

多级萃取回收精对苯二甲酸精制废水中 对甲基苯甲酸的模拟研究

殷孝谦¹, 何摇岳²

(1. 中国石化仪征化纤有限责任公司, 江苏 仪征 211900)

(2. 澳门科技大学资讯科技学院, 澳门 999078)

[摘要] 对苯二甲酸精制过程中会产生大量的废水, 该废水中含有一定量的对甲基苯甲酸、对苯二甲酸及苯甲酸等有机物。针对主要成分对甲基苯甲酸, 提出了多级连续逆流萃取回收工艺方案, 应用 Aspen Plus 过程模拟软件对水-对甲基苯甲酸-对二甲苯体系进行二元交互参数回归, 并对单级萃取进行模拟计算。实验证明, 模拟值与实验值吻合度较高, 模型准确可靠。应用灵敏度分析研究了萃取级数、萃取剂用量及温度等因素对多级连续逆流萃取工艺的影响, 在常压、30 000 kg/h 处理量、对甲基苯甲酸含量 350 mg/kg 的废水工况下, 确定了较优的工艺条件: 萃取级数为六级、萃取剂用量为 4 500 kg/h、温度为常温, 此时处理后废水中对甲基苯甲酸含量可降至 0.66 mg/kg, 回收率接近 100%, 对二甲苯夹带量为 9.4 mg/kg, 同时处理后废水中对苯二甲酸及苯甲酸含量均有所降低。

[关键词] 模拟, 建模, 精对苯二甲酸精制废水, 对甲基苯甲酸, 萃取

[中图分类号] TQ028.4 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2021)03-0056-06

Simulation of Multistage Extraction to Recover *p*-Toluic Acid from Pure Terephthalic Acid Refined Wastewater

Yin Xiaoqian¹, He Yaoyue²

(1. Sinopec Yizheng Chemical Fibre Co., Ltd., Yizheng 211900, China)

(2. Faculty of Information Technology, Macau University of Science and Technology, Macau 999078, China)

Abstract: A large amount of waste water is produced during the refining process of terephthalic acid, which contains a certain amount of organic matters, such as *p*-Toluic acid, terephthalic acid and benzoic acid. The process of multistage continuous countercurrent extraction to recover *p*-Toluic acid (main component) from pure terephthalic acid refined wastewater is proposed. Aspen Plus process simulation software is used to regress binary interaction parameters of the water-*p*-Toluic acid-*p*-xylene system. The influence of key factors, such as extraction stages, extractant dosage and temperature, on the multistage continuous countercurrent process are studied by using sensitivity analysis tools. The optimum process conditions are determined under the conditions of normal pressure, 30 000 kg/h treatment amount, PT acid content 350 mg/kg. The optimum extraction stages: 6, extractant dosage: 4 500 kg/h, temperature: normal temperature, in which case, the PT acid content in the treated wastewater can be reduced from 350 mg/kg to 0.66 mg/kg, the recovery rate of PT acid is close to 100%, the entrainment quantity of PX is 9.4 mg/kg, and the terephthalic acid and benzoic acid content is also reduced.

Key words: simulation, modeling, pure terephthalic acid refined wastewater, *p*-Toluic acid, extraction

精对苯二甲酸(pure terephthalic acid, PTA)是一种重要的聚合单体^[1-2], 由对二甲苯(*p*-xylene, PX)经氧化、精制而得。其中, 经氧化得到的对苯二甲酸(terephthalic acid, TA)需进行加氢还原、结晶、离心分离等精制处理, 该过程会产生大量的废水, 废水中含有一定量的对甲基苯甲酸(*p*-Toluic acid, PT 酸)、TA 及苯甲酸(benzoic acid, BA)等有机物^[3-4]。由于其中 PT 酸含量较多, 若直接排放, 不仅造成资源浪费, 而且

收稿日期: 2020-09-13.

通讯作者: 殷孝谦, 工程师, 研究方向: 聚合化工单体开发及化工技术研究. E-mail: yinxq.yzhx@sinopec.com

将增加生产废水的处理难度. 目前,工业上一般采用生化法和萃取法进行处理^[5-15]. 臧传利等^[16]采用厌氧生物流化床反应器进行 PTA 废水处理的小试研究,COD 和 TA 去除率分别为 70%和 65%,该法是将废水中的有机物进行降解,虽然可达到排放指标,但处理成本极高,且造成了可回收资源的浪费. 王红星等^[17]通过模拟计算设计了萃取塔处理 PTA 精制废水,萃取相比在 1:8 的情况下,三级逆流萃取后精制废水的 PT 酸浓度可控制在 100 mg/kg 以下,但该工艺易造成萃取塔堵塞、塔内清洗困难等问题,且萃取效率有待进一步提升.

本文根据废水中有机物的特性,采用 PX 作为萃取剂,通过 Aspen Plus 过程模拟软件计算分析,设计了一套多级连续逆流萃取回收 PT 酸的工艺流程,该工艺萃取效率高,不仅可将萃取剂 PX 及回收的 PT 酸返回 PTA 氧化反应单元循环使用,实现资源的回收利用,同时设备易操作、便于清洗,为 PTA 精制废水高效回收利用提供了工业化理论依据.

1 液-液平衡数据拟合

萃取模拟计算结果的精确度主要取决于分配系数的准确性,必须根据实验数据对液-液平衡进行二元交互参数回归,以确保得到准确可靠的理论模型. 本文采用文献[18]提供的液-液平衡数据进行回归拟合,该体系属于非理想体系,物性方法选择 NRTL,该方程可用于计算液相活度系数^[18]. 实验条件为 PX 与水质量比 1:1,PT 酸含量 448 mg/kg,压力 0.1 MPa,该条件下不同温度条件液-液相平衡数据如表 1 所示.

表 1 不同温度条件液-液相平衡数据

Table 1 Liquid-liquid phase equilibrium data of different temperature conditions

温度/℃	萃取相中 PT 酸含量/ (mg·kg ⁻¹)	萃取相中水含量/ (mg·kg ⁻¹)	萃余相中 PT 酸含量/ (mg·kg ⁻¹)	萃余相中 PX 含量/ (mg·kg ⁻¹)	分配系数
30.2	301.5	2 714	8.72	21.32	34.6
40.2	303.5	3 483	9.64	23.61	31.5
50.2	297.6	4 751	10.29	26.64	28.9
60.2	278.6	6 510	10.40	30.60	26.8
70.2	276.8	8 701	11.09	36.92	25.0
80.2	271.9	11 500	11.18	44.63	24.3

将表 1 数据通过 Aspen Plus 过程模拟软件进行回归拟合,得到 PX-水、PX-PT 酸、水-PT 酸二元交互参数,如表 2 所示.

表 2 PX-水、PX-PT 酸、水-PT 酸二元交互参数

Table 2 Binary interaction parameters of PX-water,PX-PT acid and water-PT acid

组分 <i>i</i>	组分 <i>j</i>	<i>A_{ij}</i>	<i>A_{ji}</i>	<i>B_{ij}</i>	<i>B_{ji}</i>	<i>C_{ij}</i>
水	PX	0.523 59	-5.684 44	2 673.350	3 147.88	0.234 673
PX	PT 酸	-29.091 40	-8.459 63	-210.821	3 133.59	0.100 006
水	PT 酸	-24.802 60	4.055 49	0	0	0.300 000

将表 2 回归拟合的二元交互参数应用至模型体系中,结合现场废水实际工况进行模拟计算.

2 单级间歇萃取模型验证

2.1 实验原料

仪征化纤 PTA 装置精制废水,主要成分为:PT 酸(浓度为 350 mg/kg),TA(浓度为 158 mg/kg),BA(浓度为 86 mg/kg);PX,化学纯,无锡亚盛化工有限公司.

2.2 实验仪器

毛细管电泳仪,美国贝克曼库尔特 P/ACE MDQ;气相色谱,美国安捷伦 6890;恒温搅拌台,上海司乐仪器有限责任公司;电子天平,常州迈科诺仪器有限公司.

2.3 萃取实验

取 300 g 废水至 500 mL 烧瓶中,加入一定量的萃取剂 PX,恒温油浴搅拌 2.5 h 后静置,待分相稳定后取萃余相溶液,分析其中 PT 酸含量及 PX 夹带量.

2.4 单级间歇萃取模型

应用模块选择倾析器(Decanter),该模型可进行给定热力学条件下的液-液平衡或液-自由水平衡计算^[19].物性方法选择 NRTL.废水中 TA 及 BA 杂质含量较低,且为了简化模型,不考虑微量杂质对 PT 酸萃取效果的影响,设定溶液中 PT 酸含量为 350 mg/kg,废水进料量为 3 000 g/h,考察萃取后萃余相中 PT 酸含量及 PX 夹带量,单级间歇萃取模型如图 1 所示.

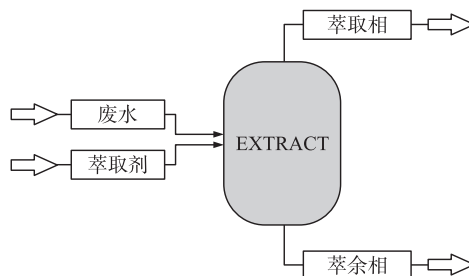


图 1 单级间歇萃取模型

Fig. 1 Single-stage intermittent extraction model

2.5 过程模拟与实验对比分析

2.5.1 不同萃取剂用量的 PT 酸萃取效果对比分析

在萃取过程中,萃取剂用量是重要的影响因素,加大萃取剂用量将增加萃取容量,目标产物在萃取相中的分散效果会更好.运用过程模拟灵敏度分析,预测了 50~950 g/h 萃取剂用量对 PT 酸的萃取效果及 PX 的夹带量影响,同时对其中具有代表性的点进行了实验对比分析,如图 2 和图 3 所示.

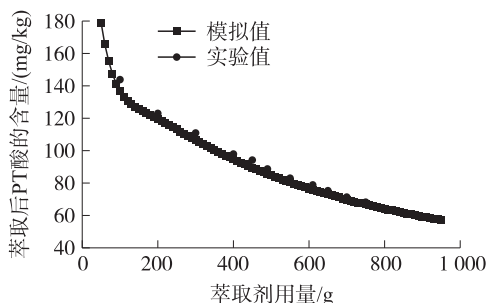


图 2 萃取剂用量对 PT 酸萃取效果的对比分析

Fig. 2 Comparative analysis of extraction dosage on PT acid extraction effect

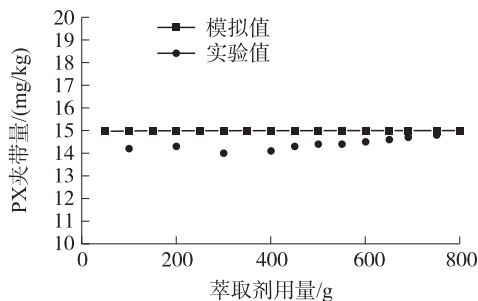


图 3 萃取剂用量对废水中 PX 夹带量的对比分析

Fig. 3 Comparative analysis of extraction dosage on PX in wastewater

图 2 与图 3 显示,随着萃取剂用量增大,萃取后 PT 酸含量逐渐减小,PX 夹带量几乎不变,实验点与模拟曲线吻合度较高.

2.5.2 不同温度的 PT 酸萃取效果对比分析

温度是影响目标产物萃取率的重要因素,改变温度可使萃取传质过程产生变化^[20].运用过程模拟灵敏度分析,预测了萃取温度为 20~90 ℃ 对 PT 酸的萃取效果及 PX 的夹带量影响,同时对其中具有代表性的点进行了实验对比分析,如图 4 和图 5 所示.

图 4 与图 5 显示,随着萃取温度升高,萃取后 PT 酸含量逐渐增加,PX 夹带量亦逐渐增加,实验点与模拟曲线吻合度较高.

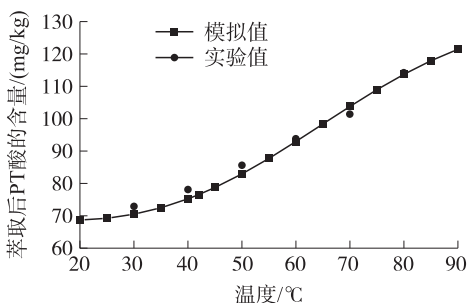


图 4 温度对 PT 酸萃取效果的对比分析

Fig. 4 Comparative analysis of temperature on PT acid extraction effect

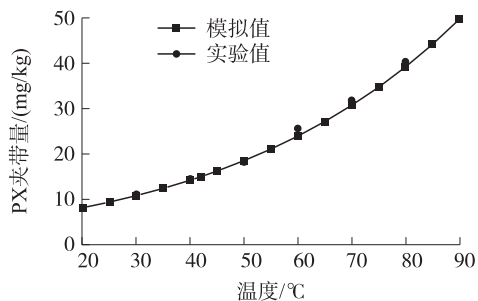


图 5 温度对废水中 PX 夹带量的对比分析

Fig. 5 Comparative analysis of temperature on PX in wastewater

3 连续逆流多级萃取影响因素分析

3.1 萃取级数对 PT 酸萃取效果及 PX 夹带量的影响

连续逆流萃取相较于单级间歇萃取具有更大的传质推动力,且具有更高的进料通量和较低的萃取剂消耗.初步设定萃取温度为 40 ℃,为保证萃取工艺的实用性,避免带压操作,设定压力为 0.1 MPa,废水进料量为 30 000 kg/h,废水中 PT 酸含量为 350 mg/kg,萃取剂用量为 1 000 kg/h,不考虑其他杂质组分的影响,模拟萃取级数对 PT 酸萃取效果及 PX 夹带量的影响,如图 6 所示.

图 6 显示,随着萃取级数的增加,萃取后 PT 酸的含量呈现降低的趋势,且趋势越来越缓慢,至第六级时,降低幅度为 4 mg/kg,降低幅度极小,同时, PX 夹带量也呈现降低趋势,但变化幅度并不明显.结合萃取效率及投资能耗,采取连续逆流六级萃取工艺流程.

3.2 萃取剂用量对 PT 酸萃取效果及 PX 夹带量的影响

设定萃取温度为 40 ℃,压力为 0.1 MPa,废水进料量为 30 000 kg/h,废水中 PT 酸含量为 350 mg/kg,不考虑其他杂质组分的影响,采取连续逆流六级工艺流程,模拟萃取剂用量对 PT 酸萃取效果及 PX 夹带量的影响,如图 7 所示.

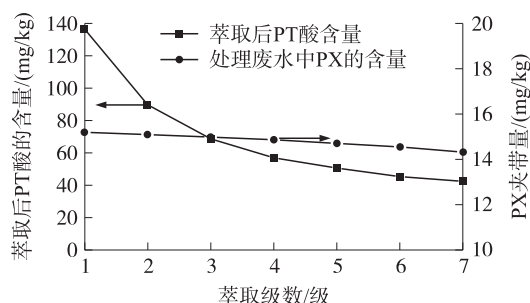


图 6 萃取级数对 PT 酸萃取效果及 PX 夹带量的影响

Fig. 6 Effect of extraction stage on PT acid extraction effect and PX in wastewater

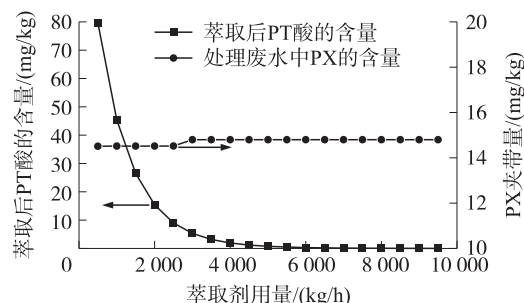


图 7 萃取剂用量对 PT 酸萃取效果及 PX 夹带量的影响

Fig. 7 Effect of extraction dosage on PT acid extraction effect and PX in wastewater

图 7 显示,随着萃取量的增加,萃取后 PT 酸的含量呈现降低的趋势,且趋势越来越缓慢,当萃取剂用量增至 4 500 kg/h 时,降低幅度为 2 mg/kg,降低幅度变化极小. PX 夹带量呈现增加趋势,但变化幅度不明显.从图中可以看出,PT 酸降低趋势显著高于 PX 夹带量增加趋势,增加萃取剂用量将有效提高 PT 酸的萃取效率,但过多增加萃取剂用量,不仅无法提高 PT 酸的萃取效率,还将增加 PX 夹带量,增加成本及操作费用,综上所述,萃取剂用量选择 4 500 kg/h.

3.3 温度对 PT 酸萃取效果及 PX 夹带量的影响

设定萃取剂用量为 4 500 kg/h,压力为 0.1 MPa,废水进料量为 30 000 kg/h,废水中 PT 酸含量为 350 mg/kg,不考虑其他杂质组分的影响,采取连续逆流六级萃取工艺流程,模拟温度对 PT 酸萃取效果及 PX 夹带量的影响,如图 8 所示.

图 8 显示,随着温度的增加,萃取后 PT 酸的含量呈现增长的趋势,且趋势越来越快, PX 夹带量亦呈现增加趋势.为了不增加过程能耗,避免非必要的冷却设备投资,选择较优的操作条件为常温.

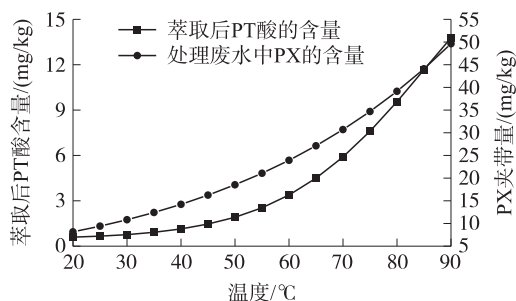


图 8 温度对 PT 酸萃取效果及 PX 夹带量的影响

Fig. 8 Effect of temperature on PT acid extraction effect and PX in wastewater

3.4 多级连续逆流萃取处理综合废水的模拟计算

PTA 精制废水中含有少量的 TA 及 BA 杂质,所以需要考察微量杂质对 PT 酸萃取效果及 PX 夹带量的影响,同时模拟计算萃取后微量杂质的去除率.

对于 TA 及 BA 在 PX-水萃取体系中的分配系数,实际生产结果表明,Aspen plus 模拟计算准确可靠.设定萃取温度为常温,萃取剂用量为 4 500 kg/h,压力为 0.1 MPa,废水进料量为 30 000 kg/h,废水中

PT 酸含量为 350 mg/kg,采取连续逆流六级萃取工艺流程,模拟萃取前后 PT 酸、TA、BA 萃取效果及 PX 夹带量,如表 3 所示.

表 3 显示,处理后废水中 PT 酸含量由 350 mg/kg 降至 0.66 mg/kg;PX 夹带量为 9.4 mg/kg,该夹带量对生产废水处理影响较小;微量杂质 TA 及 BA 含量均有所降低,分别为 149 和 67 mg/kg,该杂质对 PT 酸萃取效果无显著影响.

表 3 模拟萃取前后 PT 酸、TA、BA 萃取效果及 PX 夹带量

Table 3 Simulated extraction of PT acid,TA,BA acid extraction effect and PX in wastewater				mg·kg ⁻¹
	PT 酸	PX 夹带量	TA	BA
萃取前	350	/	158	86
萃取后	0.66	9.4	149	67

4 多级连续逆流萃取工艺流程设计

根据上述影响因素分析,结合仪征化纤 PTA 精制废水实际工况,工艺方案设计如下:萃取温度常温,萃取压力 0.1 MPa,废水处理量 30 000 kg/h,选用 PX 为萃取剂,萃取剂用量为 4 500 kg/h. 建立六级逆流萃取流程工艺流程,如图 9 所示.

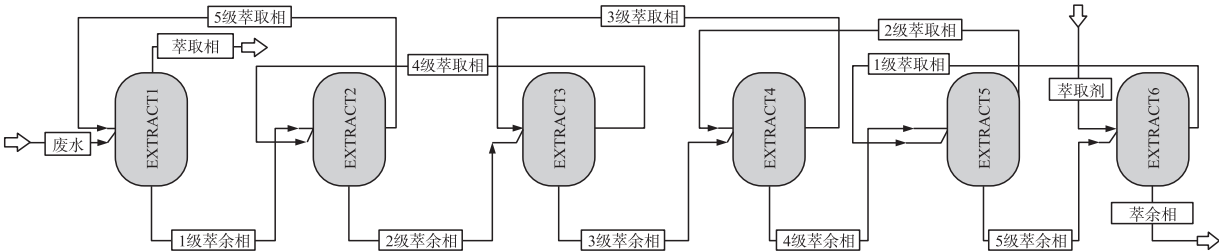


图 9 多级连续逆流萃取工艺流程

Fig. 9 Multi-stage continuous counterflow extraction process flow

经上述连续六级逆流萃取,处理后废水中 PT 酸含量可由 350 mg/kg 降至 0.66 mg/kg,PX 夹带量为 9.4 mg/kg,同时废水中 TA 及 BA 含量分别降低至 149 和 67 mg/kg. 与文献[17] 萃取塔萃取效果对比如表 4 所示.

表 4 显示,多级连续逆流萃取相比于萃取塔萃取,萃取效率大幅提升,PT 酸回收率接近 100%.

表 4 多级连续逆流萃取与萃取塔萃取效果对比

Table 4 Extraction effect comparison of multi-stage continuous countercurrent extraction with tower extraction

工艺流程	PT 酸回收率/%
萃取塔萃取	88.8
多级连续逆流萃取	99.8

5 结论

(1)采用文献[18] 提供的液-液平衡数据对萃取模型进行二元交互参数回归,并通过单级萃取试验对模拟结果进行验证,模拟值与实验值吻合度较高,证明模型准确可靠.

(2)经模拟预测,确定了常压、30 000 kg/h 处理量、PT 酸含量为 350 mg/kg 废水工况下,较优工艺条件为:萃取级数为六级、萃取剂用量为 4 500 kg/h、萃取温度为常温,此时处理后废水中 PT 酸含量可降至 0.66 mg/kg,PX 夹带量为 9.4 mg/kg,TA 及 BA 分别降低至 149 和 67 mg/kg.

(3)根据上述较优的工艺条件,设计了多级连续逆流萃取工艺流程,该工艺简单、易操作、PT 酸回收率接近 100%,既实现了 PT 酸资源有效回收,又满足了生产废水的排放要求.

[参考文献] (References)

[1] WANG Q B,LI X,WANG L J,et al. Kinetics of *p*-xylene liquid-phase catalytic oxidation to terephthalic acid[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2005,44(2):261-266.

- [2] KARTHIK M,DAFALE N,PATHE P,et al. Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation-flocculation process as pretreatment[J]. Journal of Hazardous Materials,2008,154(1-3):721-730.
- [3] KLEEREBEZEM R,BECKERS J,POL L W H,et al. High rate treatment of terephthalic acid productionwaster water in a two-stage anaerobic bioreactor[J]. Biotechnology and Bioengineering,2005,91(2):169-179.
- [4] 孙莉云. 精对苯二甲酸废水处理工艺进展[J]. 广州化工,2014,42(23):38-39.
- [5] 杨静怡,徐建平. Fenton 试剂氧化法处理 PTA 精制废水[J]. 广州化工,2015,43(14):162-165.
- [6] CHEN Y W,ZHAO J L,LI K,et al. A novel fast mass transfer anaerobic inner loop fluidized bed biofilm reactor for PTA wastewater treatment[J]. Water Science and Technology,2016,74(5):1088-1095.
- [7] MA K L,LI X K,WANG K,et al. Role of temperature on microbial community profiles in an anaerobic bioreactor for treating PTA wastewater[J]. Chemical Engineering Journal,2017,308:256-263.
- [8] LIU C M,WANG Z Y. Study on the process of PTA wastewater treatment[J]. Advance Material Research,2014,955-959:2415-2418.
- [9] SUN S L,CHENG S P,WAN Y Q,et al. Pilot regulation of MnP-SA for treating PTA wastewater [J]. Journal of Environmental Science,2005,17(3):375-378.
- [10] FENG Y C. The design of PTA wastewater reuse project[J]. Science Discovery,2018,6(3):171-174.
- [11] ZHANG W,FENG Y Y,CHEN Y W,et al. High-efficiency treatment of PTA wastewater using a biogas jet assisted anaerobic fluidized bed reactor[J]. Environment Technology,2019,40(12):1534-1542.
- [12] 乔旭,杜易,郭磊. PTA 废水生物处理工艺综述[J]. 长江科学院院报,2017,34(3):20-24.
- [13] 俞彬,徐密,韩凯. PTA 废水处理过程设计案例[J]. 工业用水与废水,2017,48(6):58-61.
- [14] 鲁锦富,张慧明,陈达,等. 萃取-超滤-反渗透组合处理 PTA 精制废水的方法:CN101544429A[P]. 2009-09-30.
- [15] 吴燕翔,邱挺,郑辉东,等. 一种 PTA 精制废水母固回收方法:CN101941901A[P]. 2011-01-12.
- [16] 臧传利,黄超,桑琳,等. 厌氧生物流化床处理 PTA 废水的研究[J]. 中国资源综合利用,2018,36(9):31-33.
- [17] 王红星,张希,黄智贤,等. 萃取处理 PTA 精制废水工艺模拟计算与设计[J]. 福州大学学报(自然科学版),2014,42(2):317-320.
- [18] KONG Q R,CHENG Y W,BAO X X,et al. Solubility and partition coefficient of p-toluic acid in p-xylene and water[J]. Fluid Phase Equilibria,2013,340:46-51.
- [19] 张曼曼,张德友,方毅. 苯酚废水萃取工艺的模拟研究[J]. 现代化工,2016,36(10):173-175.
- [20] SADEGHI R,JAMEHBOZORG B. Effect of temperature on the salting out effect and phase separation in aqueous solutions of sodium dihydrogen phosphate(propylene glycol)[J]. Fluid Phase Equilibria,2008,271(1-2):13-18.

[责任编辑:严海琳]