

赵宗祺, 王超, 李团结, 等. 高浓度含酚有机废水络合萃取试验[J]. 净水技术, 2022, 41(11):102-107.

ZHAO Z Q, WANG C, LI T J, et al. Experiment on complexation extraction of organic wastewater containing high concentration phenol [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(11):102-107.



扫我试试?

高浓度含酚有机废水络合萃取试验

赵宗祺¹, 王超², 李团结³, 李宝丰⁴, 于鹏飞⁵, 周铭强⁶

(1. 青岛市海泊河污水处理厂, 山东青岛 266000; 2. 青岛市排水运营服务中心, 山东青岛 266000; 3. 青岛市团岛污水处理厂, 山东青岛 266000; 4. 青岛润水市政工程设计有限公司, 山东青岛 266000; 5. 青岛市政务服务和公共资源交易中心, 山东青岛 266032; 6. 青岛能源热电集团有限公司, 山东青岛 266000)

摘要 针对高浓度含酚有机废水成分复杂、酚类物质浓度高、生物毒性大以及难生物降解的特点, 使用复合萃取剂 FCQ-2 对高浓度含酚有机废水进行络合萃取处理试验, 考察了萃取剂类型、油/水相比、废水 pH、萃取温度和萃取时间对酚类物质萃取率的影响。结果表明: 在萃取剂类型为 FCQ-2、油/水相体积比为 1:2、废水 pH 值为 4、萃取温度为 30 ℃ 以及萃取时间为 30 min 的试验条件下, 络合萃取试验对目标含酚有机废水中酚类物质的萃取率可以达到 96.1%, 萃取效率较高。采用 NaOH 溶液作为碱液, 对萃取试验后的富含酚类物质的有机溶液开展了反萃取试验, 当碱液的质量分数为 12%、油相/碱液体积比为 1:2、反萃取时间为 30 min 以及反萃取次数为 3 次时, 酚类物质的反萃取率可以达到 96.7%, 酚类物质回收率较高, 处理效果较好。

关键词 高浓度含酚有机废水 络合萃取 萃取剂 反萃取 工艺参数

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2022)11-0102-06

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.11.014

Experiment on Complexation Extraction of Organic Wastewater Containing High Concentration Phenol

ZHAO Zongqi¹, WANG Chao², LI Tuanjie³, LI Baofeng⁴, YU Pengfei⁵, ZHOU Mingqiang⁶

(1. Qingdao Haibohe Wastewater Treatment Plant, Qingdao 266000, China;

2. Qingdao Drainage Operation Service Center, Qingdao 266000, China;

3. Qingdao Tuandao Wastewater Treatment Plant, Qingdao 266000, China;

4. Qingdao Runshui Municipal Engineering Co., Ltd., Qingdao 266000, China;

5. Qingdao Administrative Service and Public Resources Trading Center, Qingdao 266032, China;

6. Qingdao Energy Thermal Power Group Co., Ltd., Qingdao 266000, China)

Abstract According to the characteristics of complex components, high concentration of phenols, high biological toxicity and difficult biodegradation of organic wastewater containing high concentration phenol, the complexation extraction experiment of high concentration phenol containing organic wastewater was carried out with composite extractant FCQ-2. The effects of extractant type, oil/water ratio, wastewater pH, extraction temperature and extraction time on the extraction rate of phenols were investigated. The results showed that under the experimental conditions of the type of extractant FCQ-2, the oil/water phase volume ratio of 1:2, the pH value of wastewater was 4, the extraction temperature was 30 ℃ and the extraction time was 30 min, the extraction rate of phenols in the target phenolic

[收稿日期] 2021-11-02

[基金项目] 山东省重大科技创新工程(2019JZZY010511)

[作者简介] 赵宗祺(1976—), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为污水处理行业运营维护管理、固定资产管理及工程建设项目管理等, E-mail: 24072455@qq.com。

organic wastewater could reach 96.1%, and the extraction efficiency was higher. NaOH solution was used as alkali solution to carry out the back extraction experiment on the organic solution rich in phenols after the extraction experiment. When the mass fraction of alkali solution was 12%, the oil phase/alkali solution volume ratio was 1:2, the back extraction time was 30 min and the back extraction times were 3 times, the back extraction rate of phenols could reach 96.7%, the recovery rate of phenols was higher and the treatment effect was good.

Keywords organic wastewater containing high concentration phenol complexation extraction extractant back extraction process parameters

在工业生产过程中,酚类物质是一种比较常见的有机污染物,同时也是一种比较重要的化工原料。通常将酚类物质质量浓度大于 1 000 mg/L 的工业废水称为高浓度含酚废水。在炼油厂、炼焦厂、石化厂、农药厂、造纸厂以及煤炭生产过程中一般会产生较多的含酚有机废水,此类废水通常具有成分复杂、含酚浓度高、生物毒性较大以及难降解等特点,容易对环境造成严重的污染^[1-4]。因此,研究如何高效处理高浓度含酚有机废水具有比较重要的现实意义。

高浓度含酚有机废水的处理与一般工业废水有所不同,其通常无法直接采用生物降解法进行处理。目前,比较常用的含酚有机废水处理方法主要包括物理吸附、溶剂萃取、离子交换、生物膜分离、沉淀、电化学以及催化氧化等^[5-9]。其中,物理吸附和离子交换处理法主要针对低浓度的含酚有机废水;沉淀、电化学以及催化氧化法的处理成本通常较高,并且处理效果不佳,容易产生一定的二次污染;生物膜分离法比较难进行规模化的推广应用;针对高浓度含酚有机废水的溶剂络合萃取法的相关研究及应用比较广泛,并取得了比较多的研究成果。酚类物质是一种具有比较高附加值的化工原料,如果能够对高浓度含酚有机废水中的酚类物质采取高效的资源化利用,不仅能够降低环境污染的风险,还能提高经济效益。溶剂萃取法处理高浓度含酚有机废水具有分离效率高、操作简单、处理量大、成本低廉以及酚类物质回收利用率高的特点,在含酚有机废水处理领域具有比较广阔的应用前景^[10-14]。溶剂萃取法处理高浓度含酚有机废水的关键是萃取剂的选择,其性能好坏对萃取过程的效率影响至关重要。因此,本文以某农药厂生产车间产生的高浓度含酚有机废水为研究对象,通过对萃取剂的选择以及其他影响因素的优化试验,得到最佳的萃取和反萃取试

验工艺参数,实现了高浓度含酚有机废水的高效处理和资源回收,降低环境污染风险,提高此类含酚有机废水的处理效率。

1 试验部分

1.1 试验材料及仪器

试验材料:甲基正丁基甲酮(MBK)、甲基异丁酮(MIBK)、二异丙醚(DIPE)、磷酸三丁酯(TBP),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;复合萃取剂FCQ-1(TBP与醇类物质的混合物)、FCQ-2(TBP与酰胺类物质的混合物),试验室自制;浓硫酸、氢氧化钠、硫代硫酸钠、溴酸钾、溴化钾,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;试验用水来自某农药厂生产车间,废水中酚类物质的质量浓度为 2 058 mg/L,初始 pH 值为 8.5,废水外观呈深红色,废水的 COD_{Cr} 质量浓度为 32 054 mg/L。

试验仪器:HH-1 数显恒温水浴锅,青岛聚创环保集团有限公司;BSA224S 型电子分析天平,济南欧莱博科学仪器有限公司;DF-101S 数显集热式磁力搅拌器,河南豫华仪器科技有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 络合萃取试验

首先,将含酚有机废水采用过滤的方式除去废水中的残渣及浮油等杂质,然后使用硫酸溶液或者氢氧化钠溶液调节废水的 pH,留存备用。将萃取剂与煤油按照一定的体积比混合形成络合萃取剂溶液,再与目标有机废水按照一定的油水体积比混合,装入搅拌器中,升高至一定的温度,在一定的转速条件下搅拌反应,达到一定的萃取时间后停止搅拌,完成萃取。最后,使用分液漏斗将油水相分离,采用溴化滴定法测定萃取后水样中酚类物质的浓度,计算酚类物质的萃取率[式(1)]。萃取试验后有机相中酚类物质的浓度由差减法计算得到。

$$\varphi = \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} \quad (1)$$

其中: φ ——萃取率;

ρ_0 ——萃取试验前废水中酚类物质的初始质量浓度,mg/L;

ρ_1 ——萃取试验后废水中酚类物质的质量浓度,mg/L。

1.2.2 反萃取试验

将 1.2.1 小节中络合萃取试验后含有酚类物质的有机相溶液与碱液(氢氧化钠)按照一定的体积比混合,加热至一定温度(30 ℃)后,在搅拌状态下反萃取一定时间。然后将混合溶液转移至分液漏斗中,放置一段时间分层后,收集下层水相进行酸化,并采用溴化滴定法测定水相中酚类物质的浓度,计算酚类物质的反萃取率[式(2)]。反萃取试验后有机相中酚类物质的浓度由差减法计算得到。

$$\Gamma = \frac{\rho_2 \times V_1}{\rho_3 \times V_2} \quad (2)$$

其中: Γ ——反萃取率;

ρ_2 ——反萃取试验后水相中酚类物质的质量浓度,mg/L;

V_1 ——反萃取液体积,mL;

ρ_3 ——反萃取试验前有机相中酚类物质的初始质量浓度,mg/L;

V_2 ——含酚有机相体积,mL。

2 结果与分析

2.1 络合萃取工艺参数试验结果

根据相关资料调研及含酚有机废水实际处理过程中的相关经验分析,影响含酚有机废水络合萃取效率的关键因素一般包括萃取剂类型、油/水相比、pH、温度以及时间等,其中各因素之间可能会相互影响,但一般来说萃取剂类型和油/水相比对不同类型的含酚有机废水络合萃取效率的影响相对更为明显。因此,本文拟采用单因素分析方法进行研究,首先确定络合萃取工艺的萃取剂类型和油/水相比,然后再评价 pH、温度以及时间对萃取效率的影响。

2.1.1 萃取剂类型的选择

在萃取剂类型选择的试验中,应使其他试验条件保持一致,以确保试验结果的可靠性。另外,为了

更加准确地优选合适的萃取剂类型,通过调研分析前人研究成果以及项目组前期工作,基本确定了其他试验条件,以确保可以达到较好的萃取效果。因此,按照 1.2.1 小节中的试验方法,选择在油/水相体积比为 1:1、废水 pH 值为 6、萃取温度为 20 ℃、萃取时间为 30 min 的试验条件下,评价不同类型萃取剂对目标废水中酚类物质萃取率的影响,试验结果如图 1 所示。

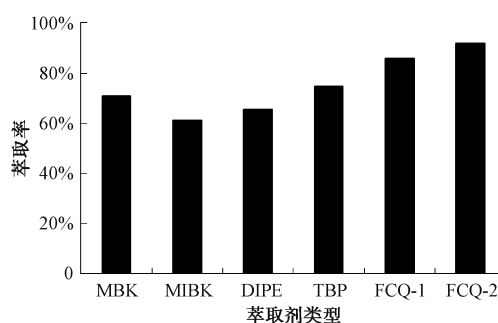


图 1 萃取剂类型对萃取率的影响

Fig. 1 Effect of Extractant Type on Extraction Rate

由图 1 可知,在其他试验条件均相同的情况下,不同类型萃取剂对目标含酚有机废水中酚类物质的萃取率存在较大的差别,其中复合萃取剂 FCQ-1 和 FCQ-2 的萃取效果明显好于其他 4 种萃取剂,FCQ-2 的萃取效果最好,对目标含酚有机废水中酚类物质的萃取率可以达到 90.0% 以上。这是由于复合萃取剂 FCQ-2 中不仅含有 TBP,还含有一定量的酰胺类有机物,其中的酰胺基团可以有效破坏酚类物质与水分子之间的氢键,并通过缔合作用与酚类物质产生良好的结合作用,形成酚类络合物。另外,TBP 能够增大酰胺类有机物在水中的溶解度,从而促进其与酚类物质的结合,提高了萃取效率。并且复合萃取剂 FCQ-2 与其他类型的萃取剂相比,还具有更高的安全性,其经济成本也不高。因此,选择 FCQ-2 作为目标高浓度含酚有机废水络合萃取试验用萃取剂。

2.1.2 油/水相比的选择

按照 1.2.1 小节中的试验方法,选择 FCQ-2 为萃取剂,在废水 pH 值为 6、萃取温度为 20 ℃、萃取时间为 30 min 的试验条件下,评价不同油/水相比对目标废水中酚类物质萃取率的影响,试验结果如图 2 所示。

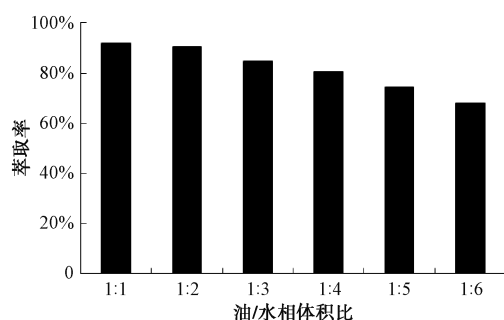


图2 油/水相体积比对萃取率的影响

Fig. 2 Effect of Oil/Water Volume Ratio on Extraction Rate

由图2可知,随着油水混合液中水相体积比例的不断增大,其对目标含酚有机废水中酚类物质的萃取率逐渐降低。当油/水相体积比为1:1时,萃取率最大,当油/水相体积比为1:6时,萃取率最低,可以降低至70%以下。这是由于在油水混合液中,萃取剂对酚类物质的溶解具有一定限度,当达到最大溶解值后无法继续溶解酚类物质。在实际应用过程中,也并不是油/水相比越大越好,虽然萃取剂的用量越大,萃取效果越好,但也增大了萃取试验的成本。因此,综合考虑萃取效果和经济因素,在本次试验时推荐油/水相体积比为1:2,此时萃取率仍能达到90.0%以上,萃取效果较好。

2.1.3 废水 pH 的选择

按照1.2.1小节中的试验方法,选择FCQ-2为萃取剂,在油/水相体积比为1:2、萃取温度为20℃、萃取时间为30 min的试验条件下,评价不同废水pH对目标废水中酚类物质萃取率的影响,试验结果如图3所示。

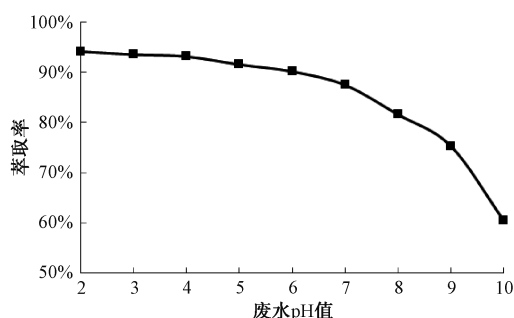


图3 废水 pH 值对萃取率的影响

Fig. 3 Effect of pH Value of Wastewater on Extraction Rate

由图3可知,随着废水pH的不断升高,目标含酚有机废水中酚类物质的萃取率逐渐降低。当pH

值为2~6时,萃取率降低幅度并不大,而当pH值大于7后,萃取率降低的幅度逐渐增大,当pH值增大至10时,萃取率则可以降低至60.0%左右。这是由于废水中的酚类物质属于弱酸性,其在碱性溶液中极易电离,以盐类离子的形式存在,然而络合萃取体系对废水中酚类物质的萃取方式主要以分子形式进行,对于电离后产生的酚类物质的萃取效果较差。因此,综合考虑萃取效率以及操作难易程度,选择最佳的废水pH值为4。

2.1.4 萃取温度的选择

按照1.2.1小节中的试验方法,选择FCQ-2为萃取剂,在油/水相体积比为1:2、废水pH值为4、萃取时间为30 min的试验条件下,评价不同萃取温度对目标废水中酚类物质萃取率的影响,试验结果如图4所示。

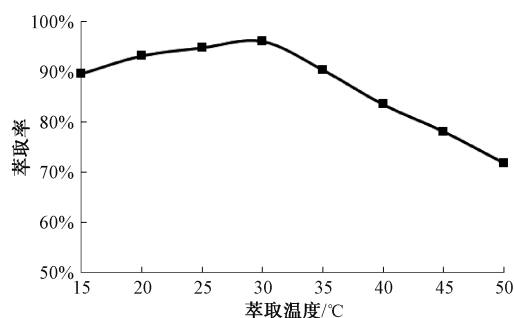


图4 萃取温度对萃取率的影响

Fig. 4 Effect of Extraction Temperature on Extraction Rate

由图4可知,随着萃取温度的不断升高,目标含酚有机废水中酚类物质的萃取率呈现出先升高后降低的趋势。当萃取温度为30℃时,萃取率最大,可以达到96.1%,再继续增大萃取温度,萃取率逐渐降低。这是由于当温度适当升高时,可以增大分子间碰撞反应的速率,进而对萃取反应起到一定的促进作用。然而,络合萃取反应属于放热反应,当温度升高至一定值时,再叠加放热将致使萃取剂的稳定性变差,从而影响萃取反应的进行,导致萃取率下降。因此,推荐络合萃取反应的最佳温度为30℃。

2.1.5 萃取时间的选择

按照1.2.1小节中的试验方法,选择FCQ-2为萃取剂,在油/水相体积比为1:2、废水pH值为4、萃取温度为30℃的试验条件下,评价不同萃取时间

对目标废水中酚类物质萃取率的影响,试验结果如图 5 所示。

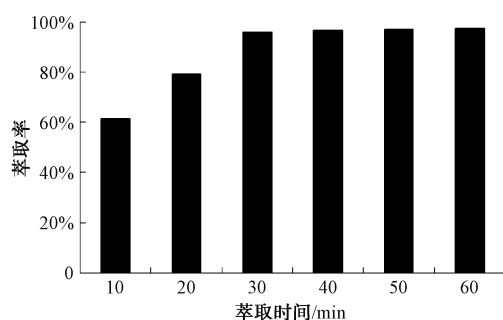


图 5 萃取时间对萃取率的影响

Fig. 5 Effect of Extraction Time on Extraction Rate

由图 5 可知,随着萃取时间的不断延长,目标含酚有机废水中酚类物质的萃取率逐渐升高。当萃取时间小于 30 min 时,随着萃取时间的延长,萃取率显著增大;而当萃取时间大于 30 min 后,再继续延长萃取时间,萃取率随仍能继续增大,但其增大的幅度逐渐降低。因此,推荐络合萃取反应的时间为 30 min。

2.2 反萃取工艺参数试验结果

2.2.1 碱液浓度的选择

按照 1.2.2 小节中的试验方法,在油相/碱液体积比为 1:1、反萃取时间为 30 min、反萃取次数为 1 次的试验条件下,评价不同碱液质量分数对反萃取率的影响,试验结果如图 6 所示。

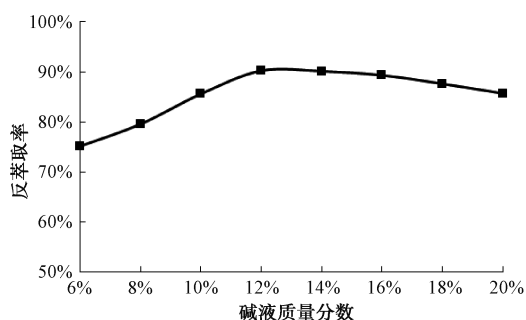


图 6 碱液质量分数对反萃取率的影响

Fig. 6 Effect of Alkali Mass Fraction on Back Extraction Rate

由图 6 可知,随着碱液质量分数的不断增大,反萃取率呈现出先升高后略微降低的趋势。当碱液质量分数为 12% 时,反萃取率最大,可以达到 90.0% 以上,再继续增大碱液的使用浓度,反萃取率略有降

低。因此,推荐反萃取试验时选择碱液的质量分数为 12%。

2.2.2 油相/碱液比例的选择

按照 1.2.2 小节中的试验方法,在碱液质量分数为 12%、反萃取时间为 30 min、反萃取次数为 1 次的试验条件下,评价不同油相/碱液比例对反萃取率的影响,试验结果如图 7 所示。

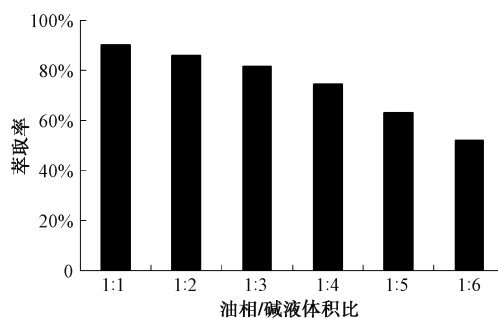


图 7 油相/碱液体积比对反萃取率的影响

Fig. 7 Effect of Oil Phase/Alkali Liquor Volume Ratio on Back Extraction Rate

由图 7 可知,随着混合液中碱液体积比例的不断增大,反萃取率呈现出逐渐降低的趋势。当油相/碱液体积比为 1:1 时,反萃取率最高,而当油相/碱液体积比为 1:6 时,反萃取率则降低至 50.0% 左右。因此,综合考虑反萃取效率和经济因素,选择油相/碱液体积比为 1:2,此时反萃取率仍可以达到 85.0% 以上,反萃取效果较好。

2.2.3 反萃取时间的选择

按照 1.2.2 小节中的试验方法,在碱液质量分数为 12%、油相/碱液体积比为 1:2、反萃取次数为 1 次的试验条件下,评价不同反萃取时间对反萃取率的影响,试验结果如图 8 所示。

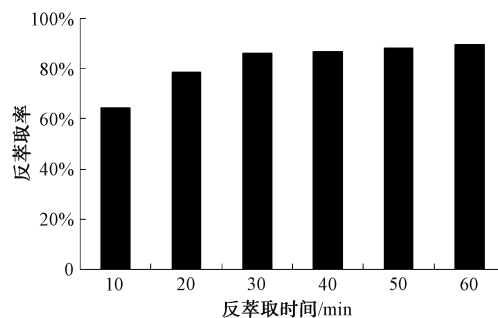


图 8 反萃取时间对反萃取率的影响

Fig. 8 Effect of Back Extraction Time on Back Extraction Rate

由图 8 可知,随着反萃取时间的不断延长,反萃取率呈现出先升高后逐渐趋于稳定的趋势。当反萃取时间达到 30 min 后,再继续延长反萃取时间,反萃取率基本不再变化。因此,推荐反萃取时间为 30 min。

2.2.4 反萃取次数的选择

按照 1.2.2 小节中的试验方法,在碱液质量分数为 12%、油相/碱液体积比为 1:2、反萃取时间为 30 min 的试验条件下,评价不同反萃取次数对反萃取率的影响,试验结果如图 9 所示。

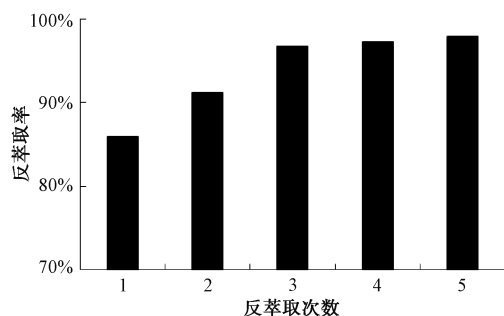


图 9 反萃取次数对反萃取率的影响

Fig. 9 Effect of Back Extraction Times on Back Extraction Rate

由图 9 可知,随着反萃取次数的不断增加,反萃取率逐渐增大。当反萃取次数增大至 3 次时,反萃取率可以达到 96.7%,再继续增大反萃取次数,反萃取率继续增大的幅度不大。因此,综合考虑反萃取效率以及碱液的利用效率,推荐最佳的反萃取次数为 3 次。

3 结论

(1)适合高浓度含酚有机废水的络合萃取反应最佳工艺参数为:选择 FCQ-2 为萃取剂,油/水相体积比为 1:2,废水 pH 值为 4,萃取温度为 30 ℃,萃取时间为 30 min。在此工艺条件下,萃取试验对目标含酚有机废水中酚类物质的萃取率可以达到 96.1%,萃取效果较好。

(2)目标含酚有机废水络合萃取后,最佳的反萃取工艺参数为:碱液的质量分数为 12%,油相/碱

液体积比为 1:2,反萃取时间为 30 min,反萃取次数为 3 次。在此工艺条件下,反萃取率可以达到 96.7%,反萃取效果较好。

(3)复合萃取剂 FCQ-2 对高浓度含酚有机废水能够起到良好的络合萃取效果,并能实现循环利用,有效回收酚类物质,能够带来较好的经济和环境效益。但同时,该研究还具有进一步深化的可能性,比如萃取剂在萃取过程中的损失量研究、不同含酚浓度下的萃取率和总萃取率研究等,为高浓度含酚有机废水的高效处理提供更多的选择。

参考文献

- [1] 强喆林,王玲,吴迪,等. 含酚废水处理技术研究进展[J]. 当代化工, 2021, 50(9): 2206-2210.
- [2] 屈泽鹏,孙东明,安路阳,等. 络合萃取法处理高浓度含酚兰炭废水[J]. 工业用水与废水, 2020, 51(5): 9-13.
- [3] 齐亚兵,许鹏飞,冉佳城,等. 芬顿氧化法用于煤化工含酚废水的深度处理[J]. 能源化工, 2019, 40(6): 59-62.
- [4] 张闯,贾志奇,赵永祥. 电催化氧化处理苯酚废水[J]. 化学与生物工程, 2019, 36(11): 47-51.
- [5] 张平涛. 吸附法处理含酚废水的实验研究[J]. 辽宁化工, 2021, 50(7): 971-973.
- [6] 刘聪. 高浓度含酚废水构成分析及芬顿氧化技术应用[J]. 净水技术, 2020, 39(2): 91-97.
- [7] 齐亚兵,何佳玮,冉佳城,等. 萃取法处理含酚废水的工艺[J]. 应用化工, 2021, 50(4): 961-964.
- [8] 吴悦,张彩云,蔡泽煌,等. 载铜活性炭对含酚废水的吸附性能[J]. 净水技术, 2018, 37(9): 101-105.
- [9] 马健伟,任淑鹏,初阳,等. 高级氧化技术处理含酚废水的研究进展[J]. 当代化工, 2018, 47(6): 1275-1278.
- [10] 刘欢,陈灿,邱德跃,等. 络合萃取法处理含酚废水的研究[J]. 精细化工中间体, 2016, 46(3): 52-56.
- [11] 许玲玉,张谋真,王肖,等. 兰炭厂含酚废水的络合萃取研究[J]. 化学工程师, 2019, 33(12): 37-41.
- [12] 崔秋生,柴高贵,郭建光,等. 络合离心萃取法在高浓度含酚废水处理中的应用[J]. 煤化工, 2009, 37(1): 42-44.
- [13] 程海梅,资双飞,肖金超. 络合萃取高浓度含酚废水工艺研究[J]. 广东化工, 2018, 45(4): 64-65.
- [14] 乔鑫龙,方梦祥,岑建孟,等. 萃取法处理含酚废水的研究进展[J]. 水处理技术, 2016, 42(4): 7-11, 16.