

羟基乙酸生产废水的资源化研究

韩红, 徐明礼, 王玉萍, 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] 采用浓缩结晶法回收羟基乙酸生产废水中的硫酸铵. 研究了脱水率对硫酸铵回收率及硫酸铵晶体中羟基乙酸的吸附损失等的影响, 确定了适宜的回收工艺条件; 以 PCW-6 为萃取剂, 采用络合萃取法回收废水中的羟基乙酸, 探讨了各因素(酸度、络合剂浓度、油水比、温度、萃取平衡时间)对羟基乙酸萃取率的影响; 确定以 NaOH 溶液作为反萃剂, 讨论了萃取剂用量对反萃率的影响等, 确定和优化了萃取和反萃的工艺条件. 结果表明, 在本研究的最佳工艺条件下, 硫酸铵的总回收率接近 100%, 羟基乙酸的回收率可达 92%.

[关键词] 废水, 羟基乙酸, 硫酸铵, 浓缩结晶, 络合萃取

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1672-1292(2006)04-0045-05

Utilization of Wastewater from the Production of Glycolic Acid

HAN Hong XU Mingli WANG Yuping PENG Panying

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

Abstract Applying concentrated crystallization process to reclaim ammonium sulfate from the wastewater from the production of glycolic acid, the paper studied the effects of dehydration ratio to the recovery of ammonium sulfate and absorption loss of glycolic acid in ammonium sulfate crystal and ascertained the fitting recovering technical conditions. By way of complex extraction with PCW-6 extractant to recover glycolic acid from the wastewater, the paper discussed different effects of each factor (such as acidity, extractant concentration, oil/water ratio, temperature, and equilibrium time) to the extracting efficiency. Using NaOH solution as stripping agent, the paper studied the effect of NaOH dosage to the stripping efficiency and so on, and ascertained and optimized the experimental conditions. The result shows that under the ascertained conditions the recovery of ammonium sulfate approximates to 100%, and the percent recovery of glycolic acid comes to 92%.

Key words wastewater, glycolic acid, ammonium sulfate, concentrated crystallization process, complex extraction

0 引言

羟基乙酸又称乙醇酸或甘醇酸^[1], 是一种重要的精细化工中间体和有机化工原料, 广泛应用于化学清洗、日用化工、生物降解新材料及杀菌剂等领域, 全球产量逐年增加. 羟基乙酸的工业合成方法主要有氯乙酸水解法、氰化法^[2]等. 不论采用何种合成方法, 最终都产生含有羟基乙酸和无机盐的废水, 对该废水中的有用物质的回收利用还未见有报道. 本文对以羟基乙腈为原料合成羟基乙酸工艺过程中产生的废水进行了回收处理方法和条件的实验研究. 废水的主要性质如表 1 所示, 废水中含有较高浓度的硫酸铵和羟基乙酸, 如不加以回收利用将是对资源的极大浪费. 高浓度有机废水的处理历来较为棘手. 络合萃取是近年来逐渐发展起来的高浓度有机废水的回收处理技术, 即通过待分离溶质与含有络合剂的萃取剂相接触, 反应形成络合物并转移至萃取有机相内, 经过反萃回收待分离物质, 其对极性有机物的分离具有高效性和高选择性^[3], 最大优点是二次污染小、操作成本低. 本文用浓缩结晶回收硫酸铵, 再通过络合萃取回收废水中的羟基乙酸. 该回收工艺简单, 操作方便, 成本低, 无二次污染产生, 且回收的产品价值高, 具有较好的经济效益和环境效益.

收稿日期: 2006-03-10

作者简介: 韩红(1979-), 女, 硕士研究生, 主要从事环境科学的学习与研究. E-mail: hh7902@163.com

通讯联系人: 彭盘英(1952-), 教授, 主要从事环境科学的教学与研究. E-mail: pengpanying@njjnu.edu.cn

表 1 羟基乙酸废水的主要性质

羟基乙酸浓度 / (g/L)	硫酸铵浓度 / (g/L)	颜色	比重	pH
64.32	490.05	黄色	1.382	3.78

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

试剂: 苯、甲苯、正辛醇、硫酸、氢氧化钠等试剂均为分析纯 (AR); PCW-6 络合萃取剂由实验室自配, 废水由某化工厂提供。

仪器: Agilent 1100 高效液相色谱仪, ZFQ 85A 旋转蒸发仪, SHB-II 循环水式多用真空泵。

1.2 实验方法及处理流程

羟基乙酸废水处理流程如图 1 所示。

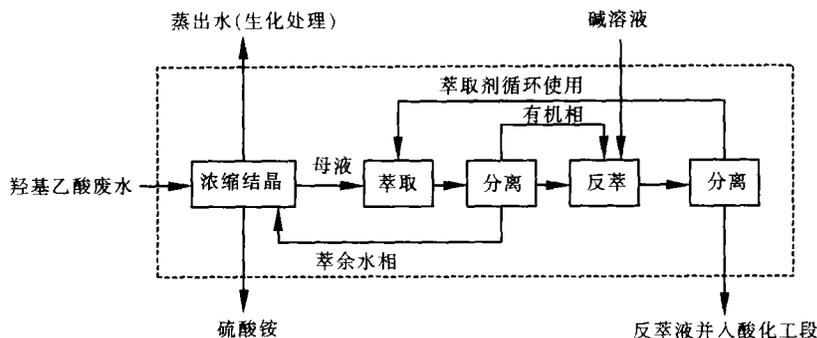


图 1 羟基乙酸废水处理工艺流程

1.2.1 硫酸铵的回收

在恒温水浴、减压条件下用旋转蒸发仪蒸发浓缩羟基乙酸废水回收硫酸铵。由于废水中硫酸铵的浓度较大(如表 1 所示), 且硫酸铵的温度系数较小^[4], 不能采用降温结晶^[5]法回收废水中的硫酸铵。而羟基乙酸溶解度较大, 所以采用浓缩结晶法既可回收硫酸铵, 又能保证不析出羟基乙酸。考虑到在浓缩过程中羟基乙酸浓度随着脱水量的增加而不断增大, 为了减小硫酸铵结晶对羟基乙酸的吸附损失, 浓缩结晶过程分两次进行。硫酸铵中羟基乙酸的含量用液相色谱仪分析。色谱条件: 色谱柱: Kromasil C₁₈ 柱 id 4.6 mm × 250 mm; 检测器: DAD; 检测波长: 220 nm; 流动相: 甲醇: 水 (用磷酸调至 pH 为 3) = 5: 95 (体积比); 流速: 0.8 mL/min; 柱温: 30°C; 进样量: 20 μL。

1.2.2 羟基乙酸的回收

在回收硫酸铵后的母液中加入一定量的络合萃取剂置于分液漏斗中, 剧烈振荡后静置分层; 萃取有机相加入一定量的碱液反萃, 反萃后再用萃取剂循环使用, 反萃水相酸化后回收羟基乙酸。萃余水相中羟基乙酸含量由高效液相色谱仪测定, 有机相中的羟基乙酸经物料衡算求得, 再生萃取剂的组成用气相色谱仪分析^[6]。

2 结果与讨论

2.1 浓缩结晶条件的确定

根据硫酸铵和羟基乙酸的性质, 水浴温度控制在 50~60°C, 真空度控制在 0.09 MPa 左右, 在实验中通过改变一、二次蒸出的水量, 测定脱水量对硫酸铵的结晶析出量及硫酸铵中羟基乙酸含量的影响, 结果如表 2 所示。

表 2 脱水率对硫酸铵回收率的影响

	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂
脱水率 / %	34.0	11.0	39.2	16.7	42.3	17.6
蒸出的水中羟基乙酸浓度 / (g/L)	6.22	6.75	6.31	6.79	6.51	6.95
硫酸铵的结晶析出率 / %	28.13	16.50	33.92	27.71	47.15	23.83
硫酸铵中羟基乙酸含量 / %	1.17	1.69	1.34	1.87	1.56	2.05

注: A、B、C 分别为三次废水样, 下标 1、2 为每次水样分 1、2 次浓缩。脱水率 = $\frac{\text{蒸出水体积}}{\text{废水体积}} \times 100\%$ 。

由表 2 可以看出, 随着脱水量(一次、二次)的增加, 硫酸铵的结晶析出率逐渐增大, 硫酸铵中羟基乙酸含量逐渐增加, 且增加较快, 而蒸出的水中羟基乙酸含量无明显变化。因此, 为了获得较高的硫酸铵的析出率和较低的羟基乙酸损耗, 确定实验条件为一次脱水率 39.2% 左右, 二次脱水率 16.7% 左右。

2.2 络合萃取条件的确定

2.2.1 萃取剂种类的选择

取羟基乙酸废水 4 份(每份 25 mL), 分别加入 1 mL 浓硫酸, 酸化后加入不同种类的萃取剂, 在 20°C 条件下, 以 2:4:1 的油水比(体积比)进行萃取, 结果如表 3 所示。

表 3 萃取剂种类对萃取效果的影响

萃取剂	萃余水相羟基乙酸浓度 I (g/L)	萃取率 P %	实验现象
苯	167.30	9.85	水相黄色, 较澄清
甲苯	177.45	4.38	水相黄色, 较澄清
正辛醇	156.92	17.07	水相黄色, 较浑浊
PCW-6	82.59	62.34	分层迅速, 水相黄色, 澄清

从表 3 可以看出, 由于一般的有机溶剂萃取时主要通过物理溶解或分子间氢键作用, 所以苯、甲苯、正辛醇对羟基乙酸的萃取率较低。而络合萃取剂主要通过特定的化学作用使络合剂与被萃取物生成络合物, 本实验所采用的络合剂属于中强的 Lewis 碱性萃取剂, 其与羟基乙酸通过离子缔合及氢键缔合作用形成萃合物^[7], 从而实现羟基乙酸的萃取分离。从表中可看出 PCW-6 体系组成的络合萃取剂对羟基乙酸的萃取率高, 因此, 实验中选择 PCW-6 作为萃取剂。

2.2.2 酸度对萃取效果的影响

取 25 mL 回收硫酸铵后的母液, 加入络合剂与稀释剂体积比为 1:1 的络合萃取剂, 以 2:4:1 的油水比(体积比), 在 20°C 条件下进行不同酸度下的萃取实验, 结果如图 2 所示。

由图 2 看出, 随着酸度的增加, 萃取率逐渐升高。其原因是酸度增加时, 抑制了羟基乙酸的电离, 使其在水中更多地以分子形态存在, 有利于络合物的生成。但酸度过大, 由于过量的硫酸往往会引起与羟基乙酸竞争的萃取反应, 从而降低萃取率, 因此选择每 25 mL 废水加 1.2 mL 浓硫酸酸化。

2.2.3 络合剂浓度对萃取效果的影响

配制不同浓度的 PCW-6 络合萃取剂, 以 2:4:1 的油水比, 在 20°C 条件下分别萃取酸化后的羟基乙酸废水, 测定络合剂浓度对萃取效果的影响, 结果如图 3 所示。

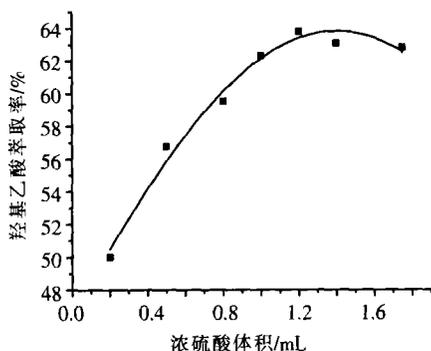


图 2 酸度对萃取效果的影响

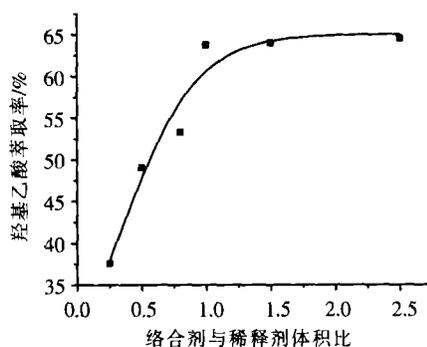


图 3 络合剂浓度对萃取效果的影响

由图 3 可以看出, 羟基乙酸的萃取率随络合剂浓度的增加而增大, 但当络合剂与稀释剂体积比超过 1:1 时, 络合剂浓度的增加对萃取效果的影响已不明显。且络合剂浓度过大时, 负载有机相的粘度很大, 导致分相困难, 因此选择适宜的络合剂浓度为 1:1(体积比)。

2.2.4 油水比对萃取效果的影响

配制络合剂与稀释剂体积比为 1:1 的络合萃取剂, 在 20°C 条件下以不同的油水比分别萃取羟基乙酸废水, 萃取效果如图 4 所示。

由图 4 可看出, 随着油水比的增加, 羟基乙酸的萃取率逐渐增加, 但当油水比达 2:5:1 时, 继续增加油水比, 对萃取率的影响已不明显, 且略微有乳化现象。因此, 选择 2:5:1(体积比)为适宜油水比。

2.2.5 温度对萃取效果的影响

配制络合剂与稀释剂体积比为 1:1 的萃取剂,以 2.5:1 的油水比在恒温槽中萃取羟基乙酸废水,温度分别为 5、15、20、25、35、45℃,测定萃取效果,结果如图 5 所示。

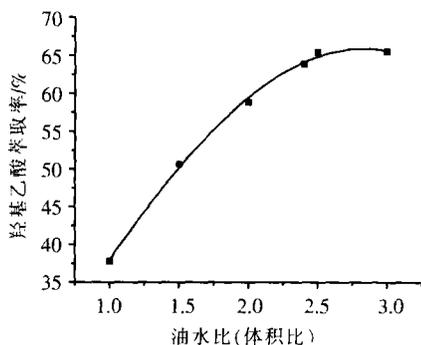


图4 油水比对萃取效果的影响

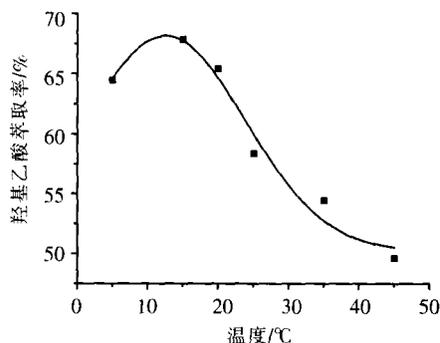


图5 温度对萃取效果的影响

由图 5 可知,络合萃取反应为放热反应,羟基乙酸萃取率随温度的升高而降低,但温度太低会使萃取体系粘度加大,使水相与油相分离困难,从而影响萃取速率和效果,因此选择 15℃ 为最佳实验条件。

2.2.6 萃取平衡时间对萃取效果的影响

配制络合剂与稀释剂体积比为 1:1 的萃取剂,以 2.5:1 的油水比,在 15℃ 的条件下萃取羟基乙酸废水,通过改变不同的萃取混合时间,测定萃取平衡时间对萃取效果的影响,结果如图 6 所示。

从图 6 可看出,萃取平衡时间达到 5min 时,萃取基本达到平衡。

2.2.7 羟基乙酸的回收和萃取剂的循环使用

原羟基乙酸废水经萃取后,羟基乙酸富集在萃取有机相中,可以利用络合萃取的 pH 摆动效应实现羟基乙酸的回收和萃取剂的再生.由于氢氧化钠溶液的浓度直接影响着体系的 pH,而体系的 pH 又直接影响着反萃效果^[8],因此根据所查文献及多组实验比较,本实验选择用质量百分比为 20% 的氢氧化钠溶液作为反萃剂。

取 300mL 负载有机相,分别加入不同体积的氢氧化钠溶液,测定羟基乙酸的萃取率,结果如图 7 所示。

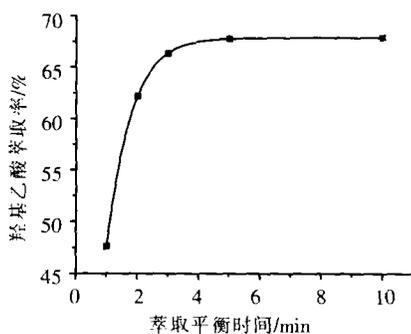


图6 萃取平衡时间对萃取效果的影响

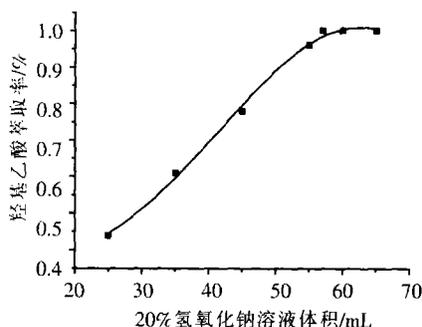


图7 氢氧化钠使用量对反萃效果的影响

从图 7 可看出,当氢氧化钠溶液的体积大于 57 mL 时,负载有机相中的羟基乙酸已基本转移至水相中,因此在反萃过程中,反萃剂的使用量确定为 57 mL 20% 氢氧化钠溶液 /300 mL 负载有机相,反萃水相返回酸化工段。

再生萃取剂的循环使用性能是络合萃取工艺能否工业化实施的关键之一.通过对再生络合萃取剂进行数十次循环使用,结果表明,羟基乙酸一次萃取率均保持 66% 以上,经气相色谱仪测定其组成与新配萃取剂相比无明显变化,说明络合萃取剂可以循环使用。

3 结论

(1) 浓缩结晶的最佳工艺条件为:真空度: 0.09 MPa 水浴温度: 50~ 60℃; 一次脱水率: 39.2% 左右; 二次脱水率: 16.7% 左右; 硫酸铵一次结晶析出率可达 60% 以上; 硫酸铵的总回收率接近 100%。

- (2)用 PCW - 6络合剂处理羟基乙酸废水的最佳工艺条件为 15℃,络合剂与稀释剂最佳的体积比为 1:1,适宜的油水比为 2.5:1,每 25 mL废水用 1.2 mL浓硫酸酸化.
- (3)萃取有机相经反萃酸化处理后,羟基乙酸的总回收率达到 92%,且处理过程中无二次污染产生.
- (4)再生络合萃取剂经多次循环使用,其组成与萃取效果未发生明显变化.

[参考文献] (References)

- [1] 章思规. 实用精细化学品手册·有机卷(下)[M]. 北京:化学工业出版社,1996:1482
ZHANG Sigu Applied Handbook of Fine Chemicals(Organic Volume) (Book 2) [M]. Beijing Chemical Industry Press 1996:1482 (in Chinese)
- [2] 王莉. 羟基乙酸的市场分析与发展前景[J]. 河北化工,2004(3):24-25
WANG Li Market analysis and development prospect of glycolic acid [J]. Hebei Chemical Engineering and Industry 2004(3):24-25 (in Chinese)
- [3] KING C J Handbook of Separation Process Technology[M]. New York: John Wiley & Sons, 1987:760-774
- [4] 北京师范大学化学系《简明化学手册》编写组. 简明化学手册[M]. 北京:北京出版社,1982:183
Compiling Team of «Concise Chemical Handbook», Chemical Department of Beijing Normal University. Concise Chemical Handbook[M]. Beijing: Beijing Normal University Press, 1982:183 (in Chinese).
- [5] 张克从,张乐. 晶体生长科学与技术(上册)[M]. 2版. 北京:科学出版社,1997:209
ZHANG Kecong ZHANG Le Science and Technology of Crystal Growth (Book 1) [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press 1997:209 (in Chinese)
- [6] 邓佳卉. 羟基乙酸的合成与分离工艺研究[D]. 南京:南京师范大学,2005
DENG Jiahui Synthesis and separation of hydroxyacetic acid [D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2005 (in Chinese)
- [7] 戴猷元,秦炜,张瑾. 有机物络合萃取技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003:18-22
DAI Youyuan, QIN Wei, ZHANG Jin. Extraction Technique Based on Chemical Complexation of Organical Matters [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003:18-22 (in Chinese)
- [8] 杨义燕,韩扶军,张旺德,等. NaOH溶液对有机相苯酚反萃取的研究[J]. 环境化学,1998,17(1):19-23
YANG Yiyun, HAN Fujun, ZHANG Wangde, et al. Stripping of solvent bated with phenol by NaOH aqueous solution [J]. Environmental Chemistry, 1998, 17(1):19-23 (in Chinese)

[责任编辑: 丁蓉]