



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107814362 A

(43)申请公布日 2018.03.20

(21)申请号 201711078832.5

(22)申请日 2017.11.06

(71)申请人 宁夏中盛新科技有限公司

地址 755000 宁夏回族自治区中卫市工业
园区

(72)发明人 王明和 郝新敏 王春敏

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限
公司 11245

代理人 关畅 王春霞

(51)Int.Cl.

C01B 17/94(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种从硝化废酸中回收硫酸的方法及装置

(57)摘要

本发明公开了一种从硝化废酸中回收硫酸的方法及装置。所述方法包括如下步骤：硝化废酸依次经吸附树脂吸附、脱色和膜分离得到含酸废水；所述含酸废水依次进入一效蒸发器A、二效蒸发器、三效蒸发器和四效蒸发器进行蒸汽逐级加热，即实现从所述硝化废酸中回收硫酸的目的。本发明方法解决了工业化硝化废酸难以回收高浓度硫酸，使其循环再利用，而通常采用中和或生产其他副产品的难题。本发明方法的工艺流程简单，成本低，产品纯度高，可直接得到浓度为96%以上的硫酸，硫酸的回收率达97%以上，回收的硫酸可供硝化生产工艺再次使用，资源既可得到循环、高效利用，又可保护环境。

1. 一种从硝化废酸中回收硫酸的方法,包括如下步骤:

硝化废酸依次经吸附树脂吸附、脱色和膜分离得到含酸废水;所述含酸废水依次进入一效蒸发器A、二效蒸发器、三效蒸发器和四效蒸发器进行蒸汽逐级加热,即实现从所述硝化废酸中回收硫酸的目的。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述吸附树脂为离子交换树脂。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于:采用活性炭进行所述脱色步骤;所述膜分离采用纳滤膜。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其特征在于:所述一效蒸发器A中的部分所述含酸废水溢流至所述一效蒸发器B中,然后依次进入所述二效蒸发器、所述三效蒸发器和所述四效蒸发器中。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:所述一效蒸发器A、所述一效蒸发器B和所述二效蒸发器蒸发出的水蒸汽经冷凝回收作为硝化洗水。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其特征在于:所述三效蒸发器和所述四效蒸发器蒸发出的水蒸汽经冷凝进入冷凝水储存池,作为洗涤水循环利用。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其特征在于:控制所述一效蒸发器A的条件如下:

加热室温度为88~130℃,蒸发室压力为25~38kPa。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法,其特征在于:控制所述二效蒸发器的条件如下:

加热室温度为116~136℃,蒸发室压力为16~28kPa;

控制所述三效蒸发器的条件如下:

加热室温度为145~163℃,蒸发室压力为9~18kPa;

控制所述四效蒸发器的条件如下:

加热室温度为170~212℃,蒸发室压力为3~12kPa。

9. 根据权利要求4-8中任一项所述的方法,其特征在于:控制所述一效蒸发器B的条件如下:

加热室处理温度为88~130℃,蒸发室内部压力为25~38kPa。

10. 一种从硝化废酸中回收硫酸的装置,包括依次连接的吸附树脂吸附塔、活性炭脱色塔和膜分离塔;

所述膜分离塔的液体出口依次与一效蒸发器A、二效蒸发器、三效蒸发器和四效蒸发器相连接;

所述一效蒸发器A的液体出口还与一效蒸发器B相连接;

所述一效蒸发器A、所述一效蒸发器B、所述二效蒸发器、所述三效蒸发器和所述四效蒸发器的蒸汽出口均与冷凝器相连接。

一种从硝化废酸中回收硫酸的方法及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种从硝化废酸中回收硫酸的方法，属于工业废酸处理领域。

背景技术

[0002] 2-硝基-4-乙酰氨基苯甲醚是生产分散染料及药物用重要中间体2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚的中间产物，国内外通常利用对氨基苯甲醚为原料，经酰化、硝化、还原工序生产2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚。在硝化工艺过程中，对乙酰氨基苯甲醚利用混酸进行硝化，经水洗涤、分离制得2-硝基-4-乙酰氨基苯甲醚，这个过程会导致大量的废酸液，含有高浓度的硫酸和大量的芳香族化合物。其中硫酸具有强腐蚀性，芳香族化合物大多具有致癌、致畸和致突变的性质，直接排放到环境中不仅对生态环境和人体健康造成极大危害，还会造成资源的浪费。

[0003] 目前，工业上废酸处理多采用废硫酸浓缩、高温裂解、萃取、中和处理、膜处理等方法，芳香烃类的混酸硝化生产产生的废酸液的治理回收在精细化工生产中也已很普遍。中国专利申请CN106276817A中，中国石油化工股份有限公司王培兰和邹宁芬，利用1,2-二氯乙烷对1,2,3-三氯苯硝化产生的废酸进行萃取，除去其中的有机物，然后再将废酸加以利用。这种方法虽可有效去除废酸液中的有机物，但处理后的废酸中还含有少量硝酸，且硫酸的浓度偏低，不能直接用于再硝化。中国专利申请CN105858627A中徐建帼等人对苯系物硝化废酸进行了回收利用，先将来自苯系物硝化反应过程的废酸与活性炭混合进行脱色处理，然后将脱色处理后的废酸加到间歇反应精馏塔中，加入硝酸钾，一定温度、压力下边进行反应边精馏操作，收集馏出液，即回收液。之后再向间歇反应精馏塔釜中加水，并用氢氧化钠调节pH值，趁热过滤，滤液自然冷却析出固体，即硫酸氢钾，母液进行回收套用。发明虽可对废酸进行有效利用，但不能用于再硝化工序，无法完成循环使用。中国专利申请CN104649910A杨树斌等人发明了《一种酸套用连续化硝化制备2,5-二氯硝基苯的方法》。其中硝化废酸先用对二氯苯萃取有机物，同时消耗其中的残留硝酸，萃取后的废酸浓缩后与硝酸配置混酸用于下批次硝化。此发明中，浓缩硫酸的浓度可达到90%。中国专利申请CN103214388A，浙江龙盛化工研究有限公司发明了《一种硝化废酸的回收利用方法》，此发明以对乙酰氨基苯甲醚与混酸硝化产生的硝化废酸母液为原料，通过通入氨气或加入液氨中和、冷却过滤、有机物分离、脱色氧化、浓缩结晶副产硫酸铵，分离的有机硝化物返回用作硝化原料，浓缩冷凝水回收用于硝化滤饼的洗涤；虽有效提高了硝化产物收率，实现了废酸资源综合利用，但同样没有达到使废酸硝化循环利用的目的。中国专利申请CN102936002A叶正芳等人发明了《从2,4,6-三硝基甲苯硝化废酸中回收高纯硫酸的方法及其应用》；发明指出，采用玻璃弹簧填料精馏塔对TNT硝化废酸进行分阶段精馏，不断去除废酸中水及大部分有机物杂质，提高硫酸的浓度和纯度，最终得到高纯硫酸；此发明直接可得到98%的高纯硫酸，硫酸回收率达90%，可供TNT硝化工艺再利用；但此种工艺方法由于选用玻璃弹簧填料精馏塔，只能进行实验室小批量、高纯度、强腐蚀性物料分离，而难以实现工业化大量废酸的回收利用。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种从硝化废酸中回收硫酸的方法及装置,具有成本低、工艺简单、适宜工业化大生产的特点。

[0005] 本发明中所涉及的硝化废酸指的是硝化反应所产生的废液,含有高浓度的硫酸和大量的芳香族化合物,如对乙酰氨基苯甲醚与混酸硝化产生的废液、6-氯-2,4-二硝基苯胺生产中产生的废液等。

[0006] 本发明所提供的从硝化废酸中回收硫酸的方法,包括如下步骤:

[0007] 硝化废酸依次经吸附树脂吸附、脱色和膜分离得到含酸废水;所述含酸废水依次进入一效蒸发器A、二效蒸发器、三效蒸发器和四效蒸发器进行蒸汽逐级加热,即实现从所述硝化废酸中回收硫酸的目的。

[0008] 所述的方法中,所述吸附树脂可为阴离子交换树脂,如大孔强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂;吸附温度为常温,吸附时间为达到吸附饱和为止;

[0009] 通过所述吸附步骤可除去大部分的有机物杂质。

[0010] 所述的方法中,采用活性炭进行所述脱色步骤;

[0011] 采用本领域中常规的活性炭即可,脱色温度为常温,脱色时间为废酸液颜色不再发生明显变浅为止。

[0012] 所述的方法中,所述膜分离可采用纳滤膜,如陶瓷纳滤膜;分离温度为常温。

[0013] 所述的方法中,在加热状态下,所述一效蒸发器A中的部分所述含酸废水溢流至所述一效蒸发器B中,然后依次进入所述二效蒸发器、所述三效蒸发器和所述四效蒸发器中。

[0014] 所述的方法中,所述一效蒸发器A、所述一效蒸发器B和所述二效蒸发器蒸发出的水蒸汽含有少量酸和有机物,经冷凝回收作为硝化洗水(即硝化产物洗涤用水)。

[0015] 所述的方法中,所述三效蒸发器和所述四效蒸发器蒸发出的水蒸汽经冷凝进入冷凝水储存池,作为洗涤水循环利用。

[0016] 所述的方法中,控制所述一效蒸发器A的条件如下:

[0017] 加热室温度可为88~130℃,具体可为100℃,蒸发室压力可为25~38kPa,具体可为35kPa;

[0018] 所述的方法中,控制所述二效蒸发器的条件如下:

[0019] 加热室温度可为116~136℃,具体可为120℃,蒸发室压力可为16~28kPa,具体可为25kPa;

[0020] 含酸废水经所述二效蒸发器处理后,硫酸浓度达到65~78%,如70%;

[0021] 控制所述三效蒸发器的条件如下:

[0022] 加热室温度可为145~163℃,具体可为150℃,蒸发室压力可为9~18kPa,具体可为15kPa;

[0023] 经所述三效蒸发器处理后,硫酸浓度达到75~85%,如83%。

[0024] 控制所述四效蒸发器的条件如下:

[0025] 加热室温度可为170~212℃,具体可为190℃,蒸发室压力可为3~12kPa,具体可为10kPa;

[0026] 经所述四效蒸发器处理后,硫酸浓度达到90~99%,如97%。

- [0027] 所述的方法中,控制所述一效蒸发器B的条件如下:
- [0028] 加热室处理温度可为88~130℃,具体可为110℃,蒸发室内部压力可为25~38kPa,具体可为35kPa;
- [0029] 含酸废水经所述一效蒸发器A/一效蒸发器B处理后,硫酸浓度达到47~68%,如47%。
- [0030] 可采用如下装置实现从硝化废酸中硫酸的回收,该装置的结构如下:
- [0031] 包括依次连接的吸附树脂吸附塔、活性炭脱色塔和膜分离塔;
- [0032] 所述膜分离塔的液体出口依次与一效蒸发器A、二效蒸发器、三效蒸发器和四效蒸发器相连接;
- [0033] 所述一效蒸发器A的液体出口还与一效蒸发器B相连接;
- [0034] 所述一效蒸发器A、所述一效蒸发器B、所述二效蒸发器、所述三效蒸发器和所述四效蒸发器的蒸发汽出口均与冷凝器相连接,用于将四效蒸发器蒸发出的水蒸汽冷凝;
- [0035] 经所述膜分离塔分离得到的固体废弃物进入固体废弃物回收装置;
- [0036] 所述装置还包括在负压下输送硝化废酸的真空压缩机。
- [0037] 本发明具有如下有益效果:
- [0038] 本发明实现了硝化废酸的处理和资源的综合利用,硝化废酸经吸附树脂吸附、后活性炭脱色、微滤膜分离;然后将含酸废水加热后,依次进入一效蒸发器A/一效蒸发器B、二效蒸发器、三效蒸发器和四效蒸发器,由蒸汽逐级加热,不断蒸发水分和有机物杂质,提高硫酸的浓度和纯度,最终得到高纯度、高浓度的硫酸。本发明方法解决了工业化硝化废酸难以回收高浓度硫酸,使其循环再利用,而通常采用中和或生产其他副产品的难题。本发明方法的工艺流程简单,成本低,产品纯度高,可直接得到浓度为96%以上的硫酸,硫酸的回收率达97%以上,回收的硫酸可供硝化生产工艺再次使用,资源既可得到循环、高效利用,又可保护环境。

附图说明

- [0039] 图1为本发明回收硝化废酸中硫酸的工艺流程图。

具体实施方式

- [0040] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。
- [0041] 下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。
- [0042] 本实施例以宁夏明盛染化有限公司6-氯-2,4-二硝基苯胺生产中的硝化废酸作为原料。
- [0043] 按照图1所示的流程回收硝化废酸中的硫酸。
- [0044] 将硝化废酸经沉降池沉降后,直接进入吸附树脂吸附塔进行常温下吸附,其中吸附树脂为D201大孔强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂,经吸附后的废酸进入活性炭脱色塔,常温下脱色达到平衡后,进入陶瓷纳滤膜分离塔,常温分离除去固体废弃物,废酸液经加热进入一效蒸发器A,一效蒸发器A加热室保持100℃,蒸发室压力保持35kPa左右,一效蒸发器A中的废酸在加热状态下部分溢流到一效蒸发器B中,一效蒸发器B加热室保持110℃,蒸发室压力保持35kPa左右。含酸废水经一效蒸发器A/B处理后,进入二效蒸发器,二效蒸发器的

加热室温度保持在120℃，蒸发室压力保持25kPa，含酸废水经二效蒸发器处理后，进入三效蒸发器，三效蒸发器的加热室温度保持在150℃，蒸发室压力保持15kPa，含酸废水经三效蒸发器处理后，进入四效蒸发器，四效蒸发器的加热室温度保持在190℃，蒸发室压力保持在10kPa，含酸废水经四效蒸发器处理后，硫酸浓度达到97%。

[0045] 上述回收处理过程中，经一效蒸发器A/一效蒸发器B处理后，硫酸浓度达到47%；经二效蒸发器处理后，硫酸浓度达到70%；经三效蒸发器处理后，硫酸浓度达到83%。

[0046] 上述回收处理过程中，一效蒸发器A/一效蒸发器B和二效蒸发器蒸发出的水蒸汽，含少量酸和有机物，经冷凝回收作为硝化洗水。

[0047] 上述回收处理过程中，三效蒸发器和四效蒸发器蒸发出的水蒸汽，经冷凝进入冷凝水储存池，作为工业洗涤水。

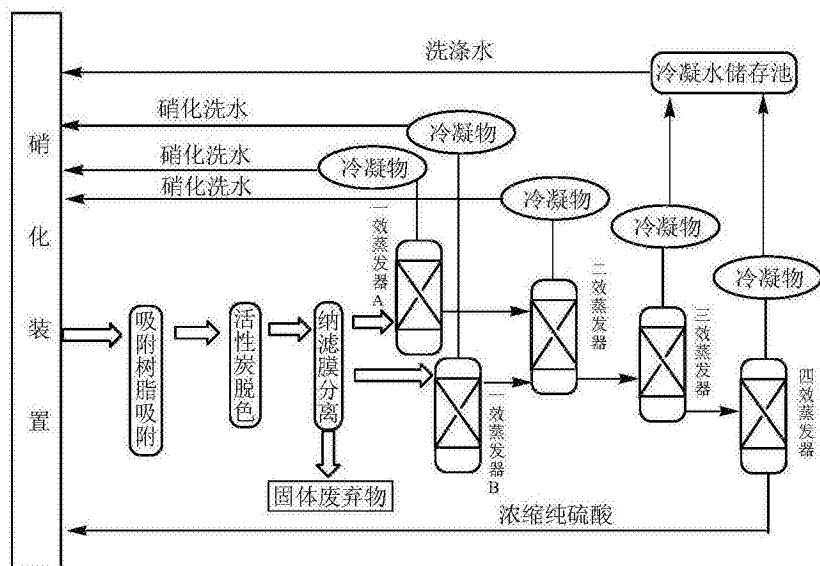


图1