

高吸水树脂对以抗生素废水为主的混合工业废水的吸附研究

陈建发^{1,2}

(1. 漳州职业技术学院食品与生物工程系, 福建 漳州 363000;

2. 农产品深加工及安全福建省高校应用技术工程中心, 福建 漳州 363000)

摘要:针对抗生素废水难处理的特点,采用高吸水树脂处理抗生素废水,研究了树脂投加量、初始 pH、初始质量浓度、吸附温度和吸附时间对以抗生素废水为主的混合工业废水的影响,结果表明:高吸水树脂对以抗生素废水为主的混合工业废水有很好的吸附去除效果。

关键词:高吸水树脂;抗生素;混合工业废水;吸附

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)05-0122-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.031

Adsorption of antibiotics based industrial wastewater by high water absorbent resin

CHEN Jian-fa^{1,2}

(1. Department of Food and Biotechnology, Zhangzhou Institute of Technology, Zhangzhou 363000, China;

2. Applied Technology Engineering Center of Fujian Provincial University for Deep Processing of Agricultural Products and Safety, Zhangzhou 363000, China)

Abstract: High water absorbent resin (HWAR) is used to treat the refractory antibiotic-based wastewater. The effects of resin dosage, initial pH, initial mass concentration, adsorption temperature and adsorption time on the removal rate of antibiotics are studied. The results show that HWAR has good removal efficiency of antibiotics from the antibiotic-based industrial wastewater.

Key words: high water absorbent resin; antibiotics; mixed industrial wastewater; adsorption

抗生素污染给环境与健康造成的风险越来越大。抗生素在环境中的残留可能会诱导耐药性细菌的产生,也使水生动植物生命活动受到影响^[1-5]。

高吸水树脂(Super Absorbent Polymer, 简称 SAP)是一种经适度交联并具有三维网络结构的新功能高分子材料,其不溶于水,也不溶于有机溶剂,树脂分子上含有大量的羧基、羟基、磺酸基和酰胺基,具有优异吸水性能和保水性能,是一种亲水性的水凝胶,更是一种金属离子螯合剂。可以对金属离子进行富集、分离和回收,广泛应用于工业废水的吸附处理^[6-11]。王晓焕等^[12]用壳聚糖接枝聚丙烯酸/蛭石复合物吸附处理 Cu^{2+} , 并经过多次吸附脱附实验后,蛭石质量分数为 30% 的复合物对 Cu^{2+} 的脱附率都达到 80% 以上,表明此复合物能够再生循

环使用。SAP 处理印染及电镀等工业废水的报道较多,但是处理抗生素废水的报导很少^[13-14]。笔者以高吸水树脂为吸附剂对以抗生素废水为主的混合工业废水进行静态吸附实验,对其化学需氧量(COD)的去除、吸附行为与机理进行分析,以探索高吸水树脂处理抗生素废水的可行性,为抗生素废水的治理与资源化提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验试剂

市售 H30-60 型高吸水树脂;盐酸、氢氧化钠及其他试剂均为分析纯。

实验所用 H30-60 型高吸水树脂为 30~60 目的交联型丙烯酸和丙烯酸钠共聚物,具有凝胶强度

收稿日期:2015-10-09

基金项目:国家水体污染控制与治理重大专项(2014ZX07215-001);福建省自然科学基金(2015J01356);漳州市重点科技计划项目(ZZ2014049)

作者简介:陈建发(1971-),男,大学本科,高级工程师、副教授,研究方向为水污染防治与废物资源综合利用,diqiuchun01@126.com

高,抗压吸收量大,单体残留量低,无毒无臭,只吸水不吸油或有机溶剂等特点,其吸水倍率为400~500,堆积密度为0.65~0.85 g/mL,在一定条件下可完全降解为水、二氧化碳等小分子物质。目前,世界高吸水树脂生产中,聚丙烯酸系列占到80%。

1.2 实验仪器

9012型COD恒温加热器;DHG-0976A电热恒温鼓风干燥箱;PH计;78-1型磁力加热搅拌器等。

1.3 实验水样

实验水样取自某工业区污水处理厂调节池随机时段的出水,其废水特点为成分复杂,含多种生物抑制物质,生物毒性大,抗菌素企业废水量占该工业区目前工业废水量约80%。根据该污水厂化验室的水质监测数据,调节池出水主要污染物COD日平均质量浓度为223~497 mg/L,对于低质量浓度水样采用稀释法。

1.4 分析方法

水质指标分析项目及方法如表1所示。

表1 水质指标分析项目及方法

项目	分析方法	方法来源
COD	重铬酸钾法	GB 11914—89
pH	玻璃电极法	GB/T 6920—86

1.5 抗生素的吸附去除实验

每组实验重复3次,取平均值。

(1)固定初始pH、初始质量浓度和吸附时间不变,研究树脂投加量对COD去除率的影响。

(2)固定树脂投加量、初始质量浓度和吸附时间不变,研究初始pH对COD去除率的影响。

(3)固定树脂投加量、初始质量浓度和初始pH不变,研究吸附时间对COD去除率的影响。

(4)固定树脂投加量、初始pH和吸附时间不变,研究初始质量浓度对COD去除率的影响。

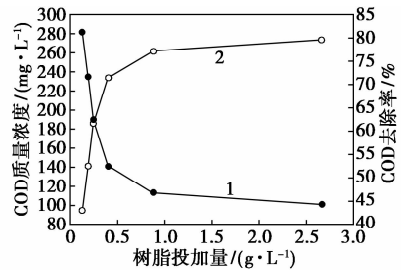
(5)最佳条件下,研究高吸水树脂对以抗生素为主的混合工业废水COD的去除效果。

2 结果与讨论

2.1 树脂投加量对COD去除率的影响

高吸水树脂一般为含有亲水基团和交联结构的高分子电解质。吸水前,高分子链相互靠拢缠在一起,彼此交联成网状结构,从而达到整体上的紧固。与水接触后,水分子通过毛细作用及扩散作用渗透到树脂中,链上的电离基团在水中电离。由于链上

同离子之间的静电斥力使高分子链伸展溶胀。由于电中性要求反离子不能迁移到树脂外部,树脂内外部溶液间的离子浓度差形成反渗透压。水在反渗透压的作用下进一步进入树脂内部,形成水凝胶。同时,树脂本身的交联网状结构和氢键作用又限制了凝胶的无限膨胀。树脂投加量对COD去除率的影响如图1所示。



1—COD质量浓度;2—COD去除率

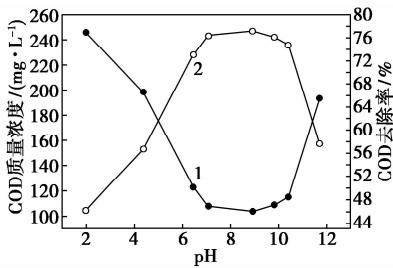
图1 树脂用量对高吸水树脂吸附去除COD的影响

从图1可知,随着树脂投加量的增加,COD去除率随之提高,其主要原因是高吸水性树脂是由电离性基团的亲水性高分子部分交联形成的聚合物,该聚合物因轻度交联进而形成网络结构,因此高吸水性树脂可以视作高分子电解质组成的离子与水的构成物,所以其网孔可以物理吸附水中污染物的离子、分子及微粒,且他的分子表面或断链处的羧基的负电荷也可以吸附水中污染物分子等^[18]。另外,孔径是控制吸附过程速率的主要因素,是影响树脂吸附能力的关键因素^[14];高吸水树脂以中孔和大孔为主,因其有高的比表面积和很强的吸附能力,其对有机物分子的吸附主要是物理吸附,靠树脂内部的网络结构拦截有机物分子,且有机物分子的半径越大,被拦截的几率就越大^[11];另一原因是树脂投放量少,溶液中有足够多的有机物分子与树脂中的活性基团相结合,因而吸附容量大,去除率增幅大。但是树脂用量增加后,有机物分子相对于树脂中的活性基团的量减少,即可以与活性基团结合的有机物分子相对减少,因此树脂吸附容量下降,去除率增幅小^[16]。树脂的用量增加后能产生吸附点位的数量也随之增加,当抗生素废水中的有机物分子在吸附点位附近,即被吸附而去除,废水中残余的有机物分子浓度也在下降^[11];当树脂投加量为0.8802 g/L,COD去除率虽继续提高,但是增幅放缓。这是因为虽然吸附点位的数量足够多,但废水的有机物浓度已经随吸附过程逐渐变小,吸附速率呈现从快变慢

的趋势,使得 COD 去除率增幅也随之变小。考虑经济性,选最佳投加量为 0.880 2 g/L。

2.2 初始 pH 对 COD 去除率的影响

初始 pH 对高吸水树脂吸附去除 COD 的影响如图 2 所示。



1—COD 质量浓度;2—COD 去除率

图 2 初始 pH 对高吸水树脂吸附去除 COD 的影响

从图 2 可知,在 pH < 7.07 时,COD 去除率迅速升高,7.07 < pH < 8.92 时,COD 去除率继续缓慢升高,当 pH > 8.92 时,COD 去除率随之缓慢降低,COD 去除率变化受 pH 影响很大。

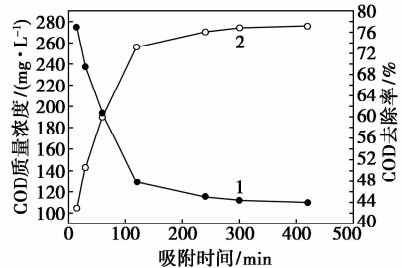
吸附质抗生素分子在溶液中有多种形态存在,其中性形式所占的百分比越大,树脂吸附量就越大,表明吸附质与树脂骨架之间的分子作用力($\pi-\pi$ -EDA 作用力和疏水效应等)对吸附的贡献大于功能基团之间的作用力的贡献^[14];且离子的吸附容量随 pH 的增大而增大^[17];考虑经济性与操作性,选最佳 pH = 7.07 ~ 8.92。

在酸性溶液中的去除率比碱性环境中高,去除率在 pH = 8.92 时最大,为 77.2%。溶液的 pH 对抗生素的去除率有很大的影响,当溶液的 pH 过低,其去除率也比较低,这是因为酸离子浓度过大,高吸水树脂中的羧基、羟基和酸胺基等基团被氢离子质子化,分子内及分子间强烈氢键的作用使其溶胀度降低,导致树脂吸附去除抗生素分子的能力降低,从而降低去除率和吸附容量。随着 pH 的升高,—COOH、—CONH—等基团逐渐变为—COO—,负离子间的相互排斥使吸附剂在溶液中高度溶胀,形成的羧酸根等离子可通过离子键的作用与抗生素分子产生强的吸附作用^[19]。在 pH = 8.92 处吸附容量和去除率达到最大,这是由于溶液中的大部分酸离子被中和,树脂中的羧基、羟基和酸胺基等基团没有被质子化,使树脂吸附抗生素分子的能力最大。当 pH > 8.92 时,树脂的去除率下降,这是由于过高的 pH 使抗生素分子形成胶体,和树脂对抗生素分子的

络合吸附成竞争关系而使吸附能力降低,从而使去除率降低。

2.3 吸附时间对 COD 去除率的影响

吸附时间对高吸水树脂吸附去除 COD 的影响如图 3 所示。



1—COD 质量浓度;2—COD 去除率

图 3 吸附时间对高吸水树脂吸附去除 COD 的影响

从图 3 可以看出,随着吸附时间的增加,COD 去除率随之提高,特别是 240 min 之前,COD 去除率增幅很大。高吸水树脂对离子的吸附容量随着时间的增长而增加^[17]。考虑处理效率,选最佳吸附时间为 240 min。

2.4 初始质量浓度对 COD 去除率的影响

初始质量浓度对高吸水树脂吸附去除 COD 的影响如表 2 所示。

表 2 COD 初始质量浓度对高吸水树脂吸附去除 COD 的影响

COD 初始质量浓度/(mg·L ⁻¹)	487	450	400	350	300
COD 去除率/%	78.2	75.3	69.7	63.1	45.6

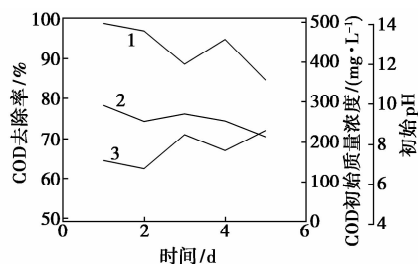
由表 2 可以看出,初始质量浓度越高,COD 去除率也越高。这是由于初始质量浓度越高,溶液中有足够多的有机物聚集在吸附剂附近,溶液中也就会有足够多的有机物分子与树脂中的活性基团结合^[11,17],当吸附剂附近的有机物被吸附后,周边的有机物因浓度差会迅速扩散到吸附剂附近,进而又被吸附剂捕集吸附,因此,树脂的吸附容量也随之增大,具有较高的去除率。反之,初始质量浓度越低,树脂的吸附容量也随之变小,COD 去除率也越低。

2.5 高吸水树脂对混合工业废水 COD 去除效果

固定投加量为 0.880 2 g/L 和吸附时间为 240 min,以调节池实时出水为试验水样进行实验,结果如图 4 所示。

从图 4 可知,5 天静态吸附实验中,随调节池出

水水质不同,初始 COD、pH 也不同,COD 的去除率也不同。初始 pH 为 6.8 ~ 8.7, COD 初始质量浓度为 355 ~ 497 mg/L, COD 的去除率为 70.5% ~ 78.2%, 平均 COD 的去除率为 74.7%, 说明高吸水树脂吸附处理以抗生素制药废水为主的混合工业废水有很好的去除效果。



1—COD 初始浓度;2—COD 去除率;3—COD 初始 pH

图 4 高吸水树脂对以抗生素为主的混合工业废水的 COD 去除效果

3 结论

(1)高吸水树脂吸附处理抗生素废水 COD 的去除率随树脂投加量的增加而变大,但是增幅放缓,树脂最佳投加量为 0.880 2 g/L。

(2)初始 pH 对高吸水树脂吸附处理抗生素废水 COD 的去除率有很大的影响,最佳 pH = 7.07 ~ 8.92。

(3)吸附时间越长,高吸水树脂吸附处理抗生素废水 COD 的去除率越高,最佳吸附时间为 240 min。

(4)初始质量浓度越高,COD 去除率也越高。

(5)高吸水树脂吸附处理抗生素废水系统中对 COD 有很高的去除效率,是树脂高比表面积高吸附的结果。

参考文献

[1] 陈建发,陈艺敏,黄慧珍,等. 新型填料曝气生物滤池处理抗生素类废水[J]. 环境工程学报,2014,8(8):3315-3323.
[2] 甘秀梅,严清,高旭,等. 典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋[J]. 环境科学,2014,35(5):1817-

1823.

[3] 邵一如,席北斗,曹金玲,等. 抗生素在城市污水处理系统中的分布及去除[J]. 环境科学与技术,2013,36(7):85-92.
[4] 李侃竹,吴立乐,黄圣琳,等. 污水处理厂中红霉素抗性基因的污染特征及选择性因子[J]. 环境科学,2014,35(12):4589-4595.
[5] 李淞,方磊,张燕. 药物与个人护理用品在给水处理系统中的存在及去除研究进展[J]. 水处理技术,2014,40(4):1-5.
[6] Kasgoz H, Ozgumus S, Orbay M. Modified piocyacrylamide hydrogels and their application in removal of heavy metal ions[J]. Poimn J, 2003,44(6):1785.
[7] Liu Y, Wang W B, Wang A Q. Adsorption of lead ions from aqueous solution by using carboxymethyl cellulose-g-poly(acrylic acid)/attapulgite hydrogel composites[J]. Desalination, 2010, 259(1/2/3):258.
[8] 李国玉,司马义,努尔拉. 三乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂制备的高吸水树脂对重金属的吸附[J]. 环境工程学报,2014,8(5):1831-1839.
[9] 曾明敏,秦玉芳. 一种高吸水树脂对电镀废水中铜离子的吸附研究[J]. 化学试剂,2012,34(5):460-462.
[10] 谢建军,梁吉福,刘新荣,等. 聚丙烯酸/丙烯酸胺高吸水性树脂吸附性能[J]. 化工学报,2007,58(7):1762-1766.
[11] 李东芳,温国华,林波,等. 双母体高吸水树脂对重金属离子的吸附研究[J]. 四川大学学报(自然科学版),2013,50(4):819-822.
[12] 王晓焕,谢云涛,王爱勤. 壳聚糖接枝聚丙烯酸/蛭石复合物对铜离子(II)的吸附研究[J]. 中国矿业,2010,19(10):101-104.
[13] 张璘,徐鹏. 新型树脂吸附法在环境抗生素监测中的应用[J]. 干旱环境监测,2008,(2):102-105.
[14] 郑芳芳. 树脂吸附去除水中抗生素的行为与机理[D]. 南京:南京师范大学,2012.
[15] 陈智学. 土霉素对酶活性和微生物群落代谢的影响[D]. 西安:西北农林科技大学,2013.
[16] 尹国强. 羽毛蛋白基高吸水性树脂的制备与性能研究[D]. 西安:西北工业大学,2006.
[17] 孙萌萌. 秸秆复合高吸水树脂重金属离子及染料吸附性能的研究[D]. 四川:成都理工大学,2014.
[18] 孙福强,崔英德. 高吸水性树脂的保肥作用研究[J]. 化工技术与开发,2004,33(6):11-14.
[19] 余响林,胡正杰,程冬,等. 高吸水树脂对重金属盐溶液的吸液及吸附性能[J]. 湖北大学学报(自然科学版),2011,33(4):528-532. ■