固定床气化废水溶剂萃取脱酚试验研究

王吉坤[1,2],吴立新[3],董卫果[1,2]
(1. 煤炭科学技术研究院有限公司,北京 100013; 2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室,北京 100013;
3. 煤炭科学研究总院 煤炭战略规划研究院,北京 100013)

摘 要: 为确定溶剂萃取固定床气化含酚废水的最佳工艺条件,采用磷酸三丁酯(TBP)为络合剂,研究了不同种类稀释剂(磺化煤油、石油醚、苯、正辛醇)、剂/水体积比(萃取剂体积与废水体积之比)、萃取级数及 pH 值对萃取效果的影响;同时研究了碱液浓度、反萃取相比及反萃取级数对反萃取效果的影响,并确定出了最佳的萃取及反萃取工艺条件;最后从微观角度探讨了络合萃取过程的机理,并确定了络合萃取的缔合方式。试验结果表明:选择体积分数 40%TBP-60%正辛醇为萃取剂,pH≤7,剂/水体积比≤1∶3,经 4 级错流萃取后萃取率稳定在 91%以上;NaOH 质量分数为 10%,反萃取相比≤1∶3,经 4 级错流反萃取后反萃取率稳定在 94%,萃取机理研究发现 TBP 萃取酚为氢键缔合方式。

关键词: 固定床气化;气化废水;废水处理;含酚废水;萃取工艺;萃取机理
中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336(2016)10-0188-07

Study on solvent extraction dephenolization of waste water from fixed bed gasification

Wang Jikun[1,2], Wu Lixin[3], Dong Weiguo[1,2]
(1. *China Coal Research Institute, Beijing* 100013, *China*; 2. *State Key Lab of Coal Resources High Efficient Mining and Clean Utilization, Beijing* 100013, *China*; 3. *Research Institute of Coal Strategic Planning, China Coal Research Institute, Beijing* 100013, *China*)

Abstract: In order to determine an optimum technique to extract phenol waste water from fixed bed gasification with a solvent, a tributyl phosphate(TBP) as the complex was applied to study the different type diluents(sulphonated kerosene, petroleum ether, benzene and octanol), solvent and water ratio(extractant volume and waste water volume ratio), extraction series and pH affected to the extraction effect. Meanwhile, a study was conducted on the alkali solution concentration, back extraction phase ratio and back extraction series affected to the extraction effect. The optimum extraction and back extraction conditions were determined. Finally, from a microcosmic view, the paper discussed the mechanism of the complex extraction process and determined the association mode of the complex extraction. The results showed the 40% TBP-60% octanol was selected as an extractant with pH ≤ 7 and a solvent and water ratio ≤1∶3, after the four grade cross-flow extraction, the extraction rate was stabilized over 91%. The NaOH concentration was 10% and the back extraction phase ratio was ≤ 1∶3. After four grade cross-flow extraction, the back extraction rate was stabilized over 94%. Meanwhile, with the study on the extraction mechanism, the phenol extracted with TBP was found as a hydrogen association.

Key words: fixed bed gasification; gasification waste water; waste water treatment; phenol waste water; extraction technique; extraction mechanism

0 引 言

固定床气化具有技术成熟、投资费用低及产气(甲烷)量大的优点,使其成为制备天然气的主要气化方法,但同时也产生了大量高浓度难降解有毒有害的废水[1-2]。据统计,每气化 1 t 煤,产生 0.8~1.2 m^3 的废水,其废水水质复杂,含有酚类、高浓度氨氮、石油类、氰化物、悬浮物及杂环化合物等[3],其中的酚是一

收稿日期: 2016-04-10; **责任编辑:** 代艳玲 **DOI:** 10.13199/j.cnki.cst.2016.10.034
基金项目: 国家国际科技合作专项资助项目(2015DFG61830);国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2015AA050501)
作者简介: 王吉坤(1989—),男,山东聊城人,硕士研究生。Tel:010-84261629,E-mail:304336935@qq.com
引用格式: 王吉坤,吴立新,董卫果,等.固定床气化废水溶剂萃取脱酚试验研究[J].煤炭科学技术,2016,44(10):188-194.
Wang Jikun, Wu Lixin, Dong Weiguo. Study on solvent extraction dephenolization of waste water from fixed bed gasification[J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(10): 188-194.

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

种原型质毒物,对各种生物个体都有毒害作用[4],且酚类物质对水体水源、水生生物、农作物也会产生严重的影响,是美国环保署(EPA)列出的 129 中优先控制的污染物之一[5],在我国,环保法规规定工业污水的单元酚一级排放标准为 0.5 mg/L; 生活饮用水的单元酚含量须小于 0.002 mg/L[6-7]。固定床气化废水中的酚主要分为单元酚及多元酚,其中单元酚(苯酚为主)质量浓度为 2 900~3 900 mg/L,多元酚质量浓度为 1 600~3 600 mg/L,占总酚质量浓度的 1/3~1/2。目前工业上多采用物理萃取法进行酚的回收,采用的萃取剂主要有甲基异丁基甲酮(MIBK)及二异丙醚(DIPE)。但这些溶剂对多元酚萃取效果较差,DIPE 对多元酚萃取率为 60%[8],MIBK 对多元酚萃取率为 80%~88%[9-10],而且存在萃取剂价格昂贵,萃取过程中萃取剂损失严重以及易产生二次污染等问题。络合萃取法是近年来研究的热点,基于可逆络合反应的高效性和高选择性,待分离溶质与络合萃取剂接触,溶质与络合萃取剂反应生成络合物转移到萃取相中,从而实现分离溶质的目的。不同于物理萃取的"相似相溶"原则,络合萃取法对酚的萃取是通过化学反应实现的,因此对酚的萃取具有高效性和高选择性[11-13]。由于酚类化合物具有 Lewis 酸性,则相应的络合剂应具有 Lewis 碱性,即分为中性磷氧类和胺类络合剂。其中,中性磷氧类络合剂以磷酸三丁酯[14-17]为主,胺类络合剂以三辛胺[18-20]、伯胺 N_{1923}[21]为主。由于中性磷氧类络合剂相比胺类络合剂易得,同时价格便宜,因此试验采用的络合剂为磷酸三丁酯。笔者采用络合萃取法对固定床气化含酚废水进行研究,在优选最佳络合萃取剂的同时,优化得到了最佳的萃取及反萃取工艺条件,最后从微观角度对络合萃取机理进行了探讨,确定了萃取剂与酚的缔合方式。

1　试验材料与方法

1) 试验试剂。络合剂: 磷酸三丁酯(TBP); 稀释剂: 磺化煤油、石油醚、苯、正辛醇; 单元酚测定所需试剂: 4-氨基安替比林、铁氰化钾、磷酸; 多元酚测定所需试剂: 溴标准溶液、硫代硫酸钠标准溶液、硫酸、淀粉; 反萃取所需试剂: 氢氧化钠。

2) 基本水质分析。试验萃取脱酚前须对废水的基本水质进行定量分析,采用紫外分光光度计对废水中氨氮、COD、BOD 浓度进行测定,采用红外测油仪对废水中的油含量进行测定。

3) 废水中酚含量分析。试验过程中对萃取后的"油相"采用安捷伦 7890A 气相色谱仪进行酚含量分析,色谱柱为 DB-Petro,呈弱极性,毛细管柱; 检测器为 FID 检测器。定量分析法采用外标法,即标准曲线法。

4) 络合萃取脱酚流程。对采集的气化废水通过滴加 H_2SO_4的方式将废水调节至酸性或中性,随后采用真空抽滤泵将水中悬浮物分离出来,对预处理后的水在一定条件下依次进行萃取及反萃取试验,确定最佳的反应条件,最后采用红外分析探讨 TBP 萃取酚的络合机理。络合萃取脱酚流程如图 1 所示。

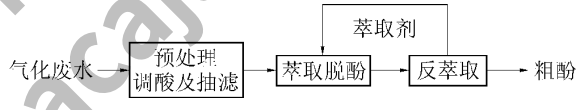


图 1　络合萃取脱酚流程

Fig. 1　Flowchart of complex extraction dephenolizing

2　结果与讨论

2.1　废水水质测定结果

1) 废水基本水质测定结果。试验采用某气化厂气化废水,其外观为深红色,有恶臭味。废水水质特征见表 1。由表 1 可知,固定床气化废水总酚质量浓度达 5 400 mg/L,酚含量较高。废水的可生化性 ρ(BOD)/ρ(COD) = 0.16<0.3(废水可生化性大于 0.3 时可认为满足生化进水的要求),因此废水进入生化处理之前必须有效脱除酚,以提高可生化性。废水中悬浮物质量浓度为 518 mg/L,含量较高,因此进行废水中有机物的测定及脱酚处理前须先过滤除去杂质。因为水样为除油脱酸脱氨后的废水,因此氨氮及石油类的含量较少。

表 1　气化废水水质特征

Table 1　Gasification plant waste water quality characteristics

水样	pH	质量浓度/(mg·L^{-1})							
		单元酚	多元酚	总酚	COD	BOD	氨氮	含油量	悬浮物(SS)
气化废水	8.63	4 100	1 300	5 400	14 500	2 300	272	23	518

万方数据 www.chinacaj.net

2) 废水酚含量测定结果。废水中酚定量分析色谱图如图 2 所示，结合气相色谱图数据，废水中酚含量定量分析结果见表 2。

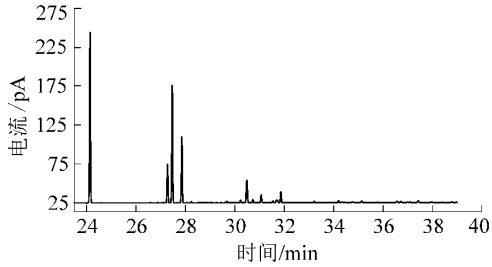


图 2　酚定量分析色谱图

Fig. 2　Quantitative analysis chromatogram of phenol

表 2　酚含量定量分析结果

Table 2　Quantitative analysis of phenolic content

序号	组分	质量分数/%	序号	组分	质量分数/%
1	苯酚	21.39	8	2,4-二甲酚	0.58
2	邻甲酚	4.85	9	对乙酚	0.89
3	间甲酚	15.33	10	2,6-二甲酚	1.97
4	对甲酚	8.52	11	2,3-二甲酚	0.33
5	邻乙酚	1.87	12	3,4-二甲酚	1.44
6	2,5-二甲酚	0.77	13	2-萘酚	0.76
7	间乙酚	2.75	—	—	—

由图 2 和表 2 可看出，废水中的酚主要为一元酚及二元酚，且主要以一元酚为主，一元酚主要为挥发酚，包括苯酚及其同系物，二元酚为难挥发酚，主要包括苯二酚及其同系物，通过酚定量分析色谱图鉴别出的酚质量分数达 61.45%，未鉴别出的物质质量分数达 38.55%。

2.2　最佳稀释剂的确定

分别采用磺化煤油、石油醚、苯及正辛醇作为稀释剂与 TBP 组成萃取体系，在 25 ℃对气化废水进行不同稀释剂的萃取试验与平衡分配系数计算，结果如图 3 所示。在一定条件下，萃取达到平衡后，萃取相中的溶质质量与萃余相中溶质质量之比即萃取平衡分配系数 D。

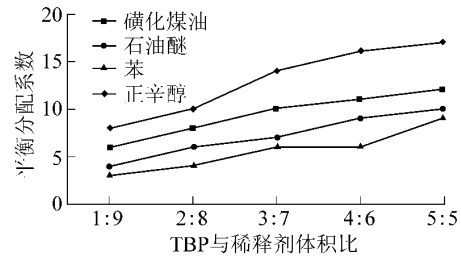


图 3　TBP 与稀释剂不同配比条件下萃取酚的平衡分配系数

Fig. 3　Equilibrium distribution coefficient at different volume ratio of TBP to diluent

从图 3 可看出：①不同稀释剂与 TBP 所组成的二元络合萃取剂随着 TBP 浓度的增加，萃取平衡分配系数增大，原因是 TBP 作为络合剂，在对酚萃取的过程中起着主要作用；②在相同配比下，不同的稀释剂与 TBP 组成的二元络合萃取剂所提供的萃取平衡分配系数不同，且平衡分配系数从大到小的顺序为：正辛醇>磺化煤油>石油醚>苯，原因是相比非极性稀释剂（磺化煤油、石油醚、苯），极性稀释剂（正辛醇）由于具有较强的极性可以更好地作为络合物的良好溶解介质，促进络合物在相际之间的转移；其次正辛醇具有极性，也能通过氢键的方式与酚结合，两者结合从对酚的平衡分配系数的影响要远大于非极性稀释剂，因此最佳的稀释剂为正辛醇；③TBP 与正辛醇组成的二元络合萃取剂在配比为 4∶6时，萃取平衡分配系数接近最大，若再增加 TBP 在络合萃取剂中的比例，会导致萃取剂黏度增大，进而萃取效率增速变缓甚至降低，因此试验以 40% TBP-60% 正辛醇作为萃取剂进行萃取脱酚试验研究。

2.3　最佳萃取条件的确定

1) 剂/水体积比对萃取效果的影响。25 ℃下，采用 40%TBP-60% 正辛醇溶液对预处理后的气化废水进行剂/水体积比（即萃取剂体积与废水体积之比）萃取脱酚试验，酚萃取率及相应的平衡分配系数如图 4 所示。

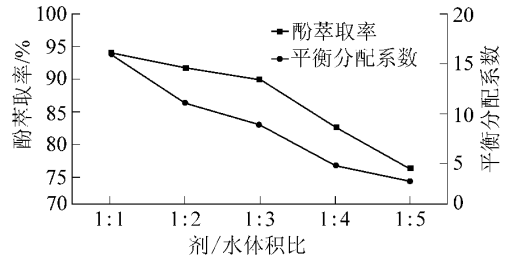


图 4　剂/水体积比对萃取脱酚效率及平衡分配系数的影响

Fig. 4　Effect of agent-water volume ratio on phenol removal efficiency and equilibrium distribution coefficient

从图 4 可看出：①剂/水体积比对酚萃取率及平衡分配系数的影响很大，随着剂/水体积比的减少，酚萃取率及相应的平衡分配系数大幅度下降；②当剂/水体积比≥1∶3 时，酚萃取率达到 90%以上，而当剂/水体积比<1∶3 时，酚萃取率显著下降；③剂/水体积比越大，酚萃取率越高，但萃取剂成本将会升高，从既保证高萃取率又保证低萃取剂成本的双重角度考虑，剂/水体积比选择为 1∶3。

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

2) pH 对萃取效果的影响。25 ℃条件下,采用 40%TBP-60%正辛醇溶液对预处理后的气化废水进行 pH 萃取脱酚试验,酚萃取率及相应的平衡分配系数如图 5 所示。

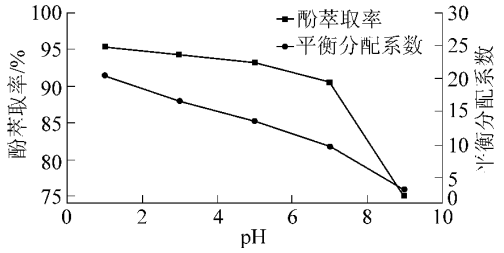


图 5　pH 对萃取脱酚效率及平衡分配系数的影响

Fig. 5　Effect of pH on phenol removal efficiency and equilibrium distribution coefficient

从图 5 可看出: ①pH 对酚萃取率及平衡分配系数的影响很大,随着 pH 的增大,酚萃取率及相应的平衡分配系数显著下降; ②当 pH≤7 时,酚萃取率达到 90%以上,而当 pH>7 时,酚萃取率显著下降,原因是酚在酸性乃至中性环境下主要以分子态存在,而在碱性条件下,酚将会发生解离,分子态的酚将解离为离子态($C_6H_5OH \rightarrow C_6H_5O^- + H^+$) ,而络合萃取剂只能萃取分子态的酚; ③pH 越小,酚萃取率越高,但 pH 的降低是通过增加 H_2SO_4 的加入量得以实现的,进而导致酸成本及后续硫酸盐含量的增加,因此从既保证高萃取率又保证低酸成本及后续低硫酸盐量的角度考虑,pH 选择为 7。

3) 萃取级数对萃取效果的影响。25 ℃下,采用 40%TBP-60%正辛醇溶液对预处理后的气化废水进行萃取级数萃取脱酚试验研究,酚萃取率及相应的平衡分配系数如图 6 所示。

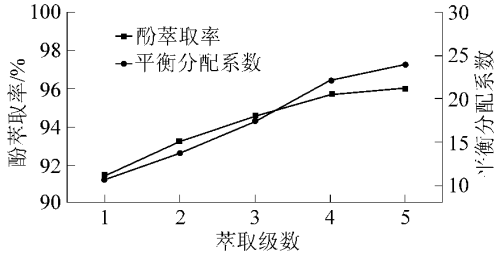


图 6　萃取级数对萃取脱酚效率及平衡分配系数的影响

Fig. 6　Effect of extraction stages on phenol removal efficiency and equilibrium distribution coefficient

从图 6 可看出: ①萃取级数对酚萃取率及平衡分配系数的影响很大,当萃取级数≤4 时,萃取级数增大,酚萃取率及相应的平衡分配系数显著增加,但当萃取级数>4 时,酚萃取率基本维持稳定(96%左右) ; ②萃取级数越大,酚萃取率越高,从而使萃取成本降低,但是萃取级数增大会导致操作成本增加,因此从既保证高萃取率又保证低经济成本的角度考虑,萃取级数选择 4 级。

2.4　最佳反萃取条件的确定

1) NaOH 浓度对反萃取效果的影响。采用 40% TBP-60%正辛醇溶液对预处理后的气化废水进行萃取后,在 60 ℃下,对萃取相进行不同浓度 NaOH 的反萃取试验,结果如图 7 所示。

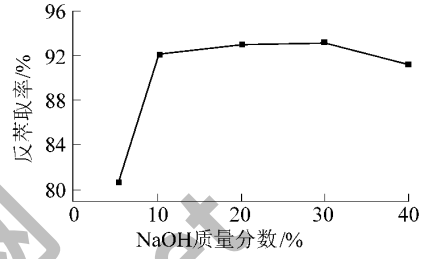


图 7　NaOH 浓度对反萃取率的影响

Fig. 7　Effect of concentration of NaOH on back extraction rate

从图 7 可看出,NaOH 浓度对反萃取率的影响很大,当 NaOH 质量分数<10%时,随着 NaOH 浓度提高,反萃取率显著增加; 当 NaOH 质量分数>10%时,反萃取率基本维持稳定(94%左右) ,但当 NaOH 质量分数为 40%时,反萃取率反而下降,原因是碱性增强后,反萃取出的酚浓度很高,使得待反萃的萃取相在水溶液中的溶解度增加,萃取剂夹带导致水相变浑浊,出现两相界面不清的现象。因此从保证高反萃取率及低 NaOH 用量的双重角度考虑,NaOH 质量分数选择为 10%。

2) 反萃取相比对反萃取效果的影响。采用 40% TBP-60%正辛醇溶液对预处理后的气化废水进行萃取后,在 60 ℃,采用质量分数 10%的 NaOH 溶液对萃取相进行反萃取,反萃取相比(碱液体积与萃取相体积之比) 对反萃取效果的影响如图 8 所示。

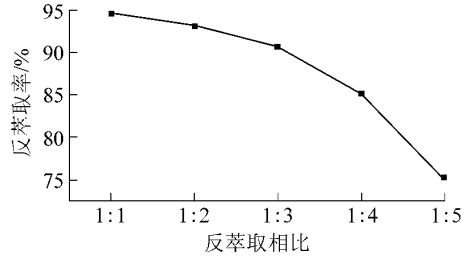


图 8　反萃取相比对反萃取率的影响

Fig. 8　Effect of back extraction ratio on back extraction rate

从图 8 可看出,反萃取相比对反萃取率的影响很

中国知网期刊网 www.chinacel.net

大，随着反萃取相比的降低，反萃取率显著下降；反萃取相比降低，所需的 NaOH 用量将会下降，但反萃取率将会下降，因此从保证高反萃取率及低 NaOH 用量的双重角度考虑，反萃取相比选择为1∶3。

3) 反萃取级数对反萃取效果的影响。采用 40%TBP－60%正辛醇溶液对预处理后的气化废水进行萃取后，在 60 ℃下，对萃取相进行反萃取级数的反萃取试验研究，结果如图 9 所示。

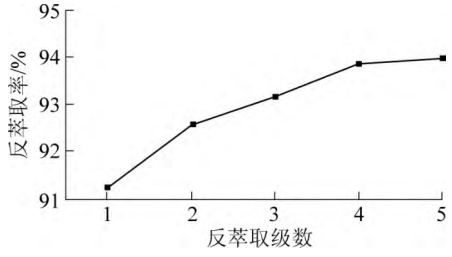


图 9　反萃取级数对反萃取率的影响

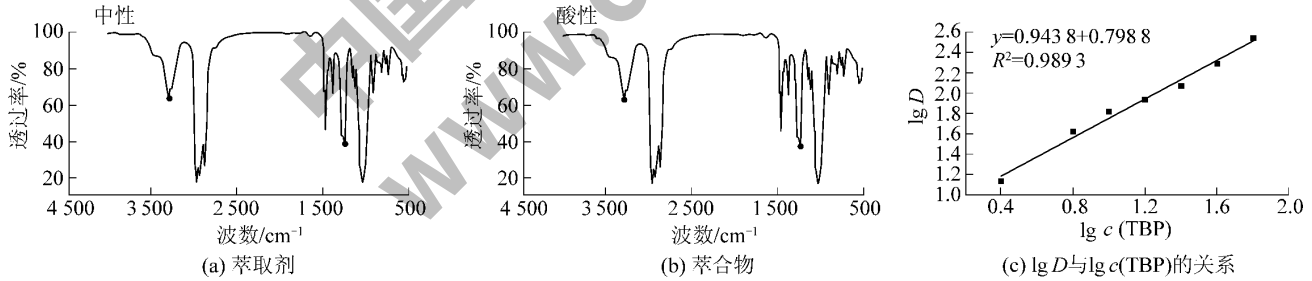
Fig. 9　Effect of anti-extraction stages on back extraction rate

从图 9 可看出，反萃取级数对反萃取率的影响很大，当反萃取级数≤4 时，萃取级数增大，反萃取率显著增加，但当萃取级数>4 时，反萃取率基本维持稳定(94%左右)；反萃取级数越大，反萃取率越高，从而使碱液成本降低，但反萃取级数增大会导致设备与操作成本的增加，因此从既保证高反萃取率又保证低经济成本的角度考虑，反萃取级数选择 4 级。

3　TBP 萃取酚类的机理分析

3.1　TBP 萃取单元酚的机理

为进一步研究 TBP 萃取单元酚的缔合历程及判定水相的酸碱度对酚缔合历程的影响，采用红外光谱法测定萃取剂 P═O 键及酚 OH 在萃取前后波数的变化从而确定缔合历程及相应的酸碱度对缔合历程的影响，萃取后红外谱图如图 10 所示。研究发现，在无负载的红外光谱图中 P═O 键的特征峰出现在波数 1 250.0 cm^{-1}处。在负载中性及酸性苯酚溶液达到平衡后的红外光谱图中 P═O 键的特征峰发生了较明显的位移，由原来的 1 250.0 cm^{-1}分别移至 1 234.6、1 228.8 cm^{-1}处。同时，在与 TBP 发生络合反应之前苯酚的羟基特征峰为3 353.9 cm^{-1}，在中性及酸性条件下反应达到平衡后苯酚的羟基特征峰也发生波数位移，向低波数移至 3 268.3、3 258.7 cm^{-1}处，说明酚 OH 发生了反应。通过红外谱图比较可以得出，磷酸三丁酯与苯酚的络合反应属于氢键缔合过程，同时经过比较发现水相酸度对 TBP 萃取过程的影响不显著。即不论在中性及酸性环境下，其生成的络合物均为$(C_4H_9O)_3PO\cdots H—O—Ar$，且缔合历程为：$(C_4H_9O)_3PO_{(o)} + ArOH_{(w)} = (C_4H_9O)_3PO\cdots H—O—Ar_{(o)}$，表明 TBP 在中性条件下即可达到较高的萃取效率。



(a) 萃取剂　(b) 萃合物　(c) lg *D*与lg *c*(TBP)的关系

图 10　苯酚萃取前后萃取剂的红外谱图及 lg *D* 与 lg *c*(TBP) 的关系

Fig. 10　Infrared spectroscopy of extraction agent before and after phenol extraction and relationship of lg *D* and lg *c*(TBP)

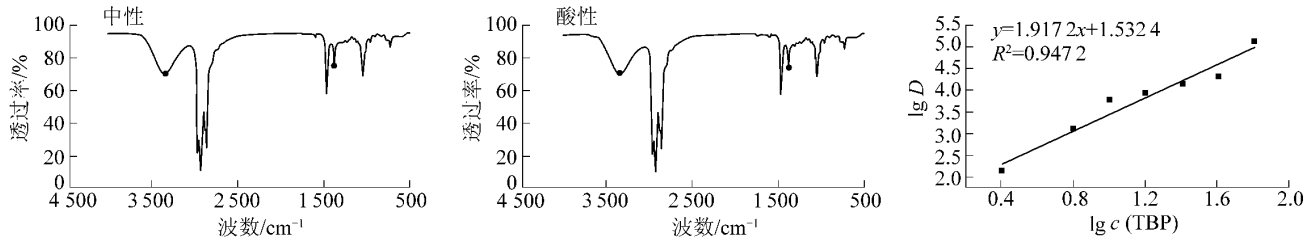
根据试验中所获得的不同含量 TBP+正辛醇萃取苯酚的平衡分配系数 *D* 值，采用双对数法，可以推定 TBP 与苯酚的组成，推定过程中忽略正辛醇对平衡分配系数的贡献。根据相同平衡水相溶质浓度下的平衡分配系数 *D* 值作 lg *D*－lg *c*(TBP) 的关系图(图 10c)，得到斜率近似为 1 的直线。这说明在低浓度区 TBP 与苯酚的络合物组成比为 1∶1，即 C_6H_6O·TBP。

3.2　TBP 萃取多元酚的机理

由于多元酚种类较多，笔者选择邻苯二酚作为考察对象对其进行萃取机理研究。通过采用红外光谱法测定萃取剂 PO 及酚—OH 键在萃取前后波数的变化从而确定缔合历程及相应的酸碱度对缔合历程的影响，萃取后红外谱图如图 11 所示。研究发现，在无负载的红外光谱图中 P═O 键的特征峰出现在 1 250.0 cm^{-1}处。在负载中性及酸性对苯二酚溶液达到平衡后的红外光谱图中 P═O 键的特征峰发生了较明显的位移，由原来的 1 250.0 cm^{-1}处分别移至 1 231.6、1 219.5 cm^{-1}处，并且吸收峰明显减小。同时，在与 TBP 发生络合之前邻苯二酚的羟

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

基特征峰为 3 450 cm^{-1}，在中性及酸性条件下反应达到平衡后邻苯二酚的羟基特征峰也发生了波数位移，分别向低波数移至 3 415.2、3 406.5 cm^{-1}，并且自由羟基振动变弱，说明酚 OH 发生了反应。通过红外谱图的比较可以得出，TBP 与邻苯二酚的络合反应属于氢键缔合过程，同时水相酸度对 TBP 萃取过程的影响不显著。即不论在中性及酸性环境下，TBP 与邻苯二酚的络合反应属于氢键缔合过程，且生成的络合物均为$(C_4H_9O)_3PO\cdots H—O—Ar$，缔合历程为: $2(C_4H_9O)_3PO_{(o)} + Ar(OH)_{2(w)} = 2(C_4H_9O)_3PO\cdots H—O—Ar_{(o)}$，表明TBP 在中性条件下即可达到较高的萃取效率。



(a) 萃取剂　(b) 萃合物　(c) lg D与lg c(TBP)的关系

图 11　萃取剂与邻苯二酚萃取后的红外谱图及 lg D 与 lg c(TBP) 的关系

Fig. 11　Infrared spectroscopy of extraction agent before and after catechol extraction and relationship of lg D and lg c(TBP)

根据试验中所获得的不同含量 TBP+正辛醇萃取邻苯二酚的平衡分配系数 D 值，采用双对数法，可以推定 TBP 与邻苯二酚的组成，推定过程中忽略正辛醇对平衡分配系数的贡献。根据相同平衡水相溶质浓度下的分配系数 D 值，作 lg D−lg c(TBP) 的关系图(图 11c)，得到斜率近似为 2 的直线。这说明在低浓度区 TBP 与邻苯二酚的络合物组成比为 2∶1，即 $C_6H_6O_2 \cdot 2TBP$。

3.3　TBP 萃取酚反应热机理分析

因萃取过程中压力 P 与体积 V 的改变很小，萃取热焓可近似于萃取能，依据克劳修斯−可拉佩龙方程可得萃取平衡常数 k 为

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1)$$

其中: ΔH 为反应过程焓变; R 为气体常数; T 为温度。在相同萃取条件下，萃取平衡分配系数 D 与萃取平衡常数 k 呈线性关系，因此可将式(1)积分为

$$\ln D = -\frac{\Delta H}{RT} + 常数 \quad (2)$$

根据试验所获得的不同温度下测定的平衡分配系数 D 值，以分配系数 D 值的对数与绝对温度的倒数作 ln D−1/T 图(图 12)，结合热力学公式: $\Delta G = -RT\ln k$ 与 $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$，进而可求出萃取过程的熵变 ΔS 和吉布斯自由焓变 ΔG，即得到 $-\Delta H/R = 821.03$，经计算得出萃取过程焓变 ΔH 为 −6.826 kJ/mol<0，为放热反应，即随着温度升高，萃取平衡常数减小，平衡分配系数减小，因此降低温度对萃取有利。由焓变数据可知: TBP 络合萃取酚为放热反应，在室温下萃取即可保持较高的萃取效率。

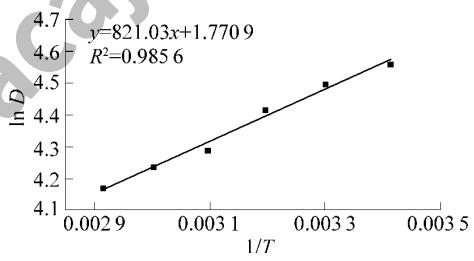


图 12　ln D 与 1/T 的关系

Fig. 12　Relationship of ln D and 1/T

4　结　　论

1) 通过不同稀释剂与 TBP 组成的二元络合萃取剂萃取脱酚的试验研究，得出与磺化煤油、石油醚及苯相比，正辛醇更适合作为稀释剂，同时与体积分数 40%TBP 组成的络合萃取剂萃取脱酚率及平衡分配系数更高。

2) 通过萃取脱酚的试验研究，确定了最佳的萃取及反萃取条件，最佳的萃取条件为: 剂/水体积比为 1∶3，萃取级数为 4 级，pH≤7; 最佳的反萃取条件为: 碱液质量分数为 10%，反萃取相比为 1∶3，反萃取级数为 4 级。

3) TBP 对单元酚及多元酚的萃取均为氢键缔合，与水相的酸碱度无关，因此 TBP 萃取脱酚时废水保持弱碱性即可。TBP 与苯酚的络合物组成比为 1∶1，TBP 与邻苯二酚的络合物组成比为 1∶2。

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

参考文献(References) :

[1] Li H Q,Han H J,Du M A,*et al*.Removal of phenols,thiocyanate and ammonium from coal gasification wastewater using moving bed biofilm reactor [J] . Bioresource Technology,2011,1029: 4667-4673.

[2] Li H Q,Han H J,Du M A,*et al*.Inhibition and recovery of nitrification in treating real coal gasification wastewater with moving bed biofilm reactor [J] . Journal of Environmental Science,2011,23: 568-574.

[3] 何　锋.煤化工废水的来源与特点及其相应的处理技术探究 [J] .科技视界,2012(23) : 320-321.
He Feng.Study on the source and characteristics of coal chemical wastewater and its treatment technology [J] .Science and Technology Vision,2012(23) : 320-321.

[4] 赵天亮,宁　平,陈芳媛.含酚废水治理技术研究进展 [J] .环境与健康杂志,2007,24(8) : 648-649.
Zhao Tianliang,Ning Ping,Chen Fangyuan.Situation and progress in treatment process of phenolic wastewater [J] .Journal of Environment and Health,2007,24(8) : 648-649.

[5] United State Environmental Protection Authority.Toxic Substances Control ACT(TSCA) [J] .USEPA,Washington,DC,1979.

[6] GB 8978—1996,污水综合排放标准 [S] .

[7] GB 5749—1985,生活饮用水卫生标准 [S] .

[8] 陈克玲.溶剂萃取含酚废水及萃取剂的选择 [J] .山西化工,1991(1) :51-54.
Chen Keling.Solvent extraction wastewater containing phenol and selection of extraction agent by extraction [J] .Shanxi Chemical Industry,1991(1) :51-54.

[9] 盖恒军,江燕斌,钱　宇,等.煤气化废水处理过程瓶颈及改进措施分析 [J] .化学工程,2007,35(8) : 57-60.
Gai Hengjun,Jian Yanbin,Qian Yu,*et al*.Analysis and debottlenecking retrofits for the coal-gasification wastewater treatment process [J] . Chemical Engineering(China) ,2007,35(8) : 57-60.

[10] 钱　宇,周志远,陈　赟,等.煤气化废水酚氨分离回收系统的流程改造和工业实施 [J] .化工学报,2010,61(7) : 1821-1828.
Qian Yu,Zhou Zhiyuan,Chen Yun,*et al*.Process retrofit and industrial implementation of phenol and ammonia recovery from coal-gasification wastewater [J] . CIESC Journal,2010,61(7) : 1821-1828.

[11] King C J,Hand book of parathion process technology [K] . New York: John Wiley & Sons,1987.

[12] 张华夏,程原小.有机羧酸稀溶液的络合萃取研究进展 [J] .安徽化工,2014,40(2) :3-5.
Zhang Huangxia,Cheng Yuanxiao.Progress of complexation extraction of carboxylic acid dilute solution [J] .Anhui Chemical Industry,2014,40(2) :3-5.

[13] 赵文生,孙　燕,冯　威.络合萃取法处理高浓度苯酚废水 [J] .山东化工,2015,44(17) :183-186.
Zhao Wensheng,SunYan,Feng Wei.The treatment of highly concentrated phenol-containing wastewater by complexation extraction [J] .Shandong Chemical Industry,2015,44(17) :183-186.

[14] 杨义燕,杨天雪,戴猷元,等.磷酸三丁酯对苯酚的络合萃取 [J] .环境化学,1995,14(5) : 410-416.
Yang Yiyan,Yang Tianxue,Dai Youyuan,*et al*.Extraction mechanism of phenol with tributylphosphate [J] .Environmental Chemistry,1995,14(5) : 410-416.

[15] 顾满刘,占　晶,刘　扬,等.炼油厂碱渣废水络合萃取法脱酚实验研究 [J] .环境科学与技术,2006,29(11) :31-33.
Gu Manliu,Zhan Jing,Liu Yang,*et al*.Dephenolization using complexation extraction method for treating waste alkaline liquor from an oil refinery [J] .Environmental Science and Technology,2006,29(11) :31-33.

[16] 刘春阳,刘　柳.催化裂化汽油碱渣酸化液络合萃取脱酚实验研究 [J] .污染防治技术,2009,22(5) :5-6.
Liu Chunyang,Liu Liu.Study on extraction by chemical complexation used in FCC caustic sludge acidification liquid [J] .Pollution Control Technology,2009,22(5) :5-6.

[17] 武明丽.TBP 萃取分离 ICP-OES 法测定土壤中铀 [J] .山东化工,2015,44(14) :70-72.
Wu Mingli.Determination of uranium in soil by ICP-OES after extracted by TBP [J] . Shandong Chemical Industry,2015,44(14) :70-72.

[18] 刘　毫,刘永军.N_{235} 对废水中艳红 B 络合萃取的实验研究 [J] .广州化工,2015,43(24) :55-57.
Liu Hao,Liu Yongjun.Experiemental studies on complexometric extraction of bright red B from dreing wastewater with N_{235} [J] . Guangzhou Chemical Industry,2015,43(24) :55-57.

[19] 原金海,张　敏.三辛胺/正辛醇/煤油体系络合萃取处理 6-硝生产废水 [J] .工业安全与环保,2011,37(4) : 9-11.
Yuan Jinhai,Zhang Min.Treatment of 6-nitry wastewater by complex extraction process [J] . Industrial Safety and Environmental Protection,2011,37(4) : 9-11.

[20] 文　梅,杨义燕,戴猷元,等.三辛胺萃取有机羧酸的机理 [J] .化工学报,1998,49(3) :303-308.
Wen Mei,Yang Yiyan,Dai Youyuan,*et al*.Mechanism of extraction for carboxylic acid with tri-n-octylamine [J] . CIESC Journal,1998,49(3) :303-308.

[21] 杨得岭,宁朋歌,曹宏斌,等.伯胺 N_{1923} 络合萃取苯酚 [J] .化工工程学报,2012,12(4) : 570-571.
Yang Deling,Ning Pengge,Cao Hongbin,*et al*.Extraction of phenol with primary amine N_{1923} [J] .The Chinese Journal of Process Engineering,2012,12(4) : 570-571.

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net