处理苯胺类稀溶液的萃取置换技术

冯旭东 ,林屹 ,瞿福平 ,戴猷元* (清华大学化学工程系萃取分离国家重点实验室 ,北京 100084 , E-mail :fengxd @mail .cic .edu .tsinghua .edu .cn)

摘要 :苯胺和间氯苯胺的 BOD_5/COD_{Cr}测定结果表明 ,随着溶质浓度的升高 ,其水溶液的生物降解性显著降低 . 为使此类溶液能够进行生物处理 ,必须降低其浓度 .在考察有机溶剂和络合剂 P204 生物降解性的基础上 ,对苯胺和间氯苯胺稀溶液进行了溶剂萃取和络合萃取的研究 .对影响有机溶剂和络合溶剂萃取分配系数的因素进行了讨论 .萃残液的 BOD_5/COD_{Cr}值表明 ,选择合适的萃取剂进行萃取 ,其萃残液无需进一步稀释就可进行生物处理 ,论证了萃取置换法治理难降解有机废水的潜力 .

关键词 :苯胺 ;间氯苯胺 ;生物降解性 ;萃取置换
中图分类号 : X703 文献标识码 : A 文章编号 :0250-3301(2001) 01-04-0071

Treatment of Dilute Solution Anilines-containing with Displacement by Extraction

Feng Xudong , Lin Yi , Qu Fuping , Dai Youyuan(State Key Laborory of Solvent Extraction , Department of Chemical Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China E-mail :fengxd @mail .cic .edu .tsinghua .edu .cn)

Abstract : It was found that the biodegradability (indicated by BOD_5/COD_{Cr} value of water solution containing anilire or chloroaniline declined with the increasing of their concentration .In order to bio-treat such water , decrease of the solute's concentration was necessary . Based on the research of organic solvents' and complexing agent's biodegradability , a series of extraction experiments were conducted for aniline and m-chloroaniline with complexing agent or physical solvent . The factors influencing the distribution ratio were discussed . The BOD_5/COD_{Cr} value of raffinates showed that the raffinate can be treated by biological degradation without dilution if suitable solvent was choosed . It was proved that displacement by extraction had great potentiality for treating wastewater containing non-biodegradable organic contaminant .

Keywords : aniline ; m-chloroaniline ; biodegradability ; displacement by extraction

苯胺和氯代苯胺是染料 、农药和医药生产中的重要中间体[1 ,2] .但是 ,在染料 、农药和医药的生产过程中 ,产生了含苯胺及氯代苯胺等难生物降解有机物的废水[3] ,如不进行治理将对环境造成极大的危害 .目前 ,国内外治理此类废水的方法主要有化学氧化 、光氧化 、生物法等[4 ~6] .这类处理手段存在氧化剂消耗最大 、处理时间长等不足 .清华大学化工系萃取分离实验室曾经对苯胺废水进行了研究 ,表明用单一萃取手段处理可以使苯胺的浓度达到排放标准[3] .

在萃取难降解有机物的过程中不可避免地存在溶剂的夹带和溶解 .针对废水中难降解有机物的特点 ,笔者提出了“萃取置换”的概念[7 ,8] ,即 :选择合适的萃取剂 ,利用容易降解的有机溶剂置换出废水中的难降解有机物 ,使废水中的有用成分得以回收 ,同时提高萃取后的废水的生物降解性 ,最后通过生物处理达标排放 ,争取使废水处理达到技术上合理 、经济上可行的目标 .萃取置换技术的工艺路线如图 1 所示 .

基金项目 :国家“九五”科技攻关项目(96-909-05-01-03)
作者简介 :冯旭东(1971 ~) ,男 ,博士生 ,主要研究方向为难降解有机物的萃取置换 .
收稿日期 :2000-02-23
* 通讯联系人

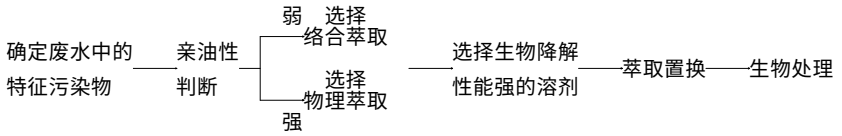

图 1 萃取置换技术的工艺路线

本文在研究萃取剂生物降解性能以及苯胺和间氯苯胺的萃取分离性能的基础上,对苯胺类稀溶液进行萃取置换的研究.

1 实验部分

实验中采用的溶剂为分析纯的苯、甲苯、环己烷和工业加氢煤油,络合剂为化学纯的 P204(二(2-乙基己基)磷酸).待分离溶质为分析纯的苯胺、间氯苯胺.

萃取实验的主要内容是通过不同萃取溶剂体系对溶质水溶液的相平衡实验,测定相应的分配系数 D 值.将溶质水溶液和萃取剂放入 50 ml 锥形瓶中,在 25 ±1 ℃的恒温空气浴中振荡混合.振荡时间为 60 min,振荡频率为 180 ~ 200 r/ min.澄清分离后,水相采用紫外分光光度法测定溶液浓度,平衡有机相的溶质浓度按物料衡算求得.

水质标准法以废水中有机污染物的某些综合水质指标,评价其生物降解特性,通常用 BOD_5/COD_{Cr} 比值判断.本实验分别测定溶质和溶剂水溶液的 COD_{Cr}、BOD_5 值.采用中国新型专利产品 Model-Ⅱ A 型差压式 BOD 测定装置测定 BOD_5 值.COD_{Cr} 值测定使用的仪器是 CTL-12 型化学需氧量速测仪,仪器的直接测定范围为 20 ~ 1200 mg/ L.实验中,高温消解的温度为 165 ±0.5 ℃,消解时间为 10 min.

2 结果与讨论

2.1 溶剂和溶质的生物降解性

利用有机物的 BOD_5/COD_{Cr} 值判断其生物降解性能一般采用如表 1 所示的标准[9].

这里的 BOD_5/COD_{Cr} 值反映了有机物进行好氧生物降解的能力.本文的实验研究表明,有机物的浓度对其 BOD_5/COD_{Cr} 值有明显的影响,如表 2、表 3 所示.

表 1 有机物生物降解性的评价指标

有机物的 BOD_5/COD_{Cr} 值	生物降解性能评价
< 0.25	难生物降解
< 0.40	可生物降解
> 0.40	易生物降解

表 2 不同浓度下苯胺的 BOD_5/COD_{Cr} 值

浓度/ mg·L^{-1}	BOD_5/COD_{Cr}	溶液生物降解性评价
4384	0	不能直接进行生物处理
1424	0.004	不能直接进行生物处理
714	0.007	不能直接进行生物处理
357	0.057	不能直接进行生物处理
142.4	0.12	不能直接进行生物处理
87.7	0.54	能直接进行生物处理

表 3 不同浓度下的间氯苯胺 BOD_5/COD_{Cr} 值

浓度/ mg·L^{-1}	BOD_5/COD_{Cr}	溶液生物降解性评价
2435	0	不能直接进行生物处理
487.0	0	不能直接进行生物处理
297.0	0	不能直接进行生物处理
148.9	0	不能直接进行生物处理
74.5	0.22	不能直接进行生物处理

从表 2 和表 3 中可以看出,随着浓度的升高,BOD_5/COD_{Cr} 值显著降低.这说明,在实际的工业废水治理中,只有降低废水中此类物质的浓度,才能进行好氧生物处理.溶剂萃取具有操作简单、能耗低的特点,可用于降低废水中有机污染物的浓度.但是,由于溶剂的溶解和夹带,必须考虑溶剂水溶液的生物降解性问题.对部分有机溶剂和络合萃取剂饱和水溶液的生物降解性进行了研究,结果如表 4 所示.

从表 4 中可以看出,常用有机溶剂苯、甲苯、乙酸丁酯以及 50 % ~ 90 % P204(煤油)的饱和水溶液经稀释后可以生物降解;正辛醇、环己烷、煤油、P204 以及 10 % ~ 40 % P204(煤油)的饱和水溶液可直接生物降解,其中煤油的饱和水溶液易于生物降解.

表 4　溶剂水溶液的生物降解性(20 ℃)

溶剂名称	BOD_5/COD_{Cr}	BOD_5 测试浓度	饱和液生物降解性评价
苯	0.32	饱和液稀释 5 倍	饱和液稀释后可生物降解
甲苯	0.40	饱和液稀释 5 倍	饱和液稀释后可生物降解
环己烷	0.32	饱和液	饱和液可直接生物降解
正辛醇	0.39	饱和液	饱和液可直接生物降解
煤油	0.49	饱和液	饱和液可直接生物降解
乙酸丁酯	0.49	饱和液稀释 10 倍	饱和液稀释后可生物降解
二-(2-乙基己基)磷酸	0.34	饱和液	饱和液可直接生物降解
10 %P204(煤油)	0.35	饱和液	饱和液可直接生物降解
20 %P204(煤油)	0.42	饱和液	饱和液可直接生物降解
30 %P204(煤油)	0.31	饱和液	饱和液可直接生物降解
40 %P204(煤油)	0.36	饱和液	饱和液可直接生物降解
50 %P204(煤油)	0.32	饱和液稀释 5 倍	饱和液稀释后可生物降解
60 %P204(煤油)	0.32	饱和液稀释 5 倍	饱和液稀释后可生物降解
70 %P204(煤油)	0.37	饱和液稀释 5 倍	饱和液稀释后可生物降解
80 %P204(煤油)	0.37	饱和液稀释 5 倍	饱和液稀释后可生物降解
90 %P204(煤油)	0.35	饱和液稀释 5 倍	饱和液稀释后可生物降解

2.2　萃取分离结果

(1)物理萃取　物理萃取是不发生化学反应的物质传递过程,主要遵循相似相溶原则.苯胺和间氯苯胺均有苯环,且亲油性较强.苯胺和间氯苯胺的亲油性参数(溶质在正辛醇-水中的分配系数的常用对数值)分别为 0.98 和 1.93).溶质的亲油性越大,采用物理萃取时的分配系数越大.依据溶剂水溶液生物降解性研究的实验结果,采用苯、甲苯、环己烷对苯胺和间氯苯胺进行萃取研究.实验结果如表 5 所示.

表 5　有机溶剂物理萃取苯胺类物质的分配系数 D

溶质	苯	甲苯	环己烷
苯胺	10.1	7.40	1.15
间氯苯胺	78.1	61.1	6.93

从表 5 中可以看到,苯和甲苯对苯胺和间氯苯胺均有较好的萃取效果.相对而言,环己烷的萃取平衡分配系数较小.苯和甲苯均有苯环,环己烷虽然为环状结构,但没有形成大 π 键,与溶质的结构相差较大.按照相似相溶原则,环己烷提供的 D 值较小.苯胺中引入氯原子,增强了有机物的亲油性,也增加了溶剂萃取的分配系数.

(2)络合萃取　苯胺和间氯苯胺均为 Lewis 碱性物质,可以选择 Lewis 酸性物质 P204 为络合剂对其进行络合萃取.分别采用不同浓度的 P204(煤油)进行萃取相平衡实验,结果如图 2 和图 3 所示.

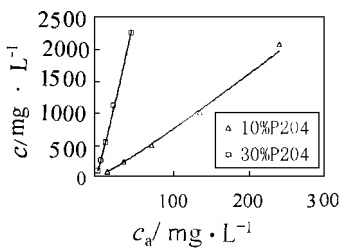

图 2　P204(煤油)萃取苯胺的平衡关系

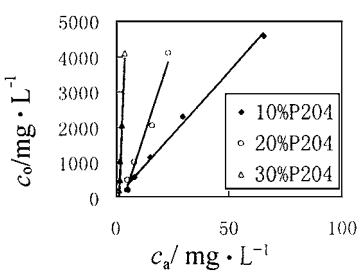

图 3　P204(煤油)萃取间氯苯胺的平衡关系

从图 2 和图 3 可以看出,随着络合剂浓度的增加,络合萃取的分配系数增大.这反映了络合剂对溶质的缔合作用.

2.3　萃残液的生物降解性

萃取后的残液能否生物降解,是萃取置

换技术能否成功实施的关键之一.对萃残液的生物降解性进行评价十分必要.实验研究了错流萃取后萃残液的生物降解性,结果示于表 6、表 7.

结果表明,苯胺和间氯苯胺经萃取置换后,萃残液中的溶质含量有较大降低.环己烷和 10 %~30 % P204(煤油)萃取后的水样可以直接进行生物处理;苯和甲苯萃取后的水样则需经稀释后进行生化处理,但稀释的倍数要比原溶液进行生物处理的稀释倍数要小,这就减轻了好氧生物处理的负荷.这样,选择合适的萃取溶剂对苯胺和间氯苯胺水溶液进行萃取置换后,生物处理的负荷比直接生物处理的负荷要小,这就论证了萃取置换的技术可行性.

表 6 间氯苯胺萃取后溶液生物降解性的变化

萃取溶剂	初始浓度 / mg·L^{-1}	残液溶质浓度/ mg·L^{-1}	残液 COD_{Cr} / mg·L^{-1}	萃取级数	油水相比	BOD_5/ COD_{Cr}	BOD_5 测试浓度
苯	1814	0.29	1005	二级错流	1∶1	0.30	萃残液稀释 5 倍
甲苯	2360	2.48	890.5	二级错流	1∶2	0.32	萃残液稀释 5 倍
环己烷	4327	9.93	19.80	三级错流	1∶1	0.32	萃残液不稀释
10 %P204(煤油)	4327	5.96	411.6	二级错流	1∶2	0.45	萃残液不稀释
20 %P204(煤油)	655	5.96	719.5	一级萃取	1∶1	0.37	萃残液不稀释
30 %P204(煤油)	433	1.86	1092	一级萃取	1∶1	0.41	萃残液不稀释

表 7 苯胺萃取后溶液生物降解性的变化

萃取溶剂	初始浓度 / mg·L^{-1}	残液溶质浓度/ mg·L^{-1}	残液 COD_{Cr} / mg·L^{-1}	萃取级数	油水相比	BOD_5/ COD_{Cr}	BOD_5 测试浓度
苯	655	5.48	1475	二级错流	1∶1	0.54	萃残液稀释 5 倍
甲苯	4327	7.30	776.9	三级错流	1∶1	0.52	萃残液稀释 5 倍
环己烷	655	29.2	105.4	四级错流	1∶1	0.51	萃残液不稀释
10 %P204(煤油)	1050	17.5	446.8	二级错流	1∶1	0.36	萃残液不稀释
20 %P204(煤油)	4327	2.19	579.2	三级错流	1∶1	0.45	萃残液不稀释
30 %P204(煤油)	4327	3.51	926.9	二级错流	1∶1	0.51	萃残液不稀释

3 结论

(1)苯胺和氯代苯胺水溶液的生物降解性受溶质浓度的影响,随着溶质浓度的降低,溶液的生物降解性增大.

(2)有机溶剂水溶液的生物降解性研究结果表明,苯、甲苯的饱和水溶液经稀释后可以生物降解;环己烷、煤油和 P204 以及 10 %~40 % P204(煤油)的混合溶剂饱和水溶液均可以生物降解.

(3)苯胺、间氯苯胺的亲油性较强,利用苯、甲苯进行物理萃取有良好的分离效果.络合剂 P204 对苯胺和间氯苯胺有更强的萃取能力,增加混合剂中的 P204 浓度,可以提高络合萃取分配系数.

(4)选择合适的萃取剂进行错流萃取后,残液可满足直接生物处理的要求.萃取置换与生物处理技术的结合为难降解有机废水的治理提供了新的途径.

参考文献:

1 化学工业出版社编委会. 中国化工产品大全. 北京:化学工业出版社,1998.848~876.

2 中国化工商品大全编委会. 中国化工商品大全. 北京:中国物资出版社,1988.325~420.

3 杨义燕,苏海佳,秦炜等. 工业废水中苯胺络合萃取的研究.化工进展,1995,(2):24~28.

4 万登榜,惠阳,陈云霞,丘昌强. 对-氯代苯胺在填充床生物反应器中的降解作用. 应用生态学报,1998,**19**(3):313~317.

5 Preis, Sergei, Krichevskaya, Marina, Kharchenko, Anna. Photocatalytic oxidation of aromatic aminocompounds in aquatic solutions and groundwater from abandoned military base. Water Science and Technology, 1997, **35**(4): 265~272.

6 Brillas Enric, Mur Eva, Sauleda Roser et al. Aniline mineralization by AOP's anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. Appl. Catal., B, 1985, **16**(1):31~42.

7 冯旭平,瞿福平,杨义燕等.萃取置换技术治理难降解有机废水,现代化工,1999,(1):9~12.

8 戴猷元,杨义燕,瞿福平等.难降解有机废水的萃取置换法预处理.环境科学,1998,**19**(6):52~55.

9 钱易等,现代废水处理新技术,北京:中国科学技术出版社,1993.463~464.