维普资讯 http://www.cqvip.com

吐氏酸废母液资源化研究*

A Research on Resourceable Feasibility of Tobias Acid Waste Liquor

朱乐辉　蒋展鹏　高朗　（清华大学环境工程系　北京　100084）

摘　要　通过对吐氏酸废母液的资源化探讨，提出了用萃取——反萃取法浓缩废母液直接返回生产工艺的可行性回收方案。通过理论探讨和反复试验，筛选出较为理想的萃取剂（TA）、稀释剂（磺化煤油）和助溶剂（TBP）；确定一萃取相比、投碱量、稀释比、助溶剂添加量、萃取温度、反应搅拌时间和反萃取投碱量、投碱浓度、反萃取温度等一系列操作参数。结果表明，吐氏酸废母液中的COD_{Cr}去除率可达97.3%。

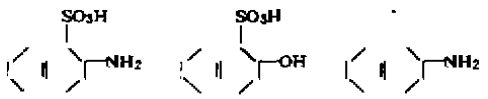
关键词　吐氏酸废母液　萃取　反萃取　资源化

Abtract　According to the research on resourcable feasibility of Tobias acid waste liquor, the paper puts forward the scheme that concentrated back—extraction solution could directly go back to producing process. Through theoretical study and tests for many times, the optimal extractant (TA), diluent (sulphonating kerosene) and auxiliary dissolution agent (TBP) were gained, a series of operation parameters, such as extraction phase ratio, the quantity of adding alkali, dilution ratio, the quantity of adding auxiliary dissolution agent, extraction temperature, reaction agitation time, and concentration of adding alkali in back—extraction, back—extraction temperature and so on were determined. It was indicated that 97.3% remove efficiency of COD_{Cr} could be reached for Tobias acid waste liquor.

Key words　Tobias acid waste liquor　Extraction　back—extraction　Resourcefulness

吐氏酸（结构名为2—氨基—1—萘磺酸）是一种重要的萘系磺酸染料中间体。吐氏酸的生产采用2—萘酚法，即以2—萘酚为原料，在邻硝基乙苯溶剂中以氯磺酸作磺化剂磺化生成2—萘酚—1—磺酸钠，以液氨在酸性亚硫酸铵存在下氨解，得2—氨基—1—萘磺酸，再用盐酸酸化，过滤而得。滤液即为吐氏酸废母液。

吐氏酸废母液是一种呈褐色的、有机物浓度高、毒性强、难生物降解的酸性废水。废母液中的主要有机成分有吐氏酸、羟基吐氏酸和2—萘胺等。



吐氏酸　　羟基吐氏酸　　2—萘胺

废母液的有关性质见表1[1]。

表1　吐酸废母液的性质

项　目	pH	色度（倍）	COD_{Cr}（mg/L）	含盐量（g/L）
变化范围	0～1	6000～10000	20000～45000	100～200

1　资源化方案的选择

由上述可知，吐氏酸废母液中除含有大量的无机盐外，还含有大量的有机物。无机盐可以通过冷却结晶或蒸发深缩的方法加以回收；对废水中的有机物，尽管其浓度很大，但还不能直接作生产原料使用，必须先进行浓缩，然后再综合利用。废母液中有

* 本文系国家"八·五"攻关课题，化工部科技发展基金资助。

朱乐辉，硕士研究生，讲师　　蒋展鹏，博士导师，教授。

维普资讯 http://www.cqvip.com

机物的母体均为萘环，且都带有磺酸基团，此外分别带有氨基和羟基. 可根据基磺酸基团的强极性，溶于水，水中显阴离子性的化学特性，选择阴离子交换吸附——再生法或阴离子缔合溶剂萃取—反萃取法将废母液浓缩. 由于废水中有机物浓度高，若采用固定床离子交换操作，设备大，操作管理复杂，且不连续运行；而溶剂萃取法便于实施连续简单操作，设备较小，在经济和技术上更具可行性. 废水萃取后，经反萃取，可得到反萃取浓缩液，通过分析反萃取浓缩液的成分，可确定综合利用的方法.

2　萃取体系的选择

萃取体系的选择主要包括选择萃取剂、稀释剂、助溶剂和反萃取剂.

2.1　萃取剂的选择

国内外对带磺酸基团有机物的萃取进行过一些研究，选用的萃取剂有胺类、吡淀、罗丹明B以及它们的衍生物. 日本住友公司用十二烷基胺和甲苯混合液萃取H一酸单钠盐废母液，COD和色度去除率分别为81%和90%，用碱液进行反萃取可回收99.4%的有机相[2]；沈阳化工研究所的王成科等人对液体树脂萃取染料废水进行了系列的研究[3]；德国也有用三辛胺(TOA)萃取二硝基二苯乙烯二磺酸的报道[4].

考虑到胺类萃取体系中的伯、仲、叔胺属于中等强度的碱性萃取剂，它们与强酸作用生成胺盐阳离子，考虑到伯胺和仲胺中含有亲水基团的N—H，它们在水中的溶解度要比分子量相同的叔胺大，容易引起萃取剂的损失，因此，选用叔胺作萃取剂较为理想. 经反复试验对比，本文最后选用了叔胺类萃取剂TA作萃取剂.

仿照叔胺从硫酸介质中萃取铀时，R_3NH^+与$UO_2(SO_4)_3^{4-}$形成离子缔合物$R_3NH^+\ UO_2(SO_4)^{2-}$而被萃取[5]，本文认为TA萃取吐氏酸废母液的主要反应历程如下：

首先，TA与酸中和反应生成胺盐：

$$2TA + H_2SO_4 \rightleftharpoons (TAH^+)_2SO_4^{2-} \quad \cdots\cdots (1)$$

$$TA + HCl \rightleftharpoons (TAH^+)Cl^- \quad \cdots\cdots (2)$$

然后，胺盐再与带磺酸基团的阴离子结合而被萃取：

$$(TAH^+)_2SO_4^{-2} + 2R^1SO_3^- \rightleftharpoons 2(TAH^+)R^1SO_3^- + SO_4^{2-} \quad \cdots\cdots (3)$$

$$(TAH^+)Cl^- + R^1SO_3^- \rightleftharpoons (TAH^+)R^1SO_3^- + Cl^- \quad \cdots\cdots (4)$$

如果水相中的酸浓度较高时，还能生成胺盐与酸1∶1的离子缔合体，这种反应称为胺盐的加合反应.

$$(TAH^+)SO_4^{2-} + H_2SO_4^{2-} \rightleftharpoons 2(TAH^+).HSO_4^- \quad [或(TAH^+)_2SO_4^{2-}.H_2SO_4] \quad \cdots\cdots (5)$$

$$(TAH^+).Cl^- + HCl \rightleftharpoons (TAH^+)Cl^- \cdot HCl \quad \cdots\cdots (6))$$

萃合物可用碱液反萃取再生：

$$(TAH^+).R^1SO_3^- + OH^- \rightleftharpoons TA + R^1SO_3^- + H_2O \quad \cdots\cdots (7)$$

由反应历程可知，废母液中酸浓度的高低将直接影响萃取剂利用率和萃取效率.

2.2　稀释剂的选择

在萃取吐氏酸废母液的初步试验中，发现纯TA萃取吐氏酸废母液达到萃取平衡的时间长，萃合物粘度大，流动性差，粘壁现象严重. 因此，需要向有机相中加入一定的稀释剂. 国外多采用重溶剂油(提取甲苯、二甲苯后的混合芳烃)作稀释剂，也有采用甲苯作稀释剂[6]，这些稀释剂的缺点是毒性大，对操作管理不利，更不适宜于敞开操作. 普通煤油(240#，260#)是一种常用的稀释剂，其缺点是挥发性大，容易损失，且杂质含量较高，会对浓缩液的综合利用带来不良影响；磺化煤油不但耐热性相对较好，不易挥发(因反萃取过程要适当加热，易挥发容易使稀释剂丢失)，而且杂质少，对下一步的资源化回收不会带来不利影响. 因此本文认为磺化煤油是较为理想的稀释剂. 试验发现，磺化煤油能与空载有机相完全互溶，加入磺化煤油不仅使萃取反应的平衡时间大大缩短，而且消除了萃余液的乳化现象，使萃余液澄清透明.

2.3　助溶剂的选择

用TA萃取吐氏酸废母液，会生成第三相. 其主要原因是萃合物在有机相中的溶解度不大. 第三相的生成，妨碍了萃取过程的顺利进行，因此，必须加以消除. 磺化煤油只能与空载有机相互溶，不能消除第三相，必须在有机相中添加助溶剂，如高碳醇(辛醇、甲庚醇、异戊醇)、TBP，MIBK等. 这些试剂的共同特点是具有氧功能团，可以和胺分子结合，拆散胺

维普资讯 http://www.cqvip.com

的自身聚合，降低其有效分子量，增加胺在磺化煤油中的溶解度.

试验采用了辛醇和TBP作对比，发现用辛醇作助溶剂会产生乳化现象，本来透明的萃余液加辛醇后变成灰白色，须静置12小时后又会变得透明，而采用TBP没有乳化现象，且TBP在水中的溶解度比辛醇小，因此，TBP是较为理想的助溶剂.

2.4 反萃取剂的选择

通常，用叔胺作萃取剂时都采用碱液作反萃取剂. 考虑到吐氏酸废母液中的无机盐为NaCl，为避免加入其它金属离子对反萃取浓缩液回收利用的影响，本试验选用NaOH作反萃取剂.

3 吐氏酸废母液萃取——反萃取试验结果与分析

试验的吐氏酸废母液的性质：

TOC： 11 160 mg/L

COD_{Cr}： 34 970 mg/L

pH： 0.33

含盐量： 124 g/L

3.1 萃取试验结果与分析

(1)相比(O/A)的确定

确定相比的试验是在100 mL的分液漏斗中，加入50 mL废母液，再加入一定量的TA，在摇床上振荡30 min. 试验结果见图1.

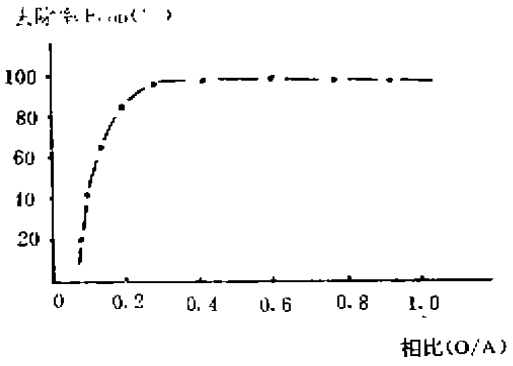


图1 吐氏废母液萃取相比试验图

可见相比控制在O/A＝1/3为好. 相比增大，对废母液中的COD_{Cr}去除率变化不大.

(2)废母液pH对萃取性能的影响

控制相比O/A＝1∶3.0，用投加不同量的碱液和酸液改变废母液的pH，观察对萃取效率的影响. 试验结果见图2.

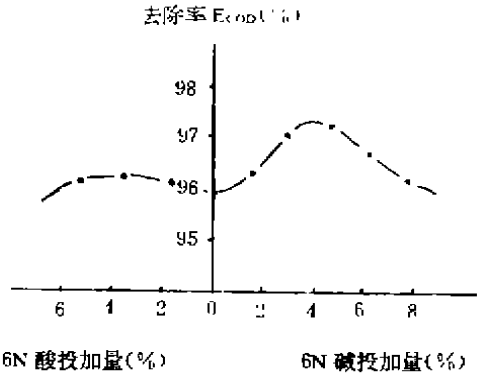


图2 投酸(碱)量对萃取吐氏酸废母液COD_{Cr}去除率的影响图

可以看出：投加一定量的碱能提高萃取效率. 6N NaOH投加量为4%时，可获得最高去除率97.3%，测得此时废母液pH为0.5.

(3)稀释剂对萃取性能的影响是在带搅拌器的反应槽中进行. 当搅拌转速控制在1 000 r/min左右，稀释剂添加量达30%时，2～3 min即可反应完全. 添加更多的稀释剂对反应速度影响不大，因此，稀释剂的添加量≥30%.

(4)助溶剂添加量试验

试验表明助溶剂添加量TBP/TA≥1/5时，能有效地消除第三相.

(5)温度对萃取性能的影响

试验表明，当稀释剂添加量一定时，升温对萃取性能的改善不大. 因此，可在常温下进行萃取.

3.2 反萃取试验结果与分析

(1)最佳投碱量的确定

萃取操作条件：120 mL吐氏酸废母液加40 mL TA加4%的6N NaOH，搅拌4 min，分相5 min.

表2 吐氏酸废母液反萃取投矸量试验结果

4N NaOH投加量(mL)	25	27	28	29
萃取剂回收率(%)	62.5	72.5	87.1	～100

维普资讯 http://www.cqvip.com

反萃取投碱量试验结果见表2. 反萃取最佳投碱量为29 mL，折合成1 L 吐氏酸废母液需添加固碱38.7g 或1万 mg COD_{cr}需加固碱11.07g.

(2)温度对反萃取的影响

温度对反萃取的影响见表3.

表3　温度对反萃取的影响

温度(℃)	室温	35	40	50	70
反萃取分相时间(min)	不分相	60	2	2	2

由表3可以看出，温度对反萃相的分相过程影响很大，室温下甚至不分相. 但超过40℃后分相的影响也不明显，因此可选用40℃作为反萃取温度.

(3)投碱浓度对反萃取的影响

投碱浓度对反萃的影响见表4.

可见反萃取碱液浓度以6 mol 为好，既能保证反萃取顺利进行，又可使浓缩倍数较大。

4　吐氏酸反萃取浓缩液资源化回收

吐氏酸废母液中主要含有吐氏酸、羟基吐氏酸和乙一萘胺等物质. 其中羟基吐氏酸和乙一萘胺为产品规格(见表5)中需加以控制的物质.

采用TA 萃取吐氏酸废母液，2一萘胺不含磺酸基团不能被萃取，故将反萃浓缩液返回生产工艺只需考虑吐氏酸的一些异构体(如羟基吐氏酸)对产品质量的影响，如将浓缩液回用于氨解工艺段，即可达到回收废母液中吐氏酸和羟基吐氏酸的目的. 因此，吐氏酸浓缩废母液直接返回氨解工艺段是理想的回收利用途径. 目前，天津某化工厂已套用了1/3的吐氏酸母液. 因此，只需将废母液浓缩3倍以上就可达到全部回用的目的，不会增加任何设备负荷.

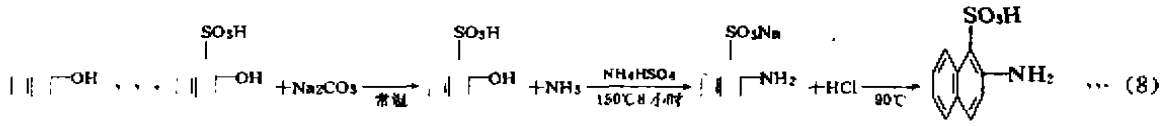
表4　浓度对反萃取的影响

投碱浓度(mol)	投碱量(mL)	萃取剂回收率(%)	反萃取浓缩液			反萃取效率(%)
			体积(mL)	COD_{cr}(mg/L)	浓度比 R(倍)	
4	29	~100	35.5	114030	3.26	99.34
6	18	~100	~25.0	162670	4.65	99.80
8	15	—	—	—	—	—

注：8 mol. NaOH 反萃取时，出现严重乳化.

表5　吐氏酸产品规格(企业标准)

项　目	标　准	备　注
外　观	粉红色至暗红色结晶	其中2--萘胺采用日本标准(JISK4152—1989)
氨基值含量(%)	≥93	
异构体含量(%)	≤1	
2—萘胺含量(%)	≤0.02	



5　经济估算

按每处理1m³ 废母液估算.

5.1　产值估算

每m³ 废母液回收3.5 kg 吐氏酸，值70元；

每m³ 废母回收盐150 kg，值60元.

5.2　消耗费用估算

消耗费用包括回收过程的药品损耗、能耗及其它杂费(包括人工费和不可预见费). 见表6.

表6　消耗费用表

项目	NaOH	TA	TBP	磺化煤油	杂费	电费	总计(元)
用量(L)	44	0.7	0.4	0.5			
价值(元)	132	7	10	1	3	2	155

维普资讯 http://www.cqvip.com

5.3 排污收费估算

排污收费估算按 COD≤150 mg/L，收费 0.05 元/m^3 废水，浓度每增加 5 倍，增收 0.05 元/m^3 计算，则吐氏酸废母收费 12 元/m^3.

5.4 经济效益估算

回收每 m^3 吐氏酸废母液的经济效益＝(70＋60)＋12－155＝－13

可见按上述估算，回收吐氏酸废母液没有经济效益. 在回收吐氏酸液过程中，主要是碱液耗费太大，因此，可考虑先直接返回一部分吐氏酸废母液于工艺中，再用溶剂萃取一部分，这样既可使处理费用降低，又可使返回工艺中的废母液体积减小，不致于增加设备负荷. 若先直接反返回 1/6 体积的吐氏的废母液于工艺中，则用萃取一反萃取法回收吐氏酸废母液的效益由原来的负 13 元变成正的 9 元，此时整个反萃取浓缩液的体积加上直接返回的 1/6 的体积也只有原液体积的 1/2.

6 结论

6.1 选用 TA 作萃取剂萃取吐氏酸废母液，萃取效率可达 97.3%. 具有易于分离，溶解性流失少，损耗小、毒性较低、不易挥发、安全可靠等优点.

6.2 以磺化煤油作稀释剂，TBP 作助溶剂，可以很好地解决了萃取体系粘度大、到达萃取反应平衡时间长和易形成第三相等问题，便于工程实施.

6.3 采用 NaOH 溶液进行反萃取，反萃取容易进行，且分相彻底，萃取剂回收率高. 反萃取温度为 40℃ 时，可获得最大的萃取浓缩比.

6.4 通过分析论证，指出了吐氏酸废母液的反萃取浓缩液直接返回生产工艺的可行性.

6.5 用萃取一反萃取法处理吐氏酸废母液，可以达到回收废母液中主要有机成分的目的. 只要适当地控制直接返回于工艺中废母液量，回收废母液不仅具有良好的环境效益，还具有一定的经济效益.

6.6 采用萃取一反萃取法处理吐氏酸废母液，可使外排废水(萃余液)pH 上升至 4 左右，COD_{Cr} 降低至 1000 mg/L 左右，有利于生化法进一步处理.

参考文献

1 朱乐辉. 三种萘系磺酸染料中间体废母液的资源化研究. 清华大学硕士学位论文，1993

2 佳友. Jap. Kokai 75 112，274，CA，84(12) 79 362

3 王成科等. 化工环保. 1981(2)

4 和跃琼. 染料中间体母液资源化研究. 清华大学硕士学位论文，1993

5 高自立. 溶剂萃取化学. 科学出版社，1987

6 徐光宪等. 萃取化学原理. 上海：上海科学技术出版社，1984

(收稿日期，1996 年 1 月 8 日)

(上接第 13 页)

(但未结实). 可见，石菖蒲和尚未被研究过的其它若干种水生维管束植物与前人已经研究的许多种类一样，均具有或可能具有与其抗性和耐性有关的治理(净化)水体污染的能力.

3.2 决定石菖蒲自然分布十分局限的制约因子[5]是什么？这些因子在石菖蒲个体发育的哪个阶段和在定居于新环境过程的哪个环节起制约作用？制约的机制是什么？姑且不管进行上述探讨的理论意义，而仅在实践方面也是不无价值的.

3.3 与研究铜离子的方法一样，笔者也初步地测定了在青山湖污水中养植半年的石菖蒲植株对锌、镍、铬离子的富集情况. 其结果是：石菖蒲根与根茎的富集系数分别为 46.4(Zn)，44.4(Ni)，288.8(Cr)；其叶片则分别为 12.6(Zn)，11.4(Ni)，107.8(Cr). 其中，对铬的富集尤为可观，均有待深入研究.

参考文献

1 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志. 北京：科学出版社，1979，13(2)，7～8

2 洪瑞川等. 对青山湖水质状况的分析与思考. 环境与开发. 1992，7(1)

3 颜素珠等. 8 种水生植物对污水中重金属——铜的抗性及净化能力的探讨. 中国环境科学. 1990，10(3)

4 吴玉树等. 水生维管束植物对滇池水体的净化效应. 生态学报. 1988，8(4)

5 Vrbc Ernest，Benjamin Stark，Plantphysiology. 69，1040～1045

6 J. C. Hale，D. O. Ormrod，P. J. Laffey. O B Allent. *Environmental Pollution*. (Series A)39，53～69

(收稿日期：1995 年 12 月 14 日)