

溶剂萃取法处理杀螟松含酚废水

中国科学院环境化学研究所
北京市农药一厂

摘 要

有机磷杀虫剂—杀螟松含酚废水的处理,研究了以萃取为主要手段的各种方案的处理效果。用 N 503—煤油为溶剂的萃取法处理杀螟松含酚废水,可有效地去除对硝基间甲酚,其去除率在 75—90% 范围, COD 去除率为 30—40%。处理 1 立方米杀螟松废水,可回收 1.02 公斤对硝基间甲酚,其质量与车间生产的硝化物相近,并可以回用于缩合工段。溶剂萃取法处理杀螟松废水,工艺流程和设备都较简单,操作易于连续化。

一、前 言

杀螟松是近年来发展起来的高效、低毒、残效期较长的有机磷杀虫剂。在生产杀螟松

过程中,产生大量含酚废水,其废水来源及水质水量,以北京市农药一厂杀螟车间为例,见表 1。

杀螟松废水中的有害物质,有用庚醇—

表 1 杀螟松车间废水水质情况

废 水 名 称	水 量 (米 ³ /天)	对硝基间甲酚 (毫克/升)	挥 发 酚 (毫克/升)	COD (毫克/升)	酸 度	说 明
硝 化 水	14.0	~2000	~1500	25000	0.8N H ₂ SO ₄ + HNO ₃	二步硝化流程
	5.0	~3000	~2900	40000	1.2—1.7N HNO ₃	一步硝化流程
缩 合 碱 洗 水	1.7	4000—20000	—	21600		
缩 合 盐 洗 水	3.3	2000		20000		
缩合洗滤布水	10.0	2000		26700		

甲苯萃取分离,然后焚烧。北京农药一厂目前将硝化废水加热迴流,利用硝酸氧化破坏酚类,此法对 COD 无去除效果,处理后的废水对生化处理不利*。此外,碱、盐洗水还需要用次氯酸钠处理。我们研究了以萃取为主

要手段的不同方案的处理效果和 N 503—煤油溶剂萃取回收对硝基间甲酚(以下简称硝

* 根据清华大学给水专业、北京市农药一厂、中国科学院环境化学所,《北京市农药一厂有机废水生化处理试验报告》。

基酚)的工艺条件。用选定的工艺条件萃取处理两种不同硝化工艺的杀螟松废水,可以有效地去除硝基酚。回收的硝基酚可用于缩合工段。

二、硝化废水的萃取行为和
处理方案选择

各股含酚废水中以硝化工段废水最复杂,是处理的关键问题。我们首先考察了萃取行为和予处理对萃取效果的影响。

萃取及反萃实验在萃取管中进行,手摇5分钟后离心分层。油相用10%氢氧化钠溶液反萃三次,回收硝基酚,相比油/碱液为2:1。予处理实验是在pH计指示下进行中和,在恒温浴中加热处理。然后,连同产生的沉淀一并萃取。

废水中的硝基酚用吲哚酚兰法测定,挥发酚用MBTH酚试剂法测定,COD用重铬

酸钾快速法测定。处理效果表示为:

脱酚率 = $\left(1 - \frac{\text{萃余液含酚浓度}}{\text{原水含酚浓度}}\right) \times 100\%$

回收酚率 = $\frac{\text{反萃液中含酚量}}{\text{萃前水样中含酚量}} \times 100\%$

污染物去除率 = $\left(1 - \frac{\text{处理后该污染物浓度}}{\text{处理前该污染物浓度}}\right) \times 100\%$

(一) 予处理对萃取效果的影响

在室温下用20% N 503—煤油,分别对两步硝化法的亚硝化废水、氧化废水,单酸一步法硝化废水进行多级萃取(相比为1:1)。结果表明,对于不经予处理的各种硝化废水,用N 503—煤油萃取,只对硝基酚有效,去除率达90%以上,对废水中间甲酚的萃取效果很差,甚至无效。增加萃取级数并不显著降低残留酚量。

表2 予处理对萃取效果的影响

予 处 理 条 件			萃 取 效 果				酚 回 收 率	
			残 留 (毫 克 / 升)		去 除 率 (%)		(%)	
温 度 (°C)	时 间 (小时)	pH	硝 基 酚	挥 发 酚	硝 基 酚	挥 发 酚	硝 基 酚	挥 发 酚
室温	—	原水酸度	86	925	95.0	36.3	98.5	8.6
室温	—	4	80	312	95.8	61.5	87.6	20.6
室温	—	6	80	594	93.9	45.8	88.6	23.9
60	3	原水酸度	100	444	94.2	59.4	91.2	8.1
60	1	4	70	712.5	93.7	34.9	91.8	25.9
60	2	8→6	46	331	96.5	54.8	92.1	35.4
80	2	原水酸度	88	77.6	93.9	94.7	75.1	9.1
80	3	4	50	62.5	96.2	94.3	94.6	55.4
80	1	8→6	24	87.5	98.2	92.0	84.6	53.7

注: 原水为亚硝化、氧化混合废水,硝基酚1700毫克/升,挥发酚1450毫克/升,中和至pH4后,硝基酚1310毫克/升,挥发酚1094毫克/升。

为改变硝化废水的萃取行为,观察了酸度、加热处理温度和时间对萃取效果的影响。试验结果见表2,中和加热处理对萃取硝基酚的影响不大。加热至80℃时处理,在酸性条件下,大量间甲酚挥发掉。酸度降至pH4以后,再加热处理和萃取,硝基酚和挥发酚残

留量均可降至100毫克/升以下,间甲酚的回收率也较高。

通过正交试验确定,影响挥发酚去除率和回收率的主要因素是处理温度,其次是pH值,较佳条件是85℃,pH5,加热处理一小時以上。

(二) 各种处理方案的去污效果

表 3 列出了萃取、中和(至 pH 4—7)、加热处理(80—90℃, 1—2 小时)各步对不同含酚废水的去污效果。表 3 的结果表明, 各种废水先进行萃取, 主要去除硝基酚。中和、加

热处理使 COD 大幅度下降, 由 2×10^4 — 4×10^4 毫克/升降至 5×10^3 — 1×10^4 毫克/升。并可去除部分挥发酚。再经萃取可进一步降低挥发酚的残留。先中和加热处理, 后萃取(A 例)去污效果也很好, 但萃出物是混合物, 无法回用于生产。

表 3 各种处理步骤的去除效果

例 别	效 果 项 目	萃 取		中和、加热、过滤		萃 取	
		残 留 (毫克/升)	总 去 除 率 (%)	残 留 (毫克/升)	总 去 除 率 (%)	残 留 (毫克/升)	总 去 除 率 (%)
A	硝基酚	—	—	412.5	67.6	44	96.4
	挥发酚	—	—	422.5	57.8	41.5	95.9
	COD	—	—	4692	61.8	2081	87.6
B	硝基酚	537.5	86.8	117.5	97.5	117.5	97.5
	挥发酚	3200	0	1780	41.5	705	76.2
	COD	43000	2.3	10390	61.9	5480	87.5
C	硝基酚	525	69.5	162	90.5	90	94.8
	挥发酚	2720	0	1075	60.6	410	84.9
	COD	21160	18.5	8320	60.6	6720	68.2

注: A 亚硝化氧化混合废水, 用氢氧化钠中和, 甲苯萃取, 相比油/水为 1:1

B 单酸一步硝化废水, 5% N 503—煤油萃取, 相比油/水为 1:5, 石灰中和

C 单酸一步硝化水+碱盐洗水+萃余液(1:1:1), 石灰中和

综上所述, 可供选择的处理方案有两种:

(1) 用溶剂萃取杀螟松含酚废水, 回收硝基酚, 萃取后废水汇入全厂总污水, 进行生化处理或作其它安排。(2) 先萃取回收硝基酚, 再中和、加热处理, 再萃取一次, 使废水中 COD、挥发酚降至最低限度, 稍加稀释后排放。

三、萃取和反萃取工艺条件

试验在分液漏斗中进行手摇 5 分钟, 静置 20 分钟后分相。

(一) 萃取工艺条件

1. 萃取体系的选择: 用甲苯等五种体系萃取硝化废水(硝基酚 2610 毫克/升), 相比油/水为 1:1。其结果见表 4, 综合比较表中所列五种体系的性能, 选定 N 503—煤油作萃取剂。

2. 萃取时间: 用 20% N 503—煤油萃取硝化废水(硝基酚 2440 毫克/升), 手摇不同时间分相, 取样分析, 结果表明 1—2 分钟足

表 4 萃取体系的比较

萃 取 体 系	脱 酚 率 (%)	酚回收率 (%)	其 他 性 能
甲 苯	70.3	59	沸点低, 挥发度大毒性较大
20% N 503—煤油	78.2	71.4	选择性较好, 沸点高, 毒性小, 水中溶解度小
20% N 503—甲苯	79.6	69.7	各种性能均比 N 503—煤油差
20% 苯二甲酸二丁酯—煤油	77.8	67.4	水中溶解度大, 损耗多
20% 苯二甲酸二丁酯—甲苯	71.1	66.2	水中溶解度大, 损耗多

以达到平衡。

3. 相比: 以不同相比的 10% N 503—煤油, 萃取硝化废水(硝基酚 2350 毫克/升), 当废水中硝基酚浓度在 2000 毫克/升左右, 相比 1:1 到 1:5 的萃取效果无显著差别。

4. 萃取级数: 硝化废水(硝基酚 2251 毫克/升), 以相比 1:1, 进行三级逆流串级萃取, 结果见表 5, 萃取级数的增加, 对脱酚率没有明显提高, 采用二级逆流串级萃取足够充分了。

表 5 萃取级数对萃取效果的影响

萃 取 级 数	萃取液含硝基酚 (毫克/升)	脱 酚 率 (%)
1	350	85.9
2	350	85.9
3	330	86.7

5. 萃取剂浓度对萃取效率的影响: 以不同浓度的 N 503—煤油萃取杀螟松含酚混合废水(硝基酚 1650 毫克/升), 相比油/水为 1:5, 结果见表 6。当混合废水含硝基酚 1600 毫克/升左右, 相比油/水为 1:5, N 503 浓度为 5% 时, 已能充分保证较高脱酚率。

表 6 萃取剂浓度对萃取效率的影响

N 503 浓度 (%)	残留硝基酚 (毫克/升)	脱 酚 率 (%)
0	1540	6.6
1.25	592	64.4
2.5	346	81.5
5	238	85.2
7.5	222	86.5
10	212	87.5

表 8 反 萃 效 果

氢氧化钠浓度 (%)	相 比 (油/碱液)	反萃液含硝基酚 (毫克/升)	反萃液中游离碱 (克/升)	有机相中残留硝基酚 (毫克/升)	反 萃 现 象
5	1:1	10400	3.52	106	分相好
10	1:1	11810	8.60	125	分相好
5	2:1	21200	3.25	106	分相好
10	2:1	20400	8.04	106	静置后有少量结晶析出
5	5:1	48200	1.61	63	无结晶析出
10	5:1	57700	6.56	1030	大量结晶析出 50—60℃ 又溶解

(二) 反萃工艺条件

含酚有机相, 用氢氧化钠溶液反萃, 硝基酚以酚钠形式进入水相. 主要条件实验如下:

1. 对硝基间甲酚钠在氢氧化钠水溶液中的溶解度: 用车间生产的硝基酚转化为酚钠, 重结晶一次, 测不同条件下的溶解度. 结果见表 7。

表 7 不同条件下的溶解度

温度 (℃)	氢氧化钠浓度 (克/升)	硝基酚钠溶解度对硝基间甲酚 (克/升)
20	0	97.5
	43.6	19.0
	115.2	4.1
40	0	136.5
	38.8	46.8
	104.8	10.3
60	0	211.0
	39.9	109.3
	102.8	27.5

2. 反萃液氢氧化钠浓度和相比: 含酚油相为 10% N503—煤油、硝基酚浓度为 10000 毫克/升. 反萃效果见表 8。结果表明, 经反萃后, 有机相中硝基酚残留量均在相近水平, 只是在硝基酚钠浓度达到饱和后, 析出结晶造成分相困难时, 使有机相夹带的酚钠增高。如将反萃温度提高到 40—60℃, 则可提高硝基酚钠的溶解度, 温度下降到室温后, 硝基酚钠再大量析出。

根据以上结果, 较合适的工艺条件, 以 5% N 503—煤油, 相比(油/水)为 1:5, 在室

温进行二级逆流串级萃取,接触时间 1—2 分钟,较合适的反萃条件是: 用 50 克/升或100 克/升的氢氧化钠水溶液在 50℃ 左右, 相比(油/碱液)为 5:1 或 2:1, 进行单级反萃。

四、杀螟松生产工艺混合
废水的处理

车间原采用两步硝化法, 现用硝酸一步法制取对硝基间甲酚。针对这两种工艺流程产生的废水, 分别进行了萃取处理静态试验和验证静态结果的动态连续运转试验。

静态试验在 1000 毫升分液漏斗中进行。动态试验在小型振动筛板塔中进行。萃取塔和反萃取塔均用玻璃制成, 处理能力为 3—6 升/时。

回收的硝基酚用溴化法测定, 杀螟松用

重氮法测定, 游离碱以酚酞作指示剂滴定至红色背景消失。

(一) 二步硝化法工艺混合废水

将车间亚硝化、氧化、缩合碱洗、盐洗水和洗滤布水按排放量比例混合, 放置后出现大量焦油状物, 经隔油静置后取清液进行萃取处理。

1. 静态试验: 选用的萃取条件为二级逆流串级萃取, 相比(油/水)为 1:5。反萃条件为二级逆流串级反萃, 相比(油/碱液)为 5:1, 反萃液 10% 氢氧化钠溶液。 每组试验处理混合废水 5 升, 每次萃取废水 500 毫升, 连续进行 10 次, 结果见表 9。萃取后废水中残留硝基酚 150 毫克/升左右, COD 去除 30—46%, 回收的硝基酚钠纯度在 90% 以上, 回

表 9 静态试验去污效果及硝基酚回收率

萃 取 体 系	混合废水水质		去 污 效 果				回 收 硝 基 酚				
	硝基酚 (毫克/升)	COD (毫克/升)	残 留 (毫克/升)		去 除 率 (%)		酚 钠 结 晶			母液含 硝基酚 (克)	总回收率 (%)
			硝基酚	COD	硝基酚	COD	得量 (克)	硝基酚 (%)	亚硝化物 (%)		
10% N 503—煤油	1365	13000	142	9000	90	31	7.2	65.7	0.4	0.95	84
5% N 503—煤油	1650	21000	165	11300	90	46	8.6	70	1.6	1.27	88

收率84—88%。

2. 动态萃取试验: 用 5% N 503—煤油萃取, 塔起动后 1 小时, 出水含酚量即达稳定。部分试验结果见表 10。在萃取塔内, 有

机相为连续相, 混合良好, 易于分层。有机相损失小于 0.1%, 废水流量由每分钟 50 到 100 毫升, 相比由 1/2.4—1/6.7, 萃取结果都与静态试验相近, 硝基酚去除率 80% 以上,

表 10 动态萃取试验部分去污效果

废 水 水 质		去 污 效 果				相 比 (油/水)	水 流 量 (毫升/分)	备 注
硝基酚 (毫克/升)	COD (毫克/升)	残留 (毫克/升)		去 除 率 (%)				
		硝基酚	COD	硝基酚	COD			
1900	19600	186	12600	90	36	1/2.4	50	油相损耗 0.08%
1040	12080	182	9270	86	24	1/5	70	油相损耗 < 0.10%
1600	14800	213	11834	88	20	1/4	77	
1370	17000	243	13000	82	24	1/6.7	100	

COD 为 20—30%。

3. 动态反萃试验：萃取塔流出的含硝基酚有机相连续进入反萃塔，用 100 克/升氢氧化钠溶液进行反萃。有机相和碱液进入反萃塔前，先通过予热器，保持反萃温度在 50℃ 左右，油相为连续相，流量 50 毫升/分。

反萃后碱液补加氢氧化钠至游离碱浓度 100 克/升，析出、分离硝基酚钠后回用，部分数据见表 11。运转过程中塔内混合良好，分相速度快，反萃效率高，碱液重复使用七次，不影响反萃率和正常运转，对回收硝基酚的质量无明显影响。

表 11 动态反萃试验部分数据

有机相中硝基酚（毫克/升）		反 萃 率 （%）	相 比 （油/碱液）	碱液套用 （第次）	回 收 硝 基 酚 质 量	
反 萃 前	反 萃 后				硝 基 酚（%）	亚硝化物（%）
3400	139	96	3.6/1	1	88	0.56
2450	54	98	4/1	2	87	0.56
2500	53	98	4/1	3	85	0.85
2200	57	97	6/1	4	92	0.54
7000	48	99	5/1	5	96	
7000	9	99.9	1.3/1	6	87	
7000	6	99.9	1.2/1	7	85	

（二）单酸一步硝化法工艺混合废水

一步硝化法废水含 10% 以上的硝酸及大量硝酸钠，处理后用氨中和，拟用作肥料，混合废水只是硝化水与缩合盐碱洗水掺合。当酸性硝化水与碱、盐洗水混合时，硝基酚大量析出，与少量浮油形成焦油状物。配水试验表明，当一份硝化水与一份碱盐洗水混合时，损失硝基酚约 50%，但两份萃余液与一份硝化水、一份盐碱洗水混合时，硝基酚损失降至 10%，而且混合水中焦油状物大量减少。用上述混合废水进行连续萃取，脱酚率均在 75% 以上。一步法工艺废水的萃取脱酚率略

低于二步法工艺废水，其主要原因可能是硝化废水经多次套用，形成了较难萃取的衍生物。

为了准确求得反萃时碱液消耗，有机相损耗，反萃效率等数据，在 5 升反应瓶中，相比（油/水）为 2:1，进行了静态反萃试验，部分试验数据列于表 12。由于反萃装置敞口，反萃温度较高时部分溶剂挥发，造成有机相损耗大，当反萃温度由 60℃ 降至 40℃ 时，有机相损失减少近一半，今后采用封闭式反萃装置，可以降低有机相的损耗。碱液重复使用次数和游离碱浓度大小，都不影响反萃效率。

表 12 静态反萃试验数据

氢 氧 化 钠 浓 度 （克/升）		碱 液 重 复 使用 次 数	氢 氧 化 钠 消 耗 （克/升/次）	反 萃 效 率 （%）	反 萃 温 度 （℃）	有 机 相 损 耗 （%）
反 萃 前	反 萃 后					
90.4	19.6	8	8.8	99.4	60	0.17
54.4	13.8	5	6.2	99.1	60	0.16
50.0	16.0	5	6.8	99.4	50	0.16
80.4	33.0	8	6.0	98.7	50	0.16
41.6	9.6	5	6.4	99.3	40	0.12
45.2	16.0	5	6.0	99.3	38	0.08

(三) 回收对硝基间甲酚

采用两种方法来提取硝基酚。

1. 反萃取时尽可能提高反萃液中硝基酚钠含量。补加氢氧化钠使反萃液中游离碱恢复到反萃前水平(约 100 克/升),碱析作用使大部分硝基酚钠结晶析出,经过滤分离酚钠,母液回用作为反萃液使用。将硝基酚钠溶于水,在搅拌下滴加到盐酸中,过滤分离即得到质量较好的对硝基间甲酚,含量在 88% 以上。

用盐酸酸化反萃液回收硝基酚。适当控制反萃液中硝基酚钠含量,游离碱浓度在

10—20 克/升左右,直接用盐酸酸化,过滤分离得到的对硝基间甲酚其质量与车间产品相似。酸化母液含硝基酚 1000—1500 毫克/升,同其他含酚废水混合进行萃取处理。

为验证回收硝基酚的质量,用三种不同回收料与车间原料进行杀螟松合成反应,其结果见表 13,收率相近,料液易过滤。由化学分析和色谱分析的结果可以看出,由回收硝基酚钠酸化所得硝基酚合成杀螟松纯度高(表 13 中 2、4),由直接酸化反萃液所得硝基酚合成的杀螟松质量与车间原料相似(表 13 中 1、3)。

表 13 回收硝基酚的质量情况

编 号	硝 基 酚 来 源	硝基酚质量		收 率 (克分子%)	色 谱 分 析 杂 质*				原油酸度 (%)
		硝基酚 (%)	亚硝基物 (%)		异构体 杀螟松	杂 (1)	杂 (2)	杂 (3)	
1	车间原料	79.8	—	94.5	0.049	0.21	0.08	0.05	0.01
2	一步法工艺废水回收硝基酚钠酸化	88.1	1.3	100.2	0.005	0.12	0.08	—	0.001
3	车间原料 70%,反萃液直接酸化回收料 30%	79.8 79.2	— 1.7	97.5	0.073	0.18	0.15	0.07	0.005
4	二步法工艺废水回收硝基酚钠酸化	91.7	0.53	99.6	0	0.12	0	0	0.002
5	车间原料 80%,回收硝基酚钠 20%	—	—	100.2	0.044	0.21	0.10	0.07	0.006
6	反萃液直接酸化回收料	85.8	1.2	98.5	—	—	—	—	—

* 1. 杂质相对含量杂质峰高/杀螟松峰高的比值表示,(1)、(2)、(3)表示未知杂质峰出峰次序

2. 反萃液均是萃取一步法工艺混合废水的反萃液

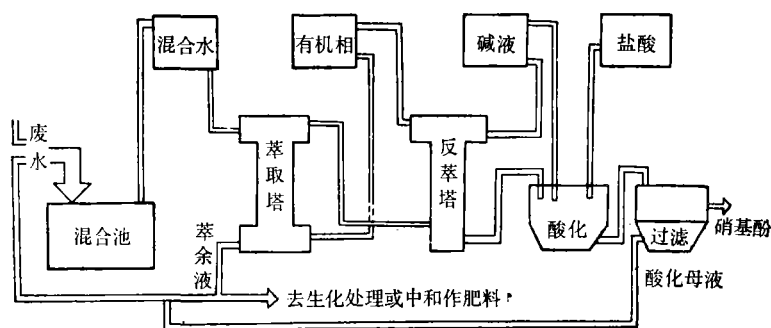
3. 加催化剂 CuCl_2 前先迴流脱水至料液温度达 105°C

五、建议采用的处理流程

结合杀螟松车间采用一步法工艺产生的含酚废水的具体情况,建议处理流程如下图。

将缩合工段和硝化工段含酚废水及部分萃余液通入混合池,静置一天后打入废水储罐。用 5% N 503—煤油进行萃取,相比(油/水)为 1:5。经萃取后的废水一部分返回混合池配水,一部分去生化处理或通氨中和后

作肥料。萃取后的有机相进入反萃塔,用 50 克/升氢氧化钠溶液,相比(油/水)为 2:1,在 40°C 进行反萃,反萃碱液重复使用五次后,进入酸化罐,酸化至微酸性,然后过滤分离对硝基间甲酚。酸化母液返回混合池。为了得到质量更好的硝基酚,用 100 克/升氢氧化钠溶液反萃。反萃液重复使用 8—9 次,使其中的游离碱降至 10—20 克/升,然后补加浓碱液,使其游离碱浓度恢复至原水平,在室温下



萃取处理流程示意图

大量对硝基间甲酚钠结晶析出,过滤分离,碱母液重复使用,对硝基间甲酚钠进行酸化。

六、结束语

(一) 本文提出了以 N 503—煤油为溶剂的处理工艺流程。经配水、萃取,废水中的对硝基间甲酚去除率达 75—90%,COD 去除率为 30—40%。不经套用的含酚废水,萃后残留对硝基间甲酚 100 毫克/升左右;经多次套用的含酚废水,萃后残留 300—500 毫克/升。

(二) 处理 1 立方米废水可回收 1.02 公斤对硝基间甲酚,其质量与车间生产的硝化物相近,可回用于缩合工段。扣除处理 1 立

方米废水用的原料消耗,尚盈余 5.70 元。

(三) 经萃取处理后的废水,对生化处理无不利影响,并可减轻生化处理中不挥发酚和 COD 负荷。单酸一步硝化法工艺废水,经萃取处理后用氨中和和游离硝酸后,含氮量约 10 克/升,硝酸钠约 140 克/升,有一定的肥效,目前正进行肥效和药害试验。

萃后废水再进行中和、加热处理后再萃取一次,可使挥发酚和 COD 进一步降低。

(四) 溶剂萃取法处理杀螟松含酚废水,工艺流程和设备较简单,操作易连续化。本文所得数据,可以放大设计处理量为 20—30 吨/日的流程,对处理不同生产流程的杀螟松含酚废水,均有参考价值。

(上接第 41 页)

四、小结

1. 用银电极做指示电极,用 Gran's 图纸法,样品 pH 值控制在 12 左右,指示剂浓度维持 $5 \times 10^{-6} M$,可测至 5 ppb 的氰化物。

2. 对含 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 等氰络合物的样品及成分复杂的有机废水,经常规蒸馏后,

可用电极测定。

3. 此法较以往的方法干扰少,灵敏度高,节省试剂,分析结果基本一致。

参 考 资 料

- [1] Frant, M. S., et al., Anal. Chem., 44, 2227 (1972).
- [2] Frant, M. S., et al., U. S. Patent 3,859,191.
- [3] 湖南大学化工系电极组,《银离子选择电极测定工业丙烯腈中的总氰》,1976 年(内部资料)。