

文章编号: 1006-9941 (2016) 07-0703-06

络合萃取法预处理 TNT 红水的研究

王 倩¹, 张衍文², 李 明², 尹宏权¹, 马如意¹, 杨新涛¹, 陈甫雪¹, 吴玉凯¹

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 辽宁庆阳特种化工有限公司, 辽宁 庆阳 111002)

摘 要: 以三辛胺为络合萃取剂, 用络合萃取法预处理 TNT 生产过程中产生的 TNT 红水。以化学需氧量(COD)的去除率和萃取剂能够循环使用为目标, 研究了废水 pH 值、搅拌速度、搅拌时间、萃取剂与废水的比例等因素对萃取效果的影响。进行了间歇实验和连续实验的研究。结果表明, pH 值为 0.9、搅拌速度 $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、搅拌时间 30 min 时萃取效果最好。连续实验的结果表明: 通过改变萃取相比可实现控制出水 COD 的含量, 萃取剂与废水体积比为 2.4 时, 普通 TNT 红水的 COD 去除率达到 99.4%; 军品 TNT 红水的 COD 去除率达 99.0%。最佳萃取剂与废水比例为 2.3~2.4, 萃取剂可循环使用。

关键词: 络合萃取; TNT 红水; 间歇实验; 连续实验

中图分类号: TJ55; O69

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.07.014

1 引 言

TNT 是最常用的单体炸药, 在 TNT 生产过程中会产生大量的废水。TNT 废水以 pH 值的高低分为酸性废水和碱性废水。碱性废水是用亚硫酸钠溶液处理粗制 TNT 时产生的, 呈红色, 俗称红水^[1]。红水中的有机物成分很复杂, 已知其中含有的有机物小分子达 70 种以上, 绝大部分物质都含有硝基, 其中红色焦油物化学结构至今仍不清楚。其典型成分是水 76.5%、有机物 17.6%、无机物 5.9%。有机物主要是 TNT 和二硝基甲苯磺酸钠等含硝基化合物; 无机物主要成分是 NaNO_3 (1.7%), NaNO_2 (3.5%), Na_2SO_4 (0.6%), Na_2SO_3 (2.3%)^[2]。

络合萃取法实质上是一种基于可逆络合反应的化学萃取方法, 故也被称为反应萃取法, 由美国加州大学伯克利分校的 King C J 教授提出^[3]。络合萃取法对极性有机物稀溶液的分离具有高效性和高选择性^[4]。华东理工大学鲁军^[5]对磺酸型有机化合物的废水预处理进行了研究, 清华大学杨义燕^[6]对有机磺酸类化合物的络合萃取进行了研究, 浙江大学的张奎^[7]对氨

基苯磺酸、对甲苯磺酸、1,5-萘二磺酸、蒽醌-2-磺酸等 4 种芳磺酸化合物稀溶液的络合萃取过程进行研究, 结果均表明, 络合萃取对含有机磺酸类化合物的废水有较好的处理效果。

由于 TNT 红水毒性大, 硝基苯类化合物化学性质稳定, 难降解, 污染物具有强烈的致癌致突变性, 未经有效处理的含 TNT 红水直接排入地表环境, 会造成严重的环境污染, 已被多国列为优先控制污染物^[8-10]。目前对含 TNT 废水的研究主要是模拟废水, 对工业废水的研究报道不多; 研究所采用的物理法、化学法和生物法都存在工艺比较复杂, 效率低而且费用高的缺点, 如吸附法, 吸附质的解吸比较危险, 吸附剂的再生比较困难, 所以目前工业上没有较为经济成熟的方法来处理 TNT 红水, TNT 红水一般通过焚烧处理, 废气和废渣对环境有二次污染^[2,11]。因此, 寻求一种简单高效、低成本的处理方法具有重要意义。本工作以 TNT 实际生产过程中产生的红水为对象, 研究了络合萃取法处理 TNT 红水, 为 TNT 红水的处理提供一种新的方法。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

TNT 红水, 包括生产民用 TNT 过程所产生的普通 TNT 红水 COD 约为 $7.1 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 生产军用 TNT 过程所产生的军品 TNT 红水 COD 约为 $5.4 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 水质不稳定, 取自辽宁庆阳特种化工有

收稿日期: 2015-11-04; 修回日期: 2015-12-13

基金项目: 北京理工大学校基金 (30900204F1105)

作者简介: 王倩 (1990-), 女, 硕士, 主要从事工业废水处理, 应用化学研究。e-mail: wangqian3208@126.com

通信联系人: 吴玉凯 (1964-), 男, 副教授, 主要从事工业废水处理, 应用化学研究。e-mail: wuyukai@bit.edu.cn

限公司,其外观呈深红棕色、pH 值为 7~8,呈弱碱性;重铬酸钾,分析纯,北京化工厂;硫酸铁,分析纯,北京化工厂;硫酸,分析纯,国药集团化工试剂公司;硫酸银,分析纯,天津市光复精细化工研究所;辛醇,分析纯,天津博迪化工股份有限公司;三辛胺,分析纯,北京化工厂;自制磺化煤油。

化学需氧量测定仪,HH-5 型,江苏江分电分析仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪,Spectrum 100,PerkinElmer 公司;紫外可见分光光度计,型号 UV752,上海佑科仪器仪表有限公司;数字式 pH 计,型号 PHS-3E,江苏江分电分析仪器有限公司;电导率仪,型号 RT-320,上海瑞霆科技有限公司;连续实验装置,自制。

2.2 实验过程

实验过程分为间歇实验和连续实验两部分。

间歇处理:①用酸调节废水的 pH 值进行酸化;②控制搅拌速度、搅拌时间、萃取相比等因素进行络合萃取;③静置分离油水两相;④用一定浓度的碱液反萃,进行萃取剂再生。

连续处理:酸化的 TNT 红水与萃取剂分别通过蠕动泵计量进入萃取槽中进行络合萃取,萃取剂与废水在萃取槽中实现连续分离,废萃取剂进入反萃槽中与碱液进行反萃,之后再生的萃取剂与反萃碱液实现连续分离,反萃再生的萃取剂实现循环使用。实验流程如图 1 所示。

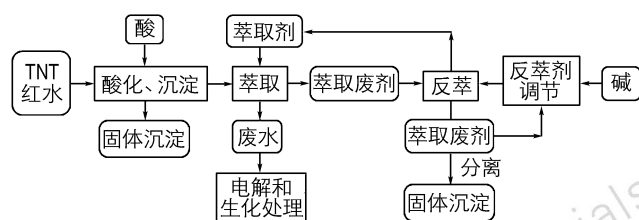


图 1 TNT 红水连续萃取处理实验流程

Fig.1 The experiment process of TNT red water continuous extraction processing

2.3 分析方法

化学需氧量是表示水体中有机物含量的多少,COD 去除率是反映有机污染物完全降解的常规指标^[12]。COD 去除率计算公式为:

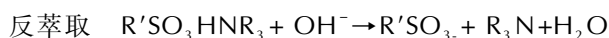
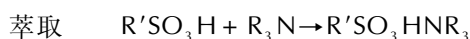
$$R = \frac{\text{COD}_0 - \text{COD}_t}{\text{COD}_0} \times 100\%$$

式中, R 为 COD 去除率, COD_0 为处理前废水 COD 值, COD_t 为处理后废水 COD 值。

3 结果与讨论

3.1 实验原理

芳磺酸为 Lewis 酸,可使用胺类等 Lewis 碱对其进行络合萃取分离。能够与芳磺酸化合物反应生成的不溶于水的离子对络合物进入萃取相从而将其从废水中分离出来,此过程为萃取过程。所形成的离子对络合物在碱性条件下会分解,用氢氧化钠等碱液处理萃取相可以实现萃取剂的再生同时回收得到磺酸盐,此即反萃过程。萃取剂经过萃取—反萃取的过程,可以实现再生,进行重复使用。以 R_3N 代表叔胺, $\text{R}'\text{SO}_3\text{H}$ 代表磺酸,络合萃取过程可以如下表示^[7]:



废水中的磺酸盐酸化为磺酸后,与叔胺进行萃取反应,生成离子对络合物。所形成的络合物与碱液进行反萃,实现萃取剂的再生。

3.2 酸化处理对萃取效果的影响

废水的 pH 值对萃取效果的影响很大。在调节废水 pH 值过程中,可以看到加酸时废水会产生大量的泡沫并有沉淀产生,这主要是因为废水中产生的硝基甲苯类磺酸具有乳化性质,随着废水酸性的提高,硝基的疏水性增强,在酸性条件下硝基化合物在溶液中的溶解度降低,析出部分硝基化合物^[13-14]。经过过滤,废水中的小颗粒物质就会分离出来,分离出来的固体物质红外色谱图如图 2。

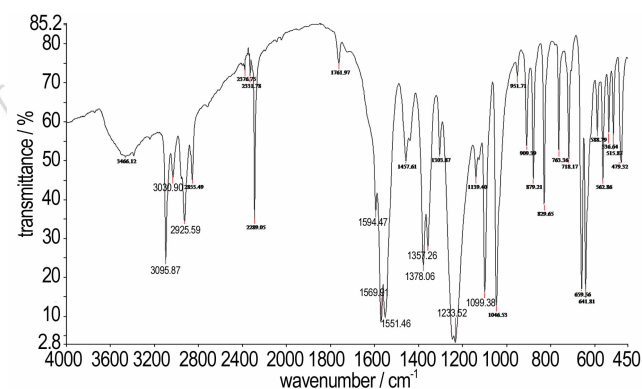


图 2 分离固体的红外光谱

Fig.2 IR spectrum of solid

从图 2 中可以得出,苯环:3095 是碳氢的伸缩振动,1594、1569、1551 是苯环的骨架峰,甲基:3030、2925、2555 碳氢的伸缩振动,1378 是碳碳伸缩振动。1357 和 1551 处可能覆盖一个 1530~1510 的峰,可能

含有硝基。1233 处两个峰,1099 是磺酸根,剩下的是指纹区,所以,此黄色固体应该是硝基甲苯类磺酸盐。

在本实验室以前实验的基础上,室温下,以萃取剂与废水按体积比 1.2 进行萃取,以 $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速搅拌 40 min,静置 40 min 后进行分离,取出萃余相,测定其 COD 值。用酸析后不同 pH 值的废水进行络合萃取反应,其萃取结果列于图 3 中。

从图 3 可以看出,废水 pH 值对络合萃取效果具有非常重要的影响,废水 pH 值在 1.0 左右时萃取效果较好,继续降低废水 pH 值会降低萃取效果,这主要是因为萃取剂与过量的无机酸反应发生铵盐的加合反应,而 pH 值过高时萃取效果不佳主要是因为此时仅有一部分络合剂能够质子化,其余络合剂处于空载的状态,从而导致萃取效率低^[7]。

调节废水 pH 值至 1.0。进行萃取剂重复使用的络合萃取实验,即萃取剂经过萃取-反萃取过程,连续用于处理 TNT 红水,其萃取实验结果列于表 1。

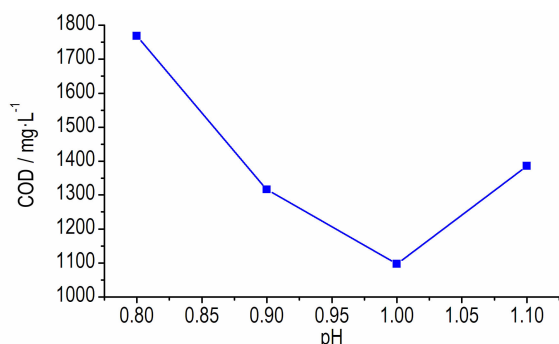


图 3 pH 对萃取效果的影响

Fig. 3 Effect of pH on the extraction effect

表 1 萃取剂重复使用实验结果

Table 1 Experimental results of repeated use of the extractive agent

extraction times	1	2	3	4	5	6
COD/mg · L ⁻¹	5125	5069	4888	7806	4825	4994

从表 1 可以看出,在萃取剂重复使用第 4 次时,萃取后废水的 COD 值突然变得很大。萃取剂失效,不能循环使用,由于成本原因,络合萃取法处理 TNT 红水就不具有实用价值。因此实现萃取剂的循环使用和再生是本工艺的关键。经过分析,萃取剂失效原因可能是因为原废水中含有亚硝酸盐,通过加酸酸化后,会产生亚硝酸,亚硝酸与叔胺发生作用,生成不稳定的叔胺亚硝酸盐,随着使用次数的增加,叔胺亚硝酸盐含量

逐渐积累增加从而使萃取剂失效。

通过把萃取剂与水按体积比 2 : 1 的比例进行混合加热,静置分离之后,萃取剂再进行 2 次萃取反应,结果表明萃取剂经过加热之后又可以正常使用了(见表 1)。实验结果说明萃取剂失效确是亚硝酸造成的。因为叔胺亚硝酸盐不稳定,受热易分解生成三胺和氮的氧化物。因此,去除亚硝酸是使萃取剂循环使用而不失效的关键。为了降低废水中亚硝酸,可以适当增加废水的酸性,同时延长静置时间来使亚硝酸充分分解。确定工艺条件废水 pH 值调到 0.9,调完 pH 值之后静置两天。另外,萃取剂失效还可进行再生,从而实现了萃取剂的循环使用。

3.3 搅拌速度对萃取效果的影响

络合萃取反应是一个可逆的化学反应过程,反应过程中涉及到动力学和热力学以及在两相之间的传质过程。由于废水处理量比较大,提高反应温度会增加废水处理成本,根据文献^[15]报道温度对络合萃取实验的影响与萃取剂组成、废水 pH 值、搅拌时间、搅拌速度相比要小很多,所以络合萃取在室温下进行。络合萃取过程通过搅拌,可以使反应物充分混合,这是进行络合萃取的前提条件。

以普通 TNT 红水为实验用水,萃取剂与废水按体积比 1.2 进行萃取,在室温下以不同的转速搅拌 40 min,静置 40 min 后进行分离,取出萃余相,测定其 COD 值、pH 值、电导率。实验过程中转速分别为 170,220,270 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 320 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,结果如图 4 所示。

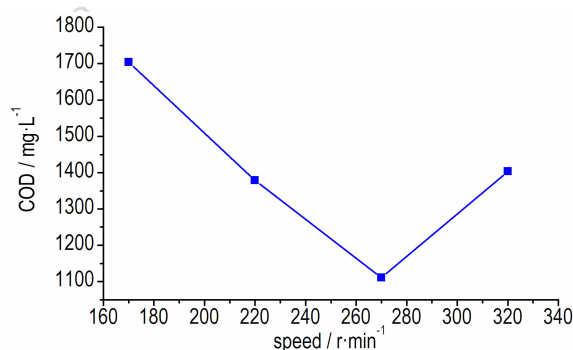


图 4 搅拌速度对萃取效果的影响

Fig. 4 Effect of stirring speed on the extraction effect

从图 4 可以看出,在 170 ~ 320 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速范围内,萃余相 COD 的值先降低然后又升高,在 270 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下,COD 的值最低。搅拌速度的快慢主要是影响萃取剂的分散效果,进而影响萃取剂和废水的接触情

况及传质效果,最后影响到络合反应速率及程度。搅拌速度太小时,萃取剂与废水反应不充分,导致萃取效果不好;搅拌速度太大时,在静置相同时间分层时,滞留在水相的有机相越多,导致萃余相 COD 值升高,在转速大到一定程度时,搅拌容易出现乳化现象,不利于萃取分离。实验结果表明,虽然在 $270 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下 COD 值最低,但是与转速为 $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时相比,两者 COD 的差值只有 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,相差不大,所以确定搅拌速度为 $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3.4 搅拌时间对萃取效果的影响

络合萃取反应在室温下进行反应时,反应时间对反应进行的程度具有重要影响。

以普通 TNT 红水为实验用水,萃取剂与废水按体积比 1.2 进行萃取,在室温下,以 $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速进行搅拌,改变搅拌时间,待搅拌结束后静置 40 min 后进行分离,取出萃余相,测定其 COD 值。实验过程中搅拌时间分别为 10, 20, 30, 40 min 和 50 min。结果如图 5 所示。

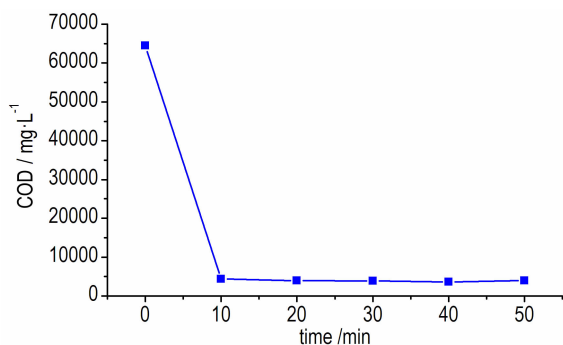


图 5 搅拌时间对萃取效果的影响

Fig.5 Effect of stirring time on the extraction effect

从图 5 可以看出,络合萃取反应速度很快,在反应开始 10 min 内,废水 COD 的值快速降低。增加搅拌时间废水 COD 值会进一步降低,但是降低的幅度不大,而且在搅拌 30 ~ 50 min 时,萃余相的 COD 值比较稳定,这也说明在 30 ~ 50 min 内,反应已经进行完全,所以确定萃取搅拌时间为 30 min 左右。

3.5 萃取剂研究对萃取效果的影响

络合萃取剂由络合剂和稀释剂组成。络合剂主要是起络合作用,稀释剂在络合萃取过程中主要有两个作用^[6]: 溶解络合剂与待分离物质间形成络合物; 物理萃取待分离物质。稀释剂本身对于待分离溶质具有一定的物理萃取作用,这种物理萃取作用的大小与待分离物质的亲油性有关。由于有机磺酸类化合物属于强 Lewis 酸性物质,其在水中的活度系数小,因此,稀

释剂对它们的物理萃取能力较差。所以在处理有机磺酸类化合物时,稀释剂的主要作用是溶解络合物。据文献[6]报道,惰性稀释剂煤油组成的萃取剂在萃取有机磺酸类化合物时,在高浓度区会出现第三相,因此,为了避免出现第三相,提高络合剂的分离效果,调节萃取剂的物性、降低萃取剂在水中溶解度,络合萃取剂采用三辛胺、正辛醇、煤油溶剂体系来分离和回收水溶液中有有机磺酸类化合物。

由于 TNT 红水中有有机物主要是 TNT 和二硝基甲苯磺酸钠等含硝基化合物,所以参照文献,在用络合法处理 TNT 红水时,所用的萃取剂组成是三辛胺、正辛醇和煤油。以普通 TNT 红水为实验用水进行实验,实验结果列于表 2。

表 2 萃取剂组成对萃取效果的影响

Table 2 Effect of extraction agent composition on the extraction effect

extractive agent	volume ratio	COD / mg · L ⁻¹
amine : sulfonated oil : octanol	15 : 10 : 70	5756
amine : sulfonated oil : octanol	15 : 20 : 60	5125
amine : sulfonated oil : octanol	15 : 30 : 50	5450

从表 2 中可以看出在三辛胺含量不变的情况下,改变两种稀释剂的比例,萃取效果会有不同,但变化不大,可知稀释剂对萃取效果影响较小。萃取剂的最佳组成(体积比)是三辛胺:煤油:正辛醇=15:20:60。

3.6 稳定连续实验

萃取相比是萃取剂和废水之间的比例,通过改变萃取相比,进而改变络合剂的含量,可以改变萃取效果。

在国营 375 厂建立了连续萃取实验装置。在连续实验装置中通过调节萃取剂和废水进料的蠕动泵的速度,调节萃取相比,改变萃取剂三辛胺用量,实现了控制出水 COD 的含量,连续实验的条件是用三辛胺:煤油:正辛醇体积比为 15:20:60 作为萃取剂,普通 TNT 红水为实验用水,废水 pH 值为 0.9,转速 $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,搅拌 30 min,实验结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出,萃取剂与废水的比例对萃取效果的影响很大,随着萃取剂与废水比例的增大,萃余相 COD 的值不断减小,这也说明了随着络合剂浓度的增加,萃取剂的浓度增大络合作用增强,萃取效果增强。当萃取剂与废水的体积比为 2.3 时,萃取效果最好,体积比为 2.4 时,萃取效果有所降低,之所以出现这种情况,考虑到可能是由于蠕动管用的时间长了之后

出现溶胀,管径变小,虽然蠕动泵的转速增加了,但实际进液量减少了,所以导致体积比在 2.4 时萃取效果反而下降。

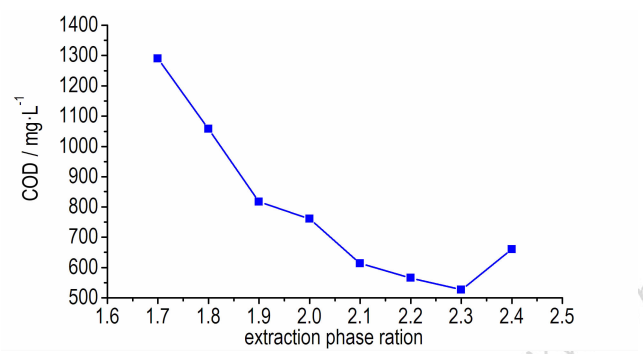


图 6 萃取相比对萃取效果的影响

Fig.6 Effect of extraction phase ration on the extraction effect

更换新管后,采用萃取剂与废水比例为 2.4,进水流速为 2L,在 375 厂用连续实验装置进行连续稳定的络合萃取实验,稳定实验连续运行 9 天 9 夜,每天早晚取样各一次,测其 COD、pH 值及电导率、三硝基化合物和一硝二硝化合物的含量。实验数据列于表 3 中。1~11 为普通 TNT 红水,12~19 为军品 TNT 红水。普通 TNT 红水和军品 TNT 红水,是分别在生民用

表 3 连续实验结果

Table 3 Results of continuous experiments

No.	COD /mg · L ⁻¹	pH	electrical conductivity /ms · cm ⁻¹	temperature /℃	trinitro compound /mg · L ⁻¹	nitro or dinitro compound /mg · L ⁻¹
1	436.0	2.55	40.7	22.1	6.48	6.27
2	402.0	2.54	51.3	24.5	7.05	5.67
3	410.5	2.53	54.7	21.9	6.94	6.43
4	473.0	2.51	60.6	20.8	7.28	5.37
5	510.0	2.52	60.5	23.6	6.11	6.01
6	477.5	2.54	62.7	26.1	7.45	5.44
7	480.5	2.51	61.3	23.2	6.65	5.70
8	472.5	2.51	67.1	23.1	6.74	6.14
9	476.5	2.53	68.0	20.7	6.45	4.79
10	420.5	2.55	65.8	23.0	7.08	7.06
11	508.0	2.53	67.6	21.6	6.31	7.25
12	542.0	2.70	64.8	22.5	11.0	6.69
13	652.0	2.86	63.1	22.3	9.94	7.63
14	608.0	3.0	61.7	22.7	9.85	7.72
15	596.0	2.97	61.0	20.9	7.94	7.43
16	559.0	2.91	61.7	21.5	9.94	7.34
17	669.0	2.88	62.8	19.7	8.40	4.96
18	587.0	2.98	59.1	22.6	8.83	4.75
19	594.0	2.88	62.1	20.2	8.11	5.34

和军用 TNT 时产生的红水,军品 TNT 红水比普通 TNT 红水更难处理。

从表 3 中可以看出,在连续实验过程中,萃取剂经过反萃过后再生性很好,连续萃取的效果很好,出水 COD 值稳定。普通 TNT 红水萃取后出水 COD 值要低于军品 TNT 红水,说明军品 TNT 红水中有更多的不易被萃取的化合物。根据 COD 去除率的公式,算出废水的 COD 去除率。普通 TNT 红水的 COD 从 $7.1\times10^4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降到 $402.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,COD 去除率达到 99.4%,出水 pH 值在 2.5 左右;军品 TNT 红水的 COD 从 $5.4\times10^4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降到 $542.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,COD 去除率达到 99.0%,出水 pH 值在 3.0 左右。从表 3 中 1~11 的普通 TNT 红水经络合萃取后出水 COD 值和图 4 中萃取剂与废水比例为 2.3 时出水 COD 值可以看出,萃取剂与废水的比例为 2.4 和 2.3 时,两者差别不大,所以确定最佳萃取相比为 2.3~2.4。

经过络合萃取法预处理的废水继续进行电解处理和生化处理。经电解处理后,普通 TNT 红水的出水 COD 值平均为 $353.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,军品 TNT 红水的出水 COD 值平均为 $343.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。电解之后的废水继续进行生化处理,由于进行生化处理的菌种驯化时间仅有半个月,所以经生化处理后,普通 TNT 红水和军品 TNT 红水的出水 COD 值均在 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。

4 结 论

通过以上实验结果可得到以下结论。

- (1) 酸析对于络合萃取反应影响很大,最佳 pH 值为 0.9,红水酸析之后静置 2 天以上。各单因素中,在 $220\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下萃取效果最好,搅拌 30 min 为最佳搅拌时间。在萃取过程中,萃取剂:废水的最佳比例为 2.3~2.4 时最佳。
- (2) 在间歇实验中,通过用加热处理的方法使失效的萃取剂能够继续使用,以及在 9 天 9 夜的连续稳定实验中,萃取剂萃取效果的稳定性,可以说明在络合萃取法预处理 TNT 红水中,萃取剂可以循环使用。络合萃取法处理 TNT 红水具有不会产生二次污染,络合萃取剂能循环使用降低处理成本。
- (3) 经计算,普通 TNT 红水的 COD 去除率达到 99.4%,萃取过后废水的 pH 值在 2.5 左右;军品 TNT 红水的 COD 去除率达 99.0%,萃取过后废水的 pH 值在 3.0 左右。

参考文献:

- [1] 姚川颖, 王梅. TNT 炸药废水处理技术研究进展[C] // 中国环境科学学会学术年会论文集, 2013: 3320-3324.
YAO Chuan-ying, WANG Mei. The researches on TNT wastewater treatment[C] // Chinese Society for Environmental Sciences, 2013: 3320-3324.
- [2] 车铃. 电化学法处理 TNT 废水及机理研究[D]. 四川: 四川大学, 2005.
CHE Ling. Treatment of TNT wastewater by electrochemical method[D]. Si Chuan: Si Chuan University, 2005.
- [3] King C J. Handbook of Separation Process Technology[M]. New York: John Wiley & Sons, 1987: 760-774.
- [4] 刘勇. 苯磺酸稀溶液的络合萃取研究[J]. 咸阳师范学院学报, 2010, 25(6): 34-36.
LIU Yong. Study on extraction of benzenesulfonic acid based on chemical complexation[J]. Journal of Xianyang Normal University, 2010, 25(6): 34-36.
- [5] 鲁军, 周洪德, 魏兴义. 用络合萃取法对磺酸型有机废水进行预处理的研究[J]. 化工环保, 1995, 15(2): 67-69.
LU Jun, ZHOU Hong-de, WEI Xing-yi. Study on pretreatment of organo-sulfonic wastewater by complexometric extraction process[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 1995, 15(2): 67-69.
- [6] 杨义燕, 孙彦, 戴猷元. 有机磺酸类化合物的络合萃取研究[J]. 环境化学, 1998, 17(1): 24-28.
YANG Yi-yan, SUN Yan, DAI You-yuan. Extraction of sulphonic acids by chemical complexation with a tertiary amine(7301) in organic diluents[J]. Environmental Chemistry, 1998, 17(1): 24-28.
- [7] 张奎. 芳磺酸化合物络合萃取研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2014.
ZHANG Kui. Study on complexing extraction of aromatic sulfonic acids[D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2014.
- [8] 赵泉林, 叶正芳, 王中友, 等. TNT 废水处理研究进展[J]. 环境化学, 2010, 29(5): 796-801.
ZHAO Quan-lin, YE Zheng-fang, WANG Zhong-you, et al. Progress on the treatment of TNT wastewater[J]. Environmental Chemistry, 2010, 29(5): 796-801.
- [9] 俸志荣, 焦伟洲, 刘有智, 等. 超重力强化吹托与 O_3/H_2O_2 联合处理含高浓度硝基苯废水[J]. 含能材料, 2015, 23(6): 589-593.
FENG Zhi-rong, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, et al. Combined treatment of air stripping- O_3 and H_2O_2 oxidation for high concentration nitrobenzene-containing wastewater enhanced by high gravity technology[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2015, 23(6): 589-593.
- [10] 郭亮, 焦伟洲, 刘有智, 等. 不同臭氧组合工艺处理含硝基苯类化合物废水的实验研究[J]. 含能材料, 2014, 22(5): 702-708.
GUO Liang, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, et al. Treatment of nitrobenzene-containing wastewater using different combined processes with ozone[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2014, 22(5): 702-708.
- [11] 杜仕国, 闫军, 汪明球, 等. AC/TiO₂ 复合颗粒的低温制备及对 TNT 废水的降解[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 239-243.
DU Shi-guo, YAN Jun, WANG Ming-qiu, et al. Preparation of AC/TiO₂ composite particles at low temperature and its application in degradation of TNT wastewater[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2013, 21(2): 239-243.
- [12] 常双君, 刘玉存. 超临界水氧化处理 TNT 炸药废水的研究[J]. 含能材料, 2007, 15(3): 285-288.
CHANG Shuang-jun, LIU Yu-cun. Treatment of TNT wastewater by supercritical water oxidation[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2007, 15(3): 285-288.
- [13] 郝志, 叶正芳, 赵泉林. 物化-生物组合工艺处理 TNT 红水[J]. 环境工程学报, 2013, 7(8): 2991-2996.
HAO Zhi, YE Zheng-fang, ZHAO Quan-lin. Treatment of TNT red water by physico-chemical and biological technologies[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(8): 2991-2996.
- [14] CHEN Wen-shing, HUANG Yan-liang. Removal of dinitrobenzenes and trinitrotoluene from industrial wastewater by ultrasound enhanced with titanium dioxide[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2011, 18: 1232-1240.
- [15] 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 Jin-hai, ZHANG Min. Treatment of 6-nitro wastewater by complex extraction process[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2011, 37(4): 9-11.

Pretreatment of TNT Red Water by Complex Extraction

WANG Qian¹, ZHANG Yan-wen², LI Ming², YIN Hong-quan¹, MA Ru-yi¹, YANG Xin-tao¹, CHEN Fu-xue¹, WU Yu-kai¹

(1. School of Chemical Engineering and the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Liaoning Qingyang Special Chemical Co., Ltd, Liaoyang 111002, China)

Abstract: The TNT red water in the process of TNT production was pretreated by the complex extraction using trinoctylamine as a complex extraction agent. Seeing the removal rate of chemical oxygen demand (COD) and recycle use of extraction agent as goal, the effect of pH value, stirring speed, stirring time and the ratio of extraction agent and wastewater on the extraction efficiency was investigated. A study of intermittent experiment and continuous experiment was carried out. Results show that the extraction efficiency is the best when pH value is 0.9, stirring speed is $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, stirring time is 30 min. When the volume ratio of the extraction agent and wastewater is 2.4, the COD removal rate of common TNT red water reaches 99.4% by realizing the control of content of COD in effluent water via changing the extraction phase ratio. The COD removal rate of military TNT red water reaches 99.0%. When the volume ratio of extraction agent and wastewater is 2.3-2.4, the extraction agent can be recycled.

Key words: complexation extraction; TNT red water; intermittent experiment; continuous experiment

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.07.014