

协同萃取法处理均苯四甲酸工业废水

郭孝玉, 彭盘英, 王玉萍

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

[摘要] 采用协同萃取法处理均苯四甲酸工业废水, 一次萃取率高达 99.5% 以上. 反萃后萃取剂经循环使用, 萃取效果没有下降. 同时讨论了影响萃取效果的一些因素.

[关键词] 协同萃取, 均苯四甲酸, 废水处理

[中图分类号] O658. 2; [文献标识码] B; [文章编号] 1672- 1292(2002) 01- 0071- 04

0 引言

1, 2, 4, 5- 均苯四甲酸, 简称均酸, 是一种重要的有机化工原料^[1]. 在其生产过程中产生了含有一定量均酸的废水, 水质如表 1 所示

表 1 废水水质

外观	pH	均酸浓度/(g/L)	COD _{Cr} /(mg/L)
褐色	1.38	19	36000

目前, 国内外对该废水的处理还没有较理想的方法. 长期的直接排放不仅浪费了资源, 造成了严重的环境污染, 而且从一定程度上也制约了该产品的生产规模. 近年发展起来的协同萃取法是分离工程领域中分离极性有机物稀溶液的一种新兴技术. 该技术将两种或两种以上络合剂混合在一起, 加合适稀释剂配成萃取剂后进行萃取, 其萃取分配比($D_{\text{协同}}$)显著大于每一络合剂在相同条件下单独使用时的分配比($D_{\text{加和}} = D_1 + D_2 + D_3 + \dots$), 即 $D_{\text{协同}} > D_{\text{加和}}$ ^[2], 因此对于有机物从水相中的分离具有高效性^[3].

本实验运用协同萃取法对均酸废水进行了研究和处理. 结果表明, 萃取剂(自配)对均酸废水的萃取率高于 99.5%, COD_{Cr} 去除率达 90% 以上, 在处理过程中无二次污染产生, 为均酸废水的处理提供了切实可行的方法.

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

实验中采用协同络合剂(自配, 代号为 PWG), 稀释剂分别为苯、甲苯、甲基异丁基酮(MIBK)、正辛醇、三氯甲烷(以上试剂均为 CP 级). 废水由江苏某化工企业提供.

实验仪器: Agilent HP1100 型高效液相色谱仪, HH- 型化学耗氧量测定仪.

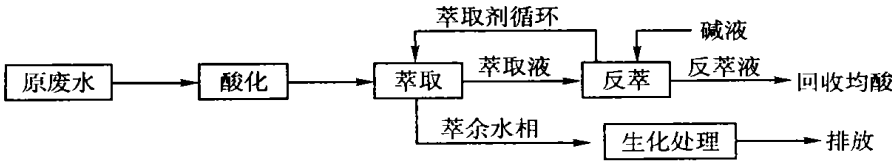


图 1 均酸工业废水萃取处理工艺流程简图

收稿日期: 2001- 01- 18
作者简介: 郭孝玉, 1973- , 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 主要从事 废水 治理的学习与研究.

1.2 实验方法

将废水和萃取剂置于烧瓶中,机械搅拌 0.5 h 后静置分层,得萃取液和萃余水相.萃余水相中均酸浓度由 HPLC 测定, COD 由 HH- 型化学耗氧量测定仪测得,有机相中均酸浓度用物料衡算法求算.萃取液用一定浓度的碱溶液反萃,反萃液经进一步处理后返回生产工艺,再生萃取剂循环使用.处理工艺流程如图 1 所示.

2 结果与讨论

2.1 常规有机萃取剂的萃取分配比

取 100mL 废水,分别加入 50mL 不同的常规有机萃取剂进行萃取.测定萃取分配比,结果如表 2 所示.

由表 2 可见,常规有机萃取剂对均酸的萃取能力较差,原因是这些萃取剂对均酸的萃取主要通过水相中的均酸在萃取剂中的物理溶解或分子间的氢键作用来实现的,因而难以达到满意的处理效果.

2.2 稀释剂的选择

用不同种类的稀释剂与 PWG 协同络合剂组成的萃取剂处理原废水,测定其对萃取效果的影响.结果如表 3 所示.

表 3 稀释剂的选择

稀释剂种类	稀释剂体积/(mL)	PWG 体积/(mL)	萃取率/ %	萃余水相 COD/(mg/L)	萃余水相外观
甲苯	10	30	99.54	3570	清澈透明
甲基异丁基酮	10	30	99.40	32625	清澈透明
正辛醇	10	30	99.35	4285	水相浑浊
苯	10	30	99.27	3781	清澈透明
三氯甲烷	10	30	99.24	20195	水相浑浊

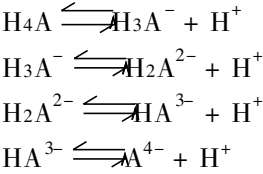
从表 3 可看出,不同稀释剂与 PWG 组成的萃取剂对均酸的萃取率均高于 99%,主要因为在萃取过程中的关键组分是络合剂,而稀释剂仅仅是络合剂与均酸形成的络合物的溶剂.不同稀释剂在水相中的残留量不同,导致萃余水相 COD 值有很大差别.综合考虑各因素,选择甲苯作稀释剂.

2.3 萃取剂浓度对萃取效果的影响

各取 120 mL 均酸废水 6 份,分别加入浓度不同的萃取剂进行萃取,测定萃取率.结果如图 2 所示.可见:当萃取剂浓度为 25% 时,萃取效果已最佳,萃取率达到 99.54%,而当萃取剂浓度再大时,萃取效果无明显提高,因而最佳萃取剂浓度为 25%.

2.4 废水酸度对萃取效果的影响

均酸在水溶液中存在以下电离平衡:



从以上平衡不难看出:溶液酸度越大,电离平衡在离解方向上受抑制,处于分子状态的均酸浓度越大.而萃取只对均酸分子有效,因而有必要研究酸度对萃取效果的影响.

取 100 mL 废水 6 份,分别调节不同酸度,加入 50 mL 萃取剂萃取,结果如图 3 所示.从图 3 看出,萃取率随废水 pH 值的减小而增大,当 pH 值小于 1.0 后,变化不明显.原废水 pH 值为 1.38,故萃取前应

表 2 常规有机萃取剂的萃取分配比

种类	苯	正辛醇	三氯甲烷	甲基异丁基酮
分配比 <i>D</i>	0.0476	0.0820	0.0927	0.104

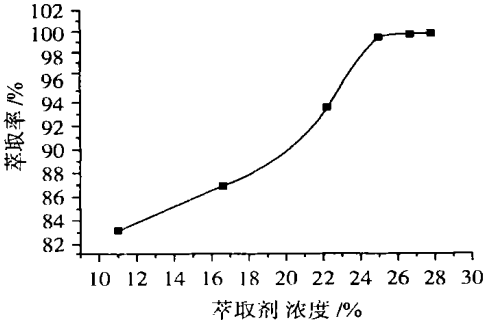


图 2 萃取剂浓度对萃取效果的影响

对原水酸度进行调节.最佳萃取 pH 值应在 1.0 以下.

2.5 油水比的确定

取 100 mL 废水 6 份,加入不同体积的萃取剂.萃取结果如图 4 所示.从图 4 可见,随着油水比的增大,萃取率逐渐增大,当油水比为 0.5 1 时,萃取效果已达最佳,萃取率达 99.50%,而油水比超过 0.5 1 时,萃取率没有明显上升,故适宜的油水比为 0.5 1.

2.6 温度对萃取效果的影响

取 60 mL 浓度为 10.26 g/L (自配)的均酸水溶液 4 份,油水比为 0.5 1,分别在不同温度下萃取实验,测定萃取平衡常数,结果如表 4 所示.从表中数据可见,萃取平衡常数随温度的上升而下降,以 $\ln K \sim 1/T$ 作图(如图 5 所示),根据克拉贝龙方程得出其斜率即为 $-H_m/R$,从而计算出该协同萃取过程的反应热为 -1.54 kJ/mol ,故该协同萃取过程为一放热过程.

根据以上热力学分析,低温有利于该萃取过程的进行.但温度太低往往会导致整个萃取体系的粘度较大,萃取液和萃余水相的分离困难,萃取时间长,从而影响了设备的处理量.综合考虑各因素,选择萃取温度在室温下进行.

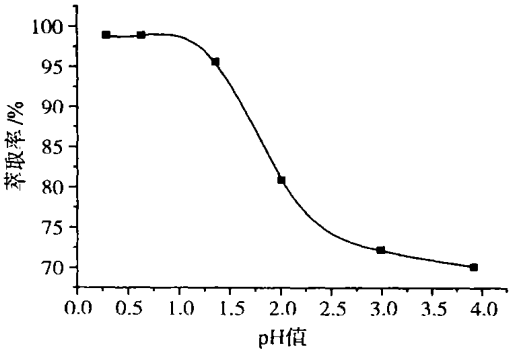


图 3 废水酸度对萃取效果的影响

表 4 温度对萃取效果的影响

萃取剂体积/mL	温度/K	萃取平衡常数
30	282	69.71
30	301	65.84
30	313	64.29
30	323	63.13

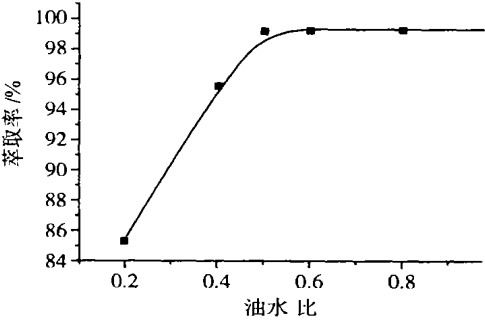


图 4 油水比的确定

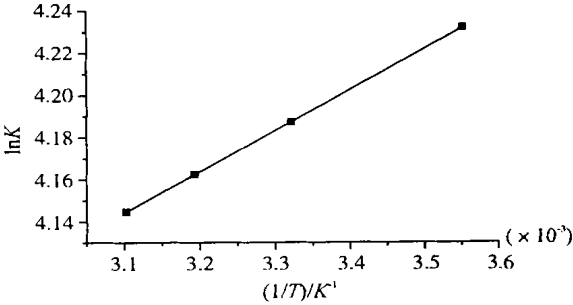


图 5 温度对萃取效果的影响

2.7 络合物组成的确定

准确称取一定质量的协同络合剂,物质的量为 0.04484 mol,加入一定量稀释剂配成萃取剂.用首次萃取 500 mL 浓度为 10.26 g/L 的均酸水溶液,测得萃余水相中均酸的浓度为 2.76 g/L;萃取液再次萃取 500 mL 上述均酸水溶液后,测得萃余水相中均酸的浓度为 10.16 g/L,证明萃取已达饱和.由此可计算出进入有机相的均酸的物质的量为 0.01496 mol,从而得出萃取络合物中均酸与络合剂的配位比为 1 3.

2.8 萃取剂的再生与循环

通常萃取剂可以由蒸馏萃取液进行回收,但本实验中的络合剂及稀释剂的沸点均较高,而根据均酸分子上的羧基官能团性质,可以通过萃取的 pH 值摆动效应来实现萃取剂的再生,即用一定量的 NaOH 溶液与萃取液搅拌,使均酸以钠盐的形式进入水相,从而实现萃取剂的再生.反萃液经进一步处理后返回到生产工艺中;再生萃取剂经过 20 多次循环使用后,测定结果表明,萃取率没有下降.

3 结论

根据以上实验结果可以得出以下结论:

用甲苯作稀释剂及 PWG 作络合剂处理均酸废水, 其一次萃取率高达 99.5% 以上; 最佳萃取条件是萃取剂浓度 25%; 萃取时适宜的油水比为 0.5:1; 最佳废水 pH 值小于 1.0; 再生萃取剂经循环使用, 萃取能力没有下降.

[参考文献]

- [1] 郭永康. 均苯四甲酸二酐[J]. 精细石油化工, 1995, 2: 43~47
- [2] 高自立, 孙自修, 沈静兰. 溶剂萃取化学[M]. 北京: 科学出版社, 1991
- [3] 葛宜掌, 金红. 协同-络合萃取法回收含酚废水中的酚类[J]. 环境化学, 1996, 15(2): 112~117

Treatment of Wastewater from the Production of PMA by Cooperative Extraction

Guo Xiaoyu, Peng Panying, Wang Yuping

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

Abstract: The wastewater from the production of pyromellitic acid is treated by cooperative extraction with an efficiency over 99.5%. The efficiency remains the same even when the regenerated extracting reagent is used after recycling for more than 20 times. The effect of some factors on the extracting efficiency is also discussed in the paper.

Key words: cooperative extraction, pyromellitic acid, treatment of wastewater

[责任编辑: 严海琳]