

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.07.015

不同孔径树脂去除石化废水生化尾水中COD的效果

肖谷清, 孟秋冬, 文瑞明, 周攀登

(湖南城市学院 材料与化学工程学院, 湖南 益阳 413000)

摘要: 采用静态吸附法研究了pH值、初始COD浓度、吸附时间、温度、不同树脂组合对D301大孔树脂和H103超高交联树脂去除石化废水生化尾水(BTPW)中COD的影响。当BTPW的pH值为8.38时,D301和H103对COD的去除率均最高。D301对BTPW中COD的去除率明显高于H103,D301颗粒内扩散速率常数 k_d 为H103颗粒内扩散速率常数的4.19倍。D301倾向于吸附BTPW中的大分子污染物,而H103倾向于吸附小分子污染物。综合利用两种树脂的孔径优势,与采用1种树脂相比,两种孔径树脂组合对BTPW中COD的去除率更大。当初始COD浓度为65.7~328.7 mg/L时,D301/H103树脂组合对COD的去除率为64.31%~85.03%。

关键词: 石化废水生化尾水; COD; 树脂; 吸附

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)07-0097-06

Performances of Different Pore Sizes Resins for COD Removal from Biochemical Tail Water of Petrochemical Wastewater

XIAO Gu-qing, MENG Qiu-dong, WEN Rui-ming, ZHOU Pan-deng

(College of Materials and Chemical Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China)

Abstract: The effects of pH, initial COD concentration, adsorption time, temperature and resin combination on two kinds of resins (D301 macroporous resin and H103 hypercross linked resin) with different pore sizes for COD removal from biochemical tail water of petrochemical wastewater (BTPW) were investigated by static adsorption method. When the pH of BTPW was 8.38, the COD removal efficiencies of D301 and H103 were the highest. The COD removal efficiency of D301 was obviously higher than that of H103, and the intraparticle diffusion rate constant k_d of D301 was 4.19 times that of H103. D301 tended to adsorb macro molecular weight pollutants from BTPW, while H103 tended to adsorb small molecular weight pollutants. The pore size advantages of the two resins were comprehensively utilized. Compared with a single resin, the removal efficiency of COD by mixture of the two resins with different pore sizes was higher. When the initial COD was 65.7~328.7 mg/L, the COD removal efficiency of D301/H103 resin mixture was in the range of 64.31%~85.03%.

Key words: biochemical tail water of petrochemical wastewater (BTPW); COD; resin; adsorption

石化废水产量大、COD浓度高、污染严重,含有石油、卤代芳香族化合物、酚类化合物、多芳香族化

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51678225); 湖南省科技计划项目(2018NK2036); 湖南省教育厅优秀青年项目(17B048)

合物等物质^[1-5]。处理石化废水的方法有很多,如电化学法^[2]、膜法^[3]、催化氧化法^[4]和生化法^[5]。石化废水一般采用物化法进行预处理,然后采用厌氧/好氧生化法进行二级处理^[5]。然而,生化法并不能保证石化废水中有毒污染物的彻底降解,其尾水很难满足日益严格的排放标准。

COD是石化废水生化尾水(BTPW)的主要评价指标,人们用各种方法来降低污水中的COD浓度,但现有的污水处理工艺都存在不足,如电化学氧化法存在处理成本高、易产生有毒副产物等缺点^[6],膜工艺则是膜容易被污染、能耗高^[7]。与其他方法相比,吸附是一种简单、高效去除污水中COD的方法^[8]。活性炭是一种常用吸附剂,但本身的易脆性限制了其应用^[9]。

近年来,树脂因具有良好的孔隙结构、优异的机械强度和易再生等特性,成为污水处理领域的研究热点^[10-13]。D301树脂是一种经典的弱碱性大孔树脂,其孔径分布以中孔到大孔为主^[12];H103树脂是典型的超高交联树脂,其孔径分布以微孔为主^[13]。树脂孔径是影响吸附性能的重要因素。为此,笔者研究了两种不同孔径树脂去除BTPW中COD的效果,旨在为树脂处理石化废水生化尾水提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

D301购于安徽三星树脂有限公司,H103购于南开大学化工厂。BTPW使用0.22 μm聚四氟乙烯膜过滤,过滤后BTPW呈黄褐色,其COD为328.7 mg/L,pH值为8.38,UV₂₅₄为3.39 cm⁻¹。

1.2 吸附实验

在盛有50 mL BTPW的锥形瓶中加入一定量树脂,BTPW初始COD浓度采用稀释法控制在65.7~328.7 mg/L。采用H₂SO₄和NaOH调节BTPW的pH值,吸附实验在设定温度下恒温振荡使反应达到平衡。吸附平衡后过滤,测定溶液COD。

1.3 分析项目及方法

树脂孔结构采用比表面积和孔径分布测定仪进行检测,BTPW中COD按照文献^[14]的方法进行检测,UV₂₅₄采用紫外可见分光光度计进行检测。

2 结果与讨论

2.1 树脂的性质

D301树脂的比表面积为16.25 m²/g(未检测微

孔比表面积),孔容为0.08 cm³/g,平均孔径为10.7 nm,总交换量为4.5 mmol/g;H103树脂的比表面积为1 069.47 m²/g,微孔比表面积为458.64 m²/g,孔容为0.95 cm³/g,平均孔径为3.55 nm,总交换量为0。H103的微孔面积占总面积的42.88%,D301属于大孔树脂,H103属于超高交联树脂且微孔数量多。

2.2 pH值对COD去除率的影响

在50 mL BTPW中加入0.5 g湿态树脂,BTPW初始COD浓度为328.7 mg/L,温度为25℃,吸附72 h后达到平衡,pH值对BTPW中COD去除率的影响如图1所示。可知,当BTPW的pH值为8.38时,D301和H103对COD的去除率均最高。D301为弱碱性树脂,当BTPW的pH值大于9.45时,溶液中OH⁻竞争D301中的阴离子交换位点,D301对COD的去除率明显下降。当BTPW的pH值为酸性时,D301对COD的去除率较低,这是因为D301中的氨基在酸性溶液中容易质子化,—NH₂与溶液中H⁺结合生成—NH₃⁺,削弱了氨基对BTPW中有机物的吸附能力。酸性条件下,H103对COD的去除率基本维持不变。H103是非极性树脂,BTPW中的某些有机物可能在碱性条件下解离成离子,不利于H103对其进行吸附,H103在碱性条件下对COD的去除率明显较低。

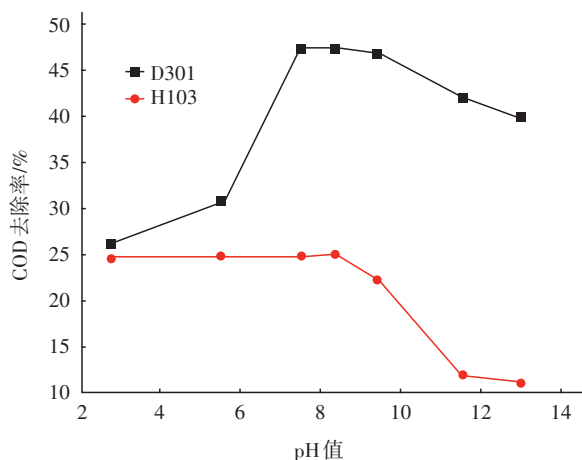


图1 pH值对COD去除率的影响

Fig.1 Effect of pH on COD removal rate

2.3 初始COD浓度对COD去除率的影响

在50 mL BTPW中加入0.5 g湿态树脂,BTPW初始COD浓度控制在65.7~328.7 mg/L,pH值为8.38,吸附72 h后达到平衡,初始COD浓度对COD去除率的影响见表1。可以看出,温度相同时,D301

和H103对COD的去除率均随初始COD浓度的增加而降低。相同初始COD浓度条件下,D301大孔树脂对COD的去除率明显高于H103超高交联树脂,这是因为H103的微孔多,BTPW中含有的大分子污染物不易被吸附扩散进入H103内部孔道。

表1 初始COD浓度对COD去除率的影响
Tab.1 Effect of initial COD concentration on COD removal rate

树脂类型	初始COD浓度/(mg·L ⁻¹)	COD去除率/%		
		283 K	298 K	313 K
D301	65.7	66.42	65.27	62.81
	131.5	65.59	63.08	61.03
	197.2	62.76	61.01	59.08
	262.9	59.03	57.71	56.66
	328.7	51.19	47.29	46.03
H103	65.7	47.67	44.57	39.95
	131.5	44.15	38.09	32.09
	197.2	40.32	36.01	31.45
	262.9	36.69	32.89	29.62
	328.7	28.72	25.61	24.29

2.4 吸附时间对COD去除率的影响

在50 mL BTPW中加入0.5 g湿态树脂,初始COD浓度为328.7 mg/L,pH值为8.38,温度为25℃,吸附时间对COD去除率的影响如图2所示。可知,D301达到平衡所需时间为20 h,H103达到平衡所需的时间为72 h。

表2 吸附法去除COD的拟合参数

Tab.2 Fitting parameters of COD removal by adsorption

项 目	准一级速率方程			准二级速率方程			颗粒内扩散方程			
	k_1/h^{-1}	R^2	P	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1})$	R^2	P	$k_d/(mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-0.5})$	$L/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	P
D301	0.148 8	0.997 9	<0.000 1	0.016 6	0.969 5	0.006 4	7.212	0.109 6	0.997 1	<0.000 1
H103	0.045 2	0.993 9	<0.000 1	0.018 1	0.899 3	0.000 9	1.723	3.848 0	0.995 8	<0.000 1

注: k_1 、 k_2 、 k_d 分别为准一级速率常数、准二级速率常数、颗粒内扩散速率常数; L 为液膜边界层厚度参数; R^2 为拟合系数; P 为检验水平。

2.5 温度对COD去除率的影响

在50 mL BTPW中加入0.5 g湿态树脂,BTPW初始COD浓度控制在65.7~328.7 mg/L,BTPW的pH值为8.38,吸附72 h后达到平衡,温度对BTPW中COD去除率的影响如图3所示。可知,相同初始COD浓度条件下,D301和H103对COD的去除率均随温度的升高而降低。D301对有机物的吸附量(以COD计)大于H103。随温度的升高,D301和H103对有机物的吸附量下降,表明低温有利于D301和H103吸附有机物,即吸附是放热过程。

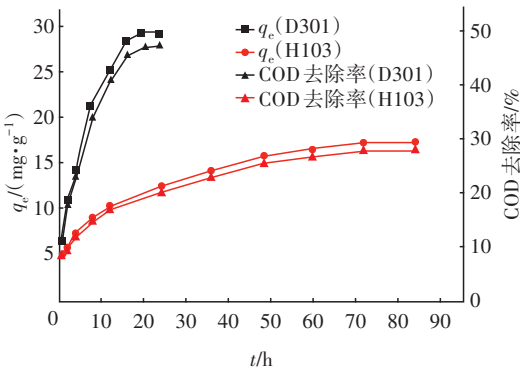


图2 吸附时间对COD去除率的影响
Fig.2 Effect of adsorption time on COD removal rate

采用准一级速率方程、准二级速率方程和颗粒内扩散方程对D301和H103去除BTPW中COD进行拟合,拟合参数见表2。可知,D301和H103去除BTPW中COD符合准一级速率方程和颗粒内扩散方程($R^2>0.99$,检验水平 $P<0.0001$)。D301去除COD的速率常数 k_1 大于H103的。颗粒内扩散是D301和H103去除COD的限速步骤,D301颗粒内扩散速率常数 k_d 为H103颗粒内扩散速率常数的4.19倍,D301的液膜边界层厚度参数 L 小于H103的,表明D301大孔树脂比H103超高交联树脂对COD的去除速率快。D301以中孔和大孔为主,BTPW中污染物进入D301中孔和大孔的扩散阻力小;H103有大量微孔,污染物进入H103微孔的扩散阻力大。因此,D301对COD的去除速率快于H103。

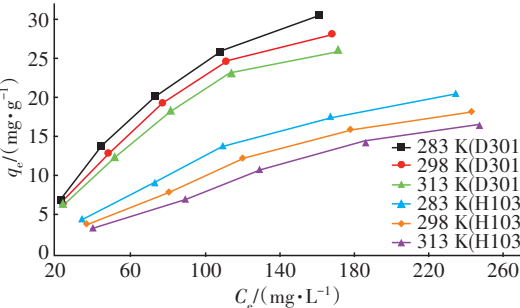


图3 温度对有机物吸附量的影响
Fig.3 Effect of temperature on adsorption capacity of organic matters

采用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程对 D301 和 H103 吸附有机物的等温线进行拟合,拟合参数见表 3。可知,Langmuir 方程可以较好地描述 D301 和 H103 对有机物的吸附($R^2>0.99, P<0.0001$),两

种树脂对有机物的吸附均为单层吸附。 q_m 和 K_L 均随温度的升高而降低,可见低温有利于两种树脂对有机物的吸附。D301 吸附有机物的 q_m 和 K_L 明显高于 H103,说明 D301 对 COD 的去除效果更好。

表 3 吸附有机物的拟合参数
Tab.3 Fitting parameters of organic matters by adsorption

项 目	温度/K	Langmuir 方程				Freundlich 方程			
		$q_m/(mg\cdot g^{-1})$	$K_L/(L\cdot mg^{-1})$	R^2	P	K_F	n	R^2	P
D301	283	88.81	0.004 1	0.998 1	<0.000 1	0.710 1	1.342	0.988 8	0.001 4
	298	77.16	0.003 8	0.998 8	<0.000 1	0.664 7	1.324	0.988 5	0.001 5
	313	68.92	0.003 3	0.998 7	<0.000 1	0.637 4	1.315	0.987 1	0.001 8
H103	283	55.81	0.002 8	0.998 3	<0.000 1	0.335 5	1.295	0.989 5	0.001 3
	298	49.68	0.001 6	0.999 0	<0.000 1	0.199 4	1.191	0.983 6	0.003 5
	313	41.03	0.000 5	0.999 0	<0.000 1	0.116 3	1.092	0.987 2	0.001 8

注: q_m 为树脂对有机物的最大吸附量; K_F 、 K_L 和 n 为特性参数; R^2 为拟合系数; P 为检验水平。

2.6 D301 和 H103 去除 COD 的机理

采用纳滤膜将 BTPW 分成 4 份不同分子质量的组分,按相同操作达到吸附平衡,组分分子质量对 COD 和 UV_{254} 去除率的影响见表 4。可以看出,随着组分分子质量的增加,D301 对 COD 的去除率逐渐增大,而 H103 对 COD 的去除率逐渐降低。据报道^[15],当树脂孔径为被吸附物质分子大小的 2~6 倍

时吸附效果最佳,D301 的孔径以中孔和大孔为主,易吸附 BTPW 中的大分子质量污染物。H103 有大量微孔,易吸附小分子质量污染物。对于 BTPW 中分子质量大于 3 000 u 的污染物,H103 对 COD 的去除率较低。这是由于 H103 中含有大量微孔,分子质量大于 3 000 u 的污染物扩散阻力大,因此难以被 H103 树脂吸附。

表 4 组分分子质量对 COD 和 UV_{254} 去除率的影响
Tab.4 Effect of component molecular weight on removal rate of COD and UV_{254}

组分分子质量/u	树脂类型	吸附前 COD/ ($mg\cdot L^{-1}$)	吸附后 COD / $(mg\cdot L^{-1})$	COD 去除 率/%	吸附前 UV_{254}/cm^{-1}	吸附后 UV_{254}/cm^{-1}	UV_{254} 去除率/%
<1 000	D301	287.3	197.0	31.4	0.723	0.300	58.5
	H103	287.3	214.9	25.2	0.723	0.471	34.9
1 000~3 000	D301	181.7	117.1	35.6	1.387	0.366	73.6
	H103	181.7	141.3	22.2	1.387	0.948	31.7
3 000~8 000	D301	151.5	80.2	47.1	1.640	0.244	85.1
	H103	151.5	128.3	15.3	1.640	1.300	20.1
>8 000	D301	274.8	142.2	48.2	5.756	0.792	86.2
	H103	274.8	234.4	14.7	5.756	4.726	17.9

随 BTPW 组分分子质量的增加, UV_{254} 逐渐增大,表明分子质量越大的组分含芳香族化合物越多。D301 对 UV_{254} 的去除率随分子质量的增加而增大,H103 对 UV_{254} 的去除率随分子质量的增加而减小。两种树脂对 UV_{254} 的去除率均高于对 COD 的去除率,这是由于 D301 和 H103 均以聚苯乙烯为骨架,两种树脂骨架中的大量苯环与 BTPW 中芳香族化合物苯环存在 $\pi-\pi$ 作用,两种树脂通过 $\pi-\pi$ 作用去除 BTPW 中芳香族化合物,从而去除 COD。

D301 和 H103 吸附前后的孔结构显示,D301 的比表面积由吸附前的 $16.25\text{ m}^2/g$ 降至吸附后的 $7.91\text{ m}^2/g$,孔容由 $0.08\text{ cm}^3/g$ 降至 $0.03\text{ cm}^3/g$,但吸附前后其孔径分布无明显差异;H103 的比表面积由 $1\,069.47\text{ m}^2/g$ 降至 $1\,025.69\text{ m}^2/g$,孔容由 $0.95\text{ cm}^3/g$ 降至 $0.93\text{ cm}^3/g$,吸附前后 H103 的比表面积和孔容略微减小,但 H103 的微孔比表面积和微孔孔容明显增大,分别由 $458.64\text{ m}^2/g$ 、 $0.21\text{ cm}^3/g$ 增至 $840.28\text{ m}^2/g$ 、 $0.37\text{ cm}^3/g$ 。H103 吸附污染物后,孔径由吸附

前的0.94~110.85 nm变为0.91~99.59 nm,且H103在0.91~1.2 nm范围内的微孔明显增加。BTPW中的有机物可以被吸附进入H103中的微孔,使吸附后H103的微孔变得更小。BTPW中的有机物可被吸附进入H103的中孔(2~50 nm),从H103吸附前后微孔比表面积和微孔孔容显著增大能推断,H103吸附前的一些中孔在吸附后变成了微孔。

2.7 D301和H103组合对COD的去除效果

在50 mL BTPW中加入0.5 g湿态树脂,按相同操作达到吸附平衡后过滤树脂,再加入0.5 g湿态树脂,按相同操作第二次达到吸附平衡,D301和H103组合对BTPW中COD的去除率如图4所示。

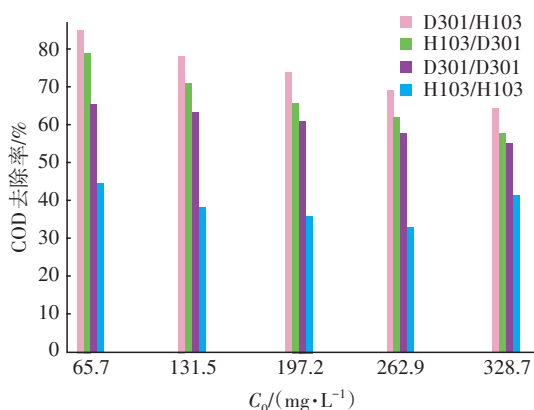


图4 D301和H103组合去除BTPW中COD的效果

Fig.4 Removal efficiency of COD from BTPW by combination of D301 and H103

从图4可以看出,当BTPW的初始COD浓度为65.7~328.7 mg/L时,两种树脂组合对COD的去除率由大到小依次为D301/H103>H103/D301>D301/D301>H103/H103,两种不同树脂组合比同种树脂组合对COD的去除率大。因此,可利用D301的中、大孔结构吸附大分子污染物,再利用H103的微孔结构吸附小分子污染物,以达到综合利用两种树脂孔结构优势的目的。由于D301/H103组合比H103/D301组合对COD的去除率更大,因此先使用D301吸附大分子污染物,以降低大分子污染物对H103树脂孔道的堵塞几率,充分发挥H103对污染物的去除作用。综合利用两种树脂的孔径优势,在初始COD浓度为65.7~328.7 mg/L条件下,D301/H103组合对BTPW中COD的去除率为64.31%~85.03%。

3 结论

相比于H103,D301对BTPW中COD的去除速率更快,且COD去除率高。D301倾向于吸附大分

子污染物,H103超高交联树脂倾向于吸附小分子污染物。综合利用两种树脂的孔径优势,D301/H103树脂组合对COD的去除率更高。

参考文献:

- [1] 赵鹏,张新妙,栾金义.石化高盐废水深度处理技术研究进展[J].石油化工,2018,47(7):769-774.
ZHAO Peng, ZHANG Xinmiao, LUAN Jinyi. The study progress of advanced treatment technology on petrochemical high salinity wastewater [J]. Petrochemical Technology, 2018, 47(7): 769-774 (in Chinese).
- [2] DAVARNEJAD R, MOHAMMADI M, ISMAIL A F. Petrochemical wastewater treatment by electro-Fenton process using aluminum and iron electrodes: statistical comparison [J]. Journal of Water Process Engineering, 2014, 3: 18-25.
- [3] 张新妙,王玉杰,彭海珠.膜蒸馏处理石化高盐废水技术研究[J].现代化工,2015,35(1):153-157.
ZHANG Xinmiao, WANG Yujie, PENG Haizhu. Membrane distillation technology for treatment of petrochemical high-salinity wastewater [J]. Modern Chemical Industry, 2015, 35 (1): 153-157 (in Chinese).
- [4] 李亚男,谭煜,吴昌永,等.臭氧催化氧化在石化废水深度处理应用中的若干问题[J].环境工程技术学报,2019,9(3):275-281.
LI Yanan, TAN Yu, WU Changyong, et al. Application and problems of catalytic ozonation in advanced treatment of petrochemical wastewater [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2019, 9 (3): 275-281 (in Chinese).
- [5] 张楠,初里冰,丁鹏元,等.A/O生物膜法强化处理石化废水及生物膜种群结构研究[J].中国环境科学,2015,35(1):80-86.
ZHANG Nan, CHU Libing, DING Pengyuan, et al. Enhanced treatment of petrochemical wastewater by using A/O biofilm reactor and analysis of biofilm community [J]. China Environmental Science, 2015, 35 (1): 80-86 (in Chinese).
- [6] ROCHA J H B, GOMES M M S, FERNANDES N S, et al. Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry [J]. Fuel Processing Technology, 2012, 96: 80-87.

- [7] 陈晓峰, 陈文茜, 李芸. 石油化工废水处理技术及有效运用研究[J]. 当代化工, 2015, 44(6): 1371-1373.
CHEN Xiaofeng, CHEN Wenqian, LI Yun. Research on petrochemical wastewater treatment technologies and their application[J]. Contemporary Chemical Industry, 2015, 44(6): 1371-1373 (in Chinese).
- [8] 柏义生, 于鲁冀, 梁亦欣, 等. 膜分离与树脂吸附法对比处理DIBP生产废水[J]. 中国给水排水, 2015, 31(3): 127-130.
BO Yisheng, YU Luji, LIANG Yixin, *et al.* Comparison between membrane separation and resin adsorption for treatment of wastewater from DIBP production[J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(3): 127-130 (in Chinese).
- [9] 张声洲, 夏洪应, 张利波, 等. 微波加热再生废弃的净化石油化工废水活性炭[J]. 环境工程学报, 2015, 9(3): 1209-1213.
ZHANG Shengzhou, XIA Hongying, ZHANG Libo, *et al.* Regeneration of spent activated carbon for purification of petrochemical wastewater by microwave heating [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(3): 1209-1213 (in Chinese).
- [10] 张全兴, 李爱民, 潘丙才. 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[J]. 高分子通报, 2015(9): 21-43.
ZHANG Quanxing, LI Aimin, PAN Bingcai. The development of ion exchange and adsorption resin and its application in industrial wastewater treatment and resource reuse [J]. Chinese Polymer Bulletin, 2015(9): 21-43 (in Chinese).
- [11] XIAO G Q, WEN R M. Comparative adsorption of glyphosate from aqueous solution by 2-aminopyridine modified polystyrene resin, D301 resin and 330 resin: influencing factors, salinity resistance and mechanism [J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 411: 1-6.
- [12] SAMAH R A, ZAINOL N, YEE P L, *et al.* Adsorption of vanillin using macroporous resin H103 [J]. Adsorption Science and Technology, 2013, 31: 599-610.
- [13] 肖谷清, 杨亚运, 文瑞明. 高微孔面积后交联树脂的制备及对磺胺的吸附性能[J]. 环境化学, 2014, 33(7): 1167-1172.
XIAO Guqing, YANG Yayun, WEN Ruiming. Synthesis of hypercrosslinked resin of high micropore area and its adsorption performances for sulfanilamide [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(7): 1167-1172 (in Chinese).
- [14] ZHANG M H, ZHAO Q H, BAI X, *et al.* Adsorption of organic pollutants from coking wastewater by activated coke[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 362: 140-146.
- [15] HUANG J H, YAN C, HUANG K L. Removal of *p*-nitrophenol by a water-compatible hypercrosslinked resin functionalized with formaldehyde carbonyl groups and XAD-4 in aqueous solution: a comparative study [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 332(1): 60-64.

作者简介:肖谷清(1970-),男,湖南益阳人,博士,教授,研究方向为污水治理与资源化利用。

E-mail: xiaoguqing2005@163.com

收稿日期:2020-06-21

修回日期:2020-10-01

(编辑:任莹莹)

珍惜资源,保护环境,建设美丽中国