

# 反应萃取处理染料中间体 H 酸和 DSD 酸工业废水

李振宇, 秦炜\*, 杨义燕, 戴猷元 (清华大学化学工程系, 北京 100084, E-mail: qinw@chemeng.tsinghua.edu.cn)

**摘要:** 分别采用三烷基胺 (Alamine 336) 和氯化季铵盐 (Aliquat 336) 为萃取剂, 正辛醇为助溶剂, 煤油为稀释剂, 进行 H 酸、DSD 酸及其工业废水反应萃取的实验研究。结果表明, 萃取率与溶液的 pH 值有关, Alamine 336 体系适于酸性较强废水的处理, Aliquat 336 体系适于中性废水的处理; 采用多级错流萃取能有效地去除废水中两性官能团化合物和色度, 去除率达 99% 以上, 反萃率可达 100%, 工艺简单易行, 溶剂可再生使用。

**关键词:** H 酸; DSD 酸; 络合萃取; 三烷基胺; 氯化季铵盐

中图分类号: X788 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)06-04-0057

## Extraction and Stripping of H Acid and DSD Acid Wastewater

Li Zhenyu, Qin Wei, Yang Yiyan, Dai Youyuan (Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: qinw@chemeng.tsinghua.edu.cn)

**Abstract:** H acid and DSD acid are two important substrate of dyes, which wastewater is treated more difficultly because of containing multi-component, with high chroma value and nonbiodegradability. A treatment way of this wastewater by extraction based on chemical association was carried out. Trialkylamine (Alamine 336) and chlorinated quaternary ammonium salt (Aliquat 336) were used as reacting agent with *n*-octanol, kerosene as modifier and diluent respectively. Results showed that the extraction efficiency depended on solution pH. Alamine 336 could be used to treat waste water with low pH while Aliquat 336 was high efficiency for waste water with pH > 6. Recovery yield of H acid and DSD acid was greater than 99% and the chroma value of wastewater was reduced effectively by simulating multi-stages cross-flow extraction. Back-extraction is quite easy and the solvent could be regenerated.

**Key words:** H acid; DSD acid; extraction by chemical association; Alamine 336; Aliquat 336

染料中间体废水具有 COD 值高、色度高、成分复杂的特点, 难以生物降解的成分居多, 含有大量盐分且多呈强酸性或强碱性<sup>[1]</sup>, 采用一般的废水处理方法效果欠佳<sup>[2]</sup>。反应萃取法对于极性有机物稀溶液的分离具有高效性和高选择性<sup>[3,4]</sup>, 并且在苯酚、苯胺废水处理中得到了成功的应用<sup>[5,6]</sup>, 具有可处理高浓度、高色度的有机废水, 降低 COD<sub>Cr</sub> 值, 工艺简单可行, 成本低, 可回收有价值的溶质等特点。同时含有 Lewis 酸性和 Lewis 碱性官能团化合物的反应萃取文献报道较少, 主要有氨基酸<sup>[7]</sup>、氨基苯甲酸<sup>[8]</sup>、氨基苯酚<sup>[9]</sup>和对氨基苯磺酸<sup>[10]</sup>的萃取分离研究, 其反应剂的选择与溶质的相对酸性强弱有关, 酸性较强的体系(如氨基苯甲酸、对

氨基苯磺酸等) 适宜于采用碱性的萃取剂, 接近中性或酸性的溶质(如氨基酸和氨基苯酚等) 则宜采用酸性的萃取剂; 同时, 在碱性条件下, 采用阴离子交换反应的强碱性萃取剂(如 Aliquat 336) 可获得更好的萃取效果。

H 酸(1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸) 与 DSD 酸(4,4'-二氨基均二苯乙炔-2,2'-二磺酸) 是重要的染料中间体, 也是典型的两性官能团化合物。本文采用三烷基胺 (Alamine 336)、氯化季铵盐 (Aliquat 336) 为反应剂, 正辛醇为助溶剂,

基金项目: 国家自然科学基金项目(29836130)

作者简介: 李振宇(1974~), 男, 博士研究生, 湖北红安人, 主要研究方向为化工分离科学与技术。

收稿日期: 2000-12-21

\* 通讯联系人

煤油为稀释剂, NaOH 或 HCl 为反萃剂分别对 H 酸、DSD 酸及其生产废水进行多级错流萃取与反萃的实验研究, 探索反应萃取法处理 H 酸、DSD 酸废水的可行性。

## 1 实验方法

(1) 不同 pH 值条件下萃取相平衡关系的测定 将相同初始浓度( $0.023 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的 H 酸、DSD 酸水溶液, 用 NaOH 或  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液调至一定的 pH 值, 然后与萃取剂按油水体积比 1:1 在 100 ml 锥形瓶中混合, 再置于 HZS-D 型恒温水浴振荡器中振荡 60 min, 控制振荡频率为 220 r/min, 温度为  $25^\circ\text{C}$ , 静置 30 min 后分相。测定水相平衡 pH 值, 并采用 HP8452 型紫外分光光度计分析其中 H 酸、DSD 酸的浓度。有机相中 H 酸、DSD 酸浓度由物料衡算求得。反萃后水相浓度标定实验表明, 物料衡算法的计算相对偏差小于 2%。

(2) 废水萃取工艺实验 采用浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或 NaOH 调节废水的 pH 值, 然后与萃取剂以一定的相比加入分液漏斗中, 在室温(约  $25^\circ\text{C}$ ) 下摇动 15 ~ 60 min, 使两相达到萃取平衡, 静置分相, 测定水相 pH 值、H 酸和 DSD 酸的浓度。

(3) 负载溶剂反萃工艺实验 将负载有机溶剂和反萃液以 1:1 加入分液漏斗中, 在室温下, 摇动 15 ~ 30 min, 使两相达到平衡, 静置分相, 测定水相中酸的浓度。

实验废水由天津某染料化学厂 H 酸、DSD 酸生产车间提供, 基本性质见表 1。三烷基胺( $\text{R}_3\text{N}$ , R 为  $\text{C}_7 \sim \text{C}_9$ )、氯化季铵盐( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ , R 为  $\text{C}_7 \sim \text{C}_9$ ), 化学纯; 正辛醇为分析纯, 煤油为加氢煤油。

表 1 H 酸、DSD 酸生产废水水质

Table 1 Properties of waste water

项目	H 酸废水	DSD 酸废水
颜色	棕黑色不透明	深褐色透明
pH 值	1.10	1.64
酸含量 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	6047	364
含盐质量分数 / %	10.1	4.9

## 2 结果与讨论

### 2.1 H 酸、DSD 酸的萃取平衡

图 1 为采用 20% Alamine 336 + 80% 正辛醇(体积比)萃取 H 酸、DSD 酸溶液时萃取率与 pH 值的关系曲线。可以看出, 在中性或弱酸性的 pH 值范围内萃取率会出现一个峰值。这是由于两性官能团化合物具有多级解离方式, 随 pH 值的变化, 磺酸类的两性化合物将以阳离子、中性荷电离子及阴离子的形式存在, 由于 Alamine 336 只萃取其中的中性荷电离子<sup>[10]</sup>, 因此, 采用 Alamine 336 为反应剂的体系, 其优化的平衡 pH 值范围为中性荷电离子百分率较高的区域, 其中 H 酸的优化平衡 pH 值约为 3, DSD 酸为 5.5。比较萃取前后水相 pH 值的变化(见图 2), 其中  $\text{pH}_0$  为起始的 pH 值, 可以看出, 溶液的平衡 pH 值与起始的 pH 值有关, H 酸和 DSD 酸的优化平衡 pH 值所对应的起始 pH 值约为 1.5 和 1.0。

Alamine 336 萃取 H 酸、DSD 酸反应式可表示为:



式中, HA 表示酸,  $\text{R}_3\text{N}$  表示 Alamine 336, 上划线表示在有机相中。

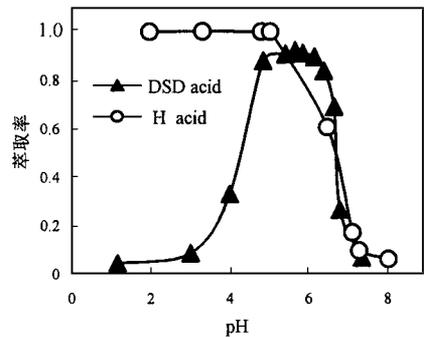


图 1 20% Alamine 336 + 正辛醇对 H 酸、DSD 酸的萃取平衡

Fig. 1 Extraction equilibrium of H acid and DSD acid by 20% Alamine 336 + octanol

### 2.2 反应萃取法处理 H 酸工业废水的结果

采用 Alamine 336 为反应剂, 正辛醇为助溶剂, 煤油为稀释剂, 配成体积比为 2:3:5 的萃取剂, 采用逐级调酸的方法, 对 H 酸生产废水进行三级错流的萃取实验。实验中, 根据上述的平衡实验结果, 调节起始的废水 pH 值为 1.0

左右,每一级体积相比为 1:1,实验结果见表 2。可以看出,经三级错流萃取的 H 酸废水, H 酸的去除率达 100%,色度可达国家标准。将废水的处理结果与平衡实验相比较,废水体系的萃取率明显小于单纯溶质的结果,这可能是废水中的其他溶质对萃取平衡的影响。

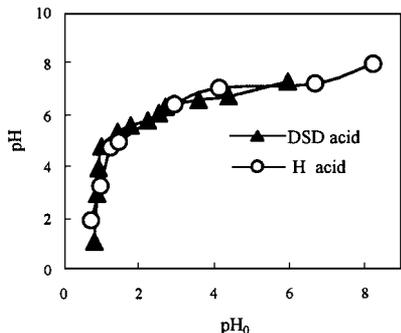


图 2 萃取初始 pH 值与平衡 pH 值关系

Fig.2  $pH_0$  vs pH

表 2 H 酸废水处理结果

Table 2 Results of simulating cross-flow extraction of H acid waste water

级数	$pH_0$	pH	残液状态	残液酸浓度 / $mg \cdot L^{-1}$	萃取率 / %
1	1.10	1.71	浅红色透明	67.2	98.9
2	1.28	2.45	无色透明	9.3	99.9
3	1.26	3.12	无色透明	0	100.0

### 2.3 反应萃取法处理 DSD 酸工业废水的结果

分别采用 ①20% Alamine 336 + 30% 正辛醇 + 50% 煤油、②10% Aliquat 336 + 20% 正辛醇 + 70% 煤油(体积分数)为萃取剂,以 1:1 的体积比对 DSD 酸废水进行多级错流萃取,并考察起始 pH 值对废水处理结果的影响。实验中,对于 Alamine 336 为反应剂的体系,调节起始的废水 pH 值分别为 1.2 和 1.6 左右;对于 Aliquat 336 为反应剂的体系,则调节起始的废水 pH 值为 5.2 左右。实验结果见表 3。可以发现,以 Alamine 336 为反应剂时,经 4 级或 5 级的错流萃取, DSD 酸废水的溶质去除率达 99% 以上;以 Aliquat 336 为反应剂的体系,经 3 级的错流萃取, DSD 酸废水的溶质去除率可达 100%,色度皆可达到国家标准。同时,起始的 pH

值对废水处理的效果影响显著,采用 Alamine 336 为反应剂,且 DSD 酸的萃取率为 99% 时,每级起始 pH 值约为 1.2 时所需的级数为 4 级,而 pH 值约为 1.6 时则为 5 级。废水处理过程中以 Alamine 336 为反应剂时,控制适宜的起始 pH 值至关重要。将废水的处理结果与平衡实验相比较,废水体系的萃取率与单纯溶质的结果相当。

表 3 DSD 酸废水处理结果

Table 3 Results of simulating cross-flow extraction of DSD acid waste water

萃取剂	级数	$pH_0$	pH	残液状态	残液浓度/ $mg \cdot L^{-1}$	萃取率 / %
①	1	1.13	3.68	浅黄色	57.3	84.2
	2	1.26	4.12	无色透明	13.1	96.4
	3	1.26	4.25	无色透明	5.8	98.4
	4	1.22	4.31	无色透明	2.8	99.2
①	1	1.56	4.98	浅黄色	107.8	70.5
	2	1.52	4.77	浅黄色	41.7	88.6
	3	1.66	4.89	无色透明	25.3	93.1
	4	1.63	4.75	无色透明	10.0	97.3
	5	1.60	4.79	无色透明	3.1	99.1
②	1	5.17	5.28	无色透明	31.3	91.4
	2	-	5.33	无色透明	5.5	98.5
	3	-	5.42	无色透明	0	100.0

另外,对于 Aliquat 336 为反应剂的体系,由于其萃取机理为阴离子交换反应,其适宜操作的平衡 pH 值区域较大,在多级萃取操作中,平衡 pH 值的波动较小,只需调节原始废水的 pH 值,操作更为简单易行。

Aliquat 336 萃取 DSD 酸反应式可表示为:



式中,  $\overline{R_4 N^+ Cl^-}$  表示 Aliquat 336,  $A^-$  表示 DSD 酸的负离子,上划线表示在有机相中。

### 2.4 萃取剂的再生

萃取剂对溶质能提供较大的萃取率且可完全循环使用是萃取技术成功应用的条件。表 4 列出了所采用萃取剂的再生情况。可以看出, Alamine 336 和 Aliquat 336 体系均具有较好的萃取剂再生能力,可以经过简单的反萃操作使萃取剂得到再生,同时,提高反萃温度对 Alamine 336 为反应剂的体系更有利。

表 4 溶剂再生实验结果

Table 4 Results of regeneration of extractants

溶剂	外观	反萃液	反萃温度 / °C	一级反萃率 / %	三级总反萃率 / %	再生溶剂 外观
负载 DSD 酸的 Alamine 336	不透明黄褐色	10% NaOH	25	76.1	100	黄色透明
负载 DSD 酸的 Alamine 336	不透明黄褐色	10% NaOH	50	80.4	100	黄色透明
负载 H 酸的 Alamine 336	不透明棕黑色	10% NaOH	25	90.0	100	黄色透明
负载 DSD 酸的 Aliquat 336	不透明棕褐色	6% HCl	25	87.6	100	褐色透明

总之,采用 Alamine 336 和 Aliquat 336 为反应剂,正辛醇为助溶剂,煤油为稀释剂,NaOH 或 HCl 为反萃剂,可有效地去除 H 酸、DSD 酸废水中的 H 酸、DSD 酸及色度,经多级错流萃取,溶质的去除率可达 100%,溶液呈无色透明;并且溶剂再生简单易行,便于实现工业化操作。

根据实验研究结果,推荐图 3 为 H 酸、DSD 酸废水预处理流程。

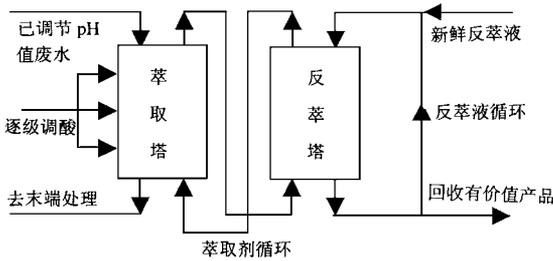


图 3 反应萃取处理 H 酸、DSD 酸废水的工艺流程  
(采用 Alamine 336 为萃取剂时需逐级调酸)

Fig. 3 Flow diagram of treatment of waste water

### 3 结论

采用 Alamine 336、Aliquat 336 为反应剂,正辛醇为助溶剂,煤油为稀释剂,NaOH 或 HCl 为反萃剂,分别对 H 酸、DSD 酸溶质及生产废水进行多级萃取与反萃的实验研究,结果表明,萃取率与溶液的 pH 值有关,控制溶液的 pH 值是保持高效萃取的关键;通过多级错流萃

取处理 H 酸、DSD 酸废水,可以有效去除其中两性官能团化合物和色度;采用 NaOH 或 HCl 溶液可有效再生 Alamine 336/正辛醇/煤油溶剂或 Aliquat 336/正辛醇/煤油溶剂,反萃率达到 100%。反应萃取法处理 H 酸、DSD 酸工业废水是可行的。

### 参考文献:

- 周双学. 染料工业“三废”的特点及对策. 化工环保, 1990, 10(3): 130.
- 金鑫. 处理和回收氨基甲酸生产废水的初步研究. 污染防治技术, 1996, 9(3): 174~176.
- King C J. Separation Process Based on Reversible Chemical Complexation. Handbook of Separation Process Technology. Rowseau R Wed. New York: John Wiley & Sons, 1987. 760~774.
- 戴猷元, 徐丽莲, 杨义燕. 基于可逆络合反应的萃取分离方法. 化工进展, 1991, 10(1): 30~34.
- 苏海佳, 徐丽莲, 戴猷元. 有机胺类稀溶液的络合萃取. 化工学报, 1997, 48(6): 713~720.
- 杨义燕, 李芮丽, 党广悦, 戴猷元. 络合萃取法处理工业含酚废水. 环境科学, 1995, 16(2): 35~38.
- 刘阳生, 戴猷元, 汪家鼎. 二(2-乙基己基)磷酸萃取 L-苯丙氨酸. 化工学报, 1999, 50(3): 287~295.
- 张瑾, 刘阳生, 刘志岩, 戴猷元. 氨基苯甲酸稀溶液的络合萃取研究. 环境化学, 2000, 18(2): 131~135.
- 杨义燕, 刘志岩, 戴猷元. 对氨基酚稀溶液的络合萃取. 高校化学学报, 1997, 11(4): 355~359.
- 李振宇, 杨义燕, 戴猷元. 三烷基胺(7301)络合萃取对氨基苯磺酸稀溶液. 化工学报, 2000, 51(1): 85~89.