

邻仲丁基苯酚萃取回收废水中二甲基甲酰胺

黎四芳, 陈 强, 许玉君, 刘 苗, 刘 磊
(厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用高沸点萃取剂邻仲丁基苯酚萃取回收废水中的二甲基甲酰胺。对质量浓度为 100 g/L 的模拟废水, 在 25 ℃ 下以邻仲丁基苯酚为萃取剂时分配系数可达 6.92 远高于低沸点溶剂氯仿萃取时的分配系数 0.91。在相比 1:1 (体积比), 单级萃取时, 萃取率即高达 87.54%。3 级萃取时, 废水中 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 质量浓度从 100 g/L 降低至 2.44 g/L。在邻仲丁基苯酚中加入稀释剂可改善澄清分层速度。

关键词: 二甲基甲酰胺; 溶剂萃取; 邻仲丁基苯酚

中图分类号: TQ 028.3 文献标识码: A 文章编号: 1005-9954(2010)10-0110-03

Recovery of dimethylformamide from wastewater by solvent extraction with *o*-sec-butyl phenol

LI Si-fang, CHEN Qiang, XU Yu-jun, LIU Miao, LIU Lei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China)

Abstract High boiling-point solvents, *o*-sec-butyl phenol was applied to recover dimethylformamide (DMF) from their aqueous solutions by liquid-liquid extraction. The feasibility and conditions of this technology were studied. For the wastewater with DMF mass concentration of 100 g/L, the partition coefficient of *o*-sec-butyl phenol at 25 ℃ is 6.92, which is far greater than 0.91 of low point extractant chloroform. DMF extraction rate reaches 87.54% after the first stage extraction at phase ratio 1:1 (volume ratio). DMF mass concentration in raffinate is decreased from 100 g/L to 2.44 g/L after the third stage extraction. Adding diluent to *o*-sec-butyl phenol can improve the rate of phase separation.

Key words dimethylformamide; solvent extraction; *o*-sec-butyl phenol

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 具有很强的溶解能力, 有“万能溶剂”之称。DMF 广泛应用于医药、农药、食品添加剂、皮革等工业领域。由此产生了大量含 DMF 的工业废水。研究如何回收和处理废水中 DMF 对降低生产成本和保护环境都有十分重要的意义。

目前回收或处理废水中 DMF 的方法: 减压精馏法^[1], 化学水解法, 活性炭吸附-二氯甲烷再生法^[2] 以及生化法。减压精馏法是工业上回收 DMF 的主要方法, 但是当废水中 DMF 浓度 < 10% 时, 采用该法能耗太大, 成本太高。而化学法、生化法和吸附法只适合处理含微量 DMF 的废水。为节省能耗, 国内外相继研究开发了氯仿萃取法回收 DMF 的新工艺^[3-5]。但是该工艺存在几个缺点: ①由于氯仿沸点很低, 在回收溶剂过程中损失很大; ②萃取后的有机相进行精馏时会产生少量的氯化氢, 造成设备腐蚀;

③萃取分配系数很低, 因而需采用大量的溶剂和很多的萃取级数。本文为克服以上缺点, 研究开发高沸点的溶剂萃取回收 DMF, 所选萃取剂邻仲丁基苯酚的沸点为 227 ℃, 比 DMF 的沸点 (153 ℃) 高 74 ℃, 萃取后的有机相只需蒸出 DMF 即可循环使用, 而不需蒸出溶剂。

1 实验部分

1.1 试剂

二甲基甲酰胺、三氯甲烷、邻仲丁基苯酚: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器

THZ-82 型恒温水浴振荡器, 756 型紫外可见分光光度计, COD 测定装置, 250 mL 分液漏斗若干。

1.3 分析方法

分光光度法测定 DMF 质量浓度 ρ DMF 和碱

性盐酸羟胺反应生成异羟肟酸, 异羟肟酸与三价铁离子反应生成红棕色的化合物, 在波长 494 nm 下测定其吸光值 A 。标准曲线如图 1 所示。

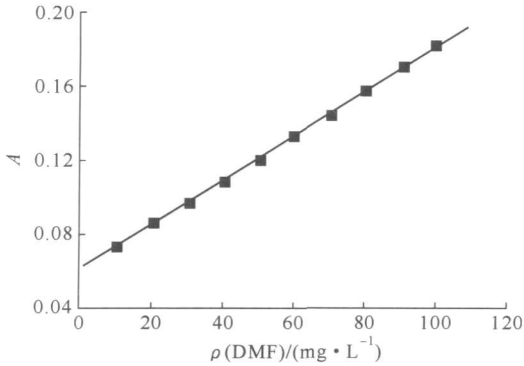


图 1 DMF 质量浓度与吸光值标准曲线

Fig 1 Standard curve for absorbance vs DMF mass concentration

回归方程: $y = 0.0012x + 0.0621$; 相关系数为 0.9971。可见 DMF 质量浓度与吸光值线性关系良好, 可以用来准确测定 DMF 溶液的质量浓度。

2 结果及讨论

2.1 萃取剂的筛选

配制质量浓度 100 g/L 的 DMF 水溶液作为模拟废水进行萃取研究。在温度 25 °C、相比 $V = 1:1$ (体积比) 的条件下分别测定了不同的萃取剂对 DMF 的分配系数 D , 结果如表 1 所示。

表 1 25 °C 时以不同萃取剂萃取时的分配系数

Table 1 Partition coefficient for different extractants at 25 °C

萃取剂	氯仿	苯乙酮	环己烷	正辛酸	邻仲丁基苯酚
D	0.91	0.21	0.04	0.18	6.92

由表 1 可见, 以邻仲丁基苯酚为萃取剂时对 DMF 的分配系数大大高于氯仿等萃取剂。萃取相通过蒸馏回收 DMF 和萃取剂。萃取及溶剂回收过程中邻仲丁基苯酚基本不损失, 但是氯仿损失较大, 每次损失大约 10%。造成氯仿损失的原因: ①少量的氯仿溶于水而不能回收; ②氯仿沸点 (61 °C) 较低, 挥发损失较大; ③氯仿的分解损失。而邻仲丁基苯酚沸点 (227 °C) 高, 在水中溶解度比氯仿小得多, 因而损失极小。与氯仿相比, 高沸点溶剂毒性小, 操作和使用安全。

2.2 萃取相对萃取效果的影响

在温度 25 °C、废水中 DMF 质量浓度 100 g/L

的条件下, 改变萃取相比进行单级萃取试验, 结果如图 2 所示。萃取率 E 为

$$E = \frac{m}{m'}$$

式中: m 为 DMF 在有机相中的总质量, m' 为 DMF 在二相中的总质量。

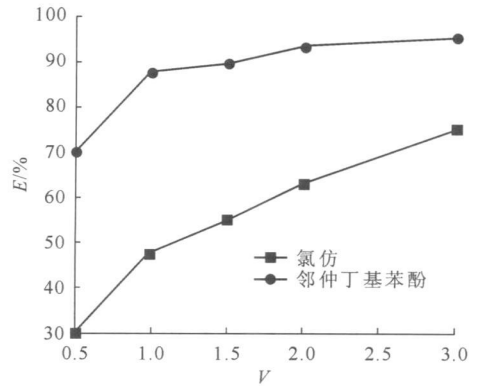


图 2 萃取相对 DMF 萃取率的影响

Fig 2 Effect of phase ratio on DMF extracted percentage

由图 2 可见, 在每一相比条件下, 邻仲丁基苯酚对 DMF 的萃取率大大高于氯仿。随着萃取相比的增大, 2 萃取剂对 DMF 的萃取率提高。对于氯仿, 需要较高的萃取相比才能有较高的萃取率, 但相比越大, 萃取剂用量就越大, 回收萃取剂所需能耗将成比例增大。而对于邻仲丁基苯酚, 在萃取相比为 1:1 时, 萃取率即高达 87.54%, 因此可在较小的萃取相比下操作, 节省萃取剂用量, 从而节省回收萃取剂所需能耗。

2.3 萃取级数对萃取效果的影响

单级萃取不完全, 工业上一半采用多级萃取。因此, 以邻仲丁基苯酚为萃取剂采用多级错流流程考察了在不同的萃取相比条件下萃取级数对萃取效果的影响, 结果如表 2 所示。

表 2 萃取级数对萃余液中 DMF 质量浓度的影响

Table 2 Effect of extraction stages on DMF mass concentration in raffinate

V	$\rho(\text{DMF}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$		
	第 1 级	第 2 级	第 3 级
0.5:1	29.96	12.69	8.10
1:1	12.46	4.27	2.44
1.5:1	10.38	2.27	1.22
2:1	6.62	2.06	1.02
3:1	4.40	1.85	1.02

由表 2 可见, 在萃取相比为 1:1 时, 3 级萃取即

可使废水中 DMF 的质量浓度从 100 g/L 降低至 2.44 g/L。该质量浓度能满足后续活性炭吸附处理的要求。

2.4 稀释剂的影响

由于萃取剂邻仲丁基苯酚的密度与水接近,混合后澄清分层较慢,为此分别加入稀释剂环己烷和正辛醇,将萃取剂配成一定浓度的溶液,以提高澄清分层速度,结果如图 3 所示。

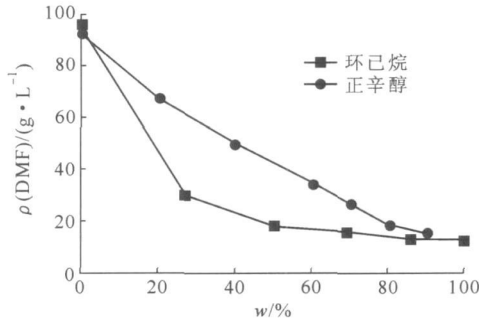


图 3 萃取剂质量分数对萃余相中 DMF 质量浓度的影响
Fig 3 Effect of extractant mass fraction on DMF mass concentration in raffinate

由图 3 可见,在邻仲丁基苯酚中加入环己烷稀释剂比正辛醇效果要好。使用环己烷稀释剂时,当萃取剂质量分数在 50% 以上时,萃取效果与 100% 邻仲丁基苯酚相差不大,而相分离速度大大提高。

2.5 萃取剂对废水 COD 的影响

为了考察邻仲丁基苯酚萃取时是否造成 2 次污染,将萃余液稀释一定倍数测定其 COD,同时配制不同质量浓度的 DMF 水溶液,稀释同样倍数后测定其 COD,试验结果如图 4 所示。

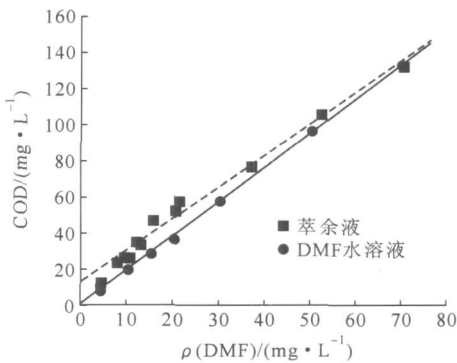


图 4 废水中 DMF 质量浓度对 COD 的影响
Fig 4 Effect of DMF mass concentration in waste water on COD

从图 4 可以看出,萃余液的 COD 与 DMF 质量浓度基本成线性关系;废水中 DMF 的质量浓度与 COD 成良好线性关系。萃余液的 COD 虽然略高于同等 DMF 质量浓度下的水溶液,但差别不大,表明萃取剂对萃余液的 COD 的影响不大。经过萃取之后,废水中的 COD 随 DMF 质量浓度的降低而成比例地降低。

2.6 后处理

多级萃取之后的萃余液中 DMF 质量浓度仅为 1—2 g/L,适合用活性炭柱处理。低质量浓度的 DMF 用活性炭吸附-二氯甲烷再生法处理是较为成熟的技术。经活性炭处理之后,废水中的 COD 低于 100 mg/L,达到国家一级排放标准。饱和活性炭柱经二氯甲烷再生、热空气活化后循环使用,效果基本不变。

3 结论

采用高沸点的溶剂邻仲丁基苯酚回收废水中 DMF 可克服氯仿萃取工艺的缺点,且萃取效果远比氯仿好,在萃取相比为 1:1 时,3 级萃取即可使废水中 DMF 的质量浓度从 100 g/L 降低至 2.44 g/L。结合活性炭吸附-二氯甲烷再生法进行后处理,既能回收废水中 DMF,又能使废水达到国家一级排放标准,具有很好的开发应用前景。

参考文献:

- [1] 王伯平,魏鹏程. DMF 回收设备的节能探讨 [J]. 聚氨酯工业. 2002, 17(4): 40-46
- [2] 乌锡康. 有机废水治理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998
- [3] BASHFORD L A A. Process for the recovery of dimethylformamide from its aqueous solutions GR 715839 [P]. 1954-09-22
- [4] ERNST P. Process of refining dimethylformamide US 2829088 [P]. 1958-04-01
- [5] BASF AG. Isolation of lower alkyamides from their aqueous solutions GR 1589793 [P]. 1981-05-20
- [6] 胡湖生, 杨明德, 叶血清, 等. 萃取-吸附法处理二甲基甲酰胺 (DMF) 废水的实验研究 [J]. 环境科学研究. 2004 17(4): 40-43