

树脂吸附处理多菌灵农药 及中间体废水的研究

张全兴 徐 伟 荆和祥 周希圣 蔡建国* 刘世友* 何炳林**

(江苏化工学院 常州)

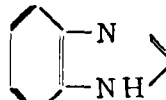
徐 虎 龙 范 晓 兰

(江阴农药厂 无锡)

摘 要

本文采用“预处理——树脂吸附——脱附回收”的工艺对多菌灵农药及中间体废水进行了综合治理的研究。结果表明, H-103大孔吸附树脂对该废水具有良好的吸附处理效果, 废水中邻苯二胺去除率高达98%, 并可脱附回收其大部分, 具有良好的社会效益和经济效益。

一、前 言

多菌灵(苯并咪唑 44 号, 结构式 ) 农药是一种广谱内

吸性杀菌剂, 对防治水稻、小麦、油菜等多种植物病害有特效。目前国内生产工艺一般都是以邻苯二胺与氰氨基甲酸甲酯在酸性条件下缩合得到多菌灵, 生产过程中产生大量工业废水, 污染物以苯胺类、硝基苯类形式存在, 成份复杂, 毒害性大, 长期以来一直没有有效的治理途径, 造成了环境的严重污染和有用物质的大量流失。江阴农药厂是全国最大的多菌灵生产厂, 每天排放的废水达 2000 多吨, 其中多菌灵母液废水、大苏打压滤废水和双效冷凝水等高浓度废水约有 140 吨(表 1), 含有高浓度难生化的苯胺类化合物, 直接采用生化法进行处理^[1], 只能将废水中最易生化的那部分有机物降解, 而不能将水质降低到排放标准以下。

近年来, 吸附树脂在农药等工业废水处理中崭露头角, 具有效果好、处理废水量大、性能稳定, 并可回收废水中有机物等优越性, 日益受到人们的关注^[2,3]。本文采用“预处理

* 83 届本科毕业生

** 中国科学院学部委员、江苏化工学院兼职教授

表 1 多菌灵农药及其中间体废水水质、水量

项 目 废 水 名 称		COD _{Cr} (mg/l)	苯 胺 类 (mg/l)	硝 基 物 (mg/l)	硫 化 物 (mg/l)	挥 发 酚 (mg/l)	Ca ⁺⁺ (mg/l)	pH	水 量 (T/day)
多 菌 灵 母 液	上	43200	4439	231	2080	3	45000	7.6	90
	下	19104	1000	112	568	1	20000	4.3	
	平均	35840	1958	179	1531	2	30000	5.1	
双 效 冷 凝 水	上	41019	18000	47	4689	8	40	9.4	20
	下	23600	7733	35	589	3	20	7.7	
	平均	33418	15300	41	2505	5	28	8.5	
大 苏 打 压 滤 水	上	40050	10643	119	7600	7	200	10.5	30
	下	22000	7115	72	4300	3	40	9.6	
	平均	31621	8250	89	5280	4	47	10.0	

——大孔树脂吸附——选择性脱附回收”的技术路线对多菌灵废水进行了综合治理的研究, 废水中有机物绝大部分被吸附去除, 并能回收重要的中间体邻苯二胺。由于大大降低了生化处理负荷, 吸附后废水经生化处理可达国家排放标准^[4]。

二、实 验 部 分

1. 实验用品及仪器

(1) 树脂

NKA、H-103 吸附树脂, 天津南开大学; Amberlite XAD-4 树脂, 美国 Rohm-Haas 公司。树脂使用前依次用工业酒精、1N NaOH 溶液和 1N HCl 溶液浸泡、淋洗作预处理。

(2) 药品

CHY 絮凝剂, 江苏省张家港市第二环保设备厂生产;

0.5~1 mm 石英砂, 化学纯, 上海海建现成试剂厂生产;

工业 NaOH、工业盐酸、工业甲醇、工业酒精, 及比色分析所需药品。

(3) 仪器设备

φ 15×560 mm 带夹套玻璃吸附柱, 三根;

φ 50×720 mm 带夹套玻璃吸附柱, 二根;

PHS-2 型酸度计, 上海雷磁仪器厂;

501 型超级恒温槽, 上海市实验仪器厂;

721-100 型分光光度计, 上海第三分析仪器厂。

2. 实验方法

(1) 废水预处理

将多菌灵母液废水、大苏打压滤废水和双效冷凝水按表 1 所示排放比例混合, 加入工业 NaOH 调 pH = 8~9, 使废水中 Ca⁺⁺ 生成沉淀物, 再加入 CHY 絮凝剂, 静置约 12 小时后取上层清液用石英砂过滤, 得到接近真溶液的橙黄色澄清液, 以蒸馏水作参比, 透光率可达 95% (λ = 610 nm)。经上述预处理后废水作为吸附料液。

(2) 树脂筛选、及工艺条件试验

将三种吸附树脂各取 20 ml 分别装入 $\phi 15 \times 560$ mm 玻璃吸附柱内, 通入废水进行动态吸附试验, 筛选出性能好, 适用于处理多菌灵废水的树脂。然后以所筛选出的树脂考察废水的 pH、流速、温度和浓度对吸附性能的影响, 以及脱附剂的浓度、流速和温度对脱附回收的影响。试验中, 在树脂吸附达饱和后, 用稀盐酸溶液脱附回收邻苯二胺, 再以甲醇使树脂再生。

(3) 放大试验

在工艺条件试验的基础上进行了公斤级树脂放大试验, 装置如图 1 所示。试验在两根 $\phi 50 \times 720$ mm 玻璃吸附柱内进行, 两柱串联, 树脂填装量均为 500 ml。吸附过程中对出水中邻苯二胺含量进行取样分析, 达饱和后用盐酸和甲醇分别脱附。甲醇脱附液用精密精馏柱分离, 回收的甲醇可循环使用。

(4) 分析方法

水样中邻苯二胺、硝基苯类化合物含量在 721 分光光度计上测定, COD 用重铬酸钾法测定^[5]。

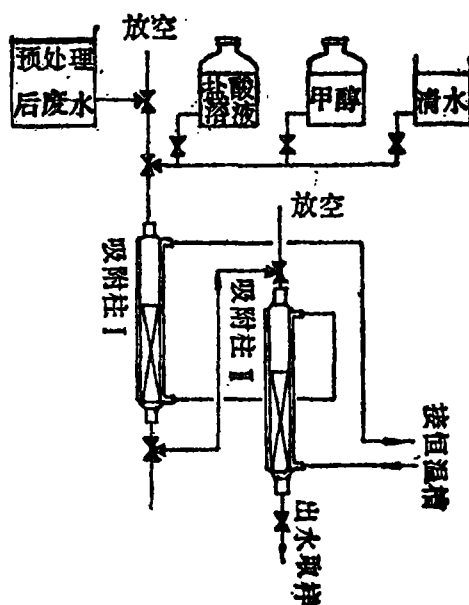


图1 公斤级树脂放大试验装置示意图, H-103 吸附树脂, 用量1000ml。

三、实验结果和讨论

1. 树脂筛选试验

三种树脂 NKA、Amberlite XAD-4 和 H-103 在室温下的动态吸附曲线如图 2 所示。由于废水中含有高浓度的苯胺类化合物, 邻苯二胺为其中需回收的中间体, 故以吸附流出水

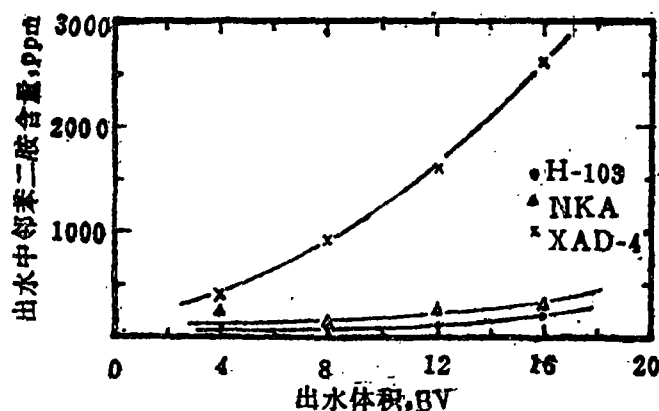


图2 三种树脂的动态吸附曲线, 流速 4 BV/hr., 1 BV = 20 ml; 进水 pH = 8, 邻苯二胺含量 2550 ppm。

样中邻苯二胺含量作为吸附处理过程的控制指标。由图中可见, 三种树脂吸附能力按 H-103 > NKA > XAD-4 的顺序减弱, H-103 和 NKA 的性能远远超过了美国 Amberlite XAD-4 的性能, 这与对含酚废水处理的结果是一致的^[6]。由于 H-103 的脱色能力强于 NKA, 故选用 H-103 树脂进一步作工艺条件试验和放大试验。

2. 工艺条件试验

(1) 吸附条件试验

将预处理后废水分别以盐酸和 NaOH 溶液调节 pH 值为 5~6、7~8、9~10 和

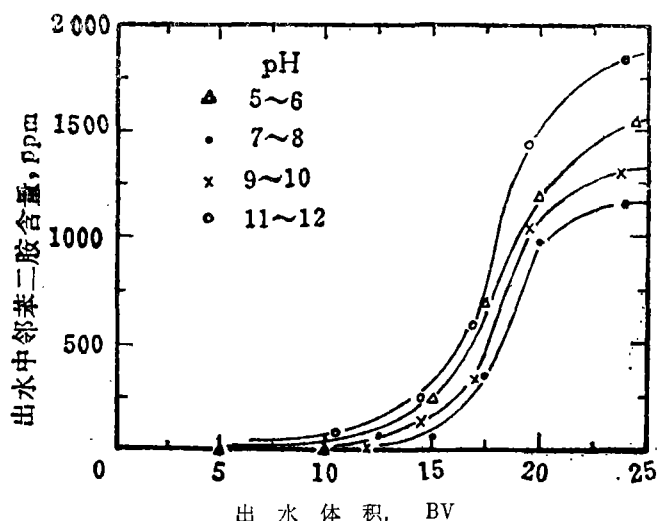


图3 废水 pH 值对吸附的影响, 进水流速 5 BV/hr., 1 BV = 20 ml; 进水邻苯二胺含量 2377 ppm。

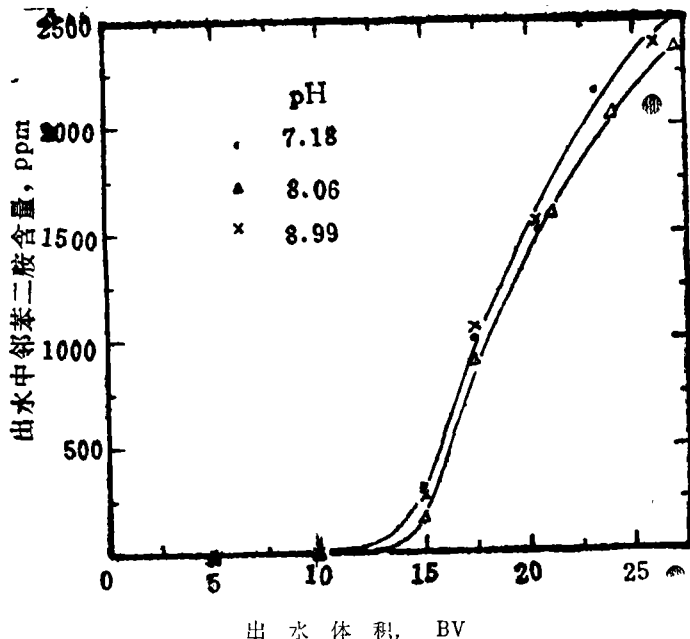


图4 废水 pH 值对吸附的影响, 进水流速 5 BV/hr., 1 BV = 20 ml; 进水邻苯二胺含量 2450 ppm。

于吸附。但从工作吸附量看, 10℃ 和 32℃ 时相差并不大, 故此可以在常温下操作, 而无需冷却措施。

研究中除了对三股水的混合废水进行了以上的吸附条件试验以外, 还考察了单股多菌灵

11~12 (广范试纸测试), 以 H-103 树脂吸附处理, 结果如图 3 所示, 废水 pH 为 7~8 时吸附效果较好。邻苯二胺呈弱碱性, 在水中微溶, 能被树脂大量吸附; 但在酸性介质中易溶, 吸附减弱, 因此废水呈中性偏碱时有利于吸附。图 4 为 pH 分别为 7.18、8.06、8.99 (酸度计测定) 时动态吸附曲线, 数据点很接近, 但仍可看出 pH = 8.06 时效果更好些, 因此选择废水 pH = 8 作为吸附进水条件, 且对于工业化过程, 此时用碱量可小于高 pH 值的用碱量。

图 5 为不同进水流速下 H-103 树脂对废水中邻苯二胺的动态吸附曲线, 流速较低时效果较好。当进水流速增大, 废水 (液相) 与树脂床层 (固相) 两相接触充分, 有利于有机分子从溶液主体向树脂颗粒表面扩散, 但同时废水在树脂床层内停留时间减小, 由图中可见, 穿透点明显提前。综合考虑吸附性能和处理能力, 选择进水流速为 4 BV/hr。

图 6 为不同温度下动态吸附曲线。随着温度升高工作吸附量有所下降, 可知吸附过程为放热过程, 温度较低时有利于

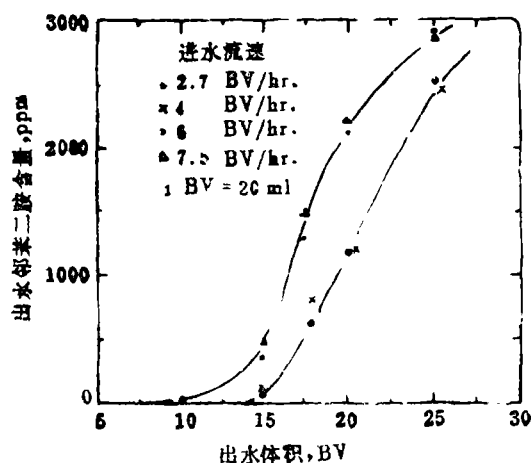


图5 进水流速对吸附的影响, 进水邻苯二胺含量 2594 ppm, pH=8。

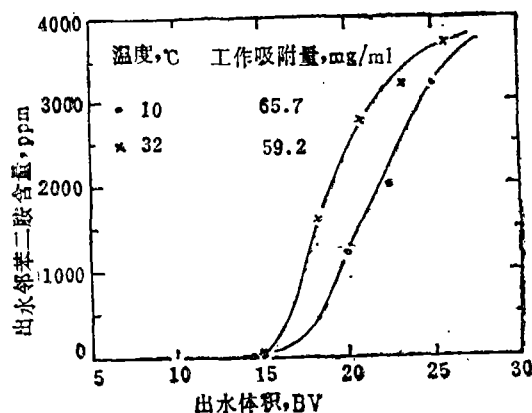


图6 温度对吸附的影响, 进水流速 6 BV/hr., 1 BV=20ml; 进水 pH=8; 邻苯二胺含量 3785 ppm。

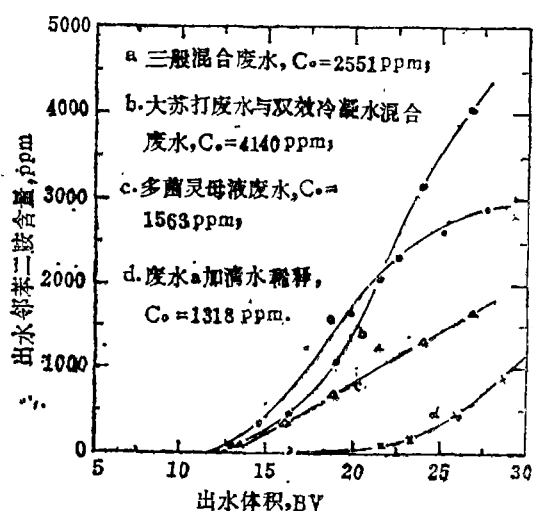


图7 对不同废水的吸附结果, 进水流速 5 BV/hr., 1 BV=20 ml; pH=8。邻苯二胺进水含量 C_0 。

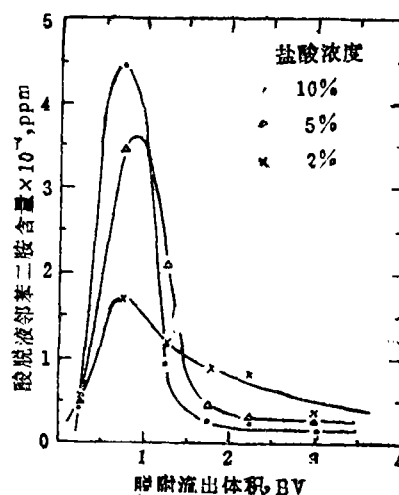


图8 盐酸浓度对脱附的影响, 流速 2.3 BV/hr., 1 BV=20 ml; 脱附温度 62°C。

母液废水、大苏打压滤废水与双效冷凝水二股混合废水以及三股混合废水稀释液的树脂吸附效果。如图7所示, d为a加自来水稀释的废水, 由于进水邻苯二胺初始浓度 C_0 较小, 故处理量明显增加; a与b的吸附曲线产生交叉, 这是因为废水中成份复杂, 废水来源、配比不同, 水中各组分的相互作用对邻苯二胺吸附性能的影响也不同。图中邻苯二胺动态吸附曲线超过进水初始浓度的过顶现象, 直观地反映了弱吸附组分邻苯二胺受其它强吸附组分如硝基苯类化合物的影响。

(2) 脱附工艺条件试验

树脂法处理农药废水的重要优点是可以选择合适的脱附剂使有用物质得到回收。试验中用低浓度盐酸溶液作脱附剂, 结果表明(图 8), 用 5% 盐酸溶液对吸附饱和的树脂进行脱附, 使生成邻苯二胺的盐酸盐, 即可回收绝大部分邻苯二胺, 脱附峰陡直、集中, 拖尾小; 酸浓度减小, 效果变差; 酸浓度增大, 效果可进一步提高, 但酸用量倍增。对用 5% 盐酸脱附后的树脂用甲醇进一步脱附, 可以使树脂再生; 所得到深红色醇脱液, 其邻苯二胺含量小于 10 ppm。因此选择 5% 浓度的盐酸作回收脱附, 效果是令人满意的。

图 9 表明较高温度有利于脱附, 出峰陡直、集中, 脱附剂用量较少。脱附温度在 33℃ 时即可得到较好的脱附效果。

图 10 给出了流速对脱附的影响, 从图中曲线来看, 低流速较好, 但区别并不很大。综上所述, 脱附回收的工艺条件以盐酸浓度为 5~10%、温度为 30~65℃、流速为 1~2 BV/hr. 时效果为佳。

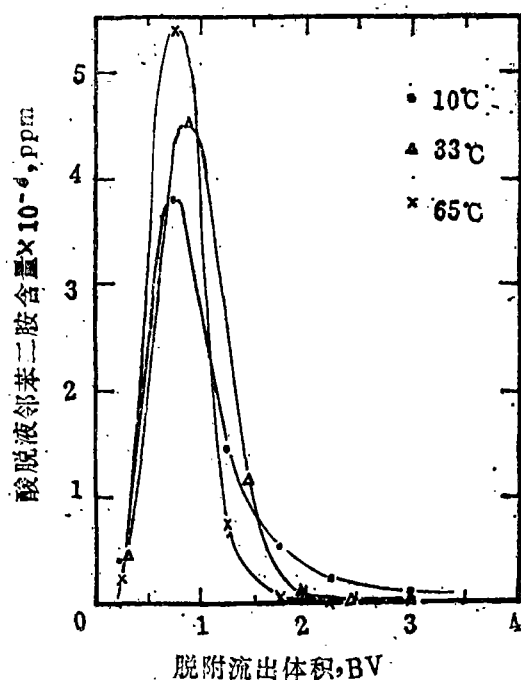


图 9 温度对脱附的影响, 流速 1.8 BV/hr., 1 BV = 20 ml 盐酸浓度 10%。

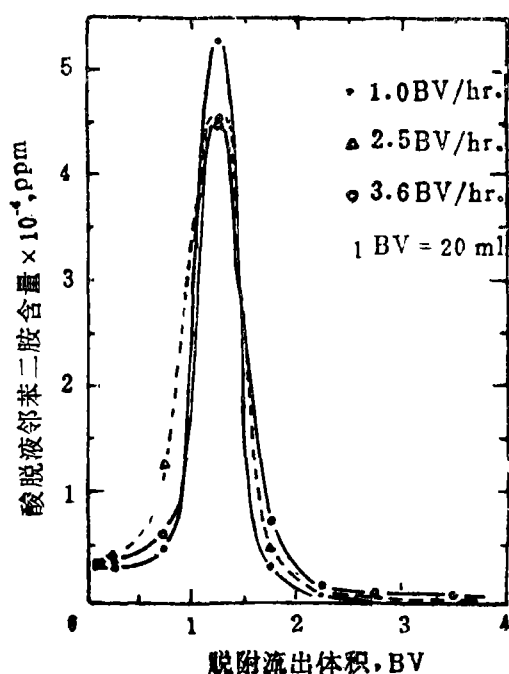


图 10 不同流速下 5% 盐酸脱附曲线, 62℃。

3. 公斤级树脂稳定性放大试验

放大试验处理结果列于表 2, 吸附在室温下进行。脱附温度控制在 45℃ 左右。图 11、12 分别为第 4 批放大试验的动态吸附透过曲线和盐酸洗脱曲线。通过废水体积 15 BV 左右邻苯二胺开始穿透, 20 BV 左右达吸附饱和。图 13 为十批试验的邻苯二胺吸附去除率, 反映了 H-103 树脂稳定、优良的吸附性能。对甲醇脱附液作分析, 邻苯二胺含量为 0.3~2 ppm, 可知邻苯二胺的盐酸脱附率稳定在接近 100% 的水平。

表2 H103 大孔树脂吸附处理多菌灵废水的结果, 邻苯二胺数据

n	C_0 , mg/L	C_{15BV} , mg/L	q, mg/mL	\bar{C}_{20BV} , mg/L	q^* , mg/mL
1	2650	93.6	38.3	632.5	40.4
2	2596	18.5	38.7	406.8	43.8
3	2751	31.8	40.8	475.9	45.5
4	2700	20.4	40.2	375.5	46.5
5	2670	49.0	39.3	495.0	43.5
6	2244	22.0	33.3	414.7	36.6
7	2298	28.1	34.0	428.5	37.4
8	2785	93.7	40.3	673.2	42.2
9	2325	64.0	33.9	287.0	40.8
10	2095	22.0	31.1	358.6	34.7
$\frac{1}{n} \Sigma$	2511	44.7	37.0	454.8	41.1
去 除 率	—	98.2%		81.9%	

注: C_0 , 原水浓度; C_{15BV} , 流出液 15 BV 总平均浓度; \bar{C}_{20BV} , 流出液 20 BV 总平均浓度; q, 工作吸附量; q^* , 饱和吸附量。

表3 COD_{cr} 硝基苯类化合物的吸附去除率

检 测 项 目	絮 凝、砂 滤 后 mg/l	吸 附 体 积	树 脂 吸 附 后 mg/l	吸 附 去 除 率 %
COD_{cr}	39216	14 BV	20588	47.5
	18227	16 BV	9190	49.6
硝 基 物	267.5	14 BV	22.2	91.7

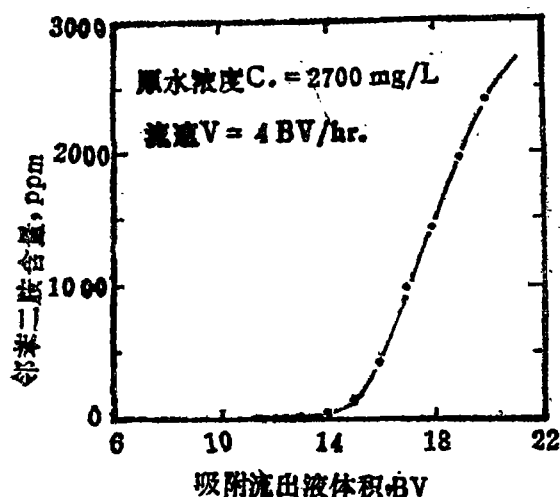


图11 H103 树脂吸附处理多菌灵废水的透过曲线。1 BV = 1000 ml。

表3给出了 H-103 树脂对废水中 COD_{cr} 及硝基苯类化合物的吸附去除率。该树脂只对有机物分子具有吸附作用, 对无机离子无吸附作用, 因此可知经吸附处理后废水中的 COD_{cr} 基本上是由无机物及水溶性有机分子所引起的。

文献^[1]介绍, 多菌灵废水的 BOD_5 / COD_{cr} 仅为 0.12, 据生化试验研究报告^[4], 树脂吸附 15 BV 出水的 BOD_5 / COD_{cr} 已达 0.38, 表明该废水经树脂吸附处理后是可生化处理的; 对吸附后废水仿厂内总排放废水稀释情况, 用自来水稀释至 COD_{cr} 为 800~1000 mg/l、 BOD_5 为 300~500 mg/l 进行生化处理, 出水 COD_{cr} 及其它各项指标均达到了国家工业废水排放标准。

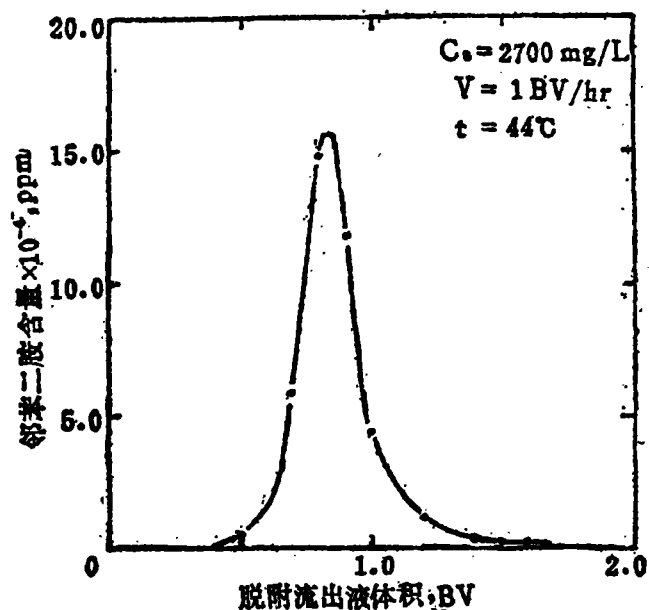


图 12 稀盐酸溶液脱附回收邻苯二胺的洗脱曲线, 1 BV = 1000 ml。

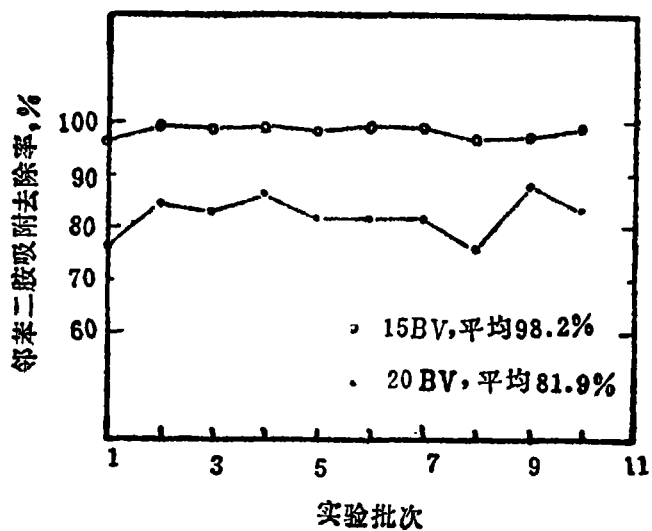


图 13 H-103 树脂对废水中邻苯二胺吸附性能, 1 BV = 1000 ml。

四、结 论

1. 以 H-103 树脂吸附处理多菌灵农药及中间体废水, 对有机污染物具有优良的吸附去除性能, 极大地减轻了后续生化处理负荷, 为消除污染、解决多菌灵废水多年治理难题创造了有利条件, 有着良好的环境效益。

2. 采用 H-103 树脂固定床吸附处理多菌灵废水, 性能优于美国 Amberlite XAD-4 等同类树脂, 废水处理量大, 效果好, 性能稳定, 且工艺简单, 操作方便, 易于实现工业化。

3. 回收的中间体邻苯二胺可用于多菌灵产品的合成, 实现了综合利用。按厂内目前生产情况计, 该项技术上马运行后, 每年可回收 100 吨邻苯二胺, 价值 160 万元, 经济效益十分显著。

4. 本研究处理方法较为彻底, 基本不产生二次污染。甲醇可经精馏回收, 循环使用; 精馏残液成份复杂, 分离困难, 可焚烧处理; 絮凝废渣还可能在无毒化处理后再加以利用。因此, 实现了综合治理。

多菌灵农药及其中间体工业废水治理难度大, 水质复杂, 本文给出的只是树脂动态吸附处理的结果, 对过程传递机理的探讨尚有待进一步的研究, 各项技术经济指标须在中试和生产实践中得到检验和完善。

参 考 文 献

- 〔1〕 郭耀基. “多菌灵农药废水的生化处理”. 化工环保, 1987; 7(5):287
- 〔2〕 张全兴, 陈金龙, 何炳林. 江苏化工学院学报, 1987; 1(1): 48
- 〔3〕 钱庭宝. 离子交换剂应用技术, 天津科学技术出版社, 1984 年
- 〔4〕 江苏省农药研究所, “多菌灵农药及中间体废水处理探索试验——生化处理部分研究报告”, 内部资料, 1988 年 4 月
- 〔5〕 《污染源统一监测方法——废水部分》, 技术标准出版社, 1983 年。
- 〔6〕 江苏化工学院、南京化工厂, 《“树脂法处理含对硝基酚钠工业废水”鉴定会材料》, 内部资料, 1988 年 7 月

Study of the Treatment of Industrial Waste Water
of Produced Methyl 1H-Benzimidazol-2-YL-Carbamate
Fungicide and Intermediate with Macroporous
Polymeric Adsorbent

Zhang Quanxin Xu Wei Jin Hexiang
Zhou Xisheng Chai Jianguo Liu Shiyu Ho Pinlum
(Jiangsu Institute of Chemical Technology, Changzhou)

Xu Hulong Fan Xiaolan
(Jiangyin Pesticide Factory, Wuxi)

ABSTRACT

In this paper, the treatment of industrial waste water of produced methyl 1H-benzimidazol-2-yl-carbamate fungicide and intermediate was carried out by pretreatment-adsorption-desorption process in which the macroporous polymeric resin H-103 has shown good adsorption treatment ability to the waste water, i. e., about 98% 1,2-diaminobenzene was adsorbed and removed and a high reclamation of it was obtained which indicated that the process employed by this work has the potential of both good environmental and economic effects.