

新型树脂NDA-66处理DBP生产废水及影响因素

柏义生^{1,2}, 于鲁冀^{1,3}, 胡晓东⁴, 吴小宁³, 余洋^{1,2}

(1.郑州大学环境技术咨询工程公司, 河南 郑州 450002;

2.郑州大学环境政策规划评价研究中心, 河南 郑州 450002; 3.郑州大学水利与环境学院, 河南 郑州 450002;

4.河南庆安化工科技股份有限公司, 河南 郑州 451150)

摘要: 采用新型超高交联树脂NDA-66处理增塑剂DBP生产废水, 对比不同吸附剂对DBP生产废水中的邻苯二甲酸的吸附效果, 考察了吸附时间、pH、温度、流速和不同初始溶液浓度对NDA-66静态吸附效果的影响。结果表明, NDA-66对邻苯二甲酸的最佳吸附条件为pH 2.0, 温度30 °C, 最佳静态吸附时间为12 h。经过8批次连续吸附-脱附后, NDA-66树脂对邻苯二甲酸的去除率在94%以上, 脱附率在90%以上, 回收邻苯二甲酸晶体纯度高达95%, 实现了废水有用物质的资源化。

关键词: 邻苯二甲酸二丁酯; NDA-66树脂; 邻苯二甲酸

中图分类号: X703

文献标志码: A

Pretreatment of DBP Wastewater by a New Resin NDA-66 and Its Influencing Factors

Bo Yisheng^{1,2}, Yu Luji^{1,3}, Hu Xiaodong⁴, Wu Xiaoning³, Yu Yang^{1,2}

(1.Environmental Technology Consulting Engineering Company of Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China;

2.Research Center for Environmental Policy Planning & Assessment of Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China;

3.School of Water Conservancy & Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China;

4.Henan Qingan Chemical Hi-tech Co., Ltd., Zhengzhou 451150, China)

Abstract: A new hypercrosslinked polymeric resin NDA-66 was selected to treat the wastewater generated from production of plasticizer dibutyl phthalate. In the study, the effects of different adsorbent on *o*-phthalic acid (*o*-PA) adsorption were compared. The influences of time, pH, temperature, flow velocity and different initial solution concentration on static *o*-PA adsorption of NDA-66 were investigated. The results showed that the optimal operating conditions for resin NDA-66 adsorption were pH of 2.0, temperature at 30 °C, and static adsorption time of 12 hours. After 8 times of continuous adsorption and desorption with resin NDA-66, the *o*-PA adsorption rate was over 94%, the resin desorption rate was over 90% and the purity of *o*-PA crystal reclaimed reached to 95%. Therefore, resource recovery of the useful materials from the wastewater was realized.

Keywords: Dibutyl Phthalate; Resin NDA-66; *o*-phthalic Acid

CLC number: X703

邻苯二甲酸 (*o*-phthalic acid, *o*-PA) 是生产邻苯二甲酸酯类增塑剂的主要原料, 此类增塑剂废水常含有高浓度的邻苯二甲酸、无机盐、苯酚及醇类等, 属于难处理的有毒有机工业废水, 直接排放会对环境和人类造成危害, 特别是邻苯

二甲酸及其酯类能通过呼吸、皮肤直接接触等进入人和生物体内, 干扰人类内分泌系统, 并产生急性中毒作用^[1]。目前对增塑剂废水的处理方法主要有: 化学方法有Fenton催化氧化法、臭氧氧化法、酸碱中和法^[2-9], 物理方法有萃取法、共沸

收稿日期: 2014-11-04

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2010ZX07210-005) 基金资助

作者简介: 柏义生 (1983-), 男, 硕士研究生。研究方向: 水处理技术。E-mail: boyisheng@126.com

通信作者: 于鲁冀, 教授。E-mail: yuluj@zzu.edu.cn

与分馏组合法、膜分离法^[10], 传统的物理化学方法会使大量化工原料或产品被分解破坏而流失, 且成本较高。

随着高分子吸附剂的不断发展, 树脂吸附技术由于其具有稳定性良好、亦广泛应用于化工废水处理方面^[11-15]。本研究针对河南某化工增塑剂生产废水, 采用树脂吸附法进行处理, 并对废水中具有较高经济价值的*o*-PA进行回收, 实现废水中有用物质的资源化, 且减轻了后续生化处理负担。

1 材料与方法

1.1 实验材料

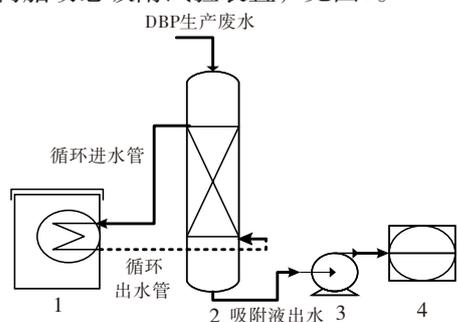
以河南省某化工企业增塑剂DBP生产废水为实验用水, 具体废水水质, 见表1。

表1 增塑剂废水水质 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	DBP 废水
COD	25 200
<i>o</i> -PA	9 180
SO_4^{2-}	8 510
全盐量	16 600
Cl^-	409
SS	<10
pH	12.58

1.2 实验装置

树脂动态吸附试验装置, 见图1。



1.多功能循环恒温水浴箱; 2.玻璃吸附柱; 3.蠕动泵; 4.自动部分收集器

图1 树脂吸附试验装置示意图

反应器为透明有机玻璃制成, 系统由恒温水浴箱 (HWY-10)、玻璃吸附柱 ($\Phi 16 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$ 中间装有19 mL的树脂)、蠕动泵 (BT-100E)、自动部分收集器 (BS-30A) 共同组成。通过调节蠕动泵和恒温水浴箱来控制流速和温度。

1.3 实验方法

试验有两部分: 吸附剂静态吸附试验和树脂动态吸附试验。吸附剂的静态吸附试验: 将DBP废水分别稀释20、10、5、2及1倍, 分别置于250 mL的锥形瓶中, 加入经预处理过的吸附剂0.20 g, 在一定pH值和温度下, 以120 r/min的振荡速度于恒温振荡器上振荡12 h。定时取样测定废水中的*o*-PA浓度, 并计算静态吸附容量; 树脂动态吸附试验: 将过滤并调节pH (pH 2.0) 后的DBP废水分别以0.5、1.0及1.5 BV/h流速自上而下通过树脂吸附柱, 测定吸附流出液中*o*-PA的浓度, 确定最佳流速。选择树脂脱附方式为1BV8% NaOH+2BV H_2O , 并对吸附饱和的树脂进行8批次的吸附脱附稳定性试验。

1.4 分析方法

COD: 采用重铬酸钾法, WXJ-III微波闭式消解仪器测定; *o*-PA: 紫外分光光度法 ($\lambda = 231 \text{ nm}$); pH: 采用玻璃电极法测定^[16]; 吸附剂表面参数: 采用比表面及孔径分布测定仪 (ASAP 2000, 美国Micromeritics提供) 测定。

2 结果与讨论

2.1 不同吸附剂性能对比

在相同的试验条件下, 选择了5种典型的吸附剂对比, 分别为NDA-66、D-201树脂 (江苏南大环保科技有限公司提供); 颗粒活性炭 (Sigma-Aldrich提供); XAD-4树脂 (Sigma-Aldrich提供); D-301树脂 (郑州勤实科技有限公司提供), 对DBP废水中*o*-PA的吸附效果, 见图2。不同吸附剂的表面参数, 见表2。

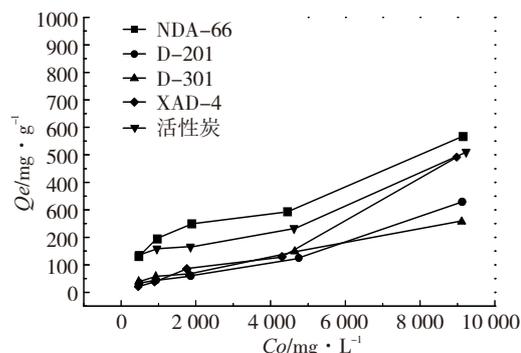


图2 不同吸附剂的吸附效果

表2 不同吸附剂的表面参数

吸附剂种类	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{micro}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔隙容积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/nm
NDA-66	954.40	562.12	0.98	0.29	4.11
XAD-4	780.68	/	1.10	/	5.64
D-201	8.42	2.97	0.13	/	62.73
D-301	24.15	1.91	0.22	/	36.76
GAC	2065	/	2.70	/	5.23

由图2可知,在不同初始 o -PA浓度下,树脂NDA-66对 o -PA的吸附效果最佳。当 o -PA浓度为9 180 mg/L时,不同吸附剂对 o -PA吸附效果为NDA-66 > 活性炭 > XAD-4 > D-201 > D-301,其中NDA-66对 o -PA的饱和吸附量达到569 mg/g,主要原因是NDA-66树脂具有较大的比表面积 S_{BET} (954.4 m^2/g)和微孔面积 S_{micro} (562.12 m^2/g)。当原水中 o -PA初始浓度小于5 000 mg/L时,D-201、D-301、XAD-4对 o -PA的吸附效果相差不大。

2.2 pH值对NDA-66树脂吸附量的影响

将DBP废水稀释10倍,用98%浓硫酸调节废水pH,在温度在30 $^{\circ}\text{C}$ 条件下吸附12 h。吸附平衡后取样进行分析,分别取样pH为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0和3.5。NDA-66树脂在不同pH值下对 o -PA的吸附效果,见图3。

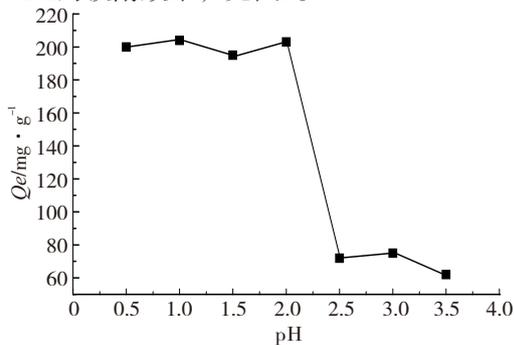


图3 pH值对吸附量的影响

由图3可知,NDA-66树脂对 o -PA的平衡吸附量在 $\text{pH} \leq 2$ 时较高,当 $\text{pH}=2.0$ 时,最大平衡吸附量为203 mg/g。可见在pH值较低的酸性条件下,废水中的 o -PA越易被树脂吸附,主要原因是废水在pH值较低的酸性条件下 o -PA在水溶液中呈分子态的比例大,容易被吸附。当 $\text{pH} > 2$ 时,吸附量出现骤降趋势,吸附量为62~75 mg/g。因此,确定NDA-66树脂对 o -PA的最大平衡吸附量的pH为2。

2.3 时间对NDA-66树脂吸附量的影响

调节 $\text{pH}=2$,温度在30 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,分别

测定不同时间下NDA-66树脂对稀释不同倍数废水中 o -PA的吸附量,并绘制NDA-66树脂对 o -PA的吸附动力学曲线,见图4。

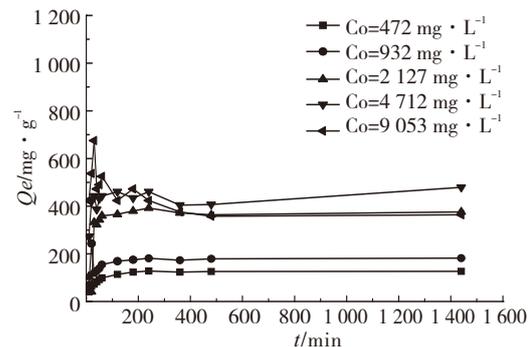
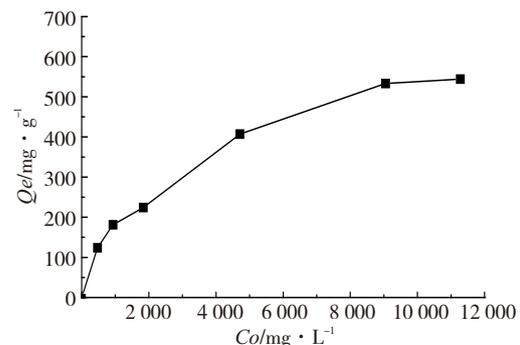


图4 吸附动力学曲线

由图4可知,在DBP废水不同稀释倍数下,吸附前400 min,NDA-66树脂对废水中的 o -PA有较大的吸附速率,随着时间的延长,吸附速度逐渐减缓。当吸附时间为480 min时,吸附量基本趋于平衡。可以看出,吸附前期NDA-66树脂上的吸附位点还未达饱和,随着吸附时间的延长,树脂表面逐渐吸附了大量 o -PA,直至达到吸附饱和。

2.4 初始浓度对NDA-66树脂吸附量的影响

DBP废水分别稀释20倍、10倍、5倍、2倍、1倍的浓度,并调 $\text{pH} 2.0$,吸附时间为12 h,吸附温度为30 $^{\circ}\text{C}$ 。树脂吸附量随初始 o -PA浓度的变化情况,见图5。

图5 初始 o -PA浓度对吸附量的影响

由图5可知,NDA-66树脂对 o -PA的吸附量

受到初始 o -PA浓度的影响,随着初始 o -PA浓度的增加,树脂吸附量呈升高的趋势。当初始 o -PA浓度小于5 000 mg/L时,吸附量增加的幅度较大,当初始 o -PA浓度从1 837 mg/L增加到4 712 mg/L时,树脂吸附量从224 mg/g骤增到407 mg/g,增长率为81.7%;继续增加初始浓度至11 280 mg/L时,树脂吸附量增长率仅为2.1%,处于饱和状态。主要是由于NDA-66树脂上的吸附位点总数是固定的,在低浓度范围内时,废水中的 o -PA能快速有效的被吸附,树脂吸附量增加幅度较大;而废水中 o -PA浓度过高时,树脂逐渐接近饱和态,吸附位点的竞争作用激烈,树脂吸附量的增长趋于平缓,直至饱和。

2.5 温度对NDA-66树脂吸附量的影响

不同温度条件下(15、30和45℃),对NDA-66树脂吸附量影响试验,计算平衡浓度 C_e 和平衡吸附量 Q_e ,不同温度条件下NDA-66树脂平衡吸附等温线,见图6。

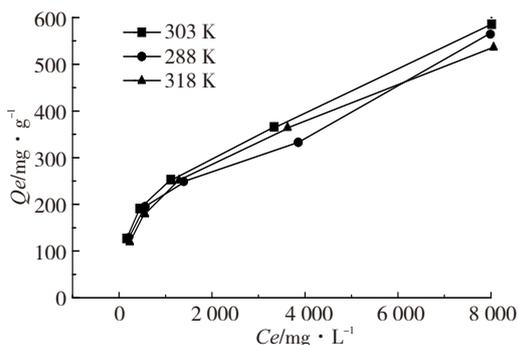


图6 o -PA的平衡吸附等温线

由图6可知,对 o -PA而言,NDA-66树脂的吸附量随温度的升高而降低,随平衡浓度的增加而升高。当 o -PA平衡浓度小于4 000 mg/L时,溶液温度对吸附量的影响较小。随着 o -PA平衡浓度的增加,温度对吸附量的影响显著,当初始 o -PA浓度约8 000 mg/L左右时,在15℃下,吸附量达到最高588 mg/g,略高于30℃(569 mg/g)和45℃(538 mg/g)。因此,考虑到常温更有利于控制,确定NDA-66树脂最佳吸附温度为30℃。

2.6 流速对NDA-66树脂动态吸附影响

在不同流速(0.5、1.0和1.5 BV/h, 1BV=14mL)下,吸附温度为30℃,pH值为2.0,NDA-66树脂对DBP生产废水进行动态吸附试验,结果见图7。

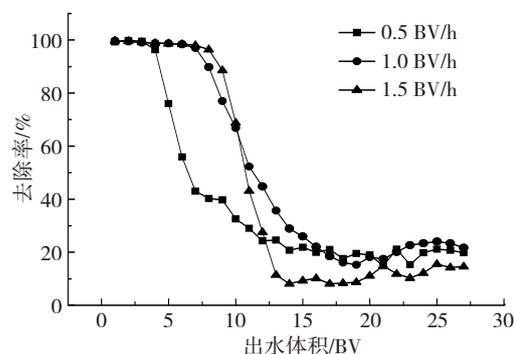


图7 不同流速时的吸附穿透曲线

由图7可知,0.5、1.0和1.5 BV/h的开始吸附穿透体积分别为3、7和8 BV,达到吸附平衡的体积分别为19、22和15 BV。可以看出当流速为1.5 BV/h时,开始吸附穿透体积8BV为最高,此时废水中 o -PA的去除率达到96%以上。因此,NDA-66树脂最佳吸附流速为1.5 BV/h。

2.7 NDA-66树脂动态吸附稳定性

选择动态吸附条件为:pH为2.0、流速1.5 BV/h、吸附温度30℃,动态脱附条件为:脱附温度55℃、流速为1.5 BV/h、脱附剂为1BV8% NaOH +2BV蒸馏水,在此条件下进行树脂吸附-脱附稳定性试验,每批废水处理量为8 BV,吸附稳定性结果见图8。

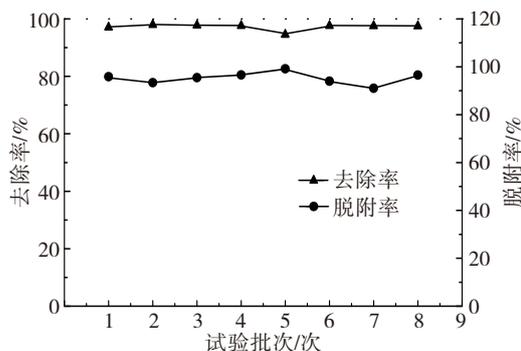


图8 吸附-脱附稳定性试验

由图8可知,对NDA-66树脂进行8批次的稳定性吸附-脱附后,NDA-66树脂对 o -PA的吸附去除率稳定在94.5%~98.5%;树脂脱附率也可稳定在91.0%~99.5%。树脂颗粒完整,外观色泽无明显变化,表明NDA-66树脂在多次循环使用时,仍具有良好的机械强度和稳定的吸附脱附性能。

2.8 NDA-66树脂对邻苯二甲酸回收处理

吸附饱和的树脂用稀碱液(8%NaOH)进行水洗,脱附液用浓硫酸调pH为2.0,直至邻

苯二甲酸白色晶体不再析出, 过滤, 将收集到的白色晶体在60~70 °C恒温干燥箱中烘干, 采用液相色谱法分析, 回收的邻苯二甲酸纯度可达95%以上, 可作为增塑剂生产的原材料进行资源化回收利用。

3 结论

(1) NDA-66、NDA-201、D301、XAD-4及活性炭等五种吸附剂处理DBP废水后, 其中NDA-66树脂对DBP生产废水中 o -PA的吸附去除效果最佳, 进水 o -PA浓度为9 180 mg/L时, NDA-66树脂对 o -PA饱和吸附量为569 mg/g。

(2) NDA-66对邻苯二甲酸的最佳吸附条件: pH=2.0, 温度30 °C, 最佳静态吸附时间为12 h, NDA-66树脂吸附量随着初始溶液 o -PA浓度的升高而增加。

(3) NDA-66树脂最佳吸附流速为1.5 BV/h, 经过8批次的吸附-脱附稳定性试验, 树脂对 o -PA的吸附去除率可稳定在94%以上, 树脂脱附率也可稳定在90%以上; 回收的 o -PA纯度在95%以上, 可作为增塑剂生产原料回收利用。

参考文献

- [1] Parkerton T F, Konkel W J. Application of quantitative structure-activity relationships for assessing the aquatic toxicity of phthalate esters[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2000, 45(1):61-78.
- [2] 游文婷, 冯斐, 许振良, 等. Fenton试剂-MBR工艺处理环氧增塑剂化工废水的研究[J]. *净水技术*, 2009, 28(3): 61-64.
- [3] 赵怀颖, 叶亚平, 温艳军, 等. 动态微电解-Fenton试剂法处理高浓度增塑剂废水的试验研究[J]. *工业水处理*, 2008, 28(5): 31-34.
- [4] 游文婷, 冯斐, 许振良, 等. Fenton剂-MBR工艺处理环氧增塑剂化工废水的研究[J]. *净水技术*, 2009, 28(3): 61-64.
- [5] 卢宁川, 府灵敏. 臭氧处理高浓度有机废水[J]. *污染防治技术*, 2002, 15(2): 11-12.
- [6] 刘和义, 包南, 张敏, 等. 臭氧氧化降解咪唑啉酮模拟废水的试验研究[J]. *工业水处理*, 2003, 23(11): 43-46.
- [7] 董玉明, 蒋平平, 张爱民. 介孔结构的 α -FeOOH对苯酚的催化臭氧氧化降解[J]. *无机化学学报*, 2009, 25(9): 1595-1600.
- [8] Dong Yuming, Wang Guangli, Jiang Pingping, et al. Catalytic ozonation of phenol in aqueous solution by Co_3O_4 nanoparticles[J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2010, 31(10):2830-2834.
- [9] Dong Yuming, Wang Guangli, Jiang Pingping, et al. Simple preparation and catalytic properties of ZnO for ozonation degradation of phenol in water[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2011, 22(2): 209-212.
- [10] 任朝斌. 关于邻苯二甲酸二辛酯生产废水的资源化的研究[J]. *生态环保*, 2005, 8:51-52.
- [11] 陈一良, 潘丙才, 张全兴. 树脂吸附法处理苯甲醇生产废水[J]. *化工学报*, 2007, 58(5):1220-1224.
- [12] 唐树和, 顾云兰. 复合功能树脂吸附处理2-氨基吡啶生产废水的研究[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(2): 139-142.
- [13] 王海玲, 曾雷雷, 朱兆连, 等. 树脂吸附法预处理增塑剂DOP生产废水[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(3): 831-835.
- [14] Fu Boqiang, Liu Jie, Li Huan, et al. The application of macroporous resins in the separation of licorice flavonoids and glycyrrhizic acid[J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1089(1-2):18-24.
- [15] 张晓, 张全兴, 陈金龙. 树脂吸附法处理含邻苯二甲酸的废水[J]. *石油化工*, 2000, 29(11): 822-825.
- [16] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

(上接第20页)

结合当地经济和社会发展水平, 编制农村污水处理设施技术规范, 可以提出建设与运营的技术建议与要求, 推荐优先使用的污水处理技术, 制定适宜的排放标准, 从而能够为农村污水处理设施运营提供技术支撑。

(3) 污水回用政策。可以尝试推行污水回收再利用制度, 鼓励处理后达标排放的污水有偿回用: 对于回用水有效利用的, 给予一定的价格扶持或者资金奖励。

5 结语

通过对沈阳市现有农村污水处理设施运行管理状况的调查与分析, 提出了沈阳市农村污水处理设施运营管理机制, 包括监管机制、运营模式、运营经费保障措施、政策支持等。此机制的建立将为沈阳市农村污水处理设施的有效运营提供科学的管理方法和有效技术支撑, 同时也能够

为国内其它地区农村污水处理设施运营提供一定的借鉴。

参考文献

- [1] 范彬, 武洁玮, 刘超, 等. 美国和日本乡村污水治理的组织管理与启示[J]. *中国给水排水*, 2009, 5(10):6-14.
- [2] 司国良, 周广礼, 胡啸, 等. 村镇污水处理设施运营管理对策的探讨[J]. *中国人口·资源与环境*, 2014, 24(5):240-242.
- [3] 严岩, 孙宇飞, 董正举, 等. 美国农村污水管理经验及对我国的启示[J]. *环境保护*, 2008, 40(8A):65-67.
- [4] 范彬. 日本农村生活污水治理的组织管理与启示[J]. *水工业市场*, 2010, (1):24-27.
- [5] 朱铭捷, 顾化. 北京村镇污水处理设施运行管理机制探讨[J]. *水环境*, 2009(1):27-29.
- [6] 杨坤. 北京市村镇污水处理设施运行管护现状及对策[J]. *北京水务*, 2008(5):46-48.
- [7] 金成舟, 方炳南, 杨翘强, 等. 论义乌市农村生活污水基础设施后续维护管理[J]. *北方环境*, 2011, 23(9):122.
- [8] 韩苏. 沈阳市农村环境基础设施运营与管理对策探讨[J]. *环境科学导刊*, 2013, 32(6): 35-36.
- [9] 蹇兴超, 韦怡. 污水处理市场化进程中的风险及应对策略[J]. *环境保护*, 2003, 2(304):56-58.
- [10] 周家军, 缪春建, 吴继秀. 建设项目环境管理应与市场机制有机结合[J]. *环境导报*, 2001, 6(103):25-26.
- [11] 杨坤, 宫阿都, 钟莉. 北京市城乡结合部污水处理设施运行管理对策研究[J]. *水务管理*, 2011, (5): 43-48.