

染料酸性橙II 生产废水处理工艺*

陈仕华¹, 祝万鹏¹, 苍郁¹, 李中和¹, 杨志华¹, 胡文庆² (1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084 E-mail: zw-p-den@mail.tsinghua.edu.cn; 2. 河北省环境保护科学研究所, 石家庄 052360)

摘要: 以天津某染化厂的酸性橙II 废水为研究对象, 利用 N_{235} -煤油- H_2SO_4 -NaOH 的萃取-反萃取体系, 通过静态杯皿实验, 确定了萃取-反萃取过程的最佳工艺参数, 使萃取效率可达90%, 出水 COD 值可降低到350mg/L; 酸性橙II 废水的有机成分总浓缩倍数达25~40倍; 废水的萃余液经二次萃取法和混凝沉淀法处理后, 出水的 COD 值 < 200mg/L, 色度 < 80倍, 达到天津市工业废水的排放标准。

关键词: 酸性橙II, 萃取-反萃取, 三烷基胺。

中图分类号: X788 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)01-0090-04

Extraction and Stripping of Acid Orange II Wastewater*

Chen Shihua¹, Zhu Wanpeng¹, Cang Yu¹, Li Zhonghe¹, Yang Zhizhua¹, Hu Wenqing² (1. Dept. of Environ. Sci. and Eng., Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: zw-p-den@mail.tsinghua.edu.cn; 2. Institute of Hebei Environment Protection Science, Shijiazhuang 052360)

Abstract: The process of resource recovery from the acid orange II wastewater discharged by a plant in Tianjin was researched by using the extraction and back-extraction system, which is made up of N_{235} - H_2SO_4 -NaOH. According to a series of batch tests, the optimum process parameters were obtained. The extraction efficiency is more than 90 percent, and the COD of the effluent is 350mg/L. The total valuable organic substances in the acid orange II wastewater is concentrated 25~50 times. After the secondary extraction process and the coagulation-precipitation process, COD in the effluent is less than 200mg/L, and the value of color is less than 80, reaching the Industrial Wastewater Discharge Standards of Tianjin.

Keywords: acid orange II, extraction and back-extraction, trialkylamine.

染料废水的 COD 浓度高, 颜色深, 组分复杂, 难降解的物质多, 废水多呈强酸性或碱性, 且含有大量的盐分^[1,2], 这使染料废水成为极难处理的有机工业废水之一^[3,4]。对染料废水, 采用一般的废水处理方法, 难有好的效果^[6-8]。本文采用 N_{235} -煤油- H_2SO_4 -NaOH 的萃取反萃取体系对酸性橙II 废水进行了研究, 确定了萃取-反萃取过程的各工艺参数, 并对萃余液进行了后续处理, 使其达标排放。

1 试验方法

1.1 试验材料

酸性橙II 废水: 采自天津市某化工厂生产酸性橙II 染料的过滤阶段的废液, 其性质如表1

所示。

表1 酸性橙II 废液性质

颜色	红棕色
pH 值	8.20~8.30
COD 值/ $mg \cdot L^{-1}$	4 000~4 500
色度/倍	30 000~50 000
Cl ⁻ / $g \cdot L^{-1}$	28.0~30.0

萃取剂为 N_{235} (三烷基叔胺), 稀释剂为磺化煤油, 反萃取剂为 NaOH 溶液, 浓 H_2SO_4 调

* 国家“九五”科技攻关项目(The National Key Science and Technology Project during the Ninth Five-year Plan Period): 96-909-05-01-03
作者简介: 陈仕华(1977~), 男, 硕士研究生。
收稿日期: 1999-01-29

pH, 配制的稀 H_2SO_4 作酸化剂。

1.2 试验仪器与试验装置

TL-LA 型污水 COD 速测仪, 721 型分光光度计, pH S-3B 型数字酸度计, DD40-2F 低速电动搅拌器, 槽式萃取-反萃取反应容器^[5]。

2 试验结果与分析

2.1 萃取-反萃取试验影响因素

从萃取过程来看, 影响萃取效率的因素有: 相比(油水比)O/A、原水 pH 值、萃取剂的酸化率、萃取剂的浓度、温度、反应时间及搅拌强度和分相时间等。影响反萃取的因素: 反萃取剂的性质; 萃合物的反萃取相比、温度、反应时间、搅拌强度和两相分离时间等。在这些因素中, 最重要的是反萃取剂的选择及萃合物的反萃取相比。

2.2 萃取-反萃取试验

2.2.1 萃取条件实验结果及分析

实验结果表明, 在搅拌速度 1200 r/min 左右、反应时间在 $8\sim 10\text{ min}$ 时, 萃取效率即达到较高的稳定值。以下实验均在上述条件下进行。

(1) 萃取剂的酸化率影响 实验结果如图1所示。

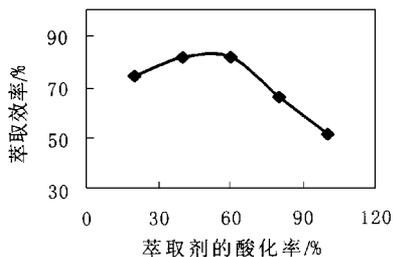


图1 萃取剂的酸化率对萃取效率的影响

由实验结果可以看出, 萃取剂的酸化率在 50% 左右, 萃取效率最高。本实验所用硫酸的浓度为 1.0 mol/L 。另外的多次实验也证明: 酸化用的硫酸的摩尔浓度和萃取剂的酸化率的乘积在 0.5 左右时, 萃取的效率最高。

(2) 原水 pH 值的影响 实验结果如图2所示。

由实验结果可知, 原水的 pH 值在 $0.5\sim$

1.0 之间时, 萃取效率较高且变化不大。考虑到 pH 值过低会消耗大量的酸, 既增加了成本费用又使出水的酸度过高, 不利于其后续处理。因此, 实验中废水的 pH 值宜在 1.0 左右。

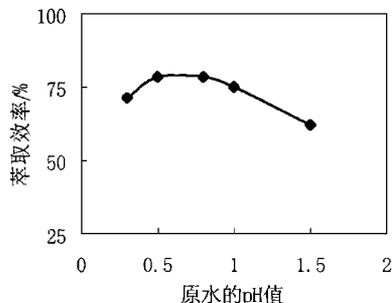


图2 原水的 pH 值对萃取效率的影响

(3) 萃取相比 O/A 的影响 实验结果如图3所示。

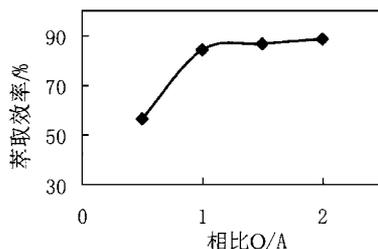


图3 相比对萃取效率的影响

由实验结果可知: 萃取相比越大, 萃取效率就越高; 当相比小于 1.0 时, 萃取效率降低较明显。这主要是因为萃取剂的用量过少, 没有形成油相连续, 废水中的染料没有充分进入有机相中, 而是较多的留在了水相中。在相比大于 1.0 时, 不同相比条件下萃取剂的萃取效率相差不大。考虑到提高总的浓缩倍数的要求, 宜选用相比 1.0 。

(4) 萃取剂浓度的影响 实验结果如图4所示。

由结果可知, 随萃取剂浓度的升高, 萃余液中 COD 值降低, 萃取效率也相应增大。这是因为在一定的稀释剂存在的前提下, 萃取剂用量的增加, 使得 N_{235} 与原水的接触更加充分、均匀, 从而有更多的染料进入有机相, 提高了萃取效率。本次实验选用浓度 60% 的萃取剂为最佳。

浓度条件.

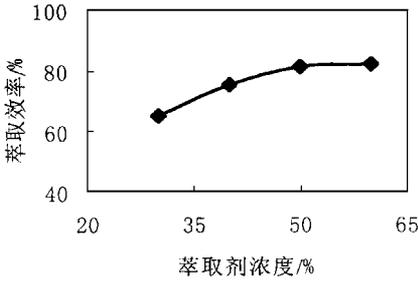


图4 萃取剂浓度对萃取效率的影响

(5) 反应温度的影响 实验结果如图5所示.

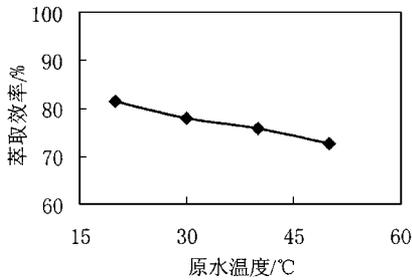


图5 温度对萃取效率的影响

从反应机理看, 温度的升高减少了有机相的粘度, 加快了传质速度, 使萃取效率提高. 但在实际操作中, 由于温度的升高, 使得在萃取过程中不易形成油相连续. 因此, 升温反而使萃取效率降低. 考虑到操作的方便以及减少加热所需的能源消耗, 在室温(20℃~30℃)下萃取为宜.

2.2.2 反萃取条件实验结果与分析

(1) 碱液的浓度 实验结果如图6所示.

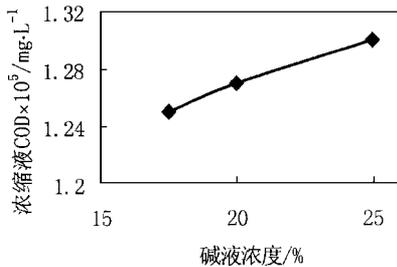


图6 碱液浓度与浓缩液 COD 的关系

由实验结果可知: 随碱液浓度的增加, 浓缩液 COD 值也相应增大, 但是增加的数量相对

较小, 25% 碱液浓缩液的 COD 值仅比17.5% 碱液的 COD 值增加4.3%.

因碱的价格很高, 为减小碱的用量, 降低生产成本, 在实际生产中可选用17%~20%的碱液作为反萃取剂.

(2) 反萃取相比(O/A)的影响 实验结果如图7所示.

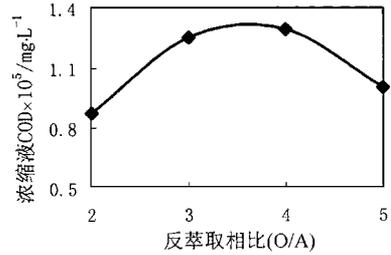


图7 反萃取相比与浓缩液 COD 的关系

由结果可知: O/A 的增大, 浓缩液 COD 值先增加后降低, 这说明反萃取相比存在一最佳值. 当 O/A 介于3~4时, 浓缩液 COD 值仅相差2.5%; 而 O/A 为5时, 浓缩液 COD 值大幅度降低, 这是由于反萃取相比过高, 使得碱液中碱量太少, 从而不能完全反萃萃合物中有机物的缘故. 最佳 O/A 为4.

2.3 萃余液的后续处理

酸性橙II 废水经一级萃取后, 萃余液中 COD 值最低可降至350mg/L, 平均为500mg/L. 按天津市的地方工业废水排放标准, 出水 COD 值应小于200mg/L 才可排放入水体. 因此, 需要对萃余液做进一步的处理, 以达标排放.

由于废水中含有的 Cl^- 浓度较高(30g/L), 抑制生物生长, 且萃余液中残存的有机物难以生物降解^[9]. 因此, 采用常规的生物处理方法难以有显著效果. 须经采用特殊的物理化学处理方法才有可能达标, 例如二次萃取、化学氧化、混凝沉淀等^[10]. 经过多种方法比较, 确定采用二次萃取法和混凝沉淀法作为该种废水后处理工艺.

实验结果表明, 在一次萃余液的 COD 平均为500mg/L 情况下, 二次萃取法可以使萃余

液出水的 COD 值降低到240mg/L 左右, 色度小于80(已经达标). 其后采用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作混凝剂, 溶液浓度200g/L, 最佳投加量为6m³/L, 对二次萃取出水进行混凝沉淀处理, 处理后出水 COD 小于200mg/L.

2.4 浓缩液的利用途径

经分析发现, 提取的浓缩液中有有机物主要是染料酸性橙II 及原料等, 浓缩液经酸析和盐析后, 可提取染料酸性橙II. 初步的经济分析表明, 收益值大于处理费用.

2.5 酸性橙II 生产废水处理工艺

通过上述工艺条件研究, 对酸性橙II 生产废水处理, 可采用图8所示的工艺流程.

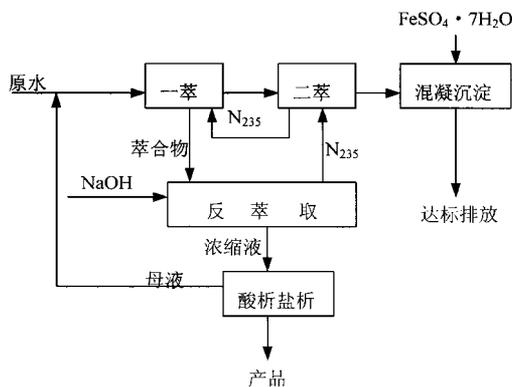


图8 处理工艺流程图

由于萃取剂经与废水一次接触后远未达到饱和, 为了提高浓缩液中有用物质的浓度, 工艺流程中将萃取剂与废水多次接触, 提高其饱和度. 实验表明, 10次接触后, 萃余液中 COD 在350~1000mg/L 之间, 平均为500mg/L. 反萃取所得浓缩液中有机物浓度是废水的25~40倍, 反萃后的萃取剂可循环使用, 不影响萃取效率. 实验表明, 经处理后可使出水COD 小于

200mg/L, 色度小于80倍.

通过上述研究, 萃取、反萃取过程的各参数如表2.

表2 工艺参数

萃取条件	萃取工艺参数	反萃取条件	反萃取工艺参数
萃取相比(O/A)	1.0	碱液浓度	17%
萃取剂浓度	60%	总浓缩倍数	25~40
分相时间/m in	15~20	反萃取温度/°C	20~30
温度/°C	20~30	反萃取相比(O/A)	4.0
原水 pH	1.0	搅拌时间/m in	8~10
萃取剂酸化率/%	60	分相时间/m in	10~20
搅拌时间/m in	8~10		

参考文献

- 1 染料行业环境保护‘八五’规划纲要. 染料工业, 1990, (3): 27
- 2 周学双. 染料工业‘三废’的特点及其对策. 化工环保, 1990, 10(3): 130
- 3 杨新纬. 国内染料工业发展概况. 染料工业, 1990, (1): 1~11
- 4 王萍. 印染废水处理方法的研究进展. 化工环保, 1997, 17(5): 273~276
- 5 李中和等. 高浓度 J 酸废液资源化技术研究. 环境科学, 1997, 18(1): 17~19
- 6 金鑫. 处理和回收氨基 J 酸生产废水的初步研究. 污染防治技术, 1996, 9(3): 174~176
- 7 朱保波. 络合萃取法处理甲苯硝化废水. 环境工程, 1996, 14(6): 15~16
- 8 鲁军等. 用络合萃取法对磷酸型有机废水进行预处理的研究. 化工环保, 1995, 15(2): 67~71
- 9 彭跃莲等. 生物技术在印染和染料废水处理中的应用. 环境科学进展, 1997, 5(3): 57~63
- 10 蒋展鹏, 祝万鹏等. 化学氧化法处理资源回收后的 J-酸和吐氏酸染料中间体废液. 环境科学, 1997, 18(4): 35~37