

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710138065.2

[51] Int. Cl.

C02F 9/04 (2006.01)

C02F 1/74 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 103/36 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 3 月 19 日

[11] 公开号 CN 101143753A

[22] 申请日 2007.8.8

[21] 申请号 200710138065.2

[71] 申请人 宁波万华聚氨酯有限公司

地址 315812 浙江省宁波市大榭经济开发区
环岛北路万华工业园宁波万华聚氨酯
有限公司

[72] 发明人 丁建生 张宏科 华卫琦 杜永顺
张志合 孙淑常 刘 林

[74] 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司

代理人 黄泽雄 崔 华

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

MDI 生产过程中产生的废盐水的深度处理方法

[57] 摘要

一种 MDI 生产过程中产生的废盐水的深度处理方法, 包括以下步骤: (1) 将 MDI 生产过程中产生的苯胺和二苯基甲烷二胺总量不超过 10ppm 的废盐水和化学氧化剂输送至氧化反应器中, 并通入空气进行曝气; (2) 经步骤(1)处理后的废盐水送至吸附塔进行吸附。 本发明还可包括超声波深度氧化处理的步骤。 本发明所述方法可将 MDI 废盐水中的胺类有机物脱除干净, 处理后的盐水的 TOC 小于 10ppm, TN 小于 3ppm。 此外, 处理后的废盐水可用作氯碱离子膜烧碱生产原料, 生成氯气、烧碱、盐酸以及氢气等 MDI 生产需要的基础化工原料, 使 MDI 生产废盐水中的氯化钠、水等资源得到再生, 实现了 MDI 产业链内物料的循环利用。

1、一种 MDI 生产过程中产生的废盐水的深度处理方法，包括以下步骤：

(1) 将 MDI 生产过程中产生的苯胺和二苯基甲烷二胺总量不超过 10ppm 的废盐水和化学氧化剂输送至氧化反应器中，并通入空气进行曝气；

(2) 经步骤(1)处理后的废盐水送至吸附塔进行吸附。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述废盐水在氧化反应器中的反应温度控制在 25~90℃，优选为 30~80℃；反应时间控制在 30~120 分钟，优选为 60~120 分钟；所通入的空气量按照空气与废盐水体积流量之比为 10~60:1，优选 20~50:1 进行控制。

3、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述化学氧化剂选自双氧水、臭氧或含游离氯的氧化剂中的任一种；所述氧化反应器为鼓泡塔反应器或带有曝气装置的釜罐式反应器。

4、根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述化学氧化剂为从氯碱工厂离子膜电解槽流出的含游离氯的淡盐水，且含游离氯的淡盐水的加入量按照每升废盐水加入 50~5000 毫克游离氯的标准进行控制。

5、根据权利要求 1 或 4 所述的方法，其特征在于，经步骤(1)处理后的废盐水送至活性炭吸附塔进行吸附，吸附温度控制在 30~70℃，优选为 30~65℃；废盐水在吸附塔中的平均停留时间控制在 5~20 分钟，优选为 7~15 分钟。

6、根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，经步骤(1)处理后的废盐水先引入塔式或槽式超声波反应器，进行超声波深度氧化处理，然后再进行吸附，且超声波的频率为 20~40 千赫，超声波声强为 2~8 千瓦/平方米。

7、根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，在超声波反应器中，废盐水的反应温度控制在 30~80℃，优选为 40~70℃；反应时间控制在 15~90 分钟，优选为 25~60 分钟。

8、根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，经步骤(1)处理后的废盐水流经两个串联的固定床式活性炭吸附塔。

9、根据权利要求8所述的方法，其特征在于，所述活性炭吸附塔中的活性炭是煤质圆柱形活性炭，粒径为1.5~5mm，优选为2~4mm。

10、根据权利要求1或9所述的方法，其特征在于，经处理后的盐水输送至氯碱工厂离子膜烧碱生产装置，用作生产原料，以制备MDI生产所需的烧碱、氯气、盐酸和氢气。

MDI 生产过程中产生的废盐水的深度处理方法

技术领域

本发明涉及一种工业废盐水的深度处理方法，更具体地说，是二苯基甲烷二异氰酸酯（以下简称 MDI）生产过程中产生的废盐水的深度处理方法。

背景技术

MDI 是聚氨酯行业的主要原料之一。将苯胺和甲醛在盐酸催化剂作用下进行缩合反应，获得多亚甲基多苯基多胺，再利用多亚甲基多苯基多胺光气化反应生产单体 MDI 和聚合 MDI，是聚氨酯行业内众所周知的方法。

苯胺和甲醛在盐酸催化剂作用下进行缩合反应，获得多亚甲基多苯基多胺盐酸盐，然后用烧碱进行中和，得到多胺，是 MDI 制备方法的关键环节之一。上述中和过程会产生大量废盐水，废盐水中的苯胺、多胺等有机物经过萃取、汽提处理，检测污染物含量达标后方可排放。MDI 废盐水约含有 14%~18%氯化钠，pH 值一般为 12~14 之间，其中含有微量的有机物，主要是苯胺、二胺、多胺等，且废盐水中无胶体和悬浮物。由于每年的废盐水排放量很大，造成大量的水资源和盐份的浪费，从可持续性发展和循环经济方面考虑，可以将大量的 MDI 废盐水深度处理后再进行利用。

发明内容

本发明的目的是提供一种对 MDI 废盐水进行深度处理的方法，使处理后的盐水能够得到有效利用。

本发明所提供的 MDI 废盐水的处理方法包括以下步骤：

- (1) 将 MDI 生产过程中产生的苯胺和二苯基甲烷二胺总量不超过 10ppm 的废盐水和化学氧化剂输送至氧化反应器中；
- (2) 经步骤(1)处理后的废盐水送至吸附塔进行吸附。

在本发明所述方法中,一般情况下,输送至氧化反应器的废盐水中的苯胺和二苯基甲烷二胺(以下简称 DAM)的总含量最好不超过 10ppm (液相色谱分析)。当它们的总含量超过 10ppm 时,最好将废盐水返回到 MDI 生产装置进行萃取、汽提,直到苯胺和二苯基甲烷二胺的总含量小于 10ppm 时,再输送至本发明所述氧化反应器进行处理。

在本发明所述方法中,所述的氧化反应器可以选用任何适用于该反应过程的反应器,例如,鼓泡塔反应器或带有曝气装置的釜罐式氧化反应器。

在本发明所述方法中,所述氧化反应器的反应温度控制在 25~90℃,优选为 30~80℃;反应时间控制在 30~120 分钟,优选为 60~120 分钟。氧化反应器中所通入的空气量按照空气与废盐水体积流量之比为 10~60:1,优选 20~50:1 进行控制。

在本发明所述方法中,化学氧化剂选自双氧水、臭氧或含游离氯的氧化剂。所述含游离氯的氧化剂可以是液氯、氯气或次氯酸钠等。本发明所采用的氧化剂既可以是通用的工业产品,也可以是工业过程副产的回收品。所述化学氧化剂的加入量可由本领域的技术人员根据所使用的化学氧化剂以及具体的工艺条件来确定。所述氧化剂优选含游离氯的氧化剂,进一步优选从氯碱工厂离子膜电解槽流出的含游离氯的淡盐水;且含游离氯的淡盐水的加入量按照每升废盐水加入 50~5000 毫克游离氯的标准进行控制,优选每升废盐水加入 100~4000 毫克游离氯。

在本发明所述方法中,所述废盐水的吸附过程可以在适合该工艺要求的各种吸附塔中进行,其中,优选活性炭吸附塔。本发明对于吸附塔的布置方式没有特殊要求,只要能够满足工艺要求即可。吸附塔可以设置一个,也可以设置多个;当设置多个吸附塔时,可以使其并联设置,也可以串联设置。其中,优选采用两个串联的固定床式活性炭吸附塔。所述活性炭吸附塔内的活性炭优选煤质圆柱形活性炭,活性炭的粒径为 1.5~5mm,优选为 2~4mm。当活性炭吸附饱和后,

为了避免二次污染，最好将活性炭送到生产厂家进行活化再生处理。一般情况下活性炭可以重复使用 2~3 次。不能再生的活性炭可用于热力发电，例如，可用作热电单元燃烧炉的燃料，其炉温高达 1300~1400℃左右，可以使有机物充分燃烧，并回收能量。

在本发明所述的吸附过程中，吸附温度控制在 30~70℃，优选为 30~65℃；废盐水在吸附塔中的平均停留时间控制在 5~20 分钟，优选为 7~15 分钟。

此外，在本发明所述方法中，经化学氧化过程处理后的废盐水，最好先进行超声波深度氧化处理，然后再将其引入吸附塔。当废盐水体处于超声波环境下时，超声波可以使废盐水溶液发生超声空化，空化效应可以使氧化剂与苯胺、DAM 等迅速达到分子状态下的均相混合，提高氧化反应速率；同时，空化产生的热效应会使水产生大量的自由羟基，它具有极高的氧化还原电位，可以氧化难以降解的各种有机物，提高氧化效率，使苯胺、DAM 等分解更彻底。即便如此，仍会残存一些没有彻底分解的有机物，因此，需要进行活性炭吸附处理。

在上述超声波深度氧化处理过程中，可以采用塔式或槽式超声波反应器，两种型式反应器均可从超声波设备生产厂家购得。在超声波反应器中，反应温度控制在 30~80℃，优选为 40~70℃；反应时间控制在 15~90 分钟，优选为 25~60 分钟；超声波的频率为 20~40 千赫，超声波声强为 2~8 千瓦/平方米。

在本发明所述方法中，还需要特别说明的是，经吸附处理后的废盐水可用于离子膜烧碱生产方法中，用作离子膜烧碱生产原料，以制备 MDI 生产所需的原料。上述经过吸附处理后的盐水通常先收集于成品盐水罐中，其 TCO（总有机碳）小于 10ppm 和 TN（总氮）小于 3ppm，然后送往离子膜烧碱生产装置。在该装置中，经过化盐、精制工序后，即可作为烧碱生产的原料，可电解生成烧碱、氯气和氢气等 MDI 装置需要的生产原料。

与现有技术相比，本发明的有益效果主要体现在以下方面：

1、本发明能够将 MDI 废盐水中的胺类有机物脱除干净，处理后的盐水的 TOC 小于 10ppm，TN 小于 3ppm，从而使 MDI 废盐水实现零排放，从根本上解决废盐水的环境污染问题。

2、经本发明所述方法处理后的盐水可用作氯碱工厂离子膜电解原料，生成氯气、烧碱、盐酸和氢气等 MDI 工厂生产需要的基础化工原料，并使 MDI 废盐水中的氯化钠、水等资源得到再生，实现了 MDI 产业链内循环利用，减少了原盐和水的用量，降低了生产成本。

3、本发明提供的方法可以将 MDI 生产装置盐水处理工艺和氯碱工业离子膜生产装置盐水精制工艺紧密结合起来，工艺链接合理。上述 MDI 废盐水工艺流程的设计闭合了上下游产业链衔接存在的缺口，从而实现了产业链内的资源再循环利用。氯碱工业作为聚氨酯工业 MDI 生产装置的原料提供者，输送的液氯在 MDI 装置光化工序转变为副产品 HCl，输送的烧碱在 MDI 装置缩合工序与副产品 HCl 中和后产生废盐水；废盐水通过上述处理过程后，其中的氯化钠和水又作为氯碱工厂离子膜烧碱的原料，转变为氯气、氢气以及烧碱等。

4、本发明选择离子膜电离槽流出的未脱氯淡盐水作为氧化剂，一方面，可以将淡盐水中的废氯与废盐水中的废碱利用起来，另一方面，将淡盐水中的游离氯利用起来，可以减少脱氯塔负荷以及后续的亚硫酸钠投入量、减少碱液吸收尾氯等操作成本。

5、由于本发明涉及的是一个环保技术，工艺流程设计上避免二次污染的可能性。活性炭吸附饱和后，将送到生产厂家进行活化再生处理，可以重复使用 2~3 次。不能再生的活性炭送到热电单元燃烧炉，用于热力发电，炉温高达 1300~1400℃左右，可以使有机物充分燃烧，回收能量。

6、本发明提供的工艺流程在设计上突出体现工艺简洁、操作方便、运行可靠、工业化投资费用低等特点。

具体实施方式

下面进一步说明本发明所提供的方法，但本发明并不因此而受到任何限制。

在本发明的优选实施方式中，首先对 MDI 过程所产生的废盐水进行化学氧化处理，鼓入空气进行曝气，并向 MDI 废盐水中加入含有游离氯的氧化剂。游离氯可以将废盐水中的胺类有机物完全氧化，并能降解部分有机物。氧化反应过程中通入空气进行曝气，一是利用溶解氧的氧化作用，二是将氧化反应过程的中间产物通过空气吹脱带出。由于第一步的化学氧化处理还不能使中间氧化物完全分解，因此，还需要对其进行后续的处理，即，采用活性炭吸附处理。由于活性炭吸附剂对有机物的吸附性能优异，在吸附剂用量合适的情况下，可以将废盐水中的胺类有机物完全脱除干净，达到去除废盐水中 TOC、TN 的目的。

在本发明的另一优选实施方式中，经化学氧化过程处理后的废盐水，最好先进行超声波深度氧化处理，然后再将其引入吸附塔。当废盐水体系处于超声波环境下时，超声波可以使废盐水溶液发生超声空化，空化效应可以使氧化剂与苯胺、DAM 等迅速达到分子状态下的均相混合，提高氧化反应速率；同时，空化产生的热效应会使水产生大量的自由羟基，它具有极高的氧化还原电位，可以氧化难以降解的各种有机物，提高氧化效率，使苯胺、DAM 等分解更彻底。即便如此，仍会残存一些没有彻底分解的有机物，因此，需要进行活性炭吸附处理。

在本发明的另一优选实施方式中，含游离氯的氧化剂采用从离子膜电解槽流出的含游离氯的淡盐水。MDI 废盐水和离子膜电解槽流出的淡盐水取自各自装置，分别运输到中试现场的废盐水储罐和淡盐水储罐。所述淡盐水溶解有约 0.4g/L 的氯气，该氯气与 MDI 废盐水中的氢氧化钠反应生成次氯酸钠，该淡盐水本身约含几百~2000ppm 的次氯酸钠，其含量可以满足氧化反应所需要的次氯酸钠用量。

下面的实施例将进一步详细说明本发明所提供的方法，但本发明

并不因此而受到任何限制。

实施例 1:

取自 MDI 生产装置的废盐水输送至储罐，冷却后，取样分析。其中，pH 值约 13，氯化钠含量 18%，苯胺含量约 2.5ppm，二胺含量约 0.8ppm，TOC 约 26ppm，TN 约 3.8ppm。

从废盐水储罐中移取废盐水 1200 毫升，放入带有插入式曝气管的 2 升玻璃釜中，加入浓度 30% 过氧化氢（分析纯，烟台化工研究所）12 毫升，在常温下进行化学氧化反应，通入空气，曝气量 40 升空气/小时，1 小时后，将玻璃釜放置于 KQ-400KDB 型超声波清洗器（昆山市超声仪器有限公司制造）中，开启超声波清洗器，超声波工作频率 40KHz，超声波声强约为 5 千瓦/平方米，并停止通入空气曝气，对玻璃釜中的废盐水进行超声波处理 45 分钟，并将玻璃釜中废盐水的温度控制在 30~40℃，然后关闭超声波清洗器。

用计量泵将玻璃釜中经过超声波处理后的废盐水按照 540 毫升/小时流量送入带有夹套的玻璃吸附柱中（直径 30 mm，高度 800mm），内装直径为 4mm 的圆柱型煤质活性炭 100 克，废盐水温度 30~40℃，其在玻璃吸附柱中的停留时间约 12 分钟，收集流经吸附柱后的盐水，并进行分析。处理后的盐水中已经检测不到苯胺和二胺，TOC 约 8.2ppm，TN 约 1.6ppm，其有机物含量满足离子膜烧碱的工艺要求。

实施例 2:

采用与实施例 1 相同的 MDI 废盐水进行试验。

从废盐水储罐中移取废盐水 1200 毫升，放入带有插入式曝气管的 2 升玻璃釜中，加入浓度 10% 次氯酸钠（试剂纯，烟台三和化学试剂厂）6 毫升，在 40℃ 下进行化学氧化反应，通入空气，曝气量 40 升/小时，1 小时后，将玻璃釜放置于 KQ-400KDB 型超声波清洗器中，开启超声波清洗器，超声波工作频率 40KHz，超声波声强约为 5 千瓦/平方米，并停止通入空气曝气，将玻璃釜中废盐水的温度控制在 30~

40℃，对玻璃釜中的废盐水进行超声波处理 45 分钟，然后关闭超声波清洗器。

用计量泵将玻璃釜中经过超声波处理后的废盐水按照 540 毫升/小时流量送入带有夹套的玻璃吸附柱中，所采用的吸附柱与实施例 1 相同，废盐水温度 30~40℃，废盐水在玻璃吸附柱中的停留时间约 12 分钟。处理后的盐水中已经检测不到苯胺和二胺，TOC 约 7.5ppm，TN 约 1.3ppm，其有机物含量满足离子膜烧碱的工艺要求。

实施例 3:

采用与实施例 1 相同的 MDI 废盐水进行试验。

从氯碱离子膜烧碱生产装置取回未脱氯淡盐水，冷却后，取样分析，游离氯(次氯酸根)含量约 1500ppm，TOC 约 5ppm，TN 约 2.5ppm。采用该未脱氯淡盐水作为化学氧化剂。

从废盐水储罐中移取废盐水 1200 毫升，放入带有插入式曝气管的 2 升玻璃釜中，加入上述未脱氯淡盐水 600 毫升，在室温下进行化学氧化反应，通入空气，曝气量 60 升/小时，1 小时后，将玻璃釜放置于 KQ-400KDB 型超声波清洗器中，开启超声波清洗器，超声波工作频率 40KHz，超声波声强约为 5 千瓦/平方米，并停止通入空气曝气，将玻璃釜中废盐水的温度控制在 30~40℃，对玻璃釜中的废盐水进行超声波处理 20 分钟，然后关闭超声波清洗器。

用计量泵将玻璃釜中经过超声波处理后的废盐水按照 540 毫升/小时流量送入带有夹套的玻璃吸附柱中，所采用的吸附柱与实施例 1 相同。废盐水的吸附温度 30~40℃，在玻璃吸附柱中的停留时间约 12 分钟。处理后的盐水中已经检测不到苯胺和二胺，TOC 约 6.8ppm，TN 约 1.2ppm，其有机物含量满足离子膜烧碱的工艺要求。

实施例 4:

采用与实施例 1 相同的 MDI 废盐水进行试验。所采用的化学氧化剂与实施例 3 相同。

从废盐水储罐中移取废盐水 1200 毫升，放入带有插入式曝气管的 2 升玻璃釜中，加入未脱氯淡盐水 600 毫升，在 50~60℃ 下进行化学氧化反应，通入空气，曝气量 60 升/小时，1 小时后，将玻璃釜放置于 KQ-400KDB 型超声波清洗器中，开启超声波清洗器，超声波工作频率 40KHz，超声波声强约为 5 千瓦/平方米，并停止通入空气曝气，将玻璃釜中废盐水的温度控制在 65~70℃，对玻璃釜中的废盐水进行超声波处理 45 分钟，然后关闭超声波清洗器。

用计量泵将玻璃釜中经过超声波处理后的废盐水按照 540 毫升/小时流量送入带有夹套的玻璃吸附柱中，所采用的吸附柱与实施例 1 相同。废盐水的吸附温度为 60~65℃，废盐水在玻璃吸附柱中的停留时间约 12 分钟。处理后的盐水中已经检测不到苯胺和二胺，TOC 约 7.1ppm，TN 约 1.3ppm，其有机物含量满足离子膜烧碱的工艺要求。

实施例 5:

采用与实施例 1 相同的 MDI 废盐水进行试验。所采用的化学氧化剂与实施例 3 相同。具体化学氧化步骤和超声波深度氧化步骤与实施例 4 相同。用计量泵将玻璃釜中经过超声波处理后的废盐水按照 540 毫升/小时流量送入带有夹套的玻璃吸附柱中，所采用的吸附柱的规格与实施例 1 相同，内装直径为 4mm 的圆柱型煤质活性炭 120 克，废盐水的吸附温度为 55~60℃，废盐水在玻璃吸附柱中的停留时间约 16 分钟。处理后的盐水中已经检测不到苯胺和二胺，TOC 约 7.6ppm，TN 约 1.4ppm，其有机物含量满足离子膜烧碱的工艺要求。

实施例 6:

采用与实施例 1 相同的 MDI 废盐水进行试验。所采用的化学氧化剂与实施例 3 相同。

用计量泵从废盐水储罐中以 360 毫升/小时的流量，输送废盐水至带有插入式曝气管的 1 升玻璃釜中，同时，用计量泵以 180 毫升/小时流量加入未脱氯淡盐水，在室温下进行化学氧化反应，连续通入空气，

曝气量 20 升/小时，废盐水在玻璃釜中的平均停留时间约 1 小时。以 540 毫升/小时的流量将上述氧化后的废盐水输送到 KQ-400KDB 型超声波清洗器中的玻璃釜中（1 升），开启超声波清洗器，超声波工作频率 40KHz，超声波声强约为 5 千瓦/平方米，超声处理过程不曝气，废盐水在超声发生器中的玻璃釜中的平均停留时间约 45 分钟，将玻璃釜中废盐水的温度控制在 30~40℃。

用计量泵将玻璃釜中经过超声波处理后的废盐水按照 540 毫升/小时的流量送入带有夹套的玻璃吸附柱中，所采用的吸附柱的规格与实施例 1 相同。废盐水的吸附温度为 30~40℃，废盐水在玻璃吸附柱中的停留时间约 12 分钟。处理后的盐水中已经检测不到苯胺和二胺，TOC 约 6.5ppm，TN 约 1.3ppm，其有机物含量满足离子膜烧碱的工艺要求。

实施例 7:

所采用的废盐水、化学氧化剂以及氧化和吸附步骤与实施例 6 基本相同，在试验过程中关闭超声波发生器。开启各个计量泵后，废盐水经过第一个玻璃釜发生化学氧化反应，经过置于超声波清洗器内的第二个玻璃釜，使化学氧化反应继续进行，然后流经活性炭吸附柱。处理后的盐水中已经检测不到苯胺和二胺，TOC 约 7.5ppm，TN 约 1.4ppm，其有机物含量满足离子膜烧碱的工艺要求。

实施例 8:

取自 MDI 生产装置的废盐水放入 12 立方米废盐水储罐，冷却后，取样分析。其中，pH 值约 13，氯化钠含量 18%，苯胺含量约 3.8ppm，二胺含量约 0.6ppm，TOC 约 28ppm，TN 约 3.9ppm。从氯碱离子膜烧碱生产装置取回未脱氯淡盐水放入 10 立方米淡盐水储罐，冷却后，取样分析，游离氯含量约 1500ppm，TOC 约 5ppm，TN 约 2.5ppm。

从废盐水储罐中以 300 公斤/小时的流量输送 MDI 废盐水到鼓泡塔底（500×3300mm）液相进料管中，同时，以 150 公斤/小时流量加

入未脱氯淡盐水至进料管中，从塔底气相进料管连续通入空气，曝气量 13 立方米/小时，废盐水从鼓泡塔顶出料管流出后，从超声波塔式反应器（600×3700mm，共设置有 8 块超声振板，0.9KW/块，超声波频率 27KHz，超声波声强约 4 千瓦/平方米，由济宁金百特公司制造）底部进料口进入，在超声波反应器内，废盐水的温度控制在 30~40℃。废盐水从超声波塔式反应器顶部流出后，从活性炭吸附塔（600×3550mm，共装填 400 公斤直径为 4mm 的煤质圆柱型活性炭）塔底的液相进料管线进入，流经活性炭床层后，从吸附塔顶部流出，进入 20 立方米成品盐水罐。成品盐水罐是处理后的盐水，经过分析，已经检测不到苯胺和二胺，TOC 平均 6.8ppm，TN 平均 1.5ppm，其有机物含量满足离子膜烧碱的工艺要求。

上述 MDI 废盐水处理中试装置连续运行 1200 小时，处理后的盐水大约 540 吨，其分析指标均满足离子膜烧碱生产工艺要求，送入离子膜生产装置盐水处理系统后，生产装置各项工艺参数均正常。

实施例 9:

该实施例所采用的废盐水、化学氧化剂及主要操作条件与实施例 8 基本相同，但关闭了超声波反应器 8 块振板的电源。取成品盐水罐的样品进行分析，处理后的盐水中已经检测不到苯胺和二胺，TOC 平均 7.0ppm，TN 平均 1.5ppm，其有机物含量满足离子膜烧碱的工艺要求。

上述工艺条件下，MDI 废盐水处理中试装置连续运行 2400 小时，处理后的盐水大约 1080 吨，其分析指标均满足离子膜烧碱生产工艺要求，送入离子膜生产装置盐水处理系统后，生产装置各项工艺参数均正常。

实施例 10:

该实施例所采用的废盐水、化学氧化剂及主要操作条件与实施例 9 基本相同，但 MDI 废盐水的流量为 338 公斤/小时，淡盐水的进料

流量为 113 公斤/小时。取成品盐水罐的样品进行分析，处理后的盐水中已经检测不到苯胺和二胺，TOC 平均 7.5ppm，TN 平均 1.7ppm，其有机物含量满足离子膜烧碱的工艺要求。

上述工艺条件下，MDI 废盐水处理中试装置连续运行 1000 小时，处理后的盐水大约 450 吨左右，其分析指标均满足离子膜烧碱生产工艺要求，送入离子膜生产装置盐水处理系统后，生产装置各项工艺参数均正常。

对比实施例

MDI 生产装置缩合反应工序产生的中和废盐水，主要含 18% 左右的氯化钠、1.1% 左右的苯胺、0.1% 左右的二苯基甲烷二胺等。该盐水需要在盐水处理工序进行处理，使苯胺和二苯基甲烷二胺等有机物的含量达标后，才能排放。生产装置盐水处理工序采取的工艺是本行业内技术人员所熟悉的：废盐水先进行萃取，然后再对其进行汽提，处理后的废盐水送到缓冲罐。检测缓冲罐中的废盐水指标，总胺含量小于 5ppm（液相色谱分析），才可以送到污水站，总胺含量高于 5ppm 时，可将缓冲罐的盐水返回到前面工序，再进行萃取、汽提处理，并调整萃取剂和蒸汽用量等工艺参数，使总胺含量小于 5ppm。一般情况下，处理后废盐水的 TOC 约为 30ppm，TN 约为 3.5ppm。