

树脂吸附法处理磺胺脒生产废水的工艺

许月卿^{1,2}, 彭应登³, 赵仁兴⁴ (1. 北京大学环境学院资源环境地理系, 北京 100871, E-mail: xmoonq@sina.com; 2. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 3. 北京市环境保护科学研究院, 北京 100037; 4. 河北科技大学环境科学与工程学院, 石家庄 050018)

摘要: 针对磺胺脒生产废水的特点, 本研究确定了采用树脂吸附法回收磺胺, 进一步回收硝酸钠的工艺流程, 探讨了树脂对磺胺吸附-解吸的最佳工艺条件. 结果表明: DRH III型大孔吸附树脂对磺胺具有良好的吸附-解吸效果, 能将有机物和无机物很好地分离. 经树脂吸附处理后, 废水中 COD 去除率 86%, 硝酸钠回收率 95%, 磺胺回收率 86%, 其纯度达 99.8%. 在废水有效处理的同时实现了废物资源化, 具有良好的环境效益和较高的经济效益.

关键词: 树脂吸附; 磺胺脒生产废水; 吸附; 解吸

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)06-05-0139

Treatment of Sulfanilamide Production Wastewater by Resin Adsorption Technique

Xu Yueqing^{1,2}, Peng Yingdeng³, Zhao Renxing⁴ (1. Department of Resources, Environment and Geography, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China E-mail: xmoonq@sina.com; 2. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 3. Beijing Municipal Research Academy of Environmental Protection, Beijing 100037, China; 4. College of Environmental Science and Technology, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: According to the character of sulfanilamide production wastewater, in this paper, the recovery process of sulfanilamide, sodium nitrate in wastewater resulting from manufacturing sulfanilamide was developed by using macroporous resin. The conditions of the resin adsorption and desorption capacity were investigated and the optimal parameters were determined. The results of experiment indicated that this technique was suitable for removal of sulfanilamide from wastewater. About 86% COD removal was obtained under the optimized adsorption conditions, about 86% sulfanilamide and 95% sodium nitrate were recovered from wastewater for possible recycling to the manufacturing process and the recovered sulfanilamide's purity reached 99.8%. The adsorption capacity of resin remained constant during the repetition process of adsorption and desorption. This technique not only eliminates the environmental pollution but also obtain distinct economic benefit.

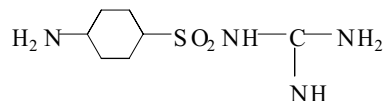
Key words: resin adsorption; sulfanilamide wastewater; adsorption; desorption

大孔树脂吸附法是成功应用于有机工业废水治理的资源化技术, 废水在得到有效治理的同时并可以回收有用物质^[1~6]. 但国内迄今尚未见用大孔吸附树脂处理磺胺脒生产废水的报道. 本文以江西某化工厂磺胺脒生产废水为例, 针对该废水的生产特点, 研究了利用大孔吸附树脂处理磺胺脒生产废水的工艺流程及其最佳工艺条件, 并对废水治理的经济效益进行了评估, 在治理废水的同时回收其中的化工原料, 取得了比较理想的结果.

1 磺胺脒生产反应过程及废水特征

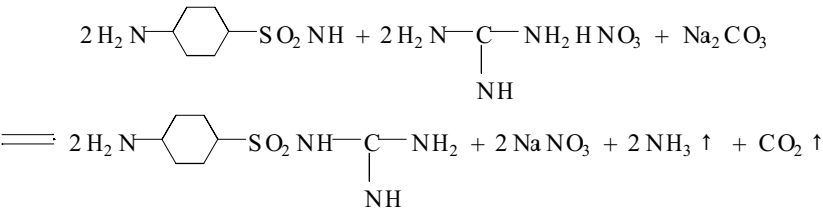
1.1 磺胺脒生产反应过程

磺胺脒(SG) 又称磺胺胍, 其化学名称是对氨基苯磺酰胍, 其结构式如下:



基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-310)
作者简介: 许月卿(1972~), 女, 博士后, 主要研究方向为土地科学与环境生态.
收稿日期: 2002-12-26; 修订日期: 2003-03-10

SG 有不同合成方法,一般以磺胺(SN)、硝酸胍、Na₂CO₃ 为原料经缩合反应得到.其反应方



SG 生产过程中,过量的反应物有的以原形态进入母液(如磺胺),有的经过副反应变成副产物.工业上为了提高磺胺的回收率,往往在母液中加入大量 NaOH,并在 0.7~0.8 MPa 下进行碱解反应 8 h,然后冷却结晶出 SN,可得到含量为 85 % 的 SN 作为原料回用,回收 SN 后的母液再重复高压碱解 1 次,再回收得到含量为 75 % 的 SN,返回作原料用.经过 2 次回收 SN 之后的母液称 3 次母液,生产车间将它排入下水道,即磺胺脒生产废水.

1.2 磺胺脒生产废水特征

磺胺脒生产废水一般呈黑红色,其 pH ≥ 11,COD 13000 mg/L 以上,磺胺含量在 17~22 g/L,NaNO₃ 含量为 230 g/L,Na₂CO₃ 为 60 g/L,

还有 NaOH 和未知反应产生的少量有机物.

2 实验方案及工艺流程设计

2.1 实验方案

磺胺脒生产废水中除含有大量磺胺外,还有大量硝酸钠、碳酸钠等无机盐.本研究拟用 DRH II 型大孔吸附树脂对废水中的磺胺进行吸附,再用解吸剂对树脂进行解吸,并对树脂的吸附-解吸作各种工艺条件考察,以得出吸附树脂的最佳工艺条件.最后对解吸液和吸附流出液中和、冷却结晶分别制备磺胺和硝酸钠.

2.2 废水处理工艺流程

经过多次探索性实验后,确定了磺胺脒生产废水有效组分回收的工艺流程,如图 1 所示.

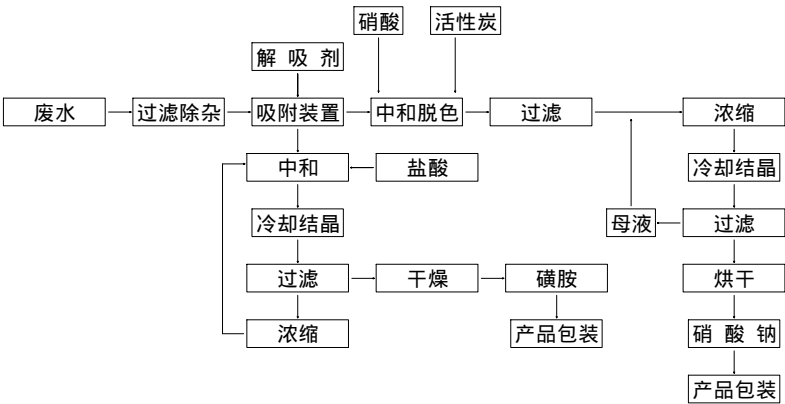


图 1 磺胺脒生产废水处理工艺流程

Fig.1 The technical flow chart of sulfanilamide production wastewater treatment

3 结果与讨论

3.1 树脂静态吸附-解吸实验结果

(1) 废水 pH 值对树脂吸附性能的影响
用浓硝酸将废水 pH 值分别调至 2,5,7,10 和 11,在相同试验条件下(250 mL 锥形瓶,废水体

积 50 mL,废水磺胺浓度 17.2 g/L,DRH III 树脂 10 mL,温度 23 ℃)进行静态吸附直到平衡,考察废水 pH 值对吸附性能的影响,结果如图 2 所示.

可见,随着废水碱性、酸性增加,树脂的吸

附量降低.因为磺胺有机物微溶于水,易溶于酸碱溶液,废水酸性、碱性增加,磺胺溶解度增大,不利于树脂吸附.当废水 pH < 5 时,树脂的吸附量下降较快,pH 为 7 时,树脂的吸附量最大,废水 pH 在 5 ~ 11 之间,树脂的静态吸附量变化较小.鉴于原废水 pH 为 11,为降低成本,综合考虑,本次研究采用废水 pH 值为 11.

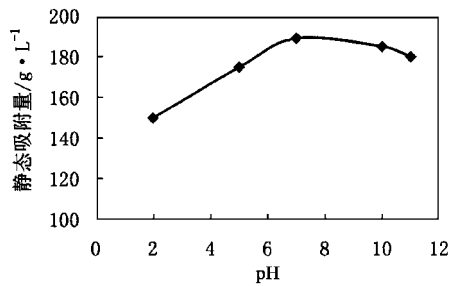


图2 废水 pH 值对树脂静态吸附量的影响

(2) 吸附温度对树脂吸附性能的影响 在相同试验条件下(250 mL 锥形瓶,废水体积 50 mL,废水浓度 17.2 g/L,DRH III 型树脂 10 mL,pH 值为 11),将吸附温度分别设置为常温 23 ℃ 30 ℃ 40 ℃ 50 ℃ 和 60 ℃ 进行静态吸附直至吸附平衡,结果如图 3 所示.

可见,吸附效果以 23 ℃ 为最好.随着温度的升高,树脂的吸附量降低.因为吸附过程是放热过程,提高温度不利于吸附;温度升高,磺胺在溶液中的溶解度增大,也不利于树脂吸附.

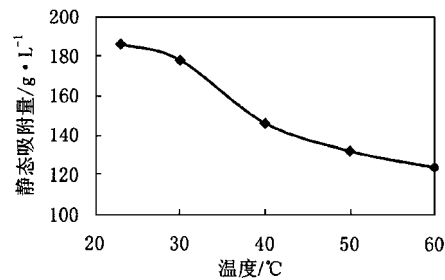


图3 温度对树脂静态吸附量的影响

Fig.3 Effect of temperature on the resin-adsorption capacity

(3) 解吸液选取 吸附树脂的吸附力微弱,只要改变体系的亲水-疏水平衡条件,就可以引起吸附或解吸.根据磺胺易溶于热水、酸、碱的特性,本研究分别选用 3 种解吸液进行试验研究.

对已经吸附饱和的树脂在相同试验条件下(温度 40 ℃),分别采用 4 % 的 NaOH 水溶液、蒸馏水和 1 mol/L 的盐酸进行静态解吸,直至解吸平衡,测定溶液中磺胺浓度,结果见表 1.可见,3 种解吸液中 4 % 的 NaOH 溶液的解吸效果最好,1 mol/L 的盐酸效果最差.

表 1 3 种解吸液解吸结果 / g·L⁻¹

Table 1 Result of desorption by three desorbing agents / g·L ⁻¹		
4 % NaOH 溶液	蒸馏水	1 mol/L 盐酸
9.88	6.52	5.53

3.2 树脂动态吸附-解吸实验结果

(1) 流速对树脂动态吸附性能的影响 分别采用 20 mL/h、40 mL/h、60 mL/h 和 80 mL/h 的流速在同一试验条件下(φ24 mm × 600 mm 玻璃吸附柱,DRH III 型树脂 10 mL,吸附温度 23 ℃,pH 值 11)进行动态吸附,结果见图 4.

可见,吸附液流速越慢,吸附效果越好.流速对吸附性能的影响主要是影响溶质向树脂表面扩散,从而影响吸附效果.流速增大,溶质分子来不及扩散到树脂的内表面就流出树脂床,泄露点提前,大孔树脂工作吸附量下降;流速低时,树脂工作吸附量大而稳定.

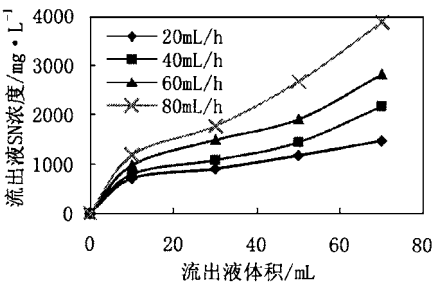


图4 吸附流速对树脂吸附性能的影响

Fig.4 Effect of the wastewater flow on the resin-adsorption capacity

(2) 解吸液浓度对树脂动态解吸性能影响 分别选用浓度为 2 %、4 %、6 % 和 8 % 的 NaOH 溶液对已经吸附饱和的树脂在同一试验条件下(温度 40 ℃,流速 20 mL/h)进行解吸处理,考察解吸液浓度对树脂解吸性能的影响,结果见图 5.

因为解吸液浓度增大,碱性增加,磺胺溶解

度增大,磺胺更容易脱离树脂到溶液中,提高解吸液浓度,树脂的解吸速度加快,但运行成本将增加,综合考虑,树脂解吸液浓度应以 4 % ~ 6 % 为宜.

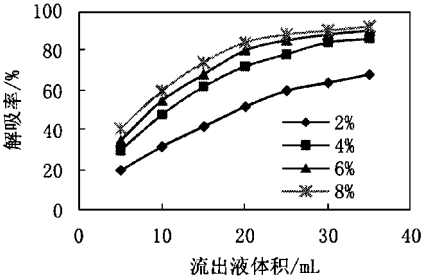


图 5 解吸液浓度对树脂解吸性能的影响

Fig.5 Effect of the desorbing agent's concentration on the resin desorbing capacity

(3) 温度对树脂动态解吸性能的影响 用 5 % NaOH 溶液分别在 40 ℃、60 ℃、70 ℃ 和 80 ℃ 温度下,对已经吸附饱和的树脂进行解吸处理(流速 10 mL/h).结果表明,温度升高有利于解吸效果的提高(图 6),并且可以减少解吸液的用量,因此选用 80 ℃ 为最佳解吸温度.

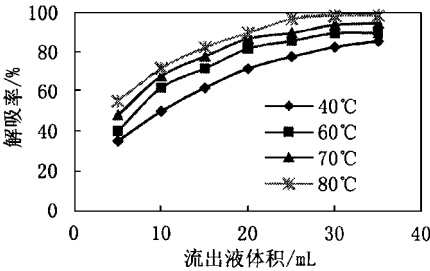


图 6 温度对树脂解吸性能的影响

Fig.6 Effect of temperature on the resin desorbing capacity

(4) 解吸液流速对树脂动态解吸性能的影响 用 5 % NaOH 溶液作为解吸剂,温度 80 ℃,不同流速下的动态解吸试验结果如图 7 所示.可见,解吸液流速越慢,越有利于树脂解吸.本文采用 10 mL/h 为解吸最佳流速.

3.3 重复实验结果

在最佳吸附-解吸工艺条件下,(吸附:pH 值 11,吸附流速 20 mL/h,温度 23 ℃;解吸:5 % NaOH 溶液,温度 80 ℃,流速 10 mL/h)用 DRH II 型树脂连续进行 20 批次的吸附、解吸考察,重现性都较好,其吸附率与解吸率未出现下降

趋势(图 8).多次试验结果表明,树脂对该废水的最佳处理量为 13 倍树脂体积的废水,树脂的工作吸附量为 191 g/L,磺胺的累计吸附率为 88.22 %;用 5 % 的 NaOH 溶液进行解吸,约用 3 倍树脂体积的解吸剂就达到完全解吸,解吸率为 97.56 %,磺胺回收率约 86 %.

SN 平均回收率 = 吸附率 × 解吸率 =
88.22 % × 97.56 % = 86 %

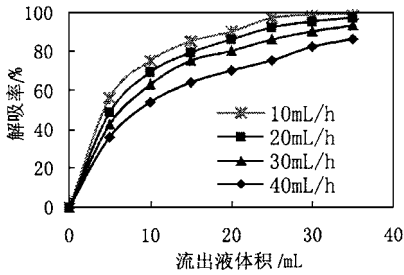


图 7 解吸液流速对树脂解吸性能的影响

Fig.7 Effect of the desorbing agent's flow on the resin desorption capacity

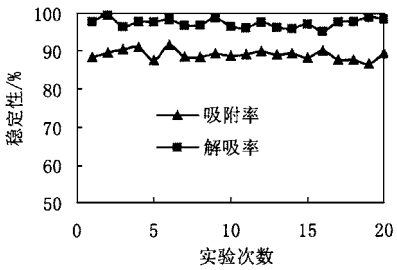
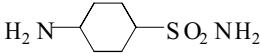


图 8 树脂吸附、解吸稳定性考察结果

Fig.8 Test on the stability of the resin adsorbing-desorbing capacity

3.4 磺胺回收

在高浓度解吸液中加入浓盐酸,调 pH 到中性,立即有磺胺沉淀生成.经冷却、抽滤、冲洗和烘干得到磺胺结晶.产品经河北省产品质量监督检验所依据 ZBG1 7018-89 标准检验为优等品,磺胺含量为 99.8 %.磺胺结晶经河北师范大学实验中心红外光谱分析,其结构为:



和工业磺胺红外光谱图吻合.

3.5 NaNO₃ 制备

废水经过吸附柱后流出液中绝大部分磺胺

已被树脂吸附,所有无机盐、碱都在流出液中,其中有反应时产生的大量 NaNO_3 ,投料时过量的 Na_2CO_3 和少量 NaOH ,权衡利弊,以全部制成 NaNO_3 最为有利.产品经河北省化工产品质量监督检验所检验,各项指标均达到 GB/T4553-93 II类优等品水平.

4 效益评估

本研究采用大孔树脂吸附法处理磺胺脒生产废水能有效地回收磺胺和硝酸钠,带来客观的经济效益,同时能大幅度减少废水中所含物质对环境的污染.

4.1 经济效益

据对该工厂的调查,每生产 1t 磺胺脒产生 3.5 m^3 废水,按 1 m^3 废水计算如下:本研究磺胺的回收率是 86%,预期大型生产时磺胺的回收率不会低于 90%.以下分析仅按磺胺回收率 80%、 NaNO_3 的回收率以 95%计,则每 m^3 磺胺脒生产废水可回收磺胺(SN) 13.8 kg , NaNO_3 218.5 kg .每 m^3 磺胺脒生产废水回收的产品销售额及成本见表 2 和表 3.

表 2 每 m^3 废水回收产品/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Products recovered from per cubic meter wastewater			
产品名称	回收量/ kg	单价/ $\text{元}\cdot\text{kg}^{-1}$	总价/元
磺胺(SN)	13.8	30	414
硝酸钠(NaNO_3)	218.5	2.5	546
合计			960

表 3 每 m^3 废水处理成本

Table 3 Cost of treatment of per cubic meter wastewater			
名称	数量/ kg	单价/ $\text{元}\cdot\text{kg}^{-1}$	总价/元
硝酸(65%)	160	2.25	360
烧碱(固)	10	3	30
盐酸(36%)	28	0.5	14
蒸汽	800	0.075	60
活性炭	10	5	50
电	4 / kWh	0.85 / $\text{元}\cdot\text{kWh}^{-1}$	3.4
水	4000	0.2 / $\text{元}\cdot\text{m}^{-3}$	0.8
人工		15 / $\text{元}\cdot(\text{人}\cdot\text{d})^{-1}$	6
包装	6.6 / 个袋		19.8
合计			544

可见,处理 1 m^3 磺胺脒生产废水的净效益为 $416\text{ 元}/\text{m}^3$.如果该化工厂每年生产磺胺脒 1000 t ,则采用上述废水处理技术年效益将达 $145.6\times 10^4\text{ 元}$ (表 4).

该效益中没有计算管理费、设备折旧费和

税收,由于本项目属于三废综合利用,3 年免税.以年产磺胺 1000 t 规模的工厂计,该废水回收项目的设备费、管道、管件购置费及安装费约 $75\times 10^4\text{ 元}$,约半年即可收回全部投资.

表 4 废水处理年效益

Table 4 Yearly benefit of wastewater treatment					
生产废水/ m^3	回收磺胺/ t	回收 NaNO_3 / t	产值/ 10^4 元	成本/ 10^4 元	年净效益/ 10^4 元
3500	48.3	764.7	336	190.4	145.6

4.2 环境效益

经上述工艺处理后的废水经石家庄市环境监测中心监测,依据《污水综合排放标准》(GB8978-1996),废水中 COD 去除率达 86%,全盐量减少 95%,环境效益显著.

5 结论

对磺胺脒生产废水,采用树脂吸附法回收磺胺,进一步回收硝酸钠的工艺路线,有效地回收了废水中的磺胺和硝酸钠,回收的磺胺、硝酸钠分别达到国家工业级标准(ZBG17018-89,GB/T4553-93 II),经处理后的废水 COD 去除率达 86%,全盐量减少 95%,环境效益显著.该处理工艺技术可行、操作简单、运行成本低、环境和经济效益显著,处理效果稳定,宜于推广.

参考文献:

1 龙超,张泉兴,许昭怡等.树脂吸附法处理高浓度 DSD 酸化工序生产废水的研究.离子交换与吸附,2002,18(1): 45~50.

2 王京平,唐树和,费正皓等.吸附树脂和络和树脂联合处理对硝基苯乙酮生产废水的研究.离子交换与吸附,2001,18(1):51~57.

3 张晓,张全兴,陈金龙等.树脂吸附法处理 1,4-二羟基萘生产废水的研究.离子交换与吸附,2000,16(2):140~144.

4 邓劲光,胡熙恩,朱永.大孔吸附树脂对氢化可的松的吸附与洗脱性能研究.离子交换与吸附,2000,16(2):134~139.

5 汤志刚,周荣琪,段占庭.牛磺酸在大孔吸附树脂上的吸附-解吸行为研究.离子交换与吸附,2000,16(3):207~212.

6 徐莉,马洪涛,邓国才等.大孔树脂吸附法处理模拟邻苯二酚生产废水的研究.离子交换与吸附,2000,16(1):66~71.

7 钱庭宝,刘维林.吸附树脂及其应用.北京:化学工业出版社,1990.

8 国家环保局.水和废水监测分析方法(第三版).北京:中国环境科学出版社,1989.407~413.

9 中华人民共和国卫生部药典委员会.中华人民共和国药典及药典注释.北京:化学工业出版社,1990.363~365.