



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102060397 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 02

(21) 申请号 201010548730. 7

(22) 申请日 2010. 11. 18

(73) 专利权人 湘西自治州兴湘科技开发有限责  
任公司

地址 416000 湖南省吉首市人民北路 34 号

专利权人 吴显明

(72) 发明人 陈上 吴显明 麻明友 何则强  
张运河 赵建文 刘建本 陈善文

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006. 01)

C07C 39/21 (2006. 01)

C07C 50/34 (2006. 01)

C07C 37/82 (2006. 01)

C07C 37/70 (2006. 01)

C07C 46/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101085688 A, 2007. 12. 12,

CN 101338327 A, 2009. 01. 07,

张忠国等. 絮凝技术在重要提纯中的应  
用. 《化学工业与工程》. 2003, 第 20 卷 (第 6 期),

审查员 唐焕威

权利要求书 1 页 说明书 2 页

(54) 发明名称

一种对虎杖有效成分提取过程产生的废水的  
处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种对虎杖有效成分提取过程  
产生的废水的处理方法,它是将虎杖有效成分提  
取过程中产生的废水加入聚合氯化铝 (PAC) 和双  
氰胺 - 甲醛缩合物进行絮凝沉淀和脱色处理,然  
后经过树脂柱多塔联合多级吸附,再用氢氧化钠  
溶液洗脱其中吸附的有色有机质,洗脱液加入浓  
硫酸调节 pH 值至 5 ~ 6,放置一段时间后即有黄  
色沉淀析出,其主要成分即为白藜芦醇和大黄素。  
本发明使用絮凝 - 脱色,再以大孔树脂吸附的方  
法,在去除高浓度有机污染物的同时,回收其中有  
用的产品,同时治理后的废水能套用做生产用水,  
大大降低了最终废水排放量和污染物负荷,具有  
积极的环境保护效果。

1. 一种对虎杖有效成分提取过程产生的废水的处理方法,其特征在于是将虎杖有效成分提取过程中产生的废水放入絮凝沉淀池,高速搅拌下按  $100 \sim 300\text{g}/\text{m}^3$  废水的量加入聚合氯化铝 (PAC) 和按  $200 \sim 400\text{g}/\text{m}^3$  废水的量加入双氰胺-甲醛缩合物脱色剂,搅拌  $1 \sim 3$  分钟静置  $1 \sim 3$  小时;将经过絮凝沉淀和脱色处理的上层黄色水流入贮池中,然后按  $1.5\text{m}^3/\text{h}$  的流量泵入装有吸附树脂的树脂柱,经过树脂柱多塔联合多级吸附,出水排至贮槽供生产用水或直接排放;树脂柱吸附接近饱和时,使用浓度为  $2 \sim 4\%$  的氢氧化钠溶液或乙醇或丙酮洗脱其中吸附的有色有机质,洗脱液温度为  $60 \sim 70^\circ\text{C}$ ,流速为  $0.3 \sim 1.5\text{BV}/\text{h}$ ;洗脱下来的深红色洗脱液流入单独沉淀池,加入浓硫酸调节 pH 值至  $5 \sim 6$ ,放置一段时间后即有黄色沉淀析出,其主要成分即为白藜芦醇和大黄素,过滤后得到的固体经过进一步分离可得到纯品。

2. 根据权利要求 1 所述一种对虎杖有效成分提取过程产生的废水的处理方法,其特征是吸附树脂为国产 D113 树脂, D213 树脂, CHA-101, H-103、D001 树脂,以及进口 Amberlite XDA 系列树脂, X-5 树脂。

## 一种对虎杖有效成分提取过程产生的废水的处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种对虎杖有效成分提取过程产生的废水的处理方法。

### 背景技术

[0002] 虎杖是一种传统中药,具有活血定痛,清热利湿,止咳化痰的作用,虎杖的有效成分主要是二苯乙烯及蒽醌类化合物。尤其是二苯乙烯中的白藜芦醇及其糖甙由于其独特的药用功效日益受到重视,其中所含蒽醌类化合物中的大黄素、大黄酚等已在医药、化工、食品中广泛使用。目前这些有效成分的提取主要是采用有机溶剂浸取,在处理残渣和清洗提取设备过程中会产生大量高浓度、高色度废水,其中主要含有絮状悬浮物,多糖以及多酚类,蒽醌类物质,以及少量有机溶剂,颜色呈深褐色,气味难闻,经测定其  $COD_{Cr}$  达到 10000-15000 之间,色度 1000 以上,未经处理直接排放将对生态环境带来极大危害。而其中的颜色主要来源于废水中所含的多酚及蒽醌类物质,如白藜芦醇、大黄素、大黄酸等,对其进行处理回收即可以带来经济效益也有明显的环保意义。

[0003] 文献检索表明,已有的文献未见对于虎杖提取生产废水的处理方法及对其中有效成分的回收利用的报道。

### 发明内容

[0004] 本发明提供了一种简单的处理虎杖提取物生产过程中产生的废水,并回收其中的有效成分的方法。

[0005] 本发明的技术方案包括:将虎杖有效成分提取过程中产生的废水放入絮凝沉淀池,高速搅拌下按  $100 \sim 300g/m^3$  废水的量加入聚合氯化铝 (PAC) 和按  $200 \sim 400g/m^3$  废水的量加入双氰胺-甲醛缩合物脱色剂,搅拌 1~3 分钟静置 1~3 小时;将经过絮凝沉淀和脱色处理的上层黄色水流入贮池中,然后按  $1.5m^3/h$  的流量泵入装有 D113 树脂的树脂柱,出水再进入装有 H-103 树脂的树脂柱,出水排至贮槽供生产用水或直接排放;树脂柱吸接近饱和时,使用浓度为 2~4% 的氢氧化钠溶液洗脱其中吸附的有色有机质,洗脱液温度为  $60 \sim 70^\circ C$ ,流速为  $0.3 \sim 1.5BV/h$ ,洗脱液也可使用乙醇或丙酮;洗脱下来的深红色洗脱液流入单独沉淀池,加入浓硫酸调节 pH 值至 5~6,放置一段时间后即有黄色沉淀析出,其主要成分即为白藜芦醇和大黄素,过滤后得到的固体经过进一步分离可得到纯品。

[0006] 所用的吸附树脂可采用不含离子基团的丙烯酸类以及苯乙烯大孔吸附树脂,也可采用含离子基团磺酸基或者季胺基的离子交换树脂。如国产 D113 树脂, D213 树脂, CHA-101, H-103、D001 树脂,以及进口 Amberlite XDA 系列树脂, X-5 树脂等。

[0007] 使用上述方法对虎杖生产的废水进行处理,可以使得  $COD_{Cr}$  在  $13000mg/L$ , 色度  $800 \sim 1000$  的深褐色废水成为  $COD_{Cr}$  小于  $100mg/L$ , 色度  $50 \sim 100$  之间,  $COD_{Cr}$  去除率大于 99%, 色度去除率 90% 以上, 废水排放符合国家标准。其中大黄素和白藜芦醇的回收率达到 95~100%, 每吨废水中约回收 3~5 公斤有效成分, 主要为大黄素, 其中含少量白藜芦醇。处理后的废水可以继续用于生产或者作为反应器洗涤用水使用。

[0008] 本发明使用絮凝-脱色,再以大孔树脂吸附的方法,在去除高浓度有机污染物的同时,回收其中有用的产品,同时治理后的废水能套用做生产用水,大大降低了最终废水排放量和污染物负荷,具有积极的环境保护效果。

### 具体实施方式

[0009] 采用工业水处理用的絮凝沉淀池,按照 PAC 用量  $200\text{g}/\text{m}^3$  废水和脱色剂  $300\text{g}/\text{m}^3$  废水用量同时投料入絮凝沉淀池中,上层黄色清水流入贮池中,然后通过泵使用  $1.5\text{m}^3/\text{h}$  流量打入直径  $330\text{mm}$ ,长  $2200\text{mm}$ ,装填有  $400\text{kg}$  D113 树脂的树脂柱,然后进入直径  $330\text{mm}$ ,长  $3000\text{mm}$ ,装填有  $550\text{kg}$  H-103 树脂的树脂柱,出水排至贮槽,可供做为生产用水。检测出水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值小于 100,色度 80,无色透明,无明显气味。进一步使用紫外光谱,未见酚类和蒽醌类吸收峰,确认有效成分被高效吸附。

[0010] 树脂柱累计处理  $20 \sim 25\text{m}^3$  废水后,处理效果出现明显较低,需要对树脂柱进行再生处理。处理方法是分别将 3% 氢氧化钠溶液  $500\text{L}$  以  $0.3\text{m}^3/\text{h}$  泵入两个树脂柱,D113 树脂洗脱液流出到贮槽后,再使用上批处理得到的废水淋洗树脂柱到接近中性,而 H-103 树脂柱的洗脱液流到贮槽后加再以浓硫酸中和到  $\text{pH} = 6$  左右,沉淀析出黄色粉末,经过压滤机过滤后加以回收。