

P204-煤油萃取剂的生物降解性

冯旭东, 林屹, 瞿福平, 戴猷元* (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: fengxd@mail.cic.edu.tsinghua.edu.cn)

摘要: 采用测定溶剂饱和溶液 BOD₅ 和 COD 的方法对混合溶剂 P204(二-(2-乙基己基)磷酸)-煤油的生物降解性进行了研究. 结果表明, 不同浓度的 P204(煤油)均可降解. 当溶剂中 P204 的浓度小于 70% 时, 平衡水相的 COD 及 BOD₅ 与初始溶剂中 P204 对煤油的体积比成正比; 当 P204 的浓度大于 70% 时, 平衡水相的 COD 及 BOD₅ 基本保持不变. 同时, 建立了 P204(煤油)平衡水相中 P204 的浓度的表达式, 对研究混合溶剂的生物降解性具有一定的指导意义.

关键词: 二-(2-乙基己基)磷酸; 络合萃取; 生物降解性; 萃取置换

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)05-0074-03

Biological Degradation of Mixture of P204 and Kerosene

Feng Xudong, Lin Yi, Qu Fuping, Dai Youyuan(State Key Laboratory of Solvent Extraction, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: fengxd@mail.cic.edu.tsinghua.edu.cn)

Abstract In this article, the study on biological degradability of mixture of P204 (di(2-ethylhexyl)phosphate acid and kerosene is conducted by measuring BOD₅ and COD of their water saturation. The results show that the mixture of P204 and kerosene by different volume ratio are biological degradable. COD and BOD₅ of the equilibrium aqueous phase are proportioned with the initial volume ratio of P204 and kerosene when the initial concentration of P204 is lower than 70%. However, the values have little change when the initial concentration is greater than 70%. The formula of P204 concentration in equilibrium aqueous phase is proposed which is important to the extraction-displacement technology.

Keywords: di(2-ethylhexyl)phosphate acid; extraction with complexation; biological degradability; extraction-displacement

络合萃取具有高效性和高选择性的特点, 适合于稀溶液的分离^[1,2]. 络合萃取技术已经较成功地应用于难降解有机物废水的治理, 可以用单一的萃取手段使特征污染物的浓度达到国家要求的排放标准^[3,4].

但是由于萃取剂的介入, 使萃取后的水相中溶进了萃取剂, 从而造成一定程度的二次污染. 清华大学化工系萃取分离国家重点实验室对此做出了大量的工作^[5,6]. 对于单一有机物生物降解性的研究已多见报道^[7,8], 但混合溶剂生物降解性的研究报道很少. 在络合萃取过程中, 往往要加入稀释剂以改善络合剂的粘度、界面张力等物理性质. P204(煤油)是一种重要的络合萃取剂, 本文利用水质标准法对 P204(煤油)

的生物降解性进行研究, 为萃取置换法的实施提供技术基础.

1 实验方法

1.1 平衡水相的制取

按一定体积比将混合溶剂 P204(煤油)与去离子水混合, 震荡至完全混合后静置分层, 重复 3 次后澄清分相, 水相用 3 层滤纸过滤得待测平衡水相.

1.2 活性污泥的驯化

基金项目: 国家“九五”科技攻关项目(96-909-05-01-03)
作者简介: 冯旭东(1971~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为难降解有机物的萃取置换.

收稿日期: 1999-11-05

* 通讯联系人

活性污泥来自燕化污水净化厂二沉池。活性污泥的驯化采用文献^[9]提供的方法,驯化时间为 30d。

1.3 COD 及 BOD₅ 的测定

采取水质标准法测定生物降解性。水质标准法是以废水中有机污染物的某些综合水质指标,评价其生物降解特性,通常用 BOD₅/COD 比值判断。本文中,对与 P204(煤油)平衡水相的 BOD₅ 和 COD 值分别进行测定。

采用中国新型专利产品 Model-II A 型差压式 BOD 测定装置测定 BOD₅ 值。其测定原理为,将经过接种的水样注入培养瓶中,同时在瓶口的吸收杯中放入 CO₂ 吸收剂 NaOH,然后将培养瓶密封,置于 20±1℃ 的恒温箱内,在一定搅拌速度下,使瓶内试样进行生化反应。由于好氧微生物消耗水中的溶解氧,呼出 CO₂; 根据气液平衡原理,进入气相的 CO₂ 为 NaOH 完全吸收,而培养瓶上部的氧气不断进入水相,使培养瓶内上部的气体压力下降。利用压差计测定瓶内压力的下降量即测得水样在规定测试期间的 BOD 值。

本实验 COD 值的测定使用的仪器是 CTL-12 型化学需氧量速测仪,仪器的直接测定范围为 20mg/L~1200mg/L。实验中,高温消解的温度为 165±0.5℃,消解时间为 10min。

2 实验结果及讨论

2.1 平衡水相 P204 浓度的表达式

用 HA 表示 P204, A⁻ 表示 P204 在水中电离产生的阴离子。假定煤油和水不互溶,煤油和水的体积比 V_{煤油}: V_水= 1: n,溶剂未与水混合前 P204 和煤油的体积比为 V_{HA}: V_{煤油}= m: 1, P204 在煤油和水中的分配常数为 D。考虑 P204 在煤油和水之间的分配以及 P204 在水中的电离,有:

P204 在煤油和水之间分配:

$$HA = \overline{HA}, \quad D = \frac{[\overline{HA}]}{[HA]}$$

其中, [HA] 单位为 g/L; 带上划线组分表示溶质在油相。

P204 在水中的电离:

$$HA \xrightleftharpoons{K_a} H^+ + A^-$$
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

由物料衡算有:

$$([A^+] + [HA])V_{水} + [HA]V_{煤油} = \rho V_{HA}$$

经推导,可得到如下公式:

$$[HA] + [A^+] = \frac{\rho}{\frac{D}{(1 + 10^{pH - pK_a})} + n} m$$

式中, ρ 为 P204 的密度。

实验过程中,测得平衡水相的不同浓度 P204(煤油)的 pH 在 2.45~2.62, D 和 pK_a (~3) 均为定值,如果 D 很大(文献表明, P204 在正辛烷/水间的分配系数为 2800,煤油为 C₁₂ 左右链烷烃的混合物,其分配系统也应在此数量级),则认为 pH 和 n (~5~10) 的变化对分母项影响不大。由上述公式可以看出,平衡水相中 P204 的总浓度与 m 成正比。

在 COD 测定中, COD 的值与水中溶质的浓度成正比,则有, COD 值与未混合前 P204 和煤油的体积比成正比。

2.2 平衡水相中 COD 和 BOD₅ 与 m 的关系

由 COD、BOD₅ 的测定值对 m 作图,得到图 1。

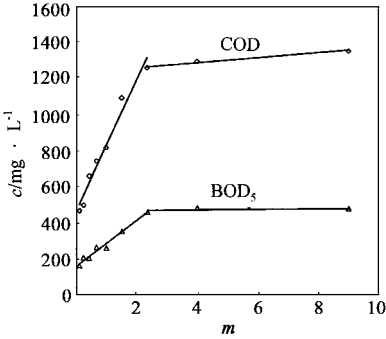


图 1 平衡水相的 COD 和 BOD₅ 与 m 的关系

从图 1 中可以看出:

- (1) 当 m < 7/3 (即溶剂中 P204 的初始浓度 < 70%) 时,平衡水相的 COD 和 BOD₅ 值与 m 成较好的线性关系。
- (2) 当 m > 7/3 (即溶剂中 P204 的初始浓度 > 70%) 时,平衡水相的 COD 和 BOD₅ 值基

本上保持恒定.

由以上推导及实验结果, 可以得到如下结论:

(1) 当混合溶剂中 P204 的浓度 < 70%, 与水达到混合平衡时, P204 表现为在煤油/水之间的分配; 而当浓度 > 70% 时, P204 在平衡水相中达到饱和, 由于煤油在水中的溶解度极低, 对 COD 和 BOD₅ 的贡献不大, 故此时 COD 和 BOD₅ 的变化不明显.

(2) 混合溶剂中 P204 浓度小于 70% 时, 平衡水相的 COD 和 BOD₅ 的值与混合溶剂中 P204 与煤油的体积比成线性关系, 表明 COD 和 BOD₅ 值主要是 P204 在平衡水相中溶解的贡献.

2.3 混合溶剂平衡水相的生物降解性评价

有机物生物降解的难易可由 BOD₅/COD 的值表示. 一般说来, BOD₅/COD 的值大于 0.25, 即认为该物质可降解; 当该值大于 0.4 时, 认为物质易降解^[10]. 不同浓度的 P204(煤油)平衡水相的 BOD₅ 和 COD 的数据列于表 1.

表 1 P204(煤油)的生物降解性评价				
溶剂名称	BOD ₅ /mg·L ⁻¹	COD /mg·L ⁻¹	BOD ₅ COD	生物降解 性评价
10% P204	163.1	469.3	0.35	可降解
20% P204	208.8	496.2	0.42	易降解
30% P204	204.3	658.1	0.31	可降解
40% P204	266.6	742.2	0.36	可降解
50% P204	261.1	815.6	0.32	可降解
60% P204	354.7	1092.1	0.32	可降解
70% P204	460.5	1261	0.37	可降解
80% P204	478.8	1296	0.37	可降解
90% P204	474.2	1355.3	0.35	可降解
煤油	36.08	75.4	0.488	易降解
P204	457.8	1350	0.339	可降解

由表 1 可以看出, 煤油的平衡水相易降解, P204 的平衡水相可降解, P204-煤油不同浓度混合溶剂的平衡水相均可降解. 由此可知, 在水处理过程中, 煤油、P204 以及它们不同浓度的混合溶剂均为可降解物质.

3 结论

(1) 萃取后的水相的络合剂浓度并未达到

饱和, 而是表现为在稀释剂和水之间的萃取分配平衡.

(2) 在 P204 浓度 < 70% 时, 混合溶剂 P204 的 BOD₅、COD 与溶剂中 P204 和煤油的体积比成线性关系.

(3) 煤油、P204 均为可降解物质.

(4) 不同浓度的混合溶剂 P204(煤油)平衡水相均可降解.

(5) 在络合萃取过程中, 一般使用的络合剂的浓度小于 30% P204(煤油), 在萃取置换的平衡水相中, 由于难降解物质的含量很低, 水相的 COD 和 BOD₅ 的值主要由溶于水中的溶剂贡献. 如果不存在各种物质代谢相互抑制, 选择易降解溶剂萃取置换难降解物质, 使萃残液能够进行生物处理, 是完全可以实施的.

参考文献:

1 King C J. Handbook of Separation Process Technology. Chap. 15. New York: John Wiley & Sons., 1987. 760 ~ 774.

2 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.

3 戴猷元, 杨义燕, 杨天雪. 络合萃取法处理含酚废水技术. 化工进展, 1991, 10(6): 40~ 46.

4 杨义燕, 苏海佳, 秦炜等. 络合萃取法处理工业苯胺废水. 化工进展, 1995, 14(2): 25~ 27.

5 戴猷元等. 难降解有机废水的萃取置换法预处理. 环境科学, 1998, 19(6): 52~ 55.

6 冯旭东等. 萃取置换法处理难降解有机废水. 现代化工, 1999, 19(1): 9~ 11.

7 戴树桂等. 合成有机物结构-生物降解性关系的研究. 环境化学, 1995, 14(4): 354~ 367.

8 Lym an W J. Handbook of Chemical Property Estimation Methods: environmental behavior of organic compounds. New York: McGraw-H ill Co, 1982. 9~ 70.

9 Pitter P. Determ ination of Biological Degradability of Organic Substances. Water Research, 1976, 10(2): 231 ~ 235.

10 钱易等. 现代废水处理新技术. 北京: 中国科学技术出版社, 1993.