



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102307820 B

(45) 授权公告日 2013.06.19

(21) 申请号 201080007196.7

*C02F 1/66* (2006.01)

(22) 申请日 2010.01.27

*C02F 101/38* (2006.01)

(30) 优先权数据

102009007761.8 2009.02.06 DE

(56) 对比文件

US 6100382 A, 2000.08.08, 说明书第3栏第56行至第4栏第12行, 25-36行, 第15栏第10-15行, 第20-21行, .

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011.08.05

US 6100382 A, 2000.08.08, 说明书第3栏第56行至第4栏第12行, 25-36行, 第15栏第10-15行, 第20-21行, .

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/000463 2010.01.27

US 4525283 A, 1985.06.25, 实施例1, 16-18.

(87) PCT申请的公布数据

W02010/089043 DE 2010.08.12

CN 1907888 A, 2007.02.07, 说明书实施例1-2.

(73) 专利权人 拜耳材料科技股份有限公司

地址 德国莱沃库森

审查员 邹卫兵

(72) 发明人 A·K·劳施 C·布洛赫尔

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

司 31100

代理人 陈哲锋

(51) Int. Cl.

*C02F 9/04* (2006.01)

*C02F 1/70* (2006.01)

*C02F 1/72* (2006.01)

*C02F 1/28* (2006.01)

*C02F 11/08* (2006.01)

*C07C 205/06* (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

废水处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种处理含硝基芳族化合物和硝基羟基芳族化合物的废水(如源自硝基芳族化合物生产或硝基羟基芳族化合物生产的废水)的方法,所述方法为两步法,包括预还原和湿法氧化。

1. 一种处理含硝基芳族化合物和 / 或硝基羟基芳族化合物的废水的方法, 其特征在于, 在第一步中, 所述废水与在废水中为非成盐形式的有机还原剂混合, 且在还原条件下处理, 以及在第二步中, 将所述第一步得到的废水酸化并用氧化剂氧化, 所用的在废水中为非成盐形式的有机还原剂为泥煤、褐煤和 / 或硬煤。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 氧用作所述氧化剂。

3. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述第二步在反应器中进行, 酸直接加入所述反应器中, 且氧化作用在所述反应器中进行。

4. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 在碱性条件下进行所述第一步。

5. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述含硝基芳族化合物和 / 硝基羟基芳族化合物的废水源自硝基苯或二硝基甲苯的生产。

## 废水处理方法

[0001] 本发明涉及一种处理含硝基芳族化合物和硝基羟基芳族化合物的废水的方法,例如生产硝基芳族化合物产品或硝基羟基芳族化合物所产生的废水。

[0002] 硝基芳族化合物(nitroaromatics)和硝基羟基芳族化合物(nitrohydroaromatics)有杀菌作用和/或很差的生物降解性。因此它们不能排放到环境,也不能以高浓度输入生物污水(effluent)处理厂中。因此,这种废水必须经过加工工程处理(processing engineering treatment)才能流入生物污水处理厂。

[0003] 现有技术揭示了许多降解水性溶液中的硝基芳族化合物和硝基羟基芳族化合物的加工工程解决办法,但这些解决办法都有很多缺点。

[0004] 专利申请 DE2818680A1 公开了一种处理含硝基羟基芳族化合物的废水的方法,其特征是在排除空气和氧气的情况下,将含硝基羟基芳族化合物的废水在加压条件下加热到 150°C 和 500°C 之间的温度。50 至 350 巴为优选的压力范围。此方法中,有利的是废水中包含以水溶性盐的形式存在的硝基羟基芳族化合物,此种盐可在碱性环境中形成。此方法的缺点是需要高压,当该方法持续进行时,由于需要提供合适的泵并使之工作,从而提高了成本。也必需永久加热以维持所需的温度。此方法的另一个缺点是该方法不能降低废水中亚硝酸根离子的含量,相反地,如专利 DE2818680A1 的实施例所述,亚硝酸根离子的含量至少会保持恒定(实施例 4),但也可能为之前的两倍(实施例 2)。亚硝酸根(nitrite)离子同样是杀菌的,并且生物污水处理厂只能接受有限浓度的亚硝酸根离子。

[0005] 专利申请 EP503387B1 公开了一种处理含芳族硝基化合物的废水的方法,所述废水来自硝基苯生产厂,所述方法为在温度为 180 至 350°C、压力为 40 至 250 巴的条件下用硝酸进行处理。该处理将硝基羟基芳族化合物的含量降至 1ppm 以下,同时 TOC(有机碳总量)降解了 95% 以上。

[0006] 此方法的缺点为必需的操作条件和硝酸的使用,增加了废水中硝酸盐的含量。

[0007] 专利申请 EP1132347B1 公开了一种方法,其中,来自硝基芳族化合物合成的废水首先浓缩至接近或高于硝基羟基芳族化合物的溶解度,然后进行热降解处理,所述热降解处理优选在水的超临界条件下进行。此方法的操作要求在水的临界压力和临界温度以上的条件。水的临界压力为 218.3 巴,临界温度为 374.1°C(化学物理手册,编辑 R. C. Weast, CRC 出版社, Boca Raton, 第 66 版, 1985 年, F-64 页, 表 2)。在此种条件下操作废水处理设备需要高成本。

[0008] 任何使用过氧化氢作氧化剂的方法也会提高成本。此时二价铁通常在酸性条件下作为催化剂使用。该法被称作芬顿氧化(Fenton oxidation)。该法去除硝基芳族化合物的效果已经得到证明(例如 E. Chamarro, A. Marco, S. Esplugas(2001):利用芬顿(Fenton)试剂提高有机化学生物降解能力(Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability)。水研究(Water Research),第 35 卷,第 4 期,1047-1051 页,或专利申请 EP22525B 1 或专利申请 EP360989B1)。与上述方法相比,该方法的优点在于在没有施加压力且在环境温度条件下就可进行。然而,所用的氧化剂过氧化氢成本很高,且废水中硝基芳族化合物或硝基羟基芳族化合物的含量更高时成本更高。另外,此方法的特征是提高

了催化活性铁的用量,导致形成数量可观的淤泥,处置淤泥又会增加额外成本。因此使用过氧化氢作为氧化剂的方法不适用于相对严重污染的废水,例如来自硝基芳族化合物生产或硝基羟基芳族化合物生产的废水。

[0009] 专利申请 DE3316265C2 公开了一种污染的废水中的有机物质的湿法氧化法,所述方法包括在存在氧化还原体系(例如铁离子)以及同时存在助催化剂(例如苯醌、萘醌或对氨基苯酚)的情况下在高温和加压条件下用氧气进行处理。湿法氧化在 pH 值为 1-4 的酸性环境、50 至 200℃ 的温度和 1 至 60 巴的压力条件下进行。

[0010] 该文献的实施例 17 描述了氧化所需的助催化剂也可通过用碱处理褐煤得到,条件是在氧化步骤中褐煤依然保留在反应混合物中。实施例 18 描述了硬煤处理的相同方法。

[0011] 而且,该文献描述了可向包含具有氧化作用的物质(例如硝基芳族化合物)的废水中加入还原剂(如肼、二氧化硫、硫化钠或碎铁片),以将实施例中提到的硝基芳族化合物转化成胺。该还原需在上游方法步骤中进行(如该文献实施例 16 提到的方法),其中硫化钠用作还原剂。所述情况下,硝基芪酸(nitrostilbene acid)合成中产生的废水用氢氧化钠溶液调 pH 至 12,与 2g/L 硫化钠混合,在无氧条件下于 140℃ 保持 30 分钟。接着废水在硫酸铁(II)存在下,在 180℃、氧分压为 5 巴、pH 为 2 的条件下氧化。处理 90 分钟后 DOC(溶解有机碳)的值大约降低了 80%。

[0012] 然而,使用专利申请 DE3316265C2 提到的还原剂有缺点,因为所述还原剂(肼、硫化物、亚硫酸盐)很贵和/或会引入额外的盐含量(硫酸盐、金属离子)从而污染废水。然而,相比于现有技术,该法确实有些优点,因为该法可在低压和低温条件下降解废水中的有机化合物。

[0013] 因此本发明的目的在于提供一种操作可靠、简单和经济的处理含硝基芳族化合物和硝基羟基芳族化合物的废水的方法,此法的显著特点在于其操作条件是经济的,并且此法确保处理后的废水可排放到生物污水处理厂。

[0014] 人们惊奇地发现,如果处理废水的方法按两步进行(在第一步中,硝基芳族化合物和硝基羟基芳族化合物用便宜的、非成盐形式的还原剂还原(即氢化),在第二步中,第一步得到的反应混合物在酸性环境中用氧进行铁催化的湿法氧化),可成功处理含硝基芳族化合物和硝基羟基芳族化合物的废水,从而达到本发明的目的。

[0015] 本发明涉及一种处理含硝基芳族化合物和/或硝基羟基芳族化合物的废水的方法,其特征是,在第一步中,废水与有机还原剂混合(所述有机还原剂在废水中是非成盐形式的),并在还原条件下处理,随后在第二步中,将第一步得到的废水酸化并用氧化剂氧化。

[0016] 人们发现,只在碱性环境中用氧进行铁催化的湿法氧化不足以令人满意地降解硝基羟基芳族化合物(对比例 1),并且不能在酸性环境下用氧进行铁催化的湿法氧化,因为在酸性条件下,硝基羟基芳族化合物沉淀为固体,并且所述固体可能爆炸(对比例 2)。如 DE3316265C2 所述,若硝基羟基芳族化合物用例如亚硫酸钠进行化学还原,可将硝基羟基芳族化合物用氧在铁催化的湿法氧化下成功地完全去除(对比例 3)。

[0017] 为了避免使用亚硫酸钠(因为亚硫酸钠价格较贵且会引入硫酸盐),人们发现可用更便宜的辅助物质(如碎铁片和褐煤)。用碎铁片(其已知是还原剂),预还原使硝基羟基芳族化合物的含量降低了 64%。然而,人们惊奇地发现,如果提高温度(优选为 120 至 200℃)进行预还原,褐煤在碱性环境下也可用作还原剂以还原硝基羟基芳族化合物。使用

褐煤可将硝基羟基芳族化合物的含量降低 86% (对比例 4)。

[0018] 如果将含硝基羟基芳族化合物的废水的用氧进行的铁催化的湿法氧化与碱性环境下褐煤的预还原废水联用,硝基羟基芳族化合物可被成功地完全降解(本发明的实施例 5)。此处褐煤的显著特点是,其为便宜的催化剂且不会增加废水的盐含量,因为它本身是可生物降解的。此处硝基芳族化合物或硝基羟基芳族化合物中的氮转化为对细菌无害的化合物(主要为铵)。不会形成亚硝酸盐;完全相反的是,废水中本来存在的亚硝酸盐也同样转化了(本发明的实施例 6)。

[0019] 因而,处理含硝基芳族化合物和/或硝基羟基芳族化合物的废水的优选方法的特征是,在第一步中,废水与泥煤、褐煤和/或硬煤混合并在还原条件下处理,在第二步中,接着将第一步中得到的废水酸化并用氧化剂氧化。

[0020] 含硝基芳族化合物和/或硝基羟基芳族化合物的废水来自硝基芳族化合物的生产,例如苯硝化得到硝基苯的生产或甲苯硝化得到二硝基甲苯的生产。这种废水通常为碱性溶液,因为硝基羟基芳族化合物以盐的形式溶解在碱性环境中的水性介质里。这种含硝基芳族化合物和/或硝基羟基芳族化合物的碱性废水与还原剂混合,优选加热到温度为 80 至 200°C,更优选温度为 120 至 200°C,并在此温度范围维持 5 分钟至 5 小时的停留时间,优选 15 分钟至 3 小时。废水的加热温度优选在停留时间内保持恒定。本发明所用的还原剂是非成盐形式的还原剂,优选泥煤(peat)或如褐煤、硬煤的煤,特别优选普通级褐煤。所述特别优选的普通级褐煤的价格便宜,并且本方法排放的任何残留物都可引入生物污水处理厂。还原剂相对于废水体积的浓度优选为 1 至 200g/L,特别优选为 5 至 50g/L。

[0021] 优选用作还原剂的泥煤、褐煤或硬煤的种类随它们的煤化程度而不同,所述煤化程度由挥发性组分的含量决定并按所述次序降低。普通级褐煤(如木质煤)相应地包含 50 至 60 重量%比例的挥发性组分,硬褐煤中挥发性组分含量为 45 至 50 重量%,而不同等级的硬煤中挥发性组分含量少于 45 重量%。泥煤特征性的挥发性组分含量高于 50 重量%,与褐煤相反,泥煤还含有游离的纤维素(Römpf Chemielexikon Online 2008,Georg Thieme Verlag,Stuttgart,标题字(headwords)“Torf”[=“peat(泥煤)”和“Kohle”[=“coal(煤)”])。]

[0022] 第一步(预还原)中所得的废水被中和并用过量酸酸化。可用无机酸进行酸化,优选硫酸,但也可以用有机酸。优选使用的有机酸为醋酸或草酸,这两种酸本身都容易生物降解。也可用多种酸的混合物进行酸化。

[0023] 酸化后,第二步中用氧化剂进行氧化。这步优选用氧进行铁催化的湿法氧化。所以,酸化的废水流与催化剂(优选硫酸铁(II))混合,并引入氧化反应器,在氧化反应器中,废水优选在 100 至 250°C、更优选在 160 至 220°C 用含氧气体(优选空气,更优选工业级纯氧)处理 5 至 180 分钟、优选 30 至 60 分钟。优选使用气泡柱或多个并联或串联的气泡柱作为氧化反应器。

[0024] 依照本发明的方法处理的废水中硝基芳族化合物、硝基羟基芳族化合物和亚硝酸盐的含量降至可直接排放到适当的用于生物纯化的污水处理厂的程度。

## 实施例

[0025] 用于以下实施例的废水的类型为来自于硝基芳族化合物生产(如硝基苯生产)的

废水。这种废水不含硝基芳族化合物,却含有大量硝基羟基芳族化合物,此种特定情况下,所述硝基羟基芳族化合物一律为硝基苯酚族的,它们的化学名称缩写如下:

[0026] 2-NP :2- 硝基苯酚

[0027] 4-NP :4- 硝基苯酚

[0028] 2,4-DNP :2,4- 二硝基苯酚

[0029] 2,6-DNP :2,6- 二硝基苯酚

[0030] 2,4,6-TNP :2,4,6- 三硝基苯酚,通用名:苦味酸

[0031] 废水中硝基苯酚的含量由高效液相色谱(HPLC)分析检测。适于此目的的一种方法见贝劳力(Belloli)等的例子(R·贝劳力;B·巴莱蒂;E·波尔扎克兹尼;S·梅纳蒂;M·奥尔兰蒂;B·雷东尼“利用高效液相色谱检测大气中有毒硝基苯酚”,《色谱期刊A》(Journal of Chromatography A),846卷,1999年,277-281页)。

[0032] 对比例1:碱性环境下无预还原的湿法氧化

[0033] 将4L来自于硝基芳族化合物生产的废水(强碱性的)置于实验室搅拌容器中,并逐渐升温至200°C。还加入氧气到最高达20巴的总压。3小时后,将废水冷却并检测硝基芳族化合物的浓度。如表1所示,无预还原的湿法氧化只能达到62%的硝基苯酚降解。

[0034] 表1

[0035]

	2-NP mg/kg	4-NP mg/kg	2,4-DNP mg/kg	2,6-DNP mg/kg	2,4,6-TNP mg/kg	总硝基苯酚 mg/kg
处理前的 废水	1440	106	7756	1416	376	11094
处理后的 样品	367	80	3011	681	72	4211

[0036] 对比例2:酸性环境下无预还原的湿法氧化

[0037] 将1L来自于硝基芳族化合物生产的废水(强碱性的)在大烧杯中与硫酸混合以将废水中和并酸化。产生了由固体硝基羟基芳族化合物组成的白色沉淀。因为无法排除这些固体的爆炸危险,出于安全考虑湿法氧化没有进行。

[0038] 对比例3:用亚硫酸钠(无机的)进行预还原和湿法氧化

[0039] 4.5L来自于硝基芳族化合物生产的废水与270g亚硫酸钠混合,置于实验室搅拌容器中,并在70°C保持1小时。随后,4L用这种方式处理的废水与67mL硫酸和6g硫酸铁(II)七水合物混合。接着,温度逐渐升至200°C并加入氧气至总压最高达20巴。3小时后,将废水冷却并检测硝基芳族化合物的浓度。如表2所示,所有的硝基苯酚都减少至检测限以下。然而,此处理法并不经济,因为还原剂的价格高。

[0040] 表2

[0041]

	2-NP mg/kg	4-NP mg/kg	2,4-DNP mg/kg	2,6-DNP mg/kg	2,4,6-TNP mg/kg	总硝基苯酚 mg/kg
处理前的 废水	1440	106	7756	1416	376	11094
处理后的 样品	<1	<1	<1	<1	<1	<5

[0042] 对比例 4 :用碎铁片或褐煤预还原且无湿法氧化

[0043] 4L 或 5L 来自于硝基芳族化合物生产的废水分别与 200g 碎铁片或 200g 褐煤渣混合,并在 200℃ 保持 3 小时。随后将废水冷却并检测硝基芳族化合物的浓度。接着不进行湿法氧化。如表 3 所示,通过预还原,碎铁片和褐煤对硝基苯酚的降解度分别为 64% 和 86%。

[0044] 表 3

[0045]

	2-NP mg/kg	4-NP mg/kg	2,4-DNP mg/kg	2,6-DNP mg/kg	2,4,6-TNP mg/kg	总硝基苯酚 mg/kg
处理前的废水	1074	104	5350	1382	512	8422
用碎铁片处理 的样品	117	106	2677	106	<20	3046
用褐煤渣处理 的样品	135	70	935	27	<5	1172

[0046] 依照本发明的实施例 5 :用褐煤 ( 有机的 ) 预还原和湿法氧化

[0047] 5L 来自于硝基芳族化合物生产的废水与 200g 褐煤渣混合,并在 200℃ 保持 3 小时。随后将 4L 用这种方式处理的废水与 51mL 硫酸和 6g 硫酸铁 ( II ) 七水合物混合。然后温度逐渐升至 200℃ 并加入氧气至总压最高达 20 巴。3 小时,将废水冷却并检测硝基苯酚的浓度。如表 4 所示,所有的苯酚都减少至检测限以下。

[0048] 表 4

[0049]

	2-NP mg/kg	4-NP mg/kg	2, 4-DNP mg/kg	2, 6-DNP mg/kg	2, 4, 6-TNP mg/kg	总硝基苯酚 mg/kg
处理前的 废水	1074	104	5350	1382	512	8422
处理后的 样品	<5	<5	<5	<5	<5	<25

[0050] 依照本发明的实施例 6 :除去亚硝酸盐

[0051] 5L 来自于硝基芳族化合物生产的废水与 50g 褐煤渣混合,并在 180°C 保持 3 小时。采集样品并检测氮物质的浓度。随后将 3L 用这种方式处理的废水与硫酸和 4.5g 硫酸铁(II)七水合物混合。然后温度逐渐升至 200°C 并加入氧气至总压最高达 20 巴。2 小时后,将废水冷却并检测氮物质的浓度。如表 5 所示,亚硝酸盐被完全除去且氮物质(species)主要转化为铵。

[0052] 表 5

[0053]

	N (全部) mg/l	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N mg/l	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N mg/l	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N mg/l
处理前的废水	1910	<1	290	16
用褐煤还原后的样品	1690	<1	284	486
用氧氧化后的样品	1310	78	<1	1678