

活性红 M-3BE 生产废水的处理及资源化研究

周进, 崔世海, 彭盘英

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

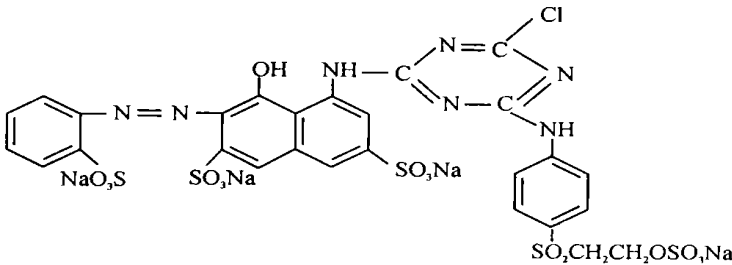
[摘要] 用络合萃取法处理活性红 M-3BE 废水母液, COD 去除率可以达到 71.4%, 经絮凝处理, COD 总去除率达 97.3%, 回收产品质量达到企业标准. 萃取剂经过循环使用, 萃取效果并没有下降. 文中同时讨论了影响萃取和絮凝效果的一些因素.

[关键词] 活性红 M-3BE, 萃取, 絮凝, 回收

[中图分类号] X703; [文献标识码] A; [文章编号] 1672- 1292(2002) 01- 0063- 04

0 引言

由于在染料及其中间体的生产过程中, 有大量的无机原料和有机原料转移到废水中, 使废水的污染物浓度高、色泽深、含盐量高、毒性大, 成为化工废水中较难处理的原因之一. 染料及其中间体废水中含有一些组分不易降解, 用生化处理的方法往往很难达到理想的效果<sup>[1]</sup>. 活性红 M-3BE 是一种重要的染料, 其结构为:



在生产过程中的盐析工段产生了一股废水, 该废水性质见表 1:

表 1 活性红 M-3BE 废水性质

外观	pH 值	COD 值/(mg/L)	无机盐含量/(g/L)	活性红 M-3BE 含量/(g/L)
深紫红色	5.35	27 120	约 50	10

长期以来生产企业将废水直接排入水体, 不仅给环境造成了严重的污染, 还极大地浪费了资源. 随着各级部门对环境保护的重视, 企业必须对废水进行处理, 但高额的处理费用又让其难以承受.

络合萃取法是分离工程领域中的一种新型技术, 此方法对于有机物稀溶液的分离具有高效性和高选择性<sup>[2~3]</sup>. 其主要原理是通过络合萃取剂(由络合剂与稀释剂组成)中的络合剂与水溶液中的物质经快速反应生成络合物并溶解于稀释剂中, 从而使其转移至有机相中. 经过一系列实验研究, 我们采用络合萃取-絮凝综合处理方法对该废水进行了处理, 废水 COD 由 27 120 mg/L 降低至 741 mg/L, 并回收了资源, 在处理过程中无二次污染产生.

收稿日期: 2002- 02- 22

作者简介: 周进, 1976-, 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 从事 三废 治理与资源化学习与研究.

通讯联系人: 彭盘英, 1952-, 南京师范大学化学与环境科学学院环境科学系主任, 教授, 硕士生导师, 从事 三废 治理与资源化研究.

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

实验采用的络合萃取剂由络合剂与稀释剂组成, 络合剂为 PCW- 7( 自配) , 稀释剂分别为苯、甲苯、正辛醇. 其他试剂有: 聚丙烯酰胺, 聚合氯化铁, 浓硫酸, 氢氧化钠.

仪器: HH- 型化学耗氧量测定仪, PHB- 4 型酸度计, 岛津 LG- 6A 液相色谱仪, GG- 920 气相色谱仪.

1.2 实验方法

将一定体积的废水和络合萃取剂置于分液漏斗中, 剧烈振荡后静置分层, 萃取有机相中加入氢氧化钠溶液反萃, 萃余水相中加入一定量的絮凝剂进行处理, 由于 COD 是废水排放标准的重要指标之一, 在实验中以 COD 的去除率为判断萃取效果的依据. 处理工艺流程图见图 1.

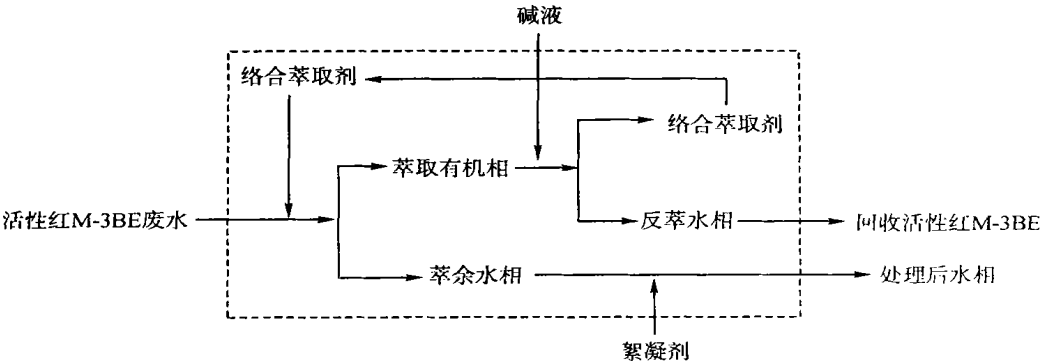


图 1 活性红 M-3BE 废水处理工艺流程图

2 实验结果

2.1 稀释剂种类对萃取效果的影响

取 25 mL 原活性红 M- 3BE 废水, 各加入 1. 0 mL 浓硫酸, 分别加入络合剂 PCW- 7 和不同的稀释剂进行萃取后测定萃取效果, 结果见表 2.

表 2 稀释剂种类对萃取效果的影响

稀释剂种类	稀释剂体积/ mL	络合剂体积/ mL	COD 值/ (mg/ L)	COD 去除率/ %
苯	12. 5	12. 5	6490	76. 07
甲苯	12. 5	12. 5	7730	71. 49
正辛醇	12. 5	12. 5	7060	73. 96

从表 2 可以看出, 3 种稀释剂对 COD 去除率的影响为苯> 正辛醇> 甲苯, 但相差不大. 其中正辛醇极性最大, 从理论上对萃取过程中形成的络合物的溶解性能最好, 但其在水中的溶解度也最大, 引起萃余水相的 COD 较高. 而苯的毒性比甲苯大, 故在实验中选择甲苯为合适的稀释剂.

2.2 不同酸度对萃取效果的影响

表 3 不同酸度对萃取效果的影响

取 25 mL 废水 5 份, 加入 25 mL 络合萃取剂, 分别加入不同体积的浓硫酸进行萃取后测定萃取效果, 结果见表 3.

由于活性红 M- 3BE 在废水中以钠盐的形式存在, 络合剂不能将它们从废水中萃取, 故

废水体积/ mL	加入浓硫酸体积/ mL	COD 值/ (mg/ L)	COD 去除率/ %
25	0	22 870	15. 60
25	0. 5	10 012	63. 08
25	1. 0	7 730	71. 49
25	1. 5	10 170	62. 5
25	2. 0	10 960	59. 6

必须先在废水中加入一定量的酸使其转化为酸. 从表 3 可以看出, 每 25 mL 废水加入 1. 0 mL 浓硫酸时, 萃取效果最佳, 此时 COD 去除率为 71. 49% .

### 2.3 萃取剂浓度对萃取效果的影响

取 25 mL 废水 5 份,各加入 1.0 mL 浓硫酸,分别加入不同浓度的萃取剂(络合剂和稀释剂体积比不同)进行萃取后测定萃取效果,结果见表 4。

表 4 萃取剂浓度对萃取效果的影响

废水体积/ mL	络合剂体积/ mL	稀释剂体积/ mL	COD 值/( mg/L)	COD 去除率/ %
25	5	20	14730	45.69
25	10	15	10070	62.87
25	12.5	12.5	7730	71.49
25	15	10	8550	68.47
25	20	5	9035	66.69

从表 4 中可以看出,随着络合剂浓度的增大,COD 去除率升高,但当络合剂与稀释剂的体积比大于 1:1 时,COD 去除率下降,主要原因是络合剂浓度太大导致稀释剂的含量相对减少,对萃取过程中生成的络合物溶解能力下降。故选择络合剂和稀释剂的体积比为 1:1。

### 2.4 不同油水比对萃取效果的影响

取 25 mL 废水 5 份,各加入 1.0 mL 浓硫酸,分别加入不同总体积的络合剂和稀释剂(1:1)进行萃取后测定萃取效果,结果见图 2。

从图 2 可以看出,随着油水比的增大,COD 去除率逐渐升高,当油水比为 1:1 时,COD 去除率为 71.49%。油水比大于 1:1 时,COD 去除率略有下降,故选择合适的油水比为 1:1。

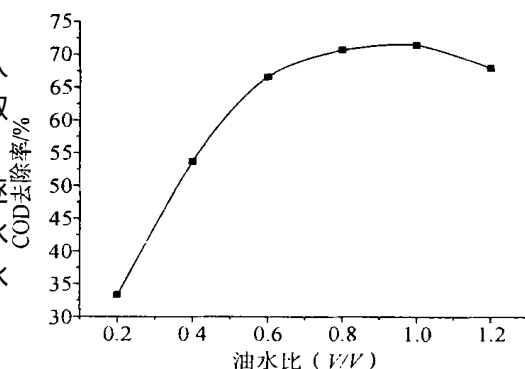


图 2 油水比对萃取效果的影响

### 2.5 萃取剂的再生及活性红 M-3BE 的回收

一般通过蒸馏将萃取剂与被萃取物加以分离,但本实验中所使用的络合剂与稀释剂的沸点相对较高,温度过高对产

品的色泽有较大的影响,所以蒸馏的方法难以应用,通过分析活性红 M-3BE 的分子结构,可以通过络合萃取的 pH 摆动效应来实现萃取剂的再生,即以酸的形式存在的活性红 M-3BE 在常温下与碱反应生成易溶于水的盐,使得萃取剂与被萃取物分离,该过程通常称之为反萃,实验中以 100 mL 萃取液计算,当加入氢氧化钠溶液(20%) 15 mL 时反萃已经完全。反萃后的水相返回生产过程中的盐析工段回收产品。

### 2.6 萃取剂的循环使用

萃取剂的再生性能及再生萃取剂的使用效果如何是决定络合萃取能否应用与该废水处理的关键之一,从理论上讲,在处理过程中,络合剂仅仅是作为萃取处理的载体,只要没有损失,经过再生后是可以无限循环使用的。经过近 20 次的循环使用,发现 COD 去除率未发生明显变化,说明本实验中的萃取-反萃取工艺是可行的。

### 2.7 萃余水相的处理

由于络合萃取法本身所具有的高选择性,在萃取过程中原废水中的一些有机物并不能被选择性地萃取,萃余水相的 COD 仍在 7 000 mg/L 以上,而这些残留在水体中的有机物对废水的生化处理会造成一定的影响,实验中通过絮凝法<sup>[4,5]</sup>对萃余水相进行进一步处理,以寻求最佳工艺条件。

#### 2.7.1 溶液 pH 值对絮凝效果的影响

取 1 000 mL 萃余水相 5 份,分别调节不同 pH 值后加入 0.5 mL 聚合氯化铁及 0.2 g 聚丙烯酰胺进行处理后测定絮凝效果,结果见图 3。

从图 3 可以看出,COD 单元去除率先随 pH 值升高而增加,pH 在 3.00~5.00 间变化不大,当 pH=4 时达到最大值,COD 总去除率达到 97.3%,pH 继续增大则导致 COD 去除率降低,故选择合适的 pH

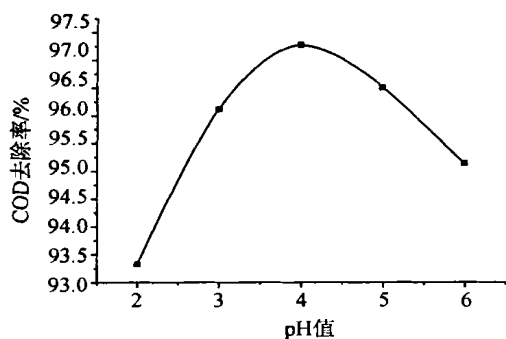


图3 溶液 pH 值对 COD 去除率的影响

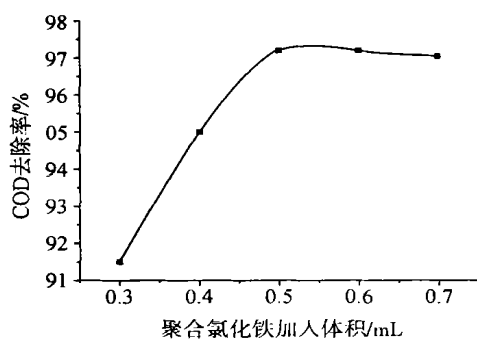


图4 聚合氯化铁加入量对 COD 去除率的影响

值范围为 3.00~ 5.00.

### 2.7.2 聚合氯化铁用量对絮凝效果的影响

取 1000 mL 萃余水相 5 份, 调节 pH 值为 4.00, 各加入 0.2 g 聚丙烯酰胺及不同体积聚合氯化铁, 测定絮凝效果, 结果见图 4.

由图 4 可见, 聚合氯化铁用量的增加导致 COD 去除率的不断升高, 当其用量达 0.5 mL 后, COD 去除率基本不变, 总 COD 去除率在 97% 左右, 故每 1000 mL 萃余水相加入 0.5 mL 聚合氯化铁为宜.

## 3 结论

根据以上实验结果得出:

- (1) 甲苯-PCW-7 组成的络合萃取剂处理活性红 M-3BE 生产废水, 其 COD 去除率达 71.49%, 在处理过程中无二次污染产生;
- (2) 最佳萃取剂浓度为稀释剂和络合剂的体积比为 1:1, 油水比 1:1;
- (3) 再生萃取剂循环使用, 萃取能力没有明显下降;
- (4) 萃余水相经絮凝处理后, COD 总去除率达到 97% 以上.

### [参考文献]

- [1] 高风钊. 染料废水处理技术[J]. 化工环保, 1992, 12(2): 89~ 92.
- [2] 杨义燕, 戴猷元. 络合萃取法处理工业含酚废水[J]. 环境化学, 1995, (2): 35~ 38.
- [3] 张瑾, 戴猷元. 现代化工[J]. 2000, (2): 20~ 26.
- [4] 李燕城. 水处理实验技术[M]. 北京: 建筑工业出版社, 1989.
- [5] 马青山. 絮凝化学与絮凝剂[M]. 北京: 中国环境出版社, 1988.

## Research on Wastewater for Recovery Utilization

Zhou Jin, Cui Shihai, Peng Panyong

(College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

**Abstract:** Wastewater from the production of Reactive Brilliant Red M-3BE is treated by applying extraction and flocculation. Removal rate of COD of wastewater is above 97%. The extract is back-washed with sodium hydroxide solution (20%) to recover Reactive Brilliant Red M-3BE. The extracting efficiency does not decrease even after being reused for 20 times. This paper also discusses certain factors that affect extracting and flocculating efficiency.

**Key words:** Reactive Brilliant Red M-3BE, extraction, flocculation, recovery

[责任编辑: 孙德泉]