

有机膨润土吸附处理苯胺基乙腈生产废水

方俊华 陈 薇 龙腾锐

(重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘 要 采用自制的有机膨润土对苯胺基乙腈生产废水进行吸附预处理实验, 分别考察了废水 pH、有机膨润土投加量、吸附温度及吸附时间等因素对吸附率的影响。结果表明, 有机膨润土对苯胺基乙腈生产废水进行吸附预处理是可行的, 其较优的工艺条件为: 有机膨润土投加量为 20 g/L、废水 pH 为 6.0、吸附温度为 30℃、吸附时间为 60 min, 在此条件下 COD 及苯胺去除率分别达到了 23.3% 及 54.4%, 可生化性 BOD_5/COD 由难以测量出可提高到 0.11 左右。

关键词 有机膨润土 吸附 苯胺基乙腈生产废水

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)06-1823-06

Treatment of N-phenylglycinonitrile wastewater by organo-bentonite adsorption

Fang Junhua Chen Wei Long Tengrui

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract A preprocessing absorption treatment of N-phenylglycinonitrile wastewater with self-made organo-bentonite was conducted to find out the impact on absorption rate by such factors as pH, organo-bentonite addition, adsorption time and temperature. The test results indicated that it was feasible to do the preprocessing absorption treatment of N-phenylglycinonitrile wastewater with organo-bentonite, and the advantageous process conditions were as follows, the organo-bentonite concentration of 20 g/L, the pH of wastewater of 6.0, the adsorption temperature of 30℃ and the adsorption time of 60 min. Under these conditions, the organo-bentonite had a high ability of adsorption, the removal rate of COD and anilines could reach 23.3% and 54.4%, respectively and the BOD_5/COD could be raised to 0.11, which was otherwise unable to be tested.

Key words organo-bentonite; adsorption; N-phenylglycinonitrile wastewater

苯胺基乙腈是一种染料中间体, 其最终产品靛蓝粉主要用于牛仔布染色。苯胺基乙腈生产废水是一种高浓度难生物降解有机废水, 其 COD 高达 30 000 ~ 50 000 mg/L。由于其含有苯胺类物质及氰化物(对微生物有毒害作用), 且化学结构稳定, 不易分解, 因此, 其可生化性差, 不能直接用生化法进行处理, 而通常采用非生物处理技术或对废水进行改性后再用生化法进行处理^[1]。李超伟等^[2]采用甲苯萃取法预处理苯胺基乙腈废水, 经过三级逆流萃取处理后进入生化反应器; 何强等^[3, 4]采用兼氧-好氧工艺处理苯胺基乙腈废水, 首先进行了沉淀稀释处理, 提高了废水的可生化性后再进入生化反应器; Smith 等^[5]首先进行了改性膨润土吸附处理水中有机物的研究, 发现其对有机物有较高的去除率; 曹明礼等^[6]对膨润土的有机改性和有机改性膨

润土处理水中有机物进行了详细的研究; 朱利中等^[7, 8]研究了 CTMAB 膨润土吸附处理水中难降解有机物的性能。由于膨润土经有机改性后, 其表面由亲水性变为疏水性, 有机碳含量提高, 从而可以提高对水环境中疏水性有机污染物的吸附性能。近年来, 膨润土及其改性产品作为新型的废水处理材料, 已被广泛地用于难生物降解物质、有机染料、油污等的处理研究中^[9]。本研究采用自制的有机膨润土对苯胺基乙腈生产废水进行吸附预处理实验。

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07315-003)

收稿日期: 2011-02-28; 修订日期: 2011-06-20

作者简介: 方俊华(1965~), 男, 博士, 副教授, 主要从事水污染控制及环境规划研究。E-mail: fangjunhua1126@126.com

1 实验材料与方法

1.1 实验水样水质

实验水样为重庆市永川区某化工厂苯胺基乙腈生产车间的经离心浓缩后的废水。废水中悬浮物少,外观呈黄棕色,pH在4.8左右,COD=35 000~45 000 mg/L,BOD₅/COD难以测量出。该废水主要成分为羟基乙腈(约1.5%)、苯胺和苯胺基乙腈(约0.5%~0.65%)、氰化物、低分子有机物(主要是甲醛和甲醇等,约0.5%)及少量硫代硫酸。

1.2 有机膨润土的制备

1.2.1 试剂与仪器

试剂:膨润土原土(取自重庆歌乐山鑫磊陶土有限公司的钙基膨润土)、六偏磷酸钠、碳酸钠、氯化钠、乙醇、溴化十六烷基三甲铵(季铵盐:CT-MAB)、十二烷基硫酸钠(SDS)。

仪器:sensiON 1标准便携式pH计,ZR4-6混凝实验搅拌器,SHIMADZU Lab XRD-6000,磁力搅拌器,格兰仕 G8023CSL-K3光波炉(800 W),离心沉淀机 LXJ-II,粉碎机 RT-2,100目筛子,红外光谱仪,SHIMADZU Lab XRD-6000X射线粉晶衍射仪,扫描电子显微镜(TESCAN VEGA II LMU)。

1.2.2 制备方法

制备有机膨润土:由于所取原土蒙脱石含量很低,仅42%左右,故需对其进行提纯。即称取一定量的六偏磷酸钠,加自来水800 mL,配成一定浓度的溶液,并用4%的Na₂CO₃溶液调节(NaPO₃)₆溶液pH至7左右,加入膨润土原土200 g,于400 r/min条件下,搅拌60 min,静置15 min,弃去上层及下层黑色悬浮物质与碎屑物质,于105℃条件下烘干、研磨,过100目筛,即完成提纯;经提纯处理后,采用吸蓝法测定蒙脱石的含量^[10],可知蒙脱石纯度达92%;然后进行微波钠化处理,采用微波半干法反应过程^[11],即按不同配比配置一定浓度的钠化剂-50%乙醇溶液,加入一定量膨润土,搅拌均匀,并放置30 min左右,再将其置于微波反应器中,微波辐照一定时间后,经数次离心水洗至溶液中无Cl⁻为止,在90℃下烘干、粉碎、过筛,制得钠基膨润土;再按不同配比配置一定浓度的表面活性剂溶液,加入一定量钠基膨润土,调节pH至弱碱性,搅拌均匀,静置30 min后,搅拌膨润土-表面活性剂溶液,将其置于微波反应器中,微波辐照一定时间后,经数次离心水洗至溶液中无Br⁻为止,最后在90℃下烘

干、粉碎、过筛,制得有机膨润土。

1.2.3 性能表征

采用表面活性剂进行微波辐射改性后,有机膨润土的 d_{001} 峰由1.26 nm增大到2.54 nm,说明微波辐射有利于膨润土的有机改性,表面活性剂进入膨润土层间,使得膨润土的亲水性转化为疏水亲油性,水中的有机物可通过分配作用及“萃取”的方式吸附在有机膨润土上^[12];红外光谱分析显示,膨润土的有机改性对蒙脱石的基本晶体结构影响不明显,只在其层间进入了不同数量的含烷基碳链的季铵盐阳离子,引起层间成分变化;电镜扫描结果说明加入改性剂后,蒙脱石表面填塞了改性剂基团(改性后膨润土的X射线衍射图、红外光谱图及电镜扫描图分别见图1、图2、图3)。这些结果说明膨润土取得了较好的有机改性,对有机物的吸附能力大大提高^[13]。

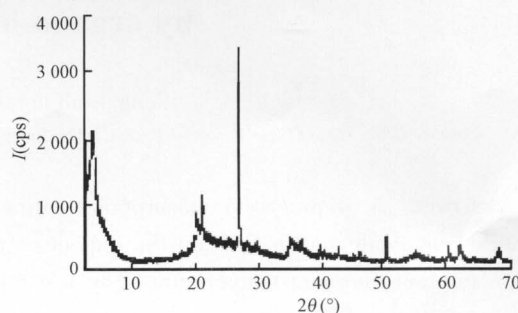


图1 有机膨润土的X射线衍射图

Fig. 1 XRD spectra of organic-bentonite

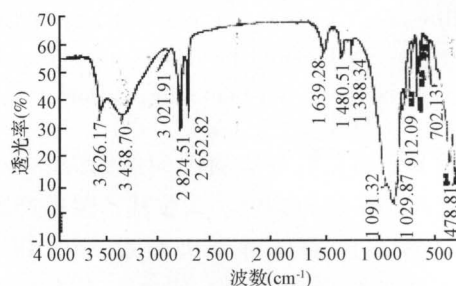


图2 有机膨润土的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of organic-bentonite

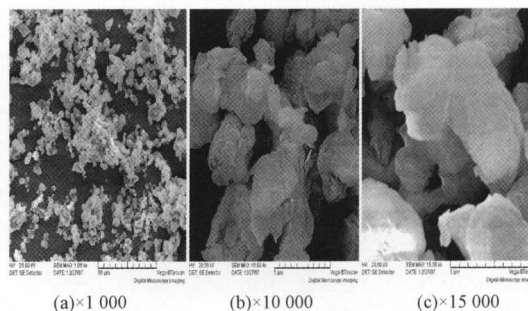


图3 有机膨润土的扫描电镜图

Fig. 3 SEM photos of organic-bentonite

1.3 有机膨润土的吸附实验

1.3.1 试剂与仪器

试剂: Na_2CO_3 (分析纯), H_2SO_4 (分析纯), 自制的有机膨润土。

仪器: HZQ-I100 全温振荡培养箱, sensION 1 标准便携式 pH 计, 德国 HETTICH ZBA2 台式离心机, HACH DR/4000U 紫外分光光度计, HACH DRB200 COD 消解器。

1.3.2 实验方法

准确称取一定量的有机膨润土于 150 mL 碘量瓶中, 用 0.1 mol/L 的 NaOH 或 0.1 mol/L 的 H_2SO_4 调节 pH, 加入调节至一定 pH 的废水 50 mL, 控制温度, 加塞于全温振荡箱中, 以 150 r/min 匀速振荡一定时间, 在其他条件固定的前提下, 分别改变废水 pH、有机膨润土投加量、反应温度及反应时间, 于 5 000 r/min 离心 15 min, 取上清液测定废水 COD 及苯胺去除率, 确定最佳实验条件。

1.3.3 分析方法

由于羟基乙腈以及 CN^- 的标准曲线难以建立, 因此水质分析主要进行 COD 去除率以及苯胺去除率的分析^[12]。

① COD 去除率: COD 的测定采用重铬酸钾法, 其去除率公式如下:

$$\eta = \left(1 - \frac{\text{COD}_1}{\text{COD}_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: COD_0 为处理前废水化学需氧量, mg/L; COD_1 为处理后废水化学需氧量, mg/L。

② 苯胺去除率: 采用分光光度法, 在 $\lambda = 230$ nm 处直接测定苯胺的含量, 其标准曲线为 $C = (A - 0.0096) / 0.0414$, $R^2 = 0.998$, 其去除率公式如下:

$$\eta = \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_0 为处理前废水中苯胺含量, mg/L; C_e 为处理后废水中苯胺含量, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 单因素影响分析

2.1.1 pH 对去除率的影响

量取 50 mL 废水, 调节 pH, 加入 1 g 有机膨润土, 盖紧后, 置于恒温振荡箱中, 在 25℃, 150 r/min 条件下振荡吸附 1 h, 考察不同的 pH (2、3、4、5、6、7、8) 对 COD 和苯胺去除率的影响, 如图 4 所示。

由图 4 可知, 整体上, 中性条件下的吸附率优

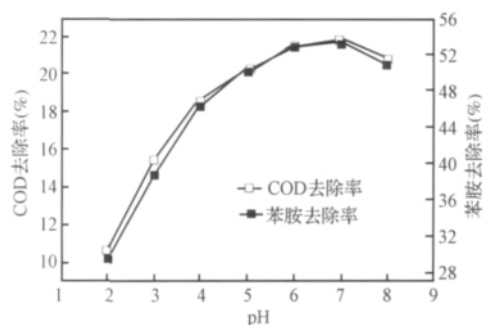


图4 pH 对 COD 和苯胺去除率的影响

Fig. 4 Effect of pH on removal rate of COD and anilines

于酸性或碱性条件下的吸附率, 当 pH 在 6~7 时, COD 与苯胺的去除率分别达 21.3% 和 52.7% 以上。由于苯胺具有弱碱性 ($pK_b = 9.4$), 因此介质水溶液的 pH 变化将改变苯胺在水溶液中的存在形式: 在强酸性条件下, 以离子即 pH-NH_3^+ 状态存在; 在中性或碱性条件下, 以分子即 pH-NH_2 状态存在; 在弱酸或弱碱性条件下, 则可能存在 2 种状态^[14,15], 此时有机膨润土对苯胺的吸附作用之一是依靠有机膨润土层间的十六烷基三甲基铵离子对物质的萃取作用, 另一作用是依靠层间永久的负电性与 pH-NH_3^+ 间产生的静电吸附作用。当苯胺以质子化形式存在时, 萃取能力强, 而随着 pH 的增大, 苯胺的质子化程度将降低, 从而造成吸附作用的减弱, 吸附量的降低。因此, 总体上而言, pH 在中性范围内时, 有机膨润土吸附处理的效果较好。

2.1.2 有机膨润土投加量对去除率的影响

准确称取一定量的有机膨润土, 加入 pH 为 6 的 50 mL 废水中, 盖紧后, 置于恒温振荡箱中, 于 25℃, 150 r/min 条件下振荡吸附 1 h, 考察不同的有机膨润土投加量 (0.5、1、2、3、4、5 g) 对 COD 和苯胺去除率的影响, 如图 5 所示。

由图 5 可知, COD 和苯胺去除率随有机膨润土投加量的增加而增大, 当膨润土投加量在 0~2 g/50 mL 之间时, COD 和苯胺的去除率随膨润土用量的增加呈现显著增长, 当投加量达到 2 g/50 mL 以上时, 苯胺和 COD 去除率的增长趋势显著减缓, 去除率趋于稳定。

2.1.3 温度对有机物去除率的影响

准确称取有机膨润土 1 g, 加入 pH = 6 的 50 mL 废水中, 盖紧后, 于恒温振荡箱中, 150 r/min 条件下

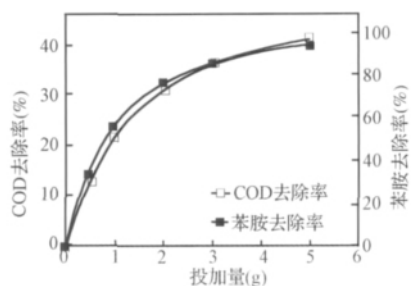


图5 有机膨润土投加量对去除率的影响

Fig. 5 Effect of organo-bentonite addition on removal rate

振荡吸附 1 h, 改变吸附温度, 测得不同温度条件 (15、20、25、30、35、40、50℃) 对 COD 和苯胺去除率的影响, 如图 6 所示。

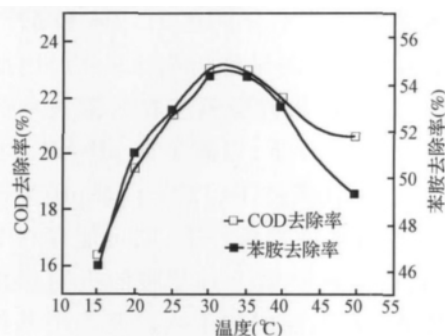


图6 温度对 COD 和苯胺去除率的影响

.6 Effect of temperature on removal rate of COD and anilines

由图 6 可知, 随温度的升高, 有机膨润土吸附效果增强, 当温度达到 30℃ 时, COD 及苯胺去除率分别达到 23.8% 和 55.6%; 这时随温度的继续升高, 去除率开始降低, 这主要是因为温度升高时, 可获得吸附活化能, 提高废水中有机物分子和季铵盐阳离子的碰撞机会, 加剧分子在膨润土表面聚集和粗粒化, 从而有利于膨润土的凝聚作用^[12]; 但同时吸附过程是一个放热反应过程, 当温度过高时, 分子的热运动大大加剧, 导致膨润土层间季铵盐离子上连接的烷基有机团与苯胺分子等物质之间的作用力下降, 从而影响对废水的处理效果。

2.1.4 反应时间对去除率的影响

称取有机膨润土 1 g, 加入 pH = 6 的 50 mL 废水中, 盖紧后, 于恒温振荡箱中, 在 30℃, 150 r/min 条件下振荡, 改变振荡吸附时间, 测得不同反应时间 (10、20、30、60、90、120、180 和 240 min) 对 COD 和苯胺去除率的影响, 如图 7 所示。

由图 7 可知, 有机膨润土对废水中 COD 及苯胺的吸附, 能较快达到平衡。吸附过程可分为 3 个阶

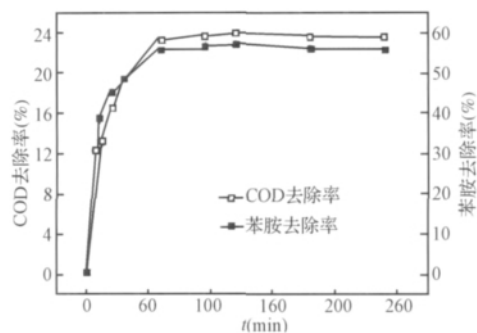


图7 反应时间对 COD 和苯胺去除率的影响

Fig. 7 Effect of adsorbent time on removal rate of COD and anilines

段: 在 0 ~ 30 min 内, 属于快速吸附段, COD 和苯胺浓度在这段时间内迅速减少, 膨润土的吸附量随着时间的增长而迅速增大; 在 30 ~ 60 min 内, 进入缓慢吸附段, COD 和苯胺的去除率缓慢增大, 膨润土的吸附量缓慢增大; 在 60 ~ 120 min 内, 吸附进入饱和段, COD 和苯胺的去除率几乎不再发生变化, 说明膨润土对 COD 和苯胺的吸附已达到饱和。整个吸附反应在 2.0 h 后达到了平衡状态。因此实验选取的吸附时间为 60 min。

2.2 正交实验确定最佳工艺参数

在单因素分析的基础上, 以振荡速度 150 r/min 和吸附时间 60 min 为固定因素, 根据正交实验法, 以有机膨润土对废水中 COD 和苯胺的去除率作为评判指标, 对膨润土投加量、废水 pH 及反应温度 3 个因素, 采用 $L_9(3^3)$ 正交实验法^[12], 其正交实验因素水平表如表 1 所示, 正交实验与极差分析结果如表 2 所示。极差大小反应了该因素变化对考察指标的影响程度。

表 1 有机膨润土吸附实验因素水平表
Table 1 Factor level table of adsorption experiment by organic-bentonite

因素	A 废水 pH	B 有机膨润土投加量 (g/L)	C 温度 (℃)
1	6	20	20
2	6.5	25	25
3	7	30	30

由表 2 可见, 通过正交实验确定的最优实验条件为: 有机膨润土投加量为 30 g/L, 废水 pH 控制为 6.5, 控制温度为 30℃, 于振速为 150 r/min 条件下振荡 60 min。对所选的因素及水平, 通过极差分析

表 2 有机膨润土吸附实验正交实验表
Table 2 Orthogonal table of adsorption
experiment by organic-bentonite

序号	A 废水 pH	B 有机膨润土投 加量(g/L)	C 温度 (°C)	COD 去除率 (%)	苯胺去除率 (%)
1	6	20	20	19.5	50.9
2	6	25	25	24.1	57.6
3	6	30	30	27.9	63.8
4	6.5	20	25	21.6	52.9
5	6.5	25	30	25.8	59.1
6	6.5	30	20	24.2	59.3
7	7	20	30	23.6	54.8
8	7	25	20	22.6	56.1
9	7	30	25	26.8	62.1
$K_{1\text{COD}}$	23.8	21.6	22.1		
$K_{2\text{COD}}$	23.9	24.2	24.2		
$K_{3\text{COD}}$	24.3	26.3	25.8		
$K_{1\text{苯胺}}$	57.4	52.9	55.4		
$K_{2\text{苯胺}}$	57.1	57.6	57.5		
$K_{3\text{苯胺}}$	57.7	61.7	59.2		
R_{COD}	0.5	4.7	3.7		
$R_{\text{苯胺}}$	0.3	8.8	3.8		

可知,影响有机膨润土吸附效果的因素主次顺序 BAC,即各因素影响程度为有机膨润土的投加量 > 反应温度 > 废水 pH,影响处理效果的最主要因素是有机膨润土投加量,但考虑到表面活性剂的价格较高,达到 6 600 元/t,故实际情况下投加量仅采用 20 g/L;温度对处理效果的影响次之,可采用 30℃;废水 pH 对处理效果的影响最小,当废水 pH 在 6~7 范围内变化时,COD 和苯胺的极差均较小,考虑到原水 pH 大约为 4.8~5.0,同时考虑到节约酸的成本,故将废水 pH 控制在 6.0。

3 结 论

(1) 通过实验研究可知,用改性有机膨润土对难降解、高浓度的苯胺基乙腈生产废水进行吸附预处理能够降低废水毒性,提高其可生化性,有利于对其进行后续的生化处理。

(2) 苯胺基乙腈车间生产废水经过有机膨润土吸附处理后,COD 及苯胺去除率分别达到了 23.3% 和 54.4%,可生化性 BOD_5/COD 可由最初的无法测量出提高到 0.11 左右。

(3) 通过考察影响有机膨润土吸附处理效果的因素,即废水 pH、有机膨润土投加量、反应温度及反应时间等,并进行正交实验,得到有机膨润土吸附处理废水的适宜工艺条件为:有机膨润土的投加量的

20 g/L,废水 pH 为 6.0,控制温度为 30℃,于振速为 150 r/min 条件下振荡 60 min。

参 考 文 献

- [1] 聂永平,邓正栋,袁进. 苯胺废水处理技术研究进展. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(3): 77-81
Nie Yongping, Deng Zhengdong, Yuan Jin. Application and development of treatment technology for aniline wastewater. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2003, 4(3): 77-81 (in Chinese)
- [2] 李超伟,谢娟,赖日坤. 萃取预处理苯胺基乙腈生产废水实验研究. 中国环保产业, 2007, (11): 30-34
Li Chaowei, Xie Juan, Lai Rikun. Test research on experimental study to do a pre-treatment of wastewater extracted from N-phenylglycinonitrile. China Environmental Protection Industry, 2007, (11): 30-34 (in Chinese)
- [3] 何强,何孟狄,吉芳英,等. 兼养-好氧工艺处理苯胺基乙腈废水实验研究. 重庆建筑大学学报, 2004, 24(8): 49-52
He Qiang, He Mengdi, Ji Fangying, et al. Study on N-phenylglycinonitrile wastewater treatment by anoxic-aerobic process. Journal of Chongqing Jianzhu University, 2004, 24(8): 49-52 (in Chinese)
- [4] 何强,李健,李惠鹏,等. 兼养-好氧工艺处理苯胺基乙腈废水. 中国给水排水, 2004, 20(2): 79-80
He Qiang, Li Jian, Li Huipeng, et al. Facultative aerobic/aerobic process for treatment of anilino-acetonitrile wastewater. China Water & Wastewater, 2004, 20(2): 79-80 (in Chinese)
- [5] Smith J. A., Jaffe P. R., Chiou C. T. Effect of ten quaternary ammonium cations on tetra chloromethane sorption to clay from water. Environ. Sci. Technol., 1990, 24(2): 1167-1172
- [6] 曹明礼,张明,刘世珍. 有机膨润土制备及其对水溶液中苯胺吸附作用的研究. 非金属矿, 2003, 26(1): 52-53
Cao Mingli, Zhang Ming, Liu Shizhen. Preparation of organobentonite and its adsorption for aqueous solution of aniline. Non-Metallic Mines, 2003, 26(1): 52-53 (in Chinese)
- [7] 朱利中,陈曙光,陈元,等. CTMAB-粘土吸附处理水中苯酚、苯胺和对硝基苯酚的性能及应用研究. 水处理技术, 1997, 23(5): 291-296
Zhu Lizhong, Chen Shuguang, Chen Yuan, et al. CTMAB-clays as adsorbents for phenol, aniline and 4-nitro-phenol and their application in water treatment. Technology of Water Treatment, 1997, 23(5): 291-296 (in Chinese)
- [8] 朱利中,陈宝梁. 有机膨润土及其在污染控制中的应用.

- 北京: 科学出版社 2006
- [9] 聂锦旭. 改性膨润土吸附剂的制备及其在废水处理中的应用. 广州: 中国科学院研究生院博士学位论文 2005
Nie Jinxu. Modified bentonite absorbent preparation and application in wastewater treatment. Guangzhou: Doctoral Dissertation of Graduate School of Chinese Academy of Sciences, 2005 (in Chinese)
- [10] 姜桂兰, 张培萍. 膨润土加工与应用. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [11] 韦藤幼, 曹玉红, 童张法. 微波强化膨润土的改性及作用机理. 过程工程学报, 2005, 5(4): 412-414
Wei Tengyou, Cao Yuhong, Tong Zhangfa. Modification of bentonite by microwave irradiation. The Chinese Journal of Process Engineering 2005, 5(4): 412-414 (in Chinese)
- [12] 王玉洁, 张军, 张东丽, 等. 有机膨润土的制备及测试. 长春科技大学学报, 2004, 30(2): 206-208
Wang Yujie, Zhang Jun, Zhang Dongli, et al. Texture testing and preparation of organophilic bentonites. Journal of Changchun University of Science and Technology, 2004, 30(2): 206-208 (in Chinese)
- [13] 陈琳. 苯胺基乙腈车间生产废水预处理工艺研究. 重庆: 重庆大学硕士学位论文 2008
Chen Lin. Study on pre-treatment of N-phenylglycinonitrile production wastewater. Chongqing: Master's Degree Thesis of Chongqing University 2008
- [14] 朱利中, 王晴, 陈宝梁. 阴-阳离子有机膨润土吸附水中苯胺、苯酚的性能. 环境科学, 2000, 21(4): 42-46
Zhu Lizhong, Wang Qing, Chen Baoliang. Sorption of aniline and phenol to anioncation organobentonites from water. Environmental Sciences, 2000, 21(4): 42-46 (in Chinese)
- [15] 朱利中, 苏玉红, 沈学优, 等. 阴-阳离子有机膨润土协同吸附作用及其机理研究. 中国环境科学, 2001, 21(5): 408-411
Zhu Lizhong, Su Yuhong, Shen Xueyou, et al. Studies on the synergic and its mechanism of anion-cation organobentonites. China Environmental Science, 2001, 21(5): 408-411 (in Chinese)