

综 合 利 用

盐效萃取法从电子产品清洗废液中回收异丙醇

许文友^{1,2}, 季 民¹, 陈小平², 苗 华²

(1. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 烟台大学 化工制造工程重点实验室, 山东 烟台 264005)

[摘要] 用盐效萃取法从电子产品清洗废液中回收异丙醇, 考察了碳酸钾水溶液与该清洗废液的质量比对脱水率的影响, 测定了异丙醇-水-碳酸钾体系在 40 ℃ 时的液液相平衡数据, 用 Pitzer 理论和 NRTL 方程对液液相平衡数据进行了理论计算。结果表明: 当质量分数为 60.00% 的碳酸钾水溶液与该废液的质量比为 2.00 时, 脱水率高达 90.00%; 将有机相进行精馏可得到质量分数为 99.50% 的异丙醇; 计算值与实测值接近, 水相和有机相的绝对平均偏差分别为 0.62% 和 0.46%。

[关键词] 碳酸钾; 盐效萃取; 回收; 异丙醇; 电子产品

[中图分类号] TQ 450.9

[文献标识码] A

[文章编号] 1006-1878(2007)01-0063-04

Recovery of Isopropanol from Waste Liquor in Electronic Products
Cleaning by Salting-out Extraction ProcessXu Wenyu^{1,2}, Ji Min¹, Chen Xiaoping², Miao Hua²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Key Lab of Chemical Manufacture Engineering, Yantai University, Yantai Shandong 264005, China)

Abstract: Isopropanol was recovered from waste liquor in electronic products cleaning by salting-out extraction process. The effect of mass ratio of potassium carbonate solution to the waste liquor on the dehydration rate was studied. The liquid-liquid equilibrium data for isopropanol-water-potassium carbonate system were measured at 40 ℃ and theoretically calculated by means of the Pitzer theory and the NRTL equation. The results show that: When the mass ratio of the potassium carbonate solution with 60.00% of mass fraction to the waste liquor is 2.00, the dehydration rate is as high as 90.00%; Isopropanol with 99.50% of mass fraction can be distilled from the organic phase; The calculated results are close to the experimental data and the absolute mean deviation for the water phase and the organic phase is 0.62% and 0.46%, respectively.

Key words: potassium carbonate; salting-out extraction; recovery; isopropanol; electronic products

异丙醇(IPA)代替氯溶剂和氟氯烃作电子器件、液晶产品等的清洗剂时,在清洗过程中会产生大量的清洗废液。因异丙醇与水易形成恒沸物^[1],用普通精馏法不能回收得到高纯度的异丙醇。目前,处理该类废液的方法主要有恒沸精馏^[2]、萃取-恒沸精馏^[3]、盐效萃取^[4]等,其中恒沸精馏法能耗大、所用的苯有毒;萃取-恒沸精馏法工艺流程长;盐效萃取法具有工艺流程简单、能耗低的突出优点,但用氟化钾作盐析剂的盐效萃取法存在着氟化钾有毒、价格昂贵等不足。

本工作以无毒、价廉的碳酸钾水溶液作盐析剂,用盐效萃取法从电子产品清洗废液(简称废液)中回收异丙醇,考察了碳酸钾水溶液与废液的质量比

[收稿日期] 2006-07-12; [修订日期] 2006-09-25。

[作者简介] 许文友(1963—),男,山东省蓬莱市人,博士,教授,主要从事废液治理方面的研究与开发工作。电话: 0535-6904277; 电邮: xuwenyou@ytu.edu.cn。

[基金项目] 山东省资源节约型社会科技支撑体系建设专项计划项目(2006JY14);烟台大学大学生科技创新基金项目(60506)。

对脱水率的影响,进行了异丙醇-水-碳酸钾体系的液液相平衡数据的测定和计算。

1 实验部分

1.1 废液性质

采用称量法准确配制异丙醇质量分数为 51.00%、水质量分数为 49.00% 的异丙醇-水溶液,作为模拟废液,密封保存。

1.2 试剂和仪器

异丙醇、碳酸钾:分析纯;水为去离子水。

SHK-99-II 型台式恒温摇床:北京北方同正生物技术发展公司;SQ-206 型气相色谱仪:北京分析仪器厂;N2000 色谱工作站(Ver. 3.30):浙江大学智达信息工程有限公司;WS2000 型微量水分测定仪:山东淄博科森仪器公司;101-3 型烘箱:山东龙口市先科仪器公司。

1.3 实验原理

盐效萃取^[5-9]是指盐加入到恒沸有机物-水溶液中时,由于盐与溶剂分子的相互作用,引起溶液液液相平衡的变化,即溶剂间分配系数的变化,从而达到分离的目的。对于异丙醇-水溶液,由于盐与水的相互作用远远大于异丙醇与水的相互作用,因此,当碳酸钾加入到异丙醇-水溶液中时,由于碳酸钾的盐析效应,使异丙醇-水溶液形成的有机相中含有少量水和极少量盐,盐水相中含有极少量的异丙醇,使

异丙醇-水溶液的分离易于进行。

1.4 实验方法

异丙醇-水-碳酸钾体系液液相平衡数据的测定在摇床和磨口试管中进行,首先称取一定量的碳酸钾放入磨口试管中,加入一定量废液,然后在摇床上恒温(40℃)振荡 3 h,静置 3 h,此时两相浓度不再变化,说明已达到相平衡,取样分析两相组成;将碳酸钾换成碳酸钾水溶液,重复上述实验,考察碳酸钾水溶液与废液质量比对脱水率的影响;脱水后的有机相精馏实验在填料塔(塔径为 30 mm,内装 $\phi 6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 压延孔 θ 环填料,填料层高度 1 m,回流比控制在 3:1)中常压下进行,待塔操作稳定后,取样分析塔顶馏分组成。

1.5 分析方法

异丙醇含量采用气相色谱仪测定;水含量采用微量水分测定仪测定;碳酸钾含量采用称量法并经物料衡算得出。

2 结果与讨论

2.1 液液相平衡数据

将碳酸钾与废液按一定质量比加入到磨口试管中,测定异丙醇-水-碳酸钾体系在 40℃ 时的液液相平衡数据,实验结果见表 1,其中水相中的异丙醇未检出,有机相中的碳酸钾质量分数经检测只有 10^{-4} 数量级。由表 1 可知,实测值中,当水相中碳酸钾质量分数为 53.80% 时,有机相中异丙醇的质量分数为 94.45%。

表 1 液液相平衡数据

碳酸钾 与废液 质量比	实测值				计算值			
	水相		有机相		水相		有机相	
	w(水), %	w(碳酸钾), %	w(水), %	w(异丙醇), %	w(水), %	w(碳酸钾), %	w(水), %	w(异丙醇), %
0.232 7	62.00	38.00	17.79	82.21	61.94	38.06	17.86	82.14
0.259 3	60.18	39.82	16.14	83.86	60.30	39.70	16.02	83.98
0.294 2	57.95	42.05	14.23	85.77	58.35	41.65	13.85	86.15
0.321 4	56.32	43.68	12.91	87.09	56.96	43.04	12.32	87.68
0.352 8	54.70	45.30	11.14	88.86	55.00	45.00	10.88	89.12
0.383 8	53.00	47.00	10.08	89.92	53.76	46.24	9.46	90.54
0.422 2	51.15	48.85	8.58	91.42	51.89	48.11	8.02	91.98
0.463 8	49.23	50.77	7.32	92.68	50.18	49.82	6.67	93.33
0.504 7	47.47	52.53	6.23	93.77	48.50	51.50	5.57	94.43
0.535 7	46.20	53.80	5.55	94.45	47.42	52.58	4.85	95.15
绝对平均偏差					0.62	0.62	0.46	0.46

表 1 中的计算值可通过 Pitzer 理论和 NRTL 方程获得。当水相中碳酸钾的质量分数大于 38.00% 时,可将异丙醇-水-碳酸钾构成的复杂体系简化成水相(含盐、水)和有机相(含异丙醇、水)进行处理。水相可用 Pitzer 理论^[10]计算:

$$\begin{cases} I = 3m \\ \Phi = -2A_{\phi} \frac{I^{0.5}}{1 + 1.2I^{0.5}} + \frac{4}{3}m[\beta^{(0)} + \beta^{(1)}e^{-2I^{0.5}}] + \frac{2^{2.5}}{3}m^2c + 1 \\ \ln a_2 = -0.054m\Phi \end{cases}$$

式中: I 为离子强度, mol/kg; m 为盐的质量摩尔浓

度, mol/kg; Φ 为电解质水溶液渗透参数; A_ϕ 为德拜-休克尔参数; $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, c$ 为 Pitzer 参数; a_2 为水相中水的活度。在 40 °C 时, $\beta^{(0)} = 0.128\ 8, \beta^{(1)} = 1.433, c = 0.000\ 5, A_\phi = 0.401\ 7$ 。

有机相可用 NRTL 方程^[11]计算:

$$\begin{cases} a_2 = \gamma_2 x_2 \\ \ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \\ x_1 + x_2 = 1 \end{cases}$$

式中: a_2 为有机相中水的活度(因有机相与水相达相平衡状态时, 水在两相中的活度相等, 故有机相中水的活度也用 a_2 表示); γ_2 为有机相中水的活度系数; x_1, x_2 分别为有机相中异丙醇和水的摩尔分数; τ_{12}, τ_{21} 为 NRTL 方程参数; $G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})$; $G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})$, α_{12} 为 NRTL 方程的有序参数。对异丙醇-水体系^[12], 40 °C 时, $\alpha_{12} = 0.607\ 9, \tau_{12} = 1.036\ 3, \tau_{21} = 3.078\ 0$ 。

从表 1 可知, 计算值与实测值接近, 水相和有机相的绝对平均偏差分别为 0.62% 和 0.46%, 说

明所选热力学模型是可行的。实验中只测定了异丙醇-水-碳酸钾体系在 40 °C 时的液液相平衡数据, 在实际生产中操作温度会有变化, 可采用所建立的数学模型计算实际生产中的相平衡数据。

2.2 碳酸钾水溶液与废液质量比对脱水率的影响

工业生产中由于固体盐不易回收和循环使用, 故选用易于回收和循环使用的碳酸钾水溶液作盐析剂。将质量分数为 60.00% 的碳酸钾水溶液与废液按一定质量比混合均匀, 考察了碳酸钾水溶液与废液质量比对脱水率的影响, 实验结果见表 2。由表 2 可见: 随着碳酸钾水溶液与废液质量比的增加, 脱水率(盐析前后有机相中水含量的差值占盐析前有机相中水含量的百分数)增加; 但当碳酸钾水溶液与废液质量比由 2.00 增至 2.25 时, 碳酸钾水溶液加入量相应增加了 12.50%, 而脱水率只增加了 0.64%。综合考虑, 确定碳酸钾水溶液与废液质量比为 2.00, 在此条件下的脱水率为 90.00%, 有机相中异丙醇的质量分数为 91.13%。

表 2 碳酸钾水溶液与废液质量比对脱水率的影响

碳酸钾水溶液 与废液质量比	平衡相组成				脱水率,%
	水相		有机相		
	w(水),%	w(碳酸钾),%	w(水),%	w(异丙醇),%	
1.00	57.40	42.60	13.78	86.22	83.37
1.25	55.10	44.90	11.95	88.05	85.87
1.50	53.35	46.65	10.64	89.36	87.61
1.75	51.97	48.03	9.65	90.35	88.88
2.00	50.83	49.17	8.87	91.13	90.00
2.25	49.90	50.10	8.25	91.75	90.64

2.3 脱水后有机相的精馏实验

将脱水后的有机相(异丙醇的质量分数为 91.13%)加入到间歇精馏塔, 加入量为塔容积的 2/3 左右, 常压精馏脱水, 全回流操作, 待塔操作稳定后, 采出塔顶馏分, 并不断分析其组成, 待塔顶馏分中含水质量分数小于 0.50% 时, 采出异丙醇产品, 经分析检测表明, 异丙醇产品中异丙醇的质量分数为 99.50%。

3 结论

a) 采用碳酸钾水溶液作盐析剂可成功地从电子产品清洗废液中回收异丙醇, 当质量分数为 60.00% 的碳酸钾水溶液与该废液的质量比为 2.00 时, 脱水率高达 90.00%, 将脱水后的有机相进行精馏可得到质量分数为 99.50% 的异丙醇。

b) 异丙醇-水-碳酸钾构成的复杂体系, 当水相中碳酸钾的质量分数大于 38.00% 时, 液液相平衡数据可用 Pitzer 理论及 NRTL 方程进行计算。

参 考 文 献

- 程能林. 溶剂手册. 第 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2000. 301
- 朱旭荣, 武文良. 间歇恒沸精馏法从异丙醇水溶液中回收异丙醇. 南京化工大学学报, 1998, 20(3): 71~73
- 黄涛, 汤志刚, 段占庭. 萃取-恒沸精馏联合流程用于异丙醇-水分离的节能研究. 精细化工, 2003, 5(5): 128~132
- 田庆来, 谢全安. 加盐萃取分离吡啶水混合物. 河北化工, 2002, (2): 44~46
- 许文友, 袁希钢. 正丙醇-水-钾盐和异丙醇-水-钾盐体系液液相平衡数据的测定和理论计算. 化学工程,

- 2004, 32(1): 65 ~ 68
- 6 胡柏玲, 邱学青, 杨东杰. 用排斥萃取分离正丁醇-丙酮-水体系. 华南理工大学学报(自然科学版), 2003, 31(12): 58 ~ 62
 - 7 Tang Zhigang, Zhou rongqi, Duan zhanling. Separation of isopropanol from aqueous solution by salting-out extraction. J Chem Technol Biotechnol, 2001, 76(8): 757 ~ 763
 - 8 施学东, 陆小华, 时钧. 正丁醇-水-氯化钙体系液-液平衡的测定和预测. 南京化工大学学报, 2001, 23(3): 49 ~ 51
 - 9 武文良, 张雅明, 王延儒等. 正丙醇-水-乙酸钾体系汽液平衡数据的测定及关联. 高校化学工程学报, 1997, 11(4): 413 ~ 416
 - 10 Xu Wenyong, Ji Min. Liquid-liquid equilibrium for 1-butanol-water-KF and 1-butanol-water-K₂CO₃ systems. Wuhan University Journal of Natural Sciences, 2005, 10(5): 892 ~ 896
 - 11 史奇冰, 郑逢春, 李春喜. 用 NRTL 方程计算含离子液体体系的汽液平衡. 化工学报, 2005, 56(5): 751 ~ 756
 - 12 Gmehling J, Onken U, Arlt W. Vapor-liquid equilibrium data collection (aqueous-organic systems). Frankfurt: Dechema Press, 1981. 240 ~ 249

(编辑 徐怡珊)

· 专利文摘 ·

用造纸废弃填料制备钙质轻砖

该发明涉及一种用造纸废弃填料制备钙质轻砖的方法:将造纸废弃填料配成碳酸钙质量分数不低于 50% 的原料,与硅质材料、铁质材料、普通水泥混合(原料、硅质材料、铁质材料、普通水泥的质量分数分别为 40% ~ 80%, 7.5% ~ 22.5%, 7.5% ~ 22.5%, 5% ~ 15%) 并进行搅拌、碾压,同时按混合料的 20% 掺入稀释 20 000 倍的苹果酸聚合物水溶液,最后经机械冲压成型,得钙质轻砖。该法具有日处理量大、成本低、免烧结、无污染等优点,所得钙质轻砖强度高,可用于建造各类建筑物。/CN 1827550, 2006-09-06

全自动工业连续化废旧轮胎的处理方法

该发明公开了一种全自动工业连续化废旧轮胎的处理方法,主要包括废旧轮胎破碎、低温解聚裂化、炭黑还原生产等过程。具体步骤为:先将整个废旧轮胎送入拔丝机去除钢丝,再送入破碎机和揉搓机,得到橡胶碎块;将得到的橡胶碎块连续送入裂解器,在特效催化剂的作用下进行低温解聚裂化,裂解油气经分子整合、过滤及冷凝器冷却后,将得到的高品质液体燃料油送至储油罐储存,而产生的少量可燃气体经多级净化处理后成为清洁可燃气,送至储气罐储存或直接进入加热器作为燃料;将低温解聚裂化得到的粗炭黑,经加工还原反应、造粒生产工艺后制得成品颗粒炭黑,包装入库。该法由于实现了全自动工业连续化操作,采用了远程恒温供热和常压低温解聚裂化等先进工艺,整个工艺安全、稳定、可靠、效率高、无污染、运行成本低,油品和炭黑质量好,可全部转化为高附加值的商品,具有显著的经济

效益。/CN 1827740, 2006-09-06

用粉煤灰和硫酸亚铁生产聚硅酸铝铁复合絮凝剂

以燃煤电厂的固体废弃物粉煤灰和生产钛白粉的副产物硫酸亚铁为主要原料,将粉煤灰、硫酸亚铁、工业纯碱按质量比 1:(0.1~1.2):(0.5~0.8) 充分混合,再将混合物在 800~900℃ 下焙烧 0.5~2.0 h,自然冷却后得初级产品;将初级产品与体积比为 1:1 的工业盐酸按质量比 1:(5~20) 在 40~90℃ 下搅拌浸渍 2~4 h,然后室温静置陈化 1~2 h;将陈化后的浸渍产物进行离心过滤分离,滤液即为聚硅酸铝铁复合絮凝剂,滤渣作为原料循环使用。该法简化了工艺过程,大大缩短了生产时间,投资少,操作费用低,产品稳定性好、性能优良,解决了原料利用率低、产品稳定性差、活性硅酸盐易形成凝胶导致产品失效的问题,不仅为粉煤灰和生产钛白粉的副产物硫酸亚铁的利用提供了新的途径,而且降低了聚硅酸铝铁复合絮凝剂的生产成本和废水处理成本,具有很强的经济效益、环保效益和社会效益。/CN 1830828, 2006-09-13

用垃圾焚烧飞灰制备陶粒

该发明公开了一种用垃圾焚烧飞灰制备陶粒的方法:以飞灰和黏土为原料(飞灰的质量分数为 20%~80%,其余为黏土),经配料、造粒、高温煅烧(烧结温度为 1 000~1 400℃)等工艺制成陶粒。该法将危险废弃物——垃圾焚烧飞灰作为陶粒的制备原料,实现了对固体废弃物无害化、资源化的处理,避免了二次污染,减少了资源浪费,也减少了陶粒工业对天然原料的需求量。CN 1830885, 2006-09-13