

# 甲苯法生产己内酰胺废液的综合利用工艺研究

喻爱<sup>1</sup>, 彭欢<sup>2</sup>, 段正康<sup>2</sup>, 李彦春<sup>2</sup>, 孙晴卿<sup>2</sup>

(1. 湖南机电职业技术学院生物化工系, 湖南长沙 410151;

2. 湘潭大学化工学院, 湖南湘潭 411105)

**摘要:**介绍了甲苯法生产己内酰胺废液的分离工艺条件、废液中盐的提纯和有机油的利用方法。对高温焚烧后的废液, 通过共沸蒸馏和溶剂洗涤, 将其分离成水、盐和油, 水可并入公司现有处理排放系统; 盐中的环己烷羧酸磺酸采用双氧水氧化-活性炭吸附进行提纯精制, 得到的产品纯度为 98.5%, 收率为 90.2%; 分离出来的油可作燃料油使用。

**关键词:**甲苯法; 己内酰胺废液; 综合利用; 共沸蒸馏; 精制

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)10-0076-04

## Study on the technology of comprehensive utilization of waste fluids from the process of aprolactam production using toluene

YU Ai-he<sup>1</sup>, PENG Huan<sup>2</sup>, DUAN Zeng-kang<sup>2</sup>, LI Yan-chun<sup>2</sup>, SUN Qing-qing<sup>2</sup>

(1. Department of Biochemical Engineering, Hunan Mechanical and Electrical Polytechnic College, Changsha 410151, China;

2. College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:** The separation process conditions of caprolactam wastewater by manner of toluene is introduced, the purification process for salt in wastewater and the utilization technology for oil is indicated. The waste fluid after high-temperature incineration can be separated into water, salt and oil through azeotropic distillation and solvent washing. The water can be merged into the existing drainage system. The product of cyclohexane carboxylic acid-sulfonic acid in salt can be achieved by the purification process of hydrogen peroxide oxidation and activated carbon adsorption, the product purity and yield are 98.5% and 90.2%, respectively. The oil separated from the process can be used as fuel oil.

**Key words:** manner of toluene; caprolactam wastewater; comprehensive utilization; azeotropic distillation; refining

甲苯法生产己内酰胺工艺产生的废液主要来自于<sup>[1]</sup>: 甲苯氧化后, 物料通过蒸馏、精馏分离甲苯, 甲苯再通过滗析器分离出的醋酸水; 氨氧化反应生成一氧化氮、二氧化氮和水, 经换热、分离出来的含稀硝酸的水溶液; 己内酰胺精制时通过三级蒸馏浓缩, 蒸发出来的含有少量己内酰胺的水; 聚合装置己内酰胺回收单元浓缩塔、蒸馏塔顶水凝液和水封罐溢流水。这些废水成分复杂, 主要污染物<sup>[2]</sup>有: 己内酰胺、硫酸、乙酸、甲苯、苯甲酸、环己烷羧酸、环己烷羧酸磺酸等, 属于难处理的高浓度有机废水<sup>[3-4]</sup>, 无法直接排放。目前企业的处理方案<sup>[5]</sup>是通过二段蒸发(120~140℃)后, 将废液中有机物及盐的质量分数提高到 60%~70%, 然后在 900℃的条件下进行喷雾燃烧, 但这种方法存在耗能大、操作费用高、堵塞喷嘴、废液中价值成分没有回收利用、污染环境等

缺点。本文中就已内酰胺废液的综合利用研究探讨了废液的分离工艺条件、废液中盐的提纯与利用和有机油的利用。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与仪器

己内酰胺废液, 石家庄化纤有限责任公司; 苯、甲苯、甲醇, 均为化学纯; 椰壳型活性炭, 甲醇(HPLC级), 水(二次蒸馏水), 离子对试剂四丁基溴化铵(HPLC级), 30%的双氧水, 磷酸二氢钾、磷酸、己内酰胺、环己烷羧酸, 均为分析纯。环己烷羧酸磺酸, 自制标样。

集热式恒温加热磁力搅拌器, SHB-IV 双 A 循环水式多用真空泵, 鼓风干燥箱, 安捷伦 1200 系列高效液相色谱, 德国 Vario EL III 元素分析仪, MP-

收稿日期: 2009-06-26; 修回日期: 2009-08-27

作者简介: 喻爱(1965-), 男, 硕士, 副教授, 主要从事生物化工技术及精细化学品合成方法研究, 0731-84099015, hnyuaihe@126.com。

C2000a 全自动定温精密量热仪, ANTEK 7000NS 硫氮分析仪。

## 1.2 己内酰胺废液的分离

对己内酰胺废液进行水质分析,化学需氧量(COD)质量浓度为 51 600 mg/L,  $\text{NH}_3\text{-N}$  质量浓度为 121.8 mg/L,  $\text{pH} = 11$ , 属于难处理的高浓度有机废液, 针对高浓度废液的高黏度, 采用直接蒸发浓缩具有除水不完全, 操作困难等问题, 实验采用共沸蒸馏, 去除浓缩液中的水, 共沸剂冷却分层取出, 剩余液采用甲醇搅拌、萃取洗涤, 过滤分离盐类物质, 有机油进入甲醇相, 蒸馏分离出甲醇和有机油类。具体的工艺流程如图 1 所示。

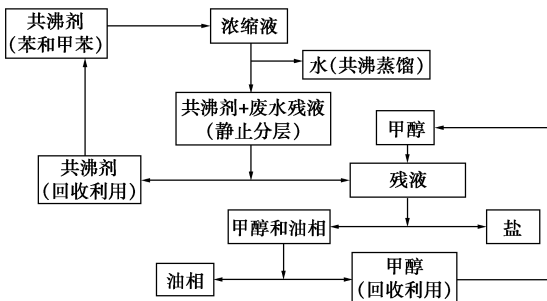


图 1 己内酰胺废液分离的工艺流程图

## 1.3 盐的提纯与精制

分离得到的粗盐采用液相色谱<sup>[6]</sup>分析得粗盐中环己烷羧酸磺酸的质量分数为 90% 左右, 经工艺过程分析, 10% 的未知物可能为有机胺类物质, 故盐的提纯与精制考虑采用双氧水<sup>[7]</sup>氧化其中的胺类物质, 再用活性炭吸附脱色, 低温冷却结晶。

## 1.4 有机油的利用<sup>[8-16]</sup>

采用全自动定温精密量热仪测定有机油的燃烧热, 硫氮分析仪测定有机油的氮硫含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 己内酰胺废液的分离工艺条件的确定

#### 2.1.1 共沸剂的确定

分别考察苯、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯及其混合物作为共沸剂与有机废液进行共沸蒸馏, 比较共沸温度、出水时间及出水效果, 得到各种共沸剂的共沸效果如表 1 所示。根据共沸剂的选择原则和处理己内酰胺废液的各方面因素考虑, 可知苯-甲苯共沸效果好, 具有能耗小、出水时间短和水中的 COD 低等优点, 确定了以苯-甲苯作为共沸剂, 物料比为  $m(\text{甲苯}):m(\text{苯}):m(\text{废水}) = 1:1:2$  来处理己内酰胺废液。

表 1 各种共沸剂的共沸效果

共沸剂	共沸剂与废水的质量比	共沸温度/ ℃	出水 COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	时间/ h
苯	1:1	69.0	2800	4.0
甲苯	1:1	98.0	1800	2.5
二甲苯	1:1	114.0	3200	3.0
乙酸乙酯	1:1	78.5	3500	4.0
甲苯-苯	1:1:1	79.0	1200	3.0
二甲苯-苯	1:1:2	107.0	2240	3.0
甲苯-乙酸乙酯	1:1:1	77.2	2500	2.4
甲苯-苯	1:1:2	82.0	890	3.0

#### 2.1.2 洗涤剂的确

洗涤剂的选择原则要求洗涤剂对有机物的溶解度高、沸点低、毒性小, 价格便宜且便于回收。通过比较常用有机溶剂的沸点、溶解性、毒性, 确定甲醇为洗涤剂。

#### 2.1.3 分离效果

取 500 g 己内酰胺废液, 按上述条件对废液进行处理, 共沸温度 82℃, 对己内酰胺废液进行处理, 并进行物料衡算。

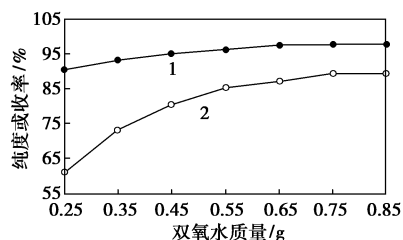
实验结果表明, 己内酰胺废液直接蒸馏, 得到含水质量分数约 30% 的浓缩液(该浓缩液进一步直接蒸馏去水有很多弊端, 如黏附在浓缩釜上, 堵塞流路, 使后续操作无法进行等, 公司直接将其焚烧), 经共沸蒸馏脱水后固液两相分层明显, 克服了直接蒸馏的诸多不足: 蒸馏出来的水可并入公司现有处理排放系统, 最大限度地利用原有设施, 减少投资成本; 釜液经甲醇搅拌洗涤 2~3 次后, 盐类物质与有机油可很好的分离, 环己烷羧酸磺酸盐的回收不但降低了体系中的硫含量, 减少了大气污染, 同时可作为洗涤剂等产品外销或深加工成高附加值的如  $\alpha$ -羟基环己基苯基酮等化工产品, 具有很好的环境效益。己内酰胺废液的物料衡算表明废液中水/有机油/盐的质量比为 30:44:26, 处理工艺简单, 运行稳定, 在技术上和经济上都具有可行性。

### 2.2 盐的精制和利用

#### 2.2.1 双氧水加入量的影响

15 g 盐/80 g 水氧化 10 min, 0.5 g 活性炭吸附 10 min(以下实验条件相同), 考察加入双氧水的量分别为 0.25、0.35、0.45、0.55、0.65、0.75、0.85 g 对环己烷羧酸磺酸收率和纯度的影响, 结果如图 2 所示。由图 2 中曲线的变化趋势可以看出, 环己烷羧酸磺酸收率和纯度随着双氧水量的增加先不断增加, 其上升趋势幅度较大, 说明双氧水的量对盐的精制影响较大, 最后恒定不变, 当双氧水为 0.75 g 时,

环己烷羧酸磺酸的收率和纯度都达到最高,综合考虑环己烷羧酸磺酸的收率和纯度,确定物料比为  $m(\text{双氧水}):m(\text{初盐})=0.75:15$ 。

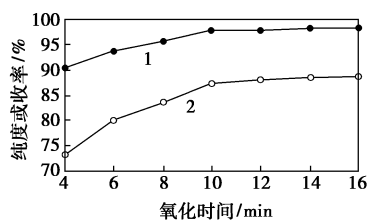


1—收率;2—纯度

图 2 双氧水的量对环己烷羧酸磺酸收率和纯度的影响

### 2.2.2 氧化时间的影响

考察氧化时间分别为 4、6、8、10、12、14、16 min 对环己烷羧酸磺酸的收率和纯度的影响,如图 3 所示。图 3 中曲线的变化趋势与图 2 中曲线的变化趋势一致,综合考虑环己烷羧酸磺酸的收率和纯度,确定氧化时间为 10 min。



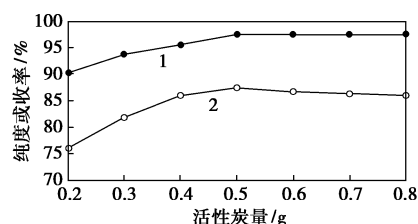
1—收率;2—纯度

图 3 氧化时间对环己烷羧酸磺酸收率和纯度的影响

### 2.2.3 活性炭种类和用量的影响

实验考察了 4 种不同原料生产的活性炭,即木材炭、竹质炭、煤质炭、椰壳炭,对有机杂质胺类的吸附影响。实验结果表明,木材炭和椰壳炭的吸附能力远超过煤质炭和竹质炭,而其中又以椰壳炭的吸附性能最佳,这是由于羟基、酚羟基存在于椰壳炭,使其吸附能力增强,所以本实验均采用椰壳类活性炭。

考察加入活性炭量分别为 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 g 对环己烷羧酸磺酸的收率和纯度的影响,如图 4 所示。由图 4 曲线的变化趋势可知,环己烷羧酸磺酸的收率随着活性炭量的增加先增加然后慢慢减小,这与活性炭的吸附强度有关,活性炭过量,会导致活性炭吸附环己烷羧酸磺酸,故收率减小;而环己烷羧酸磺酸的纯度随着活性炭量的增加先增加最后恒定不变。综合考虑环己烷羧酸磺酸的收率和纯度,确定物料比为  $m(\text{活性炭}):m(\text{双氧水}):m(\text{初盐})=0.50:0.75:15$ 。

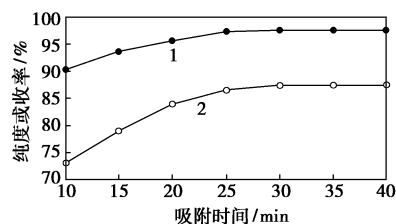


1—收率;2—纯度

图 4 活性炭的量对环己烷羧酸磺酸收率和纯度的影响

### 2.2.4 吸附时间的影响

考察吸附时间分别为 10、15、20、25、30、35、40 min 对环己烷羧酸磺酸的收率和纯度的影响,如图 5 所示。由图 5 曲线的变化趋势可知,吸附时间为 30 min 时,环己烷羧酸磺酸的收率和纯度都达最大值,吸附时间大于 30 min 时,环己烷羧酸磺酸的收率和纯度均不变,这是由于活性炭吸附是一个动态平衡,当吸附达到平衡后,继续延长吸附时间,对吸附平衡无影响。综合考虑环己烷羧酸磺酸的收率和纯度,确定最佳吸附时间为 30 min。



1—收率;2—纯度

图 5 吸附时间对环己烷羧酸磺酸收率和纯度的影响

### 2.2.5 验证实验

综上所述,单因素实验得到盐的最佳精制条件为: $m(\text{活性炭}):m(\text{双氧水}):m(\text{初盐})=0.50:0.75:15$ ,氧化时间 10 min,吸附时间 30 min。按照这个精制条件,进行 2 组平行验证实验,实验结果表明,环己烷羧酸磺酸的平均收率为 90.2%,平均纯度达 98.5%。元素分析仪测定的精制盐含硫量为 13.5% (质量分数),折算成环己羧酸磺酸的含量为 98.0% (质量分数),与自制标样的色谱法定量分析结果基本吻合。

### 2.2.6 环己烷羧酸磺酸的利用

环己烷羧酸磺酸除了具有磺酸基团外,同时还具有一 COOH,可开发成许多其他产品,有很大的市场价值:该产品可以外销,是新型的自由基裂解型光引发剂  $\alpha$ -羟基环己基苯基酮的原料;也可用于合成有机化工原料和合成药物的中间体环己基甲酸以及

合成性能优良的钙皂分散剂  $\alpha$ -磺基脂肪酸甲酯钠盐等。

### 2.3 有机油的利用

用量热仪测定油相的燃烧热为 20 384 J/g,与甲醇的燃烧值 22 081 J/g 相近,说明有机油的燃烧值较高;硫氮分析仪测得油相的氮质量分数为 2.9%,硫质量分数 3.07%,经简单脱硫处理,加入添加剂进行调配<sup>[17-19]</sup>,可制得燃料重油,用于锅炉、工业窑炉、冶炼炉、焚烧炉等,这在缓解由于一次燃料的匮乏造成的能源危机上具有重要意义。

## 3 结论

(1)对高温焚烧的废液,通过共沸蒸馏和溶剂洗涤等方法能将其分离成水、盐和油,确定了共沸蒸馏的条件是  $m(\text{甲苯}):m(\text{苯}):m(\text{废水})=1:1:2$ ,共沸温度 82℃,洗涤剂为甲醇,得其水/油/盐的质量比为 30:44:26。

(2)本实验采用的己内酰胺废液处理工艺与高温焚烧处理工艺相比,降低了能耗和费用,回收了有价值的产品。分离出来的水可并入公司现有处理排放系统,最大限度地利用原有设施,减少投资成本;环己烷羧酸磺酸盐采用双氧水氧化-活性炭吸附进行提纯精制,可外销或进行深加工利用,具有明显的经济效益;有机油的燃烧值与甲醇相近,可作燃料油使用。

(3)环己烷羧酸磺酸盐最佳精制条件为: $m(\text{活性炭}):m(\text{双氧水}):m(\text{初盐})=0.50:0.75:15$ ,氧化时间 10 min,吸附时间 30 min,提纯得到的环己烷羧酸磺酸纯度为 98.5%,收率为 90.2%。

### 参考文献

[1] 王峰,李丽英.甲苯法生产己内酰胺废水治理技术探讨[J].石

油化工环境保护,2002,25(2):20-22.

- [2] 张雪红,温学友,赫彦良.甲苯法生产己内酰胺污水治理研究[J].环境工程,2004,22(4):31-33.
- [3] 高俊发.石家庄高含氮高浓度化纤废水处理改造工程试验研究[J].中国给水排水,2002,28(9):36-39.
- [4] 凌文华.A/O工艺处理己内酰胺生产废水及运行控制[J].工业废水与用水,2004,34(3):50-52.
- [5] 范冰.己内酰胺生产中皂化废液的处理及综合利用[J].石油化工,1997,26(10):710-714.
- [6] 湘潭大学.甲苯法生产己内酰胺工艺体系中环己烷羧酸磺酸的液相色谱定量分析方法:中国,200610031894.6[P].2007-03-28.
- [7] 李硕文.活性炭吸附-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化法处理染色废水的试验研究[J].化工环保,1997,17(3):131-134.
- [8] 王文祝,孙立明,郑二丽.化纤厂高浓度有机废液处理及综合利用[J].河北化工,2006,29(12):59-60.
- [9] 马静颖,马增益,严建华,等.萃取在含盐有机废水焚烧处理中的应用[J].环境科学学报,2007,27(1):86-91.
- [10] 屠春燕,陈婷婷,金苗,等.反离子对色谱法测定间苯二磺酸钠[J].分析试验室,2007,26(10):52-54.
- [11] 邹汉法,张玉奎,卢佩章.高效液相色谱法[M].北京:科学出版社,1998:56-75.
- [12] 施奈德,格莱吉克,柯克兰.实用高效液相色谱法的建立[M].北京:科学出版社,1998.
- [13] Kirkland J J, Van Straten M A, Claessens H A. Reversed-phase high-performance liquid chromatography of basic compounds at pH 11 with silica-based column packings[J]. Journal of Chromatography A, 1998, 2:111-120.
- [14] Jandera P, Bocian S, Molikova M, et al. Characterization of the properties of stationary phases for liquid chromatography in aqueous mobile phases using aromatic sulphonic acids as the test compounds[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1:237-248.
- [15] Scott. Liquid chromatography for the analysis[M]. New York: Marcel Dekker, 1994:210-212.
- [16] 云自厚,欧阳津,张晓彤.液相色谱检测方法[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [17] 程阿金.锅炉与炉窑燃料油使用中的常见问题及解决方法[J].能源工程,2004,(1):53-57.
- [18] 李生华.消烟/助燃添加剂化学[J].环境化学,1991,10(5):1-5.
- [19] 张信芳,顾先锋,沙金.一种高效重质燃料油催化燃烧添加剂[J].复旦学报,2003,42(3):302-305. ■

## 空气产品公司与中石油的合资公司在华新建空气分离装置

空气化工产品公司位于中国四川的合资公司——成都艾尔普气体产品有限公司,日前与世界上最大石油天然气公司之一的中国石油天然气股份有限公司签订协议,建造并运行一套新的空气分离装置,为中石油在四川的炼油和乙烯项目提供氧气和氮气,同时也为空气产品公司在成都地区的商用气体客户提供液态气体。这套新的空分装置预计将于2011年底投产。

空气产品公司亚洲业务发展部副总裁 Phil Sproger 先生表示:“对于空气产品公司来讲这是一个非常重要的项目,将推动我们在中国的现场和商用气体业务持续增长。同时,也非常感谢中石油对空气产品公司的信任,使得双方能够结成合作伙伴为其在四川的炼油和乙烯项目提供工业气体”。

成都艾尔普气体产品有限公司是由中国石油四川石化

有限责任公司与空气产品公司的全资子公司——Prodair 公司设立的合资公司,该公司所建造的空分装置将由空气产品公司在上海的工程中心负责设计,其主要设备由公司在上海漕泾的深冷设备制造中心负责建造。

Sproger 先生指出,这套空气分离装置的建造与运行符合空气产品公司的整体战略规划,将帮助公司的商用工业气体业务在中国持续拓展,同时也是空气产品公司继2009年9月战略计划公布之后的又一战略举措。空气产品公司在2009年9月宣布了一个发展规划,包括计划收购和运行位于河北省的中国最大特种钢生产厂之一——邢台钢铁有限公司现有的4套空分装置,并建造和运行一套将在2011年投入使用的新空分装置,为邢台钢铁公司提供工业气体。该购买计划已获得中国政府的批准,并预计可于2009年完成。(常东升)