

冬季条件下富营养化水体同步氮磷离子交换树脂材料研发

研究生：朱宏； 导师：朱洪涛 副教授



研究背景

本课题针对冬季环境下富营养化水体具有低温、高DO、低COD、低氨氮的特点，研究通过同步离子交换工艺去除自然水体中过量的硝酸盐和磷酸盐，在常见的商用阴离子交换树脂中筛选出具有最强的去除自然水体中硝酸盐和磷酸盐能力的树脂，并对离子交换树脂的制备工艺进行的改进，使制备所得的树脂对磷酸盐和硝酸盐具有更好的吸附性能和更快的吸附速率。

研究内容

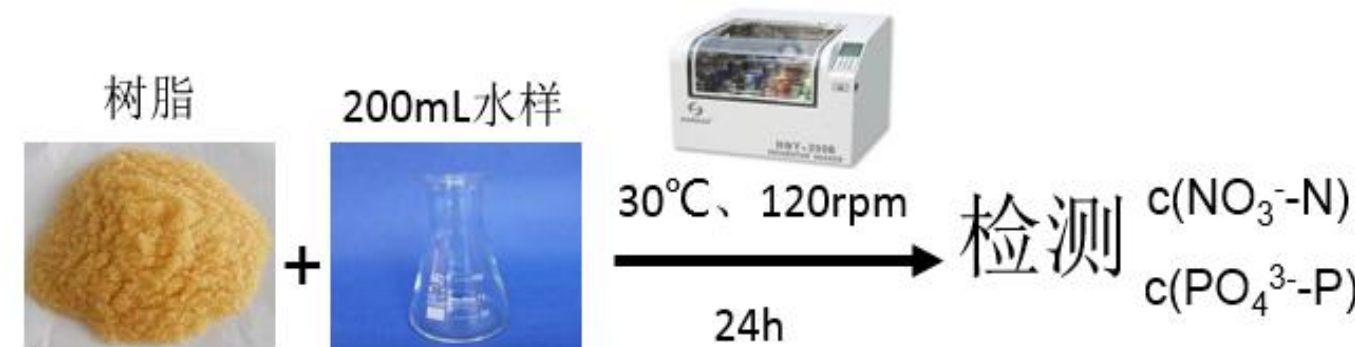
- 1.苯乙烯型商用离子交换树脂吸附性能的研究
- 2.离子交换树脂交联度对吸附效果的影响
- 3.树脂合成过程中催化剂对树脂性能的影响
- 4.201×8（FeCl₃）型树脂的性质及水体参数的变化对其吸附性能的影响

研究方法

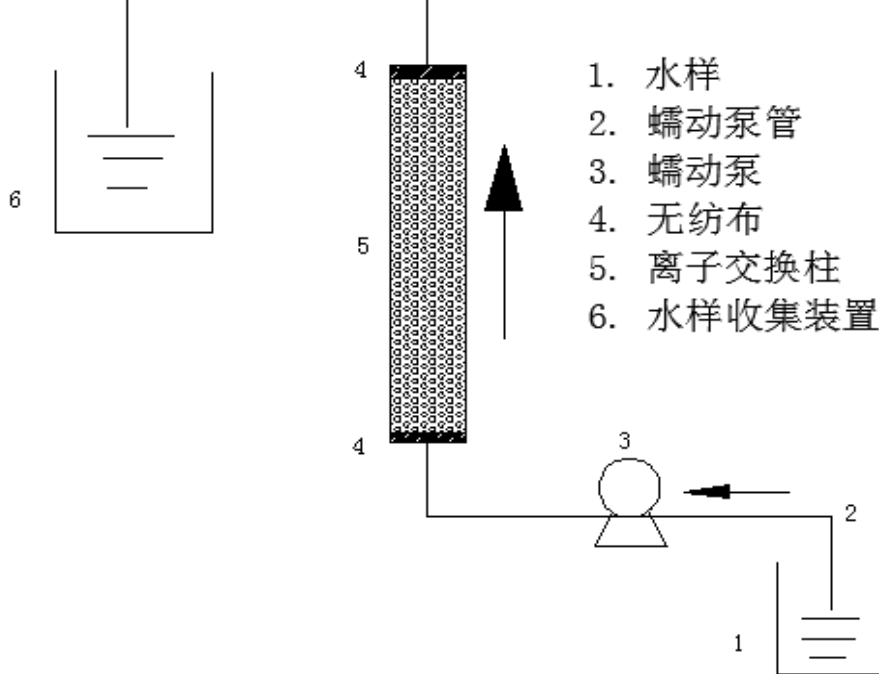
水质参数

水质参数	pH	COD (mg/L)	NO ₃ ⁻ -N(mg/L)	PO ₄ ³⁻ -P(mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
数值	7.5±0.5	20	8	3	100	50

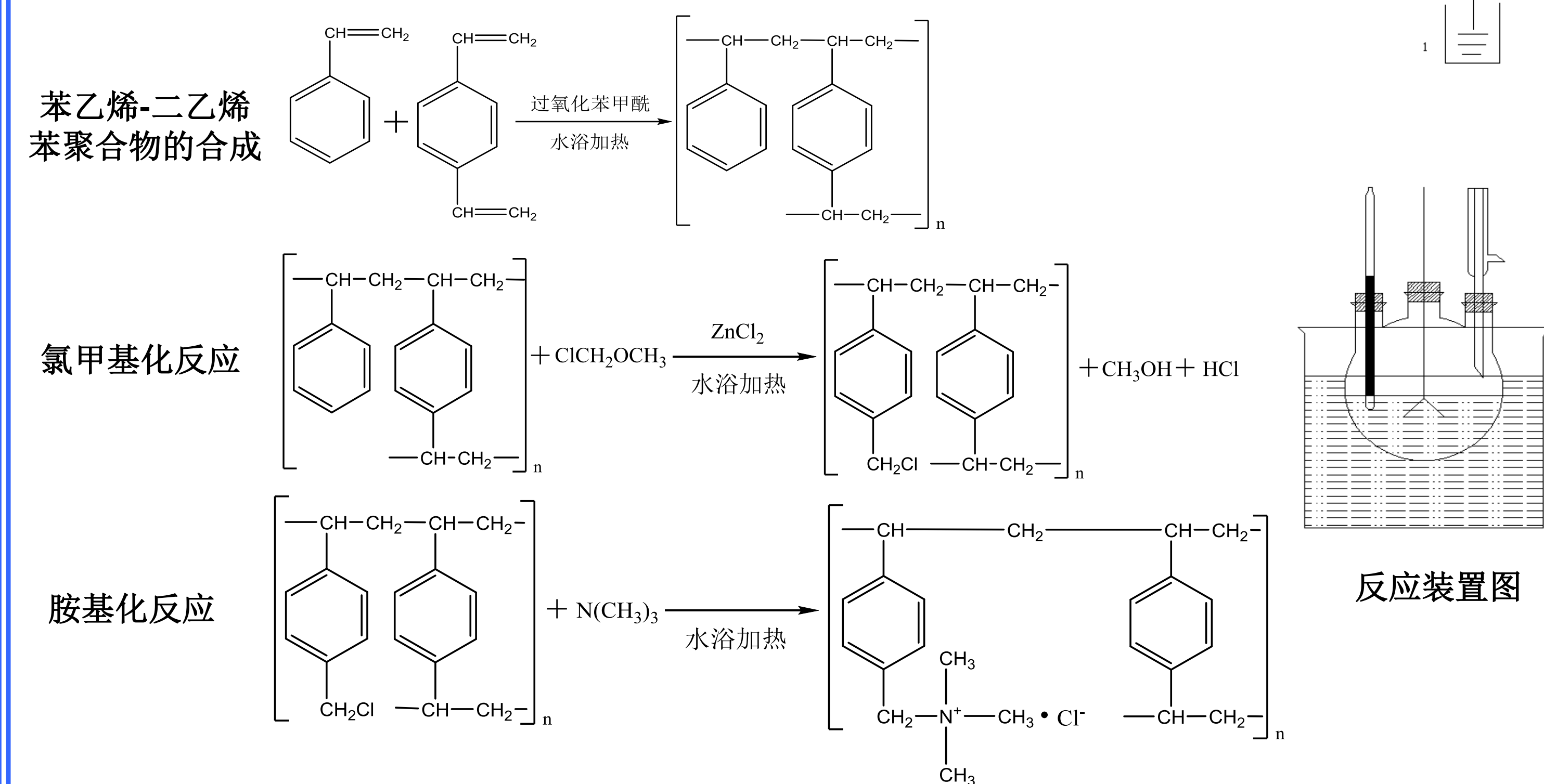
静态吸附实验



动态吸附实验



树脂合成实验



树脂的模型分析方法

Langmuir模型 $q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$

准一级反应动力学 $\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$

式中：
q_e——树脂的平衡吸附浓度（mg/L）
q_{max}——离子交换树脂的饱和吸附容量（mg/g）
K_L——Langmuir常数
C_e——平衡状态下离子的浓度（mg/L）
K₁——一级吸附速率常数
q_t——t时刻时每克树脂对离子的吸附量（mg/g）

结果分析

Langmuir等温吸附模型对三种树脂的等温吸附拟合

树脂名称	吸附离子种类	拟合方程	R ²	q _{max} (mg/g)
201×7（717）	PO ₄ ³⁻	y=0.0450x+0.0573	0.9884	22.22
	NO ₃ ⁻	y=0.0346x+0.0039	0.9658	28.9
201×8	PO ₄ ³⁻	y=0.0445x+0.0511	0.9904	22.47
	NO ₃ ⁻	y=0.0264x+0.0078	0.9878	37.88
201×8（FeCl ₃ ）	PO ₄ ³⁻	y=0.0348x+0.0439	0.9587	28.74
	NO ₃ ⁻	y=0.0256x+0.008	0.9882	39.06

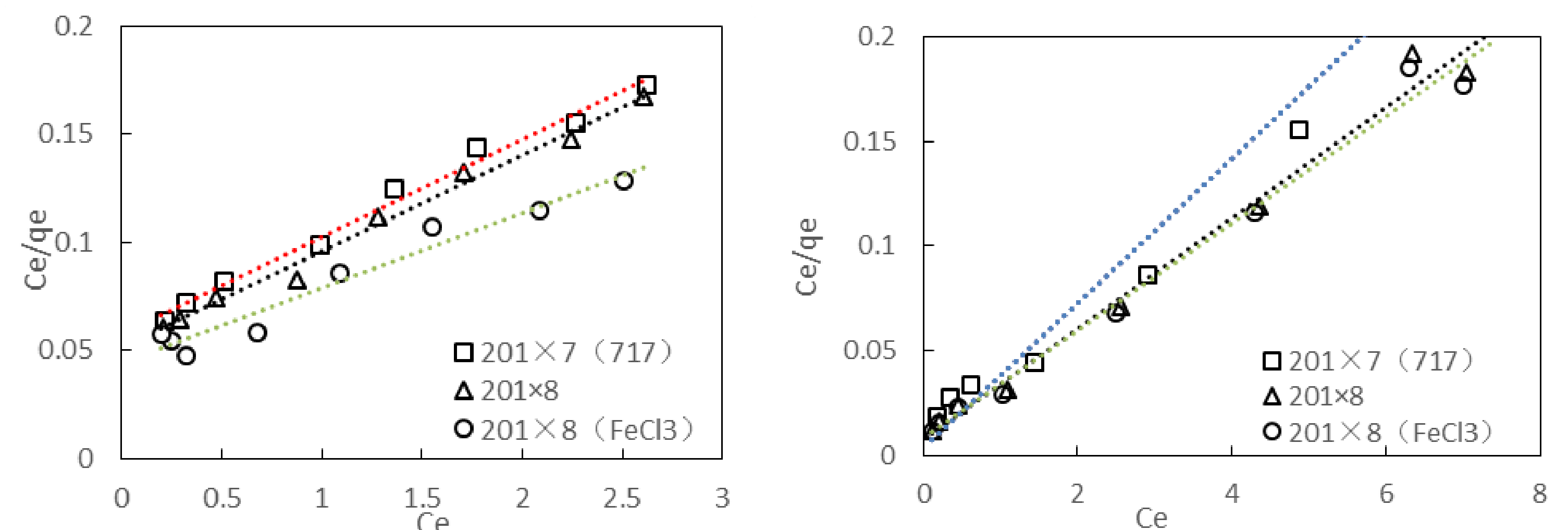
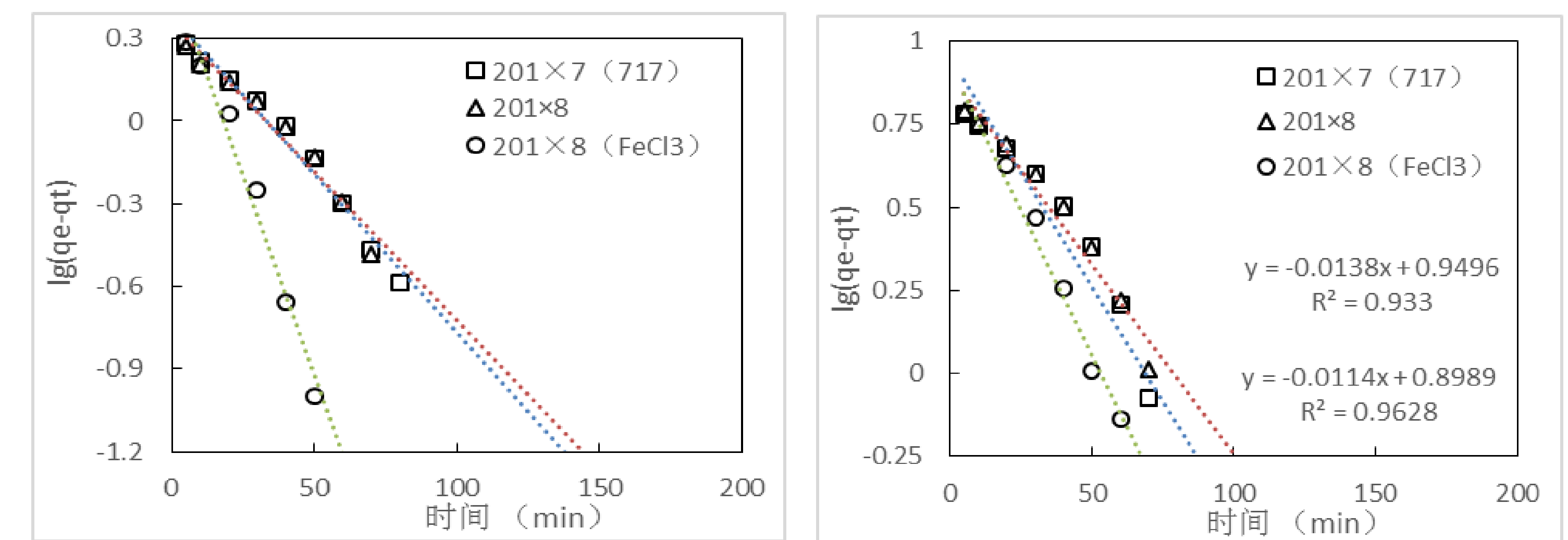


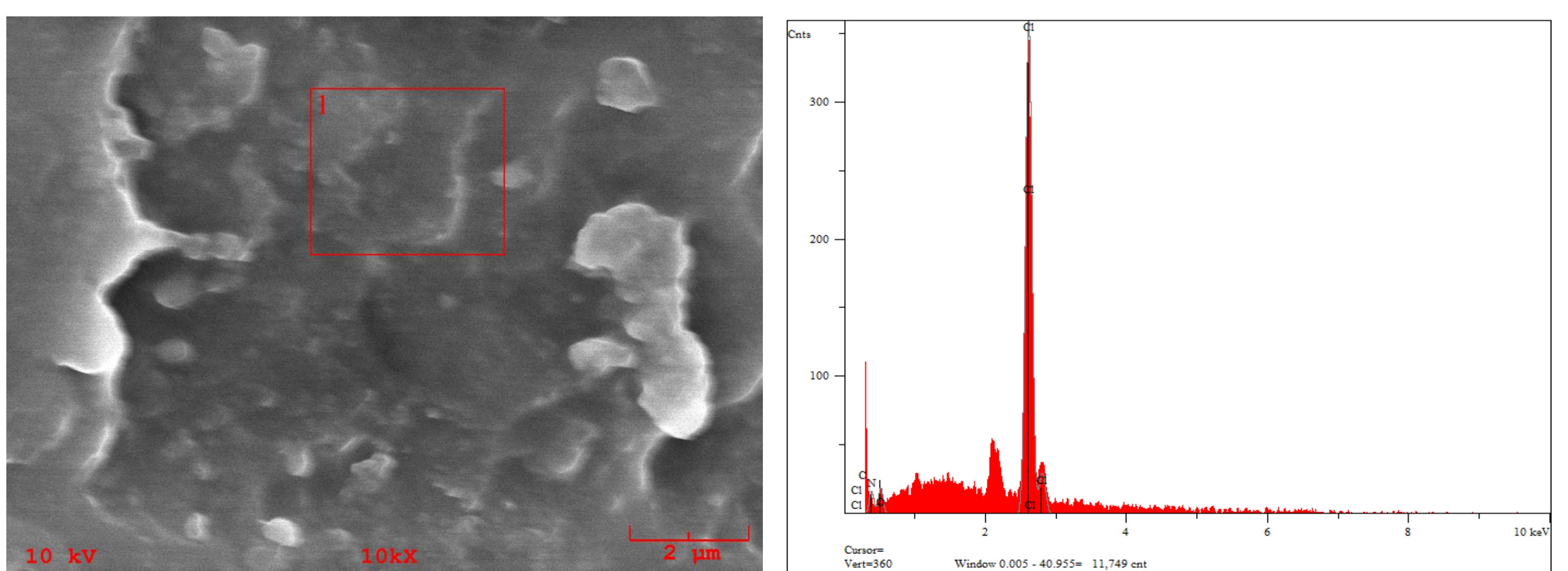
图1 3种树脂对PO₄³⁻（左）和NO₃⁻（右）的Langmuir等温吸附拟合

准一级反应动力学对三种树脂的等温吸附拟合

树脂名称	吸附离子种类	拟合方程	R ²	K ₁
201×7（717）	PO ₄ ³⁻	y=-0.0115x+0.3797	0.978	0.0115
	NO ₃ ⁻	y=-0.0138x+0.9496	0.933	0.0138
201×8	PO ₄ ³⁻	y=-0.0108x+0.3541	0.9647	0.0108
	NO ₃ ⁻	y=-0.0114x+0.8989	0.9628	0.0114
201×8（FeCl ₃ ）	PO ₄ ³⁻	y=-0.0289x+0.5137	0.9761	0.0289
	NO ₃ ⁻	y=-0.0175x+0.9293	0.9836	0.0175



201×8（FeCl₃）型数值的SEM-EDS分析



结论

1. 在常见的商用苯乙烯-二乙烯苯型阴离子交换树脂中，201×7(717)型树脂对硝酸盐和磷酸盐的吸附性能最好，通过Langmuir模型分析，其对PO₄³⁻-P的饱和吸附量为22.22 mg/g树脂，对NO₃⁻-N的饱和吸附量为28.9 mg/g树脂。
2. 在合成的3种树脂中，交联度为8%的201×8型树脂对磷酸盐和硝酸盐具有更好的吸附性能，其对PO₄³⁻-P的饱和吸附量为22.47 mg/g树脂，对NO₃⁻-N的饱和吸附量为37.88 mg/g树脂。相比于201×7(717)型树脂，其对硝酸盐的吸附能力具有显著的提高，而对磷酸盐的吸附能力无显著变化。
3. 在树脂氯甲基化过程使用FeCl₃作为催化剂能极大地提高树脂对磷酸盐和硝酸盐的吸附速率并提高树脂对磷酸盐的吸附性能。经实验，201×8（FeCl₃）型树脂对PO₄³⁻的饱和吸附量为28.74 mg/g树脂，较201×8（ZnCl₂）型树脂提高了28%；201×8（FeCl₃）型树脂对NO₃⁻的饱和吸附量为39.06 mg/g树脂，较201×8（ZnCl₂）型树脂提高了3%。
4. 经扫描电子显微镜观测，201×8（FeCl₃）型树脂的比表面积更大，其携带的活性基团数量更多，因此其对硝酸盐和磷酸盐具有更高的饱和吸附容量与更高的吸附速率。

课题来源：国家水专项“宜兴市水环境改善技术集成与综合应用示范（2014ZX07305003）”课题。

研究成果

1. Zhu Hong, Zhu Hongtao, Sun Dezhi, Zhang Liqiu. Removal of Phosphate and Nitrate from Simulated Eutrophic River Water by Adsorption onto Styrene-Divinylbenzene Resin. International Conference on Environmental Science and Engineering. Guilin, 2016.