



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110117034 A

(43)申请公布日 2019.08.13

(21)申请号 201810117239.5

(22)申请日 2018.02.06

(71)申请人 广州中国科学院沈阳自动化研究所  
分所

地址 511458 广东省广州市南沙区海滨路  
1121号

申请人 中国科学院沈阳自动化研究所

(72)发明人 肖金超 程海梅 资双飞 林炜岚  
王万里

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有  
限公司 44245

代理人 陈燕娴 李斌

(51)Int.Cl.

C02F 1/26(2006.01)

C02F 101/34(2006.01)

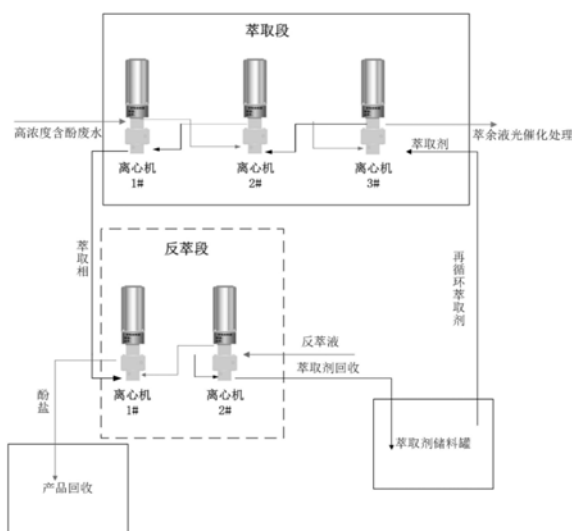
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种离心萃取高浓度含酚废水及其资源化  
的方法

(57)摘要

本发明属于污水处理技术领域,公开了一种离心萃取高浓度含酚废水及其资源化的方法。该方法包括以下步骤:将高浓度含酚废水经泵依次流入多个串联的离心萃取器,待废水从末端离心萃取器的出料口流出时,将萃取剂经泵逆向依次流入多个串联的已经充满含酚废水的离心萃取器中,待萃取剂从第一个离心萃取器中出料口流出时,离心萃取,将萃取相经洗涤后经泵进入反萃离心萃取器中,萃余相废水进入后续处理装置或直接排放;本发明的方法的除酚效果好,萃取率 $\geq 98\%$ ,废水中苯酚含量降到 $970\text{mg/L}$ 以下,减少了后续生化处理的压力;萃取剂体系成本较低,反萃后萃取剂损失微小;反萃回收的酚盐回收后作为酚醛树脂生产原料,实现了资源化利用。



CN 110117034 A

1. 一种离心萃取高浓度含酚废水及其资源化的方法,其特征在于包括以下步骤:
  - (1) 将高浓度含酚废水经泵依次流入多个串联的离心萃取器;
  - (2) 待高浓度含酚废水从末端离心萃取器的出料口流出时,将萃取剂经泵逆向依次流入多个串联的已经充满含酚废水的离心萃取器中;
  - (3) 待萃取剂从第一个离心萃取器中出料口流出时,离心萃取,萃取相经泵进入反萃段离心萃取器中,萃余相废水进入后续处理装置或直接排放;
  - (4) 反萃液经泵逆流逐级流入充满萃取相的离心萃取器中,在一定工艺下进行反萃,回收反萃后的复用萃取剂和酚盐;
  - (5) 将反萃后的复用萃取剂重复利用,再次对高浓度含酚废水进行萃取;
  - (6) 向反萃后的酚盐中通入CO<sub>2</sub>气体,回收苯酚,用于生产。
2. 根据权利要求1所述的离心萃取高浓度含酚废水及其资源化的方法,其特征在于:步骤(1)中所述的高浓度含酚废水为酚醛树脂生产或树脂油脂生产厂的含酚废水,苯酚含量40000~88300mg/L、COD为200000~250000mg/L、pH值为0.6~2。
3. 根据权利要求1所述的离心萃取高浓度含酚废水及其资源化的方法,其特征在于:步骤(1)中所述的多个串联的离心萃取器是指1~3个离心萃取器串联。
4. 根据权利要求1所述的离心萃取高浓度含酚废水及其资源化的方法,其特征在于:步骤(2)中所述的萃取剂由络合剂≤30%、改性剂≤70%、稀释剂≤70%组成,其中的百分数指体积百分数,络合剂、改性剂和稀释剂的体积百分数之和为100%;所述的络合剂指磷酸三丁酯,所述的改性剂指正辛醇;所述的稀释剂指煤油。
5. 根据权利要求1所述的离心萃取高浓度含酚废水及其资源化的方法,其特征在于:步骤(1)和步骤(2)中所述的离心萃取器为环隙式离心萃取器,转速范围为2500~7000r/min,分离因数为:200~1100,流比1:100~100:1。
6. 根据权利要求1所述的离心萃取高浓度含酚废水及其资源化的方法,其特征在于:步骤(3)中所述的离心萃取的工艺条件为:萃取级数n为:1~3级,萃取时间为(3~5)min\*n,离心萃取器转速为:3000~5000r/min,萃取剂和高浓度含酚废水两相相比为:1:1~1:6,两相通量≤70mL/min。
7. 根据权利要求1所述的离心萃取高浓度含酚废水及其资源化的方法,其特征在于:步骤(4)中所述的反萃液指质量分数为5%~20%的NaOH水溶液、氨水或KOH水溶液。
8. 根据权利要求1所述的离心萃取高浓度含酚废水及其资源化的方法,其特征在于:步骤(4)中所述的反萃的工艺条件为:反萃液和萃取相的体积比为1:10~15,反萃级数为1~2级,离心萃取器的转速为3000~5000r/min,反萃液和萃取相的通量均≤70mL/min。

## 一种离心萃取高浓度含酚废水及其资源化的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于污水处理技术领域,特别涉及一种离心萃取高浓度含酚废水及其资源化的方法。

### 背景技术

[0002] 酚是一种化工行业中常用的原料及中间体,含酚废水来源较广,危害十分严重。酚类化合物为一种原型制毒物,对所有生物物质体都有一定的危害作用。同时,酚类化合物又是一种重要的工业原料,酚类化合物用途十分广泛,例如杀虫剂、炸药、药品和染料等。

[0003] 现有技术中,处理化工废水一般都采用生化法、物理法、化学法三大类,其中以生化法最为廉价,而且污染小,但是酚类化合物有毒性,浓度过高会抑制微生物的降解作用,此法不适用于处理高浓度含酚废水。萃取法具有设备投资少、占地面积小、操作简便、能耗低、具有丰富的工业运行经验,而且主要污染物能有效回收利用等优点,受到人们的重视。物理萃取脱酚技术中,对苯酚分配系数越高的萃取溶剂,在水中的溶解度也就越大,这势必会造成二次污染、较大的溶剂流失或加重残液中容易回收的负荷。络合萃取是一种基于可逆络合反应分离极性有机物的新方法,它既吸收了物理萃取操作简单、处理能力强、容易实现自动化的优点,又保留了化学萃取的高效性、高选择性,同时还克服了化学萃取可逆性差的不足。

[0004] 针对工业含酚废水的处理,常用的络合剂主要有中性含磷类萃取剂及胺类萃取剂。中国公开文本CN201510590378.6中采用磷酸三丁酯、中油和胺类化合物的混合物作为萃取剂,对兰炭含酚废水进行络合萃取多元酚,萃取率较高。但该萃取剂成本较高,另外,三辛胺往往不能很好地溶解萃合物,且在萃取过程中容易出现乳化或第三相,需要加入适当的助溶剂,萃取剂体系相对比较复杂,工业化应用受限,且公开文本中未涉及萃取剂的反萃及资源化回收。

[0005] 此外,络合萃取剂的萃取能力受溶剂中络合浓度的限制,对于稀溶液,平衡分配系数较高,而对于高浓度溶液,平衡系数会下降。本发明在前人研究的基础上,采用了较低成本的络合萃取剂体系及离心萃取方法,加入较高分配系数的改性剂将高浓度含酚废水处理为一般浓度废水,络合萃取剂发挥作用将含酚废水处理,通过离心萃取提高了脱酚率,减小了后续深度处理废水的压力,甚至达到直接排出的标准。

### 发明内容

[0006] 为了克服上述现有技术的缺点与不足,本发明的首要目的在于提供一种酚醛树脂生产或树脂油脂生产中的高浓度含酚废水预处理方法,通过离心萃取能够提高脱酚率,以降低生化处理或者后续处理的压力。

[0007] 本发明的目的通过下述方案实现:

[0008] 一种离心萃取高浓度含酚废水及其资源化的方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 将高浓度含酚废水经泵依次流入多个串联的离心萃取器;

[0010] (2) 待高浓度含酚废水从末端离心萃取器的出料口流出时,将萃取剂经泵逆向依次流入多个串联的已经充满含酚废水的离心萃取器中;

[0011] (3) 待萃取剂从第一个离心萃取器中出料口流出时,离心萃取,萃取相经泵进入反萃段离心萃取器中,萃余相废水进入后续处理装置或直接排放;

[0012] (4) 反萃液经泵逆流逐级流入充满萃取相的离心萃取器中,在一定工艺下进行反萃,回收反萃后的复用萃取剂和酚盐;

[0013] (5) 将反萃后的复用萃取剂重复利用,再次对高浓度含酚废水进行萃取;

[0014] (6) 向反萃后的酚盐中通入CO<sub>2</sub>气体,回收苯酚,用于生产;

[0015] 步骤(1)中所述的高浓度含酚废水为酚醛树脂生产或树脂油脂生产厂的含酚废水,苯酚含量40000~88300mg/L、COD为200000~250000mg/L、pH值为0.6~2;

[0016] 步骤(1)中所述的多个串联的离心萃取器是指1~3个离心萃取器串联;

[0017] 步骤(2)中所述的萃取剂由络合剂≤30%、改性剂≤70%、稀释剂≤70%组成,其中的百分数指体积百分数,络合剂、改性剂和稀释剂的体积百分数之和为100%;所述的络合剂指磷酸三丁酯,所述的改性剂指正辛醇;所述的稀释剂指煤油。

[0018] 步骤(1)和步骤(2)中所述的离心萃取器为环隙式离心萃取器,转速范围为2500~7000r/min,分离因数为:200~1100,流比1:100~100:1;

[0019] 步骤(3)中所述的离心萃取的工艺条件为:萃取级数n为:1~3级,萃取时间为(3~5)min\*n(n为萃取级数),离心萃取器转速为:3000~5000r/min,萃取剂和高浓度含酚废水两相比(体积比)为:1:1~1:6(优选为1:1~1:2),两相通量(流量)≤70mL/min;

[0020] 步骤(3)中的后续处理可为光催化处理;

[0021] 步骤(4)中所述的反萃液指质量分数为5%~20%的NaOH水溶液、氨水或KOH水溶液;

[0022] 步骤(4)中所述的反萃的工艺条件为:反萃液和萃取相的体积比为1:10~15,反萃级数为1~2级,离心萃取器的转速为3000~5000r/min,反萃液和萃取相的通量均≤70mL/min。

[0023] 上述的离心萃取高浓度含酚废水及其资源化的工艺流程图如图1所示。

[0024] 本发明相对于现有技术,具有如下的优点及有益效果:

[0025] (1) 除酚效果好,通过本发明的处理方法,高浓度的含酚废水(苯酚含量40000~88300mg/L)经1级萃取后,苯酚萃取率≥98%,2级萃取后,苯酚萃取率≥99%,3级萃取后,苯酚萃取率≥99.8%,萃取效率高;

[0026] (2) 通过本发明的方法,高浓度的含酚废水(40000~88300mg/L)经1级萃取后,废水中苯酚含量降到970mg/L以下,2级萃取后,废水中苯酚含量降到455mg/L以下,3级萃取后,废水中苯酚含量降到73mg/L以下,减少了后续生化处理的压力;

[0027] (3) 采用较低成本的磷酸三丁酯、正辛醇、煤油络合萃取剂体系,正辛醇起协同萃取和助溶双重作用,将高浓度强酸性含酚废水处理到一般浓度含酚废水溶液,同时络合萃取处理一般浓度含酚废水,无需调节含酚废水的pH值,减少了实验过程中酸、碱化学试剂的用量及实验操作;

[0028] (4) 萃取剂体系成本较低,反萃后萃取剂损失微小,且循环使用次数≥10时,萃取剂萃取效率仍较好≥97%;

[0029] (5) 反萃回收的酚盐回收后作为酚醛树脂生产原料,实现了资源化利用。

## 附图说明

[0030] 图1为本发明的离心萃取高浓度含酚废水及其资源化的方法的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0031] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0032] 实施例中所用试剂如无特殊说明均可从市场常规购得。

[0033] 实施例中所处理的高浓度含酚废水均为建滔(番禺南沙)化工有限公司的酚醛树脂生产厂废水,苯酚含量50453mg/L、COD含量234000mg/L、pH=0.6;实施例中所用离心萃取器为北京萃取应用技术研究所的HL-20D型离心萃取器。

[0034] 本发明中的离心萃取高浓度含酚废水及其资源化的方法具体包括以下步骤:

[0035] (1) 将高浓度含酚废水经泵依次流入多个串联的离心萃取器;

[0036] (2) 待高浓度含酚废水从末端离心萃取器的出料口流出时,将萃取剂经泵逆向依次流入多个串联的已经充满含酚废水的离心萃取器中;

[0037] (3) 待萃取剂从第一个离心萃取器中出料口流出时,离心萃取,将萃取相经洗涤后经泵进入反萃离心萃取器中,萃余相废水进入后续处理装置或直接排放;

[0038] (4) 反萃液经泵逆流逐级流入充满萃取相的离心萃取器中,在一定工艺下进行反萃,回收反萃后的萃取剂和酚盐;

[0039] (5) 将反萃后的萃取剂重复利用,再次对高浓度含酚废水进行萃取;

[0040] (6) 向反萃后的酚盐中通入CO<sub>2</sub>气体,回收苯酚,用于生产;

[0041] 实施例1:

[0042] 实施例1的主要工艺参数如下:

[0043] 萃取剂:磷酸三丁酯30%、正辛醇35%、煤油35%;

[0044] 萃取剂和高浓度含酚废水相比1:2,萃取剂的流速为10mL/min,高浓度含酚废水的流速为20mL/min;

[0045] 离心萃取器:转速为3500r/min、萃取级数分别为1级、2级、3级;萃取时间分别为3min、6min、9min;

[0046] 对3级离心萃取后的萃余液进行光催化处理,可使其苯酚含量<0.5mg/L,COD含量<60mg/L。

[0047] 经过离心萃取后的萃余液中的酚含量和COD浓度如下表1所示:

[0048] 表1多级萃取后的萃余液中的萃取率和COD去除率

	苯酚含量 (mg/L)	萃取率 (%)	COD 含量 (mg/L)	COD 去除率 (%)
原始废水	50453		234000	
[0049] 1 级萃取	970	98.08	10200	95.64
2 级萃取	455	99.10	7400	96.84
3 级萃取	73	99.85	4800	97.95

[0050] 实施例2:

[0051] 萃取剂:磷酸三丁酯30%、正辛醇35%、煤油35%;

[0052] 萃取剂和高浓度含酚废水相比1:1,萃取剂的流速为10mL/min,高浓度含酚废水的流速为10mL/min;

[0053] 离心萃取器:转速为4000r/min、萃取级数为3级,萃取时间为9min;

[0054] 经过离心萃取后的萃余液中的酚含量和COD浓度如下表2所示:

[0055] 表2级萃取后的萃余液中的萃取率和COD去除率

	苯酚含量 (mg/L)	萃取率 (%)	COD 含量 (mg/L)	COD 去除率 (%)
[0056] 原始废水	50453		234000	
3 级萃取	41	99.92	4070	98.3

[0057] 实施例3:

[0058] 将实施例1中萃取剂三级萃取后的萃取相采用20wt%NaOH进行反萃,20wt%NaOH的流速为6mL/min,负载有机相(萃取反应后的萃取相)流速为60mL/min;反萃级数:2级,反萃离心萃取器转速为3200r/min,获取苯酚钠和复用萃取剂;10次反萃后,萃取剂损失率 $\leq$ 0.2‰;

[0059] 将循环使用10次的萃取剂进行萃取的重复性实验,结果如表3所示:

[0060] 表3重复性实验中萃余液中的萃取率和COD去除率

	苯酚含量 (mg/L)	萃取率 (%)	COD 含量 (mg/L)	COD 去除率 (%)
原始废水	50453		234000	
[0061] 1 级萃取	1631	96.8	14500	93.8
2 级萃取	785	98.4	9200	96.1
3 级萃取	185	99.6	4600	98.0

[0062] 从表1~2中可以看出,本发明的方法的萃取率 $\geq 98\%$ ,且高浓度的含酚废水经本发明的方法处理后,3级萃取后废水中苯酚含量也降到100mg/L以下,减少了后续深度处理的压力。

[0063] 从表3中可以看出,当萃取后的萃取剂经反萃剂反萃后,萃取率仍较高,3级萃取率 $\geq 99.6\%$ ;向反萃回收的酚盐中通入 $\text{CO}_2$ ,获取苯酚,可作为酚醛树脂生产原料,实现了资源化利用。

[0064] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

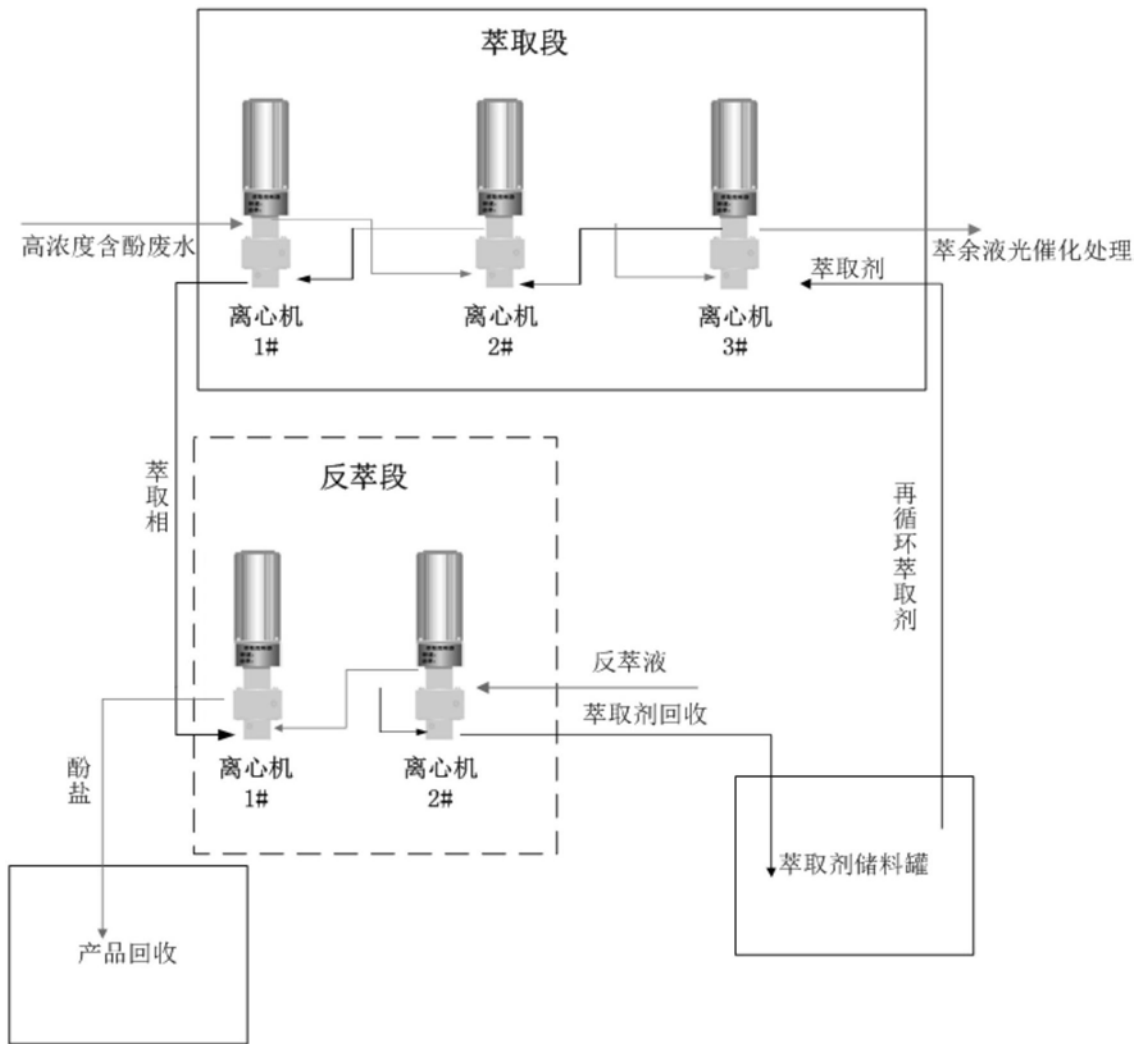


图1