

高浓度吐氏酸废液综合处理工程实例*

李中和 杨志华 祝万鹏 余 刚

提要 利用 N_{235} -煤油- H_2SO_4 - $NaOH$ 化学萃取-反萃取体系和化学氧化法处理高浓度吐氏酸(2-aminonaphthalene sulfonic acid)废液,建成处理能力为 $67m^3/d$ 的废液资源回收-综合处理装置。运行结果表明,废液经萃取后 COD_{Cr} 由 $15\ 000mg/L \sim 20\ 000mg/L$ 降低到 $721mg/L \sim 1\ 503mg/L$ 。回收的浓缩液中主要成分为吐氏酸与羟基吐氏酸,可直接回用到生产工艺中,提高产品回收率约 10%,取得显著的环境与经济效益。

关键词 染料中间体 吐氏酸废液 萃取 工艺设计

本工程以典型的萘系染料中间体吐氏酸废水为处理对象,采用 N_{235} -煤油- H_2SO_4 - $NaOH$ 化学萃取-反萃取体系和 Fenton 试剂化学氧化法处理工艺,实施资源回收综合处理工程,1995 年 9 月建成并试车成功。两年来,运行结果基本达到设计要求,取得了较好的效果。

1 工程概况

1.1 企业概况

生产企业为山东省某国营化工厂,吐氏酸生产系统为该厂新建项目,设计生产能力为 $2\ 000t/a$,近期产量为 $1\ 000t/a$,每吨产品产生酸析废母液约 $10m^3$ 。废水资源化-综合处理系统为“三同时”工程,与生产装置同年建成并试车成功,正常运行至今。

1.2 设计参数与设计标准

1.2.1 设计参数

设计规模: $67m^3/d$;废水水质: $COD_{Cr} = 15\ 000mg/L \sim 20\ 000mg/L$; $pH = 0.5 \sim 1.0$;萃取相比 $O/A: 1.3 \sim 1.4$;反应时间:10min;两相分离时间:30min;反应温度: $> 18^\circ C$;反萃取相比 $O/A: 3.1 \sim 4.1$;反萃取反应时间:10min;两相分离时间:40min;反应温度: $> 20^\circ C$;化学氧化处理药剂投加量: Fe^{2+} $100mg/L$, H_2O_2 (25%) $4g/L$;反应时间:4h;石灰中和: $pH = 7 \sim 8$;沉淀时间:2h。

1.2.2 处理标准

萃取效率(以 COD_{Cr} 计) $> 90\%$;提取浓缩液:浓缩倍数 $8 \sim 10$ 倍,其中 COD_{Cr} 浓度 $> 100g/L \sim$

$150g/L$ ($1kgCOD_{Cr}$ 相当 $0.6kg$ 吐氏酸);排放要求: $COD_{Cr} < 200mg/L$, $pH = 6 \sim 9$ 。

2 工艺流程与主要工艺设备

2.1 工艺流程

本工程分为两段,即资源回收段与萃余液化学氧化处理段。

2.1.1 萃取-反萃取工艺流程

实施资源回收的萃取-反萃取工艺流程如图 1 所示。本工艺体现了以下特点:

(1) 全系统实现连续操作,运行过程以自动为主。

(2) 萃取以二级连续逆流操作,反萃取为一级,形成一体化设备。

(3) 操作方便,占地面积小。

2.1.2 萃余液化学氧化工艺流程

工艺流程如图 2 所示。在设计中考虑了萃余液夹带萃取剂的分离回收装置。

2.2 主要工艺设备

2.2.1 连续型萃取-反萃取一体化反应器

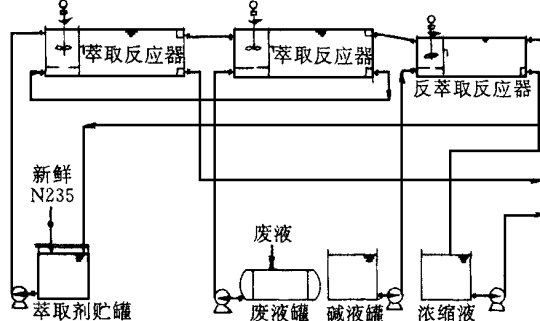


图1 回收工段工艺流程

* 该工程被国家环保总局授予“八五”优秀示范工程。

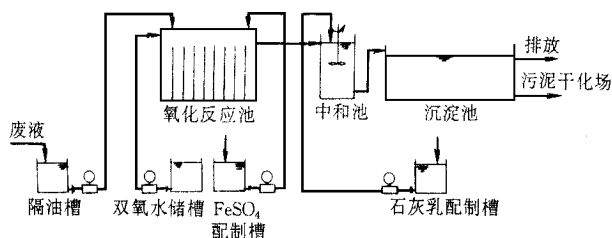


图2 萃余液化学氧化工艺流程

萃取-反萃取槽设计为一体化反应器,其中萃取槽为两相连续逆流方式运行。混合反应室有效容积为 0.62m^3 ,两相分离室有效容积为 1.865m^3 。搅拌桨采用四叶平直桨,直径为 270mm ,桨叶高 68mm ,转速 $180\text{r/min} \sim 200\text{r/min}$ 。反萃取槽为一级,混合反应室有效容积为 0.27m^3 ,两相分离室有效容积为 0.81m^3 ,搅拌桨采用四叶直桨,桨叶直径为 220mm ,桨叶高为 55mm ,转速 $200\text{r/min} \sim 220\text{r/min}$ 。由3套无级调速电机驱动3组搅拌装置。

2.2.2 废液贮存调节设备

由旧设备改造成两组各 10m^3 的废液贮存调节槽,配备输液泵2台,向高位槽输送。

2.2.3 高位槽输液设备

包括废液高位槽、萃取剂高位槽与反萃取剂高位槽,有效容积分别为 2.6m^3 、 0.8m^3 、 0.28m^3 ,均配有液位自动控制器,控制输液泵的启闭。

2.2.4 萃余液化学氧化处理系统

包括隔油池、氧化反应槽与中和沉淀槽。隔油池规格为长 $\times$ 宽 $\times$ 高 $=2\text{m}\times4\text{m}\times1.5\text{m}$,地下式氧化反应槽1座,停留时间为 9h ,平面尺寸 $1.6\text{m}\times3.4\text{m}$,有效水深 1.6m ,设聚氯乙烯折流板。中和沉淀槽2座,槽宽 2m ,长 6m 。

3 生产运行情况

该厂吐氏酸废水综合处理装置资源化工段于1995年9月开始调试运行,很快投入正常运行,处理能力达到了设计要求。

3.1 运行工艺条件

萃取原液 pH 通过加酸、加碱控制在 $0.7 \sim 1.3$ 之间,萃取相比为 (O/A) 为 $1:3 \sim 1:4$,萃取反应时间 10min ,反应温度为常温。

反萃取工艺条件为:萃取剂浓度 $20\% \sim 24\%$,反萃取相比 (O/A) $4:1 \sim 3:1$,反应时间 10min ,反应温度 $20 \sim 45$ 。冬季配置反萃取剂时需用低压

蒸汽加热清水后再配置。

3.2 运行情况

萃取-反萃取过程为联动系统,启动和运行过程有一定的难度,特别是调节维持两相界面的稳定性。原因可能有二:一是高位槽比设计标高低 0.5m ,造成压头不稳;二是调节流量的阀门没有采购到 ABS 截止阀,实际安装上的是球阀,调节流量难度很大。

3.3 处理效果

开车后对进出水 COD_{Cr} 进行了监测,各批水样处理效果见表1。

表1 运行效果

水样号	原水 $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg/L}$	出水 $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg/L}$	处理效率/%
1 #	14 500	1 370	91
2 #	16 100	1 430	91
3 #	14 760	721	95.1
4 #	16 510	843	94.9
5 #	16 100	1 203	92.5
6 #	14 600	1 503	92.5
7 #	16 900	1 420	91.6

从表1可见,该厂吐氏酸废液 COD_{Cr} 在 $14\,500\text{mg/L} \sim 16\,900\text{mg/L}$ 之间,萃余液 COD_{Cr} 只剩下 $721\text{mg/L} \sim 1\,503\text{mg/L}$,处理效率在 $91\% \sim 95.1\%$ 之间,达到了设计要求。

4 问题讨论

4.1 酸析

我国的吐氏酸生产线均采用2-萘酚法,在最后的酸析工段中可用盐酸和硫酸酸析。在试验研究中使用的废水是由另一吐氏酸厂提供的,该种废水是用硫酸酸析后的滤液,萃余液经化学氧化可以使 COD_{Cr} 降至 200mg/L 以下。该厂采用盐酸酸析,萃取效果有所下降,萃余液不能有效地控制在 $1\,000\text{mg/L}$ 以下,最严重的是 Cl^- 给后续的催化氧化带来负面影响,导致 COD_{Cr} 难以降到 200mg/L 以下。为此,在工程运行一年后,正在进行盐酸酸化后废水的深入研究。

4.2 萃取法处理高浓度染料或染料中间体废水的可能性

用 N_{235} -煤油- H_2SO_4 - NaOH 萃取-反萃取体系处理染料中间体废水是“八五”攻关期间取得的试验成果。该工程是此项技术的第一次实际工程应用,实

超滤膜在制酒原水制备中的应用

薛 罡 赵洪宾 魏希柱 李向红

提要 超滤膜可去除溶液中的大分子、胶体、蛋白质、微粒等,具有使用压力低、产水量大、便于操作的特点。通过测试中空纤维超滤膜装置深度净化制酒原水的处理效果,证明超滤膜净水装置能有效地消除水在管网中的二次污染,进一步提高水质。

关键词 超滤膜 制酒原水 深度净化

本研究将中型超滤膜组件应用于微型啤酒生产车间,通过检测膜装置的处理性能,表明采用超滤膜深度净化制酒原水,能够有效地降低水中多种污染物浓度,消除管网造成的二次污染,完全可以满足制酒工艺所需优质原水的要求。同时,膜装置与原有废弃设备相比,具有占地面积小,节省人力、电耗及操作简便等优点。

1 制备制酒原水膜处理方案的提出

1.1 生产车间原有砂滤工艺运行情况

安装膜处理装置之前,该微型啤酒公司曾采用直径为 1m 的金属砂滤罐对管网终端出水进行深度净化。但运行时出现如下问题:

(1)因只采用简易砂滤工艺,出水未经消毒,细菌含量超标。

(2)反冲洗耗水量较大,在一定程度上增加了制酒成本。

(3)随着运行时间的加长,金属罐产生了较严重的腐蚀现象,出水中铁、细菌含量严重超标。砂滤罐不仅没有起到净化作用,反而成了污染源。

(4)金属砂滤罐直径、重量较大,占地面积大,不便于检修。

上述运行中出现的问题说明,简易过滤装置不

能有效地改善制酒原水水质。

1.2 原水水质

原水取自啤酒生产车间供水管道中,水质分析结果如表 1 所示。

表 1 原 水 水 质

指标编号	水质指标	含量	备注
1	色度	25 度	超标
2	浊度	3 度	
3	pH	6.54	
4	总硬度	67.07mg/L	
5	铜	2.0μg/L	超标
6	锌	0.05mg/L	
7	铁	1.0mg/L	
8	锰	40μg/L	
9	高锰酸钾指数	1.64mg/L	超标
10	硝酸盐	2.88mg/L	
11	大肠菌群	1 个/L	
12	细菌总数	170 个/mL ~ 180 个/mL	
13	臭和味	无异味	
14	肉眼可见物	无	
15	油	未检出	

由水质分析结果看出,原水色度及细菌、铁等含量明显超标,表明原水在管网中受到了二次污染。但微型啤酒制酒工艺要求有优质原水,若直接用该

际生产效果接近试验结果,证明该技术用于处理带磺酸基团的染料废水是切实可行的。回收的浓缩液直接回用到生产工艺中,提高产品回收率约 10%。

4.3 推广应用的可能性

阴离子缔合型化学萃取体系对高浓度萘系磺酸染料中间体废液中含有的中间体物质,具有广谱性提取分离效果,提取率高达 90% ~ 95%,回收物可

返回生产系统回收产品,因此可在类似的 J 酸、H 酸、醒红酸、DSD 酸等染料中间体废水处理中加以应用。

▲作者通讯处:100084 清华大学环境科学与工程系
电话:(010)62784527(O) 62787379(H)
收稿日期:1999-4-13