

# 磷酸酯阻燃剂生产废水资源化 利用实验研究

朱建民, 姜胜宝\*, 郑新, 史建民, 姜玲

(浙江新安化工集团股份有限公司, 浙江 建德 311600)

**摘要:**采用“耦合节能精馏-固体分离-萃取”集成工艺,将磷酸酯阻燃剂废水分别转化为可以利用环氧丙烷(PO)、氯化钠、二氧化钛、磷酸酯阻燃剂及工艺软水等资源,工艺不仅能够从根本上解决废水的出路问题,而且经济、社会效益显著。在优化的工艺条件下,废水中环氧丙烷、氯化钠、二氧化钛、TCPP及工艺软水的回收率可分别达到95%、96%、97%、92%和99%。

**关键词:**磷酸酯;阻燃剂;废水;资源化利用;精馏;萃取

**中图分类号:**X74

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)07-0128-04

## Experimental study on resource utilization of wastewater from production of phosphate ester flame retardants

ZHU Jian-min, JIANG Sheng-bao\*, ZHENG Xin, SHI Jian-min, JIANG Ling

(Zhejiang Xinan Chemical Industrial Group Co., Ltd., Jiande 311600, China)

**Abstract:** A “coupled saving distillation-solids separation-extraction” of the integrated process is used to convert the wastewater from production of the phosphate flame retardants into available propylene oxide (PO), sodium chloride, titanium oxide, phosphate flame retardants and soft water. Under the optimal conditions, the recovery rates of PO, sodium chloride, titanium dioxide, TCPP and soft water are 95%, 96%, 97%, 92% and 99%, respectively. It not only finds a thorough way out for the wastewater from production of the phosphate flame retardants, but also achieves the obvious economic and social benefits.

**Key words:** phosphate ester; retardant; wastewater; resource utilization; distillation; extraction

磷酸酯阻燃剂是含磷阻燃剂的主要系列,兼有阻燃和增塑双重功能,具有耐热、耐候、耐水、耐迁移,与聚合物基材料相容性好,阻燃性好,且持久性强,资源丰富,成本低,因此广泛应用于电子、建筑、纺织等领域<sup>[1-2]</sup>。近年来,随着环保要求的提高,磷系阻燃剂作为重要的溴系阻燃剂的替代品种,具有广阔的市场前景<sup>[3]</sup>。

磷酸酯阻燃剂生产过程中会产生大量的含磷酸酯阻燃剂废水。磷酸酯阻燃剂废水成分复杂,结构稳定,难氧化,难碱(酸)解,不易生化,容易造成环境污染和危害人们的健康。国内对磷酸酯阻燃剂废水处理研究主要集中于氧化、沉淀、萃取、生化等方法,采取“因废治废”的思路,处理效果往往达不到企业要求。

田爱军等<sup>[4]</sup>研究了有氧生化-化学沉淀工艺处理磷酸酯阻燃剂废水,COD、TP的去除率分别达到94.01%和97.79%。欧云川等<sup>[5]</sup>采用液膜萃取-酸析沉降-络合萃取组合工艺对有机磷阻燃剂废水进行预处理研究,COD、TP去除率分别达到93%和97%,同时提高了废水的可生化性指标。何锡辉

等<sup>[6]</sup>研究了电化学氧化、电气浮与Fenton强氧化性协同作用的电解Fenton法预处理阻燃剂废水,COD去除率达到98.34%。艾锐<sup>[7]</sup>研究了UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>处理氯代有机磷酸酯废水,对TCEP废水的TOC去除率达到79%,Cl<sup>-</sup>和PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的产率分别达到72%和71%。可见,以上废水处理研究虽然去除废水中大部分的COD、TP等指标,但在处理过程中又将产生含磷固废等新的环保问题,难以从根本上解决磷酸酯废水的处理问题。

解决磷酸酯废水的途径主要有源头治理和末端根治。因国内磷酸酯阻燃剂生产技术水平有限,在产品生产过程中不可避免地存在洗涤、蒸馏等工序,短期内难以改变,因此,当前最主要的任务还是从末端进行根治。本文中以TCPP磷酸酯阻燃剂生产废水为主要研究对象,进行废水资源化利用技术开发研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料、试剂、仪器/设备

TCPP磷酸酯阻燃剂废水来源于集团子公司TCPP产品生产车间。废水水质指标见表1。

收稿日期:2014-12-17

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划项目(2011BAE06A07-02);浙江省151人才工程资助项目(浙人社发[2013]207号)

作者简介:朱建民(1973-),男,硕士,高级工程师,主要从事化工技术开发及管理工作;姜胜宝(1979-),男,硕士,工程师,通讯联系人,0571-64796377,jiang\_sb@wynca.com。

表1 磷酸酯阻燃剂废水指标

COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	TP/(mg·L <sup>-1</sup> )	TCPP/(mg·L <sup>-1</sup> )	NaCl/(mg·L <sup>-1</sup> )
8198.5	1383.0	4700	4520
TiO <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	PO/(mg·L <sup>-1</sup> )	水分/%	
55	1500	94.5	

主要试剂:磷酸、浓盐酸、片碱、甲醇、乙醇、甲苯、乙腈、石油醚,分析纯;萃取剂A,自制。

主要仪器/设备:SevenGo pro<sup>TM</sup> pH计,梅特勒-托利多公司;JB-30一体化精馏塔,上海德大天壹化工设备有限公司;CQ-C1-4-S震动筛板萃取塔,上海得大天壹设备有限公司;R-301旋转蒸发器,上海科一仪器有限公司;Agilent 1200高效液相色谱仪,安捷伦科技有限公司;ZD-2自动电位滴定仪,上海仪电科学仪器股份有限公司。

## 1.2 实验原理

### 1.2.1 TCPP磷酸酯阻燃剂的生产原理及废水来源

TCPP磷酸酯阻燃剂的生产原理如图1所示。磷酸酯阻燃剂废水主要来源于碱洗(废水1)、水洗(废水2)及蒸馏工序(废水3)。

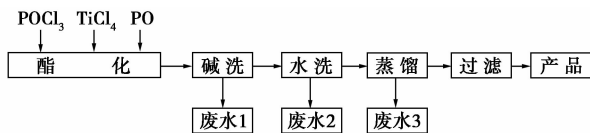


图1 TCPP生产工艺流程图

### 1.2.2 磷酸酯阻燃剂废水资源化处理原理

TCPP磷酸酯阻燃剂废水主要含TCPP、环氧丙烷(PO)、NaCl及TiO<sub>2</sub>等,由于水分含量高,上述成分均溶解在水中呈均相状态,常规方法难以分离。根据废水成分的沸点等性质的差异,开发了“精馏-结晶-萃取”工艺,将磷酸酯废水分为低沸物(PO)、软水和高沸物(含NaCl、TiO<sub>2</sub>、TCPP)3部分,然后对高沸物进行分离、提纯,可分别得到工业盐、TiO<sub>2</sub>和TCPP产品,从而实现了废水的资源化利用。为降低精馏过程中的能耗,特别采用精馏与热泵耦合节能

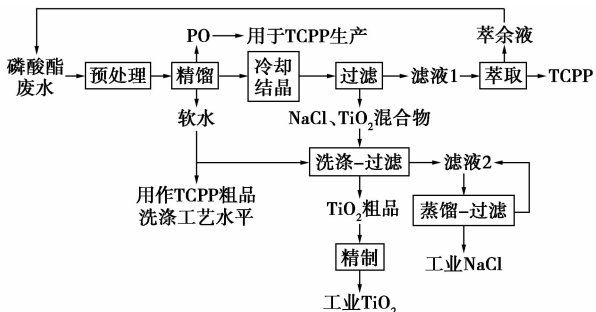


图2 磷酸酯阻燃剂废水资源化处理工艺原理图

装置,使得能耗比传统精馏有了大幅度下降。具体工艺原理如图2所示。

## 1.3 实验过程

取一定量的TCPP磷酸酯废水,用浓盐酸调至中性后,用布氏漏斗过滤,去除掉悬浮杂质,得到澄清透明的废水样品;用隔膜泵将废水输送至精馏塔,进行连续精馏,控制塔中各段的精馏温度,分别从塔顶、塔中、塔釜收集样品,其中塔顶得到的是PO,塔中得到的是软水,塔釜得到是含NaCl、磷酸酯等的高沸物;将精馏塔塔釜得到的高沸物冷却结晶、过滤,得到NaCl和TiO<sub>2</sub>混合物,用工艺水洗涤、过滤、精制,得到纯净的TiO<sub>2</sub>产品,滤液(滤液1)用旋转蒸发器浓缩、结晶,得到工业NaCl产品。塔釜高沸物经过滤后的滤液(滤液2)加入自制混合萃取剂萃取,回收得到TCPP产品,萃余液返回与磷酸酯阻燃剂废水混合,循环处理。

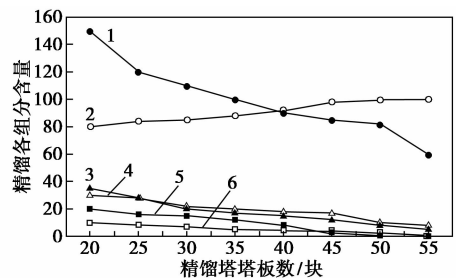
## 1.4 分析方法

COD采用重铬酸盐法;TP采用钼酸铵分光光度法;TCPP、PO采用高效液相色谱法;TiO<sub>2</sub>采用紫外分光光度法;Cl<sup>-</sup>采用电位滴定法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 精馏过程对采出液指标的影响

在操作压力、回流比、塔釜、塔侧及塔顶温度一定的条件下,由图3可以看出,随着精馏塔塔板数的增加,塔釜釜液中PO、水分含量、塔侧软水的COD及TP指标均呈下降趋势;而塔顶馏出液的PO质量分数随塔板数的增加而升高,当塔板数 $n=60$ 时,塔顶馏出液中PO质量分数可达到99.8%以上,水分低于0.1%,指标基本达到了工业PO合格品标准,可直接用于TCPP磷酸酯阻燃剂的生产。



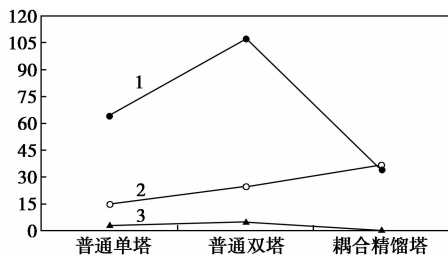
1—软水中COD/(mg·L<sup>-1</sup>);2—塔顶馏出液中PO质量分数/%;  
3—软水中TP/(mg·L<sup>-1</sup>);4—釜液中水分质量分数/%;  
5—馏出液中水分质量分数/%;6—釜液中PO/(mg·L<sup>-1</sup>)

图3 精馏塔塔板对精馏组分指标的影响

### 2.2 不同精馏方式对处理能耗的影响

由图4可以看出,在达到相同的处理效果的前

提下,耦合精馏塔蒸汽消耗远低于普通精馏塔,而电耗方面要高于普通精馏塔。但综合比较能耗成本,耦合精馏塔优势明显,仅为普通单塔精馏的 1/2 左右。可见,选择耦合精馏塔对降低废水处理的经济性有重要意义。

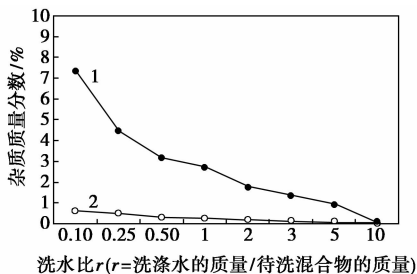


1—能耗费用/(元·t<sup>-1</sup>);2—电耗/(kWh·t<sup>-1</sup>);  
3—蒸汽消耗/(t·t<sup>-1</sup>)

图 4 不同精馏方式对能耗费用的影响

### 2.3 二氧化钛和氯化钠混合物洗涤水用量对 TiO<sub>2</sub> 指标的影响

由图 5 可以看出,洗涤水比  $r = 0.5$  时,产品中杂质的质量分数合计达到 8%,而随着洗水比  $r$  的提高,产品杂质的质量分数迅速下降。当  $r = 1$  时,杂质质量分数降至 3%;  $r = 5$  时,杂质质量分数降至 1%;  $r = 10$  时,杂质质量分数为 0.12%,产品质量分数可达到 99% 以上,可满足工业 TiO<sub>2</sub> 标准要求。

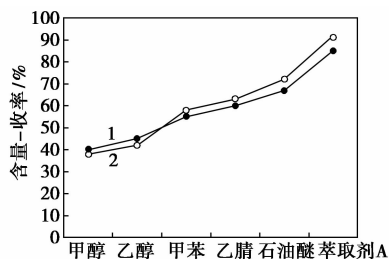


1—NaCl;2—磷酸盐

图 5 洗涤水用量对 TiO<sub>2</sub> 产品质量指标的影响

### 2.4 萃取剂种类对 TCPP 质量分数及收率的影响

不同溶剂对 TCPP 的萃取效果影响较大,醇类



1—萃取液中 TCPP 质量分数;2—TCPP 收率

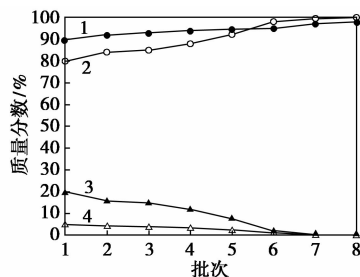
图 6 萃取剂对产品质量分数及产品收率的影响

萃取剂具有价廉、安全、环保等优势,但萃取效率较低,而乙腈、石油醚等溶剂对 TCPP 的萃取率可达到 60% 左右,具有一定的可行性。显然,自制的混合萃取剂 A 对 TCPP 具有理想的萃取效果,萃取率可达到 90% 左右。

### 2.5 回收 PO 质量对 TCPP 生产的影响

回收 PO 中的主要杂质是水分,水分的存在易导致三氯氧磷的水解,而造成三氯氧磷原料消耗增加,从而影响 TCPP 产品生产成本。同时,三氯氧磷水解产物磷酸、氯化氢均为酸性物质,会导致 PO 消耗的增加(反应过程中需通过 pH 控制反应终点)。此外,副反应的产生会导致后续回收 NaCl、TiO<sub>2</sub>、TCPP 产品的质量下降。

从图 7 可以看出,随着回收 PO 中水分质量分数的下降,副产 NaCl 质量分数上升,原料 POCl<sub>3</sub> 消耗下降,当回收 PO 的质量接近工业 PO 时,其对 TCPP 的生产已无明显影响。因此,只要精馏操作得当,回收 PO 完全可回用于 TCPP 磷酸酯阻燃剂生产。



1—NaCl 质量分数/%;2—PO 质量分数/%;  
3—PO 中水分质量分数%;4—POCl<sub>3</sub> 消耗增加量/%

图 7 回收 PO 质量对 TCPP 生产的影响

### 2.6 最优工艺条件下磷酸酯废水处理结果

磷酸酯废水处理结果如表 2 所示。

表 2 磷酸酯废水处理结果

处理工序	回收产品名称	回收产品指标		
精馏	PO	PO 质量分数/%	水分质量分数/%	回收率/%
		99.9	0.1	95
软水	COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	TP/(mg·L <sup>-1</sup> )		回收率/%
		80	0.6	99
固体分离	NaCl	NaCl 质量分数/%	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 质量分数/%	回收率/%
		98	0.05	96
TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /(%)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )		回收率/%
		98.5	50	97.5
萃取	TCPP	TCPP/(mg·L <sup>-1</sup> )	酸值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	回收率/%
		98	0.05	92

### 3 结论

目前国内磷酸酯阻燃剂产能超过 15 万 t/a,按废水产生量 1 t/t 计,则每年产生的磷酸酯废水总量将达到 15 万 t 以上。而目前国内还没有能彻底解决磷酸酯阻燃剂废水的技术,因此,随着磷酸酯阻燃剂行业的快速发展,废水处理的环保压力将越来越大。

为彻底解决磷酸酯阻燃剂废水处理难题,在长期实验探索和实践经验的基础上,本文中采用独创的“耦合节能精馏-固体分离-萃取”废水处理工艺,将磷酸酯废水转化为环氧丙烷、氯化钠、二氧化钛及 TCPP 产品和工艺软水,实现了磷酸酯阻燃剂废水的资源化利用。

优化的工艺条件为:在中性条件下,通过过滤预处理,然后进入精馏塔进行精馏,在塔板数  $n = 60$ 、操作压力为 15 kPa、塔顶回流比为  $R = 75$  时,塔顶馏分中 PO 质量分数可大于 99%,水分小于 0.2%,塔侧馏分中 COD < 100 mg/L、TP < 1 mg/L。精馏塔塔釜得到的高沸物经冷却结晶、过滤,所得固体经洗涤、提纯、烘干,可分别得到工业氯化钠、二氧化钛产品;所得滤液用自制萃取剂 A 进行萃取分离,回收得到 TCPP 产品,回收率可达到 90%。

目前,该工艺已成功进行了产业化应用,结果表明:①经济效益良好。废水处理过程中,蒸汽消耗仅为 0.05 t/t,处理过程总能耗折合蒸汽为 0.25 t/t,蒸汽价格按 200 元/t,则能耗成本为 50 元/t;原料消耗及人工成本折合为 20 元/t。则废水处理过程总成本为 70 元/t。回收产品的收益为,每吨废水中回

收环氧丙(PO)0.001 4 t、TCPP 0.004 t、二氧化钛 0.000 5 t,3 种产品对应的市场价格分别按 14 000、14 000、15 000 元计算,则产品总收益为 83.1 元/t。故每吨磷酸酯废水处理产生的收益为:83.1 - 70 = 13.1 元。即废水处理过程中不仅可以抵消掉处理成本,而且还可以产生 13.1 元/t 的经济效益。②环境、社会效益显著。磷酸酯阻燃剂废水有害杂质含量高、结构稳定、不易生物降解、极易在环境中造成累积而影响长远,特别是磷酸酯废水磷含量高,现有技术根本无法实现废水达标排放,因而废水排入水体后将造成严重的水体污染。该技术立足于废水的综合利用,采用高效节能分离技术,实现了对废水的资源化利用,不仅消除了污染,而且节约了资源,从根本上解决磷酸酯废水的出路问题。

### 参考文献

- [1] 王晓君,刘吉平. 磷酸酯系阻燃剂的研究进展[A]. 见:2011 年中国阻燃学术年会论文集[C]. 深圳:中国阻燃学会,2011: 116-118.
- [2] 欧育湘. 国外阻燃剂的发展动态及对发展我国阻燃剂工业之浅见[J]. 精细与专用化学品,2003,(11):4-7.
- [3] 钱立军. 当前磷系阻燃剂的研究及发展现状[J]. 中国阻燃剂,2011,(3):2-4.
- [4] 田爱军,李冰,王水,等. 好氧生化-化学沉淀法处理有机磷阻燃剂废水[J]. 环境科技,2012,25(1):45-48.
- [5] 欧云川,程迪,马文静,等. 有机磷阻燃剂生产废水预处理工艺研究[J]. 化工环保,2012,32(1):44-48.
- [6] 何锡辉,张渝,周德平,等. 阻燃剂废水的处理及回收利用[J]. 环境科技与防治,2005,27(4):280-284.
- [7] 艾锐. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理两种氯代有机磷阻燃剂模拟废水的研究[D]. 武汉:武汉纺织大学,2013. ■

### 霍尼韦尔在华新设研发及测试中心

2015年6月29日霍尼韦尔(HON)宣布,其位于中国河南省洛阳市的霍尼韦尔中国研发中心洛阳燃烧设备研发中心正式成立并投入运营。该中心将致力于促进中国炼油石化行业低排放、高效率的燃烧技术的发展。洛阳瑞昌石油化工有限公司成立于1994年,位于中国河南省洛阳市,是一家专业生产销售炼油化工行业燃烧器设备的国家高新技术企业。

此次新成立的洛阳研发中心将服务霍尼韦尔旗下的 Callidus 技术公司与洛阳瑞昌石油化工有限公司的战略合作,开发并测试符合中国最新环保法规要求的燃烧设备,支持中国政府为减少污染物排放所作的不懈努力。这

也是霍尼韦尔向中国中西部地区战略布局和积极拓展的又一里程碑。

Callidus 为全球石油炼化行业提供工艺加热炉燃烧器、火炬、火炬气回收系统、焚烧炉以及选择性催化还原装置。Callidus 隶属霍尼韦尔 UOP 公司,是国际领先的专门向炼油、石化和天然气加工行业提供工艺技术、催化剂、吸附剂、加工设备和咨询服务的供应商和授权商。

霍尼韦尔洛阳研发中心除研发新技术以外能对定制设备进行测试,验证设备是否满足客户的特定运行工况和排放指标,以及通过提供可靠稳定和充分优化的燃烧设备,寻求加热炉效率的不断提高及排放物的不断降低。(Shirley. fan)