

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102976514 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 20

(21) 申请号 201210485671. 2

(22) 申请日 2012. 11. 26

(71) 申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖中路
1 号

(72) 发明人 张文艺 戴如娟 李仁霞 占明飞
郑泽鑫

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207
代理人 卢亚丽

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006. 01)

C02F 11/00 (2006. 01)

C02F 11/12 (2006. 01)

F23G 7/00 (2006. 01)

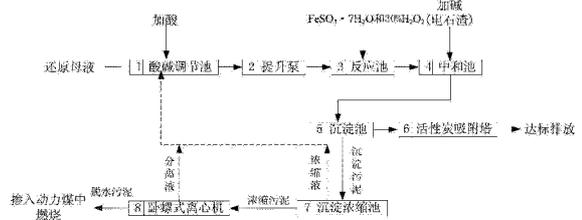
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种二硝基重氮酚生产过程中还原母液处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种二硝基重氮酚生产过程中还原母液处理方法, 该方法是先将还原母液调节 pH 为 3-4; 再加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O_2 进行反应; 随后母液分别进入中和池, 该环节中调碱用物质为以氢氧化钙为主要成分的电石渣, 调节 pH 至 7-8, 停留 5-7min 后进入沉淀池, 沉淀池中上清液经进一步处理后达标排放。沉淀物则进入沉淀浓缩池; 浓缩池中浓缩液回流至酸碱调节池, 浓缩污泥进入卧螺式离心机进行脱水, 脱水后的污泥掺入动力煤中进行燃烧处理, 分离液回流至酸碱调节池。本发明具有占地面积小、处理效率高等优点。



1. 一种二硝基重氮酚生产过程中还原母液处理方法,包括如下步骤:先将二硝基重氮酚生产过程中产生的还原母液分别经酸碱调节池收集并均质、均量,调节母液 pH 为 3-4;再由污水泵注入反应池中,在反应池中加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和质量浓度为 30% 的 H_2O_2 , H_2O_2 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 40:1,温度保持在 15-35℃,停留时间为 2h;随后母液分别进入中和池,该环节中调碱用物质为以氢氧化钙为主要成分的电石渣,调节 pH 至 7-8;最后进入沉淀池,沉淀时间 20-35min,沉淀池中上清液进入活性炭吸附塔做进一步处理后出水进行达标排放;沉淀物则分别进入沉淀浓缩池;浓缩池中浓缩液回流至酸碱调节池,浓缩污泥进入卧螺式离心机进行脱水,脱水后的污泥掺入动力煤中进行燃烧处理,分离液回流至酸碱调节池。

一种二硝基重氮酚生产过程中还原母液处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于二硝基重氮酚生产过程的“三废”治理技术领域,具体涉及一种二硝基重氮酚生产过程还原母液处理方法。

背景技术

[0002] 二硝基重氮酚因具有机械感度低、火焰感度好、起爆性能优良、化学安全性高、原料来源广和成本低等优点,已成为我国民用领域应用最为广泛的工业雷管起爆药。目前市场上的二硝基重氮酚大多采用钠盐法生产工艺,但这种生产方法废水产生量较大,每生产 1kg 二硝基重氮酚产品大约产生 200kg ~ 300kg 含有毒有害物质的高色度母液。二硝基重氮酚生产母液成分复杂,来源于第一级生产过程中硫化钠还原苦味酸时产生的还原母液,含有大量的硝基化合物、硫酸钠、氢氧化钠、硫代硫酸钠等有毒有害污染物,COD 和色度高达 $5.0 \times 10^4 \sim 6.0 \times 10^4$ mg/L 和 $6.0 \times 10^4 \sim 7.0 \times 10^4$ 倍,可生化性差,加之母液本身碱性较大,若不有效处理其对环境的危害较大。

[0003] 目前,国内外二硝基重氮酚还原母液大多采用稀释法进行预处理,即向母液中加入大量工业用水,将其稀释 10-50 倍,使还原母液的 COD 稀释至 500-1000mg/L 左右、色度稀释至 3000-5000 倍左右,称之为还原废水。对这些还原废水主要采取包括物理化学法、生物法、高级氧化法等技术进行处理。这些处理方法均存在工艺较为复杂,处理效果不佳,难以达标排放以及投资成本较高、处理费用较大等不足,使生产企业难以承受。同时在处理过程中,废水中的二硝基重氮酚常常因沉积、结晶而具备爆炸特性(二硝基重氮酚即使在水中也极易发生爆炸),致使不少企业在处理此类母液的过程中发生过意外爆炸事故,造成一定的人员伤亡和经济损失。因此寻求高效、经济、合理的二硝基重氮酚还原母液处理技术意义重大。

[0004] Fenton 法为一种高级氧化工艺,可有效处理酚类、芳胺类、芳烃类、农药及核废料等难生物降解和一般物理化学方法难以处理的有机废水。Fenton 试剂虽处理费用高,但作为预处理,可以提高废水的可生化性,其出水可再经适当处理直接排入市政污水管道,统一进行二级综合处理,这样可为企业节省土建和其他运行费用。因此,利用 Fenton 试剂处理该类还原母液在一定条件范围内具有一定的实际应用前景。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为有效解决二硝基重氮酚生产过程还原母液中硝基化合物和无机硫化物同步降解而提出的一种预的处理方法,在实现硝基化合物和无机硫化物同步去除的同时有效去除还原母液中的 COD 和色度,实现该类还原母液的高效、安全处理。

[0006] 本发明的技术方案依次按如下步骤实施:先将二硝基重氮酚生产过程中产生的还原母液分别经酸碱调节池收集并均质、均量,调节母液 pH 为 3-4;再由污水泵注入反应池中,在反应池中加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和质量浓度为 30% 的 H_2O_2 , H_2O_2 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 40:1,温度保持在 15-35℃,停留时间为 2h;随后母液分别进入中和池,该环节中调碱用物

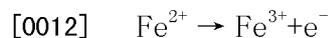
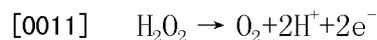
质为以氢氧化钙为主要成分的电石渣,调节 pH 至 7-8,停留时间为 5-7min;最后进入沉淀池,沉淀时间 20-35min,该池中上清液进入活性炭吸附塔做进一步处理后出水进行达标排放。沉淀物则进入沉淀浓缩池;浓缩池中浓缩液回流至酸碱调节池,浓缩污泥进入卧螺式离心机进行脱水,脱水后的污泥掺入动力煤中进行燃烧处理,分离液回流至酸碱调节池,最终达到 COD 和色度的有效去除。经该方法处理后的还原母液出水 COD 和色度均达到《兵器工业水污染物排放标准弹药装药》(GB 14470.3-2002)排放要求。

[0007] 本发明主要原理是利用 H_2O_2 与 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 在酸性条件下形成 Fenton 试剂,将无机硫化物,从元素硫到硫化物,硫的含氧物及硫化氢全都氧化为硫酸盐,反应方程式如下:



[0009] 并在酸性条件下将 NO_2^- 转化为 NO_3^- ,同时 NO_3^- 发生还原反应生成 H_2O 和 NO ;

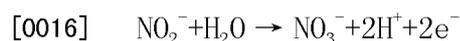
[0010] 在酸性介质中,



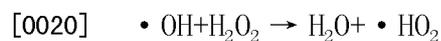
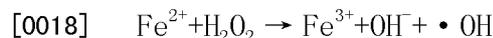
[0013] NO_3^- 发生还原反应:



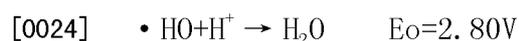
[0015] 在母液中 NO_2^- 基转化为 NO_3^- :



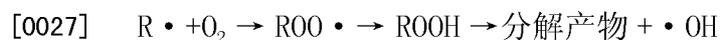
[0017] 同时,反应产生的 $\cdot OH$ 、 $\cdot HO_2$ 等自由基可与还原母液中的有机物发生反应并使其分解最终达到 COD 和色度的有效去除,反应方程式如下:



[0023] $\cdot OH$ 比其它常用的氧化剂(如 MnO_4^- , ClO_2) 具有更高的电极电势:



[0025] 所以, $\cdot OH$ 、 $\cdot HO_2$ 等自由基可与母液中的有机物发生反应,使其分解



[0028] 本发明具有占地面积小、处理效率高等优点。

附图说明

[0029] 图 1 是本发明工艺流程图

[0030] 图中:1. 酸碱调节池;2. 提升泵;3. 反应池;4. 中和池;5. 沉淀池;6. 活性炭吸附塔;7. 沉淀浓缩池;8. 卧螺式离心机。

具体实施方式

[0031] 本发明以 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 H_2O_2 为药剂形成 Fenton 试剂处理二硝基重氮酚生产过程还原母液,利用 H_2O_2 氧化速率高这一特点将无机硫化物全部氧化为硫酸盐,并在酸性

条件下将 NO_2^- 转化为 NO_3^- , 同时 NO_3^- 发生还原反应生成 H_2O 和 NO , 同时两种药剂反应产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{HO}_2$ 等自由基可与还原母液中的有机物发生反应并使其分解最终达到 COD 和色度的有效去除; 于中和池中加入电石渣, 调节 pH 至 7-8, 使形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 CaCO_3 沉淀; 最后经沉淀池沉淀后, 上清液进入活性炭吸附塔经吸附处理后达标排放。沉淀物进入沉淀浓缩池, 浓缩液回流至酸碱调节池, 浓缩污泥进入卧螺式离心机进行脱水, 脱水后的污泥掺入煤中进行燃烧处理, 分离液回流至酸碱调节池。

[0032] 其具体处理流程如图 1, 方法如下: 先将二硝基重氮酚生产过程中产生的还原母液分别经酸碱调节池 1 收集并均质、均量, 加酸调节母液 pH 为 3-4; 再由污水泵 2 注入反应池 3 中, 在反应池 3 中加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和质量浓度为 30% 的 H_2O_2 , H_2O_2 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 40:1。温度保持在 15-35°C, 停留时间为 2h; 随后母液分别进入中和池 4, 再加电石渣调节 pH 至 7-8, 停留时间为 5-7min; 最后进入沉淀池 5, 沉淀时间 20-35min, 上清液自流进入活性炭吸附塔 6, 吸附处理后的出水达标排放。上清液 COD 和色度均达到《兵器工业水污染物排放标准弹药装药》(GB 14470. 3-2002) 排放要求, 色度和 COD 去除率平均可达到 99. 0% 和 93. 8% 以上。沉淀物则进入沉淀浓缩池 7; 该池中浓缩液回流至酸碱调节池 1, 浓缩污泥进入卧螺式离心机 8 进行脱水, 离心机转速为 1500-1800r/min, 离心分离 5-8min, 脱水后的污泥掺入动力煤中进行燃烧处理, 分离液回流至酸碱调节池 1。

[0033] 以下提供本发明的 3 个实施例:

[0034] 实施例 1

[0035] 还原母液 3.0m^3 , 初始 pH 值为 12. 0, 经酸碱调节池 1 收集并均质、均量, 加酸调节母液 pH 为 3; 再由污水泵 2 注入反应池 3 中, 在反应池 3 中加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和质量浓度为 30% 的 H_2O_2 , H_2O_2 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 40:1, 温度保持在 15-35°C, 停留时间为 2h; 随后母液分别进入中和池 4, 再加碱(即电石渣)调节 pH 至 7, 停留时间为 5-7min; 最后进入沉淀池 5, 沉淀时间 20min, 上清液自流进入活性炭吸附塔 6, 吸附处理后的出水达标排放。进水 COD 浓度从 1367. 5mg/L 降至 94. 7mg/L, 色度从 6250 倍降至 60 倍, COD 和色度均达到《兵器工业水污染物排放标准弹药装药》(GB 14470. 3-2002) 排放要求, 色度和 COD 去除率为 95. 2% 和 90. 1%。沉淀物则进入沉淀浓缩池 7; 该池中浓缩液回流至酸碱调节池 1, 浓缩污泥进入卧螺式离心机 8 进行脱水, 离心机转速为 1500-1800r/min, 离心分离 7min, 脱水后的污泥掺入动力煤中进行燃烧处理, 分离液回流至酸碱调节池 1。

[0036] 实施例 2

[0037] 还原母液 5.0m^3 , 初始 pH 值为 13. 0, 经酸碱调节池 1 收集并均质、均量, 加酸调节母液 pH 为 3; 再由污水泵 2 注入反应池 3 中, 在反应池 3 中加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和质量浓度为 30% 的 H_2O_2 , H_2O_2 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 40:1, 温度保持在 15-35°C, 停留时间为 2h; 随后母液分别进入中和池 4, 再加碱(即电石渣)调节 pH 至 7. 5, 停留时间为 5-7min; 最后进入沉淀池 5, 沉淀时间 35min, 上清液自流进入活性炭吸附塔 6, 吸附处理后的出水达标排放。进水 COD 浓度从 1532. 1mg/L 降至 94. 3mg/L, 色度从 6800 倍降至 60 倍, COD 和色度均达到《兵器工业水污染物排放标准弹药装药》(GB 14470. 3-2002) 排放要求, 色度和 COD 去除率为 99. 1% 和 93. 8%。沉淀物则进入沉淀浓缩池 7; 该池中浓缩液回流至酸碱调节池 1, 浓缩污泥进入卧螺式离心机 8 进行脱水, 离心机转速为 1500-1800r/min, 离心分离 8min, 脱水后的污泥掺入动力煤中进行燃烧处理, 分离液回流至酸碱调节池 1。

[0038] 实施例 3

[0039] 还原母液 9.0m^3 , 初始 pH 值为 14.0, 经酸碱调节池 1 收集并均质、均量, 加酸调节母液 pH 为 4; 再由污水泵 2 注入反应池 3 中, 在反应池 3 中加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和质量浓度为 30% 的 H_2O_2 , H_2O_2 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 40:1, 温度保持在 $15\text{--}35^\circ\text{C}$, 停留时间为 2h; 随后母液分别进入中和池 4, 再加碱(即电石渣)调节 pH 至 8, 停留时间为 5-7min; 最后进入沉淀池 5, 沉淀时间 35min, 上清液自流进入活性炭吸附塔 6, 吸附处理后的出水达标排放。进水 COD 浓度从 1680.0mg/L 降至 84.6mg/L , 色度从 6540 倍降至 50 倍, COD 和色度分别达到《兵器工业水污染物排放标准弹药装药》(GB 14470.3-2002) 排放要求, 色度和 COD 去除率为 99.2% 和 94.9%。沉淀物则进入沉淀浓缩池 7; 该池中浓缩液回流至酸碱调节池 1, 浓缩污泥进入卧螺式离心机 8 进行脱水, 离心机转速为 $1500\text{--}1800\text{r/min}$, 离心分离 8min, 脱水后的污泥掺入动力煤中进行燃烧处理, 分离液回流至酸碱调节池 1。

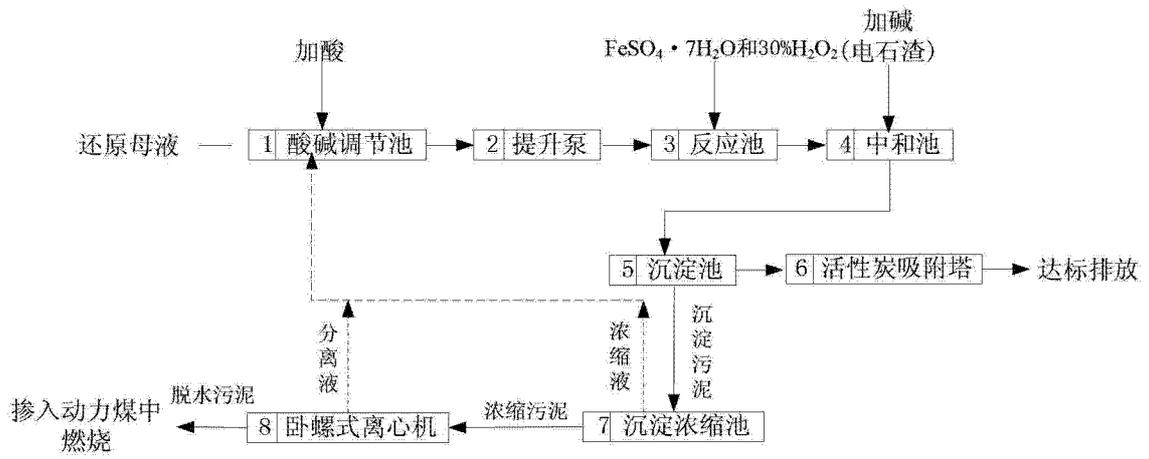


图 1