



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102633399 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 04

(21) 申请号 201210115200. 2

CN 1084503 A, 1994. 03. 30,

(22) 申请日 2012. 04. 19

CN 1309092 A, 2001. 08. 22,

CN 1358678 A, 2002. 07. 17,

(73) 专利权人 中蓝连海设计研究院

审查员 杨雅平

地址 222000 江苏省连云港市新浦区朝阳西路 51 号

(72) 发明人 李学字 董自斌 胡俊杰 云干 张素芳 王开春

(74) 专利代理机构 南京众联专利代理有限公司 32206

代理人 刘喜莲

(51) Int. Cl.

C02F 9/10 (2006. 01)

C02F 103/36 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 98/47822 A, 1998. 10. 29,

CN 101104533 A, 2008. 01. 16,

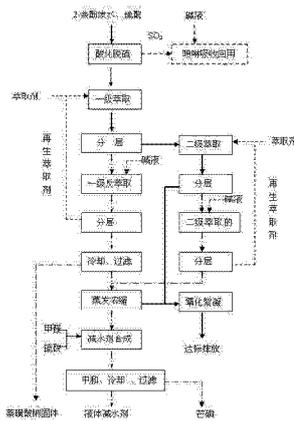
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

2-萘酚生产废水综合治理与资源化利用工艺

(57) 摘要

本发明是 2-萘酚生产废水综合治理与资源化利用工艺,该工艺将 2-萘酚生产废水经直接酸化,放出的 SO₂ 气体用碱液吸收回用;脱硫废水过滤除去不溶物后,用络合萃取剂经两级萃取,萃取相用碱液反萃取,再生后的萃取剂循环利用;一级反萃液经冷却后过滤得到萘磺酸盐固体,回用于 2-萘酚水解吹萘工序;滤液及二级萃取的反萃液转入蒸发系统,经蒸发浓缩送减水剂合成工序;蒸发冷凝水及二级萃取萃余相经氧化絮凝处理达标。本发明工艺设计合理,它不仅使 2-萘酚生产废水得到治理,而且实现了废水的资源化利用。



CN 102633399 B

1. 2-萘酚生产废水综合治理与资源化利用工艺,其特征在于,其步骤如下:

(1) 酸化脱硫:2-萘酚生产废水用无机酸直接酸化至 pH 值 2~3,放出的 SO_2 气体用无机碱液喷淋吸收,生成的亚硫酸盐溶液回用于 2-萘酚生产系统;

(2) 一级萃取、反萃取:脱硫后的废水过滤除去不溶物后,常温常压下与萃取剂按油水相比 1~5:1 充分混合,分层后的萃余相即萃后水送二级萃取;萃取相即负载萃取剂常压下与无机碱液加热至 $60^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ 后充分混合,反萃取加碱量以将 pH 终点值控制在 8.5~9.5 为准,分层后的反萃液冷却后过滤,得到的萘磺酸盐固体回用于 2-萘酚水解吹萘工序;滤液转入蒸发系统,再生后的萃取剂循环使用于一级萃取;

(3) 二级萃取、反萃取:一级萃取的萃后水用无机酸调节 pH 值至 2~3,常温常压下再与萃取剂按油水相比 1~5:1 充分混合进行二级萃取,分层后的萃后水送氧化絮凝处理;负载萃取剂常压下与无机碱液加热至 $60^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ 后充分混合,反萃取加碱量以将 pH 终点值控制在 8.5~9.5 为准,分层后反萃液转入蒸发系统,再生后的萃取剂循环使用于二级萃取;

(4) 蒸发浓缩:将一级反萃取的滤液和二级萃取的反萃液进入蒸发系统,浓缩至总含固量 40%~70% 质量浓度的废水浓缩液,蒸发冷凝水送氧化絮凝达标排放;

(5) 减水剂合成:将废水浓缩液和甲醛在硫酸催化下进行缩合反应,加碱中和并冷却,过滤出固体结晶,即得液体减水剂;

(6) 水解吹萘:将步骤(2)得到的萘磺酸盐固体加入水解吹萘釜,加水后,在 $140^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 下通水蒸汽 40~60 分钟,吹出的萘用冷水回收;加入亚硫酸钠,使部分 2-萘磺酸转变为钠盐利用;

(7) 氧化絮凝:将二级萃后水和蒸发冷凝水加入次氯酸钠氧化,再加入聚合氯化铝和聚丙烯酰胺絮凝反应沉淀处理后,出水达标排放。

2. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在于:在步骤(1)和(3)中,所述的无机酸选自硫酸、盐酸、硝酸或者磷酸。

3. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在于:在步骤(1)和(3)中,所述的无机酸为质量浓度为 10%~98% 的硫酸或 10%~31% 的盐酸。

4. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在于:在步骤(1)中,所述的无机碱液选自烧碱、氨水、纯碱、氢氧化钾或者碳酸氢钠溶液。

5. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在于:在步骤(2)和(3)中,所述的无机碱液选自烧碱、氨水、纯碱、氢氧化钾或者碳酸氢钠溶液,且其质量浓度为 10%~50%。

6. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在于:在步骤(2)和(3)中,所述的无机碱液为质量浓度为 5%~30% 的烧碱溶液。

7. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在于:在步骤(2)和步骤(3)中,所述的萃取剂为络合萃取剂,它由络合剂和稀释剂组成,络合剂选自磷酸酯类、烷基氧磷类、烷基胺类中的一种或几种组成的混合物,稀释剂选自脂肪烃类、芳烃类中的一种或几种组合的混合物。

8. 根据权利要求 7 所述的工艺,其特征在于:所述的脂肪烃类稀释剂选自正己烷或煤油,所述的芳烃类稀释剂选自苯、甲苯或二甲苯。

9. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在于:在步骤(4)中,所述一级反萃取的过滤液和二级萃取的反萃液直接蒸发浓缩至总含固量 40%~70% 质量浓度;或蒸发浓缩至一定浓

度再加入萘磺酸或加入甲基萘磺酸或加入萘磺酸和甲基萘磺酸的混合物,调整至总含固量为 40% ~ 70% 质量浓度的废水浓缩液。

2-萘酚生产废水综合治理与资源化利用工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种萘系化工产品生产废水处理工艺,具体地说是将 2-萘酚生产废水中萘磺酸钠和亚硫酸钠等有用物质进行资源化利用,并对废水进行综合治理的工艺。

背景技术

[0002] 2-萘酚是一种精细化学品中间体,传统生产方法是以精萘为原料经磺化、水解、中和、碱熔、酸化、精制等工序制得,生产每吨 2-萘酚约产生 10 吨废水。该废水含盐量高、毒性大、色泽深,主要含有萘磺酸钠、甲基萘磺酸钠及杂茛类的磺酸钠、亚硫酸钠、硫酸钠等物质,其中含萘磺酸钠 16000 ~ 25000mg/L,亚硫酸钠 34 ~ 38g/L,硫酸钠 55 ~ 60g/L, COD 浓度达 25000 ~ 40000mg/L。不加治理会造成严重的环境污染,而且浪费大量资源。

[0003] 目前 2-萘酚废水处理工艺主要有树脂吸附法、萃取法、碳化和焚烧法、膜分离法、化学氧化法、生化法等。“树脂吸附法”工艺操作条件及要求高,树脂饱和时间短,反洗频繁,且树脂价格高,装置投资大;膜分离法主要缺点是各种膜的性能不稳定,膜孔易堵塞;直接化学氧化法成本较高;生化法处理 COD 较高的废水有一定的难度,且萘系染料中间体废水极难降解,所需微生物须经特殊驯化培养。萃取法、树脂吸附法或蒸发浓缩等方法,可以把 2-萘酚废水中的化学物质浓缩,这些物质主要是 2-萘磺酸钠、1-萘磺酸钠、甲基萘磺酸钠、氧杂茛萘磺酸钠、氮杂茛萘磺酸钠、硫杂茛萘磺酸钠、萘二磺酸钠等,组分复杂,不能被简单地直接利用,采取集中焚烧的办法处理,缺点是投资、能耗费用高,对资源没有回收利用。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术的不足,提供一种工艺更为合理、2-萘酚生产废水综合治理与资源化利用工艺,

[0005] 本发明中所述的 2-萘酚生产废水,主要是 2-萘酚生产过程“中和工序”排放的过滤母液和洗涤废水。

[0006] 本发明所要解决的技术问题是通过以下的技术方案来实现的。本发明是一种 2-萘酚生产废水综合治理与资源化利用工艺,其特点是,其步骤如下:

[0007] (1) 酸化脱硫:2-萘酚生产废水用无机酸直接酸化至 pH 值 2 ~ 3,放出的 SO₂ 气体用无机碱液喷淋吸收,生成的亚硫酸盐溶液回用于 2-萘酚生产系统;

[0008] (2) 一级萃取、反萃取:脱硫后的废水过滤除去不溶物后,常温常压下与萃取剂按油水相比 1 ~ 5 : 1 充分混合,分层后的萃余相即萃后水送二级萃取;萃取相即负载萃取剂常压下与无机碱液加热至 60℃ ~ 90℃ 后充分混合,反萃取加碱量以将 pH 终点值控制在 8.5 ~ 9.5 为准,分层后的反萃液冷却后过滤,得到的萘磺酸盐固体回用于 2-萘酚水解吹萘工序;滤液转入蒸发系统,再生后的萃取剂循环使用于一级萃取;

[0009] (3) 二级萃取、反萃取:一级萃取的萃后水用无机酸调节 pH 值至 2 ~ 3,常温常压下再与萃取剂按油水相比 1 ~ 5 : 1 充分混合进行二级萃取,分层后的萃后水送氧化絮凝处理;负载萃取剂常压下与无机碱液加热至 60℃ ~ 90℃ 后充分混合,反萃取加碱量以将 pH

终点值控制在 8.5 ~ 9.5 为准,分层后反萃液转入蒸发系统,再生后的萃取剂循环使用于二级萃取;

[0010] (4)蒸发浓缩:将一级反萃取的过滤液和二级萃取的反萃液进入蒸发系统,浓缩至总含固量 40% ~ 70% 质量浓度的废水浓缩液,蒸发冷凝水送氧化絮凝达标排放;

[0011] (5)减水剂合成:将废水浓缩液和甲醛在硫酸催化下进行缩合反应,加碱中和并冷却,过滤出固体结晶,即得液体减水剂;

[0012] (6)水解吹萘:将步骤(2)得到的萘磺酸盐固体加入水解吹萘釜,加水后,在 140℃ ~ 150℃ 下通水蒸汽 40 ~ 60 分钟,吹出的萘用冷水回收;加入亚硫酸钠,使部分 2-萘磺酸转变为钠盐利用;

[0013] (7)氧化絮凝:将上述二级萃后水和蒸发冷凝水加入次氯酸钠氧化,再加入聚合氯化铝和聚丙烯酰胺絮凝反应沉淀处理后,出水达标排放。

[0014] 以上所述的本发明 2-萘酚生产废水综合治理与资源化利用工艺技术方案中,进一步优选的技术方案或技术特征如下:

[0015] 1、在步骤(1)和(3)中,所述的无机酸可以使用现有技术中常用的无机酸,优选硫酸、盐酸、硝酸或者磷酸,进一步优选硫酸或盐酸,最优选质量浓度为 10% ~ 98% 的硫酸或 10% ~ 31% 的盐酸。

[0016] 2、在步骤(1)中,所述的无机碱液可以使用现有技术中常用的无机碱液,优选烧碱、氨水、纯碱、氢氧化钾或者碳酸氢钠溶液,进一步优选烧碱或纯碱,其质量浓度按需要选定,没有特别要求。

[0017] 3、在步骤(2)和(3)中,所述的无机碱液可以使用现有技术中常用的无机碱液,优选烧碱、氨水、纯碱、氢氧化钾或者碳酸氢钠溶液,且其质量浓度为 10%~50%,最优选质量浓度为 5% ~ 30% 的烧碱溶液。

[0018] 4、在步骤(2)和步骤(3)中,所述的萃取剂可以使用现有技术中常用的络合萃取剂,该络合萃取剂由络合剂和稀释剂组成,络合剂选自磷酸酯类、烷基氧磷类、烷基胺类中的一种或几种组成的混合物,稀释剂选自脂肪烃类、芳烃类中的一种或几种组合的混合物。所述的脂肪烃类稀释剂优选正己烷或煤油,所述的芳烃类稀释剂优选苯、甲苯或二甲苯。本发明优选的络合萃取剂具有以下优点①萃取效率高,具有高选择性。②化学稳定性强,二次污染小,萃取得到的污染物可以充分利用。③萃取剂易于再生,反萃率高,反萃取没有乳化现象;萃取与反萃取过程界面清晰,无溶剂夹带现象。④萃取与反萃取操作易于进行,安全系数高,成本低。

[0019] 5、在步骤(4)中,所述一级反萃取的过滤液和二级萃取的反萃液直接蒸发浓缩至总含固量 40% ~ 70% 质量浓度;或蒸发浓缩至一定浓度再加入萘磺酸或加入甲基萘磺酸或加入萘磺酸和甲基萘磺酸的混合物,调整至总含固量为 40% ~ 70% 质量浓度的废水浓缩液。

[0020] 6、在步骤(6)中,所述萘磺酸盐固体回水解吹萘工序单独处理利用,或者与工业萘磺化的中和料混合套用处理。所述步骤(1),酸化脱硫的主要目的是为了回收 2-萘酚废水中的 SO_3^{2-} ,并为废水后续处理提供条件。

[0021] 7、在步骤(4)中,将一级反萃液的滤液及二级萃取的反萃液(黑液)转入蒸发系统进行蒸发浓缩,采用的蒸发器可以为单效也可以为多效,压力可以采用常压或减压。

[0022] 8、在步骤(5)中,利用“黑液”浓缩后的“废水浓缩液”合成减水剂,可以采用专利

公开号 CN1594133A, 名称为“将萘磺酸中和洗涤废液中分离出的污染物质再利用的方法”中所记载的方法。也可以使用现有技术中公开的其它可适用的方法。

[0023] 本发明工艺可以根据不同需要采用间歇操作或连续操作的方式处理。2-萘酚生产废水经过上述方法处理后, 各段水质情况见下表:

[0024]

项目	原废水	预处理	一级萃取	二级萃取	氧化絮凝
SO ₃ ²⁻ (g/l)	20 ~ 25	≤ 0.2	≤ 0.08	≤ 0.02	
pH	5 ~ 6	2 ~ 3	5 ~ 6	5 ~ 6	6.5 ~ 8
CODCr (mg/l)	25000 ~ 40000	≤ 30000	≤ 2000	≤ 300	≤ 100
SS (mg/l)					≤ 30

[0025] 与现有技术相比, 本发明工艺更为合理, 它可以有效地实现 2-萘酚生产废水综合治理与资源化利用, 2-萘酚生产废水经本发明方法处理后, 出水指标达到污水处理排放标准(GB18918-2002)的二级标准。回收的萘磺酸盐满足 2-萘酚生产质量要求。合成液体减水剂产品各项指标达到或超过 GB8076-2008 混凝土外加剂高效减水剂指标要求。

附图说明

[0026] 图 1 为本发明 2-萘酚生产废水综合治理与资源化利用的工艺的一种工艺流程简图。

具体实施方式

[0027] 以下参照附图, 进一步描述本发明的具体技术方案, 以便于本领域的技术人员进一步地理解本发明, 而不构成对其权利的限制。

[0028] 实施例 1, 参照图 1, 2-萘酚生产废水综合治理与资源化利用工艺, 其步骤如下:

[0029] (1) 酸化脱硫: 2-萘酚生产废水用无机酸直接酸化至 pH 值 2, 放出的 SO₂ 气体用无机碱液喷淋吸收, 生成的亚硫酸盐溶液回用于 2-萘酚生产系统;

[0030] (2) 一级萃取、反萃取: 脱硫后的废水过滤除去不溶物后, 常温常压下与萃取剂按油水相比 1:1 充分混合, 分层后的萃余相即萃后水送二级萃取; 萃取相即负载萃取剂常压下与无机碱液加热至 60℃ 后充分混合, 反萃取加碱量以将 pH 终点值控制在 8.5 为准, 分层后的反萃液冷却后过滤, 得到的萘磺酸盐固体回用于 2-萘酚水解吹萘工序; 滤液转入蒸发系统, 再生后的萃取剂循环使用于一级萃取;

[0031] (3) 二级萃取、反萃取: 一级萃取的萃后水用无机酸调节 pH 值至 2, 常温常压下再与萃取剂按油水相比 1:1 充分混合进行二级萃取, 分层后的萃后水送氧化絮凝处理; 负载萃取剂常压下与无机碱液加热至 60℃ 后充分混合, 反萃取加碱量以将 pH 终点值控制在 8.5 为准, 分层后反萃液转入蒸发系统, 再生后的萃取剂循环使用于二级萃取;

[0032] (4) 蒸发浓缩: 将一级反萃取的过滤液和二级萃取的反萃液进入蒸发系统, 浓缩至总含固量 40% 质量浓度的废水浓缩液, 蒸发冷凝水送氧化絮凝达标排放;

[0033] (5) 减水剂合成: 将废水浓缩液和甲醛在硫酸催化下进行缩合反应, 加碱中和并冷却, 过滤出固体结晶, 即得液体减水剂;

[0034] (6) 水解吹萘: 将步骤(2)得到的萘磺酸盐固体加入水解吹萘釜, 加水后, 在 140℃ 下通水蒸汽 40 分钟, 吹出的萘用冷水回收; 加入亚硫酸钠, 使部分 2-萘磺酸转变为钠盐利

用；

[0035] (7)氧化絮凝：将上述二级萃后水和蒸发冷凝水加入次氯酸钠氧化，再加入聚合氯化铝和聚丙烯酰胺絮凝反应沉淀处理后，出水达标排放。

[0036] 实施例 2，参照图 1，2-萘酚生产废水综合治理与资源化利用工艺，其步骤如下：

[0037] (1)酸化脱硫：2-萘酚生产废水用无机酸直接酸化至 pH 值 3，放出的 SO₂ 气体用无机碱液喷淋吸收，生成的亚硫酸盐溶液回用于 2-萘酚生产系统；

[0038] (2)一级萃取、反萃取：脱硫后的废水过滤除去不溶物后，常温常压下与萃取剂按油水相比 5：1 充分混合，分层后的萃余相即萃后水送二级萃取；萃取相即负载萃取剂常压下与无机碱液加热至 90℃ 后充分混合，反萃取加碱量以将 pH 终点值控制在 9.5 为准，分层后的反萃液冷却后过滤，得到的萘磺酸盐固体回用于 2-萘酚水解吹萘工序；滤液转入蒸发系统，再生后的萃取剂循环使用于一级萃取；

[0039] (3)二级萃取、反萃取：一级萃取的萃后水用无机酸调节 pH 值至 3，常温常压下再与萃取剂按油水相比 5：1 充分混合进行二级萃取，分层后的萃后水送氧化絮凝处理；负载萃取剂常压下与无机碱液加热至 90℃ 后充分混合，反萃取加碱量以将 pH 终点值控制在 9.5 为准，分层后反萃液转入蒸发系统，再生后的萃取剂循环使用于二级萃取；

[0040] (4)蒸发浓缩：将一级反萃取的过滤液和二级萃取的反萃液进入蒸发系统，浓缩至总含固量 70% 质量浓度的废水浓缩液，蒸发冷凝水送氧化絮凝达标排放；

[0041] (5)减水剂合成：将废水浓缩液和甲醛在硫酸催化下进行缩合反应，加碱中和并冷却，过滤出固体结晶，即得液体减水剂；

[0042] (6)水解吹萘：将步骤(2)得到的萘磺酸盐固体加入水解吹萘釜，加水后，在 150℃ 下通水蒸汽 60 分钟，吹出的萘用冷水回收；加入亚硫酸钠，使部分 2-萘磺酸转变为钠盐利用；

[0043] (7)氧化絮凝：将上述二级萃后水和蒸发冷凝水加入次氯酸钠氧化，再加入聚合氯化铝和聚丙烯酰胺絮凝反应沉淀处理后，出水达标排放。

[0044] 实施例 3，参照图 1，2-萘酚生产废水综合治理与资源化利用工艺，其步骤如下：

[0045] (1)酸化脱硫：2-萘酚生产废水用无机酸直接酸化至 pH 值 2.5，放出的 SO₂ 气体用无机碱液喷淋吸收，生成的亚硫酸盐溶液回用于 2-萘酚生产系统；

[0046] (2)一级萃取、反萃取：脱硫后的废水过滤除去不溶物后，常温常压下与萃取剂按油水相比 3：1 充分混合，分层后的萃余相即萃后水送二级萃取；萃取相即负载萃取剂常压下与无机碱液加热至 75℃ 后充分混合，反萃取加碱量以将 pH 终点值控制在 9.0 为准，分层后的反萃液冷却后过滤，得到的萘磺酸盐固体回用于 2-萘酚水解吹萘工序；滤液转入蒸发系统，再生后的萃取剂循环使用于一级萃取；

[0047] (3)二级萃取、反萃取：一级萃取的萃后水用无机酸调节 pH 值至 2.5，常温常压下再与萃取剂按油水相比 3：1 充分混合进行二级萃取，分层后的萃后水送氧化絮凝处理；负载萃取剂常压下与无机碱液加热至 75℃ 后充分混合，反萃取加碱量以将 pH 终点值控制在 9.0 为准，分层后反萃液转入蒸发系统，再生后的萃取剂循环使用于二级萃取；

[0048] (4)蒸发浓缩：将一级反萃取的过滤液和二级萃取的反萃液进入蒸发系统，浓缩至总含固量 55% 质量浓度的废水浓缩液，蒸发冷凝水送氧化絮凝达标排放；

[0049] (5)减水剂合成：将废水浓缩液和甲醛在硫酸催化下进行缩合反应，加碱中和并冷

却,过滤出固体结晶,即得液体减水剂;

[0050] (6)水解吹萘:将步骤(2)得到的萘磺酸盐固体加入水解吹萘釜,加水后,在 145℃ 下通水蒸汽 50 分钟,吹出的萘用冷水回收;加入亚硫酸钠,使部分 2-萘磺酸转变为钠盐利用;

[0051] (7)氧化絮凝:将上述二级萃后水和蒸发冷凝水加入次氯酸钠氧化,再加入聚合氯化铝和聚丙烯酰胺絮凝反应沉淀处理后,出水达标排放。

[0052] 实施例 4,在实施例 1-3 任何一项所述的工艺的的步骤(1)和(3)中,所述的无机酸选自硫酸、盐酸、硝酸或者磷酸。

[0053] 实施例 5,在实施例 1-3 任何一项所述的工艺的在步骤(1)和(3)中,所述的无机酸为质量浓度为 10%~98% 的硫酸或 10%~31% 的盐酸。

[0054] 实施例 6,在实施例 1-5 任何一项所述的工艺的的步骤(1)中,所述的无机碱液选自烧碱、氨水、纯碱、氢氧化钾或者碳酸氢钠溶液。

[0055] 实施例 7,在实施例 1-6 任何一项所述的工艺的的步骤(2)和(3)中,所述的无机碱液选自烧碱、氨水、纯碱、氢氧化钾或者碳酸氢钠溶液,且其质量浓度为 10%-50%。

[0056] 实施例 8,在实施例 1-6 任何一项所述的工艺的的步骤(2)和(3)中,所述的无机碱液为质量浓度为 5%~30% 的烧碱溶液。

[0057] 实施例 9,在实施例 1-8 任何一项所述的工艺的的步骤(2)和步骤(3)中,所述的萃取剂为络合萃取剂,它由络合剂和稀释剂组成,络合剂选自磷酸酯类、烷基氧磷类、烷基胺类中的一种或几种组成的混合物,稀释剂选自脂肪烃类、芳烃类中的一种或几种组合的混合物。

[0058] 实施例 10,在实施例 1-8 任何一项所述的工艺中,所述的脂肪烃类稀释剂选自正己烷或煤油,所述的芳烃类稀释剂选自苯、甲苯或二甲苯。

[0059] 实施例 11,在实施例 1-10 任何一项所述的工艺的的步骤(4)中,所述一级反萃取的过滤液和二级萃取的反萃液直接蒸发浓缩至总含固量 40%~70% 质量浓度;或蒸发浓缩至一定浓度再加入萘磺酸或加入甲基萘磺酸或加入萘磺酸和甲基萘磺酸的混合物,调整至总含固量为 40%~70% 质量浓度的废水浓缩液。

[0060] 实施例 12,在实施例 1-11 任何一项所述的工艺的的步骤(6)中,所述萘磺酸盐固体回水解吹萘工序单独处理利用,或者与工业萘磺化的中和料混合套用处理。

[0061] 实施例 13,参照图 1,2-萘酚生产废水综合治理与资源化利用工艺实验一:

[0062] 河北某化工厂 2-萘酚生产废水, COD 达 36000mg/L,其中含萘磺酸钠 24000mg/L,亚硫酸钠 34g/L,硫酸钠 58g/L。

[0063] (1)酸化脱硫:取 2-萘酚生产废水加入四口烧瓶,常温下,边搅拌边滴加质量浓度 96% 硫酸,酸化至 pH 值 2~3,并鼓入空气,吹出的 SO₂ 气体用碱液(质量浓度 30%NaOH)喷淋吸收,生成的亚硫酸钠溶液回用于 2-萘酚生产系统。

[0064] (2)一级萃取、反萃取:上述脱硫后的废水经过滤除去不溶物后,常温下与萃取剂按油水相比 5:1 加入分液漏斗,充分摇匀混合约 10 分钟,再静置 20 分钟,分层后下层的萃余相(萃后水) COD 约 2000mg/L,送二级萃取进一步处理;上层萃取相(负载萃取剂)加入到烧杯中,加热至 60℃~90℃,在搅拌下加入碱液(质量浓度 15% NaOH)充分混合,反萃取加碱量以 PH 值为准,终点 PH 值控制在 8.5~9.5,碱液加完后继续搅拌 10 分钟,倒入分液

漏斗静置 20 分钟分层,分出下层的反萃液冷却至常温,过滤析出的固体结晶,得到的萘磺酸钠回用于 2-萘酚水解吹萘工序,过滤液送蒸发浓缩;再生后的萃取剂循环使用于下次萃取。

[0065] (3) 二级萃取、反萃取:经过一级萃取的萃余相(萃后水)加入到烧杯中,滴加质量浓度 96% 硫酸调节 PH 值至 2~3,常温下与萃取剂按油水相比 5:1 再加入分液漏斗,充分摇匀混合约 10 分钟,再静置 20 分钟,下层的萃余相(萃后水)COD 低于 300mg/L,经氧化絮凝可达标;上层萃取相(负载萃取剂)加入到烧杯中,加热至 60℃~90℃,在搅拌下加入碱液(质量浓度 15% NaOH)充分混合,反萃取加碱量以 PH 值为准,终点 PH 值控制在 8.5~9.5,碱液加完后继续搅拌 10 分钟,置于分液漏斗,再静置 20 分钟分层,分出下层的二级萃取的反萃液转入蒸发浓缩,再生后的萃取剂循环使用于下次萃取。

[0066] (4) 蒸发浓缩:将上面的一级反萃液冷却过滤后的滤液和二级萃取的反萃液倒入旋转蒸发器,加热并抽真空,进行减压蒸发,蒸发至总含固量 30% 左右,再加入萘磺酸调整至 50% 质量浓度的“废水浓缩液”,蒸发冷凝水进行氧化絮凝。

[0067] (5) 减水剂合成:取一定量“废水浓缩液”加入四口圆底烧瓶,开启搅拌,缓慢滴加质量浓度 98% 浓硫酸,酸加完后,取样测总酸度,调节总酸度在 28% 左右。加热升温至 80℃,开始滴加甲醛,保持 80~85℃,在 2 小时内滴加完,在 20 分钟内升温到 102~110℃,恒温缩合反应 4 小时。反应结束后,向烧瓶内中缓缓加入质量浓度 30% 液碱,在搅拌下进行中和反应,调节 pH 为 7~8,用冷冻盐水冷却降温至 10℃ 以下,过滤去除十水硫酸钠,所得滤液即为高效液体减水剂。测试该减水剂水泥静浆流动度 225mm,产品各项指标达到或超过 GB8076-2008 混凝土外加剂高效减水剂指标要求。

[0068] (6) 水解吹萘:将上面一级反萃液冷却过滤得到的萘磺酸钠固体加入四口圆底烧瓶,加入经计量的水,在 140℃~150℃ 下通水蒸汽 40 分钟,吹出的萘用冷水喷淋回收;吹萘后,边搅拌边加入亚硫酸钠溶液,使 2-萘磺酸转变为钠盐利用。

[0069] (7) 氧化絮凝:将上述二级萃后水和蒸发冷凝水加入带搅拌的四口烧瓶,开启搅拌,滴加次氯酸钠溶液(有效氯 \geq 7%),氧化反应结束,边搅拌边加入聚合氯化铝(PAC)和聚丙烯酰胺(PAM)溶液,絮凝反应沉淀处理后,出水 COD_{Cr} \leq 100mg/L,SS \leq 30mg/L,达到了污水处理排放标准(GB18918-2002)二级标准。

[0070] 实施例 14,参照图 1,2-萘酚生产废水综合治理与资源化利用工艺实验二:

[0071] 苏州某染料化工厂 2-萘酚生产废水,该废水呈深褐色,COD 达 30000~35000mg/L,其中含萘磺酸钠 20000~25000mg/L,亚硫酸钠 30~35g/L,硫酸钠 55~60g/L。

[0072] (1) 酸化脱硫:常温下把 2-萘酚生产废水用泵打入酸化釜,开启搅拌,滴加质量浓度 95% 硫酸,至 pH 值 2~3,用鼓风机鼓入空气,吹出的 SO₂ 气体通过降膜吸收塔,用质量浓度 30%NaOH 溶液喷淋吸收,生成的亚硫酸钠溶液回用于 2-萘酚生产系统。

[0073] (2) 一级萃取、反萃取:上述脱硫后的 2-萘酚废水经过滤除去悬浮物等杂质后,常温下和高效萃取剂用泵输送,经转子流量计调节流量,按油水相比 1:1 连续送至萃取釜,并充分搅拌混合后,连续流入分层塔,停留时间 1 小时,经分层后,下层的萃余相(萃后水)COD 约 1800mg/L,连续送二级萃取进一步处理;上层油层为萃取相(负载萃取剂),连续输送至负载萃取剂贮罐。负载萃取剂和质量浓度 10% NaOH 溶液用泵输送,经转子流量计调节流量,加碱量以 PH 值为准,终点 PH 值控制在 8.5~9.5,经过预热器预热,连续流入带加热

装置的反萃釜,保持温度在 60℃~90℃,并充分搅拌混合后,连续流入带保温装置的分层塔,停留时间 1 小时,下层反萃液连续送至冷却釜,通冷却水降至常温,用离心机过滤析出的结晶固体,得到的萘磺酸钠回用于 2-萘酚水解吹萘工序,滤液转入蒸发浓缩;上层油层为反萃后再生的萃取剂,连续输送至萃取剂贮罐,循环使用于下次萃取。

[0074] (3) 二级萃取、反萃取:经过一级萃取的萃余相(萃后水)常温下和高效萃取剂用泵输送,经转子流量计调节流量,按油水相比 1:1 连续送至萃取釜,滴加质量浓度 31% 盐酸调节 PH 值至 2~3,并充分搅拌混合后,连续流入分层塔,停留时间 1 小时,静置分层后,下层的萃余相(萃后水) COD 低于 300mg/L,连续流出至氧化絮凝;上层萃取相(负载萃取剂),连续输送至负载萃取剂贮罐。负载萃取剂和质量浓度 15% NaOH 溶液分别用泵输送,经转子流量计调节流量后,经过预热器预热,连续流入带加热装置的反萃釜,保持温度在 60℃~90℃,充分搅拌混合后,连续流入分层塔,停留时间 1 小时,静置分层后,下层的二级萃取的反萃液连续送蒸发浓缩,上层油层为反萃后再生的萃取剂,连续输送至萃取剂贮罐,循环使用于下次萃取。。

[0075] (4) 蒸发浓缩:将上面的一级反萃液冷却过滤后的滤液和二级萃取的反萃液经热交换器加热,用泵送入三效逆流蒸发系统,进行减压蒸发,浓缩至总含固量 60% 左右重量浓度的“废水浓缩液”,蒸发冷凝水经冷却塔降温至 35℃ 下,用泵送入氧化絮凝。

[0076] (5) 减水剂合成:将一定量“废水浓缩液”加入缩合釜,开启搅拌,缓慢滴加质量浓度 98% 浓硫酸,酸加完后,取样测总酸度,并调节总酸度至 30% 左右。开蒸汽加热升温至 80℃,开始滴加甲醛,保持温度 80~85℃,在 2 小时内滴加完,加完后 20 分钟内升温至 102~110℃,保温反应 4 小时。反应结束后,冷却至 80℃,向缩合釜内缓缓加入质量浓度 30% 液碱,在搅拌下进行中和反应,调节 pH 为 7~8,用冷冻盐水冷却降温至 10℃ 以下,过滤去除芒硝,所得滤液即为高效液体减水剂。测试该减水剂的水泥静浆流动度 220mm,产品各项指标达到或超过 GB8076-2008 混凝土外加剂高效减水剂指标要求。

[0077] (6) 水解吹萘:将上面一级反萃液冷却过滤得到的萘磺酸钠固体与 2-萘酚合成磺化工序得到的 2-萘磺酸钠混合加入水解吹萘釜,经计量罐加入计量的水,在 140℃~150℃ 下通水蒸汽 40~60 分钟,所含 1-萘磺酸水解成萘随蒸汽蒸出,吹出的萘用冷水喷淋回收;吹萘后,在搅拌下保持温度不低于 90℃,将 80~95℃ 的 15% 亚硫酸钠加入釜内,使 2-萘磺酸转变为钠盐利用。

[0078] (7) 氧化絮凝:上述二级萃后水和蒸发冷凝水连续输送至氧化池,开启搅拌,连续滴加次氯酸钠溶液(有效氯 \geq 7%),氧化反应结束,连续输送至絮凝反应池,边搅拌边加入聚合氯化铝(PAC)和聚丙烯酰胺(PAM)溶液,混合液连续流入沉降池,静置沉降,沉降时间约 1 小时,出水 COD_{Cr} \leq 100mg/L,SS \leq 30mg/L,达到了污水处理排放标准(GB18918-2002)二级标准。

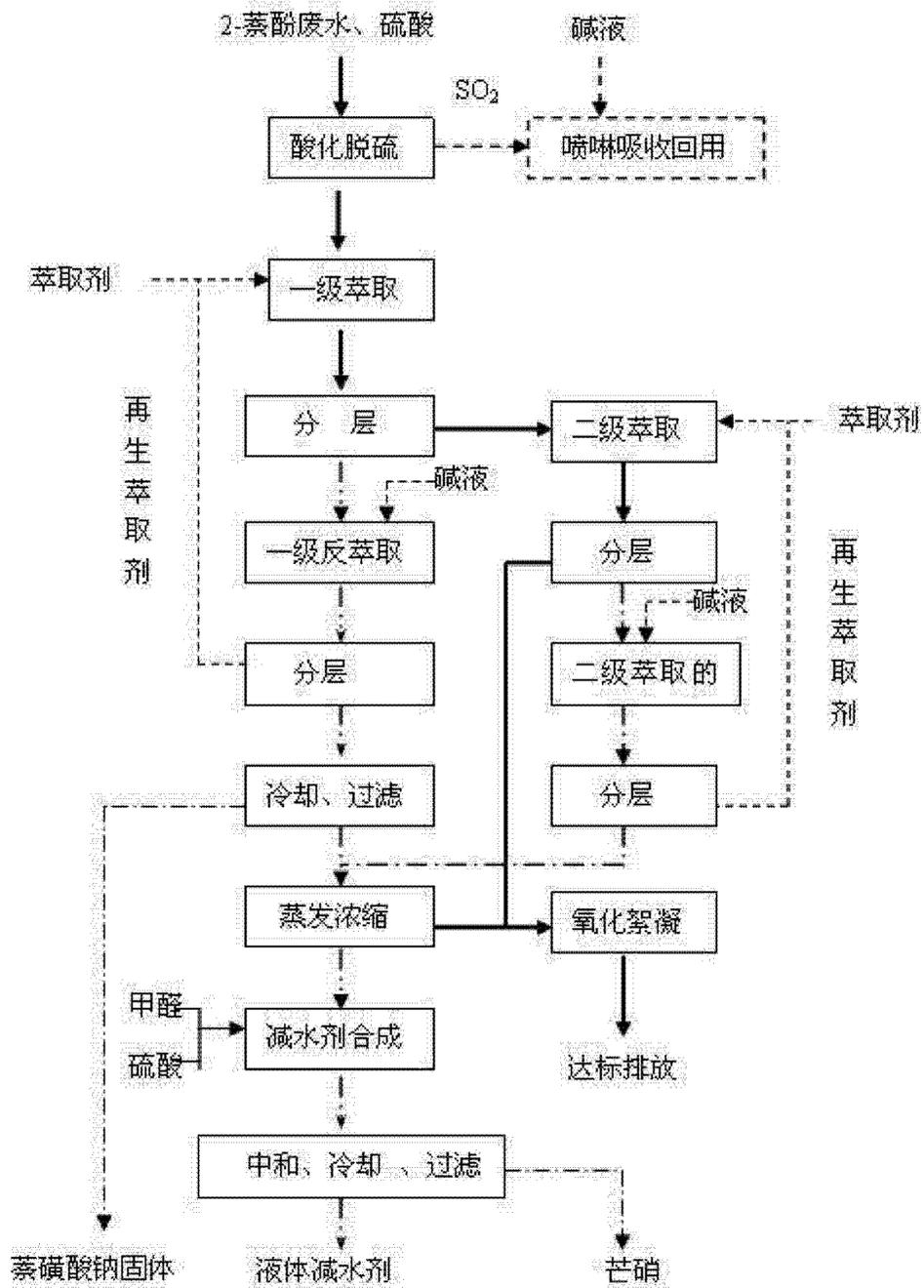


图 1