

文章编号:1005-0523(2014)04-0119-04

络合萃取—树脂吸附法处理己内酰胺废水的实验研究

鲁秀国,林攀,邓悦,黄燕梅

(华东交通大学土木建筑学院,江西 南昌 330013)

摘要:利用络合萃取—树脂吸附法对己内酰胺废水进行了处理实验研究,结果表明,对于COD_{Cr}58000 mg·L⁻¹、色度3 500倍的己内酰胺废水,经此方法处理后,COD_{Cr}、色度的去除率分别达到99%和100%,对实验中的影响因素进行了分析,同时对该处理方法应该进一步研究的问题进行了说明。

关键词:络合萃取;树脂吸附;己内酰胺;去除率

中图分类号:TS736+.2

文献标志码:A

己内酰胺一般采用酮肟法工艺生产,在苯萃取工段产生大量的含有己内酰胺、硫酸铵、少量苯溶物、催化剂等成分的废水,成分复杂、色泽高^[1],废水如果直接采用生化法处理,由于硫酸铵含量过高(0.5%~1%),废水生化过程中会产生H₂S等有毒物质抑制微生物的新陈代谢^[2],致使生化法处理该种废水效果不佳,采用直接焚烧法处理,则废水在浓缩时能源耗费严重,由于废水酸性比较强,焚烧过程中,对炉体腐蚀严重,运行成本较高^[3]。我们利用络合萃取—树脂吸附法对该种废水进行了处理,浓缩比达到了10:1以上,浓水再进行焚烧等处理,节约了焚烧处理成本,淡水可经过高级氧化技术如活性炭催化过氧化氢氧化处理后达标排放。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

萃取器、吸附柱、蠕动泵、萃取剂、脱附液、各种树脂、测定COD_{Cr}用试剂及仪器等。

1.2 实验步骤

1.2.1 萃取实验

取一定量水样于萃取器中,调节pH值,加入一定量的萃取剂,振摇10分钟后,静置两相分离后,取下层水样测定其COD_{Cr},计算其去除率。上层有机相加入少量反萃取剂,振摇后静置,取反萃取相测定COD_{Cr},计算反萃取效率(反萃取出的COD_{Cr}/从废水中萃取出的COD_{Cr})。

1.2.2 树脂吸附实验

取一定量的萃取后水样,用蠕动泵控制其以一定的流速流经树脂床,测定树脂床出水的COD_{Cr},计算其去除率。树脂吸附饱和后,用蠕动泵控制脱附液以一定的流速流经树脂床进行脱附,测定脱附液的COD_{Cr}^[4],计算其脱附效率(脱附出的COD_{Cr}/吸附的COD_{Cr})。

2 结果与讨论

2.1 废水水质

废水来自己内酰胺生产的苯萃取工段,废水水质如表1所示。

收稿日期:2014-05-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51168013);国家科技支撑计划项目(2014BAC04B03)

作者简介:鲁秀国(1964—),男,教授,博士,主要研究方向环境污染与治理。

表1 废水水质
Tab. 1 Wastewater quality

指标	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	pH值	色度/倍	硫酸铵/%
水质	58 000	2~3	3 000	0.5~1

2.2 处理工艺及分析

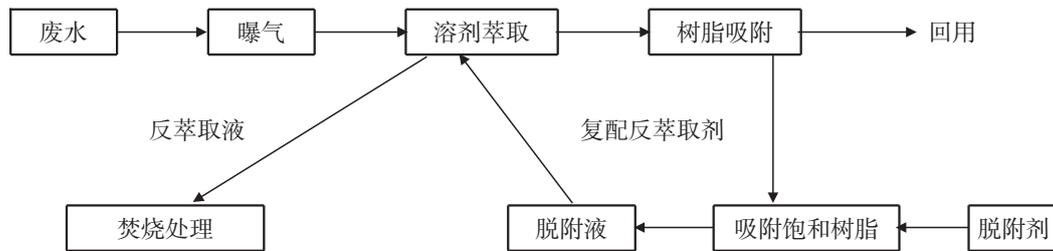


图1 废水处理工艺流程图

Fig. 1 Sewage treatment flowchart

废水中含有少量的环己酮等小分子有机溶剂,曝气处理,能够将这些小分子的有机物吹脱出^[5],利于溶剂萃取和树脂吸附,然后利用络合萃取剂将废水中具有极性或弱极性的有机物萃取出,同时减轻了吸附树脂的负荷,吸附树脂可以将废水中未被萃取出的有机物进一步去除。树脂吸附饱和后,利用脱附剂进行脱附,脱附液再配以其它的药剂,可以配制成反萃取剂,用于萃取后有机相的反萃取,反萃取液中有机的浓度非常高,可以直接用焚烧法处理。

2.3 萃取实验影响因素

萃取实验时,应该进行充分振摇,以使萃取剂和废水中的有机污染物充分接触。其它影响萃取实验的影响因素有萃取剂的选择、萃取时的操作温度、萃取时混合液的pH等^[6]。

2.3.1 萃取剂的选择

根据该废水的性质,我们利用几种络合萃取剂(Ng为萃取剂型号,1-4为产品系列)进行了萃取实验,结果见表2。

表2 萃取剂的选择
Tab. 2 The choice of the extractant

萃取剂	Ng-1	Ng-2	Ng-3	Ng-4
COD _{Cr} 去除率/%	76	80	72	74

从上表数据可以看出,Ng-2型萃取剂的萃取效果最好。

2.3.2 萃取时的操作温度

萃取实验时,如果温度过低,两相分层过于缓慢,应适当增加废水的温度,以使两相尽快分层,但如果温度过高,将会使萃取剂造成挥发损失而浪费,综合起来考虑,萃取操作温度为30℃左右较佳。

2.3.3 反萃取实验

萃取后的有机相中加入反萃取剂,振摇,静置,测定反萃取相的COD_{Cr},计算其反萃取效率,本实验的反萃取效率为98%。

2.4 树脂吸附实验影响因素

影响树脂吸附实验的影响因素主要有树脂的型号、吸附流速、上柱液pH、温度等^[7]。

2.4.1 树脂型号的选择

利用ND-01,ND-02,ND-03,ND-04,ND-05等型号树脂进行了树脂筛选实验,结果见表3。

表3 树脂型号的选择
Tab. 3 Resin model choice

树脂型号	ND-01	ND-02	ND-03	ND-04	ND-05
COD _{Cr} 去除率/%	85	90	95	87	92

注:该表中COD_{Cr}去除率是指相对于萃取后水相中的COD_{Cr},以下相同。

从上表可以看出,在相同的实验条件下,ND-03型树脂对COD_{Cr}的去除率较高,因此选择ND-03型树脂进行吸附实验,从理论上讲,ND-03型树脂的表面具有氨基等基团,而废水中的己内酰胺也含有氨基基团,符合吸附树脂的“结构相似相吸”理论,所以,对于该种废水,选择ND-03型树脂进行吸附实验。

2.4.2 吸附流速的选择

树脂的吸附流速对吸附效率有一定的影响,实验结果见表4。

表4 吸附流速的选择
Tab. 4 Absorption velocity choice

吸附流速/BV	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
COD _{Cr} 去除率/%	93	95	87	80	78

由上表可以知道,吸附流速应该为1.0 BV(每小时出水的体积和树脂床体积之比)。吸附流速过小时,去除效率反而不高,有关原因尚待于进一步探讨。

2.4.3 上柱液pH的选择

改变上柱液(萃取后的水相)的pH进行树脂吸附实验,结果见表5。

表5 上柱液pH的选择
Tab. 5 Choice of column liquid pH

上柱液pH	2	4	6	8	10
COD _{Cr} 去除率/%	84	88	95	82	79

上柱液pH为6左右时,COD_{Cr}去除率较高,从理论上讲,废水中的主要有机污染物为己内酰胺,而已内酰胺等电点时的pH为6.3^[8],此时己内酰胺处于分子状态,而树脂对分子态物质的吸附效率远远高于同一物质的离子态,因此,上柱液的pH应该调节为6.0左右。

2.4.4 上柱液吸附温度的选择

将上柱液在不同的温度下进行吸附实验,结果见表6。

表6 上柱液吸附温度的选择
Tab. 6 Choice of liquid column absorption temperature

上柱液吸附温度/℃	20	30	40	50	60
COD _{Cr} 去除率/%	96	92	87	67	54

从上表可以看出,低温对树脂的吸附较为有利,但考虑到处理工程实际情况,选择在常温(25℃左右)进行操作。

2.4.5 树脂脱附实验探讨

利用8%NaOH对吸附饱和的树脂进行脱附,当脱附速度为1 BV、脱附剂用量10 mL、脱附温度60℃时,脱附效率达到了98%,浓缩比为15:1,树脂重复利用10余次,没有发现吸附效率有明显下降的现象。将脱附液和其它药剂(如乙酸乙酯、四氯化碳等)复配,可以制得反萃取剂,反萃取后,反萃取液中有有机物的浓度非常高,可以进行进一步处理回收其中有用的物质,也可以直接进行焚烧处理。

2.5 处理后的水质

处理后的水质见表7。

表7 实验处理后的水质

Tab. 7 Water quality after experimental treatment

指标	COD _{Cr} /(mg·L ⁻³)	pH	色度/倍	硫酸铵/%
水质	500	6~8	0	0.5~1

2.6 尚需要进一步研究解决的问题

反萃取液放置过夜,有大量的结晶物出现,分析得知为一含无机和有机物的混合物,如果能够将其分离,回收出有用的化工原料,是很有实际意义的。

反萃取液中有机物的浓度非常高(COD_{Cr}约200 000 mg·L⁻¹),如果直接进行焚烧处理,是否会造成焚烧炉的腐蚀等一些具体问题,尚有待于进一步在实际中解决。

处理后的水中还含有500 mg·L⁻¹ COD_{Cr},对于这样的水,理论上基本可以达到回用于硫酸车间的要求,但此时COD_{Cr}值仍然偏高,会影响硫酸铵的产品质量,因此必须将该技术处理的水再利用活性炭催化过氧化氢氧化法^[9-10](取100 mL经络合萃取-树脂吸附后的出水,调节pH为4.5左右,加入0.1 mL过氧化氢,然后以2 mL·min⁻¹流速流过直径1 cm长度为10 cm的活性炭滤柱)进一步去除COD_{Cr},处理后出水COD_{Cr}小于100 mg·L⁻¹,初步满足硫酸车间用水的指标要求,该部分工作的细致研究成果将另文发表。

参考文献:

- [1] 任文杰,李识寒,孙超伟,等.己内酰胺工业发展概述[J].河南化工,2013,30(15):20-25.
- [2] 陈晓英,张忠园,李卓坪.A/O工艺处理含己内酰胺化纤废水的试验研究[J].水处理技术,2013,39(5):40-51.
- [3] 金贤,周群英,符福煜.高难度工业废水处理技术方案[J].应用科技,2008,16(3/4):23-25.
- [4] 黄君礼,吴明松.水分析化学[M].北京:中国建筑工业出版社,2013:427-431.
- [5] 刘久清,王春志,蒋彬.己内酰胺生产污水可生化性能研究[J].水处理技术,2009,35(10):37-39.
- [6] 马帅,段正康,贺玉平.氯仿萃取回收己内酰胺[J].精细化工,2012,29(1):33-36.
- [7] GONG XINGCHU, L YANGCHENG, LUO GUANGSHENG. Distribution coefficient of caprolactam and methyl caprolactam using benzene or toluene as extractants[J]. Experiments and Prediction, 2007,15(4):463-467.
- [8] 刘久清,刘海翔,蒋彬.膜法浓缩己内酰胺废水[J].膜科学与技术,2012,32(2):76-79.
- [9] 吴开元,陈霞辉,顾秋月.深度氧化技术在高难废水处理中的应用研究[J].水处理技术,2013,39(11):114-116.
- [10] 牛进龙,刘发强,何琳,等.化工外排污水COD深度处理技术研究[J].工业水处理,2012,32(8):68-71.

(下转第135页)

Spam Filtering of Chinese Text Email Via Lasso

Xu Zheng¹, Liu Zunxiong², Zhang Xianlong²

(1. School of Electrical and Electronic Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China; 2. School of Information Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Text email data depicted with vector space model are of high dimensionality and sparsity, which are not suitable for establishing email filtering classification model. Generally, such data should be reduced before classifier training. Lasso regression is a multivariate linear model based on l_1 regularization, which can estimate model parameters while selecting the variables simultaneously. In this paper, the approaches to email classification based on Lasso are proposed. Also, the Lasso classification model and the logistical model with the selected term are established. Besides, simulation experiments with TREC06C are carried out, and the results show that logistic regression model plus the term selected with Lasso achieves better performances.

Key words: Chinese text email; spam; filtering; Lasso; logistic regression

(上接第 122 页)

Treatment Experiments of Coordination Extraction-Resin Absorption for Caprolactam Wastewater

Lu Xiuguo, Lin Pan, Deng Yue, Huang Yanmei

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The treatment of caprolactam wastewater by coordination extraction-resin absorption is discussed in this paper. The experimental study showed that for caprolactam wastewater of $\text{COD}_{\text{Cr}} 58000 \text{ mg/L}$ with 3500 times of chromaticity, about 99% of COD_{Cr} was removed and chroma reached 100% through coordination extraction-resin absorption. Besides, the factors of the experiment are analyzed and the further research problems are illustrated in this paper.

Key words: coordination extraction; resin absorption; caprolactam; removal rate