

络合萃取法处理促进剂二苯基硫脲生产废水

薛香菊

(山东尚舜化工有限公司, 山东 单县 274300)

摘要:采用络合萃取法处理促进剂二苯基硫脲生产废水。结果表明:用煤油/二(2-乙基己基)磷酸(P_2O_4)络合剂萃取出废水中的苯胺,废水中的苯胺质量浓度及化学需氧量(COD)大幅降低,当络合剂与废水流速比为1:1.5、络合剂溶液中的 P_2O_4 质量浓度为 $21.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,废水COD去除率可达到97%以上,苯胺去除率可达到99.5%以上,且络合剂损耗较小;处理后废水进入水处理系统,萃取出的苯胺经酸洗生成苯胺盐酸盐后用于防老剂RD生产,络合剂在废水处理过程中可重复使用,经济效益和社会效益良好。络合萃取法是目前较为先进的二苯基硫脲废水处理工艺之一。

关键词:促进剂;络合剂;萃取;二苯基硫脲;废水处理工艺;化学需氧量;苯胺

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ330.9

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)11-0641-04

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.11.0641



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

二苯基硫脲,又称为促进剂CA,为白色片状结晶,易溶于乙醇和乙醚,完全不溶于水和二硫化碳。二苯基硫脲为快速促进剂,主要用于天然胶乳和氯丁胶乳制品,也可用作促进剂DPG的原料或用于制造硫化胶囊、水胎、补胎胶、电线电缆、胶鞋等。随着技术的不断进步,绿色轮胎与绿色制造工艺备受关注,而绿色轮胎与白炭黑密不可分,促进剂DPG可明显加快白炭黑与偶联剂的硅烷化反应,降低体系的Payne效应,提高胶料的物理性能。因此随着促进剂DPG在绿色轮胎中的用量增大,二苯基硫脲的产量也不断扩大^[1]。

促进剂生产过程中产生的废水含有大量难降解的杂环、杂链类有机物。这些有机物相对分子质量大,毒性强,结构成分复杂,性质稳定,易于富集,部分有机物甚至具有致突变、致畸及致癌的三致作用^[2]。因此促进剂生产废水处理较困难,二苯基硫脲生产废水处理也存在同样的问题。

目前国内外橡胶助剂废水处理方法主要有吸附法、催化氧化法、生物处理法等^[3-4]。吸附法是用具有强吸附能力的固体吸附剂,使废水中组分富集在固体表面,常用吸附剂为活性炭,但活性炭再生和洗脱困难。催化氧化法是在催化剂存在的条件下,利用氧化剂将废水中的有机物氧化成二氧

化碳和水。该方法氧化速度较快,处理效率高,适用范围比较广,目前国内对防老剂RD生产废水多采用催化氧化法进行预处理^[5]。生物处理法成本低,运行稳定,处理效率高,是国内外水处理技术的研发热点。但橡胶助剂废水尤其是促进剂废水属于高盐含量有机废水,盐浓度和渗透压高,易导致微生物细胞脱水,从而严重影响生物处理系统的净化效果^[6]。

萃取是利用污染物在水和溶剂中的溶解度或分配比的不同,来达到分离污染物、净化废水的目的。近年来,络合萃取法已成为处理有机废水的一种行之有效的方法^[6]。溶剂通常采用苯、甲苯、环己烷和工业加氢煤油,络合剂为二(2-乙基己基)磷酸(P_2O_4)^[7]。综合考虑处理成本和溶剂安全性,本工作采用煤油/ P_2O_4 体系络合萃取出二苯基硫脲生产废水中的苯胺并进行再利用,通过对废水处理工艺条件的优化,减小生产废水带来的危害,确保二苯基硫脲生产的清洁化。

1 实验

1.1 主要原材料

煤油,济南弗兰德化工有限公司产品; P_2O_4 ,淄博市张店社会福利化工厂产品;盐酸,莱阳经济技术开发区精细化工厂产品;二苯基硫脲生产废水,山东尚舜化工有限公司提供。

作者简介:薛香菊(1982—),女,山东曹县人,山东尚舜化工有限公司工程师,学士,主要从事橡胶助剂的研究和开发。

1.2 主要仪器

Φ65×2 000 mm萃取塔1台,搅拌器1套,5 000 mL塑料桶2个,1 000 mL玻璃烧杯2个,玻璃棒1根,1 000 mL分液漏斗1个,取样瓶2个。

1.3 废水处理方法

将一定量的 P_2O_4 加入到煤油中,分别配制 P_2O_4 质量浓度为12.4,21.3,38.2,60 $g \cdot L^{-1}$ 的络合剂溶液,利用连续萃取塔,通过软连接的方式使络合剂和二苯基硫脲废水按配比进入萃取塔,络合剂流速保持为50 $mL \cdot min^{-1}$,二苯基硫脲废水流速根据配比进行相应调整。分别采用N-(1-萘基)乙二胺偶氮光度法和重铬酸钾法测定处理后废水的苯胺质量浓度和化学需氧量(COD),根据测定结果调整废水和络合剂的流速,控制流速比,待流速稳定30 min后,取处理后水样测定其苯胺质量浓度和COD值。水相进入污水处理厂,煤油/ P_2O_4 络合剂相用质量分数为0.05的盐酸溶液酸洗,调节pH值至5左右,静置分层,水相中的苯胺盐酸盐可进行再利用。

2 结果与讨论

2.1 络合剂溶液中的 P_2O_4 质量浓度对废水处理效果的影响

对同样的原水(COD值为2 437 $mg \cdot L^{-1}$,苯胺质量浓度为1 033 $mg \cdot L^{-1}$),分别用 P_2O_4 质量浓度为12.4,21.3,38.2,60 $g \cdot L^{-1}$ 的络合剂溶液进行处理,络合剂溶液与废水流速比控制为1:1.5,络合剂循环次数为1。络合剂溶液中的 P_2O_4 质量浓度对废水处理效果的影响如表1所示。

从表1可以看出:当络合剂溶液中的 P_2O_4 质量浓度为12.4 $g \cdot L^{-1}$ 时,COD和苯胺去除率低,废

水处理效果差;当 P_2O_4 质量浓度为21.3 $g \cdot L^{-1}$ 时,废水处理效果良好;当 P_2O_4 质量浓度为38.2和60 $g \cdot L^{-1}$ 时,废水处理效果与 P_2O_4 质量浓度为21.3 $g \cdot L^{-1}$ 时相当,但络合剂损失较大。

综合考虑废水处理效果和成本,络合剂溶液中的 P_2O_4 质量浓度以21.3 $g \cdot L^{-1}$ 为宜。

2.2 络合剂与废水的流速比对废水处理效果的影响

对同样的原水(COD值为2 437 $mg \cdot L^{-1}$,苯胺质量浓度为1 033 $mg \cdot L^{-1}$),分别按络合剂与废水的流速比为1:1,1:1.5,1:2进行处理,络合剂溶液中的 P_2O_4 质量浓度为21.3 $g \cdot L^{-1}$ 。络合剂与废水的流速比对废水处理效果的影响如表2所示。

从表2可以看出:当络合剂与废水流速比为1:2时,COD去除率为87.7%,苯胺去除率为98.2%,废水处理效果较差;当络合剂与废水流速比为1:1.5时,COD去除率为97.0%,苯胺去除率为99.5%,废水处理效果良好;当络合剂与废水流速比为1:1时,COD去除率为97.5%,苯胺去除率为99.6%,废水处理效果较好,但络合剂损失较大,处理成本较高。

在试验中发现,对络合剂进行循环套用,套用次数不大于5时,废水处理效果基本不受影响;套用次数大于5时,络合剂对废水的处理效果明显下降,需进行蒸馏回收络合剂。

综合考虑,络合剂与废水的流速比为1:1.5、络合剂套用次数为5较为适宜。

2.3 原水对废水处理效果的影响

在二苯基硫脲生产过程中,废水的COD值和苯胺质量浓度有一定的波动。根据经验,将原水

表1 络合剂溶液中 P_2O_4 质量浓度对废水处理效果的影响

序号	络合剂溶液中 P_2O_4 质量浓度/ $(g \cdot L^{-1})$	废水COD值/ $(mg \cdot L^{-1})$		COD去除率/%	废水中苯胺质量浓度/ $(mg \cdot L^{-1})$		苯胺去除率/%
		处理前	处理后		处理前	处理后	
1	12.4	2 437	256	89.5	1 033	31	97.0
2	12.4	2 437	302	87.6	1 033	37	96.4
3	21.3	2 437	75	96.9	1 033	5	99.5
4	21.3	2 437	68	97.2	1 033	4	99.6
5	38.2	2 437	55	97.7	1 033	3	99.7
6	38.2	2 437	50	97.9	1 033	4	99.6
7	60.0	2 437	58	97.6	1 033	2	99.8
8	60.0	2 437	50	97.9	1 033	2	99.8

表2 络合剂与废水的流速比对废水处理效果的影响

络合剂循环次数	废水COD值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)				废水中苯胺质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)			
	处理前	流速比1:2 处理后	流速比1:1.5 处理后	流速比1:1 处理后	处理前	流速比1:2 处理后	流速比1:1.5 处理后	流速比1:1 处理后
1	2 437	317	80	64	1 033	21	6	4
2	2 437	335	61	52	1 033	27	5	3
3	2 437	281	77	70	1 033	18	6	3
4	2 437	258	69	61	1 033	17	5	4
5	2 437	309	72	58	1 033	19	6	6
6	2 437	297	81	55	1 033	17	6	3

COD控制在 $2\,500\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,苯胺质量浓度控制在 $1\,100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,采用煤油/ P_2O_4 络合剂溶液络合萃取,废水COD去除率可保持在97.0%以上,苯胺去除率可达到99.5%。

2.4 煤油/ P_2O_4 络合剂相的处理及回收苯胺的再利用

废水处理,煤油/ P_2O_4 络合剂相用质量分数为0.05的盐酸溶液酸洗,调节pH值至5左右,络合萃取出的苯胺与盐酸反应生成苯胺盐酸盐,静置分层后,水相中的苯胺盐酸盐可用于防老剂RD的生产,络合剂可循环使用。

防老剂RD是一种酮胺类防老剂,对热氧老化的防护非常有效,对金属的催化氧化有极强的抑制作用^[8],随着国内子午线轮胎产量的提高,防老剂RD需求量快速增大。防老剂RD的生产工艺是以酸性物质作为催化剂,使苯胺与丙酮缩合,先制成单体,然后单体再进行聚合^[9]。因此二苯基硫脲生产废水处理得到的苯胺盐酸盐可以用于防老剂RD生产。

将苯胺盐酸盐、苯胺、丙酮按配比加入反应釜,控制反应温度和时间,使原料进行充分的反应,然后经蒸馏、造粒等处理得到防老剂RD,按照GB/T 8826—2011测试,其各项性能指标符合国家标准要求,为合格产品。

3 成本分析

处理 1 m^3 二苯基硫脲生产废水需消耗 P_2O_4 络合剂0.67 kg和工业盐酸5.5 kg,可回收苯胺盐酸盐5.1 kg。在处理废水过程中,络合剂可循环使用,经试验验证,络合剂最佳循环使用次数为5,在保证废水COD去除率和苯胺去除率的同时取得最大的经济效益。

4 结论

(1) 当络合剂与二苯基硫脲废水流速比为1:1.5、络合剂溶液中的 P_2O_4 质量浓度为 $21.3\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,废水的COD去除率可达到97%以上,苯胺去除率可达到99.5%以上,且络合剂损耗较小,可取得最佳的综合效益。

(2) 采用络合萃取法将废水中的苯胺以苯胺盐酸盐的形式提取出来并用于防老剂RD生产,一方面变废为宝,实现了废水中苯胺的再利用,另一方面为后续的水处理减轻了压力,经济效益和社会效益良好。

络合萃取法是目前较为先进的二苯基硫脲生产废水处理工艺之一。

参考文献:

- [1] 徐清华,薛香菊. 硫化促进剂DPG清洁生产工艺研究[J]. 中国橡胶,2017(5):43-44.
- [2] 储金字,王万俊,郑筱黑,等. 橡胶促进剂生产废水处理工艺设计[J]. 环境工程,2007,25(4):78-80.
- [3] 杜孟成,李剑波,许思俊,等. 橡胶助剂废水治理技术研究现状及发展趋势[J]. 橡胶科技市场,2007,5(19):26-29.
- [4] 王海玲,陈金龙,张全兴,等. 树脂吸附法处理硫化促进剂CA生产废水的研究[J]. 环境工程学报,2003,4(10):43-47.
- [5] 苏宏,张晓杰,王德义. 橡胶防老剂RD生产废水处理方法研究[J]. 烟台大学学报(自然科学与工程版),2003,16(2):149-152.
- [6] 肖艳. 橡胶助剂生产中的废水治理技术分析[J]. 化学工业,2014,32(2):54-57.
- [7] 冯旭东,林屹,瞿福平,等. 处理苯胺类稀溶液的萃取置换技术[J]. 环境科学,2001,22(1):71-74.
- [8] 孙凤娟,孟庆宝. 高有效成分含量防老剂RD的研制[J]. 橡胶科技市场,2012,10(3):19-22.
- [9] 王效书,陈志明. 防老剂RD的合成技术分析[J]. 轮胎工业,2005,25(12):711-715.

收稿日期:2019-06-06

Treatment of Accelerator Diphenylthiourea Wastewater by Complexing Extraction Process

XUE Xiangju

(Shandong Shangshun Chemical Co., Ltd., Shanxian 274300, China)

Abstract: Complexing extraction process was used to treat the wastewater from the production of diphenylthiourea, an accelerator. The results showed that aniline in the wastewater was extracted with kerosene/di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (P_2O_4) as complexing agent, and then the mass concentration of aniline and chemical oxygen demand (COD) of the wastewater was greatly reduced. When the flow rate ratio of complexing agent to wastewater was 1 : 1.5 and the mass concentration of P_2O_4 in the complexing agent solution was $21.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the removal rate of COD and aniline in the wastewater was over 97% and 99.5% respectively, and the loss of complexing agent was low. The treated wastewater entered the water treatment system. The extracted aniline was treated by acid washing to produce aniline hydrochloride for the production of antioxidant RD. The complexing agent P_2O_4 could be reused in the wastewater treatment process. This method possessed good economic and social benefits. Complexation extraction method was an advanced treatment process for diphenylthiourea-containing wastewater.

Key words: accelerator; complexing agent; extraction; diphenylthiourea; wastewater treatment process; chemical oxygen demand; aniline

住友橡胶开发轮胎内静电发电新技术

据邓禄普轮胎网站 (www.dunlop.com.cn) 2019年7月30日报道,住友橡胶工业株式会社(以下简称住友橡胶)宣布与关西大学联合研究开发出一种通过轮胎转动产生电力的新技术。该技术可提供各种汽车数字器件的动力源,在实际应用中具有巨大潜力。

汽车特别是电子/电器设备专用车运行中,其电子/电器设备长时间运行感应电荷集聚,其电位可高达几千乃至几十万伏,从而干扰车内电子设备正常运行,甚至会导致车辆自燃等危害。利用好车辆中的静电成为需要攻克的课题。

住友橡胶联合关西大学开发的新技术是通过在轮胎内部安装发电(能量收集)装置,将轮胎内产生的静电转换成清洁能源。该发电装置利用轮胎转动时接地面积的形状变化而产生高效电能。最新研究结果将推进该项新技术作为轮胎压力监测系统(TPMS)和其他汽车设备中传感器的动力

源而得到实际应用,进而有助于研究并实现无需电池就可以使用各种数字器件的技术。

2018年10月,该研究主题被日本科学技术厅选为A-STEP(目标驱动型研发成果的无缝转化计划)下FS*型种子项目。这类种子项目是根据学术研究成果与“种子”技术的关联性程度,由学术界和企业联合开展可行性和应用研究,以期实现技术从理论走向实际应用,从实验室走向量产,进而实现技术的有效利用并形成核心技术。

住友橡胶将智能轮胎概念作为新的轮胎技术开发理念,旨在通过实现更高的安全性能和更优的环保性能来应对汽车行业正在发生的巨大变化,并一直致力于利用各种数字器件得到的数据推出新的汽车服务解决方案。

未来,住友橡胶将继续努力推进该项技术研究,开发全新核心技术,引领轮胎行业的技术进步。

(本刊编辑部)