



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104445781 B

(45) 授权公告日 2016.03.23

(21) 申请号 201410705572.X

CN 103641281 A, 2014.03.19,

(22) 申请日 2014.11.27

CN 1288883 A, 2001.03.28,

(73) 专利权人 浙江奇彩环境科技股份有限公司

JP 2004298738 A, 2004.10.28,

地址 312000 浙江省绍兴市舜江路 683 号 9
楼 903 室

CN 1280102 A, 2001.01.17,

(72) 发明人 龙江 李想 张静 施孟华

CN 104098215 A, 2014.10.15,

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限
公司 33224

US 3810833 A, 1974.05.14,

代理人 胡红娟

JP 2008029989 A, 2008.02.14,

(51) Int. Cl.

DE 102007040764 A1, 2009.03.05,

C02F 9/10(2006.01)

审查员 林燕华

C07C 63/16(2006.01)

C07C 51/47(2006.01)

C01B 35/10(2006.01)

C01C 1/24(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102336856 A, 2012.02.01,

权利要求书1页 说明书6页 附图2页

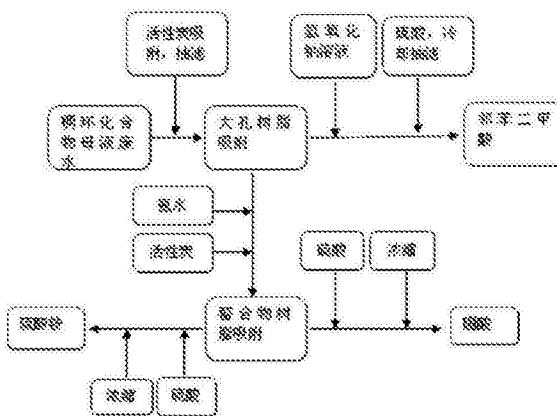
CN 1594111 A, 2005.03.16,

(54) 发明名称

一种稠环化合物废水的治理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种稠环化合物废水的治理方法，以稠环化合物废水为原料，经苯乙烯-二苯乙烯共聚大孔树脂吸附处理，再经解吸回收邻苯二甲酸，流出液 I 待用；所述流出液 I 经氨水中和至 pH 值为 7~8，经 N- 甲基葡萄糖氨基螯合物树脂吸附处理，再经解吸回收硼酸，流出液 II 待用；向所述的流出液 II 中加入浓硫酸调节 pH 值为 5.0~5.5，经常压蒸馏得到硫酸铵盐。本发明公开了一种稠环化合物废水的治理方法，经特定的步骤依次高产率的回收邻苯二甲酸、硼酸和硫酸铵，经多级树脂工艺联用及物化处理相结合，提供了一种综合化处理化工污水的方法。



1. 一种稠环化合物废水的治理方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 以稠环化合物废水为原料,经苯乙烯-二苯乙烯共聚大孔树脂吸附处理,流出液I待用,再经解吸回收邻苯二甲酸;

(2) 步骤(1)的流出液I经氨水中和至pH值为7~8,经N-甲基葡萄糖氨基螯合物树脂吸附处理,流出液II待用,再经解吸回收硼酸;

(3) 向步骤(2)的流出液II中加入浓硫酸调节pH值为5.0~5.5,经常压蒸馏得到硫酸铵盐;

所述的苯乙烯-二苯乙烯共聚大孔树脂为HYA-106型大孔树脂;所述的N-甲基葡萄糖氨基螯合物树脂为HYC-600型树脂。

2. 根据权利要求1所述的稠环化合物废水的治理方法,其特征在于,具体为:

(1) 以稠环化合物废水为原料,经质量分数为0.55%~1%的活性炭颗粒预吸附后,再经苯乙烯-二苯乙烯共聚大孔树脂吸附处理,至流出液I的COD值高于3000mg/L时,停止过柱;吸附后的苯乙烯-二苯乙烯共聚大孔树脂经氢氧化钠溶液解吸,再加入浓硫酸调节pH值小于2,冷却、抽滤得到邻苯二甲酸;

(2) 步骤(1)的流出液I经氨水中和至pH值为7~8,经质量分数为0.55%~1%的活性炭颗粒吸附后,再经N-甲基葡萄糖氨基螯合物树脂吸附处理,至流出液II的COD值高于2000mg/L时,停止过柱;吸附后的N-甲基葡萄糖氨基螯合物树脂经硫酸解吸后,冷却、抽滤得到硼酸;

(3) 向步骤(2)的流出液II中加入浓硫酸调节pH值为5.0~5.5,经常压蒸馏得到硫酸铵盐。

3. 根据权利要求2所述的稠环化合物废水的治理方法,其特征在于,步骤(1)中,预吸附后的废水以0.5~2BV/hr的速度通过苯乙烯-二苯乙烯共聚大孔树脂层。

4. 根据权利要求2所述的稠环化合物废水的治理方法,其特征在于,步骤(1)中,所述氢氧化钠溶液的质量分数为2~4%,解吸温度为70~80℃;

所述的氢氧化钠溶液以0.5~2BV/hr的速度通过吸附后的苯乙烯-二苯乙烯共聚大孔树脂层。

5. 根据权利要求2所述的稠环化合物废水的治理方法,其特征在于,步骤(2)中,所述氨水的质量分数为25~28%。

6. 根据权利要求2所述的稠环化合物废水的治理方法,其特征在于,步骤(2)中,所述硫酸的质量分数为8~20%;

所述的硫酸以0.5~2BV/hr的速度通过吸附后的N-甲基葡萄糖氨基螯合物树脂层。

7. 根据权利要求2所述的稠环化合物废水的治理方法,其特征在于,步骤(2)中,经硫酸解吸后的液体,先浓缩,再经冷却、抽滤得到硼酸。

8. 根据权利要求2所述的稠环化合物废水的治理方法,其特征在于,步骤(3)中,常压蒸馏中产生的浓缩液回用至步骤(1)中,与稠环化合物废水混合;冷凝液直接排放。

一种稠环化合物废水的治理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及工业废水技术领域,具体涉及一种稠环化合物的治理方法。

背景技术

[0002] 近年来,印染、轻纺织的迅速发展,带来了一系列的环境问题。我国是纺织印染业的第一大国,印染加工过程使用大量化学药剂和染化料,其废水内含多种有毒、有害物质。我国印染废水排放量约占整个工业废水的35%,且回用率不到10%,90%以上作废水排放。所以,化工印染行业的治理显得尤为重要。

[0003] 稠环类化合物是染料化工的重要的染料,2,4-二羟基蒽醌为常见的稠环类化合物,是重要的染料中间体。本身为分散棕GL,用于生产分散蓝SR、分散蓝B、分散深蓝RB、分散蓝H3R、分散蓝5R、分散蓝FFR、分散染料橙GL、透明蓝、还原灰BG、还原棕BR等;也可用于生产弱酸艳蓝RAW、弱酸绿GS、弱酸嫩黄G、弱酸艳蓝RAW、酸性绿P-3B、酸性媒介灰BS、酸性蒽醌蓝R以及用来生产中间体1,4-二氨基蒽醌染料中间体。由1,4-二羟基蒽醌经磺化可得1,4-二羟基蒽醌-2-磺酸。所以,此类稠环化合物极为重要,其生产过程及参与的反应过程产生的废水,高色度,高COD,成分极为复杂,且毒性大,生物降解性差,此类废水处理困难。此类废水中常含有邻苯二甲酸,硼酸,硫酸等。邻苯二甲酸是重要的化工原料,经济价值较高。硼酸常用于消毒、杀虫、防腐,也可用做化工原料,也有很高的经济价值,硫酸若处理不当,会引起土壤酸化,酸雨等环境问题。若能合理转化回收,不仅消除了环境隐患,而且经济价值相当可观。

[0004] 目前,此类稠环化合物废水治理主要采用低温结晶法,如公开号为CN 1288883 A的中国专利文献公开了一种低温结晶法回收废水中邻苯二甲酸的方法,采用活性炭脱色处理,经过压滤、结晶、沉降、漂洗、干燥等工艺从生产1,4-二羟基蒽醌过程中产生的废水中回收了邻苯二甲酸。

[0005] 又如公开号为CN 1594111A的中国专利文献公开了一种1,4-二羟基蒽醌工艺废水的回收方法,包括浓缩、冷却、结晶、分离和干燥过程,先将1,4-二羟基蒽醌工艺废水浓缩至含硫酸浓度为20%-80%,再冷却至30℃-0℃结晶,已结晶的浆料再进行固液分离,经干燥得到含邻苯二甲酸、硼酸、2-羟基-5-氯-6'-羧基二苯甲酮的混合物。

[0006] 以上方法成本较高,不能最大限度的资源化处理稠环化合物废水。

发明内容

[0007] 本发明公开了一种稠环化合物废水的治理方法,按特定的步骤依次高产率的回收邻苯二甲酸、硼酸和硫酸铵,将多级树脂工艺联用及物化处理相结合,提供了一种综合化处理化工污水的方法。

[0008] 一种稠环化合物废水的治理方法,包括如下步骤:

[0009] (1) 以稠环化合物废水为原料,经苯乙烯-二苯乙烯共聚大孔树脂吸附处理,再经解吸回收邻苯二甲酸,流出液I待用;

[0010] (2) 步骤 (1) 的流出液 I 经氨水中和至 pH 值为 7 ~ 8, 经 N- 甲基葡萄糖氨基螯合物树脂吸附处理, 再经解吸回收硼酸, 流出液 II 待用;

[0011] (3) 向步骤 (2) 的流出液 II 中加入浓硫酸调节 pH 值为 5.0 ~ 5.5, 经常压蒸馏得到硫酸铵盐。

[0012] 本发明采用的稠环化合物废水, 其中, 邻苯二甲酸的含量为 0.05wt% ~ 1wt%, 1,4- 二羟基蒽醌的含量为 0.05wt% ~ 0.5wt%, 微量的 1,4- 二羟基蒽醌衍生物, 硼酸的含量为 0.05wt% ~ 4wt%, 硫酸的含量为 8wt% ~ 35wt%。该废水的 COD 为 8000mg/L ~ 30000mg/L, 为深红色, 浑浊不透明。

[0013] 所述稠环化合物废水的治理方法, 具体为:

[0014] (1) 以稠环化合物废水为原料, 经质量分数为 0.55% ~ 1% 的活性炭颗粒预吸附后, 再经苯乙烯 - 二苯乙烯共聚大孔树脂吸附处理, 至流出液 I 的 COD 值高于 3000mg/L 时, 停止过柱; 吸附后的苯乙烯 - 二苯乙烯共聚大孔树脂经氢氧化钠溶液解吸, 再加入浓硫酸调节 pH 值小于 2, 冷却、抽滤得到邻苯二甲酸;

[0015] (2) 步骤 (1) 的流出液 I 经氨水中和至 pH 值为 7 ~ 8, 经质量分数为 0.55% ~ 1% 的活性炭颗粒吸附后, 再经 N- 甲基葡萄糖氨基螯合物树脂吸附处理, 至流出液 II 的 COD 值高于 2000mg/L 时, 停止过柱; 吸附后的 N- 甲基葡萄糖氨基螯合物树脂经硫酸解吸后, 冷却、抽滤得到硼酸;

[0016] (3) 向步骤 (2) 的流出液 II 中加入浓硫酸调节 pH 值为 5.0 ~ 5.5, 经常压蒸馏得到硫酸铵盐。

[0017] 作为优选, 本发明中采用的活性炭颗粒的碘值为 1200 ~ 2600mg/g, 比表面积为 1500 ~ 3000m²/g, 灰分 < 2wt%, 步骤 (1) 和 (2) 中采用的活性炭颗粒可相同也可不同。

[0018] 作为优选, 步骤 (1) 中, 所述的苯乙烯 - 二苯乙烯共聚大孔树脂为 HYA-106 型大孔树脂, 为白色、颗粒状, 含水量为 1wt% ~ 8wt%。进一步优选, 预吸附后的废水以 0.5 ~ 2BV/hr (每小时 0.5 ~ 2 倍树脂体积) 的速度通过 HYA-106 型大孔树脂层。

[0019] 作为优选, 步骤 (1) 中, 所述氢氧化钠溶液的质量分数为 2 ~ 4%, 解吸温度为 70 ~ 80℃; 所述的氢氧化钠溶液以 0.5 ~ 2BV/hr 的速度通过吸附后的 HYA-106 型大孔树脂层。

[0020] 邻苯二甲酸在水中的溶解度随着温度的上升而增大的, 其在 20℃ 时的溶解度仅为 0.7g, 而在有硫酸等强酸存在的情况下, 溶解度更小。由此优选, 将 70 ~ 80℃ 的碱洗脱液用 98% 的硫酸调至酸性, 再冷却即可回收其中的邻苯二甲酸, 也可继续浓缩提高邻苯二甲酸的回收率。

[0021] 作为优选, 步骤 (2) 中, 所述氨水的质量分数为 25 ~ 28%。

[0022] 作为优选, 步骤 (2) 中, 所述的 N- 甲基葡萄糖氨基螯合物树脂为 HYC-600 型树脂, 为白色、颗粒状, 含水量为 1wt% ~ 5wt%。HYC-600 型树脂为具有 N- 甲基葡萄糖胺基的大孔结构的螯合树脂, 该树脂的官能团中具有多价羟基部分, 可以与硼酸根之间生成络合阴离子; 其具有的胺基部分作为阴离子交换基捕捉生成的络合阴离子, 从而选择吸附硼离子。该树脂不受大量共存盐类的影响, 同时反应用 pH 值很敏感, 络合离子只有在中性或碱性溶液里才能生成, 在酸性溶液里络合离子分解。

[0023] 作为优选, 步骤 (2) 中, 所述硫酸的质量分数为 8 ~ 20%; 进一步优选, 所述的硫

酸以 0.5 ~ 2BV/hr 的速度通过吸附后的 N- 甲基葡萄糖氨基螯合物树脂层。

[0024] 作为优选,步骤(2)中,经硫酸解吸后的液体,先浓缩,再经冷却、抽滤得到硼酸。

[0025] 作为优选,步骤(3)中,常压蒸馏中产生的浓缩液回用至步骤(1)中,与稠环化合物废水混合;冷凝液直接排放。

[0026] 更加详细的步骤如下:

[0027] (1) 处理稠环化合物废水,吸附回收邻苯二甲酸,包括:

[0028] (a) 取稠环化合物废水,采用 0.5%~1% 活性炭颗粒吸附处理 10min ~ 30min 后过滤,抽滤得到棕色透明溶液;

[0029] (b) 量取 40 ~ 100mL HYA-106 型大孔树脂敦实(填充柱的宽高比为 15 ~ 30),用去离子水转移至树脂柱中,大孔树脂上部保留 3cm ~ 5cm 的水层;

[0030] (c) 将预处理后的废水,以每小时树脂体积 0.5 ~ 2 倍流速通过大孔树脂层,至流出液 I 的 COD 值高于 3000mg/L 时,停止过柱;

[0031] (d) 吸附后的大孔树脂用 1 ~ 2 倍去离子水置换树脂内废水;再用 2 ~ 4 倍大孔树脂体积的质量分数为 2 ~ 10% 的氢氧化钠溶液,温度为 70 ~ 80°C 下解吸大孔树脂,流速为 0.5 ~ 2BV/hr;

[0032] (e) 用 2 ~ 3 倍大孔树脂体积的 2%~5% 的硫酸溶液,以 0.5 ~ 2BV/hr 的流速过柱;再用 2 ~ 3 倍树脂体积的去离子水冲洗树脂,去除填充柱柱内游离的硫酸,使得大孔树脂再生,去离子水的流速为 1 ~ 4BV/hr,填充柱出水 pH 约为 7;

[0033] (f) 70 ~ 80°C 下,用 98% 的浓硫酸调节氢氧化钠洗脱液至 pH 小于 2,冷却,抽滤即可得到邻苯二甲酸。

[0034] (2) 吸附回收硼酸,包括:

[0035] (a) 经 HYA-106 型树脂吸附去除邻苯二甲酸后的流出液 I,用 25 ~ 28% 的氨水和至 pH 为 7 ~ 8,水的颜色由无色变为浅黄色,并有少量黄色絮状物生成,再用 0.5%~1% 的活性炭颗粒吸附处理 10min ~ 30min 后过滤;

[0036] (b) 量取 40 ~ 100mLN- 甲基葡萄糖氨基螯合物树脂敦实(填充柱的宽高比为 15 ~ 30),用去离子水转移至树脂柱中,树脂上部保留 3 ~ 5cm 的水层;

[0037] (c) 将预处理的流出液 I 以 0.5 ~ 2BV/hr 的流速通过树脂层,间断性检测出水硼酸含量及 COD 值,至流出液 II 的 COD 值高于 2000mg/L 时,停止过柱;

[0038] (d) 吸附后的树脂用 1 ~ 2 倍去离子水置换树脂内废水,再用 2 ~ 4 倍树脂体积的质量分数为 8%~20% 的硫酸,以 0.5 ~ 2BV/hr 的流速解吸树脂;

[0039] (e) 用 2 ~ 3 倍树脂体积的 5%~10% 的氢氧化钠溶液,以 0.5 ~ 2BV/hr 的流速过柱;再用 2 ~ 3 倍树脂体积的去离子水冲洗树脂,去除填充柱柱内游离的氢氧化钠,使得树脂再生,去离子水的流速为 1 ~ 4BV/hr,填充柱出水 pH 约为 7;

[0040] (f) 将硫酸洗脱液浓缩后,再经冷却、抽滤即可得到硼酸。

[0041] (3) 将流出液 II 用 98% 的浓硫酸调节 pH 在 5.0 ~ 5.5 之间,常压蒸馏得到硫酸铵盐,浓缩液回用至步骤(1)中,与稠环化合物废水混合后进行废水处理;冷凝液的 COD 达到排放标准,可以直接排放。

[0042] 本发明公开了一种稠环化合物废水的综合治理方法,从蒽醌废水中转化、回收邻苯二甲酸、硼酸、硫酸铵,主要解决多组分混合物废水中有用物质的分离、提取问题。与现有

技术相比,本发明具有如下优点:

- [0043] (1) 综合回收利用,最大限度的资源化处理稠环化合物废水,分别得到纯度较高的邻苯二甲酸、硼酸、硫酸铵;
- [0044] (2) 降低稠环化合物废水的治理成本,回收物质循环利用,为企业降低生产成本,提高市场竞争力,降低运行风险;
- [0045] (3) 多级树脂工艺联用,及物化处理相结合,提供综合化处理化工污水的方法;
- [0046] (4) 工艺操作简单、运行稳定、安全,容易实现大规模工业化运行。

附图说明

- [0047] 图 1 为稠环化合物废水的处理流程;
- [0048] 图 2 为实施例 1 中废水的处理量与出水 COD 和邻苯二甲酸吸附率的关系曲线;
- [0049] 图 3 为实施例 1 中 HYC-600 型树脂对不同处理量的硼酸水溶液的处理效果。

具体实施方式

[0050] 图 1 中给出了稠环化合物废水的处理流程,以下通过实例对该处理过程进行进一步的说明。

实施例 1

[0052] (1) 将 120ml HYA-106 型大孔树脂(西安瀚宇树脂科技有限公司)分别装入填充交换柱中,上面留有 3~5cm 的水层。稠环化合物废水先用质量分数为 0.1% 的活性炭吸附 30min,颜色由红色变为浅棕色,然后以 1BV/hr(每小时 1 倍树脂体积)的流速通过树脂层,定时取样分析出柱料液的 COD 及料液中邻苯二甲酸的含量,至出柱废水的 COD 值高于 3000mg/L 时,停止过柱。在树脂停止处理废水后,先用 1BV 去离子水,以 1BV/hr 的速度置换出废水,然后用 2BV 的 4% 的氢氧化钠溶液对大孔树脂解析,解析温度为 70~80℃,氢氧化钠溶液的流速为 1BV/hr,解析完成后,用 1BV 去离子水洗树脂,解吸后树脂可重复利用。出水后 COD 约为 3000mg/L,邻苯二甲酸的吸附率为 100%,见图 2,图中曲线 1 为处理废水量 - 出水 COD 的关系;曲线 2 为处理废水量 - 邻苯二甲酸吸附率的关系。

[0053] 取 360ml 经上述步骤得到的碱洗脱液加热至 70~80℃,用 98% 的硫酸调 pH 至 2 以下,溶液颜色由黄色变为微红色,冷却后有大量白色粉末固体析出,抽滤、烘干,滤饼重 2.1g;另外,将滤液再加热浓缩一倍,冷却、抽滤、烘干,滤饼重 2.9g,滤饼的颜色明显发灰,这是由于浓缩后 1,4- 二羟基蒽醌及其衍生物附着在其表面,这些物质在高温容易氧化变色。经测试得到,邻苯二甲酸的回收率约为 86.9%。

[0054] (2) 将经过 HYA-106 型大孔树脂吸附后的出柱废水,首先用 25%~28% 的氨水进行中和,将 pH 调至 7~8,共消耗 29.5% 的氨水。在加入氨水后,溶液大量放热,水的颜色由无色变为浅黄色,并有少量黄色絮状物生成,加入 0.05% 活性炭进行吸附处理。本来废水中含有 2.5% 的硼酸,由于加入氨水的稀释作用,浓度降至 1.95% 左右。

[0055] 将 60mL 的 HYC-600 型树脂(西安瀚宇树脂科技有限公司)装入交换柱中,上面留有 3~5cm 的水层。将活性炭吸附处理后的废水以 1BV/hr 的流速通过 HYC-600 型树脂层,分析出柱料液中硼酸含量和 COD 值,至出柱废水的 COD 值高于 2000mg/L 时,停止过柱。

[0056] 由于废水中含有铵根,对硼酸的滴定有影响,无法准确滴定水中的硼酸含量。模拟

配置 2% 的硼酸水溶液,用 HYC-600 型树脂对其进行吸附处理,具体情况如图 3 所示,图 3 中曲线 1 为处理量 - 出水中硼酸含量关系,曲线 2 为处理量 - 硼酸吸附量关系。从图中可以看出, HYC-600 型树脂在处理 2BV 水时,对硼酸吸附很好,吸附率大于 98%,随后由于树脂达到饱和状态,吸附性能急剧下降,处理 3BV 时,吸附率降至 5.4%。因此,在实际处理时, HYC-600 型树脂处理 2BV 的经过活性炭吸附处理后的废水后,就用 1BV 去离子水,以 1BV/hr 的速度置换出废水,然后用 1BV 10% 硫酸对树脂解吸,流速为 1BV/hr, 解吸完成后,用 1BV 去离子水洗树脂,解吸后树脂可重复利用。

[0057] 取 450ml 的硫酸洗脱液,此时溶液中硫酸的质量百分数为 7.8% 左右。将硫酸洗脱液浓缩 8.8 倍后,溶液由无色变为浅黄绿色。然后溶液由 110.8℃ 冷却至 101℃ 时,有白色晶体析出,冷却至室温有大量晶体析出,抽滤,在低于 60℃ 下烘干,回收得到硼酸。

[0058] 硼酸含量的测定采用下面的方法:

[0059] 取一定量含 H_3BO_3 溶液,加入适量的甘露醇,搅拌使甘露醇溶解,加酚酞指示剂,用氢氧化钠标准液滴定至浅红色。 H_3BO_3 浓度计算如下。

$$[0060] C_{H_3BO_3} = 61.83 \times 10^3 C_{NaOH} V_{NaOH} / V_B$$

[0061] $C_{H_3BO_3}$ 为溶液中 H_3BO_3 浓度 (mg/L); C_{NaOH} 为 NaOH 标准溶液浓度 (mol/L); V_{NaOH} 为滴定消耗体积 (ml); V_B 为所取含 H_3BO_3 溶液体积 (ml)。

[0062] 经上述方法检测,本实施例回收得到的硼酸的收率为 81.6%。

[0063] (3) 向经过 HYC-600 型大孔树脂吸附后的出柱废水中加入 98% 的浓硫酸,将 pH 调至 5.0 ~ 5.5,共消耗 0.6% 的硫酸,处理后废水的 COD 值为 1083mg/L,固含量为 13.9% (可能稀释作用使固含量下降)。经常压蒸盐,105.3℃ 时壁面上开始析出少量盐,在 108.1℃ 时,有大量盐析出,冷却至室温,离心得到白色的硫酸铵盐,冷凝液 COD 为 51.17mg/L,可直接排放,浓缩液 COD 为 2182mg/L,回用至步骤 (1),浓缩比为 5.5。

[0064] 实施例 2

[0065] (1) 将 120ml HYA-106 型大孔树脂分别装入填充交换柱中,上面留有 3 ~ 5cm 的水层。稠环化合物废水先用质量分数为 0.05% 的活性炭吸附 30min,颜色由红色变为浅棕色,然后以 2BV/hr (每小时 2 倍树脂体积) 的流速通过树脂层,定时取样分析出柱料液的 COD 及料液中邻苯二甲酸的含量,至出柱废水的 COD 值高于 3000mg/L 时,停止过柱。在树脂停止处理废水后,先用 1BV 去离子水,以 1BV/hr 的速度置换出废水,然后用 2BV 的 10% 的氢氧化钠溶液对大孔树脂解析,解析温度为 70 ~ 80℃,氢氧化钠溶液的流速为 1BV/hr, 解析完成后,用 1BV 去离子水洗树脂,解吸后树脂可重复利用。出水后 COD 约为 3000mg/L, 邻苯二甲酸的吸附率为 100%。

[0066] 取 360ml 经上述步骤得到的碱洗脱液加热至 70 ~ 80℃,用 98% 的硫酸调 pH 至 2 以下,溶液颜色由黄色变为微红色,冷却后有大量白色粉末固体析出,抽滤、烘干;另外,将滤液再加热浓缩一倍,冷却、抽滤、烘干。经测试得到,邻苯二甲酸的回收率约为 86.0%。

[0067] (2) 将经过 HYA-106 型大孔树脂吸附后的出柱废水,首先用 25% ~ 28% 的氨水进行中和,将 pH 调至 7 ~ 8,加入 0.1% 活性碳进行吸附处理。

[0068] 将 60mL 的 HYC-600 型树脂 (西安瀚宇树脂科技有限公司) 装入交换柱中,上面留有 3 ~ 5cm 的水层。将活性炭吸附处理后的废水以 1BV/hr 的流速通过 HYC-600 型树脂层, HYC-600 型树脂处理 2BV 的经过活性炭吸附处理后的废水后,就用 1BV 去离子水,分析出柱

料液中硼酸含量和 COD 值,至出柱废水的 COD 值高于 2000mg/L 时,停止过柱。再以 1BV/hr 的速度置换出废水,然后用 1BV 20% 硫酸对树脂解吸,流速为 1BV/hr,解吸完成后,用 1BV 去离子水洗树脂,解吸后树脂可重复利用。

[0069] 取 450ml 的硫酸洗脱液,浓缩 8.8 倍后,溶液由无色变为浅黄绿色。然后溶液由 110.8℃冷却至 101℃时,有白色晶体析出,冷却至室温有大量晶体析出,抽滤,在低于 60℃下烘干,回收得到硼酸,经检测,本实施例回收得到的硼酸的收率为 85.3%。

[0070] (3) 向经过 HYC-600 型大孔树脂吸附后的出柱废水中加入 98% 的浓硫酸,将 pH 调至 5.0 ~ 5.5,经常压蒸盐,105.3℃时壁面上开始析出少量盐,在 108.1℃时,有大量盐析出,冷却至室温,离心得到白色的硫酸铵盐,冷凝液 COD 为 49.65mg/L,可直接排放,浓缩液 COD 为 2036mg/L,回用至步骤 (1),浓缩比为 5.0。

[0071] 对比例

[0072] 本实施例采用与实施例 1 中相同的步骤,唯一的区别是:步骤 (2) 中,将经过 HYA-106 型大孔树脂吸附后的出柱废水,首先用 25 ~ 28% 的氢氧化钠溶液进行中和,回收得到硼酸的收率为 52.8%。

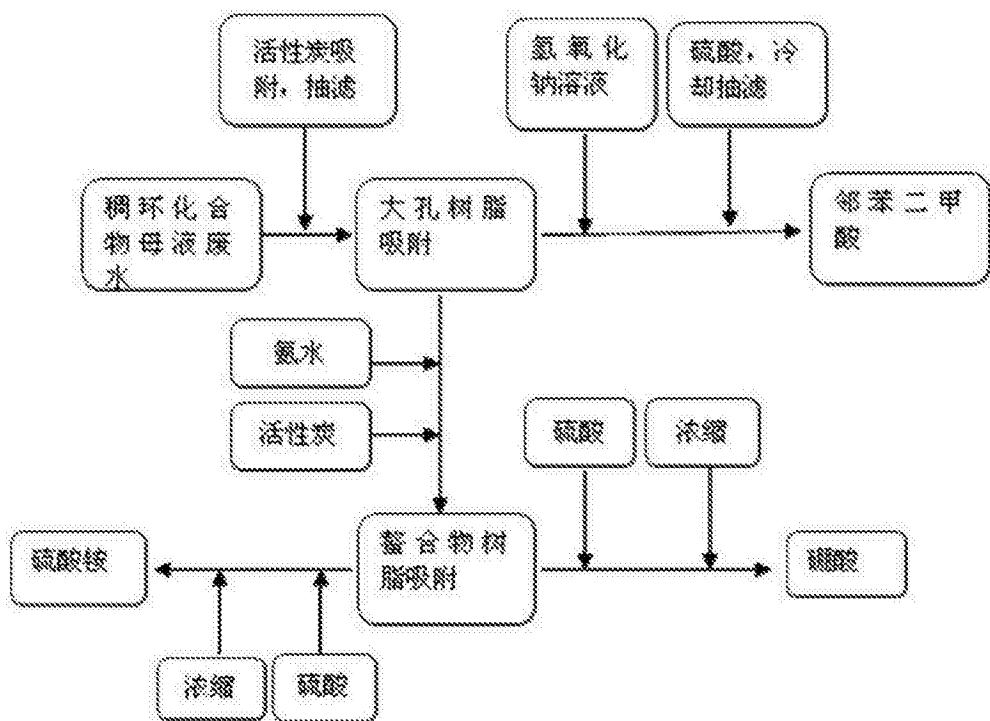


图 1

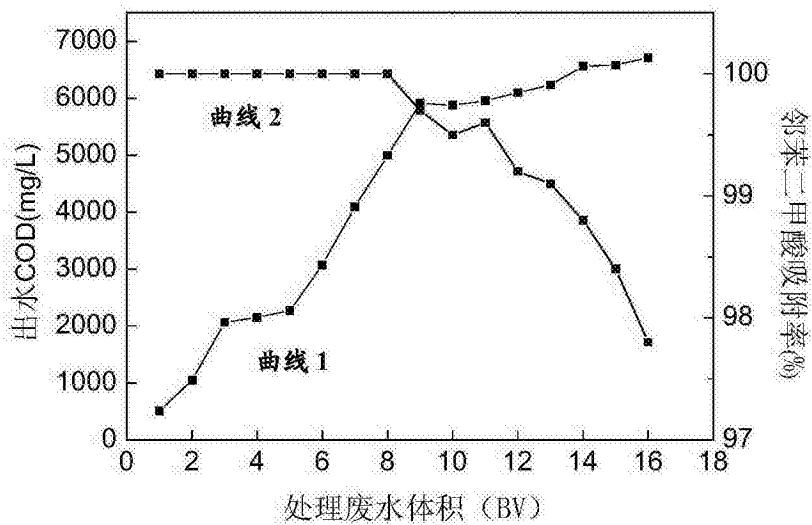


图 2

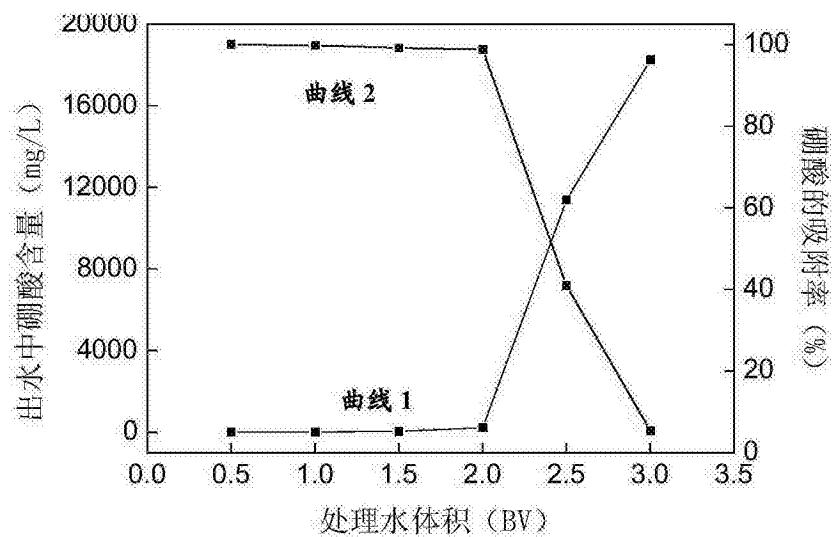


图 3