

文章编号:1009-0193(2005)04-0095-04

用 DSD 酸氧化废水树脂脱附液制备水煤浆技术的研究

孙春宝¹,郭素红¹,吕继有¹,刘文刃²,管政²,夏文标²,刘云枫²

(1. 北京科技大学环境工程系,北京 100083;2. 江苏淮化集团有限公司技术部,江苏 盱眙 211742)

摘要:对江苏淮化集团有限公司 DSD 酸氧化废水树脂脱附液制备水煤浆技术进行了系统的实验研究,得出用蒸浓液直接配制水煤浆,其最佳配制浓度为 66 - 68%,水煤浆的粘度为 468 - 1030 Mpa·s;用脱附液直接配制水煤浆,其最佳配制浓度为 70 - 71%,水煤浆的粘度为 692 - 769 Mpa·s。

关键词:DSD 酸氧化废水;水煤浆;分散剂;稳定剂

中图分类号:TQ09 **文献标识码:**A

1 DSD 酸氧化废水的产出、主要成分及含量

DSD 酸(4,4-二氨基二苯乙烯-2,2-二磺酸)是一种重要的化工染料中间体。其基本生产工艺是对硝基甲苯为原料,在一定的温度条件下,经磺化、氧化、缩合和还原等化学反应过程来制取。该工艺方法简单、易控制,但在氧化缩合阶段产生大量的过滤废液,即 DSD 酸生产过程中氧化工序生产 DNS 酸(4,4-二硝基二苯乙烯-2,2-二磺酸)的氧化废水。一般情况下,每生产一吨 DNS 酸要排放约 20 多吨深黑色废水, COD_{Cr} 高达 15000 - 19000 mg/L,色度大于 25000 倍。其中含 DNS 酸约 4000 - 8500 mg/L,另外还含有 20%左右的无机盐。这种废水具有 COD 高,且 BOD/COD 值较小,具有抗光解、抗化学氧化、抗生物氧化的特点,如果直接排放,会对周围环境造成严重污染。

针对这种情况,江苏淮化集团有限公司采用大孔树脂吸附技术,将 DNS 酸生产废水通过大孔弱碱阴离子交换树脂固定床,废水中的 DNS 酸等有机物质被吸附在大孔树脂上,然后用氢氧化钠溶液进行脱附,由于脱附废液的量仍较大,该公司又利用自身的废蒸气对脱附液进行蒸浓,主要针对树脂吸附后的脱附液和蒸浓液进行水煤浆制备研究。

据现场技术人员介绍,DNS 酸废水经大孔树脂吸附脱附后的废水量是脱附前的 10%;再经废蒸气对脱附液进行蒸浓后,蒸浓液浓缩为脱附液的 30%左右,蒸浓液产出量 10 吨/天。

根据 DSD 酸氧化废水的来源分析和废水的化学分析检测,脱附液中的主要有机成分主要有 2-甲基-5-硝基苯磺酸、DNS 酸(4,4-二硝基二苯乙烯-2,2-二磺酸)及未完全反应的原料对硝基甲苯、DNS 酸合成过程中产生的衍生物,如硝基物、苯胺、酚类等,废水中的这些有机组分大多以芳烃及杂环化合物为母体,并带有显色基团(如 -N=N-、-N=O)及极性基团(如 -SO₃Na、-OH、-NH₂);废水中的无机物成分主要为 NaOH、Na₂SO₄ 以及 NaCl 等。

2 实验用煤、实验仪器与实验方法

2.1 实验用煤

实验用煤的特性分析如表 1 所示。

表 1 实验用煤特性分析

粒度 / mm	灰分 / %	挥发份 / %	硫分 / %	发热量 / kcal/kg	灰熔融性 ST /	哈氏可磨性系焯 HGI	水分 / %
0 - 45	13.8	33.7	1.2	6150	>1450	70 - 75	9.5*

注:该水份数值是在现场实际测量的,实验煤的水份很低;其它参数与当时分析的数据相比变化很小。

收稿日期:2004-10-11

2.2 煤粉粒度分析

取有代表性的煤粉 100 g,进行粒度筛分分析。实验用煤粉的粒度特性如表 2 所示。

表 2 实验用煤粉的粒度特性

粒级(网目)	+ 80	- 80 + 100	- 100 + 150	- 150 + 200	- 200
产率/ %	1.5	15.0	15.0	7.5	61.0
累积产率/ %	1.5	16.5	31.5	39.0	100.0

2.3 实验用仪器设备

磨煤采用实验室型棒磨机;调浆搅拌采用 1501 型电动无级变速搅拌器;水煤浆流变特性测定采用由成都仪器厂生产的 NSX—11 型旋转式粘度计;为了煤粉称量和定量加废水方便,实验采用上海第二天平仪器厂生产的 MP200—1 型电子天平。

3 高浓 DSD 酸氧化废水水煤浆的制备

3.1 DSD 酸氧化废水分析

对蒸浓缩和脱附液两种废水分别进行了总可溶含固量/ TDS、总溶解有机物/ TDO、总溶解无机物/ TDN 的测定,测定结果如表 3 所示。

表 3 废水主要污染成分含量分析

废水种类	废水浓度/ %	有机物含量/ %	无机物含量/ %
蒸浓液	36.14	13.71	22.43
脱附液	15.59	6.38	9.21

由表 3 可以看出蒸浓液和脱附液两种废水中的无机物和有机物含量都很高,因此在配制水煤浆时,应考虑废水中已有的“溶质”(无机物和有机物)含量,即:

$$\text{理论配制浓度} = \text{实际配制浓度} + \text{废水浓度}$$

可见理论配制浓度比实际配制浓度要高。

3.2 蒸浓缩和脱附液直接制浆实验

用蒸浓液直接配制水煤浆,得出的水煤浆配制浓度及粘度指标结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出,当蒸浓液的理论配制浓度为 66 - 68 % 时,相应水煤浆的粘度为 468 - 1030 Mpas,可见用蒸浓度直接配制的水煤浆完全能够满足水煤浆的喷吹要求。

用脱附液直接配制水煤浆,得出的水煤浆配制浓度及粘度指标结果如表 2 所示。

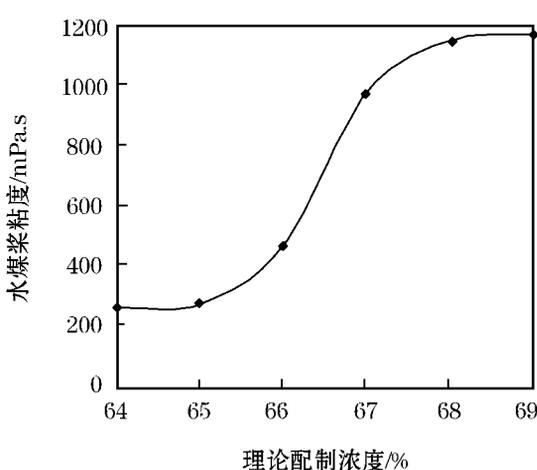


图 1 蒸浓液直接配制水煤浆配置浓度水煤浆粘度关系

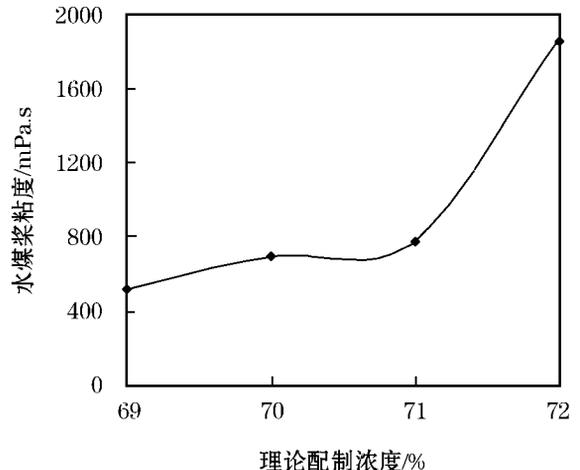


图 2 脱附液直接配置水煤浆配置浓度与水煤浆粘度关系

由图 2 可以看出,当脱附液的理论配制浓度为 69 - 71 % 时,相应水煤浆的粘度为 522 - 769 Mpas,可见

用脱附液直接配制的水煤浆也完全能够满足水煤浆的喷吹要求。

3.3 蒸浓液浓度变化对制浆性能的影响

考虑到企业现场废蒸气可用量会随其它车间的用汽量变化而变化,也就是蒸浓液的浓度会由于其它因素的变化而变化,所以首先进行了系列蒸浓液浓度(32%、28%、24%、20%)配比实验,结果如图3-图6所示。

图3为蒸浓液的浓度为32%时配制的水煤浆,得出的水煤浆配制浓度及粘度指标。

图4为蒸浓液的浓度为28%时配制的水煤浆,得出的水煤浆配制浓度及粘度指标。

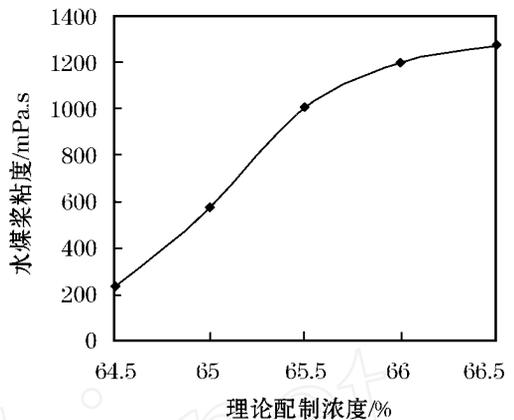
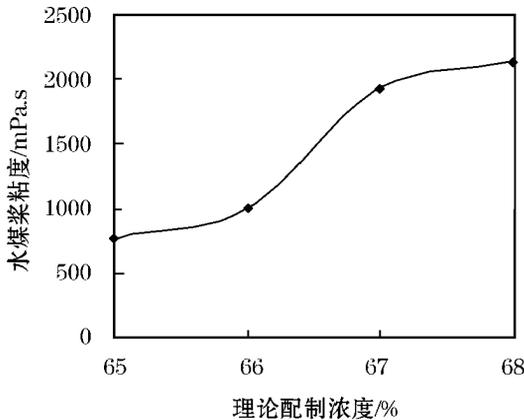


图3 蒸浓液的浓度为32%时水煤浆配制浓度与水煤浆粘度关系

图4 蒸浓液的浓度为28%时水煤浆浓度与水煤浆粘度关系

图5为蒸浓液的浓度为24%时配制的水煤浆,得出的水煤浆配制浓度及粘度指标。

图6为蒸浓液的浓度为20%时配制的水煤浆,得出的水煤浆配制浓度及粘度指标。

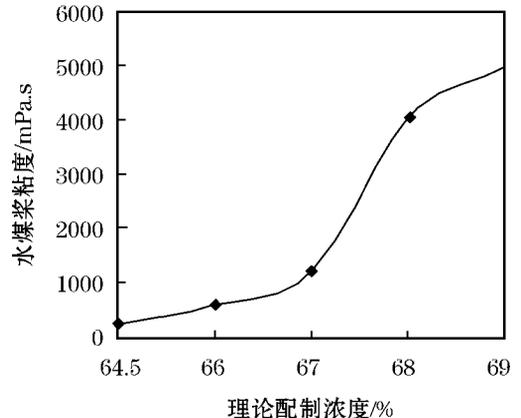
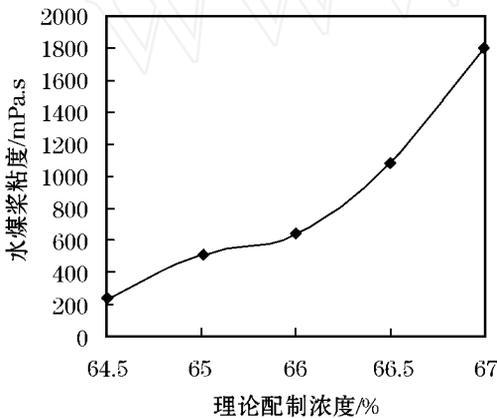


图5 蒸浓液的浓度与24%水煤浆浓度与水煤浆粘度关系

图6 蒸浓液的浓度为20%时水煤浆浓度与水煤浆粘度关系

从图3-图6可以看出,各种浓度蒸浓液都可制成符合喷吹要求的水煤浆,但不同废液浓度所对应的水煤浆最佳配制浓度不同,并且随蒸浓浓度的降低,水煤浆的理论配制浓度略有降低。

3.4 高浓有机废水水煤浆稳定性的分析

水煤浆的稳定性是指水煤浆在储存和输送过程中,可保持其物性均匀的一种性质,是衡量水煤浆好坏的重要指标。表4是不同条件下用高浓有机废水制备的水煤浆的稳定性分析。

表4 高浓有机废水水煤浆的稳定性

水煤浆种类	表层析水	软沉淀	流动性	稳定性等级
蒸浓液直接制浆	无	无	较好	特级
脱附液直接制浆	少许	无	好	一级

从表4可以看出,各种条件下用高浓有机废水制备的水煤浆的稳定性都很好,完全能满足水煤浆喷吹燃

烧要求。直接用高浓有机废水制备的水煤浆稳定性等级可达特级。

4 高浓 DSD 酸氧化废水水煤浆的成浆机理

水煤浆最重要的性能指标是粘度的稳定性,理想的水煤浆应具有较低的粘度和较高的稳定性。常规水煤浆添加剂的主要作用是改变煤粒的表面性质,使其在水中充分分散,来提高水煤浆的性能。常用添加剂分为分散性、稳定剂和助剂三大类^[1,3]。下面对 DSD 酸高浓氧化废水制备水煤浆的成浆机理进行简要分析。

根据 DSD 酸生产过程在氧化阶段的化学反应推断以及对废水的化学分析检测,脱附液中的主要有机成分主要是 2-甲基-5-硝基苯磺酸、DNS 酸(4,4-二硝基二苯乙烯-2,2-二磺酸)、未完全反应的原料对硝基甲苯及 DNS 酸缩合过程中产生的衍生物(如硝基物、苯胺、酚类等),废水中的这些有机成分大多以芳烃及杂环化合物为母体,并带有显色基团(如 -N=N-、-N=O)及极性基团(如 -SO₃Na、-OH、-NH₂)。氧化废水中的这些化学物质一方面提高了煤颗粒表面的亲水性,另一方面增强了煤颗粒间的静电排斥,使煤颗粒由疏水性变为亲水性,并借助水化膜的作用,将煤粒间的阻力降低,从而达到降低粘度、提高水煤浆稳定性的作用^[2,4]。

5 结论

通过对江苏淮化集团有限公司 DSD 酸高浓氧化废水制备水煤浆技术进行系统的实验研究,可以得出如下结论:

(1) 用蒸浓液直接配制水煤浆,得出的水煤浆最佳配制浓度为 66-68%,水煤浆的粘度为 468-1030Pa·s;用脱附液直接配制水煤浆,得出的水煤浆最佳配制浓度为 70-71%,水煤浆的粘度为 692-769mPa·s。

(2) 系列蒸浓液浓度(32%、28%、24%、20%)配比实验表明,任何浓度废液都可制成符合喷吹要求的水煤浆,但不同废液浓度对应的水煤浆最佳配制浓度不同,应根据废液的蒸浓程度来确定。

(3) 优化和稳定实验表明,条件实验得出的最佳水煤浆配制参数是可行的;各种条件下用高浓有机废水制备的水煤浆的稳定性都很好,完全能满足水煤制浆喷吹燃烧要求。

(4) DSD 酸高浓氧化废水制备水煤浆的成浆机理是水中的污染物质提高了煤颗粒表面的亲水性,增强了煤颗粒间的静电排斥,使煤粒间的阻力降低,从而得到粘度低、稳定性高的水煤浆。

(5) 用 DSD 酸高浓氧化废水直接制备水煤浆在技术上是可行的;且制浆过程不用添加任何添加剂,利用废水中的污染组分作为水煤浆的有效分散剂和稳定剂,这在经济上也是非常合理的。该工艺真正实现了变废为宝,可谓一举三得(治理污染、变废为宝、清洁燃烧),为企业实现“无废工艺”和“绿色化学”的现代化目标迈出了一大步。

参考文献:

- [1] 曾凡,胡水平.矿物加工颗粒学[M].北京:中国矿业大学出版社,1995.
- [2] 张家明.用工业废水制取水煤浆的研究[J].安徽化工,2002,118(4):35.
- [3] 范丽娟.水煤浆添加剂的研究进展[J].日用化学工业,2002,32(1):46.
- [4] 张宏伟,张保林,蔡燕,等.造纸黑液制备水煤浆添加剂的研究[J].淮南工业学院学报(自然科学版),2002,22(2):49.

(下转 102 页)

- [5] 肖怀德. 模糊综合评判在环境评价中的应用[J]. 钢铁技术, 2000(4): 42 - 45.
[6] 张松滨, 宋 静. 理想点法与环境质量评价[J]. 贵州环保科技, 2002(3): 10 - 12.

Application Research on Class-synthetic Exponent method in Water Quality Assessment

YANG Li-chun, CHEN Miao

(School of Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

Abstract: According to the multi-objective decision theory, the class synthetic exponent method has been set up and used to evaluate the water quality in the ideal point model. It was adopted to evaluate the quality of some river in Guizhou Province, and some assessment method was compared for this river. The result shows that the method is characterized by objective, generality and practicability.

Key words: water quality assessment; multi-objective decision; class synthetic exponent

(上接 98 页)

Study on Coal Slurry Making with De-adsorbed Liquid from Resin in the Treatment of DSD Acid Oxidation Wastewater

SUN Chun-bao¹, GUO Su-hog¹, LU Ji-you¹, GUAN Zheng², LIU Wen-ren², XIA Wen-biao², LIU Yun-feng²
(1. Dept. of Environmental Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083, China; 2. Jiangsu Huaihua Company Ltd. Xuyi 211742, Jiangsu, China)

Abstract: The technology of coal slurry making with de-adsorbed liquid from resin in the treatment of DSD acid oxidation wastewater from Jiangsu Huaihua Company Ltd. was studied in this paper. It is pointed out the optimum making density of coal slurry from boiled dense wastewater is 66 ~ 68 %, its viscosity is 468 ~ 1030 mPa. s, the optimum making density of coal slurry from de-adsorbed liquid is 70 ~ 71 %, its viscosity is 692 ~ 769 mPa. s. The stability of coal slurry in all conditions was high enough to made coal slurry be jetted and brn. It is reasonable to use pollution elements in DSD acic oxidation wastewater as usable dispersing agent and stabilizer of coal slurry.

Key words: DSD acid oxidation wastewater coal slurry dispersing agent stabilizer