

溶剂萃取法对苯甲酸废水预处理的研究

李振宇, 秦炜*, 黄焱, 张焕军, 戴猷元(清华大学化学工程系, 北京 100084, E-mail: qinw@chemeng.tsinghua.edu.cn)

摘要: 甲苯液相空气氧化法生产苯甲酸废水的成分复杂, 属生物难降解体系, COD_{Cr} 值高达 20 000 ~ 100 000 mg/L。本研究分别采用磷酸三丁酯、三烷基胺、三烷基氧磷为络合剂, 正辛醇为助溶剂, 煤油为稀释剂, 通过萃取-反萃的方式, 对苯甲酸废水进行处理。结果表明, 多级错流萃取能有效地回收溶质苯甲酸, 将原废水的 COD_{Cr} 值降低至 1/6, 使之满足其它末端处理的要求, 而且反萃工艺简单易行, 可生产苯甲酸盐, 溶剂可重复使用。

关键词: 苯甲酸; 络合萃取; 磷酸三丁酯; 三烷基胺; 三烷基氧磷

中图分类号: X788 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)05-04-0079

Pretreatment of Benzoic Acid Wastewater

Li Zhenyu, Qin Wei, Huang Yan, Zhang Huanjun, Dai Youyuan(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: qinw@chemeng.tsinghua.edu.cn)

Abstract: The benzoic acid wastewater produced from toluene by liquid-phase oxidation is one of the difficult wastewater to treat because of multi-component, high COD_{Cr} value (20 000 ~ 100 000 mg/L) and nonbiodegradability. A pretreatment way of this wastewater by extraction based on chemical complexation was carried out, and tributyl phosphate (TBP), trialkylamine (7301) and trialkylphosphine oxide (TRPO) were used as complexing agent with *n*-octanol, kerosene as cosolvent and diluent respectively. Results showed that benzoic acid was recovery successfully and the COD_{Cr} value of wastewater was reduced to 1/6 of the initial value through multi-stages cross-flow extraction. Back-extraction was quite easy and the solvent could be reused.

Key words: benzoic acid wastewater; extraction by chemical association; tributyl phosphate; trialkylamine; trialkylphosphine oxide

目前, 苯甲酸的生产工艺主要以钴盐或锰盐为催化剂, 在乙酸为溶剂的条件下, 通过甲苯氧化生产^[1,2]。副产物主要有苯甲醛、苯甲醇、苯乙酮、苯甲酸甲酯、乙酸苯甲酯和联苯等。该工艺产生的废水, 其外观呈微黄色透明, pH 值在 1.8 ~ 2.1 之间, 水中氢离子浓度约为 0.5 ~ 0.8 mol · L⁻¹, 呈较强的酸性, COD_{Cr} 约为 20 000 ~ 100 000 mg/L。

基于可逆络合化学反应的萃取分离方法对于极性有机物稀溶液的分离具有高效性和高选择性^[3,4], 其基本原理是根据待分离溶质的 Lewis 酸碱性质, 选择合适的络合剂使极性有机物在有机相中得到富集。研究者对极性有机物的稀溶液的分离进行了大量的研究, 涉及体系包括有机羧酸^[5]、酚类稀溶液^[6]、苯胺类溶液^[7]等。该方法在苯酚、苯胺废水处理中也得到了成功的应用^[7,8]。其特点在于能处理高浓度的有机废水, 大幅度降低其 COD_{Cr} 值, 工艺简单可行, 成本较低, 而且

可以回收有价值产品。

本研究采用 Lewis 碱性的磷酸三丁酯、三烷基胺、三烷基氧磷为络合剂, 正辛醇为助溶剂, 煤油为稀释剂, 氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸氢钠为反萃剂对甲苯氧化法生产苯甲酸废水进行系统地萃取与反萃的实验研究, 探索回收苯甲酸及其废水处理的适宜工艺路线。

1 实验

废水成分分析: 采用色谱-质谱联用仪进行废水主要成分分析。

基金项目: 国家自然科学基金项目(2963010), 国家发明专利(公开号: CN 1289225 A)

作者简介: 李振宇(1970 ~), 男, 博士研究生, 湖北红安人, 主要研究方向为化工分离科学与技术。

收稿日期: 2000-12-03

* 通讯联系人

萃取平衡实验:将有机溶剂和废水以一定的相比加入分液漏斗中,在 25℃下,剧烈摇动,萃取 15~60 min,使两相达到萃取平衡,静置分相,测定水相 COD_{Cr}值、pH 值,并滴定氢离子浓度([H⁺]).有机相中羧酸的浓度由物料衡算求取经实验验证,与直接滴定的相对偏差小于 2%.

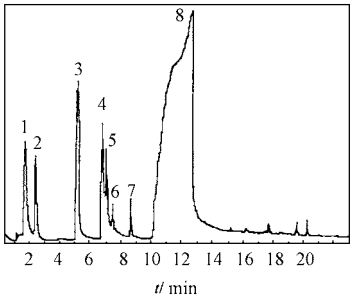
反萃实验:以 1:1 的相比使新鲜溶剂与废水达到萃取平衡,并滴定溶剂中酸的[H⁺].然后取 10 ml 的负载溶剂和碱液加入 50 ml 具塞锥形瓶中,置于 HZQ-F 型全温空气浴振荡器中,在 25℃下以 220 min⁻¹的速度振荡 30 min,达到反萃平衡,滴定有机相中的[H⁺].

实验所用的化学药品中,废水由石家庄某化纤厂苯甲酸生产车间提供;三烷基胺,化学纯;磷酸三丁酯,分析纯;三烷基氧磷,化学纯,德国 BASF 公司产品;助溶剂正辛醇,分析纯;稀释剂煤油,化学纯.

2 废水成分分析

采用气相色谱-质谱联用仪,对废水进行组成分析,气化温度为 280℃,载气为氢气,流量 0.5 ml·min⁻¹,色谱柱为 SE-54 型毛细管柱.其结果见图 1.分析结果表明,废水的主要成分为苯甲酸、乙酸、甲苯、苯甲醛、苯甲醇、苯乙酮、苯甲酸甲酯、乙酸苯甲酯等 8 种有机物,由于苯甲酸的浓度较高,其特征峰(8 号)有些变形.定量分析表明,苯甲酸和乙酸的含量较高,其他组分含量很少,其中乙酸含量为 0.250 mol·L⁻¹,苯甲

酸为 0.314 mol·L⁻¹.废水溶液 pH 值为 2.03,呈较强的酸性,COD_{Cr}值为 23270 mg·L⁻¹.



1. 乙酸 2. 甲苯 3. 苯甲醛 4. 苯甲醇 5. 苯乙酮
6. 苯甲酸甲酯 7. 乙酸苯甲酯 8. 苯甲酸

图 1 废水中主要成分气相色谱图

Fig.1 Gas chromatogram of waste water

3 结果与讨论

3.1 磷酸三丁酯(Tributyl phosphate, TBP)为络合剂
苯甲酸是一种 Lewis 酸,其 pK_a 值为 4.204,乙酸的 pK_a 值为 4.756^[9].TBP 的氧原子上有孤对电子,因此它是一种 Lewis 碱,能与 Lewis 酸形成酸碱络合物,使酸由水相转移到有机相,实现溶质分离的目的.本研究分别选用体积分数 10%、30%、50%、100% 的 TBP-煤油溶液为溶剂对废水进行了多级错流萃取,结果见表 1.

表 1 TBP-煤油体系处理废水的错流实验结果

Table 1 Results of simulating cross-flow extraction of waste water by TBP-kerosene										
体系	项目	原废水	1 级	2 级	3 级	4 级	5 级	6 级	7 级	8 级
10 % TBP 相比 = 3: 1	COD _{Cr} / mg·L ⁻¹	23270	15230	12450	10010	7050	6285	5024		
	pH	2.03	2.16	2.15	2.26	2.34	2.48	2.64		
	[H ⁺]/ mol·L ⁻¹	0.564	0.381	0.268	0.185	0.124	0.083	0.056		
30 % TBP 相比 = 2: 1	COD _{Cr} / mg·L ⁻¹	23270	10938	7738	5068	4063	3468	2654	2693	2659
	pH	2.03	2.11	2.55	2.82	3.19	3.65	4.30	4.69	5.10
	[H ⁺]/ mol·L ⁻¹	0.564	0.273	0.136	0.065	0.034	0.018	0.009	0.006	0.005
50 % TBP 相比 = 2: 1	COD _{Cr} / mg·L ⁻¹	23270	8430	5273	4180	3140				
	pH	2.03	2.50	2.77	3.13	4.32				
	[H ⁺]/ mol·L ⁻¹	0.564	0.188	0.064	0.022	0.007				
100 % TBP 相比 = 1: 1	COD _{Cr} / mg·L ⁻¹	23270	8800	4633	4210	3245				
	pH	2.03	2.40	2.81	2.35	4.64				
	[H ⁺]/ mol·L ⁻¹	0.564	0.169	0.050	0.015	0.006				

从表 1 可以看出,TBP-煤油体系对苯甲酸废水中 有机物质具有良好的萃取作用,多级错流萃取能显著

降低废水的 COD_{Cr} 值,使之减少为原来的 $1/6$,大大减轻了末端处理的压力.同时,当错流萃取达到一定级数后,继续增加级数,虽然可使水相中 $[\text{H}^+]$ 继续减少,但 COD_{Cr} 值基本不变,说明此时废水中 COD_{Cr} 值主要由溶剂在水中的溶解和其它非酸性有机物构成.由于其浓度较低,易被生物降解^[10,11],因此经过 TBP-煤油体系多级错流萃取处理后的废水,可通过其它二次末端处理技术如生物降解,实现最终达标排放.

TBP 萃取苯甲酸和乙酸的反应式为:

$$\text{HA} + \text{TBP} \rightleftharpoons \text{HA} \cdot \text{TBP} \quad (1)$$

苯甲酸和乙酸通过氢键与 TBP 结合进入有机相中.定义萃取分配系数 D 为:

$$D = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} \quad (2)$$

式中,上划线表示有机相中,方括号表示浓度.实验中测定不同 TBP 体积浓度下的 D 值与 TBP 体积浓度之间的关系(见图 2).可以看出, D 值和 TBP 的体积浓度成正比.这说明,在混合溶剂中,TBP 是萃取溶质的主要成分.煤油作为稀释剂起到降低溶剂的成本、粘度、改善物性的作用.

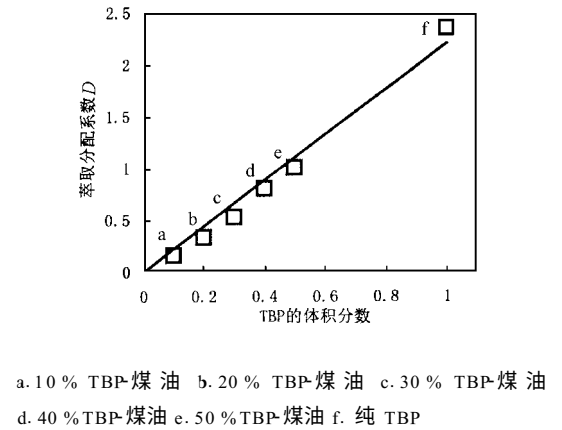


图 2 萃取分配系数与 TBP 体积分数的关系

Fig. 2 D vs volume fractional of TBP

3.2 三烷基胺(Trialkylamine)为络合剂

三烷基胺(商品名 7301,碳链为 $8 \sim 10$)是一种较强的 Lewis 碱,对酸能提供较大的萃取分配系数.本研究采用萃取有机酸的推荐体系 $20\%7301 + 30\%$ 正辛醇 $+ 50\%$ 煤油(均为体积分数)为溶剂^[12],以有机相/废水相 $= 1:2$ 的体积相比进行多级错流萃取实验,结果见表 2.可以看出,以 7301 为络合剂的溶剂体系能显著降低废水的 COD_{Cr} 值,且对废水中的酸性物质能提供更高的分配系数, $D = 1.70$ (20% TBP-煤油体系, $D = 0.33$).以 7301 为络合剂可以减少萃取级数或有机相/

废水相的操作相比,这对于工业生产具有重要意义.但由于作为助溶剂的正辛醇在水中的溶解度较大,因此,当萃取级数增加到一定值时,萃残液的残留 COD_{Cr} 值较高,且大于 TBP 体系的残留 COD_{Cr} 值.

表 2 7301 处理废水的错流实验结果

Table 2 Results of simulating cross-flow extraction of wastewater by 7301

萃取级数	$\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	$[\text{H}^+]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
原始废水	23270	2.03	0.564
1 级	9219	2.44	0.302
2 级	5998	3.09	0.169
3 级	4643	3.58	0.089
4 级	4650	4.02	0.044

3.3 三烷基氧膦(Trialkylphospine oxide, TRPO)为络合剂

采用体积分数 20% TRPO 的煤油溶液为溶剂,以有机相/废水相 $= 2:1$ 的体积比对废水进行多级错流萃取,结果见表 3.可以看出,以 TRPO 为络合剂的体系能显著降低废水的 COD_{Cr} 值, $D = 1.20$,介于三烷基胺和 TBP 之间,这与 3 者的 Lewis 碱性顺序一致.

表 3 20% TRPO 煤油处理废水的错流实验结果

Table 3 Results of simulating cross-flow extraction of wastewater by TRPO

萃取级数	$\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	$[\text{H}^+]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
原始废水	23270	2.03	0.564
1 级	8042	2.45	0.167
2 级	4354	3.06	0.031
3 级	2782	3.63	0.009
4 级	2180	3.95	0.004
5 级	2055	4.09	0.003
6 级	1933	4.56	0.002

3.4 溶剂的再生

溶剂对溶质能提供较大的分配系数是萃取技术成功应用的充分条件,其中最重要的必要条件是溶剂可完全回收利用.本研究分别采用 NaOH 、 KOH 、 NaHCO_3 溶液对负载溶质的溶剂进行反萃实验,以确定工业应用的可行性.定义反萃平衡后有机相中氢离子浓度与初始有机相中氢离子浓度之比为反萃率,其结果见图 3.可以看出,较络合剂碱性更强的 NaOH 、 KOH 、 NaHCO_3 可有效地反萃溶剂中负载的酸性溶质,从而实现溶剂的再生.反萃碱液饱和和负载实验表明,当反萃碱液完全被负载有机相中的酸性物质中和后才失去反萃

能力,再生溶剂对废水的萃取能力基本保持不变.同时,以 40 % TBP-煤油溶剂为例进行的萃取-反萃疲劳实验的结果表明(见表 4),再生溶剂的萃残液中 $[H^+]$ 与新鲜溶剂的萃取效果基本相同.

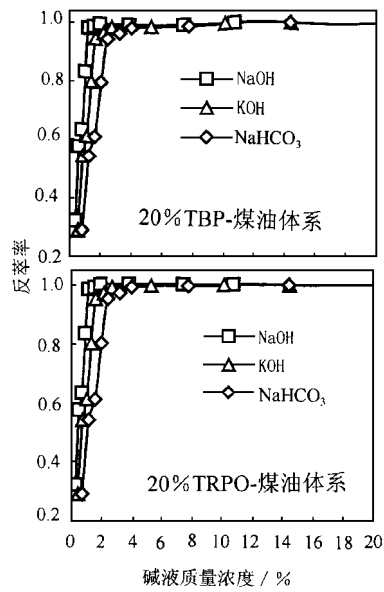


图 3 反萃率与碱液浓度关系

Fig.3 Back-extraction yield vs concentration of base

表 4 40 % TBP-煤油疲劳实验结果

Table 4 Long term extraction test by 40 % TBP-kerosene

次数	萃残液 $[H^+]$ /mol·L ⁻¹	反萃率/ %
1	0.219	100
2	0.219	100
3	0.212	100
4	0.216	100
5	0.217	100
6	0.216	100
7	0.217	100
8	0.213	100

根据实验研究结果,推荐苯甲酸废水预处理流程见图 4.

4 结论

(1)分别采用 TBP、TRPO、7301 为络合剂,正辛醇为助溶剂,煤油为稀释剂,通过多级错流萃取处理甲苯液相空气氧化法生产的苯甲酸废水,可以显著降低废水的 COD_{Cr}值,使之满足二次末端处理的要求.

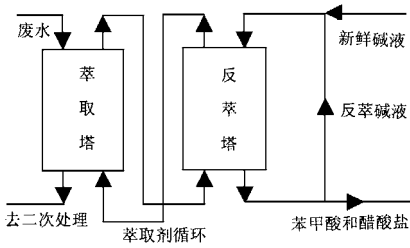


图 4 溶剂萃取对苯甲酸废水的预处理流程

Fig.4 Diagram of pretreatment of waste water

(2) TBP、TRPO、7301 体系的萃取能力为 7301 > TRPO> TBP,这与 3 者的碱性强弱顺序一致;萃残液 COD_{Cr}值为 7301 > TBP > TRPO,这与溶剂在水中的溶解性一致.

(3)采用 NaOH、KOH、NaHCO₃ 溶液均能对 TBP-煤油溶剂、TRPO-煤油溶剂进行反萃再生,且具有较好的疲劳强度.

参考文献:

1 魏文德等.有机化工原料大全(下卷),第二版.北京:化学工业出版社,1998.536~548.

2 吴鑫干,陈舒伐.苯甲酸的合成和精制.现代化工,2000,20(8):10~14.

3 King C J. Separation Process Based on Reversible Chemical Complexation. Handbook of Separation Process Technology (Rowseau R W ed.). New York: John Wiley & Sons, 1987. 760~774.

4 戴猷元,徐丽莲,杨义燕.基于可逆络合反应的萃取分离方法.化工进展,1991,10(1):30~34.

5 Tamada J A, Kertes A S, King C J. Extraction of carboxylic acids with amine extractants. I. Equiliria and law of mass action modeling. Ind. Eng. Chem. Res., 1990, 29(7):1319~1326.

6 戴猷元,孙巍,蔡薇,杨义燕,瞿福平.络合萃取法处理含酚废水技术经济分析.环境科学,1998,19(5):6~9.

7 苏海佳,徐丽莲,戴猷元.有机胺类稀溶液的络合萃取.化工学报,1997,48(6):713~720.

8 杨义燕,李芮丽,党广悦,戴猷元.络合萃取法处理工业含酚废水.环境科学,1995,16(2):35~38.

9 J. A. 迪安.兰氏化学手册.北京:科学出版社,1991.5~16.

10 戴猷元,杨义燕,瞿福平,冯旭东.难降解有机废水的萃取置换法预处理.环境科学,1998,19(6):52~55.

11 冯旭东,瞿福平,杨义燕,戴猷元.萃取置换法处理难降解有机废水.现代化工,1999,19(1):9~11.

12 嫡丽巴哈,杨义燕,戴猷元.醋酸稀溶液的络合萃取.高校化学工程学报,1993,7(2):174~179.