

Study on Wastewater Treatment Process from Methyl Benzoylformate Production

Wei Liu Jiang Chen Dangjun Huang

Zhejiang Donghai New Material Technology Co., Ltd., Shaoxing, Zhejiang, 312300, China

Abstract

Methyl benzoylformate is an important intermediate in organic synthesis and holds significant importance in various fields such as pesticides and pharmaceuticals. It exhibits broad-spectrum antibacterial activity but possesses poor biochemical activity and cannot be directly decomposed by microorganisms. This presents a challenge for production enterprises of this substance. In this study, wastewater from methyl benzoylformate production was investigated as the research object. The influencing factors of the Fenton process and the iron-carbon micro-electrolysis pretreatment process were studied. Biochemical experiments were further conducted to verify the biochemical degradability improvement achieved by the pretreatment processes. The results indicated that both the Fenton process and the iron-carbon micro-electrolysis pretreatment process could significantly enhance the biochemical degradability of the wastewater. An COD_{Cr} removal rate of 30% was achieved, which is considered to represent a significant improvement in biochemical degradability. Based on the comparison of biochemical experimental data, the iron-carbon micro-electrolysis pretreatment process was found to be more suitable for this wastewater. A biochemical COD_{Cr} removal rate of 71.2% was attained, with the effluent COD_{Cr} concentration $\approx 245 \text{ mg/L}$, which is well below the discharge standard.

Keywords

methyl benzoylformate; fenton pretreatment; iron-carbon micro-electrolysis.

苯甲酰甲酸甲酯生产污水处理工艺研究

刘伟 陈江 黄党军

浙江东海新材料科技股份有限公司, 中国·浙江 绍兴 312300

摘 要

苯甲酰甲酸甲酯是一种重要的有机合成中间体, 在农药、医药等多个领域占据重要地位。它具有广谱抗菌活性, 可生化活性差, 不能被微生物直接分解, 成为该物质生产企业的难题。本文以苯甲酰甲酸甲酯生产废水为研究对象, 研究芬顿和铁碳微电解预处理工艺的影响因素, 通过生化实验进一步验证预处理工艺可生化性。结果表明采用芬顿和铁碳微电解预处理工艺均能显著提升污水可生化性, COD_{Cr} 去除率达到30%, 即可显著提升可生化性。根据生化实验数据对比, 铁碳微电解预处理工艺更适合该污水, 污水 COD_{Cr} 生化去除率可达71.2%, 出水 $\text{COD}_{\text{Cr}} \approx 245 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 远低于排放标准。

关键词

苯甲酰甲酸甲酯; 芬顿预处理; 铁碳微电解

1 引言

苯甲酰甲酸甲酯 (Methyl benzoylformate) 是一种重要的有机合成中间体, 具有广泛的应用价值。该化合物因其独特的化学性质和反应活性, 在农药、医药、光固化材料等多个工业领域占据重要地位^[1]。近年来, 随着绿色化学理念的推广和合成技术的进步, 苯甲酰甲酸甲酯它的应用范围得到显著提升和拓展。

在农药合成领域, 苯甲酰甲酸甲酯是重要的中间体, 是除草剂苯噻草酮的合成前体^[2,3]。随着农业生产集约化,

除草剂需求快速增长, 年增长率维持在 5%-7%^[4]。因苯甲酰基能够吸收紫外光辐射, 产生活性自由基, 引发不饱和树脂的快速聚合反应。在 UV 固化型涂料和油墨中作为高效光引发剂具有不可替代的作用。随着环保法规趋严和传统溶剂型涂料替代加速, 预计未来五年该领域对苯甲酰甲酸甲酯的需求年增长率将保持在 10% 以上^[5,6]。它所具有显著的广谱抗菌活性, 对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、沙门氏菌等多种病原体表现出良好的抑制作用, 这种抑菌特性使其在以下医药相关产品中得到应用, 且随着新型抗菌药物的研发, 需求呈现上升趋势。

苯甲酰甲酸甲酯具有显著的广谱抗菌活性, 该物质生产废水也同样具有抑菌作用, 可生化活性差, 不能用微生物直接降解。这已成为生产加工企业的主要难题。本文以苯甲酰甲酸甲酯生产废水为研究对象, 研究芬顿预处理和铁碳微电解预处理工艺的影响因素, 并通过生化实验进一步验证

【作者简介】刘伟(1985-), 男, 山东济宁人, 硕士研究生, 高级工程师, 主要从事精细化工中间体、光引发剂和高分子助剂开发及应用研究。

预处理对可生化影响,为工业生产提供参考数据。

2 实验部分

2.1 实验方法

本实验选择苯甲酰甲酸甲酯生产车间排放的废水作为研究对象,拟采用预处理+生化处理组合工艺进行实验研究,预处理选用芬顿预处理和铁碳预处理,再经过生化处理,最终达到排放标准。

芬顿预处理:选用 500 mL 烧杯作为反应器,向烧杯中加入 100 g 水样,向反应体系中加入一定量的双氧水 (H_2O_2) 和硫酸亚铁 (FeSO_4) 溶液,投加比例按照摩尔比 $\text{N}(\text{H}_2\text{O}_2) : \text{N}(\text{FeSO}_4) = 3:1$,反应 $\text{pH}=4$,反应一定时间后停止反应,采用 NaOH 调 pH 至中性,经混凝、沉淀过滤后得上层清液样品,采用 COD_{Cr} 指标作为评价方法,计算反应的降解率。

铁碳预处理:自制 200 mL 铁碳反应设备,有效容积为 200 mL,底部配有曝气装置,曝气能力为 $0.4 \sim 4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 范围可调,催化剂最大填充量为 150 g。向反应器填充一定量的催化剂,倒入 100 g 模拟水样,采用稀硫酸调节 $\text{pH}=4$,开启空气阀门,并调节至设定流速,开始反应,当反应一定时间后,打开取样阀,取出一定量的样品,采用 NaOH 调 pH 至中性,经混凝、沉淀过滤后得上层清液样品,采用 COD_{Cr} 指标作为评价方法,计算反应的降解率。

生化处理:自制生化反应器 500 mL,活性污泥采用城市污水厂 A^2O 工艺中好氧池活性污泥,活性污泥浓度 $\text{MLSS}=3500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{SV}30=40\%$, $\text{pH}=7.5\sim 8$ 范围内, $\text{DO}=2.5\sim 3.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,反应初始阶段生化池中水样为自来水,初始 $\text{COD}_{\text{Cr}}=45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。每日进水后反应时间为 20 h,停止曝气并静置 60 min 后取上层清液,经混凝、沉淀过滤后得上层清液样品,采用 COD_{Cr} 指标作为评价方法,计算反应的降解率。

2.2 实验材料及试剂

实验过程选用的药剂主要包括铁碳催化剂为市售工业级催化剂(杭州拓瑞博科技有限公司提供),硫酸、氢氧化钠和硫酸亚铁等试剂及标准品均为分析纯试剂,水样为生产车间调节池水样,污染物指标分别为 $\text{COD}_{\text{Cr}}=1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NH}_3\text{-N}=15.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{TN}=25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{TP}=5.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3 实验结果与讨论

3.1 芬顿预处理工艺对水样降解率的影响

向芬顿反应器内加入模拟水样 100 g,向反应体系一次性加入一定量的 FeSO_4 溶液,采用硫酸调节反应液 $\text{pH}=4$,一次性加入 H_2O_2 开始搅拌反应,反应 180 min 后停止反应,在反应过程中定时取样。实验考察芬顿试剂投加量对水样 COD_{Cr} 降解影响,实验结果如图 1 所示。

由图 1 中可以看出在,在相同的反应时间内,随着芬顿试剂投加量增加,污染物的去除率随之增加,但去除 $\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{m}(\text{H}_2\text{O}_2))$ 比值呈现减少趋势,即芬顿试剂的效率下降,随着芬顿试剂投加量越大效率下降越明显。这主要原因是产

生的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 无选择性,且自由基寿命非常短等因素造成的,当芬顿试剂投加量较大时,受 $\cdot\text{OH}$ 寿命影响,击中污染物的概率下降,导致芬顿试剂的效率下降。另外,随着反应时间延长,去除率显著增加,在反应 90 min 后,去除率增加速度减缓。这主要与反应级数有关,在反应初期,芬顿试剂浓度较高,反应受催化剂影响较大,反应级数近似为 1,去除率随时间变化呈现指数上升。随着反应逐渐进行, H_2O_2 逐步消耗, H_2O_2 浓度 ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) 较低时, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 是控制因素,反应过程近似为 0 级反应。

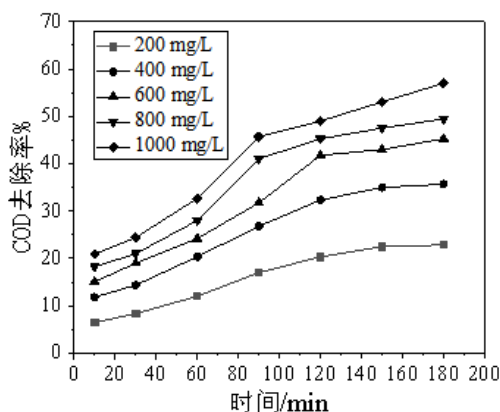


图 1 芬顿试剂投加量对 COD_{Cr} 去除的影响

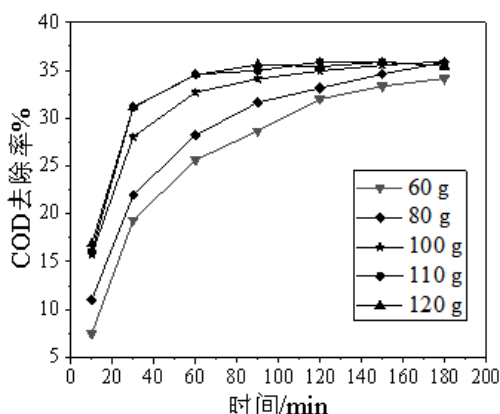


图 2 催化剂投加量对 COD_{Cr} 去除的影响

3.2 铁碳微电解对水样预处理效果研究

向反应器内加入模拟水样 100 g,打开曝气装置,调节曝气量为 $0.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。调节反应 $\text{pH}=4$,分别加入 Fe-C 催化剂 60 g、80 g、100 g、110 g、120 g,研究铁碳微电解加量对水样 COD_{Cr} 指标降解影响,实验结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,在反应初期 ($\text{HRT}<30 \text{ min}$),随着催化剂的投加量增加, COD_{Cr} 降解率随之增大,当反应时间 (HRT) 达到 60 min 后, Fe-C 质量 $\geq 100 \text{ g}$ 时, COD_{Cr} 降解率并没有随着投加量增加显著升高。由于铁碳微电解反应机制是电极反应,反应速率受电极表面活性位和底物浓度有关,在反应之初 ($\text{HRT}<30 \text{ min}$), COD_{Cr} 浓度较高,此时反应速率受活性位影响较大,催化剂的活性位与催化剂投加量成

正比,即催化剂越多,反应越快。但随着反应进行, COD_{Cr} 浓度快速下降,反应速率决定因素由活性位数量转为 COD_{Cr} 浓度, COD_{Cr} 浓度高,降解率也会增加。由此可以得出结论,当催化剂投加量不足时,可通过延长停留时间来获取较好的反应转化率,当反应停留时间 $\leq 60 \text{ min}$ 时,催化剂和反应液比例按照 $m(\text{Fe-C}):m(\text{L}) > 1:1$ 即可获得较好的降解率。

3.3 生物降解实验研究

反应初始阶段生化反应器内初始 $\text{COD}_{\text{Cr}} = 45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 生物反应器溶解氧 $\text{DO} = 2\text{--}3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应池 pH 控制在 7.0~8.0, 研究预处理工艺对水样可生化性影响。其中 1 号样品为未处理原水, 考虑系统容积负荷的影响, 每日进水量按照 $100 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ 。2 号样品为芬顿预处理工艺水样, 反应规模为 5 L, H_2O_2 投加量按照 400 mg/L , 反应时间为 120 min, 反应结束后调节 pH 至中性, 混凝沉淀后待用。生化实验考虑系统容积负荷的影响, 每日进水量按照 $150 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ 进水。3 号样品为铁碳微电解预处理工艺水样, 反应规模为 100 mL, 催化剂投加量按照 100 g, 反应时间为 60 min, 重复反应 50 次, 收集每次水样, 调节 pH 至中性, 混凝沉淀过滤后待用。生化实验考虑系统容积负荷的影响, 每日进水量按照 $150 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ 进水。实验结果如图 3 所示。

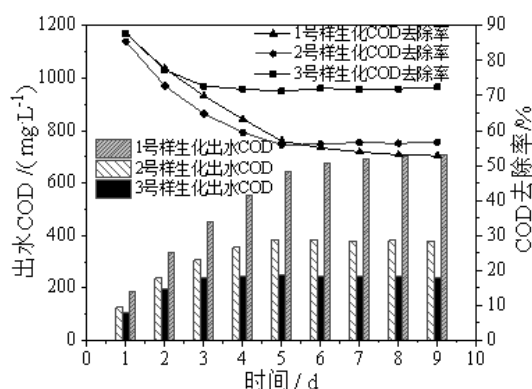


图 3 各水样生化处理对比实验

1 号样为原水, 进水 $\text{COD}_{\text{Cr}} = 1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 每日进水和出水量为 100 g, 反应初始阶段 $\text{COD}_{\text{Cr}} = 45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应初期需要考虑系统稀释作用, 随着每日进水, 系统 COD_{Cr} 持续走高, 进水第 6 d (120 h) 后, 可以忽略反应池初始稀释作用, 此时系统 $\text{COD}_{\text{Cr}} = 645 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率为 57%, 出水已经超过排放标准 ($\text{COD}_{\text{Cr}} = 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。持续进水 7d 后, 出水趋于平稳, 系统 $\text{COD}_{\text{Cr}} \approx 700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明原水未经预处理, 经生化无法达到排放标准。

2 号样为芬顿工艺预处理水样, 水样 $\text{COD}_{\text{Cr}} = 1034 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 每日进水和出水量为 150 g, 反应初始阶段 $\text{COD}_{\text{Cr}} = 45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应初期需要考虑系统稀释作用, 随着每日进水, 系统 COD_{Cr} 持续走高, 进水第 6 d (120 h) 后, 可以忽略反应池初始稀释作用, 此时系统 $\text{COD}_{\text{Cr}} = 385$

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率为 59.4%, 此后随着系统每日进水, 系统趋于平稳, $\text{COD}_{\text{Cr}} \approx 385 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明原水经过芬顿预处理后, 可生化性明显改善, 经生化处理后可以达到排放标准。

3 号样为铁碳微电解预处理水样, 水样 $\text{COD}_{\text{Cr}} = 1015 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 每日进水和出水量为 150 g, 反应初始阶段 $\text{COD}_{\text{Cr}} = 45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应初期需要考虑系统稀释作用, 随着每日进水, 系统 COD_{Cr} 持续走高, 进水第 6 d (120 h) 后, 可以忽略反应池初始稀释作用, 此时系统 $\text{COD}_{\text{Cr}} = 251 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率为 71.2%, 此后生化系统趋于平稳, 出水 $\text{COD}_{\text{Cr}} \approx 245 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明原水经过铁碳预处理后, 污水可生化性明显改善, 经生化处理后可以达到排放标准。对比芬顿和铁碳预处理后的生化处理结果看, 尽管芬顿预处理去除 COD_{Cr} 能力大于铁碳预处理能力, 并且可根据需要调整芬顿试剂用量, 可提高预处理效果, 但从提高可生化性方面考虑, 铁碳微电解预处理工艺更适合苯甲酰甲酸甲酯生产废水。

4 结论

本文以苯甲酰甲酸甲酯生产废水为模拟水样, 研究芬顿预处理、铁碳微电解预处理工艺, 预处理后的水样进一步采用活性污泥法进行生化处理研究, 结果表明:

原水采用芬顿预处理工艺可以有效的降解污染物, 显著降低污水 COD_{Cr} 指标, 随着芬顿试剂投加量增加, 去除率可以显著提升, 最大去除率可达到 56%。

原水采用铁碳微电解预处理工艺可以有效的降解污染物, 显著降低污水 COD_{Cr} 指标, 随着催化剂投加量提高, 延长反应时间, 去除率可以显著提升, 最大去除率可达到 35.9%。

原水可生化性较差, 未经预处理, 仅依靠活性污泥生化处理无法达到排放标准。采用芬顿和铁碳微电解预处理工艺均能显著提升污水可生化性。根据生化实验数据对比, 表明铁碳微电解预处理工艺更适合苯甲酰甲酸甲酯生产废水。

参考文献

- [1] 李柯, 周蜜, 朱晨, 等. 苯甲酰甲酸乙酯的合成及工艺优化研究[J]. 化学世界, 2020, 61(2): 132-137.
- [2] 颜志刚. 苯甲酰甲酸及其酯的合成研究[D]. 2002.
- [3] 陈银霞, 杨国忠, 李静, 等. 苯甲酰甲酸乙酯的合成与应用[J]. 精细与专用化学品, 2014, 22(11): 40-43.
- [4] 廖义鹏, 李柯, 周蜜, 等. 苯嗪草酮的合成工艺研究进展[J]. 农药, 2018, 57(06): 400-402.
- [5] 何相龙. 苯甲酰甲酸甲酯衍生物类 LED 光引发剂的设计、合成及其性能研究[D]. 北京化工大学, 2021.
- [6] He Xianglong; Gao Yanjing; Nie Jun; et al. Methyl Benzoylformate Derivative Norrish Type I Photoinitiators for Deep-Layer Photocuring under Near-UV or Visible LED [J]. Macromolecules, 2021, 54 (6): 3854-3864.