



络合萃取法处理工业含酚废水*

杨义燕** 李芮丽 党广悦 戴猷元

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要 设计了高效QH型络合萃取脱酚溶剂,建立了工业含酚废水络合萃取工艺,进行了不同种类含酚废水的络合萃取平衡和错流萃取的实验。结果表明,利用QH混合型络合萃取剂,通过2-3级错流接触(油水比为1:1),废水残液中的酚类浓度小于0.5 mg/L,可以达到国家规定的排放标准。初步研究表明,该法对废水中COD亦有较好的去除效果。

关键词 络合萃取, 含酚废水, COD。

多年来,国内外对工业含酚废水的治理与回收进行了大量的研究工作,提出并且实施了多种治理方法^[1]。其中,溶剂萃取法是十分常用的废液脱酚方法。然而,采用通常的溶剂萃取工艺处理含酚废水,一般只能为二次生化处理提供基础,残液含酚很难一步达到排放标准^[2]。

本文旨在通过系统的络合萃取脱酚的工艺研究,提出络合萃取法处理含酚废水技术。

1 实验

本文实验的主要内容是测定混合型络合萃取剂对含酚废水的相平衡关系曲线。将同一初始浓度的含酚废水和不同相比的混合型络合萃取剂放入锥形瓶内,在20℃的恒温水浴中振荡混合。振荡时间30 min,频率为150次/min,澄清时间15 min。水相酚浓度采用4-氨基安替比林分光光度比色法分析。平衡有机相的酚浓度用物料衡算求得。实验中还利用混合型络合萃取剂对不同生产工艺中产生的含酚废水进行了三级错流萃取实验,油水比为1:1。

为了考察混合型络合萃取剂的夹带量,实验中采用了先进测试手段——MALVERN-2600激光颗粒直径测定仪,直接测定油水两相接触后的水相中的混合型络合萃取剂的夹带体积分数及细小油滴的滴径分布。

2 结果与讨论

2.1 QH 混合型络合萃取剂

在通常的萃取脱酚工艺中,萃取剂的选择一般是依据“相似相溶”原则进行的。从表1所列出的数据不难看出,苯酚和水都是极性物质。选择分配系数大的溶剂做萃取剂时,溶剂在水中的溶解度也大。这势必造成较大的溶剂流失、二次污染或加重残液溶剂的负荷。

表1 苯酚在水相和萃取剂中的分配系数(25℃)

萃取剂	水中溶解度(kg/m ³)	分配系数 D
二乙基酮	32.0	94.5
异戊醇	24.0	37.2
乙酸丁酯	12.0	71.2
甲基环己醇	10.0	51.6
异丙醚	9.0	29.0
二氯乙烷	8.2	4.38
四氯乙烷	3.2	3.76
苯	1.78	2.30
甲苯	0.50	1.97
三氯乙烯	1.00	1.03
四氯化碳	0.83	0.477
四氯乙烯	0.15	0.405
环己烷	0.055	0.159
正己烷	0.0095	0.132

D: 有机相溶质浓度(mol/L), 水相溶质浓度(mol/L)

通常的萃取脱酚工艺对于废水含酚浓度较低时(如 10^{-6}),往往显得无能为力。这主要是

* 国家自然科学基金资助项目

** 通讯联系人

收稿日期: 1994-06-10

由于工业含酚废水的体系中成分复杂,存在有一定量杂多酚、其它有机物及盐类。因此,通常的萃取脱酚工艺难以使萃残液达到规定的排放标准。

King 等人提出了可逆络合反应萃取分离极性有机物稀溶液的方法^[4,5]。苯酚是典型的 Lewis 酸。必须选择具有典型的 Lewis 碱官能团、与苯酚的络合反应具有较快的动力学机制、络合成键能力适中易于再生、化学性质稳定且无毒或低毒的有机化合物做为络合剂。实验研究中通过系统的工业含酚废水体系的萃取相平衡实验,完成了络合剂的设计并选择了可发挥正协萃效应的稀释剂,最终研究出 QH 系列高效的混合型络合萃取剂。图1示出了该类络合萃取剂对含酚废水的萃取相平衡关系曲线。十分明显,与常用脱酚溶剂 N503(N, N-二甲庚基乙酰胺)相比, QH 混合型络合萃取剂有明显优势。水相平衡浓度为 500×10^{-6} 时,相平衡分配系数 D 值为100以上,水相平衡浓度为 0.5×10^{-6} 时,分配系数 D 值仍在10左右,这就可能满足单一萃取达到排放标准的要求^[3]。

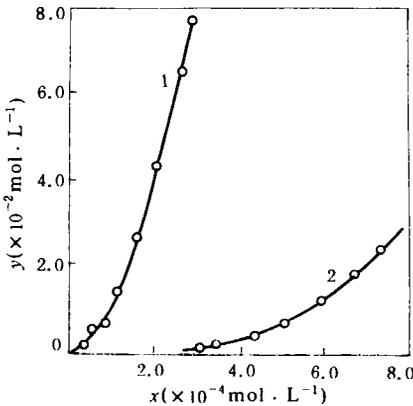


图1 络合萃取对含酚废水的相平衡曲线
(镇江丹徒化肥厂含酚废水, pH=3)

1. QH 型络合萃取剂 2. 30% N503-煤油

实验测定了 QH 型络合萃取剂的主要物性参数。表2数据说明, QH 型络合萃取剂属于中等界面张力、水中溶解度小且低毒的有机溶剂,可以满足工业使用的要求。

实验还测定了与30% N503(煤油)或 QH 络

合萃取剂平衡的水相的总碳值(TOC)。从表3看出, QH 络合萃取剂的溶解损失小于30% N503(煤油)的溶解损失。

表2 QH 型络合萃取剂的主要物性数据

密度 (kg/m^3)	粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)	界面张力 (N/m)	水中溶解度 (kg/m^3)	闪点 ($^{\circ}\text{C}$)	LD_{50} (g/kg)
838	2.12×10^{-3}	1.1×10^{-2}	< 0.1	68	21.9

表3 与萃取剂平衡的水相的总碳值(TOC)

与水相平衡的萃取剂	pH=1.5	pH=11.0
QH 型络合萃取剂	229.5	305.9
30% N503-煤油	2082.0	3026.0

2.2 络合萃取过程中的溶剂夹带

尽量减少萃取过程中的溶剂夹带损失是萃取工艺付诸实施的关键之一。减少溶剂夹带除了合理地进行萃取设备的设计外,萃取剂自身的物性参数良好,使之在萃取过程中较少形成过细的液滴,防止“乳化”现象的发生则是至关重要的。文献报道^[6], N503做为脱酚溶剂,其溶剂损失在2.40%左右。这一较大的损失率与工业品 N503萃取操作中不易分层、泡沫层高有关。

表4列出了激光颗粒直径测定仪测定的油水两相直接混合接触、澄清分相和两相在萃取塔内逆流接触澄清分层的夹带量数据。十分明显, QH 型萃取剂在萃取过程中的夹带损失是很小的,如果控制相应的澄清时间,其夹带量可以控制在2/10000以下。在具体工程实施中,水相出口一般还附之以油水分离器,或增大停留时间,或利用材质的疏水性聚结细小的夹带液滴,则夹带量会得到良好的控制。

表4 水相中络合萃取剂的夹带量

操作状况	水相中络合萃取剂的体积夹带量(%)
两相澄清分层120 s	0.0241
两相澄清分层300 s	0.0174
两相澄清分层600 s	0.0129
连续逆流澄清分层(水相 pH=2)	0.0165
连续逆流澄清分层(水相为15% NaOH)	0.0374
连续逆流澄清分层(经油水分离器)	< 0.01

2.3 络合萃取脱酚的工艺实验结果

为了进一步验证络合萃取法处理含酚废水的高效性,曾针对22个厂家不同的含酚废水,

采用QH型络合萃取剂分别进行三级错流串级实验,油水比为1:1,典型的工艺实验结果列于表5。

表5 络合萃取法处理含酚废水错流萃取实验

废水种类	级数	萃残液浓度 ($\times 10^{-6}$)	萃残液外观	废水种类	级数	萃残液浓度 ($\times 10^{-6}$)	萃残液外观
郑州三沙化工厂含酚 量 3984×10^{-6} pH=2	第一级	51.2	近无色	无锡合成化工厂含酚 量 9533×10^{-6} pH=1.8	第一级	45.9	浅红色
	第二级	6.8	近无色		第二级	0.21	近无色
	第三级	0.45	近无色		第三级	未检出	近无色
青岛红寨化工厂含酚 量 8538×10^{-6} pH=2	第一级	71.2	近粉色	新华制药厂含酚量 量 2160×10^{-6} pH=1.5	第一级	2.2	近无色
	第二级	0.36	近无色		第二级	0.19	近无色
	第三级	未检出	近无色		第三级	未检出	近无色
老河口化工厂含酚量 量 3159×10^{-6} pH=2	第一级	9.5	近无色	青岛第二农药厂含酚 量 2981×10^{-6} pH=1.5	第一级	6.9	近无色
	第二级	2.8	近无色		第二级	0.43	近无色
	第三级	0.32	近无色		第三级	0.15	近无色
山东潍坊化工厂含酚 量 1992×10^{-6} pH=2	第一级	14.0	近无色	洛阳化工四厂含酚量 量 1145×10^{-6} pH=1.5	第一级	10.7	淡黄色
	第二级	0.5	近无色		第二级	0.75	微黄色
	第三级	未检出	近无色		第三级	未检出	近无色
辽宁本溪钢厂含酚量 量 313×10^{-6} pH=7	第一级	1.7	近无色	南宫化工一厂含酚量 量 618×10^{-6} pH=2.2	第一级	2.8	近无色
	第二级	0.5	近无色		第二级	0.32	近无色
	第三级	未检出	近无色		第三级	未检出	近无色
辽阳庆阳化工厂含酚 量 1700×10^{-6} pH=2	第一级	18.0	淡黄色	铜山农药厂含酚量 量 884×10^{-6} pH=2.5	第一级	8.7	近黄色
	第二级	2.1	近无色		第二级	0.35	近无色
	第三级	未检出	近无色		第三级	未检出	近无色
锦州炼油厂含酚量 量 3131×10^{-6} pH=2	第一级	21.4	淡黄色	上海树脂厂含酚量 量 3534×10^{-6} pH<1	第一级	30.5	浅红色
	第二级	2.1	近无色		第二级	3.0	浅黄色
	第三级	未检出	近无色		第三级	0.13	近无色
南通化工厂含酚量 量 2176×10^{-6} pH=3	第一级	12.4	近无色	向阳化工厂含酚量 量 12880×10^{-6} pH=2	第一级	76.0	浅黄色
	第二级	0.76	近无色		第二级	2.40	近无色
	第三级	0.30	近无色		第三级	未检出	近无色
包头第一化工厂含酚 量 9107×10^{-6} pH=2	第一级	27.8	近无色	武汉染料厂含酚量 量 52600×10^{-6} pH=2	第一级	126.0	微黄色
	第二级	0.43	近无色		第二级	未检出	近无色
	第三级	0.18	近无色		第三级	未检出	近无色
上海香料厂含酚量 量 4659×10^{-6} pH=2.5	第一级	20.0	微红色	抚顺农药厂含酚量 量 15360×10^{-6} pH=2	第一级	39.1	近无色
	第二级	0.21	近无色		第二级	0.36	近无色
	第三级	未检出	近无色		第三级	未检出	近无色
天津香料一厂含酚量 量 5337×10^{-6} pH=1.5	第一级	21.9	近无色	平顶山焦化厂含酚量 量 609×10^{-6} pH=9.4	第一级	7.51	淡茶色
	第二级	5.5	近无色		第二级	0.40	微黄色
	第三级	0.57	近无色		第三级	0.11	淡黄色

实验结果表明,络合萃取法处理工业含酚废水具有高效性和普适性。采用络合萃取法处理含酚废水,操作简单、体系澄清分层迅速、无明显夹带和泡沫层,两相界面清晰。通过单一的萃取操作,经2-3级错流接触,残液含酚低于国家规定的排放标准。

2.4 络合萃取脱酚的工业应用

络合萃取法处理工业含酚废水技术已先后

在九个厂家的废水治理工程中成功实施,并在其它十余个厂家筹备实施。1989年底无锡合成化工厂络合萃取法处理含酚废水一期工程验收。利用原有的搅拌萃取釜设计的间歇错流处理装置运行良好。无锡县环保监测站分别对废水集水池以及工业运行中一级接触和二级接触后的残液进行采样分析。废水的初始酚浓度为 3350×10^{-6} ,第一级残液为 20.4×10^{-6} ,第二级

残液为 0.06×10^{-6} ，呈无色透明状。3年来，QH型络合萃取剂性能良好，未出现降解失效现象。表6列出了该类废水体系700次萃取反萃循环的脱酚数据。1992年底，该厂2期处理工程——高

效填料萃取塔、反萃塔双塔流程通过验收，运行良好。

作为废水治理的标准之一，废水化学需氧量COD值的去除率是重要考核指标。无锡县环

表6 QH 络合萃取剂重复使用结果

重复使用次数	1	100	200	300	400	500	600	700
原废水浓度($\times 10^{-6}$)	5689	9640	8880	9461	9533	9175	8388	10034
第二级萃残液浓度($\times 10^{-6}$)	0.14	0.19	0.20	0.24	0.21	0.27	0.26	0.28
两级萃取率(%)	99.998	99.998	99.998	99.997	99.998	99.997	99.997	99.997

保监测站曾对无锡合成化工厂填料萃取塔底经络合萃取的残液COD值进行监测。经络合萃取后，废水COD值由原来15000 mg/L左右下降至150—170 mg/L左右，其去除率为97%—99%。南京制药厂在其间歇错流络合萃取装置中比较了30% N503(煤油)和QH型络合萃取剂对废水的COD去除情况。结果表明，初始废水COD值为17000 mg/L左右。经2种溶剂一级接触后，COD值均可降到900 mg/L左右，并无明显差异。但经2种溶剂的第二级接触后，N503的萃残液COD值仍在900左右，并无明显下降；QH络合萃取剂处理后的残液COD值则下降至190 mg/L左右。当然，QH络合萃取剂的作用主要是脱酚，它对于含酚废水中其它有机物的消除并非全部有效，这一方面还有待进一步研究。

3 结束语

依据可逆络合反应萃取分离极性有机物稀溶液的基本原理，通过系统的工艺性研究，设计了高效的QH型络合萃取脱酚溶剂，建立了工业含酚废水络合萃取工艺。实践表明，该工艺解决了用传统的单一萃取操作难以达到废水排放标准的问题，具有高效性和一定的普适性。这一技术的推广应用将创造更大的社会效益和经济效益。

参考文献

- 1 戴猷元等. 化工进展. 1991, (6):40
- 2 Lo T C, Baird M H I, Hanson C (Eds.). Handbook of Solvent Extraction. New York: Wiley-Interscience, 1983: 622
- 3 Yang Y Y et al.. Third International Conference on Separation Technology. 1989: 71—72
- 4 King C J. Handbook of Separation Process Technology. Chap. 15, New York: John Wiley & Sons, 1987: 760—774
- 5 戴猷元等. 化工进展. 1991, (1): 30
- 6 张芳西等. 含酚废水的处理与利用. 北京: 化学工业出版社, 1983: 483

·环境信息·

欧洲CFCs黑市正在减缓改用环境破坏性较小的替代物的进程

据化学公司ICI称，欧洲的氟氯烃(CFCs)黑市正在减缓改用环境破坏性较小的替代物的进程。ICI的Michael Harris在向英国科学促进协会年会提交一篇论文时称，无数吨非法进口的CFC涌入欧洲，从而暗中破坏将于1995年1月1日实施的CFC制造禁令。他说，这一可能依靠从东欧或亚洲进口的黑市，正在向大量不想对

其设备进行高代价改造的CFC小用户提供货物。直到最近一直是CFC大生产厂家的ICI，已在氢氟烃(可用某些应用方面取代CFCs)的制造和销售方面进行了大量投资。

淮海译自 ES & T, 1994, 28(1): 459A

Analysis of the Current Structure of Beijing Municipal Water Use and a Study on the Response strategy for Water Conservation. Wang Hongrui et al. (Institute of Environ. Sci., Beijing Normal Univ., Beijing 100875); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 31–34

In Beijing, a particularly big metropolis which has been experiencing a bad shortage of water and where water resources have been seriously wasted due to an unreasonable structure of water uses in various industrial sectors, the current conditions of the municipal water use structure and its change in the industrial sectors were overall analyzed and discussed in terms of indicators, such as direct water use coefficient, complete water use coefficient, water multiplier, and water reuse rate, by taking the year 1991 as a base year. Some response strategies for water conservation to change this situation were studied and the corresponding recommendations were made. All of these provided a basis for coordinating the relationship between aquatic environment and economic development in this city, establishing a system of rational utilization of water resources, and promoting the implementation of a strategy for sustainable development.

Key words: direct water use coefficient, complete water use coefficient, water use multiplier, water reuse rate.

Chemical complexation-based Technique for the Treatment of phenolic Industrial Effluents.

Yang Yiyan et al. (Dept. of chemical Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 35–38

Following the idea of reversible chemical complexation, a study on thermodynamic equilibrium and cross-current flow extraction of various industrial phenolic effluents has been carried out. The new mixed solvents (QH) for this purpose have been developed. The results show that by using this treatment technique the raffinate of phenolic effluents can comply with the required disposal standard through only 2–3 stages of cross-current flow extraction. This treatment technique has been used successfully.

Key words: extraction by chemical complexation, phenols, industrial effluent, COD.

Study on the Treatment of Gaseous Sulfur-bearing Wastes from a Rayon Manufacturing Plant.

Xu Guodong and Huang Wenyi (Dept. of Chem. Eng., Fuzhou Univ., 350002); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 39–42

A TF-TA process was developed for the treatment of gaseous sulfur compounds-containing wastes from a rayon production process. The gaseous wastes were first contacted with a TF desulfurizing liquor to remove H_2S and then passed through a TA liquid to further remove CS_2 from them. The removal of H_2S and the regeneration of TF desulfurizing liquor could be carried out in a step. H_2S was removed at a rate of over 98%, and CS_2 was removed at a rate of up to 80%–90% if there was a gas/liquid ratio of 200–300. The overall pollution abatement of waste gases emitted from a rayon manufacturing plant was also discussed.

Key words: treatment of waste gases, H_2S , CS_2 , rayon, removal.

Pilot Study on an Enclosed Circulation System for Treating the Wastewater from Phosphoric Acid Production Process.

Fang Weimao, Chen Wenmei et al. (Chengdu Univ. of Sci. and Technology, Chengdu 610065); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 43–46

An enclosed circulation system comprising four operation units, i. e., spiral flow centrifuge separation, flocculation, gravity settling, and mixed thick sludge filtration, has been developed for the treatment of wastewater from a wet process of phosphoric acid production. The results from a pilot study on this system show that the spiral flow centrifuge separation in stage 1 had an efficiency of over 80%. The overflow containing fine solid particles from the spiral flow process in stage 1 was subject to a flocculation pretreatment in stage 2, allowing the settling rate to be increased by near 30 times and the supernatant to contain less than 200 ppm of solid. The thick sludge from stage 1 and that from stage 2 were mixed at a ratio of 1.5, resulting in a good performance of filtration.

Key words: phosphoric acid, wastewater treatment, enclosed-circulation.

Studies on the Preparation and Application of a Fly Ash-based Coagulant.

Huang Caihai et al. (Shaanxi Institute of Science for Environ. Protection, Xi'an 710061); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 47–49

A fly ash-based coagulant combining the capabilities of both physical adsorption and chemical coagulation has been prepared by adding a small amount of pyrite slag and an appropriate amount of NaCl to fly ash, and then the resulting mixture being stirred and extracted with a dilute H_2SO_4