

# 正辛醇萃取处理硝基 C 酸废水的研究

王叶思, 王玉萍, 沈 燕, 诸葛蓉, 彭盘英

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

**[摘要]** 以正辛醇为萃取剂, 通过三级萃取处理硝基 C 酸废水, 萃取水相经过活性炭室温下脱色回收废酸. 实验探讨了油水比、萃取混合时间、静置时间等因素对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率及酸度的影响, 研究了活性炭加入量及温度对脱色效果的影响. 结果表明本研究的适宜工艺条件为萃取油水比为 0.6:1, 混合 5 min, 静置 4 h, 三级萃取, 2% (质量分数) 活性炭室温下脱色, 废水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率可达 95%, 回收废酸酸度在 512 g/L 左右.

**[关键词]** 硝基 C 酸废水, 萃取, 正辛醇, 回收废酸

**[中图分类号]** X 703 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1672-1292(2007)03-0056-04

## Study on Nitro-C Acid Wastewater Treatment by *n*-Octanol Extraction

Wang Yesi, Wang Yuping, Shen Yan, Zhu Gerong, Peng Panying

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

**Abstract** The three-stage extraction method was used to deal with the nitro-C acid wastewater with *n*-octanol as the extractant. The waste acid was recovered from the raffinate with the active carbon as the decolorant at room temperature. The paper discussed different effects (such as oil-water ratio, extraction mixing time, equipment time and so on) on the removal efficiency of  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  and the acidity of raffinate, and the effect of active carbon dosage and temperature on the discoloring efficiency. The result showed that the removal efficiency of  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  came to 95%, and the acidity of the recovered waste acid was about 512 g/L by the three-stage extraction under oil-water ratio 0.6:1, mixing time 5 min, equipment time 4 h, and 2% (w. t.) active carbon discoloring at room temperature.

**Key words** nitro-C acid wastewater, extraction, *n*-octanol, waste acid recovery

## 0 引言

染料工业环境污染较为严重, 生产过程中会排放大量含有有毒有害有机物的废水<sup>[1, 2]</sup>. 2-硝基-4, 8-二萘磺酸(简称硝基 C 酸)废水是氨基 C 酸生产过程中产生的一股废水. 氨基 C 酸是一种重要的萘系染料有机中间体, 用于合成活性染料和直接染料等. 其工艺生产流程为: 萘经磺化、硝化后, 用镁盐分离异构体, 得到 2-硝基-4, 8-二萘磺酸镁盐, 再加入 NaOH 使其转为 2-硝基-4, 8-二萘磺酸钠盐, 最后在酸性介质中用铁粉还原制得氨基 C 酸成品. 硝基 C 酸废水就是在镁盐分离异构体后产生的一股废水. 该废水酸度以硫酸计为 625.2 g/L 左右,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  高达 82 000 mg/L, 色泽呈红棕色. 氨基 C 酸生产过程中产生的废水组分复杂、浓度高、色泽深、毒性大、酸性强、生物难降解, 处理难度大<sup>[3, 4]</sup>. 李启良等<sup>[5]</sup>利用活性炭与  $\text{H}_2\text{O}_2$  催化氧化处理氨基 C 酸工业废水, 降低废水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和色度. 本研究组通过对萘系染料中间体废水处理的研究<sup>[6-8]</sup>, 对该废水提出了采用萃取回收与活性炭脱色相结合的综合治理方法处理该股废水. 同时考察了萃取剂的种类、萃取条件、活性炭用量等因素对废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率、色度及酸度的影响. 采用该方法处理硝基 C 酸废水, 处理量大, 工艺简单, 条件易于控制, 处理成本低.

收稿日期: 2007-05-26

基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金(05KJD6010110)资助项目.

作者简介: 王叶思(1983-), 女, 硕士研究生, 主要从事工业三废的治理与资源化方面的学习与研究. E-mail: wang-ye@163.com

通讯联系人: 彭盘英(1952-), 教授, 主要从事工业三废的治理与资源化方面的教学与研究. E-mail: pengpanying@njnu.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

试剂: 正辛醇、甲苯、煤油、氢氧化钠等试剂均为分析纯 (AR); W - 1 络合萃取剂由实验室自配, 废水由某工厂提供.

仪器: HH-5 化学耗氧量测定仪.

1.2 实验方法及处理流程

硝基 C 酸废水的主要性质如表 1 所示.  
实验方法: 取一定量的硝基 C 酸废水于分液漏斗中, 加入一定量的萃取剂, 剧烈振荡后静置 4 h 分离有机相和萃余水相, 向有机相中加入一定量的 NaOH 溶液进行反萃取, 得到萃取剂和反萃水相, 回收的萃取剂循环使用, 反萃水相回收有机物. 其处理流程如图 1 所示.

化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 采用重铬酸钾法测定, 废水及萃余水相的酸度采用酸碱滴定法测定, 并以硫酸来计量.

2 结果与讨论

2.1 萃取剂的选择

取原硝基 C 酸废水 60mL, 分别加入不同种类的萃取剂 30mL, 剧烈振荡后静置分层, 考察不同种类的萃取剂对废水 COD<sub>Cr</sub> 去除率及萃余水相酸度的影响, 结果如表 2 所示.

表 2 萃取剂的种类对废水 COD<sub>Cr</sub> 去除率及萃余水相酸度的影响

Table 2 The effect of different extractant on the removal efficiency of COD<sub>Cr</sub> and the acidity of raffinate

萃取剂	COD <sub>Cr</sub> / (mg/L)	COD <sub>Cr</sub> 去除率 /%	酸度 / (g/L)	萃取现象
正辛醇	42 900	47. 7	593. 9	分层快, 水相呈红棕色
甲苯	77 625	5. 34	623. 0	分层较快, 水相呈红棕色
煤油	79 375	3. 20	620. 3	分层慢, 水相呈红棕色
W - 1 络合萃取剂	55 000	32. 9	557. 9	分层较快, 水相近无色

从表 2 可以看出, 以甲苯和煤油为萃取剂, 废水的 COD<sub>Cr</sub>、水相颜色及酸度均无明显变化. 用 W - 1 络合萃取剂萃取, 萃余水相接近无色, 但废水的 COD<sub>Cr</sub> 去除率仅为 32. 9%, 酸度也下降较多. 废水经正辛醇萃取后, 水相颜色变化不大, 但 COD<sub>Cr</sub> 的去除率可以达到 47. 7%, 且酸度下降值较络合萃取剂小. 这可能是由于废水中存在有 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>、无机盐和其他一些杂质与络合剂生成萃合物, 消耗络合剂, 降低了萃取率, 影响了萃取效果<sup>[9]</sup>. 正辛醇是一种常见的有机溶剂, 具有良好的物理化学性质, 在水中溶解度也较小, 分层快, 不易乳化, 溶剂损失小, 具有良好的生物降解性<sup>[10]</sup>. 综合各因素, 在本试验中, 选择以正辛醇为处理硝基 C 酸生产废水的萃取剂.

2.2 油水比对废水 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响

取原硝基 C 酸废水 50mL, 分别加入不同体积的正辛醇进行萃取, 静置分层后, 测定萃余水相的 COD<sub>Cr</sub> 及酸度, 考察不同油水比对废水 COD<sub>Cr</sub> 去除率及酸度的影响, 结果如表 3 所示.

表 3 油水比对 COD<sub>Cr</sub> 去除率及酸度的影响

Table 3 The effect of oil-water ratio on the removal efficiency of COD<sub>Cr</sub> and the acidity of raffinate

萃取剂的体积 /mL	油水比	COD <sub>Cr</sub> / (mg/L)	COD <sub>Cr</sub> 去除率 /%	酸度 / (g/L)
15	0. 3 : 1	41 000	50. 0	606. 2
20	0. 4 : 1	35 500	56. 7	604. 9
25	0. 5 : 1	31 375	61. 7	600. 3
30	0. 6 : 1	28 700	65. 0	591. 5
35	0. 7 : 1	27 900	66. 0	591. 5

表 1 硝基 C 酸废水的主要性质

Table 1 Property of nitro-C acid wastewater

COD <sub>Cr</sub> / (mg/L)	密度 / (kg/m <sup>3</sup> )	酸度 (以 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 计) / (g/L)	外观
82 000	1. 37 × 10 <sup>3</sup>	625. 2	红棕色

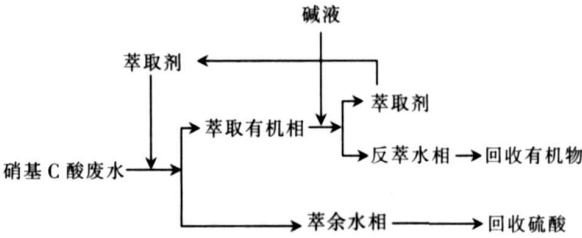


图 1 硝基 C 酸废水的处理流程

Fig.1 Treatment diagram of nitro-C acid wastewater

从表 3 可以看出,随着萃取剂用量的增大, COD<sub>Cr</sub>去除率逐渐加大,水相酸度略有降低.当油水比大于 0.6:1 时, COD<sub>Cr</sub>的去除率及酸度变化均已不明显.因此,本实验选择油水比为 0.6:1.

2.3 萃取混合时间对废水 COD<sub>Cr</sub>去除率的影响

取 5 份 50 mL 原硝基 C 酸废水,分别加入 30 mL 正辛醇,在室温条件下考察了萃取混合时间对废水 COD<sub>Cr</sub>去除率及酸度的影响,实验结果如图 2 所示.

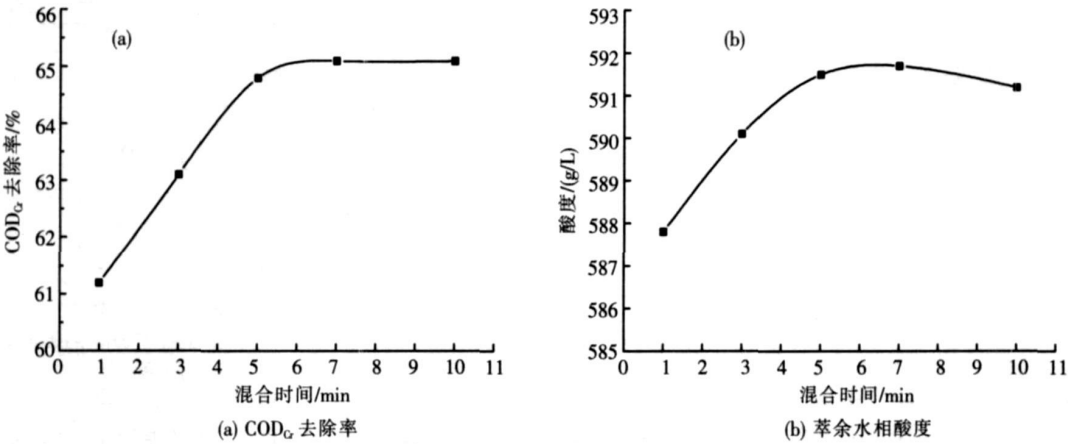


图 2 混合时间与 COD<sub>Cr</sub> 去除率和萃余水相酸度的关系  
Fig.2 Relationship of the mixing time with the removal efficiency of COD<sub>Cr</sub> and the acidity of raffinate

从图 2 可见,随着混合时间的增加,废水的 COD<sub>Cr</sub>去除率逐渐增大,在混合时间超过 5 min 后,萃余水相中 COD<sub>Cr</sub>的去除率变化已不明显.混合 5 min 时,萃余水相酸度已基本达到最大值,说明油水两相已达到平衡,因此选择 5 min 为适宜实验条件.

2.4 萃取静置时间对废水 COD<sub>Cr</sub>去除率的影响

在油水比 0.6:1,混合 5 min 的条件下,将 110 mL 原硝基 C 酸废水与 66 mL 正辛醇混合,静置分层,测定不同静置时间下废水的 COD<sub>Cr</sub>和酸度,以确定适宜静置时间,实验结果如表 4 所示.

表 4 萃取静置时间对 COD<sub>Cr</sub>去除率及酸度的影响

Table 4 The effect of extraction equipment time on the removal efficiency of COD<sub>Cr</sub> and the acidity of raffinate

萃取静置时间 /h	COD <sub>Cr</sub> /( mg/L)	COD <sub>Cr</sub> 去除率 %	酸度 /( g/L)
1	28 050	65. 8	583. 9
2	27 450	66. 5	585. 7
3	27 000	67. 1	588. 1
4	27 000	67. 1	593. 4
5	26 900	67. 2	594. 2

从表 4 中看出,随着静置时间的增加,废水的 COD<sub>Cr</sub>去除率及酸度逐渐增大,而当静置时间超过 4 h 后, COD<sub>Cr</sub>去除率已基本无变化,酸度变化也不明显,因此本实验选择的适宜静置时间为 4 h.

2.5 萃取级数的确定

正辛醇萃取硝基 C 酸废水的单级萃取率为 66% 左右,并不能达到令人满意的处理效果,故采用多级萃取方法处理硝基 C 酸废水.实验研究了萃取级数对萃取效果的影响,结果如表 5 所示.

表 5 萃取级数对 COD<sub>Cr</sub>去除率及酸度的影响

Table 5 The effect of extraction stages on the removal efficiency of COD<sub>Cr</sub> and the acidity of raffinate

萃取级数	萃余水相 COD <sub>Cr</sub> /(mg/L)	COD <sub>Cr</sub> 总去除率 %	酸度 /( g/L)
1	27 650	66. 3	581. 6
2	13 100	84. 0	556. 2
3	7 700	90. 6	530. 2

从表 5 看出,随着萃取级数的增加,硝基 C 酸的 COD<sub>Cr</sub>去除率随之上升,当萃取级数增大到 3 级时, COD<sub>Cr</sub>去除率可达 90%. 同时也可看到随着萃取级数的增加,萃余水相的酸度有所下降,相应的废水处理运行费用也会略有增加,故在实际处理过程中确定本实验的适宜萃取级数为 3 级.

2.6 活性炭加入量的确定

经正辛醇 3级萃取处理的硝基 C酸废水, 萃余水相颜色呈浅褐色, 故采用活性炭对其进行脱色处理. 室温下, 通过改变活性炭的加入量, 测定活性炭加入量对经 3级处理后的废酸脱色效果的影响, 结果如表 6所示.

表 6 活性炭加入量对脱色效果的影响

Table 6 The effect of adding amount of active carbon on the removal efficiency of COD<sub>Cr</sub> and the acidity of raffinate

活性炭加入质量分数 /%	萃余水相 COD <sub>Cr</sub> / (mg/L)	COD <sub>Cr</sub> 去除率 /%	酸度 / (g/L)	水相颜色
0.5	6 130	20.4	512.1	黄色
1	5 340	30.6	512.1	浅黄色
1.5	4 500	41.6	512.1	浅黄色
2	3 540	54.0	512.1	几乎无色, 略带黄
3	2 670	65.3	512.1	几乎无色

从表 6可看出, 随着活性炭使用量的加大, 废水的 COD<sub>Cr</sub>去除率逐渐增加, 而其变化对水相的酸度几乎没有影响, 综合各方面因素, 活性炭的加入量为 2%.

2.7 温度对活性炭脱色效果的影响

原硝基 C酸废水经 3级萃取后, 加入质量分数为 2% 的活性炭搅拌脱色, 测定不同温度条件下对活性炭脱色效果的影响, 结果如表 7所示.

表 7 温度对活性炭脱色效果的影响

Table 7 The effect of extraction temperature on the removal efficiency of COD<sub>Cr</sub> and the acidity of raffinate

温度 /℃	萃余水相 COD <sub>Cr</sub> / (mg/L)	COD <sub>Cr</sub> 总去除率 /%	酸度 / (g/L)	水相颜色
20	3 500	95.7	512.0	几乎无色
40	3 375	95.9	512.0	几乎无色
60	3 340	95.9	512.0	几乎无色

从表 7看出, 温度对活性炭脱色效果影响不大, 本实验选择室温下搅拌脱色处理.

硝基 C酸废水经正辛醇 3级萃取, 活性炭脱色后, 萃余水相即为回收废酸, 可用于再生产中. 萃取有机相与碱液发生反应, 实现与萃取剂的分离. 实验中在萃取有机相中加入一定量的 NaOH 溶液, 调节 pH 至 5~ 6 静置分离反萃液, 回收萃取剂, 循环使用, 反萃水相进一步回收有机物.

3 结论

- (1) 正辛醇萃取处理硝基 C酸废水, 可以获得满意的处理效果, 其适宜处理工艺条件是: 萃取油水比为 0.6:1 混合 5 min, 静置 4 h, 进行 3级萃取, 加入质量分数为 2% 的活性炭室温下搅拌脱色;
- (2) 硝基 C酸废水经上述处理后, COD<sub>Cr</sub>总去除率可达 95%, 从硝基 C酸废水中回收的废酸酸度在 512 g/L左右, 可返回生产中使用, 降低了生产成本.

[参考文献] (References)

[1] 傅梅琦. 染料工业废水治理技术概要 [J]. 天津化工, 1999(2): 25-27.  
Fu Meiqi Treatment of dye industry wastewater [J]. Tianjing Chemistry Industry, 1999(2): 25-27. (in Chinese)

[2] 唐清, 唐培堃. 染料中间体生产中废液的有效利用 [J]. 化学工业与工程, 1999, 16(6): 361-364.  
Tang Qing Tang Pekun Utilization of wastewater from the production of dye intermediate [J]. Chemical Industry and Engineering, 1999, 16(6): 361-364. (in Chinese)

[3] 付春. 我国萘系染料中间体废水治理技术进展 [J]. 染料工业, 2002, 39(4): 35-38.  
Fu Chun Development of treatment technology of Naphthalene dye intermediate wastewater in China [J]. Dyestuff Industry, 2002, 39(4): 35-38. (in Chinese)

[4] 冯文国, 张全兴, 陈金龙. 萘系染料中间体生产废水的治理方法 [J]. 化工环保, 1999, 4(19): 208-211.  
Feng Wenguo Zhang Quanxing Chen Jinlong Review on the treatment processes for wastewater from the production of Naphthalenes series dye intermediate [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 1999, 4(19): 208-211. (in Chinese)

(下转第 92 页)

高了骨料和水泥砂浆的结合,降低多余水分在混凝土中的存在.

(3) 利用膨胀组份生成的钙矾石产生的体积膨胀补偿了混凝土的体积收缩微膨胀效应,来抵抗混凝土的收缩、温度变化等因素产生的约束力,从而起到防止裂缝的目的.

[参考文献] (References)

[ 1 ] Benboudjem A F, Meftah E, Torrenti J M. Interaction between drying shrinkage creep and cracking phenomena in concrete [ J ]. Engineering Structures 2005, 27: 239-250

[ 2 ] Collepardi M ariq, Borsoi Antonio, Collepardi Silvia, et al. Effects of shrinkage reducing admixture in shrinkage compensating concrete under non-wet curing conditions[ J ]. Cement and Concrete Composites 2005, 27: 704-708

[ 3 ] Carlon D, Mistry P J M. Thermo-elastic-creep analysis of maturing concrete [ J ]. Comput Struct 1991, 40(2): 293-302

[ 4 ] Neville A M. Properties of Concrete[ M ]. New York: John Wiley & Sons, 1998

[ 5 ] Mokarem David W, Weyers Richard E, Lane D Stephen. Development of a shrinkage performance specifications and prediction model analysis for supplemental cementitious material concrete mixtures[ J ]. Cement and Concrete Research, 2005, 35: 918-925

[ 6 ] Burlion Nicolas, Skoczylasa Frédéric, Dubois Thierry. Induced anisotropic permeability due to drying of concrete[ J ]. Cement and Concrete Research 2003, 33: 679-687.

[ 7 ] Omar S Baghabra Al-Amoudi, Taofiq O Abiola, Mohammed M Alkhuddin. Effect of superplasticizer on plastic shrinkage of plain and silica fume cement concretes[ J ]. Construction and Building Materials 2006, 20: 642-647.

[ 8 ] Sharon Huo X, Ling Ung Wong. Experimental study of early-age behavior of high-performance concrete deck slabs under different curing methods[ J ]. Construction and Building Materials 2006, 20: 1049-1056

[ 9 ] Rongbing B, Jian S. Synthesis and evaluation of shrinkage-reducing admixture for cementitious materials[ J ]. Cement and Concrete Research, 2005, 35: 445-448

[ 10 ] 钱晓清, 詹树林, 孟涛, 等. 减缩剂、膨胀剂、减水剂与混凝土的抗裂性 [ J ]. 混凝土与水泥制品, 2005( 1): 22-24  
Qian Xiaqing, Zhan Shulin, Meng Tao, et al. SRA, expanders, superplasticizer and cracking resistance of concrete[ J ]. China Concrete and Cement Product 2005( 1): 22-24 ( in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]

(上接第 59 页)

[ 5 ] 李启良, 陈建林, 杨凯. 活性炭-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 催化氧化处理氨基 C 酸工业废水的研究 [ J ]. 南京大学学报: 自然科学版, 2003, 39 ( 3): 446-450  
Li Qiliang, Chen Jianlin, Yang Kai. Treatment of wastewater from dye intermediate Amine C acid manufacturing process with activated carbon-hydrogen peroxide method [ J ]. Journal of Nanjing University Natural Sciences Edition, 2003, 39( 3): 446-450 ( in Chinese)

[ 6 ] 彭盘英, 王玉萍, 崔世海, 等. 氨基-J 酸废水处理及资源化研究 [ J ]. 环境工程, 2003, 21( 3): 11-13  
Peng Panying, Wang Yuping, Cui Shihai, et al. Study on treatment of Amine-J acid wastewater and recovery of resource[ J ]. Environmental Engineering 2003, 21( 3): 11-13 ( in Chinese)

[ 7 ] 彭盘英, 王玉萍, 崔世海, 等. γ 酸废水的综合利用 [ J ]. 化工环保, 2000, 20( 6): 30-34  
Peng Panying, Wang Yuping, Cui Shihai, et al. Study on comprehensive utilization of γ acid-containing wastewater[ J ]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2000, 20( 6): 30-34 ( in Chinese)

[ 8 ] 丁海燕, 王玉萍, 孙春霞, 等. 萘系化合物的高级氧化法 [ J ]. 工业用水与废水, 2004, 35( 4): 5-8  
Ding Haiyan, Wang Yuping, Sun Chunxia, et al. Advanced oxidation methods for Naphthalene compounds[ J ]. Industrial Water and Wastewater 2004, 35( 4): 5-8 ( in Chinese)

[ 9 ] 罗学辉, 秦炜, 符钰, 等. 络合萃取法处理磺酸类染料中间体工业废水的研究 [ J ]. 化学工程, 2003, 31( 2): 51-54  
Luo Xuehui, Qin Wei, Fu Yu, et al. Extraction of industrial effluent for dyestuff substrate[ J ]. Chemical Engineering 2003, 31( 2): 51-54 ( in Chinese)

[ 10 ] 林屹, 秦炜, 戴猷元. 正辛醇萃取苯酚稀溶液的特性研究 [ J ]. 环境化学, 2003, 22( 1): 48-52  
Lin Yi, Qin Wei, Dai Youyuan. Extraction behaviors of phenol in dilute solution by 1-octanol[ J ]. Environmental Chemistry 2003, 22(1): 48-52 ( in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]