

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910031041.6

[51] Int. Cl.

C02F 9/04 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
C02F 1/70 (2006.01)
C02F 1/52 (2006.01)
C02F 1/76 (2006.01)
C02F 103/36 (2006.01)

[43] 公开日 2009年9月16日

[11] 公开号 CN 101531430A

[22] 申请日 2009.4.22

[21] 申请号 200910031041.6

[71] 申请人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市汉口路22号

共同申请人 江苏南大戈德环保科技有限公司

[72] 发明人 李爱民 陆朝阳 范俊 戴建军
陈金龙 凌洪吉 李业文 杨尧
汪海萍 朱兆连 姜笔存 李汉雄
俞守业 闫蕾 徐鑫煤

[74] 专利代理机构 南京知识律师事务所
代理人 汪旭东

权利要求书1页 说明书4页

[54] 发明名称

一种混酸硝化废水生物毒性的解除方法

[57] 摘要

本发明公开了一种混酸硝化废水生物毒性的解除方法，属于有机化工废水处理的技术领域。本发明分为三个步骤：(1) 零价铁反应：将高浓度混酸硝化废水通入反应器，与反应器内的零价铁发生还原反应；(2) 高级氧化：将氧化剂加入经过零价铁反应的废水中，在充分混合的条件下进行氧化反应；(3) 混凝沉淀：将氧化后的废水 pH 值调节至弱碱性，加入混凝剂，进行充分的反应和沉淀，出水可进入生化系统。本发明可以有效降低废水的生物毒性，以满足后续生化的需要。采用本发明后，硝基苯类与苯胺类物质去除率在 95% 以上，COD 去除率在 50% 以上，BOD5 提高 80% 以上，B/C 比提高至 0.4 以上，生物毒性大幅下降。

- 1、一种混酸硝化废水生物毒性的解除方法，其步骤包括：
 - (A) 零价铁反应：将混酸硝化废水通入反应器，与反应器内的零价铁发生还原反应；
 - (B) 高级氧化：将氧化剂加入经过零价铁反应的废水中，在充分混合的条件下进行氧化反应；
 - (C) 混凝沉淀：将氧化后的废水 pH 值调节至弱碱性，加入混凝剂，进行充分的反应和沉淀，出水进入生化系统。
- 2、根据权利要求 1 所述的一种混酸硝化废水生物毒性的解除方法，步骤 (A) 中所述零价铁是指含碳量在重量百分比为 0.5%~5%的铁粉或铁构件。
- 3、根据权利要求 2 所述的一种混酸硝化废水生物毒性的解除方法，其特征在于可步骤 (A) 中零价铁反应在填料床、固定床或沸腾床中进行。
- 4、根据权利要求 1~3 中任一项所述的一种混酸硝化废水生物毒性的解除方法，其特征在于步骤 (B) 中所述氧化剂是指对芳香烃类具有氧化开环能力的氧化剂。
- 5、根据权利要求 4 中任一项所述的一种混酸硝化废水生物毒性的解除方法，其特征在于步骤 (B) 中所述氧化剂是双氧水、次氯酸钠或二氧化氯。
- 6、根据权利要求 1 或 2 或 3 或 5 中任一项所述的一种混酸硝化废水生物毒性的解除方法，其特征在于步骤 (C) 中 pH 值调节至 8~10。

一种混酸硝化废水生物毒性的解除方法

技术领域

本发明涉及有机化工废水处理方法,具体的说是一种混酸硝化废水生物毒性的解除方法。

背景技术

混酸硝化是一种非常重要的化工工艺过程,主要过程是利用硝酸作为硝化剂、硫酸等作为催化剂与芳香烃反应生成硝基芳烃,常见的硝基芳烃包括硝基苯、硝基甲苯、三硝基甲苯和硝基氯苯等,他们都是重要的化工原料,广泛应用于军工、医药、染料和聚氨酯材料等行业。

混酸硝化过程中产生一股色度高、成分复杂、可生化性差的废水,称为混酸硝化废水,当中含有大量硝基苯类、苯胺类、苯磺酸类、酚类等有机毒物,处理难度较大。发达国家一般采用汽提+热分解+氨蒸馏的预处理工艺,该工艺可大大提高废水的可生化性,但处理费用高昂,大规模应用有一定困难。

关于混酸硝化废水处理工艺的研究已成为国内外环境工程领域的一个研究热点。董建在《硝基苯废水治理技术的研究进展》一文(发表于《化学工业与工程》2008年第3期)的结论中指出:“目前,尚未出现具有显著经济和环境优势的突破性技术.....被认为具有良好发展前景的 SCWO 技术,其装置需要承受高温、高压和强腐蚀,在国内实现工业化尚需时日.....如何提高硝基苯废水的可生化性是解决这一问题的关键。”因此,开发高效廉价的预处理工艺,以解除生物毒性、提高可生化性,是该类废水能否得到有效治理的关键。

发明内容

1. 发明要解决的技术问题

针对现有混酸硝化废水处理存在的:(1)国外引进工艺的投资较大,处理废水的成本较高,难以推广应用;(2)常规工艺效率不高,有毒有害物质难以去除;(3)系统较为复杂,运行操作要求较高,稳定性有待改善。本发明提出一种混酸硝化废水生物毒性的解除方法,可以通过零价铁反应+高级氧化技术组合工

艺去除硝基苯类、苯胺类、苯磺酸类等有机毒物，提高废水的可生化性，为后续生化处理创造有利条件。

2、技术方案

本发明的技术方案如下：

一种混酸硝化废水生物毒性的解除方法，其步骤如下：

(1) 零价铁反应：将高浓度混酸硝化废水通入反应器，与反应器内的零价铁发生还原反应；

(2) 高级氧化：将氧化剂加入经过零价铁反应的废水中，在充分混合的条件下进行氧化反应；

(3) 混凝沉淀：将氧化后的废水 pH 值调节至弱碱性，加入混凝剂，进行充分的反应和沉淀，出水可进入生化系统。

上述步骤(1)中所述零价铁是指经过处理的含碳量重量百分比为 0.5%~5% 的铁粉或铁构件，零价铁反应器采用填料床、固定床或沸腾床等形式。

步骤(2)中所述氧化剂是指对芳香烃类具有氧化开环能力的氧化剂，为双氧水、次氯酸钠或二氧化氯等。

步骤(3)中 pH 值一般调节至 8~10。

3、有益效果

本发明的将零价铁技术、高级氧化技术和混凝沉淀技术相结合，构成高效物化预处理系统，降解混酸硝化废水中的有机物，降低废水中的有毒有害物质浓度，具有以下效果：将高浓度废水（COD > 5000mg/L，色度 > 10000 倍）中的硝基苯类、苯胺类和苯磺酸类有机物去除率在 95%以上，COD 去除率在 50%以上，BOD₅ 提高 80%以上，B/C 比提高至 0.4 以上，生物毒性大幅下降，经简单生化后可达标排放。本发明对于实现混酸硝化废水处理技术的低投资、低成本运行、高稳定性和硝化行业的可持续发展具有重要的学术意义和实践价值。

具体实施方式

以下通过具体实施例进一步说明本发明

实施例 1：

硝基甲苯生产（工艺为甲苯混酸硝化）废水（COD5000~7000mg/L，硝基

苯类浓度 500mg/L，苯胺类浓度 200mg/L，pH 值为 1.5~2.5，进水流量 10t/h）通入块状铁（含碳量 0.5%）填料床，反应停留时间为 4h；

出水进入氧化槽，在槽中连续投加二氧化氯溶液，停留时间为 4h，为提高混合效果，槽中采用空气搅拌。

出水调节 pH 值至 7.5，采用聚丙烯酰胺作为混凝剂，经 5h 沉淀后出水。

出水 COD 浓度在 2000mg/L~2500mg/L，去除率达到 60%，硝基苯类和苯胺类浓度分别约为 20mg/L 和 10mg/L，去除率均在 95%以上，废水 B/C 比由处理前的 0.1 提高至 0.41，经厌氧+好氧处理后出水达到国家一级排放标准。

实施例 2:

硝基苯生产（工艺为苯混酸硝化）废水（COD~7000mg/L，硝基苯类浓度 1000mg/L，苯胺类浓度 500mg/L，pH 值为 1.5~2.5，进水流量 50t/h）通入装有零价铁粉（含碳重量百分比为 2%）的机械搅拌反应釜，反应停留时间为 2.5h；

出水进入氧化槽，在槽中连续投加氧化剂量为 1.5%的双氧水溶液，停留时间为 2h，为提高混合效果，槽中采用空气搅拌。

出水调节 pH 值至 10，采用聚丙烯酰胺作为混凝剂，经 5h 沉淀后出水。

出水 COD 浓度约为 2000mg/L，去除率达到 70%，硝基苯类和苯胺类浓度去除率均在 95%以上，废水 B/C 比由处理前的 0.07 提高至 0.47，经厌氧+好氧处理后出水达到国家一级排放标准。

实施例 3:

硝基苯生产废水（COD~7000mg/L，硝基苯类浓度 1000mg/L，苯胺类浓度 500mg/L，pH 值为 1.5~2.5，进水流量 200t/h）通入装有零价铁粉（含碳重量百分比为 5%）的机械搅拌反应釜，反应停留时间为 1h；

出水进入装有填料的氧化塔，在塔中连续投加二氧化氯溶液，停留时间为 2h。

出水调节 pH 值至 8.0，采用聚丙烯酰胺作为混凝剂，经 3h 沉淀后出水。

出水 COD 浓度约为 2000mg/L，去除率达到 70%，硝基苯类和苯胺类浓度去除率均在 95%以上，废水 B/C 比由处理前的 0.07 提高至 0.40，经厌氧+好氧

处理后出水达到国家一级排放标准。

实施例 4

基本操作同实施例 1，只是出水调节 pH 值至 9.0，采用聚丙烯酰胺作为混凝剂，经 3h 沉淀后出水。处理效果基本相同。