

树脂吸附法处理有毒有机化工废水及其资源化研究^{*}

张全兴 陈金龙 许昭怡 潘丙才^{**} 李爱民 张炜铭 韩永忠

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 介绍了大孔树脂的发展及在有机化工废水处理及资源化领域的应用, 包括大孔树脂的合成、吸附作用的基本原理以及在具体化工废水处理项目(如 2, 3-酸、对硝基酚等)的应用。

关键词: 树脂吸附; 精细化工; 废水处理; 资源化

引言

改革开放以来, 我国精细化工飞速发展, 为国民经济的腾飞作出了重要贡献, 但该行业排放的废水往往成分复杂、浓度高、毒性大、色泽深、难以生物降解, 早已成为国内外环保界公认的治理难题。西方发达国家一些厂商自上世纪 70 年代后就纷纷减产或停产, 向发展中国家投资建厂以降低生产成本和转嫁“三废”。上世纪 80 年代以来我国染料厂和农药厂已分别发展到九百多家和一千多家, 成为世界农药、染料的生产大国。但由于一些企业生产工艺落后、设备陈旧, 加上管理不善等因素, 造成物耗高、产品收率低、副反应多, “三废”量大, 严重污染了生态环境。

这类有毒有机废水, 弃之为害, 若采用传统的氧化、生化等破坏方法处理, 则使大量化工原料或产品被分解破坏而白白流失, 不仅处理成本高、能耗大, 而且往往不易达标排放^[1~10]。这为开发树脂吸附法处理有毒有机化工废水及其资源化技术提供了依据和发展机遇。

大孔吸附树脂是上世纪 70 年代随着大孔离子交换树脂的发展应运而生的, 通常是用单烯和双烯类单体在致孔剂和引发剂的作用下悬浮共聚而成^[11]。该类树脂的吸附性能类似于活性炭^[12~14], 但比活性炭孔分布窄、机械强度好、容易脱附再生, 在部分含酚废水处理中已得到了应用, 受到了国内外环保界的关注。但是国内外商品化吸附树脂的吸附容量、孔结构性能和机械强度不够理想, 如树脂在干湿交替变化和水相与有机相交替变化时有部分破碎、脱附剂用量较多、吸附树脂品种偏少、生产成本和售价较高等。因此迫切需要开发具有高吸附容量、优良孔结构和高机械强度的超高交联吸附树脂, 并将其应用于有毒有机化工废水的治理与资源化, 开发经济有效的处理工艺, 为保护生态环境与促进化学工业的可持续发展作出贡献。

本项目系统研究了超高交联聚苯乙烯吸附树脂的合成工艺, 并将之应用于精细化工废水处理及资源化领域, 取得了令人满意的成果。

1 研究方案

1.1 超高交联大孔吸附树脂合成^[15~17]

由于国内外商品化的大孔吸附树脂在实际应用中存在一些不足和问题, 在一定程度上制约了这类吸附树脂应用范围的拓宽和使用性能的提高。因此本项目的首要目标是通过低交联氯甲基化苯乙烯-二乙烯苯共聚体的傅氏交联反应, 合成孔结构和极性大小可以人为调节的超高交联吸附树脂。本项目着重通过改变共聚反应的致孔剂和交联度、傅氏后交联反应的催化剂和有机溶剂以及在上述树脂上引入不同极性的芳香类有机基团进行化学修饰等方法, 改变这类吸附树脂的物理结构(孔结构)和化学结构(极性大小), 合成高比表面积、高吸附容量和高机械强度以及极性不同、孔径比较均匀的吸附树脂, 提高其吸附

^{*} 本项目获 2001 年国家科技进步二等奖

^{**} 通讯联系人, E-mail: bepan@nju.edu.cn

选择性和吸附与脱附能力以及物理化学稳定性和使用寿命,并降低其生产成本和操作费用,拓宽其在环境保护方面的实际应用。合成超高交联吸附树脂的反应方程式如图 1 所示。

新开发的超高交联吸附树脂交联度高,孔结构比较均匀。在后交联过程中采用极性不同的芳香有机物(如苯酚、萘酚和萘磺酸等)进行化学修饰^[17],使树脂骨架具有一定的亲水性,避免了国际公认名牌树脂 Amberlite XAD-4 使用前需用乙醇、丙酮等溶剂过渡的预处理步骤,同时大大提高了吸附容量。经检测,课题组合成的吸附树脂比表面积为 1000 ~ 1500 m²/g,最高可达 1800 m²/g,平均孔径为 2 ~ 5 nm 左右,对 1-萘酚、1-萘胺静态平衡吸附量分别为 411 和 489 mg/g 干树脂(30℃,平衡浓度 300 mg/L)^[18],对苯酚的动态吸附量为 124.2 mg/mL 树脂(原水酚浓度为 6700 mg/L,流量 4BV/h),其吸附量远高于 Amberlite XAD-4 树脂;而且其机械强度良好,使用寿命长,一般可连续使用 10 年以上。该类树脂的成功开发为其在有毒有机废水的治理与资源化、中草药和抗生素的提取、血液灌流等领域的应用奠定了坚实的基础。

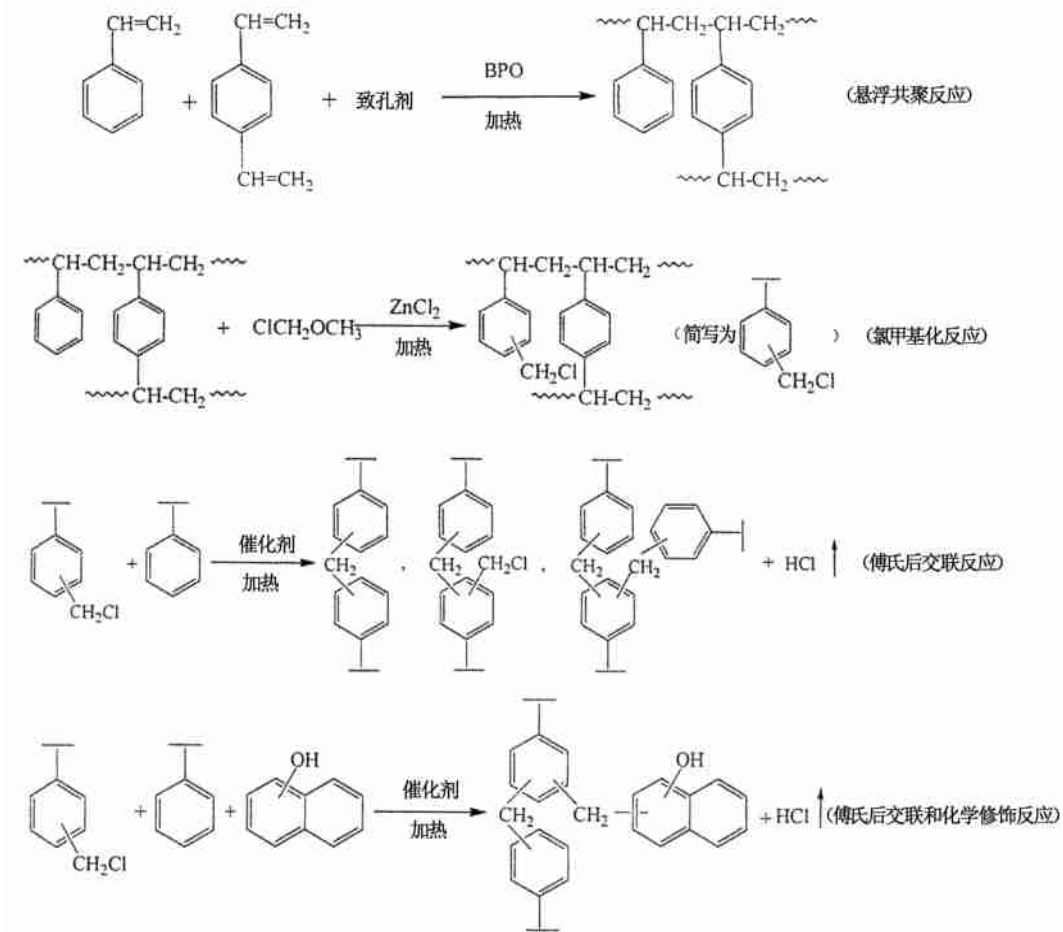


图 1 超高交联吸附树脂的合成方程式

Figure 1 Synthetic equation of hyper cross-linked resin adsorbent

1.2 树脂吸附法处理有毒有机化工废水^[19-28]

针对不同的废水,首先要采用高效液相色谱等现代分析手段进行定性、定量分析,确定废水的组分与浓度,然后筛选并确定合适的吸附树脂。选用比表面积高、孔径适中、孔分布窄、机械强度高的超高交联吸附树脂,以提高树脂的吸附-脱附能力和使用寿命;对于极性有机溶质,适当调节树脂极性的大小,使吸附剂和溶质分子之间产生氢键作用,则可大大提高树脂的吸附选择性和树脂固定床吸附工艺的效率。

在实际应用过程中,废水中的有毒有机物(溶质)通过吸附树脂(吸附剂)床层时,吸附剂和溶质分子

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

之间产生了范德华引力(包括定向力、诱导力、色散力和氢键力),溶质分子被吸附在吸附剂表面^[29]。一般吸附剂比表面积越高,吸附量越大;当吸附剂分子与溶质分子能形成氢键时,则可大大提高吸附选择性,有利于溶质分子同水溶液的分离,从而使有毒有机废水得到净化。被吸附的溶质(有毒有机物)选用适当的方式即可完全洗脱,树脂可重复利用。一般对酸性溶质选用稀碱作脱附剂,对碱性溶质选用稀酸作脱附剂,而对于脂溶性溶质则选用有机溶剂作脱附剂。实践证明,高浓度脱附液一般可直接送生产车间套用以回收产品或加以综合利用,实现污染物的资源化;而低浓度脱附液可作下一批次的脱附剂循环使用。经过树脂吸附处理后的废水有些可直接达标排放,有些经深度处理后可达标排放,还有些可作洗涤水循环使用。

固定床树脂吸附处理工艺流程示意图如下:

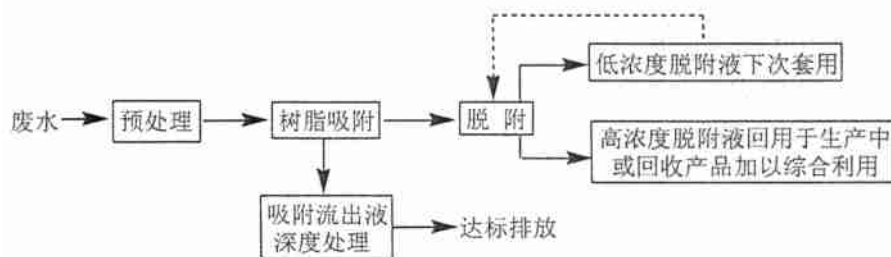


图 2 固定床吸附处理工艺流程示意图

Figure 2 Flow chart of immobilized-bed adsorption process

对于含苯系、萘系和蒽醌系列的有机废水,吸附前根据废水水质进行必要的预处理,如调节 pH 值、过滤等,得到的溶液通过大孔树脂固定床吸附,吸附流出液有些可直接达标排放,有些稍加调节 pH 即可达标排放,有些经深度处理可达标排放。当树脂到达吸附穿透点时需进行脱附,低浓度脱附液可作为下一批次脱附剂继续使用,高浓度脱附液可回用到生产工段,或者直接回收产品加以综合利用。

在吸附工艺方面,课题组根据在有机化工废水处理领域十多年的经验,对传统的固定床吸附工艺进行了改进,开发了双柱串联吸附、单柱逆向脱附的三柱连续使用固定床工艺(见下图),使之更适应有机化工废水处理的要求。对每一股生产废水均优化吸附和脱附工艺参数,合理确定洗脱剂的种类和用量等工艺条件。

在资源回收和综合利用工艺方面,根据不同的生产工艺和有机物的性质,有针对性地开发不同的低耗高效的回收利用方法,使有机化工废水中各种化工原料或产品得到分离回收和综合利用。

2 具体研究项目概况

近十几年来,我们采用大孔树脂吸附法成功地对含苯酚、甲酚、卤代酚、对硝基酚、对氨基酚、2,3-酸、苯乙酸、2-萘酚、吐氏酸、邻苯二胺、氟(氯)代甲苯、1,4-二羟基蒽醌、山梨酸和植物生长调节剂“7841”等几十种有毒有机废水进行处理,取得了满意的效果。大部分项目在国内外未见文献报道,有的已获得工业化应用。已建成二十多个废水治理和资源化工程,每年可减少一百多万吨有毒有机废水向环境直接排放,内含有毒有机物引起的 COD 几千吨;同时每年可回收废水中一千多吨有机物以及上万吨的盐酸、NaCl 等无机物,为十多家企业有毒有机化工废水的有效治理与达标排放作出了重要贡献,实现了环境效益、社会效益和经济效益的统一。

主要工业化应用和推广项目简介如下:

(1)对硝基苯酚废水治理与资源化^[9] 应用树脂吸附法处理对硝基苯酚废水,对硝基苯酚去除率 $\geq 99.5\%$,有机物引起的 COD_{Cr} 去除率 $\geq 95\%$ 。树脂用稀碱脱附,脱附率 $\geq 95\%$,树脂经再生后可重复使用,其吸附、脱附性能稳定。每吨废水中可回收对硝基苯酚约 5kg,若以 50 吨废水/天、年开工 300 天计算,每年可回收对硝基苯酚 75 吨,回收价值约为 52.5 万元/年(以每吨价格 7000 元计)。该项目已在南京化

工厂、中外合资常熟锦隆化工有限公司、泰兴泰华精细化工有限公司及四川红光化工厂等投入工业应用。该项成果 1998 年获国家石油和化学工业局科技进步三等奖。

(2) 2, 3-酸生产废水治理与资源化^[20] 应用树脂吸附法处理 2, 3-酸生产废水, 原废水呈黄色, 内含 2-萘酚及 2, 3-酸 700 ~ 1000 mg/L。经树脂吸附处理后出水无色透明, 萘系化合物含量 < 10 mg/L, COD < 100 mg/L, 经中和即可达标排放。苏州迪通化工有限公司于 1998 年 11 月采用上述工艺建成日处理 150 吨 2, 3-酸生产废水的工业装置并一直稳定运行, 运行结果表明树脂吸附法处理 2, 3-酸生产废水不仅可以使废水达标排放, 同时可以从废水中回收有用的化工原料 2-萘酚及产品 2, 3-酸, 回收价值抵偿操作费用且略有盈余。此外, 该厂采用树脂吸附法已建成了日处理 2, 6-酸生产废水 50 吨的工业装置并实现达标排放。目前国内 80% 以上的 2, 3-酸生产企业已采用了该项技术。该项成果 2000 年荣获江苏省科技进步二等奖并已获得国家发明专利(专利号 ZL 00112133. 2)。

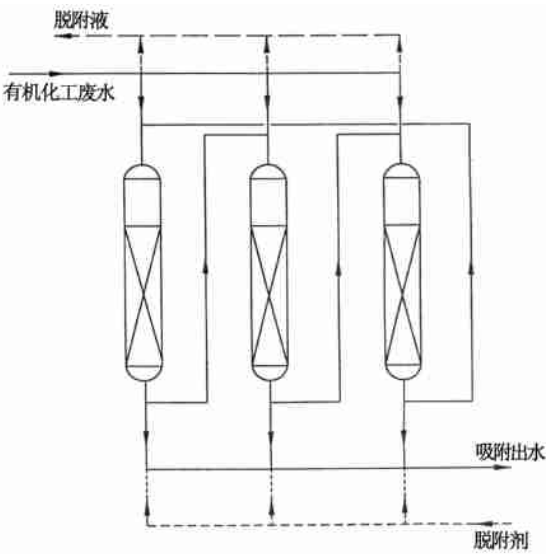


图 3 固定床流程示意图

Figure 3 Schematic immobilized-bed adsorption process

(3) 多菌灵和邻苯二胺生产废水的治理与资源化 江阴农药厂是我国最大的多菌灵和邻苯二胺生产厂, 日排放有毒有机废水 140 吨, 其中邻苯二胺浓度为 2000 ~ 2500 mg/L。经树脂吸附处理后, 废水中邻苯二胺去除率达 95% 以上。以稀盐酸为洗脱剂, 回收的邻苯二胺盐酸盐可用于生产多菌灵农药。该厂已于 1992 年建成工业装置。该项成果 1993 年荣获江苏省科技进步二等奖, 并已获得国家发明专利(专利号: ZL 89 1 04014. 5)。

(4) 苯乙酸生产废水治理与资源化^[21] 苯乙酸生产废水中苯乙酸及苯甲醇浓度分别为 3700 mg/L 及 890 mg/L 左右, 经树脂吸附处理后苯乙酸和苯甲醇的去除率均 > 99%, TOC (总有机碳) 去除率 > 94%。同时从每吨废水中可以回收苯乙酸约 3. 7 kg, 回收价值抵偿操作费用并有盈余。目前中外合资济宁电化有限公司已建成日处理 40 吨苯乙酸生产废水的工业装置, 运行结果良好。该项成果已获得国家发明专利(ZL 00 1 12387. 4)。

(5) 苯系氯化物尾气吸收液的治理与资源化 浙江省东阳市化工二厂应用树脂吸附法对甲苯氯化尾气吸收液进行有效处理, 使强酸性吸收液中甲苯类有机物含量从 150 mg/L 降低到 20mg/L 左右, 吸收液再经吸收少量 HCl 气即可制得副产工业盐酸, 实现了工艺废水的零排放。

(6) 其它有毒有机废水的治理与资源化 采用大孔树脂吸附法还成功地对水杨酸、对苯二甲酸、1, 2, 4-酸、4B 酸、2-萘酚、吐氏酸、1, 4-二羟基蒽醌、山梨酸和植物生长调节剂“7841”等几十种有毒有机废水进行处理和资源化, 取得了满意的效果。大部分项目在国内外未见文献报道, 有的已完成中试和试生产, 将为众多企业有机废水的有效治理与达标排放作出贡献。

3 超高交联大孔吸附树脂合成研究成果总结

(1) 用液体石蜡中的正构油或 200 # 溶剂汽油作为共聚反应的致孔剂, 交联度为 2% ~ 8% 的 S-DVB 共聚体经氯甲基化反应和傅氏后交联反应制得超高交联吸附树脂, 其比表面积在 1000 ~ 1500 m²/g 之间可人为调控, 最高可达 1800 m²/g;

(2) 在傅氏后交联反应过程中, 引入带有苯环或萘环的极性基团制得极性或弱极性的超高交联吸附树脂, 提高了树脂的极性与亲水性, 增强了树脂对水溶性较大的苯系、萘系等极性有机物的吸附选择性;

(3) 选用毒性较低的邻硝基乙苯或邻二氯苯代替硝基苯作为傅氏后交联反应的溶剂, 有利于改善工

厂生产环境和实现清洁生产。

4 固定床吸附工艺处理有毒有机化工废水研究成果总结

(1)将自行研制开发并实现工业化生产的超高交联吸附树脂用于有毒有机化工废水处理,开发成功苯酚、甲酚、卤代酚、对硝基酚、对氨基酚、2,3-酸、2-萘酚、苯乙酸、邻苯二胺和氟(氯)代甲苯等生产废水的处理工艺并实现工业化,取得了很好的效果,同时开发了双柱串联吸附、单柱逆向脱附的三柱连续使用固定床工艺并将其应用于工业化装置,不仅实现了工厂废水的有效治理与达标排放,而且可从废水中回收大部分有用物质,实现综合利用;

(2)根据有机产品生产工艺和有机物的性质,有针对性地开发低耗高效的资源回收方法以实现废水中有用物质的综合利用和资源化。

5 研究成果取得的效益和影响

本项目的研究及推广应用产生了显著的社会效益。主要表现在:

(1)环境效益。该项技术的开发应用,大大减少了向环境直接排放有毒有机污染物。据初步统计,全国目前已有二十多家精细化工企业采用该技术,每年可使一百多万吨高浓度有毒有机化工废水实现达标排放,并从废水中回收有机化工原料或产品一千多吨,这对保护环境和人民身体健康发挥了重要作用。例如由于2,3-酸生产废水的治理与资源化技术的推广应用,每年可使三十多万吨有毒有机废水实现达标排放,并可减少向长江、太湖、海河、黄浦江等水体排放有机物引起的COD约800吨,为保护这些水体作出了重要贡献;又如树脂吸附法处理对硝基酚钠生产废水技术的工业应用每年可减少向长江等水体排放有毒有机物产生的COD一千多吨。此外,树脂吸附法处理邻苯二胺生产废水、苯乙酸生产废水以及处理各类含酚废水等技术也在全国各地得到了工业应用,为各地的环境保护作出了积极贡献。

(2)循环经济、清洁生产和可持续发展。该技术集废水治理与资源化为一体,不仅可有效治理废水,而且可回收废水中2-萘酚、2,3-酸、对硝基酚、间甲酚、苯乙酸、盐酸、NaCl等有用物质,实现变废为宝,并可降低物耗和生产成本。这项技术的广泛应用不仅解决了众多企业的生存问题,而且为企业的进一步发展创造了条件,为企业贯彻循环经济、可持续发展理念、实施清洁生产提供了重要的技术支撑。

近几年来,随着复合功能树脂、丙烯酸系特种树脂等特种吸附剂的产生和应用^[30-33],树脂吸附技术在化工废水处理技术领域的应用得到了长足发展,特别在含高水溶性有机污染物废水处理方面取得了令人满意的成果。

结 论

以苯乙烯、二乙烯苯为原料通过悬浮共聚、氯甲基化及傅氏后交联反应可以制得比表面积及吸附容量高、孔径均匀、吸附选择性与机械强度好的超高交联大孔吸附树脂并使其实现工业化生产。同时,立足于废水治理与资源化相结合的原则,以染料、农药、医药等精细化工和轻工行业产生的大量苯系、萘系有机废水为研究对象,采用该类新型吸附树脂开发连续使用的固定床吸附处理工艺及资源回收利用方法,并将之投入工业应用,以达到有效治理有毒有机化工废水、严格控制有毒有机污染物排放并实现废水中有用物质的富集、回收和综合利用的目的,从而实现环境效益、社会效益与经济效益的统一,为保护生态环境、实现精细化工行业的可持续发展作出贡献。

参考文献:

[1] 高凤钗, 陈石登, 张晓平, 等. 化工环保, 1992, 12(2): 89.

[2] 李中和, 祝万鹏, 杨志华, 等. 环境科学, 1997, 18(1): 17.

[3] 云桂春. 水处理技术, 1986, 12(4): 194.

[4] 徐锡彪, 褚宏伟, 孙建中. 环境保护, 2001, 2: 17.

[5] Lin S H, Huang C Y. J Hazard Mater, 1999, A70: 21.

[6] 宾月景, 祝万鹏, 蒋展鹏, 等. 环境科学, 1999, 20(2): 42.

[7] Tang W Z, Huang C P. Water Res. 1995, 29(2): 745.

[8] 彭书传, 魏凤玉, 崔康平. 工业水处理, 1998, 18(1): 23.

[9] 贺启环, 方华, 张勇. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(9): 63.

[10] 刘东方, 丁耘, 李江华. 城市环境与城市生态, 1997, 2: 11.

[11] 何炳林, 黄文强 主编. 离子交换与吸附树脂, 上海科技教育出版社, 1995.

[12] 范延臻. 环境科学学报, 2001, 21(4): 385.

[13] Branquet C F. J Environ Engin. 2001, 127(10): 889.

[14] 王宏. 环境污染与防治, 2001, 23(5): 232

[15] 何炳林, 张全兴, 李效白, 等. 高分子通讯, 1980, (6): 328.

[16] 何炳林, 张全兴, 李效白, 等. 1981, 2(3): 397.

[17] 陈金龙, 沈春银, 刘定伦, 等. 高分子学报, 1994, (2): 168.

[18] Xu Z Y, Zhang Q X, Wu C L, Wang L S. Chemosphere, 1997, 35(10): 2269.

[19] 张全兴, 裘兆蓉, 周希圣, 等. 离子交换与吸附, 1989, 5(2): 95.

[20] Feng W G, Zhang Q X, Chen J L. Chin J React Polym, 1999, 8(1—2): 68.

[21] Pan B C, Chen J L, Zhang Q X, et al. Chin J React Polym, 1999, 8(1—2): 82.

[22] 周希圣, 徐鸽, 徐建平, 等. 江苏化工, 1990, 4: 46.

[23] 陈金龙, 张全兴, 徐建平, 等. 南京大学学报(自然科学版), 1995, 31(4): 598.

[24] 陈金龙, 张全兴, 徐建平, 等. 石油化工, 1995, 24(4): 223.

[25] 周日新, 许昭怡, 赵玉明, 等. 离子交换与吸附, 1995, 11(5): 402

[26] 陈金龙, 许昭怡, 赵玉明, 等. 离子交换与吸附, 1996, 12(2): 129.

[27] Xu Z Y, Zhang Q X, Fang H P. Critical Reviews in Environ Sci Technol, 2003, 33: 363.

[28] 张全兴, 黄杰, 裘兆蓉, 等. 离子交换与吸附, 1989, 5(3): 172.

[29] Pan B C, Xiong Y, Li A M, et al. React Funct Polym, 2002, 53(2—3): 63.

[30] Li A M, Zhang Q X, Zhang G C, et al. Chemosphere, 2002, 47: 981.

[31] Pan B C, Zhang Q X, Meng F W, et al. Environ Sci Technol, 2005, 39(9): 3308.

[32] 刘福强, 陈金龙, 费正皓, 等. 应用化学, 2003, 20(12): 1123.

[33] Long C, Zhang Q X, Chen J L. Adsorption Sci Technol, 2004, 22(8): 653.

Application of Polymeric Resin Adsorbent in Organic Chemical Wastewater Treatment and Resources Reuse

ZHANG Quan-xing, CHEN Jin-long, XU Zhao-yi, PAN Bing-cai^{*}, LI AI-min,
ZHANG Wei-ming, HAN Yong-zhong

(School of the Environment, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: In the present paper development of hyper-cross-linked resin adsorbent was summarized as well as its application in organic chemical wastewater treatment, including how to synthesize a hyper-cross-linked resin adsorbent, adsorption mechanism and its field application in chemical wastewater treatment such as from 2, 3-acid or *p*-nitrophenol production process.

Key words: Adsorption; Resin adsorbent; Fine chemicals; Wastewater treatment; Resource reuse