



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102826673 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 19

(21) 申请号 201110161235. 5

(22) 申请日 2011. 06. 15

(71) 申请人 浙江龙盛化工研究有限公司

地址 312369 浙江省绍兴市上虞市杭州湾工
业园区纬三路 15 号

(72) 发明人 何旭斌 陶建国 孟明 朱敬鑫
杨伟军 王新武 欧其 苏建军
李建勋

(74) 专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公
司 33201

代理人 黄美娟 冷红梅

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006. 01)

C01C 1/16 (2006. 01)

C01C 1/24 (2006. 01)

C01C 1/242 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种染料工业酸性废水的清洁处理方法

(57) 摘要

本发明提供了一种染料工业酸性废水的清洁处理方法,废水经中和、脱色、氧化、浓缩、分离等措施净化后回用作染料生产的合成底水、染料滤饼洗涤水,摒弃了传统染料生产过程中大量有色高 COD 值废水的排放;用副产硫酸铵或氯化铵的办法,避免了废水用石灰中和时硫酸钙的产生,从而解决了危险固废硫酸钙废渣处置难题,体现了节水、减排、增效的清洁生产宗旨。

1. 一种染料工业酸性废水的清洁处理方法,所述方法包括:

(1) 中和:收集染料生产过程中的含硫酸或盐酸的酸性废水,泵入中和反应装置,在搅拌下加入氨中和至 pH 值 3 ~ 8 得到中和液;

(2) 脱色除杂:往步骤(1)中和液中加入活性炭于 20℃ ~ 70℃ 下保温搅拌脱色 0.25 ~ 2 小时,过滤去除活性炭,得硫酸铵或氯化铵滤液;所述活性炭的质量用量为中和液质量的 0.05% ~ 2%;

(3) 浓缩结晶:步骤(2)硫酸铵或氯化铵滤液经浓缩、结晶、分离,分别得到冷凝水、纯化的硫酸铵或氯化铵和结晶母液。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤(1)和步骤(2)之间还包括氧化处理步骤:步骤(1)中得到的中和液加入氧化剂于 20℃ ~ 50℃ 下进行氧化 0.25 ~ 2 小时,所得氧化液再依次进行步骤(2)、步骤(3)的操作;所述氧化剂为次氯酸钠、双氧水、二氧化氯、臭氧、Fenton 试剂中的一种或多种,其质量用量为中和液质量的 0.02% ~ 1%。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤(2)和步骤(3)之间还包括氧化处理步骤:步骤(2)硫酸铵或氯化铵滤液加入氧化剂于 20℃ ~ 50℃ 下进行氧化 0.25 ~ 2 小时,所得氧化液再进行步骤(3)操作;所述氧化剂为次氯酸钠、双氧水、二氧化氯、臭氧、Fenton 试剂中的一种或多种,其质量用量为硫酸铵或氯化铵滤液质量的 0.02% ~ 1%。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述方法如下:

(A) 中和:收集染料生产过程中的含硫酸或盐酸的酸性废水,泵入中和反应装置,在搅拌下加入氨中和至 pH 值 3.5 ~ 7 得到中和液;

(B) 脱色除杂:往步骤(A)中和液中加入活性炭于 30℃ ~ 35℃ 下保温搅拌脱色 0.25 ~ 2 小时,过滤去除活性炭,得硫酸铵或氯化铵滤液;所述活性炭的质量用量为中和液质量的 0.05% ~ 1.0%;

(C) 氧化:步骤(B)硫酸铵或氯化铵滤液加入氧化剂于 20℃ ~ 35℃ 下进行氧化 0.25 ~ 2 小时得到氧化液,所述氧化剂为次氯酸钠、双氧水、二氧化氯、臭氧、Fenton 试剂中的一种或多种,其质量用量为硫酸铵或氯化铵滤液质量的 0.02% ~ 0.5%;

(D) 浓缩结晶:步骤(C)氧化液经浓缩、结晶、分离,分别得到冷凝水、纯化的硫酸铵或氯化铵和结晶母液。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述方法如下:

(a) 中和:收集染料生产过程中的含硫酸或盐酸的酸性废水,泵入中和反应装置,在搅拌下加入氨中和至 pH 值 3.5 ~ 7 得到中和液;

(b) 氧化:步骤(a)中和液加入氧化剂于 20℃ ~ 35℃ 下进行氧化 0.25 ~ 2 小时得到氧化液,所述氧化剂为次氯酸钠、双氧水、二氧化氯、臭氧、Fenton 试剂中的一种或多种,其质量用量为中和液质量的 0.02% ~ 0.5%;

(c) 脱色除杂:往步骤(b)氧化液中加入活性炭于 30℃ ~ 35℃ 下保温搅拌脱色 0.25 ~ 2 小时,过滤去除活性炭,得硫酸铵或氯化铵滤液;所述活性炭的质量用量为氧化液质量的 0.05% ~ 1.0%;

(d) 浓缩结晶:步骤(c)硫酸铵或氯化铵滤液经浓缩、结晶、分离,分别得到冷凝水、纯化的硫酸铵或氯化铵和结晶母液。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的方法,其特征在于步骤(D)或步骤(d)中得到的冷凝水回

用作染料生产的合成底水和 / 或洗涤水 ; 结晶母液返回浓缩系统, 或部分返回浓缩系统、部分返回脱色系统进行循环处理。

一种染料工业酸性废水的清洁处理方法

（一）技术领域

[0001] 本发明涉及一种染料工业酸性废水的清洁处理方法。

（二）背景技术

[0002] 化学工业过程如染料的生产中,会产生大量的酸性废水,目前大多生产企业都采用石灰或电石渣等中和沉淀的方式进行处理,再滤出沉淀硫酸钙渣。由于污渣含有一些有毒有害物质,被列为危险固废,在暂存堆置过程中,随着时间的推移,固废中的有毒有害物质有可能随渗滤液从地表进入深层,威胁地下水和江河湖海,严重影响生态环境,造成二次污染。而对硫酸钙渣无害化处理,目前普遍存在投资大、成本高、技术难度大等系列问题。

[0003] 近来,国内有不少文献报道将工业污渣用于制造建材,如制作石膏砌块,尽管其应用性能满足工业生产要求,但其生态安全性能尚无法准确评估,存在一定的安全隐患。国外采用较多的方法则是焚烧,使得污渣中的有机成分全部炭化生成稳定的无机物,焚烧后的残渣无菌、无臭,体积可大幅减少,达到无害化、减量化的目的,但污渣产生量大,焚烧成本高,投资大。

[0004] 随着我国工业化进程的加快,工业污渣的产生量仍将不断增长,而环境保护要求日趋严格,为兼顾经济发展和环境保护,应改变传统的末端治理方式,着重推动循环清洁生产,不仅做到在生产过程节能减排,还应尽可能的重复利用再生物料或资源,提升循环清洁生产之效率。例如,染料工业属于耗水型行业,如能将染料生产过程中的废水加以回收再利用,减少新鲜水资源的使用,将起到明显的节水减排效果。因此,工业废水的资源化利用,降低处置成本,促进循环经济的发展,保持生态平衡,成为研究的重点。

（三）发明内容

[0005] 本发明提供一种染料工业酸性废水的处理方法,酸性废水采用氨中和、脱色除杂、浓缩结晶等系列措施,分离出硫酸铵或氯化铵,回收水循环利用,实现废水零排放。

[0006] 本发明采用的技术方案是:

[0007] 一种染料工业酸性废水的清洁处理方法,所述方法包括:

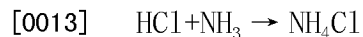
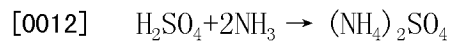
[0008] (1) 中和:收集染料生产过程中的含硫酸或盐酸的酸性废水,泵入中和反应装置,在搅拌下加入氨中和至 pH 值 3~8 得到中和液;所述酸性废水中硫酸或盐酸质量含量一般为 1%~30%;

[0009] (2) 脱色除杂:往步骤(1)中和液中加入活性炭于 20℃~70℃下保温搅拌脱色 0.25~2 小时,过滤去除活性炭,得硫酸铵或氯化铵滤液;所述活性炭的质量用量为中和液量的 0.05%~2%;脱色除杂过程分离出的活性炭渣可经焚烧进行无害化处理,从而实现染料生产废水的综合利用和零排放。

[0010] (3) 浓缩结晶:步骤(2)硫酸铵或氯化铵滤液经浓缩、结晶、分离,分别得到冷凝水(浓缩过程中收集得到)、纯化的硫酸铵或氯化铵(结晶过程中得到的晶体)和结晶母液(结晶过程分离晶体后的剩余液体)。回收的冷凝水可用作染料生产的合成底水、洗涤水

等,结晶母液返回浓缩系统,也可部分返回脱色系统,以保证硫酸铵或氯化铵的品质。

[0011] 本发明所涉及的化学反应方程式如下:



[0014] 上述步骤(2)中,活性炭吸附脱色除杂属于物理法,脱色结束后取样过滤,如果滤液色度小于20倍(稀释倍数法测定值)、总有机碳(TOC)值小于80mg/L等指标满足要求,则脱色结束,过滤分离,得到硫酸铵滤液和活性炭渣;如果未达到上述指标,可视情补加少量(中和液质量的0.1%~0.3%)活性炭,继续处理至上述指标满足要求。

[0015] 为降低处理成本或提高处理效果,也可以结合使用氧化、电分解等技术对废水进行脱色除杂处理。例如,在步骤(1)和步骤(2)之间,或步骤(2)和步骤(3)之间还可包括氧化处理步骤:在步骤(1)的硫酸铵或氯化铵中和液或步骤(2)中的硫酸铵或氯化铵滤液中加入氧化剂,于20℃~50℃下氧化1~2小时。所述氧化剂为次氯酸钠、双氧水、二氧化氯、臭氧、Fenton试剂中的一种或多种,其质量用量为中和液或硫酸铵或氯化铵滤液质量的0.02%~1%。Fenton试剂即过氧化氢与催化剂 Fe^{2+} 构成的氧化体系,由于Fenton试剂最适在pH3.5下进行,因此使用Fenton试剂氧化时步骤(1)中和到pH3~4为宜,使用其他氧化剂时步骤(1)中和到pH5~8为宜。

[0016] 具体的,所述方法可按如下顺序步骤进行:

[0017] (A) 中和:收集染料生产过程中的含硫酸或盐酸的酸性废水,泵入中和反应装置,在搅拌下加入氨中和至pH值3.5~7得中和液;

[0018] (B) 脱色除杂:往步骤(A)中和液中加入活性炭于30℃~35℃下保温搅拌脱色0.25~2小时,过滤去除活性炭,得硫酸铵或氯化铵滤液;所述活性炭的质量用量为废水质量的0.05%~1.0%;

[0019] (C) 氧化:步骤(B)硫酸铵或氯化铵滤液加入氧化剂于20℃~35℃下进行氧化0.25~2小时得到氧化液,所述氧化剂为次氯酸钠、双氧水、二氧化氯、臭氧、Fenton试剂中的一种或多种,其质量用量为硫酸铵或氯化铵滤液质量的0.02%~0.5%;

[0020] (D) 浓缩结晶:步骤(C)氧化液经浓缩、结晶、分离,分别得到冷凝水、纯化的硫酸铵或氯化铵和结晶母液。

[0021] 上述脱色或氧化终点控制指标色度优选为10倍以下,TOC值优选为50mg/L以下。为提高处理效果或降低处理成本,对于部分脱色效果或有机物脱除不理想的废水,也可采用先氧化、后脱色的流程。

[0022] 或者,所述方法可按如下顺序步骤进行:

[0023] (a) 中和:收集染料生产过程中的含硫酸或氯化铵的酸性废水,泵入中和反应装置,在搅拌下加入氨中和至pH值3.5~7得到中和液;

[0024] (b) 氧化:步骤(a)中和液加入氧化剂于20℃~35℃下进行氧化0.25~2小时得到氧化液,所述氧化剂为次氯酸钠、双氧水、二氧化氯、臭氧、Fenton试剂中的一种或多种,其质量用量为中和液质量的0.02%~0.5%;

[0025] (c) 脱色除杂:往步骤(b)氧化液中加入活性炭于30℃~35℃下保温搅拌脱色0.25~2小时,过滤去除活性炭,得硫酸铵或氯化铵滤液;所述活性炭的质量用量为氧化液质量的0.05%~1.0%;

[0026] (d) 浓缩结晶:步骤(c) 硫酸铵或氯化铵滤液经浓缩、结晶、分离,分别得到冷凝水、纯化的硫酸铵或氯化铵和结晶母液。

[0027] 前述步骤(D) 或(d) 浓缩结晶过程中产生的冷凝水可回用作染料生产的合成底水和 / 或洗涤水,结晶母液返回浓缩系统,或者部分返回浓缩系统、部分返回脱色系统,以保证硫酸铵或氯化铵的品质。

[0028] 本发明所述的染料生产过程中的含硫酸或盐酸的酸性废水,可取自染料废水贮槽中经水量均质化后的染料废水,也可取用某染料品种生产过程的母液废水和洗涤废水等。

[0029] 所述的浓缩结晶中,浓缩可以采用常规的单效浓缩、多效浓缩,也可以采取蒸汽再压缩浓缩的方式进行,浓缩冷凝水可进一步回用至染料生产中的合成底水、滤饼洗涤水等。结晶母液返回浓缩系统,也可部分返回脱色系统,进一步脱除富集的杂质,保证硫酸铵或氯化铵的品质稳定。提纯的硫酸铵或氯化铵湿品可以直接作为产品,也可进一步干燥得含水量更低的产品。

[0030] 本发明所述的工艺方法,其有益效果主要体现在:本发明实现了染料废水的综合循环利用,废水经中和、脱色、氧化、浓缩、分离等措施净化后回用作染料生产的合成底水、染料滤饼洗涤水,摒弃了传统染料生产过程中大量有色高 COD 值废水的排放;用副产硫酸铵的办法,避免了废水用石灰中和时硫酸钙的产生,从而解决了危险固废硫酸钙废渣处置难题,体现了节水、减排、增效的清洁生产宗旨。

(四) 附图说明

[0031] 图 1 为本发明工艺流程图。

(五) 具体实施方式

[0032] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述,但本发明的保护范围并不仅限于此:

[0033] 实施例 1:

[0034] 工艺流程参见图 1,中和釜内置入含硫酸的染料废水(取自染料废水贮槽的均质水,硫酸含量约为 3%,色度 500 倍,TOC 值 1120mg/L),开动搅拌,加入液氨进行中和反应至 pH 值为 6~7,加入质量为染料废水质量 0.25% 的活性炭脱色,脱色温度控制在 25~30℃,保温搅拌时间为 1 小时,取样过滤,滤液色度 8 倍、TOC 值 45mg/L,脱色结束,过滤分离,得到硫酸铵滤液和活性炭渣。硫酸铵滤液经浓缩、结晶,分离出的冷凝水回用作染料合成底水或滤饼洗涤水,纯化的硫酸铵湿品进一步干燥后作为成品,结晶母液则返回浓缩系统或部分返回脱色系统进行循环处理,滤除的活性炭渣可直接焚烧进行无害化处理。

[0035] 实施例 2:

[0036] 中和釜内置入含硫酸的染料废水(取自 C. I. 分散蓝 291:1 生产过程的母液水,硫酸含量约为 10%,色度 750 倍,TOC 值 1802mg/L),开动搅拌,加入液氨进行中和反应至 pH 值为 5.0,加入质量为染料废水质量 0.3% 的活性炭脱色,脱色温度控制在 30~35℃,保温搅拌 45 分钟,取样过滤,滤液色度 20 倍、TOC 值 106mg/L,补加 0.1% 的活性炭,继续保温反应 1 小时,反应结束后二次取样分析,滤液色度 14 倍、TOC 值 87mg/L,滤除活性炭渣,再加入 30% (w/w) 双氧水进行氧化,双氧水投加质量(折百量)为滤液质量的 0.15%,氧化温度控

制在 30 ~ 35℃,氧化时间为 1.5 小时,氧化结束后,取样分析,滤液色度 6 倍,TOC 值 42mg/L,氧化后溶液经浓缩、结晶、分离得到硫酸铵湿品,经干燥后得到硫酸铵成品。结晶母液则返回浓缩系统或部分返回脱色系统进行循环处理,滤除的活性炭渣可直接焚烧进行无害化处理。

[0037] 实施例 3:

[0038] 中和釜内置入含硫酸的染料废水(取自 C. I. 分散蓝 60 生产过程的母液水,硫酸含量约为 15%,色度 1000 倍,TOC 值 2140mg/L),开动搅拌,加入液氨进行中和反应至废水 pH 值为 7 ~ 8,加入质量为染料废水量 0.4%的活性炭脱色,脱色温度控制在 30 ~ 35℃,保温搅拌 45 分钟,取样过滤,滤液色度 40 倍、TOC 值 125mg/L,补加 0.2%活性炭,继续保温反应 1 小时,取样分析,滤液色度 20 倍、TOC 值 90mg/L,滤除活性炭渣,再通入浓度为 1% (v/v) 的臭氧化空气(即含臭氧 1%的空气)进行氧化,其中臭氧投加质量(折百量)为滤液质量的 0.05%,氧化温度控制在 30 ~ 35℃,氧化时间为 0.5 ~ 1 小时,氧化结束后取样分析,废水色度 6 倍、TOC 值 46mg/L,氧化后溶液经浓缩、结晶、分离得到硫酸铵湿品,经干燥后得到硫酸铵成品。结晶母液则返回浓缩系统或部分返回脱色系统进行循环处理,滤除的活性炭渣可直接焚烧进行无害化处理。

[0039] 实施例 4:

[0040] 中和釜内置入含硫酸的染料废水(取自 C. I. 分散蓝 291 : 1 生产过程的母液水,硫酸含量约为 10%,色度 750 倍,TOC 值 1802mg/L),开动搅拌,加入液氨进行中和反应至 pH 值为 5.5,加入 30% (w/w) 的双氧水进行氧化,双氧水质量(折百量)为滤液质量的 0.5%,氧化温度控制在 30 ~ 35℃,氧化时间为 1.5 小时,取样分析,滤液色度 80 倍、TOC 值 60mg/L,再加入质量为染料废水质量 0.2%的活性炭脱色,脱色温度控制在 30 ~ 35℃,保温搅拌 45 分钟,取样过滤,滤液色度 8 倍、TOC 值 31mg/L,滤除活性炭渣,滤液经浓缩、结晶、分离得到硫酸铵湿品,经干燥后得到硫酸铵成品。结晶母液则返回浓缩系统或部分返回脱色系统进行循环处理,滤除的活性炭渣可直接焚烧进行无害化处理。

[0041] 实施例 5:

[0042] 中和釜内置入含硫酸的染料废水(取自 C. I. 分散蓝 291 : 1 生产过程的母液水,硫酸含量约为 10%,色度 750 倍,TOC 值 1802mg/L),开动搅拌,加入液氨进行中和反应至 pH 值为 3.5 ~ 4.0,加入 Fenton 试剂(双氧水加入质量(折百量)为滤液质量的 0.5%,七水合硫酸亚铁加入质量为滤液质量的 0.1%),氧化温度控制在 30 ~ 35℃,氧化时间为 1.5 小时,再通入氨气至中性,取样分析,滤液色度 50 倍、TOC 值 55mg/L,再加入质量为染料废水质量 0.2%的活性炭脱色,脱色温度控制在 30 ~ 35℃,保温搅拌 45 分钟,取样过滤,滤液色度 8 倍、TOC 值 30mg/L,滤除活性炭渣,滤液经浓缩、结晶、分离得到硫酸铵湿品,经干燥后得到硫酸铵成品。结晶母液则返回浓缩系统或部分返回脱色系统进行循环处理,滤除的活性炭渣可直接焚烧进行无害化处理。

[0043] 实施例 6:

[0044] 中和釜内置入含硫酸的染料废水(取自 C. I. 分散蓝 60 生产过程的母液水,硫酸含量约为 15%,色度 1000 倍,TOC 值 2140mg/L),开动搅拌,加入液氨进行中和反应至废水 pH 值为 7 ~ 8,加入质量为染料废水量 0.4%的活性炭脱色,脱色温度控制在 30 ~ 35℃,保温搅拌 45 分钟,取样过滤,滤除活性炭渣,滤液色度 40 倍、TOC 值 125mg/L,再向滤液中

通入浓度为 1% (v/v) 的臭氧化空气、加入 30% 的双氧水共同氧化,其中臭氧投加质量(折百量)为滤液质量的 0.05%,双氧水投加质量(折百量)为滤液质量的 0.05%,氧化温度控制在 30 ~ 35℃,氧化时间为 0.5 ~ 1 小时,氧化结束后取样分析,废水色度 2 倍、TOC 值 26mg/L,氧化后溶液经浓缩、结晶、分离得到硫酸铵湿品,经干燥后得到硫酸铵成品。结晶母液则返回浓缩系统或部分返回脱色系统进行循环处理,滤除的活性炭渣可直接焚烧进行无害化处理。

[0045] 实施例 7:

[0046] 中和釜内置入含盐酸的染料废水(取自 C. I. 分散红 R167 生产过程的母液水,盐酸含量约为 5%,色度 900 倍,TOC 值 1704mg/L),开动搅拌,加入液氨进行中和反应至 pH 值为 5 ~ 6,加入质量为染料废水质量 0.4% 的活性炭脱色,脱色温度控制在 25 ~ 30℃,保温搅拌时间为 1 小时,取样过滤,滤液色度 10 倍、TOC 值 48mg/L,脱色结束,过滤分离,得到氯化铵滤液和活性炭渣。氯化铵滤液经浓缩、结晶,分离出的冷凝水回用作染料合成底水或滤饼洗涤水,纯化的氯化铵湿品进一步干燥后作为成品,结晶母液则返回浓缩系统或部分返回脱色系统进行循环处理,滤除的活性炭渣可直接焚烧进行无害化处理。

[0047] 应用例 1:

[0048] 按照国家标准 GB 535-1995,分别对实施例 1 ~ 5 中副产的硫酸铵产品进行质量分析,结果见下表:

[0049]

指标/(%)	硫酸铵		实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施例 6
	一等品	合格品						
氮(N)质量分数 (以干基计) ≥	21.0	20.5	21.0	21.1	21.1	21.1	21.1	21.1
水分(H ₂ O) 质量分数 ≤	0.3	1.0	0.96	0.5	0.43	0.29	0.26	0.30
游离酸(H ₂ SO ₄) 质量分数 ≤	0.05	0.2	0.04	0.03	0.07	0.05	0.05	0.04

[0050] 应用例 2:

[0051] 按照国家标准 GB/T 2946-2008,对实施例 6 中副产的氯化铵产品进行质量分析,结果见下表:

指标/(%)	一等品	合格品	实施例 7
氯化铵质量分数 (以干基计) \geq	99.3	99.0	99.4
水分 (H ₂ O) 质量分数 \leq	0.7	1.0	0.6
灼烧残渣质量分数 \leq	0.4	0.4	0.3
铁 (Fe) 的质量分数 \leq	0.001	0.003	0.001
重金属(以 Pb 计)的质量分数 \leq	0.0005	0.001	/
硫酸盐 (以 SO ₄) 质量分数 \leq	0.05	/	0.02
PH 值 (200g/L 溶液)	4.0~5.8		5.6

[0053] 由上表可知,采用本发明提供的工艺方法副产的硫酸铵或氯化铵,完全满足工业品或农业品使用要求,且分离的冷凝水又可套用至染料合成工序,从而实现了染料废水的零排放和节省了大量新鲜水的使用,生态环境效益显著。

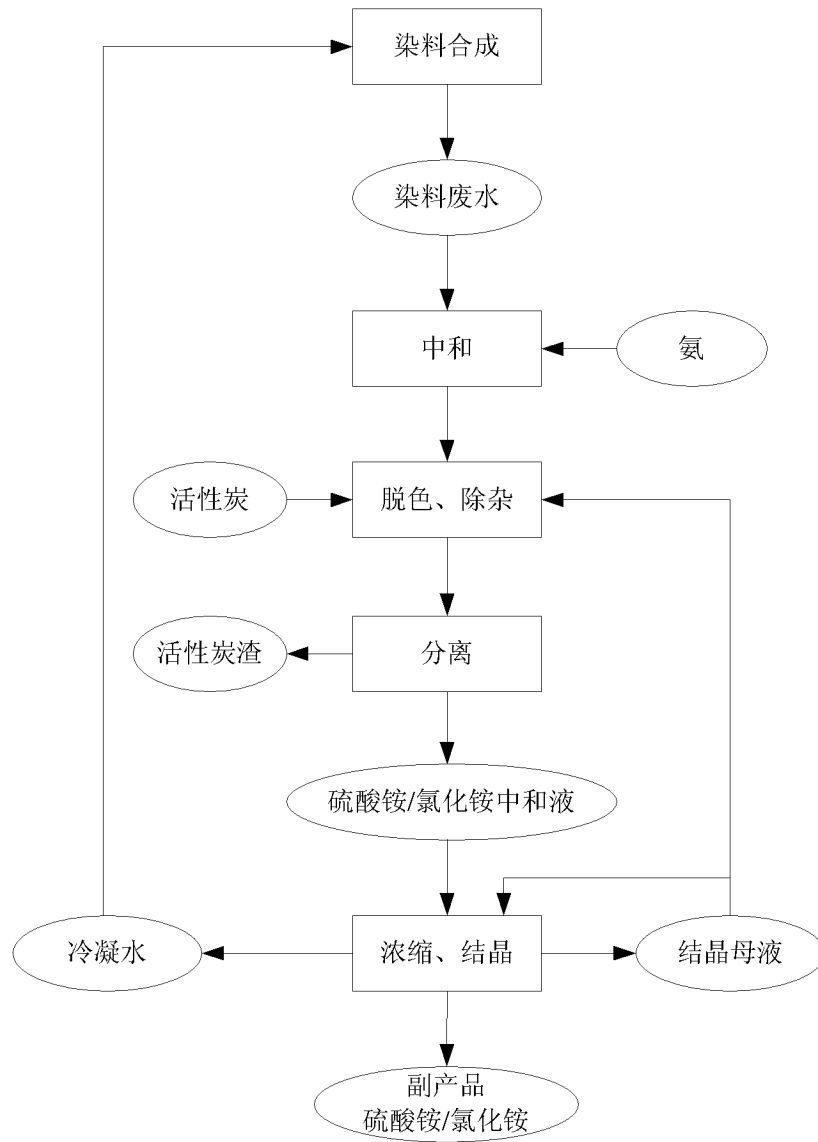


图 1