

二甲基二硫生产废水处理技术

高明华, 梁云, 侯秀华

(中国石油化工股份有限公司 北京化工研究院, 北京 100013)

[摘要] 通过对二甲基二硫生产废水产生过程及水质的分析, 提出了酸化水解—氧化絮凝的废水处理流程。 COD 、 S^{2-} 的去除率均为 99.9% 以上。回收产品 Na_2S 、硫磺、芒硝价值大于废水处理成本, 可获得一定的经济效益。

[关键词] 二甲基二硫; 废水处理; 酸化水解; 氧化; 絮凝

[中图分类号] X703 [文献标识码] A [文章编号] 1006-1878(2004)07-0181-05

二甲基二硫是医药、精细化工的重要中间体。该产品在国内虽生产多年, 但废水处理问题一直未得到解决。受某新建二甲基二硫生产装置的企业委托, 开发该产品生产废水的处理技术, 以使废水处理装置与生产装置同时开车。

通过试验研究, 提出了酸化水解—氧化絮凝的废水处理工艺路线, 可同时回收 Na_2S 、 Na_2SO_4 、硫磺。经处理后的废水 COD 小于 150 mg/L, 回收产品价值大于处理成本, 可以获得一定的经济效益。

1 试验部分

1.1 废水水量及水质

二甲基二硫是以硫酸二甲酯、硫化钠及硫磺粉为原料, 在一定条件下合成而得, 反应式如下:



每生产 1 t 二甲基二硫产生废水 6.9 m³ (8.7 t), 其水质如表 1 所示。

表 1 二甲基二硫生产废水水质

水样	外观	气味	pH	密度/ (g cm ⁻³)	COD / (mg L ⁻¹)	(TOC)/ (mg L ⁻¹)	(S ²⁻)/ (mg L ⁻¹)	(TS)/ (mg L ⁻¹)	(Na ₂ SO ₄)/ (g L ⁻¹)
第 1 批	深棕色	恶臭	12.9	/	110000	/	34452	50481	/
第 2 批	深棕色	恶臭	13.6	1.28	142758	252	44824	70979	300~330

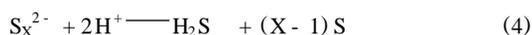
注: 为质量浓度的法定符号, 下同。

由表 1 可以看出, 废水 COD 高达 110~143 g/L, 总硫质量浓度为 50~71 g/L, 但 TOC 质量浓度仅为 252 mg/L, 废水中 COD 主要是硫化物造成的。另外, 对废水进行多次 BOD_5 测定和摇床可生化性测试, 其耗氧量均接近于零, 这表明该废水属不可生化性废水, 不能采用生化法处理。

1.2 酸解一级处理试验

1.2.1 原理

二甲基二硫生产废水的 COD 、颜色及恶臭, 主要为硫化物与多硫化物所致。硫化物与多硫化物在一定条件下与酸反应, 可以生成 H_2S 与硫磺, 反应式如下:



根据上述原理, 将废水中的硫化物与多硫化物在酸性条件下转化为 H_2S 与硫磺, 再利用蒸发、过滤等手段将 H_2S 和硫磺从废水中分离出来, 达到去除 COD 、脱色、除臭的目的。

1.2.2 试验方法

将废水水样装入反应器中, 在搅拌、引风条件下, 缓慢加入硫酸, 然后加热升温, 待达到反应温度后, 开始计反应时间。反应结束后, 待温度降到 60~80, 进行热过滤, 回收硫磺。滤液冷却结晶, 然后在约 15 下过滤, 回收芒硝, 反应产生的 H_2S 用 $NaOH$ 溶液吸收, 生成的 Na_2S 溶液返回生产工艺。

[收稿日期] 2004-03-22; [修订日期] 2004-03-26

[作者简介] 高明华 (1954—), 男, 吉林省吉林市人, 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院环保所治理室主任, 高级工程师, 主要从事化工、石化废水、废气处理技术研究。

将处理水样体积由 300 mL 增加到 600 mL 与 1200 mL,在酸解试验所确定的最适条件下对试验结果进行验证试验。

1.3 氧化絮凝二级处理试验

废水经酸解一级处理回收 Na_2S 、硫磺、芒硝后,水量约减少一半, COD 由 140 g/L 降至 1000 ~ 2000 mg/L, 还需进行二级处理, 以使出水 COD 降至 150 mg/L 以下。根据废水水量、水质情况及探索试验结果, 选择了氧化-絮凝二级处理方法。

以 Fe^{2+} 为催化剂, 用 H_2O_2 进行氧化处理, 然后再利用废水中的铁离子, 通过调节水样 pH 进行絮凝处理。考察废水 pH、 Fe^{2+} 、 H_2O_2 投加量、进水 COD 及反应时间对处理效果的影响。

2 结果与讨论

2.1 酸解一级处理

2.1.1 pH 对处理效果的影响

在反应时间 1 h、反应温度 100 ~ 120 的条件下, pH 对 COD 去除率的影响见图 1。

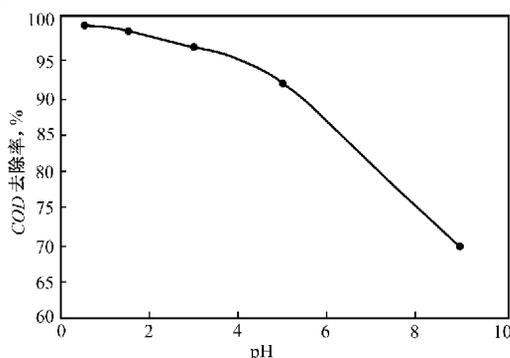


图 1 pH 对 COD 去除率的影响

由图 1 可以看出, 废水 COD 的去除率随 pH 降低而明显提高。当 pH 小于等于 5 时, COD 去除率大于 90%; 当 pH 小于等于 3 时, COD 去除率大于 95%; 当 pH 小于等于 1 时, COD 去除率为 98.5% 左右。试验确定, 酸解一级处理的最适 pH 为 1 左右。

2.1.2 反应时间对处理效果的影响

在反应温度 100 ~ 120, pH 为 1 的条件下, 反应时间对 COD 去除率的影响见图 2。

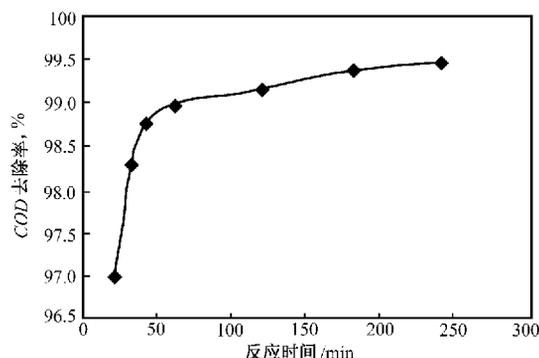


图 2 反应时间对 COD 去除率的影响

由图 2 可见, 反应时间为 0.5 h, COD 去除率可达 98% 以上; 反应时间为 1.5 h, COD 去除率可达 99% 以上, 随反应时间的延长 COD 去除率有所提高, 但反应时间超过 1 h 后, COD 去除率增长平缓。试验确定, 酸解一级处理的适宜反应时间为 1 h。

2.1.3 试验结果的验证

在 pH 为 1、反应时间为 1 h、反应温度为 100 ~ 120、处理水样体积为 600 mL 与 1200 mL, 对适宜反应条件与处理效果进行的验证试验结果列于表 2。

由表 2 可见, 在试验条件下, 处理水样体积由 300 mL 增加到 1200 mL, COD 去除率保持在 98.8% ~ 99.3%, 出水 S^{2-} 质量浓度均小于 0.5 mg/L, 放大后的废水处理效果没有什么变化。

表 2 一级处理验证试验结果

水样体积/mL		$\text{COD}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		COD 去除率, %	$(\text{S}^{2-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		回收产物/g		
进水	出水	进水	出水		进水	出水	硫磺	Na_2S_2 (折 100%)	芒硝
300	112	142758	1669	98.8	44824	<0.5	24	16	233
600	304	142758	1692	98.8	44824	<0.5	50	17	360
600	275	142758	1720	98.8	44824	<0.5	48	23	405
600	308	142758	1053	99.3	44824	<0.5	48.6	19	388
600	310	142758	1307	99.1	44824	<0.5	39	28	422
600	288	142758	940	99.3	44824	<0.5	46.8	44	390
1200	/	142758	1220	99.1	44824	<0.5	/	/	/
1200	/	142758	1185	99.2	44824	<0.5	/	/	/

注: 硫磺纯度为 50% ~ 60%; Na_2S 为溶液; 芒硝为 10 结晶水硫酸钠, 结晶温度为 14 ~ 17。

2.2 氧化絮凝二级处理

2.2.1 pH对处理效果的影响

30% H_2O_2 和 Fe^{2+} 对 COD 的投加量分别为 21 g/g 和 17 g/g, 氧化反应时间为 3.5 h, 絮凝 pH 为 9~10 进行氧化试验, pH 对氧化处理效果的影响见表 3。

表 3 pH对氧化处理效果的影响

pH	$COD/(mg \cdot L^{-1})$		COD 去除率, %
	进水	出水	
1.4	1185	524	55.8
3.1	1185	246	79.2
5.6	1185	260	78.1
10.3	1185	139	88.3
12.1	1185	149	87.4
12.6	1185	439	68.0

由表 3 可见, 在试验条件范围内, 氧化反应的最佳 pH 在 10.3~12.1 之间, 在此条件下的 COD 去除率为 88% 左右。

2.2.2 H_2O_2 投加量对处理效果的影响

Fe^{2+} 对 COD 的投加量为 1.6 g/g, 氧化 pH 为 10.5, 氧化反应时间为 3.5 h, 絮凝 pH 为 8~11 的试验条件范围内, H_2O_2 投加量对 COD 去除效果的影响见表 4。

表 4 H_2O_2 投加量对氧化处理效果的影响

H_2O_2 投加量/ ($g \cdot g^{-1}$)	$COD/(mg \cdot L^{-1})$		COD 去除率, %
	进水	出水	
6.8	732	121	83.5
13.7	732	76	89.6
20.5	752	105	85.7
27.3	732	144	80.3

由表 4 可见, 在试验条件范围内, H_2O_2 投加量为 13.7 g/g 时, COD 去除率为 89.6%, 处理效果最好。试验结果表明, 二级氧化絮凝处理的 H_2O_2 最适投加量为 13.7 g/g 左右。

2.2.3 Fe^{2+} 投加量对处理效果的影响

30% H_2O_2 对 COD 的投加量为 15 g/g, 氧化反应时间为 3.5 h, 氧化 pH 为 12, 絮凝 pH 为 9~10, Fe^{2+} 投加量在 1.2~2.2 g/g 范围内变化, 其对 COD 去除效果的影响见表 5。

表 5 Fe^{2+} 投加量对处理效果的影响

Fe^{2+} 投加量/ ($g \cdot g^{-1}$)	$COD/(mg \cdot L^{-1})$		COD 去除率, %
	进水	出水	
1.2	1668	244	85.4
1.4	1668	184	89.0
1.7	1665	303	81.8
2.2	1668	661	60.4

从表 5 可知, Fe^{2+} 的投加量为 1.4 g/g 时, COD 去除率为 89%, 效果最好。因此, 二级氧化絮凝处理的 Fe^{2+} 最适投加量为 1.4 g/g 左右。

2.2.4 进水 COD 对处理效果的影响

在氧化反应 pH 10~12, 反应时间 3.5 h, H_2O_2 和 Fe^{2+} 对 COD 的投加量分别为 14 g/g 和 1.2 g/g, 絮凝 pH 8~11 的试验条件下, 考察了进水 COD 对废水处理效果的影响, 结果列于表 6。

表 6 进水 COD 对处理效果的影响

进水	$COD/(mg \cdot L^{-1})$	出水	COD 去除率, %
1665	300	82.0	
732	115	84.3	
732	93	87.3	

从表 6 可以看出, 在试验条件范围内, 保持 H_2O_2 、 Fe^{2+} 投加量与 COD 比值基本不变, 进水 COD 1668 mg/L 和 732 mg/L 两种水样的处理效果基本一致, COD 去除率均在 85% 左右。这说明进水 COD 对氧化絮凝处理效果的影响不明显。

2.2.5 反应时间对处理效果的影响

反应时间为 1 h 的 COD 去除率为 85%, 5 h 的为 87.7%。这说明延长反应时间对处理效果的影响不明显。但考虑到在实际操作中 H_2O_2 的投加量较多, 价格较贵, 为保证 H_2O_2 能够被充分利用, 氧化反应时间定为 2~3.5 h 较为适宜。

2.2.6 二级处理最适条件的验证

根据以上试验结果, 选取二级处理的操作条件如下: 氧化 pH 10~12, 絮凝 pH 9~10, 反应时间 2~3.5 h, 30% 的 H_2O_2 对 COD 的投加量为 13~15 g/g, Fe^{2+} 对 COD 的投加量为 1.4 g/g 左右。在此反应条件下的试验结果见表 7。

表 7 最适氧化絮凝处理条件下的试验结果

COD/(mg L ⁻¹)		COD 去除率, %
进水	出水	
2012	193	90.4
2012	249	87.6
1668	244	85.4
1668	184	89.0
1185	153	87.1
1185	149	87.4
732	88	88.0
732	99	86.5
732	102	86.1
732	79	89.2

由表 7 可以看出,在氧化絮凝二级处理最适反应条件下,COD 去除率为 85%~90%。因此,如要保证二级处理出水 COD 在 150 mg/L 以下,则二级处理进水 COD 应控制在 1000 mg/L 以下。

3 试验确定的处理工艺流程

试验确定的工艺流程见图 3。来自二甲基二硫生产工序的废水直接送入酸解反应釜,在搅拌条件下缓慢加入硫酸,然后通蒸汽加热至 100~120 进行酸解反应。废水中的硫化物部分被氧化为硫磺沉淀,另一部分被还原,以 H₂S 形式逸出。逸出的 H₂S 在冷却塔中被 NaOH 溶液吸收并生成 Na₂S,待吸收液中 Na₂S 达到一定浓度后,返回到生产中(去溶 Na₂S)。

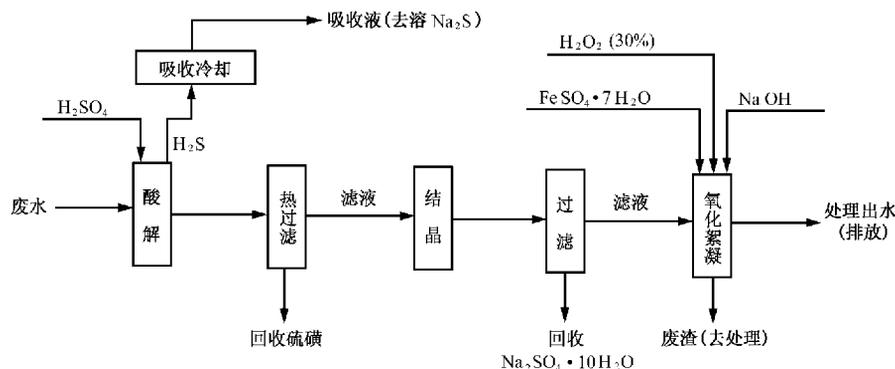


图 3 二甲基二硫废水处理工艺流程

经酸解处理后的废水,在 60~80 条件下进行热过滤,硫磺及其他水不溶物被过滤出来,滤液送入结晶釜,在 15 左右条件下结晶一昼夜后过滤回收 Na₂SO₄·10H₂O,滤液去氧化絮凝罐进行二级处理。回收的 Na₂SO₄·10H₂O 去脱结晶水处理。

回收 Na₂SO₄·10H₂O 后的滤液在搅拌条件下加

H₂O₂、FeSO₄·7H₂O 进行氧化反应,反应结束后加碱调整 pH,使废水中的污染物与 Fe 凝聚沉淀,上清液排放。

4 主要技术指标

本处理工艺流程的主要技术指标见表 8。

表 8 主要技术指标

处理工艺	出水水质				去除率, %	
	外观	气味	COD/(mg L ⁻¹)	(S ²⁻)/(mg L ⁻¹)	COD	S ²⁻
一级处理	无色透明	基本无味	2000	0.5	98.6	99.9
二级处理	无色透明	无味	150	0.5	85	/

注:一级处理后的废水稀释约 1 倍,在 COD 小于 1000 mg/L 条件下进行二级处理。

由表 8 可见,采用酸解—氧化絮凝工艺处理二甲基二硫生产废水,COD 总去除率达 99.9%,S²⁻ 总去除率大于 99.9%,出水 COD 小于 150 mg/L,S²⁻ 质量浓度小于 0.5 mg/L,达到了预定指标。

5 动力与原材料消耗指标

以生产 1 t 二甲基二硫(100%)计,采用本工艺处理的动力与原材料消耗定额见表 9。从表 9 可

见,废水处理的动力与原材料消耗费用为 650.80 元 /t,折合处理 1 m³ 废水的费用为 94.32 元,折合去

表 9 动力与原材料消耗定额

原材料	规格	消耗定额		单价/元	费用/元
		单位	用量		
蒸汽	工业(0.4 MPa)	t	1.35	40	54
冷却水	工业(地下水)	t	30	0.15	4.50
电	工业	kW·h	80	0.25	20
硫酸	工业	t	0.82	350	287
氢氧化钠	工业	kg	43	1.5	64.50
H ₂ O ₂ (30%)	工业	kg	138	1.50	207
FeSO ₄ ·7H ₂ O	工业	kg	2.6	0.30	7.89
石灰	工业	kg	30	0.20	6
合计					650.80

6 副产品的回收效益

在废水一级处理过程中有硫磺、硫化钠、硫酸钠等副产物产生。每生产 1 t 二甲基二硫产品(按 100% 计)所产生的废水,在处理中回收的副产品及其价值见表 10。由表 10 可以看出,按生产 1 t 二甲

基二硫(100%)计,从废水中回收的副产品价值约为 2000 元,扣除 Na₂SO₄ 脱结晶水的费用后,回收产品的实际经济效益为 1875.60 元,回收产品的经济效益与处理费用(只计动力、原材料消耗)相抵后净盈利 1224.89 元。

表 10 从废水中回收的副产品及价值

产品	外观	状态	单位	数量	单价/元	价值/元	备注
Na ₂ SO ₄	白色	固	t	2.04	800	1632	外销
硫磺	黄黑	固	kg	74	—	—	经过处理后回用于生产中
Na ₂ S (折 100%)	微黄	溶液	kg	366	1	366	回用于生产中
合计						1998	扣除 Na ₂ SO ₄ 脱水费用后的效益为 1875.60 元

注:表中列 Na₂SO₄ 的数量为脱水后的量;回收的 Na₂SO₄ 经脱水后测得 Na₂SO₄ 的纯度在 98% 以上,水不溶物、Cl⁻ 等杂质含量均低于二级品标准的规定值;回收的 Na₂SO₄ 含 10 个结晶水,在外销前需进行脱结晶水,脱水费用按 66 元/t 计,则实际脱水费用为 122.40 元,回收产品的实际效益为 1875.60 元。

7 结论

a) 采用酸解—氧化絮凝工艺处理二甲基二硫生产废水, COD 和 S²⁻ 的去除率均达 99.9%,出水 COD 小于 150 mg/L, S²⁻ 小于 0.5 mg/L,符合国家规定的排放标准(GB8978-88 新,改扩二级标准)。

b) 酸解的最适工艺条件为:反应 pH 为 1 左右,反应时间为 1~2 h,反应温度为 100~120。氧化

絮凝最适工艺条件为:进水 COD 小于 1000 mg/L,氧化 pH 为 10~12,反应时间为 2~3.5 h, H₂O₂ 对 COD 投加量为 13 g/g, Fe²⁺ 对 COD 投加量为 1.4 g/g,絮凝 pH 为 9~10。

c) 按生产 1 t 100% 二甲基二硫产品产生的废水计,从废水中可回收 Na₂SO₄ 2.04 t, 硫磺 94 kg, Na₂S 366 kg;回收产品的价值达 1875.60 元,与废水处理费用相抵后净盈利 1224.80 元。