

促进剂DPG生产废水综合治理工艺的开发

陆 平

(科迈化工股份有限公司,天津 300270)

摘要:将机械式蒸汽再压缩技术(MVR)蒸发、中温氧化、树脂吸附等方法有机结合,开发了促进剂DPG生产废水的综合治理工艺。治理工艺及效果如下:将促进剂DPG生产废水通过MVR蒸发得到高总有机碳(TOC)硫代硫酸铵母液,再与氧气进行中温氧化;将氧化后的废水过滤后得到固体残渣,其硫黄质量分数大于95%,可直接回用;将氧化过滤后的废水通过大孔径树脂吸附后并入原水,再进入MVR蒸发系统得到工业盐及生产回用水。该综合治理工艺可实现促进剂DPG生产废水100%原料化再利用的目标。

关键词:促进剂;生产废水;综合治理工艺

中图分类号:TQ330.38⁺5;X783.3

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2022)04-0186-03

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2022.04.0186



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶促进剂DPG生产过程中会产生大量的硫代硫酸铵废水^[1-3],该废水目前的主要处理方案及特点如下。

(1)方案1。将废水调节pH值、过滤后进入机械式蒸汽再压缩技术(MVR,多效)蒸发环节,得到高总有机碳(TOC)硫代硫酸铵母液以及生产回用水。采用蒸干方式处理高TOC硫代硫酸铵母液,可以得到硫代硫酸铵盐^[4]。该方案高TOC母液蒸干过程的能耗极高,在蒸发过程中出盐困难,且出盐为硫代硫酸铵以及硫酸铵混合盐,后期无法作为工业品出售,作为固体废料处理困难且处理费用极高。

(2)方案2。将废水采用大配比石灰硫酸亚铁混凝曝气沉淀后过滤,清液进入MVR蒸发环节得到母液以及生产回用水,母液混入原水后继续混凝曝气沉淀,最终达到循环处理。该方案产生的大量黑色钙盐属于危险废料,目前尚无妥善处理方案,无法对废水实现完全无害化处理。

(3)方案3。在促进剂DPG生产废水中加入硫代硫酸铵盐,通过盐析降低有机物在废水中的溶

解度使其从废水中分离,之后进入蒸发环节得到工业盐以及生产回用水^[5]。该方案采用盐析工艺,由于有机物无法从废水中完全析出,水溶性好的有机物会在长期循环中累积,需要定期排液单独处理。

(4)方案4。采用高温高压湿法氧化技术,将废水在250~300℃、6~8 MPa下进行氧化,出水蒸发后得到成品工业盐以及生产回用水^[6-8]。该方案能耗低,有机物氧化过程能平衡加热能耗,废水及盐能完全无害化处理,缺点是处理装置一次性投资和维护费用高,且装置在超高温高压状态下运行,安全风险大。

综上所述,无论在处理装置投资、维护费用、工艺完整性还是在后期处理等方面,传统的硫代硫酸铵废水处理工艺均存在明显缺陷,安全风险大,投资成本高。为解决该问题,本工作开发一种综合治理工艺,以实现促进剂DPG生产过程中硫代硫酸铵工业废水的有效治理。

1 实验

1.1 主要原材料

促进剂DPG废水,科迈化工股份有限公司提供;XDA-200G大孔径吸附树脂,西安蓝晓科技新

作者简介:陆平(1981—),男,天津人,科迈化工股份有限公司工程师,博士,主要从事催化化学和三废处理的研究工作。

E-mail:luping1981@126.com

材料股份有限公司产品;氧气、30%双氧水、丙酮、异丙醇和甲醇,市售品。

1.2 主要设备

中压反应釜和进料泵,北京星达科技发展有限公司产品;树脂吸附柱,科迈化工股份有限公司产品。

1.3 试验步骤

(1)将硫代硫酸铵废水通过MVR蒸发环节得到高TOC硫代硫酸铵母液。

(2)将母液与氧化剂进行氧化。

(3)将氧化后的废水过滤后分析其固体残渣组成。

(4)将氧化过滤后的废水通过大孔径树脂进行吸附。

(5)将大孔径树脂吸附后的废水并入原水进入MVR蒸发系统,得到盐及生产回用水。

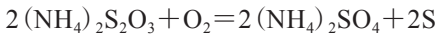
2 结果与讨论

2.1 MVR蒸发对硫代硫酸铵母液TOC值的影响

促进剂DPG生产废水的化学需氧量(COD)为20 000 mg·L⁻¹,TOC值为5 000 mg·L⁻¹,经MVR蒸发浓缩后得到硫代硫酸铵母液,其COD值为80 000 mg·L⁻¹,TOC值为14 000 mg·L⁻¹。蒸发凝水返回车间生产系统。

2.2 中温氧化对母液COD值的影响

母液的中温氧化反应原理如下:



将600 g高TOC硫代硫酸铵母液通过氧气氧化,压力分别为0.6,0.8,1.0,1.2,1.5 MPa,在120℃下反应2 h。

在不同氧气氧化压力下废水的COD,TOC值及固体废渣质量如表1所示。

表1 在不同氧气氧化压力下废水的COD,TOC值及固体废渣质量

氧气氧化 压力/MPa	COD值/(mg·L ⁻¹)	TOC值/(mg·L ⁻¹)	固体废渣 质量/g
0.6	68 700	11 500	2.1
0.8	25 200	8 890	5.2
1.0	15 300	6 500	9.5
1.2	13 900	5 100	12.3
1.5	11 500	3 700	13.5

注:原水COD值为83 900 mg·L⁻¹,TOC值为13 800 mg·L⁻¹。

分析不同压力氧气氧化后的固体废渣,可知固体废渣的组成区别不大,其硫黄质量分数均大于95%,可以作为硫黄直接投入生产工序回用。

将600 g高TOC硫代硫酸铵母液通过双氧水氧化,双氧水投料量(双氧水占废水总量的百分比)分别为2%,4%,5%,7%,10%,在120℃下反应2 h,得到处理后的母液及固体残渣并对其进行数据分析。

在不同双氧水投料量下废水的COD,TOC值及固体废渣质量如表2所示。

表2 在不同双氧水投料量下废水的COD,TOC值及固体废渣质量

双氧水投料 量/%	COD值/(mg·L ⁻¹)	TOC值/(mg·L ⁻¹)	固体废渣 质量/g
2	76 150	12 500	0.5
4	71 200	11 700	2.0
5	45 300	10 580	3.5
7	16 800	6 790	9.8
10	11 300	4 500	12.4

注:原水COD值为82 700 mg·L⁻¹,TOC值为13 100 mg·L⁻¹。

分析不同用量双氧水氧化后的母液及固体废渣,可知固体废渣组成区别不大,其硫黄质量分数均大于95%。

综合成本和处理效果分析,选择氧气作为氧化剂,氧气氧化压力优选1.0 MPa,反应温度为120℃。

2.3 大孔径树脂吸附对氧化后母液COD值的影响

考察母液经氧化、过滤并被大孔径树脂吸附后的出水质量,控制每小时出水体积等于填装树脂体积。树脂吸附后废水的COD及TOC值如表3所示。

表3 树脂吸附后废水的COD及TOC值 mg·L⁻¹

出水体积/填装树脂体积	COD值	TOC值
0	15 300	6 500
2	3 500	350
4	4 100	370
6	4 300	450
8	5 500	660

由表3可知,树脂吸附总出水体积达到填装树脂体积的8倍后需要对树脂进行反洗。

丙酮反洗树脂后将氧化后母液经大孔径树脂吸附,考察出水质量。树脂反洗后出水的COD及

TOC值如表4所示。结果表明反洗后树脂达到再生效果。

表4 树脂反洗后出水的COD及TOC值 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

出水体积/填装树脂体积	COD值	TOC值
0	15 300	6 500
2	3 480	340
4	4 200	385
6	4 450	475
8	5 700	690

2.4 盐组分分析

将得到的含盐废水经MVR蒸发,得到外观为浅黄色结晶的盐。按照GB/T 535—2020进行分析,盐中各组分占比为:氮(以干基计) 20.6%,水分 0.9%,游离酸(H_2SO_4) 0.15%,水不溶物 0.008%,铁、砷和重金属(以Pb计)均未检出。结果表明,含盐废水经MVR蒸发处理后得到单一工业盐,可以直接用于工业生产。

3 结论

本工作开发的促进剂DPG生产废水综合治理工艺针对废水中的有机物、无机物和盐分进行分步处理,可实现硫代硫酸铵工业废水的有效治理。

(1)采用MVR蒸发、中温氧化和树脂吸附等工艺有机结合的方式,实现了高TOC促进剂DPG生产废水的完全资源化、达标排放与循环利用,可实

现工业废水“零”排放。

(2)利用中温氧化歧化反应,硫代硫酸铵可用于生产硫黄和硫酸铵,完成复盐的分离。与传统高温高压湿法氧化工艺相比,该工艺降低了技术产业化的投资门槛。

(3)采用大孔径树脂吸附技术可有效分离废水中的有机物,降低了含盐废水的蒸发难度,实现了盐的清洁化处理,使其达到工业盐标准。

参考文献:

- [1] 徐璐. 橡胶促进剂生产废水资源化利用技术研究[D]. 天津:天津科技大学,2017.
- [2] 肖艳. 透析橡胶助剂工业废水的环保治理新途径[J]. 染整技术, 2015,37(9):47-52.
- [3] 伊学农,段小龙,周伟博. 橡胶促进剂废水处理研究概况和工艺改造建议[J]. 广州化工,2015,43(2):18-20.
- [4] 燕丰. 采用MVR蒸发和化学处理相结合处理橡胶硫化促进剂废水的方法[J]. 橡塑技术与装备,2016,42(11):29.
- [5] 盛晨军,杨茜,王瑞,等. 橡胶硫化促进剂生产废水蒸发结晶盐渣的精制处理工艺研究[J]. 天津化工,2016,30(6):28-29.
- [6] 李宁,闫家望. 高级氧化技术在污水处理中的应用及研究进展[J]. 中国资源综合利用,2021,39(2):99-101.
- [7] 王程,曹玉川,黄光耀,等. 氧化技术在选矿废水处理中的应用及发展[J]. 中国资源综合利用,2021,39(2):93-95.
- [8] 刘春芳. 臭氧高级氧化技术在废水处理中的研究进展[J]. 石化技术与应用,2002(4):60-62.

收稿日期:2021-11-02

Development of Comprehensive Treatment Process for Accelerator DPG Production Wastewater

LU Ping

(Kemai Chemical Co., Ltd, Tianjin 300270, China)

Abstract: In this work, a comprehensive treatment process of accelerator DPG production wastewater was developed by organically combining various methods such as mechanical vapor recompression (MVR) evaporation, medium temperature oxidation and resin adsorption. In the first step of the treatment, the wastewater was treated by MVR evaporation and the resulted high total organic carbon (TOC) ammonium thiosulfate solution was processed with medium temperature oxidation by oxygen. The oxidized wastewater was then filtered and the solid residue had a mass fraction of sulfur greater than 95% and could be reused directly. The filtered wastewater was further processed by absorption of large pore resin and then diluted with water before another process of MVR evaporation, which produced industrial salt and reusable water. This comprehensive treatment process could achieve of the goal of 100% material reuse of the accelerator DPG production wastewater.

Key words: accelerator; production wastewater; comprehensive treatment process