



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92114473.3

[51] Int.Cl⁵

C02F 1/58

[43] 公开日 1993年6月30日

[22]申请日 92.12.17

[30]优先权

[32]91.12.18 [33]DE [31]P4141772.0

[71]申请人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 G·代克豪斯

H·卡普瑟

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 吴大建

说明书页数: 7

附图页数:

[54]发明名称 含有机磷化合物,特别是磺化芳基磷
的废水处理方法

[57]摘要

除水溶性无机盐外还含水溶性有机磷化合物,特别是磺化芳基磷和可能存在的其它有机污物的废水用无机酸处理后用水不溶性胺萃取,在一特别方案中无机酸以用作萃取剂的胺的盐形态应用。

△
18
▽

权 利 要 求 书

1. 废水处理办法，废水中除水溶性无机盐外还含水溶性有机磷化合物，特别是磺化芳基膦及可能存在的其它有机污物，其中包括将无机酸加入废水，量定为每 $m o l$ 溶液中的磺酸根 ($-S O_3^-$) 存在至少 $1.1 m o l$ 氢离子，后续每 $m o l$ 溶解磺酸根用至少 $1 m o l$ 基本不或完全不溶于水的胺进行萃取，有机和水相相互分开并处理有机相。

2. 权利要求 1 的办法，其中废水中每 $m o l$ 溶解磺酸根和/或羧酸根存在 $1.5 - 3.0 m o l$ 氢离子。

3. 权利要求 1 或 2 的办法，其中用硫酸或磷酸作无机酸。

4. 权利要求 1 - 3 中一项或多项的办法，其中用 $1 - 4 m o l$ 胺进行萃取。

5. 权利要求 1 - 4 中一项或多项的办法，其中用总共有 $10 - 60$ ，特别是 $13 - 36$ 个碳原子的无环支化或非支化仲或叔脂肪胺进行萃取。

6. 权利要求 5 的办法，其中用三异辛胺作所说胺。

7. 权利要求 1 的办法，其中无机酸和胺以胺盐态加入废水中。

8. 权利要求 1 和 4 - 7 中一项或多项的办法，其中胺或胺盐溶于有机溶剂。

9. 权利要求 8 的办法，其中胺或胺盐溶于煤油类馏分或甲苯中。

10. 权利要求 1 和 4 - 9 中一项或多项的办法，其中溶剂中胺或胺盐浓度为 $10 - 50$ ，特别是 $15 - 35 w t \%$ ，以溶液计。

1 1. 权利要求1的方法，其中有机相用碱金属或碱土金属氢氧化物或碱金属碳酸盐或用至少1.8 MPa的蒸汽再处理。

含有机磷化合物，特别是磺化芳基磷
的废水处理方法

本发明涉及含水溶性有机磷化合物，特别是磺化芳基磷，还可含有机杂质及水溶性硫酸盐的废水处理方法，目的旨在将废水与不需要的杂质分开以使其可送入常规净化设备或循环送入化学反应中作为工艺用水。

磺化三芳基磷用途广，特别是与铯化合物一起溶于水时，可作化学工业上作催化剂，其中已成功用于烯烃加氢甲酰化（DE 2 6 2 7 3 5 4 B 1）；在其存在下将环胺加入共轭二烯中（EP 0 1 7 6 3 9 8 A 1）或用作有机化合物加氢催化剂。

按已知方法（DE 3 2 3 5 0 3 0 A 1）制备磺化三芳基磷时应用三芳基磷作原料与发烟硫酸反应。磺化混合物水解并用溶于水不溶于有机溶剂中的水不溶性胺萃取。经碱性试剂水溶液处理而从有机相中分出磺化三芳基磷。将芳基磷磺酸转化成水相并同时将其转化成最终产物要求盐的适宜碱为碱金属和碱土金属氢氧化物，特别是碱金属氢氧化物，氨和碱金属碳酸盐。但水溶性胺也可用，如用甲胺，乙胺，丙胺，丁胺或乙醇胺。为获得尽可能均匀的化合物，即同等程度磺化的化合物，与碱的反应优选在不同的分散 PH 值下进行。在约4.5—7的 PH 范围内可得到常用产品， PH 4.5以下和 PH 7—12主要得到副产品和萃取的砷反应次级产物，在这些 PH 范围内产生的水溶液构

成废水。

根据所用水溶性碱性萃取剂不同，废水含 1—8 w t % 碱金属盐，碱土金属盐，铵盐或烷铵盐，其中还含水溶性磷化合物，特别是磺化芳基磷化合物，以及有机物，计为 C O D 值（约 5—25 g/l）。

C O D 值（化学需氧量）为水含有有机物的特征值，为重铬酸钾量，表示为氧当量，即 1 l 水中所含可氧化物消耗量，可按标准方法测定 C O D 值，如已见于 Ullmanns Encyclopaedie der Technischen Chemie (Encyclopedia of Industrial Chemistry), 4th Edition (1981), Volume 6, pp. 376 et seq. 。

本文所用水溶性有机磷化合物特别指磺化三芳基磷，而此外磷意义很广，包括磷氧化物和磷硫化物。如若磺化三芳基磷为三苯磷磺化产物，则废水含下列磷（以下用括号内的缩写）：

三（间磺苯基）磷 (T P P T S)

双（间磺苯基）苯基磷 (T P P D S)

二苯基（间磺苯基）磷 (T P P M S)

此外还含氧化形成的磷氧化物：

三（间磺苯基）磷氧化物 (T P P O T S)

双（间磺苯基）苯基磷氧化物 (T P P O D S)

以及少量还原过程形成的磷硫化物：

三（间磺苯基）磷硫化物 (T P P S T S)

双（间磺苯基）苯基磷硫化物 (T P P S D S)

E P 4 1 1 3 4 A 2 公开了用水不溶性胺将水溶性芳族磺酸盐与磺化混合物分离的方法，其中磺化混合物用水稀释后与磺酸相当

的无溶剂胺量混合。磺酸形成亲脂铵盐，同时与水相分离。该制备方法假定磺化混合物基本上不含非磺化原料和其它中性物。化学工艺的废物一般不满足该要求，因为决不可能排除副反应和次级反应形成中性物杂质，当然仅为少量。而且，净化操作并不基于制备方法，而应将其描述为分析方法，其中必须探测并分离即使仅以微量存在的那些物质。

本发明目的是提出可靠地从废水中分出水溶性有机磷化合物和其它杂质的方法，该方法不受任何限制并应经济，可生产出纯度达到可送入常规净化设备或出口以全部或部分排除废水或可循环到化学反应的水。

本发明该目的可由废水处理方法达到，废水中除水溶性无机盐外还含水溶性有机磷化合物，特别是磺化芳基磷及可能存在的其它有机污物，其中包括将无机酸加入废水，量定为每 $m o l$ 溶液中的磺酸根 ($-S O_3^-$) 存在至少 $1.1 m o l$ 氢离子，后续每 $m o l$ 溶解磺酸根用至少 $1 m o l$ 基本不或完全不溶于水的胺进行萃取，有机和水相相互分开并处理有机相。

本发明方法保证可基本上去除溶于废水中的有机磷化合物，特别是磺化芳基磷和其它有机污物，全部以 $C O D$ 测定。净化废水不污染环境并可作为化学反应的工艺用水。

本发明方法适用于磺化芳基磷制备过程中产生的废水。倒底哪些具体工艺方案适用于某一具体情况在本发明中并不关键，现有技术说明部分中引述的方法仅作为举例，其它制备方法也是可能的。本发明所用废水的重要特征是其中溶解的磷化合物浓度，因为其对环境有害，典型废水中该浓度 $400-1500 p p m$ (重)，特别是 600

-1200 ppm (重), 如在 TPPTS 合成时来自 TPPTS, TPPDS, TPOTS, TPODS, TPSTS 和 TPPSDS 成分, 包括所说磷化合物, 废水总共含 1-30, 特别是 5-25 g/l 化合物, 以 COD 值测定。

按该新方法再处理的废水先酸化, 其中用无机酸按本发明处理, 量定为溶液中每 mol 磺酸根和/或羧酸根存在至少 1.1 mol, 特别是 1.5-3.0 mol 氢离子。酸大量过量并无害, 但没有必要, 如从经济角度看是如此, 但尤其是避免造成对废水的不必要污染。若废水中除磺酸根外还含游离碱, 中和所需氢离子量按本发明所用氢离子量添加。

氢离子以强无机酸形式如盐酸, 硫酸, 硝酸和磷酸加入废水, 特别是加硫酸和磷酸。若用多元酸如硫酸或磷酸, 加入废水的氢离子量取决于各离解步骤的酸度常数, 可假设高达约 0.7×10^{-2} 的酸度常数, 就发生氢离子完全离解, 因此 1 mol 酸产生 1 mol 氢离子。所以第二离解步骤中酸度常数 1.2×10^{-2} 的作为二元酸的 1 mol 硫酸可产生 2 mol 氢离子, 而第一离解步骤中酸度常数 0.75×10^{-2} 的三元磷酸仅产生 1 mol 氢离子。

酸化后第二步中废水中所含污物用基本不或完全不溶于水的胺萃取, 胺要求量取决于废水中所含磺酸根量, 而每 mol 溶液中磺酸根向废水中加至少 1, 优选 1-4 mol 胺。

不先向废水中加酸后用胺萃取污物的本发明方法特别方案中以胺盐形式加入要求量酸和胺, 酸和胺 mol 量此时显然相等。由于以溶解磺酸盐为基础的酸用量总是过量, 胺用量也总是过量。

萃取用胺在萃取条件下优选为液态, 其作用的因素在于其与废水

的酸性成分反应成盐的事实。胺盐也必须基本不溶于水，但易溶于有机溶剂，胺作用的另一种作用方式基于废水中所含污物的纯物理溶解。

与酸形成基本上不溶于水但亲脂的盐的胺可为无环的或环脂的，芳族的，芳脂的和杂环的伯，仲或叔，优选为仲或叔胺，优选为无环支化或非支化脂族胺，总共有10—60，特别是13—36个碳原子，例子为三正己胺，三正辛胺，三异辛胺，双(2-乙基己基)胺，三异壬胺(异构体混合物态)，异十三烷基胺(异构体混合物态)，二异壬基(2-苯丙基)胺，异壬基双(2-苯丙基)胺，三异十三烷基胺(异构体混合物态)，N，N-二甲基十六烷基胺，N，N-二甲基十八烷基胺，特别是异十三烷基胺，三异辛胺和三异辛胺。

胺原则上不稀释而用于萃取，但可有效以有机溶剂溶液态应用，溶剂不与水相混或仅微量与水相混。溶液中胺浓度范围于主要受胺盐在溶剂中的溶解度和形成的盐溶液粘度限制，因此溶液可含10—50，优选15—35 w t %胺。选择溶剂时，主要考虑其物理性质，要求特性是基本不溶于水，挥发性低并几乎不或完全不会形成乳液。另外，溶剂应为惰性的，无毒且便宜，流体性好并应可有效用于萃取废水中所溶其成分，适宜溶剂为煤油类馏分如沸程175—325的烃，芳族馏分，C₄—C₂₀—醇，C₈—C₂₀—醚，优选煤油类馏分和甲苯。胺盐总以溶液态应用，同一溶液也用作胺，溶液中盐浓度一般10—50，优选15—35 w t %。

萃取原则上常温常压进行，但不排除用不同于此的条件，如大气压以上的压力。

第三步中为将污物转入浓水溶液中而使胺再生进行的有机相进一步处理可以几种方式进行。已发现可例如用无机碱水溶液再萃取胺相。适宜化合物用碱金属和碱土金属氢氧化物，特别是氢氧化钠及碱金属碳酸盐，碱以 5 - 30 wt % 溶液应用，并且相对于胺，优选用化学计量或必要时过量最多 20 %，碱更大量过量只有将特别不需要的溶解成分加入以浓缩态含污物的水溶液中，因此应加以避免。进一步再处理胺相的另一成功应用方法是用蒸汽处理，其中将至少 1.8 MPa 的蒸汽通入胺溶液中，使污物转入水相后与胺相分开，如经倾析分离。

用碱或蒸汽处理后回收的胺与必要时用的溶剂一起再按本发明方法用于废水萃取，其中随着时间推移，同溶剂一样，也可经例如蒸馏而提纯。

本发明方法可不连续进行，优选连续进行，可用一般用于萃取分离物料的设备如萃取塔和混合-沉降器，可一步或多步操作。

下述例子详述本发明，但并不仅限于此具体实施方案。

实施例 1 - 7

下述实施例中，可用其磷成分和 COD 值如下表的废水。

将废水，硫酸 (29.9 wt %) 和作为萃取剂的三异辛胺的甲苯液 (20 wt % 甲苯液) 引入搅拌反应器中。混合物室温搅拌 30 分钟后水相即净化废水与胺相分离。胺相再用 NaOH 水溶液搅拌萃取 30 分钟，而相分离后所得水相以浓缩形式含几乎所有的废水污物，同时胺相可再用于作萃取剂。反应条件及废水处理结果也列于表中。

例 1 - 4 说明本发明新方法，例 5 - 7 操作条件不对应于本发明条件。

表

例	废水进料		比例			净化废水	
	浓度 (P) (ppm, wt)	COD 值 (mg/l)	H ⁺ /RSO ₃ Na (mol/mol)	TiOA ⁺ /RSO ₃ Na (mol/mol)	TiOA ⁺ /H ⁺ (mol/mol)	浓度 (P) (ppm, wt.)	COD 值 (mg/l)
1	693	16.5	1.52	2.56	1.69	10.1	1.2
2	860	22.5	1.90	1.01	0.53	4.7	1.8
3	860	22.5	1.90	3.83	2.01	2.8	1.3
4	794	15.5	2.30	3.63	1.58	1.4	1.4
5	816	17.9	1.03	3.47	3.36	70.0	5.2
6	816	17.9	1.03	3.74	3.63	22.2	3.3
7	794	15.5	1.03	2.22	2.16	14.8	1.6

* TiOA = 三异辛胺