

芳香磺酸类有机化工废水处理研究进展

龙超 张全兴 陈金龙

(南京大学环境学院环境工程系, 南京 210093)

摘要 本文综述了芳香磺酸类有机化工废水的污染特征和处理方法的现状, 特别对高级氧化法、络合萃取法、液膜萃取法及树脂吸附法的研究进展作了重点阐述。

关键词 有机磺酸 废水 治理

Progress of organo-sulfonic acid manufacturing wastewater treatment

Long Chao Zhang Quanying Chen Jinlong

(Department of Environmental Engineering, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract Review on the characteristics of organo-sulfonic acid manufacturing wastewater and the recent development of treatment methods, especially the progress in advanced oxidation process, complexation extraction and polymeric resins adsorption was presented.

Key words organo-sulfonic; wastewater; treatment

1 引言

有机芳香磺酸及其衍生物是重要的精细化学品, 广泛用作合成催化剂、乳化剂、润滑油添加剂、离子交换树脂以及其他多种专用化学品的原料, 它们也是制备酚类化合物、染料、医药、皮革鞣剂和杀虫剂等的重要中间体, 有关这类化合物的用途不断得到开发并受到广泛重视^[1]。芳香族磺酸一般是生物难降解物质^[2,3], 可生化性差, 高水溶性和强极性使富含该类物质的废水用一般的絮凝、萃取和吸附法难以有效处理, 所以该类废水一直是工业废水治理的难题; 同时低辛醇/水分配系数 ($\log K_{ow} < 2.2$)^[4] 显示, 芳香族磺酸化合物在水环境具有很高流动性, 容易造成水体污染, 因此, 对该类废水的治理已引起广泛关注。针对这一难题, 国内外科学工

作者开展了一系列研究工作, 本文将对高级氧化法、络合萃取法、液膜萃取法及树脂吸附法处理芳香磺酸类有机化工废水的研究进展作重点阐述。

2 芳香族磺酸类有机化工废水的特征

表1为几种典型芳香磺酸类有机化工生产废水的水质。该类废水具有以下几个主要特征。

2.1 污染物浓度高

芳香族磺酸化合物带有亲水性的磺酸基, 其水溶性较大, 废水中的有机物浓度(以COD表示)高达几万 mg/L, 一般还含有大量的无机盐。以DSD酸(4,4'-二氨基-对苯乙烯 2,2'-二磺酸)生产废水为例, COD高达27 040 mg/L, Na₂SO₄等无机盐的质量分数高达14%^[5]。

表1 几种典型芳香族磺酸类生产废水

废水	COD(mg/L)	颜色	pH	含盐量
DSD酸生产废水 ^[5]	27 040	棕黑色	1—2	14%
J酸生产废水 ^[6]	20 000—60 000	深棕色	0.5—1.5	50—150g/L
荧光素生产废水 ^[24]	22 940—76 340	褐色	1.85—6.8	—
2-萘酚生产废水 ^[8]	32 200—48 500	深棕色	2—4	17.6%—30%
H酸生产废水 ^[14]	60 000	深黑色	2—3	250g/L Na ₂ SO ₄

2.2 酸性强

芳香族磺酸类有机化工废水常为强酸性,如J酸(2-氨基-5-萘酚-7-磺酸)生产废水的pH约为0.5—1.5^[6]

2.3 色泽深

芳香族磺酸类有机化工废水一般都呈深棕色至深黑色,色度极高。

2.4 不易生物降解

这类废水大多BOD₅/COD比值极低,可生化性差,难以用一般生化法处理。

3 芳香族磺酸类有机化工废水的处理技术

芳香磺酸系列化合物的一个显著特点是高水溶性和亲水性,例如对甲苯磺酸25℃时水中的溶解度为68g/L,而1,5-二萘磺酸则高达111g/L,普通絮凝、萃取及吸附等方法很难有效处理富含该类物质的废水。汪绍昆等^[7]探索了用冷冻分离法处理J酸生产废液,但能耗大、运行费用高。应用浓缩法处理2-萘酚生产废水,可回收废水中50%的2-萘磺酸钠,但同样存在能耗高等缺点。^[8]陈其昌^[9]用聚矾类膜处理γ酸(2-氨基-8-萘酚-6-磺酸)和T酸(1-氨基-3,6,8-三磺酸)废水,原水COD分别从32200mg/L和52900mg/L降到21980mg/L和34290mg/L,截留率仅为31.7%和35.18%。Joery等^[10]分离选育出具有高降解性能的假单胞菌(*Pseudomonas*)应用于多取代芳香族磺酸物质的降解,但生化法明显的缺点是微生物对营养物质、pH、温度等条件有一定要求,难以适应芳香磺酸类有机工业废水水质波动大、盐含量高及毒性大等特点。

值得提及的是,目前对芳香族磺酸类有机化工生产废水治理的研究工作,较多地集中于高级氧化法、络合萃取法、液膜萃取法和树脂吸附法。

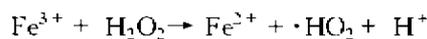
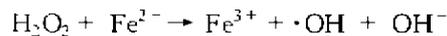
3.1 高级氧化法

化学氧化法可使化合物的结构转变,色度降低,降低COD和TOC,提高BOD₅/COD比值,目前环境科学领域研究最活跃的是应用高级氧化技术(AOP)来处理高浓度、难以生物降解的废水,在水溶液中产生以羟基自由基为主的强氧化自由基,快速分解难降解污染物,并显著提高废水的可生化性^[11]。用于芳香磺酸类有机化工废水处理的高级氧化技术主要有以下几种

3.1.1 Fenton 试剂氧化法

Fenton 试剂氧化法属于均相催化氧化法,它用

H₂O₂ 为氧化剂,Fe²⁺ 为催化剂,在酸性溶液中发生下列反应:



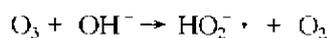
整个反应体系关键是通过Fe²⁺在反应中起激发和传递作用,使链反应能持续进行,直至H₂O₂耗尽。反应中激发出氧化能力仅次于F₂的羟基自由基(·OH),对于芳香族物质来说,·OH基的作用是破坏芳香核,形成脂肪族化合物,后者在大多数情况下比取代的芳香物可生化降解性好,随后,脂肪族化合物向无机物质形态转化,转化的程度与H₂O₂的剂量有关。

Fenton 试剂氧化法不仅可有效降低芳香磺酸类有机化工废水的COD值,而且可明显地提高其BOD₅/COD比值。蒋展鹏等^[12]对吐氏酸(2-氨基-1-萘磺酸)染料中间体废母液萃取液用Fenton 试剂进行处理,每吨废水中投加30% H₂O₂ 4L,绿矾FeSO₄·7H₂O 1.35kg,可使COD值从990mg/L降到162mg/L,达到染料工业废水排放标准。云桂春等^[13]研究发现,在pH=3, H₂O₂/Fe²⁺=10/1(摩尔比)的条件下,非生化降解的有机染料蒽醌-2-磺酸在H₂O₂/Fe²⁺体系中可氧化为可生化降解的产物。文献也报道了H₂O₂/Fe²⁺可提高H酸(1-氨基-8-萘-3,6-二磺酸)^[14]、DSD酸^[15]和对甲苯磺酸^[16]废水的可生化性,为生化法深度处理该类废水提供了可能性。

由于芳香族磺酸有机物在Fenton 试剂氧化过程中,磺酸基团被羟基取代后,降低了有机物的水溶性,可提高混凝处理的效率^[14]。因此,应用Fenton 试剂氧化—混凝法处理H酸^[14]、2-萘磺酸钠^[17]和DSD酸^[15]等废水取得了良好的效果,总COD去除率达到90%以上。

3.1.2 臭氧氧化法

臭氧氧化法在近20年来的废水处理中得到较多关注,在碱性条件下,臭氧和水中有机物主要通过自由基反应来降解有机物,OH⁻诱发O₃产生羟基自由基的过程如下:



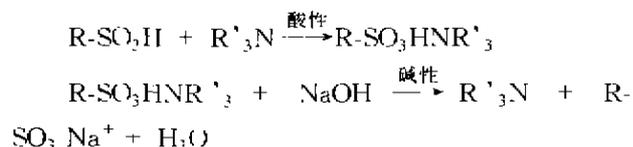
臭氧对不同分子结构的芳香磺酸类物质具有不同的氧化降解效率。祝万鹏等^[18]用臭氧处理染料

中间体 1-氨基蒽醌废水(COD = 16 000mg/L), O_3 投加量为 20g/L, COD 去除率可达 90%, 而对于 DSD 酸生产废水(COD = 22 900mg/L), 用臭氧来分解 DSD 酸氧化母液中有机物是十分困难的, 即使 O_3 投加量为 10g/L, COD 的去除率也仅为 30%; 但 O_3 可明显提高两股废水的可生化性, O_3 投加量为 6—7.5g/L 时, BOD_5/COD 比值可提高到 0.3。Gilbert^[19] 系统地研究了臭氧对芳香族磺酸的氧化性能, 发现臭氧能明显改善该类化合物的生物降解性, 当废水的 COD 去除率为 60%—70% 时, BOD_5/COD 比值可提高到 0.4, 具有很好的可生化性。为增强臭氧氧化效率, 臭氧往往与催化剂、 H_2O_2 、Fe、UV 等相结合, 如文献[20]报道, 以 Ni-Fe-Urea-2 为催化剂、 O_3 为氧化剂催化氧化吐氏酸废水(COD = 15 000mg/L), 投加 O_3 量为 0.8mg/L 废水, COD 去除率 > 50%, 而没有催化剂时, COD 去除率 < 30%。

除了 Fenton 试剂和臭氧氧化法外, 湿式氧化法^[9] 和光催化氧化法^[21] 也被用来处理芳香族磺酸类废水。高级氧化技术用于处理芳香族磺酸类有机化工废水具有适应性强、能快速和较彻底地降解有机物或提高废水的可生化性的特点, 但 AOP 的主要问题是反应条件比较苛刻, 运行费用高。Fenton 试剂和臭氧氧化法药剂消耗量大, 催化剂无法回收; 湿式氧化法需要高温、高压设备, 能耗大; 光催化氧化反应选择性差, 废水浊度高时透光率低, 处理难以见效。因此, 进一步改善反应条件, 降低运行费用, AOP 有望成为经济有效的废水处理技术。

3.2 萃取法

芳香族磺酸化合物属强 Lewis 酸, 其酸性接近于无机酸, 水溶性大, 用普通萃取法难以凑效, 络合萃取法则对该种废水具有较好的处理效果^[22, 23]。络合萃取法处理芳香族磺酸类有机化工废水是利用胺类化合物特别是叔胺类萃取剂能与芳香磺酸类化合物形成络合物而脱离水相的机理。在碱性条件下, 络合物又会发生分解反应, 使萃取剂得到再生。



仇蕾等^[22] 应用此法处理含有较多强水溶性磺酸类等物质的荧光废水, 在 pH = 1、废水: 萃取剂 N235: 稀释剂(煤油) = 20: 2: 5(体积比)条件下,

COD 去除率可达 91%—98%, 色度去除率为 99.8%; 鲁军等^[5] 使用同样的萃取剂 N235 和稀释剂(煤油)对主要成分为 4, 4'-二硝基-对苯乙烯 2, 2'-二磺酸的 DSD 酸生产废水进行处理, 当 pH = 1、萃取剂和稀释剂按废水: 萃取剂 N235: 稀释剂(煤油) = 20: 2: 5(体积比)比例投加时, COD 去除率为 86.4%; 对高浓度丁酸废水应用络合萃取法进行处理, COD 去除率可达 95%^[6]。

液膜分离技术是新开发的可应用于废水治理的萃取技术, 在表面活性剂的作用下将萃取剂制成油包水型的液珠, 污染物在载体作用下透过膜层进入萃取内相, 分层后将萃取相破乳即可得到浓缩液, 同时回收有机相。应用液膜萃取法处理 4-硝基甲苯-2-磺酸^[25] 和丁酸^[26] 生产废水取得较好的效果, 并可回收利用其中的 99.4% 的 4-硝基甲苯-2-磺酸和 96% 的丁酸, 证明液膜萃取法也是适用于芳香磺酸类有机工业废水的治理方法。

络合萃取法和液膜萃取法处理芳香磺酸类有机化工废水, 是选用了与待分离回收物质发生化学反应的萃取剂进行化学萃取, 因此, 具有良好的选择性、单向迁移性及快速高效等特点, 达到消除污染和回收资源的双重目的。但萃取过程中可能存在着有机溶剂的溶解和夹带而流失到水相, 不仅使运行成本增加, 同时还可能因潜在的有毒污染物造成新的污染。

3.3 树脂吸附法

吸附法以其能够选择性地富集某些化合物而受到广泛关注, 它是利用多孔固体物质具有的高比表面积或所具有的功能基团, 通过分子间作用力, 对废水中的污染物进行有效的分离, 采用的吸附剂有活性炭、粉煤灰、改性纤维素、粘土矿物、硅胶和树脂等。芳香族磺酸化合物一般是强极性, 在广泛的 pH 范围内以离子态存在, 很难被疏水性的吸附剂吸附, 比如在工业水处理中被大量使用的活性炭^[27]。

自 20 世纪 60 年代以来, 随着大孔结构离子交换树脂和吸附树脂的出现, 大孔树脂克服了活性炭等吸附剂所存在的缺点, 较好地解决了吸附选择性差、解吸再生困难和物理化学稳定性差等问题, 已被广泛应用于有机废水的治理^[28, 29]。针对芳香磺酸类有机化工废水的特点, 科学工作者合成出具有不同物理和化学结构的大孔树脂用来处理该类废水并取得了良好的效果。

Ulrich 等^[30] 用离子交换树脂去除废水中带有

磺酸基的萘系化合物,去除率为44%。树脂用碱液再生可回收有用的物质。采用含有羧基等极性基团的大孔吸附树脂CHA-101^[31]对芳香磺酸类有机化工废水进行处理,取得了满意的结果。徐鸽等^[32]采用大孔吸附树脂CHA-101处理氨基丁酸废水(COD=40 000mg/L),COD去除率为60%左右;用大孔吸附树脂CHA-101处理含2-萘磺酸钠16 276mg/L的染料中间体废水,2-萘磺酸钠去除率可达75%,并可回收产品质量达二级品的2-萘磺酸^[33];对吐氏酸生产废水用CHA-101树脂进行处理也取得较好效果,吐氏酸浓度从1346mg/L降到215mg/L^[34]。Zhang等^[35]用自制的大孔吸附树脂ND910对 β -萘磺酸钠工业废水(COD值为20 000—40 000mg/L)进行治理和资源化研究,COD去除率达89%以上, β -萘磺酸钠去除率达95%以上,并可回收废水中98%以上的 β -萘磺酸钠。

树脂吸附法处理废水具有工艺简单、操作方便,利于综合利用和变废为宝等特点,在保护环境的同时回收了资源,是处理芳香磺酸类有机工业废水的有效方法之一。今后,合成具有高吸附容量、高选择性的大孔树脂是该法处理芳香磺酸类有机化工废水的研究重点。

4 结 语

高级氧化法通过多种途径加强了传统氧化法的处理效果,提高了降解有机物的效率,但所需的氧化剂或催化剂往往价格较贵,导致治理费用较高;萃取法和树脂法则实现了废水治理和资源化的统一,不仅可使COD值大幅度降低,而且可从废水中回收宝贵的原料或中间体。由于高浓度芳香磺酸类有机工业废水种类繁多、成分复杂,很难用一种方法对该类废水进行有效的治理,高级氧化法、络合萃取法、液膜萃取法和树脂吸附法可作为芳香磺酸类有机工业废水互为补充的高效预处理手段,但对该类废水的进一步深处理,往往需要与生物处理技术等相结合,才能取得令人满意的效果。

参 考 文 献

- [1] 裘元春. 化工百科全书(第7卷). 北京: 化学工业出版社, 1994. 671—679
- [2] 王菊思等. 某些芳香化合物生物降解性研究. 环境科学学报, 1995, 15(4): 407—415
- [3] Greim H. et al. Toxicity and ecotoxicity of sulfonic acids: structure-activity relationship. Chemosphere, 1994, 28(12): 2203—2236
- [4] Loos R. et al. Analysis of aromatic sulfonates in water by solid-phase extraction and capillary electrophoresis. J. Chromatography A, 1998, 822: 291—303
- [5] 鲁军等. 用络合萃取法对磺酸型有机废水进行预处理的研究. 化工环保, 1995, 15(2): 67—72
- [6] 李中和等. 高浓度丁酸废液资源化技术研究. 环境科学, 1997, 18(1): 17—19
- [7] 汪绍昆等. 丁酸生产废液冷冻分离的研究. 化工环保, 1990, 10(1): 21—23
- [8] 经再英. 2-萘酚生产废水的处理. 化工环保, 1991, 11(3): 157—161
- [9] 陈其昌. γ 酸和T酸废水综合治理初探. 江苏化工, 1992, (3): 44—46
- [10] Joery B. et al. Microorganism culture decomposing polysubstituted aromatic hydrocarbons and their use in biological sewage plants. Ger. Offen. DE3 225 885, 12, Jan. 1984
- [11] 温东辉等. 高浓度难降解有机废水的催化氧化技术发展. 环境科学, 1994, 15(5): 88—91
- [12] 蒋展鹏等. 化学氧化法处理资源回收后的J-酸和吐氏酸染料中间体废液. 环境科学, 1997, 18(4): 35—37
- [13] 云桂春等. 用 H_2O_2/Fe^{2+} 处理含蒽醌-2-磺酸(ASA)染料废水的实验研究. 水处理技术, 1987, 13(4): 193—199
- [14] Zhu W. P. et al. Application of ferrous-hydrogen peroxide for the treatment of H-acid manufacturing process wastewater. Wat. Res., 1996, 30(12): 2949—2954
- [15] 祝万鹏等. $H_2O_2-Fe^{2+}$ 法处理DSD酸生产氧化母液的研究. 环境科学, 1995, 16(1): 19—22
- [16] Birgit S. et al. Oxidative degradation of p-toluensulfonic acid using hydrogen peroxide. Chemosphere, 1999, 38(5): 1035—1047
- [17] 彭书传等. $H_2O_2-Fe^{2+}$ 法处理 β -萘磺酸钠生产废水的研究. 工业水处理, 1998, 18(1): 23—25
- [18] 祝万鹏等. 臭氧氧化法处理染料中间体1-氨基蒽醌和DSD酸生产废水. 化工环保, 1994, 14(5): 268—273
- [19] Gilbert E. Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by example of substituted aromatic substances. Wat. Res., 1987, 21(10): 1273—1278
- [20] 朱世云等. 有机染料废水处理研究进展. 上海环境科学, 2000, 19(8): 396—398
- [21] Kiwi J. Role of oxygen at the TiO_2 interface during photodegradation of biologically difficult-to-degrade anthraquinone-sulfonate dyes. Environmental Toxicology and Chemistry, 1994, 13(10): 1569—1575