



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105217871 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 06

(21) 申请号 201510740639. 8

(22) 申请日 2015. 11. 04

(71) 申请人 四川师范大学

地址 610066 四川省成都市锦江区静安路 5  
号

(72) 发明人 张爱平 陈炜鸣 李民

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限  
公司 11227

代理人 王学强 罗满

(51) Int. Cl.

*C02F 9/10*(2006. 01)

*C02F 101/38*(2006. 01)

*C02F 101/34*(2006. 01)

*C02F 103/36*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

合成二硝基重氮酚的工艺废水的处理方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开一种合成二硝基重氮酚时产生的工艺废水的处理方法及其应用。所述处理方法包括以下步骤:a) 调节所述合成二硝基重氮酚的工艺废水的酸碱度为碱性;b) 将双氧水和多孔材料与所述步骤 a) 调节酸碱度后的废水混合,并向所述混合后的废水中通入臭氧进行曝气处理;c) 将过硫酸盐与所述经步骤 b) 曝气后的废水混合,并加热;d) 将步骤 c) 加热后的废水调节酸碱度至中性。该处理方法的运行成本低、处理效果好,处理过程连续简单并且不会产生二次污染物-污泥。

1. 一种合成二硝基重氮酚的工艺废水的处理方法,其特征在于,包括以下步骤:
  - a) 调节所述合成二硝基重氮酚的工艺废水的酸碱度为碱性;
  - b) 将双氧水和多孔材料与所述步骤 a) 调节酸碱度后的废水混合,并向所述混合后的废水中通入臭氧进行曝气处理;
  - c) 将过硫酸盐与所述经步骤 b) 曝气后的废水混合,并加热;
  - d) 将步骤 c) 加热后的废水调节酸碱度至中性。
2. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于,还包括:
  - e) 将焙烧水滑石与步骤 d) 所述的中性废水混合,再通过离子交换去除阴离子。
3. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于:步骤 b) 中所述双氧水与所述废水的重量比为 (0.2-2):100。
4. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于:步骤 b) 中所述多孔吸附材料的重量与废水体积的比为 (25-55):1。
5. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于:步骤 b) 中所述臭氧的流量与所述废水体积比为 (2-50):1。
6. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于:步骤 c) 过硫酸盐为过硫酸钾和 / 或过硫酸钠。
7. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于:步骤 c) 中过硫酸盐于所述废水重量比为 (0.1-10):100。
8. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于:步骤 c) 具体为:将过硫酸盐与所述经步骤 b) 曝气后的废水混合,加热至 60°C -100°C,保温 1h ~ 3h。
9. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于:步骤 b) 中所述双氧水和所述废水的重量比为 (0.5-1.5):100;所述多孔吸附材料与废水的重量体积比为 (35-45):1;所述臭氧的流量与所述废水的体积比为 (5-40):1。
10. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于,所述多孔吸附材料为活性炭、泡沫金属和多孔陶瓷中的一种或多种。

## 合成二硝基重氮酚的工艺废水的处理方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及化学合成领域中产生的工艺废水的处理方法及其应用,具体涉及化学合成二硝基重氮酚时产生的工艺废水的处理方法及其应用。

### 背景技术

[0002] 二硝基重氮酚,简称 DDNP,是苯酚的硝基衍生物,分子式  $C_6H_2(NO_2)_2N_2O$ 。DDNP 目前被国内外广泛重视,主要是因为它是一个不含重金属的有机化合物,既具有猛炸药的威力,同时又具有良好的起爆药性能。其冲击感度和摩擦感度均比雷汞低,而接近于糊精氮化铅,但火焰感度比糊精氮化铅好,而与雷汞相近。DDNP 的起爆力约比雷汞高一倍,与氮化铅相近,而且具有良好的化学安定性,以及具有原料来源广泛,生产工艺简单等优点。

[0003] 目前 DDNP 主要采用化学合成法进行生产,其生产工艺产生的废水通常来自化学合成中的还原、重氮化或洗涤工序等。并且在 DDNP 的生产过程中每生产 1kg 该产品约能产生 200-300kg 的废水,该废水中通常含有大量的重氮基、硝基等生物难降解化合物,其成分复杂,色度高,毒性大,通常会有致癌、致畸、致突变危害。

[0004] 现有合成 DDNP 生产工艺废水的处理方式通常采用以下方式:蒸发法、减压蒸馏法、回收法、吸附法、电解还原法、混凝沉淀—吸附法、半透膜分子过滤反渗透法等,也有研究者提出:Fenton 法、白腐真菌—泥炭、粉煤灰基混凝剂法、微电解+Fenton 法、絮凝—微电解法等。虽然目前有上述较多的处理方法,但其实际处理效果并不是特别理想,总体上讲,上述方法均存在不同的处理费用高、耗能大、存在二次污染等缺点,并且上述方法在实际使用过程中均会产生污泥,其污泥含有大量的 DDNP 和重金属,属于危险废弃物,该污泥的处置成本较高,不利于大规模使用。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供一种合成二硝基重氮酚的工艺废水的处理方法,该处理方法的运行成本低、处理效果好,处理过程连续简单并且不会产生二次污染物—污泥。

[0006] 为解决以上技术问题,本申请提供的第一方面的技术方案为采用一种合成二硝基重氮酚的工艺废水的处理方法,所述处理方法包括以下步骤:

[0007] a) 调节所述合成二硝基重氮酚的工艺废水的酸碱度为碱性;

[0008] b) 将双氧水和多孔材料与所述步骤 a) 调节酸碱度后的废水混合,并向所述混合后的废水中通入臭氧进行曝气处理;

[0009] c) 将过硫酸盐与所述经步骤 b) 曝气后的废水混合,并加热;

[0010] d) 将步骤 c) 加热后的废水调节酸碱度至中性。

[0011] 优选的,还包括:

[0012] e) 将焙烧水滑石与步骤 d) 所述的中性废水混合,再通过离子交换去除阴离子。

[0013] 优选的,步骤 b) 中所述双氧水与所述废水的重量比为 (0.2-2):100。

[0014] 优选的,步骤 b) 中所述多孔吸附材料的重量与废水体积的比为 (25-55):1。

- [0015] 优选的,步骤 b) 中所述臭氧的流量与所述废水体积比为 (1-50) :1。
- [0016] 优选的,步骤 c) 过硫酸盐为过硫酸钾和 / 或过硫酸钠。
- [0017] 优选的,步骤 c) 中过硫酸盐于所述废水重量比为 (0.1-10) :100。
- [0018] 优选的,步骤 c) 具体为:将过硫酸盐与所述经步骤 b) 曝气后的废水混合,加热至 60℃ -100℃,保温 1h ~ 3h。
- [0019] 优选的,步骤 b) 中所述双氧水和所述废水的重量比为 (0.5-1.5) :100 ;所述多孔吸附材料与废水的重量体积比为 (35-45) :1 ;所述臭氧的流量与所述废水的体积比为 (5-40) :1。
- [0020] 优选的,所述多孔吸附材料为活性炭、泡沫金属和多孔陶瓷中的一种或多种。
- [0021] 本发明提供了一种 DDNP 废水的处理方法,使用臭氧 + 过硫酸盐作为主要的氧化介质,通过双氧水以及多孔吸附材料的促进作用,由于臭氧 (O<sub>3</sub>) 的分子结构呈三角形,中心氧原子与其它两个氧原子间的距离相等,在分子中有一个离域 π 键, O<sub>3</sub> 的特殊结构使得它可以与二硝基重氮酚废水中各种有机污染物发生偶极环加成反应、亲电反应和亲核反应。同时,生成的羟基自由基可以无选择性的氧化二硝基重氮酚废水中各种有机污染物。而 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 协同臭氧能使体系产生更多的羟基自由基,起到强化氧化的作用。因此, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解有机污染物的机理主要是 O<sub>3</sub> 分子自身和生成的羟基自由基的共同氧化作用。另外,臭氧不稳定,易分解,而多孔吸附材料比较面积大,多孔吸附材料因为具有较大的比表面积和良好的吸附性能,而且有研究表明,水溶液中活性炭可促进臭氧分解产生羟基自由基,具有一定的催化活性。故添加活性炭能连续的提高羟基自由基的产量,从而达到更好的处理效果。最后,由于臭氧的选择氧化性,经臭氧处理后的废水不能完全达标,所以臭氧仅作为预处理。过硫酸盐在高温下能分解出硫酸根自由基,硫酸根自由基的氧化还原电位强于羟基自由基,能无选择性氧化臭氧出水中的有机污染物。综上所述本发明二硝基重氮酚废水的处理方法,工艺简单,采用了独特的“臭氧 + 过硫酸盐”深度氧化技术,能避免二硝基重氮酚的污泥产生,降低处置成本的同时,使得有害物质得以完全去除。采用本发明的废水处理方法, COD 去除率达 99%, 色度去除率、硝基酚类去除率、硫化物去除率均接近 100%, 技术经济可行。并且本方法处理周期短,效率高。

### 具体实施方式

- [0022] 为了使本领域的技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面结合具体实施方式对本发明作进一步的详细说明。
- [0023] 本申请具体实施方式采用以下处理方法来处理同一批次合成二硝基重氮酚的工艺废水:
- [0024] a) 调节所述合成二硝基重氮酚的工艺废水的酸碱度为碱性;
- [0025] b) 将双氧水和多孔材料与所述步骤 a) 调节酸碱度后的废水混合,并向所述混合后的废水中通入臭氧进行曝气处理;
- [0026] c) 将过硫酸盐与所述经步骤 b) 曝气后的废水混合,并加热;
- [0027] d) 将步骤 c) 加热后的废水调节酸碱度至中性。
- [0028] 按照本发明提供的方法,首先将废水进行碱化处理,即将废水的酸碱度调节至碱性,优选的所述碱性对应的 pH 值为 8-12。将废水调成碱性的是因为碱性条件下更有益于臭

氧,双氧水,过硫酸盐的反应。本发明所述的碱化处理优选在曝气池中操作,将废水注入曝气池中,按照所述废水的体积和重量在所述曝气池中加入双氧水、多孔吸附材料,并且向曝气池中通入臭氧,进行曝气处理。

[0029] 按照本发明,所述双氧水与所述废水的重量比优选为(0.2-2):100,也可以表示为双氧水用量的重量百分比为0.2wt%-2wt%。本发明对使用的双氧水浓度没有具体限制,优选使用工业级双氧水,浓度为20%~30%;所述多孔吸附材料的重量与废水体积的比为(25-55):1。所述臭氧的流量与所述废水体积比为(1-50):1。其中臭氧的流量单位优选是g/h,所述废水的体积单位优选为L;多孔吸附材料和双氧水以及废水的重量单位优选为g,所述废水的体积单位优选为L。更进一步的,为了提高所述废水的处理效果,优选的所述双氧水和所述废水的重量比为(0.5-1.5):100;所述多孔吸附材料与废水的重量体积比为(35-45):1;所述臭氧的流量与所述废水的体积比为(5-40):1。按照本发明,所述多孔吸附材料优选为活性炭、泡沫金属和多孔陶器微球中的一种或多种,更有选为活性炭。由于双氧水和臭氧都不稳定,而多孔吸附材料的比表面积均较大,在所述多孔吸附材料的表面可加速双氧水和臭氧的分解,从而更快的降解有机污染物。

[0030] 按照本发明所述臭氧的流量与所述废水的体积比为(1-50):1。所述废水曝气处理时间为5-180min,优选为40-160min,更有选为50-150min,最优选为60-140min。按照本发明所述臭氧能与DDNP废水中有机物发生亲电反应、亲核反应等加成反应,且臭氧氧化处理后的废水无任何污泥(沉淀),在氧化的过程中,臭氧能迅速与废水中的有机物发生反应,而废水中的有机物转化为臭氧化中间产物、碳酸根和碳酸氢根,在臭氧曝气的步骤中加入双氧水能提高臭氧的利用率, $H_2O_2$ 协同臭氧能使体系产生更多的羟基自由基,且提高体系羟基自由基的活性,起到强化氧化的作用,加速氧化废水中的有机污染物发生反应。

[0031] 另一方面,臭氧较之过硫酸盐的单一处理的成本更低,单一用过硫酸盐处理需要在所述曝气池周围添加微波或者紫外的设备,对于工程应用的实现难度巨大。而臭氧仅仅需要臭氧发生器产生臭氧,对池子添加曝气管后就可正常处理废水。

[0032] 臭氧处理DDNP废水是将废水中有毒有害的有机物分解为烷烃等饱和的加成产物,这一过程的实质为将有毒有害的物质变为无毒或者低毒的物质,臭氧能作为高浓度有机废水的预处理工艺,臭氧分解有机物后,有机物转化为碳酸根、碳酸氢根和臭氧加成中间产物等小分子化合物,这些物质的存在不利于化学反应的继续进行。目前处理小分子有机物的方法有多种,由于过硫酸盐氧化法对小分子有机物十分有效,且反应时间可控,所以在臭氧预处理后,优选将所述臭氧曝气后的废水与过了硫酸盐进行混合,并加热。优选加热至60-100°C,并保温0.5h-3h。所述按照本发明,所述过硫酸盐优选为过硫酸钠和/或过硫酸钾,且所述过硫酸盐与所述废水重量比优选为(0.1-10):100,更优选为(0.5-8):100,出于成本考虑最优选为(1-5):100。

[0033] 经过过硫酸盐加热氧化,过硫酸盐分解出硫酸根自由基,硫酸根自由基的氧化还原电位强于羟基自由基,能无选择性氧化臭氧出水中的有机污染物。

[0034] 然后调节所述经过过硫酸盐氧化后的废水至中性,优选的所述pH值为6-8。

[0035] 按照本发明,由于使用了过硫酸盐处理小分子有机物,致使有大量的硫酸根存在于废水中,在行业标准中硫酸根的排放虽然没有限值,但是随意排放后,硫酸根在厌氧的情况下会产生硫化氢,比如将大量的含有硫酸根的废水排放与水稻田,产生的硫化氢会腐烂

水稻,从而造成二次污染。所以本发明提供的 DDNP 废水处理方法中还优选包括 e) 将焙烧水滑石与步骤 d) 所述的中性废水混合,再通过离子交换去除阴离子,所述阴离子主要为  $\text{SO}_4^{2-}$ 。

[0036] 按照本发明,水滑石是一种具有正八面体结构的矿物,其分子式为  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。焙烧后的水滑石称为焙烧水滑石,其具有能够吸收溶液中阴离子而恢复水滑石正八面体结构的特点。所以用焙烧水滑石吸收处理后废水中的硫酸根正好。又由于强碱性阴离子树脂对无机酸根的吸附的一般顺序为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{OH}^-$ ,硫酸根被交换的能力较强。而硫酸根离子浓度太高,焙烧水滑石可运用于高浓度硫酸根离子的去除,而离子交换法可作为深度处理,按照本发明,所述离子交换树脂优选聚酰胺官能团的阴离子树脂。

[0037] 按照本发明,所述焙烧水滑石与所述过硫酸盐的重量比为 (0.5-1.5):1,更优选为 (0.8-1.2):1。离子交换树脂由于是用于吸附阴离子,所以优选使用大孔碱性阴离子交换树脂。这类树脂含有强碱性基团,如季胺基(亦称四级胺基) —  $\text{NR}_3\text{OH}$ (R 为碳氢基团),能在水中离解出  $\text{OH}^-$  而呈强碱性。这种树脂的正电基团能与溶液中的阴离子吸附结合,从而产生阴离子交换作用。

[0038] 至此,DDNP 废水完全转化为符合排放标准的水进行排放。本发明二硝基重氮酚废水的处理方法,工艺简单,采用了独特的“臭氧 + 过硫酸盐”深度氧化技术,能避免二硝基重氮酚的污泥产生,降低处置成本的同时,使得有害物质得以完全去除。采用本发明的废水处理方法,COD 去除率达 99%,色度去除率、硝基酚类去除率、硫化物去除率均接近 100%。技术经济可行。通过试验发现,虽然臭氧投量、活性炭以及过硫酸盐的量越多,废水处理效果越好,但是出于成本考虑,必须要控制上线量,而本发明的优选实例只是通过工业化处理 DDNP 时能够降低能耗,节约成本并使本技术可以有效的大面积推广,遵循该原理趋势进行的 DDNP 处理的方法应当也属于本发明的保护范畴。

[0039] 以下为本发明具体实施例,详细阐述本发明具体方案。

[0040] (1) 调节废水 pH 值,使 pH 达到 10;

[0041] (2) 调节 pH 值后的废水加入双氧水,搅拌均匀后,移入曝气槽进行臭氧曝气处理,使曝气槽内填充活性炭。所述双氧水添加量为废水质量的 0.2%~2.0%,臭氧总投量为 20g/h/L,水力停留时间为 180min,活性炭投量为 40g/L。

[0042] (3) 经步骤 (2) 处理后的废水移入带搅拌、加热的装置,添加 10wt% 的过硫酸钠,搅拌均匀后,加热至 100°C,保温 3h。

[0043] (4) 经步骤 (3) 处理后的废水回调 pH 值至 6-9。

[0044] 实施例一:双氧水加入量

[0045] 采用上述处理方式,其他条件一样,仅设置双氧水的加入量不同,分别进行废水的处理,检测标准执行中华人民共和国国家标准“兵器工业水污染物排放标准——火工药剂 GB14470.2—2002”,所得检测结果见下表:

[0046] 表一双氧水条件控制后废水处理前后的检测结果 (1)

[0047]

双氧水 项目	处理前	处理后			
	——	0.2%	0.8%	1.6%	2.0%
pH	12.12	6~9	6~9	6~9	6~9
色度	3025.9	1.4	1.3	1.2	1.2
COD	3054.9	47.6	45.8	43.1	43.3
BOD <sub>5</sub>	267.4	13.1	12.4	12.4	12.5
NH <sub>3</sub> -N	184.7	6.3	5.6	5.0	5.4
TP	2.8	1.0	1.0	1.0	1.0
SS	274.0	61.2	60.1	59.4	59.3
石油类	0.0295	0.0045	0.0037	0.0034	0.0034
动植物油	0.0412	0.0120	0.0118	0.0116	0.0119
硫化物	1346.4	未检出	未检出	未检出	未检出
硝基苯	678.2	1.4ug/L	1.1ug/L	1.1ug/L	1.1ug/L

[0048] 表二双氧水条件控制后废水处理前后的检测结果 (2)

[0049]

双氧水 项目	处理前	处理后		
	——	0.5%	1.0%	1.5%
pH	12.12	6~9	6~9	6~9
色度	3025.9	1.2	0.8	1.2

[0050]

COD	3054.9	45.2	40.2	43.1
BOD <sub>5</sub>	267.4	12.5	10.1	12.7
NH <sub>3</sub> -N	184.7	6.1	4.8	5.1
TP	2.8	0.9	0.5	0.8
SS	274.0	60.5	54.6	60.1
石油类	0.0295	0.0042	0.0031	0.0037
动植物油	0.0412	0.0114	0.0103	0.0116
硫化物	1346.4	未检出	未检出	未检出
硝基苯	678.2	1.1ug/L	0.8ug/L	1.1ug/L

[0051] 其中,上述表格中前、后均表示废水处理前和废水处理后;上述表格中 COD、BOD<sub>5</sub>、NH<sub>3</sub>-N、TP、SS、石油类、动植物油、硫化物以及硝基苯的单位均为 mg/L(除明确标注的)。

[0052] 实施例二：臭氧总投量

[0053] 采用上述处理方式，其他条件一样，双氧水用量为 1.0wt%，仅设置臭氧总投量不同，分别进行废水的处理，检测标准执行中华人民共和国国家标准“兵器工业水污染物排放标准——火工药剂 GB14470.2--2002”，所得检测结果见下表：

[0054] 表三臭氧条件控制后废水处理前后的检测结果（1）

[0055]

臭氧 项目	处理前	处理后			
		1g/h/L	6g/h/L	20g/h/L	50g/h/L
pH	12.12	6-9	6-9	6-9	6-9
色度	3025.9	1.4	1.3	1.1	0.8
COD	3054.9	45.3	43.1	41.4	40.2
BOD <sub>5</sub>	267.4	14.1	13.8	13.4	10.1
NH <sub>3</sub> -N	184.7	6.9	6.3	5.4	4.8
TP	2.8	1.5	1.0	1.0	1.0
SS	274.0	65.4	62.0	59.0	54.6
石油类	0.0295	0.0099	0.0046	0.0036	0.0031
动植物油	0.0412	0.0154	0.0120	0.0110	0.0103

[0056]

硫化物	1346.4	2.6	未检出	未检出	未检出
硝基苯	678.2	14.5ug/L	1.3ug/L	1.0ug/L	0.8ug/L

[0057] 表四臭氧条件控制后废水处理前后的检测结果（2）

[0058]



项目	处理前	处理后		
	——	10g/h/L	15g/h/L	30g/h/L
pH	12.12	6-9	6-9	6-9
色度	3025.9	1.2	1.1	1.3
COD	3054.9	43.1	41.2	43.5
BOD <sub>5</sub>	267.4	13.7	13.6	11.6
NH <sub>3</sub> -N	184.7	6.2	5.9	5.0
TP	2.8	1.0	1.0	1.0
SS	274.0	61.2	59.3	55.9
石油类	0.0295	0.0045	0.0040	0.0034
动植物油	0.0412	0.0115	0.0113	0.0105
硫化物	1346.4	未检出	未检出	未检出
硝基苯	678.2	1.2ug/L	1.0ug/L	0.9ug/L

[0059] 其中,上述表格中前、后均表示废水处理前和废水处理后;上述表格中 COD、BOD<sub>5</sub>、NH<sub>3</sub>-N、TP、SS、石油类、动植物油、硫化物以及硝基苯的单位均为 mg/L(除明确标注的)。

[0060] 实施例三活性炭投入量

[0061] 采用上述处理方式,其他条件一样,双氧水用量为 1.0wt%,臭氧投量为 20g/h/L 仅活性炭投入量不同,分别进行废水的处理,检测标准执行中华人民共和国国家标准“兵器工业水污染物排放标准 ---- 火工药剂 GB14470.2--2002”,所得检测结果见下表:

[0062] 表五活性炭条件控制后废水处理前后的检测结果 (1)

[0063]

项目	处理前	处理后			
	——	25g/L	30g/L	50g/L	55g/L
活性炭					

[0064]

pH	12.12	6-9	6-9	6-9	6-9
色度	3025.9	1.4	1.3	1.0	0.8
COD	3054.9	47.8	46.9	41.0	40.2
BOD <sub>5</sub>	267.4	13.7	13.4	12.4	10.1
NH <sub>3</sub> -N	184.7	6.7	6.6	5.0	4.8
TP	2.8	1.0	1.0	1.0	1.0
SS	274.0	62.0	61.3	56.5	54.6
石油类	0.0295	0.0046	0.0042	0.0035	0.0031
动植物油	0.0412	0.0122	0.0120	0.0105	0.0103
硫化物	1346.4	未检出	未检出	未检出	未检出
硝基苯	678.2	14.9ug/L	1.3ug/L	0.9ug/L	0.8ug/L

[0065] 表六活性炭条件控制后废水处理前后的检测结果 (2)

[0066]

项目	活性炭	处理前		
	处理前	35g/L	40g/L	45g/L
pH	12.12	6-9	6-9	6-9
色度	3025.9	1.3	1.1	1.2
COD	3054.9	42.9	41.4	41.3
BOD <sub>5</sub>	267.4	13.4	13.4	12.5
NH <sub>3</sub> -N	184.7	6.5	5.4	5.3
TP	2.8	1.0	1.0	1.0
SS	274.0	60.9	59.0	57.9
石油类	0.0295	0.0042	0.0036	0.0036
动植物油	0.0412	0.0115	0.0110	0.0112
硫化物	1346.4	未检出	未检出	未检出
硝基苯	678.2	1.2ug/L	1.0ug/L	1.0ug/L

[0067] 其中,上述表格中前、后均表示废水处理前和废水处理后;上述表格中 COD、BOD<sub>5</sub>、NH<sub>3</sub>-N、TP、SS、石油类、动植物油、硫化物以及硝基苯的单位均为 mg/L(除明确标注的)。

[0068] 本申请所述具体实施方式更适用于对用钠盐法合成二硝基重氮酚所产生的工艺废水的处理。而本申请具体实施方式中其他参数均可参数前述内容进行相应调整,以下仅举例进行说明

[0069] 处理方法 1：

[0070] 将合成二硝基重氮酚的工艺废水调节 pH 值至 10，加入双氧水为废水重量的 0.2%，搅拌均匀后，移入曝气槽进行臭氧曝气处理 30min，臭氧总投量以废水体积计为 6g/h/L，曝气槽内填充一定量的活性炭，活性炭使用量以废水体积计为 30g/L。将经臭氧处理后的废水移入带搅拌、加热的装置，添加废水重量的 1% 的过硫酸钾，搅拌均匀后，加热至 60℃，保温 1h，处理后的废水回调 pH 值至 7。

[0071] 处理方法 2：

[0072] 将合成二硝基重氮酚的工艺废水调节 pH 值至 12，加入双氧水为废水重量的 2.0%，搅拌均匀后，移入曝气槽进行臭氧曝气处理 180min，臭氧总投量以废水体积计为 20g/h/L，曝气槽内填充一定量的活性炭，活性炭投量以废水体积计为 50g/L。将经臭氧处理后的废水移入带搅拌、加热的装置，添加废水重量的 5% 的过硫酸钠，搅拌均匀后，加热至 100℃，保温 3h，处理后的废水回调 pH 值至 9。

[0073] 处理方法 3：

[0074] 将合成二硝基重氮酚的工艺废水调节 pH 值至 9，加入双氧水为废水重量的 0.5%，搅拌均匀后，移入曝气槽进行臭氧曝气处理 50min，臭氧总投量以废水体积计为 13g/h/L，曝气槽内填充一定量的活性炭，活性炭投量为废水体积的 35g/L。将经臭氧处理后的废水移入带搅拌、加热的装置，添加废水重量的 2% 的过硫酸钾，搅拌均匀后，加热至 70℃，保温 2h，处理后的废水回调 pH 值至 7。

[0075] 处理方法 4：

[0076] 将合成二硝基重氮酚的工艺废水调节 pH 值至 11，加入双氧水为废水重量的 1.5%，搅拌均匀后，移入曝气槽进行臭氧曝气处理，臭氧总投量为废水体积的 18g/h/L，曝气槽内填充一定量的活性炭，活性炭投量为废水体积的 45g/L。将经臭氧处理后的废水移入带搅拌、加热的装置，添加废水重量的 3% 的过硫酸钠，搅拌均匀后，加热至 90℃，保温 2h，处理后的废水回调 pH 值至 8。再在所述调节至中性的废水中加入废水重量 3% 焙烧水滑石，并利用阴离子交换树脂进行离子交换，废水处理完成。

[0077] 处理方法 5：

[0078] 将合成二硝基重氮酚的工艺废水调节 pH 值至 11，加入双氧水为废水重量的 1.0%，搅拌均匀后，移入曝气槽进行臭氧曝气处理 140min，臭氧总投量以废水体积计为 15g/h/L，曝气槽内填充一定量的活性炭，活性炭投量以废水体积计为 40g/L。将经臭氧处理后的废水移入带搅拌、加热的装置，添加废水重量的 2.5% 的过硫酸钾硫酸钾，搅拌均匀后，加热至 80℃，保温 2h，处理后的废水回调 pH 值至 8。再在所述调节至中性的废水中加入废水重量 2.8% 的焙烧水滑石，并利用阴离子交换树脂进行离子交换，废水处理完成。

[0079] 上述处理方法所得废水处理前和处理后的检测标准按照中华人民共和国国家标准“兵器工业水污染物排放标准——火工药剂 GB14470.2—2002”执行，所得检测结果见下表。

[0080] 表七不同处理方法废水处理前后的检测结果

[0081]

处理方法 项目	处理前	处理后				
	—	1	2	3	4	5
pH	12.12	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9
色度	3025.9	1.3	1.1	1.1	1.3	0.5
COD	3054.9	43.1	41.4	41.4	43.2	34.2
BOD <sub>5</sub>	267.4	13.8	13.4	13.5	11.2	8.7
NH <sub>3</sub> -N	184.7	6.3	5.4	5.92	6.4	3.2
TP	2.8	1.0	1.0	1.0	0.7	0.2
SS	274.0	62.1	59.0	59.4	59.9	48.5
石油类	0.0295	0.0046	0.0036	0.0041	0.0040	0.0024
动植物油	0.0412	0.0120	0.0110	0.0115	0.0110	0.0091
硫化物	1346.4	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
硝基苯	678.2	1.3ug/L	1.0ug/L	1.0ug/L	0.8ug/L	0.5ug/L

[0082] 其中,上述表格中前、后均表示废水处理前和废水处理后;上述表格中 COD、BOD<sub>5</sub>、NH<sub>3</sub>-N、TP、SS、石油类、动植物油、硫化物以及硝基苯的单位均为 mg/L(除明确标注的)。

[0083] 比较例

[0084] 本实施例的 DDNP 废水处理剂,所述药剂体系中按重量份包括以下组分:

[0085] 1 份镧盐、20 份硫酸盐、20 份双氧水、10 份单过硫酸盐、10 份碳酸盐、30 份钾盐和 9 份铁盐。

[0086] 将 DDNP 废水通过提升泵打入脱稳系统,投加镧盐脱稳剂进行脱稳处理;待脱稳处理结束后经提升泵提入 SRR 系统,同时投加硫酸盐、钾盐、铁盐、双氧水、破酸盐、单过硫酸盐,辅助微波进行强氧化矿化处理;强氧化处理后打开出水阀门自流入猝灭系统并投加碳酸盐猝灭剂进行自由基的猝灭失活处理,再经检测系统检测,达标方可达标排放或自用,该脱稳系统、SRR 系统、猝灭系统可以为集液池或者是集中处理废液的设备。

[0087] 对通过上述方法处理后的 DDNP 进行检测,检测方法如实施例一。结果见表七

[0088] 表八、比较例方法废水处理结果

[0089]

项目	处理前	排放标准	SSR 工艺处理后
pH	12.12	6-9	6-9
色度	3025.9	≤ 50mg/L	1.4
COD(mg/L)	3054.9	≤ 100mg/L	47.8
BOD <sub>5</sub> (mg/L)	267.4	≤ 20mg/L	10-20

NH:1 N(mg/L)	184.7	10mg/L	在 6
SS(mg/L)	274.0	≤ 70mg/L	62.0
石油类 (mg/L)	0.0295	≤ 5.0mg/L	0.0046
硫化物 (mg/L)	1346.4	≤ 2.0	未检出
总硝基化合物 (μg/L)	678.2	1.0	1.3(硝基苯)

[0090] 通过比较例和实施例结果比较,由于本发明使用了臭氧+过硫酸盐作为主要的氧化介质,通过双氧水以及多孔吸附材料的促进作用,既绿色环保,又能够达到和现有比较例的效果近似或优于比较例的效果,而且从性价比和实现难易程度来说更容易让企业接受,说明本发明提供的方法具有很好的发展潜力,能够在 DDNP 废水处理中发挥重大作用,具有显著的技术进步。

[0091] 以上仅是本发明的优选实施方式,应当指出的是,上述优选实施方式不应视为对本发明的限制,本发明的保护范围应当以权利要求所限定的范围为准。对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明的精神和范围内,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。