

有机废水 萃取处理技术

戴猷元 张瑾 编著

(修订版)

3.1
8.02



化学工业出版社
环境·能源出版中心

有机废水萃取处理技术

(修订版)

戴猷元 张 瑾 编著



化学工业出版社
环境·能源出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

有机废水萃取处理技术/戴猷元, 张瑾编著. —修订版. —北京: 化学工业出版社, 2005. 12
ISBN 7-5025-7998-2

I. 有… II. ①戴… ②张… III. 有机废水-废水处理-萃取-技术 IV. X703.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 148714 号

有机废水萃取处理技术

(修订版)

戴猷元 张瑾 编著

责任编辑: 邹宁 陈丽 邢涛

责任校对: 郑捷

封面设计: 胡艳玮

化学工业出版社出版发行
环境·能源出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书电话: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 7½ 字数 196 千字

2006 年 3 月第 2 版 2006 年 3 月北京第 2 次印刷

ISBN 7-5025-7998-2

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

随着过程工业的发展和扩大,石化、化工、染料、农药、制药、香料和日化等行业生产过程中产生的有机废水对自然环境的水体污染问题日益加剧,对人类健康的危害也日趋严重。由于有机废水中的污染物大多属于结构复杂、有毒、有害和生物难降解的有机物质,治理难度大,处理成本高,已经成为废水治理中的难点和重点。因此,研究开发有机废水的治理技术,加大对水环境污染的控制力度,保证国民经济的可持续发展,已经成为科技工作者的一个重要任务。

有机废水的治理方法主要可分为生物降解法和物化法两大类。其中,溶剂萃取法不仅具有设备投资少、占地面积小、操作简便、能耗低、有丰富的工业运行经验等优点,而且主要污染物能有效回收利用。溶剂萃取法既可以作为预处理手段,又可以作为单一的处理方法。溶剂萃取作为有机废水处理的有效方法,根据废水处理对象的不同要求,选择适当的萃取工艺流程和相应设备,具有适应性强、分离效率高的特点。近十几年来,络合萃取技术、萃取置换与生物降解耦合技术等新型处理技术的出现,使有机废水萃取处理技术在环境工程领域得到了越来越广泛的应用。

本书分有机废水的来源及特性、溶剂萃取基本原理、有机废水萃取处理流程设计、有机废水萃取处理常用设备、有机废水萃取处理技术的应用、有机废水萃取置换-生物降解耦合技术、有机废水处理的其它萃取新技术、有机废水萃取处理的技术经济评价等8章,系统阐述了有机废水萃取处理技术的原理、工艺、设备、应用及技术经济评价,同时介绍了有机废水萃取处理技术的新进展。本书可供化工、环境、轻工、制药等专业从事环境保护领域研究开发、设计和运行的工程技术人员使用,也可作为高等院校化工、环

境、轻工、制药等专业师生的参考书。

本书的一般性参考文献为汪家鼎、陈家镛主编的“溶剂萃取手册”（化学工业出版社，2001）和李洲、李以圭、费维扬等编著的“液-液萃取过程和设备”（原子能出版社，1993）。除此以外，本书还引用了大量文献资料。对于他们的工作成果，作者在此一并表示感谢。

有机废水的处理方法多种多样，有机污染物的治理技术也在不断发展，由于作者自身的学术水平和研究实践的限制，书中难免有不全面乃至错误之处，希望专家、同行和广大读者批评指正。

作 者

2002 年 7 月

修订版说明

2003年初,《有机废水处理技术》一书出版以来,得到许多读者的回馈,增进了读者与作者之间的交流,特别是对络合萃取技术、萃取置换与生物降解耦合技术等新型处理技术的工业实施,起到了推动作用。最近,作者对全书进行了修订,特别对第三章和第七章的内容做了补充,形成《有机废水处理技术(修订版)》,以期满足读者的需求。

作 者

2005年9月

目 录

第一章 有机废水的来源及特性	1
1.1 废水水质指标及排放控制标准	1
1.2 有机废水的来源、分类及特性	4
1.3 有机废水的一般处理方法	4
1.3.1 生物降解法	5
1.3.2 物理化学处理方法	5
1.3.3 物化法与生物处理耦合	8
参考文献	9
第二章 溶剂萃取基本原理	11
2.1 溶剂萃取中的基本概念	11
2.1.1 分配常数和分配系数	11
2.1.2 萃取率	13
2.1.3 相比和萃取因子	13
2.1.4 萃取分离因数	14
2.1.5 萃取平衡线	14
2.1.6 物理萃取与化学萃取	15
2.2 物理萃取	16
2.2.1 物理萃取相平衡	16
2.2.2 混合溶剂的相平衡	18
2.3 可逆络合反应萃取	19
2.3.1 可逆络合反应萃取的相平衡	19
2.3.2 可逆络合反应萃取分离体系的特征	22
2.3.3 可逆络合反应萃取的优势	23
参考文献	25
第三章 有机废水萃取处理流程设计	26
3.1 萃取溶剂的选择	26
3.1.1 物理萃取溶剂的选择	27
3.1.2 络合萃取溶剂的选择	31
3.2 溶质回收和溶剂再生方法	39

3.2.1 温度摆动效应	41
3.2.2 pH 值摆动效应	42
3.2.3 稀释剂组成摆动效应	46
3.2.4 挥发性有机碱的 pH 值摆动效应	48
3.3 有机废水萃取处理流程设计	51
3.3.1 单级萃取过程	53
3.3.2 多级错流萃取	55
3.3.3 多级逆流萃取	56
3.3.4 萃取反萃交替过程	58
3.3.5 微分接触式逆流萃取	63
参考文献	67
第四章 有机废水萃取处理的常用设备	69
4.1 萃取设备的主要类型	69
4.2 萃取设备中的两相通量和液泛流速	71
4.2.1 萃取设备内分散相存留分数	71
4.2.2 萃取设备内的液泛和两相液泛流速	72
4.3 萃取设备中的传质速率和总传质系数	74
4.3.1 分传质系数	74
4.3.2 双阻力加和概念和总传质系数	74
4.3.3 萃取塔内的液滴内外分传质系数	76
4.3.4 液-液萃取设备的传质强化	78
4.4 有机废水萃取处理的常用萃取设备	79
4.4.1 填料萃取塔	79
4.4.2 振动筛板塔	83
4.4.3 混合澄清槽	85
4.4.4 离心萃取器	88
参考文献	92
第五章 有机废水萃取处理技术的应用	93
5.1 有机羧酸类废水的萃取处理技术	93
5.1.1 乙酸废水的萃取处理技术	93
5.1.2 苯甲酸废水的萃取处理技术	99
5.1.3 其他有机羧酸废水的萃取处理技术	101
5.2 酚类废水的萃取处理技术	102
5.2.1 物理溶剂萃取脱酚技术	103
5.2.2 络合萃取溶剂脱酚技术	108

5.3 有机胺类废水的萃取处理	119
5.3.1 有机胺类物质稀溶液的萃取分离	119
5.3.2 芳香胺类废水的萃取处理技术	125
5.4 有机磷酸类废水的萃取处理技术	127
5.5 含两性官能团有机物废水的萃取处理技术	128
5.5.1 对氨基酚废水的萃取处理技术	129
5.5.2 氨基苯甲酸的萃取处理技术	135
5.5.3 氨基苯磺酸的萃取处理技术	137
参考文献	143
第六章 有机废水萃取置换-生物降解耦合技术	145
6.1 有机废水萃取置换概念的提出	145
6.1.1 有机物的生物降解性	145
6.1.2 有机物生物降解性的表征方式	146
6.1.3 有机废水处理的萃取置换概念	148
6.2 常用萃取剂的生物降解性能	151
6.2.1 单一组分萃取剂的生物降解性	152
6.2.2 混合萃取剂的生物降解性	154
6.3 萃取置换-生物降解耦合技术的应用	156
6.3.1 难降解有机农药废水的萃取置换	156
6.3.2 乙草胺废水的萃取置换	159
6.3.3 取代苯胺类废水的萃取置换	161
参考文献	166
第七章 有机废水处理的其他萃取新技术	167
7.1 液膜分离技术	167
7.1.1 概述	167
7.1.2 液膜分离技术原理	169
7.1.3 液膜分离过程的传质推动力	172
7.1.4 液膜分离过程的影响因素	174
7.1.5 液膜分离的工艺流程	183
7.1.6 液膜分离技术在废水治理中的应用前景	184
7.1.7 液膜分离过程的技术经济评价	187
7.2 膜萃取技术	188
7.2.1 概述	188
7.2.2 膜萃取技术原理	190
7.2.3 膜萃取过程的影响因素	193

7.2.4	膜萃取的工艺流程	196
7.2.5	膜萃取技术的应用前景	198
7.2.6	膜萃取技术付诸实施的关键	202
参考文献		203
第八章 有机废水萃取处理的技术经济评价		206
8.1	技术经济评价概述	206
8.2	技术经济的动态评价方法及净现值计算	207
8.2.1	技术经济的动态评价方法	207
8.2.2	净现值的计算	208
8.3	萃取法处理有机废水的技术经济分析	209
8.3.1	络合萃取法处理含酚废水的工艺流程	210
8.3.2	络合萃取法处理含酚废水项目的净现值计算	210
8.3.3	生化法处理含酚废水的工艺流程及假设	212
8.3.4	生化法处理含酚废水项目的净现值计算	214
8.3.5	萃取法及生化法处理含酚废水项目的技术经济分析	215
8.4	萃取置换-生物降解法处理有机废水的技术经济评价	219
8.4.1	萃取置换-生物降解法处理乙草胺废水的工艺流程	220
8.4.2	萃取置换-生物降解法处理乙草胺废水项目的净现值计算	220
8.4.3	萃取置换-生物降解法处理乙草胺废水项目的技术经济分析	221
8.5	有机废水处理工艺技术经济分析方法的拓展	223
8.5.1	有机废水处理工艺技术经济分析方法的一般性框图	223
8.5.2	模型参数的变更	223
参考文献		225

第一章 有机废水的来源及特性

随着生产的发展和科学技术的进步，人类获得的物质越来越多。在各类物质生产中，化学品的发展尤为迅猛。据查，美国《化学文摘》登记编号的化学品已超过 700 万种，并以每年 1000 种的速度增长着^[1]。化学品的生产丰富了人类物质世界，给人类带来巨大的利益和享受。据测算，当今世界人类财富的 50% 源于化学品，人类宛如生活在化学品的世界中。然而，不少化学品有毒有害，会给环境和人体健康带来巨大的危害。如果一味地追求眼前利益，不顾其危害，不加限制地生产和滥用化学品，势必会使一些有毒化学品大量进入环境，日积月累，终会成大患。据统计，进入环境的化学品已有 10 万种。污染环境的有毒化学物质称为有毒化学物或有毒污染物。例如，当水体中的酚含量为 0.1~0.2mg/L 时，鱼肉就有异味，不能食用；当水体中的酚含量为 1~10mg/L 时，鱼类就会中毒死亡^[2]。现代医学证明，即使在低浓度下，有毒有机物也可能对人体健康和环境造成严重的甚至是不可逆的影响。有一些有毒污染物难于降解，并具有生物积累性和三致作用（致癌、致畸、致突变）或慢性毒性，而且分布面极广。科学技术的发展不仅增强了人们的环境意识，深化了人们对有毒污染物潜在危险性的认识，而且为人们控制有毒污染物的污染创造了机会。

1.1 废水水质指标及排放控制标准

我国的水污染状况十分严重，七大水系、湖泊、水库、部分地区地下水和近海海域受到不同程度的污染^[3]。为了控制水污染，保护江河、湖泊、运河、渠道、水库和海洋等地面水体以及地下水水质，保障人体健康，维护生态平衡，促进国民经济和城乡建设的健康发展，根据《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国

水污染防治法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，我国于1988年制订了《污水综合排放标准》(GB 8978—88)，并于1996年进行了修订。

根据1996年修订后的《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)，按地面水域使用功能和污水排放去向，对向地面水域和城市下水道排放的污水分别执行一级、二级、三级标准，部分节录见表1-1。

表 1-1 污水综合排放标准 (节录) 污染物单位/(mg/L)

污 染 物	适 用 范 围	一级标准	二级标准	三级标准
pH 值	一切排污单位	6~9	6~9	6~9
色度(稀释倍数)	染料工业	50	180	
	其他	50	80	
悬浮物	采矿、选矿、选煤工业	100	300	
	边远地区沙金选矿	100	800	
	脉金选矿	100	500	
	城镇二级污水处理厂	20	30	
	其他排污单位	70	200	400
BOD ₅	甘蔗制糖、苧麻脱胶、湿法纤维板工业	30	100	600
	甜菜制糖、乙醇、味精、皮革、化纤浆粕工业	30	150	600
	城镇二级污水处理厂	20	30	
	其他排污单位	30	60	300
COD _{Cr}	甜菜制糖、焦化、合成脂肪酸、湿法纤维板、染料、洗毛、有机磷农药	100	200	1000
	味精、乙醇、医药原料药、生物制药、苧麻脱胶、皮革、化纤浆粕工业	100	300	1000
	石油化工工业	100	150	500
	城镇二级污水处理厂	60	120	
	其他排污单位	100	150	500
石油类	一切排污单位	5	10	20
动植物油	一切排污单位	10	15	100
挥发酚	一切排污单位	0.5	0.5	2.0
甲醛	一切排污单位	1.0	2.0	5.0
苯胺类	一切排污单位	1.0	2.0	5.0
硝基苯类	一切排污单位	2.0	3.0	5.0

续表

污 染 物	适 用 范 围	一 级 标 准	二 级 标 准	三 级 标 准
阴离子表面活性剂 (LAS)	一切排污单位	5.0	10	20
有机磷农药(以P计)	一切排污单位	不得检出	0.5	0.5
乐果	一切排污单位	不得检出	1.0	2.0
对硫磷	一切排污单位	不得检出	1.0	2.0
甲基对硫磷	一切排污单位	不得检出	1.0	2.0
马拉硫磷	一切排污单位	不得检出	5.0	10
五氯酚及五氯酚钠 (以五氯酚计)	一切排污单位	5.0	8.0	10
可吸附有机卤化物 (AOX)(以Cl计)	一切排污单位	1.0	5.0	8.0
三氯甲烷	一切排污单位	0.3	0.6	1.0
四氯化碳	一切排污单位	0.03	0.06	0.5
三氯乙烯	一切排污单位	0.3	0.6	1.0
四氯乙烯	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
苯	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
甲苯	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
乙苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
邻-二甲苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
对-二甲苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
间-二甲苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
氯苯	一切排污单位	0.2	0.4	1.0
邻-二氯苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
对-二氯苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
对-硝基氯苯	一切排污单位	0.5	1.0	5.0
2,4-二硝基氯苯	一切排污单位	0.5	1.0	5.0
苯酚	一切排污单位	0.3	0.4	1.0
间-甲酚	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
2,4-二氯酚	一切排污单位	0.6	0.8	1.0
2,4,6-三氯酚	一切排污单位	0.6	0.8	1.0
邻苯二甲酸二丁酯	一切排污单位	0.2	0.4	2.0
邻苯二甲酸二辛酯	一切排污单位	0.3	0.6	2.0
丙烯腈	一切排污单位	2.0	5.0	5.0
总有机碳	苧麻脱胶工业	20	60	—
TOC	其他排污单位	20	30	—

注：其他排污单位：指除在该控制项目中所列行业以外的一切排污单位。

从表 1-1 可以看出,生产废水的排放不仅要控制特征污染物的浓度,而且要控制废水的 pH 值、总悬浮物、BOD₅ 和 COD_{Cr} 等指标。只注意到特征污染物的去除率,而对其他指标重视不够,对于工业废水的处理来说,是不完善的。

该标准还指出,“现有排污口应按水体功能的要求,实行污染物总量控制,以保证接纳水体水质符合规定用途的水质标准”。这就使部分企业靠稀释污水以达到浓度排放标准的做法从法制上得到了控制。

1.2 有机废水的来源、分类及特性

工业废水是造成环境污染的主要污染源,尤其是高浓度有机废水,不仅数量大、分布面广,而且由于大量有机物及有毒物质的存在,给环境带来了严重的污染和危害。

有机废水按其性质和来源大体可分为 3 大类。

① 易于生物降解的有机废水,一般来自以农牧产品为原料的工业废水,如食品工业废水。

② 有机废水中的有机物是可以生物降解的,但废水中尚含有其他有害物质,废水主要来自制药工业和部分化学工业。

③ 难于生物降解和含有有害物质的有机废水,主要来自有机化学合成工业,如染料工业、农药工业等。

鉴于我国水污染的严重状况,有机废水的治理已经成为环境、化工科研工作者的重要研究课题。

1.3 有机废水的一般处理方法

当前,国内外有机物废水的治理研究主要可分为生物降解法和物化法两大类。生物降解法就是利用好氧或厌氧微生物通过代谢作用把有机物降解为小分子物质或合成自身的物质,从而去除有机物污染的方法。物化法就是利用各种物理、化学手段将有机物分离或分解的方法,主要包括气提法、吸附法、萃取法、膜分离法、超声波法、光降解法、水解法、氧化法等。物化法既可以作为预处理手

段，又可以作为单一的处理手段。

1.3.1 生物降解法

生物降解法是利用微生物的代谢将有机物同化或分解的方法，主要分为好氧生物降解和厌氧生物降解。好氧生物降解就是微生物在氧存在的条件下，通过自身的代谢作用将有机物分解的过程。厌氧生物降解就是微生物在缺氧的条件下将有机物分解的过程，其产物主要是甲烷。有文献报道，厌氧条件下，微生物对氯代有机物有较好的分解作用。

一般说来，难降解有机物是不宜采用生物处理法处理的。另外，由于众多的化学品都是环境中原先不存在的，仅靠从自然界获得菌种往往降解活性有限。20 世纪 70 年代以来，一些研究者针对某些废水，分离选育出具有高降解活性的菌种进行培养并应用于废水处理，取得了良好效果。例如，利用连续流紫外诱变技术直接对活性污泥驯化培育，将这种污泥与普通驯化污泥进行比较，耗氧速率提高 81%，COD 去除率提高 54%。在苯酚浓度达到 1200mg/L 时，诱变活性污泥仍然显示出很高的降解活性，而普通的活性污泥在苯酚浓度为 300mg/L 时，活性就会受到明显的抑制作用^[4]。

通过改变废水的处理工艺，提高微生物的浓度和泥龄，也能够使原先难降解的有机物变得容易降解，从而增大难降解有机物的处理浓度。主要的研究有：将活性污泥工艺改变为 AS-PACT 工艺（投加活性炭的活性污泥法）、生物膜反应器、SBR（序批式生物反应器）工艺、升流式厌氧流化床等。

由于生物降解法的废水处理量大、运行费用低，在废水处理中得到了广泛应用。然而，由于一些物质生物降解性差，即使将菌种长时间驯化也难以达到去除的效果，或者进行生物处理要求的进水浓度太低而需要大倍数稀释。在这种情况下，必须采取物理或化学手段将这些物质除去。

1.3.2 物理化学处理方法

对于一些有机污染物，由于其自身的毒性或结构的稳定性，微生物往往难于将其降解，必须采用其他物理的或化学的手段将它们

分解或去除。采用物理化学处理方法不仅要考虑有效性，而且要考虑经济合理性。在治理手段实施的过程中，经济性往往成为实施的制约因素。

(1) 气提法 对于挥发性的有机物，如乙酸，可以采用气提方法进行分离。但是，当乙酸浓度低时，乙酸和水的相对挥发度接近于1，传统的气提方法并非好的选择。对于非挥发性有机物稀溶液，气提方法更是不可行的。

(2) 吸附法 吸附法就是利用活性炭、大孔吸附树脂等具有较大比表面积的物质吸附水中的有机物，使水得以净化的方法。国内的科研工作者曾进行了利用活性炭吸附处理有机磷农药废水的研究^[5]，结果表明，活性炭对水中的含磷有机物和对硝基苯酚具有良好的去除效果，水的COD值有大幅度降低。但活性炭的价格较贵，吸附的选择性差，再生时对设备的要求较高，且再生后吸附能力下降，因此，很少利用活性炭进行废水处理。由于大孔吸附树脂的分子上可以加入活性基团，与被吸附的物质发生化学作用，选择性较好，再生也比较容易，在化工生产废水，尤其是含酚废水的处理方面有一定的应用。当前，大孔吸附树脂除酚的研究主要集中在吸附和脱附条件的优化、吸附机理的探讨方面，以期达到较高的社会效益。

(3) 溶剂萃取法 溶剂萃取是一种重要的化工单元操作，它是利用溶质在两种互不相溶（或部分相溶）的液相之间分配的不同来实现液体混合物分离的。溶剂萃取可以根据分离对象及要求，选择适当的萃取剂和流程，具有适应性强和分离效果好等优点。溶剂萃取通常在常温或较低温度下进行，能耗比较低，易于实现连续化操作。溶剂萃取法是一种常见的有机废水处理方法。

溶剂萃取一般可分为物理萃取和化学萃取两大类。物理萃取是基本上不涉及化学反应的物质传递过程，它利用溶质在两种互不相溶的液相中不同的分配关系将其分离开来。依据“相似相溶”规则，在不形成化合物的条件下，溶质与溶剂的分子大小与组成结构愈相似，它们之间的相互溶解度就愈大。物理萃取过程一般适合于

回收和处理亲油性较强的溶质体系。与物理萃取方法不同,对于许多液-液萃取体系,多伴有化学反应,即存在着溶质与溶剂之间的化学作用。这类伴有化学反应的过程一般称作化学萃取。20 世纪 80 年代初, C. J. King 等提出了基于可逆络合反应的分离方法^[6,7]。在基于可逆络合反应的萃取工艺中,溶液中的待分离组分与含有络合剂的萃取溶剂接触,络合剂与待分离溶质反应生成络合物,并使其转移至萃取相内,达到分离的目的。第二步则是逆向反应,使萃取溶剂再生,溶质回收。络合萃取方法为提高高浓度有机废水的一次处理水平提供了可能的途径。

(4) 膜分离法 膜分离技术是近 30 年来发展较为显著的一种新型的分离技术,包括反渗透、电渗析、微滤、超滤等膜分离技术和液膜分离技术。膜分离为一物理过程,不需加入化学试剂,可避免分离过程中有效成分的变质。利用膜分离技术对有机废水进行有效治理的同时,还可以回收有价值组分。有资料报道,用膜法回收的有用成分的售价高于其回收费用。利用膜分离技术对有机废水进行治理已引起了国内外学者的极大兴趣,膜技术已经在印染、造纸等废水的治理中得到应用。膜分离的难点在于膜的堵塞、溶胀、传质通量小等。对于工业废水的治理而言,在进行膜分离前需要去除水中的固体颗粒物。液膜分离技术可分为支撑液膜和乳状液膜。支撑液膜就是把液体置于载体之上而形成的液膜。研究表明,液膜分离技术对水中的酚、氨有较好的去除效果。液膜分离的困难在于乳状液的稳定性及破乳的困难。

(5) 超声波法 超声波是一种不同于光和热的能量形式。它是利用波的压缩和扩张,在水中形成微小的气泡,由于波的压缩在气泡中产生瞬时高压和高温,使得蒸气中有 OH 自由基生成。该自由基的氧化性极强,可以将有机物分子破碎成小分子可降解物质。超声破碎水溶液中氯酚的研究表明,在酸性条件下,2-氯酚在超声波作用下可以迅速分解。利用超声技术处理水溶液中的酚类化合物、染料及农药的研究也多有报道。超声技术的能耗较大,噪声严重,处理大量的废水是否经济尚需进一步研究。