混凝法去除水体中邻苯二甲酸二甲酯

张 鹏, 郑怀礼, 邓晓莉, 蒋绍阶, 王晶晶, 刘 澜, 杨 波
(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘 要: 研究采用强化混凝法去除水体中特征性有机污染物邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)。以邻苯二甲酸二甲酯(DMP)为目标物, 阳离子混凝剂聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMDAAC)与聚丙烯酰胺(CPAM)为混凝剂, 对含 DMP 的水体进行强化混凝处理, 混凝处理后水体中 DMP 的残余浓度采用高效液相色谱法(HPLC)测定。研究内容还包括混凝剂的投加量、pH 值、静置时间对去除效果的影响, 试验获得了较好的研究结果。研究结果表明 PDMDAAC 与 CPAM 复合使用后的去除效果优于单一混凝剂 PDMDAAC 的去除效果, 当水体中 DMP 浓度为 0.50 mg/L, PDMDAAC 与 CPAM 投加量分别为 50 mg/L 与 2.5 mg/L, pH 为 6.0 及沉降时间 3 h 时, DMP 最大去除率可达 99.87%。采用混凝法去除水体中 PAEs 操作简便, 如将该方法用于实际供水中有利于将水体中的 PAEs 与浊度同时去除。

关键词: 混凝法; 水处理; 去除; 内分泌干扰物; 邻苯二甲酸二甲酯
中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-4764(2011)04-0157-05

Removal of Dmethyl Phthalate from Water with Enhanced Coagulation Technology

ZHANG Peng, ZHENG Huai-li, DENG Xiao-li, JIANG Shao-jie, WANG Jing-jing, LIU Lan, YANG Bo
(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region Eco-environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: The removal of Phthalate Esters (PAEs) from water was measured by using enhanced coagulation technology. Cationic coagulant poly-dially-dimethyl-ammonium-chloride (PDMDAAC) and polyacrylamide (CPAM) were employed to remove the dimethyl phthalate (DMP), and the residual concentration of DMP is determined by the high performance liquid chromatography (HPLC). During the coagulation/flocculation process, parameters such as coagulant dosage, pH value, and sedimentation time are investigated. The results show the use of coagulant PDMDAAC/CPAM together has better coagulation effect than PDMDAAC. DMP removal rate is 99.87% when initial DMP concentration is 0.50 mg/L, the addition of a PDMDAAC dosage 50 mg/L, the addition of a CPAM dosage 2.5 mg/L, pH value 6.0 and sedimentation time 3 hours. Therefore, the removal of PAEs by coagulation is effective, and the application of coagulation by PDMDAAC/CPAM in water supply will enhance the removal of PAEs and at the same time reduce the water turbidity.

Key words: coagulation; water treatment; removal; endocrine disruptors; dimethyl phthalate

收稿日期: 2011-01-12
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51078366); 国家水污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07424-004); 教育部高等学校科技创新工程重大项目培育基金项目(708071)
作者简介: 张鹏(1982-), 男, 博士生, 主要从事水污染控制理论与技术研究, (E-mail) zhangpeng388@126.com。
郑怀礼(通讯作者), 男, 教授, 博士生导师, (E-mail) zhl@cqu.edu.cn。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)作为一种重要的化工原料,被广泛应用于塑料、橡胶等工业生产中[1-3]。这类物质化学性质稳定,具有持久性、累积性、难自然降解等特点。由于它还可以干扰人类及动物的内分泌系统,损害生殖和发育,也被称为内分泌干扰物。当前城市水源水受到PAEs的普遍污染,如果不采取有效措施对其进行研究和控制,将对人们的健康构成一定威胁。因此有必要研究去除水体中PAEs的有效方法和技术。

目前,PAEs物质的人工去除方法主要有吸附法、生物降解法和高级氧化法等。处理PAEs最典型的方法是吸附法[4-5],但是吸附材料不易再回收利用,成本较高。中国对于PAEs生物降解的研究仍处于初始阶段,一般集中于降解PAEs生物体的鉴定、降解代谢产物的鉴定以及代谢途径的分类和生物降解动力学研究[6-9]。高级氧化法是目前研究最多的方法之一[10-12],该方法具有反应条件温和、高效等优点,但需增加操作单元,处理费用高。所以有必要探索一些操作简便、运行费用低的去除方法。

在水处理方法中,混凝法是最常用、最省钱、最重要的方法之一,混凝是给水处理工艺的核心部分之一。混凝剂是混凝法关键部分和核心基础[13-14]。目前,混凝法去除水体中环境激素的报道很少,韩关根等人曾用聚合氯化铝处理含邻苯二甲酸酯类化合物的水样,有一定的效果[15]。该研究以邻苯二甲酸二甲酯(DMP)为目标物,阳离子混凝剂聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMDAAC)与聚丙烯酰胺(CPAM)为混凝剂,用强化混凝法去除水体中特征性有机污染物邻苯二甲酸二甲酯,混凝处理后水体中DMP的残余浓度采用高效液相色谱法(HPLC)测定。笔者研究了单一阳离子混凝剂PDMDAAC以及PDMDAAC与CPAM复合后去除水体中特征性有机污染物DMP的效果,以及混凝剂的投加量、pH值、静置时间对去除效果的影响,试验获得了较好的研究结果。如果将PDMDAAC/CPAM复合混凝剂用于水厂供水系统,有利于将水体中的PAEs与浊度同时去除,无需增加其它操作单元,可操作性强。因此该法与其它去除PAEs方法比较,具有工艺简单、不增加操作单元的优势。目前,利用该复合混凝剂去除水体中特征性有机污染物DMP的研究尚未见报道。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

甲醇(色谱纯,山东禹王实业有限公司化工分公司);邻苯二甲酸二甲酯(分析纯,重庆东方试剂厂),用甲醇配成10 mg/L的储备液,实验时用超纯水稀释至0.50 mg/L(pH值为7.6);氢氧化钠、浓盐酸(分析纯,重庆川东化工集团有限公司化学试剂厂),用超纯水配成0.10 mg/L溶液用于调节pH;聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMDAAC)为工业品,阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)为自制。

ZR4-6混凝实验搅拌器(深圳市中润水工业技术发展有限公司);电子分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);Delta320台式pH计(梅特勒-托利多仪器有限公司)。

1.2 混凝实验

各取100 mL浓度为0.50 mg/L的DMP溶液分别置于250 mL的烧杯中,加入一定量的混凝剂,首先在300 r/min搅拌速度下搅拌1 min;然后在160 r/min搅拌速度下搅拌3 min,最后在40 r/min搅拌速度下搅拌5 min(经过多次试验确定的最优搅拌条件),静止沉降2 h(如无特别说明),取上清液用0.45 um滤头过滤后使用反相高效液相色谱仪测定DMP的浓度。

1.3 分析方法

采用高效液相色谱对DMP的残留浓度进行检测,高效液相色谱采用岛津LC-10AT型高效液相色谱仪,SPD-10Avp紫外检测器,Spherisorb C18色谱柱(250×4.6 mmid,5 um,大连依利特分析仪器有限公司)。

采用外标法定量分析。色谱柱温为室温,检测器波长为240 nm,洗脱流动相为$V_{(甲醇)}:V_{(水)}=7:3$,流速为0.60 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 PDMDAAC去除DMP的效果研究

选用阳离子混凝剂PDMDAAC作为去除水体中特征性有机污染物DMP的混凝剂,按照混凝试验方法,在不调节pH值的条件下,考察混凝剂投加量对水体中DMP的去除效果。研究结果如图1所示。

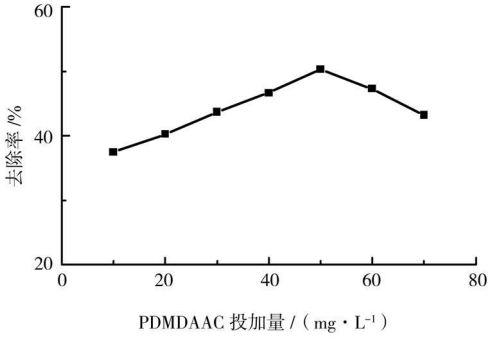

图1 PDMDAAC投加量对去除率的影响

由图1可知,当混凝剂PDMDAAC投加量由10 mg/L增加到70 mg/L时。水体中DMP去除率

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

呈现出先增大后减小的趋势, 当 PDMDAAC 投加量为 50 mg/L, DMP 的去除率达到最大为 50. 29%。这是由于阳离子混凝剂 PDMDAAC 去除水体中有机污染物 DMP 时, 主要是通过电中和作用来实现的[16-17]。由于阳离子混凝剂 PDMDAAC 可以在水中迅速离子化, 部分离解而带有正电荷, 将带有正电荷的部位称之为活性位点; 而 DMP 分子由于化学式中的羰基氧具有极强的吸电子性而使分子整体表现出负电性, 因此 PDMDAAC 分子和 DMP 分子可以通过电中和作用相互吸引在一起, 从而达到去除水体中 DMP 的目的。当混凝剂的投加量增大时, 溶液中混凝剂分子数相应的增多, 由此产生的活性位点数也增多, 所以去除 DMP 的能力增强。当投加量增加到一定程度时, 混凝剂表面相互之间的活性位点通过分子间作用力而发生相互作用彼此覆盖, 导致其电中和能力下降, 去除率减小 。

2 2　CPAM 对 PDMDAAC 去除 DMP 的助凝效果研究

2 2 1　CPAM 的投加量对去除效果的影响　选用阳离子混凝剂 PDMDAAC 作为主混凝剂, CPAM 作为助凝剂, 研究其去除水体中特征性有机污染物 DMP 的效果, 按照混凝试验方法, 在主混凝剂 PDMDAAC 的投加量为 50 mg/L 时, 不调节 pH 值的条件下, 研究助凝剂 CPAM 投加量对水体中 DMP 去除效果的影响, 结果如图 2 所示。

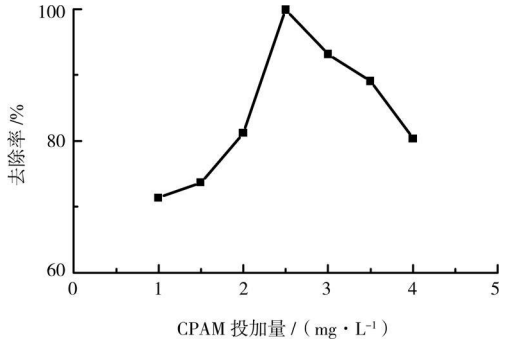

图 2　CPAM 投加量对去除率的影响

由图 2 可知, 当助凝剂 CPAM 投加量由 1. 0 mg/L 增加到 4. 0 mg/L 时, 水体中 DMP 去除率呈现出先增大后减小的趋势, 当投加量为 2 5 mg/L 时, DMP 的去除率达到最大为 99. 87%。这是由于助凝剂 CPAM 主要发挥的是架桥作用, 投加 CPAM 以前, 可以把溶液中的 DMP 分子和已经中和了 DMP 分子的 PDMDAAC 分子看作是微粒, 当投加的 CPAM 质量浓度较低时, 随着投加量的增加, 吸附在微粒表面上的 CPAM 高分子长链可能吸附在另一个高分子长链上, 通过架桥方式将 2 个或更多个微粒连在一起, 产生混凝作用, DMP 去除率就会增大。如果继续增大 CPAM 的投加量, 使其质量浓度增大到一定程度时, DMP 去除率就会呈减小趋势, 这是因为架桥作用的必要条件是微粒表面上存在空白位置, 当 CPAM 浓度增大到一定程度时, 微粒表面的空白位置就会部被 CPAM 分子所覆盖, 阻止架桥作用的发生, 所以 DMP 去除率下降[18]。

2 2 2　pH 值对助凝效果的影响　选用阳离子混凝剂 PDMDAAC 作为主混凝剂, CPAM 作为助凝剂, 研究其去除水体中特征性有机污染物 DMP 的效果, 按照混凝试验方法, 在主混凝剂 PDMDAAC 的投加量为 50 mg/L 时, 助凝剂 CPAM 的用量为最优投加量 2. 5 mg/L, 将 pH 值控制在 2. 0~ 10. 0 的范围内, 研究 pH 值的改变对 DMP 去除效果的影响, 结果如图 3 所示。

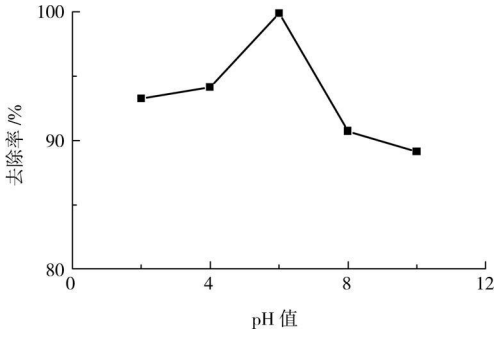

图 3　pH 值对去除率的影响

由图 3 可知, pH 值的变化对 DMP 的去除效果有一定的影响, 随着 pH 值的增加, DMP 去除率呈现出先增大后减小的趋势, 其去除效果在弱酸性条件下最好, 当 pH 值为 6. 0 时, DMP 去除率达到最大为 99. 87%。

2 2. 3　沉降时间对去除效果的影响　选用阳离子混凝剂 PDMDAAC 作为主混凝剂, CPAM 作为助凝剂, 研究其去除水体中特征性有机污染物 DMP 的效果, 按照混凝试验方法, 在主混凝剂 PDMDAAC 的投加量为 50 mg/L, 助凝剂 CPAM 用量为最优投加量 2. 5 mg/L, 不调节 pH 值的条件下, 考察沉降时间对 DMP 去除效果的影响, 结果如图 4 所示。

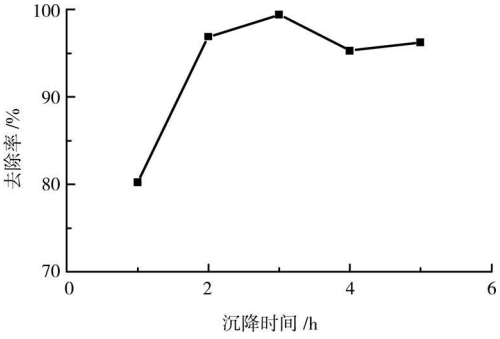

图 4　沉降时间对去除率的影响

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

由图4可知,沉降时间对DMP的去除效果有一定的影响,随着沉降时间的延长,DMP去除率呈现出先增大后减小的趋势,当沉降时间为3 h时,DMP去除率达到最大为99.36%。由此可以推断出该研究中的混凝作用为动态平衡过程,主要存在着分子的重力作用与分子的热运动。研究认为1~3 h之间重力起主导作用,随着时间的延长,混凝剂与被混凝剂混凝下来的DMP分子在自身重力的作用下逐渐沉降在溶液底部,达到最佳去除效果;在3~5 h之间,分子的热运动起主导作用,原来同混凝剂沉降的DMP分子在稳定一段时间后又重新扩散到溶液中,达到新的平衡。

2.3 PDMDAAC混凝机理研究

选用阳离子混凝剂PDMDAAC作为去除水体中特征性有机污染物DMP的混凝剂,按照混凝试验方法,在不调节pH值的条件下,考察混凝剂投加量对Zeta电位的影响,结果如图5所示。

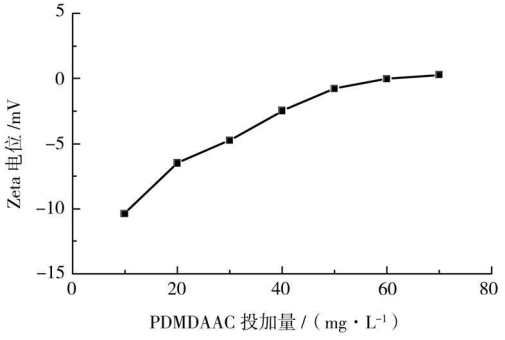

图5 PDMDAAC投加量对Zeta电位的影响

在水处理研究中Zeta电位具有重要的意义,某种程度上Zeta电位变化的快慢可以评价混凝剂电中和能力的强弱。由图5知,混凝剂投加量对Zeta电位有很大影响。随着投加量的增加,Zeta电位呈增大趋势,当在最佳投加量50mg/L时,Zeta电位趋近于零。说明混凝剂PDMDAAC去除水体中DMP以电中和作用为主。

3 结论

1)采用强化混凝法去除水体中DMP时,PDMDAAC与CPAM复合使用后的去除效果优于单一混凝剂PDMDAAC的去除效果,当水体中DMP浓度为0.50 mg/L,控制PDMDAAC与CPAM投加量分别为50 mg/L与2.5 mg/L,pH为6.0及沉降时间3 h时,DMP最大去除率达到99.87%。

2)将PDMDAAC与CPAM复合使用去除水体中特征性有机污染物DMP时,混凝剂表现出很强的电中和作用与架桥作用。研究中的主混凝剂PDMDAAC去除DMP主要依靠电中和作用,而助凝剂CPAM则表现出了更好的架桥作用。

参考文献:

[1] PSILLAKIS E, MANTZAVINOS D, KALOGERAKIS N. Monitoring the sonochemical degradation of phthalate esters in water using solid-phase microextraction[J]. Chemosphere, 2004, 54(7): 849-847.

[2] AYRANCI E, BAYRAM E. Adsorption of phthalic acid and its esters onto high-area activated carbon-cloth studied by situ UV-spectroscopy[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 122(1/2): 147-153.

[3] 程爱华, 王磊, 王旭东, 等. 纳滤膜去除水中微量邻苯二甲酸酯的研究[J]. 水处理技术, 2007, 33, (11): 14-16.
CHENG AI-HUA, WANG LEI, WANG XU-DONG, et al. Removal of trace phthalate acid esters in water by nanofiltration membrane[J]. Technology of Water Treatment, 2007, 33, (11): 14-16.

[4] 郭栋生, 李艳霞, 赵艳红, 等. 活性炭吸附黄河水中邻苯二甲酸二丁酯、壬基酚和双酚A的研究[J]. 给水排水, 2007, 1(33): 30-33.
GUO DONG-SHENG, LI YAN-XIA, ZHAO YAN-HONG, et al. Activated carbon adsorption of di-n-butyl phthalate, nonyl phenol and bisphenol A in Yellow River water[J]. Water & Wastewater Engineering, 2007, 1(33): 30-33.

[5] YAMAGUCHI A, AWANO T, OYAIZU K, et al. Surface-modified mesoporous silicas as recyclable adsorbents of an endocrine disrupter, bisphenol A[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2006, 6(6): 1689-1694.

[6] 李魁晓, 顾继东. 环境激素邻苯二甲酸二丁基酯的好氧微生物降解[J]. 海洋环境科学, 2006, 25(1): 7-9.
LI KUI-XIAO, GU JI-DONG. Aerobic degradation of an endocrine-disrupting chemical, di-n-butyl phthalate by microorganism[J]. Marine Environmental Science, 2006, 25(1): 7-9.

[7] BALEST L, LOPEZ A, MASCOLO G, et al. Removal of endocrine disrupter compounds from municipal waste water using an aerobic granular biomass reactor[J]. Biochemical Engineering Journal, 2008, 41(3): 288-294.

[8] SHI W X, WANG L Z, ROUSSEAU D P L, et al. Removal of estrone, 17 alpha-ethinylestradiol, and 17-estradiol in algae and duckweed-based wastewater

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

treatment systems [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2010, 17(4): 824-833.

[9] ROBINSON B J, HELLOU J. Biodegradation of endocrine disrupting compounds in harbour seawater and sediments[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(21): 5713-5718.

[10] PARDESHI S K, PATIL A B. Solar photocatalytic degradation of resorcinol a model endocrine disrupter in water using zinc oxide [J]. Journal of Hazardous Material, 2009, 163(1): 561-591.

[11] 郑怀礼, 吴幼权, 高旭, 等. 环境激素邻苯二甲酸酯类净化技术研究进展[J]. 水处理技术, 2010, 36(1): 15-19.
ZHENG HUAI-LI, WU YOU-QUAN, GAO XU, et al. Progress of the purification technology of environmental hormone PAEs[J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(1): 15-19.

[12] 李悦, 王鹏, 赵宝秀. TiO_2/NiPECO 体系降解 DMP 的动力学和光电协同作用研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(2): 293-297.
LI YUE, WANG PENG, ZHAO BAO-XIU. Kinetic and photo-electro cooperation effect on degrading dimethy phthalate in TiO_2/Ni PECO system[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(2): 293-297.

[13] 郑怀礼, 谢礼国, 高旭, 等. 以 TEOS 为硅源的聚硅硫酸铁的制备与除藻性能的研究[J]. 土木建筑与环境工程, 2009, 31(6): 102-106.
ZHENG HUAI-LI, XIE LI-GUO, GAO XU, et al. Preparation of poly-ferric silicate sulfate(PPFS) from tetraethylorthosilicate and its algae removal performance [J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2009, 31(6): 102-106.

[14] 田秉辉, 葛小鹏, 潘纲, 等. PDADMAC 强化絮凝去除腐殖质类天然有机污染物的研究[J]. 环境科学, 2007, 28(1): 92-97.
TIAN BING-HUI, GE XIAO PENG, PAN GANG, et al. Study on the enhanced flocculation of the natural humus by polydiallyldimethylammonium chloride[J]. Environmental Science, 2007, 28(1): 92-97.

[15] 韩关根, 吴平谷, 王惠华, 等. 水中邻苯二甲酸酯类化合物去除方法实验研究[J]. 中国公共卫生, 2003, 19(2): 199-200.
HAN GUAN-GEN, WU PING-GU, WANG HUI-HUA, et al. Study on removement of phthalates in drinking water from municipal water supply system[J]. Chinese Journal of Public Health, 2003, 19(2) 199-200.

[16] ZHENG H L, SUN X P, HE Q, et al. Synthesis and trapping properties of dithiocarbamate macromolecule heavy-metal flocculants[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 11(4) 2464-2466.

[17] 刘秉涛, 姜安玺, 李瑞涛. 给水混凝处理中壳聚糖的助凝作用和机理[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40(12): 1945-1948.
LIU BING-TAO, JIANG AN-XI, LI RUI-TAO. Effect and mechanism of chitosan coagulation aid in flocculation treatment of water treatment of water supply[J]. Journal of Harbin Instiute of Technology, 2008, 40(12): 1945-1948.

[18] LIU D, LI F T, ZHANG B R. Removal of algal blooms in freshwater using magnetic polymer[J]. Water Science and Technology, 2009, 59(6): 1085-1091.

(编辑　胡英奎)

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net