

离子交换与吸附树脂的发展及在工业废水处理与资源化中的应用

张全兴*, 李爱民, 潘丙才

(南京大学环境学院, 国家有机毒物污染控制与资源化工程技术研究中心,

污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023)

摘要:过去数十年间, 离子交换与吸附树脂迅速发展并在有机化工废水处理及资源化领域得到了广泛应用。近年来, 随着树脂基复合吸附材料(纳米复合吸附树脂、磁性树脂)的快速发展, 树脂吸附材料的应用范围逐步扩展到污水中微污染物(如重金属、磷酸盐、二级出水有机物等)的深度处理与资源回收等领域。本文综述了我国树脂吸附材料的制备、性能、污染物净化机理及其在污水处理与资源化方面的研究进展。

关键词:离子交换树脂; 吸附树脂; 废水处理; 资源化

引言

离子交换树脂自 1945 年问世以来, 经历了近 70 年的发展历程。当前, 离子交换树脂、吸附树脂以及由其衍生发展而来的纳米复合吸附树脂、磁性树脂已成为功能高分子材料领域重要的组成部分, 广泛应用于化工、环保、医药以及天然产物分离纯化等诸多领域, 并仍处于快速发展的阶段。

上世纪 50 年代初期, 我国北京、上海和天津的一些科研单位逐步开展了有关离子交换树脂的研究工作。1953 年酚醛磺化树脂生产成功, 1958 年凝胶型苯乙烯系树脂投入生产^[1]; 1959 年南开大学何炳林用聚苯乙烯作致孔剂合成了孔径大、强度高、交换速度快的大孔型交联聚苯乙烯树脂^[2, 3]。60 年代, 我国相继生产了大孔型聚苯乙烯、丙烯酸系离子交换树脂^[4]; 70 年代以来, 吸附与分离功能高分子材料发展迅速, 以大孔吸附树脂、超高交联吸附树脂为代表的树脂吸附剂在各个领域得到广泛应用^[5~13]。进入 21 世纪, 为应对工业界对吸附分离技术的更高需求, 功能基化吸附树脂应运而生, 并在环境保护、药物提纯等诸多领域得到了广泛应用^[14~24]。近十年来, 离子交换与吸附树脂已由最初的有机高分子材料发展为有机/无机纳米复合吸附材料和磁性树脂, 应用范围也逐步扩展到水中微污染物的深度处理与资源回收等领域^[25~32]。

按树脂的结构特点与制备方法, 离子交换与吸附树脂发展至今可简单分为以下几个阶段: 凝胶型树脂、大孔型树脂、超高交联吸附树脂、功能基化吸附树脂、树脂基复合吸附材料。每一代树脂的发展与特定历史条件下对吸附分离技术的需求密切相关。本文总结了近 50 年来, 离子交换与吸附树脂的制备、特性及其在污水处理与资源化方面的研究进展。

1 凝胶型与大孔型树脂

1.1 离子交换树脂

1.1.1 离子交换树脂的组成 离子交换树脂是一类带有功能基的网状高分子化合物, 主要由三部分组

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.09.002

收稿: 2015-07-09; 修回: 2015-07-14;

基金项目: 教育部创新团队发展计划(IRT1019), 国家杰出青年科学基金(50825802), 国家自然科学基金(51078179);

作者简介: 李爱民(1963—), 江苏盐城人, 南京大学环境学院教授、博士生导师、副院长, 南京大学盐城环保技术与工程研究院院长。中组部首批“万人计划”科技创新领军人才, 教育部长江学者奖励计划特聘教授、杰出青年基金获得者。博士论文导师为张全兴院士; 潘丙才(1976—), 浙江三门人, 南京大学环境学院教授、博士生导师、环境工程系主任。中组部首批“万人计划”青年拔尖人才, 教育部长江学者奖励计划特聘教授。博士论文导师为陈金龙教授和张全兴院士;

* 通讯联系人: 张全兴(1938—), 江苏常州人, 中国工程院院士, 国家环境咨询委员会委员, 南京大学环境学院教授、博士生导师。1958 年起在南开大学师从中国离子交换与吸附技术奠基人何炳林(1918~2007)院士开展离子交换与吸附树脂的研发和应用, 1985 年调离南开大学, 先后到常州大学和南京大学任教。E-mail: zhqx@nju.edu.cn.

成:(1)不溶性的三维网状骨架;(2)链接在骨架上的功能基团;(3)功能基团上可交换的反电荷离子。根据树脂功能基上所带可交换离子的性质,离子交换树脂可分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。

阳离子交换树脂是一类骨架上带有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)或羧酸基($-\text{COOH}$)等酸性功能基的聚合物。以 R 表示树脂的骨架, RSO_3H 型树脂具有类似于硫酸的强酸性,称为强酸性阳离子交换树脂;而 RCOOH 型的树脂具有类似有机酸的弱酸性,称为弱酸性阳离子交换树脂。阴离子交换树脂是一类骨架上结合有季铵基、伯胺基、仲胺基或叔胺基的聚合物。其中,表面键联季铵基的树脂称为强碱性阴离子交换树脂,其它则称为弱碱性阴离子交换树脂。

1.1.2 离子交换树脂的分类 按骨架结构不同,离子交换树脂可以分为凝胶型和大孔型树脂两大类。

(1)凝胶型树脂 苯乙烯(Styrene)和二乙烯苯(DVB)混合物在引发剂存在下进行自由基悬浮聚合,可合成出具有交联网状结构的聚合物。这种聚合物一般是无孔、透明的凝胶型树脂,其中单体 DVB 称为交联剂,其加入量占单体总量的百分数表示网状结构粗密的程度,称为交联度。通常低于 8% 的称为低交联度树脂,高于 8% 的称为高交联度树脂。在得到的 St-DVB 共聚物上引入磺酸基可制得强酸性阳离子交换树脂,将共聚物氯甲基化后与胺反应则可制得碱性阴离子交换树脂。在功能基导入之前,St-DVB 无吸水性,导入功能基后,树脂会吸水溶胀。离子交换树脂吸水后,树脂相内产生微孔,反离子可扩散进入由吸水而产生的微孔内进行离子交换,微孔的大小依赖于树脂的交联度。因此,交联度是离子交换树脂十分重要的指标。

(2)大孔离子交换树脂 大孔离子交换树脂是上世纪 60 年代在凝胶型树脂基础上发展起来的一种新型树脂。它的特点是树脂无论处于干、湿或收缩、溶胀状态,都存在着比一般凝胶型树脂更多、更大的孔道,比表面积更高;在离子交换过程中,离子容易迁移扩散,交换速度快,工作效率高。其制备过程中需加入适量致孔剂,使树脂网状骨架固化和链接结构单元形成的过程中填垫惰性分子。在骨架固定后,再抽走致孔剂,便留下不受干湿或缩胀影响的永久性孔道。所用致孔剂一般能与单体混溶,不参加化学反应。

1.1.3 离子交换树脂的应用概述

(1)给水处理 工业用水中往往含有钙、镁、铁等阳离子和硅酸根等阴离子,采用强酸型阳离子交换树脂能高效去除水中的阳离子,而强碱性阴离子交换树脂则能有效去除水中的硅酸根等阴离子。在单一离子交换塔内同时使用阴、阳离子交换树脂,使得混床式离子交换塔可以同时去除水中的阴、阳离子,大幅提高纯水的品质。目前,离子交换树脂广泛用于发电厂的纯水制备中,在原子能、半导体、电子等行业也得到了推广应用。

(2)污水处理 许多污水中含有的离子型或非离子型污染物可以用离子交换树脂进行处理或资源化利用。如去除电子电镀废水中的金属离子,去除废水中苯酚及其衍生物以及农药废水的处理等。

(3)其它行业的应用 在食品工业中,离子交换树脂可用于糖、味精、酒的精制;在制药工业中,离子交换树脂对发展新一代的抗菌素及对原有抗菌素的提纯具有重要作用;在石油化工行业,离子交换树脂能够替代无机酸、碱作为催化剂进行酯化、水解、醇醛缩合、水合等反应;在冶金行业中,树脂可以从贫铀矿里分离、浓缩、提纯铀及提取稀土元素和贵金属等。

1.2 大孔吸附树脂

大孔吸附树脂(Macroporous Resin)是继离子交换树脂之后发展起来的一类不含交换基团且具有大孔结构的高分子吸附剂,一般以苯乙烯、丙烯酸酯、丙烯腈等为单体,以二乙烯苯等为交联剂,汽油、液蜡、固蜡、甲苯、二甲苯等为致孔剂聚合而成^[33]。图 1 和图 2 给出了两类主要大孔吸附树脂的化学结构,一类是以交联聚苯乙烯-二乙烯苯为骨架的大孔非极性吸附树脂,另一类是交联聚甲基丙烯酸酯结构的中极性吸附树脂。这些大孔吸附树脂具有高交联的三维空间结构,化学稳定性好。

该类树脂的吸附性能类似于活性炭,但比活性炭孔分布窄、机械强度好、易脱附再生。自 1966 年美国的 Kunin 等成功研制第一个大孔网状吸附剂以来^[34],大孔吸附树脂以其物理化学稳定性高、吸附容量

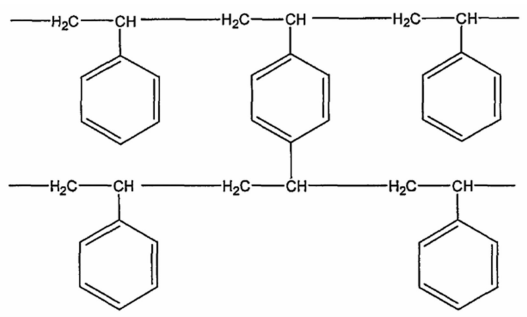


图 1 聚苯乙烯-二乙烯苯骨架的吸附树脂

Figure 1 Basic structure of polystyrene-divinylbenzene resin

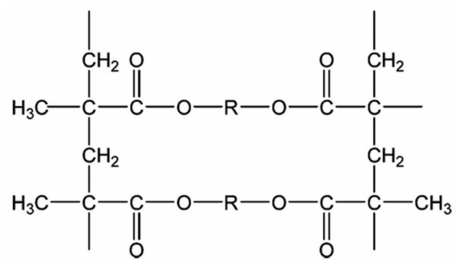


图 2 聚丙烯酸酯骨架的吸附树脂

Figure 2 Basic structure of polyacrylic ester resin

大、选择性好、脱附条件温和、再生处理方便、使用周期长、耐污染等诸多优点，逐渐在精细化工、环境保护、食品工业和生物医学等领域得到了广泛的应用。目前常用的大孔吸附树脂主要有美国 Rohm-Haas 公司(已被 Dow Chemical 收购)的 Amberlite XAD 系列，日本三菱公司的 Sepabeads SP 系列、Diaion HP 系列，南开大学化工厂的 D 系列和 AB-8 系列等。

2 超高交联吸附树脂

上世纪 70 年代初,前苏联科学家 Davankov 等^[35]首次报道了超高交联聚苯乙烯树脂(Hyper-cross-linked Polystyrenes)的合成与性能,这类树脂通过 Friedle-Crafts 烷基化反应将线性聚苯乙烯交联或低交联聚苯乙烯后交联制得,与传统的凝胶型和大孔型树脂相比,超高交联树脂具有可控的孔结构、更高的比表面积、更好的微孔结构,再生容易^[36]。研究表明,传统大孔吸附树脂的孔结构主要集中在中孔区(孔径介于 2~50nm 之间),而超高交联吸附树脂的孔结构主要集中在微孔区(孔径小于 2nm)。正是这些纳米级微孔的存在,使得超高交联吸附树脂对多数有机污染物具有较高的吸附容量^[37~41]。

2.1 超高交联吸附树脂的制备

何炳林等^[5, 42~44]以大孔交联苯乙烯-二乙烯苯共聚物(St-DVB)为基础,通过氯甲基化和 Friedel-Crafts 烷基化交联提高了树脂的比表面及和空隙率,得到了一类新型的 H 系列吸附树脂,奠定了我国超高交联吸附树脂发展的基础。之后,张全兴等分别采用氯甲醚^[45]、四氯化碳^[46]、氰尿酰氯^[47]和二氯亚砷^[48]对 St-DVB 共聚体进行后交联反应,均能制得比表面高、微孔发达的超高交联吸附树脂,拓宽了超高交联吸附树脂合成的方法。由于超高交联聚苯乙烯吸附树脂的成孔机理比较特殊,后交联过程中聚合物链始终处于充分溶胀的溶剂化状态,当反应完成抽出溶剂后,聚合物链因失去溶剂而产生一定的孔收缩。后交联程度越高,交联桥的刚性越大,孔收缩越加困难。

张全兴等^[49]研发的超高交联吸附树脂制备反应方程式如图 3 所示。采用液体石蜡中的正构油或 200# 溶剂汽油作为共聚反应的致孔剂,交联度为 2%~8% 的 St-DVB 共聚体经氯甲基化反应和傅氏后

交联反应制得超高交联吸附树脂,其比表面积在 $800\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ 之间,最高甚至可达 $1800\text{m}^2/\text{g}$;选用毒性较低的邻硝基乙苯或邻二氯苯代替硝基苯作为傅氏后交联反应的溶剂,有利于改善工厂生产环境,实现清洁生产;在傅氏后交联反应过程中,引入带有苯环或萘环的极性基团制得极性或弱极性的超高交联吸附树脂,提高了树脂的极性与亲水性,增强了树脂对水溶性较大的苯系、萘系等极性有机物的吸附选择性。

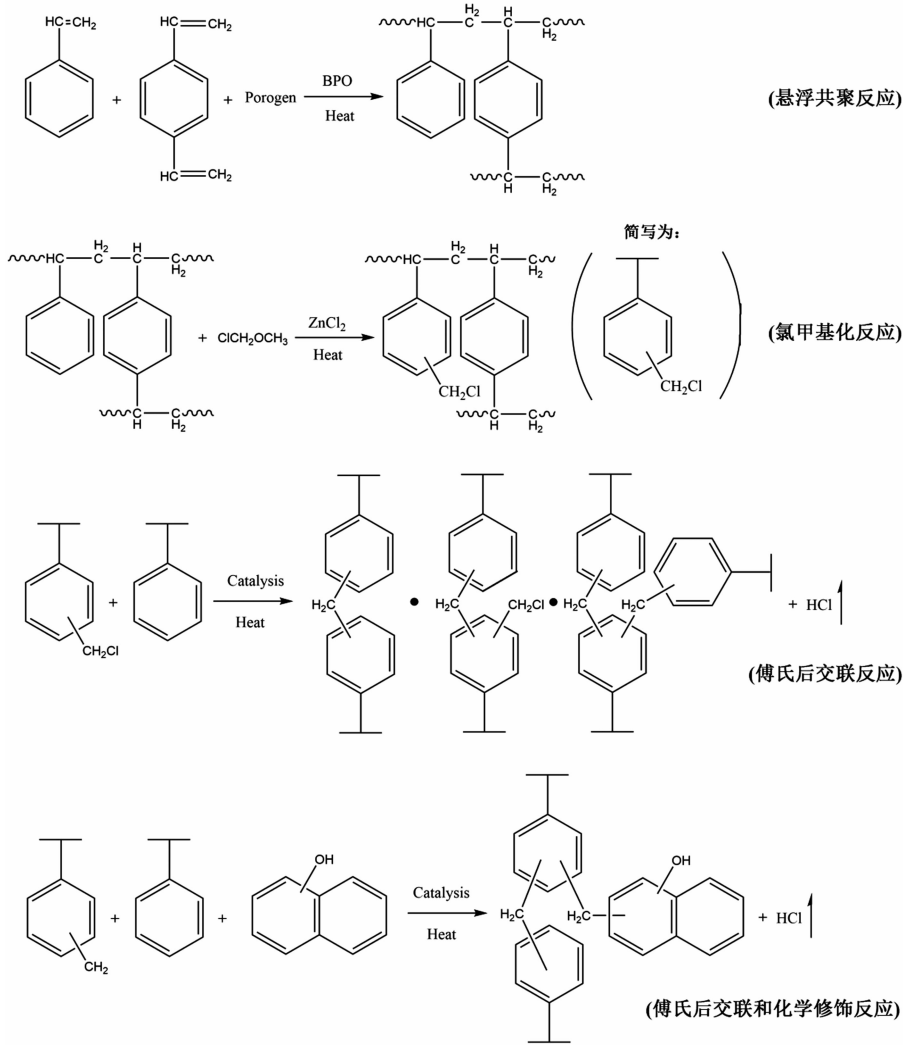


图 3 超高交联吸附树脂的合成方程式^[49]

Figure 3 Synthetic pathway of hyper-cross-linked resin adsorbent^[49]

2.2 超高交联吸附树脂的特性

张全兴等^[50, 51]合成的超高交联吸附树脂 NJ-8 的比表面积约为 $900\text{m}^2/\text{g}$,与美国 Rohm & Haas 公司生产的 Amberlite XAD-4 树脂($880\text{m}^2/\text{g}$)相近,但 NJ-8 的比表面积主要集中在微孔区(如图 4 所示),其对酚类化合物的吸附容量是 XAD-4 的两倍以上。进一步的研究表明,超高交联吸附树脂不仅具有密集的微孔,还含有一定量的大孔,孔径分布呈现出双峰的特征(如图 5 所示)^[52]。

超高交联树脂特殊的双峰孔分布特征使其呈现出与大孔吸附树脂不一样的吸附特性。如图 6 所示,对于分子尺寸较小的有机物的吸附(如苯酚),有机物进入大孔吸附树脂(XAD-4)和超高交联吸附树脂(ZCH-101)受到的阻力都较小,因此呈现相近的动力学特征;而对于分子尺寸较大的有机物(如亚甲基蓝),第一个吸附段出现在大孔区,而第二个吸附段出现在微孔区,两个吸附段之间有一个平台区,表明大

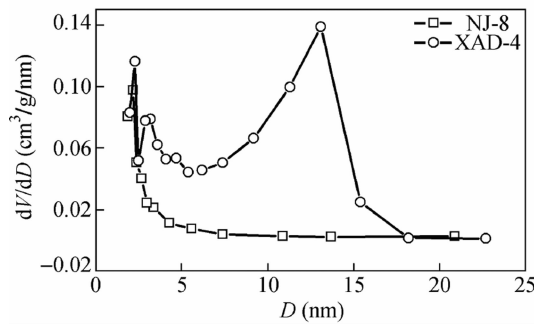


图 4 超高交联吸附树脂 NJ-8 和大孔吸附树脂 XAD-4 的孔径分布^[50, 51]

Figure 4 Pore size distribution of NJ-8 and XAD-4^[50, 51]

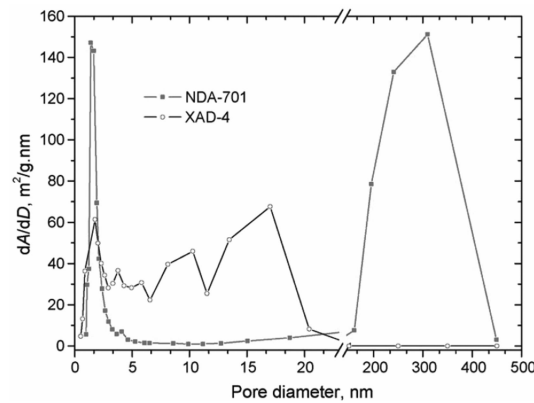


图 5 超高交联吸附树脂 NDA-701 和大孔吸附树脂 XAD-4 的孔径分布^[52]

Figure 5 Pore size distribution of NDA-701 and XAD-4^[52]

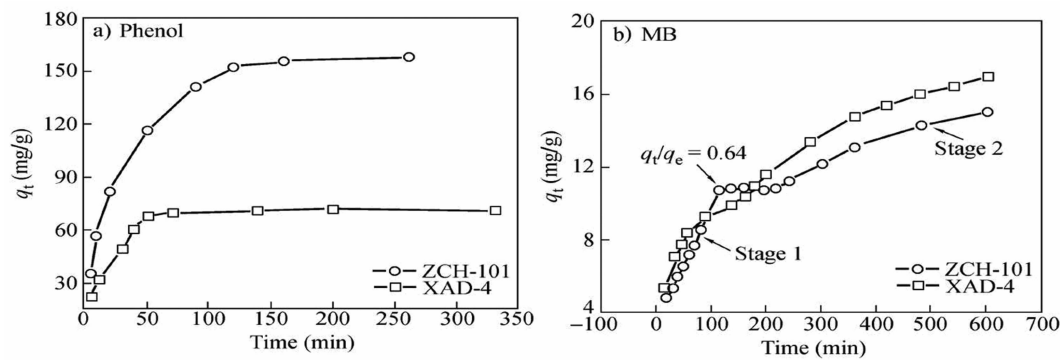


图 6 超高交联吸附树脂 ZCH-101 和大孔吸附树脂 XAD-4 对(a)苯酚和(b)亚甲基蓝的吸附动力学^[53]

Figure 6 Kinetic curves for adsorption of phenol (a) and methylene blue (b) onto hyper-cross-linked resin ZCH-101 and macroporous resin XAD-4^[53]

分子有机物进入树脂的微孔时有一定的阻力^[53]。

2.3 超高交联吸附树脂在有机化工废水处理与资源化中的应用

树脂吸附法处理废水的基本工艺流程如图 7 所示。实际应用中,废水中的有毒有机物通过吸附树脂床层时被树脂吸附。当吸附达到穿透点时,选用适当的脱附剂可完全洗脱被吸附的有机物,实现树脂的重复利用。一般酸性溶质可选用稀碱作脱附剂,碱性溶质可选用稀酸作脱附剂,而脂溶性溶质可选用有机溶剂作脱附剂。高浓度脱附液一般可回用于生产,从而实现污染物的资源化;而低浓度脱附液可循环

回用于下一批次的脱附。废水经过树脂吸附处理后,有些可直接达标排放,有些经进一步的深度处理后可达标排放,还有些可回收用于生产。

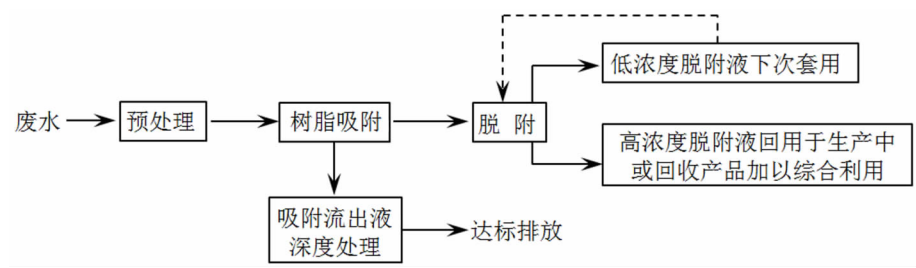


图 7 固定床树脂吸附处理工艺流程示意图
Figure 7 Flow chart of fixed-bed resin adsorption process

近二十多年来,张全兴等采用超高交联树脂吸附法成功地对含苯酚、甲酚、卤代酚、对硝基酚、对氨基酚、苯乙酸、2,3-酸、2-萘酚、吐氏酸、邻苯二胺、卤代甲苯、山梨酸和“7841”植物生长调节剂等几十种有毒有机废水进行了处理与资源化,取得了满意的效果,大多已实现工业化应用,为数十家企业有毒有机化工废水的达标治理与资源化利用作出了重要贡献,实现了环境效益、社会效益和经济效益的统一。部分工业化应用项目简介如下:

(1)多菌灵和邻苯二胺生产废水的治理与资源化 江阴农药厂曾是我国最大的多菌灵和邻苯二胺生产厂家,日排放有毒有机废水 140t,其中邻苯二胺浓度为 2000~2500mg/L。经超高交联树脂吸附处理后,废水中邻苯二胺去除率>95%。以稀盐酸为洗脱剂,回收的邻苯二胺盐酸盐可回用生产,该厂已于 1992 年建成工业废水的处理装置。

(2)对硝基苯酚废水治理与资源化^[54] 应用超高交联树脂吸附法处理对硝基酚废水,对硝基酚去除率>99.5%,COD 去除率>95%,吸附后的树脂采用稀碱脱附,脱附率可达 95%以上。树脂经再生后可重复使用,循环吸附-脱附性能稳定,每吨废水可回收对硝基苯酚约 5kg。该项目已分别在南京化工厂、中外合资常熟锦隆化工有限公司、泰兴泰华精细化工有限公司及四川红光化工厂等投入工业应用。

(3)2, 3-酸生产废水治理与资源化^[55] 2, 3-酸生产废水呈黄色,内含 2-萘酚及 2, 3-酸 700~800mg/L,COD 约 2500mg/L。经超高交联树脂吸附处理后出水无色透明,萘系化合物去除率>99.5%,COD 去除率>98.5%,经中和处理后出水达到国家污水综合排放标准。吸附后的树脂经稀 NaOH 溶液脱附,脱附率接近 100%,脱附液中的高浓度的 2-萘酚和 2, 3-酸可回用于生产。苏州迪通化工有限公司于 1998 年 11 月采用上述工艺建成 150t/d 的 2, 3-酸废水处理装置并一直稳定运行,运行结果表明树脂吸附法处理 2, 3-酸生产废水不仅可以使废水达标排放,还可以从废水中回收 2-萘酚和产品 2, 3-酸,回收价值可以抵偿处理装置的运行费用且略有盈余(见图 8)。此外,该厂采用树脂吸附法已建成了 50t/d 的 2, 6-酸生产废水处理装置并实现达标排放。目前国内大多数 2, 3-酸生产企业已采用了该废水处理技术。

(4)苯乙酸生产废水治理与资源化^[56] 苯乙酸生产废水中苯乙酸及苯甲醇浓度分别为 3500~3700mg/L 和 100~500mg/L,COD 约 13700mg/L,NaCl 含量约~5%。超高交联树脂吸附处理后苯乙酸和苯甲醇的去除率>99%,TOC 去除率>94%,处理出水中剩余的 NaCl 可用于隔膜电解中生产 NaOH。树脂吸附的苯乙酸可通过 NaOH 溶液进行脱附,苯甲醇可通过甲醇进行脱附。树脂脱附后,可重新投入下一批次的吸附操作,吸附容量未见明显下降。通过上述方法,每吨废水中可回收苯乙酸约 3.7kg 用于生产,回收价值抵偿处理运行费用且略有盈余。济宁电化有限公司已建成 40t/d 苯乙酸生产废水的处理装置,运行效果良好。



图 8 苏州迪通化工有限公司废水处理设施
Figure 8 Wastewater treatment facilities of Suzhou Ditong Chemical Co. Ltd.

3 功能基化的吸附树脂

有毒有机化工废水通常含有大量含疏水基团的离子型有机污染物,如芳香羧酸、萘磺酸、苯磺酸等。这些物质在水相中多以离子态存在,依靠疏水作用为主要吸附推动力的大孔吸附树脂和超高交联吸附树脂很难处理此类有机化合物。此外,传统的吸附树脂在使用中还存在问题^[57]:(1)苯乙烯系吸附树脂表面的亲水性较差,在吸附极性溶剂中的溶质时,需要用极性溶剂(如乙醇、丙酮等)进行预处理以提升树脂的亲水性,增加了使用成本;(2)传统的吸附树脂主要依靠疏水作用和物理吸附作用(包括微孔填充、毛细管凝聚等)吸附目标物质,这些作用力对目标物质的选择性较差,在多种有机物共存或目标有机物浓度较低的情况下效果不够理想。

针对大孔吸附树脂和超高交联吸附树脂在使用中存在的上述问题,研究者提出了一系列的改善措施,其中对树脂表面进行化学修饰,改善树脂的亲水性,是目前最常用的措施。相关学者采用氨基、羧基、磺酸基、酚羟基、含氧基团等对大孔吸附树脂及超高交联吸附树脂进行化学修饰,制得系列新型功能基化的复合功能吸附树脂^[24, 58~62],使之对疏水性离子型有机污染物同时具有疏水、静电、酸碱作用等多种吸附作用力(如图 9 所示)^[36],从而大大提高了吸附树脂对目标污染物的选择性和吸附容量,拓宽了树脂吸附法的应用范围。表 1 总结了部分文献和专利中涉及到的功能基化吸附树脂对水溶性有机物的去除效果。

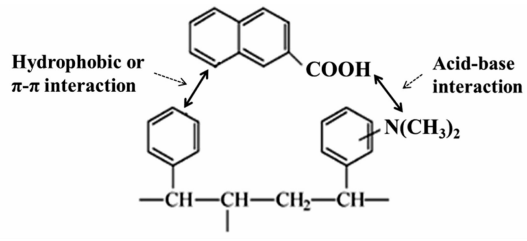


图 9 功能基化吸附树脂与含疏水基团的离子型污染物作用力示意图^[36]
Figure 9 Schematic illustration of the interactions between bifunctional polymeric adsorbent and hydrophilic adsorbate^[36]

3.1 超高交联树脂的功能基化

超高交联树脂的功能基化一般指将目标功能基接枝到树脂骨架的苯环上或树脂表面的氯甲基上。按照后交联与功能基化顺序的不同可以分为以下三种途径^[57]:(1)氯甲基化低交联 St-DVB 共聚体先进

表 1 不同功能基化吸附树脂对污染物的去除性能
Table 1 Pollutants removal by functionalized polymeric adsorbents

树脂骨架	功能基	污染物	最大吸附量	文献
St-DVB	叔胺基	间苯二酚、邻苯二酚	1.0~1.8mmol/g	[63]
St-DVB	叔胺基	灭多虫	40mg/g	[64]
St-DVB	磺酸基	灭多虫	5mg/g	[64]
St-DVB	双氰胺基	活性孔雀蓝 KN-R	28.1mg/g	[65]
St-DVB	氨基	萘磺酸盐	108mg/g	[66]
St-DVB	2-羧基-3/4 硝基苄	草氨酰,灭多虫	/	[67]
超高交联 St-DVB	叔胺基	对氨基苯酚	/	[68]
超高交联 St-DVB	叔胺基	苯磺酸盐	1.2mmol/g	[61]
超高交联 St-DVB	羧基	对硝基苯胺	3.2mmol/g	[69]
超高交联 St-DVB	叔胺基	苯酚,苯甲酸,邻苯二甲酸,苯磺酸,2-萘磺酸	90~270mg/g	[14]
超高交联 St-DVB	季铵基	间苯三酚	/	[70]
超高交联 St-DVB	二乙烯三胺	水杨酸	456.4mg/g	[71]
超高交联 St-DVB	N-甲基乙酰胺	苯酚	199.8mg/g	[72]
超高交联 St-DVB	羰基/羟基	萘酚	/	[73]
超高交联 St-DVB	酚羟基	对硝基苯胺	/	[74]
超高交联 St-DVB	酚羟基	对氨基苯甲酸	/	[75]

行后交联,后进行功能基修饰;(2)氯甲基化的低交联 St-DVB 共聚体先进行功能基化,再进行后交联;
(3)氯甲基化的低交联度 St-DVB 共聚体在后交联过程中同步实现功能基化。其中途径(1)最为常用。
3.1.1 氯甲基接枝碱性功能基 通过亲核取代反应,在超高交联树脂表面残留的氯甲基上引入碱性功能基是制备含有极性基团复合功能吸附树脂的一条重要途径,可引入的碱性基团有伯胺基、仲胺基、叔胺基、季铵基等。表面含有氯甲基的超高交联树脂,经甲胺、二甲胺、三甲胺等功能基化试剂胺化后,即可得到含有碱性基团的复合功能吸附树脂,其反应过程如图 10 所示。

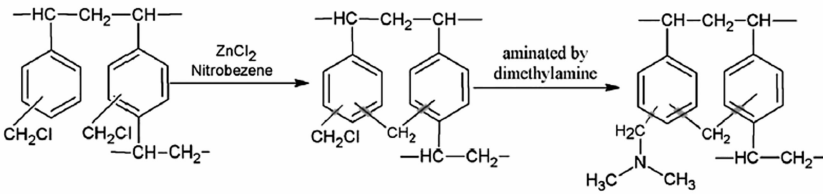


图 10 胺基化超高交联吸附树脂的合成示意图
Figure 10 Conceptual illustration of amination of hyper-cross-linked polymer

除了甲胺、二甲胺、三甲胺外,邻苯二甲酰亚胺、二乙烯三胺、三乙胺、三丁胺、吡啶等也可用于含有卤甲基的超高交联树脂胺化反应试剂。合成后的复合功能树脂上带有碱性基团,不但增强了树脂的亲水性,而且碱性基团能够往往可通过氢键作用或静电作用选择性吸附酚类、磺酸类等酸性有机化合物。
Jiang 等^[70]采用三甲胺修饰超高交联 St-DVB 树脂 NJ-0,制备出含有强碱性季铵基的超高交联树脂 NJ-2,并研究了改性前后树脂对间苯三酚的吸附性能。结果表明,树脂表面的季铵基与间苯三酚能够形成静电作用,提高了树脂对间苯三酚的吸附能力,吸附容量是改性前的 2 倍。Huang 等^[71]采用二乙烯三胺修饰超高交联 St-DVB 树脂,研究了改性前后树脂对水杨酸的吸附性能,结果表明,改性后树脂表面的胺基强化了树脂与水杨酸上的酚羟基和羰基的氢键作用,提高了对水杨酸的吸附选择性,其吸附容量是

XAD-4 的 3~4 倍。Huang 等^[72]将超高交联 St-DVB 树脂进行甲胺化、乙酰化反应,合成了一种 *N*-甲基乙酰胺修饰的超高交联树脂 HJ-Z01,考察了它对苯酚的吸附性能,研究表明苯酚与 HJ-Z01 表面的甲胺基和乙酰氨基之间形成的氢键作用加强了树脂对苯酚的吸附性能,其对苯酚的吸附容量是 XAD-4 的 2 倍以上。

3.1.2 氯甲基接枝酚羟基 含酚羟基的超高交联树脂一般通过将萘酚、苯酚、间苯三酚等功能基接枝到超高交联树脂的卤甲基上制得,其制备过程如图 11 所示。

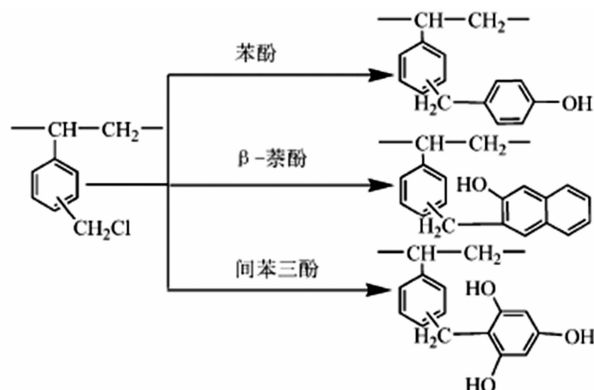


图 11 酚羟基修饰的超高交联树脂的合成

Figure 11 Synthesis of phenolic modified hyper-cross-linked resin

含有酚羟基的超高交联树脂具有很好的亲水性,对水中极性物质的吸附主要依靠酚羟基与吸附质之间的氢键作用,对某些能与酚羟基形成酸碱复合体的有机物(如对硝基苯胺)具有较好的选择吸附性和较高的吸附量。

Huang 等^[73]采用水杨酸对超高交联 St-DVB 树脂进行改性,合成了含酚羟基的超高交联树脂(HJ-02),考察了 HJ-02 对对氨基苯甲酸的吸附性能。结果表明,HJ-02 对氨基苯甲酸的吸附除了 $\pi\pi$ 作用、微孔填充外,酚羟基与对氨基苯甲酸之间还有氢键作用,其对氨基苯甲酸的吸附选择性和吸附容量远大于 XAD-4。He 等^[74]采用没食子酸对超高交联 St-DVB 树脂进行改性,合成了含酚羟基的超高交联树脂(HJ-03),考察了 HJ-03 对对硝基苯胺的吸附性能。结果表明,树脂上的酚羟基与对硝基苯胺上的氨基会产生酸碱作用,强化了树脂对对硝基苯胺的吸附选择性。

3.2 功能基化超高交联树脂在环境保护中的应用

随着功能基化超高交联树脂性能的日益完善,其在污染控制与资源化方面的作用也越来越突出。本文以带有胺基的超高交联吸附树脂为例,简要介绍我国在这方面的研究成果和应用实例。

3.2.1 化工废水中有毒有机化合物的处理与资源化 改革开放以来,我国精细化工行业发展迅速,为国民经济的腾飞作出了重要贡献,但该行业排放的废水往往成分复杂、浓度高、毒性大、色泽深、难以生物降解,是国内外环保界公认的治理难题。采用传统的氧化、生化等工艺处理,不仅成本高、能耗大,且不易达标。

李爱民等^[76]在氯甲基化低交联大孔聚苯乙烯后交联反应过程中,用硝基苯或取代硝基苯作溶剂,用氯化锌、三氯化铁等路易斯酸做催化剂,控制树脂残余氯含量,然后用二甲胺胺化,制得了一系列具有吸附和交换双重功能的超高交联弱碱阴离子交换树脂。在此研究基础上,潘丙才等^[61]对苯乙烯和二乙烯苯进行悬浮共聚制得 St-DVB 树脂颗粒,然后对其进行氯甲基化和后交联反应制得超高交联吸附树脂 CHA-101,最后采用二甲胺对 CHA-101 进行功能基化,从而制得氨基化超高交联吸附树脂 M-101。M-101 不仅具有较高的比表面积和微孔结构,同时还含有较多的胺基官能团(胺基含量与商品化的弱碱阴离子交换树脂相当),使得其对水溶性疏水有机化合物具有较优的吸附性能。研究表明,与 CHA-101 和商品化的弱碱阴离子交换树脂 D-301 相比,M-101 对苯磺酸盐和萘磺酸盐具有更高的吸附容量和吸附选

择性, M-101 优异的吸附性能源于树脂骨架上苯环与吸附质疏水部分的 $\pi\pi$ 作用以及酸性条件下氨基与磺化阴离子间的静电作用。

M-101 已广泛用于化工生产废水中水溶性有机化合物的去除与资源化。例如, 重庆川庆化工有限责任公司 2-萘酚生产废水($500\text{m}^3/\text{d}$)中含有 1-萘磺酸盐 1500mg/L 、2-萘磺酸盐 5000mg/L , 同时还含有 $7\%\sim 12\%$ 的亚硫酸钠。经 M-101 吸附处理后总萘磺酸盐浓度可以降至 40mg/L , 树脂吸附饱和后通过 2M 的 NaOH 再生, 再生效率可达 99% , 再生脱附液经进一步的浓缩可回用于生产。目前上述工艺已成功用于国内多个化工厂的废水处理工程, 每年处理废水约 40万 m^3 , 运行效果良好。

江苏淮化集团和河北华宇化工有限公司的 DSD 酸(4, 4'-二氨基二苯乙烯-2, 2'-二磺酸)生产废水中含 DNS 酸(4, 4'-二硝基二苯乙烯-2, 2'-二磺酸) 3500mg/L , 同时还含有 $10\%\sim 15\%$ 的硫酸钠。工程处理结果表明, 经 M-101 吸附处理后, DNS 酸的浓度可降至 30mg/L 以下。2 年连续工程运行结果表明 M-101 处理效果稳定, 树脂吸附容量没有出现明显的衰减(见图 12)。



图 12 江苏淮化集团有限公司废水处理设施

Figure 12 Wastewater treatment facilities of Jiangsu Huaihua Group Co. Ltd.

3.2.2 焦化废水生化尾水的深度处理 焦化废水主要来自原煤的高温干馏、煤气净化和化工产品精制等过程, 其成分非常复杂, 含有上百种有机和无机污染物, 其中有机污染物主要包括挥发酚、多环芳烃及含氧、硫、氮的杂环化合物等, 是一种高浓度难降解的有机废水。传统的生化处理工艺(如 A/O 、 A^2/O 、 A^2/O^2 等), 虽然对焦化废水中的油、酚、氰化物和硫化物等有较好的去除效果, 但对难降解有机物的去除效果并不理想, 导致生化出水剩余有机物(Effluent organic matter, EfOM)组成复杂且浓度偏高, 难以满足提标排放的要求。

杨文澜等^[18]采用有机物亲疏水分离、相对分子分布、三维荧光光谱矩阵等方法对焦化废水 EfOM 的组成和性质进行深入解析; 在此基础上, 针对性地制备成功一种新型的胺基功能超高交联吸附树脂 NDA-802 用于焦化废水的深度处理, 该材料具有较高的比表面积、丰富的纳米孔结构和叔胺功能基团。与 3 种商业化的吸附树脂 D-301、XAD-4、XAD-7 相比, 氨基化超高交联吸附树脂 NDA-802 对焦化废水 EfOM 的去除效率最高。多批次循环吸附-再生实验表明, 吸附后的树脂可以用碱液进行高效再生, 再生后 NDA-802 对焦化废水 EfOM 的吸附量没有明显下降, 可实现多批次循环吸附操作。得益于聚苯乙烯骨架、丰富的氨基官能团和微孔结构, NDA-802 对焦化废水 EfOM 中疏水性芳香类有机物具有极佳的去 除性能, 从而使吸附出水中消毒副产物前驱体的含量大大降低。

以上述基础研究为指导, 杨文澜等^[77]开发成功以 NDA-802 吸附为核心的焦化废水生化尾水深度处理技术, 并成功用于广西柳州钢铁集团焦化厂 10000t/d 生化尾水深度处理工程。该深度处理工艺为“混凝沉淀+砂滤+NDA-802 树脂吸附”, 在控制树脂吸附流速为 6BV/h 的条件下, 以 $4\%\text{ HCl}$ 和 $6\%\text{ NaOH}$ 为脱附液, 可将生化尾水中的 COD、SS、色度分别从 $120\sim 150\text{mg/L}$ 、 $30\sim 50\text{mg/L}$ 、 $100\sim 150$ 倍稳

定降至 80mg/L、10mg/L、20 倍以下(具体处理设备及运行效果如图 13、14 所示),达到了《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2012)规定的排放标准,并实现了部分处理出水的回用,在产生环境效益的同时又产生了经济效益。



图 13 广西柳钢焦化厂焦化废水深度处理设施(树脂吸附塔)

Figure 13 The facilities for advanced treatment of biotreated coking effluent (resin adsorption column)

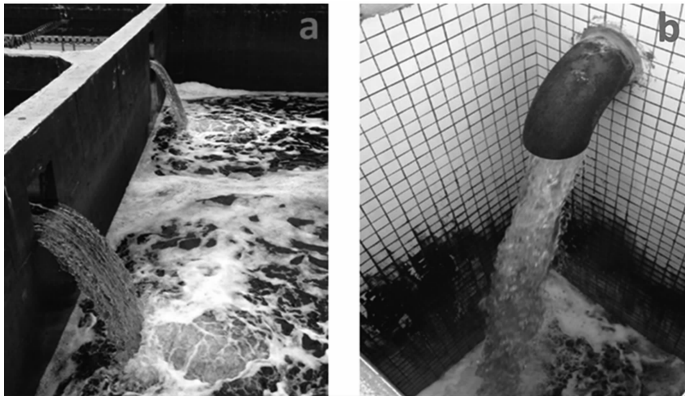


图 14 树脂吸附柱进出水色度：
(a) 进水；(b) 出水

Figure 14 Chromaticity of the bio-treated wastewater before and after adsorption:
(a)influent; (b) effluent

4 树脂基复合吸附材料

4.1 纳米复合吸附树脂

4.1.1 研究背景 自上世纪 80 年代初,德国学者 Gleiter 教授^[78]首次制备出人工纳米晶体,纳米材料迅速引起了众多研究者的关注。与传统宏观材料相比,纳米材料由于尺寸小、比表面积大、表面原子数量多等特性,往往具有强吸附性能。同时,纳米材料表面的电子态和键态与内部不同,表面原子配位不全,表面悬键和缺陷结构较多,使得纳米材料还具有良好的催化性能^[79]。

纳米材料的优异性能使其在污水、土壤和大气等环境污染治理中具有广泛的应用前景^[80, 81]。但是,由于纳米颗粒尺寸较小,易于团聚;当其应用于污染物处理的流体系统中,通常存在水头损失大,难于分离与回用等问题。此外,纳米颗粒流失到自然环境中会对生态系统和人体健康构成潜在威胁^[82]。上述应用缺陷限制了纳米材料在环境污染治理中的进一步发展。

为克服纳米颗粒的上述应用瓶颈,目前最有效的方法是将纳米颗粒负载或包裹在大尺寸的固体载体内,制备新型的纳米复合材料。该类材料不仅可以发挥纳米颗粒自身的特性,同时还具有载体的宏观性

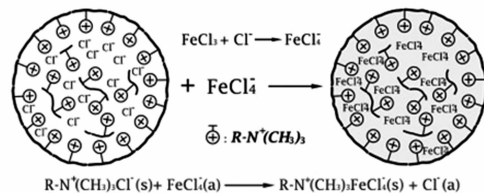
能,使其在光吸收、化学吸附和催化等方面表现出比传统材料更优的性能。载体的性质对复合材料性能的影响至关重要^[83]。

目前,研究最为广泛的载体主要包括活性炭、分子筛、纤维素、石英砂和高分子聚合物等^[84~88]。这些载体材料中,树脂不仅具有良好的化学和热稳定性以及优异的机械强度和水力学性能,其表面丰富的功能基团在污染物去除过程中还具有预富集-强化渗透的作用,即 Donnan 膜效应^[89]。将树脂作为载体材料负载纳米颗粒制备树脂基纳米复合材料受到了越来越多的关注。目前,树脂基纳米复合材料负载的纳米颗粒主要包括:金属氧化物、零价金属、金属硫化物、生物酶和高分子有机物等。

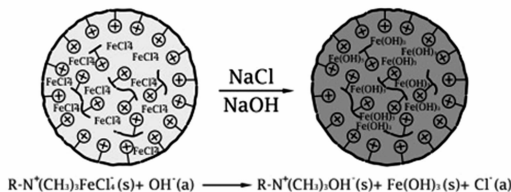
4.1.2 树脂基载铁纳米复合材料 铁元素在自然界中的形态多种多样,目前在污水处理中研究最为广泛的主要有零价铁(ZVI)、水合氧化铁(HFO)和氧化铁等。

(1)载水合氧化铁纳米复合材料 水合氧化铁具有环境友好、价格低廉、吸附容量大等优点,在中性 pH 条件下,它表现出良好的两性吸附特性,是一类非常具有应用前景的无机污染物吸附剂。2008 年, Pan 等^[31]首次以 FeCl_4^- 为前驱体,采用“离子交换-原位沉积法”将 HFO 负载于大孔强碱性阴离子交换树脂 D-201 中,成功制备出树脂基纳米复合材料 HFO-201,其合成步骤如图 15 所示。

步骤1: 将 FeCl_4^- 负载于 D-201 上



步骤2: 原位沉积



步骤3: 清洗, 烘干

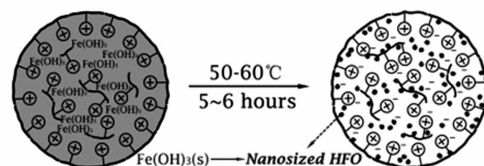


图 15 HFO-201 合成流程图^[31]

Figure 15 Schematic illustration of the preparation steps for HFO-201^[31]

图 16 为 HFO-201 的 TEM 图像,可以看出,树脂孔道内的 HFO 颗粒的尺寸分布范围为 20~100nm,这是因为合成过程中树脂载体的网孔限域效应限制了 HFO 的过度生长,使得 HFO 颗粒纳米化,从而有利于提升 HFO 的吸附活性。

静态和动态吸附试验表明,HFO-201 具有良好的无机阴离子吸附性能。相比于载体 D-201 易受到水体中竞争离子的干扰,HFO-201 在大量竞争离子如 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等存在条件下,依然表现出对 P(V)、As(III)、As(V)、Sb(V)和 Se(IV)等污染物优异的吸附选择性^[32, 88, 90~92]。这主要是因为 D-201 对污染物的吸附主要通过库伦引力作用,而 HFO 与阴离子型污染物能够形成专属内层配位络合物^[31]。图 17 为 HFO-201 处理模拟含砷废水的柱吸附试验结果。可以看出,HFO-201 能够有效地将 As(V)浓度从 400ug/L 降低至 10ug/L 下,可满足世界卫生组织的饮用水标准。通过 NaOH-NaCl 溶液再生后,

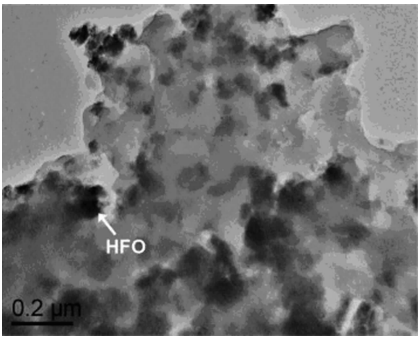


图 16 HFO-201 的 TEM 图^[31]

Figure 16 The TEM image of HFO-201^[31]

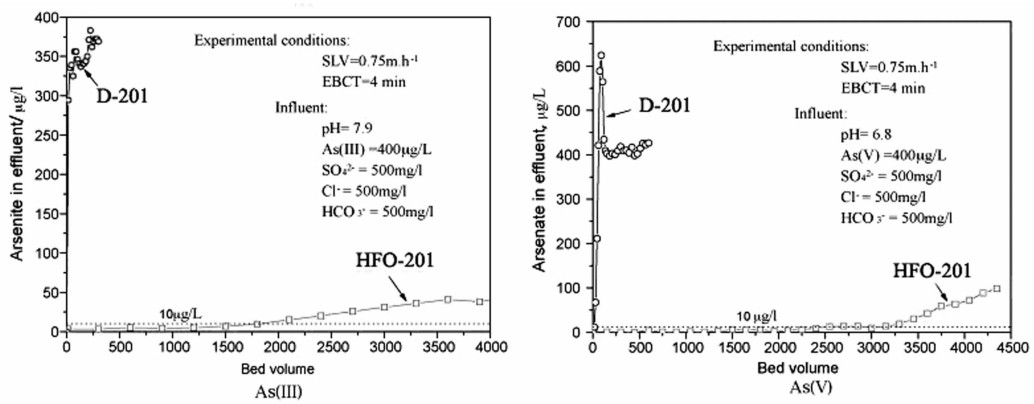


图 17 HFO-201 处理模拟含砷废水穿透曲线^[92]

Figure 17 Breakthrough curves of As(III) and As(V) onto HFO-201 and D-201 for separate column under otherwise identical conditions^[92]

HFO-201 吸附能力几乎没有下降,吸附剂可以循环使用。同时,在实验过程中也没有观察到 Fe 的溶出与流失,表明材料性能稳定。

载体性质对复合材料的吸附性能影响很大,Qiu 等^[93]将水合氧化铁 HFO 分别负载于大孔强酸性阳离子交换树脂 D-001(功能基为磺酸基)和不带任何电荷的氯球(PS)上,制备出纳米复合材料 HFO-001 和 PS-001,并研究所制复合材料对重金属的去除效果。结果表明,HFO-001 对重金属的吸附性能要远远优于 PS-001,这是因为载体 D-001 表面磺酸基团对目标离子产生静电吸引,通过 Donnan 膜效应使得目标离子富集于树脂孔道内,从而有利于重金属的吸附;另外,带电功能基对于 HFO 颗粒在树脂相内的分散也起到了积极的促进作用。

树脂孔结构同样是影响纳米复合吸附剂性能的重要因素。Wang 等^[94]制备了五种粒径相同但是孔结构不同的树脂载体,通过将 HFO 负载于五种载体中,研究载体孔结构对所制复合材料除 As 性能的影响。结果表明,载体孔结构对 HFO 纳米颗粒的大小有较为显著的影响,HFO 颗粒粒径随载体孔径的降低而减小;纳米颗粒粒径越小,复合材料对砷的吸附量越高,其吸附速度也越快。

为了实现污水中的有机污染物和无机污染物的同步去除,Yang 等^[95]采用带有微孔结构的超高交联树脂(NDA802)负载 HFO,制备出双功能复合吸附树脂 HFO-802,并研究其同步去除水体中对硝基酚(PNP)和磷酸根(P)的性能。研究表明 HFO-802 对两种污染物均具有较好的去除效果,去除机理如图 18 所示,其中 P 可以通过载体上胺基的静电作用和 HFO 内层配位作用得以去除,而有机物 PNP 可通过微孔填充、 $\pi\pi$ 作用和酸碱作用得以去除。

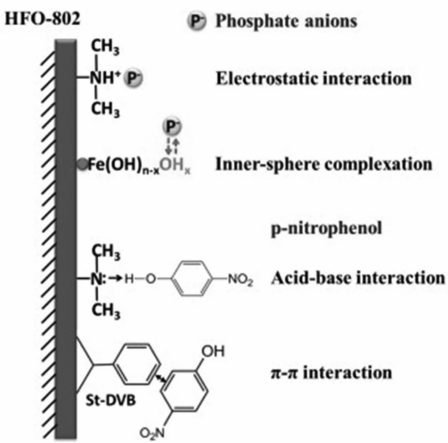


图 18 HFO-802 同步去除 PNP 和 P 的吸附机理^[95]

Figure 18 The possible mechanism for simultaneous adsorption of phosphate and PNP by HFO-802^[95]

(2)载零价铁纳米复合材料 纳米零价铁(ZVI)由于比表面积高、催化活性好、成本低廉、环境友好等特性,在水污染控制等领域获得了广泛的应用。2011 年,Jiang 等^[29]采用“原位还原法”制备出负载 ZVI 的纳米复合材料 D201-ZVI 和 PS-ZVI,并研究载体功能基对孔道内 ZVI 分布的影响。通过 SEM-EDX 分析两种复合材料及其中间体剖面的 Fe 元素分布,结果如图 19 所示。可以看出,采用 NaBH₄ 还原前,FeCl₄⁻ 均匀分布在 D-201 孔道中;还原后,ZVI 均匀分布在 D-201 的颗粒外围环形区域,而 ZVI 在 PS 中仅分布在外围很小的区域。这带正电的基团相较于不带电荷的氯甲基基团更有利于 ZVI 在载体内的分散。根据 DLVO 理论^[96],载体可以看作固体溶剂,而带正电的季铵基团的作用类似于溶液中的树脂表面活性剂,可使孔道内的纳米颗粒分散更均匀。

Jiang 等^[97]随后研究了还原剂 NaBH₄ 浓度对 Fe 分布的影响,除了载体功能基团的影响外,还原剂的浓度是控制复合材料中 Fe 分布的主要原因,高浓度的 NaBH₄ 更有利于 ZVI 在孔道内部的分散和沉积。因此,可以通过控制合成中 NaBH₄ 的浓度来控制 ZVI 的负载量和分布。

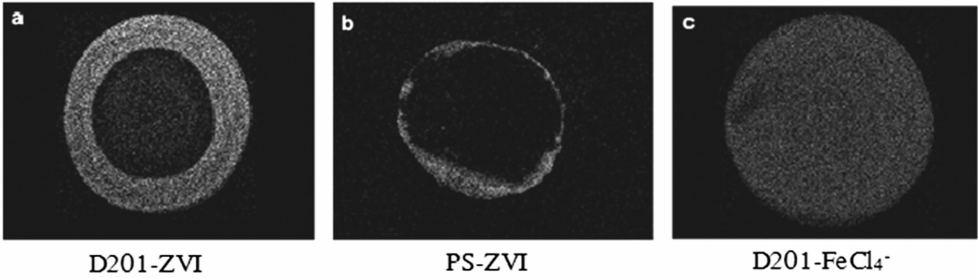


图 19 D201-ZVI 和 PS-ZVI 及其中间体的剖面 Fe 元素分布图^[97]

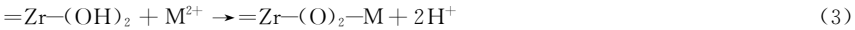
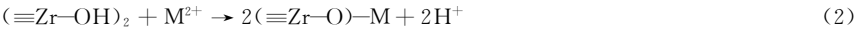
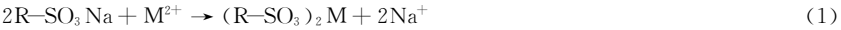
Figure 19 Fe element distribution of polymeric beads as observed by SEM-EDS^[97]

由于水体中 As(III)的毒性远远高于 As(V),Du 等^[28, 98]研究采用 D201-ZVI 将水体中的 As(III)氧化为 As(V),并通过复合材料吸附被氧化后的 As(V)。与分散型纳米零价铁(nZVI)相比,D-201 能够有效保护复合材料孔道中 ZVI,防止其在酸性条件下溶出。

4.1.3 载锆纳米复合材料 与铁系材料相比,锆系材料具有优异的热和化学稳定性,在污水处理中引起了广泛的关注。目前常见的材料有磷酸锆(ZrP)、硫代磷酸锆(ZrPS)、氧化锆(ZrO₂)和水合氧化锆(HZO)等^[26, 99-103]。本节以典型的两性氧化物 HZO 为例介绍树脂基载锆纳米复合材料的研究进展。

HZO 环境友好、价格低廉,抗酸碱、有机配体和氧化剂能力强,是一种优良的无机离子吸附剂。Hua

等^[104]采用“离子交换-原位沉积法”将 HZO 负载于 D-001 中合成了 HZO-001,并研究其对重金属 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附能力。与载体 D-001 相比,在高浓度竞争离子(Na⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺)存在的条件下,HZO-001 对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 仍具有很好的吸附选择性。这一复合材料对重金属的吸附机理如式 1-3 所示。



Zr 离子不存在负离子形态,不能通过离子交换的方式负载到强碱性阴离子交换树脂中。Xu 等^[27]通过采用“水热浓缩-原位沉积法”将 HZO 负载于 D-201 中,制备出树脂基水合氧化锆纳米复合材料 HZO-201,并研究了其对 F⁻ 的去除能力。随后 Li 等^[105]和 Chen 等^[106]采用 HZO-201 分别研究了其对水体中 As 和 P 的去除能力,并考察了 HZO-201 在酸性条件和有机配体存在条件下的稳定性,结果如图 20 所示。研究表明 HZO-201 对阴离子型污染物具有很好的吸附性能,同时抗酸、有机物和竞争离子能力强。

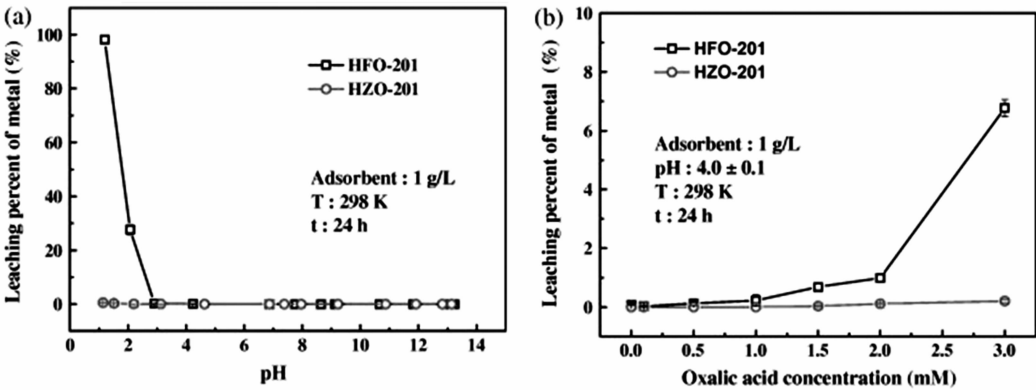


图 20 HZO-201 和 HFO-201 的化学稳定性

(a)不同 pH;(b)不同草酸根浓度^[106]

Figure 20 Leaching of metal from HFO-201 and HZO-201

(a) at different pH; (b) under different concentration of oxalic acid^[106]

4.1.4 载锰纳米复合材料 锰氧化物因其复杂的晶体结构及晶格缺陷,使其具有特殊的吸附选择性,特别是对重金属具有突出的吸附性能。Su 等^[107]通过“离子交换-原位氧化法”成功将水合氧化锰(HMO)负载于 D-001 中,制备出 HMO-001 纳米复合材料并研究其对重金属 Pb 的吸附性能。HMO-001 对 Pb 的吸附效果好,最大吸附量高达 395mg/g。随后,Wan 等^[108, 109]研究了 HMO-001 对重金属 Cd、Zn 和 Tl(I)等的吸附性能,结果表明 HMO-001 对上述金属离子均表现出较好的吸附性能,特别是对于具有神经毒性的重金属 Tl(I),HMO-001 能够有效地将其从 1~4ug/L 降低至 0.1ug/L 以下,满足饮用水水质标准的要求。

Han 等^[25]通过“离子交换-原位还原法”将 HMO 负载于阴离子交换树脂 D-201 中,研究了其对 P 的吸附效果。研究结果表明,载体 D-201 特殊的纳米孔结构和功能基团季胺基改变了 HMO 的表面电性,使其零电荷点从 6.2 增大至 10.5,材料表面正电荷增多,改善了其除磷性能。其电位滴定曲线如图 21 所示。

4.1.5 其它树脂基纳米复合材料 铁锰复合氧化物是一种包含铁、锰两种氧化物的复合物,能够同时发挥二氧化锰对 As(III)的氧化性和铁氧化物对于 As(V)高效吸附性。Li 等^[110]将 HFO 和 MnO₂ 负载在树脂 D-201 上,制备出负载双金属氧化物的树脂基纳米复合材料 D201-Fe/Mn,并研究其对 As(III)的吸附行为及作用机理。实验结果表明,D201-Fe/Mn 对 As(III)的最大吸附量为 44.91mg/g,对 As(V)的最大吸附量为 13.17mg/g。

高分子聚合物聚乙烯亚胺(PEI)具有低毒无害、生物相容性好、化学和热稳定性良好等优点,是一种优异的重金属螯合剂。Chen 等^[111, 112]通过浸渍法和模板-交联法成功将 PEI 负载到 D-001 中,分别制备

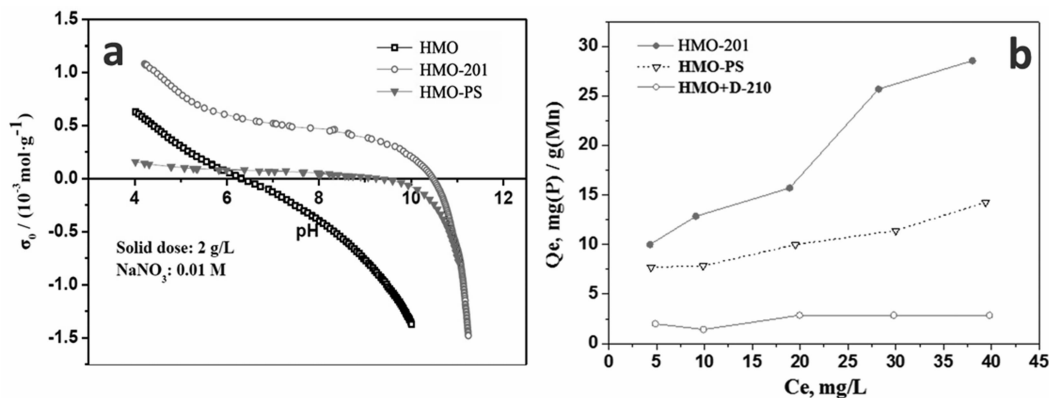


图 21 (a) HMO-201、HMO-PS 和 HMO 电位滴定曲线; (b) 负载前后 HMO 的除磷能力的比较^[25]

Figure 21 (a) Potentiometric titration curves of HMO-201, HMO-PS, and the bulky HMO particles;

(b) Normalized adsorption capacity of HMO toward phosphate before and after being loaded into polystyrene hosts^[25]

出 D001-PEI 和 D001-PEI-GA, 并研究两种复合材料对重金属 Cu 的去除效果。该材料合成工艺简单, 性能稳定, 对重金属废水具有很好的处理效果, 为同类材料的研制与应用提供了方法和依据。

半导体光催化技术作为一种清洁高效的污染物处理技术, 已成为污染控制化学领域的研究热点。硫化镉(CdS)是一种窄带隙、具有可见光响应的光催化剂, 目前研究较为广泛。为解决 CdS 自身易光蚀的特性, Xie 等^[113~115] 分别采用 D-001、D-201 和 PS 负载纳米 CdS 研究其在可见光条件下, 对染料罗丹明 B 的降解效果。结果表明, 载体能够有效地抑制 CdS 的光蚀, 三种材料对罗丹明 B 的光催化效率大小依次为: D001-CdS > D201-CdS > PS-CdS。

漆酶(Lac)是一种环境友好的生物催化剂, 可高效降解染料等污染物, 但限于其易变性失活、难以回收再利用等缺陷, 规模化水处理应用困难。Zhang 等^[116, 117] 通过吸附法将 Lac 负载于 D-201 中, 制备出新型生物催化剂 D201-Lac。该材料性能稳定, 克服了传统吸附法制备固定化酶稳定性不佳、易流失等缺陷, 在 pH 3~7 或 NaCl 浓度高达 0.5M 的环境中, 均未观察到明显的酶流失。D201-Lac 能够稳定降解孔雀石绿染料, 连续 7 次循环脱色中材料性能稳定。同时, D-201-Lac 的长期贮藏活性远远高于普通漆酶。

4.2 磁性树脂

4.2.1 研究背景 磁性树脂一般是指因树脂骨架中含有无机磁性材料而具有磁性的树脂。目前, 被广泛报道用于水处理的磁性离子交换树脂(MIEX)实际上是一种具有永磁性的强碱阴离子交换微球树脂, 该树脂可通过静电作用去除水中的腐殖质等有机酸性物质, 从而削减饮用水氯消毒中产生的消毒副产物。目前, 由澳大利亚 Orica 公司开发的 MIEX 树脂已在欧美等发达国家饮用水的处理中得到了工程化应用^[118~121], 我国从 2008 年前后开展了 MIEX 树脂的应用研究, 并在淮南市建立了饮用水处理工程。该类树脂具有两大特点: (1) 树脂颗粒粒径较小, 仅为 0.15~0.18mm, 对污染物的去除具有良好的动力学性能; (2) 树脂颗粒具有永磁性, 是具有微弱磁场的“小磁体”, 在水处理中以分散状态进行污染物的去除, 而在一定的水力条件下又可团聚成“絮体”实现树脂的快速沉降、分离, 故处理效率得以提高。磁性树脂可采用全混式操作工艺替代传统的固定床工艺, 从而使处理水量不受固定床限制, 而且, 出水水质可通过树脂投加量进行快速调节。

磁性树脂在聚合中引入无机磁性颗粒, 并通过与单体“共聚”的方式使其稳定存在于树脂结构中。实际上, 无机磁性颗粒如 Fe_3O_4 或 Fe_2O_3 一般具有亲水性, 经过适当的疏水化改性后, 可均匀分散于苯乙烯、二乙烯苯、丙烯酸酯等树脂合成的常见单体中。然而, 分散有疏水无机磁性颗粒的油相如何能分散成满足颗粒粒径大小的“油珠”、磁性颗粒如何在聚合过程和功能化反应中保持于树脂骨架, 是磁性树脂合

成的难点。美国专利 US5900146 公开的方法中,使用了一种高分子稳定剂(Slosperse24000),实现了 γ - Fe_2O_3 在单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和二乙烯苯(DVB)的“共聚”,经三甲胺铵化后,制备出了性能优越的磁性阴离子交换树脂。我国从 2008 年前后也逐步开展了磁性树脂水处理性能的研究,但使用的磁性树脂大多为国外提供的 MIEX 树脂。近年来,随着对磁性树脂的研究逐步深入,我国已相继研制出多种性能优越的磁性树脂。

4.2.2 磁性离子交换树脂

(1)磁性阴离子交换树脂 李爱民等采用硅烷偶联剂(γ -MPS)在过氧化苯甲酰引发下实现了磁性颗粒与单体丙烯酸甲酯(MA)、二乙烯苯(DVB)的“共聚”,共聚后的磁性白球在高温高压下进行胺解,经烷基化反应后,制备了交换容量较高的新型磁性阴离子交换树脂 NDMP(见图 22~23)^[122]。通过活性染料的吸附研究发现,NDMP 树脂吸附能力突出,无论是较小分子量的活性橙(OG)还是分子量较大的活性红(RWO),其最大吸附容量均为 MIEX 树脂的两倍左右。而且,对于活性红的吸附,NDMP 树脂在动力学以及再生-吸附循环使用稳定性上,显著优于 MIEX 树脂(见图 24)^[123]。此外,NDMP 树脂对腐殖酸、活性染料、单宁酸等小分子有机酸的吸附容量是 MIEX 树脂的 1.5~2 倍,是传统阴离子交换树脂(D-201)的 1.2~4.5 倍。与传统的水处理吸附剂活性炭相比,其对亲水性有机物的吸附容量和吸附速率显著优于活性炭。



图 22 新型磁性阴离子交换树脂的制备过程^[122]

Figure 22 Schematic illustration of the preparation steps for NDMP^[122]

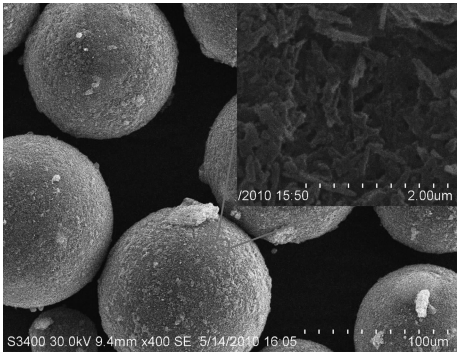


图 23 新型磁性阴离子交换树脂(NDMP)的扫描电镜图^[122]

Figure 23 SEM image of NDMP^[122]

李爱民等考察了 NDMP 在水与废水处理中对污染物的去除效果。在饮用水处理上,通过对大丰市饮用水源水的研究,发现该树脂对溶解性有机碳(DOM)和 UV_{254} 的去除率分别达 48.9%和 82.4%,同时对氟离子、硝酸根及硫酸根的去除率分别为 63.1%、81.4%、92.2%^[124]。而且,NDMP 处理后的水源水经消毒后,三卤甲烷、卤乙酸、卤乙腈三种消毒副产物产生量分别减少了 73%、56%和 81%,生物毒性得以大幅削减^[125, 126]。在印染废水深度处理上,发现了印染废水生化出水中的 DOM 以小分子有机酸为主,尤其适合使用 NDMP 树脂进行处理,NDMP 树脂对印染废水 DOC 的去除率可达 60%,是活性炭的 4 倍以上^[127]。在城市污水深度处理中,NDMP 可去除大部分的类腐殖酸和类富里酸,DOC 总体去除率高

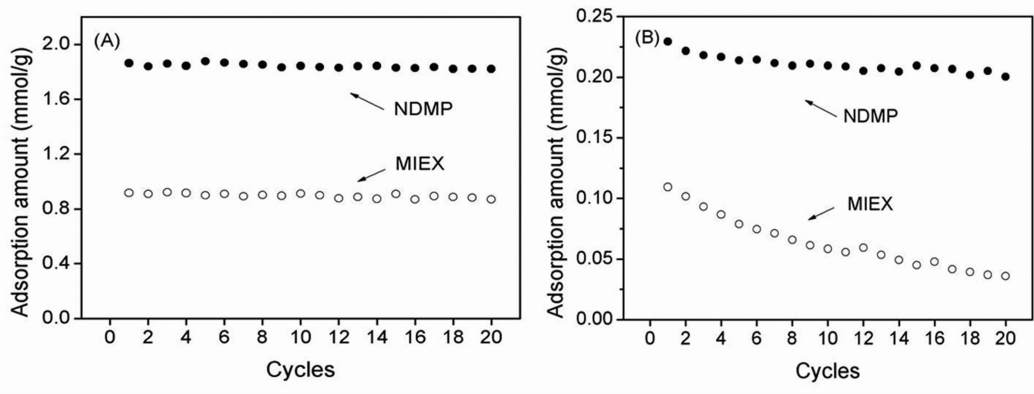


图 24 新型磁性阴离子交换树脂对活性橙 OG(A)和活性红 RWO(B)的吸附-再生^[123]
Figure 24 Cyclic adsorption-regeneration runs of OG(A) and RWO(B) onto NDMP^[123]

达 78%^[128]。目前,新型磁性阴离子交换树脂 NDMP 已实现废水深度处理的工程化应用,某纺织工业园区示范工程现场如图 25 所示。经 NDMP 深度处理后,工业废水出水指标可满足 GB 18918-2002 一级 A 标准;而一些城市污水经 NDMP 处理后,COD、总氮、总磷等指标可达到Ⅳ类水质。该技术投资和运行成本约为臭氧活性炭技术的 1/3。



图 25 某纺织产业园区 3600m³/d 示范工程现场照片
Figure 25 The photos of 3600m³/d demonstration project for a textile industrial park

(2)磁性阳离子交换树脂 有关磁性阳离子交换树脂的报道目前较少。Orica 公司开发出磁性弱酸阳离子交换树脂(MIEX-Na)用于水中硬度的去除^[129],但其制备方法未被公开。李爱民等使用钛酸酯偶联剂将 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 MA 共聚,在碱性条件下进行水解,制备出磁性弱酸阳离子交换树脂 NDMC-1(见图 26)^[130]。通过对重金属 Cu^{2+} 的吸附研究发现,NDMC-1 树脂粒径较小,具有较快的动力学性能^[131]。

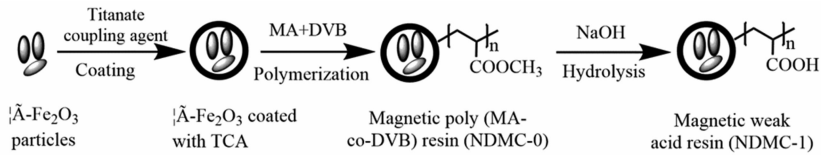


图 26 磁性弱酸树脂的合成方法^[130]
Figure 26 Schematic illustration of the preparation steps for NDMC-1^[130]

磁性阳离子交换树脂(NDMC-1)与磁性阴离子交换树脂(NDMP)的混合接触池可实现重金属和溶解性有机质的同时去除。结果表明,经过优化组合,全混式磁性树脂组合工艺对复合污染物 Cu(II) 、Ni

(II)和单宁酸(TA)的最大去除率分别为 92.1%、94.8%和 88.4%^[132]。将全混式的磁性树脂组合工艺深度处理技术应用于电镀废水处理,其出水水质指标可达到《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008),其综合毒性达到美国 EPA833-B-94-002 全废水毒性控制推荐限值要求。

4.2.3 磁性超高交联吸附树脂 超高交联树脂制备中的后交联过程呈强酸性,导致超高交联树脂难以赋磁。采用双层硅烷偶联剂(TEOS 和 VTEO)包裹的方式可制备出抗酸性腐蚀的磁性粒子(见图 27),进而与单体氯甲基苯乙烯和二乙烯苯共聚,经过后交联反应成功制备出微孔结构的磁性超高交联树脂(见图 28)^[133]。该树脂比表面积达 1109m²/g,相比大孔吸附树脂 XAD-4,对硝基苯酚的吸附容量和吸附速率有显著优势^[134]。为改善磁性微孔树脂对中、大分子有机物的吸附性能,周庆等通过增加致孔剂的使用量,制备出平均孔径为 6.8nm、比表面积为 1153m²/g 的磁性超高交联树脂,该树脂对水中四环素的吸附效果远远优于传统非磁性吸附树脂^[135]。在对水体中阿特拉津农药的去除中,磁性超高交联树脂的吸附容量和重复利用性能显著优于活性炭^[136]。

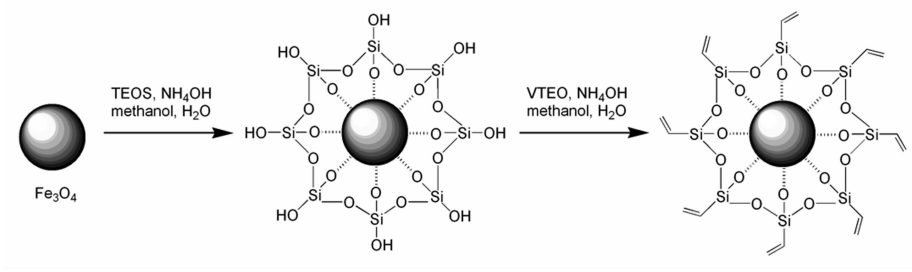


图 27 双层硅烷偶联剂包裹纳米粒子示意图^[133]

Figure 27 Surface modification of Fe₃O₄ magnetite nanoparticles with alkoxysilanes (TEOS and VTEO)^[133]

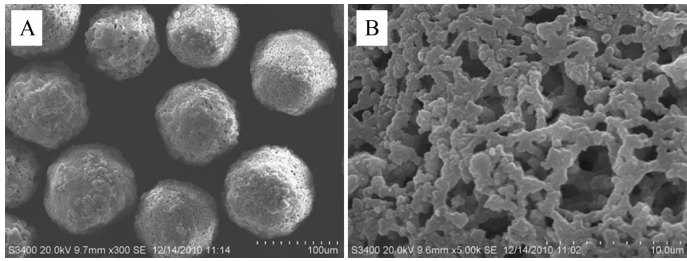


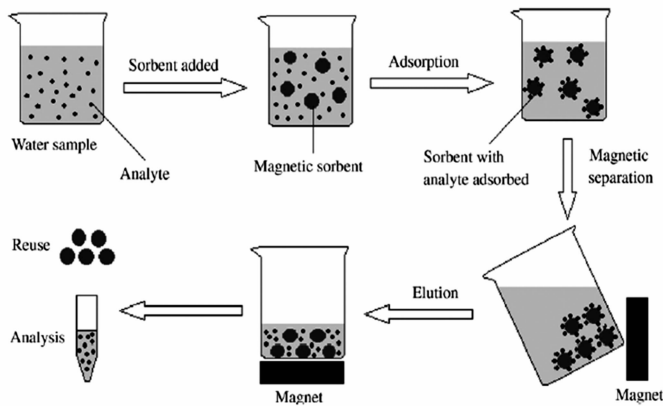
图 28 磁性超高交联树脂电镜图^[133]

Figure 28 SEM image of magnetic hypercrosslinked polymer resin^[133]

超高交联吸附树脂还可以利用聚合 DVB 的悬挂双键进行后交联反应制备。张满成等使用了 80% 的 DVB 与油酸改性的 Fe₃O₄ 进行膜乳化-悬浮聚合,得到的磁性聚 DVB 再经过后交联反应制得了平均粒径为 8μm 磁性超高交联微球树脂,其比表面积达 1304m²/g。该磁性吸附微球树脂在微污染富集中表现出良好的萃取性能(见图 29),可同时实现对农药、内分泌干扰物、个人护理品等多种物质的高效萃取,回收率高达 91.7%~99.4%,其检出限与经典的固相萃取富集方法相当,但磁性萃取过程较传统的萃取方法耗时大幅降低^[137]。

5 结语与展望

离子交换与吸附树脂发展至今已有 70 多年,在环保领域特别是水污染控制领域得到了广泛应用。总结该类材料在环境保护领域的发展,可以看出,由污染控制问题作为先导和驱动力,面向国家需求的特色非常明显,如化工废水污染控制与资源化、重金属的深度处理与水质安全控制、再生水的提标处理与回用等先后出现的水污染控制与治理的重大需求,驱动着高分子材料学家和环境工程学家在新型离子交换

图 29 磁性固相萃取过程^[137]Figure 29 The process of magnetic solid-phase extraction^[137]

与吸附树脂的研制及其应用技术方面开展了系统的创新性研究,并取得了一批卓有成效的成果。因篇幅所限,树脂在有机废气的吸收回收、有机催化、环境分析和血液灌流等方面的重要进展本文未作介绍。随着全球特别是中国环境保护领域深度与广度的不断拓展,相信更多功能性的新型树脂材料将不断涌现,为我国的环境保护事业添砖加瓦,为建设“美丽中国”贡献力量。

从树脂材料的具体研究内容来看,关于新型树脂材料的制备方法、结构性能以及应用技术的研究仍是今后的重点。根据我国水污染控制的发展态势,树脂材料的多功能化以及工作性能特别是净污容量、速度与选择性的提升仍是关键,这些因素同时决定着树脂再生液的量,影响着树脂水处理技术的进一步大规模应用,关于污染物的净化机理研究也将从宏观研究、作用力初判向分子水平的作用机理迈进。对于应用技术的研发,树脂材料本身的单元工艺也需要进一步的丰富,如固定床与移动床、全混式与序批式等反应器的发展等等,而这些单元工艺与其它水处理单元的有效集成与优化也应该是环境工程学家的关注重点。

致谢 本文的完成得到了杨文澜、双陈冬和花铭三位博士的大力支持,特此表示感谢。

参考文献:

- [1] 何炳林, 钱庭宝. 高分子通讯, 1959, (4): 143~150.
- [2] 何炳林, 钱庭宝, 陈伟朱. 原子能科学技术, 1964, (5): 515~522.
- [3] 钱庭宝, 何炳林. 化学通报, 1965, (2): 27~31.
- [4] 何炳林. 化学通报, 1973, (02): 19~25.
- [5] 何炳林, 张全兴, 李效白, 施荣富, 王建英. 高等学校化学学报, 1981, 2(3): 397~399.
- [6] 李效白, 史作清, 何炳林, 王家廉, 罗存贵, 王立生, 王小平. 化学试剂, 1982, 4(3): 129~132.
- [7] 钱庭宝, 何炳林. 化学试剂, 1982, 4(3): 149~160.
- [8] 王津南, 李爱民, 费正皓, 张波, 张全兴. 离子交换与吸附, 2007, 23(3): 199~207.
- [9] 杨维本, 李爱民, 张全兴, 范军. 材料科学与工程学报, 2005, 23(5): 618~620.
- [10] 王学江, 张全兴, 赵建夫, 夏四清, 陈玲. 高分子学报, 2005, (1): 93~97.
- [11] 刘永宁, 史作清, 施荣富, 张全兴, 何炳林. 离子交换与吸附, 1994, 10(1): 12~17.
- [12] 王钊, 陈金龙, 陈群, 缪凤仙, 周永南, 朱忠莲, 唐俊, 张全兴. 江苏化工学院学报, 1989, 1(1): 22~26.
- [13] 何炳林, 王槐三, 张全兴, 史作清, 郭贤权, 李效白. 高分子通讯, 1983, 25(5): 356~361.
- [14] Pan B C, Xiong Y, Li A M, Chen J L, Zhang Q X, Jin X Y. React Funct Polym, 2002, 53 (2/3): 63~72.
- [15] Pan B C, Zhang Q J, Pan B J, Zhang W M, Du W, Ren H Q. Microporous Mesoporous Mater, 2008, 116 (1/3): 63~69.
- [16] Pan B C, Zhang X, Zhang W M, Zheng J Z, Pan B J, Chen J L, Zhang Q X. J Hazard Mater, 2005, 121 (1/3): 233~241.
- [17] Zhang W M, Du Q, Pan B C, Lü L, Hong C H, Jiang Z M, Kong D Y. Colloid Surface A, 2009, 346 (1/3): 34~38.
- [18] Yang W L, Li X C, Pan B C, Lü L, Zhang W M. Water Res, 2013, 47 (13): 4730~4738.

- [19] 王津南, 李爱民, 周友冬, 张全兴. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(3): 111~115.
- [20] 王津南, 李爱民, 周友冬, 张全兴. 环境污染与防治, 2008, 30(05): 4~9.
- [21] 费正皓, 刘总堂, 刘福强, 李爱民, 陈金龙, 张全兴. 化学学报, 2007, (15): 1515~1520.
- [22] 孙越, 陈金龙, 李爱民, 张全兴. 高分子学报, 2005, (6): 3~8.
- [23] 费正皓, 陈金龙, 龙超, 李爱民, 张全兴. 离子交换与吸附, 2005, 21(4): 343~350.
- [24] 李爱民, 张全兴, 刘福强, 费正皓, 王学江, 陈金龙. 离子交换与吸附, 2001, 17(6): 515~525.
- [25] Pan B C, Han F C, Nie G Z, Wu B, He K, Lü L. Environ Sci Technol, 2014, 48 (9): 5101~5107.
- [26] Zhang Q R, Du Q, Hua M, Jiao T F, Gao F M, Pan B C. Environ Sci Technol, 2013, 47 (12): 6536~6544.
- [27] Pan B C, Xu J S, Wu B, Li Z G, Liu X T. Environ Sci Technol, 2013, 47 (16): 9347~9354.
- [28] Du Q, Zhang S J, Pan B C, Lü L, Zhang W M, Zhang Q X. Water Res, 2013, 47 (16): 6064~6074.
- [29] Jiang Z M, Lü L, Zhang W M, Du Q O, Pan B C, Yang L, Zhang Q X. Water Res, 2011, 45 (6): 2191~2198.
- [30] Pan B J, Qiu H, Pan B C, Nie G Z, Xiao L L, Lü L, Zhang W M, Zhang Q X, Zheng S R. Water Res, 2010, 44 (3): 815~824.
- [31] Pan B J, Wu J, Pan B C, Lü L, Zhang W M, Xiao L L, Wang X S, Tao X C, Zheng S R. Water Res, 2009, 43 (17): 4421~4429.
- [32] Zhang Q J, Pan B C, Zhang W M, Pan B J, Zhang Q X, Ren H Q. Ind Eng Chem Res, 2008, 47 (11): 3957~3962.
- [33] 何炳林, 黄文强 主编. 离子交换与吸附树脂. 上海科技教育出版社, 1995.
- [34] Kunin R. Pure Appl Chem, 1976, 46 (2/4): 205~211.
- [35] Davaskov V A, Rogozhin S V, Tsyurupa M P. Macrocrosslined polystyrenes. USP 3729457, 1971.
- [36] 张全兴, 陈金龙, 李爱民, 杨维本. 高分子学报, 2008, (7): 651~655.
- [37] Li A M, Zhang Q X, Zhang G C, Chen J L, Fei Z H, Liu F Q. Chemosphere, 2002, 47 (9): 981~989.
- [38] Cai J G, Li A M, Shi H Y, Fei Z H, Long C, Zhang Q X. Chemosphere, 2005, 61 (4): 502~509.
- [39] 刘福强, 陈金龙, 李爱民, 费正皓, 龙超, 张全兴. 离子交换与吸附, 2002, 18 (6): 522~528.
- [40] 王学江, 张全兴, 李爱民, 王津南, 陈金龙. 离子交换与吸附, 2002, 18 (6): 529~535.
- [41] 张炜铭, 陈金龙, 张全兴, 潘丙才. 高分子学报, 2006, (2): 213~218.
- [42] 何炳林, 张全兴, 李效白, 陈长治, 施荣富, 王建英. 高分子通讯, 1980, (6): 328~334.
- [43] 何炳林, 张全兴, 李效白, 施荣富, 史作清, 郭贤权, 朱孝伦, 王建英. 高分子通讯, 1986, (5): 353~359.
- [44] 何炳林, 张全兴, 李效白, 施荣富, 史作清, 郭贤权, 朱效伦, 王建英. Chin J Polym Sci, 1986, (3): 220~228.
- [45] 张全兴, 施荣富, 朱孝伦, 崔福通, 何炳林. 离子交换与吸附, 1986, 2 (1): 26~33.
- [46] 张全兴, 阎虎生, 何炳林. 离子交换与吸附, 1986, 2 (3): 8~17.
- [47] 张全兴, 阎虎生, 何炳林. 高等学校化学学报, 1987, 8 (10): 946~951.
- [48] 阎虎生, 张全兴, 何炳林. 离子交换与吸附, 1988, 4 (3): 167~171.
- [49] 张全兴, 陈金龙, 许昭怡, 潘丙才, 李爱民, 张炜铭, 韩永忠. 高分子通报, 2005, (4): 116~121.
- [50] 费正皓, 陈金龙, 李爱民, 刘福强, 张全兴. 应用化学, 2003, 20 (11): 1062~1065.
- [51] Fei Z H, Xia M F, Wu L, Chen J L, Gu Y L, Li A M, Zhang Q X. Adsorpt Sci Technol, 2005, 23 (3): 225~233.
- [52] Pan B C, Du W, Zhang W M, Zhang X, Zhang Q R, Pan B J, Lü L, Zhang Q X, Chen J L. Environ Sci Technol, 2007, 41 (14): 5057~5062.
- [53] Zhang X, Li A M, Jiang Z M, Zhang Q X. J Hazard Mater, 2006, 137 (2): 1115~1122.
- [54] 张全兴, 裘兆蓉, 周希圣, 严文瑶, 荆和祥, 谈红, 刘建平, 宋长根, 何炳林, 杨恒富, 薛新美. 离子交换与吸附, 1989, 5 (2): 95~101.
- [55] Feng W G, Zhang Q X, Chen J L. Chinese Journal of Reactive Polymers, 1999, (Z1): 68~75.
- [56] Pan B C, Zhang Q X, Chen J L. Chinese Journal of Reactive Polymers, 1999, (Z1): 82~89.
- [57] 承玲, 许正文, 韩青, 史静, 陆建刚, 赵云龙, 李凤英, 陈敏东. 高分子通报, 2014, (3): 23~29.
- [58] 费正皓, 陈金龙, 蔡建国, 李爱民, 张全兴. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4 (12): 17~22.
- [59] Li A M, Zhang Q X, Wu H S, Zhai Z C, Liu F Q, Fei Z H, Long C, Zhu Z L, Chen J L. Adsorpt Sci Technol, 2004, 22 (10): 807~819.
- [60] Sun Y, Li X T, Xu C, Chen J L, Li A M, Zhang Q X. J Environ Sci-China, 2005, 17 (4): 584~588.
- [61] Pan B C, Zhang Q X, Meng F W, Li X T, Zhang X, Zheng J Z, Zhang W M, Pan B J, Chen J L. Environ Sci Technol, 2005, 39 (9): 3308~3313.
- [62] Xu C, Long C, Li A M, Liu F Q, Yang W B, Zhang Q X. Adsorpt Sci Technol, 2006, 24 (1): 65~77.
- [63] Sun Y, Chen J L, Li A M, Liu F Q, Zhang Q X. React Funct Polym, 2005, 64 (2): 63~73.
- [64] Chang C F, Chang C Y, Hsu K E, Lee S C, Holl W. J Hazard Mater, 2008, 155 (1/2): 295~304.
- [65] Yu Y, Zhuang Y Y, Wang Z H. J Colloid Interface Sci, 2001, 242 (2): 288~293.

- [66] 陈金龙, 潘丙才, 熊鹰, 李爱民, 龙超, 韩永忠, 孙越, 张全兴. 2-萘酚生产过程中吹萘废水的治理及资源回收方法. CN 01113797. 5, 2002.
- [67] Masque N, Galia M, Marce R M, Borrull F. *Chromatographia*, 1999, 50 (1/2): 21~26.
- [68] 李爱民, 蔡建国, 张海云, 葛俊杰, 李正斌, 超 龙, 刘福强, 张全兴. 对氨基苯酚生产废水的治理与资源化方法. CN 2005100400611, 2005.
- [69] Zheng K, Pan B, Zhang Q, Zhang W M, Pan B J, Han Y H, Zhang Q R, Wei D, Cu Z W, Zhang Q X. *Sep Purif Technol*, 2007, 57 (2): 250~256.
- [70] Jiang Z M, Li A M, Cai J G, Wang C, Zhang Q X. *J Environ Sci-China*, 2007, 19 (2): 135~140.
- [71] Huang J H, Jin X Y, Mao J L, Yuan B, Deng R J, Deng S G. *J Hazard Mater*, 2012, 217: 406~415.
- [72] Huang J H, Jin X Y, Deng S G. *Chem Eng J*, 2012, 192: 192~200.
- [73] He C L, Huang J H, Yan C, Liu J B, Deng L B, Huang K L. *J Hazard Mater*, 2010, 180 (1/3): 634~639.
- [74] He C L, Huang K L, Huang J H. *J Colloid Interface Sci*, 2010, 342 (2): 462~466.
- [75] Huang J H, Wang X M, Deng X. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 337 (1): 19~23.
- [76] 张全兴, 李爱民, 刘福强, 费正皓, 潘丙才, 龙超, 陈金龙. 具有双重功能的超高交联弱碱阴离子交换树脂的合成方法. CN 1346708A, 2002.
- [77] 潘丙才, 杨文澜, 吕路, 张炜铭, 姜英男. 一种深度处理焦化废水生化尾水的方法. CN 201210039460. 6, 2012.
- [78] Birringer R, Gleiter H, Klein H P, Marquardt P. *Phys Lett A*, 1984, 102 (8): 365~369.
- [79] 王璟琳, 刘国宏, 张新荣. *分析化学*, 2005, 33(12): 1787~1793.
- [80] Zhang L D, Fang M. *Nano Today*, 2010, 5 (2): 128~142.
- [81] Masciangioli T M, Zhang W X. *Abstr Pap Am Chem S*, 2003, 225: U952~U952.
- [82] Colvin V L. *Nat Biotechnol*, 2003, 21 (10): 1166~1170.
- [83] Zhao X, Lü L, Pan B C, Zhang W M, Zhang S J, Zhang Q X. *Chem Eng J*, 2011, 170 (2/3): 381~394.
- [84] Guo X J, Chen F H. *Environ Sci Technol*, 2005, 39 (17): 6808~6818.
- [85] Pan B C, Pan B J, Chen X Q, Zhang W M, Zhang X, Zhang Q J, Zhang Q X, Chen J L. *Water Res*, 2006, 40 (15): 2938~2946.
- [86] Jang M, Chen W F, Cannon F S. *Environ Sci Technol*, 2008, 42 (9): 3369~3374.
- [87] Badr Y, Mahmoud M A. *J Phys Chem Solids*, 2007, 68 (3): 413~419.
- [88] Miao Y Y, Han F C, Pan B C, Niu Y J, Nie G Z, Lü L. *J Environ Sci-China*, 2014, 26 (2): 307~314.
- [89] Zhang Q J, Pan B C, Chen X Q, Zhang W M, Pan B J, Zhang Q X, Lü L, Zha X S. *Sci China Ser B*, 2008, 51 (4): 379~385.
- [90] Hua M, Xiao L L, Pan B C, Zhang Q X. *Front Env Sci Eng*, 2013, 7 (3): 435~441.
- [91] Zhang Y Y, Pan B C. *Chem Eng J*, 2014, 249: 111~120.
- [92] Pan B J, Xiao L L, Nie G Z, Pan B C, Wu J, Lü L, Zhang W M, Zheng S R. *J Environ Monit*, 2010, 12 (1): 305~310.
- [93] Qiu H, Zhang S J, Pan B C, Zhang W M, Lü L. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 366 (1): 37~43.
- [94] Wang J, Zhang S J, Pan B C, Zhang W M, Lü L. *J Hazard Mater*, 2011, 198: 241~246.
- [95] Yang W L, Yu Z, Pan B C, Lü L, Zhang W M. *Chem Eng J*, 2015, 268: 399~407.
- [96] Behrens S H, Christl D I, Emmerzael R, Schurtenberger P, Borkovec M. *Langmuir*, 2000, 16 (6): 2566~2575.
- [97] Jiang Z M, Zhang S J, Pan B C, Wang W F, Wang X S, Lü L, Zhang W M, Zhang Q X. *J Hazard Mater*, 2012, 233: 1~6.
- [98] Du Q, Zhou L X, Zhang S J, Pan B C, Lü L, Zhang W M, Zhang Q X. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 428: 179~184.
- [99] Pan B C, Zhang Q R, Zhang W M, Pan B J, Du W, Lü L, Zhang Q J, Xu Z W, Zhang Q X. *J Colloid Interface Sci*, 2007, 310 (1): 99~105.
- [100] Zhang Q R, Pan B C, Pan B J, Zhang W M, Jia K, Zhang Q X. *Environ Sci Technol*, 2008, 42 (11): 4140~4145.
- [101] Zhang Q R, Pan B C, Zhang W M, Pan B J, Lü L, Wang X S, Wu J, Tao X C. *J Hazard Mater*, 2009, 170 (2/3): 824~828.
- [102] Zhang Q R, Pan B C, Zhang S J, Wang J, Zhang W M, Lü L. *J Nanopart Res*, 2011, 13 (10): 5355~5364.
- [103] Zhang Q R, Du W, Pan B C, Pan B J, Zhang W M, Zhang Q J, Xu Z W, Zhang Q X. *J Hazard Mater*, 2008, 152 (2): 469~475.
- [104] Hua M, Jiang Y N, Wu B, Pan B C, Zhao X, Zhang Q X. *Acs Appl Mater Inter*, 2013, 5 (22): 12135~12142.
- [105] Pan B C, Li Z G, Zhang Y Y, Xu J S, Chen L, Dong H J, Zhang W M. *Chem Eng J*, 2014, 248: 290~296.
- [106] Chen L, Zhao X, Pan B C, Zhang W X, Hua M, Lü L, Zhang W M. *J Hazard Mater*, 2015, 284: 35~42.
- [107] Su Q, Pan B C, Pan B J, Zhang Q R, Zhang W M, Lü L, Wang X S, Wu J, Zhang Q X. *Sci Total Environ*, 2009, 407 (21): 5471~5477.
- [108] Pan B C, Wan S L, Zhang S J, Guo Q W, Xu Z C, Lü L, Zhang W M. *Sci China Chem*, 2014, 57 (5): 763~771.
- [109] Wan S L, Zhao X, Lü L, Su Q, Gu H N, Pan B C, Zhang W M, Lin Z W, Luan J F. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49 (16): 7574~7579.

- [110] Li X, He K, Pan B C, Zhang S J, Lü L, Zhang W M. *Chem Eng J*, 2012, 193: 131~138.
- [111] Chen Y L, Pan B C, Zhang S J, Li H Y, Lü L, Zhang W M. *J Hazard Mater*, 2011, 190 (1/3): 1037~1044.
- [112] Chen Y L, Pan B C, Li H Y, Zhang W M, Lü L, Wu J. *Environ Sci Technol*, 2010, 44 (9): 3508~3513.
- [113] Xie Y M, Lü L, Li M H, Pan B C, Chen Q, Zhang W M, Zhang Q X. *Sci China Chem*, 2012, 55 (3): 409~415.
- [114] Xie Y M, Lü L, Zhang S J, Pan B C, Wang X S, Chen Q, Zhang W M, Zhang Q X. *Nanotechnology*, 2011, 22 (30).
- [115] Xie Y M, Zhang S J, Pan B C, Lü L, Zhang W M. *Chem Eng J*, 2011, 174 (1): 351~356.
- [116] Zhang X L, Pan B C, Wu B, Zhang W M, Lü L. *Bioresour Technol*, 2014, 164: 248~253.
- [117] Zhang X L, Zhang S J, Pan B C, Hua M, Zhao X. *Bioresour Technol*, 2012, 115: 16~20.
- [118] Bolto B, Dixon D, Eldridge R, King S, Linge K. *Water Res*, 2002, 36 (20): 5057~5065.
- [119] Bolto B, Dixon D, Eldridge R. *React Funct Polym*, 2004, 60: 171~182.
- [120] Drikas M, Dixon M, Morran J. *Water Res*, 2011, 45 (4): 1539~1548.
- [121] Gan X J, Karanfil T, Bekaroglu S S K, Shan J H. *Water Res*, 2013, 47 (3): 1344~1352.
- [122] Shuang C D, Pan F, Zhou Q, Li A M, Li P H, Yang W B. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51 (11): 4380~4387.
- [123] Shuang C D, Li P H, Li A M, Zhou Q, Zhang M C, Thou Y. *Water Res*, 2012, 46 (14): 4417~4426.
- [124] Wang Q J, Li A M, Wang J N, Shuang C D. *J Environ Sci-China*, 2012, 24 (11): 1891~1899.
- [125] Wang Q J, Shi P, Ma Y, Li A M, Wang J N, Ma R, Chen X. *Chem Eng J*, 2014, 254: 230~236.
- [126] Shi P, Ma R, Zhou Q, Li A M, Wu B, Miao Y, Chen X, Zhang X X. *J Hazard Mater*, 2015, 285: 53~60.
- [127] Fan J, Li H B, Shuang C D, Li W T, Li A M. *J Environ Sci-China*, 2014, 26 (8): 1567~1574.
- [128] Wang J, Li H B, Li A M, Shuang C D, Zhou Q. *Chem Eng J*, 2014, 253: 237~242.
- [129] Apell J N, Boyer T H. *Water Res*, 2010, 44 (8): 2419~2430.
- [130] Zhang M C, Zhou Q, Zhou Y, Li A M, Shuang C D. *Chin Chem Lett*, 2012, 23 (11): 1267~1270.
- [131] Fu L C, Shuang C D, Liu F Q, Li A M, Li Y, Zhou Y, Song H O. *J Hazard Mater*, 2014, 272: 102~111.
- [132] Fu L C, Liu F Q, Ma Y, Tao X W, Ling C, Li A M, Shuang C D, Li Y. *Chem Eng J*, 2015, 263: 83~91.
- [133] Zhou Q, Li Z Q, Shuang C D, Li A M, Wang M Q, Zhang M C. *Chin Chem Lett*, 2012, 23 (9): 1079~1082.
- [134] Ma Y, Zhou Q, Li A M, Shuang C D, Shi Q Q, Zhang M C. *J Hazard Mater*, 2014, 266: 84~93.
- [135] Zhou Q, Li Z Q, Shuang C D, Li A M, Zhang M C, Wang M Q. *Chem Eng J*, 2012, 210: 350~356.
- [136] Zhou Q, Wang W, Shuang C D, Wang M Q, Ma Y, Li A M. *Chem Eng J*, 2014, 253: 190~197.
- [137] Zhang M C, Zhou Q, Li A M, Shuang C D, Wang W, Wang M Q. *J Chromatogr*, 2013, 1316: 44~52.

The Development of Ion Exchange and Adsorption Resin and its Application in Industrial Wastewater Treatment and Resource Reuse

ZHANG Quan-xing*, LI Ai-min, PAN Bing-cai

(*School of the Environment, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing University, Nanjing 210023, China*)

Abstract: In the past decades ion exchange and adsorption resins have been emerging as highly effective alternatives to activated carbon for pollutants removal and subsequent recovery from industrial effluents. More recently, the development of polymer-based hybrid adsorbents (e. g. , nanocomposite adsorption resin and magnetic resin) have opened up new opportunities of their application in deep removal of pollutants (e. g. , toxic metals, phosphate, effluent organic matter) from waters. The present review focuses on preparation of these polymeric adsorbents, their physicochemical properties, adsorption characteristics and mechanism, as well as their application in water purification.

Key words: Ion exchange resin; Adsorption resin; Wastewater treatment; Resource reuse