

癸二酸生产过程含酚废水的资源化

周全, 徐航, 王光润, 王金福

(清华大学化工系, 绿色反应工程与工艺北京市重点实验室, 北京 100084)

摘要: 利用蒸发法对癸二酸生产过程含酚废水进行资源化处理. 结果表明, 初始 pH<10, 苯酚蒸出率维持在 34%, pH>13 时, 苯酚蒸出率接近 0. 在碱性条件下获得的硫酸钠粉末呈黄色, 且在 pH 为 12.8 时颜色最深, 利用煅烧或 N₂ 环境下蒸发可消除硫酸钠粉末的颜色. 硫酸钠对酚的蒸出率影响较小, 随苯酚初始浓度增加酚的蒸出率出现先增后减的趋势.

关键词: 蒸发; 含酚废水; 癸二酸; 颜色; 零排放

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)06-1127-05

1 前言

癸二酸是重要的化工原料, 广泛应用于生产低温增塑剂^[1]、食品香料、环境友好型产品^[2]、医用合成材料^[3]

等. 癸二酸的制备方法有很多, 如裂解法、合成法及水解法等^[4]. 我国是世界上生产蓖麻油的第二大, 国内绝大多数厂家采用碱性条件下裂解蓖麻油法生产癸二酸^[3], 图 1 为裂解法生产癸二酸的工艺流程^[5].

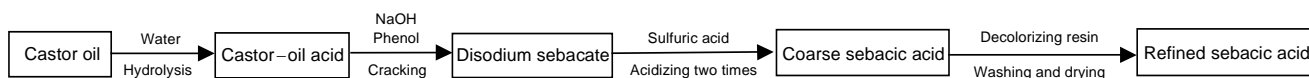


图 1 裂解法制备癸二酸工艺流程^[5]

Fig.1 Technological process of preparation of sebacic acid by cracking method^[5]

裂解法制备癸二酸工艺过程中在裂解阶段加入大量 NaOH 和苯酚, 在酸化阶段加入大量硫酸酸化, 粗癸二酸提纯过程中消耗大量水, 会产生富含苯酚、硫酸钠的酸性废水, 实际生产 1 t 癸二酸将排放约 30 t 含酚硝液. 废水中所含酚属于原型质毒物, 硫酸钠能使土地盐碱化, 因此, 将该废水直接排放势必对自然环境和人类生活产生极大危害^[6]. 我国工业废水排放标准规定废水中酚含量不得高于 5 mg/L^[7], 含酚废水的处理是环保行业的难题, 是制约癸二酸工业发展的瓶颈.

本实验室前期工作对癸二酸的生产工艺进行了改进, 可使废水排放量减少到原工艺的 1/4, 即生产 1 t 癸二酸将排放约 8 t 废水, 废水中苯酚和硫酸钠浓度相应提高 4 倍. 利用常规废水处理方法处理这种含高浓度苯酚和硫酸钠的废水存在较大的困难. 北京化工三厂曾用仲辛醇萃取法处理含酚废水^[8], 重庆朝阳化工厂用蓖麻油酸萃取甲酚^[9], 但其萃余相中甲酚含量仍高于国家排放标准; 杨义燕等^[10]开发了高效 QH 混合型络合剂, 使含酚废水经一次萃取脱酚后即可达到排放标准, 也可以反萃后回收酚钠, 其工艺较复杂. 目前较广泛采用活性炭^[11]、磺化煤等作为固体吸附剂去除废水中苯酚, 但活性炭的再生有一定困难, 而磺化煤的吸附容量较小, 常

需进行二级处理^[12]. 本工作采用蒸发法处理富含苯酚和硫酸钠的废水, 以期绕开处理含酚废水不能直接排放的难题, 实现硫酸钠废水的完全回收, 达到零排放的目标, 并为癸二酸工业废水资源化提供有效的参考依据.

2 实验

2.1 试剂与仪器

试剂: 苯酚、硫酸钠、硫酸、氢氧化钠均为分析纯, 购自北京现代东方精细化学品有限公司. 去离子水为实验室自制, 初始 pH 值为 7.6.

仪器: pH S-3C 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司), KDM 型调温电热套(山东鄞城华鲁仪器有限公司), UV-2102PC 紫外-可见分光光度计(上海 UNICO 公司), 常用玻璃仪器.

2.2 苯酚的分析方法

图 2 为苯酚和硫酸钠的紫外-可见吸收光谱. 从图可以看出, 苯酚在 215 和 270 nm 处有 2 个特征吸收峰, 硫酸钠在 198 nm 处出现特征吸收峰, 硫酸钠的吸收光谱与苯酚的特征吸收峰没有重叠, 蒸发过程中硫酸钠几乎不可能被带入冷凝液中, 因此, 冷凝液中苯酚的 2 个吸收峰均可作为苯酚的特征吸收峰. 本工作选用 270

nm 作为苯酚的特征吸收峰, 吸光度(A)与苯酚浓度 C_P (g/L)的标准曲线为 $A=41.58C_P+0.07703$, $R^2=0.9999$.

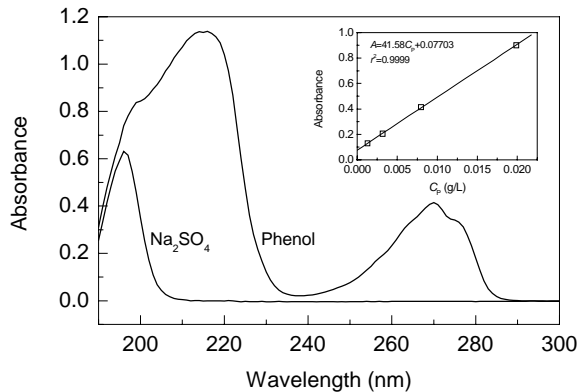


图2 苯酚的紫外-可见吸收光谱及标准曲线
Fig.2 UV-Vis spectrum of phenol and typical curve

2.3 实验方法

配制含一定浓度苯酚和硫酸钠的模拟废水置于三口烧瓶中, 用硫酸和 NaOH 调节初始样品的 pH 值, 将废水全部蒸出, 收集蒸发冷凝液, 用紫外-可见分光光度计分析冷凝液中苯酚的含量, 并计算其蒸出率(E):

$$E = C_{Pl} / C_{Pa} \times 100\%$$

其中, C_{Pl} 为冷凝液中苯酚的含量(g/L), C_{Pa} 为苯酚的总量(g/L).

3 结果与讨论

3.1 初始 pH 值对苯酚蒸出率的影响

保持苯酚初始浓度 $C_P=3$ g/L 与硫酸钠的初始浓度 $W_N=20\%$ (ω), 改变样品初始 pH 值, 苯酚蒸出率如图 3 所示. 从图可以看出, $pH < 10$ 时苯酚蒸出率维持在 34% 左右, 但 $pH > 10$ 时, 苯酚蒸出率有很大程度的下降, 溶液 $pH > 13$ 时, 冷凝液中几乎没有苯酚. 蒸发过程中, 一

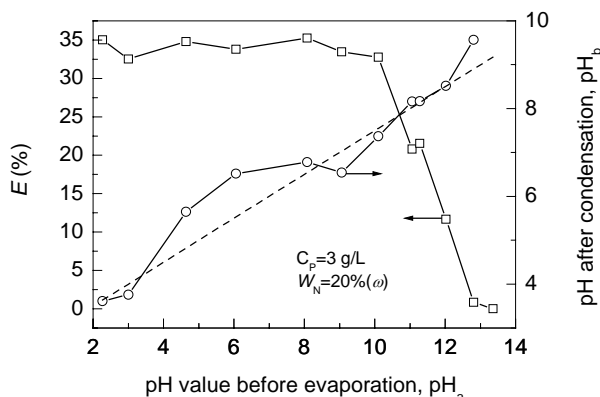


图3 pH 值对苯酚蒸出率的影响
Fig.3 Influence of pH value on evaporation rate of phenol, E

方面苯酚与水共沸被蒸出, 使釜中酚总量减少, 但由于共沸物中酚的比例较低, 所以釜液酚的浓度增大, 同时苯酚是以分子态被蒸出, 相当于酸, 因而釜液的 pH 值升高, 此现象对苯酚的蒸出起双重作用, 初始 pH 值决定了哪种起主要作用. 苯酚 pH 值为 6.7, 苯酚钠 pH 值在 13~13.5. $pH < 10$ 时溶液中苯酚钠的含量很少, 因此, 蒸发过程苯酚的蒸出率受 pH 值影响较小. 当溶液的 $pH > 10$ 后, 溶液中苯酚钠迅速增加, 苯酚含量大幅下降, 因此冷凝液中苯酚的浓度迅速下降. 直到溶液 $pH > 13$, 苯酚几乎全部转化为苯酚钠, 冷凝液中几乎没有苯酚.

比较蒸发前溶液的 pH_a 值与反应后冷凝液的 pH_b 可以看出, 随着 pH_a 增加, pH_b 值也增大. 在偏酸性条件下, pH_a 与 pH_b 基本相当, 在偏碱性条件下, $pH_a > pH_b$. 原因是在偏酸性条件下 ($pH < 7$), 蒸出液的酸性来自苯酚的解离或蒸发过程中的雾沫夹带, 使 pH_b 值与 pH_a 值相当. 当溶液为中性或弱碱性时 ($7 < pH < 9$), 蒸出的全部为苯酚, 冷凝液仍为弱酸性. 随着样品碱性的增强 ($pH_a > 10$), 在蒸发过程中暴沸现象非常严重, 有一定量的 NaOH 和 Na_2SO_4 通过暴沸的形式进入冷凝液中, 使冷凝液的 pH_b 值呈弱碱性, 因此, pH_b 明显小于 pH_a .

3.2 苯酚浓度的影响

硫酸钠初始浓度为 20% (ω), 改变苯酚的初始浓度, 测定蒸发前样品的 pH_a 值、蒸发后冷凝液 pH_b 值及苯酚蒸出率, 实验结果如图 4 所示.

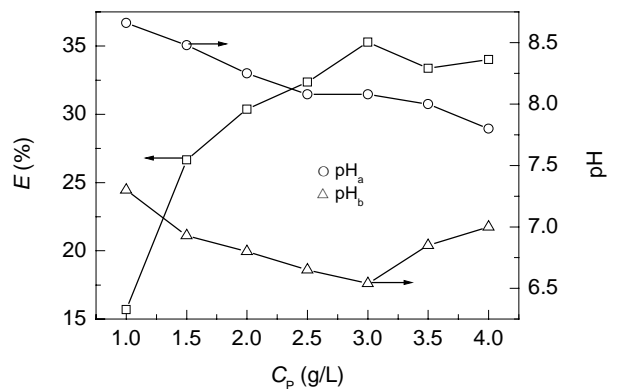
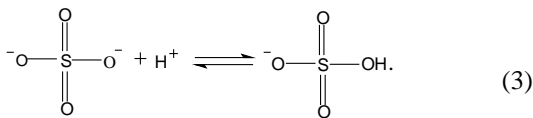
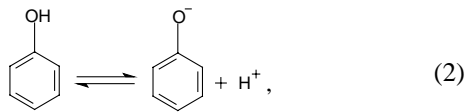
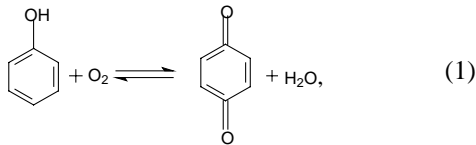


图4 苯酚浓度对蒸出率及冷凝液 pH 值的影响
Fig.4 Influence of phenol concentration on E and pH

由图 4 可以看出, 随着溶液中苯酚初始浓度增加, 冷凝液中的苯酚浓度呈逐渐增加的趋势, 苯酚初始浓度为 3 g/L 时, 冷凝液中苯酚浓度为 1.0 g/L, 但当苯酚初始浓度超过 3 g/L 后, 冷凝液中苯酚浓度略微下降; 蒸发前样品的 pH_a 值随苯酚初始浓度增加而降低, 当苯酚初始浓度为 1 g/L 时, 样品 pH_a 值为 8.66; 当苯酚初始浓度增加到 4 g/L 时, 样品 pH_a 值下降到 7.8. 在苯酚-

硫酸钠体系中, pH_a 值呈弱碱性. 蒸发后冷凝液的 pH_b 值呈先下降后增大的趋势, 苯酚初始浓度从 1 g/L 增加到 3 g/L 时, pH_b 值从 7.3 下降到 6.54, 继续增加苯酚初始浓度, 冷凝液 pH_b 值从 6.54 增加到 7.0. 本实验室自制的去离子水的 pH 值在 7.6, 因此, 冷凝液呈现弱酸性. 原因是在苯酚-硫酸钠体系的蒸发过程中, 苯酚可能被体系中的氧气氧化生成对苯醌, 苯酚自身也会发生电离, 使苯酚为弱酸性, 而硫酸根离子会在水中形成硫酸氢根, 具体过程如化学反应方程式(1)~(3)所示:



当苯酚含量较低时, 体系中一部分苯酚发生电离, 自身形成酚钠结构, 氢离子与硫酸根结合. 酚钠是一种盐, 在 100℃ 条件下几乎不能被蒸发出, 此时冷凝液中收集到的苯酚量较低, 而蒸发后硫酸钠固相中含有的苯酚量较高. 随着苯酚浓度增加, 硫酸根吸收氢离子超过饱和量, 此后样品中大量苯酚以苯酚分子存在, 较易被蒸发出, 因此随着苯酚浓度增加, 冷凝液中苯酚浓度增加. 当苯酚浓度过高时, 溶液中一定量的苯酚发生氧化反应, 如式(1)所示, 对苯醌的形成会减少苯酚的蒸发, 因此在苯酚初始浓度大于 3 g/L 后, 冷凝液中的苯酚浓度没有明显增加, 反而有微弱的下降. 蒸发前样品的 pH_a 值呈现弱碱性是因为硫酸钠溶液呈碱性. 单独测量含 20% 硫酸钠溶液的 pH 值为 10.2 是因为硫酸氢根并不完全电离, 使硫酸钠溶液呈弱碱性. 而本实验的废水中硫酸钠浓度远大于苯酚浓度, 因此溶液的 pH_a 值为弱碱性, 且随苯酚初始浓度的增加而降低. 冷凝液中苯酚含量与冷凝液 pH_b 值的变化趋势相反.

3.3 硫酸钠初始浓度的影响

固定苯酚初始浓度为 3 g/L, 改变硫酸钠初始浓度, 测定溶液 pH 值, 蒸发后测定冷凝液中苯酚的含量, 结果如图 5 所示. 由图可知, 随溶液中硫酸钠增加, 苯酚的蒸出率没有明显增加, 基本维持在 34% 左右. 蒸发前溶液的 pH_a 值随硫酸钠的加入有较明显的增加, 蒸发后冷凝液的 pH_b 值没有明显变化, 维持在 6.5~7.0.

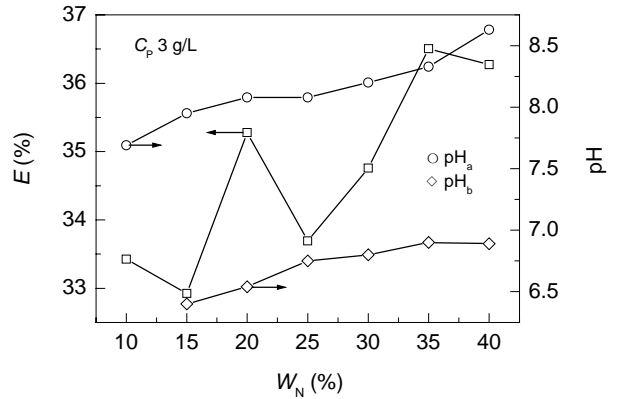


图 5 硫酸钠浓度对蒸出率及 pH 值的影响
Fig.5 Influence of concentration of sodium sulfate on E and pH

硫酸钠中的 SO_4^{2-} 会吸收一定量的 H^+ , 从而减少苯酚的蒸发量(吸酚效应). 但加入硫酸钠会增加溶液的离子强度, 增大硫酸钠的盐析效应, 从而强化苯酚的蒸发. 因此, 硫酸钠在本体系蒸发过程中起双重作用, 实验结果表明两方面影响相当, 使硫酸钠表观上几乎不影响苯酚的蒸发率. 硫酸钠浓度提高会增加 SO_4^{2-} 对 H^+ 的吸收, 因此, 样品的 pH_a 值有较大幅度的提高. 冷凝液 pH_b 值因苯酚浓度不变而没有明显变化.

3.4 蒸发量的影响

图 6 为初始 pH 12、苯酚初始浓度 3 g/L、硫酸钠 20% (ω) 条件下不同蒸发量时冷凝液中的苯酚蒸出率. 从图可以看出, 随着蒸发量增大, 冷凝液中苯酚蒸出率也增加, pH_b 值有一定下降. 但当蒸发量超过 65 mL, 冷凝液中苯酚蒸出率少量下降, pH_b 值快速增加. 原因是随蒸发量增大, 溶液中的苯酚浓度逐渐变大, 因此蒸出的苯酚增加. 但当蒸发量超过 65 mL, 溶液的暴沸程度明显加剧, 含有 Na_2SO_4 和 NaOH 的溶液会溅出并进入冷凝液中, 影响了冷凝液中苯酚的检测, 使苯酚浓度略微下降, 因此, 冷凝液中 pH_b 值偏碱性.

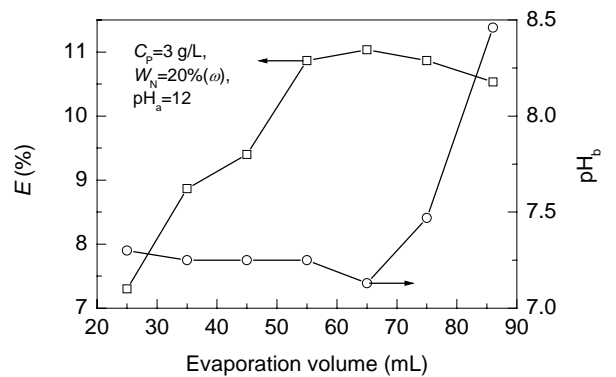


图 6 蒸发量对苯酚蒸出率的影响
Fig.6 Effect of evaporation volume on E

3.5 不同 pH 值下蒸发后硫酸钠固体颜色

蒸发后的硫酸钠可作为产品出售, 其色度严重影响其价格. 保持苯酚初始浓度 3 g/L 与硫酸钠的初始浓度 20% (ω), 改变样品初始 pH 值, 蒸发后得到的固体硫酸钠如图 7 所示, 表明在酸性条件下硫酸钠为纯白色, 色泽较好, 在碱性条件下硫酸钠呈微黄色, 在 $8.08 < \text{pH}_a < 12.81$ 之间随着碱性增强, 黄色加深, 但当 $\text{pH}_a > 12.81$, 黄色减弱, $\text{pH}_a > 14$ 后, 硫酸钠变为纯白色. 原因可能是对苯醌的颜色为黄色, 在偏酸性条件下, 苯酚不易发生氧化反应形成对苯醌结构, 因此硫酸钠为纯白色, 色泽较好. 在偏碱性条件下, 苯酚易发生氧化反应, 形成的对苯醌使硫酸钠变黄. $\text{pH}_a = 10.5$ 时有大量苯酚蒸出, 硫酸钠呈微黄; pH_a 为 11.28 和 12.81 时冷凝液中含有较少的苯酚, 大部分苯酚形成苯酚钠和对苯醌残留在固体硫酸钠中, 此时硫酸钠颜色很黄; 苯酚钠的 pH

值为 13~13.5, pH_a 值为 13.25 时苯酚大部分以苯酚钠形式存在, 仅有少量苯酚被氧化形成硫酸钠, 因此硫酸钠呈微黄色. pH_a 值为 14 时苯酚全部转化为苯酚钠, 苯酚钠为白色, 不会形成对苯醌黄色固体, 因此硫酸钠固体粉末呈白色.

在碱性条件下, 特别是 pH_a 值维持在 13 左右, 苯酚几乎不能被蒸出, 冷凝液可被循环利用, 但所得硫酸钠固体呈现黄色, 严重影响其销售. 图 8 为空气、氮气环境下和煅烧制备的硫酸钠粉末, 可以看出将硫酸钠煅烧脱去对苯醌或在 N_2 环境下蒸发防止苯酚氧化, 可显著提高硫酸钠的色泽. 采用 GB/T 6009-2003 法检测煅烧后和 N_2 环境下蒸发所得硫酸钠产品的纯度均大于 99%, 符合工业无水硫酸钠 I 类标准, 可用于印染、合成洗涤剂、维尼纶等.



图 7 不同初始 pH 值下蒸发后硫酸钠的颜色
Fig.7 The color of Na_2SO_4 obtained at different initial pH values



图 8 不同条件下蒸发所得硫酸钠粉末
Fig.8 Sodium sulfate powder products obtained by evaporation at different conditions

4 结 论

采用蒸发法对含酚废水进行资源化处理, 得到如下结果:

(1) 初始 pH<10, 苯酚蒸出率达 34%, 初始 pH>13, 苯酚蒸出率接近 0. 高酚蒸出率冷凝水可作为需酚工艺水循环利用, 无酚冷凝水可作为无酚水循环利用.

(2) 苯酚初始浓度在 3 g/L 时达最大蒸出率 34%. 硫酸钠对苯酚的蒸发具有盐析和吸酚双重效应, 2 种效应的影响程度相当.

(3) 碱性条件下硫酸钠粉末呈黄色, pH=12.8 时硫酸钠颜色最深, 可利用煅烧或 N₂ 环境下蒸发的方法消除硫酸钠粉末的颜色, 所得产品符合工业硫酸钠 I 类标准.

(4) 通过蒸发工艺处理含酚废水可实现完全回收废水和硫酸钠, 在较低的经济运行成本下使废水彻底地资源化利用, 达到零排放的目标.

参考文献:

[1] 瞿俊峰, 朱蕾. 活性炭负载对甲苯磺酸催化合成癸二酸二正己酯 [J]. 精细石油化工, 2006, 23(3): 1-2.

- [2] 袁军, 邓明进, 艾军, 等. 聚(衣康酸-癸二酸)的合成及其降解性能 [J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(2): 200-203.
- [3] Tang J C, Zhang Z G, Song Z F. Synthesis and Characterization of Elastic Aliphatic Polyesters from Sebacic Acid, Glycol and Glycerol [J]. Eur. Polym. J., 2006, 42(12): 3360-3366.
- [4] 马建成, 夏清, 张凤宝, 等. 蓖麻油裂解制癸二酸生产工艺研究进展 [J]. 化学工业与工程, 2007, 24(4): 362-366.
- [5] 范江洋, 康仕芳, 张猛, 等. 降低由蓖麻油制得癸二酸生产色值的技术进展 [J]. 日用化学工业, 2004, 34(1): 44-47.
- [6] 雷智平, 刘振宇, 李秉正. 用于低温干法催化氧化所吸附苯酚的 CuO-CeO₂/AC 吸附-催化剂 [J]. 过程工程学报, 2007, 7(4): 807-811.
- [7] 吴虹. 萃取法处理苯酚生产废水的研究 [J]. 化工环保, 1991, 11(1): 7-9.
- [8] 谢良芝. 癸二酸生产中含甲酚废水治理方法的介绍 [J]. 天津化工, 1990, (3): 33-36.
- [9] 郭家兴. 用蓖麻油酸自癸二酸生产废水中萃取甲酚时的影响因素及萃取条件的优化 [J]. 日用化学工业, 1991, (4): 16-18.
- [10] 杨义燕, 党广悦, 王陈, 等. 络合萃取法处理癸二酸生产中的含酚废水 [J]. 化工环保, 1997, 17(3): 135-139.
- [11] Hameed B H, Rahman A A. Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Biomass Material [J]. J. Hazard. Mater., 2008, 160(2/3): 576-581.
- [12] 黄志勇, 陈国树. 含酚废水的治理方法及其进展 [J]. 环境与开发, 1997, 12(2): 32-34.

Reclamation of Wastewater Containing Phenol and Sodium Sulfate Generated by Sebacic Acid Production

ZHOU Quan, XU Hang, WANG Guang-run, WANG Jin-fu

(Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The wastewater containing phenol and sodium sulfate was treated by evaporation method. The results show that when the initial pH value is under 10, the evaporation rate of phenol reaches 34%, and phenol is not evaporated when the pH value in solution is above 13. The powder of Na₂SO₄ is yellow under alkali condition and the chromaticity is the deepest at pH 12.8. There are some technologies to eliminate the color of Na₂SO₄, e.g calcination in air circumstances or evaporation in N₂ circumstances. Phenol evaporation process is insignificantly affected by solid sodium sulfate.

Key words: evaporation; wastewater containing phenol; sebacic acid; color; zero-emission