

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.08.029

乙酰乙酰苯胺废水资源化预处理技术研究与应用

周兵¹, 朱兆坚¹, 王宁¹, 郭孝虎¹, 阮志伟¹, 肖若雯¹, 张炜铭²

(1. 江苏南大环保科技有限公司 国家环境保护有机化工废水处理与资源化工程技术中心, 江苏南京 210046; 2. 南京大学环境学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏南京 210023)

摘要: 针对乙酰乙酰苯胺生产废水有机物浓度高、毒性大、难降解等问题,以某生化厂实际废水为研究对象,采用树脂吸附的预处理方法对其进行试验研究。结果表明,这种方法能有效回收废水中的乙酰乙酰苯胺产品,同时处理后的废水 COD < 8 000 mg/L,其 B/C 值可达 0.4 以上。按照试验中所建立的优化操作条件,在 150 m³/d 规模的实际废水预处理工程实践中,对 COD 的处理效率稳定在 50% ~ 60%,乙酰乙酰苯胺回收率 > 95%,大大提高了废水的可生化性,对后续生物处理过程基本不构成影响。单位废水回收乙酰乙酰苯胺的价值,扣除运行成本还有盈余。

关键词: 乙酰乙酰苯胺废水; 树脂吸附; 预处理; 回收率

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2021)08-0160-04

Research and Engineering Application of Acetoacetanilide Wastewater Pretreatment Technology

ZHOU Bing¹, ZHU Zhao-jian¹, WANG Ning¹, GUO Xiao-hu¹, RUAN Zhi-wei¹,
XIAO Ruo-wen¹, ZHANG Wei-ming²

(1. Jiangsu NJU Environmental Technology Co. Ltd., State Environmental Protection Engineering Center for Organic Chemical Industrial Wastewater Disposal and Resource Reuse, Nanjing 210046, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Aiming at the problems such as high concentration of organic matter, high toxicity, and refractory of acetoacetanilide production wastewater, the pretreatment method of resin adsorption was used to study the actual wastewater from a biochemical plant. The results show that this method can effectively recover the acetoacetanilide products in the wastewater, while the COD of treated wastewater is less than 8 000 mg/L and its B/C ratio can reach more than 0.4. According to the optimized operating conditions established in the experiment, the treatment efficiency of COD is stable at 50% to 60%, and the recovery rate of acetoacetanilide is greater than 95% in the actual wastewater pretreatment project with 150 m³/d capability, which greatly improves the biodegradability of wastewater and does not basically affect the subsequent biological treatment process. There is a surplus after deducting operation costs for the recovered acetoacetanilide value of unit wastewater.

Key words: acetoacetanilide wastewater; resin adsorption; pretreatment; recovery rate

某生化厂年产 2 000 t 乙酰乙酰苯胺,该产品主要利用双乙烯酮与苯胺经酰化反应制得,废水产生量大,有机物浓度高,尤其是废水中乙酰乙酰苯胺高达 7 000 mg/L,还含有苯胺和醋酸等有机物,是典型的难生物降解废水,而且苯胺是一种具有“致癌、致畸、致突变”的物质。目前采用微电解+三级生化处理工艺,但处理效果并未达到预期要求,已成为制约该产品生产的瓶颈。乙酰乙酰苯胺生产废水所含的有机物浓度高、毒性大,会抑制微生物的生长,因此直接采用生化法处理该废水是不可取的。若采用微电解或化学氧化法等处理工艺对废水先行实施预处理后进入生化处理,其运行成本高、处理不彻底,产生的二次污染严重,更重要的是不能实现废水中有效物质的资源化,经济上企业难以承受。采用树

脂吸附法处理苯胺类废水国内外已有多篇文献报道^[1-3],但尚未有专门针对乙酰乙酰苯胺废水的树脂吸附研究,本次研究针对该厂的水质特点,采用江苏南大环保科技有限公司的复合功能吸附树脂探索回收废水中乙酰乙酰苯胺产品的最佳吸附、脱附工艺参数,将试验中所建立的优化操作条件实际应用于乙酰乙酰苯胺生产废水的预处理,为工程实践提供参考。

1 试验研究

1.1 试验试剂和仪器

吸附质:不同浓度的乙酰乙酰苯胺溶液,乙酰乙酰苯胺(某生化厂提供,工业级)含量 >99%。

吸附剂:超高交联吸附树脂 NDA1600(江苏南大环保科技有限公司),其基本性质见表 1。

表 1 NDA1600 树脂的基本物理化学性质

Tab. 1 Basic physical and chemical properties of NDA1600 resin

项目	BET 比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	微孔面积/(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/nm	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)			强碱基团含量/(mmol·g ⁻¹)	弱碱基团含量/(mmol·g ⁻¹)	颗粒平均直径/mm
				r < 2 nm	2 nm ≤ r < 50 nm	r ≥ 50 nm			
数值	≥1 000	500	1.0~1.5	0.419	0.027 5	0.364	0	0	0.5

主要仪器:Ø16 mm × 320 mm 带夹套保温专用玻璃吸附柱;保定兰格 BT100-2J/DG-2 蠕动泵;安捷伦 1200 型高效液相色谱仪;LRH-250F 生化培养箱(上海一恒科技有限公司)、北京赛多利斯天平有限公司 Sartorius CP224S 电子分析天平、pHs-25 型 pH 计(上海雷磁仪器厂)、恒温水槽、烘箱等。

1.2 试验方法

将 NDA1600 树脂用无水乙醇在索氏提取器回流洗涤约 6 h,去除其中所含致孔剂、反应溶剂等杂质,然后置于 60 °C 左右烘箱中烘干至恒质量,放入干燥器内备用。

称取预处理并干燥至恒质量的 NDA1600 树脂 0.200 g 于 250 mL 锥形瓶中,分别加入 100 mL 不同浓度的乙酰乙酰苯胺水溶液,分别控制温度为 293、303、313 K,以 200 r/min 的转速置于恒温振荡器中振荡 24 h,使其达到吸附平衡,测定吸附质的平衡浓度 C_e 。平衡吸附量 Q_e 根据下式计算:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V/W \quad (1)$$

式中: Q_e 为平衡吸附量,mg/g; C_0 、 C_e 分别为溶液初始浓度和吸附平衡浓度,mg/L; V 为溶液的体积,L; W 为树脂质量,g。

1.3 分析方法

COD:重铬酸钾法;苯胺、乙酰乙酰苯胺:液相色谱法;BOD₅:稀释与接种法。

2 试验结果与讨论

2.1 吸附等温线

根据试验测定的平衡吸附量,NDA1600 树脂在不同温度下对乙酰乙酰苯胺的吸附量随着初始浓度的增加而增大,在相同的平衡条件下,随着温度的升高吸附量下降,表明树脂吸附乙酰乙酰苯胺是一个放热过程,适当降低温度有利于吸附。

根据经典的 Langmuir 吸附等温方程(Freundlich 方程的相关性稍差于 Langmuir 方程,树脂对乙酰乙酰苯胺的吸附可能为单分子层吸附):

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

式中: q_m 为饱和吸附量; K_L 为吸附平衡常数。

对试验数据采用 Langmuir 方程进行拟合分析,其结果如表 2 所示。

由表 2 可见,Langmuir 方程能较好地描述乙酰乙酰苯胺在超高交联树脂 NDA1600 上的吸附行为,在 313 K 下,Langmuir 方程拟合的相关度最好。可

以推测,在本研究范围内树脂对乙酰乙酰苯胺的吸附可能为单分子层吸附。

表2 乙酰乙酰苯胺在 NDA1600 树脂上按 Langmuir 方程拟合结果

Tab.2 Fitting results of acetoacetanilide on NDA1600 resin according to Langmuir equation

项目	温度/K	Langmuir 拟合方程	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	R^2
数值	293	$y = 0.008x + 0.0087$	0.91954	125	0.9940
	303	$y = 0.0102x + 0.0085$	1.2	98.03922	0.9958
	313	$y = 0.0123x + 0.0085$	1.227059	81.30081	0.9975

2.2 试验参数

① 吸附:在常温下,原水直接上柱进行树脂吸附,苯胺类吸附 pH 值控制在 3~4 为宜,根据双柱串联吸附,当废水以 1~2 BV/h 的流速通过树脂床层时,每批次处理 31 BV,以 2~3 BV/h 的流速通过树脂床层时,每批处理 30 BV 废水,以 4~5 BV/h 的流速通过树脂床层时,每批处理 20 BV,因此以 2~3 BV/h 的流速通过树脂床层时比较经济,树脂装填以高径比(H/D)2~3 为宜,树脂塔装填高度过低时,布水不均匀,容易产生短流,穿透时间降低;树脂装填高度过大时,床层阻力加大,动力费用增加,且容易产生边壁效应,同样会降低穿透时间。

② 脱附:脱附流速不宜过大,根据同类项目经验以 1 BV/h 为宜,脱附温度根据树脂耐受度采用 50℃ 为宜。脱附采用 1 BV 8% 的碱液溶液作为脱

附剂,脱附率为 79%;采用 2 BV 8% 的碱液溶液作为脱附剂,脱附率为 99%;采用 3 BV 8% 的碱液溶液作为脱附剂,脱附率为 98%,因此采用 2 BV 8% 的碱液溶液作为脱附剂,以 1 BV/h 流速通过树脂床层,脱附温度 50℃,后续用水洗净。即原水 B/C 约 0.3,属于勉强满足生化处理条件的废水。吸附出水混合样 COD 为 5180 mg/L, BOD₅ > 2500 mg/L,即树脂吸附出水 B/C > 0.48,可生化性良好。

3 工程应用

3.1 废水水质、水量

根据某生化厂提供的水质水量并结合试验情况,工程设计水量为 165 m³/d(含生产废水 150 m³/d及回收乙酰乙酰苯胺后的残液回吸附系统 15 m³/d),主要含乙酰乙酰苯胺、残留苯胺、副反应产生的醋酸及乙酰苯胺等。设计进、出水水质见表 3。

表3 乙酰乙酰苯胺生产废水处理工程设计水质

Tab.3 Design influent and effluent quality of acetoacetanilide production wastewater treatment project

项目	乙酰乙酰苯胺/(mg·L ⁻¹)	苯胺/(mg·L ⁻¹)	乙酰苯胺/(mg·L ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)	醋酸/(mg·L ⁻¹)	SS/(mg·L ⁻¹)	油脂类/(mg·L ⁻¹)	pH 值
进水	≤8000	≤100	≤1500	≤20000	≤1000	≤30	≤5	3~4
出水	≤300	≤10	≤100	≤8000		≤10		3~4

3.2 废水处理工艺流程

该生化厂 150 m³/d 乙酰乙酰苯胺废水预处理工艺流程见图 1。

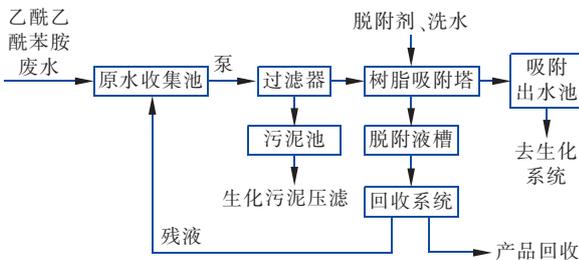


图1 乙酰乙酰苯胺废水预处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of acetoacetanilide wastewater pretreatment process

主要构筑物及设备:

① 原水收集池。1 座,有效容积 210 m³,水力

停留时间 1.4 d,钢筋混凝土结构,玻璃钢防腐;设提升泵 2 台, Q = 8 m³/h, H = 400 kPa, N = 5.5 kW, 1 用 1 备,电机变频。

② 过滤器(定型设备)。2 台, Ø1.2 m × 2.4 m,玻璃钢内衬 PE(100 μm)。

③ 树脂吸附塔。3 台, Ø1 400 mm × 6 600 mm, 9 m³, SUS304 材质,内装填树脂 6.0 m³。

④ 吸附出水池。1 座,有效容积 210 m³,水力停留时间 1.27 d,钢筋混凝土结构,玻璃钢防腐;设提升泵 2 台, Q = 12.5 m³/h, H = 320 kPa, N = 4 kW, 1 用 1 备。

⑤ 组合脱附槽。1 座,有效容积 80.5 m³,内设加热盘管,面积约 2 m², SUS304 材质。

⑥ 脱附液槽。1 座,有效容积 18 m³, SUS304 材质;脱附泵 2 台, Q = 25 m³/h, H = 200 kPa, N = 4

kW,1用1备;脱附液提升泵2台, $Q=12.5\text{ m}^3/\text{h}$, $H=500\text{ kPa}$, $N=7.5\text{ kW}$,1用1备。

⑦ 回收装置。1套,1 t/h,SUS304 材质。

⑧ 尾气吸收塔。1座,SUS304 材质。

4 运行效果与经济分析

进水 pH 值控制在 3~4,以 2~3 BV/h 的流速通过树脂床层,树脂塔采用双柱串联吸附,脱附采用 2 BV 8% 的碱液和水,温度控制在 50℃。实际工程

在以上条件下稳定运行 1 年,每天取样分析,发现对 COD 的处理效率稳定在 50%~60%,乙酰乙酰苯胺回收率 >95%;测试表明,废水 B/C 由原来的 0.2~0.3 上升到 0.4~0.5,可生化性得到大幅提升,对保障后续生化系统稳定运行起到了积极作用。通过计算,单位废水可回收乙酰乙酰苯胺约 7 kg,价值约 100 元,废水处理费用约为 28 元/ m^3 ,扣除运行成本还有盈余。验收监测数据见表 4。

表 4 验收监测数据(日均值)

Tab.4 Acceptance monitoring data (daily average)

项目	pH 值	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	乙酰乙酰苯胺/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	苯胺/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	乙酰苯胺/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	BOD ₅ / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
原水收集池	3.4	13 400	7 160	60	680	3 900
吸附出水池	3.2	6 100	180	8	76	3 100

5 结论

① 采用树脂吸附法处理乙酰乙酰苯胺废水,试验研究表明,来水 pH 值控制在 3~4,以 2~3 BV/h 的流速通过树脂床层,树脂塔采用双柱串联吸附,脱附采用 2 BV 8% 的碱液和水,控制在 50℃,为最佳操作条件。

② 利用试验所建立的优化操作条件,在 150 m^3/d 规模的实际乙酰乙酰苯胺废水预处理工程实践中,当废水 COD 为 13 000~18 900 mg/L 时,树脂吸附后 COD 去除率稳定在 50%~60%,乙酰乙酰苯胺回收率 >95%,B/C 由原来的 0.2~0.3 上升到 0.4~0.5,对保障后续生化系统稳定运行起到了积极作用。

③ 实际工程占地约 200 m^2 ,投资约 300 万元,单位废水可回收乙酰乙酰苯胺约 7 kg,价值约 100 元,废水处理费用约 28 元/ m^3 ,扣除运行成本还有盈余。

参考文献:

- [1] 赵培,潘轶,赵山山. 大孔树脂吸附邻硝基苯胺废水[J]. 广东化工,2012,39(4):131-132.
ZHAO Pei,PAN Yi,ZHAO Shanshan. Macroporous resin

adsorbing *o*-nitroaniline wastewater [J]. Guangdong Chemical Industry,2012,39(4):131-132 (in Chinese).

- [2] 朱兆连,陈金龙,李爱民,等. 树脂吸附法处理邻甲苯胺生产废水的研究[J]. 环境污染与防治,2004,26(1):60-62.

ZHU Zhaolian,CHEN Jinlong,LI Aimin, *et al.* Study on the treatment of wastewater from the production process of *o*-toluidine with the polymeric adsorbent [J]. Environmental Pollution and Control,2004,26(1):60-62 (in Chinese).

- [3] 庞建峰,李建. 萃取-H103 大孔树脂吸附联合处理苯胺废水研究[J]. 水处理技术,2010,36(12):74-76,91.

PANG Jianfeng,LI Jian. Extraction-macroporous resin combined technology [J]. Technology of Water Treatment,2010,36(12):74-76,91 (in Chinese).

作者简介:周兵(1983-),男,江苏无锡人,硕士,工程师,注册环保工程师,主要从事环境工程技术研究、工程设计工作。

E-mail:253107572@qq.com

收稿日期:2020-03-20

修回日期:2020-04-08

(编辑:衣春敏)