苯甲酸生产废水的处理与资源化

秦炜 ,王升 ,梅帆 ,林屹 ,戴猷元
(清华大学 化学工程联合国家重点实验室 ,北京 100084 , E- mail :qinwei @tsinghua .edu .cn)

摘要 :为有效地回收甲苯液相氧化法生产苯甲酸的工业废水中的苯甲酸和乙酸 ,并配合废水生物降解的末端处理技术 ,研究了 20 % ,30 %和 50 %磷酸三丁酯(TBP) / 煤油的混合溶剂 、正辛醇和甲苯萃取苯甲酸稀溶液特性 ,以及对工业废水处理的实验 .结果表明 , TBP 对苯甲酸稀溶液具有良好的萃取作用 ,而纯溶剂体系与溶剂的极性有关 ,正辛醇的萃取能力与 30 % TBP 相当 ;残液中的 COD_{Cr} 值由萃取剂在水中的溶解和苯甲酸自身的 COD_{Cr} 值组成 ,其中残液中溶剂溶解导致的 COD_{Cr} 值随其中苯甲酸浓度变化不明显 ,且 COD_{Cr} 值的大小为 :50 % TBP ≈ 30 % TBP > 正辛醇 > 20 % TBP > 甲苯 .针对工业废水中主要含有苯甲酸和乙酸的工况 ,提出了废水资源化的处理工艺流程 ,即首先采用甲苯进行废水中苯甲酸的回收 ,之后 ,再利用三烷基氧磷/ 煤油为萃取剂回收废水中的醋酸 ,进一步生产绿色化学品乙酸钙镁盐 .

关键词 :工业废水 ;萃取 ;磷酸三丁酯 ;正辛醇 ;COD_{Cr}
中图分类号 : X788 文献标识码 : A 文章编号 :0250-3301(2004) 04-0078-04

Pretreatment and Resource Utilization of Industrial Effluent with Benzoic Acid

QIN Wei , WANG Sheng , MEI Fan , LIN Yi , DAI You-yuan
(State Key Laboratory of Chemical Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China , E-mail :qinwei @Tsinghua .edu .cn)

Abstract : Extraction equilibrium of benzoic acid were studied using 20 % , 30 % and 50 % tributyl phosphate (TBP) in kerosene , 1-octanol and toluene as the extractants , to investigate the efficient method of recovering benzoic and acetic acid in the industrial effluent and meeting the requirement of the terminal wastewater treatment . The COD_{Cr} value in residual phase and the recovery of benzoic acid in various extractants were measured . The results showed that the recovery of benzoic acid was closed to 100 % with 50 % TBP/ kerosene system , and depended on the polarity of extractant for pure solvent system . The recovery with 1-octanol was equivalent to the one with 30 % TBP . The COD_{Cr} value in the residual phase depended on the COD_{Cr} value from benzoic acid and the solubility of extractant , which does not depend on the benzoic acid concentration in the residue phase apparently , and shown 50 % TBP ≈ 30 % TBP > 1-octanol > 20 % TBP > toluene . Meanwhile , the profitable diagram of pretreatment of industrial effluent with benzoic acid was suggested , i.e . firstly , extract benzoic acid with toluene and return the toluene to the benzoic acid reactor , then , extract acetic acid with trialkylphosphine oxide and back-extract the acetic acid with CaO or MgO to produce calcium magnesium acetate .

Key words : industrial effluent with benzoic acid ; extraction ; COD_{Cr} ; tributyl phosphate ; 1-octanol

苯甲酸是重要的有机化工原料 ,在医药 、食品 、化工等方面具有广泛的应用 .其中 ,以苯甲酸为原料生产苯酚和己内酰胺的世界消耗量达 80 万 t/ a 以上[1] .目前 ,苯甲酸的生产工艺主要为以钴盐或锰盐为催化剂 ,乙酸为溶剂 ,通过甲苯氧化法生产[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 ,具有较强的酸性(pH 值在 1.8 ~ 2.1 之间) , COD_{Cr} 约为 20 000 ~ 100 000 mg/ L .其中 ,酸性物质主要为醋酸和苯甲酸 ,含量分别为 0.314 mol/ L 和 0.250 mol/ L[3] .

苯甲酸是一种芳香酸 , pK_a 值为 4.20[4] ,与琥珀酸和丙烯酸的一级解离平衡常数相当 ;同时 ,因苯甲酸分子中带有苯环 ,又具有较强的亲油性 ,其 $\lg P$ 值为 1.87[4] ,与己酸($\lg P = 1.88$) 的亲油性相近 .根据苯甲酸亲油性和酸性都较强的特点 ,采用萃取法分离苯甲酸稀溶液时 ,以相似相容为基础的物理萃取法和以 Lewis 酸碱中和反应为基础的反应萃取法[5 ,6]都可能适用 .笔者在前期工作中 ,采用磷酸三丁酯(TBP) 、三烷基氧磷和三烷基胺为萃取剂进行了苯甲酸废水预处理的研究[3 ,7] ,获得了萃取法处理苯甲酸废水的基本数据 ,除此之外未见其他的有关苯甲酸稀溶液分离提纯的相关文献报道 .

本文选择 TBP + 煤油的混合溶剂 、正辛醇和甲苯等纯溶剂为萃取剂 ,开展萃取法处理苯甲酸稀溶液及其废水特性的研究 ,从环境指标和提取能力综合优选萃取剂 ,为利用萃取法处理苯甲酸生产废水提供理论依据 .

收稿日期 :2003-07-23 ;修订日期 :2003-09-23
基金项目 :北京市科技三项基金项目(H022120010130) ,清华大学基础研究基金项目(Jc2001036)
作者简介 :秦炜(1964 ~) ,女 ,博士 ,副教授 ,主要研究方向为化工分离科学与技术 .

1　实验

将 15 mL 有机溶剂和苯甲酸溶液以体积比 1∶1 加入到 50 mL 具塞锥形瓶中,在 25 ℃下,剧烈摇动 30 min,使两相达到萃取平衡.静置分相,取水相样品测定其苯甲酸的浓度(x) 、pH 值和 COD_{Cr}值.其中苯甲酸的浓度采用 HP8542 紫外分光光度计测量,COD_{Cr}值采用 Hach COD reactor 直接测定.苯甲酸的萃取率采用物料衡算求得.

2　结果与讨论

2.1　萃取剂提取苯甲酸的效率

分别采用 20 %、30 %、50 % TBP/煤油(体积分数) 正辛醇和甲苯为萃取剂,对苯甲酸稀溶液(< 0.4 mol/L) 进行萃取能力的实验研究,结果如图 1 ~ 2 所示.与一般的脂肪酸相类似,随溶质浓度增大,萃取率随之增大; TBP 对苯甲酸稀溶液具有良好的萃取作用,随 TBP 浓度增大,萃取率随之增大.纯溶剂为萃取剂时,较强极性的溶剂正辛醇萃取能力较大.同时,正辛醇萃取苯甲酸的能力与 30 % TBP 的结果相当.

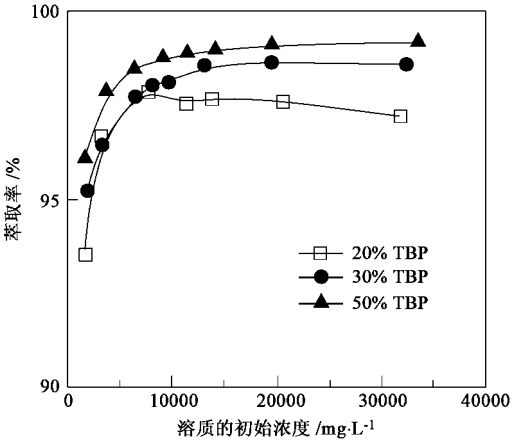

图 1　TBP/煤油萃取苯甲酸的萃取率

Fig.1　Recovery of benzoic acid with TBP/kerosene

2.2　萃残液中 COD_{Cr}值的变化

苯甲酸稀溶液的萃残液中主要含有残留的苯甲酸和少量的萃取剂.为分析 COD_{Cr}值的形成规律,首先测定了苯甲酸自身对于 COD_{Cr}值的贡献.不同苯甲酸浓度下 COD_{Cr}值的结果如图 3 所示.十分明显,苯甲酸的 COD_{Cr}值与苯甲酸的浓度成正比例关系,且斜率为 2.18.根据 COD_{Cr}值的定义,COD_{Cr}是指将样品中含有的碳、氢、硫、磷和其他元素(氮除外) 的有机物完全氧化为 CO_2、H_2O、P_2O_5、SO_3(氮转变为铵盐) 时所需氧的量(mg/L) .根据反应式计算可得,苯甲酸的 COD_{Cr}值应为分子量的 1.97 倍,实验结果与理论值十分接近.

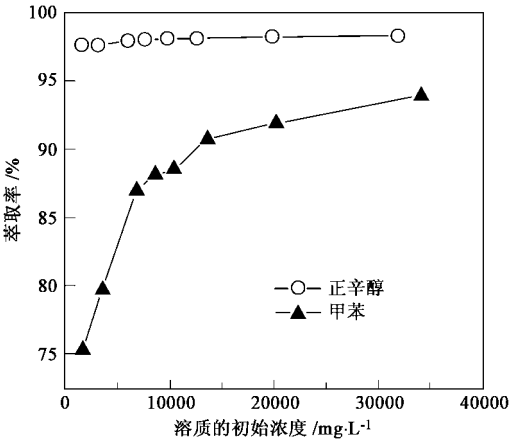

图 2　纯溶剂萃取苯甲酸的萃取率

Fig.2　Recovery of benzoic acid with various solvents

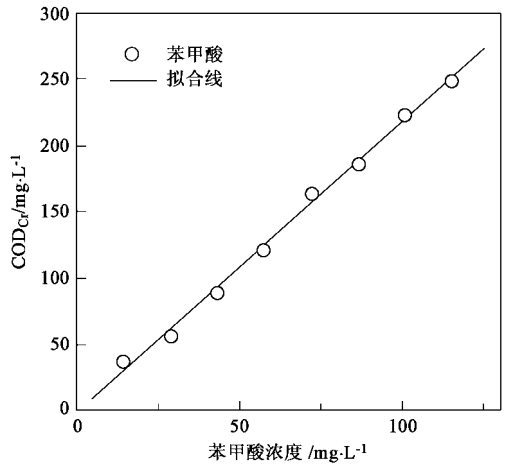

图 3　苯甲酸的 COD_{Cr}值与其浓度的关系

Fig.3　The relationship between COD_{Cr} value of benzoic acid and its concentration

萃残液的 COD_{Cr}值随苯甲酸平衡水相浓度的变化规律如图 4 所示.与其中苯甲酸造成的 COD_{Cr}值相比,残液的总 COD_{Cr}值远大于苯甲酸,溶剂的溶解是导致残液中 COD_{Cr}值增大的主要因素,且随 TBP 浓度的增大,萃残液的 COD_{Cr}值明显增大.溶剂溶解部分的 COD_{Cr}值贡献(萃残液 COD_{Cr}值 - 苯甲酸的 COD_{Cr}值) 如图 5 所示,可以看出,本文实验中,由溶剂溶解造成的 COD_{Cr}值的大小为:50 % TBP ≈ 30 % TBP > 正辛醇 > 20 % TBP > 甲苯.同时,残液中

溶剂溶解导致的 COD_{Cr}值随其中苯甲酸浓度变化不明显,说明萃残液 COD_{Cr}值随苯甲酸浓度的增大主要来源于苯甲酸自身对 COD_{Cr}值的贡献.

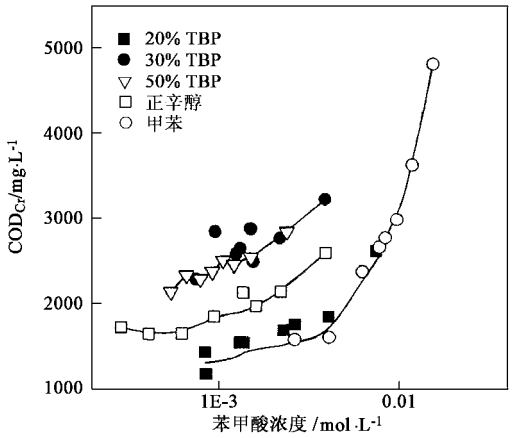

图 4 苯甲酸残液的 COD_{Cr}值

Fig.4 COD_{Cr} value in the residue aqueous phase

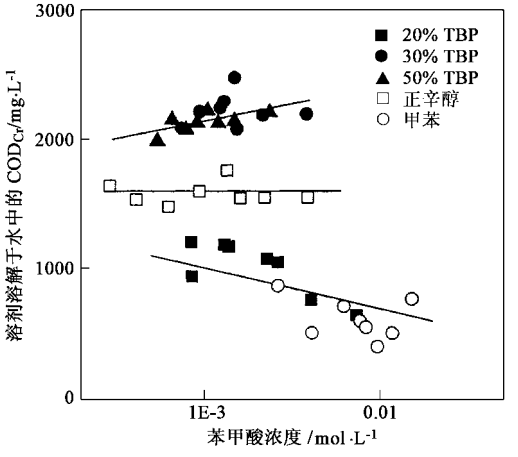

图 5 萃取剂的溶解对萃残液 COD_{Cr}值的影响

Fig.5 Effect of extractant dissolution in aqueous phase on COD_{Cr} value

2.3 苯甲酸废水的处理工艺研究

针对甲苯液相氧化法生产苯甲酸的工业废水中主要含有苯甲酸和乙酸的工况,以回收利用其中的苯甲酸和乙酸为目的,并根据上述的实验研究结果以及有关乙酸萃取平衡的特性报道[8],开展了苯甲酸生产工业废水的萃取平衡实验研究.其中,首先采用本文的实验体系,30 %TBP、正辛醇和甲苯进行废水中苯甲酸的回收,之后,再利用 33 %TRPO/煤油为萃取剂进一步回收废水中的醋酸.实验结果分别列于表 1 和表 2.

可以看出,当选用 30 %TBP 和正辛醇为萃取剂时,一级萃取就可从废水中回收 96 %以上的苯甲酸和 42 %以上的乙酸;而使用甲苯为萃取剂时,三级错流萃取也可以回收废水中 98 %的苯甲酸和少量的乙酸.由于甲苯和乙酸分别是该生产工艺中的原料和催化剂,所以,选用甲苯为回收苯甲酸的溶剂,可以将萃取相甲苯直接返回到生产工艺路线中,而不必进行溶剂再生,也可以减少废水处理设备投资和运行成本.

表 1 苯甲酸生产废水回收中苯甲酸的实验结果

Table 1 Recovery of benzoic acid from industrial effluent

萃取剂种类	萃取级数	相比	苯甲酸收率/ %	乙酸收率/ %	COD_{Cr}/ mg·L^{-1}
TBP/煤油 (30 %)	一级	1∶1	99.15	54.55	20325
正辛醇	一级	1∶1	96.80	43.64	19725
甲苯	一级	1∶1	77.00	4.86	
甲苯	二级	1∶1	82.30	9.61	
甲苯	三级	1∶1	98.78	14.13	

表 2 回收苯甲酸生产废水中乙酸的实验结果1)

Table 2 Recovery of acetic acid from industrial effluent

残液类型	萃取级数	苯甲酸收率/ %	乙酸收率/ %	COD_{Cr}/ mg·L^{-1}
30 %TBP	一级	100	92.14	4100
	二级		98.75	1800
	三级		99.5	1600
正辛醇	一级	100	90.89	3100
	二级		98.21	1705

1) 萃取剂为 33 %TRPO,相比为 3∶1

表 2 结果表明,废水中的乙酸可以采用 TRPO 进行有效地回收,三级错流萃取可以回收 99 %以上的乙酸,且使苯甲酸废水的 COD_{Cr}值大幅度降低,可以满足后续生化处理的要求.

2.4 萃取剂再生的实验结果

若采用甲苯为先期回收苯甲酸的溶剂,萃取剂的再生只涉及 TRPO 中乙酸的脱除问题.乙酸是重要的化工原材料,乙酸钙镁盐(CMA)是近年来开发的环保型化学品,主要用于冬季道路的融雪和除冰,也是目前 NaCl 除冰剂的替代品,只因 CMA 的生产成本较高,售价为 650 美元/t,目前还未普遍采用.利用含乙酸的工业废水生产 CMA 不仅可以使乙酸废水资源化,也可降低 CMA 生产的成本和价格.

根据萃取剂再生中"摆动效应"的理论,CaO 和 MgO 是具有强于萃取剂 TRPO 碱性的中强碱,CaO、MgO 与水的乳浊液可以从 TRPO 的萃取剂中反萃乙酸.为了便于反萃物乙酸钙和乙酸镁以固体的形式析出,反萃实验中,分别采用乙酸钙饱和溶液加 CaO 和乙酸镁饱和溶液加 MgO 的乳浊液为反萃

剂对 TRPO/煤油中乙酸进行反萃,结果列于表 3.可以看出,由于乙酸钙和乙酸镁都属强碱弱酸盐,它们的饱和水溶液对于乙酸也都具有反萃的作用,且反萃率约为 77 %.在饱和溶液中分别加入它们的氧化物反萃率将大幅度提高,当反萃剂的化学计量约为萃取剂中含酸量的 2 倍时,反萃率可接近 100 %,且有乙酸钙和乙酸镁析出.说明采用钙镁氧化物进行萃取剂的再生是可行的.

表 3　TRPO/煤油体系的反萃实验结果(相比 1∶1)[1)]

Table 3　Back extraction results of TRPO/kerosene system (phase ratio = 1∶1)

反萃剂	反萃剂用量/ mol·L^{-1}	萃取剂体积/ mL	反萃率/ %
CaO	0	10	77.59
	0.1785	10	97.74
	0.4450	10	99.72
MgO	0	10	77.53
	0.1273	10	97.76
	0.3184	10	100

1) 萃取剂 33 % TRPO 中负载苯甲酸 0.0562 mol/L,醋酸 0.2513 mol/L.

根据上述的实验研究结果,以回收利用苯甲酸生产废水中的苯甲酸和乙酸为目的,提出回收工艺流程(见图 6).

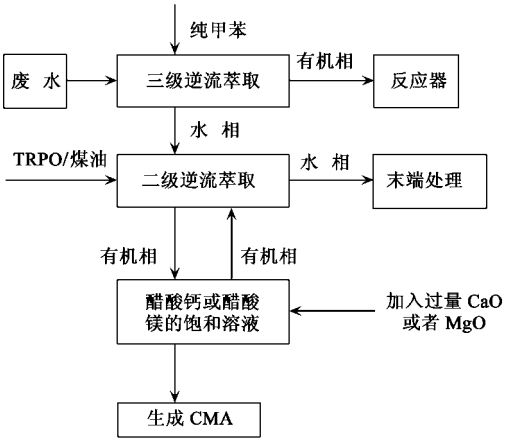

图 6　苯甲酸废水处理工艺流程

Fig.6　Diagram of pretreatment of industrial effluent with benzoic acid

3　结论

(1) TBP 对苯甲酸稀溶液具有良好的萃取作用.纯溶剂为萃取剂时,较强极性的溶剂正辛醇萃取能力较大.正辛醇萃取苯甲酸的能力与 30 % TBP 的结果相当.

(2) 苯甲酸残液中的 COD_{Cr}值由萃取剂在水中的溶解和苯甲酸自身的 COD_{Cr}值组成,其中残液中溶剂溶解导致的 COD_{Cr}值随其中苯甲酸浓度变化不明显.

(3) 综合考虑萃取剂的再生和产生的 COD_{Cr}值问题,提出了甲苯为萃取法回收苯甲酸废水中苯甲酸的适宜萃取剂.

(4) 针对甲苯液相氧化法生产苯甲酸的工业废水中主要含有苯甲酸和乙酸的工况,提出了废水资源化的处理工艺流程,即首先采用甲苯进行废水中苯甲酸的回收,之后,再利用 TRPO/煤油为萃取剂回收废水中的醋酸,进一步生产绿色化学品乙酸钙镁盐.

参考文献:

[1] 王忠元,张艳熹.甲苯液相空气氧化制苯甲酸[J].黑龙江石油化工,1996,(1):1~3.

[2] 吴鑫干,等.苯甲酸的合成和精制[J].现代化工,2000,**20**(8):10~15.

[3] 李振宇,等.溶剂萃取法处理对苯甲酸废水预处理的研究[J].环境科学,2001,**22**(5):79~82.

[4] Leo A, Hansch C, Elkins D. Partition Coefficient and Their Uses[J]. Chemical Review, 1971, **71**(6):525~616.

[5] King C J. Separation Process Based on Reversible Chemical Complexation. Handbook of Separation Process Technology [M]. New York: John Wiley & Sons, 1987. 760~774.

[6] 戴猷元,徐丽莲,杨义燕,等.基于可逆络合反应的萃取技术[J].化工进展,1991,**10**(1):30~34.

[7] 黄颖怡,张瑾,戴猷元.芳香酸稀溶液的络合萃取研究[J].环境化学,2000,**19**(2):136~141.

[8] Wang YD, Li YX, Li Y, *et al*. Extraction Equilibria of Monocarboxylic Acids with Trialkylphosphine Oxide[J]. J. Chem. Eng. Data, 2001, **46**(4):831~837.