

文章编号: 2095-0411 (2011) 04-0028-04

1, 4-二羟基蒽醌废水中邻苯二甲酸的吸附回收^{*}

邱 滔, 阚明玺, 吕新宇

(常州大学 设计研究院, 江苏 常州 213164)

摘要: 通过研究 DY-001, XB-001, NDA-404 3 种树脂对 1, 4-二羟基蒽醌废水中邻苯二甲酸的吸附效果, 确定了 1, 4-二羟基蒽醌废水中邻苯二甲酸的回收的最佳工艺条件: 选用吸附树脂 NDA-404 作为废水处理使用, 在常温下控制废水的流速为 2BV/h, 吸附效果到达 93% 以上; 采用酸性乙醇洗脱液 (乙醇与 1mol/L 的盐酸按体积比为 2:1) 洗脱, 在微热的条件下控制流速为 1.5BV/h, 脱附效果可以达到 91.21%; 将洗脱液浓缩可得纯度较高的邻苯二甲酸晶体。

关键词: 树脂; 吸附; 脱附; 1, 4-二羟基蒽醌废水; 邻苯二甲酸

中图分类号: TQ 028.3

文献标识码: A

Study of the Recovery of *o*-Phthalic Acid in 1,4-Dihydroxy Anthraquinone Industrial Wastewater

QIU Tao, KAN Ming-xi, LV Xin-yu

(Institute of Design and Research, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Study of adsorption effect of *o*-Phthalic Acid by DY-001, XB-001 and NDA-404 macroreticular resin showed the best treatment. NDA-404 was used for wastewater treatment, at room temperature control, wastewater flow rate 2BV/h, the adsorption rate was above 93%. Used the mixture of cohol and 1mol/L hydrochloric acid (mixed with the ratio of 2:1) as desorption solution, the micro-heat conditions to 1.5BV/h speed of desorption, desorption effects can reach 86%. By heating evaporation, the high purity phthalic acid crystals will be cooled and filtered.

Key words: resin; adsorption; adsorbent; 1,4-dihydroxy anthraquinone wastewater; *o*-Phthalic Acid

1, 4-二羟基蒽醌是一种重要的染料中间体, 目前我国的大部分生产厂家仍采用传统方法^[1], 以硼酸为催化剂, 用对苯二酚或对氯苯酚与苯醌在浓硫酸中进行环合反应生成, 在其生产过程中产生 3 股含有高质量浓度邻苯二甲酸的酸性废水, 为 4 800—14 000mg/L, COD_{Cr} 约为 6 800—22 000mg/L, 且废水水量大、酸度高、色泽深、有刺激性气味, 若直接排放不仅造成严重的环境污染, 而且使大量的邻苯二甲酸白白流失^[2]。

邻苯二甲酸是重要的有机化工原料, 是生产邻苯二甲酸酯类增塑剂的主要原料, 同时也广泛应用于树脂合成纤维合成和药物合成等^[3]。一般的物化法、氧化法和生化法处理该股废水, 在降低废水 COD_{Cr} 的同时也会破坏邻苯二甲酸的结构, 使其不能有效回收。吸附法是一种低能耗的固相萃取分离方法, 在处理高浓度、难降解的有机工业废水这一领域取得了显著的效果, 并日益受到世界各国的重视。近年来, 随着超高交联大孔吸附树脂合成技术

^{*} 收稿日期: 2011-09-05

作者简介: 邱滔 (1967-), 男, 江苏常州人, 研究员。

的发展,具有多功能基团和优良孔结构的新型大孔树脂使吸附分离技术在水污染治理领域得到了广泛的应用^[4,5]。在我国,应用该方法治理高浓度难降解工业废水也有了许多成功的实例,现已有几十套工业装置投入运行。实践证明,该技术适用范围广、实用性好,吸附效率高,树脂再生容易,性能稳定,工艺简单,物耗、能耗较低,产生了显著的环境效益、社会效益和经济效益,有利于工业生产的可持续发展。

本文采用 DY-001, XB-001, NDA-404 三种超高交联大孔树脂对 1, 4-二羟基蒽醌废水中邻苯二甲酸的吸附效果进行了研究,选择吸附和脱附性能都较好的树脂用于废水处理,并确定了工艺条件。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NDA-404 树脂:南京大学制;DY-001 树脂:丹阳某单位;XB-001 树脂:常州某单位;98%浓硫酸:分析纯 AR,国药集团化学试剂有限公司;36%浓盐酸:分析纯 AR,国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠:分析纯 AR,国药集团化学试剂有限公司;1, 4-二羟基蒽醌废水:常州亚邦化工有限公司。

6×320mm、24×320mm 玻璃吸附柱:自制;AL-104 型电子分析天平:梅特勒-托利多仪器有限公司;GS53 型紫外分光光度计:上海棱光技术有限公司;索氏抽提器:上海申玻仪器公司;WRS-2 型微机熔点仪:上海申光仪器仪表有限公司。

1.2 邻苯二甲酸工作曲线的制定

准确称取 0.310 4g 邻苯二甲酸,用热的蒸馏水溶解后,完全转移到 1 000mL 容量瓶中,定容后称为甲溶液;吸取 10mL 甲溶液转移到 100mL 容量瓶中,加蒸馏水稀释至 100mL,称为乙溶液。取乙溶液在紫外分光光度计上程序寻找最大吸收波长。

利用紫外分光光度计制定样品稀释 100 倍标准工作曲线。取上述甲溶液 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5mL 到 10mL 的容量瓶中,分别标为 1#, 2#, 3#, 4#, 5# 样品,再各加入 1mL 的 0.05mol/L H₂SO₄,用蒸馏水定容。在最大吸收波长下测定各

样品的吸光度。

1.3 树脂预处理

将实验用吸附树脂用乙醇在索氏抽提器中反复回流提取,以去除其中所含的致孔剂、催化剂、反应溶剂等杂质,待提取器中冷凝下来的乙醇无色透明时停止抽提。再将树脂依次用蒸馏水、4%的盐酸溶液、蒸馏水、2%的氢氧化钠溶液、蒸馏水洗涤,重复洗涤两次,用 pH 试纸检测至洗涤液呈中性后,滤出树脂,晾干后于 80℃ 下真空干燥至恒重,置于干燥器中备用。

1.4 树脂吸附处理废水实验

将厂方提供的工业废水抽滤,去除少量悬浮物,滤液作为上柱液。

将经过预处理的树脂装柱,上柱液按 2 BV/h 的流速自上而下通过吸附柱,在吸附过程中取样跟踪,每两个床层取样一次,至树脂达到饱和和吸附。

先用去离子水洗出上柱液,控温 65℃,洗脱速率为 2BV/h,使用一定配比的 1mol/L 的盐酸溶液与 95%乙醇混合脱附剂将达到饱和和吸附的树脂进行洗脱,同时跟踪取样分析,根据分析结果确定洗脱终点。

将洗脱液蒸馏浓缩,在蒸馏至深红色絮状物析出,但是未有白色晶体析出时,停止蒸馏,趁热过滤出深红色絮状物体,将滤液冷却至室温,此时有大量的白色的晶体析出,悬浮于液体中,滤出白色晶体。

2 结果与分析

2.1 邻苯二甲酸标准工作曲线

经测定乙溶液在 279nm 处的光密度值最大,为最大吸收波长,因此检测波长为 279nm。稀释 100 倍的浓度-吸光度标准工作曲线如图 1 所示,标准曲线计算公式为:

$$\rho = \frac{A - 0.022}{0.00691} \times \text{稀释倍数 (mg/L)} \quad (1)$$

式中: A 为测定的吸光度值。

将预处理前后的废水样品各稀释 1 000 倍后,测吸光度均为 0.106 (归零后)。因此,废水预处理对邻苯二甲酸的影响可以忽略。经检测,原废水中邻苯二甲酸含量约为 14.269 稀释 100 倍 g/L。

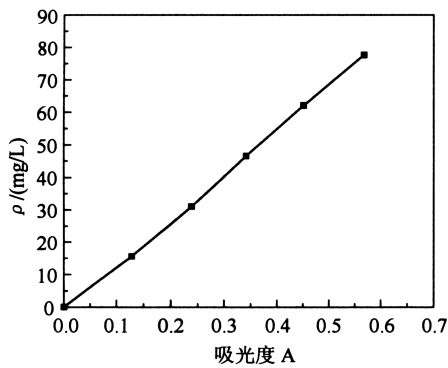


图 1 稀释 100 倍的质量浓度—吸光度标准工作曲线
Fig. 1 Diluted 100—fold concentration—absorbance standard curve

2.2 相同条件下 3 种树脂吸附性能的比较

树脂 DY-001, XB-001, NDA-404 各取 10g 的树脂, 体积为 15cm³, 取 10 倍于床层体积的废水进行吸附试验, 控制速度为 2BV/h, 在吸附过程中进行跟踪测试, 每 2 个床层取样 1 次, 通过紫外可见分光光度法来确定吸附后废水中邻苯二甲酸的含量。实验结果如图 2 所示。

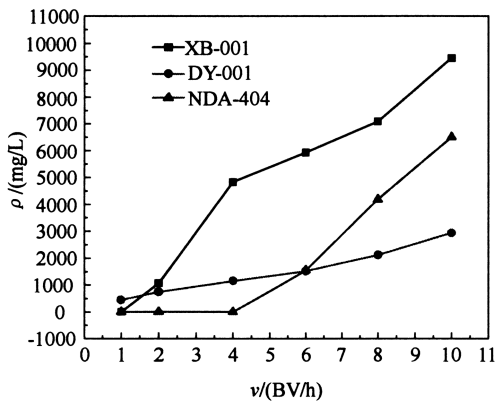


图 2 相同条件下 3 种树脂吸附性能的比较
Fig. 2 The performance comparison of three kinds of resin under the same conditions

由图 2 可知相同条件时 3 种树脂中 XB-001 树脂总体吸附效果最差; NDA-404 树脂吸附效果比较稳定, 总吸附率可达 93.48%; DY-001 树脂在前 4 倍床层体积时能达到完全吸附, 处理过的废水中邻苯二甲酸浓度几乎为零, 但处理到 4 倍床层体积时吸附效果明显减弱, 处理 10 倍床层体积废水总吸附率为 68.26%。因此, 3 种树脂相比较 NDA-404 总体吸附效果最好。根据 3 种树脂的吸附特点, 可将经 NDA-404 处理过的废水, 再次经过 DY-001 二级吸附柱。

2.3 流速对树脂吸附效果的影响

取 2 份 NDA-404 树脂各 10g (约 15mL),

都吸附 10 个床层的废水, 在相同的条件下改变吸附时的废水流速, 每隔两个床层取样一次, 采用紫外分光光度法分析实验结果。不同流速时树脂的吸附效果如图 3 所示。

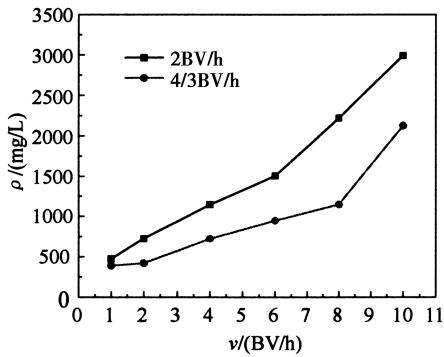


图 3 不同流速对树脂的吸附效果的影响
Fig. 3 The adsorption effect of different flow rate

根据树脂吸附时不同流速的比较性实验, 可以确定吸附时, 流速与吸附效果呈反比, 流速越慢, 吸附效果越好。由图 3 可看出流速为 2BV/h 时的吸附效果明显好于流速为 4/3BV/h 的吸附效果, 因此研究选定的废水流速为 2BV/h。

2.4 脱附剂的选择

由于单独使用乙醇脱附的效果不太理想, 树脂的再生效果很差, 因此本文研究了酸性乙醇和碱性乙醇的洗脱效果。用 0.001、0.01、0.1、1mol/L 盐酸溶液与无水乙醇按体积比为 1:2 混合制得不同酸度的酸性乙醇脱附液, 用 0.025、1mol/L 氢氧化钠溶液与无水乙醇按体积比为 1:2 混合制得不同碱度的碱性乙醇脱附液。在微热条件下, 控制流速为 1.5BV/h, 将达到饱和吸附的 NDA-404 树脂分别用上述制备的脱附液 30mL 进行脱附。实验结果如表 1 所示。

表 1 不同脱附剂脱附效果的比较

Table 1 The desorption effect of different desorption agents			
洗脱液	A	ρ/(mg/L)	脱附率/%
0.001 mol/L HCl+乙醇	0.968	13 718.24	64.56
0.01 mol/L HCl+乙醇	0.845	11 936.46	56.17
0.1 mol/L HCl+乙醇	1.005	14 254.22	67.07
1 mol/L HCl+乙醇	1.441	20 570.15	91.21
0.025 mol/L NaOH+乙醇	1.065	15 123.38	71.17
1 mol/L NaOH+乙醇	1.465	20 917.78	98.44

由表 1 可看出若采用酸性乙醇混合洗脱液洗脱 1 mol/L HCl 溶液与乙醇洗脱效果较好; 若采用碱性乙醇混合洗脱液洗脱 1mol/L NaOH 溶液与乙醇的洗脱效果较好。但碱性洗脱液在浓缩提取中产生大量的 NaCl 晶体, 且熔点高, 溶解性好, 稳定不

轻易发生反应，混在邻苯二甲酸的固体晶体中较为难以分离，只有通过使用乙醇的再次溶解，进行固液分离，然后再蒸馏提纯，得到较为纯净的邻苯二甲酸固体。而盐酸溶液与乙醇的混合液脱附液，蒸馏提纯时，混有的其他杂质几乎不存在，蒸馏时大部分盐酸挥发，残留在液体中的少量盐酸不会影响邻苯二甲酸的结晶（邻苯二甲酸在酸性条件下析出）。且蒸馏时由于乙醇沸点较低，可同时回收乙醇，可循环使用。且盐酸较为廉价，因此综合比较各方面因素确定使用 1mol/LHCl 溶液与乙醇的混合洗脱液用于树脂的脱附较好。

本研究经过实验确定，采用酸性乙醇（1mol/L 的盐酸溶液与无水乙醇体积比为 1：2）脱附，在微热的条件下控制流速为 1.5BV/h，脱附效果较好，可达到 91.21%。

2.5 邻苯二甲酸的回收提纯工艺

由上述实验结论，可确定如下邻苯二甲酸回收提取工艺^[6]，如图 4 所示。

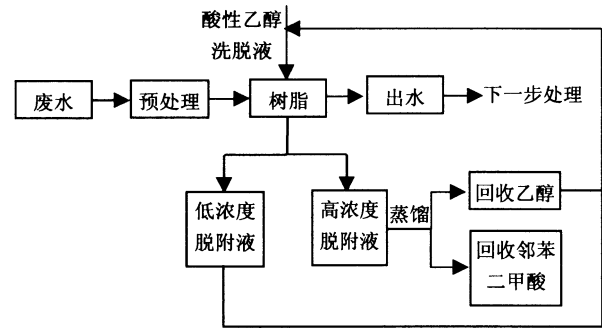


图 4 1, 4-二羟基蒽醌废水中邻苯二甲酸的回收工艺流程图
Fig. 4 Flow chart of the recovery of o-phthalic acid in 1, 4-dihydroxy anthraquinone wastewater

回收所得邻苯二甲酸晶体呈白色，含量约为 98.3%，经熔点仪检测，熔程为 189.1—191.3℃（纯邻苯二甲酸熔点为 191℃）。

3 结 论

由上述研究确定 1, 4-二羟基蒽醌废水中邻苯二甲酸的回收的最佳工艺条件：选用吸附树脂 NDA-404 作为废水处理使用，在常温下控制废水的流速为 2BV/h，吸附效果到达 93%以上；采用酸性乙醇洗脱液（乙醇与 1mol/L 的盐酸按体积比为 2：1）洗脱，在微热的条件下控制流速为 1.5BV/h，脱附效果可以达到 91.21%；将洗脱液浓缩可得纯度较高的邻苯二甲酸晶体。

参考文献：

[1] 李坤兰, 刘姗姗. 纺织用 1, 4-二羟基蒽醌染料的合成 [J]. 大连工业大学学报, 2009, 28 (4): 305—308.
[2] 吴建中. 1, 4-二羟基蒽醌的合成路线 [J]. 湖北化工, 1996 (1): 16—17.
[3] 张晓. 1, 4-二羟基蒽醌生产废水的治理与资源化研究 [D]. 南京: 南京大学, 2000.
[4] 孙兆祥. 乡镇企业化工产品生产技术 [M]. 北京: 北京师范大学出版社, 1995.
[5] 陆朝阳, 沈莉莉, 张全兴. 吸附法处理染料废水的工艺及其机理研究进展 [J]. 工业水处理, 2004, 24 (3): 12—16.
[6] 陈声宗. 化工设计 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.