

研究论文

# 树脂吸附法处理苯甲醇生产废水

陈良<sup>1</sup>, 潘丙才<sup>2</sup>, 张全兴<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>南京林业大学环境工程系, 江苏 南京 210037; <sup>2</sup>南京大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

**摘要:** 研究了树脂吸附法处理苯甲醇生产废水, 考察了树脂吸附-脱附的影响因素, 并优化了工艺参数。结果表明, 超高交联大孔吸附树脂 JX-101 对苯甲醇具有良好的吸附-脱附性能, 废水经固定床吸附工艺处理后, 苯甲醇浓度从  $14000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  降至  $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , COD 从  $34000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  降至  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以下, 苯甲醇和 COD 去除率均超过 99%, 出水水质达到国家一级排放标准, 同时还可以从废水中回收得到纯度高达 85% 的苯甲醇。该技术工艺操作简便, 运行稳定可靠, 为苯甲醇生产废水的治理和资源化提供了实验依据。

**关键词:** 苯甲醇; 树脂; 吸附; 废水处理; 资源化

中图分类号: O 647.3; X 783

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157(2007)05-1220-05

## Treatment of wastewater from benzyl alcohol production with resin adsorption

CHEN Yiliang<sup>1</sup>, PAN Bingcai<sup>2</sup>, ZHANG Quanxing<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China;

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China)

**Abstract:** An adsorption process to treat the wastewater from benzyl alcohol production with hyper-crosslinked macropore resin was studied. The factors, including pH, temperature, flow rate, desorption reagent, etc that influenced the adsorption-desorption process were investigated. Based on the investigation, the process parameters for the treatment were optimized. The results showed the hyper-crosslinked macropore resin JX-101 exhibited excellent adsorption-desorption performance for benzyl alcohol. Through the fixed-bed adsorption process under optimal conditions, the concentration of benzyl alcohol in the wastewater was reduced from  $14000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  to  $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and COD was reduced from  $34000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  to less than  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . The removal rate of benzyl alcohol and COD was over 99%, and the effluent quality met National Discharge Standard. Furthermore, benzyl alcohol in the wastewater could be recovered, with purity of 85%. The process is convenient and could be steadily run, which provides the experimental basis for the treatment and resource reuse of benzyl alcohol production wastewater.

**Key words:** benzyl alcohol; resin; adsorption; wastewater treatment; resource reuse

2006-03-27 收到初稿, 2006-08-09 收到修改稿。

联系人及第一作者: 陈一良 (1978-), 男, 助教。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20274017)。

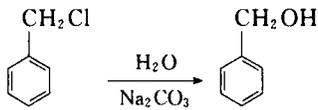
Received date: 2006-03-27.

Corresponding author: CHEN Yiliang. E-mail: cylfne@163.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20274017).

# 引 言

苯甲醇 (又称苄醇、 $\alpha$ -羟基甲苯) 是用途十分广泛的精细化工产品, 它是极有用的定香剂, 可直接用于配制香皂和日用化妆品, 还用作食品添加剂、涂料溶剂、照相显影剂、聚氯乙烯稳定剂、合成树脂和纤维的助溶剂、维生素 B 注射液的溶剂等, 亦可用来制取苄基酯或醚的中间体<sup>[1-2]</sup>。苯甲醇常规的生产方法是以氯苄为原料, 在碱催化作用下加热水解而得, 基本的化学反应为<sup>[1]</sup>



在生产过程中会排放出大量废水, 浓度高、毒性大, 流失于其中的苯甲醇含量很高 (通常大于  $12000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 废水中还含有大量无机盐 (主要是  $\text{NaCl}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 可生化性极差, 一般难以直接进行生化处理。化工废水因其成分复杂、浓度高、含盐量多、毒性大、难以生物降解等特点, 一直以来都是国内外环保界公认的治理难题, 苯甲醇废水是一种典型的、难以治理的化工废水, 其治理方法目前为止国内外极少有报道。自 20 世纪 70 年代以来, 随着高分子合成和吸附分离技术的不断发展, 树脂吸附法处理废水的研究亦逐渐深入, 由于其处理效率高、性能稳定、易实现资源化等优点, 在化工废水的治理中日益受到重视<sup>[3]</sup>。此外, 无机盐的存在对树脂吸附废水中的有机物通常具有正效应<sup>[4-5]</sup>, 因而生化处理中的不利因素对于树脂吸附却是有利的, 这也更加凸显了树脂吸附法处理高含盐量有机废水的优势。本文系统研究了树脂吸附法处理苯甲醇生产废水, 考察了吸附脱附的影响因素, 并优化了工艺参数, 废水经处理达到国家一级排放标准, 且成功地回收了废水中的有用物质苯甲醇。该技术方法的工艺过程如图 1 所示。

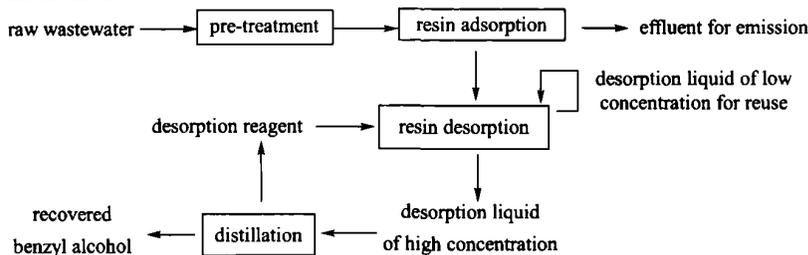


图 1 苯甲醇废水处理工艺流程

Fig 1 Process flow to treat benzyl alcohol wastewater

# 1 实验材料和方法

## 1.1 废水来源及水质

实验所用废水来自武汉某苯甲醇生产厂家, 水量约  $106 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ , 水质情况见表 1。

表 1 苯甲醇废水水质概况

Table 1 Characteristics of benzyl alcohol wastewater

Appearance	pH	COD / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Benzyl alcohol / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Benzaldehyde / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Salt
colorless and a bit cloudy	8.8	34000	14000	< 1	11.2%

## 1.2 实验材料

BT01-100 蠕动泵, 保定兰格恒流泵有限公司; THZ-82 恒温振荡器, 江苏金坛市医疗器械厂; CS50F-SP 超级数显恒温器, 重庆四达实验仪器有限公司; TOG-5000 总有机碳测定仪, 日本岛津公司; Waters600 高效液相色谱仪, 美国 Waters 公司; 玻璃吸附柱 ( $\phi 16 \times 320$ , 带保温夹套), 自制; 大孔弱碱性吸附树脂 NDA-88、NDA-99 和超高交联大孔吸附树脂 JX-101, 南大-戈德环保科技有限公司; 甲醇 (A. R), 南京化学试剂一厂。

## 1.3 实验方法

(1) 废水预处理 原废水偏碱性, 略浑浊, 用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{NaOH}$  调节 pH 至实验预定值, 过滤后即树脂吸附水样。

(2) 吸附树脂的筛选 实验前所有树脂用无水乙醇在索氏抽提器中回流洗涤 8 h 以上, 而后于  $60^\circ\text{C}$  下烘干至恒重, 置于干燥器中备用。准确称取 3 种树脂各  $1.0000 \text{ g}$  于  $250 \text{ ml}$  锥形瓶中, 分别加入  $100 \text{ ml}$  吸附水样, 置于恒温振荡器中振摇 24 h ( $25^\circ\text{C}$ ,  $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 测定吸附平衡时废水的 COD 值, 筛选出最佳吸附树脂。

(3) pH 对树脂吸附的影响 将废水样调节至

pH = 3、5、7、9、11，用筛选出的树脂进行静态平衡吸附实验，测定废水吸附前后的 COD 值，考察 pH 对树脂吸附的影响，确定最佳 pH 值。

(4) 固定床动态吸附脱附实验 将预处理后的废水样以一定的流量通过装有 10 ml 树脂（湿体积，树脂粒径为 0.3~1.0 mm）的玻璃吸附柱，测定吸附流出液各个级分的苯甲醇含量，作出动态吸附曲线，考察吸附温度、吸附流量等因素对树脂吸附的影响，确定最佳吸附工艺条件；选择适宜的脱附剂，在一定温度下以预定流量通过树脂床层，对达到吸附终点的树脂进行解吸，考察脱附剂用量、脱附流量、脱附温度等因素对树脂脱附的影响，确定最佳脱附工艺条件。

(5) 吸附脱附稳定性实验 在最优吸附脱附工艺条件下，连续进行若干批次吸附脱附实验，测定吸附出水苯甲醇含量，计算苯甲醇脱附率，考察废水处理工艺的稳定性。

#### 1.4 分析方法

COD，重铬酸钾法<sup>[6]</sup>；TOC，TOC-5000 总有机碳测定仪；苯甲醇、苯甲醛，高效液相色谱法，流动相为甲醇/水 = 48/52，检测波长 254 nm；无机盐，质量法<sup>[6]</sup>。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 吸附树脂的筛选

实验测得 NDA-88、NDA-99、JX-101 三种树脂静态吸附平衡时的 COD 吸附容量分别为 793 mg · g<sup>-1</sup>、714 mg · g<sup>-1</sup>、859 mg · g<sup>-1</sup>。苯甲醇在水中以分子形态存在，主要靠 van der Waals 力吸附到树脂上，比表面积是影响吸附量的最主要因素（3 种树脂的比表面积分别为 906、819、934 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>）。此外，JX-101 较 NDA-88 和 NDA-99 具有更多的微孔体积，这也会增强其吸附能力<sup>[7-8]</sup>。因此，选择 JX-101 作为废水处理的吸附树脂是最适宜的。

### 2.2 pH 对树脂吸附的影响

用 JX-101 树脂进行静态平衡吸附实验，结果表明废水 pH 对树脂吸附去除 COD 影响不大，这是因为苯甲醇为非电解质，pH 值对其在废水中的存在形态没有影响，苯甲醇主要靠 van der Waals 力吸附到树脂表面。因而，原废水（pH = 8.8）无需调节 pH，过滤后直接上柱吸附即可。

## 2.3 固定床动态吸附脱附实验

### 2.3.1 树脂吸附的影响因素

(1) 温度对树脂吸附的影响 吸附流量为 3 BV · h<sup>-1</sup>（BV=bed volume，下同）时不同温度下的吸附穿透曲线如图 2 所示。由图 2 可知，温度降低时吸附效果略有提高，这是因为苯甲醇在 JX-101 上的吸附是放热的物理吸附过程<sup>[9]</sup>。由于 10~40 °C 范围内温度对废水处理效果影响并不大，考虑到经济简便，室温下吸附即可。

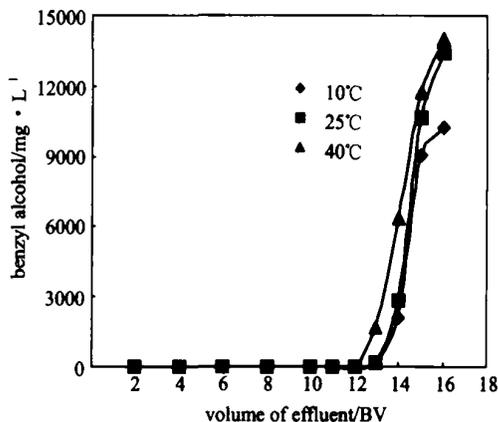


图 2 不同温度下的吸附穿透曲线

Fig. 2 Effects of temperature on adsorption

(2) 吸附流量对树脂吸附的影响 室温下，不同流量时的吸附穿透曲线如图 3 所示。由图 3 可知，吸附流量越低苯甲醇去除效果越好，这是因为吸附流量低有利于吸附质分子的粒扩散和膜扩散，吸附更加充分<sup>[10]</sup>。从图中可以看到，2 BV · h<sup>-1</sup>和 3 BV · h<sup>-1</sup>流量时吸附树脂均在 14 BV 左右穿透，而 4 BV · h<sup>-1</sup>流量时吸附树脂在 12 BV 左右即达穿透点，综合考虑处理效果、处理成本和水质稳定性等因素，选择吸附流量为 3 BV · h<sup>-1</sup>是适宜的，相应的处理量为每批次 13 BV。此时前 13 BV 出水苯甲醇平均浓度低于 25 mg · L<sup>-1</sup>，能够满足废水处理的要求。

### 2.3.2 树脂脱附的影响因素

(1) 脱附剂及用量对脱附的影响 苯甲醇与甲醇、乙醇、乙醚、丙酮、氯仿等互溶<sup>[1-2]</sup>，考虑到甲醇成本相对较低，且易与苯甲醇分离，故选择甲醇为脱附剂。在温度为 40 °C、流量为 1 BV · h<sup>-1</sup>的条件下，用甲醇和水对树脂进行解析，不同脱附剂用量对应的苯甲醇脱附率见表 2。由表 2 可知，甲醇用量为 1 BV 时脱附率偏低，无法保证树脂吸附能力完全恢复，而甲醇用量为 2 BV、3 BV 时脱

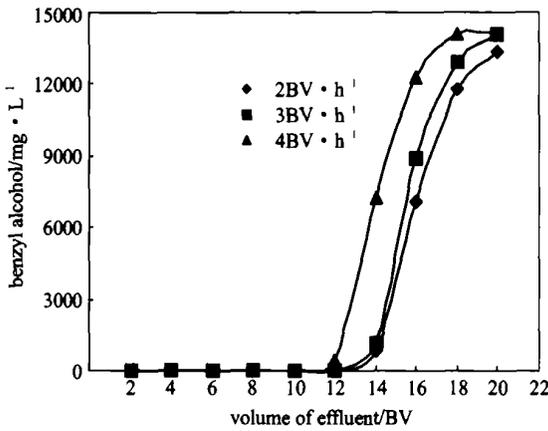


图 3 不同流量时的吸附穿透曲线

Fig 3 Effects of flux on adsorption

附率均达到 100%。因而, 选用 2 BV 甲醇+ 3 BV 水进行脱附即可达到满意的效果。

表 2 脱附剂用量对苯甲醇脱附的影响

Table 2 Effects of desorption reagent dosage on desorption efficiency of benzyl alcohol

Desorption-reagent dosage	Desorption rate/ %					
	0~ 1BV	1~ 2BV	2~ 3BV	3~ 4BV	4~ 5BV	Total
10 ml methanol + 30 ml water	69.1	11.2	3.1	0.7	0.05	84.2
20 ml methanol + 30 ml water	69.4	32.0	0.8	0.03	0.01	102.2
30 ml methanol + 30 ml water	68.5	32.3	1.6	0.04	0.01	102.4

(2) 脱附温度对脱附的影响 脱附剂为 2 BV 甲醇+ 3 BV 水、脱附流量为 1 BV · h<sup>-1</sup> 的条件下, 不同温度对应的苯甲醇脱附率见表 3。由表 3 可知, 温度高有利于脱附, 因为脱附是吸附的逆过程, 温度升高削弱了吸附作用力, 还有利于吸附质分子自树脂表面至脱附剂中的扩散和溶解过程<sup>[10]</sup>。从表中可以看到, 20℃时脱附率偏低, 30、40℃时脱附率均达到 100%, 故选择脱附温度为 30℃即可。

表 3 温度对苯甲醇脱附的影响

Table 3 Effects of temperature on desorption efficiency of benzyl alcohol

Temperature / °C	Desorption rate/ %					
	0~ 1BV	1~ 2BV	2~ 3BV	3~ 4BV	4~ 5BV	Total
20	60.6	30.9	2.7	0.04	0.07	94.31
30	68.4	33.5	0.4	0.1	0.02	102.4
40	70.3	32.7	0.5	0.04	0.01	103.5

(3) 脱附流量对脱附的影响 脱附剂为 2 BV 甲醇+ 3 BV 水、温度为 30℃的条件下, 不同脱附流量对应的苯甲醇脱附率见表 4。由表 4 可知, 流量降低时脱附率有所提高, 因为流量低时苯甲醇的扩散和溶解过程长、脱附更加充分。从表中可以看到, 流量小于 1.2 BV · h<sup>-1</sup> 时脱附率接近 100%, 考虑到脱附效果和吸附-脱附时间的均衡, 选择脱附流量为 1.2 BV · h<sup>-1</sup>。

表 4 脱附流量对苯甲醇脱附的影响

Table 4 Effect of flux on desorption efficiency of benzyl alcohol

Flux / BV · h <sup>-1</sup>	Desorption rate/ %					
	0~ 1BV	1~ 2BV	2~ 3BV	3~ 4BV	4~ 5BV	Total
1	68.4	32.5	0.4	0.1	0.02	101.4
1.2	67.6	31.2	0.8	0.06	0.01	99.7
1.5	64.9	29.3	0.7	0.07	0.02	95.0

2.3.3 吸附-脱附稳定性实验及出水水质分析 在优化的工艺条件下连续进行若干批次吸附-脱附实验, 结果见表 5。由表 5 可知, 出水苯甲醇含量低于 25 mg · L<sup>-1</sup>, 脱附率接近 100%, 树脂吸附-脱附运行稳定可靠、树脂机械强度良好。分析所有批次出水的平均水质, 进、出水水质比较见表 6, 由表 6 可见, 出水无色透明, COD、苯甲醇、苯甲醛的去除率均超过 99%, 出水达到国家一级排放标准。

表 5 吸附-脱附稳定性实验结果

Table 5 Results of test for stability of adsorption-desorption

Batch number	Benzyl alcohol in effluent / mg · L <sup>-1</sup>	Desorption rate/ %
1	0	99.4
2	13	104
3	13	96.1
4	25	106
5	5	95.4
6	9	108
7	23	96.1
8	14	99.4
9	9	104
10	25	99.3
11	23	99.5
12	11	105

### 2.4 脱附液资源化

从 2.3.2 节中脱附实验可以看到, 苯甲醇几乎全部集中在甲醇脱附液中, 且高效液相色谱分析结果

表 6 吸附处理前后水质比较

Table 6 Effluent quality compared to influent

Item	Appearance	pH	COD /mg·L <sup>-1</sup>	Benzyl alcohol /mg·L <sup>-1</sup>	Benzaldehyde /mg·L <sup>-1</sup>
influent	colorless and a bit cloudy	8.8	34000	14000	< 1
effluent	colorless and transparent	8.8	< 100	< 25	0
removal rate	—	—	> 99.7%	> 99.8%	100%

表明甲醇脱附液成分较为单一，这为苯甲醇的分离创造了条件。采用蒸馏的方法分离回收苯甲醇，所设定的工艺条件为：甲醇脱附液先常压蒸馏脱溶（苯甲醇和甲醇常压下的沸点分别为 205.3℃ 和 64.7℃<sup>[11]</sup>），溜出液甲醇重复用作脱附剂，为了提高分离效果，并防止苯甲醇高温下氧化变质，脱溶后改为减压蒸馏（26 kPa，该压力下苯甲醇的沸点为 145℃<sup>[11]</sup>），得到较高纯度的苯甲醇。通过高效液相色谱分析得知，苯甲醇纯度大于 85%，总回收率约为 75%，回收的苯甲醇可直接用作工业原料或进一步提纯。另外，水洗脱附液中的苯甲醇含量非常低，可套用作下一批水洗脱附剂。

### 3 结 论

(1) 超高交联大孔吸附树脂 JX-101 对苯甲醇具有良好的吸附-脱附性能，经固定床吸附工艺处理后，出水无色透明，苯甲醇含量降至 25 mg·L<sup>-1</sup>，COD 小于 100 mg·L<sup>-1</sup>，去除率均超过 99%，出水水质达到国家一级排放标准。

(2) 最佳吸附工艺条件为：废水过滤后即上柱吸附，吸附流量为 3 BV·h<sup>-1</sup>，温度为室温，处理量为每批次 13 BV。最佳脱附工艺条件为：脱附剂为 2 BV 甲醇+ 3 BV 水，温度为 30℃，脱附流量为 1.2 BV·h<sup>-1</sup>。

(3) 苯甲醇脱附率达到 100%，高浓度甲醇脱附液通过蒸馏的方法回收苯甲醇，溜出液甲醇重复用作脱附剂，回收得到的苯甲醇纯度大于 85%，总回收率约 75%。

(4) 该工艺操作简便，运行稳定可靠，不仅使苯甲醇生产废水得到有效治理，而且成功地回收了废水中的苯甲醇，实现了环境效益和经济效益的统一，是一项值得开发和推广的技术。

### References

- [1] Li Jiaju (李家驹). Practical Fine Chemical Thesaurus (实用精细化工辞典). Beijing: Chinese Light Industry Press, 2000: 658-659
- [2] Zhang Sigui (张思规). Fine Organic Chemical Production Technical Handbook (精细有机化学品技术手册). Beijing: Science Press, 1992: 280-281
- [3] Zhang Quanxing (张全兴), Chen Jinlong (陈金龙), Xu Zhaoyi (许昭怡). Application of polymeric resin adsorbent in organic chemical wastewater treatment and resources reuse. *Polymer Bulletin* (高分子通报), 2005 (4): 116-121
- [4] Hassan A Arafat, Marcus Franz, Neville G Pinto. Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon. *Langmuir*, 1999, 15 (18): 5997-6003
- [5] Xiao Xin (肖信), Chen Bingren (陈炳稔), Qu Yanmei (屈炎梅). The effect of external added salts on adsorption of acetic acid on D354 resin by potentiometry. *Chemical Industry Times* (化工时刊), 2005, 19 (11): 9-12
- [6] National Environment Protection Bureau. Analysis Method for Water and Wastewater (水和废水监测分析方法). Beijing: Chinese Environmental Science Press, 2002: 210-213
- [7] Zhang Yanhao (章燕豪). Adsorption Action (吸附作用). Shanghai: Shanghai Science and Technology Literature Press, 1989: 134-136
- [8] Li Aimin, Zhang Quanxing, Zhang Gencheng. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent. *Chemosphere*, 2002, 47 (9): 981-989
- [9] Wang Xuejiang (王学江), Zhang Quanxing (张全兴), Li Aimin (李爱民). Adsorption of salicylic acid from aqueous solution by NDA-100 macroporous resin. *Acta Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报), 2002, 22 (5): 658-660
- [10] Roop Chand Bansal, Meenakshi Goyal. Activated Carbon Adsorption. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005: 102-120
- [11] Liu Guangqi (刘光启), Ma Lianxiang (马连湘), Xing Zhiyou (邢志有). Chemical Physical Property Calculate-Chart Handbook (化工物性算图手册). Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 310-316