

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C02F 1/72
C02F 1/28

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94103021.0

[45]授权公告日 2001 年 5 月 9 日

[11]授权公告号 CN 1065514C

[22]申请日 1994.3.19 [24]颁证日 2001.1.13
[21]申请号 94103021.0
[30]优先权
[32]1993.3.19 [33]US [31]033,597
[73]专利权人 气体产品与化学公司
地址 美国宾夕法尼亚州
[72]发明人 K·B·阿当斯 B·卡沙斯
S·B·彼得 J·E·肖韦克基
审查员 孟俊娥

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 齐曾度

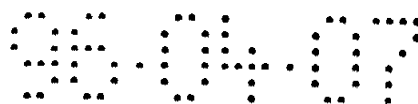
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 除去废水流中硝基芳族和硝基酚类化合物的分步处理方法

[57]摘要

一种将混酸法硝化芳族化合物工艺中产生的碱性废水流中除掉硝基芳族和硝基酚类化合物方法,包括:(a)将该含有硝基芳族和硝基酚类化合物的碱性废水流的 pH 调节至约 2—4.5;(b)使该酸性废水流在使多量硝基酚类化合物氧化的条件下与足量的过氧化氢和亚铁离子催化剂进行接触;(c)将该酸性、已氧化而减少硝基酚类含量的废水流调节其 pH 至约≥4;(d)将该废水流与一种碳吸附剂接触。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 一种从以混合酸工艺硝化芳香族化合物的方法中产生的碱性废水流中除去硝基芳族和硝基酚类化合物的方法，该方法包括调节含硝基芳族和硝基酚类化合物的碱性废水流的pH于大约2-4.5并在大部分硝基酚化合物有效氧化的条件下，使此酸化的废水流与足够的过氧化氢和亚铁离子催化剂接触，其特征在于，调节硝基酚含量已减少的酸性、氧化的废水流于 $\text{pH} \geq 4$ 并使此废水流与碳吸附剂接触。

2. 权利要求1的方法，其中氧化后的废水流在与碳吸附剂接触之前调节至 $\text{pH} \geq 4$ 。

3. 权利要求1的方法，其中每摩尔硝基酚类加入过氧化氢至少5摩尔。

4. 权利要求1的方法，其中每摩尔硝基酚类加入作为催化剂的亚铁离子 0.15-1 摩尔。

5. 权利要求1的方法，其中的碳吸附剂是活性炭。

6. 权利要求1的方法，其中废水中的每Kg硝基芳族化合物使用1-4Kg碳吸附剂。

7. 权利要求1的方法，其中每摩尔硝基酚类加入8 - 20摩尔过氧化氢。

8. 权利要求1的方法，其中碱性废水流的pH调节至 $\text{pH} \geq 4$ 和硝基酚类化合物的氧化被同时进行。

9. 权利要求1的方法，其中苯或甲苯以混合酸工艺硝化，在硝基酚类化合物有效氧化条件下使酸性废水流以每摩尔硝基酚化合物与8 - 20摩尔过氧化氢和0.15-1摩尔亚铁离子催化剂接触，和使酸性废水流以每Kg硝基芳族化合物与1 - 4Kg活性炭吸附剂接触。

95.04.07

10. 权利要求 9 的方法, 其中调节碱性废水流至 $\text{pH} \geq 4$ 和硝基酚类的氧化被同时进行。

说明书

除去废水流中硝基芳族和硝基酚类化合物的分步处理方法

本发明涉及从废水流中除去硝基芳族和硝基酚类化合物的方法。

由苯或甲苯以混酸进行硝化来生产硝基芳族化合物伴随有副产物硝基酚类生成。通常的除掉这类副产物的工业方法是用碱水溶液洗涤。所得碱水洗涤废液流中含有硝基酚类副产物，并且饱和了硝基芳族烃类。

在多数工业国家中，近来提出的要求是使排放到环境中的废水中，这些主要污染物硝基酚类和硝基芳族烃浓度低于1ppm(亚ppm级)。所规定的重要的污染物是2-硝基酚、4-硝基酚、4,6-二硝基邻甲酚、2,4-二硝基酚、2,6-二硝基酚、2,4-二硝基甲基、硝基苯。

US 4604214披露了从生产硝基芳族化合物的废水中除掉三硝基甲酚和苦味酸污染物的方法。该方法是将混酸工艺产生的粗品三硝基甲苯与碱介质接触，产生含水溶性硝基甲酚和苦味酸的碱洗水。将此碱洗水用足量的含水酸处理，使pH下降至3-4。然后，在能够将三硝基甲酚氧化成羧酸、硝酸和二氧化碳的条件下用过氧化氢和亚铁离子与上述含水介质接触。

US 4804480披露破坏废水中多硝基酚类及其盐类的方法，是在每摩尔多硝基酚0.002-0.7摩尔铁盐存在下，以每摩尔多硝基酚用至少2摩尔过氧化氢进行处理。在pH低于4和高于65℃温度，发生上述的破坏反应。

US 4925565披露的再加工含于硝化废水中的硝基酚类副产物的方

法，包括溶剂萃取、蒸馏回收溶剂、回收硝基酚残余物、将硝基酚残余物焚化。

焚化或者湿法空气氧化方法，对于有机物含量较低(约1%，重)的含水物料流而言在经济上站不住脚。大多数其他处理方法都涉及化学反应，例如，臭氧分解或用Fenton试剂(过氧化氢和亚铁离子)。随着该等重要污染物浓度开始接近所要求的低值，其化学反应速率急剧下降。为使重要污染物达到低的许可浓度，必须使用大量过量的化学试剂。

例如，应用Fenton试剂来氧化破坏含硝基酚类物料时，若目标浓度范围为10-100ppm时具有成本效益。然而，硝基芳族烃的氧化则效益低得多。在应用Fenton试剂的情况下为了将所有重要含硝基污染物达到亚ppm浓度所作的努力，要求使用太多量的过氧化氢，以致于其他与此不同的处理方法例如碳处理法的成本效益更优一些。

因此，碳吸附法是最为显而易见的处理技术。然而，作为另一项技术，其具有若干缺点。其一，为处理工业规模的含硝基芳族和硝基酚类化合物的碱性废水所需碳的量很大。碳处理法本身使得在硝基酚类被硝基芳族烃从碳上置换下来(色谱效应)之前，使进料中某些含硝基物质吸附在碳床上，亦即硝基酚类的吸附较弱。

由于受管制的硝基芳族烃要从碳床上置换硝基酚类(目前只有其中之四受管制)，一种显然的措施就是在将该碱性废水通入碳床之前，先将其中的硝基芳族烃除掉。此项除掉硝基芳烃的预处理涉及用适当的微生物使废水降解，或借助于冷却废水使硝基芳烃沉淀。

本发明不采用预处理废水以除掉硝基芳烃的方法，而是预处理废水以除掉硝基酚类。因此，本发明是从来自芳烃硝化工艺的废水流中有效地除掉硝基芳族和硝基酚类化合物的方法，是以分步方式先在低于4.5pH用亚铁离子和过氧化氢进行氧化，使硝基酚类被氧化，随后

是碳吸附。

本发明的目的是废水流经上述分步处理后，达到实质上完全除掉硝基芳族污染物，并且成本远低于两项技术单独实施的成本。本发明的方法可以以单位体积碳极高的有机物负荷来高效地除掉硝基芳族化合物，即单位体积碳处理更多的废水。

当把送入碳床的废水中的硝基酚类含量降低之后，使在把硝基酚类从床中置换出来之前，碳床的硝基芳烃的负荷意想不到地提高，在把硝基酚类氧化之后，针对硝基芳烃的碳容量的提高程度是非常意想不到的。

例如，在二硝基甲苯(DNT)工厂的工艺中，由于该氧化过程把相当大部分的硝基酚类氧化成为羧酸、硝酸和二氧化碳，该碱性废水流的总有机碳含量可以下降10-15%。然而，对于合并到一起的氧化后废水和其他不含硝基酚类的饱和酸性废水而言，其针对硝基芳族烃的碳容量至少是加倍，并可以增至3-5倍。因此，在碳处理之前，用亚铁离子和足够的过氧化氢(Fenton试剂)处理以氧化硝基酚类具有特殊的优点，因为Fenton试剂可以极经济地将硝基酚类的浓度降低到这样的程度，使得该氧化后废水再用碳处理变得非常高效。

本发明一具体方案提供一改进的方法，用于混酸法硝化芳族化合物产生的碱性废水中除掉硝基芳族和硝基酚类化合物。该方法包括：

(a) 将含有硝基芳族和硝基酚类化合物的碱性废水调节其pH2-4.5范围；

(b) 使该酸性物料流与足量的过氧化氢和亚铁离子在使硝基酚类大部分被氧化的条件下进行接触；

(c) 将氧化后已降低硝基酚类含量的废水的酸度调节至pH>大约4；

(d) 使该废水与碳吸附剂接触。

在硝基芳族化合的工业生产中，将芳族化合物例如苯或甲苯用浓硝酸和硫酸的混合物以液相进行硝化反应。在生产硝基芳族化合物时

，例如单硝基苯、单硝基甲苯、二硝基苯、二硝基甲苯，产生副产硝基酚类物质。此等硝基酚类通常包括硝基苯酚、硝基甲酚、二硝基或三硝基甲酚、苦味酸。此等是副反应所得的氧化副产物。这些副产物必须从硝化反应粗产物中除掉，为的是不产生环境不许可的废水流。有必要从这些芳族产物中除掉副产物，因为人们相信硝基酚类的存在对于其后硝基还原反应的催化剂有干扰。

在硝化工艺中，反应产物从硝化反应器移出，送入分离器，使有机相与水相分开。然后使粗品硝化芳族化合物与稀的含碱水溶液接触，将硝基酚类转化为水溶性盐，于是成为有机相和碱性含水相，后者含有硝基酚的盐和其他氧化副产物。适用于将硝基酚类转化成水溶性盐的碱包括：碳酸钠、氢氧化铵、氢氧化钠、碳酸氢钠、氢氧化钾、以及其他类似的碱。该碱的水溶液浓度一般为约1-10%（重量）。

粗品硝基芳族产物与碱水溶液接触的温度约25-80℃，压力约1-5大气压。一般，采用70℃和常压，这是将硝基酚类转化为水溶性盐的最方便途径。然而，温度和压力对于此反应都不是十分重要的。

粗品硝基芳族产物经过碱水处理之后，形成有机层和含水层。用盐析法分离，留下顶部的含水层，其含有硝基苯酚、二硝基苯酚、二硝基甲酚、三硝基苯酚、三硝基甲酚的水溶性盐。其碱水相还饱和了单硝基-和二硝基芳烃例如硝基苯和2,4-和2,6-二硝基甲苯。为使碱处理达到最高效，其碱水介质在与处理后的有机相分开后常常再循环而与另外的粗品硝基芳族产物接触，以使含水相中该水溶性盐的浓度提高，使未反应碱的含量降低。重要的是，该碱水相的再循环还使饱和的硝基芳族产物损失到含水相的量减小，这是因为溶解的硝基酚盐的量增加所带来的盐析效应。一般，将与有机相分离而得到的碱水相进行再循环，直至其碱金属盐浓度达到约0.1-1.5%（重量）为止，通常为0.3-1.2%（重量）。

当该含水介质中的水溶性硝基酚盐的浓度达到所要的浓度，将至少一部分含水相分离出来，供进一步酸处理，所用条件足以使其pH下降至低于约4.5，以供与氧化剂反应之用，优选降至pH约2-4。降低pH可以加入无机酸如硝酸或硫酸，因为这两种酸都可以从硝化工艺的废酸中取得；然而，任何无机酸都可满足要求。此次加酸温度约25-80℃，压力1-5大气压，一般用25-30℃，用常压。虽然有些酚类物质的氧化可以在pH高达5时进行，但在此条件下不能氧化三硝基甲酚。

在多数的硝基芳族产物的碱洗水中，水溶性硝基酚盐浓度高到这样的程度，若是在与Fenton试剂反应之前把pH降低，将有较多硝基酚类物质沉淀。因此，pH调整应在向氧化反应器中加入过氧化氢的同时来进行，这是本发明特别优选的方案。

因此，碱洗水通常保留在高pH(7-10)，并且与Fenton试剂一起连续地送入反应器，同时反应器中pH保持在3。有时甚至要求加入苛性碱，因为在氧化时产生的硝酸和有机酸的量大。优选采用连续氧化，因为可保持恒定的pH，达至最佳氧化速率和最佳的氧化剂利用。这要在pH大约3时达到。

在氧化时，向废水中加入含有过氧化氢和亚铁源的Fenton试剂。在加热条件下(例如70-90℃)，特别是三硝基甲酚和三硝基苯酚在约30-60分钟内氧化成为硝酸、二氧化碳和羧酸。一般，适于上述氧化的温度为40-100℃，优选60-90℃，适用压力0.5-5大气压，优选1-2大气压，适宜时间0.5-1.5小时。

本方法使用任何工业来源、任何浓度的过氧化氢，其用量应足以使该硝基酚类的很大部分发生氧化，例如每摩尔硝基酚至少5摩尔过氧化氢。过氧化氢用量无上限，但从该氧化剂的成本效益讲，每摩尔硝基酚约25摩尔过氧化氢可能是上限。优选限制在8-20摩尔，最优选10-15摩尔过氧化氢，每摩尔硝基酚类物质。

在本方法中，为破坏硝基酚类使用任何可发生过氧化氢的化学品都是可以接受的。

用于催化硝基酚类氧化的亚铁离子可由任何水溶性亚铁盐提供，最典型的是硫酸亚铁或硫酸亚铁铵。亚铁离子的需量为每摩尔硝基酚约0.15-1摩尔，优选0.25-0.75摩尔。

US 4604214, 4804480记载了更详细的应用过氧化氢和铁离子除掉废水中硝基酚类物质的方法，并作为本文的参考文献。

然后，将这阶段的酸性、氧化后的废水按需要调节其pH至 >4 ，并通过碳床，优选使用活性炭，从而将废水流中余下的实质上全部未氧化硝基酚和全部硝基芳族烃除掉。床中碳的量应为废水中每Kg硝基芳族物质约1-4Kg碳。废水与碳床的接触的适当条件为25-90℃，优选25-50℃，压力1-5大气压，优选1-2大气压。

本发明使吸附硝基芳族烃的碳容量达到意想不到的提高。碳容量可以两种方式量度：(1) 碳上吸附的有机物的量(重量/重量)；(2) 一定量的碳所处理的废水量(体积/重量)。在考虑活性炭再生的情况下，一般有机物负荷量是受注意的参数。在关系到废水处理中从操作角度考虑碳的性能时，注意的是单位碳量所处理的废水体积。上述两种量度之间的关联如下；

在给定浓度，一定体积废水含有一定量的有机组分。例如，若有5g碳可满意地处理(即符合排放限值)1升含量为1000mg有机物/升的废水，则5g碳吸附了1g有机物，或其负荷为0.2g有机物/g碳。若是在预处理步骤中选择性地除掉废水中10%的有机物，同样5g碳可满意地处理2升含量为900mg有机物/升的废水，则这些碳(5g)吸附了1.8g有机物，或其负荷为0.36g有机物/g碳，亦即由废水中有机物减少10%而达到80%的碳容量增加。这种处理更多量的废水中更多量有机物的能力，导致碳吸附剂上更高的有机物负荷。

以下的实例中, 表中所列是简化假定全部有机碳(TOC) 被吸附。

实例1

在375ml 带搅拌反应瓶中, 加入对硝基苯工厂反应产物处理的单硝基苯(MNB) 碱性洗涤水。瓶中物由两个不锈钢叶轮进行搅拌, 在反应瓶夹套通热水而升温至65℃。开动4个进料泵, 各泵送料如下:

含硝基酚可溶性盐的MNB碱性洗涤水, 13.0g/分;

5%(重量) 的硫酸亚铁七水合物水溶液, 0.24g/分;

过氧化氢水溶液, 10%(重量), 0.49g/分, 于是 H_2O_2 /硝基酚的重量比为1.17:1;

2%的氢氧化钠水溶液, 0.25g/分, (由pH控制仪控制, 调定至pH=3.0)。

待反应器中达到稳态后, 收集反应器流出液, 进行碳吸附研究。取样进行硝基苯气相色谱分析和硝基酚高效液相色谱分析(GC和HPLC), 所得结果见表1。

表 1

用Fenton 试剂除掉MNB碱性洗涤水中的有机物

化合物	浓 度 (ppm)		%
	原来碱性洗涤水	反应器流出液	
硝基苯	288	97	66
2,4-二硝基苯酚	2249	339	85
苦味酸	976	109	89
总有机碳*	1320	1199	9

*总有机碳(TOC): 全部有机物中碳量的量度。例如, 由于硝基酚

中有氮及氧原子，其分子中有机碳的量远小于100%。这导致硝基酚的ppm数据大于TOC的ppm。

实例2

按实例1的相似方式，对甲苯硝化反应产物处理所得的单硝基甲苯(MNT)碱性洗涤水进行如前的处理。各进料的情况为：

含硝基酚盐和二硝基甲酚盐的MNT碱性洗涤水，13.1g/分；

5%(重量)的硫酸亚铁七水合物水溶液，0.18g/分；

过氧化氢水溶液，10%(重量)，0.36g/分， H_2O_2 /硝基酚和二硝基甲酚的重量比，2.40:1；

5%的硫酸水溶液，0.60g/分(由pH控制仪控制，调定到pH=2.7)。

表 2

用Fenton试剂除掉MNT碱性洗涤水中的有机物

化合物	浓度 (ppm)		%
	原来碱性洗涤水	过氧化氢处理后	
单硝基甲苯	323	23.7	71
二硝基邻甲酚	82.8	14.4	83
二硝基对甲酚	980	166	83
总有机碳	772	791	~0*

*不同的起始样品有不同的硝基酚污染物初始浓度---实验室操作的人为结果。

实例3

将MNB碱性洗涤水泵送通过19.1×1.27cm不锈钢管，内填充有24g活性炭粒。对该碳床流出液取样，每15分钟取一次，供分析。表3示

出分析结果，包括实例1的原来MNB碱洗涤水和其过氧化氢处理后的水。表中所示“突破”意指各污染物含量超过0.5ppm的浓度。

表 3
MNB 碱洗涤水的活性炭处理

化合物	发生“突破”之前的处理量(ml)		提高%
	原来	H ₂ O ₂ 处理后	
硝基苯	750	1200	60
2-硝基苯酚	600	2100	250
4-硝基苯酚	1500	1800	20
2,4-二硝基苯酚	450	1650	270
苦味酸	450	750	70
每5g 碳除掉的有机物, g *	0.59	1.84	210

* 基于受管制化合物超过“突破”量时所处理的最小量。

对于2,4-二硝基酚: 450ml (未处理) 和1650ml (已处理)。苦味酸目前未受管制。

在实例1中，过氧化氢处理使有机物含量由1320mg TOC/升降至1199mg TOC/升，降低约9%。表3示出由5g 碳床能处理的废水量增加270% (1650ml 对450ml，基于受管制化学物质的最低量)。若计算氧化预处理后减少的有机物含量在内，5g 碳床处理的有机物负荷的净增加为230%。

实例4

按实例3的方式，将粗品MNT碱洗涤水以及实例2的过氧化氢处理MNT碱洗涤水进行活性炭处理。表4示出结果。“突破”的意义同前。

表 4
MNT碱洗涤水的活性炭处理

化合物	发生“突破”之前的处理量, ml		
	原来	H ₂ O ₂ 处理后	提高%
单硝基甲苯	1350	>3300	>145
4,6-二硝基邻甲酚	1800	>3300	>85
2,6-二硝基对甲酚	1050	2550	140
每5g碳除掉的有机物, g*	0.81	2.05	150

*基于受管制化合物超过“突破”量时所处理的最小量。

对于4,6-二硝基邻甲酚: 1800ml (未处理); >3300 (已处理)。

2,6-二硝基对甲酚, 目前未受管制。

实例5

向315g二硝基甲苯(DNT)碱洗涤水(含硫酸亚铁铵为 5.37×10^{-3} M), 于70℃加入12.2g 30%的过氧化氢(过氧化氢对有机碳重量比8.06:1), 同时搅拌。连续加入8g 2N氢氧化钠, 使pH保持在3.4-3.5。结果示于表5, 将所得产物用于实例6。

表 5
用 Fenton 试剂除掉 DNT碱洗涤水中的有机物

化合物	浓度, ppm		
	原来的碱洗涤水	过氧化氢处理后	提高%
2,4-二硝基甲苯	425	227	35
2,4-二硝基苯酚	1.41	ND	100

4,6-二硝基邻甲酚	8.01	0.268	97
4-硝基苯酚	2.62	0.258	90
2-硝基苯酚	3.48	3.69	-6*
总有机碳	14.40	11.51	20

*表示由于其他硝基酚类分解而有化合物生成，或由于分析误差而出现。

实例6

按实例3的方式，将实例5的原来的和 H_2O_2 处理后的DNT碱性洗涤水(调节至pH=4.0)进行活性炭处理。结果示于表6。

表 6

DNT 碱洗涤水的活性炭处理

发生“突破”前的处理量, ml

<u>化合物</u>	<u>原来</u>	<u>H_2O_2 处理后</u>	<u>提高%</u>
2,4-DNT	2910	3841	32
2,4-硝基苯酚	3259	>4540	40
4,6-二硝基邻甲酚	2910	>4540	60
4-硝基苯酚	2794	>4540	60
2-硝基苯酚	2910	>4540	60
每5g 碳除掉的有机物, g*	4.0	>5.20	>31

*见表4的相同解释。

对于4-硝基苯酚, 2794ml (未处理); >4540ml (处理后)。

2,4-二硝基甲苯目前未受管制。

过氧化氢处理使有机物含量由1440 mg TOC/升降至1151 mg TOC/升，下降约20 %。由5 g 碳床可处理的废水量增加 >60 % (>4540 ml 对2794 ml，基于受管制化学物质的最低量)。若计算氧化预处理后减少的有机物含量在内，5 g 碳床处理的有机物负荷的净增加为30 %。

工业应用

本发明提供从废水流中实质上完全除去硝基酚类和硝基芳族物质的方法，从而不会向环境中排放不许可的水流。