

# 一种阴离子交换树脂的制备及其对饮用水原水中硝酸盐的吸附效果

任勇翔<sup>1, 2</sup>, 李梦轶<sup>1</sup>, 叶媛媛<sup>1</sup>, 朱菁<sup>1</sup>

(1. 西安建筑科技大学西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安 71055;

2. 西部建筑科技国家重点实验室(筹), 陕西 西安 71055)

**摘要:** 饮用水原水中的硝酸盐污染已引起全球广泛关注. 为经济高效地去除饮用水中的硝酸盐, 通过 1,4-二氯甲氧基丁烷和三乙胺分别对聚苯乙烯交联微球进行氯甲基化和胺化反应, 制得了一种大孔型强碱性阴离子交换树脂, 并利用傅里叶红外光谱法对其化学结构进行了表征. 结果表明: 制备的离子交换树脂具有良好选择性和再生性, 全交换容量为 2.4 mmol/g, 对硝酸盐静态吸附量为 18.34 mg/g, 动态吸附量为 17.85 mg/g, 离子交换柱的穿透时间和泄露时间分别为 10 h 和 12 h, 用 8% 氯化钠反冲再生时间为 1 h.

**关键词:** 离子交换树脂; 合成; 硝酸盐; 吸附效果

**中图分类号:** TU991.26

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1006-7930(2014)05-0726-05

饮用水原水中的硝酸盐污染已引起全球广泛关注, 已严重威胁了饮用水安全<sup>[1]</sup>. 我国《生活饮用水卫生标准》中规定  $\text{NO}_3^-$ -N 最高限值为 10 mg/L (水源受限地区为 20 mg/L), 但常规给水处理工艺难以对其高效去除. 硝酸根离子的去除方法可分为生物法、化学法、物理化学法等<sup>[2-4]</sup>. 物理化学法中的离子交换技术具有简单、高效、树脂经再生后可重复使用、投资和运行费用相对较低等优点, 较适于小规模供水系统脱除硝酸盐<sup>[5-7]</sup>. 目前, 市场上现有的代表性硝酸盐选择性离子交换树脂有国产华众 HZ-222 和进口漂莱特 A 520E 等. HZ-222 吸附量大于 A 520E, 但存在选择性及再生性差的不足<sup>[8]</sup>, 而进口树脂价格昂贵. 离子交换树脂的一般制备方法存在所用氯甲基化试剂氯甲醚及二氯甲醚有强烈的致癌性<sup>[9-10]</sup>且胺化试剂三甲胺难于运输贮存和操作控制<sup>[11]</sup>的缺陷. 而以 1,4-二氯甲氧基丁烷 (BCMB) 和液态三乙胺分别作为氯甲基化试剂和胺化试剂具有毒性低、反应条件温和、操作简便的优势<sup>[12-13]</sup>. 因此, 利用 BCMB 和三乙胺分别对聚苯乙烯交联微球进行氯甲基化反应和胺化反应, 旨在合成一种对硝酸盐吸附容量大、选择性和再生性较好、成本低廉、制备过程绿色安全的大孔型强碱性阴离子交换树脂.

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料与仪器

大孔型聚苯乙烯交联微球 (白球), 自制 (交联度为 4, 致孔率为 80%)<sup>[14]</sup>; 1,4-二氯甲氧基丁烷 (BCMB), 纯度 > 95%, 西安蓝晶生物科技有限公司; 三乙胺, 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司; 无水硫酸钠, 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司; 硝酸钾, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 硫酸钾, 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 碳酸氢钠, 分析纯, 郑州派尼; 硝酸银, 分析纯, 上海试剂一厂.

傅里叶红外分光光度计, IRPrestige-2 型, 日本岛津; 紫外可见分光光度计, 752N 型, 上海精密科学仪器有限公司; 振荡培养箱, BS-1EA 型, 常州国华电器有限公司.

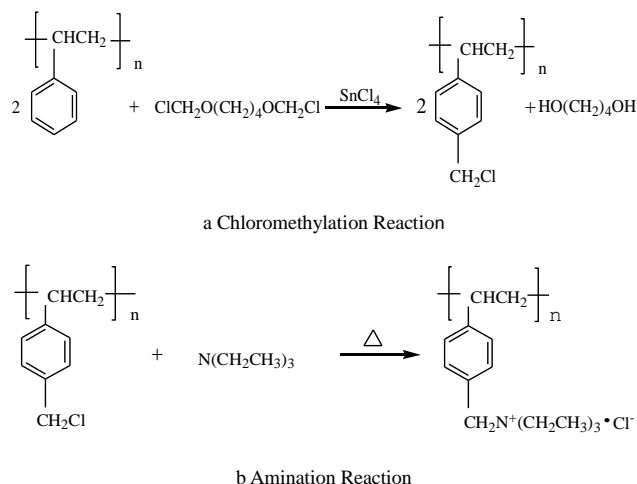


图 1 离子交换树脂合成示意图  
Fig.1 Synthesis of ion-exchange resin

收稿日期: 2014-04-23 修改稿日期: 2014-05-26

基金项目: 国家“水体污染控制与治理”科技重大专项 (2009ZX07212-002-004-003); 住房和城乡建设部 2012 年科学技术项目计划 (2012-7-21)

作者简介: 任勇翔 (1968-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事污水生物处理理论与资源化利用. E-mail: ryx@xauat.edu.cn

## 1.2 试验方法和内容

### 1.2.1 离子交换树脂的制备

制备过程反应方程式如图1所示。

将20 g白球置于500 mL锥形瓶中,加入200 mL二氯甲烷,溶胀过夜,加入35.96 g BCMB并搅拌均匀,再加入22.5 mL四氯化锡,搅拌反应6 h后,用1 mol/L稀盐酸处理混合液,过滤,除去氯化母液,依次用1,4-二氧六环、去离子水、乙醇洗涤树脂,45℃干燥后得氯甲基化的聚苯乙烯交联微球(氯球)备用。测得氯球的氯含量为12%。

称取60 g氯球置于500 mL三口瓶中,加入150 mL甲酰胺溶剂,溶胀过夜,加入85 mL三乙胺,60℃条件下搅拌反应8 h。待反应结束,将瓶中的反应物过滤弃母液,留微球,用去离子水洗至中性。将洗好微球置于锥形瓶中缓慢加入1 mol/L HCl调pH值为2左右,保温2 h后过滤弃母液,用去离子水洗至无Cl<sup>-</sup>析出,即得强碱性阴离子交换树脂。测得此离子交换树脂全交换容量为2.4 mmol/g。

此制备工艺具有试剂毒性低、反应时间短、试剂用量小、操作简便的优点,适合工业化绿色生产。

### 1.2.2 静态和动态吸附试验

#### (1) 静态试验

准确称取0.15 g树脂于100 mL锥形瓶中,加入50 mL 100 mg/L的硝酸钾溶液,恒温振荡,分析NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N的浓度变化;将吸附饱和的树脂用去离子水洗净后移至100 mL锥形瓶中,加入NaCl溶液再生。

#### (2) 动态试验

试验装置图2所示。

将树脂装满于直径2.2 cm,高38 cm的玻璃离子交换柱中,进水初始浓度50 mg/L,流速30 mL/min,自上而下流经离子交换柱,分析出水NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N的浓度变化;将吸附饱和的树脂用去离子水洗净后使NaCl溶液自下而上流经离子交换柱,流速30 mL/min,分析出水NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N的浓度变化。

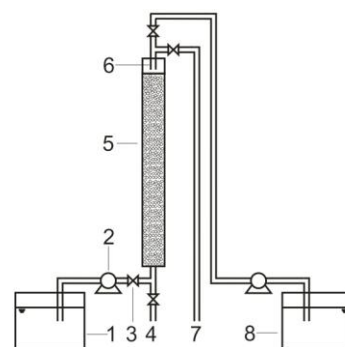
### 1.2.3 分析方法

离子交换树脂的化学结构分析采用傅里叶红外光谱法,全交换容量的测定依据《氯型强碱性阴离子交换树脂交换容量测定方法》(GB/T 11992-2008),含水率的测定依《离子交换树脂含水率测定方法》(GB5757-86)。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N用紫外分光光度法测定,Cl<sup>-</sup>采用AgNO<sub>3</sub>滴定法测定,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>采用HCl滴定法测定,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>采用铬酸钡分光光度法测定<sup>[15]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子交换树脂结构分析

傅里叶红外光谱如图3所示,图3中a、b、c分别为白球、氯球和离子交换树脂的傅里叶红外光谱曲线。比较三者的图谱可得出,在2500/cm~3500/cm范围内具有相似的特征吸收峰,此为离子交换树脂骨架的结构特征峰。b曲线上出现了2处明显的新特征吸收峰,包括1261/cm处和828/cm处。1261/cm处的振动峰为苯环上被-CH<sub>2</sub>Cl取代后,苯环上C-H键的面内弯曲振动峰;828/cm处的为对位二取代苯的特征吸收峰<sup>[16]</sup>,说明氯甲基已经成功取代了交联聚苯乙烯4号位上的氢,即已经制得了氯球;而c曲线中在1660/cm处有新的振动峰,1660/cm处振动峰为季胺盐的特征吸收峰<sup>[17]</sup>,可见,通过对氯球的胺化反应,得到了强碱性阴离子交换树脂。



(1. Regeneration liquid 2. Pump 3. Valve 4. Adsorption outlet 5. Ion-exchange column 6. Adsorption inlet 7. Regeneration outlet 8. Adsorption solution)

图2 动态试验装置图  
Fig.2 Continuous flow test device

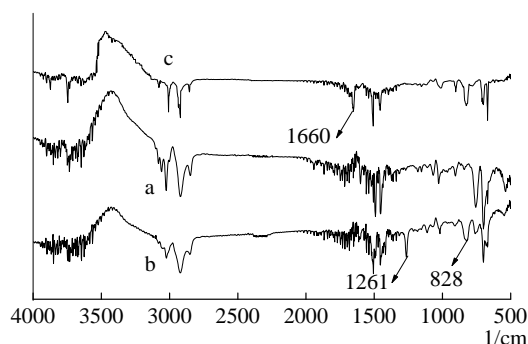


图3 傅里叶红外光谱曲线  
Fig.3 FTIR Spectors

2.2 静态试验

2.2.1 吸附动力学

20℃条件下离子交换树脂吸附硝酸盐的平衡曲线如图 4 所示.由图 4 可以看出,离子交换树脂对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的吸附量呈现先上升后基本保持不变的趋势,反应初期吸附速率较快,在 30 min 左右达到平衡状态.

对此离子交换树脂在 20℃条件下的硝酸盐吸附试验结果进行伪二级动力学模型拟合,从拟合的结果可得出吸附容量和吸附速率常数,并与相同条件下 A 520E 和 HZ-222 的参数<sup>[18]</sup>比较,结果如表 1 所示.

表 1 吸附容量和吸附速率常数  
Tab.1 Adsorption capacity and rate constant

Classification	Adsorption Capacity/mg g <sup>-1</sup>	Adsorption rate constant
Synthetic Resin	18.38	0.013
A 520E	15.17	0.060
HZ-222	21.50	0.026

由表 1 可以得出,此离子交换树脂的吸附容量高于 A 520E,但吸附速率常数低于其余二者.离子交换速率实质上取决于液膜扩散或颗粒扩散<sup>[19]</sup>.对 20℃条件下的数据分别进行液膜扩散方程和颗粒扩散方程拟合,得出线性相关系数 R<sup>2</sup> 分别为 0.893 5 和 0.962 5,说明此离子交换过程符合颗粒扩散方程,即颗粒扩散是影响其离子交换速率的主要因素.因此,在后续离子交换树脂的改良研究试验中,应采取减小粒径或增大孔径的措施以提高吸附过程中离子交换速率.

2.2.2 共存离子对硝酸盐吸附的影响

普通阴离子交换树脂的交换顺序为: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup><sup>[20]</sup>.因此,这些共存离子对离子交换树脂选择性吸附硝酸盐的影响顺序为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>Cl<sup>-</sup>>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.为了更直观地判断树脂吸附硝酸盐的选择性,定义选择性为<sup>[21]</sup>:

$$\alpha_{A/B} = \frac{(q_A / C_A)}{(q_B / C_B)}$$

式中: α<sub>A/B</sub> 为树脂对硝酸盐和竞争离子的选择性系数; q<sub>A</sub> 为竞争离子存在下树脂对硝酸盐的吸附量, mg/mL;

q<sub>B</sub> 为树脂对竞争离子的吸附量, mg/mL; C<sub>A</sub> 为硝酸盐的初始浓度, mg/L; C<sub>B</sub> 为竞争离子的初始浓度, mg/L.

根据我国《饮用水水质标准》中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的规定限值,分别测定在 550 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 250 mg/L Cl<sup>-</sup>, 250 mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>存在时树脂对硝酸盐的选择性系数,结果如表 2 所示.

表 2 离子交换树脂的选择性系数  
Tab.2 Selectivity coefficients of anion-exchange resin

Coexisting ions	Coexisting ions adsorption quantity /mg mL <sup>-1</sup>	Nitrate adsorption quantity (mg mL <sup>-1</sup> )	Selective coefficient
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.010	0.055	28.40
Cl <sup>-</sup>	0.024	0.049	5.10
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.035	0.045	3.16

由表 2 可知该离子交换树脂对 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的选择性系数分别为 28.40、5.10、3.16,表明离子交换树脂对硝酸根具有较好的选择吸附性,优于 A 520E 及 HZ-222<sup>[18]</sup>.

2.2.3 再生效果

用 8 %的氯化钠溶液对离子交换树脂进行再生,试验结果表明,再生 10 次后离子交换树脂的再生率仍保持在 98 %以上,说明此树脂的再生效果良好.

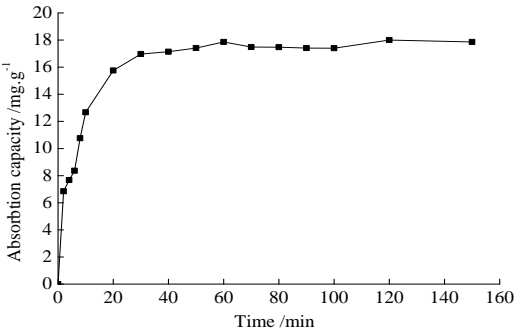


图 4 吸附平衡曲线  
Fig.4 Adsorption equilibrium curve

## 2.3 动态试验

### 2.3.1 连续流穿透曲线

对离子交换柱进行连续流试验,泄露后用 8 %氯化钠对其反冲再生,连续三次,得到穿透曲线如图 5 所示.从图 5 中可以看出,此离子交换树脂对硝酸盐具有显著的去除效果,出水  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度为 0.1 mg/L 左右,且三次的穿透曲线几乎一致,均在 10 h 左右达到穿透点,在 12 h 左右达到泄露点.由计算可得,此离子交换树脂动态吸附量为 17.85 mg/g,高于相同试验条件下 A 520E 和 HZ-222 动态吸附量,分别为 11.64 mg/g 和 13.88 mg/g<sup>[18]</sup>.此离子交换柱吸附硝酸盐效果显著且再生性能较好,适合于工业化生产的应用.

### 2.3.2 氯化钠浓度对连续流再生时间影响

对吸附饱和离子交换柱分别用 4 %和 8 %的氯化钠溶液进行反冲再生试验.结果表明,当用 8 %的氯化钠溶液再生时,1 h 即可将离子交换柱完全再生,而当氯化钠浓度将至 4 %时,再生时间延长至 2 h 左右.综合工业化生产的需要,应采用 8 %的氯化钠溶液作为再生液,再生废液为高浓度盐水可循环利用.

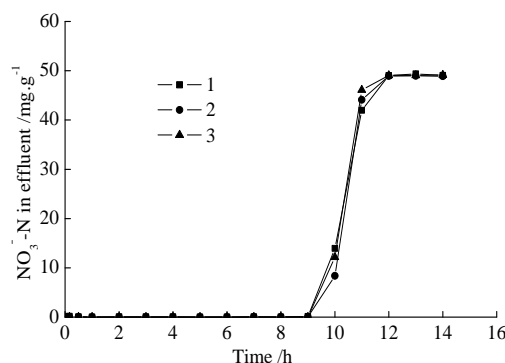


图 5 连续流穿透曲线

Fig.5 Continuous flow penetration curve

## 3 结论

利用 BCMB 和三乙胺分别对聚苯乙烯交联微球进行氯甲基化和胺化反应,制备出一种大孔型强碱性阴离子交换树脂,全交换容量为 2.4 mmol/g.此离子交换树脂对硝酸盐的吸附在 30 min 达平衡状态,静态吸附量为 18.34 mg/g,并对硝酸盐的吸附具有良好选择性和再生性;动态试验中离子交换柱的穿透时间和泄露时间分别为 10 h 和 12 h,动态吸附量为 17.85 mg/g,且离子交换柱的再生性能良好,再生液采用浓度为 8 %的氯化钠,再生时间为 1 h.

## 参考文献 References

- [1] Amit Bhatnagar, Mika Sillanpää A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2011 (168): 493-504.
- [2] SHARMA S K, SOBTI R C. Nitrate removal from ground water: A review [J]. E-Journal of Chemistry, 2012, 9(4): 1667-1675.
- [3] 张立辉,曹国民,盛梅,等.地下水硝酸盐去除技术进展 [J]. 净水技术, 2010, 29(5): 4-10.  
ZHANG Lihui, CAO Guomin, SHENG Mei, et al. Progress of the technological processes of nitrate removal in groundwater [J]. Water Purification Technology, 2010, 29 (5): 4-10.
- [4] 曹敬华,郑西来,潘明霞.萃取膜生物反应器去除地下水硝酸盐[J].西安建筑科技大学学报:自然科学版, 2006, 38 (4): 574-579.  
CAO Jinghua, ZHENG Xilai, PAN Mingxia, et al. Nitrate removed in groundwater using extractive membrane biological reactors [J]. J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech: Natural Science Edition, 2006, 38 (4): 574-579.
- [5] 宿程远,李伟光,刘兴哲.酸高温改性海泡石对单宁酸的吸附性能及其表面化学特性研究[J].西安建筑科技大学学报:自然科学版, 2012, 44 (2): 248-252.  
SU Chengyuan, LI Weiguang, LIU Xingzhe. Surface chemical characteristics of acid-thermal modified sepiolites and the adsorption performance of tannins [J]. J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech: Natural Science Edition, 2012, 44 (2): 248-252.
- [6] 张爱丽,刘玥,周集体,等.壳聚糖复合树脂对亚硝酸盐氮的吸附性能 [J]. 环境科学, 2009, 30 (2): 463-468.  
ZHANG Aili, LIU Yue, ZHOU Jiti. Adsorption property of chitosan composite resin for nitrite-nitrogen [J]. Environmental Science, 2009, 30 (2): 463-468.
- [7] PRIMO O, RIVERO M J, URTIAGA A M, et al. Nitrate removal from electro-oxidized landfill leachate by ion-exchange [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164: 389-393.
- [8] 王玉娇,任勇翔,叶媛媛,等.离子交换树脂吸附水中硝酸盐动力学及热力学研究 [J]. 给水排水(增刊), 2013 (39): 18-21.  
WANG Yujiao, REN Yongxiang, YE Yuanyuan, et al. Research of ion-exchange resin adsorption water nitrate dynamics and thermodynamics [J]. Water & Wastewater Engineering (Suppl.), 2013 (39): 18-21.
- [9] 金秋,赵林秀,原思国,等.醚键型超高交联吸附树脂对苯胺和苯酚的吸附性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29 (4): 74-78.  
JIN Qiu, ZHAO Linxiu, YUAN Xiguo, et al. Efficient removal of phenol and aniline in aqueous solution by hyper crosslinked resin containing ether bond [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29 (4): 74-78.

- [10] 郭秀云. 氯甲醚致癌性研究回顾 [J]. 化工劳动保护(工业卫生与职业病分册), 1995, 16 (6) 266-266.  
GUO Xiuyun. Review of chlorine methyl ether carcinogenicity [J]. Chemical Labor Protection (Industrial Hygiene and Occupational Disease), 1995, 16 (6):266-266.
- [11] 郭乃妮, 杨建洲, 杨连利. 基于三乙胺的环氧氯丙基三乙基氯化铵的合成 [J]. 纺织学报, 2009, 30 (2) 61-64.  
GUO Naini, YANG Jianzhou, YANG Lianli. Synthesis of triethylamine-based epoxychloropropyl triethylammonium chloride [J]. Journal of Textile Research, 2009, 30 (2): 61-64.
- [12] 申艳玲, 杨云峰, 高保娇, 等. 制备氯甲基化聚苯乙烯交联微球的新方法 [J]. 高等学校化学学报, 2007, 28 (3) 580-583.  
SHEN Yanling, YANG Yunfeng, GAO Baojiao. New method of preparing chloromethylated crosslinking polystyrene microspheres [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2007, 28 (3): 580-583.
- [13] 承玲, 许正文, 韩青. 超高交联树脂的功能基化及应用研究进展 [J]. 高分子通报, 2014 (3) 23-29.  
CHENG Ling, XU Zhengwen, HAN Qing. The review of preparation performance and application of chemical modified hyper-cross-linked resin [J]. Polymer Bulletin, 2014 (3) 23-29.
- [14] 徐晶. 交联聚苯乙烯微球的制备 [J]. 内蒙古石油化工, 2008 (12) 6-8.  
XU Jing. Preparation of cross linked polystyrene microspheres with micron size [J]. Inner Mongolia Petrochemical, 2008 (12) 6-8.
- [15] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M].4 版.北京:中国环境科学出版社 2002.  
State Environmental Protection Agency. Water and Wastewater Monitoring Method [M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [16] 施理纳. 有机化合物系统鉴定手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.  
SHI Lina. The Systematic Identification of Organic Compounds [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [17] 孟平蕊, 李良波, 秦怀侠, 等. 季铵盐烷基醚化阳离子聚乙烯醇制备及性能 [J]. 化工学报, 2006, 57 (7) 1718-1721.  
MENG Pinrui, LI Liangbo, QIN Huaixi, et al. Preparation and property of polycation PVA [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006, 57 (7) 1718-1721.
- [18] 王玉姣. 大孔阴离子树脂吸附水中硝酸盐的行为与机理研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.  
WANG Yujiao. A mechanism research on anion resin removing nitrate in drinking water [D]. Xi'an: J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech., 2013.
- [19] 李响, 魏荣卿, 高展, 等. 三甲胺型阴离子交换树脂的制备及其对 Cr(VI)的吸附性能 [J].过程工程学报, 2008,8(3): 494-498.  
LI Xiang, WEI Rongqing, GAO Zhan, et al. Preparation of trimethyl ammonium anion exchange resin and its adsorption to Cr(VI) [J].The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8 (3): 494-498.
- [20] Saba Samatya, Nalan Kabay, Umran Yuksel, et al. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins [J]. Reactive & Functional Polymers, 2006 (66): 1206-1214.
- [21] 陈敬军, 蒋柏泉. Fe (III)改性 D401 螯合树脂吸附微量砷(V)的研究 [J]. 南昌大学学报: 工科版, 2005, 27 (4): 25-28.  
CHEN Jingjun, JIANG Boquan. Research on absorption of trace arsenic(V) by Fe(III)-Modified chelating resin [J]. Journal of Nanchang University: Engineering & Technology, 2005, 27 (4): 25-28.

## A novel anion-exchange resin preparation and its adsorption effect on nitrate from the raw drinking water

REN Yongxiang<sup>1,2</sup>, LI Mengyuan<sup>1</sup>, YE Yuanyuan<sup>1</sup>, Zhu Jing<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Northwestern Water Resource and Environment Ecology, Ministry of Education, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China; 2.State Key Laboratory of Architecture Science and Technology in West China(XAUAT), Xi'an 710055, China)

**Abstract:** Nitrate pollution in the raw drinking water has caused widespread concern in the world. To develop cost-effective technology to remove the nitrate from raw drinking water, using 1,4-Bis(chloromethoxy) butane and triethylamine, a strong basic anion-exchange resin was prepared via chloromethylation and amination of the crosslinked polystyrene microsphere. The chemical structure of resin was characterized by Fourier Infrared Spectroscopy. The results showed that the resin had the good selectivity and reproducibility, the anion-exchange resin exchange capacity was 2.4 mmol/g, and the static capacity for nitrate adsorption was 18.34 mg/g. During the continuous flow test of anion-exchange column, the dynamic adsorption capacity was 17.85 mg/g, and the through time and leaking time were 10 h and 12 h, respectively. The regeneration time was 1 h by using 8 % sodium chloride solution.

**Key words:** anion-exchange resin; synthesis; nitrate; adsorption effect

(本文编辑 沈波)