

DOI: 10.3880/j.issn.1004-6933.2015.06.025

活性炭吸附技术与树脂吸附技术 处理 DIBP 废水的对比

柏义生^{1,2}, 于鲁冀^{1,3}, 梁亦欣^{1,2}, 吴小宁³, 王惠英^{1,2}, 范鹏宇^{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 450001)

摘要:采用活性炭吸附技术和树脂吸附技术进行增塑剂 DIBP 生产废水处理对比试验。结果表明: NDA-66 树脂对邻苯二甲酸的吸附效果最好, 去除率达 93.9%, 其次为椰壳活性炭, 对增塑剂 DIBP 生产废水中 COD 和邻苯二甲酸的去除率分别为 57.3% 和 83%, 煤质和果壳活性炭的废水处理效果较差, 对 COD 和邻苯二甲酸的去除率均在 20% 左右, 且活性炭吸附不具有选择性, 无法对邻苯二甲酸进行回收, 不能产生相应的经济效益。而采用 NDA-66 树脂吸附处理增塑剂 DIBP 生产废水, 其污染物削减量是活性炭吸附的 4~5 倍, 回收邻苯二甲酸可产生 110.8 万元/a 的经济效益, 同时树脂脱附再生容易, 可重复利用 2 年左右, 因而具有更大的推广应用价值。

关键词:活性炭吸附技术; 树脂吸附技术; NDA-66 树脂; 增塑剂 DIBP 生产废水; 邻苯二甲酸; COD; 废水处理

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1004-6933(2015)06-0154-04

Comparison between resin adsorption and activated carbon adsorption treating DIBP wastewater

BO Yisheng^{1,2}, YU Luji^{1,3}, LIANG Yixin^{1,2}, WU Xiaoning³, WANG Huiying^{1,2}, FAN Pengyu^{1,2}

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

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

3. College of Water Conservancy & Environmental Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Comparison test of activated carbon adsorption technology and resin adsorption technology treating DIBP wastewater was conducted. Results show that resin NDA-66 has the best adsorption effect on phthalic acid, whose removal rate reaches 93.9%. Followed by coconut shell activated carbon, COD and phthalic acid removal rate were 57.3% and 83% respectively in waste water of plasticizer. Coal quality and nut shell activated carbon effect is rather poor, whose removal rate of COD and phthalic acid are around 20%. Also, activated carbon adsorption is not selective, cannot recycle phthalic acid and does not produce the corresponding economic benefit. While using the NDA-66 resin adsorption processing plasticizer DIBP production wastewater, the pollutants reduce 4~5 times that of activated carbon adsorption. Also, recycling the O-phthalic acid can produce the economic benefits of 1.108 million yuan annually. At the same time, it is easy for stripping of resin to regenerate, which can be used and reused for 2 years. Thus it has greater value of popularization and application.

Key words: activated carbon adsorption technology; resin adsorption technology; NDA-66 resin; plasticizer DIBP production wastewater; O-phthalic acid; Chemical Oxygen Demand (COD); wastewater treatment

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

作者简介: 柏义生(1983—), 男, 工程师, 硕士, 主要从事水污染控制理论与技术的研究。E-mail: boyisheng2015@126.com

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

增塑剂被广泛应用于 PVC、非脂肪食品包装材料 and 合成橡胶的加工中,生产加工过程中会产生大量含高浓度有毒有机废水^[1],废水中含有大量的邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酯类、醇类等有毒有机污染物,对人体健康将产生极大的危害^[2]。对此类废水进行生化处理前或排放前的深度处理过程中,需对废水中的有用物质回收利用或对有毒有机物进行拦截,方法主要有树脂吸附^[3]、絮凝^[4]和活性炭吸附^[5-7]。活性炭因具有较大的比表面积和良好的吸附性能而常被用作吸附剂,在食品、酿造、医药、环保等行业^[8-10]得到了广泛应用。随着树脂吸附合成技术的发展,具有多功能基团和优良孔结构的新型大孔树脂吸附分离技术在水污染治理领域得到了广泛应用^[11-13]。笔者对比了采用 NDA-66 超高交联树脂与采用活性炭处理增塑剂 DIBP 废水的性能,并从经济及处理效果两方面开展评估。

1 试验方法

1.1 试验材料

试验用水:以河南省某化工企业增塑剂 DIBP 生产废水为试验用水,水中 COD 质量浓度为 36 100 ~ 49 700 mg/L,邻苯二甲酸质量浓度为 13 000 ~ 25 300 mg/L,电导率为 22 400 ~ 38 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$,SS 质量浓度为 1 500 ~ 2 000 mg/L,pH 值为 11 ~ 14,浊度为 50 ~ 60 NTU。

吸附剂:树脂采用 NDA-66 新型超高交联树脂,活性炭采用工业级活性炭(椰壳、果壳、煤质)。试验采用动态吸附方式,加入吸附柱中树脂或活性炭量分别为 1BV(1BV = 19 mL),吸附剂的基本理化性质见表 1。

表 1 不同吸附剂的基本理化性质

吸附剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均 孔径/nm	吸附 温度/K	吸附流速/ ($\text{BV} \cdot \text{h}^{-1}$)	吸附 周期/h
NDA-66 超高交联树脂	954.4	4.11	303	1.5	6
椰壳活性炭	2840.0	5.73	303	1.5	6
煤质活性炭	2465.0	5.66	303	1.5	6
果壳活性炭	2780.7	5.64	303	1.5	6

注:①脱附剂均采用 1 BV 8% 的 NaOH+2 BV 蒸馏水,脱附温度均为 328K;②NDA-66 超高交联树脂吸附、脱附条件根据其静态和动态试验得到最佳值^[14]。

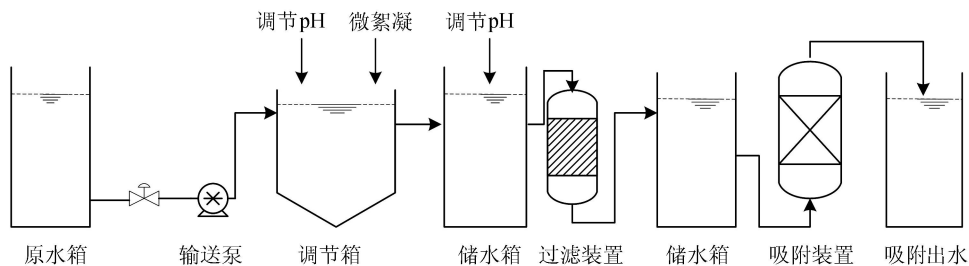


图 1 树脂吸附与活性炭吸附试验工艺流程

1.2 工艺流程

试验采用 NDA-66 超高交联树脂与活性炭吸附技术进行增塑剂 DIBP 废水处理对比研究,处理规模为 5 L/h,4 组试验装置,系统主要包括供水、预处理(pH 调节和微絮凝)、吸附 3 个部分,工艺流程见图 1。

1.3 试验内容与分析方法

4 组试验装置同时运行。DIBP 废水进入活性炭吸附装置和树脂吸附装置前,需要进行预处理。预处理主要是调节 pH 值(活性炭 pH 6 ~ 8,树脂吸附 pH 1.5 ~ 2)、微絮凝和过滤。整个试验运行 3 个批次,每隔 1 h 取样 1 次,测定废水中的 COD 质量浓度、邻苯二甲酸质量浓度以及 pH 值,考察树脂吸附与活性炭吸附对增塑剂 DIBP 废水的去除效果和稳定性,以便从经济和处理效果两方面对树脂吸附技术与活性炭吸附技术进行评估。

COD 采用 WXJ-III 微波闭式消解仪器测定;邻苯二甲酸采用紫外分光光度计测定;pH 采用玻璃电极法测定^[15]。

2 结果与讨论

2.1 果壳活性炭对 DIBP 增塑剂废水处理效果

采用果壳活性炭对增塑剂 DIBP 废水进行吸附脱附处理,共开展了 3 个批次试验,其对废水的处理效果见表 2。从表 2 可以看出,在进水污染物质量浓度保持不变的情况下,果壳活性炭对增塑剂 DIBP 废水的 COD 去除率在 13.3% ~ 27.7% 之间,平均去除率为 21%;对增塑剂 DIBP 废水中邻苯二甲酸的去除率在 8.4% ~ 32.6% 之间,平均去除率为 24.3%。

表 2 果壳活性炭对增塑剂 DIBP 废水的处理效果

批次	COD			邻苯二甲酸		
	$\rho_{\text{进}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho_{\text{出}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	去除 率/%	$\rho_{\text{进}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho_{\text{出}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	去除 率/%
1	23 250	20 160	13.3	6 978	4 700	32.6
2	23 250	16 800	27.7	6 978	6 390	8.4
3	23 250	18 144	22.0	6 978	4 760	31.8
平均值	23 250	18 368	21.0	6 978	5 283	24.3

2.2 煤质活性炭对增塑剂 DIBP 废水处理效果

采用煤质活性炭对增塑剂 DIBP 废水进行吸附

脱附处理,共开展了3个批次试验,其对废水的处理效果见表3。从表3可以看出,在进水中污染物质量浓度保持不变的情况下,煤质活性炭对增塑剂DIBP废水中的COD去除率在14.2%~21.6%之间,平均去除率为18.3%;对增塑剂DIBP废水中的邻苯二甲酸去除率在0.06%~28.0%之间,平均去除率为17.10%。

表3 煤质活性炭对增塑剂DIBP废水的处理效果

批次	COD			邻苯二甲酸		
	$\rho_{进}/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	$\rho_{出}/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	去除 率/%	$\rho_{进}/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	$\rho_{出}/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	去除 率/%
1	23 250	18 816	19.1	6 978	6 570	0.06
2	23 250	18 232	21.6	6 978	5 372	23.10
3	23 250	19 952	14.2	6 978	5 024	28.00
平均值	23 250	19 000	18.3	6 978	5 655	17.10

2.3 椰壳活性炭对增塑剂DIBP废水处理效果

采用椰壳活性炭对增塑剂DIBP废水进行吸附脱附处理,共开展了3个批次试验,其对废水的处理效果见表4。从表4可以看出,在进水中污染物质量浓度保持不变的情况下,煤质活性炭对增塑剂

表4 椰壳活性炭对增塑剂DIBP废水的处理效果

批次	COD			邻苯二甲酸		
	$\rho_{进}/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	$\rho_{出}/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	去除 率/%	$\rho_{进}/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	$\rho_{出}/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	去除 率/%
1	23 250	7 392	68.2	6 978	969	86.1
2	23 250	7 568	67.4	6 978	1 050	84.9
3	23 250	14 792	36.4	6 978	1 544	77.9
平均值	23 250	9 917	57.3	6 978	1 188	83.0

DIBP废水中的COD去除率在36.4%~68.2%之间,平均去除率为57.3%;对增塑剂DIBP废水中的邻苯二甲酸去除率在77.9%~86.1%之间,平均去除率为83.0%。

在同样的进水条件下,果壳、煤质和椰壳3种活性炭中椰壳活性炭对增塑剂DIBP废水的处理效果最好,其对COD的平均去除率为57.3%,对邻苯二甲酸的平均去除率为83.0%。

2.4 活性炭和树脂处理DIBP废水前后结构的变化

实验结束后,将活性炭和NDA-66树脂废水处理前后的表面结构采用SEM表征,以比较其处理DIBP废水前后的形态变化,结果见图2。DIBP废水处理前后的活性炭结构变化较为明显,初始活性炭结构具有较高的比表面积和较大的孔隙,处理DIBP废水后,可以看到活性炭表面及孔隙都架构了很多形状不规则的、厚度分布不均匀的物质。经过脱附处理后,活性炭表面仍有难以去除的块状物,这表明活性炭脱附后,废水中的有机污染物和胶体物质仍然吸附在活性炭的表面或膜的孔隙中,导致活性炭吸附出现堵塞现象,不利于活性炭的重复利用;而处理DIBP废水前后的树脂颗粒结构变化不大,初始的NDA-66树脂具有较高的比表面积和密集的孔隙,吸附处理DIBP废水后,树脂上架构了很多形状不规则的、厚度分布不均匀的物质。但经过8% NaOH脱附及水洗处理后,树脂表面仍具有较高的比表面积和密集的孔隙,表明可以多次重复利用,具

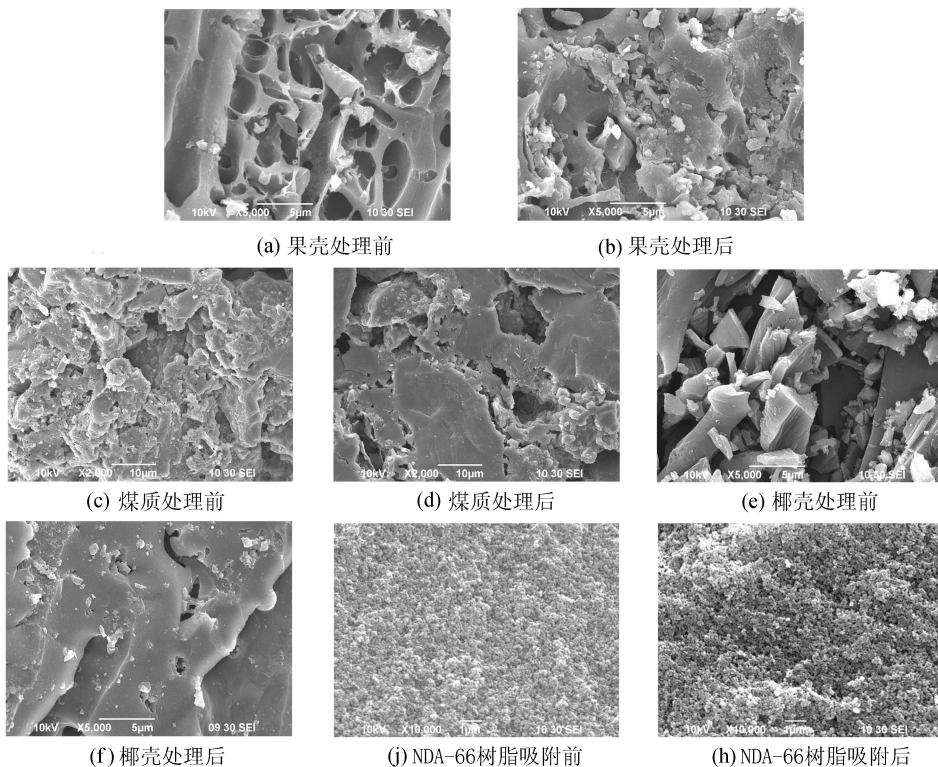


图2 DIBP废水处理前后的活性炭和NDA-66树脂表面的SEM图

有规模化工程应用价值。

2.5 经济效益及废水处理效果分析

分别采用活性炭吸附和 NDA-66 树脂吸附进行增塑剂 DIBP 废水处理的试验研究,笔者拟从经济效益和废水处理效果两方面来进行分析评估。

a. 废水处理效果。由表 5 可知,NDA-66 树脂对废水中的邻苯二甲酸吸附效果最好,邻苯二甲酸去除率达 93.9%;其次为椰壳活性炭,其对增塑剂废水中的 COD 和邻苯二甲酸去除率分别为 57.3% 和 83.0%;煤质和果壳活性炭的废水处理效果较差,它们对废水中 COD 和邻苯二甲酸的去除率均在 20% 左右。计算 NDA-66 树脂、果壳活性炭、煤质活性炭和椰壳活性炭对邻苯二甲酸的吸附容量,结果分别为 504 mg/g、158.6 mg/g、133.8 mg/g 和 416.6 mg/g,NDA-66 树脂对邻苯二甲酸的吸附容量已达到果壳和煤质活性炭吸附容量的 2 倍以上。

表 5 NDA-66 树脂与活性炭废水处理效果对比

类别	COD			邻苯二甲酸		
	$\rho_{进}/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	$\rho_{出}/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	去除 率/%	$\rho_{进}/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	$\rho_{出}/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	去除 率/%
NDA-66 树脂	23 520	10 080	57.1	6 978	427	93.9
果壳活性炭	23 520	18 368	21.0	6 978	5 283	24.3
煤质活性炭	23 520	19 000	18.3	6 978	5 655	17.1
椰壳活性炭	23 520	9 917	57.3	6 978	1 188	83.0

b. 经济效益。采用 NDA-66 树脂吸附法处理增塑剂 DIBP 生产废水,按照工程设计处理规模 $20 m^3/d$,则邻苯二甲酸年削减量为 146 t/a。邻苯二甲酸年回收量为 140.3 t,其市场价格在 1.0~1.3 万元/t 左右,则节省成本 110.8 万元/a。采用工业级活性炭处理增塑剂 DIBP 生产废水,COD 年削减量为 33 t/a,邻苯二甲酸年削减量为 9.6 t/a,活性炭吸附法对增塑剂废水中的邻苯二甲酸不是选择性吸附,废水中其他有机物也同时被吸附,脱附液中邻苯二甲酸纯度不高,且与其他物质分离纯化成本较高,所以活性炭吸附后的邻苯二甲酸无法进行回收,不能产生相应的经济效益。

综上所述,从处理废水的经济效益和处理效果两方面进行对比,采用活性炭吸附法处理增塑剂废水远不及采用 NDA-66 树脂吸附法。

3 结论

a. 分别采用 NDA-66 树脂、果壳活性炭、煤质活性炭和椰壳活性炭 4 种吸附材料进行增塑剂 DIBP 生产废水处理,结果显示 NDA-66 树脂对邻苯二甲酸的吸附效果最好,去除率达 93.9%,其次为椰壳活性炭,其对增塑剂 DIBP 生产废水中的 COD 和邻苯二甲酸去除率分别为 57.3% 和 83.0%,煤质

和果壳活性炭的处理效果较差,它们对 COD 和邻苯二甲酸的去除率均在 20% 左右。

b. 对 NDA-66 树脂、果壳活性炭、煤质活性炭和椰壳活性炭对邻苯二甲酸的吸附容量进行计算,结果分别为 504 mg/g、158.6 mg/g、133.8 mg/g 和 416.6 mg/g,NDA-66 树脂对邻苯二甲酸的吸附容量已达到果壳和煤质活性炭吸附容量的 2 倍以上。

c. 相比活性炭,采用 NDA-66 树脂吸附处理增塑剂 DIBP 生产废水,其污染物削减量是活性炭吸附的 4~5 倍,且回收邻苯二甲酸可产生 110.8 万元/a 的经济效益,同时树脂脱附再生容易,可重复利用 2 年左右,因而具有更大的推广应用价值。

参考文献:

- [1] PETROVIC M, ELJARRAT E, de LOPEZ M J, et al. Analysis and environmental levels of endocrine-disrupting compounds in freshwater sediments [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2001, 20(11): 637-648.
- [2] KHAN F I, GHOSHAL A K. Removal of volatile organic compounds from polluted air [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2000, 13 (11): 527-545.
- [3] 董庆华,张根成,费正皓. 预处理-树脂吸附-电极氧化工艺处理氟苯生产废水[J]. 中国给水排水,2008,24(8):49-51. (DONG Qinghua, ZHANG Gencheng, FEI Zhenghao. Treatment of wastewater from fluorobenzene production by pretreatment/resin adsorption/electrode oxidation process [J]. China Water & Wastewater, 2008, 24(8):49-51. (in Chinese))
- [4] 张国亮,任松洁,刘昌俊,等. 微絮凝-反渗透耦合过程深度处理邻苯二甲酸二辛酯化工废水[J]. 环境工程学报,2011,2(5):256-260. (ZHANG Guoliang, REN Songjie, LIU Changjun, et al. Advanced treatment of dioctylphthalate technical wastewater by microcoagulation and reverse osmosis coupling process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 2(5):256-260. (in Chinese))
- [5] 杨开林,陶长元,孙大贵,等. 处理邻苯二甲酸酯类废水的研究进展[J]. 重庆工商大学学报:自然科学版,2006,23(2):128-131. (YANG Kailin, TAO Changyuan, SUN Daggi, et al. Review on degradation of wastewater containing phthalate esters [J]. Journal of Chongqing Technology and Business University: Natural Science Edition, 2006, 23(2):128-131. (in Chinese))
- [6] 仲米贵,王 郑,徐晶晶,等. 活性炭-凹凸棒复合滤料对水中 DBP 的吸附研究[J]. 化工技术与开发,2014,43(1):1-5. (ZHONG Migu, WANG Zheng, XU Jingjing, et al. Study on adsorption of DBP with activated carbon-attapulgite composite filter from aqueous solution [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2014, 43(1):1-5. (in Chinese)) (下转第 178 页)

2005 (5):21-23. (in Chinese))

- [9] 王浩,秦大庸,王建华. 黄淮海流域水资源合理配置研究[M]. 北京:科学出版社,2003:6-8.
- [10] 游进军,甘泓,王浩. 水资源配置模型研究现状与展望[J]. 水资源与水工程学报,2005,16(3):1-5. (YOU

Jinjun, GAN Hong, WANG Hao. Advance in water allocation model and prospect [J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2005, 16 (3) :1-5. (in Chinese))

(收稿日期:2014-12-01 编辑:彭桃英)

(上接第 157 页)

- [7] 黄华坚. 果壳活性炭吸附水体中邻苯二甲酸二丁酯的研究:平衡、动力学和热力学[D]. 广州:华南师范大学,2010.
- [8] 张鹏伟,王郑,余丹,等. 银杏叶粉末活性炭对水中 DBP 的吸附效能与机理[J]. 湖北农业科学,2013,52(10):2293. (ZHANG Pengwei, WANG Zheng, YU Dan, et al. Adsorption performance and mechanism of ginkgo leaves powder acticarbon on DBP in water [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2013, 52 (10) : 2293. (in Chinese))
- [9] 胡涛,钱运华,金叶玲,等. 凹凸棒土的应用研究[J]. 中国矿业,2005,14(10):73-76. (HU Tao, QIAN Yunhua, JIN Yeling, et al. Study on the application of attapulgite clay [J]. China Mining Magazine, 2005, 14 (10) :73-76. (in Chinese))
- [10] 陈天虎. 改性凹凸棒土黏土吸附对比实验研究[J]. 非金属矿,2005,23(3):11-12. (CHEN Tianhu. Adsorption of modified attapulgite clay contrast experiment [J]. Non-Metallic Mines, 2005, 23 (3) :11-12. (in Chinese))
- [11] 王学江,张全兴,李爱民,等. NDA-100 大孔树脂对水溶液中水杨酸的吸附行为研究[J]. 环境科学学报,2002,22(5):658-660. (WANG Xuejiang, ZHANG Quanxing, LI Aimin, et al. Adsorption of salicylic acid from aqueous solution by NDA-100 macroporous resin

[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002,22(5):658-660. (in Chinese))

- [12] 王穆君,孙越,周玮,等. 大孔树脂对水溶液中邻苯二甲酸的吸附行为及其热力学研究[J]. 离子交换与吸附,2004,20(6):533-540. (WANG Mujun, SUN Yue, ZHOU Wei, et al. Study on thermodynamic properties for adsorption of o-phthalic acid from aqueous solution by macroporous resin [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2004, 20(6):533-540. (in Chinese))
- [13] 严伟峰,呼晓明,陈英文,等. 阳离子交换树脂对 NH_4^+ 的吸附热力学与动力学研究[J]. 环境污染与防治,2012,34(10):11-19. (YAN Weifeng, HU Xiaoming, CHEN Yingwen, et al. Investigation on kinetics and thermodynamics of removal of NH_4^+ adsorption on exchange resin [J]. Environmental Pollution & Control, 2012, 34 (10) :11-19. (in Chinese))
- [14] 于鲁冀,吴小宁,梁亦欣,等. NDA-66 树脂对邻苯二甲酸的吸附及脱附性能[J]. 化工环保,2014,34(1):1-4. (YU Luji, WU Xiaoning, LIANG Yixin, et al. Adsorption and desorption of o-phthalic acid on resin NDA-66 [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2014, 34(1):1-4. (in Chinese))
- [15] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社,2002.

(收稿日期:2015-01-16 编辑:彭桃英)

(上接第 173 页)

- [11] 王有乐. 区域水污染控制多目标组合规划模型研究[J]. 环境科学学报,2002,22(1):107-110. (WANG Youle. Study on the multi-purposes combination planning model of regional water pollution control [J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2002,22(1):107-110. (in Chinese))
- [12] 林高松,李适宇,江峰. 基于公平区间的污染物允许排放量分配方法[J]. 水利学报,2006,37(1):52-57. (LIN Gaosong, LI Shiyu, JIANG Feng. Allocation method of allowable waste load in river based on the principle of equitable interval [J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2006,37(1):52-57. (in Chinese))
- [13] 盛虎,李娜,郭怀成. 流域容量总量分配及排污交易潜力分析[J]. 环境科学学报,2010,30(3):655-662. (SHENG Hu, LI Na, GUO Huaicheng. Analysis of total amount allocation and emission trading potential in a watershed [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30

(3):655-662. (in Chinese))

(收稿日期:2015-03-04 编辑:徐娟)

