

氧化吹脱-离子交换处理 2-萘酚生产废水研究

黎泽华, 栾兆坤, 王曙光, 宫小燕, 贾智萍(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 详细分析了 2-萘酚生产废水特性, 采用前置吹脱氧化, 离子交换组合工艺处理并讨论了过程影响因素. 实验结果表明, 废水有较强的酸度和缓冲能力, 在常温、流速 1 BV/h 和正常 pH 条件下, COD 去除率大于 97%, 可以回收 98% 以上的萘磺酸盐, 采用该处理方案可有效处理 2-萘酚生产废水, 并可做到中间体回收、水回用, 具有较高的经济和技术可行性.

关键词: 2-萘酚废水; 萘磺酸钠; 氧化吹脱-离子交换工艺

中图分类号: X78 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)06-04-0053

Treatment of 2-Naphthol wastewater Using Air Oxidation and Ion Exchange

Li Zehua, Luan Zhaokun, Wang Shuguang, Gong Xiaoyan, Jia Zhiping(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Science, Beijing 100085, China)

Abstract: The properties of 2-naphthol wastewater were studied in details in this paper, the wastewater was characterized by the strong acidity, high buffer capability and concentrated salt. Air oxidation and anion exchange were employed for the treatment of the wastewater. Under formal pH, room temperature and 1 BV/h rate, the result showed that the removal of COD reached to 97% and the recovery of sodium naphthalensulfonate to 98%. Besides, wastewater treated can be reused for washing the sodium naphthalensulfonate.

Key words: 2-naphthol; sodium naphthalensulfonate; air oxidation; and ion exchange

2-萘酚是重要的有机合成中间体, 主要用于染料、药物、涂料等生产领域. 它是以萘为原料, 经过磺化、中和、取代等化学反应过程而制备^[1]. 在其生产过程产生的废水色泽深、酸碱缓冲性强、COD 高达 30 000 ~ 40 000 mg/L, 其中含有大量的硫酸钠、亚硫酸钠、氯化钠等无机物(含量高达 10% ~ 15%), 分离不完全的萘磺酸等有机中间产物. 因此废水中 COD 主要由亚硫酸根及萘磺酸根的氧化引起, 尤其含有的高浓度萘磺酸(17 ~ 18 g/L), 对 COD 贡献最大. 目前对这种高盐、高 COD、高色的化工废水, 传统物化与生化法无法处理. 有采用高温湿法催化以及 Fenton 试剂氧化法, 反应条件苛刻且耗氧化剂量大, 经济和技术上很难实现^[1, 4]. 也有采用蒸发浓缩或低温冷冻浓缩回收高浓度无机盐和有机染料中间体, 但难以进一步提纯和分离中间产物^[4]. 国内也有报道采用萃取或吸附法处理此类废水^[2~5], 但其工艺过程存在明显缺陷.

本研究提出采用氧化吹脱-离子交换组合工艺方法. 首先氧化吹脱废水中的亚硫酸盐, 然后分离富集废

水中萘磺酸盐并加以回收利用, 处理后的废水可回用为洗涤液和回收硫酸钠. 显著降低处理费用, 力求做到废水资源化, 是治理此类废水的关键.

1 基本原理

2-萘酚生产过程中, 由于萘磺酸的溶解度大, 导致水中含有高浓度的萘磺酸, 硫酸反应不完全, 采用亚硫酸钠中和和氯化钠溶液洗涤, 使水中含有高浓度的硫酸盐、亚硫酸盐和氯化钠, 废水的酸度高、缓冲能力强. 2-萘酚染料生产废水中含有大量磺酸盐类物质, 属于有机强酸, 在酸性条件下与离子交换树脂交换基团作用:

$$\text{R-NH}_x(\text{CH}_3)_y + \text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{H} =$$
$$\text{R-NH}_x(\text{CH}_3)_y \cdot \text{H SO}_3\text{C}_{10}\text{H}_7 \quad (1)$$

式中, x 代表 H 原子个数, $0 < x < 2$; y 代表 $-\text{CH}_3$ 基个数, $0 < y < 3$. 这种分子间相互作用实际上是路易斯

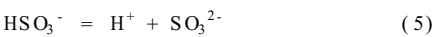
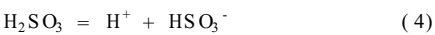
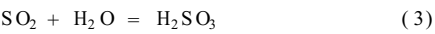
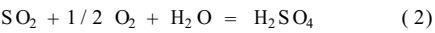
基金项目: 国家自然科学基金重点项目(59838300); 中科院知识创新工程资助项目

作者简介: 黎泽华(1975 ~), 男, 硕士.

收稿日期: 2001-02-20

酸碱相互作用,其作用力比氢键还要强.在碱性条件下,酸根电离,重新溶于溶液中,因此可用强碱对吸附饱和后的树脂再生,回收萘磺酸.回收的萘磺酸中杂质含量少,且在处理工艺中采用的试剂均为生产过程的原料,因此无须再进行分离,可直接回到生产过程中.

除了有机萘磺酸盐外,在 2-萘酚生产废水中对 COD 值贡献较大的还有亚硫酸根.在离子交换过程中也将被吸附交换而导致吸附容量降低,增加再生洗脱频率而导致处理费用显著增加.但亚硫酸属于还原性物质,在酸性条件下有较强挥发性,因此可直接氧化或采用酸性条件下氧化吹脱去除,基本原理如下:



在废水的正常 pH 条件下,以亚硫酸氢根存在,可氧化为硫酸根,同时 H⁺ 活性增强,废水 pH 降低.因此,经过氧化吹脱-离子交换后的出水主要成分为无机物硫酸盐和 NaCl,在生产过程中 NaCl 洗涤液可用硫酸钠溶液替代,可有效消减生产废水中杂质含量,有利后续过程的分离和纯化.后续分离过程主要考虑硫酸钠富集与水回用,提高水和物料的循环利用率.

2 试验材料和方法

2.1 试剂和仪器

采用弱碱性阴离子交换树脂 D392(南开大学化工厂, R-NH₂), 2-萘酚生产废水取自上海某化工厂,为生产洗涤后吸滤废水,废水水质分析结果列于表 1.分析仪器采用 HACH DR/4000 U 紫外分光光度计; HZQ-C 空气浴恒温振荡器和 HACH DR/2010 分光光度计.

表 1 2-萘酚生产废水水质分析结果/ mg·L⁻¹

Table 1 The quality of 2-naphthol wastewater

pH	COD	TOC	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SO ₃ ²⁻	C ₁₀ H ₇ SO ₃ ⁻
5.98	33 000	9 250	76 000	6 000	30 000	180 700

2.2 树脂预处理

首先用 2 倍树脂体积的饱和食盐水将树脂浸泡 18~20h,放尽食盐水后用清水洗干净;然后用 4% 的盐酸溶液浸泡 8h,放尽酸液再用水洗至中性;最后用 4% 的氢氧化钠溶液浸泡 8h,放尽碱液后用清水洗至中性.

2.3 萘磺酸测定

采用 HACH DR/4000 U 紫外分光光度计紫外区扫描曲线如图 1 所示.在 200~400nm 波长范围内有明显吸收,最大吸收峰为 226nm.然后配制系列标准曲线,用于萘磺酸钠浓度测定.

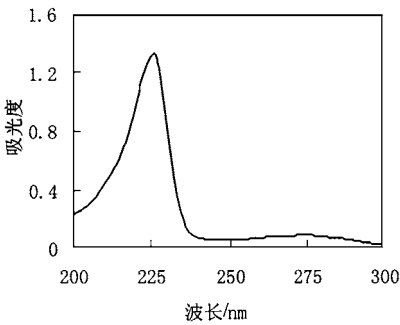


图 1 萘磺酸钠紫外扫描曲线

Fig.1 The curve of 2-sodium naphthalenesulfonate

2.4 氧化吹脱实验

氧化吹脱实验是为了去除水中易氧化的无机亚硫酸根.量取 1 L 废水,在不同 pH 条件进行曝气吹脱,逐时测定 COD 随吹脱氧化时间的变化.

2.5 静态吸附实验

静态吸附/解吸实验是为了解树脂的吸附/解吸性能,确定树脂吸附特性.实验量取 10 倍于树脂体积的废水,调整废水不同 pH 并置于恒温振荡器于 30℃ 下振荡,间隔一定时间取样测定吸附前后水溶液中萘磺酸钠的浓度变化.

2.6 动态吸附/解吸实验

在内径为 15 mm 玻璃交换柱内装填 25cm³ 交换树脂.然后在 30℃ 下使废水以恒定流速通过树脂柱,测定流出液中萘磺酸钠的浓度.

当通过树脂后出水中 2-萘磺酸浓度为交换前废水中 2-萘磺酸浓度的 90% 时,认为树脂吸附交换达到饱和,停止进水.用清水洗涤树脂,然后用 8% 的 NaOH 解吸剂对树脂进行再生处理.

3 结果与讨论

3.1 废水碱滴定

量取 25 ml 废水,用 5.0 mol/L NaOH 滴定,2-萘酚生产废水的碱滴定结果如图 2 所示.结果表明,由于高含量的亚硫酸/亚硫酸盐和萘磺酸/萘磺酸盐组成缓冲体系^[6],因此使废水具有较高的酸度和较强的缓冲特性.1 L 废水需要 0.4 mol 的强碱方可完全中和.

3.2 废水氧化吹脱结果

在不同酸性 pH 条件下,2-萘酚生产废水氧化吹脱实验结果如图 3 所示.结果表明,在弱酸性 pH (pH6) 条件下,亚硫酸以氧化为主.当 pH 小于 3 时,SO₃²⁻ 转化成 SO₂ 而被吹脱去除,此时 COD 氧化去除速率明显高于弱酸 pH 条件下的氧化速率.但在经过 5h 氧化吹脱反应后,弱酸与酸性 pH 条件下的氧化吹脱速率基本

重合,废水 COD 去除率达到最大值(6000 mg/ L) .

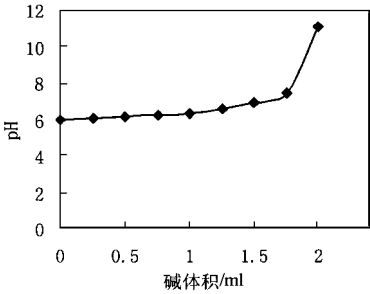


图 2 2-萘酚废水碱滴定曲线
Fig. 2 The curve of titration with alkali

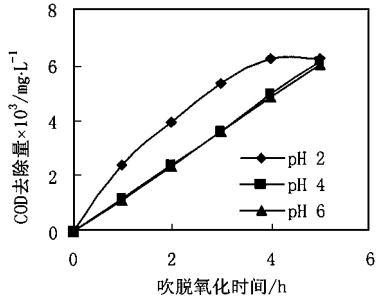


图 3 2-萘酚废水吹脱氧化曲线
Fig. 3 Effect of time on oxidation and blower

3. 3 静态交换吸附结果

首先试验研究了不同 pH 条件下,树脂对 2-萘酚生产废水对交换吸附影响(图 4).结果表明,交换吸附反应在 45 min 内基本完全.由于亚硫酸/亚硫酸盐和萘磺酸/萘磺酸盐组成的体系具有较强缓冲特性,因此 pH 对其交换吸附影响相对较小.所以,在动态树脂交换吸附实验中将不再考虑 pH 对树脂交换吸附效果的影响.

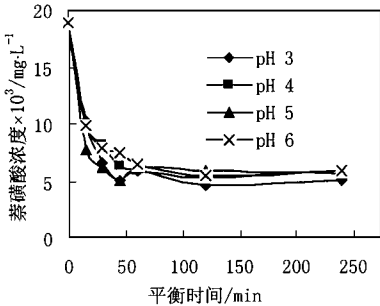


图 4 pH 对树脂吸附萘磺酸的影响
Fig. 4 Effect of pH on the sorption of naphthalensulfonate to resin

温度对树脂交换吸附影响结果见图 5.结果表明,温度对树脂交换吸附性能有一定影响.高温利于交换吸附,工作吸附量有所升高.这与一般弱碱性阴离子交

换树脂利于低温吸附有所不同.这可能是由于 2-萘酚生产废水的交换吸附过程属于复杂多离子交换吸附过程,废水具有较强的酸度,导致实际交换吸附过程中整个体系 pH 一直较低.因此,萘磺酸的交换吸附作用是同其它阴离子交换吸附,而不是同氢氧根离子直接进行交换的结果.高温时,平衡偏向萘磺酸一端,离子交换平衡常数增大,离子交换速度加快.因此,高温有利于萘磺酸交换吸附反应.但是考虑提高温度将使水处理过程复杂化,因此,动态实验中仍采用常温操作.

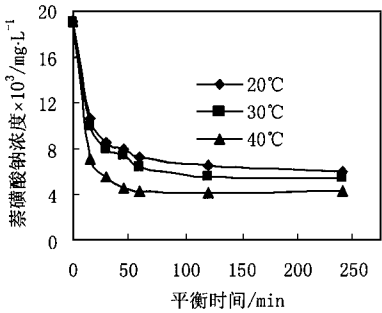


图 5 温度对树脂吸附萘磺酸的影响
Fig. 5 Effect of temperature on the sorption of naphthalensulfonate to resin

3. 4 动态交换吸附结果

在恒定交换吸附温度 30 ℃条件下,分别以 1, 2.5 和 5 BV/h 的流速进行树脂动态吸附试验,研究废水流速对树脂吸附性能的影响,结果分别如图 6 和 7 所示.

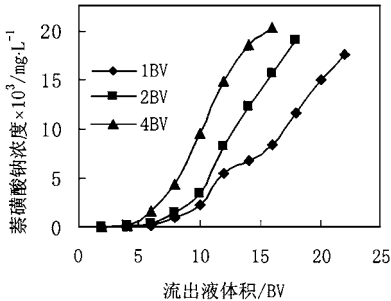


图 6 流速对树脂交换吸附的影响
Fig. 6 Effect of rate on the sorption of naphthalensulfonate to resin

动态试验结果表明,由于 2-萘酚生产废水中所含萘磺酸盐化合物分子量较大,树脂表面膜扩散与颗粒内扩散速度缓慢.当废水交换吸附流速增大时,化合物不能进行有效表面膜扩散和颗粒内扩散,导致泄露点提前,使树脂工作吸附量下降,而在低流速时,尤其在 1 BV/h 的流速状态下,树脂工作吸附量大而稳定.因此,确定废水最佳进水流速为 1 BV/h 并在以下放大试

验中均采用此值。

3.5 洗脱再生结果

在高温下萘磺酸溶解度相对较高,交换反应速度和平衡常数明显增大,可避免由于析出的萘磺酸钠结晶而使树脂不能正常运行,同时再生洗脱可得到较高浓度的 2-萘磺酸溶液,因此,再生剂采用 8% NaOH 溶液,解吸温度为 50℃,再生液流速对树脂再生效果的影响如图 8 所示。

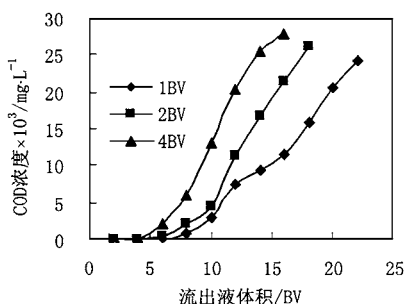


图 7 流速对 COD 去除的影响

Fig. 7 Effect of rate on the removal of COD from resin

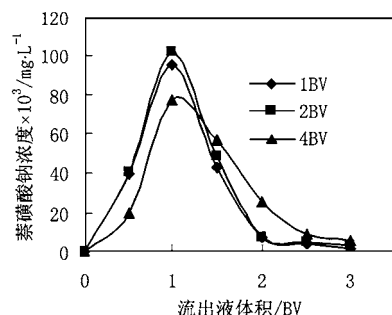


图 8 再生液流速对洗脱的影响

ig. 8 Effect of rate on desorption of naphthalenesulfonate from resin

结果表明,交换吸附后的树脂用 1.5 BV 的 8% NaOH 溶液洗脱再生,洗脱率达到 98%。洗脱再生后溶液中磺酸根浓度是进水磺酸根浓度的 10 倍。离子色谱分析结果表明,溶液硫酸根、氯根等含量远低于进水中的含量,富集后磺酸钠浓度达到 85~90 g/L,可直接用于生产过程。

3.6 树脂吸附/解吸性能放大结果

将 100 ml 湿树脂装填在具有恒温夹套 20 mm × 450 mm 玻璃树脂交换柱中,树脂放大试验工艺参数为:交换吸附温度 30℃;吸附流速 1 BV/h;以 8% 的 NaOH 为解吸剂;解吸温度 55℃,洗脱液流速为 2 BV/h。进行 2-萘酚生产废水处理单柱吸附/解吸试验,交换吸附处理后出水前 6 BV, COD 降低到 < 100 mg/L, COD 和萘磺酸去除率 > 99.9%。此后,继续进行交换吸附试验,

在树脂吸附饱和后,测定平均工作容量为 188 mg/g,树脂平均解吸率达到 99%。

3.7 废水脱色结果

2-萘酚生产废水在较高的 pH 条件下可以有效地脱除颜色,将经过树脂的酸性出水调节 pH 至沉淀析出完全,测定 pH 为 9.2。

4 处理工艺方案

采用的具体处理工艺流程如图 9。

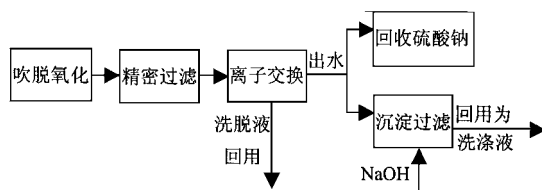


图 9 废水处理工艺方案

Fig. 9 Scheme of wastewater treatment

结果表明,通过氧化吹脱处理单元先对 2-萘酚生产废水直接进行氧化吹脱反应,废水中易氧化亚硫酸根转化为 SO_2 被吹脱去除,或氧化转化为硫酸盐,对后续离子交换过程可起到纯化作用。亚硫酸根的去除也使废水 COD 降低了 6000 mg/L,去除率达到 20% 以上。离子交换静态与动态试验结果均表明,由于阴离子交换树脂对磺酸钠的吸附选择性较高,并在碱性条件下解吸率较高。利用阴离子交换树脂从高浓度 2-萘酚生产废水中回收萘磺酸钠有机物,技术与经济都是可行的。因此,氧化吹脱后的废水经过精密过滤去除水中细微污染杂物后,进入双柱离子交换系统进行交换吸附萘磺酸盐,出水 COD 降至 100 mg/L 以下,处理达标。出水再经过调节 pH,沉淀过滤去除色度,可回用为洗涤再生液。多余部分可经过蒸发回收硫酸盐。而交换吸附饱和后的树脂洗脱再生后再进行循环交换吸附处理,洗脱下来的萘磺酸可回用到生产中。因此,该处理工艺方案适宜对高含盐量,尤其对采用磺化反应而产生的高色度、高含盐量、高 COD 值的染料中间体化工生产废水的治理。

参考文献:

- 1 经在英. 2-萘酚生产废水的处理. 化工环保, 1991, 11 (3): 157~161.
- 2 鲁军, 金锡标等. 液膜萃取法处理有机磺酸盐工业废水. 化工环保, 1993, 13(5): 258~261.
- 3 周希圣, 张全兴等. 树脂吸附法处理 2-萘酚生产中含 2-萘磺酸钠工业废水的研究. 江苏化工学院学报, 1991, 3 (1): 39~44.
- 4 冯文国, 张全兴, 陈金龙等. 萘系染料中间体生产废水的治理方法. 化工环保, 1999, 19(4): 208~212.
- 5 Zhang Huichun, Chen Jinlong, Zhang Quanxing. Study on the treatment and reuse of wastewater from production of 2-naphthanol. Chinese journal of reactive polymers, 1999, 8(1~2): 76~81.
- 6 武汉大学主编. 分析化学. 北京: 高等教育出版社, 1991. 576~577.