

己二酸废水处理工艺的研究进展

朱爱玉, 张洪霞, 沈丽, 曹冬青, 尚海, 张悦
(唐山学院 环境与化学工程系, 河北 唐山 063000)

[摘 要]文章详细介绍了目前国内己二酸废水的主要处理方法, 包括废碱液中和法、物化处理技术、蒸发脱水、焚烧法、回收法、生物处理法, 对其优缺点进行了分析评述, 并展望了 A/O 生物处理技术在己二酸废水处理中的应用前景。

[关键词]己二酸; 废水处理; 研究进展

[中图分类号]X

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2014)10-0184-02

Research Progress on the Wastewater Treatment from the Adipic Acid Production

Zhu Aiyu, Zhang Hongxia, Shen Li, Cao Dongqing, Shang Hai, Zhang Yue
(Tangshan College, Tangshan 063000, China)

Abstract: In the paper, wastewater treatment technology from the adipic acid production are introduced. The methods involve physical and chemical treatment technology, evaporation dehydration, burning or recovery and biological treatment method.

Keywords: adipic acid; wastewater treatment; research progress

己二酸, 别名肥酸, 是目前应用较为广泛的化工原料, 主要用来生产尼龙 66 和工程塑料、各种酯类产品等。可作为增塑剂、高级润滑剂、pH 调节剂、杀虫剂及胶黏剂等广泛应用于化工、医药、食品等行业。

国内外生产己二酸的方法有苯完全氢化 KA 油硝酸氧化法、苯部分氢化环己醇硝酸氧化法、丁二烯羰化工艺、苯酚加氢硝酸氧化法(苯酚法)、环己烯直接氧化合成己二酸、1,2-环己二醇氧化合成己二酸、葡萄糖生物催化合成己二酸^[3-5]。

工业上生产己二酸主要有三种工艺路线, 环己烷法、环己烯法和苯酚法。环己烷法技术比较成熟可靠, 被广泛采用, 但是成本较高, 还需改进; 丁二烯法原料来源广, 收率和质量高, 价格低, 但技术还不成熟, 具有规模的生产厂家还不多; 环己烯法在工艺过程、产品收率、原材料消耗、产品质量、安全及环保、生产成本等方面都有明显的优势, 但是对加氢催化剂对生产原料要求较为苛刻。目前工业上多以环己烷法为主生产己二酸, 占总生产能力的 86%~93%。

己二酸生产过程中产生的废水澄清透明, 没有颜色, 没有杂质, 有轻微的刺激味道, 废水中含有大量的有机酸类副产物, 如丁二酸、戊二酸、草酸, 己二酸, 废水的 pH 很低(约为 1), COD 值很高(约为 3000 mg/L), 在生产过程中涉及到硝酸氧化, 所以废水中的硝酸盐氮的含量也很高(约为 500 mg/L), 但其中氨氮含量很少(约为 2 mg/L)。因此己二酸废水中特征污染物为硝酸盐氮和有机物。该类废水若不能达标排放, 对水生生物、农作物、土壤都会带来严重影响。

1 主要处理技术

目前己二酸生产废水的处理方法主要有:

1.1 不同工序的废液分别处理

在己二酸生产过程中, 产生两种废液, 第一种是醇酮合成过程中的废液, 来源于洗去环己烷空气氧化合成 KA 油过程中产生一些有机酸类副产物所用的水。此废水称为 BI 水。另一种是醇酮氧化合成己二酸过程中的废水, 是己二酸生产过程中副产品混合二元酸的统称, 此废水称为 DBA 废水。陈银生^[3]等人将两种废水分别处理。BI 废水采用蒸馏法除去 BI 废水中大部分水(约 60%)。液相中的己酸过氧化氢可通过钴盐催化、加热、回流、分解生成己醛和羟基己酸, 再在室温下硝酸氧化后常压蒸馏, 冷却、结晶、干燥后可回收己二酸。这种方法不仅可以减少污染, 降低排污费用, 而且可得到重要有机化工产品, 每 100 克 BI 废水可回收己二酸 7.8 g。处理后的废水可焚烧处理。

BI 废水作为燃料焚烧。用作燃料前要用 DBA 废液加以处理, 以便使之变成洁净的锅炉燃料。通过与 DBA 废液进行液-液萃取和离子交换后, 油状的 BI 废水中曾用作催化剂的钠和硼在接触器中被洗脱而除去。水相同时也被分离出来, 从而形成能完全燃烧的高热值燃料。

DBA 废液浓缩到有机酸含量为 50 %时可用于石灰石涂气器脱除烧煤发电厂的烟道气中的二氧化硫, 可使脱硫效率从 80 %提高至 90 %。

DBA 废液中由于含有一定量的铜、钒等金属离子, 一般不适用于生物方法处理。长期以来各己二酸生产厂商普遍采用把 DBA 废液送入焚烧炉, 通过喷雾雾化后燃烧分解其中的有机物和硝酸, 回收部分热量的方法。杜邦公司 90 年代在新加坡新建的年产 115 万吨己二酸工厂, 即采用了蒸汽锅炉来焚烧处理 DBA 废液。新建锅炉的设计中把废液焚烧问题考虑进去, 与另外建造一台焚烧炉相比可节省 50%~70% 的基建投资。

1.2 混合废液直接处理

目前国内外对己二酸生产废水的处理方法还有废碱液中和法、吸附法、蒸发脱水、焚烧法、回收法、生物处理法等。

1.2.1 废碱液中和法

针对己二酸废水 pH 较低的特点, 目前有的直接采用废碱液中和的方法, 中和后的废水进入污水处理厂进行处理。这种方法对废水中的 COD 和硝酸盐氮没有处理。将会对污水处理厂的生物处理工艺造成冲击。

1.2.2 吸附法

原金海采用絮凝和吸附手段处理 1,2,4-酸废水。实验采用自制的双胍胺-甲酯聚合物为絮凝剂; 自制的 AEO-9 改性的膨润土作为吸附剂。在絮凝实验中, COD 去除率可以达到 83.7%; 在吸附实验中, 用自制的 AEO-9 插层改性制得的有机膨润土进行吸附, 废水 COD 去除率为 73.81%, 废水 COD 降到 3599 mg/L。先絮凝后吸附较先吸附后絮凝效果更好, 且能达到较高水平, 废水 COD 由原来 13742 mg/L 降到 253 mg/L, COD 去除率达到 98.16%。该工艺对 1,2,4-酸废水的处理工艺作了有益的探索^[4]。但是吸附剂由于再生困难、费用高而在国内较少使用。

1.2.3 蒸发脱水工艺

己二酸废水处理装置对含二元酸的原料废水进行脱水的工艺是采用三级蒸发脱水工艺, 但是该工艺存在较多问题, 如蒸发脱水中蒸汽浪费严重, 在蒸发终端需靠蒸汽显热加热, 大量潜热得不到利用; 装置的一、二次蒸发器的管内溶液经常出现结晶堵塞的问题, 成为生产的隐患; 在对尾气进行脱氧化氮处理的工艺中氧化氮脱出效果差, 尾气排放环保超标, 经常冒黄烟。另外, 氧化氮脱出工艺中产生了质量分数约为 6 %的硝酸污水需向装置外排放, 造成了大量酸性污水需在装置外进行环保处理的问题。王满超等通过采用改进蒸发工艺, 改进含氧化氮尾气回收解决上述问题^[5]。

1.2.4 焚烧法

焚烧法是将含有高浓度有机物的废水在高温下进行氧化分解, 使其中有机物生成水及二氧化碳等无害物质而排入大气的办法。COD 的去除率可达 99.99 %。能够处理高浓度废水的焚烧装置主要有三种, 液体喷射炉、回转窑焚烧炉和流化床焚烧炉。前二者通常以油和燃气为辅助燃料, 运行费用昂贵, 同时局部燃烧温度可达 1400~1650 °C, 焚烧过程中 NO_x 产生量较大, 难以很好地达到保护环境的目的。

流化床焚烧炉采用低温燃烧技术, 温度可稳定在 800~900 °C, 可以采用分级燃烧, NO_x 排放量相对较低。采用煤为辅助燃料, 可大幅度降低运行成本。此外, 流化床燃烧控制容易, 耐久性好,

[收稿日期] 2014-04-16

[作者简介] 朱爱玉(1988-), 女, 河北衡水人, 本科, 主要研究方向为水污染控制工程。

使用寿命长,操作方便,运行稳定。平顶山尼龙 66 盐厂就是采用的这种方法处理废水,成功地实现了以废治废的目标,对治理废气、废水对环境的污染,保护环境有着重要意义。但是二元酸废液送进污水处理装置进行焚烧处理,每天要烧掉十多吨具有回收价值的废料,焚烧处理不但增加了设备的负荷,而且浪费资源且消耗能量。

1.2.5 回收法

洪业化工发明的“己二酸生产系统的废水处理方法”解决了己二酸生产系统含二元酸废水的处理问题,同时解决了己二酸生产系统含二元酸废水处理的投资大、回收率低的技术问题,具有较高的经济效益和社会效益。己二酸生产系统含二元酸废水温度在 50~160℃,压力在-0.06~0.08 MPa 进行蒸发、浓缩;在 140~160℃二元酸熔融、冷却、结晶,在蒸发过程中产生的氮氧化合物气体,压力-0.06~-0.08 MPa 进行蒸发浓缩,经真空泵送至气液分离器,分离出的液体回收,分离出的气体二氧化氮等混合物进入压缩机,经压缩机压到 0.2~0.3 MPa 后直接返回到己二酸生产系统的亚硝气吸收装置。该方法工艺合理,使用设备简单,运行成本低,投资少,回收效率高,广泛应用于化工行业。^[9]

1.3 生物法

生物方法处理废水有明显优势。因为微生物的来源广泛、易培养、繁殖快、对环境适应性强、易变异;在生产上容易采集菌种进行培养繁殖,并在特定的环境下进行驯化,使之适应不同的水质条件,从而通过微生物的新陈代谢使有机物无机化;除此之外,微生物的生存条件温和,新陈代谢无需高温高压,也不需要催化剂;生物法的废水处理量大、处理范围广、运行费用相对较低,有良好的经济效益。

中石化巴陵分公司采用 A/O 处理装置处理己内酰胺生产废水已经取得明显成效,通过控制 pH、水温、溶解氧、污泥负荷、硝化负荷、回流比、A/O 容积比,对废水的氨氮、COD、BOD 去除率分别达到 85%、95%和 99%以上,其他指标均符合国家排放标准^[7]。

针对己二酸生产废水的水质特点,我们尝试采用 A/O 工艺处理己二酸废水,工艺流程图如图 1 所示。

A 为缺氧段主要脱氮,B 为好氧段主要去除水中的有机物。具有在好氧前去除有机物、反硝化过程产碱、工艺简单、无需外加碳源、建设和运行费用低等特点。A 段搅拌,只是使污泥悬浮,而避免溶解氧的增加,O 段的前段采用强曝气,后段减少气量,使循环液的溶解氧降低,以保证 A 段的缺氧状态。并且缺氧反应

池可以培养专性反硝化细菌,进一步提高反硝化能力。A/O 工艺处理己二酸废水的中试试验结果,出水硝酸盐氮降到 1.32 mg/L, COD 稳定在 100 mg/L 以下,完全能够达标。

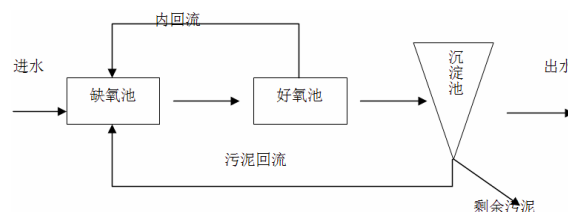


图 1 A/O 工艺流程图

Fig.1 A/O workflow process

参考文献

- [1]周群英,王世芬.环境工程微生物学[J].高等教育出版社,2008,1.
- [2]高廷耀,顾国维,周琪.水污染控制工程[J].北京:高等教育出版社,2007,7.
- [3]周银生,周亚明,王霞.己二酸的各种生产工艺及污染物处理[J].皮革化工,2005,22:30-34.
- [4]原金海.絮凝-吸附工艺联合处理 1-2-4 酸废水[J].Conference on Environmental Pollution and Public Health,2010.
- [5]王满福.己二酸废水处理装置的节能减排技术[J].聚酯工业,2009,22(6):40-41.
- [6]别如山,李炳熙,陆慧林,等.处理高浓度有机废水流化床焚烧炉[J].锅炉制造,2000.
- [7]凌文华.A/O 工艺处理己内酰胺生产废水及运行控制[J].工业用水与废水,2003.
- [8]别如山,张子栋,鲍亦令,等.有机废液、废气流化床焚烧炉的研制[J].中国动力工程学会首届青年学术年会论文集:动力工程增刊,1996,321-324.
- [9]于深乔,王淑红.从己二酸废液中回收己二酸[J].化工环保,1986.

(本文文献格式:朱爱玉,张洪霞,沈丽,等.己二酸废水处理工艺的研究进展[J].广东化工,2014,41(10):184-185)

(上接第 176 页)

续表 2

考核内容	序号	考核项目	评分要素	配分	评分标准	检测结果
过程考核	1	团结协作能力	学生分组并进行小组合作及学生互评	4	能够较好与他人合作得 5 分	
	2	劳动纪律	严格遵守劳动纪律	4	遵守劳动纪律得 5 分	
	3	工作态度	认真努力	4	认真努力地 5 分	
	4	表达能力	语言表达清晰流畅	3	语言表达清晰流畅得 5 分	
小计				70		
理论考核 (应知部分)				30		
合计				100		

4 结束语

本文在明确高职化工技术类专业人才培养定位的基础上,提出了一种基于工作任务递进的化工 HSE 与清洁生产课程教学内容,对课程内容建设与教学方法进行了探讨。并以此为基础,进一步完善虚拟资源库、视频资源库的建设与积累,推动课程资源建设成果的采集、固化及推广,2013 年完成了国家共享型应用化工生产专业教学资源库《化工 HSE 与清洁生产》课程资源的建设,通过了教育部的验收,有效促进了高职化工技术类专业教学改革的发展。

参考文献

- [1]《关于开展高等职业教育专业教学资源库 2010 年度项目申报工作的通知》(教高司函[2010]129 号)。
- [2]北京社会管理职业学院教务处编.教育部关于全面提高高等职业教育教学质量的若干意见(教高[2006]16 号)[J].高职教育教学信息参考,2009,(22)。

(本文文献格式:付梅莉,樊宏伟.《化工 HSE 与清洁生产》课程资源建设的研究[J].广东化工,2014,41(10):175-176)