

难降解有机废水的萃取置换法预处理*

戴猷元 杨义燕 瞿福平 冯旭东

(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: daiyy @ mail. tsinghua. edu. cn)

摘要 针对生物法处理难降解有机废水时去除率不高、停留时间长、难于达标排放等缺点, 提出一种新的预处理方法——萃取置换法, 并以乙草胺废水的处理为例, 从萃取剂的筛选、工艺的优化、技术经济评价等方面进行了分析研究. 结果表明, 二甲苯作为萃取剂能将废水的 BOD_5/COD 从 0 提高到 0.476, 且不需反萃操作; 当乙草胺浓度为 100mg/L 时, 萃取置换法投资较小; 当浓度增大到 500mg/L 时, 萃取置换法在投资及净现值方面都明显优于生物法.

关键词 萃取置换法, 难降解有机废水, 乙草胺, 预处理, 萃取剂筛选, 工艺优化, 技术经济评价.

Extract-Replace Pre-treatment Process of Nonbiodegradable Organic Wastewater

Dai Youyuan Yang Yiyan Qu Fuping Feng Xudong

(State Key Lab. of Extraction Separation, Dept. of Chem. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084

E-mail: daiyy @ mail. tsinghua. edu. cn)

Abstract For the low removal efficiency, long retention time and difficulty in meeting discharge standard of biological treatment process for nonbiodegradable wastewater, a novel pre-treatment named extract-replace process is put forward and applied to the pre-treatment of acetochlor wastewater. The Process is discussed from the point of view of extract screening, process optimization and technical economy evaluation. The result shows: xylene, as an extractant, can improve obviously the ratio of BOD_5/COD of acetochlor wastewater from 0 to 0.476 and re-extract operation may be cancelled. When the concentration of acetochlor is 100mg/L , extract-replace process has smaller investment. When the concentration of acetochlor is 500mg/L , extract-replace is superior to biological process in investment and net-present value.

Keywords extract-replace process, nonbiodegradable wastewater, acetochlor, pre-treatment, extract screening, process optimization, technical economy evaluation.

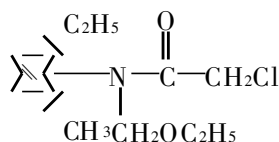
对于无毒难降解有机物和有毒难降解有机物需采用一定的预处理, 如萃取、吸附、湿式氧化等. 萃取法由于其效率高、操作简单、投资较少而受到关注, 特别是基于可逆反应的络合萃取法, 由于其对极性有机稀溶液的高效性和高选择性, 在废水处理领域具有广阔的应用前景^[1]. 基于萃取操作的特点, 笔者提出萃取置换法. 与一般萃取操作相比, 其显著特点不仅有较高的分离效率, 且整个系统的处理效果可达到最佳.

本文以乙草胺废水为例, 从萃取剂的筛选、萃取置换工艺优化及技术经济评价等方面对萃取置换法进行探讨.

1 乙草胺废水的处理

1.1 乙草胺废水的可生化性及萃取剂的筛选

乙草胺是一种重要的除草剂. 其结构式为:



某农药厂在生产乙草胺的过程中, 每天排出 100t 左右的废水, 其中乙草胺的含量为

* 国家“九五”科技攻关项目 (The National Key Sci. and Tech. Project during the Ninth Five-year Plan Period)
戴猷元: 男, 53 岁, 硕士, 教授
收稿日期: 1998-03-30

100mg/L 左右, 该废水的特性参数如表 1 所示.

表 1 乙草胺废水主要特性参数

COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	BOD ₅	BOD ₅ /COD	pH	浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
224	未检出	~ 0	~ 10	93. 93

从表1可看出, 对于COD 约为224mg/ L

表 2 正辛醇萃取乙草胺平衡实验结果(25)

水相乙草胺浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0. 295	0. 456	0. 584	1. 008	7. 612	8. 332	9. 485
萃取相乙草胺浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	168. 74	209. 304	311. 856	407. 232	2679. 424	3191. 156	3680. 18
分配系数 D	572	459	534	404	352	383	388

从表 2 可知, 乙草胺在正辛醇/ 水中的分配系数平均在 400 以上, 说明乙草胺的亲油性相当大, 采用一般物理溶剂可以获得良好的萃取分离效果. 为了考察乙草胺在链状结构和环状结构萃取溶剂中的分配系数, 分别选择了煤油和苯作萃取剂, 进行了相平衡实验. 实验结果如表 3 和表 4 所示.

表 3 煤油萃取乙草胺平衡实验结果(25)

水相中乙草胺浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	33. 21	37. 60	39. 84
萃取相中乙草胺浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	630. 99	789. 6	1992
平衡分配系数 D	19	21	50

表 4 苯萃取乙草胺平衡实验结果(25)

水相乙草胺浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1. 80	4. 05	6. 58
苯萃取相乙草胺浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1094. 4	3402	5277. 16
分配系数 D	608	840	802

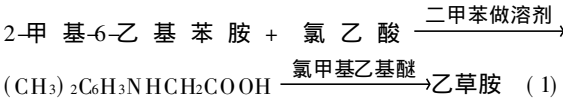
由表 3 和表 4 可知, 对于乙草胺, 苯比煤油能提供更高的分配系数, 这主要是由于苯与乙草胺都具有环状结构, 更近于“相似相溶”.

作为单纯的萃取单元操作, 筛选萃取剂时, 首先考虑的自然是提供分配系数的大小, 但应用于难降解废水的处理时, 还得从生产过程、萃取后的可生化性及萃取剂的回收(即反萃操作) 等方面综合考虑. 首先, 应考虑溶解和夹带萃取剂的萃残液是否较萃取对象更易于生物处理, 即经萃取后, 废水的可生化性是否能得到提高; 其次, 应考虑萃取剂的回收是否容易实现. 由于苯的可生化性高于煤油的可生化性^[2], 环状结构的溶剂成为首选萃取剂. 考察乙草胺的生产

的废水, BOD₅ 未检出, BOD₅/COD 为 0. 可见乙草胺废水极难生物降解, 为此, 本文探索了用萃取置换法处理的可行性.

萃取操作中, 萃取对象亲油性是一个十分重要的参数, 其大小可作为选择萃取剂的重要依据. 为了考察乙草胺的亲油性, 首先用正辛醇进行了萃取相平衡实验, 实验结果如表 2 所示.

工艺(如式 1 所示) 不难发现, 二甲苯作为生产中的一种溶剂, 与苯一样具有环结构, 同时, 由于甲基的引入, 二甲苯比苯具有更高的可生化性^[2]. 因此, 若用二甲苯作为废水的萃取剂, 萃取液可直接回用于生产, 从而取消反萃操作, 降低投资和运行费用.



1. 2 乙草胺废水处理工艺的优化

图 1 是提出的乙草胺废水处理工艺流程.

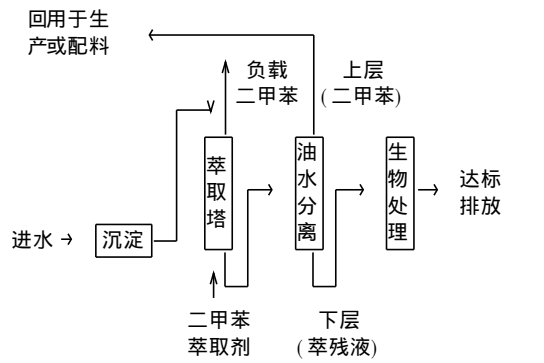


图 1 萃取置换法处理高浓度乙草胺废水工艺

为了验证该工艺的可行性, 对乙草胺实际废水采用二甲苯进行了萃取实验, 实验结果见表 5. 由表 5 可知, 经过 1 级萃取, 就可使处理后废水中乙草胺浓度达到 0. 5mg/L 的排放要求, 但是由于二甲苯的溶解和夹带, 废水中的 COD 值仍在 200mg/L 升左右, 但萃残液的可生化性大大提高(BOD₅/ COD 达 0. 476), 因而后续的生物处理很容易使其达标排放.

表 5 二甲苯 1 级萃取乙草胺废水¹⁾

级数	萃残液中浓度	澄清时间	外观	COD/ mg · L ⁻¹		BOD ₅ / COD	
				萃取前		萃取后	
				萃取前	萃取后	萃取前	萃取后
1	未检出	30s	无色	228	206	0	0.476

1) 油水相比 1 4, 废水 pH= 5—6, 乙草胺含量 104.33mg/L

2 技术经济分析

萃取部分主要采用清华大学研究开发的新型萃取技术和相应成套设备, 生物处理法工艺以传统活性污泥法为基础, 如果不经萃取置换而直接采用生物处理的废水, 采用出水回流稀释方法进行处理.

2.1 技术经济评价指标

从费用和效益角度出发, 人们提出了多种投资方案经济效果的评价方法^[3], 本文选择了动态的指标——净现值 (net-present value, NPV), 该指标是将不同时间的资金流出和流入换算成同一时间点上的等效值, 其特点是为不同方案的比较提供同等可比的基础, NPV 计算公式如下:

$$NPV = \sum_0^n (C_1 - C_0) \frac{1}{(1 + i)^t} \quad (2)$$

式中, n 为项目建设及生产服务年限; i 为折现率; t 为年份; $C_1 - C_0$ 为 t 年发生的净现金流量, 其中 C_1 为流入额, C_0 为流出额.

2.2 计算方法

对于萃取置换法中的萃取部分投资, 主要考虑了初沉池、萃取塔、反萃塔及填料的费用和其它诸如机泵、管线、仪表等费用; 运行费用主要由溶剂损失、动力及人工费等组成, 计算方法参见文献[4]. 生物法投资, 主要考虑了初沉池、曝气池、二沉池、污泥浓缩池、脱水设备、污水泵、回流泵、鼓风机等设备的费用, 对于萃取置换法中生物处理部分未计入初沉池投资; 运行费用主要考虑了动力及人工费等, 计算方法参见文献[5].

2.3 NPV 计算

对于萃取置换法和生物法, 分别按式 (2) 进行计算. 其中 n 取 10a, i 取 12%, C_0 在第 0 年

即为投资, 在 1—10a 为运行费用; C_1 始终为 0, 未考虑萃取回收效益.

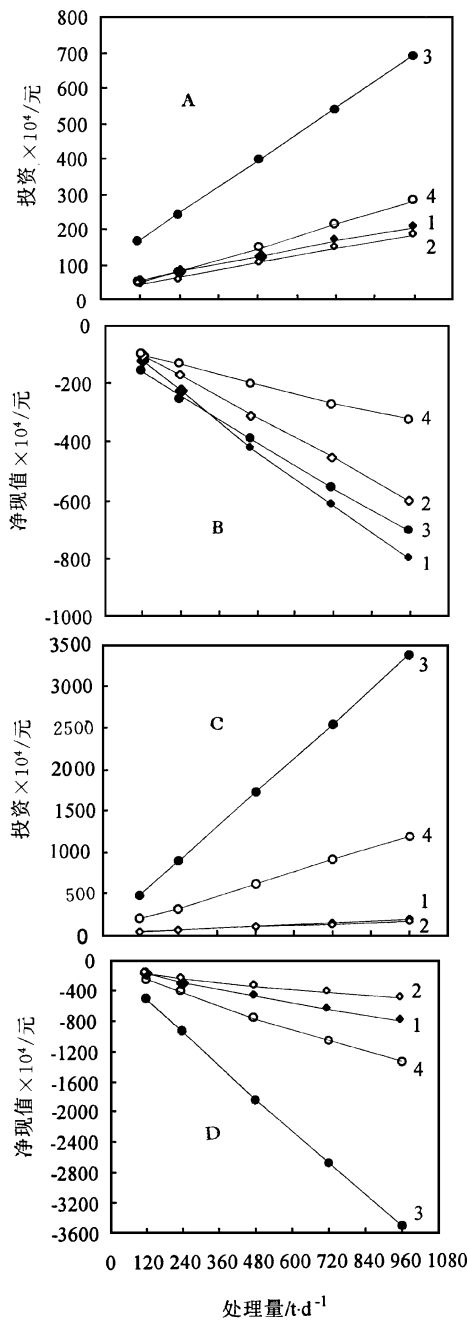


图 2 2 种工艺处理不同浓度乙草胺废水的比较

1. 萃取置换法-有反萃塔 2. 萃取置换法-无反萃塔
3. 生物法-进水稀释至 20mg/L 4. 生物法-进水稀释至 50mg/L
A. B. 乙草胺 100mg/L C. D. 乙草胺 500mg/L

2.4 计算结果

对含乙草胺 100mg/L 和 500mg/L 2 种浓度的废水,分别计算了萃取置换法和生物法处理时的投资及净现值。其中,对于萃取置换法中的萃取部份,考虑了设有反萃塔和不设反萃塔的情况,对于纯生物法,假设了进水容许浓度为 20mg/L 和 50mg/L 2 种情况。2 种工艺在投资及净现值方面的比较如图 2A—D 所示。

由图 2A 可知,对于浓度为 100mg/L 的废水,2 种处理工艺的投资均随处理量的增加而增加,生物法投资明显高于萃取置换法投资。对于生物法,若进口浓度要求越低,回流稀释量将增加,处理设施将更庞大,投资越大,随处理量的增长越快;对于萃取置换法,若增加反萃塔,其投资将相对增大。

由图 2B 可知,对于浓度为 100mg/L 的废水,对于生物法,当进水浓度需稀释至 50mg/L 时,萃取置换法的净现值比生物法负值增大。从经济学净现值指标意义上讲,生物法优于萃取置换法。生物法投资大,但从净现值分析却属优势方案。这主要是由于在投资接近的情况下,操作费用将主导净现值。对于萃取置换法,由于溶剂费用偏高,所以初期投资以外的操作费用比较高,而且乙草胺浓度低,未计回收收入,使得净现值负值增大。对于生物法,由于操作费用相对较低,所以净现值比萃取置换法大。对于生物法,当进水浓度稀释至 20mg/L 且处理量小于 360t/d 时,生物法净现值比萃取置换法负值大,萃取置换法为优势方案。当处理量大于 360t/d 时,生物法介于萃取置换法的 2 种情况之间,有反萃塔时,生物法为优势方案,无反萃塔时,萃取置换法为优势方案。

由图 2C 可知,与浓度为 100mg/L 的废水相比,对于浓度为 500mg/L 的废水,生物法更高于萃取置换法投资。对于萃取置换法,有无反萃塔引起的投资改变与生物法投资相比,达到可忽略的程度。

由图 2D 可知,对于浓度为 500mg/L 的废水,生物法净现值均比萃取置换法净现值负值更大。因此,对于高浓度废水来说,不管处理量多大,萃取置换法均为优势方案。这主要是由于生物法投资在净现值中所占比例远远大于萃取置换法操作费用所占的比例。

3 结语

多年来,难降解有机废水的处理一直是环境界面临的挑战,萃取置换法作为处理难降解有机废水的一种思路,特别是对于高浓度、大处理量的难降解有机废水,具有操作简单、分离效率高、经济上具有竞争性等优势,有望在诸如农药、染料等难降解有机废水的处理方面发挥重要作用。

参 考 文 献

- 1 King C J. Handbook of Separation Process Technology. New York: John Wiley & Sons, 1987: 760—774
- 2 Pitter P et al. Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment. Boston: CRC Press, 1992: 167—269
- 3 曹瑞钰. 环境经济学. 上海: 同济大学出版社, 1992: 43—54
- 4 戴猷元等. 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
- 5 张自杰等编. 环境工程手册——水污染防治卷. 北京: 高等教育出版社, 1996: 1434—1441