

溶剂萃取法从活性炭滤泥中回收增塑剂

李健秀 姜泰熙 金承哲

(吉林化工学院化工系)

摘要 本工作用溶剂萃取法从炭泥中回收增塑剂,通过小试筛选最佳的溶剂,确定工艺条件;在年产百万吨级的工业装置上进行生产性试验。结果为抽出率达炭泥量的 50%以上,溶剂回收率达 90%以上,回收的增塑剂产品达到部标二级品标准。

关键词 炭泥;溶剂萃取;增塑剂回收。

活性炭滤泥(简称炭泥)是生产增塑剂时产生的废渣,主要成分为增塑剂和活性炭。这部分炭泥通常被废弃成为垃圾,即污染环境,造成浪费。生产 1 吨增塑剂活性炭消耗定额为 3—5 kg,副产炭泥 10—15 kg。全国生产增塑剂的工厂有 130 多家,1986 年酯类增塑剂产量为 18 万吨^[1],每年要废弃 2 千吨左右的炭泥。

从炭泥中回收增塑剂主要有两种方法,一是离心分离法^[2],此法过程简单,但增塑剂的抽出率只有 20%左右,分离效果差。另一种是溶剂萃取法。该法的技术关键在于选择合适的溶剂,使技术和经济上均可行。有人用乙醇作为溶剂进行了小型试验^[3],但这种溶剂的消耗大,成本高,经济效益差。本文通过小试筛选最佳的溶剂,确定了工艺条件,在年产百万吨级的工业装置上进行了生产性试验。经过一年多运行考核,获得了满意的结果。

一、基本原理

炭泥中的增塑剂主要是邻苯二甲酸二辛酯(DOP)或邻苯二甲酸二丁酯(DBP)。在炭泥中加入溶剂,利用溶剂与酯的共溶性,把酯从炭泥中萃取出来,然后用真空吸滤法将滤饼与滤液分开。利用真空干燥法回收吸附在滤饼中的溶剂后,把滤渣售给活性炭再生

厂或与锅炉用煤掺合烧掉。滤液主要成分是酯和溶剂,因为溶剂与酯的沸点差很大,所以只通过一次减压蒸发就可以将溶剂与酯分离,达到回收酯的目的。

二、实 验

(一) 原料及溶剂

1. 炭泥 取自某化工厂增塑剂车间,含酯 65%左右,含活性炭 35%左右。

2. 溶剂油 某炼油厂产品,沸程范围 150—200℃,闪点不低于 40℃。

3. 环己烷 化学纯,上海试剂一厂产品,沸程范围 80—82℃。

4. 无水乙醇 北京化工厂产品,沸程范围 77—79℃。

5. 丁醇 某化工厂产品,沸程范围 117—118.5℃。

6. 芳烃抽余油 某有机化工厂产品,沸程范围 50—150℃。

(二) 回收工艺流程

回收工艺流程见图 1。搅拌槽中加入炭泥,并以一定的炭泥与溶剂比加入溶剂,搅拌使炭泥分散于溶剂中呈悬浮液,同时边搅拌边加热达到预定温度后,把料液放入到吸滤器中进行真空吸滤,滤液吸收到蒸发器中,吸滤后用溶剂洗涤数次滤饼。洗涤后的滤饼放入到干燥器,在真空下加热,解吸被活性炭

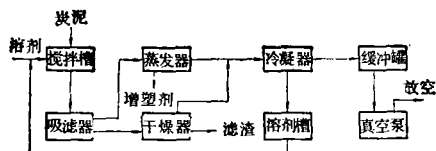


图1 回收工艺流程示意图

吸附的溶剂，此蒸汽进入冷凝器冷凝，滤液在蒸发器中减压条件下加热蒸出溶剂，直到增塑剂产品合格为止。蒸出的溶剂在冷凝器冷却后进溶剂槽，以备重新使用。经分析合格的产品则接到产品桶中。

(三) 抽出率的计算公式

$$X = G_1/G_2 \times 100\%$$

式中， G_1 、 G_2 分别为回收的增塑剂量及加入的炭泥量， X 为增塑剂的抽出率。

三、结果与讨论

(一) 溶剂筛选

炭泥中的酯不溶于水，易溶于乙醇、乙醚和烃类等有机溶剂中。本文选择乙醇、丁醇、环己烷、芳烃抽余油、溶剂油五种溶剂，在同一条件下用同种方法进行了回收增塑剂的试验。试验条件为：炭泥加入量 200 g；炭泥：溶剂 = 1:1.5；滤饼洗涤 2 次；溶解：第一次洗饼：第二次洗饼 = 0.7:0.2:0.1（溶剂利用比）；溶解温度为室温；溶解时间 30 min。试验数据如表 1 所示。

表1 溶剂筛选试验数据

序号	溶剂	回收酯量(g)	酯抽出率(%)	溶剂回收量(g)	溶剂回收率(%)	备注
1	乙醇	89.5	44.75	83.0	72.33	呈乳白色粘糊状
2	丁醇	92.0	46.00	78.0	74.00	微红少粘
3	环己烷	91.5	45.75	109.0	63.67	白色透明
4	抽余油	93.0	46.50	94.0	68.67	气味大
5	溶剂油	94.5	47.25	39.0	87.00	微黄

表 1 表明，以溶剂油作为溶剂时酯回收率最大，溶剂消耗最小，成本低。乙醇和丁醇作为溶剂，酯的抽出率不高，溶剂消耗量较大，一次蒸发不能得到合格产品，需做进一步处

理。环己烷作为溶剂，产品色泽好，但溶剂消耗大，成本高。抽余油作溶剂，酯的抽出率较高，溶剂价格低，但溶剂消耗大，回收产品气味大。综合考虑酯的抽出率、溶剂消耗和成本等因素，采用溶剂油为最合适。

(二) 正交试验

对于一定的溶剂，酯的抽出率受溶剂量、溶解温度、溶解时间、洗涤次数 4 个因素的影响。用正交表 $L_9(3^4)^{[4]}$ 安排试验方案（见表 2），正交试验数据如表 3 所示。

表2 试验因素及水平

	因 子	水 平		
		1	2	3
A	炭泥：溶剂	1:1	1:1.5	1:3
B	溶解温度(℃)	室温	40	70
C	溶解时间(min)	10	30	60
D	洗涤次数	0	1	2

从表 3 中可以看出酯的平均抽出率为 45.57%。溶解温度和时间对酯的抽出率影响较小，溶剂用量和洗涤次数的影响较大，溶剂用量越大，洗涤次数越多，酯的抽出率越大。溶剂损失受溶解时间的影响最小，受溶解温度的影响最大，溶解温度越高，溶剂损失越大。溶剂损失受溶剂用量和洗涤次数的影响也较大。溶剂用量为炭泥量的 1.5 倍，洗涤次数为一次时溶剂损失较小。

(三) 重复试验

从酯的抽出率、溶剂损失以及操作的难易程度考虑，在下列工艺条件下做了六次重复试验。炭泥量 200 g；洗涤 2 次；溶解温度 70℃；溶解时间 30 min。试验结果见表 4。前四次试验酯的平均抽出率为 50.06%。炭泥与溶剂比由 1:1.5 提高到 1:3 时酯抽出率平均提高 1.56%。以不同批次炭泥做的 5、6 号试验的酯平均抽出率为 55.40%，不考虑炭泥批次的差别平均可达 52.73%。由此可以看出，重复试验的条件可确定为最佳工艺条件。

表 3 正交试验数据及极差分析

试验号	A	B (°C)	C (min)	D	酯抽出率 (%)	溶剂损失量 (g)
1	1:1	室温	10	0	40.10	35.5
2	1:1	40	30	1	45.00	41.0
3	1:1	70	60	2	45.75	58.5
4	1:1.5	室温	30	2	47.25	39.0
5	1:1.5	40	60	0	41.75	51.5
6	1:1.5	70	10	1	47.25	36.5
7	1:3	室温	60	1	46.75	38.5
8	1:3	40	10	2	50.50	51.5
9	1:3	70	30	0	45.75	67.5
I	130.85	134.10	137.85	127.60	T = 410.10 平均值 = 45.57	T = 419.5 平均值 = 46.61
I'	134.80	113.00	123.50	154.50		
II	136.25	137.25	138.00	139.00		
II'	127.00	114.00	147.50	116.00		
III	142.50	138.75	134.25	143.50		
III'	155.50	162.50	148.50	149.00		
R	11.65	4.65	3.75	15.95		
R	28.50	49.50	25.00	38.50		

表 4 重复试验数据

序号	项 目	试 验 号					
		1	2	3	4	5*	6*
1	炭泥:溶剂	1:1.5	1:1.5	1:3	1:3	1:3	1:3
2	滤饼量 (g)	129.5	126.0	131.0	129.5	126.0	128.5
3	回收酯量 (g)	96.0	98.0	105.0	101.5	111.0	110.5
4	溶剂损失量 (g)	49.5	47.0	61.5	55.0	60.0	77.5
5	酯抽出率 (%)	48.00	49.00	52.50	50.75	55.50	55.25
6	溶剂回收率 (%)	83.50	84.33	89.92	90.38	87.10	87.08

* 所取炭泥与 1—4 号样不是同一批

表 5 生产性试验数据

试验号	炭泥量 (kg)	溶剂量 (kg)	溶剂回收量 (kg)	溶剂回收率 (%)	酯回收量 (kg)	酯抽出率 (%)
1	500.8	720.7	522.8	72.5	240.5	48.02
2	252.6	368.9	318.5	86.0	129.5	51.27
3	250.0	360.0	283.0	78.61	129	51.60

(四) 工业装置生产性试验

在年生产能力百吨级的工业装置上,以小试确定的工艺条件进行了生产性试验,其结果列于表 5 中。酯的平均抽出率达到 50.30%,溶剂回收率达到 79.04%,和小试结果相吻合。回收的增塑剂经吉林省有机化工

产品质量监督检验站分析达到部标二级品标准,分析结果见表 6。

(五) 滤饼中回收溶剂试验

真空吸滤后的滤饼中仍吸附一定量的溶剂,用真空干燥法进行了滤饼中回收溶剂的试验,结果列于表 7 中。表 7 表明,溶剂的平

表 6 产品分析结果

序 号	项目名称	标准指标		分析结果
		一 级 品	二 级 品	
1	外观	透明状液体	透明状液体	透明状液体
2	色泽(铂-钴,号)	≤40	≤120	50
3	酯含量(%)	≥99.0	≥99.0	99.3
4	密度(D ₄ ²⁰)	0.982—0.988	0.982—0.988	0.983
5	加热减量(%)	≤0.3	≤0.5	0.13
6	闪点(开口杯法,℃)	192	190	202
7	酸值(KOH, mg/g)	0.3	0.5	0.1

表 7 滤饼中回收溶剂试验结果

试验号	滤饼量 (g)	滤渣量 (g)	蒸出溶剂量 (g)	溶剂蒸出率 (%)
1	600.0	460.5	139.5	23.25
2	500.0	391.0	109.0	21.80
3	477.5	372.0	105.5	22.09
4	500.0	392.5	107.5	21.50
5	500.0	395.0	105.0	21.00

均蒸出率为滤饼量的 21.93%，使溶剂回收率由真空干燥前的 80% 左右提高到 90% 以上。

四、结 论

1. 溶剂萃取法从炭泥中回收增塑剂，在技术上是可行的，增塑剂的抽出率为炭泥量的 50% 以上，溶剂的总回收率为 90% 以上。与离心分离法相比增塑剂的抽出率可提高

20—30%。

2. 经溶剂筛选试验表明，溶剂油是最佳的萃取剂，其特点是增塑剂的抽出率高，溶剂损失少，价格便宜，毒性小，回收的产品质量能达到部标二级品标准。

3. 最佳工艺条件为：炭泥：溶剂 = 1：1.5—3；洗涤次数为 1—2 次；溶解温度为 40—70℃；溶解时间为 30—60 min。

4. 生产实践证明，本方法流程短，设备简单，投资少，操作安全稳定，回收效果好。

参 考 文 献

- [1] 陈瑞南, 增塑剂, (1), 1(1988).
- [2] 王树德, 增塑剂, (2), 17(1983).
- [3] 黄智林, 增塑剂, (2), 22(1983).
- [4] 正交试验法编写组, 正交试验法, 第 11 页, 国防工业出版社, 北京, 1982 年.
- (收稿日期 1990 年 5 月 15 日)
- [5] (上接第 71 页)
(1987).
- [10] Anderson, G. K. et al., *Korresp. Abwasser* 1986, 33(10), 928(1986).
- [11] Methrotta, S. et al., *Paper presented at the TAPPI Environ. Conf.*, pp. 155—163, Portland, Oregon, 1987.
- [12] Yoda, M. et al., *Water Res.*, 21(2), 1547(1987).
- [13] Mulder, A., *In Innovations in Biotechnology*, pp. 133—143, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1984.
- [14] Rinzema, A., *Anaerobic Treatment of Waste water with High Concentrations of Lipids or Sulfate*, pp. 14—17, Doctoral Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands, 1988.
- [15] Koster, I. W. et al., *Water Res.*, 20(12), 1561(1986).
- [16] Khan, A. W. et al., *Appl. Environ. Microbiol.*, 35, 1027 (1978).
- [17] Czako, L. et al., *Poster-papers of 5th. Inter. Symp. On AD*, pp. 889—892, Monduzzi Editore, Bologna, Italy, 1988.
- [18] Sarnet, E., *Anaerobic Treatment, A Grown-up Technology*, *Aquatech* 86, pp. 189—204, Amsterdam, 1986.
- [19] Papalexopoulos, V., *Inhibition of sulphate-reducing bacteria in anaerobic digestion*, M. Sc Thesis, Univ. of Newcastle upon Tyne, U. K., 1985.
- [20] Kobayshi, H. A. et al., *Water Res.* 17, 579 (1983).
- [21] Buisman, C. J. et al., *Poster. papers of 5th Inter. Symp. On AD*, pp. 22—26, Monduzzi Editore, Bologna, Italy, 1988.
- (收稿日期: 1990 年 10 月 15 日)

Retrieval of Plasticizer from Activated Carbon Mud by Solvent Extraction. Li Jian-xiu, Jiang Tai-xi, Jin Cheng-zhe (Chemical Engineering Department Jilin Institute of Chemical Technology, Changchun): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 46—49

A method of retrieving plasticizer from activated carbon mud by solvent extraction has been developed. The extracted rate of plasticizer exceeds 50% of the activated carbon mud, the solvent recovery reaches 90% and the quality of reclaimed plasticizer products is suitable to the standards concerned.

Key Words: retrieval, plasticizer, activated carbon mud.

Residue Levels of Organic Compounds in Fishes and Shellfishes in the Minjiang Estuary. Sun Si-en, Liu Xiu-fen, Zhu Xin-ru, Jiao Yu-ying (Research Center for Eco-Environmental Center, Chinese Academy of Sciences, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 50—54

This paper presents the research results of a sub-project of "The environmental programming for Fuzhou-Mawei economic development zone". The residue analysis of DDT, BHC and petroleum in the fishes and shellfishes collected from the Minjiang estuary has been undertaken with GC and GC-MS. The higher levels of the residues of Σ DDT and Σ BHC were found to be 146.5 ppb and 39.8 ppb in *Anguilla Japonica* respectively. Moreover, a lot of other organic pollutants have also been identified. The pollutants in the Minjiang River has caused a light influence on the fishes and shellfishes cultured on the seabeach.

Key Words: residue, DDT, BHC, fish and shellfish, Minjiang River.

Determination of Trace Chromium in Soil with Flowing Injection Chemiluminescence Analysis. Gao Xiang-yang et al. (Henan Agricultural University, Zhengzhou); Hu Shi-bin (Northeast Agricultural University, Yangling Town, Shanxi Province): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 54—58

The paper presents flowing injection chemiluminescence analysis of trace chromium in soil. The method is rapid, sensitive and accurate after the samples are dissolved with mixed acid in a closed teflon vessel under pressure. Most of common ions do not interfere with the determination of chromium, and interference from cobalt may be eliminated by addition of PAN masking agent in solution of pH 4. The detection limit of trivalent chromium is 6.2×10^{-15} g/ml. The relative standard deviation is less than 3% (n=3 or 4). The recovery rate is 94.3—105.7%.

Key Words: trace chromium in soil, determination, flowing injection chemiluminescence analysis.

Transition Coefficients of Two Digital Dust-Indicators for Determining Mass-Concentration of Inhalable Dust. Ren Xiao-hua, Wu Chang-cun (Environmental Protection Division, General Research Institute of Non-Ferrous Metals, Beijing); Zhong Xing-ji (Yunnan Tin Corporation, Kunming): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp. 59—61.

The article introduces that two digital dust-indicators are used in the Labour Protection Institute of Yunnan Tin Corporation, one is Japan-made P-5L2 Typed dust-indicator, the other Germany-made TM- μ P Typed. How to use the instruments? According to China National Standard GB 5748, the relationship between the readings on the digital indicators and the mass concentrations of different inhalable dust should be interrelated. In this paper the transition coefficients are evaluated.

Key Words: optical dust indicator, inhalable dust, mass concentration, transition coefficient.

An Overview concerning Replacement and Treatment of Chlorofluorocarbons (CFCs). Hong Zi-ping (Hanzhou University, Zhejiang Province): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 62—66

The presence of a number of CFCs in the atmosphere has caused considerable concern in the recent years in view of their contribution to both the greenhouse effect and to ozone layer depletion. This article introduces the present situation of industrial application of CFCs. Some aspects of the problems, such as development of CFC alternatives, rational use and emission control, reclamation and recycle, decomposition and destruction are discussed for confronting the decrease of CFCs production and consumption. Finally the article reviews recent advances in scientific research concerned, and some proposals for solving the problems in China are offered.

Key Words: chlorofluorocarbons (CFCs), alternatives, treatment.

Anaerobic Biological Treatment of Organic Wastewater Containing Sulfate Zuo Jian-e, Hu Ji-cui (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 67—71

This article reviews the effects of high-concentrated sulfate in wastewater on the processes of anaerobic biological treatment, emphasizing the mechanism of competition between sulfate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in substrates and the inhibition of sulfides on containing wastewater and the removal of sulfides from containing wastewater and the removal of sulfides from anaerobic effluents are also discussed.