

# 综合处理工业盐酸苯胺废水 萃取回收苯胺的研究

李 硕<sup>1</sup>, 闫冬冬<sup>1</sup>, 傅 收<sup>2</sup>, 章亚东<sup>1,3\*</sup>

(1. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001; 2. 河南豫辰药业股份有限公司, 河南 许昌 461143;  
3. 郑州大学济源研究院, 河南 济源 454650)

**摘要:**以制药厂主要成分为苯胺盐酸盐的实际工艺废水为研究对象,采用中和分层-水相萃取-蒸馏回收联合工艺对该废水进行处理。结果表明,甲苯及二氯甲烷具有良好的萃取效果且可重复使用,经系列工艺处理后,分离出的苯胺可进行套用或回收,实现资源的再利用;处理后废水中苯胺降至 200 mg/L 以下, COD 降至 3 000 mg/L 以下。

**关键词:**盐酸苯胺废水;回收苯胺;溶剂萃取法;降低 COD

中图分类号:TQ09

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)09-0141-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.09.029

## Comprehensive treatment of industrial aniline hydrochloride wastewater for extraction recovery of aniline

LI Shuo<sup>1</sup>, YAN Dong-dong<sup>1</sup>, FU Shou<sup>2</sup>, ZHANG Ya-dong<sup>1,3\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;  
2. Henan Yuchen Pharmaceutical Co., Ltd., Xuchang 461143, China;  
3. Jiyuan Research Institute, Zhengzhou University, Jiyuan 454650, China)

**Abstract:** The actual process wastewater in the pharmaceutical factory, whose main component is aniline hydrochloride, is treated by a combined process of neutralization and stratification-aqueous phase extraction-distillation and recovery. It is indicated that toluene and dichloromethane have good extraction effect and can be reused. After the treatment by the process, aniline separated out can be reused or recycled. The contents of aniline and COD in the treated wastewater are reduced to below 200 mg · L<sup>-1</sup> and 3 000 mg · L<sup>-1</sup>, respectively, both meeting the requirements of the enterprise's technical objectives and entering the subsequent desalination section.

**Key words:** aniline hydrochloride wastewater; aniline recovery; solvent extraction method; reducing COD

盐酸苯胺(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>ClN),又名苯胺盐酸盐,由苯胺和盐酸作用而得,常用于制染料和植物纤维织物的印染等,也用作氯酸盐类的试剂。由于苯胺在空气中易氧化,故常将苯胺制成盐进行储存。苯胺微溶于水,具有致癌性,可与盐酸结合形成苯胺盐酸盐。苯胺主要用于制造染料、药物、树脂,还可用作橡胶硫化促进剂等<sup>[1]</sup>。在制药企业的实际生产中,分离有机产物中的苯胺常使用盐酸水洗后成盐形成苯胺盐酸盐废水,该废水若经妥善处理不仅可以达到一定的经济效益还可达到环保要求。关于盐酸苯胺废水处理的相关报道较少,其核心在于苯胺废水的处理技术。有关苯胺废水处理的报道较多,包括吸附法、生物降解法、高级氧化法、萃取法等,其中应用较广泛的为萃取法。李长海等<sup>[14]</sup>利用萃取法处理工业

废水中的苯胺,以硝基苯为萃取剂经过五级萃取苯胺萃取率接近 100%。Wu 等<sup>[15]</sup>在加入盐的情况下使用甲基叔丁基醚对水中的苯胺进行萃取,获得了较好的效果。笔者针对苯胺盐酸盐废水提出一种应用性较强的处理方法,对其中的苯胺进行回收,以期达到企业废水处理的技术要求<sup>[2]</sup>。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验原料及仪器

所用废水取自制药企业生产阿托伐他汀产生的工艺废水。废水呈强酸性,pH 为 1 左右, COD 约 50 万 mg/L,氯离子质量浓度约 34 万 mg/L,主要成分为苯胺盐酸盐,质量分数为 25%,并微溶少量高沸点有机物。

收稿日期:2022-11-17;修回日期:2023-06-25

作者简介:李硕(1998-),男,硕士研究生,主要从事工业水处理方面的研究,lorinvoh@163.com;章亚东(1965-),男,教授,博士生导师,主要研究方向为精细有机合成及工业水处理,通讯联系人,Zhangyadong2016@163.com。

主要试剂:氢氧化钠(97%)、苯胺(AR)、甲苯(AR)、二氯甲烷(AR)、氯化钠(AR),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

主要仪器:集热式磁力搅拌器(DF-101S型),武汉亨泰达仪器设备有限公司生产;雷磁 pH 计(pHS-3C型),上海雷磁仪器有限公司生产;多功能综合水质分析仪(EF-903型),合肥恩帆仪器设备有限公司生产;紫外-可见分光光度计(UV-2600A型),尤尼柯(上海)仪器有限公司生产;气相色谱仪(GC-7900),上海天美科学仪器有限公司生产。

## 1.2 工艺流程

通过中和分层-水相萃取-蒸馏回收的方法对制药企业产生的苯胺盐酸盐废水进行处理,萃取后的苯胺可进行回收,以期达到企业的废水处理技术要求。苯胺盐酸盐废水处理工艺流程如图 1 所示。

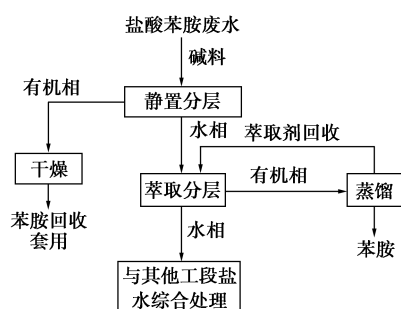


图 1 苯胺盐酸盐废水处理工艺流程

该废水为制药企业生产阿托伐他汀产生的工艺废水,呈强酸性,pH 约为 1,主要成分为苯胺盐酸盐。该工艺首先加入强碱夺取苯胺盐酸盐中的盐酸并释放出苯胺,此时废水分层为有机层和水层;有机相中的苯胺经过精制后回收套用;水相中溶解的苯胺通过加入萃取剂进行萃取分离;萃取后的水相 COD 达到企业要求后进入除盐工段,有机相进行萃取剂的回收。整个工艺流程只需加入碱性物料,萃取剂可回收使用,最后废水中主要为盐分并溶有微量的苯胺,COD 可降至企业技术要求。中和、萃取、萃取剂回收等均做多组平行实验取平均值,以确保实验结果的准确性<sup>[3-5]</sup>。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 盐酸苯胺废水的中和分层

取 50 mL 盐酸苯胺废水原液过滤不溶性物质后置于分液漏斗中,随后加入 40% 浓 NaOH 溶液进行中和,直至水相 pH 至 9 左右后停止加入,静置分层后分离有机相与水相。有机相进行苯胺纯度的测定,水相进行 COD 及苯胺含量的测定。

### 1.3.2 水相中苯胺的萃取

分层后水相中溶解有一定量的苯胺,需将苯胺分离出以降低 COD,企业目前的蒸馏分离法不仅耗能大,分离效果也一般,因此考虑采用萃取分离的方法。通过预实验初步确定萃取剂后,采用磁力搅拌对水相中的苯胺进行萃取。通过单因素实验考察相比、萃取级数、萃取时间、静置时间、pH 对 COD 消除率的影响,并选取 3 个影响较大的因素进行正交实验,以 COD 消除率及苯胺萃取率为考察指标优化得到最佳萃取条件。

### 1.3.3 萃取剂的回收

萃取后水相主要成分为盐,COD 已降至可进入下一处理工段的要求,萃取相通过蒸馏分离萃取剂与苯胺,苯胺进行纯度的测定,萃取剂回收再利用。

## 1.4 分析检测方法

水相中溶解的苯胺采用分光光度法并根据国标 GB 11889—89 进行测定;采用重铬酸盐法,使用水质分析仪并根据行业标准 HJ 828—2017 对 COD 进行测定;利用气相色谱仪对苯胺纯度进行测定<sup>[6-9]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取预实验

以苯胺为萃取剂,控制温度、相比、萃取级数、萃取时间、静置时间,考察盐种类及其质量分数和 pH 对萃取率的影响,结果分别如图 2、图 3 所示。

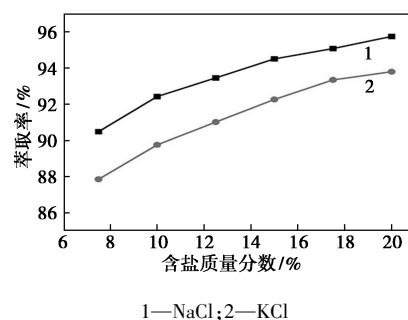


图 2 含盐质量分数对萃取率的影响

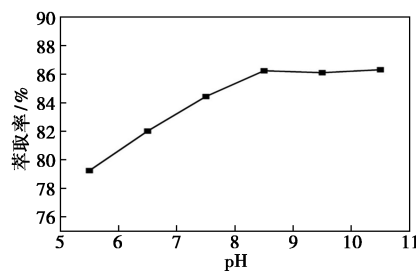


图 3 pH 对萃取率的影响

从图 2 可知,盐分的加入有利于萃取,盐分质量

分数越大萃取率越高。且 NaCl 的促进作用大于 KCl,因此选择 NaCl 进行中和。从图 3 可知,苯胺为路易斯碱,碱性条件下更有利于萃取,因此中和废水加入碱的量以使水相 pH 达到 9~10 左右为宜。

## 2.2 萃取剂的筛选

对苯胺-盐水体体系分层后溶解一定量苯胺的盐水进行萃取以分离出苯胺,首先需确定所用的萃取剂。根据介电常数及相似相溶原理并考虑工业应用实际情况,选取乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、二氯甲烷、P204 为考察萃取剂<sup>[10]</sup>,在相同温度、相比、萃取级数、萃取时间、静置时间下,考察各萃取剂对实际废水 COD 消除效果的影响,结果如表 1 所示。

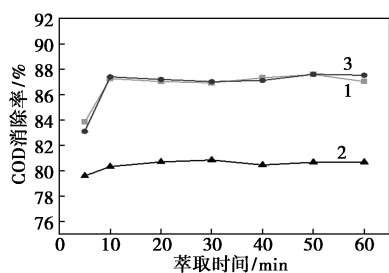
表 1 不同萃取剂的 COD 消除率

萃取剂	环己烷	二氯甲烷	正辛醇	乙酸乙酯
COD 消除率/%	72.21	90.76	81.38	87.58
萃取剂	乙酸丁酯	甲苯	P204	
COD 消除率/%	88.61	91.59	99.15	

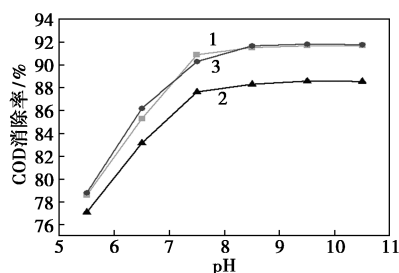
由表 1 可知,P204、二氯甲烷、乙酸丁酯与甲苯有较好的 COD 消除率,但由于 P204 与苯胺具有络合作用,后续实验难以反萃,不考虑使用。因此后续采用二氯甲烷、甲苯、乙酸丁酯为萃取剂进行萃取苯胺的实验来确定萃取条件<sup>[11]</sup>。

## 2.3 萃取苯胺单因素实验

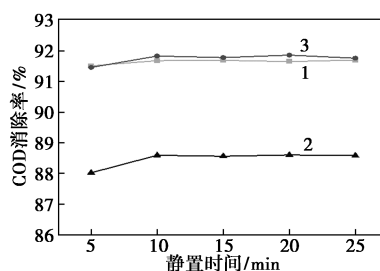
以 COD 消除率为考察指标,二氯甲烷、甲苯、乙酸丁酯为萃取剂,采用控制单一变量的方法探究了 pH、萃取时间、静置时间、油水相比、萃取级数对 COD 消除率的影响,结果如图 4 所示。



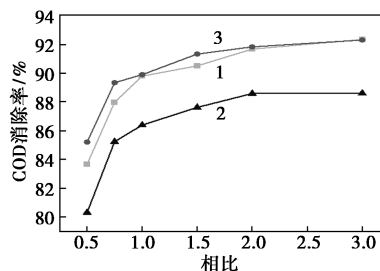
(a) 萃取时间对 COD 消除率的影响



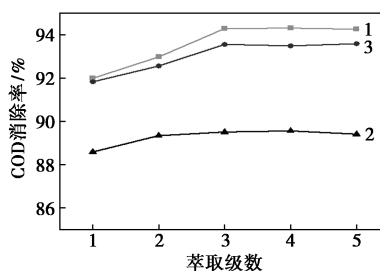
(b) pH 对 COD 消除率的影响



(c) 静置时间对 COD 消除率的影响



(d) 油/水相比对 COD 消除率的影响



(e) 萃取级数对 COD 消除率的影响

1—甲苯;2—乙酸丁酯;3—二氯甲烷

图 4 各因素对 COD 消除率的影响

由图 4 可知,甲苯及二氯甲烷有着较好的实际萃取效果,油水相比及萃取级数对萃取效果有较大的影响,获得的最佳萃取条件为:保持 pH 在 9~10 左右,萃取剂与水相比为 2,固定相比后用磁力搅拌进行三级萃取,每次萃取 10 min 后静置 10 min。在该萃取条件下,用甲苯萃取可达到 94.29% 的 COD 消除率,用二氯甲烷萃取可达到 93.56% 的 COD 消除率。

## 2.4 萃取苯胺正交实验

根据单因素实验结果,选取萃取效果较好的甲苯、二氯甲烷为萃取剂<sup>[12]</sup>,选取对萃取结果影响较大的油水相比、萃取级数、萃取时间为考察因素,设计正交试验以确定最优萃取条件,结果如表 2 所示。

表 2 正交实验因素水平表

水平	油/水相比(A)	萃取级数(B)	萃取时间(C)/min
1	1.5	2	10
2	2.0	3	15
3	2.5	4	20

以 COD 消除率及苯胺萃取率为考察指标,设计的正交实验结果如表 3 所示。由表 3 可知,对萃取结果影响大小:萃取级数>相比>萃取时间,在最优条件下,甲苯、二氯甲烷对水相均有着较高的 COD 消除率及苯胺萃取率。根据工业实际对优化条件进行微调,得到最佳萃取条件为:pH 为 9~10、萃取相比(O/W)为 2、三级萃取、萃取时间为 10 min、静置时间为 10 min,在该条件下使用苯胺或二氯甲烷,可达到 93%以上的 COD 消除率和 99%以上的苯胺萃取率,水相 COD 降至 3 000 mg/L 以下,苯胺质量浓度降至 200 mg/L 以下,达到企业对技术指标的要求。

表 3 正交实验设计及结果

试验 编号	相比	萃取 级数	萃取 时间/ min	COD 消除率/%		苯胺萃取率/%	
				甲苯 L1	二氯甲 烷 L2	甲苯 L3	二氯甲 烷 L4
1	1	1	1	91.63	91.32	93.21	94.44
2	1	2	2	92.58	92.61	94.68	95.35
3	1	3	3	93.01	92.51	95.32	95.56
4	2	1	2	91.89	91.89	93.58	96.88
5	2	2	3	93.96	92.61	99.25	97.21
6	2	3	1	93.89	93.49	98.71	99.12
7	3	1	3	92.15	92.23	95.88	96.88
8	3	2	1	94.01	93.46	97.59	97.59
9	3	3	2	93.93	93.41	98.94	98.94
甲苯 L1							
k1	92.41	91.89	93.18				
k2	93.25	93.52	92.80				
k3	93.36	93.61	93.04				
R1	0.96	1.72	0.38				
二氯甲烷 L2							
k1	92.15	91.81	92.76				
k2	92.66	92.89	92.64				
k3	93.03	93.14	92.45				
R2	0.89	1.32	0.31				

## 2.5 萃取剂及苯胺的回收

萃取后的萃余相主要为含 NaCl 的低 COD 盐水,萃取相为萃取剂和苯胺。苯胺和萃取剂需进行分离回收,由于苯胺与甲苯、二氯甲烷沸点差异较大,因此考虑采用蒸馏法分离。

以甲苯为萃取剂的萃取相在 125℃ 下蒸馏分离出的苯胺呈微黄色,系高温下一苯胺被氧化。以二氯甲烷为萃取剂的萃取相在 40℃ 下蒸馏分离出的

苯胺呈淡黄色,被氧化的苯胺量较少。由气相色谱检测苯胺纯度为 98.3%,达到企业技术指标的要求。2 种萃取剂的重复使用性能如表 4 所示。

表 4 萃取剂重复使用性能

再生次数	1	3	5
二氯甲烷为萃取剂的 COD 消除率/%	93.49	93.12	92.89
甲苯为萃取剂的 COD 消除率/%	93.96	93.57	93.31

由表 4 可知,2 种萃取剂均有较好的重复使用性能,重复 5 次后的萃取剂 COD 消除率仍可达到 93%左右,但由于甲苯与苯胺分离需要较高的温度,普通蒸馏会有一部分苯胺被氧化;而二氯甲烷沸点较低,蒸馏分离后的苯胺纯度更高<sup>[13]</sup>。

## 3 结论

针对制药企业实际盐酸苯胺废水,提出了中和分层-水相萃取-蒸馏回收的综合处理工艺,从废水中回收苯胺,降低废水的 COD 及苯胺质量浓度。实验研究结果表明:

(1) 盐的存在有利于苯胺的萃取,且 NaCl 的正向影响大于 KCl,且由于苯胺为路易斯碱,在碱性条件下有更好的萃取效果。因此中和的碱考虑使用 NaOH,中和至 pH9~10 为宜。

(2) 在 pH 为 9~10、萃取相比(O/W)为 2、三级萃取、萃取时间为 10 min、静置时间 10 min 的萃取条件下,甲苯与二氯甲烷均有较好的萃取效果,萃取后的 COD 可降至 3 000 mg/L 以下,苯胺质量浓度可降至 200 mg/L 以下,回收的苯胺纯度可达到 98.3%,且二者均有较好的重复使用效果。但由于甲苯回收成本更高,且二氯甲烷在该制药企业有大量使用,因此可优先考虑使用二氯甲烷进行萃取。萃取后的废水进入除盐工段进行下一步处理。

## 参考文献

- [1] 刁春鹏.焦化废水处理过程苯系物、苯胺类、重金属污染物的存在及去除特性分析[D].广州:华南理工大学,2012.
- [2] 王孝华.苯胺废水处理的新进展[J].工业水处理,2010,30(2): 11-14.
- [3] Góral M, Shaw D G, Mączyński A, et al. IUPAC-NIST solubility data series.96.amines with water part 3.non-aliphatic amines[J].Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2012, 41(4): 1611-1653.
- [4] Xiao G, Long L. Efficient removal of aniline by a water-compatible microporous and mesoporous hyper-cross-linked resin and XAD-4 resin: A comparative study[J]. 2012, 258(17): 6465-6471.

(下转第 149 页)

以看出,粗硝基苯原样中盐质量浓度为 14.39 mg/L,经过颗粒聚结盐质量浓度为 12.72 mg/L,经过一级纤维聚结后盐质量浓度为 3.22 mg/L,经过二级深度聚结后盐质量浓度为 2.62 mg/L,总装置的除盐率为 81.8%。分离装置的脱水率与除盐率基本成线性相关,经二级深度聚结后脱水率提升幅度高于除盐率,原因是部分盐晶析出残留在粗硝基苯中导致。

### 3 结论

基于当前的硝基苯生产工艺,在酸性硝基苯和粗硝基苯物性分析的基础上,设计了基于介质颗粒聚结和纤维聚结的多级强化分离装置,并进行了分离性能测试,考察了装置分离特性及操作条件对脱酸、脱水、除盐的影响,结果表明:

(1)采用的聚结强化分离装置能够对酸性硝基苯中的酸滴实现快速分离。在额定流量下,分离装置可脱除全部游离酸和大部分乳化酸,脱酸率为 85%,在流量超过 50%的波动条件下,分离装置脱酸率有所下降,但仍超过了 50%。

(2)强化分离装置可有效脱除粗硝基苯中的乳化水滴,脱水率为 87.7%。除盐率与脱水率基本成线性相关,粗硝基苯中钠盐质量浓度由 14.39 mg/L 降为 2.62 mg/L,除盐率为 81.79%。

### 参考文献

[1] 刘锦桂.硝基苯市场现状及未来营销对策分析[J].能源化工,2021,42(6):51-54.  
 [2] 崔小明.二苯基甲烷二异氰酸酯供需现状及发展前景[J].化学工业,2015,33(Z1):53-57.  
 [3] 张超林.硝基苯液相催化加氢制苯胺技术进展[J].现代化工,2007,(12):11-14.  
 [4] 杨玉洁,陈雯雯,张倩,等.聚结技术及其乳化油水分离性能[J].化工进展,2019,38(S1):10-18.  
 [5] Dobre T, Zicman L R, Parvulescu O C, et al. Species removal from

aqueous radioactive waste by deep-bed filtration[J]. Environmental Pollution, 2018, 241:303-310.

[6] Vitaly Gitis, Isaak Rubinstein, Maya Livshits, et al. Deep-bed filtration model with multistage deposition kinetics [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 163(1-2):78-85.  
 [7] 杨强,王朝阳,卢浩,等.一种适用于油水分离的 X 型纤维编织方法:CN103952853B[P].2014-07-30.  
 [8] 杨强,许萧,卢浩,等.一种适用于油水深度分离的 Ω 型纤维编织方法:CN103952852B[P].2014-07-30.  
 [9] Lu H, Pan Z C, Wang H L, et al. Fiber coalescence treatment of oily wastewater: A new theory and application [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 412:125188.  
 [10] 吴和平,曹宁,徐圆圆,等.氢氟酸与烷基化油快速分离[J/OL].化工进展:1-10[2022-11-02].DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2022-1407.  
 [11] Liu Y, Lu H, Liu P, et al. Treatment of the complex liquid phase that contains produced water, condensate oil, and floccule from an offshore gas field: A pilot system for the South China Sea [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021, 94:104125.  
 [12] Bing Liu, Qi Wei, Wenjie Lv, et al. Cooperative physical separation of oil and suspended solids from methanol-to-olefin wastewater: A pilot study [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 311:114841.  
 [13] Sun Yuxiao, Liu Yi, Chen Jianqi, et al. Physical pretreatment of petroleum refinery wastewater instead of chemicals addition for collaborative removal of oil and suspended solids [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 278:123821.  
 [14] 孙雪玲.苯硝化制硝基苯工艺技术浅析[J].化学工业与工程技术,2007,(S1):35-38.  
 [15] 赵红林,田先国.硝基苯生产工艺评述与技术进展[J].化学工业与工程技术,2003,(5):37-40,56.  
 [16] 姜新亮.硝基苯生产中的乳化现象与预防措施[J].河北化工,2009,32(4):52-54.  
 [17] 杨鑫.硝基苯生产中的乳化与防治[J].石化技术,2018,25(1):224.  
 [18] 姜新亮.苯硝化生产硝基苯过程的安全性探讨[J].化工文摘,2008,(5):51-54.  
 [19] 徐益.硝基苯生产的安全技术分析[J].化学工业与工程技术,2002,(2):45-47+0.  
 [20] 杨强,卢浩,李裕东,等.聚结分离技术在含油污水处理中的应用研究进展[J].环境工程学报,2021,15(3):767-781.■

(上接第 144 页)

[5] 刘岚昕.树脂吸附法处理橡胶助剂含苯胺废水的效果研究[J].环境保护与循环经济,2012,32(3):55-57.  
 [6] 李会平,王婉仪.紫外差分分光光度法直接测定废水中苯胺[J].中国环境监测,2011,27(5):28-29.  
 [7] 滕军.工业品中苯胺类、硝基苯类化合物及硫化物含量检测方法研究[D].上海:东华大学,2019.  
 [8] 白家磊,魏子章,王莹,等.水中苯胺、苯酚快速分离及分光光度法测定[J].中国公共卫生,2011,27(2):133-134.  
 [9] 杨晓芬,赵美萍,李元宗,等.水中苯胺类化合物的分光光度法测定[J].分析化学,2002,(5):540-543.  
 [10] 冯晓根.溶剂萃取法处理苯胺及硝基苯废水的研究[D].杭州:浙江工业大学,2006.

[11] Chai W, Zhu X, Liu W, et al. Extraction of aniline from wastewater: equilibria, model, and fitting of apparent extraction equilibrium constants [J]. RSC Advances, 2016, 6(8):6125-6132.  
 [12] 蒋晓芸,陈松,李国兵.萃取法处理高含量含苯胺废水[J].化学工业与工程,2008,(3):248-250.  
 [13] 任琪.苯胺生产工艺过程研究与开发[D].青岛:青岛科技大学,2020.  
 [14] 李长海,李跃金.萃取技术分离工业废水中的苯胺[J].环境工程学报,2012,6(2):505-508.  
 [15] Wu X, Lei Z, Li Q, et al. Liquid-liquid extraction of low-concentration aniline from aqueous solutions with salts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(6):2581-2588.■