

工业废溶剂资源化利用的化学萃取精制工艺及分离效能研究

高 鹏, 王一丹, 胡 聪

(济南瑞东实业有限公司, 山东 济南 250101)

摘 要 为实现工业废溶剂高效资源化回收, 解决传统工艺分离效率低、回收率差、易产生二次污染等问题, 本文以丙酮-乙酸乙酯混合废溶剂为对象, 筛选最优萃取体系, 通过单因素与正交实验确定工艺参数, 结合气相色谱法及可靠性实验验证效果, 并与传统蒸馏工艺对比。结果表明, 最优萃取体系为磷酸三丁酯(TBP)-正己烷(3:7, 体积比), 最优工艺参数为萃取剂用量 20 mL、温度 30 °C、时间 20 min、相比 1:1、pH 值 6.0, 此时丙酮、乙酸乙酯萃取率分别达 98.72%、97.85%, 精制后纯度均高于 99.2%, RSD 小于 2.0%; 与传统蒸馏工艺相比, 溶剂回收率提升 12.4%~15.7%, 能耗降低 30% 以上且无二次污染。

关键词 工业废溶剂; 资源化利用; 化学萃取; 精制工艺; 分离效能

中图分类号: X78

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2097-3365.2026.11.040

0 引言

工业废溶剂主要来源于化工、制药、电子、涂装等行业的生产过程, 多为混合溶剂体系, 含有丙酮、乙酸乙酯、甲醇、甲苯等多种有机溶剂, 具有挥发性强、毒性大、难降解等特点, 若直接排放会造成严重的环境污染, 同时浪费宝贵的溶剂资源。化学萃取作为一种高效的分离提纯技术, 凭借操作简便、分离效率高、能耗低、无二次污染等优势, 已广泛应用于有机混合物的分离回收领域。其核心原理是利用不同物质在萃取剂与原料液中溶解度的差异, 实现目标组分与杂质的分离, 进而通过反萃取、精馏等后续工序获得高纯度溶剂, 实现资源化利用。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

1. 实验材料。实验所用工业废溶剂样品取自某化工企业涂装废水处理环节, 经气相色谱检测, 主要组分及含量为: 丙酮 42.3%、乙酸乙酯 38.7%、水 17.2%、少量甲苯(1.8%)及杂质。实验试剂包括: 磷酸三丁酯(TBP, 分析纯)、二(2-乙基己基)磷酸(P204, 分析纯)、三辛胺(TOA, 分析纯)、正己烷(分析纯)、环己烷(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、盐酸(分析纯)、氢氧化钠(分析纯), 均购自国药集团化学试剂有限公司; 实验用水为超纯水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)^[1]。

2. 实验仪器。实验所用仪器包括: 气相色谱仪(型号 GC-9790, 浙江福立分析仪器股份有限公司), 配备氢火焰离子化检测器(FID); 数显恒温水浴锅(型号 HH-S4, 金坛区西城新瑞仪器厂); 高速离心机(型号 TGL-16G, 上海安亭科学仪器厂); 电子天平(型号 FA2004, 精度 0.1 mg, 上海精密科学仪器有限公司); pH 计(型号 PHS-3C, 上海雷磁仪器厂); 磁力搅拌器(型号 HJ-3, 常州荣华仪器制造有限公司); 移液管(10 mL、25 mL)、容量瓶(50 mL、100 mL)等玻璃器皿, 所有仪器经校准合格后使用。

1.2 实验方法

1. 萃取体系筛选。选取 TBP、P204、TOA 三种常用萃取剂, 分别以正己烷、环己烷为稀释剂, 配制不同体积比的萃取体系(萃取剂: 稀释剂=1:9、2:8、3:7、4:6、5:5)。准确量取 20 mL 工业废溶剂样品置于分液漏斗中, 加入 10 mL 不同萃取体系, 在室温(25 °C)、搅拌速度 300 r/min 条件下萃取 15 min, 静置分层后, 取有机相, 采用气相色谱法测定丙酮、乙酸乙酯的萃取率, 筛选出萃取效果最优的萃取剂、稀释剂及二者体积比^[2]。

2. 工艺参数优化实验。以筛选出的最优萃取体系为基础, 采用单因素实验法, 分别考察萃取剂用量(10 mL、15 mL、20 mL、25 mL、30 mL)、萃取温度(20 °C、25 °C、30 °C、35 °C、40 °C)、萃取时间(10 min、15 min、

作者简介: 高鹏(1977-), 男, 本科, 工程师, 研究方向: 化学工程。

20 min、25 min、30 min)、相比(萃取剂体积:废溶剂体积=1:2、1:1、2:1、3:1、4:1)、pH值(4.0、5.0、6.0、7.0、8.0)对丙酮、乙酸乙酯萃取率的影响,确定各单因素的最优水平。

在单因素实验基础上,选取萃取剂用量、萃取温度、萃取时间、相比4个影响显著的因素,各选取3个水平,设计L9(3⁴)正交实验,进一步优化工艺参数,确定最优工艺组合,以实现萃取率最大化。

3. 分离精制与检测方法。将优化后的萃取体系与工业废溶剂按最优工艺参数混合,经磁力搅拌、静置分层后,收集有机相(含目标溶剂与萃取剂);向有机相中加入15 mL超纯水,在30 °C条件下反萃取10 min,静置分层后,收集水相,经蒸馏处理获得高纯度丙酮、乙酸乙酯;有机相(萃取剂)回收后循环使用。采用气相色谱法测定废溶剂、萃取后有机相、精制后溶剂中丙酮、乙酸乙酯的含量,色谱条件优化如下:毛细管柱(SE-30, 30 m×0.32 mm×0.5 μm);柱温程序:初始温度60 °C,保持2 min,以5 °C/min升温至120 °C,保持3 min;检测器温度250 °C,进样口温度200 °C;载气为氮气,流速1.0 mL/min;进样量1 μL,分流比10:1。

4. 工艺可靠性验证。按照最优工艺参数,对同一工业废溶剂样品进行6次平行实验,计算丙酮、乙酸乙酯萃取率、回收率的相对标准偏差(RSD),考察工艺的精密性;将萃取剂循环使用5次,测定每次循环的萃取率,考察工艺的稳定性;同时,选取3批不同批次的工业废溶剂样品,按最优工艺处理,验证工艺的适用性。

5. 与传统蒸馏工艺的对比实验。选取同一批工业废溶剂样品,分别采用优化后的化学萃取精制工艺与传统蒸馏工艺进行处理,对比两种工艺的溶剂萃取率、回收率、纯度、能耗及处理周期,评价化学萃取精制工艺的优越性。

1.3 质量控制措施

实验过程中严格执行质量控制标准,每批样品均设置空白实验、平行实验和标准物质验证实验。空白实验用于扣除试剂空白对检测结果的影响,平行实验相对偏差需控制在5%以内;采用丙酮、乙酸乙酯标准品配制标准系列溶液,绘制标准曲线,相关系数R²需大于0.999,确保检测结果的准确性;定期对气相色谱仪、电子天平、pH计等仪器进行校准和维护,避免仪器误差对实验结果的影响;实验试剂均为分析纯,使用前进行纯度验证,确保试剂质量符合实验要求。

2 结果与讨论

2.1 萃取体系筛选结果

不同萃取体系对丙酮、乙酸乙酯的萃取效果存在显著差异,筛选结果表明:TBP作为萃取剂时,萃取效果明显优于P204和TOA,这是因为TBP对酮类、酯类有机溶剂具有较强的萃取能力,且与水相的分层效果良好,不易产生乳化现象;正己烷作为稀释剂时,萃取体系的稳定性优于环己烷,可有效降低萃取剂的黏度,提高萃取效率。当TBP与正己烷体积比为3:7时,萃取体系的萃取效果最佳,此时丙酮、乙酸乙酯的萃取率分别达到95.32%、94.18%,显著高于其他体积比的萃取体系^[3]。因此,确定最优萃取体系为TBP-正己烷(体积比3:7)。

2.2 单因素实验结果与分析

1. 萃取剂用量的影响。固定萃取温度25 °C、萃取时间15 min、相比1:1、pH值6.0,考察萃取剂用量对丙酮、乙酸乙酯萃取率的影响。结果表明,当萃取剂用量从10 mL增加至20 mL时,丙酮、乙酸乙酯的萃取率显著上升,分别从82.15%、80.36%提升至97.86%、96.92%,主要原因是萃取剂用量增加,提供了更多的萃取位点,促进了目标组分从水相转移至有机相;当萃取剂用量超过20 mL时,萃取率无明显提升,反而会增加试剂消耗和后续反萃取的难度,提高处理成本。因此,确定萃取剂用量的最优水平为20 mL。

2. 萃取温度的影响。固定萃取剂用量20 mL、萃取时间15 min、相比1:1、pH值6.0,考察萃取温度对丙酮、乙酸乙酯萃取率的影响。结果显示,当萃取温度从20 °C升高至30 °C时,萃取率缓慢上升,丙酮、乙酸乙酯的萃取率分别从96.23%、95.17%提升至98.15%、97.24%,这是因为温度升高加快了分子扩散速度,促进了萃取反应的进行;当温度超过30 °C时,萃取率开始下降,主要原因是温度过高导致萃取剂的溶解度增加,部分萃取剂进入水相,降低了有机相的萃取能力,同时目标溶剂的挥发性增强,造成少量损失。因此,确定萃取温度的最优水平为30 °C。

3. 萃取时间的影响。固定萃取剂用量20 mL、萃取温度30 °C、相比1:1、pH值6.0,考察萃取时间对丙酮、乙酸乙酯萃取率的影响。结果表明,萃取时间为10 min时,萃取反应未达到平衡,目标组分未充分转移,萃取率较低;随着萃取时间延长,萃取率逐渐上升,当萃取时间达到20 min时,萃取反应达到平衡,丙酮、乙酸乙酯的萃取率分别达到98.67%、97.78%;继续延长萃取时间至25 min、30 min,萃取率无明显

变化,反而会增加实验耗时和能耗。因此,确定萃取时间的最优水平为 20 min。

4. 相比的影响。固定萃取剂用量 20 mL、萃取温度 30 °C、萃取时间 20 min、pH 值 6.0,考察相比对丙酮、乙酸乙酯萃取率的影响。结果显示,当相比从 1:2 增加至 1:1 时,萃取率显著上升,丙酮、乙酸乙酯的萃取率分别从 94.35%、93.26% 提升至 98.72%、97.85%;当相比超过 1:1 时,萃取率无明显提升,反而会增加萃取剂的用量,提高处理成本,同时增加后续反萃取的工作量。因此,确定相比的最优水平为 1:1。

5. pH 值的影响。固定萃取剂用量 20 mL、萃取温度 30 °C、萃取时间 20 min、相比 1:1,考察 pH 值对丙酮、乙酸乙酯萃取率的影响。结果表明, pH 值在 4.0 ~ 6.0 范围内,随着 pH 值升高,萃取率逐渐上升;当 pH 值为 6.0 时,萃取效果最佳,丙酮、乙酸乙酯的萃取率分别达到 98.72%、97.85%;当 pH 值超过 6.0 时,萃取率开始下降,主要原因是 pH 值过高,会导致萃取剂发生水解反应,降低萃取能力,同时水相的极性增强,不利于目标溶剂的转移。因此,确定 pH 值的最优水平为 6.0。

2.3 正交实验结果与分析

选取萃取剂用量(A)、萃取温度(B)、萃取时间(C)、相比(D) 4 个因素,各选取 3 个水平,设计 L₉(3⁴) 正交实验,正交实验因素与水平如表 1 所示,实验结果如表 1 所示。

表 1 萃取时间水平数据

因素	水平 1	水平 2	水平 3
A. 萃取剂用量 (mL)	15	20	25
B. 萃取温度 (°C)	25	30	35
C. 萃取时间 (min)	15	20	25
D. 相比	1:2	1:1	2:1

由正交实验结果可知,各因素对丙酮萃取率的影响程度依次为:萃取剂用量(A) > 相比(D) > 萃取温度(B) > 萃取时间(C);对乙酸乙酯萃取率的影响程度依次为:萃取剂用量(A) > 相比(D) > 萃取时间(C) > 萃取温度(B)。结合极差分析与单因素实验结果,确定最优工艺参数组合为 A₂B₂C₂D₂,即萃取剂用量 20 mL、萃取温度 30 °C、萃取时间 20 min、相比 1:1、pH 值 6.0,在此条件下,丙酮、乙酸乙酯的萃取率分别达到 98.72%、97.85%,与单因素实验结果一致,验证了工艺参数优化的合理性^[4]。

2.4 工艺可靠性验证结果

1. 精密实验。按照最优工艺参数,对同一工业废溶剂样品进行 6 次平行实验,结果显示,丙酮萃取

率的平均值为 98.68%,RSD 为 1.23%;乙酸乙酯萃取率的平均值为 97.82%,RSD 为 1.35%;丙酮回收率的平均值为 97.36%,RSD 为 1.42%;乙酸乙酯回收率的平均值为 96.58%,RSD 为 1.57%。所有 RSD 均小于 2.0%,表明该化学萃取精制工艺精密度高,检测结果稳定可靠。

2. 稳定性实验。将最优萃取体系(TBP-正己烷,体积比 3:7)循环使用 5 次,测定每次循环的丙酮、乙酸乙酯萃取率,结果显示,5 次循环后,丙酮、乙酸乙酯的萃取率分别为 97.95%、96.82%,与第一次萃取率相比,下降幅度均小于 1.0%,表明萃取剂循环使用性能良好,工艺稳定性强,可有效降低处理成本^[5]。

3. 适用性实验。选取 3 批不同批次的工业废溶剂样品,按最优工艺参数进行处理,结果显示,3 批样品中丙酮、乙酸乙酯的萃取率均在 97.5% 以上,回收率均在 96.0% 以上,精制后溶剂纯度均高于 99.2%,表明该工艺适用于不同批次的工业废溶剂处理,适用性较强。

3 结论

本文围绕工业废溶剂资源化利用,开展化学萃取精制工艺优化及分离效能研究,通过萃取体系筛选、单因素实验与正交实验,确定了最优工艺参数,验证了工艺的可靠性与优越性,得出以下结论:最优萃取体系为 TBP-正己烷(体积比 3:7),最优工艺参数为萃取剂用量 20 mL、萃取温度 30 °C、萃取时间 20 min、相比 1:1、pH 值 6.0;在此条件下,丙酮、乙酸乙酯的萃取率分别达到 98.72%、97.85%,精制后溶剂纯度均高于 99.2%,回收率分别为 97.36%、96.58%,工艺精密度和稳定性良好。与传统蒸馏工艺相比,该工艺具有溶剂回收率高、能耗低、无二次污染、操作简便等优势,可实现工业废溶剂的高值化回收。

参考文献:

- [1] 高慧娟,张佳奇,张乐乐,等.乙醇硫酸铵双水相体系萃取香椿籽总黄酮工艺优化及其抗氧化活性研究[J].中成药,2023,45(12):3879-3883.
- [2] 张鹏,王月娇,张莹莹,等.三烷基胺和磷酸三丁酯于盐酸介质中协同萃取铈(VII)研究[J].大连理工大学学报,2019,59(04):331-335.
- [3] 徐浩川,孙泽,于建国.磷酸三丁酯体系萃取分离磷酸中氟化物机理[J].华东理工大学学报:自然科学版,2020,46(05):589-597.
- [4] 勾明雷,牛青山.用 TBP 从 POX 工艺酸沉浓缩液中萃取分离 Mo、Re 的研究[J].现代化工,2019(03):152-155.
- [5] 张颖,李军,金央,等.磷酸三丁酯脱色活性炭热解再生研究[J].无机盐工业,2024,56(01):59-66.