

络合萃取法处理对羟基苯甲酸废水

诸葛蓉, 王玉萍, 沈 燕, 彭盘英

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 以三辛胺为络合剂, 二甲苯为稀释剂, 通过萃取-反萃取的方式, 回收对羟基苯甲酸生产过程中产生的苯酚和对羟基苯甲酸. 研究了萃取剂种类、浓度、油水比、废水的 pH 值、混合时间及萃取级数对萃取效率的影响; 考察了 KOH 浓度对反萃取效率的影响. 结果表明: 在适当工艺条件下, 以体积浓度为 30% 的三辛胺和二甲苯作为萃取剂, 油水比为 0.3, 废水的 pH 为 1.26, 混合时间为 3 min, 采用二级萃取, 苯酚、对羟基苯甲酸萃取率均达到 99.9%, 废水的 COD_{Cr} 去除率可达 99.6%.

[关键词] 络合萃取, 苯酚, 对羟基苯甲酸, 萃取率

[中图分类号] X 703 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2009)01-0083-04

Treatment of Wastewater From *p*-Hydroxybenzoic Acid Using Complex Extraction

Zhu Gerong Wang Yuping Shen Yan Peng Panying

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract Treatment of *p*-hydroxybenzoic acid wastewater with complex extraction method was studied using tri-octylamine as extractant and xylene as diluent. The influence of types of extractant, extractant-diluent ratio, the ratio of oil-water, pH of wastewater, extraction mixing time and extraction stages on wastewater extraction efficiency were studied. Using KOH as stripping agent, the effect of KOH dosage on the stripping efficiency was studied. The results showed that the extracting efficiency of phenol and *p*-hydroxybenzoic acid all reach to 99.9%, and the removal efficiency of COD_{Cr} comes to 99.6% by the two-stage extraction and with the ratio of extractant and diluent 3/7, ratio of oil-water 0.3/1, pH of wastewater 1.26, mixing time 3 min.

Key words complex extraction, phenol, *p*-hydroxybenzoic acid, extracting efficiency

对羟基苯甲酸对霉菌、酵母及某些细菌有很好的抑制作用, 且毒副作用低, 又无刺激性, 市场需求量较大, 有广泛的应用价值^[1]. 对羟基苯甲酸的工业生产方法主要采用苯酚钾羧化法, 该合成方法以苯酚为起始原料, 在氢氧化钾介质中通入 CO₂ 进行羧化反应, 生成酚羧钾盐, 加水溶解并用硫酸酸化至 pH = 1~2, 对羟基苯甲酸从溶液中析出, 经冷却离心分离得到对羟基苯甲酸产品, 同时产生了一股酸性废水. 该废水酸性强、COD 值高、排放量大, 每生产 1 t 对羟基苯甲酸将产生 7~8 t 酸性废水. 经分析测试废水中含有的有机物主要是苯酚和对羟基苯甲酸及无机盐, 具有一定的回收利用价值. 目前针对对羟基苯甲酸废水的研究为使用 NDA-101 等大孔吸附树脂床层实现回收对羟基苯甲酸^[2]. 络合萃取法对极性有机物稀溶液的分离具有高效性及选择性, 其研究对象一般集中于有机羧酸类^[3-5]、酚类稀溶液^[6-9]和苯胺类稀溶液^[10-11]的分离, 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, 且可以回收有价值产品. 本文采用络合萃取的方法回收对羟基苯甲酸酸化废水中的苯酚与对羟基苯甲酸, 再用 KOH 溶液进行反萃取, 反萃得到的苯酚和对羟基苯甲酸回到生产工艺中. 该处理工艺不仅可以使废水中的原料和产品得到回收利用, 而且使废水的 COD_{Cr} 值大幅度降低, 具有良好的经济效益和环境效益.

收稿日期: 2008-04-28

基金项目: 江苏省教委自然科学基金 (05KJD6010110) 资助项目.

通讯联系人: 彭盘英, 教授, 研究方向: 工业三废的治理与资源化. E-mail: pengpanying@njnu.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

试剂: 苯酚、对羟基苯甲酸、三辛胺 (以下简称 TOA)、二甲苯、正辛醇、磷酸三丁酯 (以下简称 TBP)、盐酸、氢氧化钾等试剂均为分析纯 (AR); 废水由某工厂提供.

仪器: Agilent 1100 高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司), ORDN 818 型 pH 计 (美国 ORDN 公司), HH-5 化学耗氧量测定仪 (江苏电分析仪器厂).

1.2 实验方法及处理流程

对羟基苯甲酸废水的主要性质如表 1 所示.

表 1 对羟基苯甲酸废水的主要性质

Table 1 Property of *p*-hydroxybenzoic acid wastewater

苯酚浓度 / (mg/L)	对羟基苯甲酸浓度 / (mg/L)	COD _{Cr} / (mg/L)	密度 / (kg/m ³)	pH	外观
14.9 × 10 ³	2.62 × 10 ³	43.7 × 10 ³	1.09 × 10 ³	1.26	无色透明

实验方法: 取 30mL 酸性废水移至分液漏斗中, 加入一定量的萃取剂, 混合一定时间后静置 3 h, 分离后得到有机相 1 和萃余水相 1. 向有机相 1 中加入一定量的 KOH 溶液进行反萃取, 得到有机相 2 和萃余水相 2. 有机相 2 可以循环使用, 萃余水相 2 返回生产工艺. 处理流程如图 1 所示.

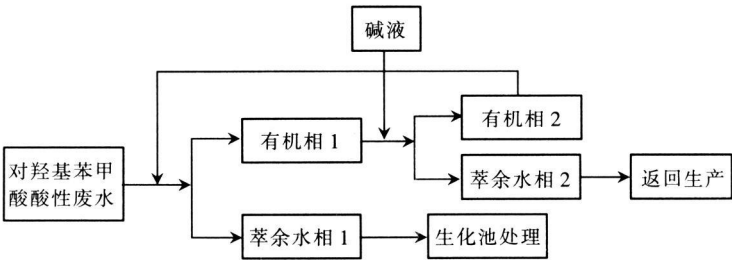


图 1 对羟基苯甲酸废水处理流程

Fig.1 Treatment diagram of *p*-hydroxybenzoic acid wastewater

萃取效率用 E 表示, $E = (C_0V_0 - C_1V_1) / C_0V_0$ (式中 C_0 为处理前废水中有机物的浓度, V_0 为处理前废水的体积, C_1 为处理后废水中有机物的浓度, V_1 为处理后废水的体积).

1.3 高效液相色谱法测定条件和 COD_{Cr} 测定条件

水相中的苯酚和对羟基苯甲酸浓度用高效液相色谱测定. 色谱条件为: 色谱柱: Kromasil-C₁₈柱 (ID 4.6 mm × 150 mm); 流动相: 乙腈-醋酸水溶液 (醋酸体积 2%) = 20/80 (体积比); 流速: 0.8 mL/min; 柱温: 30℃; 检测器: 紫外检测器; 检测波长: 270 nm; 进样量: 20 μL.

化学需氧量 (COD_{Cr}) 采用重铬酸钾法测定.

2 结果与讨论

2.1 络合萃取剂的选择

苯酚和对羟基苯甲酸都属于 Lewis 酸, 选用有 Lewis 碱性官能团的络合剂比较合适. TOA 因其氮上有孤对电子, 能够与羧基或者羟基缔合形成氢键, 而且碱性适中, 被推荐为有机酸最适宜的反应萃取剂之一^[7-9]. TBP 是中性磷酸类萃取剂, P=O 上的氧提供孤对电子的能力较强, 属中强 Lewis 碱, 可与 Lewis 酸发生络合反应^[7-8]. 物理萃取法也可以回收苯酚和对羟基苯甲酸. 本实验选用 TOA+二甲苯, TBP+二甲苯, 正辛醇^[12], 二甲苯作为萃取剂. 取油水比 (O/W) 0.3, 混合时间 3 min, 静置分层后萃余水相体积都为 30.0 mL, 结果如表 2 所示.

数据表明: 对羟基苯甲酸废水用 TOA 和二甲苯处理后, 萃余水相中苯酚和对羟基苯甲酸的浓度相对

表 2 萃取剂种类对萃取效率的影响

Table 2 The effect of different extractant on extracting efficiency

萃取剂种类	苯酚		对羟基苯甲酸	
	浓度 / (mg/L)	E / %	浓度 / (mg/L)	E / %
TOA+二甲苯	111	99.3	19.6	99.3
TBP+二甲苯	496	96.7	225	91.4
正辛醇	912	93.9	174	93.4
二甲苯	7.58 × 10 ³	49.1	2.58 × 10 ³	1.70

较低. 因为 TOA 能和苯酚、对羟基苯甲酸上的活性官能团形成缔合氢键, 将绝大部分苯酚和对羟基苯甲酸转移至有机相中, 萃取率相对较高. 而且 TOA 在水中的溶解度小, 溶剂损失小. 因此本实验选用 TOA 和二甲苯组成的体系作为萃取剂.

2.2 络合剂浓度对萃取率的影响

用 TOA 作为络合剂, 二甲苯作为稀释剂, 考察不同络合剂浓度对苯酚和对羟基苯甲酸萃取效率的影响. 实验中油水比为 0.3 混合 3 m in, 其他条件同实验 1.2 萃余水相体积都为 30.0 mL, 结果如表 3 所示.

表 3 络合剂浓度对萃取效率的影响

Table 3 The effect of extractant-diluent ratio on extracting efficiency

TOA 的体 积浓度 /%	苯酚		对羟基苯甲酸		萃取现象
	浓度 / (mg/L)	E /%	浓度 / (mg/L)	E /%	
15	704	95.3	523	80.0	分层快, 界面清晰
20	229	98.5	110	95.8	分层快, 界面清晰
25	118	99.2	37.4	98.6	分层快, 界面清晰
30	75.3	99.5	15.1	99.4	分层快, 界面清晰
35	57.2	99.6	7.40	99.6	分层较快, 界面较模糊

由表 3 可以看出, 当 TOA 的体积浓度在 15% ~ 20% 时, 萃取率相对较低; 当 TOA 的体积浓度在 25% ~ 35% 时, 萃取率相对较高. 在络合萃取体系中, 稀释剂的作用是降低络合剂的粘度, 增加络合剂与被萃取物质的接触面积, 使传质速度加快^[7]; 同时减少萃水量, 有利于油水分层. 在实验过程中发现当络合剂浓度在 15% ~ 30% 时, 萃取分层速度快, 分层界面清晰; 当浓度达到 35% 时, 由于其粘度增加导致流动性差, 分层效果不好. 在选择络合剂浓度时, 从萃取率和分层效果两个方面考虑, 选择适宜络合剂浓度为 30%.

2.3 油水比对萃取率的影响

按照 1.2 实验方法用体积浓度为 30% 的 TOA 和二甲苯作为萃取剂, 采用不同的油水比, 混合 3 m in, 静置分层后萃余水相体积都为 30.0 mL, 结果如表 4 所示.

表 4 油水比对萃取效率的影响

Table 4 The effect of oil-water ratio on extracting efficiency

油水比	苯酚		对羟基苯甲酸		萃取现象
	浓度 / (mg/L)	E /%	浓度 / (mg/L)	E /%	
0.1	1.80×10^3	87.9	936	64.3	分层慢, 界面清晰
0.2	393	97.4	156	94.0	分层慢, 界面清晰
0.3	98.0	99.3	20.7	99.2	分层快, 界面清晰
0.4	52.8	99.6	7.60	99.7	分层快, 界面较模糊
0.5	33.7	99.8	3.30	99.9	分层快, 界面较模糊

由表 4 可以看出, 当油水比小于 0.3 时由于萃取剂中 TOA 的含量不足, 不能与酸化废水中的苯酚和对羟基苯甲酸完全反应, 萃取率低; 当油水比达到 0.3 时, 接近完全萃取, 且随着油水比继续提高, 萃取率改变不大. 故本实验选用油水比 0.3 较适宜.

2.4 废水的 pH 值对萃取率的影响

按照 1.2 实验方法将废水的 pH 分别调至一定值后, 用体积浓度为 30% 的 TOA 和二甲苯作为萃取剂, 油水比为 0.3 混合 3 m in, 结果如图 2 所示.

由图 2 可见, 随着 pH 值上升, 2 种有机物的萃取率都会下降, 其中对羟基苯甲酸的萃取率下降更快. 这是因为对羟基苯甲酸的 $pK_{a1} = 4.58$ 而苯酚的 $pK_a = 10$ 由于对羟基苯甲酸的 pK_a 较小, 当 pH 值略有上升则以分子形式存在的对羟基苯甲酸会减少, 而 TOA 只能与分子形式的对羟基苯甲酸发生缔合形成氢键, 因此萃取率明显下降. 而苯酚的 pK_a 比较大, 随着 pH 值上升, 大部分苯酚仍以分子形态存在, 萃取率略有下降, 但仍在 85% 左右. 原废水的 pH 已达 1.26 且在此条件下, 2 种有机物的萃取率都达到 99% 以

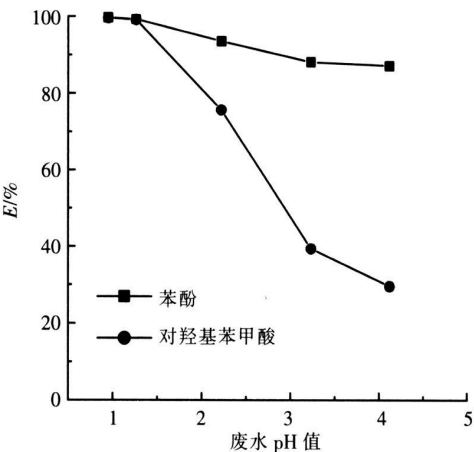


图 2 废水的 pH 值对萃取效率的影响

Fig.2 The effect of pH on extracting efficiency

上,因此废水不用再调节 pH.

2. 5 混合时间对萃取率的影响

按照 1. 2 实验方法用体积浓度为 30% 的 TOA 和二甲苯作为萃取剂,油水比为 0. 3 考察不同混合时间对萃取率的影响. 静置分层后萃余水相体积都为 30. 0 mL, 结果如表 5 所示.

由表 5 可以看出混合时间对萃取率的影响不大. 萃取过程是有机物在油水两相中的传质过程, 络合反应也可以看作是酸碱中和反应, 反应速率较快. 在油相和水相混合接触的过程中, 水相中的被萃取物一旦与络合剂发生接触, 传质过程即告结束. 实验证明混合时间在 1 m in~ 5 m in 内 2 种有机物的萃取率都在 99% 以上.

2. 6 萃取级数对萃取率的影响

用以上最佳萃取条件处理废水, 苯酚和对羟基苯甲酸的萃取率都能达到 99% 以上, 但是萃余水相中有机物浓度仍比较高. 为进一步降低萃余水相中 2 组分浓度, 故采用多级萃取的方法处理废水, 确定萃取级数对萃取效率的影响, 测得的浓度和 COD_{Cr} 值如表 6 所示.

从表 6 可以看出当萃取级数达到 2 时, 萃余水相中苯酚和对羟基苯甲酸的浓度都很低, 而且 COD_{Cr} 值也明显降低. 因此实验采用二级萃取.

2. 7 KOH 浓度对反萃率的影响

按照 1. 2 实验方法用不同浓度、体积都为 5 mL 的 KOH 进行反萃取. 测得反萃液的浓度如表 7 所示.

从表 7 可以看出, 当 KOH 浓度在 10% ~ 15% 之间时, 由于 KOH 总量不够, 反萃率不高. 当 KOH 浓度在 20% ~ 30% 之间时有机相中的苯酚和对羟基苯甲酸基本都能转移至反萃水相, 反萃率都在 98% 以上. 在反萃实验过程中有晶体析出, 实验证明析出的晶体为无机盐, 对反萃取过程中有机物的浓缩没有任何影响. 因此实验采用 5 mL 浓度 20% 的 KOH 进行反萃.

3 结 论

- (1)络合萃取的合适工艺条件为: 以体积浓度为 30% 的三辛胺和二甲苯作为萃取剂, 废水的 pH 为 1. 26 油水比为 0. 3 混合时间为 3 m in 进行二级萃取. 苯酚、对羟基苯甲酸的萃取效率均达到 99. 9% .
- (2)用 5 mL 质量浓度为 20% KOH 进行反萃, 苯酚、对羟基苯甲酸的回收率都达到 98% 以上.

[参考文献]

[1] 曹亚玲. 采用不同催化剂合成对羟基苯甲酸的讨论 [J]. 常熟高专学报, 2002, 16(2): 25-27

[2] 陈金龙, 苏庆, 王璠, 等. 从对羟基苯甲酸生产排水中回收对羟基苯甲酸的方法: 中国, CN200410041229. 6[P], 2004 - 06- 10

[3] 李振宇, 秦炜, 潘益东, 等. 三辛胺萃取一氯乙酸的特性及机理 [J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2002, 42(5): 611- 614

[4] 李振宇, 秦炜, 戴猷元. 三辛胺萃取一元羧酸的平衡规律 (I)萃取平衡特性 [J]. 化工学报, 2004, 55(1): 54-58

(下转第 90 页)

78(6): 578-591.

[6] 卢珊, 魏少华, 周家宏, 等. β —四 (羧基苯氧基) 锌酞菁配合物的合成与光谱性质研究 [J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2006 29(1): 59-61

[7] 黄剑东, 刘尔生, 戴志飞, 等. 两亲性光敏剂 $Al(OH)_3$ PcSP 在醇水和水溶液中的分子光谱和存在状态 [J]. 光谱学与光谱分析, 2000 20(5): 673-676

[8] 张红雨, 张志义, 万谦. 非离子胶束对竹红菌乙素及其溴代物基态和激发态的保护作用 [J]. 感光科学与光化学, 1996 14(2): 138-143.

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第 86 页)

[5] 陈维, 杨静, 崔世海, 等. 苯乙酸水溶液的络合萃取分离研究 [J]. 南京师范大学学报: 工程技术版, 2006 6(1): 82-85.

[6] 周守勇, 崔世海, 彭盘英. 三辛胺萃取间苯二酚的盐效应 [J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2002 25(1): 119-121.

[7] 刘颖, 李改枝. 磷酸三丁酯络合萃取邻甲苯酚的研究 [J]. 内蒙古师范大学学报: 自然科学汉文版, 2006 35(2): 212-214 218

[8] 杨义燕, 杨天雪, 戴猷元. 磷酸三丁酯 (TBP) 对苯酚的络合萃取 [J]. 环境化学, 1995 14(5): 410-415.

[9] 张纲, 张凤宝, 张国亮. 化学萃取法处理高浓度含酚废水的研究 [J]. 化学工业与工程, 2000 17(1): 33-36

[10] 金晓红, 工云祥. 氨基苯酚类废水的络合萃取 [J]. 环境科学与技术, 2002 25(6): 29-31.

[11] 魏凤玉, 韦洪屹, 崔鹏, 等. 磷酸三丁酯络合萃取对氨基酚的研究 [J]. 化学工程, 2006 34(5): 8-11.

[12] 林屹, 秦炜, 戴猷元. 正辛醇萃取苯酚稀溶液的特性研究 [J]. 环境化学, 2003 22(1): 48-52

[责任编辑: 顾晓天]