

# 高盐含酚工业废水的脱酚工艺研究与优化

张滢心<sup>1</sup>, 蒋文伟<sup>1\*</sup>, 焦高成<sup>2</sup>, 彭小双<sup>1</sup>, 曾鸿锬<sup>1</sup>

(1. 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610207; 2. 昊华宇航化工有限责任公司, 河南 焦作 454002)

**摘要:**研究了磷酸三丁酯(TBP)-煤油体系在对硝基苯酚(PNP)工业废水中的萃取工艺, TBP与PNP主要形成1:1型的络合物, 萃取过程的 $\Delta H = -28.21$  kJ/mol, 废水中盐的存在对络合萃取有正向影响。采用单因素实验法考察了萃取剂浓度、搅拌转速、有机相/水相的体积比(O/A)对脱酚率以及化学需氧量(COD)去除率的影响。根据单因素实验结果, 设计三因素三水平Box-Behnken模型进行响应面优化实验。实验结果表明, 响应面优化后的最优工艺条件为: TBP浓度为28%, 搅拌转速为187 r/min, 相比为0.6, 该条件下脱酚率为99.97%, 单级萃取后萃余水相酚含量为0.12 mg/L。

**关键词:**磷酸三丁酯; 对硝基苯酚; 响应面; 含酚废水

中图分类号: TQ09

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S1-0201-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.036

## Study and optimization of dephenolization process for industrial wastewater containing high concentration salt and phenol

ZHANG Ying-xin<sup>1</sup>, JIANG Wen-wei<sup>1\*</sup>, JIAO Gao-cheng<sup>2</sup>, PENG Xiao-shuang<sup>1</sup>, ZENG Hong-kun<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610207, China;

2. Haohua Yuhang Chemical Industry Co., Ltd., Jiaozuo 454002, China)

**Abstract:** The extraction process for p-nitrophenol (PNP) industrial wastewater by tributyl phosphate (TBP)-kerosene system is studied. TBP and PNP mainly forms a 1:1 complex, the extraction process  $\Delta H = -28.21$  kJ·mol<sup>-1</sup>, and the presence of salt in wastewater has a positive effect on the complex extraction. The impacts of extractant concentration, stirring speed, and organic phase/water phase volume ratio (O/A) on the removal rates of phenol and chemical oxygen demand (COD) are investigated by using single factor experiment. According to the results from single factor experiment, a three-factor three-level Box-Behnken model is designed for response surface optimization experiment. Experimental results show that the optimal process conditions after the response surface optimization are as follows: the concentration of TBP is 28%, the stirring speed is 187 r·min<sup>-1</sup>, and O/A is 0.6. Under these conditions, the removal rate of phenol is 99.97%, and phenol content in the raffinate water phase after single stage extraction is 0.12 mg·L<sup>-1</sup>.

**Key words:** tributyl phosphate; p-nitrophenol; response surface; phenol-containing wastewater

对硝基苯酚钠(SNP)是工业上一种重要的中间体, 目前主要采用对硝基氯苯碱性水解的方法来生产<sup>[1]</sup>。该生产工艺过程常在碱过量的条件下进行反应, 会产生大量的碱液废水, 而废水中含有大量的对硝基苯酚(PNP)和氯化钠, 是典型的高盐有机废水。

酚类化合物通常存在于炼油厂、石化厂、煤转化过程、酚醛树脂、制药等行业的工业废水中<sup>[2-7]</sup>。酚类化合物由于其毒性对人体及环境危害极大, 即使在低浓度范围也可能通过吸入、食入或皮肤接触影响人体的肝、肾、血管系统等。因此, 许多国家将其列为优先污染物<sup>[8-9]</sup>。对含酚废水的排放进行严格控制, 根据欧盟相关标准, 废水中总酚的最大浓度为1 mg/L, 而根据我国的环保法相关标准, 废水中酚的含量不得超过0.5 mg/L<sup>[10]</sup>。如何高效去除废水中

的酚类化合物及其衍生物, 已经成为工业的重点关注方向之一。

目前, 工业上处理含酚废水主要包括物化法、化学法、生化法3大类<sup>[11-12]</sup>, 其中, 化学方法比较适用于高浓度含酚废水。而络合萃取化学方法具有高效性、高选择性、二次污染小等优点, 已在高浓度含酚废水处理方面取得一定的研究成果, 可有效降低酚含量, 并且络合萃取过程可以进行逆转, 对络合萃取的反应方向进行相应的控制, 可回收酚类物质, 并实现萃取剂的再生<sup>[13-16]</sup>。基于此, 本文采用络合萃取法处理回收废水, 进行了络合萃取过程的机理研究, 考察磷酸三丁酯(TBP)浓度、搅拌转速以及有机相/水相的相比对脱酚率以及化学需氧量(COD)去除率的影响, 通过中心组合设计实验, 建立响应曲面模型, 在模型研究基础上对含酚废水络合萃取工艺进

收稿日期: 2024-01-02; 修回日期: 2024-06-03

作者简介: 张滢心(1999-), 女, 硕士生, 研究方向为工业水处理, zhangyx202103@163.com; 蒋文伟(1968-), 男, 博士, 教授, 研究方向为精细化工, 通讯联系人, jiangwenwei@scu.edu.cn。

行优化。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Prominence LC-20A 液相色谱仪,日本岛津公司生产;5B-3C(V8)COD 快速测定仪,广州连华环保科技有限公司生产;5B-1(V8)消解仪,广州连华环保科技有限公司生产;笔式 pH 检测计,希玛仪表生产;电热恒温鼓风干燥箱,巩义市予华仪器有限责任公司生产。

碱液废水:主要成分为对硝基苯酚(PNP)、对硝基氯苯、氯化钠、色素等,四川大学精细化工实验室;去离子水、超纯水,四川大学设备处;乙腈,色谱纯,成都科隆化学品有限公司生产;磷酸三丁酯(TBP)、煤油、环己烷、正辛醇、二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、乙酸丁酯、PNP、38%浓盐酸,分析纯,成都科隆化学品有限公司生产。

### 1.2 废水成分分析及处理工艺流程

该废水来源于对硝基氯苯水解制备 SNP 的生产工艺,该生产工艺所得到的废水呈强碱性,pH 为 13~14,氯离子含量为 55~90 g/L,主要成分为 PNP,含量可达 3 797 mg/L,COD 值达 15 438 mg/L。对硝基氯苯水解废水处理工艺流程如图 1。

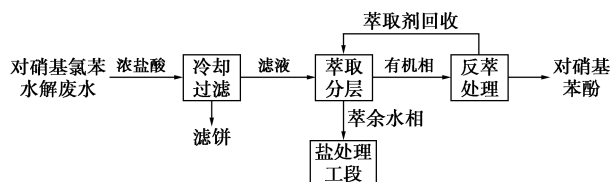


图 1 对硝基氯苯水解废水处理工艺流程图

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 酸化中和

取废水原液过滤不溶性物质后转移于烧杯中,用 38% 盐酸(质量分数)进行酸化,将溶解于水中的酚钠盐转化为 PNP 和氯化钠,并对废水中未完全反应的碱进行中和,得到更多可利用的盐,直至水样 pH 值为 3~4 停止,将酸化后的溶液冷却至 0~10℃,趁冷过滤除去析出的部分 PNP,对滤液进行 COD 值、氯离子含量以及 PNP 含量的测定,同时将其避光保存,用于后续萃取脱酚。

#### 1.3.2 萃取实验

取均匀待萃取水样与有机相混合,采用搅拌对水相中的 PNP 进行萃取,搅拌完成后转移溶液于分液漏斗中静置,待分层后分离有机相和水相,对水相

稀释一定倍数至酚含量在 0~250 mg/L 浓度范围内,用微量注射器吸取稀释后萃余水相,再经过 0.45 μm 滤头过滤后进入色谱系统测定 PNP 含量,同时对水相进行 COD 值测定。通过单因素实验考察萃取剂浓度、搅拌转速以及相比对其萃取效果的影响,并对其进行响应面实验,以 COD 去除率和脱酚率为考察指标优化得到最佳萃取条件。

### 1.4 分析检测方法

#### 1.4.1 主要指标测定方法

氯离子含量采用硝酸银滴定法;COD 值采用重铬酸钾法,使用水质分析仪进行测定;PNP 的含量利用液相色谱仪进行测定。

#### 1.4.2 PNP 浓度测定

色谱条件:ZORBAXSB-C18 反向色谱柱(4.6×250 mm, 5 μm),检测波长为 317 nm,流速为 0.8 mL/min,柱温为 30℃,进样量为 20 μL。流动相 A 为超纯水,流动相 B 为乙腈,梯度洗脱方案为:1~4 min 时流动相 B 为 20%,6~8 min 时流动相 B 为 45%,10~25 min 时流动相 B 为 50%(百分数均为体积分数)。

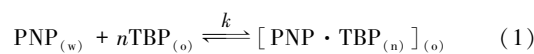
准确称取 0.050 g PNP 于烧杯,用乙腈溶解后转入 50 mL 容量瓶,用乙腈定容配制成 PNP 质量浓度为 1 g/L 的标准储备液,避光保存。测定时,分别移取适量的标准储备液,用乙腈逐级稀释,得到浓度分别为 10、20、30、40、50、100、150、200、250 mg/L 的标准溶液。以 PNP 的保留时间定性,外标法定量,以峰面积和标准溶液浓度建立标准曲线,在 0~250 mg/L 浓度范围内曲线的线性良好,相关系数在 0.999 以上,标准曲线方程为  $y = 5.83655 \times 10^4 x$ ,式中:  $y$  为峰面积;  $x$  为溶液中 PNP 的浓度,mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 脱酚机理研究

#### 2.1.1 络合物结构研究

本实验采用斜率法来推断 TBP 和 PNP 络合物的组成。络合萃取过程中,煤油对 PNP 的物理萃取忽略不计,假设 1 个 PNP 分子与  $n$  个 TBP 分子进行络合反应,即按照萃取反应式(1)进行:



式中:下标 o 为油相、w 为水相,  $k$  为萃取反应的表现平衡常数。

不考虑 PNP 的水解以及自身缔合作用,络合萃取反应的分配系数计算式如下所示:

$$D = ([\text{PNP} \cdot \text{TBP}_{(n)}]_{(o)}) / \text{PNP}_{(w)} \quad (2)$$

络合萃取反应的平衡计算式如下所示:

$$K = ([\text{PNP} \cdot \text{TBP}_{(n)}]_{(o)}) / (\text{PNP}_{(w)} \text{TBP}_{(o)}^n) \quad (3)$$

将分配系数代入平衡计算式中得:

$$D = K \cdot \text{TBP}_{(o)}^n \quad (4)$$

两边同时取对数得到:

$$\ln D = \ln K + n \ln \text{TBP}_{(o)} \quad (5)$$

将不同萃取剂浓度的实验数据代入,绘制  $\ln \text{TBP}_{(o)} - \ln D$  散点图,并对此进行拟合,如图2所示,得到线性关系式。

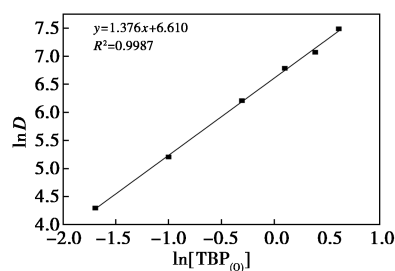


图2 TBP-煤油萃取 PNP 的  $\ln \text{TBP}_{(o)} - \ln D$  散点图

由图2所得线性关系式的斜率可以求得  $n$  值,若  $n$  为1则主要以氢键方式进行缔合,络合方式可能为生成氢键;若  $n$  为2则络合方式可能为形成氢键和离子缔合同时存在。由所得线性关系可知, $n$  值为1.376, $n$  值在1~2之间,意味着有机相中 PNP 的平衡浓度足以与有机相中的 TBP 形成(1:1)络合物。

### 2.1.2 络合物的红外光谱图

负载 PNP 后的 TBP-煤油体系红外谱图见图3。

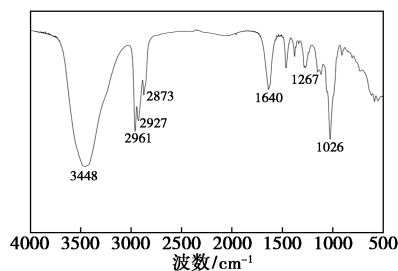


图3 负载 PNP 后的 TBP-煤油体系红外谱图

分析 TBP-煤油体系负载 PNP 前后的红外谱图,可以看出 TBP 的  $\text{P}=\text{O}$  键特征峰出现在  $1279 \text{ cm}^{-1}$ ,加入煤油后,特征峰的位置移动至  $1271 \text{ cm}^{-1}$ ,而在负载过 PNP 反应平衡后其特征峰的位置向低波数移动至  $1267 \text{ cm}^{-1}$ ,且在负载过 PNP 的谱图可以看出在  $3448 \text{ cm}^{-1}$  处有一宽峰,即酚羟基由  $3374 \text{ cm}^{-1}$  偏移至  $3448 \text{ cm}^{-1}$ ,这属于分子间氢键  $\text{O}-\text{H}$  的伸缩

振动。这就证明 PNP 与 TBP 发生了氢键反应,即 PNP 中的  $-\text{OH}$  与 TBP 中的  $\text{P}=\text{O}$  键发生了氢键缔合反应生成氢键缔合物。

### 2.1.3 萃取过程热效应

深入探讨 TBP 与 PNP 络合反应的焓变,考虑到萃取过程中压力  $P$  与体积  $V$  的改变很小,萃取过程中的焓变可近似等于萃取能,根据热力学方程,可将萃取平衡常数( $K$ )与  $\Delta H$  之间的关系描述为:

$$\ln K = -(\Delta H/RT) + C \quad (6)$$

式中: $\Delta H$  为络合反应过程中的焓变,  $\text{J/mol}$ ;  $C$  为常数;  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

因在相同萃取条件下,萃取分配系数  $D$  与萃取平衡常数  $K$  成线性关系,因此可将式(6)改写为:

$$\ln D = -(\Delta H/RT) + C \quad (7)$$

通过实验测定不同温度下络合萃取剂萃取 PNP 的平衡分配系数  $D$  值,作出  $\ln D - 1/T$  图,并拟合  $\ln D - 1/T$  的关系曲线,得到反应过程的焓变  $\Delta H$ 。 $\ln D$  与  $1/T$  的关系曲线见图4。

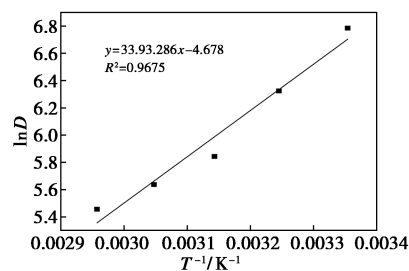


图4  $\ln D$  与  $1/T$  的关系曲线图

由图4可知,  $-(\Delta H/RT) = 3393.286$ ,经计算得萃取过程的焓变: $\Delta H = -28.21 \text{ kJ/mol}$ 。由焓变数据可知,TBP 络合萃取 PNP 为放热反应,降低温度对萃取有利,因此在室温下进行萃取操作时较为经济合理的。

### 2.1.4 盐析效应

选取 30% TBP-煤油体系萃取 PNP,考察酚溶液中盐浓度的变化对络合萃取平衡分配系数的影响,结果如图5所示。随着氯化钠浓度的增加,分配

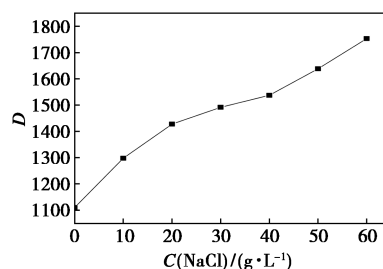


图5 盐浓度对分配系数  $D$  的影响

系数  $D$  逐渐增大,由盐析效应来解释,即无机盐的水合作用吸引了一部分自由水分子,使水溶液中水分子的数量减少,因而在水中的 PNP 浓度相应增加,有利于萃取过程。

### 2.1.5 络合萃取脱酚盐析效应经验公式

将络合萃取脱酚的盐析效应数据线性化,以加入盐析剂前后的分配系数之差和盐浓度作双对数坐标<sup>[17]</sup>,其结果如图 6 所示,得到直线关系  $\lg(D_2 - D_1) = n \lg C + m$ ,式中: $D_2$  为加入盐后萃取平衡分配系数, $D_1$  为没有盐时萃取平衡分配系数, $n$  为直线斜率, $m$  为常数。经拟合可以得到经验方程中  $n$  为 0.645, $m$  为 1.635。

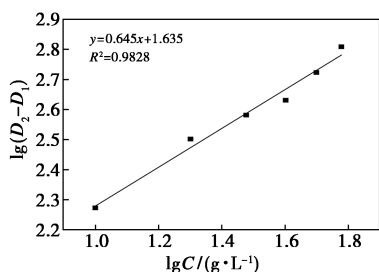


图 6  $\lg C$  与  $\lg(D_2 - D_1)$  的关系曲线图

## 2.2 萃取脱酚的单因素实验

以 COD 去除率以及脱酚率为考察指标,TBP-煤油作为萃取体系,采用控制单一变量的方法探究了 TBP 浓度、萃取搅拌转速以及相比对废水萃取效果的影响。

### 2.2.1 TBP 浓度对萃取效果的影响

以 TBP-煤油作为络合萃取剂,控制温度、搅拌时间、搅拌转速、相比、静置时间等实验条件相同,调节 TBP 浓度为 5%、10%、20%、30% 和 40%,考察不同 TBP 浓度对萃余水相中 COD 以及酚浓度的影响,结果如图 7 所示。

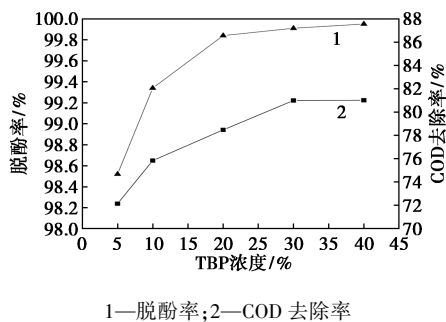


图 7 TBP 浓度对 COD 去除率和脱酚率的影响

由图 7 可知,随着 TBP 含量的增加,水相的脱酚率和 COD 去除率也随之增加,即水相中酚的含量逐渐下降,当 TBP 含量大于 30% 时,脱酚率和 COD

去除率逐渐趋于平缓,萃取效果相近,说明在 30% 这个浓度下,TBP 与 PNP 分子之间的络合程度已经趋于最大。考虑经济以及萃取效果等因素,实验选用 30% TBP-煤油溶液作为萃取体系。

### 2.2.2 搅拌转速对萃取效果的影响

以 10 min 作为萃取搅拌时间,控制实验条件相同,调节萃取搅拌转速为 50、100、150、200 r/min 和 250 r/min,考察不同萃取搅拌转速对萃余水相中 COD 以及酚浓度的影响,结果如图 8 所示。

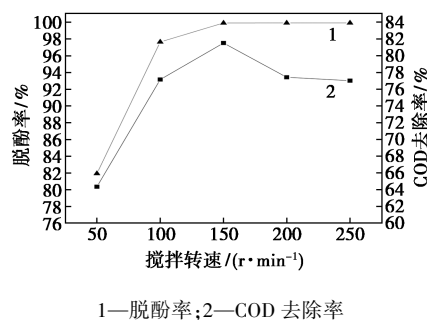


图 8 萃取搅拌转速对 COD 去除率和脱酚率的影响

由图 8 可看出,随着搅拌转速的增加,萃余水中的脱酚率逐渐增大,当搅拌转速大于 150 r/min 时,脱酚率增加趋势逐渐平缓。而 COD 去除率随着转速的增加先升高后降低,150 r/min 对应最高的 COD 去除率,搅拌转速的高低主要影响萃取剂在水相的分散效果,会影响分散液滴的大小,当转速太低时萃取剂的分散效果不佳,导致萃取效率不佳,当转速太高时,静置分相后滞留于水相的油滴越多,导致水相 COD 值增加,此外,转速太高还可能会产生乳化现象。因此,综合萃取前后水相的 COD 去除率和脱酚率,实验选择 150 r/min 为搅拌转速。

### 2.2.3 相比对萃取效果的影响

以 150 r/min 作为萃取搅拌转速,控制实验条件相同,调节有机相与水相的相比为 1/3、1/2、1/1、2/1 和 3/1,考察不同相比对萃余水相中 COD 以及酚浓度的影响,结果如图 9 所示。

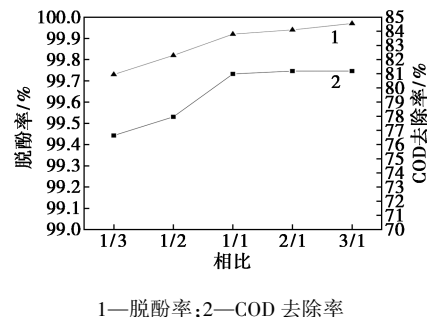


图 9 相比对 COD 去除率和脱酚率的影响

由图9可知,随着有机相的增加,PNP的萃取量也增加,萃取前后水相的脱酚率逐渐增加,而COD值也随着水相中酚的减少而降低。当相比超过1/1时,萃取效果逐渐减缓,这是由于混合液中,萃取剂对酚的溶解具有一定限度,当达到最大溶解值后无法继续溶解,在实际生产中,萃取剂用量的增加也会增大萃取的成本。因此,综合考虑经济性和萃取效果,实验选择1/1为相比。

### 2.3 响应面法对萃取工艺条件的优化

#### 2.3.1 Box-Behnken 实验设计

在单因素实验基础上,以TBP浓度(A)、搅拌转速(B)、相比(C)为自变量,考虑到COD去除率与酚含量的变化相关,故选择脱酚率作为响应值,设计三因素三水平Box-Behnken模型进行响应面优化实验,组合实验设计的因素及水平见表1。

表1 Box-Behnken 组合设计实验的因素及水平

因素	代码	编码水平		
		-1	0	1
TBP 浓度/%	A	20	30	40
搅拌转速/(r·min <sup>-1</sup> )	B	100	150	200
相比	C	0.5	1	1.5

#### 2.3.2 响应面回归模型可信度分析

模型所需的因变量及其响应值见表1,具体的响应面实验设计及结果见表2。用Design-Expert 13对表2中实验数据进行拟合得出脱酚率(Y)与TBP浓度(A)、搅拌转速(B)、相比(C)之间的二次多项回归方程: $Y=99.90+0.2125A+0.1825B-0.1325C-0.3825AB+0.1275AC+0.1425BC-0.2188A^2-0.2988B^2+0.0963C^2$ ( $R^2=0.9953$ )。

表2 脱酚率响应面分析实验结果

序号	编码水平			脱酚率/% 实验值
	A	B	C	
1	-1	-1	0	98.60
2	1	-1	0	99.82
3	-1	1	0	99.71
4	1	1	0	99.40
5	-1	0	-1	99.84
6	1	0	-1	99.98
7	-1	0	1	99.32
8	1	0	1	99.97
9	0	-1	-1	99.78
10	0	1	-1	99.88

11	0	-1	1	99.23
12	0	1	1	99.90
13	0	0	0	99.86
14	0	0	0	99.91
15	0	0	0	99.85
16	0	0	0	99.94
17	0	0	0	99.94

采用方差分析(ANOVA)评估二次多项式回归方程模型,脱酚率方差分析结果见表3。

表3 脱酚率方差分析结果

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	2.13	9	0.2363	165.42	<0.0001
A	0.3613	1	0.3613	252.88	<0.0001
B	0.2665	1	0.2665	186.52	<0.0001
C	0.1405	1	0.1405	98.31	<0.0001
AB	0.5852	1	0.5852	409.66	<0.0001
AC	0.0650	1	0.0650	45.52	0.0003
BC	0.0812	1	0.0812	56.86	0.0001
A <sup>2</sup>	0.2015	1	0.2015	141.04	<0.0001
B <sup>2</sup>	0.3758	1	0.3758	263.06	<0.0001
C <sup>2</sup>	0.0390	1	0.0390	27.30	0.0012
残差	0.0100	7	0.0014		
失拟项	0.0026	3	0.0009	0.4685	0.7203
纯误差	0.0074	4	0.0019		
总离差	2.14	16			

注: $P<0.001$ 为极显著, $P<0.01$ 为高度显著, $P<0.05$ 为显著。

由表3可知,模型中A、B、C、AB、AC、BC、A<sup>2</sup>、B<sup>2</sup>、C<sup>2</sup>极显著,失拟项 $P=0.7203>0.05$ ,表示失拟不显著<sup>[18]</sup>,该回归方程的相关系数 $R^2=0.9953$ ,说明方程拟合充分,回归关系显著,可充分描述脱酚率与各个因素之间的数量关系。在三个影响因素中,TBP浓度(A)、搅拌转速(B)、相比(C)的F值分别为252.88、186.52、98.31,表明该三因素对脱酚率的影响力大小为:TBP浓度>搅拌转速>相比。

此外, $R^2(0.9953)$ 和 $R_{adj}^2(0.9893)$ 值表明所建立的模型代表了响应值和自变量之间的实际关系, $R_{adj}^2-R_{pred}^2=0.9893-0.9751=0.0142<0.2$ ,变异系数数值为0.0379%,小于10%,信噪比为47.95,远高于最低信噪比4,这表明模型可信度满足研究要求<sup>[19]</sup>。

#### 2.3.3 响应面交互作用分析

各因素与响应值之间的三维曲面和等高线图如图10,由图10可以分析各因素之间的交互作用对

响应值的影响。响应面三维图的斜率越高等高线越接近椭圆形,各因素之间的交互作用越显著;相反,

响应面三维曲线平滑等高线图越向圆方向倾斜,这两个因素之间的交互作用越小<sup>[20]</sup>。

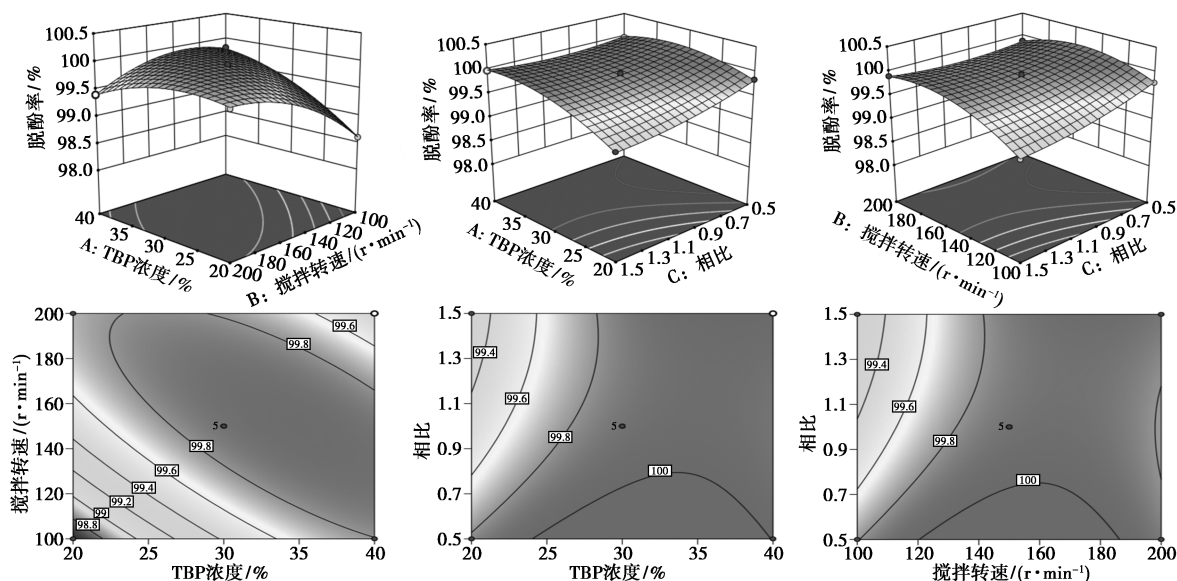


图 10 各因素交互作用响应面及等高线图

由图 10 可知,在相比一定的情况下,TBP 浓度与搅拌转速交互的响应曲面较陡,等高线图最接近椭圆,脱酚率随 TBP 浓度和搅拌转速的增大而增加,两者的交互作用对脱酚率影响最大;相对于 TBP 浓度和搅拌转速的响应曲面,TBP 浓度与相比、搅拌转速与相比的响应曲面坡度较小,表明两者的交互作用较弱。从表 3 方差分析结果可知,TBP 浓度与搅拌转速的交互作用对脱酚率的影响极显著,交互作用影响顺序为:TBP 浓度与搅拌转速>搅拌转速与相比>TBP 浓度与相比,这与响应面分析结果是一致的。

#### 2.3.4 最优工艺条件的确定及验证

通过响应面优化法预测的最佳萃取工艺条件为:TBP 浓度为 28.444%,搅拌转速为 187.037 r/min,相比为 0.585,该预测条件下脱酚率为 99.98%。结合实际情况,将萃取工艺条件进行一定的修正:TBP 浓度为 28%,搅拌转速为 187 r/min,相比为 0.6,在此条件下,连续实验 3 次,平均脱酚率为 99.97%,这与预测的相对误差为 0.01%,因此,所得到的回归模型是可靠的。

### 3 结论

(1)通过斜率法以及红外光谱推断络合萃取过程中 PNP 的—OH 与 TBP 的 P=O 键发生了氢键缔合反应,形成 1:1 型的络合物结构。TBP 萃取 PNP 的反应焓变为  $\Delta H = -28.21$  kJ/mol,为放热反应。

(2)无机盐的水合作用提高了萃取分配系数,同时对不同盐浓度的盐析效应数据进行处理,得到了盐析效应经验公式。

(3)采用 TBP-煤油体系处理对硝基氯苯水解工艺中产生的含酚废水,通过单因素实验和响应面法优化实验,得到最优工艺条件为:TBP 浓度为 28%,搅拌转速为 187 r/min,相比为 0.6,该条件下脱酚率为 99.97%,这与模型预测的相对误差为 0.01%,萃取后废水的 PNP 含量为 0.12 mg/L,通过单级萃取可得到酚含量低于我国环保法相关标准的废水。

(4)通过对模型方差分析,各因素对脱酚率的影响力大小为:TBP 浓度>搅拌转速>相比,交互作用影响顺序为:TBP 浓度与搅拌转速>搅拌转速与相比>TBP 浓度与相比。

#### 参考文献

- [1] 荀艳梅,俞飞白.对硝基氯苯的碱性水解反应动力学研究[J].染料工业,1988,16(4):15-18.
- [2] 江燕斌,钱宇,黄理纳,等.炼油碱渣废水处理—萃取脱酚实验研究[J].化学工程,2000,28(5):39-41,55.
- [3] 沈齐英,刘录,沈秋英,等.微生物降解炼油厂含酚废水的实验研究[J].四川环境,2003,22(4):23-25,34.
- [4] 齐亚兵,杨清翠.煤化工废水脱酚技术研究进展[J].应用化工,2021,50(5):1414-1419.
- [5] 许磊,焦庆周,翁世兵,等.萃取—催化氧化处理工业苯酚废水[J].合肥工业大学学报(自然科学版),2013,36(3):357-360.

(下转第 212 页)

### 3 结论

(1) 本研究结合了不同表面润湿性的两种材料作为聚结床层处理乳化油,在进水油浓度 1 000 mg/L、表观流速 4.2 m/h 的条件下,Cot+超疏水 PTFE 最终出水油浓度达到 55 mg/L,去除效率达到 94.41%;且 Cot+超疏水 PTFE 可以有效处理各类含油浓度的乳化油。

(2) 结合品质因子,Cot+超疏水 PTFE 处理含油污水的最佳床层长度应为 100 mm 左右,此时出水油浓度为 49 mg/L,压降在 0.1 kPa。

(3) 若对出水中油浓度的要求较小,床层的孔隙率应为 0.914,如果需要出水水质较高,则床层孔隙率应为 0.883;当孔隙率等于小于 0.883 时,出水中几乎不存在粒径大于 10  $\mu\text{m}$  的油滴。

(4) 在长时间的聚结除油下,Cot+超疏水 PTFE 出水油浓度可以稳定在 54~55 mg/L,压降仅从 0.05 kPa 增加到 0.55 kPa,Cot+超疏水 PTFE 床层的使用寿命长,且性能稳定。

### 参考文献

- [1] 王维,费庆志,孙承林,等.混凝-芬顿氧化处理油田含油污水[J].现代化工,2015,35(10):105-109.
- [2] Huan S, Yong H, Yue S. Progress in the development and application of permeable reaction barriers for remediation of dissolved oil contaminants in groundwater[J].Water and Environment Journal,2021,36(2):188-198.
- [3] Mashael A, Joel M, Igor K, et al. Evaluation of polymeric adsorbents

(上接第 206 页)

- [6] 陈璐,曾韬,李竹,等.纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化臭氧化技术在处理难降解有机废水中的应用[J].环境工程,2014,32(S1):125-129.
- [7] 伍昌年,汤利华,凌琪.改性粉煤灰处理模拟含酚废水的实验研究[J].工业水处理,2011,31(10):57-60.
- [8] Zhang R, Wang H, Liu Y, et al. Extraction behavior of phenolic pollutants by ammonium-based deep eutectic solvents from wastewater[J].Water Air and Soil Pollution,2023,234(7):1-16.
- [9] Guilherme Dias Rodrigues, Leandro Rodrigues de Lemos, Luis Henrique Mendes da Silva, et al. A green and sensitive method to determine phenols in water and wastewater samples using an aqueous two-phase system[J].Talanta,2010,80(3):1139-1144.
- [10] Zhang C, Yang X, Dai J, et al. Efficient extraction of phenol from wastewater by ionic micro-emulsion method: Anionic and cationic[J].Chinese Journal of Chemical Engineering,2023,58(6):137-145.
- [11] 强喆林,王玲,吴迪,等.含酚废水处理技术研究进展[J].当代化工,2021,50(9):2206-2210.
- [12] 孙海丽,李春琴,岳斌,等.苯酚废水处理研究进展[J].绿色科技,2021,23(6):56-57.

via fixed-bed columns for emulsified oil removal from industrial wastewater[J].Journal of Water Process Engineering,2022,49(5):256-268.

- [4] 卢浩,刘懿谦.油水强化分离技术[J].化工进展,2020,39(12):4954-4962.
- [5] Jinjuan X, Jiamin G, Minjing X, et al. Super-wetting porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets coated PVDF membrane for emulsified oil/water separation and aqueous organic pollutant elimination[J].Advanced Materials Interfaces,2021,8(19):121-128.
- [6] 黄斌,张威,王莹莹,等.超滤膜处理油田含油污水研究进展[J].现代化工,2017,37(6):43-47.
- [7] 石德金,马骋,赵天娇.含油污水处理技术的比较研究[J].北方环境,2011,62(8):897-901.
- [8] 张雷,郭海燕,刘惠玲.聚结除油器改造及处理聚驱采出液效果研究[J].现代化工,2012,32(7):95-97.
- [9] Yunpeng Y, Motoki H, Yasuhiro M. Continuous coalescence and separation of oil-in-water emulsion via polyacrylonitrile nanofibrous membrane coalescer[J].Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2023,657(10):689-695.
- [10] Gadhve D A, Chase G G. Coalescence of emulsified water drops in ULSD using a steel mesh electrowet coalescer[J].Separation and Purification Technology,2021,254(11):110-118.
- [11] 马宁,周健,王雪清,等.脱脂棉纤维梯级聚结工艺的除油性能[J].化工环保,2023,43(5):620-626.
- [12] Qian W, Nan G, Xingtuan Y, et al. The effects of grain size and fractal porosity on thermal conductivity of nano-grained graphite: A molecular dynamics study[J].International Journal of Heat and Mass Transfer,2024,220(12):152-159.
- [13] Kaur S, Sundarrajan S, Rana D, et al. Review: The characterization of electrospun nanofibrous liquid filtration membranes[J].Mater Sci,2014,49(18):6143-6159. ■
- [13] Feng Y, Song H, Xiao M, et al. Development of phenols recovery process from coal gasification wastewater with mesityl oxide as a novel extractant[J].Journal of Cleaner Production,2017,166(11):1314-1322.
- [14] Li H, Wan L, Chu G, et al. (Liquid+liquid) extraction of phenols from aqueous solutions with cineole[J].The Journal of Chemical Thermodynamics,2017,107(4):95-103.
- [15] 刘宁,杨思宇.煤气化废水酚氨分离回收系统的强化工艺[J].工业水处理,2019,39(5):84-87.
- [16] 赵宗祺,王超,李团结,等.高浓度含酚有机废水络合萃取试验[J].净水技术,2022,41(11):102-107.
- [17] 管国锋,徐晨,姚虎卿.络合萃取法分离多元羧酸盐析效应的研究[J].化工环保,2004,24(4):240-243.
- [18] 王鹏辰,莫娟,谢汝桢,等.响应曲面优化柏木屑微波活性炭的制备及其吸附 AR88 性能[J].环境工程学报,2017,11(11):6109-6116.
- [19] 唐维,王全红,刘永红,等.响应面法优化 TiO<sub>2</sub>/ACF 光催化连续处理 ARB 废水研究[J].工业水处理,2022,42(9):79-86.
- [20] 王文强,王爱丽.响应面法优化粉末活性炭去除水中的 Cr(VI)[J].工业水处理,2017,37(3):56-60. ■