

CLT 酸废母液资源化萃取工艺

唐红萍, 李中和, 杨淑芳, 祝万鹏, 杨志华(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084, E-mail: thp@mail.cic.tsinghua.edu.cn)

摘要: 研究 N_{235} 溶剂萃取体系综合处理 CLT 酸废母液工艺, 以实现资源回收。结果表明, 在萃取剂浓度为 40%, 酸化率为 50%, 相比 1:1 时, 萃取效果最佳, 此时废母液 COD 去除率达 97%, 萃余液 COD 低于 200mg/L, COD 指标达到国家综合排放标准 (GB8978-1996); Na_2CO_3 和 NaOH 混合水溶液作反萃剂, 能够完全反萃, 浓缩倍数达 9.4 倍; 浓缩液经蒸浓酸析, 得到固体产品, 产率 8.34g/L (废母液), 主要有机成分为 CLT 酸及其硝基衍生物。

关键词: CLT 酸废母液; 萃取; 反萃取; 资源化

中图分类号: X788 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)04-0057-04

Extraction Technology for CLT-Acid Recovery

Tang Hongping, Li Zhonghe, Yang Shufang, Zhu Wanpeng, Yang Zhihua (Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: thp@mail.cic.tsinghua.edu.cn)

Abstract The technology of N_{235} solvent extraction system to treat CLT-acid wastewater was studied by static tube tests. The optimal parameters of extraction were obtained. The concentration of N_{235} is 40%, the acidification ratio is 0.5, and the volume ratio of two phases is 1.0. In this optimal condition of extraction, the COD removal efficiency reaches 97%, the COD of remained wastewater is less than 200mg/L, which complies with the relative criteria (GB8978-1996). By using mixed solution of Na_2CO_3 and NaOH, the organic components can be completely back-extracted and concentrated to 9.4 times. After the concentrated liquor is partially vaporized, the organic components, mainly of CLT-acid and its niter derivatives, crystallize in acidic condition, and the recovery yield is 8.34g per liter wastewater.

Keywords: CLT-acid wastewater; extraction; back-extraction; recovery

CLT 酸是合成红色有机颜料的重要中间体, 主要用于制造 C. I. 颜料红 52 和 53 等颜料^[1]。一般以甲苯为原料, 经过磺化、氯化、硝化、盐析、还原, 最后经压滤、干燥而成^[3,4]。废母液主要来自压滤工序, 生产 1t CLT 酸约产生 20t 废母液, 其中含有大量难降解有机物质, 包括原料、各种中间产物和成品中间体等, 而且含盐量很高^[2,5]。采用常规水处理方法如混凝沉淀法、吸附法、生物法等难以达到理想的效果, 而且处理费用高, 企业往往难以承受。

颜料中间体分子带有磺酸基、硝基、羟基等多种特征基团, 选择不同的萃取剂如 N_{235} (对磺酸基团有萃取活性), 根据溶剂萃取原理, 将有机物从水相转移到有机相中, 再通过反萃将有

有机物浓缩, 不仅大大降低了废水中有机物含量, 而且可实现有用物质资源回收^[6,7]。本文以烷基叔胺 (N_{235}) 的煤油溶液为萃取剂, Na_2CO_3 和 NaOH 的混合水溶液作反萃剂, 通过静态杯皿试验, 研究了该溶剂萃取体系对 CLT 酸废母液的萃取和反萃过程特性, 并探索了提取浓缩液资源回收的方案。

1 材料和方法

1.1 材料

CLT 酸废母液: 取自河北省某化工厂, 废

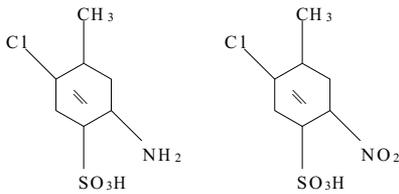
基金项目: 国家“九五”科技攻关项目(96-909-05-01)

作者简介: 唐红萍(1975~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为溶剂萃取技术

收稿日期: 1999-05-10

水排放量为每日 200t。试验废母液水质分析结果: pH = 1.50, CLT 酸 = 20g/L, 含盐量约 33g/L, COD = 7228mg/L, 废水主要有有机成分为 CLT 酸及硝基物。

CLT 酸结构名为 3-氨基-6-氯甲苯-4-磺酸 (3-amino-6-chlorotoluene-4-sulfonic acid), 难溶于水, 易溶于醋酸钠、碳酸钠和氨水等。CLT 酸及其硝基衍生物(后简称硝基物)结构式如下:



CLT 酸结构式

硝基物结构式

萃取剂采用烷基叔胺 (N_{235}), 稀释剂采用煤油, 反萃剂采用 NaOH 和 Na_2CO_3 的混合水溶液, 酸化剂采用 0.5mol/L 的硫酸, 酸析用 98% 浓硫酸。

1.2 分析仪器

Shimadzu LC-10A 高压液相色谱分析仪; TL-LA COD 型污水 COD 速测仪; 721 型分光光度计; pH S-3B 型数字酸度计。

1.3 工艺流程和试验装置

工艺流程及静态萃取-反萃取试验装置如图 1 和图 2。

2 结果与讨论

2.1 萃取的最佳工艺参数

萃取效率 E (用废水中 COD 去除率表示) 的影响因素有萃取剂浓度 (N_{235} 占 N_{235} 与煤油总体积的百分比)、萃取体系两相体积比 (O/A)、萃取剂酸化率 (酸化用 0.5mg/L H_2SO_4 溶液与已稀释好的萃取剂体积之比)、反应温度、反应时间和分离时间以及搅拌强度等。其中萃取剂浓度、相比和酸化率是影响萃取效率 E 的显著因素, 选这 3 个因素做 CLT 酸废母液萃取过程的 3 因素 3 水平正交试验, 取得最优工艺参数(表 1)。其它参数选择: 反应时间 8min, 分离时间 30min, 反应温度为室温。

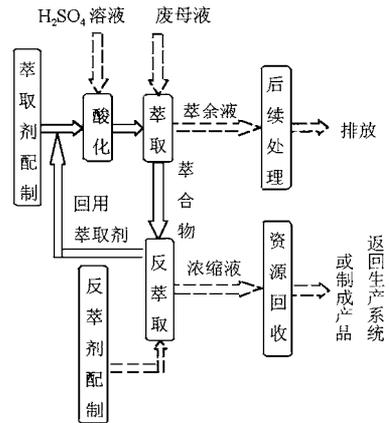


图 1 工艺流程图

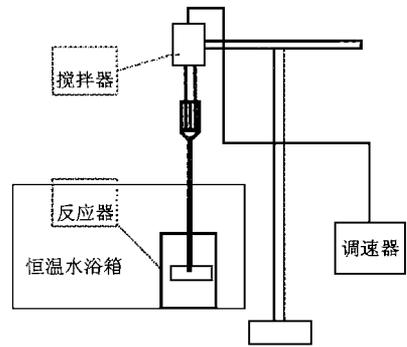


图 2 杯皿试验装置图

表 1 正交试验表

序号 ¹⁾	萃取剂浓度/%	酸化率/%	相比 (O/A)	COD 去除率/%	萃余液 COD /mg·L ⁻¹
1	40	40	1.0: 0.8	95.46	328.1
2	40	50	1.0: 1.0	97.65	169.6
3	40	60	1.0: 1.2	95.00	361.0
4	50	40	1.0: 1.0	94.67	384.9
5	50	50	1.0: 1.2	96.00	289.2
6	50	60	1.0: 0.8	93.39	477.6
7	60	40	1.0: 1.2	93.85	444.7
8	60	50	1.0: 0.8	92.69	528.4
9	60	60	1.0: 1.0	93.93	438.7
Y ₁	96.04	94.66	93.85		
Y ₂	94.69	95.45	95.42		
Y ₃	93.49	94.11	94.95		
R	2.55	1.34	1.57		

1) Y_i 为对应因素第 i 个水平的平均萃取效率, R 为极值。

表 1 中 R 值的大小反映了各因素对萃取效率影响的显著程度。在本实验设定的条件下, 萃取剂浓度是影响萃取效率的最主要因素, 其次是相比和萃取剂酸化率。

(1) 萃取剂浓度 萃取剂浓度对萃取效率的影响主要因为 N_{235} 的相对含量和粘度变化. 萃取剂浓度增加, 参加反应的 N_{235} 相对越高, 萃取效率越好, 但粘度也随着增加, 导致混合和分相困难, 萃取效率降低. 实验得到最佳萃取剂浓度为 40%.

(2) 酸化率 根据萃取机理, N_{235} 须先与酸发生离子缔合反应才能与中间体分子发生离子缔合-离子交换反应. 酸化率降低, N_{235} 的有效利用率降低, 酸化率过高, N_{235} 发生铵盐加和反应, 失去萃取效能, 均使萃取效率下降. 实验得到最佳酸化率为 50%.

(3) 萃取相比 萃取相比(O/A)降低可减少萃取剂和反萃剂的用量, 但若两相体积相差太大, 混合不均匀, 反应效率下降. 实验确定相比(O/A)1.0: 1.0.

2.2 萃余液达标处理方案

根据正交试验结果, 在最佳萃取条件下, 萃取效率达 97.65%, 萃余液 COD 为 169.6mg/L, pH 为 3.12. 根据废水综合排放标准(GB8978-1996)中的纺织染料及染料工业污染物排放标准, 排放废水的 COD 应在 200 mg/L 以下. 因此萃余液的 COD 指标已达标. 考虑实际生产工艺中多种不利因素的影响, 若萃余液的 COD 仍高于 200mg/L, 则可考虑对萃余液进行二次萃取, 或采用物化方法, 使 COD 达标. 萃余液经过后续处理(如中和处理), 使其它指标如 pH 等达标后排放.

2.3 反萃单因素试验

反萃效率(用浓缩液 COD 值来衡量)的影响因素有反萃剂组成、反应温度、反萃体系两相体积比(O/A)、反应时间、分离时间和搅拌强度等. 本文探讨了反萃剂组成和温度单因素对反萃效率的影响规律. 反萃用萃合物为最佳萃取条件下 5 次萃取的萃合物. 反萃剂中碳酸钠浓度为 5%, 加入不同体积浓度为 20% 的 NaOH 调整反萃剂的碱度. 选用反萃相比(O/A)为 2, 使体积浓缩比达到 10 倍.

2.3.1 反萃剂组成单因素试验结果

由图 3(曲线 1)可以得出, NaOH 投加量有

最佳范围, 约为 3.5~ 5ml, 即 20% NaOH: 5% Na_2CO_3 = 1: 6~ 1: 4, 此时已经完全反萃, 浓缩倍数 R 约 9.4 倍. 当 NaOH 体积减少时, 反萃效果急剧下降, 因为反萃取要求在碱性条件下进行, NaOH 太少不能完全中和萃合物中的酸性物质. NaOH 投加量过高反萃效果有所下降, 可能因为 CLT 酸及硝基物在一定 pH 范围内溶解性能最好. 浓缩液 COD 与 pH 关系(图 3 曲线 2), 可以验证 pH 在 8.0~ 9.5 之间反萃效果最好, 浓缩液 COD 最高.

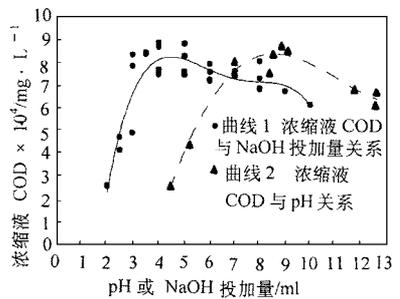


图 3 浓缩液 COD 与反萃剂组成关系

2.3.2 温度单因素反萃试验

温度增加, 有利于降低萃合物的粘度, 增加混合程度, 提高反萃效果, 但温度过高, 反应液蒸发过大, 浪费能源. 因此在保证反萃效率的前提下, 应尽量降低温度. 温度对反萃效果的影响实验结果见图 4.

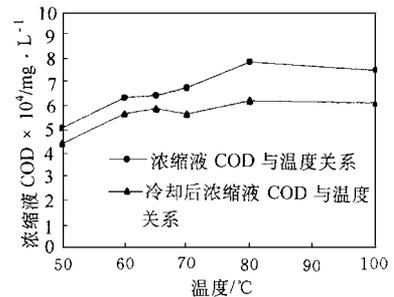


图 4 浓缩液 COD 与温度关系

由图 4 可知, 随温度升高反萃效果越好, 温度在 70℃ 及以上时, 混合和分相非常容易, 已经完全反萃, 因此确定反萃温度为 70℃.

图 4 曲线 1 和曲线 2 比较, COD 平均约降低 10000mg/L, 冷却过程中浓缩液 COD 减少

量随温度增加而增大。可能因为反萃分离不完全,浓缩液中夹带部分萃取剂,再加上反应温度高,萃取剂部分溶于浓缩液中,随温度的增加,萃取剂的溶解度增大。由此说明,浓缩液的处理,不可能通过直接降温以析出固体产品来达到资源回收的目的。

2.4 资源化途径

2.4.1 色谱分析

将废母液液相色谱图与 CLT 酸工业产品和 CLT 酸的硝基物液相色谱图比较,3 者峰形非常相似,主要物质的出峰时间吻合。说明废母液中的主要有机物质是 CLT 酸及硝基物,其含量很高,为 8940mg/L,具有很大的回收价值。

提取浓缩液液相色谱图中峰的数量及位置与废母液色谱图一致,说明废母液中主要有机物质经过萃取-反萃过程,均得到有效浓缩而没有增加新的杂质, N_{235} 对 CLT 酸废母液中有机成分的萃取没有选择性,只要带磺酸基团,均能被萃取。

2.4.2 浓缩液回用途径

(1) 蒸浓酸析,回收固体产品 为了回收浓缩液中的有用成分,将浓缩液蒸发浓缩,COD 可达 140000mg/L,冷却后酸析,剩余 COD 约 31000mg/L。得到固体产品 8.34g/L 废母液。对固体产品做色谱分析,与 CLT 酸工业产品色谱图比较,两者的峰形及主要物质出峰时间吻合,说明产品的主要有机物质是 CLT 酸及其硝基物。分析产品中有机物含量 68.60%,残渣占 31.40%,氨基值为 26.22%。CLT 酸工业产品要求 CLT 酸含量不低于 98%,因此试验得到的固体产品不能直接投入使用,需要进一步还原。

(2) 回用到生产工艺 根据色谱分析,经过萃取和反萃过程,浓缩液没有增加新的杂质,其有机物组成与原废母液一致,可以将其掺入还原工段料液中,实现资源化的目的。

3 结论

(1) 以 N_{235} -煤油- H_2SO_4 组成的萃取体系处理 CLT 酸废母液,萃取效率可达 97.65%,出水 COD 低于 200mg/L, pH 约为 3,经过中和后即可直接排放。萃取过程最佳工艺参数,萃取剂浓度:40%;相比(O/A):1:1;酸化率:50%;萃取次数:5 次。

(2) 以 Na_2CO_3 和 NaOH 混合溶液作反萃剂,浓缩倍数达 9.4 倍。反萃剂组成:20% NaOH:5% Na_2CO_3 =1:6~1:4(体积比);反萃相比(O/A):2:1,反萃温度 70℃。

(3) 浓缩液经过蒸浓酸析,得到固体产品 8.34g/L 废母液。产品性质为,有机物含量:68.60%;残渣:31.40%;氨基值:26.22%。

参考文献:

- 1 史英杰. CLT 酸工艺探讨. 染料工业,1984,(6):34~37.
- 2 李家珍. 染料、染色工业废水处理. 北京:化学工业出版社,1997,71~83.
- 3 王琼轩. 世界有机中间体标准. 北京:中国环境科学出版社,1991.277~279.
- 4 史英杰. 国外染料工业三废治理技术概况. 染料工业,1981,(2):15~27.
- 5 李中和. 高浓度 J 酸废液资源化技术研究. 环境科学,1997,18(1):17~19.
- 6 杨义燕. 络合萃取法处理工业含酚废水. 环境科学,1995,16(2):35~38.
- 7 戴猷元. 络合萃取法处理含酚废水技术经济分析. 环境科学,1998,19(5):6~9.