

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710055833.8

[51] Int. Cl.
C02F 1/26 (2006.01)
C02F 101/30 (2006.01)

[43] 公开日 2007年12月26日

[11] 公开号 CN 101092254A

[22] 申请日 2007.7.4

[21] 申请号 200710055833.8

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 陈 继 邓岳锋 张冬丽

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 5 页

[54] 发明名称

一种富集废水中芳香类化合物的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种富集废水中芳香类化合物的方法。利用疏水性离子液体萃取回收水溶液中的芳香类化合物，实现从废水中富集回收芳香类化合物的目的。萃取后的离子液体相可通过蒸馏或者减压蒸馏回收芳香类化合物，使离子液体可以循环再使用，从而提供一种简便、节能、高效的富集回收废水中芳香类化合物的新方法。

1、一种富集废水中芳香类化合物的方法，其特征在于，步骤和条件为：

(1) 将离子液体与芳香类化合物水溶液按离子液体体积与水溶液体积比为 1: 1~1: 30 混合均匀，水相中芳香类化合物的浓度为 10ug/mL~1000ug/mL 范围内，该水溶液的 pH 值为 2~8，静置分相，水溶液中芳香类化合物富集于离子液体相中；

(2) 将离子液体相利用旋转蒸发器蒸发出芳香类化合物，离子液体循环利用；

所述的离子液体为：季胺盐、季膦盐、咪唑盐。

2、一种富集废水中芳香类化合物的方法，其特征在于，采用多级富集的方式，步骤和条件为：

(1) 将离子液体与芳香类化合物水溶液按离子液体体积与水溶液体积比为 1: 1~1: 30 混合均匀，水相中芳香类化合物的浓度为 10ug/mL~1000ug/mL 范围内，该水溶液的 pH 值为 2~8，静置分相，水溶液中芳香类化合物富集于离子液体相中；

(2) 将离子液体相利用旋转蒸发器蒸发出芳香类化合物，离子液体循环利用；

(3) 将萃取后的芳香类化合物水溶液可再加入离子液体，重复步骤 (1) 和 (2)；

所述的离子液体为：季胺盐、季膦盐、咪唑盐；

3、如权利要求 1 所述的一种富集废水中芳香类化合物的方法，其特征在于，所述的离子液体为：[A336⁺][NO₃⁻](1-甲基-3-烷基季胺硝酸盐)、Cyphos IL 109 (P109)或[C₈mim⁺][PF₆⁻](1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐)。

4、如权利要求 1 所述的一种富集废水中芳香类化合物的方法，其特征在于，所述的芳香类化合物为苯酚、硝基苯、对硝基苯酚或苯胺。

5、如权利要求 2 所述的一种富集废水中芳香类化合物的方法，采用多级富集的方式，其特征在于，所述的离子液体为：[A336⁺][NO₃⁻](1-甲基-3-烷基季胺硝酸盐)、Cyphos IL 109 (P109)或[C₈mim⁺][PF₆⁻](1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐)。

6、如权利要求 2 所述的一种富集废水中芳香类化合物的方法，采用多级富集的方式，其特征在于，所述的芳香类化合物为苯酚、硝基苯、对硝基苯酚或苯胺。

一种富集废水中芳香类化合物的方法

技术领域

本发明涉及一种富集废水中芳香类化合物的方法。

背景技术

芳香类化合物是有机合成的重要原料和有机溶剂，但也是一类对环境危害极大的污染物。该类化合物性质稳定，具有很大的毒性和致癌、致突变作用，而且一般都有很好的脂溶性，可以在人体和动物的脂肪组织内积储，从而造成长期的危害。环境中的芳香类化合物主要来自化工厂、染料厂的废水、废气。生产和运输过程中的意外事故，也会造成芳香类化合物的严重污染。中国专利（陆晓华，徐中其，吸附法处理硝基苯类化合物工业废水的方法，CN: 1266820A）报道了采用活性炭纤维为吸附剂，处理废水中的硝基苯类化合物，但该方法存在吸附剂耗量大，处理费用高等问题；刘晓林等（刘晓林，徐星芸，王书林，一种去除水中硝基苯的处理方法，CN: 1765772A）采用先酸化分解再好氧生化去除水中的硝基苯，但由于芳香类化合物难生物降解，去除效率低。因此目前对于芳香类化合物废水的处理尚未有很好的技术。

离子液体是由有机阳离子和无机或有机阴离子构成的，在室温或室温附近温度下呈液态的盐类，由于具有的优良溶剂性能、强极性能、几乎不挥发等优点，而受到广泛关注，在化学合成、电化学、萃取分离、材料制备等诸多领域的应用日益为世人所关注。国内外已有很多

离子液体用于萃取分离的报道。Rogers 等研究了苯、氯苯等化合物在水和离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ($[C_4\text{min}]PF_6$) 中的分配系数, 以及体系 pH 值对苯甲酸等芳香类有机酸分配比的影响, 提出离子液体有望代替传统的易挥发性有机溶剂用于萃取分离 (Huddleston, J. G. *Chem. Commun.* **1998**, 1765-1766)。Vijayaraghavan 等研究了利用 $[C_4\text{min}]PF_6$ 萃取和回收水溶液中的偶氮染料, 回收率可达到 98% (Vijayaraghavan, R. *Talanta.* **2006**, 69, 1059-1062)。中国发明专利 (李昊, 余江, 胡雪生等, 使用离子液体从废水中分离回收微量有机溶剂的方法, CN: 1238262C) 提出利用 $[C_4\text{min}]PF_6$ 等离子液体回收废水中的微量乙醇、乙酸乙酯等的方法。张锁江等 (张锁江, 李闲, 张建敏等, 新型离子液体作为萃取剂萃取水中有机物, CN: 1712093A) 采用新型离子液体 $P_{666,14}\text{LABS}$ 作为萃取剂, 萃取水中的苯酚和邻苯二酚。目前离子液体用于液/液萃取分离的研究和开发是离子液体研究的一个重要方向。

发明内容

本发明的目的在于克服现有废水中芳香类化合物的富集和回收存在分离难度大, 回收率低、方法复杂和成本高等问题, 提出利用离子液体富集废水中芳香类化合物的方法。本发明中建立了利用疏水性离子液体富集和回收废水中硝基苯、苯酚等芳香类化合物的方法, 研究了体系的 pH 值和相比对离子液体萃取芳香类化合物萃取率的影响。

离子液体萃取有机物的机理一般认为是相似相溶原理。利用疏水

性离子液体萃取和富集废水中芳香类化合物时,由于离子液体蒸气压低,热稳定性好,与芳香类化合物相溶性好,可以萃取水溶液中的芳香类化合物,实现从废水中富集回收芳香类化合物的目的。萃取后的离子液体相可通过蒸馏或者减压蒸馏回收芳香类化合物,使离子液体可以循环再使用,从而提供一种简便、节能、高效的富集回收废水中芳香类化合物的新方法。

本发明的一种富集废水中芳香类化合物的方法,步骤和条件如下:

(1) 将离子液体与芳香类化合物水溶液按离子液体体积与水溶液体积比为 1: 1~1: 30 混合均匀,水相中芳香类化合物的浓度为 10ug/mL~1000ug/mL 范围内,该水溶液的 pH 值为 2~8,静置分相,水溶液中芳香类化合物富集于离子液体相中;

(2) 将离子液体相利用旋转蒸发仪蒸发出芳香类化合物,离子液体循环利用。

(3) 采用多级富集的方式,提高芳香类有机化合物的萃取率:将萃取后的芳香类化合物水溶液可再加入离子液体,重复步骤(1)和(2);

利用高效液相色谱测定水溶液中的芳香类化合物的浓度,按公式 1 计算萃取率。

$$\text{萃取率} = \frac{\text{萃取前水溶液中浓度} - \text{平衡后水溶液中浓度}}{\text{萃取前水溶液中浓度}} \times 100\% \quad \text{公式1}$$

相比 = 离子液体的体积/水溶液的体积

所述的离子液体为:季胺盐、季磷盐或咪唑盐,优先选用

[A336⁺][NO₃⁻](1-甲基-3-烷基季胺硝酸盐)、Cyphos IL 109 (P109)或 [C₈mim⁺][PF₆⁻](1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐);

所述的芳香类化合物优先选苯酚、硝基苯、对硝基苯酚或苯胺。

与已有技术相比,本发明提供一种富集废水中芳香类化合物的方法优点在于:

1. 离子液体萃取分离芳香类化合物具有很高的萃取率,一般化合物如苯胺或苯酚,萃取率可达到60%以上,有些化合物如硝基苯或对硝基苯酚的萃取率可达到95%以上,离子液体可以循环使用,而且有机物也可回收利用。

2. 离子液体几乎没有蒸汽压,不会造成环境污染。

3. 该方法易于放大而且可连续化,可采取多级富集,工作条件较温和,可节省能耗。

附图说明

图1 相比对芳香类化合物萃取率的影响

图2 pH值对芳香类化合物萃取率的影响。

图3 相比对苯胺萃取率的影响。

图4 相比对硝基苯萃取率的影响。

图5 苯酚浓度对萃取率的影响。

具体实施方式

实施例1

(1) 分别取1mL、5 mL、10 mL、15 mL、20 mL、30 mL浓度为100ug/mL的苯胺水溶液,加入1 mL离子液体[C₈mim⁺][PF₆⁻]混合均匀,静置分相,水溶液中芳香类化合物富集于离子液体相中。(2)

将离子液体相利用旋转蒸发仪蒸发出芳香类化合物，离子液体循环利用。(3) 萃取后的芳香类化合物水溶液可再加入离子液体，重复步骤(1)，进行多级富集。按照公式 1 计算萃取率，结果如图 1 所示。

实施例 2

按照实施例 1 的方法，但取的为苯酚水溶液。按照公式 1 计算萃取率，结果如图 1 所示。

同时为了提高芳香类化合物的萃取率，采用两级或两级以上的方法萃取富集水溶液的芳香类化合物。当利用 $[\text{C}_8\text{mim}^+][\text{PF}_6^-]$ 萃取水溶液中苯酚时，体系相比为 1: 5 时，第一次富集后萃取率为 80%，二级富集后萃取率为 92%，三级富集后萃取率达到 96%。

实施例 3

按照实施例 1 的方法，但取的为硝基苯水溶液。按照公式 1 计算萃取率，结果如图 1 所示。

实施例 4

按照实施例 1 的方法，但取的为对硝基苯酚水溶液。按照公式 1 计算萃取率，结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出，对于同一种有机物，随着相比的减小， $[\text{C}_8\text{mim}^+][\text{PF}_6^-]$ 对有机物的萃取率逐渐下降。在相同相比条件下， $[\text{C}_8\text{mim}^+][\text{PF}_6^-]$ 对有机物的萃取率顺序为：硝基苯>对硝基苯酚>苯酚>苯胺。 $[\text{C}_8\text{mim}^+][\text{PF}_6^-]$ 对硝基苯具有很高的萃取率，当相比在 1: 1 ~ 1: 30 之间时，萃取率都能达到 93%以上。当相比为 1: 10 时， $[\text{C}_8\text{mim}^+][\text{PF}_6^-]$ 对苯酚和苯胺的萃取率都可以达到 60%以上，达到富集水溶液中芳香类化合物的目的。

实施例 5

(1) 分别取 5 mL 水溶液 pH 值为 2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、

7.00、8.00 浓度为 100ug/ mL 的苯胺水溶液，加入 1 mL 离子液体 $[\text{C}_8\text{mim}^+][\text{PF}_6^-]$ 混合均匀，静置分相，水溶液中芳香类化合物富集于离子液体相中。(2) 将离子液体相利用旋转蒸发仪蒸发出芳香类化合物，离子液体循环利用。按照公式 1 计算萃取率，结果如图 2 所示。

实施例 6

按照实施例 2 的方法，但取的为苯酚水溶液。按照公式 1 计算萃取率，结果如图 2 所示。

实施例 7

按照实施例 2 的方法，但取的为硝基苯水溶液。按照公式 1 计算萃取率，结果如图 2 所示。

实施例 8

按照实施例 2 的方法，但取的为对硝基苯酚水溶液。按照公式 1 计算萃取率，结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出，水溶液的 pH 值对硝基苯的萃取率影响较小，对苯胺的影响最大，随着水溶液 pH 值的增加， $[\text{C}_8\text{mim}^+][\text{PF}_6^-]$ 对苯胺的萃取率逐渐增大。

实施例 9

(1) 分别取 5 mL、10 mL、15 mL、20 mL、30 mL 浓度为 100ug/ mL 的苯胺水溶液，加入 1 mL 离子液体 $[\text{A336}^+][\text{NO}_3^-]$ 混合均匀，静置分相，水溶液中苯胺富集于离子液体相中。(2) 将离子液体相利用旋转蒸发仪蒸发出芳香类化合物，离子液体循环利用。

按照公式 1 计算萃取率，与实施例 1 中 $[\text{C}_8\text{mim}^+][\text{PF}_6^-]$ 萃取水溶液中苯胺的结果如图 3 所示。由图 3 可以看出，在相同相比条件下， $[\text{A336}^+][\text{NO}_3^-]$ 比 $[\text{C}_8\text{mim}^+][\text{PF}_6^-]$ 对水溶液中的苯胺具有更高的萃取率，当相比为 1:10 时前者对苯胺的萃取率可以达到 85%，而后者为 61%，

这与离子液体的结构有关, $[A336^+][NO_3^-]$ 类离子液体具有萃取剂的功能, 是一种新型的功能性离子液体。

实施例 10

按照实施例 9 的方法, 但取的为硝基苯水溶液, 加入为离子液体 P109。按照公式 1 计算萃取率, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 随着相比的减小, P104 对硝基苯的萃取率也逐渐下降。当相比为 1:10 时 P104 对硝基苯的萃取率可以达到 95%。

实施例 11

(1)分别取 5 mL 浓度为 10ug/ mL、100ug/ mL、250ug/ mL、500ug/ mL、750ug/ mL、1000ug/ mL 的苯酚水溶液, 加入 1 mL 离子液体 $[C_8mim^+][PF_6^-]$ 混合均匀, 静置分相, 水溶液中苯酚富集于离子液体相中。(2) 将离子液体相利用旋转蒸发仪蒸发出芳香类化合物, 离子液体循环利用。

按照公式 1 计算萃取率, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 当苯酚的浓度在 10ug/ mL ~1000g/ mL 之间时, 浓度对苯酚的萃取率影响较小, $[C_8mim^+][PF_6^-]$ 离子液体对水溶液中苯酚的萃取率可以达到 60%以上。

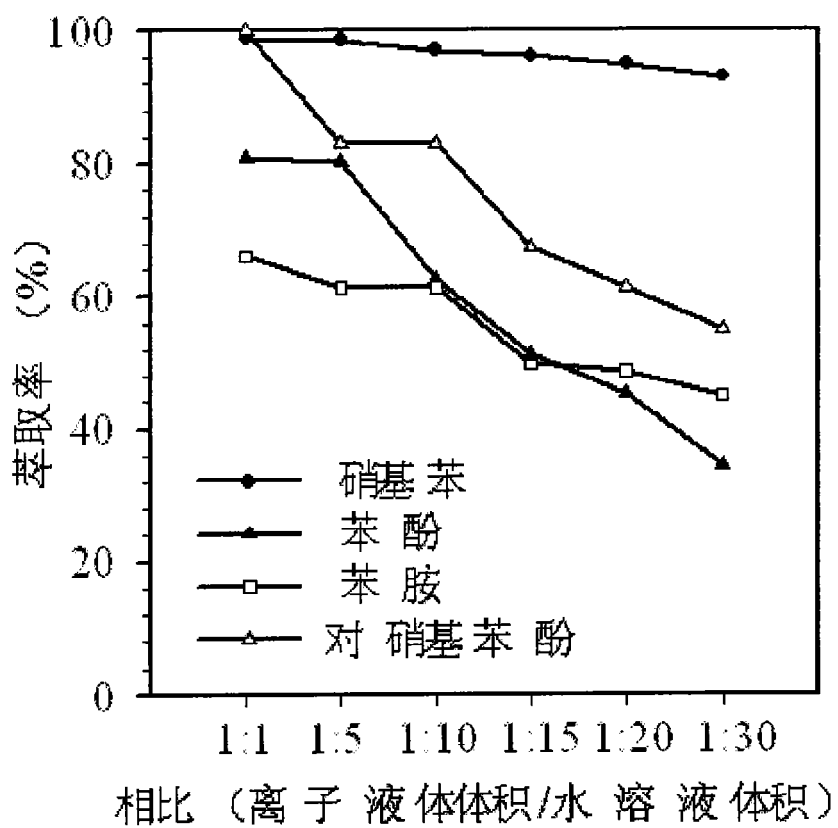


图1

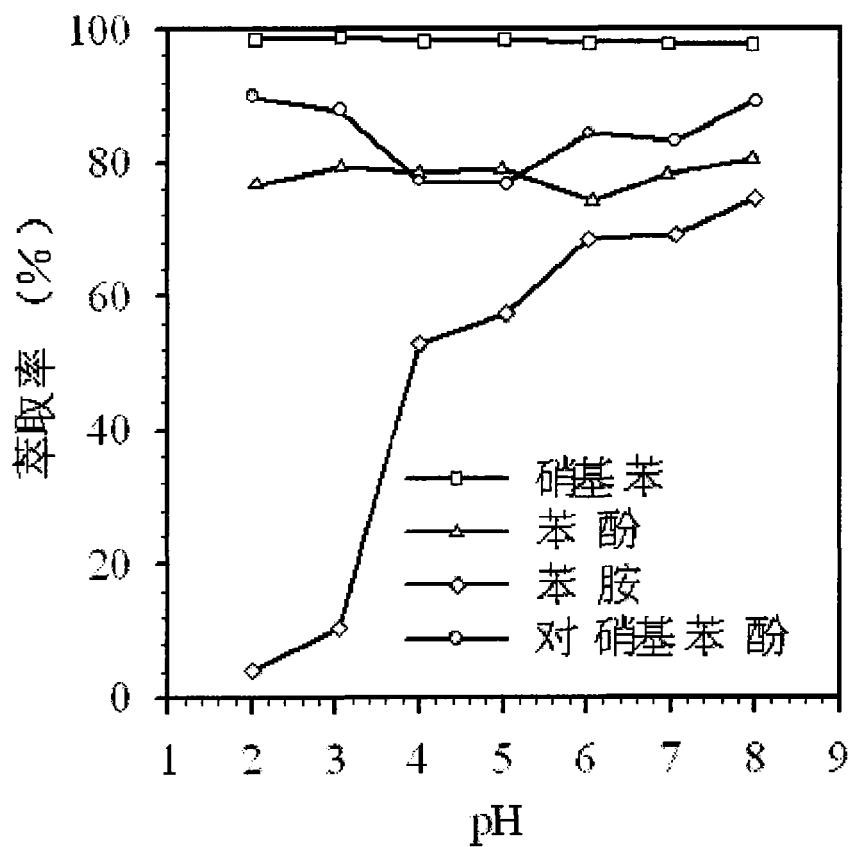


图 2

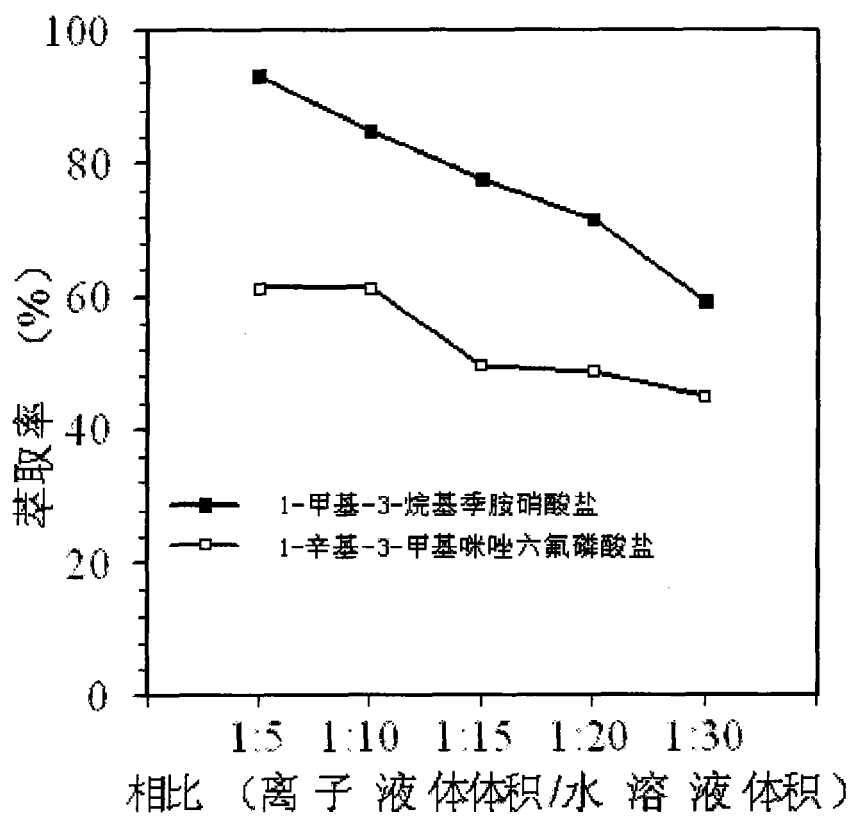


图3

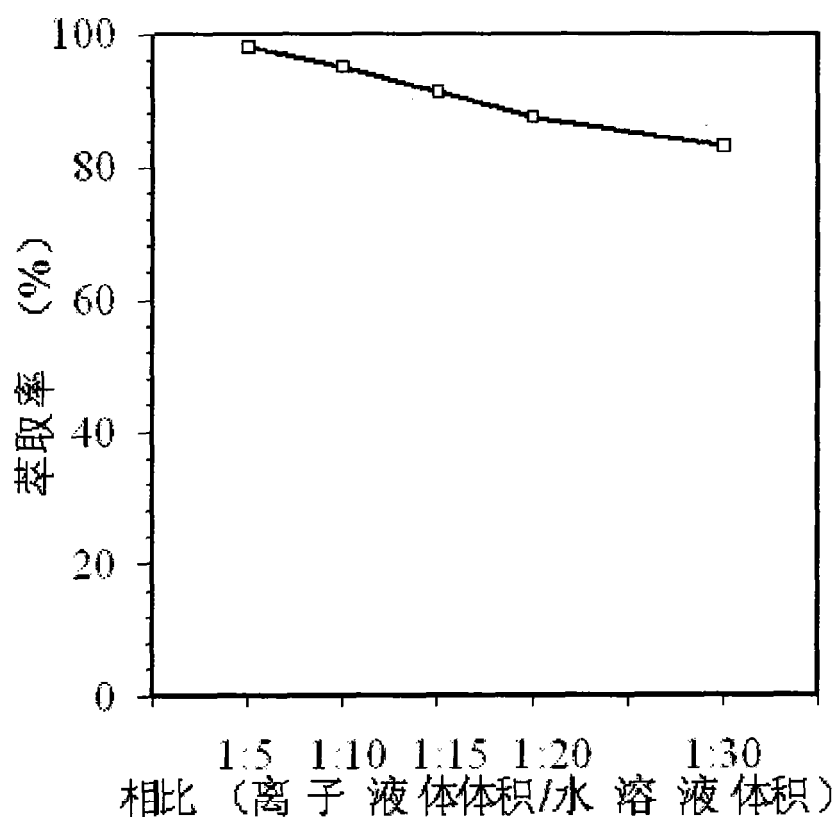


图 4

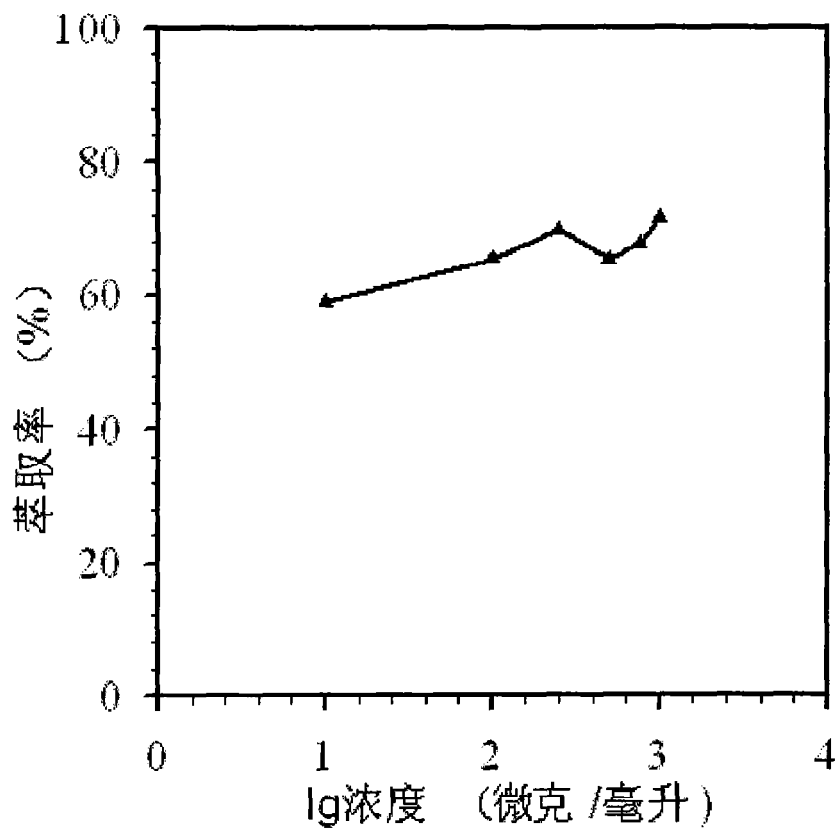


图 5