性,这是因为间甲酚、2,4-二氯苯酚和 2,4,6-三氯苯酚是中等极性的化合物,更容易吸附到中等极性 MAR 上。对于中等极性的 MAR 来说,LX-T28 的平均孔径较大,更有利于吸附质吸附到 MAR 的孔道中,而 BMKX-4 的平均孔径较小,LX-T28 和 BMKX-4 的比表面积相差并不大。

所以,综上分析,LX-T28 是吸附模拟水样中 3 种酚类环境激素的最佳 MAR。

3.2 pH 值对吸附量的影响

分别称取 4 份一定质量的 LX-T28(相当于 2.0 g 干 MAR),分别在 pH 值为 3、5、7、9 和 11 的条件

下进行静态吸附试验。并对吸附残液进行分析检测,计算 Q_e ,考察 pH 值对 MAR 吸附酚类环境激素的影响,结果如图 2 所示。

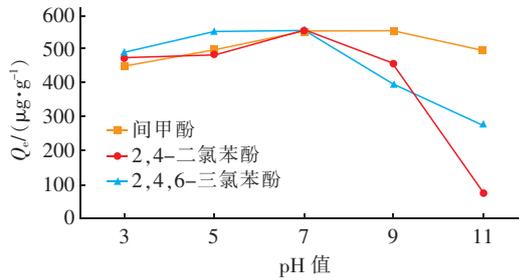


图2 pH 值对酚类环境激素在 LX - T28 上吸附量的影响

Fig. 2 Effect of pH value on adsorption of phenolic environmental hormones on LX-T28

由图 2 可知, pH 值对 3 种酚类化合物在 LX - T28 树脂上的吸附容量有一定的影响。在酸性至中性区间,随着 pH 值的升高,吸附容量增大,但是影响效果并不显著。当 pH 值 >7 以后,随着 pH 值的继续增大,吸附容量反而降低,其中 2,4 - 二氯苯酚和 2,4,6 - 三氯苯酚的吸附容量比间甲酚的吸附容量降低得更显著。这是因为,模拟水样中的间甲酚、2,4 - 二氯苯酚和 2,4,6 - 三氯苯酚均为弱酸性,当 pH 值增大时,以有机盐的形式存在,在水中溶解度大,不利于吸附的进行;当 pH 值较低时,解离度减小,目标物以分子状态存在,有利于吸附到 MAR 上。在该研究中目标物在近中性时吸附容量最大,猜测除了与 3 种酚类化合物的存在状态有关外,还与 LX - T28 树脂的理化性质有关。因为模拟水样的 pH 值为 7.24,接近 7,所以在后续试验中无需调节水样 pH 值。

3.3 温度对吸附量的影响

分别称取 4 份一定质量的 LX - T28 (相当于 2.0 g 干 MAR),不调节模拟水样的 pH 值,分别在 0、15、25 和 35 °C 下进行静态吸附试验。并对吸附残液进行分析检测,考察温度对 MAR 吸附酚类环境激素的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可见,随着温度的升高,3 种酚类化合物在 LX - T28 上的吸附容量均逐渐增大,这可能是由于温度升高有利于酚类物质在水体中更好地传质,从而能够更好地被运载着进入到 MAR 孔道中,使得吸附容量有所提高。虽然温度升高吸附量会增大,但是,鉴于饮用水处理的实际情况,本研究没有继续考察更高温度,选择 35 °C 作为饮用水中酚类去

除的最佳温度。

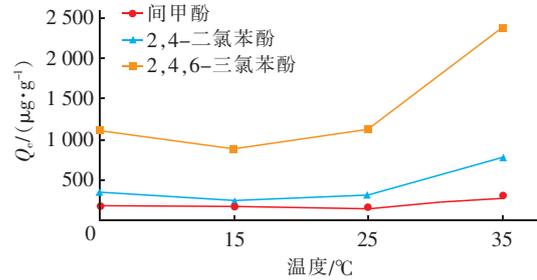


图3 温度对酚类环境激素在 LX - T28 上吸附量的影响

Fig. 3 Effect of temperature on adsorption of phenolic environmental hormones on LX-T28

3.4 MAR 投加量对吸附量的影响

分别称取 LX - T28 型 MAR 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0 g (干质量)于 250 mL 具塞三角烧瓶中,分别向各烧瓶中加入酚类化合物浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的模拟水样 220 mL,在不调节水样 pH 值和 35 °C 下,于摇床中恒温振荡 8 h (120 r/min),进行静态吸附试验。对吸附残液中的酚类环境激素进行分析检测,计算 Q_e ,试验结果如图 4 所示。

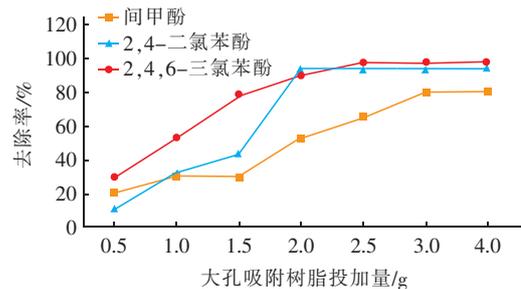


图4 LX - T28 投加量对吸附量的影响

Fig. 4 Effect of LX-T28 dosage on absorption

由图 4 可知,LX - T28 投加量由 0.5 g 增大到 2.0 g 时,间甲酚、2,4 - 二氯苯酚和 2,4,6 - 三氯苯酚在 MAR 上的去除率逐渐增大;当投加量在大于 2.0 g 的范围继续增大时,去除率变化不再显著。这是由于 MAR 投加量增加,可以利用的 MAR 比表面积增大,所以模拟水样中 MAR 的活性位点也相应增多。但是随着 MAR 投加量继续增加,其吸附容量却会逐渐降低。因此在静态吸附/解吸附试验中,选取 2.0 g 为 MAR 最佳投加量。

3.5 解吸液种类对吸附量的影响

分别称取 5 份一定质量的 LX - T28 (相当于 2.0 g 干 MAR)置于 250 mL 三角烧瓶中,并分别加入 220 mL 模拟水样,在 35 °C 下进行静态吸附/解吸附试验。摇床振荡吸附 8 h 后取出残液,分别向 5 个

三角烧瓶中加入 50 mL 甲醇、丙酮、无水乙醇、95% 乙醇和 0.03 mol/L 磷酸钠溶液,在摇床中振摇 1.5 h,分别取出各解吸液,进行分析,按下式计算解吸附率(η):

$$\eta = \frac{C_{di} \times V_{di}}{(C_i - C_e) V_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_{di} 为解吸液中 3 种酚类化合物的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; V_{di} 为解吸液的总体积, mL ; C_i 为模拟水样中酚类化合物的含量, $\mu\text{g}/\text{mL}$; V_0 为吸附模拟水样的总体积, mL 。

计算结果见表 2。可知,无水乙醇对 3 种酚类化合物的解吸附率较高,95% 乙醇次之,但是与无水乙醇差异并不显著,考虑到成本问题,选择 95% 的乙醇为最佳解吸液。

表 2 不同解吸液对间甲酚、2,4-二氯苯酚和 2,4,6-三氯苯酚的解吸附率

Tab. 2 Desorption rate of *m*-cresol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol in different desorption solutions %

解吸液种类	间甲酚	2,4-二氯苯酚	2,4,6-三氯苯酚
0.03 mol/L 磷酸钠	21.17	13.50	31.28
甲醇	14.49	15.46	24.73
丙酮	20.25	53.48	31.38
无水乙醇	86.63	92.28	93.95
95% 乙醇	84.69	89.68	92.21

3.6 MAR 静态吸附动力学特性的研究

将一定质量的 LX-T28 树脂(相当于 2.0 g 干 MAR)与酚类化合物浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的模拟水样 220 mL,加入到 250 mL 具塞三角烧瓶中,在 35 $^{\circ}\text{C}$ 下于摇床中恒温振荡(120 r/min)。在吸附过程中,分别于 0.3、0.6、1.0、1.5、2、4、6、8、10、12、14、16、18、20、22 和 24 h 时取样并进行测定,计算 Q_e ,结果如图 5 所示。

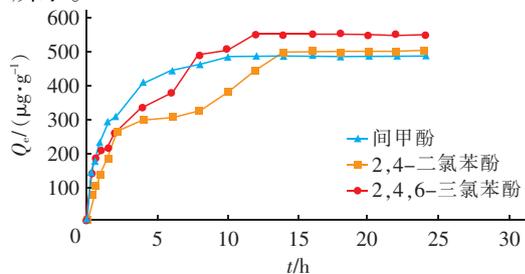


图 5 酚类环境激素在 LX-T28 上的吸附动力学曲线
Fig. 5 Adsorption kinetic curves of phenolic environmental hormones on LX-T28

从图 5 可知,随着时间的延长,间甲酚、2,4-二氯苯酚和 2,4,6-三氯苯酚在 LX-T28 上的吸附容量增加。在 0~5 h 时, Q_e 迅速增大,这是因为模拟水样中的酚类化合物从水溶液向 LX-T28 的大孔扩散,扩散时传质阻力较小;在 5~10 h 时,其吸附容量增加缓慢,这可能是由于酚类物质在这一阶段从 LX-T28 的大孔向其中孔扩散,这一过程中存在一定的扩散传质阻力;在 10 h 以后,3 种环境激素的吸附容量基本保持不变,即达到了吸附平衡,这可能是由于间甲酚、2,4-二氯苯酚和 2,4,6-三氯苯酚从 LX-T28 的中孔向微孔扩散,扩散传质阻力进一步增大。

吸附动力学模型常用来研究吸附质在吸附剂上的吸附动力学行为等问题,从而可揭示吸附剂对吸附质的具体吸附过程。吸附动力学模型有多种,常用的有准一级模型、准二级模型、Boyd 动力学模型、Elovich 动力学模型和粒子内扩散模型^[19],方程表达式分别为:

准一级动力学模型方程:

$$\ln(Q_e - Q_t) = -k_1 t + \ln Q_e \quad (3)$$

准二级动力学模型方程:

$$t/Q_t = t/Q_e + 1/(k_2 Q_e^2) \quad (4)$$

Boyd 动力学方程:

$$-\ln(1 - F) = Bt + N \quad (5)$$

Elovich 动力学方程:

$$Q_t = (1/\beta) \ln t + (1/\beta) \ln(\alpha\beta) \quad (6)$$

粒子内扩散方程:

$$Q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (7)$$

式中: Q_e 和 Q_t 分别指在吸附达到平衡和任意时刻 t (min) 时酚类化合物在 LX-T28 上的吸附容量, mg/g ; k_1 、 k_2 、 B 和 k_{id} 分别为吸附过程中准一级动力学模型、准二级动力学模型、Boyd 动力学模型和粒子内扩散模型的速率常数,单位分别为 $1/\text{min}$ 、 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 、 $1/\text{min}$ 和 $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$; C 是 MAR 吸附边界层厚度, mg/g ; F 指在任意时刻 t (min) 与达到平衡时吸附容量的比值,即 Q_t/Q_e ; N 为常数; α 是 Elovich 动力学方程初始吸附速率的参数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$; β 为 Elovich 动力学方程常数, mg/g ^[21-22]。

分别绘制 $\ln(Q_e - Q_t) - t$ 、 $t/Q_t - t$ 、 $Q_t - t^{1/2}$ 、 $-\ln(1 - F) - t$ 和 $Q_t - \ln t$ 曲线,通过斜率和截距计算各动力学参数,结果如表 3 所示。由表 3 可知,间

甲酚、2,4-二氯苯酚和2,4,6-三氯苯酚在上述5个吸附动力学模型中,准二级动力学模型的相关系数(R^2)分别为0.999 2、0.980 5和0.992 3,与其他4个模型相比 R^2 最大,这表明准二级动力学模型的拟合度最高,能较好地拟合间甲酚、2,4-二氯苯酚和2,4,6-三氯苯酚在LX-T28上的吸附动力学过

表3 间甲酚、2,4-二氯苯酚和2,4,6-三氯苯酚在LX-T28上的吸附动力学参数

Tab.3 Adsorption kinetic parameters of *m*-cresol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol on LX-T28

模型	参数	间甲酚	2,4-二氯苯酚	2,4,6-三氯苯酚
准一级动力学模型	k_1/min^{-1}	5.9×10^{-3}	3.8×10^{-3}	4.0×10^{-3}
	R^2	0.922 0	0.778 5	0.959 0
准二级动力学模型	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	2.23×10^{-3}	9.25×10^{-4}	1.75×10^{-3}
	R^2	0.999 2	0.980 5	0.992 3
Boyd 动力学模型	N	0.198 3	-2.65×10^{-2}	0.135 4
	B/min^{-1}	6.6×10^{-3}	3.7×10^{-3}	3.9×10^{-3}
	R^2	0.973 3	0.772 4	0.959 8
Elovich 动力学模型	$\alpha/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	2.6×10^{-2}	7.87×10^{-3}	1.34×10^{-2}
	$\beta/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	11.52	9.15	8.91
	R^2	0.958 5	0.957 1	0.953 7
粒子内扩散模型	$C/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0.185 3	0.057 6	0.119 2
	$k_{id}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	9.8×10^{-3}	1.32×10^{-2}	1.34×10^{-2}
	R^2	0.824 2	0.948 4	0.922 5

3.7 MAR 去除酚类物质的动态吸附/解吸附试验

选取对间甲酚、2,4-二氯苯酚和2,4,6-三氯苯酚吸附和解吸附性能最好的LX-T28进行动态吸附性能的考察。称取一定量LX-T28经预处理后,于蒸馏水中湿法装柱,玻璃柱尺寸为 $\varnothing 2.3 \text{ cm} \times 22.5 \text{ cm}$,树脂柱径高比约为1:5,1 BV=30 mL(树脂柱床体积),供动态吸附/解吸附试验用。

3.7.1 上样量的考察

取间甲酚、2,4-二氯苯酚和2,4,6-三氯苯酚浓度均为 $5 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的模拟水样以3 BV/h的流速进行吸附,按树脂柱床体积收集流出液,并测定流出液中3种酚类化合物的浓度,结果见图6。

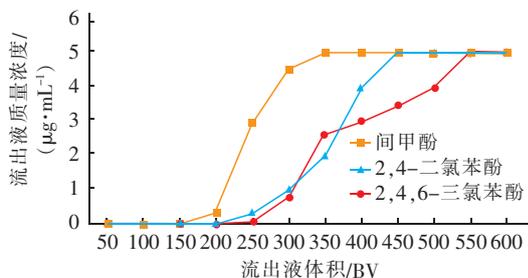


图6 LX-T28 吸附3种酚类环境激素的泄漏曲线

Fig.6 Leakage curves of three phenolic environmental hormones adsorbed by LX-T28

程。因此,在该研究中可以用准二级动力学模型解释3种酚类环境激素在LX-T28上的吸附过程。该模型认为吸附质被吸附的速率由吸附剂表面未被占据的吸附位点数目的平方决定,化学吸附机理控制吸附过程,另外,吸附过程还涉及吸附质与吸附剂间的电子转移或电子共用,属于快速吸附类型。

由图6可知,间甲酚在上样量为200 BV时开始泄漏,300 BV时吸附接近饱和;2,4-二氯苯酚在上样量为250 BV时开始泄漏,450 BV时达到吸附饱和;2,4,6-三氯苯酚在上样量为300 BV时开始泄漏,550 BV时达到吸附饱和。因此,选择间甲酚最先达到吸附饱和时对应的上样量300 BV作为最佳上样量。

3.7.2 动态吸附流速的考察

分别量取模拟水样5份,每份300 BV,分别以2,4,6,8和10 BV/h的流速在相同的MAR柱上进行吸附,收集吸附残液,并进行分析检测,计算 Q_e 。结果见图7。由图7可知,随着吸附流速的增加,间甲酚、2,4-二氯苯酚和2,4,6-三氯苯酚在LX-T28上的吸附容量均降低。这是因为当流速增加时酚类物质分子与MAR表面的活性位点没有足够的时间发生相互作用。因此,当吸附流速增加时,酚类物质和MAR之间的接触时间变短,这就导致它们在LX-T28上不能完全被吸附。由图7还可知:对于间甲酚和2,4-二氯苯酚来说,6 BV/h上样与2和4 BV/h上样时的吸附容量差异不明显,虽然就2,4,6-三氯苯酚而言,6 BV/h上样时的吸附容量比2 BV/h和4 BV/h上样时的吸附容量有较明显

的降低,但是考虑到效率等问题,选择吸附流速为 6 BV/h 作为最佳的吸附流速。

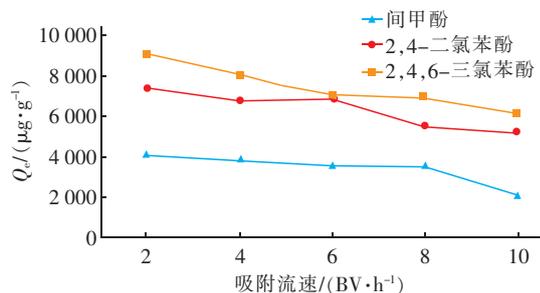


图 7 LX-T28 在不同吸附流速下的吸附容量

Fig. 7 Adsorption capacity of LX-T28 at different adsorption flow rates

3.7.3 解吸液用量的考察

将吸附饱和的树脂柱用 95% 乙醇以 6 BV/h 的流速解吸附,按树脂床体积收集解吸液,并进行分析检测,计算流出液浓度,结果如图 8 所示。

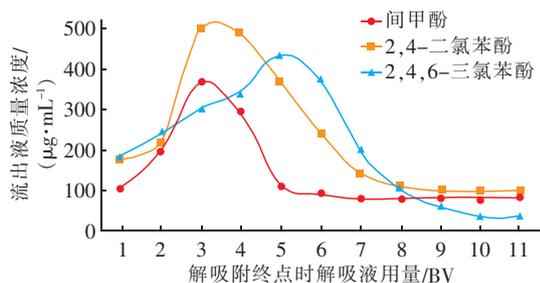


图 8 解吸附终点时解吸液用量

Fig. 8 Dosage of desorption at the end point

由图 8 可以看出,当 95% 乙醇用量为 5 BV 时,间甲酚达到洗脱终点;当 95% 乙醇用量为 8 BV 时,2,4-二氯苯酚达到洗脱终点;9 BV 时 2,4,6-三氯苯酚基本达到洗脱终点。因此,选择最佳解吸液用量为 9 BV。

3.7.4 动态解吸附流速的考察

分别量取模拟水样 5 份,每份 300 BV,分别以 6 BV/h 的吸附流速在相同的 MAR 柱上样,再以 95% 乙醇分别以 2、4、6、8 和 10 BV/h 的流速进行目标物的解吸附,收集 9 BV 解吸液,并进行分析检测,分别计算各流速下的 η ,试验结果如图 9 所示。可知,随着解吸附流速的增加, η 会逐渐降低。这是因为随着解吸附流速的增加,吸附在 LX-T28 上的 3 种酚类环境激素还来不及充分地 MAR 孔道内传质出来,所以 η 降低。同时,以 4 BV/h 解吸附时的 η 与 2 BV/h 时的差别相对较小,因此,考虑到时间成本,选择 4 BV/h 为最佳解吸附流速。

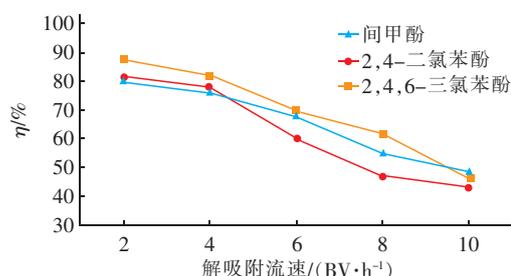


图 9 LX-T28 在不同解吸附流速下对 3 种酚类环境激素的解吸率

Fig. 9 Desorption rate of three phenolic environmental hormones by LX-T28 at different desorption flow rates

3.7.5 最佳工艺条件下的酚类环境激素去除率

对酚类化合物浓度为 5 μg/mL 的模拟水样 300 BV (树脂床体积) 在最佳工艺条件下 (pH = 7.24, 温度为 35 °C, 吸附流速为 6 BV/h) 用 LX-T28 型大孔吸附树脂进行吸附去除,并对模拟水样原液和吸附残液进行分析。按照下式计算 LX-T28 型大孔吸附树脂对间甲酚、2,4-二氯苯酚和 2,4,6-三氯苯酚的去除率 P :

$$P = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (8)$$

计算结果表明,在最佳工艺条件下,LX-T28 对模拟水样中间甲酚、2,4-二氯苯酚和 2,4,6-三氯苯酚的去除率分别为 76.9%、88.1% 和 89.7%。

4 结论

MAR 已经在天然产物分离纯化领域有非常广泛的应用,其对目标物的吸附为物理吸附的方式,既具有如活性炭一样的吸附能力,又具有像离子交换树脂一样的再生特性,因此将其应用于饮用水中环境激素的处理具有很好的前景。就 7 种 MAR 对 3 种酚类环境激素的去除效果进行了研究,结果表明,LX-T28 对酚类物质具有最好的去除效果,它对以间甲酚、2,4-二氯苯酚和 2,4,6-三氯苯酚为代表的酚类化合物的吸附行为符合准二级动力学模型,属于快速吸附类型。该研究还对影响 MAR 吸附效果的各项参数进行了优化,确定了 LX-T28 去除模拟水样中酚类环境激素的最佳工艺,在优化的条件下,对间甲酚、2,4-二氯苯酚和 2,4,6-三氯苯酚的去除率分别为 76.9%、88.1% 和 89.7%。该研究结果可为饮用水中酚类环境激素的去除提供技术支持,也可为利用大孔吸附树脂深入开展净水研究提供科学依据。

参考文献:

- [1] 王俊安,李冬,郑晓英,等. 城市污泥中 DEHP 和 DMP 的好氧降解特性研究 [J]. 给水排水, 2009, 35 (增刊): 179 - 183.
WANG Jun'an, LI Dong, ZHENG Xiaoying, *et al.* Study on aerobic biodegradation property of DEHP and DMP for municipal sludge [J]. Water & Wastewater Engineering, 2009, 35 (s1): 179 - 183 (in Chinese).
- [2] 滕玉洁,王幸丹,崔崇威. 环境激素的种类及危害分析 [J]. 环境科学与管理, 2008, 33 (6): 20 - 23, 36.
TENG Yujie, WANG Xingdan, CUI Chongwei. Harmfulness analysis and species on environmental hormones [J]. Environmental Science and Management, 2008, 33 (6): 20 - 23, 36 (in Chinese).
- [3] 李凤铃,江艳华,姚琳,等. 水体中典型环境激素的种类及污染现状 [J]. 中国渔业质量与标准, 2013, 3 (1): 44 - 50.
LI Fengling, JIANG Yanhua, YAO Lin, *et al.* The main species and pollution of environmental hormones in water [J]. China Fishery Quality and Standards, 2013, 3 (1): 44 - 50 (in Chinese).
- [4] 王明泉,李圭白,贾瑞宝,等. 南水北调山东受水区水源水环境激素污染特性 [J]. 中国给水排水, 2015, 31 (23): 69 - 71.
WANG Mingquan, LI Guibai, JIA Ruibao, *et al.* Environmental hormone pollution characteristics of source water in Shandong Province of South-to-North Water Transfer Project [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31 (23): 69 - 71 (in Chinese).
- [5] 常爱敏,宗栋良,梁栋,等. 气相色谱法测定水中 31 种农药类环境激素 [J]. 中国给水排水, 2009, 25 (18): 82 - 86.
CHANG Aimin, ZONG Dongliang, LIANG Dong, *et al.* Determination of 31 environmental endocrine disrupting pesticides in water by gas chromatography [J]. China Water & Wastewater, 2009, 25 (18): 82 - 86 (in Chinese).
- [6] 徐丹丹,田震. 高效液相色谱法测定废水中 5 种酚类优先控制污染物 [J]. 广东化工, 2014, 41 (17): 160 - 161, 180.
XU Dandan, TIAN Zhen. Determination of 5 kinds of phenolic priority control pollutants in wastewater by high performance liquid chromatography [J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41 (17): 160 - 161, 180 (in Chinese).
- [7] 刘彬,李爱民,贺小敏,等. 固相萃取 - 高效液相色谱法测定废水中的酚类化合物 [J]. 中国环境监测, 2015, 31 (3): 155 - 160.
LIU Bin, LI Aimin, HE Xiaomin, *et al.* Determination of phenols in waste water by HPLC with solid-phase extraction [J]. Environmental Monitoring in China, 2015, 31 (3): 155 - 160 (in Chinese).
- [8] 王红娟,奚红霞,夏启斌,等. 含酚废水处理技术的现状与开发前景 [J]. 工业水处理, 2002, 22 (6): 6 - 9.
WANG Hongjuan, XI Hongxia, XIA Qibin, *et al.* Present situation and future development of phenol-containing wastewater treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2002, 22 (6): 6 - 9 (in Chinese).
- [9] 高超,王启山. 吸附法处理含酚废水的研究进展 [J]. 水处理技术, 2011, 37 (1): 1 - 4.
GAO Chao, WANG Qishan. Progresses of phenol wastewater based on adsorption method [J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37 (1): 1 - 4 (in Chinese).
- [10] 张全兴,陈金龙,许昭怡,等. 树脂吸附法处理有毒有机化工废水及其资源化研究 [J]. 高分子通报, 2005 (4): 116 - 121.
ZHANG Quanxing, CHEN Jinlong, XU Zhaoyi, *et al.* Application of polymeric resin adsorbent in organic chemical wastewater treatment and resources reuse [J]. Polymer Bulletin, 2005 (4): 116 - 121 (in Chinese).
- [11] 张炜铭,徐仲艳,陈金龙,等. 苯基周位酸生产废水处理试验研究 [J]. 化工环保, 2001, 21 (3): 125 - 131.
ZHANG Weiming, XU Zhongyan, CHEN Jinlong, *et al.* Study on treatment of wastewater from production of N-phenyl peri acid [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2001, 21 (3): 125 - 131 (in Chinese).
- [12] 戚品豹. 树脂吸附苯胺废水的研究 [J]. 化学工业与工程技术, 2001, 22 (3): 27 - 29.
QI Pinbao. Study on adsorbing aniline wastewater by resin [J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2001, 22 (3): 27 - 29 (in Chinese).
- [13] 王晶,岳海燕,蔺岩. 树脂吸附法处理含苯胺废水的效果研究 [J]. 天津化工, 2004, 18 (5): 56 - 57.
WANG Jing, YUE Haiyan, LIN Yan. Research on aniline wastewater treatment by resin adsorption [J]. Tianjin Chemical industry, 2004, 18 (5): 56 - 57 (in Chinese).
- [14] 张炜铭,吕路,潘丙才,等. 用大孔树脂吸附处理 2,6 - 二羟基苯甲酸合成废水 [J]. 水处理技术, 2002, 28 (3): 156 - 158.
ZHANG Weiming, LÜ Lu, PAN Bingcai, *et al.* Treatment

- of wastewater from 2,6-dihydroxybenzene carboxylic acid synthetic process [J]. *Technology of Water Treatment*, 2002, 28(3): 156 - 158 (in Chinese).
- [15] ZHANG H C, CHEN J H, ZHANG Q X. Study on the treatment and reuse of wastewater from the production of 2-naphthol [J]. *Chinese Journal of Reactive Polymers*, 1999(1): 76 - 81.
- [16] 王穆君, 孙越, 周玮, 等. 大孔树脂对水溶液中邻苯二甲酸的吸附行为及其热力学研究 [J]. *离子交换与吸附*, 2004, 20(6): 533 - 540.
- WANG Mujun, SUN Yue, ZHOU Wei, *et al.* Study on thermodynamic properties for adsorption of *o*-phthalic acid from aqueous solution by macroporous resin [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2004, 20(6): 533 - 540 (in Chinese).
- [17] 乐清华, 吴凡, 施云海, 等. 大孔树脂吸附法处理含苯胼工业废水的研究 [J]. *离子交换与吸附*, 2004, 20(1): 82 - 88.
- LE Qinghua, WU Fan, SHI Yunhai, *et al.* Treatment of industrial waste water containing phenylhydrazine with macroporous adsorbents [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2004, 20(1): 82 - 88 (in Chinese).
- [18] 邹敏. 大孔树脂吸附法处理甲苯硝化废水的研究 [J]. *江苏环境科技*, 1999, 12(3): 7 - 8.
- ZOU Min. Study on treatment of toluene nitration wastewater with adsorption by coarse pored resin [J]. *Jiangsu Environment Science and Technology*, 1999, 12(3): 7 - 8 (in Chinese).
- [19] 王海玲, 陈金龙, 张全兴. 树脂吸附法处理硫化促进剂 CA 生产废水的研究 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003, 4(10): 43 - 47.
- WANG Hailing, CHEN Jinlong, ZHANG Quanxing. Study on the treatment of wastewater from the production process of accelerant CA with the polymeric adsorbents [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2003, 4(10): 43 - 47 (in Chinese).
- [20] 李福勤, 杜佳, 任志宏. 树脂基水合氧化锰深度吸附水中铅的性能研究 [J]. *中国给水排水*, 2017, 33(1): 94 - 97.
- LI Fuqin, DU Jia, REN Zhihong. Advanced adsorption of lead from aqueous solution by resin-supported hydrous manganese oxide [J]. *China Water & Wastewater*, 2017, 33(1): 94 - 97 (in Chinese).
- [21] 刘永峰, 刘毅, 裴栋, 等. 鱼皮低聚肽在大孔吸附树脂上的吸附性能研究 [J]. *食品工业*, 2018, 39(3): 34 - 39.
- LIU Yongfeng, LIU Yi, PEI Dong, *et al.* Adsorption properties of fish skin oligopeptide on macroporous adsorption resin [J]. *The Food Industry*, 2018, 39(3): 34 - 39 (in Chinese).
- [22] ZHU S, BO T T, CHEN X Y, *et al.* Separation of succinic acid from aqueous solution by macroporous resin adsorption [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2016, 61(2): 856 - 864.

作者简介: 杜萌(1982 -), 女, 山东济宁人, 博士, 高级工程师, 副主任, 从事水质监测及饮用水安全保障工作。

E-mail: meng820701@163.com

收稿日期: 2019 - 09 - 17

修回日期: 2019 - 10 - 02

(编辑: 孔红春)

借自然之力, 护绿水青山