

尼龙 1010 生产中的废液废渣的利用

尼龙 1010 是一种优良的工程塑料,它是由蓖麻油为原料,经过一系列反应而制成。我厂是由癸二酸原料开始,一直到做成聚合体而出厂。每一工序过程中都有付反应物生成,因而产生大量的废液、废渣、废气(我厂每年就有 100 吨左右的废液、废渣、废气),在这些三废中含有大量的有机腈、有机胺化物等有毒物质。过去,这些有毒物质烧掉或排放,这样既浪费了资源又污染了环境。现在我厂在有关单位的协助下对废液、废渣、废气进行了治理和综合利用试验,取得了效果,现将治理和利用情况介绍如下:

1. 癸二腈下脚废渣液的利用

癸二腈是由癸二酸在熔融状态下与氨气反应而生成癸二酸铵盐,铵盐在 200°C 失水而生成双酰胺。在高温下,双酰胺继续失水而生成癸二腈。通氨制得的粗癸二腈中含癸二腈约在 89—91%,其他均为反应中间物、 Na_2SO_4 盐类和蓖麻油酸的腈化物(Na_2SO_4 和蓖麻油酸是从癸二酸原料中带入的)等杂质,故必须经过蒸馏纯化,才能制得精癸二腈。蒸馏下脚料就是废渣、废液,约 10%。过去是烧掉,每年约烧掉 40 吨左右。现在可回收癸二腈和混合油脂。方法如下:

将反应好的粗癸二腈放入沉降贮槽,静止分层,上层油状液(粗腈)用真空泵抽到蒸馏塔去蒸馏,下层的粘稠废渣加入 7 倍的水,加热到 100°C ,使 Na_2SO_4 溶解于水,上层就得油状物,用泵打到腈化锅,再通氨回反应(条件同癸二酸通氨反应基本相同),就能得到粗癸二腈。

上面粗癸二腈经蒸馏后, 190°C 以下低沸点和 250°C 的高沸点都回到腈化锅通氨回反应,剩下的就是蒸馏下脚废液。将下脚废液加入 1 倍的水,加热到 100°C ,洗去 Na_2SO_4 盐类等杂质,上层就是油状物,打入反应锅加

热到 130°C ,搅拌脱水,再加上零号柴油等熬炼脱水,就制得代桐油。每年可回收代桐油 100 吨左右,可供翻砂工业上用的粘结剂,以及用来做建筑材料油灰和皮带油、抛光油等。

2. 癸二胺蒸馏下脚的利用

癸二腈在乙醇溶液中,以雷尼镍为催化剂,以 KOH 为助催化剂,在一定压力下加氢反应,而制得粗癸二胺。再经过蒸馏得到精癸二胺,其它就是下脚废渣(蜡状)。在这些废渣中含有半加氢物低级胺, KOH 催化剂等杂质,每年约 40 吨左右,过去也是烧掉。现在经过处理,可以回收以 20 碳为主的混合胺(占废渣的 70%),即每年可回收 30 吨左右。它能与环氧乙烷反应,制得船用油漆中的缓蚀剂,电镀工业上应用的 AEO 乳化剂,印染上的 VS 柔软剂等。

回收方法:将癸二胺废渣加到 7 倍的热水中,加热到 100°C ,使 KOH 和低级胺类溶解于水(低级胺类能溶于热水,高级胺类不溶于水,用这个方法洗去低级胺及癸二胺,分离出 20 碳为主的混合胺),静止分层后排水,再加 5 倍的水加热到 100°C ,同样洗去 KOH 和低级胺类,再静止分层,冷却凝固结晶(常温)取出上层凝固物,铲去附在凝固物下层的催化剂,就得到混合胺。

3. 酒精蒸馏下脚废液中回收癸二酸

癸二酸和癸二胺是在酒精溶液中中和成盐的,利用尼龙 1010 盐在乙醇中溶解度很小的特点,把盐从母液中分离出来。由于癸二胺中含有低级胺等杂质,在癸二酸中含有 Na_2SO_4 、蓖麻油酸等杂质,这些杂质都跑到酒精蒸馏下脚废液中去,而且有的变成低级铵盐,蓖麻油酸的铵盐等复杂的混合物。我厂每天排放蒸馏下脚 200 公斤左右,色深、毒性大,化学耗氧量达 37500 毫克/升,严重污染水质。

经处理后,从废液中可以回收 10—15%

左右的癸二酸,用水后的废酸水可回用,最后用碱中和排放,可以解决对水质的污染问题,

上海长红塑料厂 缪国平 供稿

腐植酸类物质在环境保护中的应用

腐植酸类物质存在于泥炭、褐煤、风化煤中。在腐植酸的分子结构中含有羧基酚基、胺基、羰基等活性基团。腐植酸类物质可与金属离子进行交换、络合、螯合等反应。同时煤粉具有巨大的内表面,因此有很强的吸附性能。近年来,国内有些研究单位,利用腐植酸类物质处理各种工业废水,取得了明显的成效,下面就腐植酸类物质在环境保护中的应用情况作一介绍:

1. 直接利用泥炭、褐煤、风化煤处理工业废水。

(1) 大同风化煤用于处理含镉废水的二级处理。经钙化处理的风化煤粉,处理酸性含镉废水;用氢质风化煤粉处理含氰镀镉废水,可使镉离子浓度降至 0.1 毫克/升以下。

(2) 用泥炭或经酸处理后的褐煤、风化煤对阳离子活性染料废水的脱色率可超过 90%,化学耗氧量降低 30—70%。经硝酸处理的泥炭对印染厂含酚废水的脱酚率可达 40—90%。

(3) 褐煤经低温干馏并经水蒸气活化后,可吸附氰根;经二氧化碳活化后,可吸附煤和柴油中的砷。

2. 利用腐植酸制剂处理废水

为了便于工业上以管道、塔式装置处理工业废水,上海化工学院、山西燃化所、郑州大学和科学院地理所分别以不同的粘合剂,试制出几种腐植酸系吸附剂,现作一简介如下:

(1) 用交城风化煤粉加亚硫酸法纸浆浓缩黑液,以 10:4 重量比制成腐植酸吸附剂,处理含汞废水,每公升腐植酸吸附剂可处理 2.5 毫克/升的含汞废水 5.8 米³,吸附汞 14.2

克,经吸附后的吸附剂可用 10% HCl 脱附再生。这种吸附剂性能较巯基树脂为差,但较 5* 活性炭为好。

(2) 用风化煤粉加羧甲基纤维素钠和聚乙烯醇以 10:15:0.5 重量比制成腐植酸吸附剂,处理硫酸锌废水(人造纤维厂废水),对锌的吸附可达 95% 以上,经吸附后的吸附剂,可用硫酸再生,这种吸附剂性能较 732* 强酸性阳离子树脂为差,但较磺化煤 8* 活化煤为好。目前,试验需进一步研究钠离子共存时对吸附的干扰问题。

(3) 用大同风化煤粉加羧甲基纤维素钠和聚乙烯醇以 10:15:0.3 重量比制成腐植酸型吸附剂,全交换容量为 3 毫克当量/克,使用 pH 值 < 7.5,处理含氰镀镉废水,每公斤吸附剂可处理 Cd⁺⁺ 浓度 10 毫克/升的废水 1.2 米³(符合 < 0.1 毫克/升排放标准)。吸附剂在吸镉的同时还可以吸附氰根,吸附剂经吸附镉后,可用 CaCl₂ 溶液或 HCl 脱附再生。失效后的吸附剂可焚烧处理。

(4) 以棕腐酸与糠醛渣混合,经烘干灼烧制成腐植酸吸附剂,全吸附容量可达 1.5 毫克当量/克,应用 pH 范围在 3—8,该吸附剂成本低廉,对 Cd⁺⁺ 有较高吸附能力。

(5) 以大同风化煤粉为原料,用褐藻胶作粘结剂,在甲醛酸溶液中反应研制出的腐植酸系吸附剂,其全交换量可达 3 毫克当量/克,对 Cd⁺⁺ 的吸附能力较强,吸附率可达 95% 以上。

以腐植酸类物质为基础的重金属吸附剂,具有吸附率高,再生容易,成本低廉等优点,是有前途的一种吸附剂。但存在着机械强度差,在碱中有溶解现象,吸附容量也未达