

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C02F 1/42

//C02F103: 36

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00112386.6

[43] 公开日 2001 年 1 月 17 日

[11] 公开号 CN 1280102A

[22] 申请日 2000.7.10 [21] 申请号 00112386.6

[71] 申请人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市汉口路 22 号

[72] 发明人 张全兴 张 晓 陈金龙 潘丙才

[74] 专利代理机构 南京大学专利事务所

代理人 黄嘉栋

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 1,4 - 二羟基蒽醌生产废水的治理和资源回收方法

[57] 摘要

本发明公开了一种 1,4 - 二羟基蒽醌生产废水的治理与资源回收利用方法,它是将废水通过苯乙烯 - 二乙烯基苯共聚大孔吸附树脂,废水中的邻苯二甲酸和少量蒽醌类化合物被吸附在大孔树脂上,用氢氧化钠溶液洗脱,将树脂再生处理,同时洗脱液酸化后回收邻苯二甲酸,用本方法处理,出水无色透明 CO D_{cr} 降至 100mg/L 以下,去除率为 99.5% 以上,邻苯二甲酸的去除率为 99.5% 以上,回收率达 90% 以上,回收晶体纯度为 97.9—99.6%,1,4 - 二羟基蒽醌的去除率为 100%。

ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种 1, 4-二羟基蒽醌生产废水的治理与资源回收利用方法, 其特征是:

A) 将经过预处理的 1, 4-二羟基蒽醌生产过程中排放的废水在 $0\sim 60^{\circ}\text{C}$ 的温度和 $0.5\sim 7\text{BV/h}$ 的流量下通过装填有颗粒的苯乙烯-二乙烯基苯共聚的大孔吸附树脂并带有加热夹套的吸附塔, 使邻苯二甲酸和残存的少量 1, 4-二羟基蒽醌吸附在大孔吸附树脂上, 吸附出水无色透明, COD_{Cr} 和有机物的含量均在 100mg/L 以下,

B) 用浓度为 $0.5\sim 4\text{mol/L}$ 的 NaOH 溶液作为脱附剂, 将吸附了邻苯二甲酸和少量 1, 4-二羟基蒽醌的大孔吸附树脂洗脱再生, 洗脱温度为 $20\sim 95^{\circ}\text{C}$, 脱附剂流量为 $0.2\sim 3.0\text{BV/h}$,

C) 洗脱下来的高浓度洗脱液部分用浓硫酸调酸至 $\text{pH} < 4\sim 6$, 过滤, 得到邻苯二甲酸晶体, 滤液再经过浓缩进一步回收邻苯二甲酸晶体, 将两步操作收集到的晶体充分干燥以去除其中水分。浓缩后的残液焚烧处理。洗脱液的低浓度部分用于配制下一批脱附剂循环套用。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征是苯乙烯-二乙烯基苯共聚大孔吸附树脂是 NDA-404 树脂或者 CHA-101 或 X-5 或 H-103 树脂, 或者是 Amberlite XAD-2、XAD-4、XAD-7 或 XAD-8 树脂或者 Diaion HP 系列大孔吸附树脂。

3. 根据权利要求 2 所述的方法, 其特征是优选的大孔吸附树脂是 NDA-404 或 CHA-101 树脂。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征是脱附剂用甲醇或乙醇代替氢氧化钠水溶液, 用甲醇或乙醇做脱附剂时, 脱附温度分别为 $20\sim 50^{\circ}\text{C}$ 和 $20\sim 70^{\circ}\text{C}$, 高浓度脱附液经过精馏回收甲醇或乙醇, 同时得到邻苯二甲酸和少量 1, 4-二羟基蒽醌的混合物, 于 200°C 下脱水得到邻苯二甲酸酐, 作为原料返回合成工段, 洗脱液的低浓度部分用于配制下一批脱附剂循环套用。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征是采用双塔串联吸附, 单塔脱附的运行方法。

说明书

1, 4-二羟基蒽醌生产废水的治理与资源回收利用方法

本发明涉及蒽醌染料及中间体 1, 4-二羟基蒽醌生产废水的治理, 具体地说, 是 1, 4-二羟基蒽醌生产废水中邻苯二甲酸的回收利用和其它有机物的去除。

1, 4-二羟基蒽醌是一种重要的染料中间体, 其本身也是一种重要的染料。目前国内主要采用传统的以对苯二酚为原料的合成路线或以对氯苯酚为原料合成路线, 生产 1 吨 1, 4-二羟基蒽醌要排放 60~96 吨的深红色废水, COD_{Cr} 高达 7000~24000mg/L, 其中主要含有 4700~12000mg/L 的邻苯二甲酸以及少量的 1, 4-二羟基蒽醌、1, 5-二羟基蒽醌等产物及其副产物, 另外还含有 0.5~20% 的硫酸和少量的硼酸。

文献检索结果表明, 已有的国内外文献报道中未涉及 1, 4-二羟基蒽醌生产废水的治理与资源回收利用。

本发明的目的是提供一种技术, 不仅能有效治理 1, 4-二羟基蒽醌生产废水, 去除其中绝大部分有机物, 还能富集回收其中流失的有机化工原料邻苯二甲酸, 实现废水治理与资源回收利用的统一。

本发明的技术方案如下:

一种 1, 4-二羟基蒽醌生产废水的治理与资源回收利用方法, 它是将生产废水进行预处理, 即对于含 1, 4-二羟基蒽醌低于 10mg/L 的废水, 预处理为直接过滤, 对于含 1, 4-二羟基蒽醌高于 10mg/L 的废水, 先调节 PH 至 3-4, 再过滤, 去除其中的 1, 4-二羟基蒽醌和悬浮物, 以保证治理过程中树脂的吸附效率, 同时提高回收邻苯二甲酸的纯度, 然后将经过预处理的生产废水按下列步骤治理和回收利用:

A) 将经过预处理的 1, 4-二羟基蒽醌生产过程中排放的废水在 0~60℃ 的温度和 0.5~7BV/h 的流量下通过装填有球形颗粒的苯乙烯-二乙烯基苯共聚的大孔吸附树脂并带有加热夹套的吸附塔, 使邻苯二甲酸和残存的少量 1, 4-二羟基蒽醌吸附在大孔吸附树脂上, 吸附出水无色透明, COD_{Cr} 和有机物的含量均在 100mg/L 以下, 可依据其中含酸量的不同和厂家技术、经济等各方面因素的要求回用作生产工段洗涤用水或进行废酸的综合利用或加碱中和后直接排放。

B) 用浓度为 0.5~4mol/L 的 NaOH 溶液作为脱附剂, 将吸附了邻苯二甲酸和少量 1, 4-二羟基蒽醌的大孔吸附树脂洗脱再生, 洗脱温度为 20~95℃, 脱附剂流量为 0.2~3.0BV/h。

C) 洗脱下来的高浓度洗脱液部分用浓硫酸调酸至 $\text{pH} < 4 \sim 6$, 过滤, 得到邻苯二甲酸晶体, 滤液再经过浓缩进一步回收邻苯二甲酸晶体, 将两步操作收集到的晶体充分干燥以去除其中水分。浓缩后的残液焚烧处理。洗脱液的低浓度部分用于配制下一批脱附剂循环套用。

上述的苯乙烯-二乙烯基苯共聚大孔吸附树脂可以是国产 NDA-404 树脂或者 CHA-101 或 X-5 或 H-103 树脂, 还可以是美国 Rohm-Haas 公司生产的 Amberlite XAD-2、XAD-4、XAD-7 或 XAD-8 树脂, 或者是日本三菱化成公司开发生产的 Diaion HP 系列大孔吸附树脂, 优选的是 NDA-404 或 CHA-101 树脂。

上述方法中的脱附剂还可以用甲醇或乙醇代替氢氧化钠水溶液, 用甲醇或乙醇做脱附剂时, 脱附温度分别为 20~50℃ 和 20~70℃, 高浓度脱附液经过精馏回收甲醇或乙醇, 同时得到邻苯二甲酸和少量 1, 4-二羟基蒽醌的混合物,

于 200℃下脱水得到邻苯二甲酸酐，作为原料返回合成工段。洗脱液的低浓度部分用于配制下一批脱附剂循环套用。

本发明 1，4-二羟基蒽醌生产废水的治理与资源回收利用方法可以采用双塔串联吸附，单塔脱附的运行方法，即设置 I、II、III 三个吸附塔，先将 I、II 塔顺流串联吸附，I 塔作为一级吸附塔，II 塔作为二级吸附塔，当 I 塔吸附饱和后，切换成 II、III 塔顺流串联吸附，II 塔作为一级吸附塔，III 塔作为二级吸附塔，同时 I 塔进行逆向脱附，如此循环操作，可以保证整个装置始终连续运行，提高效率。

本发明 1，4-二羟基蒽醌生产废水的治理与资源回收利用方法可以使 COD_{Cr} 为 7000~24000mg/L，含有 4700~12000mg/L 邻苯二甲酸和 7~120mg/L 1，4-二羟基蒽醌以及其他极少量有机物的深红色强酸性废水在经过处理后，出水无色透明， COD_{Cr} 降至 100mg/L 以下，去除率为 99.5% 以上，邻苯二甲酸的去除率为 99.5% 以上，回收率达 90% 以上，回收晶体纯度为 97.9~99.6%，1，4-二羟基蒽醌的去除率为 100%。出水可依据其中含酸量的不同和厂家的要求返回到生产工段用作洗涤水或进行废酸的综合利用或直接中和后排放。依据此方法每吨废水中可回收邻苯二甲酸 4.23~10.8 公斤。

以下通过实施例进一步说明本发明。

实施例 1：将 60ml (约 45g) NDA-404 树脂装入带有保温夹套的玻璃吸附柱($\Phi 24 \times 320\text{mm}$)中，室温下($10^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$)让经过过滤的车间排放废水以 125ml/h 的流量通过树脂床层，废水处理量为 600ml/批，废水 COD_{Cr} 浓度为 11325.8mg/L，邻苯二甲酸浓度为 8174.8mg/L，1，4-二羟基蒽醌浓度为 7mg/L，吸附出水无色透明，其中含邻苯二甲酸 37.6mg/L， COD_{Cr} 浓度为 64.0mg/L，去除率均高于 99.5%；1，4-二羟基蒽醌未检出，去除率为 100%。

用 120ml 1mol/L 的 NaOH 水溶液在 $70 \pm 5^\circ\text{C}$ 的温度下以 30ml/h 的流量逆流通过树脂床层进行脱附，有机物的脱附率为 100%。收集前 100ml 高浓度脱附液，经过酸析——浓缩两步操作回收邻苯二甲酸晶体，回收量为 4.51g，回收率达 92.0%。浓缩后的残液焚烧处理。后 20ml 低浓度脱附液用作下一批脱附剂的配制。

实施例 2：吸附柱和操作条件同实施例 1，但装填 Amberlite XAD-4 树脂 60ml (约 45g)，废水中邻苯二甲酸含量从 7554.3mg/L 降至 70.9mg/L，去除率达 99.1%，出水无色透明，1，4-二羟基蒽醌未检出。

用 120ml 2mol/L 的 NaOH 水溶液在 $90 \pm 5^\circ\text{C}$ 的温度下以 30ml/h 的流量逆流通过树脂床层进行脱附，有机物的脱附率为 100%。高浓度脱附液回收邻苯二甲酸晶体，回收量为 4.15g，回收率达 91.6%。低浓度脱附液用作下一批脱附剂的配制。

实施例 3：采用三根规格相同的带保温夹套不锈钢吸附柱 ($\Phi 250 \times 3500\text{mm}$)，每柱底部和顶部用不锈钢网(50 目)覆盖，柱底用粗石英砂(约 20L)填充，每柱装填 NDA-404 树脂 90 公斤(约 120L)，双柱串联吸附，单柱脱附。将 COD_{Cr} 为 7000~24000mg/L，邻苯二甲酸浓度为 4700~12000mg/L，1，4-二羟基蒽醌浓度为 6~120mg/L 的生产废水先经过预处理去除其中悬浮物和绝大部分 1，4-二羟基蒽醌，再用泵以 $0.35 \text{ m}^3/\text{h}$ 的流量自柱顶打入吸附柱，吸附柱采用 I、II 双柱顺流串联吸附的方式，每批处理量控制在 1.5m^3 左右，出水自 II 柱底部排至贮槽。处理后的废水无色透明，平均 COD_{Cr} 小于 100mg/L，邻苯二甲酸的平均浓度小于 50 mg/L，1，4-二羟基蒽醌未检出，可直接返回到生产

工段用作洗涤水或进行废硫酸的综合利用。

每批吸附结束后，I柱进行脱附操作，II、III继续进行吸附操作，此时II柱为首柱。I柱中残液放空后，向夹套中注入热水，使树脂预热至 $90 \pm 5^\circ\text{C}$ ，再用 0.36 m^3 的 8% 的 NaOH 溶液以 $0.12 \text{ m}^3/\text{h}$ 的流量自下而上通过树脂床层进行脱附，脱附液进入贮槽，待用。脱附完毕后，用 0.25 m^3 的蒸汽冷凝液清洗树脂至中性或弱碱性。

III柱与脱附结束后的I柱组成串联吸附，此时III柱为首柱，II柱进行脱附操作。如此循环进行，可保证装置连续运行，提高效率。

贮槽中的高浓度脱附液先用浓硫酸调至酸性，有晶体析出，过滤收集；过滤后的滤液再进行蒸发浓缩，又有部分晶体析出，过滤收集，烘干后即為高纯度邻苯二甲酸固体。

采用本发明的技术处理 1, 4-二羟基蒽醌生产废水的方法是有效可行的，在去除废水中有机污染物的同时回收了其中有用的化工原料，同时治理后的出水能套用到生产工艺中作洗涤水，还能进行废酸的综合利用，大大降低了废水的排放量和污染物负荷，对环境保护具有积极的作用。

实施例 3 将实施例 1 中的吸附树脂改为 Amberlite XAD-2、XAD-7、XAD-8 或 Diaion HP-10、Diaion HP-20、Diaion HP-30 树脂 以及国产 CHA-101、H-103、X-5 树脂，除处理废水量有所变化以外，其他结果基本类同。