

对氨基酚废水处理工艺的研究

王艳勇,孙成俊,董中朝,胡小春,赵英达
(中国人民解放军防化指挥工程学院化工所,北京 102205)

[摘要] 对由硝基苯催化氢化生产对氨基酚(PAP)产生的废水提出了新的治理方案,并对其进行了深入的研究,同时也提供了相应的治理工艺。结果表明,废水经过处理完全可满足国家废水的排放标准。该方案要旨如下:于室温、中性条件下,在对氨基酚废水中加入甲醛(甲醛与PAP物质的量比为2),静置24h,滤除生成的不溶性聚合物,再将废水经KMnO₄氧化、活性炭吸附即可达到国家排放标准。相应的工艺简便可行、运行稳定。

[关键词] 废水处理;对氨基酚;活性炭

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2002)06-0026-03

Study of the technique on removing p - aminophenol from wastewater

WANG Yan-yong, SUN Cheng-jun, DONG Zhong-chao, HU Xiao-chun, ZHAO Ying-da

(The Chemical Engineering Institute, Institute of Chemical Defence, Beijing 102205, China)

Abstract: A new method of the removal of p - aminophenol wastewater is studied, while the nitrobenzene produced p - aminophenol by catalytic hydrogenation, and the techniques of removing p - aminophenol are recommended. The result shows that it can reach the requirement of China wastewater discharge standard. The detail of this method is adding formalin to the wastewater by the mol ratio of 2 (formalin/p-aminophenol) 25, pH = 7. Filter the mixture out after 24 h. Then the filtrate is oxidized by KMnO₄ and absorbed by active carbon. Thus the result shows that the technique is easy and reliable.

Key words: wastewater treatment; p - aminophenol; active carbon

对氨基酚(PAP)是一种应用广泛的精细化工中间体,主要用于医药、橡胶、染料、饲料、石油、摄影等行业^[1,2]。

PAP的LD₅₀为2 000 mg/kg,在欧洲已被列为有害物质^[3]。随着PAP开发规模的加大和国家环保意识的增强,生产PAP所产生的大量有机废水已经受到广泛关注和严格监测,其处理达标与否已成为限制PAP工艺继续开发的关键问题。由于PAP在结构、组成上的特殊性,采用一般含酚废水的去除方法来处理PAP生产废水效果较差,运行费用高。为此,近年来国内外对PAP废水处理逐渐重视,多种含PAP废水的处理方法相继见诸报道^[4-17]。

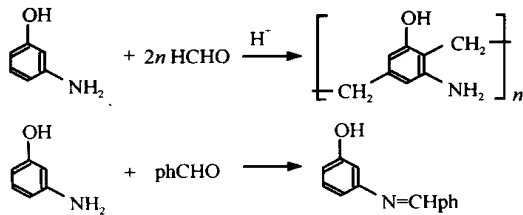
硝基苯催化氢化生产PAP工艺每生产1 t PAP将产出近10 t含酚废水,其中氨基酚含量约10~15 g/L,硫酸铵含量约160 g/L。且废水中的氨基酚含量约有近一半为邻氨基酚,所以在已见报导的专利中很少有将此废水中的PAP回收至生产体系中的方案。从1990年至今,我所一直致力于PAP工艺的研究与改进工作,也曾进行过萃取法回收废水中PAP的研究。发现经萃取后废水中氨基酚含量从

15 g/L降至1 g/L左右,再经活性炭吸附即可满足国家排放标准,萃取液中的氨基酚则经反萃返回主工艺。此方案的中试试验表明,该工艺对操作要求高,反萃液用量较大,而且因没有分离邻氨基酚的步骤,反萃液返回主工艺对产品纯度的影响还有待于作进一步的评估。该方案处理废水的原料成本核算约1 000元/t,很难为厂家接收。故继续研究、探索新的含氨基酚废水的治理方案是十分必要的。

从2000年2月下旬始我所确定采用以化学法为主的,治理含PAP废水的新方案及相应工艺。即利用甲醛与氨基酚反应生成不溶性聚合物,使PAP的含量降至1 g/L,再经活性炭吸附,或以化学氧化法使残存的氨基酚完全无机化,则废水的酚含量进一步被降至 50×10^{-6} g/L,完全可满足国家的排放标准。该治理含PAP废水的方案迄今尚未见到报道。

1 原理

含PAP废水的化学处理法主要是利用氨基酚与甲醛的缩合反应,生成不溶性聚合物;或使氨基酚与苯甲醛反应生成溶解度很小的席夫碱,以提高其萃取效率或直接以席夫碱沉淀除去之,反应式如下:



2 实验方法

于试管中加入一定量的含 PAP 废水,滴加适量甲醛溶液,用涡旋混合器充分混和后置于试管架静置至规定时间,滤出固体,由重氮法测定反应前后的氨基酚含量,确定 PAP 的去除率。

3 结果与讨论

3.1 试验条件的确定

表 1 甲醛用量试验

甲醛与 PAP 的物质的量比	0.25	0.5	0.75	1	2	5
残余的 PAP 质量浓度 / (g L ⁻¹)	5.21	3.59	2.39	1.60	0.71	0.63
PAP 的去除率 / %	41	59	73	82	92	92

注:反应温度为室温,每次取含 PAP 的废水 20 mL,质量浓度为 8.76 g/L,反应静置时间为 24 h。

表 1 数据表明,当体系中甲醛与 PAP 的物质的量比超过 2 1 时,PAP 浓度不再有明显变化。试验还表明甲醛的过量加入对废水的 COD 值的增高有一定影响,见表 2。而且贮存的 PAP 中试废水(发黑)比新鲜制备的小试废水更易生成不溶性沉淀,这可能和新鲜制备的 PAP 小试废水中有较多的亚硫酸氢钠有关。

表 2 甲醛加入量对废水 COD 值的影响

甲醛与 PAP 的物质的量比	0	2	3	4
残余的 PAP 质量浓度 / (g L ⁻¹)	10.30	0.84	0.48	0.46
废水的 COD / (mg L ⁻¹)	24 700	8 380	11 300	15 000

注:反应温度为室温,每次取含 PAP 的废水 20 mL,质量浓度为 10.30 g/L,反应时间 24 h。

研究发现,甲醛虽能较大地降低废水中 PAP 含量,且 PAP 的去除率一般在 90% 以上,但它对废水 COD 值的最佳去除率却仅为 66%,并且随甲醛用量的增加,其 COD 值还有进一步上升的趋势。现已基本认定,处理后的废水其 COD 的组成除残余的氨基酚外,还有过量的甲醛以及部分未沉淀的聚合物。综合考虑甲醛对去除氨基酚的效果及其对废水 COD 值的影响,试验中甲醛的加入量与废水中氨基酚的物质的量比可确定为 2。

试验中发现:甲醛几乎在加入废水的瞬间就生成不溶性聚合物沉淀,从表 3 数据可以看出随着水溶液中 PAP 浓度的下降,其生成聚合物的速度也随

表 3 废水与甲醛的反应时间试验

作用时间 / h	0.5	1	2	4	6	8	12	24	48
残余的 PAP 质量浓度 / (g L ⁻¹)	1.61	1.33	1.22	1.12	1.10	1.05	0.99	0.970	0.89
PAP 的去除率 / %	84	87	88	89	89	90	90	91	91

注:反应温度为室温,每次取含 PAP 废水 20 mL,质量浓度为 10.30 g/L,甲醛与 PAP 的物质的量比为 2 1。

之下降。当反应时间大于 24 h,虽然此时滤出聚合物沉淀后,废水在置放过程中仍有少量不溶性沉淀生成,但当质量浓度小于 1 g/L 时,用延长反应时间来降低废水中的氨基酚含量是很不经济的。

为最终使含酚的 PAP 生产废水能满足国家排放标准,在滤去甲醛-氨基酚沉淀后,将氨基酚含量降至 1 g/L 以下的废水又进行了吸附法处理和氧化法处理试验。同时也进行了联合法(以氧化法作为二次处理)的试验。试验结果见表 4。

表 4 低浓度废水的氧化法与吸附法处理试验

	活性炭吸附 [*]	KMnO ₄ 氧化 ^{**}	联合法 ^{***}
最终氨基酚含量 / (g L ⁻¹)	0.18	0.08	0.05
初始 COD 值 / (mg L ⁻¹)	10 840	10 840	10 840
最终 COD 值 / (mg L ⁻¹)	3 820	2 700	2 420

注:反应温度为室温,每次取含 PAP 的废水 20 mL,其质量浓度为 1.21 g/L,反应搅拌时间为 20 min; * 活性炭加入量为 0.25 g; * * KMnO₄ 加入量为 0.1 g; * * * 先氧化,KMnO₄ 加入量为 0.1 g,后吸附,活性炭加入量为 0.25 g。

我所过去做静吸附实验确定活性炭对 PAP 的吸附容量为 186 mg/g,与其对苯系物的吸附值相比较,还有较明显的差距。但由表 4 数据,可以发现 KMnO₄ 法在降低废水中的氨基酚含量及其 COD 值方面较优于活性炭吸附法,且该反应生成的 MnO₂ 沉淀可与废水中生成的聚合物分离,因此在具体实施中可以优先考虑使用联合法。即以适量的 KMnO₄ (约为氨基酚物质的量的 80% ~ 90%) 对废水进行氧化处理,过滤沉淀后再采用活性炭吸附。现有试验数据可以证明采用联合法处理低浓度 PAP 废水,其氨基酚可降至 50 × 10⁻⁶ g/L,基本达到国家排放标准。但目前我们对氨基酚被 KMnO₄ 氧化的终产物的结构以及活性炭对这些物质的吸附性能较差和废水的 COD 值仍有些偏高原因尚不清楚。

3.2 对废水处理工艺的建议

3.2.1 概况及工艺方案

一个年产 2 000 t PAP 的工厂,每天产出近 70 t 质量浓度为 10 ~ 15 g/L 含氨基酚废水,先经与甲醛反应,生成不溶性聚合物约 800 kg,再沉降分离,废

水中氨基酚质量浓度可降至 1 g/L, 然后进行化学氧化 (KMnO₄ 法) 和活性炭吸附处理, 可使废水中氨基酚质量浓度低于 50 × 10⁻⁶ g/L, 达到国家排放标准。粗略概算每天消耗甲醛 (质量分数为 30%) 963 kg、KMnO₄ 350 kg 和活性炭 875 kg。不考虑甲醛对氨基酚聚合物的综合利用, 也不计 MnO₂ 的回收利用, 处理 1 t 废水所需的原料成本约 50 元。

建议的废水处理工艺如图 1 所示。

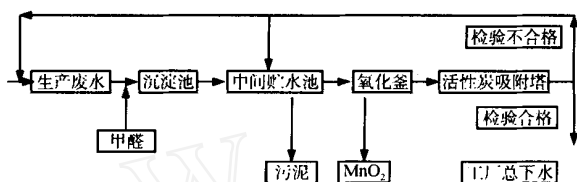


图 1 PAP 废水处理工艺

按废水与甲醛的作用时间不小于 24 h 计, 沉淀池的有效容积宜在 100 m³ 左右。甲醛以连续注入的方式随废水进入沉淀池, 降低浓度后的含氨基酚废水流入中间贮水池, 用离心泵打入氧化釜, 经与 KMnO₄ 反应后用管式过滤器滤出 MnO₂, 最后进入活性炭吸附塔。吸附塔采用固定床层, 降流式。水的线速度为 7 m/s, 接触时间为 30 min。由吸附塔出来的废水化验达标后可并入工厂总下水系统排出, 或流回中间贮水池。沉淀池中的聚合物定期用污泥泵抽出, 经离心分离后固体物经干燥供进一步综合利用, 离心分出的废水则流入中间贮水池。

3.2.2 取样点和分析控制项目

贮水池: 每班取一次样, 测定项目为废水中的氨基酚含量, 测定方法为重氮法。

中间贮水池: 每班取一次样, 测定项目同上。如废水的重氮值大于 1 g/L, 则应适量增加甲醛用量。

吸附塔出口: 每天取一次样, 测定项目为废水中的氨基酚含量和 COD 值, COD 的测定方法为重铬酸钾法。如不能达标, 废水应返回中间贮水池, 并考虑更换活性炭。

3.2.3 主要设备

(1) 沉淀池: 12 m × 8 m × 1.5 m, 带折流板, 池壁涂防酸碱涂料。

(2) 贮水池: 12 m × 8 m × 1.5 m, 池壁涂防酸碱涂料。

(3) 中间贮水池: 同贮水池。

(4) 吸附塔: 2 个, D = 1.5 m, H = 6 m。可采用定型产品, 如唐山环保机械公司的产品。活性炭装填高度 2.5 m, 活性炭粒度 2 mm。

(5) 氧化釜: 搪玻璃反应釜, 5 m³, 130 r/min。

致谢: 本文在完成过程中得到了我所郑明生教授的大力支持和无私赐教, 同时孙成俊、赵华和季学兰同志也给予了许多帮助, 在此谨向他们表示衷心的感谢。

[参考文献]

- [1] 王菊思, 等. 某些芳香化合物生物降解性研究[J]. 环境科学学报, 1995, 15(4): 407—415.
- [2] 董中朝, 许林军. 专家谈我国百种重要化工产品现状与预测[M]. 北京: 中国化工信息中心, 1998: 242.
- [3] Van Den Heuvel M J, Clark D G, et al. The international validation of fixed-dose procedure as an alternative to the classical LD₅₀ test [J]. Food and chemical toxic, 1990, 28(28): 469—482.
- [4] Kao James Tzu Fen. Process for purifying crude 4-aminophenol [P]. EP 88303826. 7, 1988.
- [5] 刘志岩, 等. 两性官能团化合物的络合萃取[J]. 化工进展, 1998, 17(4): 3—7.
- [6] 周日新, 等. 树脂吸附法处理对氨基酚生产废水的研究[J]. 离子交换与吸附, 1995, 11(5): 402—406.
- [7] Gawdzik B, et al. Porous copolymer-based cation exchanger for the off-line preconcentration of aromatic amines from water [J]. Chromatographia, 1991, 32(3-4): 167—170.
- [8] 王连生, 等. PAP 生产废水的综合治理技术研究[J]. 城市环境与城市生态, 1998, 11(3): 1—4.
- [9] Robinson S Noble. Recovery of Ammonium Sulfate from an Organic Process. Water-1976: 11 Biological wastewater treatment [C]. AICHE symposium series. No. 167, 73: 250—255.
- [10] 乌锡康. 有机化工废水治理工业技术[M]. 北京: 化工出版社, 1999: 176.
- [11] 杜尧国, 等. 水环境中氨基酚光降解的模拟[J]. 吉林大学自然科学学报, 1991, (4): 113—116.
- [12] Maurino V, et al. The fate of organic nitrogen under photocatalytic conditions: degradation of nitrophenols and aminophenols on irradiated TiO₂ [J]. Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 1997, 109(2): 171—176.
- [13] Edmondo P, et al. Photocatalytic treatment of laboratory wastes containing aromatic amines [J]. Analyst, 1995, 120(2): 237—242.
- [14] Alexander M Klibanov. Removal of combined organic substance from aqueous solutions [P]. US 4 623 465, 1986.
- [15] Alexander M Klibanov. Enzymatic removal of toxic phenols and anilines from waste waters [J]. Journal of applied biochemistry, 1980, 2(5): 414—421.
- [16] 张平凡, 等. H₂O₂-Fe²⁺ 氧化法处理对氨基酚工业废水的研究 [J]. 化学工业与工程, 1999, 16(6): 330—334.
- [17] Tsutao Otake, et al. Photo-oxidation of phenols with ozone [J]. Journal of chemical engineering of Japan, 1979, 12(4): 289—295.

[作者简介] 王艳勇 (1973—), 1998 年毕业于长春科技大学 (原长春地质学院), 硕士, 讲师。电话: 010-66756295 (O), E-mail: salalawyy@sohu.com。

[收稿日期] 2001-12-01