

试验研究

含三乙胺催化剂废水活化萃取预处理 工艺研究

刘峰,王纪文,乔瑞平,蒋玮,耿翠玉,乔丽丽,张伦梁,陈素华

(博天环境集团股份有限公司 研发中心,北京 100082)

摘要:研究了活化-萃取组合工艺预处理含三乙胺催化剂废水,并优化了萃取工艺参数。实验结果表明采用 Poten-CFE-13 作为萃取剂的最优萃取条件为:活化 pH 为 10.02,萃取时间 10 min,萃取温度 30 °C,有机相/水相体积比(O/A)为 1:1。在最优萃取条件下对三乙胺废水进行萃取处理后,废水中剩余总有机碳(TOC)降至 321 mg/L,去除率达 95.9%;浊度降至 1.51 NTU,去除率达 97.4%;COD_{Cr} 降至 437.2 mg/L,去除率达 96.9%;三乙胺含量降至 80.3 mg/L,去除率达到 99.2%。活化-萃取工艺不仅去除三乙胺废水中大部分有机污染物和浊度,还资源化回收三乙胺,是一种低成本高效的三乙胺废水预处理技术。

关键词:三乙胺废水;溶剂萃取;活化;催化剂废水;预处理

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2016)05-0031-04

PRETREATMENT RESEARCH OF TRIETHYLAMINE- CONTAINING WASTEWATER BY ACTIVATION- EXTRACTION PROCESS

LIU Feng, WANG Ji-wen, QIAO Rui-ping, JIANG Wei, GENG Cui-yu, QIAO Li-li, ZHANG Lun-liang, CHEN Su-hua

(Poten Environment Group Co., Ltd, Research Development Center, Beijing 100082, China)

Abstract: Pretreatment of activated triethylamine (TEA)-containing wastewater with activation-extraction processes was studied and extraction influence factors were optimized. The results showed the optimal conditions of extraction using Poten-CFE-13 were as follow: activated pH value 10.02, extracting time 10 min, extraction temperature 30 °C and O/A rate 1:1. Treating the TEA wastewater with extraction, the TOC value, turbidity, COD_{Cr} and TEA concentration decreased to 321 mg/L, 1.51 NTU, 437.2 mg/L and 80.3 mg/L, whose removal rates reached to 95.9%, 97.4%, 96.9% and 99.2%, respectively. Thus, the process of activation-extraction is an efficient technology to pretreat the TEA wastewater, which removing most of organic pollutants and turbidity, and also recycling TEA as valuable resources.

Key words: triethylamine -containing wastewater; solvent extraction; activation; catalyst production wastewater; pretreatment

三乙胺(triethylamine, 简写 TEA)是一种重要的有机中间体,在医药、燃料、橡胶、水处理、催化剂等领域被广泛使用,相应的生产过程中会有高

浓度的含三乙胺废水排放^[1]。由于三乙胺微生物毒性较大,含三乙胺废水属于难生物降解有机废水,尤其是高浓度三乙胺废水难以直接进入生化处理系统^[2],因此对三乙胺进行预处理和资源化回收十分必要。目前,主要的方法有蒸馏^[3]、氧化^[4]等方式,

对设备要求较高,回收能耗大,运行成本较高;焚烧法借助增燃剂在空气中焚烧三乙胺,处理效果好,但是处理过程不安全,而且产生烟尘,污染大气。

目前,虽然有三乙胺资源化回收的相关报道,但仅限于三乙胺浓度>5%的溶液^[5,6],而对于浓度低于5%的溶液难以适用。另外,以三乙胺作为模板剂制作分子筛时,由于三乙胺易与水中金属离子形成络合物而难以进行分离,从而形成难以降解的有机废水,进而增加了三乙胺废水的回收和资源化回收的难度。于昆^[7]从处理三乙胺的污泥中筛选出可降解三乙胺的菌株 T12,将其接种于 SBR 反应器中,6 h 内对 800 mg/L 三乙胺的去除率达 96.3%,但是难以耐受更高浓度的三乙胺。因此寻找一种处理含中低浓度三乙胺废水并回收废水中有价资源的方法显得尤为重要。

由于三乙胺价格昂贵,因此探讨了处理含三乙胺催化剂废水并回收废水中三乙胺的工艺技术,研究了活化-萃取工艺参数对含三乙胺催化剂废水中有机污染物去除效果,以期在处理三乙胺催化剂废水的同时,能够最大限度的资源化回收三乙胺。

1 实验材料与方法

1.1 仪器和试剂

实验所需仪器如表 1 所示。

表 1 实验所用仪器

仪器名称	型号	厂家
电子天平	AL 104-1C	梅特勒-托利多
恒温磁力搅拌器	ZNCL-TS1000	北京瑞成伟业
恒温水浴震荡器	SHZ-82A	金坛瑞华
便携式浊度仪	1900C	上海世禄
COD _{Cr} 速测仪	CTL-12A	承德华通环保
鼓风干燥箱	DH-101	天津中环
数控超声波清洗器	KQ5200DE	昆山超声
总有机碳分析仪	Multi N/C UV HS	Analytikjena

实验所用试剂包括三乙胺废水,氧化钙浆液、氢氧化钠和萃取剂 Poten-CFE-13 等。

1.2 分析方法

实验中所采用的分析方法如表 2 所示。

1.3 废水水质

废水取自某催化剂生产产生的含三乙胺废水项目现场,水质指标如表 3 所示。

表 2 实验中采用的分析方法

测试指标	测试方法	国标
TOC	《水质 总有机碳(TOC)的测定 非色散红外线吸收法》	GB 13193-91
总悬浮物	《水质 悬浮物的测定 重量法》	GB 11901-89
COD _{Cr}	《水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法》	GB 11914-89
BOD	《水质 五日生化需氧量(BOD ₅)的测定 稀释与接种法》	HJ 505-2009
pH	《水质 pH 的测定 玻璃电极法》	GB 6920-86
浊度	《水质 浊度的测定 目视比浊法》	GB 13200-1991

表 3 原水水质情况

	COD _{Cr} (mg/L)	TOC (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	浊度 NTU	pH	SS (mg/L)	TEA 含量 (mg/L)
原水	14150	7886	55	57.4	8.62	0.193	10340

2 实验结果与分析

2.1 不同活化 pH 值对萃取的影响

使用 10%CaO 浆液和 NaOH 溶液调节原水 pH 分别至 10.02、11.02 和 12.01,原水作为对照,均置于 65℃恒温震荡摇床中进行活化 1h,过滤沉淀后分别对滤液进行萃取。萃取剂选用博天专有药剂 Poten-CFE-13,萃取条件为萃取温度 30℃,相比 O/A 的体积比为 1:1,摇床震荡混合 10 min,然后通过分液漏斗将水相和有机相分离,测定萃取后水相的 TOC,结果见图 1。

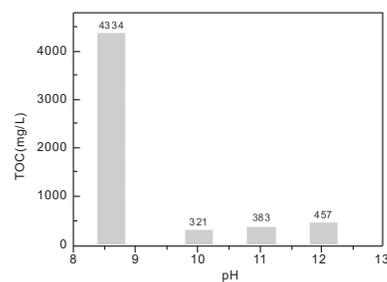


图 1 pH 值对三乙胺废水萃取效果的影响

由图 1 可以看出,使用未经活化的原水直接萃取后,TOC 降至 4 334 mg/L,去除率仅为 45.0%;当原水调节初始 pH 值为 10.02、11.02 和 12.01 时,活化后 pH 分别变为 9.92、12.01 和 12.7,且初始 pH 值为 10.02 时萃取效果最好,其 TOC 可以降到 321 mg/L,去除率达到 95.9%。随着 pH 值继续增加,废水中剩余 TOC 值逐渐升高,因此活化 pH 最佳值为 10.02。另外,经活化 pH 为 10.02 的萃取处理后,水相颜色与原水比较,浊度明显降

低,由最初的 57.4 NTU 降至 1.51NTU,去除率达到 97.4 %。

2.2 不同温度对萃取的影响

取 50 ml 原水置于锥形瓶中,在 pH 为 10.02 时活化后进行萃取。设定 O/A 为 1:1,摇床震荡混合 10 min,萃取温度分别为 20 °C、30 °C 和 40 °C,然后通过分液漏斗将水相和有机相分离,测定水相的 TOC,结果见图 2。由图 2 可以看出,当温度为 30 °C 时萃取效果最好,其 TOC 值可以降到 321 mg/L,当 20 °C 和 40 °C 时萃取后的水样 TOC 分别为 370 mg/L 和 375 mg/L。由于温度对萃取的影响差别不大,因此,萃取温度可选择在室温范围内,即(20–30) °C,最优温度为 30 °C。

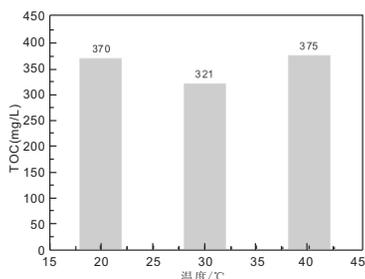


图2 萃取温度对三乙胺废水萃取效果的影响

2.3 不同时间对萃取的影响

取 50 ml 原水置于锥形瓶中,在 pH 为 10.02 时活化后进行萃取。设定 O/A 为 1:1,萃取温度为 30 °C,摇床震荡混合时间分别为 5 min,10 min 和 20 min,然后通过分液漏斗将水相和有机相分离,测定水相的 TOC,结果见图 3。由图 3 可以看出,当萃取时间为 10 min 时萃取效果最好,其 TOC 值可以降到 321 mg/L,当时间为 5 min 和 20 min 时萃取后的水样 TOC 分别为 382 mg/L 和 514 mg/L,说明萃取时间对萃取效果有一定的影响。当时间小于 10 min 时,萃取尚未达到平衡,所以剩余 TOC 稍高;而时间为 20 min 时,推测萃取剂过多的溶解于水中造成的剩余 TOC 升高。因此,确定最佳萃取时间为 10 min。

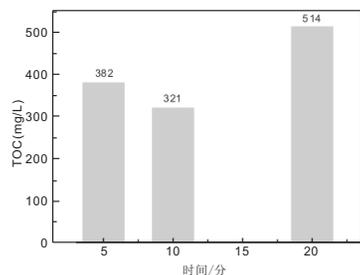


图3 萃取时间对三乙胺废水萃取效果的影响

2.4 萃取相对萃取的影响

取 50 ml 原水置于锥形瓶中,在 pH 为 10.02 时活化后进行萃取。设定萃取温度为 30 °C,摇床震荡混合时间为 10 min,体积比 O/A 分别为 1:2、1:1 和 2:1,然后通过分液漏斗将水相和有机相分离,测定水相的 TOC,结果见图 4。由图 4 可以看出,随着相比 O/A 从 1:2 增加至 2:1,水样中的 TOC 含量从 424 mg/L 降至 261 mg/L,说明萃取剂的增加会提高其萃取效率。但是,相比从 1:1 增加到 2:1,萃取剂使用量增加了一倍,而 TOC 仅仅降低了 60 mg/L,从经济角度考虑并不合算,因此,最佳萃取相比可确定为 1:1。

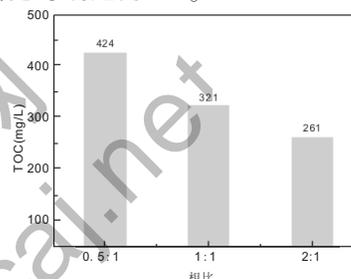


图4 相对三乙胺废水萃取效果的影响

因此,确定了三乙胺废水的最优萃取条件:萃取时间为 10 min,萃取温度为 30 °C, O/A 为 1:1。在此条件下,原水的 COD_{Cr} 降至 437.2 mg/L,去除率达 96.9 %,三乙胺含量从原水的 1 0340 mg/L 降至 80.3 mg/L,去除率达到 99.2 %,从而有利于下一步的高级氧化处理工艺。

3 实验结论

通过对三乙胺废水进行活化、萃取工艺条件的考察,可得到以下结论:

三乙胺废水经过活化处理可显著提高后续萃取工艺中 Poten-CFE-13 萃取剂的萃取效率,废水中的 TOC 含量降至 321 mg/L,增加活化处理单元,TOC 去除率由 45.0 % 迅速增加到 95.9 %;

最优条件萃取时,原水的 COD_{Cr} 降至 437.2 mg/L,去除率达 96.9 %,三乙胺含量从原水的 1 0340 mg/L 降至 80.3 mg/L,去除率达到 99.2 %,从而有利于下一步的高级氧化及生物处理工艺;

活化-萃取工艺不仅去除三乙胺废水中大部分有机污染物、 COD_{Cr} 和浊度,而且资源化回收了三乙胺,是一种低成本高效的三乙胺废水预处理技术。

参考文献

- [1]刘红星, 谢在库, 张成芳等. 用氟化氢-三乙胺复合模板剂合成 SAPO-34 分子筛[J]. 催化学报. 2003, 24(4): 279-283.
- [2]林晓东, 钟江丽, 张刚等. 催化氧化/两级生物滤池在有机胺废水深度处理工程中的应用[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(3): 79-82.
- [3] 间濂淳, 宫本真二. 水中三乙胺的回收方法: 中国, CN 101058541 B[P]. 2007-10-24.
- [4]周颖, 倪莉芳, 刘丽梅. 废水中三乙胺监测方法的研究-次氯酸钠法[J]. 中国环境监测. 1990, 6(3): 18-19.
- [5] 阎成华. 间歇精馏法从废液中提纯三乙胺的生产方法: 中国, CN 102442913 A[P]. 2010-10-07.
- [6]宣阅, 吴庆安, 周秋火. 一种从水溶液中回收三乙胺的方法: 中国, CN 104045567 A[P]. 2014-04-25.
- [7]于昆. 三乙胺降解菌筛选、降解特性及其颗粒化应用的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.

.....

(上接第 8 页)

- (14):10346-10351.
- [49] Moreno R, Escapa A, Cara J, et al. A two-stage process for hydrogen production from cheese whey: Integration of dark fermentation and biocatalyzed electrolysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(1):168-175.
- [50] Chen Q, Liu J, Liu Y, et al. Hydrogen production on TiO₂ nanorod arrays cathode coupling with bio-anode with additional electricity generation [J]. Journal of Power Sources, 2013, 238:345-349.
- [51] Wu D, Pan Y, Huang L, et al. Complete separation of Cu (II), Co (II) and Li (I) using self-driven MFCs-MECs with stainless steel mesh cathodes under continuous flow conditions [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 147:114-124.
- [52] Escapa A, San-Martin M I, Mateos R, et al. Scaling-up of membraneless microbial electrolysis cells (MECs) for domestic wastewater treatment: Bottlenecks and limitations [J]. Bioresource Technology, 2015, 180:72-78.
- [53] Huang Y, Liu X, Sun X, et al. A new cathodic electrode deposit with palladium nanoparticles for cost-effective hydrogen production in a microbial electrolysis cell [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(4):2773-2776.
- [54] Wu T, Zhu G, Jha A K, et al. Hydrogen production with effluent from an anaerobic baffled reactor (ABR) using a single-chamber microbial electrolysis cell (MEC)[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(25):11117-11123.

.....

(上接第 30 页)

- search/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 1994, 341(1): 1-15.
- [11] 丁春生, 沈嘉辰, 缪佳, 傅洋平, 邹邦文. 改性活性炭吸附饮用水中三氯硝基甲烷的研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(5):821-826
- [12] 韩严和, 全 燮, 薛大明, 等. 活性炭改性研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(1):33-37.
- [13] 范艳青, 陈雯, 蒋训雄, 等. 褐煤半焦水蒸气活化法制备活性炭的工艺研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2005, 3: 35-39.
- [14] 倪芳明. 改性活性炭的制备及其吸附苯酚性能的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2010.
- [15] Faria PC, Qrfao JJ, Pereira MF, Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon [J]. Water Research, 2005, 39(8): 1461-1470.
- [16] 张晶. 改性 ACF 的制备及性能和对空气中 SO₂ 吸附的研究 [D]. 大连: 大连交通大学, 2009, 18-19.
- [17] 刘桂芳, 马军, 关春雨, 等. 改性活性炭对水溶液中双酚-A 的吸附研究[J]. 环境科学, 2008, 29(2): 349-355.
- [18] 周维芝, 李伟伟, 张玉忠, 等. 深海适冷菌 *Pseudoalteromonas* sp. SM9913 胞外多糖对 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附性能研究 [J]. 环境科学, 2009, 30(1): 200-205.
- [19] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [20] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids [J]. Journal of the American Chemical Society, 1916, 38 (2): 2221-2295.