



## DNBP 生产废水的萃取预处理

张 强<sup>1</sup>, 杨宗政<sup>1</sup>, 陈晓英<sup>2</sup>

(1. 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457; 2. 天津市鑫宇环保科技有限公司, 天津 300451)

**摘要:** 为解决 4,6-二硝基邻仲丁基苯酚(DNBP)生产过程中的废水污染问题,通过萃取法对该废水进行预处理. 萃取最佳实验条件:利用磷酸三丁酯作为萃取剂,煤油为稀释剂,萃取剂的体积分数为 70%,萃取时间为 30 min,  $V(\text{废水}) : V(\text{萃取剂}) = 5 : 1$ ,原水不调节 pH,直接进行萃取,萃取级数选择两级.在此条件下 COD 去除率达到 80%.同时,NaOH 溶液质量分数为 20%, $V(\text{有机相}) : V(\text{NaOH 溶液}) = 3 : 1$ 时,反萃效果最好.

**关键词:** DNBP 废水; 萃取; 磷酸三丁酯

**中图分类号:** X783.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2011)03-0039-04

## Pretreatment of DNBP Wastewater by Extraction

ZHANG Qiang<sup>1</sup>, YANG Zong-zheng<sup>1</sup>, CHEN Xiao-ying<sup>2</sup>

(1. College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. Tianjin Xinyu Environmental Protection Technology Co., Ltd., Tianjin 300451, China)

**Abstract:** In order to solve the wastewater pollution in 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol production process, extraction was used to pretreat the wastewater. The best extraction experimental condition was that tributyl phosphate and coal oil were respectively used as extractant and diluent, the extractant content was 70% and the extract time was 30 min, extractant-oil volume ratio was 5 : 1, using the raw water pH as the extract value directly and choosing two levels. COD removal efficiency reached 80% under these conditions. When the content of NaOH was 20% and the oil-water volume was 3 : 1, the stripextraction effect was best.

**Keywords:** DNBP wastewater; extraction; tributyl phosphate

4,6-二硝基邻仲丁基苯酚(DNBP)是一种高效无硫阻聚剂,是不可缺少的重要化工原料,作为化学助剂,常用于苯乙烯生产.但在生产 DNBP 的过程中会产生大量的废水,该废水具有高酸度、高色度、高 COD 的特点,处理难度大,制约了生产厂家的发展.

DNBP 生产废水的主要成分为硝基酚类化合物,其中还存在部分 DNBP<sup>[1]</sup>.国内外报道对于含酚废水的处理方法主要有萃取法<sup>[2-3]</sup>、吸附法<sup>[4]</sup>、氧化法<sup>[5]</sup>、生化法<sup>[6-7]</sup>、电解法等<sup>[8]</sup>,其中溶剂萃取法是国内外现有处理高浓度硝基苯废水最为有效和使用最广泛的方法.该法具有工艺简单、易操作、设备投资少和占地面积小等优点,可回收废水中有害物质,减少物料排放,故本研究采用萃取法对 DNBP 生产废水进行预

处理.

### 1 材料与方法

#### 1.1 原料

实验所用的废水是某公司生产 DNBP 的过程中产生的浓酸水.废水外观为橙红色, COD 约为 20 000 mg/L,色度  $\geq 10 000$  倍,  $\text{pH} \leq 1$ .

实验所用试剂为磷酸三丁酯(TBP)、苯、三氯甲烷、乙酸丁酯、磷酸二异辛酯(P204)、氢氧化钠、煤油、四氯化碳,均为分析纯.

#### 1.2 水质检测与成分分析方法

pH 采用 HANNAHI 9025 型 pH 酸度计进行测

收稿日期: 2010-11-15; 修回日期: 2011-01-12

基金项目: 天津市科技支撑计划项目(09ZCKFSH02500)

作者简介: 张 强(1986—),男,新疆人,硕士研究生;通信作者: 杨宗政,副教授, yzz320@tust.edu.cn.

定; COD 采用重铬酸钾法进行测定; 色度采用稀释倍数法进行测定.

水质成分分析采用 HP 6890/5973 气质联用仪. 水样预处理采用固相萃取法. 色谱柱选用 DB-5 ms 石英管毛细管柱 (30 mm × 0.25 mm, 0.25 μm), 柱温 50 °C, 保持 2 min, 以 8 °C/min 的速率升温至 180 °C, 保持 10 min. 载气为氦气, 流量 1.0 mL/min, 分流比 15 : 1, 质谱检测器 EI 源, 电子能量 70 eV.

### 1.3 实验方法

萃取过程: 将废水和萃取剂加入锥形瓶中, 再将其放入振荡器中, 振荡一定的时间后取出, 倒入分液漏斗中, 静置分层, 将萃取相与水相分离, 测定水相水质.

反萃取过程: 将一定量的氢氧化钠溶液加入到萃取后的有机相中, 放入摇床充分振荡, 取出, 在分液漏斗中静置分层, 有机相在氢氧化钠的作用下溶于水生成酚盐, 使得萃取剂再生.

## 2 结果与讨论

### 2.1 废水成分分析

本实验对其进行气相色谱-质谱分析, 经过标准质谱检索库检索, 对一些主要组分采用标准物质对照, 共鉴定出 33 个化学成分, 其中 DNBP 质量分数约为 2%.

### 2.2 萃取条件的选择

#### 2.2.1 萃取剂

在前人研究<sup>[9-10]</sup>的基础上, 选择苯、三氯甲烷、乙酸丁酯、磷酸二异辛酯、磷酸三丁酯为萃取剂. 取 50 mL DNBP 废水, 分别加入 50 mL 萃取剂置于 250 mL 锥形瓶中, 在恒温摇床中振荡 30 min 后, 静置 20 min. 测定萃余相 COD, 结果如图 1 所示.

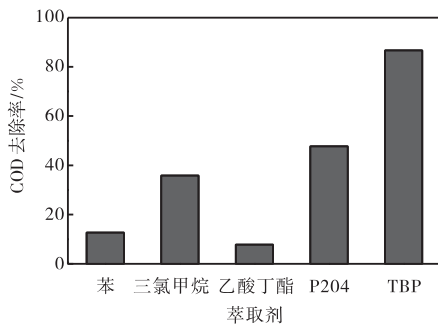


图 1 5 种萃取剂的萃取效果

Fig.1 Extraction efficiency of 5 kinds of extraction solvent

从图 1 可以看出, 三氯甲烷、P204、TBP 有一定的去除效果. 但是三氯甲烷萃取属于物理萃取, 相对于络合萃取实现反萃再生比较困难, 难以实现; P204 的成本过高, TBP 的 COD 去除率达到 86.7%, 所以选择 TBP 为最佳的萃取剂.

#### 2.2.2 稀释剂

以 TBP 为萃取剂, 煤油、四氯化碳和乙苯为稀释剂, 分别配制 TBP 体积分数为 70% 的有机相<sup>[10]</sup>. 将 50 mL 浓酸水放入锥形瓶内, 加入相同体积的有机相, 萃取结果如图 2 所示.

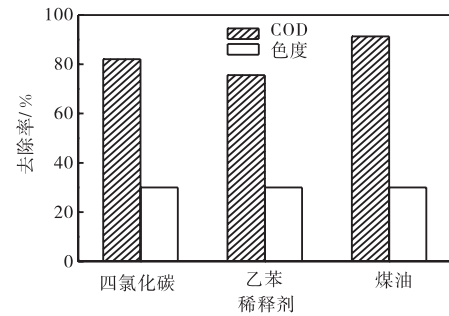


图 2 稀释剂对萃取效果的影响

Fig.2 Effect of diluents on extraction

从图 2 可以看出加入不同稀释剂后的萃取效果: 煤油 > 四氯化碳 > 乙苯. 这是由于煤油更有效地溶解萃取剂, 提高了萃取能力, 增大了萃合物在有机相的溶解度. 从对环境的影响角度看: 煤油 < 四氯化碳 < 乙苯; 从经济角度分析: 煤油 < 乙苯 < 四氯化碳. 根据以上分析, 选择煤油为稀释剂.

#### 2.2.3 废水与萃取剂的体积比

设定萃取时间 30 min, 在不同的废水与萃取剂体积比情况下进行萃取实验, 结果如图 3 所示.

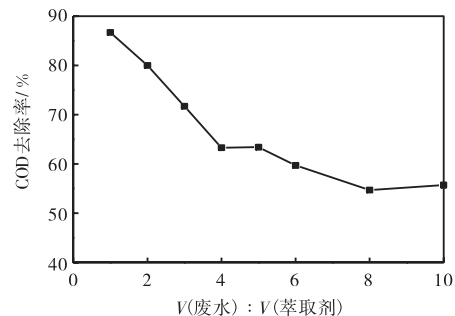


图 3 相比对萃取效果的影响

Fig.3 Effect of extract phase ratio on extraction

从图 3 可以看出, 随着 V(废水) : V(萃取剂) 的增加, 萃余液 COD 的去除率呈现下降的趋势. 这是由于

萃取剂的消耗量越大,萃取效果越好,随着  $V(\text{废水}) : V(\text{萃取剂})$  的增大,萃取剂的量相对减小,所以萃取效果变差. 该比值过小,萃取费用高,过大会影响去除效果. 综合以上考虑,选择 5 : 1 为最佳体积比.

#### 2.2.4 萃取时间

分别移取 50 mL DNBP 废水于多个 100 mL 锥形瓶中,以  $V(\text{废水}) : V(\text{萃取剂}) = 5 : 1$  的比例加入萃取剂. 放入振荡器中振荡,每隔 5 min 取出一个,静置后测定水相 COD, 结果如图 4 所示.

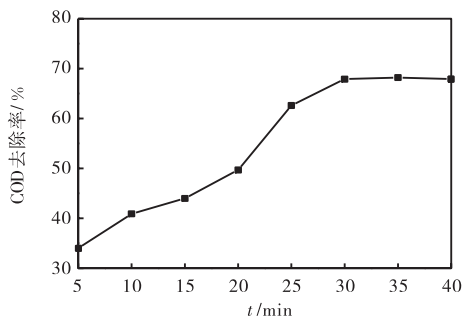


图 4 萃取时间对萃取效果的影响  
Fig.4 Effect of time on extraction

从图 4 可以看出,随着萃取时间的延长,水相中的 COD 去除率呈增加趋势,30 min 以后 COD 去除率趋于稳定,曲线变化平缓, TBP 对酚类物质络合萃取已达到平衡,可认为萃取过程达到完全. 为保证实验的准确性,选用 30 min 为最佳萃取时间.

#### 2.2.5 废水 pH 对萃取的影响

实验设定水相 pH 在 1~7 范围内,用 NaOH 调节酸碱度. 研究废水 pH 对萃取效果的影响,结果如图 5 所示.

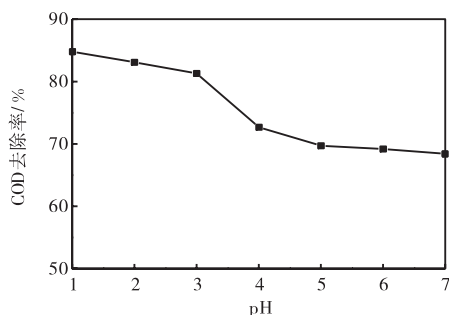


图 5 pH 对萃取效果的影响  
Fig.5 Effect of pH on extraction

从图 5 可以看出,在  $\text{pH} < 3$  时, pH 的变化对 COD 去除率的影响不大. 随着 pH 值的升高,废水中的物质组成发生改变,酚的解离平衡的存在致使酚离子形态增多,无法和萃取剂发生络合萃取,使萃取分配系数降低,萃取变得困难, COD 的去除率明显下

降<sup>[11]</sup>. 由于废水  $\text{pH} < 1$ ,原水直接萃取 COD 去除率达到 86.7%,所以可以不调节 pH,直接进行萃取.

#### 2.2.6 萃取级数对萃取的影响

按照  $V(\text{废水}) : V(\text{萃取剂}) = 5 : 1$  进行多级萃取,各级萃取结果如图 6 所示.

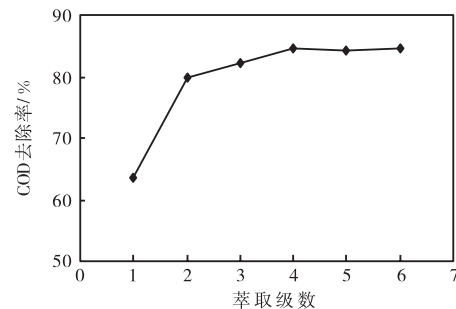


图 6 萃取级数对萃取效果的影响  
Fig.6 Effect of levels on extraction

从图 6 可以看出,随着萃取级数的增大, COD 的去除率随之上升,但级数增大到两级后, COD 去除率趋于平稳,变化不大. 综合考虑萃取效果和成本,选择级数为两级.

#### 2.3 NaOH 溶液的加入量对反萃取的影响

在萃取后的有机相中,加入不同体积的质量分数为 20% 的 NaOH 溶液,充分振荡后,考察 NaOH 溶液加入量对反萃效果的影响,反萃效果用 COD 变化率表示,即反萃后的萃取剂萃取的 COD 与新鲜的萃取剂萃取 COD 的差值. 结果如图 7 所示.

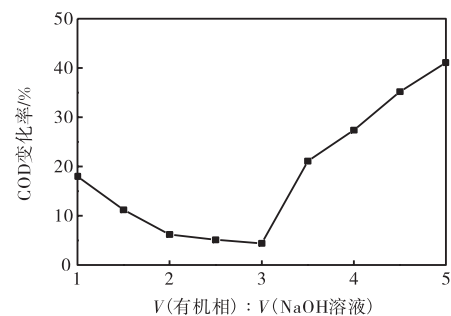


图 7 NaOH 溶液加入量对反萃效果的影响  
Fig.7 Effect of different NaOH dosage on strip extraction

由图 7 可见:当  $V(\text{有机相}) : V(\text{NaOH 溶液}) < 3 : 1$  时,反萃得到的磷酸三丁酯萃取效果不理想,主要是由于碱过量,产生碱析效应,影响反萃效果. 而当  $V(\text{有机相}) : V(\text{NaOH 溶液}) > 3 : 1$  时,萃取效果更差,这可能是由于碱量不足,没有与被萃取物质完全反应所致. 因此,选择 3 : 1 为有机相与 NaOH 溶液的最佳体积比. 此时 COD 变化率最小,仅为

4.4%, 反萃效果最好.

## 2.4 萃取剂再生循环使用

按照  $V(\text{废水}) : V(\text{萃取剂}) = 5 : 1$  进行萃取, 一级萃取后, 按照最佳反萃条件, 即  $V(\text{有机相}) : V(\text{NaOH 溶液}) = 3 : 1$  进行反萃, 回收萃取剂. 用反萃后的 COD 去除率表示经过 8 次反萃取, 萃取剂再生循环使用次数对 COD 去除率的影响, 如表 1 所示. 实验表明, 萃取剂依然能够有效地萃取废水中的有机物, COD 平均去除率达到 60.5%.

表 1 萃取剂反萃次数对 COD 去除率的影响

Tab.1 Effect of striplextraction times on COD removal efficiency

反萃取次数	COD 去除率/%
1	60.7
2	60.4
3	60.8
4	60.9
5	60.6
6	60.3
7	60.2
8	60.4

## 3 结 语

(1) 选定磷酸三丁酯为萃取剂, 煤油为稀释剂. 最佳萃取条件为: 萃取时间 30 min,  $V(\text{废水}) : V(\text{萃取剂}) = 5 : 1$ , 原水直接萃取, 级数为两级. 在此条件下, DNBP 生产废水的 COD 去除率达到 80%. 实验确定了反萃的参数: 使用质量分数为 20% 的 NaOH 溶液为反萃取剂,  $V(\text{有机相}) : V(\text{NaOH 溶液}) = 3 : 1$ , 此时反萃效果最好. 反萃再生得到的萃取剂与新鲜萃取剂萃取的效果相差仅为 4.4%. 萃取剂经多次循环使用, 其性能保持良好无明显变化.

(2) 实验结果表明络合萃取法用于 DNBP 废水预处理行之有效, 此法操作简单, 运行稳定, 具有一定的推广价值. 但是, 萃取和反萃过程实现连续生产比

较困难, 应进一步研究实现连续萃取和反萃的工艺, 为该技术的产业化提供理论指导; 并且萃取剂再生后的酚钠等盐类会造成一定的二次污染, 应继续研究开发反萃后钠盐的资源化利用技术.

## 参考文献:

- [1] 邵德智, 王焰新, 张瑛瑛, 等. DNBP 生产废水处理工艺探讨[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(9): 129-131.
- [2] Dobre T, Guzun-stoica A, Floarea O. Reactive extraction of phenols using sulfuric acid salts of trioctylamine [J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54(10): 1559-1563.
- [3] Scott K, Adhamy A, McConvey I F. Liquid-liquid equilibria of phenol, acetic acid, oxalic acid, and glyoxylic acid between water and 1-decanol and tridecanol [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1992, 37(4): 391-393.
- [4] 魏瑞霞, 庞睿智, 李艳霞. 树脂吸附法回收焦化废水中的酚[J]. 工业水处理, 2008, 28(12): 65-69.
- [5] 孟庆尧, 邓德才, 刘美艳. Fenton 氧化处理含酚类废水研究[J]. 皮革与化工, 2009, 26(3): 34-36.
- [6] 周红星, 李存国. 生化法处理焦化含酚废水的实验研究[J]. 中国陶瓷, 2008, 44(2): 29-31.
- [7] 尹艳娥, 胡中华, 李秋瑜. 固定化生物活性炭纤维小球处理苯酚废水研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(3): 93-95.
- [8] 吴云, 张宏伟, 刘迎春, 等. 铁炭微电解/Fenton 预处理对叔丁酚甲醛树脂合成废水[J]. 中国给水排水, 2009, 25(23): 88-91.
- [9] 魏凤玉. 络合萃取法处理对硝基苯酚生产废水[J]. 工业用水与废水[J]. 1999, 30(4): 18-19.
- [10] 杨义燕, 李芮丽, 党广悦, 等. 络合萃取法处理工业含酚废水[J]. 环境科学, 1995, 16(2): 35-38.
- [11] 杨义燕, 郭建华, 戴猷元. 不同 pH 值下酚类的络合萃取[J]. 化工学报, 1997, 48(6): 706-712.