



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105566176 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 11

(21) 申请号 201510835629. 2

(22) 申请日 2015. 11. 26

(71) 申请人 浙江奇彩环境科技股份有限公司
地址 312099 浙江省绍兴市舜江路 683 号 9 楼 903 室

(72) 发明人 张云保 张静 吕伏建 梁伟

(74) 专利代理机构 杭州金道专利代理有限公司
33246

代理人 黎双华

(51) Int. Cl.

C07C 303/44(2006. 01)

C07C 309/50(2006. 01)

C02F 9/06(2006. 01)

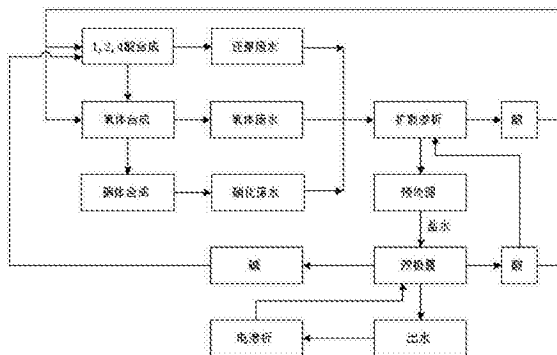
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种改进的 6- 硝基 -1, 2, 4 酸氧体的生产工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种改进的 6- 硝基 -1, 2, 4 酸氧体(以下简称 6 硝)的生产工艺,包括 1, 2, 4 酸的制备、1, 2, 4 酸氧体的制备及 6- 硝基 -1, 2, 4 酸氧体的制备,还包括:步骤 1,6 硝废水经过扩散渗析膜处理,回收得到酸、得到扩散渗析处理液;步骤 2, 扩散渗析处理液任选以下处理方式中的至少一种进行处理,得到处理液:中和沉淀、微电解、Fenton 氧化、絮凝、湿式氧化、吸附、萃取;步骤 3, 利用双极膜电渗析对步骤 2 得到的处理液进行处理,得到的酸性溶液和碱性溶液回用至 6 硝生产工艺中。本发明将扩散渗析及双极膜电渗析技术引入到 6 硝基生产工艺中,既回收了酸,又减少酸碱的投入成本。



1. 一种改进的6-硝基-1,2,4酸氧体的生产工艺,包括1,2,4酸的制备、1,2,4酸氧体的制备及6-硝基-1,2,4酸氧体的制备,其特征在于,还包括对生产过程中产生的6硝废水进行处理的步骤,具体步骤如下:

步骤(1):6硝废水经过扩散渗析膜处理,回收到酸、得到扩散渗析处理液;

步骤(2):扩散渗析处理液任选以下处理方式中的至少一种进行预处理,得到含盐水:

方式2-a,中和沉淀后过滤;

方式2-b,微电解和过滤:在pH为2~5的酸性条件下,对步骤(1)得到的扩散渗析处理液进行微电解,然后进行过滤;

方式2-c,Fenton氧化:在pH为2~5的酸性条件下,在40~60℃,向步骤(1)得到的扩散渗析处理液中加入双氧水、铁盐和/或亚铁盐,进行Fenton氧化;

方式2-d,絮凝和过滤:向步骤(1)得到的扩散渗析处理液中加入絮凝剂,然后调节pH至8~10,絮凝完毕后进行过滤;

方式2-e,湿式氧化:步骤(1)得到的扩散渗析处理液在100~300℃、0.5~10MPa的条件下进行湿式氧化;

方式2-f,吸附:向步骤(1)得到的扩散渗析处理液中加入吸附剂,搅拌吸附后过滤;

方式2-g,萃取:步骤(1)得到的扩散渗析处理液进行萃取,分离得到处理液;

步骤(3):步骤2得到的含盐水通过双极膜电渗析处理,得到酸和碱;酸和碱回用至1,2,4酸制备和/或1,2,4酸氧体的制备中。

2. 如权利要求1所述的一种改进的6-硝基-1,2,4酸氧体的生产工艺,其特征在于,步骤(2)中扩散渗析处理液采用以下任一方式进行预处理:

方式A,依次进行方式2-b、方式2-d;

方式B,依次进行方式2-e、方式2-a、方式2-f;

方式C,依次进行方式2-b、方式2-c、方式2-d、方式2-f;

方式D,依次进行方式2-g、方式2-a。

3. 如权利要求1所述的一种改进的6-硝基-1,2,4酸氧体的生产工艺,其特征在于,方式2-b中的微电解:以待处理液的质量为基准,向待处理液中加入微电解试剂,其中铁的投加量为0.5~4%,铁和碳的质量比为2~20:1,进行微电解;或者向待处理液中加入铁碳试剂,曝气反应1~4h,铁碳试剂与待处理液的体积比为1:2~9。

4. 如权利要求1所述的一种改进的6-硝基-1,2,4酸氧体的生产工艺,其特征在于,方式2-c中的Fenton氧化:以待处理液的质量为基准,向待处理液中加入0.5~5%的铁盐和/或亚铁盐,以及0.5~30%的双氧水,进行Fenton氧化。

5. 如权利要求1所述的一种改进的6-硝基-1,2,4酸氧体的生产工艺,其特征在于,方式2-d中的絮凝:向待处理液中加入絮凝剂后,再加入聚丙烯酰胺和/或吸附剂,然后调节pH至8~10,进行絮凝。

6. 如权利要求1所述的一种改进的6-硝基-1,2,4酸氧体的生产工艺,其特征在于,方式2-f中的吸附:所述吸附剂为活性炭、硅藻土、活性焦、分子筛中的一种或几种,以待处理液的质量为基准,吸附剂的投加量为0.02~2%。

7. 如权利要求1所述的一种改进的6-硝基-1,2,4酸氧体的生产工艺,其特征在于,步骤(3)中:对含盐水进行双极膜电渗析处理之前,首先对含盐水进行电渗析浓缩,电渗析浓缩

采用含盐量为2~5%的导电溶液作为极液,电流密度为50~500A/m²。

8. 如权利要求1所述的一种改进的6-硝基-1,2,4酸氧体的生产工艺,其特征在于,步骤(3)进行电渗析处理时,电流密度为100~700A/m²。

一种改进的6-硝基-1,2,4酸氧体的生产工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及6-硝基-1,2,4酸氧体生产技术领域,具体涉及一种改进的6-硝基-1,2,4酸氧体的生产工艺。

背景技术

[0002] 6-硝基-1,2,4酸氧体全名为6-硝基-1-重氮-2-萘酚-4-磺酸,又称6硝,是制造酸性染料的中间体。

[0003] 6硝氧体的生产工艺分为三段,即1,2,4酸制备工段A、1,2,4酸氧体制备工段B及6-硝基-1,2,4酸氧体制备工段C。工段A中,二萘酚经过亚硝化-加成-磺化得到1,2,4酸,同时产生还原废水I;工段B中,1,2,4酸经重氮-酸析,得到1,2,4酸氧体,同时产出氧体废水II;工段C中,二萘酚1,2,4酸氧体经硝化-离析,得到6-硝-1,2,4酸氧体,同时产生硝体废水III。

[0004] 从上述工艺可知,6硝生产过程中,耗酸量大,产生的废水中含酸量也较高。三股废水中均含有萘磺酸类有机物,常见的处理方法有:混凝法、树脂法、萃取法。但是,混凝沉淀法产生大量难利用的固废,树脂法耗碱多,萃取法耗酸碱量大,而且,两种方法都占地面积大、操作复杂、成本高、资源难回收。

[0005] 为解决这个问题,本申请对6硝废水进行了研究,致力于寻找一种新型的、资源化的废水处理方法,对6硝生产工艺进行改进,发掘一种更清洁、更经济的工艺。

发明内容

[0006] 本发明提供了一种改进的6-硝基-1,2,4酸氧体的生产工艺,6-硝基-1,2,4酸氧体生产工艺中产生的废水通过扩散渗析膜回收到酸,膜出水经过处理后达标排放。

[0007] 一种改进的6-硝基-1,2,4酸氧体的生产工艺,包括1,2,4酸的制备、1,2,4酸氧体的制备及6-硝基-1,2,4酸氧体的制备,其特征在于,还包括对生产过程中产生的6硝废水进行处理的步骤,具体步骤如下:

[0008] 步骤(1):6硝废水经过扩散渗析膜处理,回收到酸、得到扩散渗析处理液;

[0009] 步骤(2):扩散渗析处理液任选以下处理方式中的至少一种进行预处理,得到含盐水:

[0010] 方式2-a,中和沉淀后过滤;

[0011] 方式2-b,微电解和过滤:在pH为2~5的酸性条件下,对步骤(1)得到的扩散渗析处理液进行微电解,然后进行过滤;

[0012] 方式2-c,Fenton氧化:在pH为2~5的酸性条件下,在40~60℃,向步骤(1)得到的扩散渗析处理液中加入双氧水、铁盐和/或亚铁盐,进行Fenton氧化;

[0013] 方式2-d,絮凝和过滤:向步骤(1)得到的扩散渗析处理液中加入絮凝剂,然后调节pH至8~10,絮凝完毕后进行过滤;

[0014] 方式2-e,湿式氧化:步骤(1)得到的扩散渗析处理液在100~300℃、0.5~10MPa的条件下进行湿式氧化;

[0015] 方式2-f,吸附:向步骤(1)得到的扩散渗析处理液中加入吸附剂,搅拌吸附后过滤;

[0016] 方式2-g,萃取:步骤(1)得到的扩散渗析处理液进行络合萃取,分离得到处理液;

[0017] 步骤(3):步骤2得到的含盐水通过双极膜电渗析处理,得到酸和碱;酸和碱回用至1,2,4酸制备和/或1,2,4酸氧体的制备中。

[0018] 本发明将扩散渗析及电渗析技术引入到6-硝基-1,2,4酸氧体工艺中,既回收了酸,又减少酸碱或盐的投入成本。

[0019] 6硝生产过程中产生的废水含酸量较高,约10-30%,主要是硫酸。常规方法中,通常要先中和。采用石灰中和时,得到固废,固废中含有许多有机物,属于危废,处理费用高且浪费资源;采用氢氧化钠、碳酸钠、硫酸钾、碳酸钾、氨水等中和时,得到可溶性盐,后浓缩回收盐,但耗碱量大,回收到的盐品质不一,利用价值较差。此外,6硝生产过程中产生的还原废水中除硫酸外,还有5-10%的硫酸钠盐;氧体废水中含有少量硫酸铜;硝体废水中含有少量硝酸。

[0020] 作为优选,步骤(1)前还包括吸附。向废水中加入0.1-2%(以废水质量为基准)吸附剂,搅拌吸附30-90min后,过滤。或,废水匀速通过吸附柱,得到出柱液。所述吸附剂为活性炭、硅藻土、活性焦、膨润土、分子筛中的一种或几种;所述的吸附柱中填充物为活性炭颗粒、活性焦、分子筛、活性氧化铝中的一种或几种。进一步优选,废水的过柱速度为0.5-10BV/h。再优选,废水的过柱速度为1-2BV/h。

[0021] 步骤1中,6硝废水通过扩散渗析膜处理,得到的酸回用至6硝生产工艺中。例如,得到的酸用来配制稀酸(质量分数为50%),回用至1,2,4酸合成工段的亚硝化和/或磺化过程中。

[0022] 作为优选,方式2-a中,中和沉淀采用氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠或碱性硫化物。再优选,采用氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或几种中和至pH为6-9后,再用硫化钠、硫氢化钠中的一种或几种继续反应。

[0023] 方式2-b中,Fe/C反应原理如下:

[0024] 当废水与铁碳接触后发生如下电化学反应:

[0025] 阳极: $\text{Fe}-2\text{e}^{-}\rightarrow\text{Fe}$

[0026] 阴极: $2\text{H}^{+}+2\text{e}^{-}\rightarrow\text{H}_2$

[0027] 曝气富氧条件下,还发生以下反应:

[0028] $\text{O}_2+4\text{H}^{+}+4\text{e}^{-}\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

[0029] $\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^{-}\rightarrow 4\text{OH}^{-}$

[0030] $4\text{Fe}^{2+}+\text{O}_2+4\text{H}^{+}\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}+4\text{Fe}^{3+}$

[0031] 反应过程中,由于产生 OH^{-} ,所以体系的pH不断上升;同时,产生的 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 与 OH^{-} 结合,产生絮体和沉淀,有效的吸附凝聚水中的污染物,强化废水处理效果。

[0032] 作为优选,方式2-b中的微电解:以待处理液的质量为基准,向待处理液中加入微电解试剂,铁的投加量为0.5~4%,铁和碳的质量比为2~20:1,进行微电解;或者向待处理液中加入铁碳试剂,曝气反应1~6h,铁碳试剂与待处理液的体积比为1:2~9。

[0033] 再优选,方式2-b中的微电解:以待处理液的质量为基准,向待处理液中加0.5~2%的铁和碳,铁和碳的质量比例为5~10:1,进行微电解;或铁碳试剂与待处理液的体积比

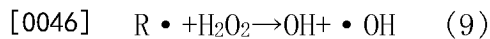
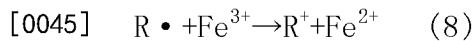
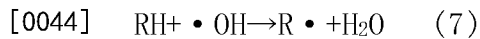
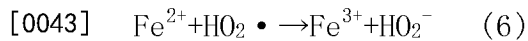
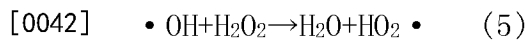
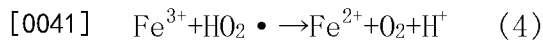
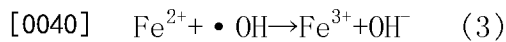
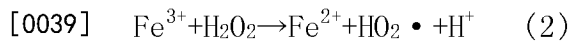
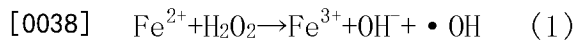
为1:1~5。

[0034] 方式2-b中的微电解时间根据需要进行选择,优选地,微电解时间为1~6h。在整个微电解过程中,维持体系的pH值不变。进一步优选,微电解时间为2~4h。

[0035] 作为优选,方式2-c,以待处理液的质量为基准,向待处理液中加入0.5~5%的铁盐和/或亚铁盐(铁盐和/或亚铁盐的总加入量为0.5~5%),以及0.5~30%的双氧水,双氧水的质量分数为27~30%,进行Fenton氧化。

[0036] 铁盐和亚铁盐采用水溶性盐,例如,铁盐通常采用硫酸铁、氯化铁,亚铁盐通常采用硫酸亚铁、氯化亚铁。

[0037] 方式2-c中,Fenton反应原理如下:



[0047] 整个体系的反应十分复杂,其关键是通过 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 在反应中起激发和传递作用,而 H_2O_2 则起氧化作用,生成具有极强氧化能力的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$,从而氧化废水中的有机物。

[0048] 在Fenton氧化的过程中进行持续搅拌,Fenton氧化时间为1~10h,Fenton氧化过程中需加入双氧水,同时加入 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 中的至少一种。

[0049] 进一步优选,方式2-c,以待处理液的质量为基准,向待处理液中加入0.5~4%的铁盐和/或亚铁盐,以及0.5~15%的双氧水,双氧水的质量分数为27~30%,进行Fenton氧化。

[0050] 作为优选,方式2-d中的絮凝,向待处理液中加入絮凝剂后,再加入聚丙烯酰胺和/或吸附剂,然后调节pH至8~10,进行絮凝。在絮凝过程中持续搅拌,絮凝时间为30~60min。

[0051] 作为优选,所述絮凝剂为 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、聚合硫酸铝、氯化亚铁、聚合氯化铝、聚合硫酸铝铁、聚合氯化铁中的一种或几种。

[0052] 以待处理液的质量为基准,絮凝剂的加入量为0.2~4%,聚丙烯酰胺的加入量为0.0001~0.005%,吸附剂的加入量为0.02~0.5%。进一步优选,絮凝剂的加入量为0.2~2%,聚丙烯酰胺的加入量为0.0001~0.001%,吸附剂的加入量为0.1~0.5%。

[0053] 作为优选,方式2-f中,吸附剂为活性炭粉/颗粒、硅藻土中的一种或几种,以待处理液的质量为基准,吸附剂的投加量为0.02~2%。

[0054] 作为优选,方式2-f中,吸附剂为吸附柱,填料为活性炭、活性焦、分子筛、膨润土、石英砂中的一种或几种。待处理液与吸附剂填料的体积比为1~5:1。再优选,待处理液与吸附剂的体积比为1~2:1。

[0055] 作为优选,方法2-g中,萃取剂与稀释剂的混合体积比例为1:1~6,油水比为1:1~8,

废水pH为0.5-4。

[0056] 进一步优选,方法2-g中,萃取剂为三辛胺,稀释剂为甲苯、二氯乙烷、磺化煤油中的一种。

[0057] 为了获得更好的预处理效果,得到干净的含盐水,在对扩散渗析处理液进行预处理时可将各种预处理方式进行联用,优选地,采用以下任一方式进行预处理:

[0058] 方式A,依次进行方式2-b、方式2-d;

[0059] 方式B,依次进行方式2-e、方式2-a、方式2-f;

[0060] 方式C,依次进行方式2-b、方式2-c、方式2-d、方式2-f;

[0061] 方式D,依次进行方式2-g、方式2-a;

[0062] 进一步优选,方式A如下:

[0063] 方式2-b,微电解:在pH为2~5的酸性条件下,在扩散渗析处理液中加入微电解试剂,搅拌反应2~6h,反应结束后,静置分离,得到清液;

[0064] 方式2-d,絮凝:向上述清液中加入絮凝剂,然后调节pH至8~10,絮凝完毕后进行过滤。

[0065] 方式B如下:

[0066] 方式2-e,湿式氧化:扩散渗析处理液在180-250℃,0.5-4MPa条件下,以氧气或空气做氧化剂,进行40-180min氧化反应,得到湿式氧化处理液;

[0067] 方式2-a,中和沉淀,将湿式氧化处理液的pH调节至8~10,过滤得到滤液I;

[0068] 方式2-f,吸附:向滤液I中加入吸附剂,搅拌过滤,得到处理液。

[0069] 作为优选,所述湿式氧化反应中可加催化剂,所述催化剂为可溶性铜盐、铁盐、镍盐、钴盐等中的一种或几种,催化剂的投加量为0.1-2.5%(以参与湿式氧化的废水的质量为基准)。

[0070] 再优选,方式B的方式2-a中,向湿式氧化处理液中加入还原性硫化物,搅拌反应30-90min,过滤得到滤液。

[0071] 进一步优选,先用氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或几种,将湿式氧化处理液pH调节至6-9后,再向其中加入还原性硫化物。所述还原性硫化物为硫化钠、硫氢化钠中的一种或几种,投加量为催化剂的有效成分的摩尔含量的1-1.5倍。

[0072] 所述催化剂的摩尔含量有效成分为金属元素的摩尔含量。

[0073] 方式C如下:

[0074] 方式2-b,微电解:在pH为2~5的酸性条件下,在扩散渗析处理液中加入微电解试剂,反应2~6h,然后进行过滤,得到滤液II;

[0075] 方式2-c,Fenton氧化:滤液II加热保温至40-60℃,加入0.5-2%双氧水(质量分数为27-30%,以滤液II的质量为基准),搅拌反应0.5-2h,结束反应;

[0076] 方式2-d,絮凝:向Fenton氧化产物中加入絮凝剂,然后调节pH至8~10,搅拌絮凝30~60min,絮凝完毕后进行过滤,得到滤液III;

[0077] 方式2-f,吸附:向滤液III中加入吸附剂,搅拌过滤,得到处理液。

[0078] 再优选,方式C中,絮凝过后还包括中和沉淀,向滤液III中加入氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或几种,中和至pH为6-8。

[0079] 方式D如下:

[0080] 方式2-g,萃取:在pH为0.5~4的酸性条件下,扩散渗析处理液进行络合萃取,萃取剂与稀释剂的比例为1:1-8,油水比为1:1-8,搅拌反应10-60min,静置分离,得到下层清液;

[0081] 方式2-a,中和沉淀:上述下层清液中和至pH为8-10,搅拌反应10-60min,过滤得到滤液IV;

[0082] 再优选,方式D中,方式2-a后还包括吸附,向滤液IV中加入0.05-0.5%吸附剂,搅拌吸附30-90min,过滤得到处理液。

[0083] 作为优选,步骤(3)中所述的电渗析包括双极膜电渗析及普通电渗析。

[0084] 双极膜是一种新型的离子交换复合膜,在直流电场作用下,双极膜可将水离解,在膜两侧分别得到氢离子和氢氧根离子。双极膜电渗析技术利用这一特点,将双极膜与普通电渗析相结合,在不引入新组分的情况下将水溶液中的盐转化为对应的酸和碱。该技术可以广泛应用于食品加工、化工合成和环境保护等领域,由于其技术先进性、经济竞争性和环境友好性,双极膜电渗析技术被誉为一种可持续发展技术。

[0085] 步骤(2)得到的处理液为主要含硫酸钠的水溶液,该处理液通入由阴离子交换膜和阳离子交换膜构成的隔室中,在直流电场作用下, Na^+ 通过阳离子交换膜与双极膜解离水产生的 OH^- 在碱室结合生成 NaOH ; SO_4^{2-} 通过阴离子交换膜与双极膜解离水产生的 H^+ 在酸室结合生成 H_2SO_4 。

[0086] 作为优选,步骤(3)中,在对含盐水进行双极膜电渗析处理之前,首先对含盐水进行电渗析浓缩,得到高浓度的含盐水。该高浓度含盐水再通过双极膜电渗析回收酸或碱,或者进一步浓缩,结晶得到晶体盐。

[0087] 进一步优选,普通电渗析采用含盐量为2~5%的导电溶液作为极液,电流密度为 $50\sim 500\text{A}/\text{m}^2$ 。

[0088] 对含盐水进行电渗析时,采用异相膜或者半均相膜,将步骤(2)得到的处理液通入电渗析系统的淡水室,浓水室中进不含盐或含盐量低的水,电渗析完毕后,得到的浓水即为浓缩后的盐溶液,得到的淡水与下一批预处理后得到的含盐水混合再次进行电渗析。电渗析处理后得到的浓缩后的盐溶液进行双极膜电渗析处理。

[0089] 作为优选,上述导电溶液中的无机盐为硫酸钠、硫酸钾、氯化钠、硫酸铵中的一种或几种。再优选,上述导电溶液中的无机盐为硫酸钠、硫酸钾中一种或几种。

[0090] 作为优选,步骤3进行双极膜电渗析处理时,采用钛涂钌作为电极,电流密度为 $100\sim 700\text{A}/\text{m}^2$ 。

[0091] 双极膜电渗析时,采用含盐量为0.1~5%的无机盐溶液作为极液,经处理后的稀盐水回用至电渗析步骤。

[0092] 运行一段时间后,使用质量分数为2~5%的盐酸溶液对双极膜系统进行清洗。

[0093] 与现有工艺相比,本发明有如下优点:

[0094] 将扩散渗析和电渗析膜技术引入到6硝生产工艺中,可以对工艺产生的废水进行处理,同时得到的酸与碱、或盐再回用于工艺中,既解决了废水的处理问题,又能减少酸碱的投入成本。本发明工艺流程简洁,操作简单,条件温和,处理废水的同时能资源化利用废水中的盐,实现清洁生产。

附图说明

[0095] 图1为本发明改进的6硝的生产工艺流程图。

具体实施方式

[0096] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步详细描述,需要指出的是,以下所述实施例旨在便于对本发明的理解,而不起任何限定作用。

[0097] 本发明中若对温度没有特殊限定,则在室温下进行。

[0098] 本发明的工艺流程如图1所示。

[0099] 实施例1

[0100] 6硝生产过程中产生的1,2,4酸废水,显黑红色,COD约28790mg/L,硫酸含量为11%,废水中含硫酸钠、亚硫酸钠,亚硫酸铁等无机成分。

[0101] (1)酸回收:上述废水中加入0.4%活性炭搅拌吸附60min后,得到滤液的COD约为17090mg/L。通过扩散渗析膜,得到酸液和有机废水。测得酸液中含酸量为10%,COD约20mg/L;有机废水中含酸1.1%,COD约为18800mg/L。

[0102] (2)有机废水处理:步骤(1)得到的有机废水加热至60℃,加入0.2%FeSO₄·7H₂O,在4h内均匀加入11%双氧水(双氧水的质量分数为28%),边加边搅拌,加完后,保温反应30min。向其中加入氧化钙调节pH至8.5,搅拌絮凝100min,过滤得到滤液。滤液略显黄色,COD为200mg/L,含硫酸钠10%。

[0103] (3)酸碱回收利用:步骤(2)得到的滤液通过双极膜电渗析系统,调节电流密度为700A/m²,温度为30℃,得到8.3%的氢氧化钠及10%的硫酸,及含盐0.68%的出水。硫酸用来配制50%的稀硫酸,用于1,2,4酸生产工艺的亚硝化步骤;氢氧化钠用于亚硝化中二萘酚的溶解,出水用来溶解亚硫酸氢钠。

[0104] 实施例2

[0105] 实施例1所述的1,2,4酸废水处理方法中,步骤(1)不变,其他步骤如下:

[0106] 步骤(2):步骤(1)得到的有机废水进行萃取,萃取剂为三辛胺,稀释剂为磺化煤油,萃取剂与稀释剂按体积比1:4混合配成油相,油水比为1:1,搅拌萃取30min后,经过油水分离器分离,得到下层清液略显黄色。下层清液加液碱调节pH至8,加入0.2%(以下层清液的质量为基准)活性炭,搅拌吸附30min,过滤得到滤液。滤液几乎无色透明,测得其COD为56mg/L,含硫酸钠11%。

[0107] 步骤(3):上述滤液通过MVR浓缩,得到硫酸钠盐,符合工业用盐标准,回用至1,2,4酸生产工艺的磺化过程;回收到的冷凝液用至步骤(1)中回收酸;得到的浓缩液略显黄色,COD为409mg/L,与萃取得到的下层清液混合吸附处理后继续浓缩。

[0108] 实施例3

[0109] 6硝生产过程中产生的1,2,4酸氧体废水,显深红色,COD约16570mg/L,硫酸含量为15%,废水中含硫酸钠3%左右,铜约0.18%。

[0110] (1)上述废水中加入0.2%活性炭搅拌吸附60min后过滤,得到滤液的COD约为14599mg/L。滤液通过扩散渗析膜,得到酸液和有机废水。测得酸液中含酸量为14%,COD约47mg/L;测得有机废水COD约15098mg/L。

[0111] (2)步骤(1)得到的有机废水进行络合萃取,油水比为1:2(体积比,由三辛胺和二氯乙烷以1:3体积混合配成油相,在50℃搅拌萃取1h,静置分离得到上层有机相和下层清

液。测得下层清液的COD约202mg/L,铜离子含量为0.31%。

[0112] (3)步骤(2)得到的下层清液中加入硫化钠0.18%(以下层清液质量为基准),调节清液的pH为8-9,搅拌反应0.5h后过滤,在得到的滤液中加入0.1%活性炭,搅拌吸附30min后,过滤得到滤液。

[0113] (4)步骤(3)得到的滤液通过电渗析膜进行浓缩,电渗析系统的电流密度为400A/m²,温度为30℃。得到含盐为10%的盐水。该盐水经过双极膜电渗析系统,制得9%的硫酸溶液和7.5%的氢氧化钠溶液,以及含盐0.9%的出水。

[0114] (5)上述电渗析淡水室出水和双极膜出水再与步骤(3)得到的滤液混合后进入电渗析系统继续浓缩处理。步骤(4)得到的酸和碱再回用至1,2,4酸合成和1,2,4酸氧体合成步骤中。

[0115] (6)步骤(2)处理得到的上层有机相经氢氧化钠反萃后,得到的反萃液通过电渗析处理,得到有机废液和含盐水,含盐水与步骤(3)得到的滤液混合再进入电渗析系统继续处理。得到的有机废液经检测,其中含有两种物质,物质1的含量为95%、物质2的含量为4%。进一步检测发现物质1为中间产物,物质2为副产物。有机废液可回用至产品生产中。将有机废液应用到产品生产中,产出的产品品质无明显下降。

[0116] 实施例4

[0117] 实施例3所述的氧体废水处理办法,步骤(1)不变,其他步骤如下:

[0118] (2)将废水泵入一级铁碳池中,铁碳试剂与废水的体积比为1:2,曝气反应2h后,静置分离,得到的清液中加入0.4%硅藻土,用氧化钙调节清液的pH为8,搅拌反应30min,压滤得到滤液;滤液调节至pH为3后流入二级铁碳池中,铁碳试剂与废水的体积比为1:4,曝气反应1h后,静置分离,得到的清液中加入0.2%活性炭,用液碱调节至pH为8,搅拌反应40min,压滤得到黄色滤液,测得COD=1450mg/L;向其中加入0.05%的硫化钠,搅拌反应30min后过滤,再向滤液中加入0.5%的硅藻土,搅拌吸附40min,过滤得到滤液几乎无色透明,COD约为569mg/L、铜含量约为0.01%、含盐量为7%。

[0119] (3)步骤(2)得到的滤液经过双极膜电渗析系统,调节电流密度为400A/m²,制得8%的硫酸溶液和7.5%的氢氧化钠溶液,以及含盐0.9%的出水。

[0120] (4)上述双极膜出水再与步骤(3)得到的滤液混合后进入电渗析系统继续浓缩处理。步骤(4)得到的酸和碱再回用至1,2,4酸合成和1,2,4酸氧体合成步骤中。

[0121] 实施例5

[0122] 实施例3所述的氧体废水,按以下方法进行处理:

[0123] (1)废水中加入0.2%活性炭搅拌吸附60min后过滤,得到滤液的COD约为14599mg/L。滤液通过扩散渗析膜,得到酸液和有机废水。测得酸液中含酸量为14%,COD约47mg/L;测得有机废水COD约15098mg/L。

[0124] (2)向废水中加入2%还原铁粉和0.3%的活性炭,30℃反应2h后,静置分离,得到的清液加热至60℃,在4h内均匀加入5%双氧水(以步骤(1)得到的有机废水的质量为基准),再反应30min,加碱调节pH至9,搅拌絮凝60min,过滤得到滤液显黄色、COD=1000mg/L;向其中加入0.08%的硫化钠,搅拌反应30min后过滤,向滤液中加入0.5%的硅藻土,搅拌吸附40min,过滤得到滤液几乎无色透明,COD约为509mg/L、铜含量约为0.03%、含盐量为5%。

[0125] (3)步骤(2)得到的滤液通过电渗析膜进行浓缩,电渗析系统的电流密度为600A/

m²,温度为30℃。浓室和淡室进水均为步骤(2)得到的滤液,得到含盐为11%的浓水和含盐0.5%的淡水。浓水经过双极膜电渗析系统,制得9%的硫酸溶液和7.5%的氢氧化钠溶液,以及含盐0.9%的出水。

[0126] (4)上述电渗析淡水室出水和双极膜出水再与步骤(3)得到的滤液混合后进入电渗析系统继续浓缩处理。步骤(4)得到的酸和碱再回用至1,2,4酸合成和1,2,4酸氧体合成步骤中。

[0127] 实施例6

[0128] 6硝生产过程中产生的硝化废水,呈鲜红色,带少许白色浑浊物,COD=8000mg/L;氨氮含量190mg/L;硫酸含量23%;硝酸含量0.017%(分光光度计测试)。

[0129] (1)上述废水中加入0.5%活性炭搅拌吸附45min后过滤,滤液COD约6800mg/L。滤液通过扩散渗析膜,得到酸液和有机废水。测得酸液中含酸量为22%,COD约40mg/L;有机废水的COD约为7170mg/L。

[0130] (2)步骤(1)得到的有机废水加碱中和至pH为8,过滤得到滤液。

[0131] (3)步骤(2)得到的滤液通过电渗析膜浓缩,电渗析的电流密度为550A/m²,温度为28℃。得到含盐8.7%的浓液及含盐0.78%的淡液。浓液进一步浓缩后,结晶分离得到硫酸钠晶体。回用至1,2,4酸合成步骤中,淡水回用至硝化工艺的离析步骤。

[0132] (4)步骤(1)得到的有机废水可用来做减水剂。

[0133] 实施例5

[0134] 6硝生产工艺按以下方式进行改进。

[0135] 1、1,2,4酸制备

[0136] 1.1用300kg质量分数为9%的氢氧化钠溶液与300kg水混合后溶解100kg二萘酚,加热至80℃搅拌溶解,得到pH=10.7的2-萘酚溶液;降温至0~5℃,加入48kg亚硝酸钠溶液(质量分数为40%),保温0~10℃下,在4小时内均匀加入硫酸溶液150kg(按4.6方法配成的50%的硫酸),刚果红试纸测呈酸性,碘化钾试纸微兰色时,保温反应1h,过滤,得到废水580kg。

[0137] 1.2上述滤饼加1500L水打浆,用步骤4.5制得的液碱调节至刚果红试纸刚刚消失。在15~20℃下,加入170kg焦亚硫酸钠溶液(质量分数为60%),反应1小时。过滤得到滤液。

[0138] 1.3向上述滤液中加入100kg硫酸钠,搅拌溶解后,在3h内加入100kg硫酸,加热至55~60℃,静置反应8h后过滤,得到1,2,4酸成品166kg和1,2,4酸废水2577kg。

[0139] 2、1,2,4酸氧体制备

[0140] 2.1上述1,2,4酸成品加550kg水打浆,用步骤4.5制得的液碱中和至pH=4,加入1.7kg五水硫酸铜,加冰降至15℃,加入132kg亚硝酸钠溶液(质量分数为40%)。在温度25~30℃、淀粉碘化钾试纸呈微蓝色条件下,搅拌反应1小时。

[0141] 2.2加热至40~45℃,趁热过滤,得到的滤液在3~4小时内慢慢加入228kg硫酸溶液(按4.6方法配成的50%的硫酸),保温反应1h后压滤,即得1,2,4-酸氧体成品136kg,以及1,2,4酸氧体废水784kg。

[0142] 3、6硝制备

[0143] 3.1将210kg烟酸降温到0~15℃,缓慢加入氧体,然后在30~35℃之间,再加85kg烟酸,搅拌反应30分钟。15~20℃条件下加100kg混酸(硝酸和烟酸质量比为1:2),保持18~25

℃反应5小时。0~5℃条件下向800kg冰水中慢慢放入硝化液,放完后加水调整反应物总质量为1300kg,保温搅拌反应30分钟,静置5小时。

[0144] 3.2压滤,吹干,得成品130kg。同时产生废水1130kg。

[0145] 4、废水处理

[0146] 4.1将步骤(1)-(3)产生的废水共5000kg,混合后废水显黑色,有少量悬浮物。COD为20977mg/L,含酸量18%,硫酸钠含量5%,含铜0.08%。

[0147] 向废水中加入0.3%活性炭,搅拌吸附60min,过滤得到滤液。滤液显黑色泛红,COD约18070mg/L。将滤液通过扩散渗析膜处理,用14000kg质量分数为9.5%的硫酸溶液做吸收液,得到含酸15%的硫酸溶液15000kg和含酸0.8%的有机废水4100kg;

[0148] 4.2上述有机废水在200℃,1MPa条件下,以氧气做氧化剂,高温高压反应60min,得到湿式氧化处理液,测得处理液共3800kg、COD约为5670mg/L,含铜0.21%;

[0149] 4.3向湿式氧化处理液中加入0.06%(以湿式氧化处理液质量为基准)的硫化钠,并调节pH至9,搅拌过滤得到滤液,滤渣中硫化铜含量为98.5%,可出售或氧化后再用至2.1中做催化剂;

[0150] 4.4向滤液I中加入0.4%活性炭,搅拌过滤,得到处理液3200kg,处理液几乎无色透明,COD约为319mg/L,硫酸钠含量为12%。

[0151] 4.5上述处理液通过三隔室的双极膜电渗析,处理液进料室、电渗析得到的淡水分别进酸室和淡室,电流密度为550A/m²,得到9.5%的硫酸溶液2800kg和9%的氢氧化钠溶液2250kg,以及含盐约0.6%的出水2780kg。

[0152] 4.6向290kg质量分数为15%的硫酸溶液中缓慢加入210kg质量分数为98%的浓硫酸,配成500kg质量分数为50%的硫酸,用于生产工艺中,9.5%的硫酸做扩散渗析的吸收液;用300kg质量分数为9%的氢氧化钠溶液与300kg水混合后溶解二萘酚,用于调节pH的碱液为20kg,其余用于吸收1.2-1.3中溢出的二氧化硫;双极膜出水通过电渗析浓缩(电渗析电流密度为400A/m²,浓室和淡室逆向进入双极膜出水),得到150kg质量分数为10%的浓水和2600kg含盐0.4%的淡水,淡水作为双极膜酸室进水,浓水与吸附后的废水混合,进入双极膜处理。

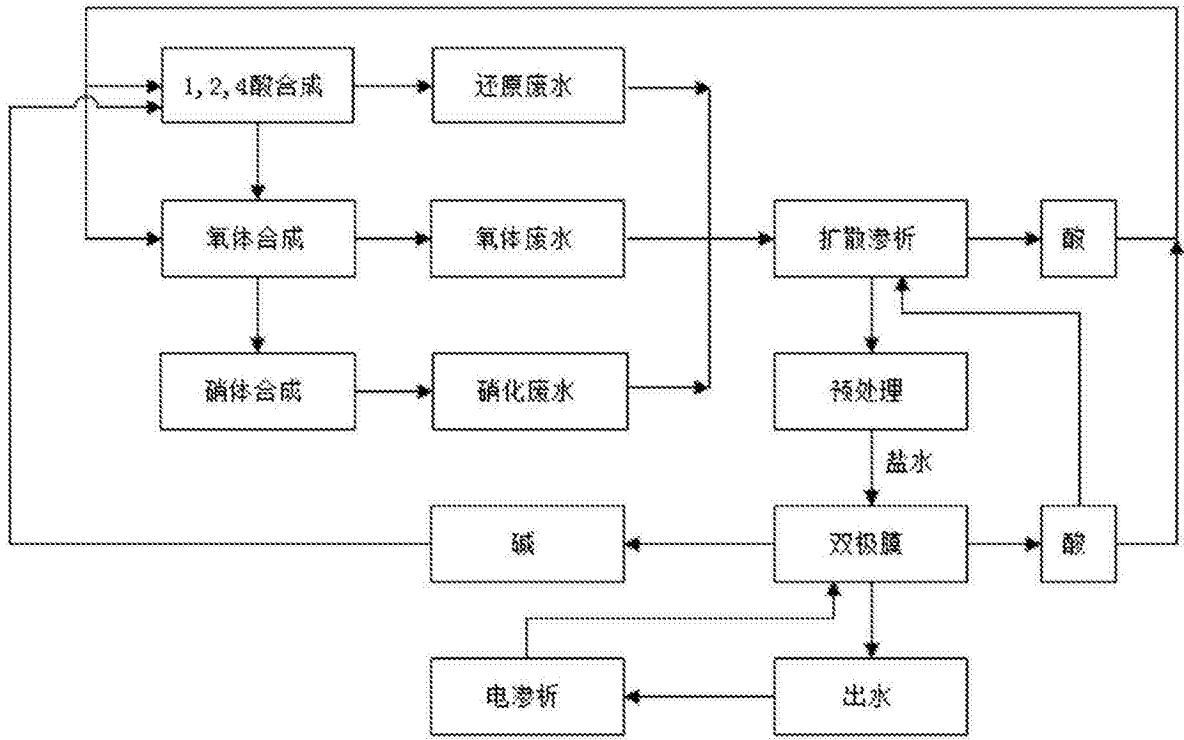


图1