

大孔吸附树脂处理促进剂 NS 生产废水的工艺研究

丁军委, 王玉娥, 郑建慧, 于文龙
(青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042)

摘要:研究了 H103 型大孔吸附树脂对促进剂 NS 生产废水处理的工艺过程, 探讨其吸附-脱附的最佳工艺条件, 脱附液再经蒸馏回收叔丁胺。实验结果表明: H103 型大孔吸附树脂对促进剂 NS 生产废水有良好的吸附-脱附效果。经 H103 型大孔吸附树脂吸附处理后, 促进剂 NS 生产废水中 COD 去除率达 97% 以上, 达到国家排放标准。对达到泄露点的树脂用甲醇进行脱附, 考察了脱附的最佳工艺条件, 树脂的脱附率达 96% 以上, 叔丁胺回收率达 95% 以上。证明该处理工艺可行。

关键词: 树脂吸附; 促进剂 NS; 废水处理

中图分类号: TQ225.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)04-0113-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.027

Treatment of industrial wastewater from production of accelerator NS with resin adsorption method

DING Jun-wei, WANG Yu-e, ZHENG Jian-hui, YU Wen-long

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: H103 type macroporous adsorption resin is studied in accelerator NS production wastewater treatment process. The optimum process conditions of adsorption-stripping, stripping liquid and recycling *tert*-butylamine through distillation is explored. The experimental results show that H103 type macroporous adsorption resin has good adsorption stripping effect on accelerator NS production wastewater. After adsorption treatment with H103 type macroporous adsorption resin, the removal rate of COD in accelerator NS production wastewater can achieve above 97%, which meets the national discharge standard. To achieve leak point for stripping with methanol, the optimum process conditions of stripping is also studied. Under the optimal condition, the stripping rate of the resin is more than 96% and the recovery rate of *tert*-butylamine is more than 95%, which proves the feasibility of the treatment process.

Key words: resin adsorption; accelerator NS; wastewater treatment

橡胶硫化促进剂 TBBS 也称 NS(以下简称促进剂 NS), 是一种迟效性次磺酰胺类促进剂和用途比较广泛的橡胶促进剂。近年来, 橡胶促进剂 NS 在国内的需求量在不断地增加, 相应地, 其生产过程中所引发的环境污染问题也越来越严重, 尤其是在生产废水方面所造成的问题不容忽视。虽然促进剂 NS 生产废水色度较低, 但含有大分子有机物, 性质稳定且含盐量高, COD 浓度高, 属于高浓度难降解的有机废水, 因此生化处理该类废水不可行^[1-2]。近年来, 吸附树脂因具有机械强度高, 吸附选择性好, 易脱附再生, 使用寿命长等特点应用于多种废水的处理中^[3-9], 但国内外关于使用大孔吸附树脂处理促进剂 NS 生产废水的文献报道甚少。

笔者采用 H103 型树脂处理促进剂 NS 生产废水, 具有良好的效果, 确定了较优的吸附-脱附工艺条件; 与此同时, 还有效地回收了有用物质叔丁胺。是一种绿色的处理方法, 有望实现工业化应用。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

H103 型吸附树脂, 安徽三星树脂科技有限公司生产; GDX-104 型吸附树脂, 天津树脂二厂生产; D101 型吸附树脂, 天津允开树脂科技有限公司生产; AB-8 型吸附树脂, 天津浩聚树脂科技有限公司生产; 甲醇、丙酮、 H_2SO_4 等均为分析纯。

LC-20A 型高效液相色谱, 日本岛津生产; HH-6 型化学耗氧量测定仪, 江苏江分电分析仪器有限公司生产; 分析天平, 济南上地电子科技有限公司生产; SHA-CA 水浴恒温振荡器, 杭州贵驰科技有限公司生产; HL-2S 恒流泵, 上海嘉鹏科技有限公司生产; $\Phi 14$ mm \times 160 mm 玻璃吸附柱和 $\Phi 18$ mm \times 210 mm 玻璃吸附柱, 自制, 带保温夹套。

1.2 实验方法

1.2.1 废水预处理

试验中所用的促进剂 NS 生产废水来自山东某

橡胶助剂厂,将废水调节至不同的 pH,静置 20 h,用布氏漏斗抽滤,滤液(以下简称上样液)备用。

1.2.2 分析方法

树脂吸附实验主要采用重铬酸钾法测量废水 COD 来考察影响吸附效果因素的最佳工艺条件^[10]。而树脂脱附实验中,所选脱附剂中有有机物,再使用测量 COD 的方法不可行。所以采用测量其中叔丁胺的质量分数来考察影响树脂脱附性能的最优工艺条件,采用高效液相色谱法(HPLC)测定叔丁胺质量分数。

1.2.3 树脂静态吸附实验

精确称取 4 种树脂 1.5 g 置于 4 个相同的 250 mL 锥形瓶中,分别加入相同体积的废水(废水 COD 均为 13 880 mg/g)。在相同温度条件下(25℃),于恒温振荡器中以 180 r/min 的速度振荡 10 h 后取样分析废水中 COD 值,从而研究不同吸附树脂对该废水的吸附效果,进而挑选出本实验合适的吸附树脂。用类似的办法探讨温度和废水 pH 对 H103 型树脂吸附效果的影响,从而确定该树脂吸附的最佳温度和最佳 pH。

1.2.4 树脂动态吸附及脱附实验

将不同 pH 的上样液在相同温度下以一定的流速通过装有 30 mL(湿体积)吸附树脂的玻璃柱($\Phi 14 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$),测定吸附流出液各级分的 COD 值,直至达到泄露点(流出液 COD 值 $\leq 300 \text{ mg/L}$)。然后根据所得数据作出树脂的动态吸附曲线,从而

确定树脂吸附的最优工艺条件。

吸附树脂在最佳工艺条件下吸附达到泄露点以后,对其进行脱附实验,并测定脱附流出液各级分叔丁胺质量分数,选出合适的脱附剂及其用量,以及脱附流速与温度。作出树脂的动态脱附曲线,从而找出树脂脱附的最优工艺条件。

1.2.5 叔丁胺回收实验

将所得脱附流出液蒸馏,收集其中的叔丁胺,并由 HPLC 测定叔丁胺的质量分数,计算回收率。

1.2.6 树脂稳定性实验

在最佳工艺条件下进行连续 9 次吸附-脱附实验,研究 H103 型树脂的稳定性。

2 实验结果与讨论

2.1 树脂静态吸附实验结果

2.1.1 吸附树脂的选择

不同吸附树脂(GDX-104 型吸附树脂、H103 型吸附树脂、D101 型吸附树脂、AB-8 型吸附树脂)在相同条件下(树脂为 1.5 g,温度为 25℃,废水 COD 为 13 880 mg/g)的吸附结果如表 1 所示。从表 1 中可以得知,对于促进剂 NS 废水,H103 型吸附树脂的吸附效果最好,而且效果显著,故选用 H103 型吸附树脂来处理该废水。

表 1 不同树脂对废水中 COD 的静态吸附效果

树脂种类	GDX-104	H103	D101	AB-8
静态吸附量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	31	85	58	52

(上接第 112 页)

- [2] 王永飞,华贲,李亚军. 炼厂干气的综合利用研究[J]. 现代化工,2008,28(2):69-74.
- [3] Aguado S, Bergeret G, Daniel C, et al. Absolute molecular sieve separation of ethylene/ethane mixtures with silver zeolite A[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(36):14635-7.
- [4] 梅华,胡成刚,刘晓勤,等. 乙烯-乙烷分离吸附剂的研究进展[J]. 南京化工大学学报:自然科学版,2000,22(2):74-78.
- [5] 卢信清,许春慧,张富民,等. 碱处理制备介孔-微孔沸石分子筛的影响因素及其应用研究进展[J]. 化工进展,2014,33(08):2038-2043.
- [6] 刘冬梅,翟玉春,马健,等. 碱改性 ZSM-5 分子筛及脱硫性能的研究[J]. 中国稀土学报,2015,33(1):39-47.
- [7] 杨祖保. 吸附剂原理与技术[M]. 马丽萍译. 北京:高等教育出版社,2010:36-39.
- [8] 石冈,林秀英,范煜,等. ZSM-5 分子筛的脱硅改性及加氢改性性能[J]. 燃料化学学报,2013,41(5):589-600.
- [9] Fathi S, Sohrabi M, Falamaki C. Improvement of HZSM-5 performance by alkaline treatments: Comparative catalytic study in the

MTG reactions[J]. Fuel, 2014, 116:529-537.

- [10] Groen J C, Mouljin J A, Pérez-Ramírez J. Desilication: On the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16(22):2121.
- [11] Mei C, Wen P, Liu Z, et al. Selective production of propylene from methanol: Mesoporosity development in high silica HZSM-5[J]. Journal of Catalysis, 2008, 258(1):243-249.
- [12] 李聆昕,刘昊然,杨龙龙,等. Ga/ZSM-5 催化剂上乙醇芳构化研究[J]. 当代化工,2015,(2):240-242.
- [13] Zhao L, Gao J, Xu C, et al. Alkali-treatment of ZSM-5 zeolites with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios and light olefin production by heavy oil cracking[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(3):414-420.
- [14] 谢有畅,唐有祺. 氧化物和盐类在分子筛内外表面及孔穴中的自发分散及其应用[J]. 北京大学学报:自然科学版,1998,(2/3):302-308.
- [15] 胡涛,丁杰杰,刘飞,等. 硅烷偶联剂改性凹凸棒黏土用于乙烯/乙烷分离的性能研究[J]. 天然气化工,2012,37(3):14-17. ■

2.1.2 pH对树脂吸附性能的影响

用适当浓度的HCl和NaOH溶液调节废水的pH,在相同实验条件下,不同pH对H103型树脂的吸附性能的影响如图1所示。由图1可以看出,pH=7时树脂的静态吸附量最大,所以原废水(pH=7.5)抽滤后可以直接上柱吸附。其中:

静态吸附量(mg/g) = $[\Delta C \times V(\text{废水}) \times 10^{-3}] / m(\text{树脂})$

式中, ΔC 为水样质量浓度的变化,mg/L。

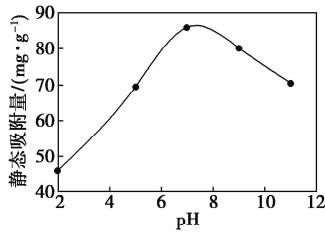


图1 流出液COD随废水pH的变化曲线

2.1.3 温度对树脂吸附性能的影响

将促进剂废水分别在15、25℃和35℃的条件下进行静态吸附,结果如表2所示。由表2可见,温度的升高会导致树脂的吸附量减小。由吸附理论可知^[11],吸附过程是放热过程,所以温度升高不益于吸附。此外,促进剂NS在溶液中的溶解度随温度的升高而增大,也不益于吸附。综合两者,常温下吸附能够达到良好的吸附效果,同时可降低能耗,符合绿色工艺的理念。

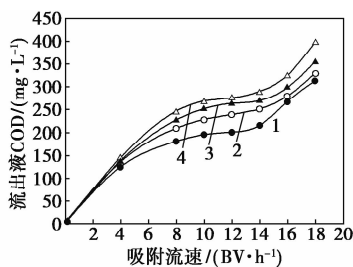
表2 不同温度下树脂静态吸附量

温度/℃	15	25	35
静态吸附量/(mg·g ⁻¹)	90.5	85.7	80.3

2.2 树脂动态吸附及脱附实验结果

2.2.1 流速对树脂动态吸附性能的影响

采用1、2、3 BV/h和4 BV/h(BV为树脂床层体积)4种不同流速在相同实验条件下(25℃,废水COD为13 880 mg/g)进行动态吸附,结果如图2所示。由图2可以看出,吸附速度越慢,吸附效果越



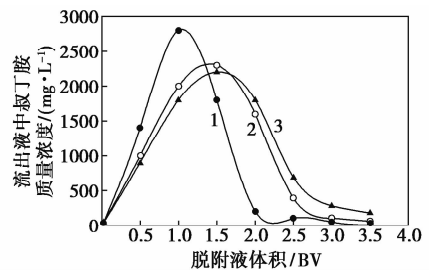
1—1 BV/h;2—2 BV/h;3—3 BV/h;4—4 BV/h

图2 流出液COD值随吸附流速的变化曲线

佳。低流速时,吸附树脂与溶质分子间能够充分接触,对溶质分子粒扩散和膜扩散有利,而且树脂吸附工作量大,稳定。综合考虑吸附速度和吸附处理量,选择流速为3 BV/h。当树脂对于废水的处理量超过16 BV时,吸附流出液的COD大于300 mg/L。故H103型树脂对促进剂NS废水的最优处理量为16 BV/批。

2.2.2 脱附剂的选择

利用甲醇、丙酮和0.5 mol/L NaOH溶液对已达到泄露点的吸附树脂进行脱附再生,结果如图3所示。由图3可见,以甲醇为脱附剂对树脂进行脱附再生,更多的有机物进入到脱附液中,即脱附再生效果最好。此外,也有利于叔丁胺的回收。

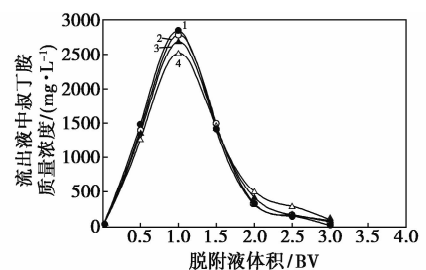


1—甲醇;2—丙酮;3—0.5 mol/L NaOH

图3 不同脱附剂对H103型吸附树脂的脱附曲线

2.2.3 脱附剂流速对树脂动态脱附性能的影响

以甲醇为脱附剂对树脂进行脱附再生,考察流速(0.5、1、1.5、2 BV/h)对树脂脱附效果的影响,结果如图4所示。由图4可见,在脱附剂低流速时,吸附树脂脱附效果更明显,其脱附峰值聚集,而且达到相同脱附效果所用的脱附剂量小;随脱附剂流速增大,其脱附峰变矮变宽且存在一定程度的拖尾,达到相同脱附效果所用的脱附剂量随之增大。综合考虑脱附效果和脱附剂用量,选择脱附剂流速为1 BV/h,脱附剂用量为2.5 BV。

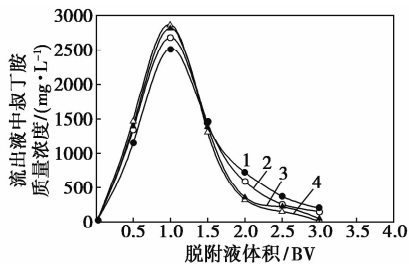


1—0.5 BV/h;2—1.0 BV/h;3—1.5 BV/h;4—2.0 BV/h

图4 流出液叔丁胺质量浓度随脱附剂流速的变化曲线

2.2.4 温度对树脂动态脱附性能的影响

分别对吸附达到泄露点的树脂进行脱附再生研究,考察了温度(25、40、60、80℃)对吸附树脂脱附性能的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,吸附树脂动态脱附性能随温度升高而提高。根据吸附理论可知,吸附过程中伴随着热量释放,降低温度反而有利于吸附。相反,温度升高也将会造成系统的能耗增加。因此,选择最佳脱附温度为 60℃。



1—25℃;2—40℃;3—60℃;4—80℃

图 5 流出液中叔丁胺质量浓度随脱附温度的变化曲线

2.2.5 树脂稳定性试验

利用 H103 型树脂对促进剂 NS 废水处理的最优工艺条件为:原废水抽滤后直接上柱吸附,温度为室温(25℃),吸附流速为 3 BV/h,废水处理量为 16 BV/批;以甲醇为脱附剂,脱附流速为 1 BV/h,温度为 60℃。

在最优工艺条件下,连续进行 9 批稳定性实验,考察 H103 型树脂对促进剂 NS 生产废水处理的稳定性及回收促进剂 NS 的效果,结果如表 3 所示。由表 3 可知,改性 H103 型树脂处理该废水吸附-脱

表 3 吸附-脱附稳定性实验结果

批次	上柱液总 COD/(mg·L ⁻¹)	流出液总 COD/(mg·L ⁻¹)	去除率/%	上柱液叔丁胺质量浓度/(mg·L ⁻¹)	流出液叔丁胺质量浓度/(mg·L ⁻¹)	脱附液叔丁胺质量浓度/(mg·L ⁻¹)	回收率/%	脱附率/%
1	13860	285	97.94	3014	18	2881	95.59	96.16
2	13714	302	97.80	3045	28	2901	95.27	96.15
3	13880	315	97.73	3019	21	2879	95.36	96.03
4	13890	307	97.79	3027	29	2890	95.47	96.40
5	13911	277	98.00	3030	27	2891	95.41	96.27
6	13853	310	97.76	3028	30	2895	95.61	96.56
7	13869	292	97.89	3008	16	2881	95.78	96.29
8	13846	317	97.71	3001	15	2877	95.87	96.35
9	13881	301	97.83	3018	25	2880	95.43	96.22

附性能稳定,平均 COD 去除率达到 97% 以上,脱附率≥96%,叔丁胺平均回收率可达 95% 以上。而且,在使用过程中树脂并没有破碎现象,其机械强度良好。

3 结语

(1) 促进剂 NS 生产废水是一种高浓度、难降解的有机废水,采用 H103 型树脂处理该废水可使 COD 值从 13 880 mg/L 降到 300 mg/L 以下,COD 总去除率达到 97% 以上,废水中的有用物质叔丁胺回收率可以达到 95% 以上。不仅使废水达到国家排放标准,还回收了产品促进剂 NS,实现废物资源化,符合环保观念。

(2) 在室温下,废水抽滤后可直接上柱吸附,吸附流速为 3 BV/h,废水处理量为 16 BV/批;以甲醇为脱附剂,在脱附流速为 1 BV/h,脱附温度为 60℃ 的条件下对树脂进行脱附再生;树脂连续套用 9 批次,机械强度好。所以,用该树脂来处理促进剂 NS 生产废水可行。

(3) 对吸附后出水中的无机盐回收利用仍需要进一步研究。

参考文献

- [1] 侯小刚,张显球,王力友,等. 橡胶促进剂 CBS 废水处理的初步试验[J]. 南京师范大学学报(工程技术版),2002,2(2):66-68.
- [2] 陈云,古文炳. 橡胶促进剂 NOBS 废水处理工程实践[J]. IM&P 化工矿物与加工,2003(2):33-36.
- [3] 许月卿,赵仁兴,白天雄,等. 大孔吸附树脂处理含磺胺废水的研究[J]. 离子交换与吸附,2003,19(2):163-169.
- [4] 张晓,张全兴,陈金龙. 树脂吸附法处理含邻苯二甲酸的废水[J]. 石油化工,2000,29(11):140-146.
- [5] 李洁莹,陈金龙,费正浩,等. 大孔吸附树脂对邻甲酚的吸附行为研究[J]. 离子交换与吸附,2004,20(5):430-437.
- [6] 李银周,武胜岩,李付利. NDA-150 树脂在含酚废水处理中的应用[J]. 河北冶金,2012,(5):58-60.
- [7] Bautista L F,Plata M M,Aracil J, et al. Application of an effective diffusion model to the adsorption of Aspartame on functionalized divinylbenzene-styrene macroporous resins[J]. Journal of Food Engineering,2003,59(2/3):319-325.
- [8] 张全兴,王勇,李秀娟,等. 树脂吸附法处理硝基苯和硝基氯苯生产废水的研究[J]. 化工环保,1997,17(6):323-326.
- [9] 陈金龙,许昭怡,赵玉明,等. 树脂吸附法处理五氯酚钠生产废水[J]. 离子交换与吸附,1996,12(2):129-135.
- [10] 国家环保局编. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1990.
- [11] 何炳林,黄文强. 离子交换与吸附树脂[M]. 上海:科技教育出版社,1995. ■