

# 聚磷硫酸铁混凝去除邻苯二甲酸酯类环境激素

郑怀礼<sup>1</sup>, 范伟<sup>1</sup>, 焦世珺<sup>1</sup>, 何强<sup>1</sup>, 关庆庆<sup>1</sup>, 姚秉华<sup>2</sup>, 卢伟<sup>1</sup>

(1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 西安理工大学应用化学系, 西安 710048)

**摘要:**基于磷酸根对聚合硫酸铁(PFS)的强增聚作用,以聚合硫酸铁、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 为原料,研制出一种新型复合絮凝剂聚磷硫酸铁(PPFS)。通过红外图谱(IR)和电镜扫描(SEM)分析,对PPFS的结构进行了表征,对其絮凝机理进行了探讨,并考察了PPFS的投加量、 $n\text{PO}_4^{3-}/n\text{Fe}^{3+}$ 和碱化度对邻苯二甲酸酯类去除效果的影响。结果表明:PPFS对邻苯二甲酸酯类具有良好去除效果,当投加量为  $70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $n\text{PO}_4^{3-}/n\text{Fe}^{3+}$ 为0.3、碱化度为30%时,邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的去除率分别为67.93%、84.55%、90.88%和88.69%。

**关键词:**聚磷硫酸铁(PPFS);复合絮凝剂;邻苯二甲酸酯类(PAEs);环境激素

中图分类号:X703.5; TQ085 文献标志码:A 文章编号:1674-4764(2012)03-0129-04

## Coagulation Removal of Phthalic Acid Esters Environmental Hormones by Polymeric Phosphate Ferric Sulfate

ZHENG Huaili<sup>1</sup>, FAN wei<sup>1</sup>, JIAO Shijun<sup>1</sup>, HE qiang<sup>1</sup>, GUAN qingqing<sup>1</sup>,  
YAO binghua<sup>2</sup>, LU wei<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Regions Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China;

2. The Faculty of Sciences, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China)

**Abstract:**Based on the strong poly role of phosphate on polymeric ferric sulfate (PFS), with PFS and  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  as raw materials, a new type of composite flocculant polymeric phosphate ferric sulfate (PPFS) was developed. The structure of PPFS was characterized by IR and SEM, and the mechanism of flocculation was analyzed. The factors affecting phthalic acid esters (PAEs) removal were discussed, including dosage,  $n\text{PO}_4^{3-}/n\text{Fe}^{3+}$  and alkalization degree. The results indicate that PPFS has good removal effect to PAEs. When the dosage is  $70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $n\text{PO}_4^{3-}/n\text{Fe}^{3+}$  is 0.3 and alkalization degree is 30%, the removal rate of dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate and bis (2-ethylhexyl) phthalate are 67.93%, 84.55%, 90.88%, 88.69%, respectively.

**Key words:** polymerit phosphate ferric sulfate; composite flocculant; phthalic acid esters; environmental hormones

邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)是一类重要的环境激素(也称内分泌干扰物质),对生物体和人类有雌激素的作用,危害人体正常激素分泌,可以导致内分泌失调,出现生殖病变,还可损害动物肝脏,有

致癌作用<sup>[1-3]</sup>。近年来,随着工业生产和塑料制品的使用,塑料垃圾的大量增加,使得邻苯二甲酸酯不断进入环境,目前已成为全球性的最普遍的有机污染物之一。因此,邻苯二甲酸酯的去除已成为水资源

收稿日期:2011-10-11

基金项目:国家自然科学基金(51078366);国家水污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07315-002-01-02);重庆市工业发展基金(10-cxy-09)

作者简介:郑怀礼(1957-),男,教授,博士生导师,主要从事水污染防治研究,(E-mail)zhhl@cqu.edu.cn.

保护和给水净化处理中一项非常重要的新课题<sup>[4-7]</sup>。

强化混凝是去除水中有机物的一种可行且有效的途径,相对其他处理工艺,其成本较低且在原有处理设备上稍作改造就可实施。强化混凝的核心工艺是优质絮凝剂的选择。铁系无机高分子絮凝剂是目前有极好的发展和应用前景的有效絮凝剂之一,目前有取代对人体有害的铝盐絮凝剂的趋势<sup>[8-11]</sup>。聚磷硫酸铁(简称PPFS)是基于磷酸根对聚合硫酸铁(PFS)的强增聚作用,在聚合硫酸铁(简称PFS)中引入了适量的磷酸盐,使得PPFS中产生了新一类高电荷的带磷酸根的多核中间络合物<sup>[12-14]</sup>,与传统的无机絮凝剂相比较,其具有絮体形成快、颗粒密度大、沉降速度快等特点,且有安全无毒、对水温和pH值适应范围广的优点<sup>[15]</sup>。本文以重庆嘉陵江江水为研究对象,考察了PPFS对江水中邻苯二甲酸酯类环境激素的去除效果。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 材料

聚合硫酸铁(PFS),工业级,重庆蓝洁自来水净化公司提供;无水磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ),AR级,国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH),AR级,重庆川东化工有限公司化学试剂厂。

### 1.2 聚磷硫酸铁的制备方法

取一定体积的聚合硫酸铁溶液于锥形瓶中,然后按预先设定的磷铁摩尔比定量加入 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,反应一定时间后加入一定量的氢氧化钠调节其碱化度,在水浴条件下反应一段时间后得深红棕色液体产品,熟化24h即得PPFS。

### 1.3 絮凝试验方法

实验时,取2L江水,调节六联电动搅拌器搅拌速度分别为快速( $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ )搅拌1min,中速( $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ )搅拌3min,慢速( $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ )搅拌5min。在快速搅拌结束时测定zate电位。搅拌结束后沉降半个小时后,取上清液,测定有机物含量。

### 1.4 分析测试仪器

六联电动搅拌器(深圳中润水工有限公司);pHs-3c型精密酸度计(上海电光器件厂),550 Series II红外光谱分析仪(梅特勒-托利多仪器有限公司),Qattro mico G-MS/MS气质联用仪(美国Waters公司),VEGA II LMU扫描电子显微镜(捷克TESCAN公司),Zetasizer Nano ZS90纳米粒度及Zeta电位分析仪(英国马尔文公司)。

### 1.5 微污染水来源及其特性

实验用水取自重庆嘉陵江某取水口。实验所测指标为列入美国环保局(EPA)129种重点控制的污染物名单中的6种邻苯二甲酸酯类化合物,包括邻

苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)。水质见表1。

表1 江水中邻苯二甲酸酯类环境激素的浓度

g · L <sup>-1</sup>					
DMP	DEP	DBP	DEHP	DOP	BBP
0.063	0.038	0.276	2.414	未检出	未检出

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外图谱(IR)分析

将PPFS和PFS在60℃下真空干燥、粉碎后,采用溴化钾压片法测定其红外图谱,见图1。图1中PFS的红外图谱在波数为 $3400\text{ cm}^{-1}$ 处有一强的宽吸收峰,是聚合铁中与铁离子相连的—OH和样品中吸附水分子中的—OH基团的伸缩振动产生的,在波数 $1640\text{ cm}^{-1}$ 处为水峰,是H—O—H的伸缩振动产生的,在波数为 $3200\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 处的峰形较宽,峰面积增加,而每一个凸点均代表特定能量的氢键,故说明PFS中是以羟桥连接为主的聚合物,且其内部结合的羟基比较复杂。在图中的 $1036\text{ cm}^{-1}$ 处有明显的Fe—O—H的弯曲振动的特征吸收峰,在 $1114\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 处有一中等强度吸收峰,据相关资料分析,它们可能是Fe—OH—Fe或Fe—O—Fe的弯曲振动。另外红外光谱图中 $2361$ 、 $1223$ 、 $489\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰应为 $\text{HSO}_4^-$ 的吸收而产生, $1130$ 、 $1107\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{SO}_4^{2-}$ 的特征频率,在 $669\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{SO}_4^{2-}$ 的弱吸收峰。

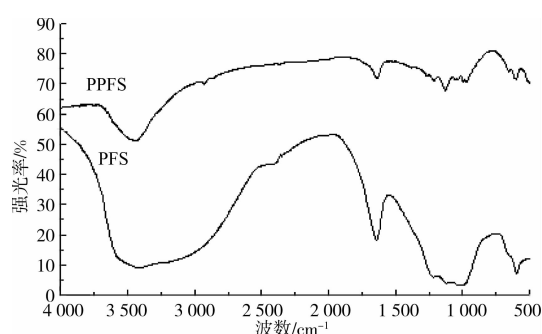


图1 PPFS红外图谱

与PFS相比,PPFS在 $3400$ 、 $1640\text{ cm}^{-1}$ 处的2个特征吸收峰峰形与PFS基本相似,只是峰的面积和波数有所变化,这主要是分子中的—OH的伸缩振动和结合水分子H—O—H的弯曲振动。结合硫酸盐和磷酸盐的红外特征频率,可以看到PPFS波数为 $900\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 峰变化明显,且吸收较强,其形态不同于PFS,这些峰为Fe—OH—Fe或Fe— $\text{PO}_4$ 的振动,这说明聚合硫酸铁和磷酸根复合后,

PFS 中的水解络合铁离子与共存的磷酸根发生了反应生成  $\text{Fe}-\text{PO}_4$  聚合物,生成一种新型稳定性良好的聚磷硫酸铁絮凝剂。

## 2.2 电镜扫描(SEM)分析

为观察 PPFs 在复合过程中表面形貌的变化情况,对 PPFs 以及 PFS 进行了电镜扫描分析,得到放大(1 000 倍)后的产物照片,见图 2。由图 2 可知,与 PFS 相比,PPFs 表面微观形态发生了较大变化。在 PFS 刚性结构的基础上,PPFs 表面结合了大量的聚合物支链,柔性的支链与刚性骨架相互渗透,相互结合。这种刚柔相济的紧密包埋结构增加了分子颗粒与水体中有机物作用表面积,赋予 PPFs 更优异的架桥作用。由于 PPFs 在水解过程中带有大量的正电荷,可有效降低有机物表面电荷,使其脱稳凝聚,并在架桥作用下,使 PPFs 的絮凝性能得到强化。

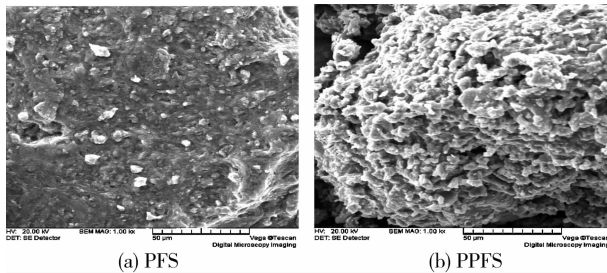


图 2 PPFs 和 PFS 的电镜扫描图谱

## 2.3 PPFs 投加量对 PAEs 去除效果的影响

按絮凝实验方法,固定 PPFs 的  $n\text{PO}_4^{3-}/n\text{Fe}^{3+}$  为 0.3、碱化度为 30%,考察投加量分别为 50、70、90  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时对邻苯二甲酸酯类的去除效果,结果见图 3。同时测得其 zate 电位分别为 -11.77、-9.36、-10.90 mV。由图 3 可知,PPFs 在一定范围内,随着药剂投加量的增加,絮凝效果也逐渐增加,在投加量为 70  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的范围内,絮凝效果最好,但是投加量继续增加的话,絮凝效果反而开始下降。由 zate 电位值可知,在一定范围内,当絮凝剂用量增加时,其电中和能力和吸附作用增强,所以去除率升高;当投加量过多时,胶体电荷发生较大逆变而出现反稳现象,因此絮凝效果变差。

## 2.4 PPFs $n\text{PO}_4^{3-}/n\text{Fe}^{3+}$ 对 PAEs 去除效果的影响

按絮凝试验方法,固定投加量为 70  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、碱化度为 30%,考察  $n\text{PO}_4^{3-}/n\text{Fe}^{3+}$  分别为 0.2、0.3、0.4 时的絮凝剂的絮凝效果,结果见图 4。同时测得其 zate 电位分别为 -9.56、-9.36、-11.39 mV。实验结果表明, $n\text{PO}_4^{3-}/n\text{Fe}^{3+}$  为 0.3 的 PPFs 时有最佳絮凝性能。这主要是由于加入一定量的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,增强了  $\text{Fe}-\text{PO}_4-\text{Fe}$  的桥键作用,  $\text{Fe}^{3+}$

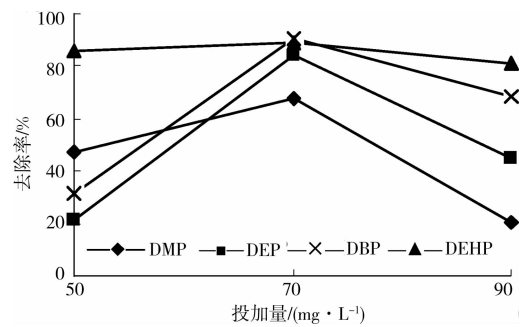


图 3 投加量对去除效果的影响

多核聚合态增加,卷扫絮凝、网捕能力以及架桥吸附作用增加。此外,在  $n\text{PO}_4^{3-}/n\text{Fe}^{3+}$  为 0.3 时,PPFs 电中和能力最强,PPFs 在絮凝时能有效地降低水中胶体的 zate 电位发生电性中和反应致使胶体脱稳,然后在卷扫、网捕及吸附架桥作用下最终有效地去除微污染水中的各种物质。

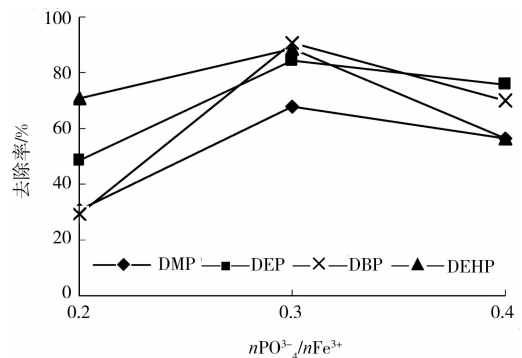


图 4  $n\text{PO}_4^{3-}/n\text{Fe}^{3+}$  对去除效果的影响

## 2.5 PPFs 碱化度对 PAEs 去除效果的影响

按絮凝试验方法,固定絮凝剂的投加量为 70  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $n\text{PO}_4^{3-}/n\text{Fe}^{3+}$  为 0.3,考察碱化度分别为 20%、30%、40% 时的絮凝效果,结果见图 5。同时测得其 zate 电位分别为 -11.39、-9.36、-9.44 mV。由图 5 可知,碱化度为 30% 的 PPFs 的去除效果最佳。众多研究证明,絮凝效果与碱化度有关<sup>[16]</sup>,而且只有当碱化度适中时才表现最佳絮凝效果。PPFs 主要是靠电中和、架桥、吸附、卷扫絮凝等作用去除有机物。不同碱化度的 PPFs 电中和能力不同,因而有不同的去除效果。碱化度为 30% 时,PPFs 的电中和能力、卷扫和网捕能力的综合作用较强,因此其絮凝效果较好。

## 3 结论

1) 聚合硫酸铁和磷酸根复合后,PFS 中的水解络合铁离子与共存的磷酸根发生了反应生成  $\text{Fe}-\text{PO}_4$  聚合物,生成一种新型稳定性良好的 PPFs 絮凝剂。

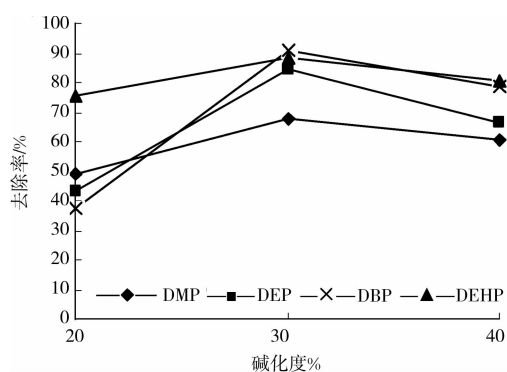


图5 碱化度对去除效果的影响

2)PPFS具有很强的吸附架桥和电中和作用,对邻苯二甲酸酯类有较好的去除效果。在投加量为  $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $n\text{PO}_4^{3-}/n\text{Fe}^{3+}$  为 0.3、碱化度为 30% 时,邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的去除率分别为 67.93%、84.55%、90.88% 和 88.69%。

3)PPFS 的成本较低,在城镇饮用水去除邻苯二甲酸酯类环境激素方面具有良好的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] Ghisari M, Bonefeld J E C. Effects of plasticizers and their mixtures on estrogen receptor and thyroid hormone functions [J]. *Toxicology Letters*, 2009, 189 (1): 67-77.
- [2] Cristina P F, Maria C B A, Antia S D, et al. Phthalates determination in pharmaceutical formulae used in parenteral nutrition by LC-ES-MS: Importance in public health [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 397(2): 529-535.
- [3] Jarosova A, Harazim J, Suchy P, et al. The distribution and accumulation of phthalates in the organs and tissues of chicks after the administration of feedstuffs with different phthalate concentrations [J]. *Veterinari Medicina*, 2009, 54 (9): 427-434.
- [4] Li L S, Zhu W P, Zhang P Y, et al.  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ -BAC processes for removing refractory and hazardous pollutants in raw water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 128(2/3): 145-149.
- [5] Zheng Z, Zhang H, He P J, et al. Co-removal of phthalic acid esters with dissolved organic matter from landfill leachate by coagulation and flocculation process [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(2): 180-186.
- [6] Zhang S X, Niu H Y, Cai Y Q, et al. Barium alginate caged  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @C-18 magnetic nanoparticles for the pre-concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate esters from environmental water samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 665(2): 167-175.
- [7] 高旭,李怀茂,郭劲松,等.沸石滤柱对饮用水中邻苯二甲酸酯的去除[J].土木工程与环境工程,2009,31(6): 128-131.

GAO Xu, LI Huaimao, GUO Jinsong, et al. Removal of phthalate esters from drinking water with zeolite filter column [J]. *Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering*, 2009, 31(6): 128-131.

- [8] Dmytrenko G, Conti M I, Olivera M I, et al. Effect of aluminum toxicity on biomechanical bone quality in post-hypoxic immature rats [J]. *Bone*, 2009, 45 (6): 152.
- [9] Conceicao L D H C S, Tessel E C, Neto J F B. Diallel analysis and mapping of aluminum tolerance in corn inbred lines [J]. *Maydica*, 2009, 54(1): 55-61.
- [10] Jordan J A, Verhoff A, Morgan J E E, et al. Assessing the in vitro toxicity of the lunar dust environment using respiratory cells exposed to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{SiO}_2$  fine dust particles [J]. *In Vitro Cellular & Developmental Biology-Animal*, 2009, 45(10): 602-613.
- [11] 郑怀礼,谢礼国,高旭,等.以 TEOS 为硅源的聚硅硫酸铁制备与除藻性能[J].土木工程与环境工程,2009,31 (6): 102-106.
- ZHENG Huaili, XIE Liguang, GAO Xu, et al. Preparation of poly-ferric silicate sulfate (PFSS) from tetraethylort-hosilicate and its algae removal performance [J]. *Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering*, 2009, 31(6): 102-106.
- [12] 郑怀礼,彭德军,黄小红,等.聚合硫酸铁絮凝剂的絮凝形态光谱研究[J].光谱学与光谱分析,2007,27(12): 2480-2484.
- ZHENG Huaili, PENG Dejun, HUANG Xiaohong, et al. Study on the spectrum of the flocculent conformation of polymer ferric sulfate flocculants [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 27 (12): 2480-2484.
- [13] Voegelin A, Kaegi R, Frommer J, et al. Effect of phosphate, silicate, and Ca on Fe(III)-precipitates formed in aerated Fe(II)-and As(III)-containing water studied by X-ray absorption spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(1): 164-186.
- [14] 石太宏,王靖文,郭蔼仪,等.新型絮凝剂 PPFS 的制备及其絮凝性能研究[J].中国环境科学,2001,21(2): 161-164.
- SHI Taihong, WANG Jingwen, GUO Aiyi, et al. Studies on new production method and flocculation properties of PPFS flocculants [J]. *China Environmental Science*, 2001, 21(2): 161-164.
- [15] Wei J C, Gao B Y, Yue Q Y, et al. Performance and mechanism of polyferric-quaternary ammonium salt composite flocculants in treating high organic matter and high alkalinity surface water [J]. *Journal of Hazard Materials*, 2009, 165: 789-795.
- [16] 高迎新,杨敏,王东升,等.Fenton 反应中水解 Fe(III) 的形态分布特征研究[J].环境科学学报,2002,22(5): 551-556.
- GAO Yingxin, YANG Min, WANG Dongsheng, et al. Speciation characteristics of hydrolyzed Fe(III) in Fenton reaction using Ferron assay [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(5): 551-556.

(编辑 王秀玲)