



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102910757 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 27

(21) 申请号 201210373446. X

(22) 申请日 2012. 09. 27

(73) 专利权人 新泰昊原化工有限责任公司  
地址 271222 山东省泰安市新泰市东都镇

(72) 发明人 袁胜群 马洪云 贤洲华

(74) 专利代理机构 济南舜源专利事务所有限公司 37205

代理人 苗峻

(51) Int. Cl.  
C02F 9/04 (2006. 01)

审查员 刘冬梅

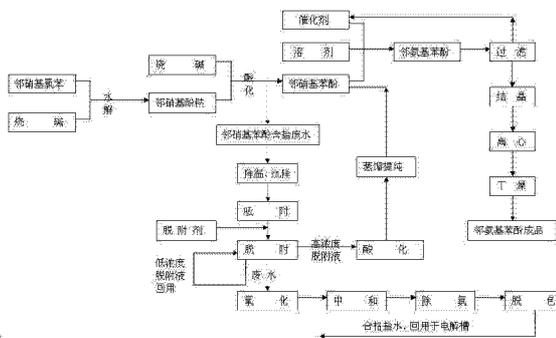
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种邻硝基苯酚生产废水处理工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种邻硝基苯酚生产废水处理工艺,首先对废水进行预处理,再进入树脂吸附柱吸附,树脂吸附饱和后,采用 NaOH 溶液对树脂进行脱附,高浓度脱附液加酸酸化后可回收邻硝基苯酚;低浓度脱附液套用于脱附时使用,回收到的邻硝基苯酚经过蒸馏提纯后,可加氢催化用于生产邻氨基苯酚;所得吸附处理后的废水经过臭氧氧化、中和、脱色后即可成为合格的盐水。采用这种处理工艺后,减轻了废水对水环境的有机污染,同时实现了资源利用,在邻硝基苯酚生产废水的处理中具有极大的经济价值和实用价值。



1. 一种邻硝基苯酚生产废水处理工艺,其特征在于:具体步骤包括:

(1) 废水预处理:废水进入废水集中池进行降温与沉降,达到常温,然后进入折流罐,以除去油污,折流后废水进入过滤器过滤;

(2) 预处理后的废水进入树脂吸附柱吸附;

(3) 将步骤(2)中吸附饱和后的树脂采用氢氧化钠溶液脱附;

(4) 从步骤(3)脱附下来的高浓度脱附液采用盐酸溶液进行酸化回收邻硝基苯酚,低浓度脱附液套用于脱附过程;

(5) 经树脂吸附柱吸附后的液体经过氧化、中和、除氨、脱色后得到氯化钠盐水;

所述步骤(2)中采用的树脂为 XDA-1 树脂;

所述步骤(3)中氢氧化钠溶液的质量分数为 1% ~ 10%;

所述步骤(4)中高浓度脱附液是指氢氧化钠质量分数大于 5% 的溶液,低浓度脱附液是指氢氧化钠质量分数小于 5% 的溶液;

所述步骤(4)中盐酸溶液的质量分数为 5%-35%;

所述步骤(5)中氧化过程中所用氧化剂为臭氧。

2. 根据权利要求 1 所述的邻硝基苯酚生产废水处理工艺,其特征在于:所述步骤(2)中吸附速率为 1 ~ 20BV/h。

3. 根据权利要求 1 所述的邻硝基苯酚生产废水处理工艺,其特征在于:所述步骤(3)中脱附温度为 30 ~ 100℃。

4. 根据权利要求 1 所述的邻硝基苯酚生产废水处理工艺,其特征在于:所述步骤(3)中脱附速率为 1 ~ 20BV/h。

## 一种邻硝基苯酚生产废水处理工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种废水处理工艺,具体涉及一种邻硝基苯酚含盐生产废水的处理和利用。

### 背景技术

[0002] 邻硝基苯酚是一种重要的有机中间体,广泛用于染料、医药等工业,也可用作分析试剂,可用来制造 8-羟基喹啉、氯代磺酚 S、邻氨基苯酚等。

[0003] 有关邻硝基苯酚生产废水的处理技术方面有很多报道,比如铁碳还原+厌氧+耗氧,萃取处理法,活性炭吸附法,磁强化次氯酸钠氧化法,磺化媒吸附法,树脂吸附法等等。有些仅局限于文献报道和实验室实验,有的运行费用过高。树脂吸附法处理该废水效果要优于其他方法,该方法不仅可以降低 COD,还可以回收邻硝基苯酚,回收的邻硝基苯酚可以直接返回生产工段。该方法不仅治理了废水,而且提高了邻硝基苯酚的产品收率。

[0004] 近年来,国内外采用树脂吸附法处理含酚废水的实例较多,但采用的树脂类型差异较大。例如,我国江苏某化工企业就已采用了大孔树脂装置处理含邻硝基苯酚的废水。其废水主要是邻硝基苯酚生产过程中分离酸化母液产生的废水,产生量为 5439.8t/a,废水中主要含有部分邻硝基苯酚、氯化钠和盐酸,COD 约为 8000-10000mg/L。上述废水经大孔树脂吸附装置处理,与大孔树脂再生、洗涤废水一道送至其公司污水处理站进行处理,已达到了较好的处理效果,但是由于其含盐量依然难以达到预期目标,处理效果不明显。

### 发明内容

[0005] 本发明的发明人针对现有邻硝基苯酚生产过程中废水,特别是分离酸化母液产生的废水,提供了一种全新的利用树脂进行处理的工艺,减轻了废水对水环境的有机污染,同时实现了资源利用,在邻硝基苯酚生产废水的处理中具有极大的经济价值和实用价值。

[0006] 一种邻硝基苯酚生产废水处理工艺,具体步骤包括:

[0007] (1) 废水预处理:废水进入废水集中池进行降温与沉降,达到常温,然后进入折流罐,以除去油污,折流后废水进入过滤器过滤;

[0008] (2) 预处理后的废水进入树脂吸附柱吸附;

[0009] (3) 将步骤(2)中吸附饱和后的树脂采用氢氧化钠溶液脱附;

[0010] (4) 从步骤(3)脱附下来的高浓度脱附液采用盐酸溶液进行酸化回收邻硝基苯酚,低浓度脱附液套用于脱附过程;

[0011] (5) 经树脂吸附柱吸附后的液体经过氧化、中和、除氨、脱色后得到氯化钠盐水。

[0012] 其中,由于该废水主要是邻硝基苯酚盐酸化过程中的酸性母液,pH 值约为 2~3,且温度较高,含有一部分油类,会对树脂造成伤害,故不能直接用树脂对其进行吸附,必须对其进行预处理,也就是所述的步骤(1)。

[0013] 所述步骤(2)中采用的树脂为 XDA-1 树脂,由市场直接购得,是一种高比表面积大孔吸附树脂,对硝基酚类物质具有高效的吸附选择性,且 XDA-1 树脂是一种抗污染强、吸酚

量大、脱附容易、不受盐类影响的树脂。

[0014] 所述步骤(2)中吸附速率为 $1 \sim 20\text{BV/h}$ ,在此范围内吸附效果最好,以同一批废水比较,吸附速率若低于 $1\text{BV/h}$ ,会延长吸附时间,使废水处理时间过长,生产成本增加,不能满足工业化要求;若高于 $20\text{BV/h}$ ,吸附速率过快会使得吸附不完全,废水中残留邻硝基苯酚,达不到废水处理的预期目的。

[0015] 所述步骤(3)中脱附温度为 $30 \sim 100^\circ\text{C}$ ,由于脱附过程中产生邻硝基苯酚钠,若脱附温度低于 $30^\circ\text{C}$ ,邻硝基苯酚钠结晶会堵塞设备及管道;若高于 $100^\circ\text{C}$ ,对设备及管道要求较高,增大了废水处理成本。

[0016] 所述步骤(3)中脱附速率为 $1 \sim 20\text{BV/h}$ ,若脱附速率过慢,会延长脱附时间,废水处理时间过长,生产成本增加,不能满足生产需要;若脱附速率过快,则造成脱附不彻底,邻硝基苯酚回收率低,且会降低树脂的处理能力。

[0017] 所述步骤(3)中的氢氧化钠溶液,以此作为脱附剂,这是因为实际生产中,需要回收氯化钠盐水,为了不带入其他杂质,因而选用 $\text{NaOH}$ 溶液作为脱附剂,将邻硝基苯酚回收后,氯化钠盐水中不含其他杂质,可回用于氯碱生产;若选用其他碱液,则会引入杂质,需要处理掉杂质才能得到氯化钠盐水,回用于氯碱的生产,这样会增大废水处理步骤和处理成本。

[0018] 所述步骤(3)中氢氧化钠溶液的质量分数为 $1 \sim 10\%$ ,若氢氧化钠溶液的质量分数过低,则会给废水处理带入大量的水,增加了废水量,降低了可以回收的氯化钠盐水的浓度,处理效果不好;若过高,会造成脱附时局部邻硝基苯酚钠浓度过高,易结晶堵塞设备及管道。

[0019] 所以在这样的脱附条件下,树脂吸附的邻硝基苯酚完全脱附下来,使得树脂得以再生循环使用,降低了生产成本;最终得到的氯化钠盐水,进入电解槽作为电解液来生产烧碱,以此作为生产邻硝基苯酚的原料,从而实现全部废水的无害化处理,并且实现了资源的循环利用。

[0020] 所述步骤(4)中采用盐酸溶液进行酸化,这是因为实际生产中,需要回收氯化钠盐水,为了不带入其他杂质,因而选用盐酸溶液进行酸化,这样回收得到的氯化钠盐水中不含其他杂质,可回用于氯碱生产;若选用其他酸溶液,则会引入杂质,需要处理掉杂质才能得到氯化钠盐水,从而回用于氯碱的生产,这样会增大废水处理步骤和处理成本。

[0021] 所述步骤(4)中盐酸溶液的质量分数为 $5\% \sim 35\%$ ,若盐酸溶液的浓度过高,盐酸容易挥发,成本提高;若浓度过低,会在中和过程中带入大量的水,增加了废水量,且处理效果差。

[0022] 所述步骤(4)中高浓度脱附液是指氢氧化钠质量分数大于 $5\%$ 的溶液,低浓度脱附液是指氢氧化钠质量分数小于 $5\%$ 的溶液。这样将步骤(3)脱附下来的高浓度脱附液中氢氧化钠与邻硝基苯酚反应生成的邻硝基苯酚钠接近饱和,从而采用质量分数为 $5\% \sim 35\%$ 的盐酸溶液进行酸化,回收得到邻硝基苯酚,再经过蒸馏提纯后,可加氢催化用于生产邻氨基苯酚;低浓度脱附液中含有未反应完全的氢氧化钠溶液,可以继续与邻硝基苯酚反应,所以低浓度脱附液套用于脱附时使用,这样实现了资源循环利用,降低了生产成本。

[0023] 所述步骤(5)中氧化过程中所用氧化剂为次氯酸钠、臭氧、高锰酸钾中的一种,优选为臭氧。若采用次氯酸钠氧化,会存在游离氯,需要吹除处理后才能将氯化钠盐水回用;

若采用高锰酸钾则会产生固态杂质,需要增加处理固废的步骤和费用;之所以选择臭氧做氧化剂,是因为在氧化过程中,不会产生除了水和氯化钠之外的其他副产物,不会给处理好的废水引入其他杂质。

[0024] 所以采用臭氧氧化废水中的邻硝基苯酚,中和废水中的酸性物质,除去氨氮化合物,并进行脱色处理,不产生其他副产物而成为合格的氯化钠盐水,进入电解槽作为电解液来生产烧碱,以此作为生产邻硝基苯酚的原料,从而实现全部废水的无害化处理,并且实现了资源的循环利用。

[0025] 本发明首先对邻硝基苯酚生产废水进行降温、沉降处理,达到常温,然后进入折流罐,除去废水中油类物质,经过预处理的废水进入 XDA-1 树脂吸附柱吸附,吸附柱采用两柱串联吸附,当一级吸附柱吸附接近饱和后,通过阀门使原来二级柱子变成一级柱子,用第三根柱子换下原来的主吸附柱,即已经吸附饱和的一级吸附柱,做二级吸附柱,这样多级连续吸附,则吸附更完全;若一级吸附柱已吸附饱和,则停止吸附,进行脱附操作,同时二级吸附柱又成为一级吸附柱,并用第三根吸附柱,即脱附结束的吸附柱,开始二级吸附,如此三柱循环使用,可连续操作降低成本。

[0026] 为了保护环境,并且节约成本,形成资源的循环利用,采用 NaOH 溶液对树脂进行脱附,所得脱附处理后的废水总氨氮的含量小于 4ppm,氯化钠含量为 12% 左右,经过臭氧氧化其中的邻硝基苯酚,中和废水中的酸性物质,除去氨氮化合物,并进行脱色处理,即可成为合格的氯化钠盐水,进入电解槽作为电解液来生产烧碱,以此作为生产邻硝基苯酚的原料,从而实现全部废水的无害化处理,并且实现了资源的循环利用。

[0027] 采用这种处理工艺后,减轻了废水对水环境的有机污染,同时实现了资源的循环利用,降低了生产成本,在邻硝基苯酚生产废水的处理中具有极大的经济价值和实用价值。

## 附图说明

[0028] 图 1 为本发明所述废水处理工艺的流程图。

## 具体实施方式

[0029] 实施例 1

[0030] (1) 废水预处理:废水进入废水集中池进行降温与沉降,达到常温然后进入折流罐,以除去油污,折流后废水进入过滤器,预处理过程结束;

[0031] (2) 将预处理后的  $20\text{m}^3$  废水进入 XDA-1 树脂吸附柱吸附,吸附柱采用  $\Phi 1000 \times 5200$  规格,内装 XDA-1 树脂  $5\text{m}^3$ ,吸附速率为  $1\text{BV}/\text{h}$ ;

[0032] (3) 将步骤(2)中吸附饱和后树脂采用质量分数为 10% 的氢氧化钠溶液作脱附剂,在  $30^\circ\text{C}$  下以  $1\text{BV}/\text{h}$  的速率脱附;

[0033] (4) 从步骤(3)脱附下来的高浓度脱附液加质量分数为 30% 盐酸溶液酸化回收邻硝基苯酚,低浓度脱附液套用于脱附过程,共回收邻硝基苯酚 50.1Kg,其回收率为 83.5%;

[0034] (5) 经树脂吸附柱吸附后的液体经过氧化、中和、除氨、脱色后得到氯化钠盐水,质量含量为 11.48%。

[0035] 实施例 2

[0036] (1) 废水预处理:废水进入废水集中池进行降温与沉降,达到常温然后进入折流

罐,以除去油污,折流后废水进入过滤器,预处理过程结束;

[0037] (2) 预处理后的 20m<sup>3</sup> 废水进入 XDA-1 树脂吸附柱吸附,吸附柱采用 Φ1000×5200 规格,内装 XDA-1 树脂 5m<sup>3</sup>,吸附速率为 20BV/h;

[0038] (3) 将步骤(2)中吸附饱和后树脂采用 1% 的氢氧化钠溶液作脱附剂,在 100℃ 下以 20BV/h 的速率脱附;

[0039] (4) 从步骤(3)脱附下来的高浓度脱附液加质量分数为 20% 盐酸溶液酸化回收得到邻硝基苯酚,低浓度脱附液套用于脱附过程,共回收邻硝基苯酚 49.9Kg,回收率为 83.2%;

[0040] (5) 经树脂吸附柱吸附后的液体经过氧化、中和、除氨、脱色后得到氯化钠盐水,质量含量为 11.49%。

[0041] 实施例 3

[0042] (1) 废水预处理:废水进入废水集中池进行降温与沉降,达到常温然后进入折流罐,以除去油污,折流后废水进入过滤器,预处理过程结束;

[0043] (2) 预处理后的 20m<sup>3</sup> 废水进入 XDA-1 树脂吸附柱吸附,吸附柱采用 Φ1000×5200 规格,内装 XDA-1 树脂 5m<sup>3</sup>,吸附速率为 12BV/h;

[0044] (3) 将步骤(2)中吸附饱和后树脂采用质量分数为 7% 的氢氧化钠溶液作脱附剂,在 70℃ 下以 15BV/h 的速率脱附;

[0045] (4) 从步骤(3)脱附下来的高浓度脱附液加质量分数为 5% 盐酸溶液酸化回收得到邻硝基苯酚,低浓度脱附液套用于脱附过程,共回收邻硝基苯酚 51.8Kg,回收率为 86.3%;

[0046] (5) 经树脂吸附柱吸附后的液体经过氧化、中和、除氨、脱色后得到氯化钠盐水,质量含量为 12.00%。

[0047] 实施例 4

[0048] (1) 废水预处理:废水进入废水集中池进行降温与沉降,达到常温,然后进入折流罐,以除去油污,折流后废水进入过滤器,预处理过程结束;

[0049] (2) 预处理后的 20m<sup>3</sup> 废水进入 XDA-1 树脂吸附柱吸附,吸附柱采用 Φ1000×5200 规格,内装 XDA-1 树脂 5m<sup>3</sup>,吸附速率为 8BV/h;

[0050] (3) 将步骤(2)中吸附饱和后树脂采用质量分数为 4% 的氢氧化钠溶液作脱附剂,在 80℃ 下以 10BV/h 的速率脱附;

[0051] (4) 从步骤(3)脱附下来的高浓度脱附液加质量分数为 35% 盐酸溶液酸化回收邻硝基苯酚,低浓度脱附液套用于脱附过程,共回收邻硝基苯酚 59.3Kg,其回收率为 98.8%;

[0052] (5) 经树脂吸附柱吸附后的液体经过氧化、中和、除氨、脱色后得到氯化钠盐水,质量含量为 12.03%。

[0053] 从实施例 1-4 可以看出,邻硝基苯酚的回收率在 83% 以上,再经过蒸馏提纯后,可加氢催化用于生产邻氨基苯酚;邻硝基苯酚生产废水处理得到的氯化钠盐水,质量含量在 12% 左右,可以进入电解槽作为电解液来生产烧碱,以此作为生产邻硝基苯酚的原料,从而实现全部废水的无害化处理,并且实现了资源的循环利用,降低了生产成本。

[0054] 比较例

[0055] 利用本发明的处理工艺将实施例 1-4 所得处理后的氯化钠盐水与处理前的废水相比较,见表 1:

[0056] 表 1 邻硝基苯酚生产废水处理前和处理后的结果比较

[0057]

	处理前 废水	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
外观	淡黄色液体	无色液体	无色液体	无色液体	无色液体
pH 值	3	7.5	7.4	7.5	7.3
邻硝基苯 酚的质量 分数	0.265%	<1ppm	<1ppm	<1ppm	<1ppm
总氮氮的 质量分数	2000-3000ppm	<4ppm	<4ppm	<4ppm	<4ppm
氯化钠的 质量分数	11.5%	11.48%	11.49%	12.00%	12.03%

[0058] 从比较例可以看出,利用本发明处理邻硝基苯酚生产废水后,得到的氯化钠盐水中总氮氮的质量含量小于 4ppm,邻硝基苯酚的质量含量小于 1ppm,氯化钠的质量含量为 12% 左右,可以进入电解槽作为电解液来生产烧碱,以此作为生产邻硝基苯酚的原料,从而实现全部废水的无害化处理,并且实现了资源的循环利用,降低了生产成本。

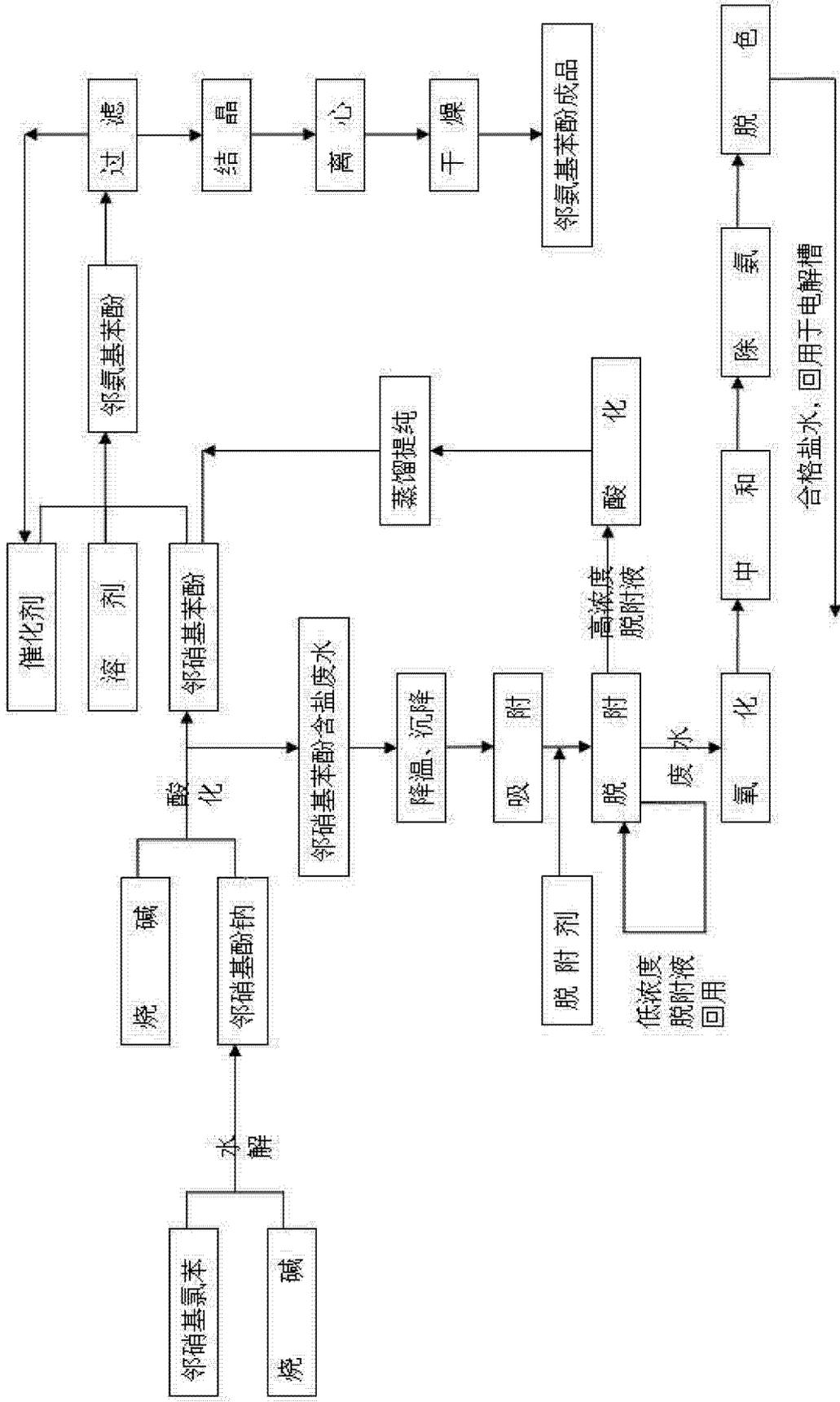


图 1