

生物柴油萃取高浓度吡啶废水

于凤文 姬登祥 艾 宁 计建炳*

(浙江工业大学化学工程与材料科学学院, 杭州 310032)

摘 要 农药、医药等行业的生产过程中产生含有高浓度吡啶的废水,采用溶剂萃取法萃取废水中的吡啶既可改善废水的可生化性,又可实现吡啶的循环利用。实验以生物柴油为萃取剂,讨论了体系的 pH 值、温度、相比及时间等条件对萃取分配系数(D)及吡啶去除率的影响。结果表明,较为适宜吡啶萃取的条件是:萃取时间为 30 min, pH 值为 6, 温度为 30 ℃, 相比为 1:1。在上述萃取条件下,生物柴油与吡啶水溶液进行六级错流萃取后,水中吡啶浓度从 15% 降至 0.84%, 吡啶去除率达到 94.40%。

关键词 生物柴油 吡啶 废水 萃取

中图分类号 X783 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)06-0762-03

Extraction of high concentrated pyridine in wastewater with bio-diesel

Yu Fengwen Ji Dengxiang Ai Ning Ji Jianbing

(College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

Abstract Pesticide and medicine production produces wastewater containing high concentrations of pyridine. Solvent extraction process of the wastewater can not only improve the biological ability of wastewater, but also make pyridine circular utilized. In this research bio-diesel acted as extractant and extraction conditions, such as contacting time, pH, temperature and phase ratio on pyridine distribution coefficient and removed ratio were tested. The optimal extraction conditions are as follows: phase contacting time 30 min, pH 6, temperature 30 ℃, phase ratio 1/1. The concentration of pyridine was decreased from 15% (wt%) to 0.84% (wt%), and the removal rate of pyridine in the water was up to 94.40% through six-stage cross current extraction under the optimal extraction conditions.

Key words bio-diesel; pyridine; wastewater; extraction

吡啶是一种极其重要的制药和化工原料。在农药、医药的生产过程中,会产生含吡啶 10% ~ 20% 的高浓度废水。吡啶有毒,具有显著但不是很强的碱性^[1],在环境中不易被生物降解^[2]。目前,有采用恒沸精馏法^[2,3]、加盐分相技术^[4]和溶剂萃取法^[2]回收吡啶的报道。溶剂萃取法与恒沸精馏法相比更加节能,与加盐分相法相比后续处理更为方便。溶剂萃取法的关键是萃取溶剂的选择,既要对待溶质有较大的溶解度,又要在水中几乎不溶,否则会造成溶剂损失,对水产生二次污染。

生物柴油^[5],又称脂肪酸甲酯,由天然油脂生产而成,既是一种可再生能源,又是一种优良的溶剂,尤其对含苯环类物质具有很好的溶解性能^[6],且在水中的溶解度极低。本研究以吡啶水溶液为研究体系,在不同的接触时间、温度、pH 和相比等萃取条件下,探讨生物柴油萃取分离吡啶水溶液的最佳条件。

1 实验部分

1.1 主要仪器及原料试剂

GC9790 气相色谱仪(Φ0.25 mm × 30 m 的 AC5 毛细管柱, FID 检测器), JHS-2/60 恒速数显搅拌机, HH-6 数显恒温水浴锅, JA2003N 电子精密天平, DL-1510 低温冷却液循环泵, 100 mL 分液漏斗, 精密 pH 试纸。

生物柴油(自制)。

吡啶废水:去离子水配制,浓度 15% (wt%), pH 7.4。

基金项目:浙江省科技厅重点资助项目(2006C21076)

收稿日期:2007-08-14; 修订日期:2008-01-11

作者简介:于凤文(1967~),女,副教授,博士,主要从事传质过程及设备等方面的研究。E-mail: yufw@zjut.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: jjb@zjut.edu.cn

1.2 实验方法

采用饱和 NaOH 和稀 H_2SO_4 水溶液调节吡啶溶液的 pH 值,以生物柴油为萃取剂,每次加料总体积为 50 mL。在一定温度下搅拌一定时间进行萃取实验,搅拌速度 250 r/min,使萃取达到平衡。静置分层后,取出水相和有机相,测定有机相中吡啶浓度(y),水相中吡啶浓度(x)由物料衡算法求得。

分配系数 D 为吡啶在有机相和水相的浓度之比: $D = y/x$ 。吡啶的去除率 E 为萃取前后水相中吡啶浓度(分别计为 x_1 、 x_2)之比: $E = (x_1 - x_2)/x_1 \times 100\%$ 。

1.3 分析方法

吡啶浓度的分析方法采用气相色谱(内标)法。

BOD₅ 测定采用稀释与接种(GB7488-87)法。

2 实验结果与讨论

2.1 两相平衡时间的确定

吡啶浓度为 15% (wt%), 温度为 30 ℃, 恒定 pH = 6 不变, 在油水相比为 1:1 (v:v) 的条件下, 测量分配系数 D 和去除率 E 随萃取时间的变化, 结果如图 1 所示。

实验结果发现, 随着萃取时间的延长, 吡啶去除率 E 不断提高, 萃取时间达到 30 min 以后, E 达到 38.88%, 且不再变化, 表明两相已达平衡。因此, 实验均采用 30 min 的萃取时间。

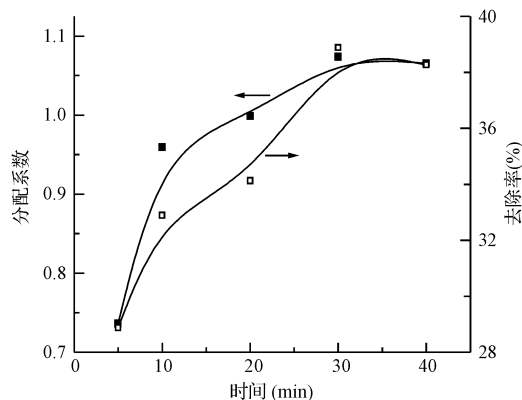


图 1 时间对萃取吡啶分配系数及去除率的影响

Fig. 1 Effect of time on pyridine distribution coefficient and removal rate

2.2 温度对分配系数的影响

吡啶浓度为 15% (wt%), 溶液 pH = 6, 油水相比为 1:1 (v:v), 萃取 30 min 取样, 考察温度对分配系数的影响。由图 2 可见, 在实验温度范围内, 30 ~

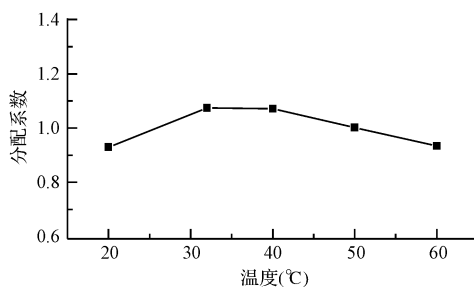


图 2 温度对萃取吡啶分配系数的影响

Fig. 2 Effect of temperature on pyridine distribution coefficient

40 ℃时, 具有较大的分配系数, 温度较高或较低均使分配系数下降。考虑实际操作条件, 萃取过程宜在 30 ℃ 的温度下进行。

2.3 酸度对分配系数和吡啶去除率的影响

吡啶浓度为 15% (wt%), 温度为 30 ℃, 油水相比为 1:1 (v:v), 考察不同 pH 值条件下生物柴油对吡啶的萃取。由图 3 可见, 在强酸性范围内 (pH ≤ 4), 萃取分配系数 (D) 很小。原因是吡啶为碱性物质, 在酸性溶液中, 部分吡啶与酸形成盐, 游离的吡啶浓度降低, 而生物柴油难于萃取吡啶盐, 因此, 当

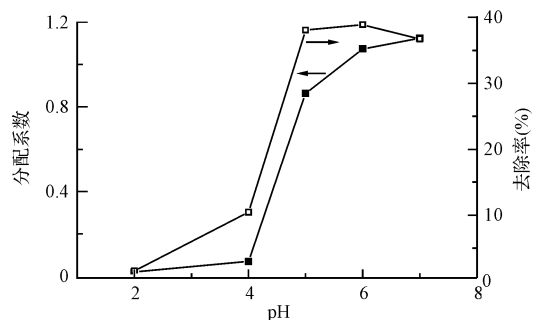


图 3 pH 对萃取吡啶分配系数及去除率的影响

Fig. 3 Effect of pH value on pyridine distribution coefficient and removal rate

pH ≤ 4 时分配系数小。当 pH > 4 以后, 分配系数迅速增大, 到达中性范围 (pH = 6 ~ 7) 时, 分配系数变化不大。实验中还观察到, 当 pH = 8 时, 生物柴油与吡啶-水溶液混合后, 出现乳化现象, 导致萃取过程不能进行。综合上述, 较为合适的 pH 值为 6。

2.4 相比对分配系数和吡啶去除率的影响

在萃取过程中, 相比是一个极其重要的操作参数, 它影响吡啶的去除率、分配系数、萃取级数以及萃取剂的再生费用。一般来说, 相比增加, 吡啶去除

率增加,分配系数减小,萃取剂的再生费用提高。因此应该有一个较为适宜的相比。

实验在吡啶浓度为 15% (wt%), 溶液 pH = 6 和温度 30 ℃ 的条件下进行, 萃取 30 min 取样。改变油水相比, 结果见图 4。随着 $V_{\text{油}}/V_{\text{水}}$ 的增加, 吡啶去除率不断提高, 而分配系数逐渐减小, 两条曲线在相比为 1 附近相交。相比从 1 到 2, 分配系数减少较少, 吡啶去除率却从 39% 提高到 55%, 但是随着相比的增加, 所得萃取相加倍, 再生所需能耗加倍。另一方面, 萃取剂用量 (相比) 增加, 虽然使吡啶去除率增加了 16%, 但这也可以通过增加萃取级数来弥补。因此适宜的相比取为 1。

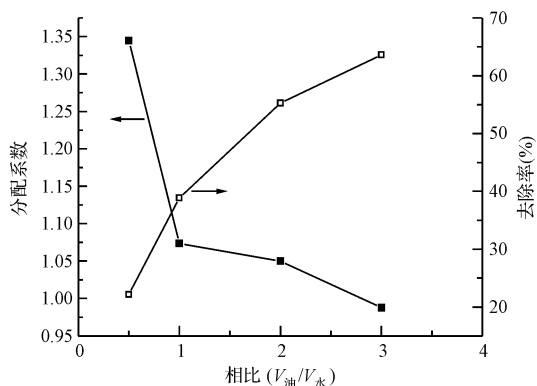


图4 相比对萃取吡啶分配系数及去除率的影响
Fig.4 Effect of phase ratio on pyridine distribution coefficient and removal rate

2.5 吡啶水溶液的六级错流萃取实验

吡啶浓度为 15% (wt%), 在 30 ℃ 和 pH = 6 条件下, 生物柴油与吡啶水溶液按相比 1:1 进行六级错流萃取, 结果见表 1。

表1 六级错流萃取吡啶水溶液的实验结果 (相比 1:1)

Table 1 Results of pyridine extraction through six-stage cross current contacts by bio-diesel (phase ratio 1:1)

萃取级数	水相吡啶浓度 (wt%)	pH	吡啶去除率 (%)	BOD ₅ (mg/L)
0	15.00	6	—	20 000
1	9.49	6	36.70	15 000
2	6.44	6	57.07	12 000
3	3.73	6	75.13	10 000
4	2.32	6	84.55	8 000
5	1.25	6	91.65	5 000
6	0.84	6	94.40	—

从表 1 可以看出, 随着萃取级数的增加, 水相中吡啶的浓度逐渐降低, 吡啶的去除率增加, 但吡啶去除率的增加幅度逐渐减少。经三级错流萃取, 水相中吡啶的去除率达到 75.13%。经六级错流萃取后, 吡啶浓度降至 0.84%, 水相中吡啶去除率达到 94.40%。

从表 1 还可看出, BOD₅ 从原来的 20 000 mg/L 降为五级萃取后的 5 000 mg/L, 即经过五级萃取后, 生物需氧量降低 75%。表明采用生物柴油为溶剂萃取废水中的吡啶可明显改善废水的可生化性。

3 结 论

(1) 生物柴油不仅是一种清洁能源, 而且也是一种优良的萃取剂。

(2) 以生物柴油为萃取剂, 采用溶剂萃取法处理吡啶水溶液的较适宜的条件为: 萃取时间为 30 min, pH 值为 6, 温度为 30 ℃, 相比为 1:1。在此条件下, 15% (wt%) 的吡啶溶液经一级萃取后, 水相浓度降至 9.49% (wt%), 吡啶去除率达 36.70%。

(3) 在 30 ℃、pH = 6、油水相比为 1:1 的条件下处理吡啶废水 30 min, 六级错流萃取后, 吡啶去除率达 94.40%。

(4) 采用溶剂萃取法萃取废水中的吡啶既可改善废水的可生化性, 又可实现吡啶的循环利用。

(致谢: 感谢李文艳、张宇波、李兴起三位同学参加实验工作。)

参 考 文 献

- [1] 王箴主编. 溶剂手册. 北京: 化学工业出版社, 1979. 271
- [2] 匡蕾, 李明. 用恒沸精馏技术从工业废水中回收吡啶. 农药, 2005, 44(2): 69 ~ 71, 92
- [3] 王吉红, 王涛, 唐恒丹, 等. 共沸法回收吡啶的研究和设计. 化学工程, 2005, 33(8): 5 ~ 7
- [4] 许文友, 袁希钢. 用氟化钾水溶液从制药废液中回收吡啶. 环境科学与技术, 2004, 27(1): 59 ~ 61
- [5] 盛梅, 郭登峰, 张大华. 大豆油制备生物柴油的研究. 中国油脂, 2002, 27(1): 70 ~ 72
- [6] 冯晓根, 唐志民, 于凤文, 等. 脂肪酸甲酯处理含苯胺工业废水. 化工时刊, 2006, 20(5): 37 ~ 39