

## 络合萃取对煤制气洗涤废水中酚的回收

王心乐<sup>1</sup>, 李明玉<sup>1</sup>, 宋琳<sup>1</sup>, 方建德<sup>2</sup>

(1. 暨南大学环境工程系, 广东 广州 510632; 2. 国家环保部华南环境科学研究所, 广东 广州 510630)

**[摘要]** 用磷酸三丁酯(TBP)和煤油组成溶剂萃取体系有机相,对煤制气洗涤过程中产生的高浓度含酚废水进行了萃取和反萃处理研究.探讨了影响苯酚萃取的因素如废水 pH 和 TBP 体积分数,考察了反萃剂氢氧化钠溶液质量分数对反萃效果的影响;同时,对萃取和反萃过程中有机相的重复使用问题进行了研究.实验结果表明,当废水的 pH=3~6 时,一级萃取率可达 90% 以上, COD<sub>Cr</sub> 去除率达到 80% 以上;二级萃取率达到 40% 左右,苯酚总的萃取率达到 95% 以上;当氢氧化钠溶液质量分数为 4%~10% 时,反萃率可达 80% 以上;TBP-煤油有机相可在萃取和反萃的过程中多次重复使用.

**[关键词]** 络合萃取; 含酚废水; 磷酸三丁酯; 煤气废水

**[中图分类号]** X730 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-9965(2009)01-0075-05

## Resources recovery treatment of coal gasification waste water containing phenols by complex extraction method

WANG Xin-le<sup>1</sup>, LI Ming-yu<sup>1</sup>, SONG Lin<sup>1</sup>, FANG Jian-de<sup>2</sup>

(1. Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. South China Institute of Environmental Sciences, MEP, Guangzhou 510630, China)

**[Abstract]** Complex extractive treatment of coal gasification wastewater containing phenols was studied using tributyl phosphate as the extraction agents and kerosene as the thinner. The technique of Stripping extraction of phenols from loaded organic phase by the solution of sodium hydroxide was also studied. The effect of initial pH and volume proportion of TBP on the extraction ratio of phenol and the removal ratio of COD<sub>Cr</sub> were investigated. In addition, the reusing of organic phase was discussed in the process of extraction and stripping of phenol. The experimental results indicated that the First-level extraction ratio of phenol and the removal ratio of COD<sub>Cr</sub> were over 90% and 80% respectively, and the Second-level extraction ratio of phenol and the Total elimination rate of phenol were about 40% and over 95%. when the initial pH of wastewater were from 3 to 6. Stripping ratio was over 80% when the concentration of sodium hydroxide was 4%~10%. The results also showed that the organic phase of TBP- kerosene oil can be reused many times.

**[Key words]** complex extraction; wastewater containing phenols; tributyl phosphate; coal gasification wastewater

**[收稿日期]** 2008-06-20

**[基金项目]** 广东省科技计划项目(2002C31622)

**[作者简介]** 王心乐(1982-),男,硕士研究生,研究方向:水污染防治工程与技术. 通讯作者:李明玉,教授. E-mail: tlimy@jnu.edu.cn

随着建筑业的发展,市场对建筑陶瓷的需求量与日俱增,陶瓷行业对煤制气的需求和用量也越来越大.仅珠江三角洲的佛山地区,就有300余家陶瓷厂.陶瓷厂在煤制气的生产过程中排放的含酚工业废水,具有浓度高、毒性大、污染重和处理难度大的问题.目前,对该类废水的处理,尚缺乏合理有效的处理方法.酚类化合物是一种原型质毒物,对一切生物个体都有毒害作用,含酚废水在我国水污染控制中也被列为重点解决的有害废水之一<sup>[1-2]</sup>.国家严格限制含酚废水的排放,并制定了小于0.5 mg/L的排放标准,含酚废水的处理是有机废水治理亟需解决的重要问题<sup>[3-5]</sup>.

虽然一般的含酚废水可以用吸附法、高级氧化技术(如湿式氧化法,光电催化法,超声氧化技术等)和生物处理技术(如活性污泥法和生物流化床法等)<sup>[6-8]</sup>方法处理,但是针对高质量浓度含酚废水,采用上述方法处理时,往往成本高、效果差.如吸附法仅对低质量浓度含酚废水有较好效果,但存在解吸困难,无法处理高质量浓度废水;高级氧化技术或因为成本较高,或效率低,产业化还存在诸多问题;而生物法也只适合于低质量浓度含酚废水的处理,高质量浓度高毒性含酚废水对微生物的繁殖生长有较强的抑止和毒害作用.对于陶瓷行业煤制气含酚废水,一般其酚质量浓度可高达10~15 g/L.采用合适的方法将该类废水中的酚进行回收利用,使预处理后的废水便于后序处理或回用,应是这类废水处理的发展方向.本实验采用磷酸三丁酯(TBP)-煤油络合萃取体系对煤制气高质量浓度含酚废水进行处理,不仅可将废水中的酚进行分离回收,也为除酚后废水的后续处理或再回用于煤制气过程带来便利.该项研究可为煤制气行业高质量浓度含酚废水的资源化处理,提供借鉴和参考.

## 1 实验原理

基于可逆络合反应的络合萃取方法,对于极性有机物稀溶液的分离回收,具有高效性和高选择性<sup>[9-10]</sup>.在络合萃取工艺中,废水(料液)中待分离溶质与含有络合萃取剂的有机相接触,有机相中的络合萃取剂与料液中的溶质反应,形成油溶性络合物,并使其转移至有机相内,完成萃取步骤.在进行反萃即逆向解络反应时,有机相中的油溶性络合物与反萃剂反应并解络,从而使料液中待分离溶质在反萃液中得以富集回收,萃取剂有机相循环使用<sup>[11]</sup>.含酚废水的萃取和反萃原理见文献[12-13].

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与设备

试剂与材料:萃取剂 TBP(分析纯),稀释剂为市售煤油,反萃剂为氢氧化钠(分析纯).其他试剂均为分析纯.高质量浓度含酚废水由广东某陶瓷厂提供,废水中含酚质量浓度  $\rho_0 = 13\ 500\ \text{mg/L}$ ,  $\text{COD}_\text{Cr} = 32\ 700\ \text{mg/L}$ .

设备:721 型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司);Lengguang Spectrumlab 54 紫外可见分光光度计(上海棱光技术有限公司);摇床(上海跃进医疗器械厂);pH 计(上海精密科学仪器有限公司).

### 2.2 实验方法

萃取过程:将 TBP 和煤油按一定比例配制萃取油相,用硫酸或氢氧化钠溶液调节废水的 pH 到需要值,按  $V_\text{油}:V_\text{水} = 1:1$  的比例,将油相和待处理废水放入萃取瓶中,在摇床上匀速振荡萃取 5 min 后,静置分相.萃余液中酚含量用紫外-可见分光光度计在其最大吸收波长 270 nm 处测定其吸光度,然后利用绘制的标准工作曲线得到的方程式  $y = 0.016\ 9x + 0.016\ 4$  (其中  $y$  表示吸光度,  $x$  表示酚质量浓度),计算萃余液中酚的质量浓度  $\rho_t$ ,并按式(1)计算苯酚的萃取率  $E$ .负载有机相中酚的质量浓度采用差减法得到<sup>[13]</sup>.

$$E(\%) = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

上式中  $\rho_0$  是废水中酚的初始质量浓度, mg/L;  $\rho_t$  是萃余液中酚的剩余质量浓度, mg/L.废水和处理后的废水(即萃余液)的  $\text{COD}_\text{Cr}$  采用国家标准重铬酸盐法(GB 11914-89)进行测定.

反萃过程:按  $V_\text{油}:V_\text{水} = 1:1$  的比例,将含酚负载有机相与氢氧化钠溶液反萃相加入反萃瓶中,在摇床上匀速振荡反萃 5 min,静置分相.反萃液中苯酚质量浓度仍采用上述紫外-可见分光光度法测定,反萃后有机相中酚的质量浓度由差减法得到.反萃率  $E'$  按照式(2)计算:

$$E'(\%) = \frac{\rho'_{\text{油}(\text{a})} \times V_{(\text{a})}}{\rho'_{(\text{o})} \times V_{(\text{o})}} \times 100\% \quad (2)$$

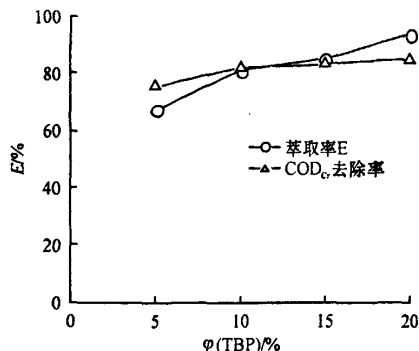
上式中  $V_{(\text{a})}$  是反萃液的体积, mL;  $V_{(\text{o})}$  是负载有机相的体积, mL;  $\rho'_{(\text{a})}$  是反萃液中酚的质量浓度, mg/L;  $\rho'_{(\text{o})}$  是负载有机相中酚的初始质量浓度, mg/L.

## 3 结果与讨论

### 3.1 TBP 体积分数对萃取率 $E$ 及废水 $\text{COD}_\text{Cr}$ 的影响

有机相中 TBP 所占的体积分数,对含酚废水的

萃取率及  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率都有较大的影响。图1是在废水初始质量浓度、初始 pH 值和油水比等条件不变的情况下, TBP 的体积分数对萃取率及  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响。



实验条件:废水 pH=4;  $V_{\text{油}}:V_{\text{水}}=1:1$ ; 苯酚质量浓度 13 500 mg/L;  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的质量浓度 32 700 mg/L; 萃取时间 5 min。

图1 TBP 体积分数与萃取率及  $\text{COD}_{\text{Cr}}$

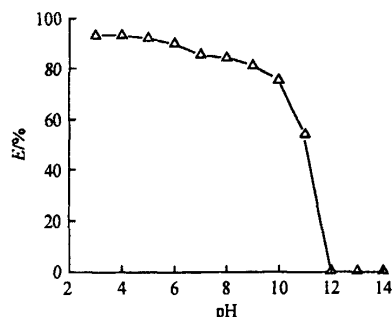
从图1可以看出,当有机相中 TBP 的体积分数在 5%~20% 之间递增时,酚的去除率随 TBP 体积分数的增大而升高。当 TBP 体积分数大于 10% 时,经过一级萃取,萃取率  $E$  可达到 80% 以上;在 TBP 体积分数为 20% 时,萃取率可达 93.2%。可见,该 TBP-煤油萃取体系对高质量浓度含酚废水表现出了良好的萃取效果。

另外,从图1还可以看出,当 TBP 体积分数在 5%~20% 之间递增时,废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率也呈现逐渐上升趋势。在 TBP 体积分数大于 10% 时,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率可达 80% 以上,在 TBP 体积分数为 20% 时,废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率达到 84.5%。由此可见, TBP-煤油络合萃取体系对去除高质量浓度煤制气含酚废水中的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  也有较好的效果。该络合萃取体系对废水中苯酚和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  所具有的较高去除率,为该废水的后续进一步处理和达标排放或回用,提供了便利。

### 3.2 废水初始 pH 对萃取率及苯酚总去除率的影响

(1) 废水 pH 对一级萃取率  $E$  的影响 酚在水中的存在形态与 pH 密切相关。根据萃取反应原理知,在酸性条件下,氢离子质量浓度的增加,利于 TBP-煤油萃取体系对酚的萃取。图2是在 TBP 所占油相体积分数为 20%、废水含酚质量浓度为 13 500 mg/L、 $V_{\text{油}}:V_{\text{水}}=1:1$  和匀速振荡萃取 5 min 的条件下,不同的废水初始 pH 对酚一级萃取率  $E$  影响的变化曲线。由图2可知,当废水初始 pH 在 3

~14 的范围内递增时,萃取率  $E$  随 pH 升高而变化的结果出现 3 个阶段:①在 pH=3~9 之间,萃取率  $E$  缓慢下降;在酸性范围内, TBP-煤油萃取体系对酚的萃取率  $E$  保持 90% 左右,表现出良好的萃取效果;在中性和弱碱性的情况下,萃取率稍有下降。②在 pH=9~12 之间,萃取率  $E$  急剧下降。③在 pH=12~14 之间,萃取率  $E$  为零。



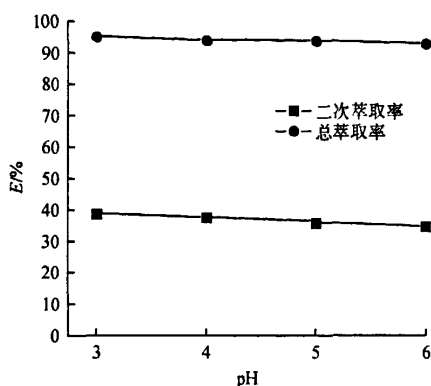
实验条件:TBP 体积分数为 20%, 苯酚质量浓度 13 500 mg/L,  $V_{\text{油}}:V_{\text{水}}=1:1$ , 萃取时间 5 min。

图2 废水 pH 与萃取率  $E$  的关系曲线

上述实验结果表明,该体系在废水初始 pH=3~6 范围变化时,都有较好的萃取效果。故在实际的废水处理中,可根据废水的实际 pH 值,按就近原则,调整至适当的 pH,降低废水处理成本。另外,图2中废水初始 pH 与萃取率  $E$  的关系曲线,对反萃试验研究也具有很好的指导作用:即在对负载有机相中的酚进行反萃时,应选择 pH 大于 12 的碱性水溶液为反萃剂(详见 3.3 节)。

(2) 废水 pH 对二级萃取率  $E_2$  及苯酚总去除率的影响 废水初始 pH 与二级萃取率  $E_2$  及苯酚总去除率关系的试验,得出了图3的关系曲线。二级萃取即是在将废水进行一级萃取后,再对一级萃取处理后的废水进行二级萃取。二级萃取条件与(1)中一级萃取的相同,唯一不同的是在进行一级萃取后,用稀硫酸将废水稍微升高的 pH 调回到和一级萃取时相同的 pH。由图3中可以看出,当初始 pH 在 3~6 的范围内递增时,二级萃取率保持一个相对稳定的水平,都接近 40%。分析二级萃取率低于一级萃取率的原因,认为该废水在进行一级萃取处理后,废水酚的质量浓度已在 1 g/L 以下,相对于原水苯酚 13.5 g/L 的质量浓度已大大降低,而此络合萃取体系对高质量浓度的含酚废水效果明显,对较低质量浓度的含酚废水效果一般,所以二级萃取率要低于一级萃取率。从图3也可以看出,在上述对废水进行二级萃取后,废水总的苯酚萃取率随着初始 pH 的

不断升高,其数值都比较稳定,变化不大;在经过二级萃取处理后,废水总的苯酚去除率已达到了95%左右。综上所述,该萃取体系对此类废水有较高的脱酚效率,为该类废水的后续处理及达标排放提供良好保障。

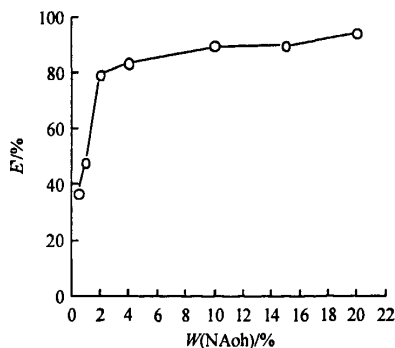


实验条件: TBP 体积分数 20%;  $V_{\text{油}}:V_{\text{水}} = 1:1$ ; 苯酚质量浓度 13 500 mg/L; 振荡萃取时间 5 min

图3 pH对二次萃取率及总萃取率的影响

### 3.3 氢氧化钠溶液质量浓度对反萃率 $E'$ 的影响

废水中的酚可否被回收,除与萃取率有关外,也决定于负载有机相中酚的反萃率高低。根据图2可知,反萃剂应选择 pH 大于 12 的碱性溶液。为此本实验用不同质量分数的氢氧化钠溶液对负载有机相中的酚进行反萃,其反萃实验结果见图4所示。



实验条件:  $V_{\text{油}}:V_{\text{水}} = 1:1$ , 振荡反萃 5 min.

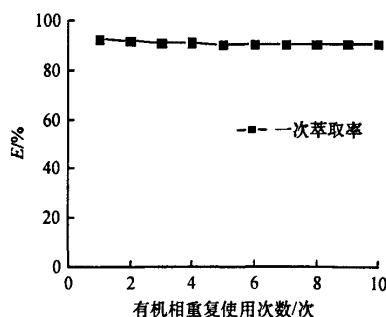
图4 氢氧化钠质量分数与反萃率关系曲线

从图4可以看出,当溶液中氢氧化钠质量分数在 0.5% ~ 20% 变化时,反萃率  $E'$  随氢氧化钠溶液质量分数的增加而升高。其中,当氢氧化钠质量分数在 0.5% ~ 2% 变化时,反萃率  $E'$  随氢氧化钠质量分数的增加而迅速升高;当氢氧化钠质量分数在 2% ~ 20% 递增时,反萃率  $E'$  随氢氧化钠质量分数的增加而升高的幅度趋缓。在实际的含酚废水的处理过

程中,可根据反萃过程逆流萃取级数和对反萃率的要求,选择适宜的氢氧化钠溶液质量分数。在兼顾经济和效率的情况下,可考虑选用质量分数为 4% ~ 10% 氢氧化钠溶液。

### 3.4 有机相的轮回

在萃取和反萃过程中,该络合萃取体系中的有机相(TBP-煤油)是否可以重复使用和使用次数的多少,是决定 TBP-煤油络合萃取体系能否在高质量浓度含酚废水处理中应用的关键因素之一。图5是考察有机相在重复使用过程中,重复使用次数与酚萃取率  $E$  之间的关系曲线。在萃取实验研究中,废水初始 pH = 4, TBP 体积分数为 20%,  $V_{\text{油}}:V_{\text{水}} = 1:1$ ;在反萃实验中,负载有机相与反萃相  $V_{\text{油}}:V_{\text{水}} = 1:1$ ,反萃相溶液中氢氧化钠的质量分数为 10%。每进行一次萃取和反萃,即视为有机相回用一次。在整个有机相重复使用的实验过程中,上述萃取和反萃的条件始终保持不变。从图5可以看出,在萃取-反萃的实验过程中,对有机相重复使用 10 次后,有机相相对废水中酚的萃取效果无明显变化,萃取率  $E$  基本保持在一个较高的范围内,即 90.3% ~ 92.4%。可见,该络合萃取体系中的 TBP-煤油有机相,可在该高质量浓度含酚废水处理中多次重复使用。当然,在实际的含酚废水萃取处理过程中,随着有机相重复使用次数的增加,应对有机相中的络合萃取剂 TBP 进行适当补充,从而持续保持较高的萃取率。虽然 TBP 在水中的溶解度很低<sup>[14]</sup>,但是在多次的萃取-反萃过程中,TBP 仍有一定的损失。



实验条件: 萃取实验: 酚质量浓度为 13 500 mg/L, pH = 4, TBP 体积分数为 20%,  $V_{\text{油}}:V_{\text{水}} = 1:1$ , 振荡萃取 5 min; 反萃实验: 反萃剂质量分数为 10% 氢氧化钠溶液, 油水比 1:1, 反萃 5 min.

图5 有机相重用次数与萃取率间的关系

需要指出的是,在多次的萃取-反萃过程中,因为 TBP-煤油有机相多次与碱性的反萃剂氢氧化钠溶液接触,有机相的 pH 会发生渐变,从而影响到油水相分离的速度。这一问题的解决,需要根据油水分离

情况,对有机相的 pH 进行适时调整。

## 4 结论

在相关的文献报道中,都是利用不同的萃取体系对低质量浓度的含酚废水进行处理<sup>[4,14-15]</sup>,而利用萃取法对高质量浓度含酚废水进行处理的文献报道并不多。本文利用 TBP-煤油络合萃取体系对高质量浓度含酚废水进行络合萃取处理,体系对酚表现出了较高的萃取率和反萃效果。其中废水的 pH 和有机相中 TBP 体积分数是影响酚萃取率  $E$  的主要因素。在废水初始 pH=4、TBP 体积分数为 20% 和  $V_{\text{油}}:V_{\text{水}}=1:1$  的条件下,废水中酚的萃取率  $E$  可达 93% 以上,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率也可达到 84% 以上;废水总的苯酚去除率达到 95% 以上,用质量分数 4%~10% 的氢氧化钠溶液为反萃剂时,在  $V_{\text{油}}:V_{\text{水}}=1:1$  的情况下,负载有机相中酚的反萃率  $E'$  可达 90% 左右。另外,多次的萃取-反萃实验结果表明,在适当的条件下,本络合萃取体系中的 TBP-煤油有机相可重复使用。该络合萃取体系在煤制气高质量浓度含酚废水预处理和酚的回收利用中,显示了良好的应用前景。

### [参考文献]

- [1] 刘相伟. 工业含酚废水处理技术的现状与进展[J]. 工业水处理, 1998, 18(2): 4-6.
- [2] 杨秀红, 郝军, 孙衍宁, 等. 溶剂萃取法处理炼油厂含酚废水[J]. 大连轻工业学院学报, 2005, 24(4): 252-254.
- [3] ZHOU Ming-hua, WU Zu-cheng, SHI Yao, et al. Synergetic kinetics of phenolic wastewater treatment using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems[J]. J Chem Eng of Chinese Univ, 2002, 16(5): 536-541.
- [4] 林屹, 秦炜, 戴猷元. 溶剂萃取法处理苯酚稀溶液及其废水的研究[J]. 高校化学工程学报, 2003, 7(3): 48-51.
- [5] TANASE D, ANICUTA G S, OCTAVIAN F. Reactive extraction of phenols using sulfuric acid salts of triethylamine[J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54: 1559-1563.
- [6] 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]. Chem Eng Data, 1992, 37: 391-393.
- [7] 王誉敏, 李亚峰, 陈健. 含酚废水治理技术研究现状及其进展[J]. 辽宁化工, 2004, 33(5): 276-278.
- [8] 陈美玲. 含酚废水处理技术的研究现状及发展趋势[J]. 化学工程师, 2003, 6(2): 48-51.
- [9] KING C J. Handbook of Separation Process Technology [M]. New York: John Wiley & Sons, 1987: 760-774.
- [10] 戴猷元, 徐丽莲, 杨义燕, 等. 基于可逆络合反应的萃取技术[J]. 化工进展, 1991, (1): 30-34.
- [11] 张瑾, 戴猷元. 络合萃取技术及其应用[J]. 现代化工, 2000, 20(2): 19-22.
- [12] 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): 48-51.
- [13] 谢羽飞, 李明玉, 林潮平, 等. N235 协同萃取碱性氰化浸金溶液中的金(I) [J]. 暨南大学学报: 自然科学版, 2007, 28(1): 96-104.
- [14] 杨义燕, 杨天雪, 戴猷元. 磷酸三丁酯(TBP)对苯酚的络合萃取[J]. 环境化学, 1995, 14(5): 410-415.
- [15] 林屹, 秦炜, 黄少凯, 等. 中空纤维膜萃取法处理含酚废水的试验研究污染防治技[J]. 环境化学, 1995, 14(4): 4-6.

[责任编辑: 刘蔚媛]