

DK型纳滤膜对水中微量邻苯二甲酸酯的吸附及截留特性

金叶¹, 吴礼光^{1,2}, 张林³

(1. 浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 城市水资源开发利用(北方)国家工程研究中心浙江研究与开发基地, 杭州 310012; 3. 浙江大学化学工程与生物工程学系, 杭州 310027)

[摘要] 邻苯二甲酸酯(PAEs)是一类典型的环境激素,对人体健康具有较大的危害。本文采用DK型纳滤膜去除水中微量邻苯二甲酸酯,分析了水中微量邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸正二丁酯(DNBP)和邻苯二甲酸异二丁酯(DIBP)等在DK型纳滤膜表面的吸附行为,考察了4种邻苯二甲酸酯的辛醇/水分配系数($\log K_{ow}$)和相对分子质量(M_w)对其在DK型纳滤膜表面的吸附和膜的截留特性的影响。结果表明Freundlich吸附方程能较好地描述4种邻苯二甲酸酯在DK型纳滤膜表面的动态吸附行为;DK型纳滤膜对水中微量邻苯二甲酸酯的截留特性表现为膜面吸附作用和膜孔筛分效应,吸附平衡后的截留机理取决于膜孔的筛分效应,DK型纳滤膜对DMP、DEP、DNBP、DIBP的截留率分别为55%、78%、96%和96.8%(0.5 MPa, 30 °C, DMP、DEP、DNBP、DIBP浓度均为300 $\mu\text{g/L}$),表明DK型纳滤膜能高效去除水中的DNBP和DIBP。

[关键词] 邻苯二甲酸酯;纳滤;吸附;截留

[中图分类号] X52 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)07-0036-06

1 前言

邻苯二甲酸酯(PAEs)常用作塑料增塑剂,在生产使用过程中将不可避免地被引入水环境中。PAEs具有雌激素活性,是一种典型的环境内分泌干扰物,对人体内分泌系统的影响和危害已越来越受到人们的关注。目前,在我国众多的江河、湖泊等水环境中均能检测出PAEs的存在^[1-5]。我国2006年颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中,邻苯二甲酸二乙酯和邻苯二甲酸二丁酯作为非常规水质指标已被列入^[6]。因此水中微量PAEs的去除对保障饮用水安全,保护人的身体健康具有重要意义。

目前处理PAEs的方法主要有吸附法^[7-9]、光催化降解法^[10,11]以及生物降解法^[12-15],但它们都存在处

理周期长、效率低、成本较高等缺点^[6-8]。纳滤膜在饮用水深度处理中具有处理后的水质好且稳定等优点,近年来在水中天然有机物(NOM)、环境内分泌干扰物(EDCs)、药物和个人护理品(PPCPs)^[16-23]等低浓度有机物的去除中发挥了重要作用,可实现“最大程度地去除原水中的有毒有害物质”的水质目标^[24]。例如,Yoon等考察了纳滤和超滤组合工艺对饮用水中21种EDCs和PPCPs的截留效果,发现纳滤膜的截留机理既有疏水性吸附又有膜孔的机械筛分截留,而超滤膜主要是靠疏水性吸附来截留EDCs^[18]。

本文考察了邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸正二丁酯(DNBP)和邻苯二甲酸异二丁酯(DIBP)等在DK型纳滤膜表面的动态吸附行为,分析了4种PAEs的分子结构参数和物性对其在DK型纳滤膜表面吸附和膜截留性能

[收稿日期] 2014-05-05

[基金项目] 浙江省重大科技专项(2009C03006-2);国家自然科学基金重点项目(51238006)

[作者简介] 吴礼光,1964年出生,男,安徽枞阳县人,教授,博士,主要从事环境功能材料与分离膜、饮用水深度处理与安全保障技术研究;
E-mail: wulg64@mail.zjgsu.edu.cn

的影响,并探讨了DK型纳滤膜对PAEs的截留机理。

2 材料与方法

2.1 纳滤膜

选用GE公司DK型纳滤膜(其性质与指标见表1),采用配水方式,将纯度大于99%的PAEs溶于超纯水中配制成一定浓度的水溶液进行试验。

表1 DK型纳滤膜的性质

Table 1 Characteristics of DK nanofiltration membranes

性质	指标
截留分子量(MWCO)/(g·mol ⁻¹)	150~300
表面电荷(pH=7)	负电荷
纯水通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	36.0
MgSO ₄ 截留率/%	98
膜孔径/nm ^[25]	0.55
接触角/(°) ^[26]	31
运行pH范围	2~11
膜材料	聚酰胺

注:纯水通量和脱盐率的测试条件为2 000 mg/L MgSO₄, 0.5 MPa, 25 °C;其他数据来自GE公司

2.2 吸附试验

动态吸附试验参见文献[27]。

2.3 截留试验

在膜表面的PAEs动态吸附达到平衡后进行截留试验。纳滤膜的通量(J)和对PAEs的截留率(R)分别为:

$$J = V_p / (A \times t) \quad (1)$$

$$R = (1 - C_p / C_t) \times 100\% \quad (2)$$

式(1)和式(2)中, V_p 为透过液体积,L; A 为膜元件的有效膜面积,m²; t 为运行操作时间,h; C_t 为截留试验中原水的PAEs浓度,mg/L; C_p 为渗透液中PAEs的浓度,mg/L。

2.4 分析方法

原水、透过水和浓水中PAEs的浓度均采用高效液相色谱(Agilent 1100)进行分析。

3 结果与讨论

3.1 PAEs在DK型纳滤膜表面的吸附

3.1.1 吸附行为

试验测定了30 °C,浓度分别为300 μg/L、600 μg/L、1 000 μg/L时DMP、DEP、DNBP和DIBP在DK型纳滤膜表面的动态吸附行为,吸附曲线如图1所示。众所周知,吸附质的浓度和亲疏水性对吸附作用有重要影响,通常吸附剂的饱和吸附量随吸附质浓度的增加而增大。PAEs的亲疏水性常用辛醇/水分配系数(log K_{ow})来表示。

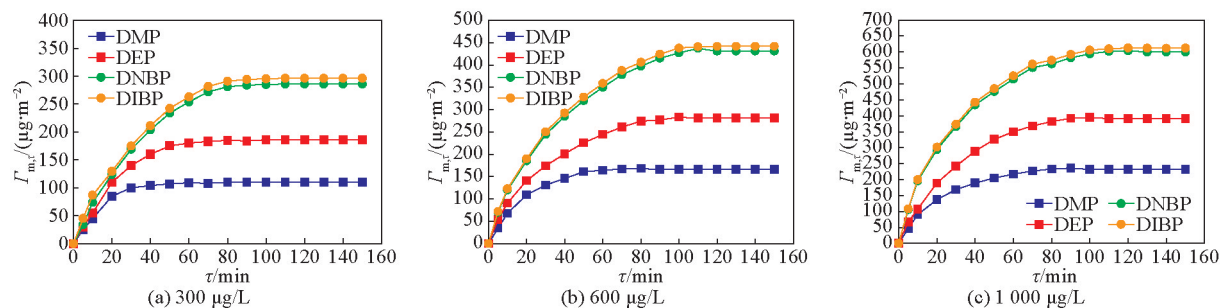


图1 PAEs在DK型纳滤膜表面的吸附曲线

Fig. 1 Adsorption curves of PAEs on DK nanofiltration membrane surface

图2是DMP、DEP、DNBP和DIBP的log K_{ow} 与DK型纳滤膜的饱和吸附量之间的关系。从图2可以看出,DMP、DEP、DNBP在DK型纳滤膜表面的饱和吸附量大小与其log K_{ow} 大小顺序一致,表明PAEs的疏水性越强,单位膜面积吸附的PAEs越多。这与Kiso的研究发现醋酸纤维素膜对大部分疏水性有机物的吸附去除率随有机物log K_{ow} 的增大而增大是一致的^[28]。

3.1.2 吸附等温线

为深入了解PAEs在DK型纳滤膜表面的吸附特性以及表征这种吸附的等量关系,通过拟合DMP、DEP、DNBP和DIBP在DK型纳滤膜表面的吸附等温线的方法,进一步定量分析DK型纳滤膜对PAEs的吸附。

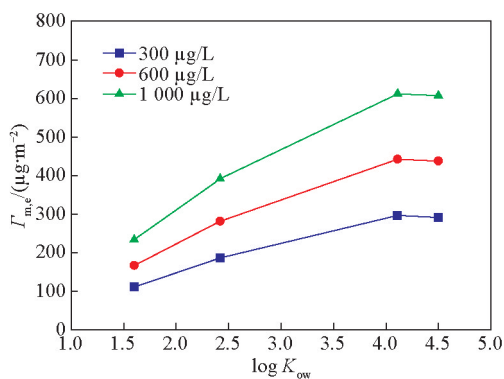


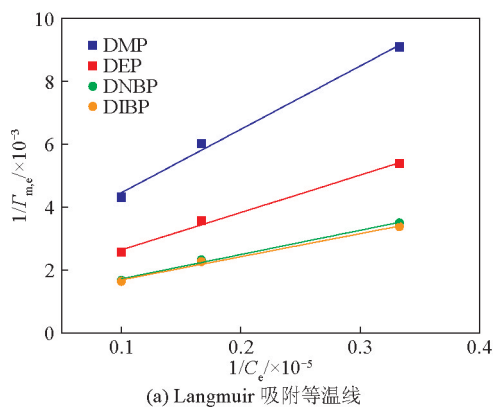
图2 PAEs的 $\log K_{ow}$ 对DK型纳滤膜的饱和吸附量的影响
Fig. 2 Influence of PAEs $\log K_{ow}$ on the equilibrium adsorption capacity of DK nanofiltration membrane

吸附等温线是在一定温度下,吸附剂与吸附质达到吸附平衡时,溶液中吸附质浓度和吸附剂表面吸附质浓度的关系曲线。在吸附平衡研究中,Langmuir吸附方程和Freundlich吸附方程是两种常见的吸附等温式。

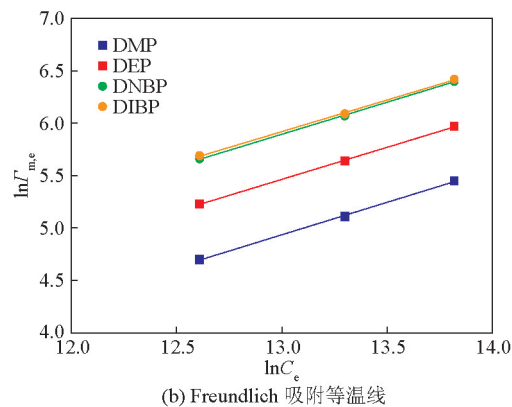
Langmuir吸附方程表达式为:

$$\Gamma_{m,e} = Q_0 b C_e / (1 + b C_e) \quad (3)$$

$$1/\Gamma_{m,e} = 1/Q_0 b C_e + 1/Q_0 \quad (4)$$



(a) Langmuir 吸附等温线



(b) Freundlich 吸附等温线

图3 PAEs在DK型纳滤膜表面的Langmuir和Freundlich吸附等温线(25 °C)

Fig. 3 Langmuir and Freundlich adsorption isotherms of PAEs on DK nanofiltration membrane surface (25 °C)

表2 PAEs在DK型纳滤膜表面的Langmuir和Freundlich吸附等温线拟合参数(25 °C)

Table 2 Fitting parameters for Langmuir and Freundlich adsorption isotherms of PAEs on DK nanofiltration membrane surface (25 °C)

PAEs	Langmuir			Freundlich		
	$Q_0/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2})$	$b/(\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1})$	R^2	K	$1/n$	R^2
DMP	406.9	0.001 224	0.993 5	0.044 9	0.618 3	0.999 2
DEP	685.0	0.001 231	0.994 1	0.078 5	0.615 8	0.999 5
DNBP	1 045.8	0.001 243	0.993 8	0.123 4	0.614 0	0.999 3
DIBP	1 041.9	0.001 310	0.993 2	0.148 8	0.601 9	0.999 3

式(3)和式(4)中, $\Gamma_{m,e}$ 为平衡吸附量, $\mu\text{g}/\text{m}^2$; C_e 为平衡浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$; Q_0 为饱和吸附量, $\mu\text{g}/\text{m}^2$; b 为吸附常数, $\text{L}/\mu\text{g}$ 。

Freundlich吸附方程表达式为:

$$\Gamma_{m,e} = K \times C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$\ln \Gamma_{m,e} = (1/n) \ln C_e + \ln K \quad (6)$$

式(5)和式(6)中, $1/n$ 和 K 为吸附常数。

分别用Langmuir吸附方程和Freundlich吸附方程拟合DMP、DEP、DNBP和DIBP在DK型纳滤膜表面的吸附等温线,拟合结果如图3所示,对应的吸附等温线拟合参数见表2。由数据可知,Langmuir吸附等温线的相关系数 R^2 值显示为0.99,但Freundlich吸附等温线的相关系数 R^2 值达到0.999以上,说明Freundlich吸附方程能较好地描述PAEs在DK型纳滤膜表面的动态吸附行为。Freundlich吸附方程是基于非均一吸附剂表面的经验公式^[29]。由于实际的纳滤膜表面是不均匀的,有研究表明纳滤膜对水中污染物的吸附一般都符合Freundlich吸附方程。这与笔者的研究结果相一致。

在 Freundlich 吸附方程中, $1/n$ 是吸附容量指数, 它反映膜吸附量随浓度增加的程度。通常情况下, $1/n$ 在 0.1~0.5, 表明吸附质易于被吸附剂吸附; 而 $1/n$ 大于 2 表明吸附质难以被吸附剂吸附。 K 值是表征膜吸附容量的一个参数, K 值越大, 膜吸附容量越大。

从表 2 可以看出, DMP、DEP、DNBP 和 DIBP 的 $1/n$ 均在 0.61 左右, 表明 DK 型纳滤膜较易吸附 DMP、DEP、DNBP 和 DIBP, 且 DMP、DEP 和 DNBP 在 DK 型纳滤膜表面的吸附量随浓度增大的程度相同; DIBP 在 DK 型纳滤膜表面的吸附量随浓度增大的速度略小于 DNBP; 4 种 PAEs 的 K 值依次增大, $K_{DIBP} > K_{DNBP} > K_{DEP} > K_{DMP}$, 表明 DMP、DEP、DNBP 和 DIBP 在 DK 型纳滤膜表面的吸附容量依次增大。

3.2 DK 型纳滤膜对 PAEs 的截留特性

图 4 所示为 DK 型纳滤膜对 DMP、DEP、DNBP 和 DIBP 的截留特性(操作压力为 0.5 MPa, 温度为 30 °C, PAEs 浓度为 100 $\mu\text{g/L}$)。从图 4 可以看出, DK

型纳滤膜对 4 种 PAEs 的表观截留率和通量均随运行时间的增加而逐渐降低, DMP、DEP、DNBP 和 DIBP 的表观截留率分别从初始的 66%、89%、99% 和 99.3% 降到膜吸附达到平衡时的 55%、78%、96% 和 96.8%, 通量分别从初始的 36 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、35 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、32 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 32 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降到膜吸附达到平衡时的 33 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、32 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、29 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 29 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。这是因为在初始阶段 DMP、DEP、DNBP 和 DIBP 在 DK 型纳滤膜表面的吸附量随运行时间的增加而逐渐增大, 直至达到吸附平衡后吸附量保持不变。表现为初始阶段 DK 型纳滤膜对 4 种 PAEs 的表观截留包含膜表面的吸附截留和膜孔的机械筛分截留; 达到吸附平衡后, DK 型纳滤膜对 4 种 PAEs 的表观截留就是膜孔的机械筛分截留。这与文献报道^[30,31]的吸附作用只在过滤初期阶段对膜去除有积极作用, 当膜吸附达到饱和时, 吸附在膜表面的 PAEs 会溶解扩散穿透膜, 从而使去除率较初期有所下降相一致。

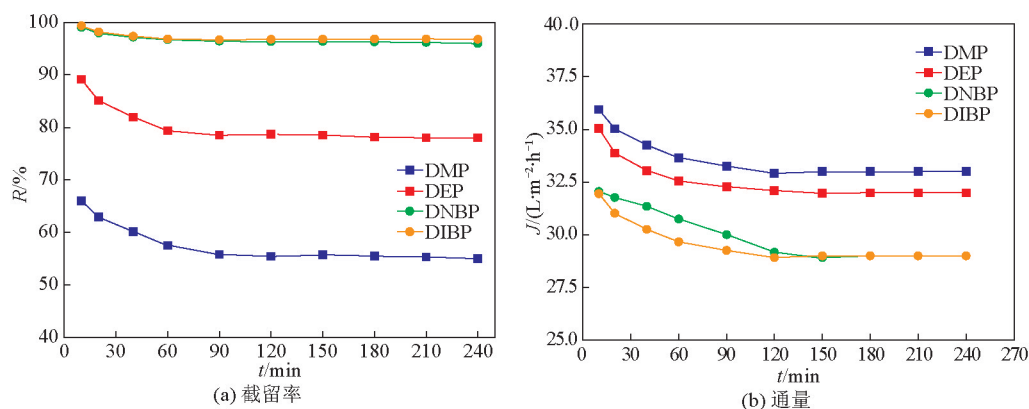


图 4 DK 型纳滤膜对 PAEs 的截留特性

Fig. 4 Rejection characteristics of DK nanofiltration membrane with PAEs

另外, PAEs 的相对分子质量 (M_w) 和辛醇/水分配系数 ($\log K_{ow}$) 对纳滤膜截留特性的影响如图 5 所示(操作压力为 0.5 MPa, 温度为 30 °C, PAEs 浓度为 100 $\mu\text{g/L}$)。从图 5 可以看出, 吸附平衡后, DK 型纳滤膜对 DMP、DEP、DNBP 的截留率大小与其相对分子质量 (M_w) 和 $\log K_{ow}$ 的大小顺序相同; 由于位阻效应, DIBP 的表观截留率稍高于 DNBP。这表明 DK 型纳滤膜对 PAEs 的截留机理取决于膜表面的

吸附作用以及膜孔的筛分效应。

4 结语

1) DMP、DEP、DNBP 和 DIBP 在 DK 型纳滤膜表面的吸附行为可用 Freundlich 吸附方程 $\Gamma_{m,e} = K \times C_e^{1/n}$ 较好描述, 吸附容量指数 $1/n$ 均在 0.61 左右, 吸附容量 K 分别为 0.044 9、0.078 5、0.123 4 和 0.148 8。

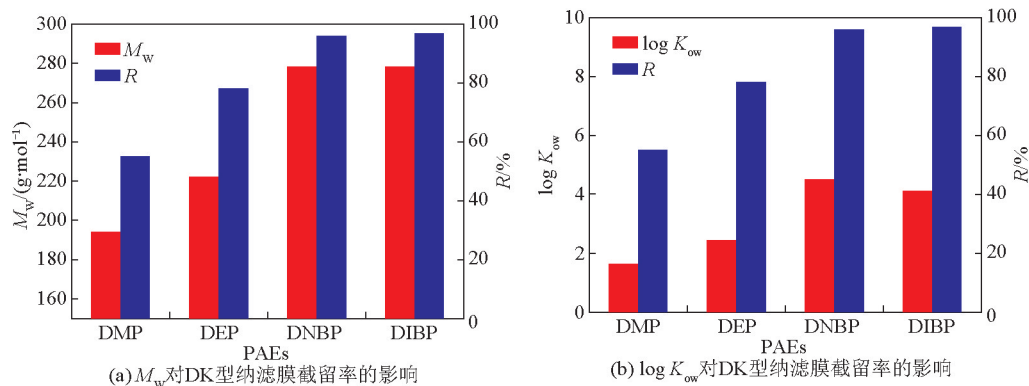


图5 PAEs的 M_w 和 $\log K_{ow}$ 对DK型纳滤膜截留特性的影响

Fig. 5 Rejection characteristics of DK nanofiltration membrane as a function of M_w and $\log K_{ow}$ of PAEs

2) DK型纳滤膜对DMP、DEP、DNBP和DIBP的截留特性表现为在初始阶段为膜表面的吸附和膜孔的筛分,膜吸附达到平衡后截留机理取决于膜孔的筛分效应。对浓度为100 μg/L的DMP、DEP、DNBP和DIBP水溶液,在操作压力为0.5 MPa,温度为30 ℃,膜吸附达到平衡的情况下,DK型纳滤膜对DMP、DEP、DNBP和DIBP的截留率分别可达55%、78%、96%和96.8%。

参考文献

- [1] Wang Fan, Xia Xinghui, Sha Yujuan. Distribution of phthalic acid esters in Wuhan section of the Yangtze River, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1-3): 317-324.
- [2] 沙玉娟, 夏星辉, 肖翔群. 黄河中下游水体中邻苯二甲酸酯的分布特征[J]. 中国环境科学, 2006, 26(1): 120-124.
- [3] 刘敏, 林玉君, 曾锋, 等. 城区湖泊表层沉积物中邻苯二甲酸酯的组成与分布特征[J]. 环境科学学报, 2007, 27(8): 1377-1383.
- [4] 邵晓玲, 马军. 松花江水中13种内分泌干扰物的初步调查[J]. 环境科学学报, 2008, 28(9): 1910-1915.
- [5] 陆洋, 袁东星, 邓永智. 九龙江水源水及其出厂水邻苯二甲酸酯污染调查[J]. 环境与健康杂志, 2007(9): 703-705.
- [6] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB 5749—2006生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [7] Chen Chih-Yu, Chen Chiing-Chang, Chung Ying-Chien. Removal of phthalate esters by α -cyclodextrin-linked chitosan bead [J]. Bioresource Technology, 2007, 98(13): 2578-2583.
- [8] 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.
- [9] Adhoum Nafaâ, Monser Lotfi. Removal of phthalate on modified activated carbon: Application to the treatment of industrial wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2004, 38(3): 233-239.
- [10] Ooka Chihiro, Yoshida Hisao, Suzuki Kenzi, et al. Highly hydrophobic TiO₂ pillared clay for photocatalytic degradation of organic compounds in water [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 67(2/3): 143-150.
- [11] Kaneco Satoshi, Katsumata Hideyuki, Suzuki Tohru, 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.
- [12] Roslev Peter, Vorkamp Katrin, Aarup Jakob, et al. Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant [J]. Water Research, 2007, 41(5): 969-976.
- [13] Gavala Hariklia N, Alatrliste-Mondragon Felipe, Iranpour Reza, et al. Biodegradation of phthalate esters during the mesophilic anaerobic digestion of sludge [J]. Chemosphere, 2003, 52(4): 673-682.
- [14] Oliver R, May E, Williams J. Microcosm investigations of phthalate behaviour in sewage treatment biofilms [J]. The Science of the Total Environment, 2007, 372(2/3): 605-614.
- [15] Oliver Roly, May Eric, Williams John. The occurrence and removal of phthalates in a trickle filter STW [J]. Water Research, 2005, 39(18): 4436-4444.
- [16] Braeken L, Van der Bruggen B. Feasibility of nanofiltration for the removal of endocrine disrupting compounds [J]. Desalination, 2009, 240(1-3): 127-131.
- [17] Yoon Yeomin, Westerhoff Paul, Snyder Shane A, et al. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 270(1/2): 88-100.
- [18] Yoon Yeomin, Westerhoff Paul, Snyder Shane A, et al. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes [J]. Desalination, 2007, 202(1-3): 16-23.
- [19] Benitez F Javier, Acero Juan L, Real Francisco J, et al. Removal of phenyl-urea herbicides in ultrapure water by ultrafiltration and nanofiltration processes [J]. Water Research, 2009, 43(2): 267-276.
- [20] Acero Juan L, Benitez F Javier, Teva Fernando, et al. Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 163(3): 264-272.
- [21] Snyder Shane A, Adham Samer, Redding Adam M, et al. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals [J]. Desalination, 2007, 202(1-3): 156-181.
- [22] Cases V, Alonso V, Argandoña V, et al. Endocrine disrupting compounds: A comparison of removal between conventional ac-

- tivated sludge and membrane bioreactors [J]. *Desalination*, 2011, 272(1-3): 240-245.
- [23] Acero Juan L, Benitez F Javier, Leal Ana I, et al. Membrane filtration technologies applied to municipal secondary effluents for potential reuse [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1-3): 390-398.
- [24] Yangali-Quintanilla V, Sadmani A, McConville M, et al. Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes [J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2349-2362.
- [25] Ahmad A L, Tan L A, Shukor S R. Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(1): 71-77.
- [26] Tanninen Jukka, Platt Samatha, Weiss Andreas, et al. Long-term acid resistance and selectivity of NF membranes in very acidic conditions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 240(1/2): 11-18.
- [27] 金叶. 纳滤膜去除水中微量邻苯二甲酸酯的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2011.
- [28] Kiso Y. Factors affecting adsorption of organic solutes on cellulose acetate in an aqueous solution system [J]. *Chromatographia*, 1986, 22(1-6): 55-58.
- [29] 近藤精一, 石川达雄, 安倍郁夫. 吸附科学(第二版) [M]. 李国希, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [30] Yoon Y, Westerhoff P, Yoon J, et al. Removal of 17 β estradiol and fluoranthene by nanofiltration and ultrafiltration [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2004, 130(12): 1460-1467.
- [31] Yoshiaki Kiso, Yosuke Sugiura, Takane Kitao, et al. Effects of hydrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 192(1/2): 1-10.

Adsorption dynamics and rejection characteristics of phthalic acid esters in DK nanofiltration membrane

Jin Ye¹, Wu Liguang^{1,2}, Zhang Lin³

(1. School of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China; 2. National Engineering Research Center of Urban Water Resources, R&D Base in Zhejiang, Hangzhou 310012, China; 3. Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

[Abstract] The removal of trace phthalic acid esters (PAEs) in water used DK nanofiltration membrane has been investigated. The adsorption behavior of dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), di-*n*-butyl phthalate (DNBP) and di-*iso*-butyl phthalate (DIBP) were analyzed. Influence of M_w and $\log K_{ow}$ of PAEs on the equilibrium adsorption capacity and rejection characteristics of DK nanofiltration membrane was also explored. It was found that adsorption isotherms of PAEs in DK nanofiltration membrane fit the Freundlich adsorption equation well. The rejection characteristics of PAEs involved the retention of adsorption and the retention of membrane pore before adsorption reaches saturation. After adsorption reaches saturation, the rejection mechanisms of PAEs could be described by pore model, and rejection rate (R) of DMP, DEP, DNBP and DIBP were 55 %, 78 %, 96 % and 96.8 % (0.5 MPa, 30 °C, PAEs' concentrations are 300 $\mu\text{g/L}$), respectively. The results indicated that the trace DNBP, DIBP in water could be rejected very effectively by DK nanofiltration membrane.

[Key words] phthalic acid esters; nanofiltration; adsorption; rejection