



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113149305 A

(43) 申请公布日 2021. 07. 23

(21) 申请号 202011481431.6

B01D 53/78 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.15

C02F 101/34 (2006.01)

C02F 101/36 (2006.01)

(71) 申请人 东江环保股份有限公司

地址 518057 广东省深圳市南山区高新区
北区朗山路9号东江环保大楼1楼、3
楼、8楼北面、9-12楼

(72) 发明人 龙江 徐文彬 覃伟宁 吴文彪
林雨阳

(74) 专利代理机构 中国商标专利事务所有限公
司 11234

代理人 宋义兴

(51) Int. Cl.

C02F 9/10 (2006.01)

B01D 53/68 (2006.01)

B01D 53/70 (2006.01)

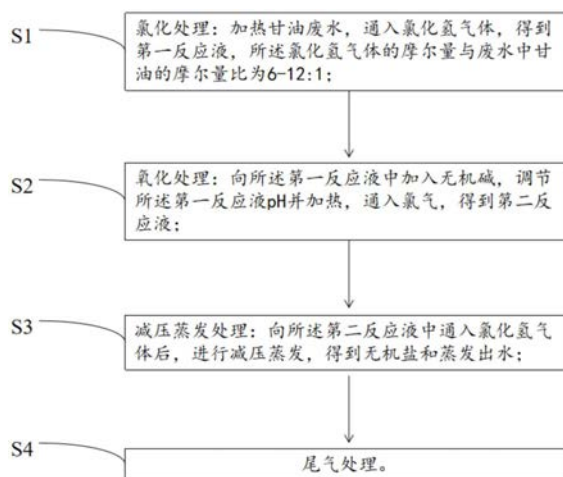
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种甘油废水的处理方法

(57) 摘要

本发明涉及甘油废水资源化处理技术领域，更具体地说，它涉及一种甘油废水的处理方法，所述方法包括步骤有：氯化处理、氧化处理、减压蒸发处理和尾气处理。本发明不仅可以去除废水中绝大部分如甘油、有机羧酸和二氯丙醇等有机污染物，而且适用于不同浓度的甘油废水，甘油去除率高达99%以上；同时通过氢氧化钠溶液吸收和低温氯化钙溶液冷凝，使反应尾气中的氯化氢、氯气、三氯甲烷和1,1,2-三氯乙烷等成分转移至液相，最终尾气达标排放，实现甘油废水的资源化处理。



1. 一种甘油废水的处理方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

S1、氯化处理:加热甘油废水,通入氯化氢气体,得到第一反应液,所述氯化氢气体的摩尔量与废水中甘油的摩尔量比为6-12:1;

S2、氧化处理:向所述第一反应液中加入无机碱,调节所述第一反应液pH并加热,通入氯气,得到第二反应液;

S3、减压蒸发处理:向所述第二反应液中通入氯化氢气体后,进行减压蒸发,得到无机盐和蒸发出水;

S4、尾气处理。

2. 如权利要求1所述甘油废水的处理方法,其特征在于,所述步骤S1中,所述甘油废水加热至50~100℃后,通入氯化氢气体。

3. 如权利要求1所述甘油废水的处理方法,其特征在于,所述步骤S2中,所述无机碱为氢氧化钠和/或氢氧化钙。

4. 如权利要求1所述一种甘油废水的处理方法,其特征在于,所述步骤S2中,调节所述第一反应液pH为7~14。

5. 如权利要求1、3或4所述甘油废水的处理方法,其特征在于,所述步骤S2中,加热所述第一反应液至40~90℃。

6. 如权利要求1所述甘油废水的处理方法,其特征在于,所述步骤S2中,所述氯气的摩尔量与废水中甘油的摩尔量比为2-5:1。

7. 如权利要求1所述甘油废水的处理方法,其特征在于,所述步骤S3中,通入氯化氢气体的摩尔量与废水中甲酸和乙酸总摩尔量比为4-8:1。

8. 如权利要求1或7所述甘油废水的处理方法,其特征在于,所述步骤S3中,所述蒸发出水经过生化处理后达标排放。

9. 如权利要求1所述甘油废水的处理方法,其特征在于,所述步骤S4为将所述步骤S1、步骤S2、步骤S3中产生的尾气依次通过氢氧化钠溶液进行吸收和氯化钙溶液进行冷凝,所述氯化钙溶液的温度为-20~0℃。

一种甘油废水的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废水的资源化处理技术领域,更具体地说,它涉及一种甘油废水的处理方法。

背景技术

[0002] 近几年,由于甘油法生产环氧氯丙烷具有原料成本低、副产物少、反应条件温和等优点,逐渐引起大家的关注,该法主要分为两步,首先甘油和氯化氢气体在催化剂(一般为乙酸、乙二酸及丁二酸等小分子羧酸)作用下进行氯化反应,生成二氯丙醇,然后在碱性溶液中二氯丙醇发生环合皂化反应最终得到环氧氯丙烷。

[0003] 甘油废水来源于环合皂化反应,废水中含有大量甘油、缩水甘油、乙酸或草酸、丁二酸、二氯丙醇等有机污染物和盐分。目前,国内已经尝试采用吸附、催化湿式氧化和萃取等多种工艺对该废水进行处理,但是都存在一些问题。

[0004] 公开号为CN101531442 A的中国专利文献公开一种以甘油为原料,生产环氧氯丙烷所产生废水的处理方法及装置,将吸附剂设置在不同的、能交替使用的吸附装置里,交替吸附废水中的甘油,最终得到脱除甘油的含氯化钠的废水作为氯碱工业的化盐水,而吸附剂的洗脱废水经过生物法处理后排放。交替吸附-脱附工艺复杂,吸附剂的吸附量较低,只能用于低浓度甘油废水。

[0005] 公开号为CN105645634 A的中国专利文献公开一种环氧树脂合成废水的处理方法,通过催化湿式氧化反应将废水中的甘油氧化分解,再通过吸附处理进一步降低有机物含量,得到TOC低于10mg/L的氯化钠溶液,可直接作为氯碱行业盐水。该法缺点在于催化湿式氧化设备投资巨大,而且催化湿式氧化反应条件为高温高压,存在较大安全风险。

[0006] 公开号为CN102503014A的中国专利文献公开一种含盐甘油废水的处理方法,向含盐甘油废水加入1.3~3.3倍废水量的正丁醇,使废水中的氯化钠结晶析出,液相分层;上层有机相经过精馏,回收正丁醇,并得到99.9%的纯甘油作为产品;下层水相过滤,滤液再回流萃取,结晶的氯化钠则洗涤回收。该法存在精馏能耗高、萃取剂易损耗并导致二次污染等问题。

[0007] 目前含甘油的废水资源化处理存在如下问题:

[0008] (1) 大部分处理工艺目标单一,只能去除废水中的甘油,对于废水中的其它有机污染物无去除效果;

[0009] (2) 不同工艺处理甘油浓度范围小,且一般只适用于含氯化钠的甘油废水,对于含氯化钙的甘油废水并不适用。

发明内容

[0010] 针对上述存在的问题,本发明的目的是在于提供一种甘油废水的处理方法,该方法可除去甘油废水中的绝大部分有机污染物,并适用于不同浓度的甘油废水,甘油去除率高达99%以上,同时回收甘油废水中无机盐,实现甘油废水的资源化处理。

[0011] 本发明的上述技术目的是通过以下技术方案得以实现的，一种甘油废水的处理方法，所述方法包括以下步骤：

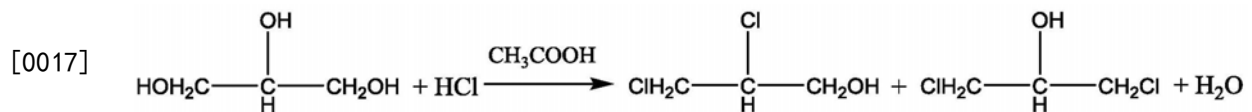
[0012] S1、氯化处理：加热甘油废水，通入氯化氢气体，得到第一反应液，通入所述氯化氢气体的摩尔量与甘油废水中甘油的摩尔量比为6-12:1；

[0013] S2、氧化处理：向所述第一反应液中加入无机碱，调节所述第一反应液pH并加热，通入氯气，得到第二反应液；

[0014] S3、减压蒸发处理：向所述第二反应液中通入氯化氢气体后，进行减压蒸发，得到无机盐和蒸发出水；

[0015] S4、尾气处理。

[0016] 本发明首先利用氯化氢气体与废水中的甘油发生氯化反应，生成1,3-二氯丙醇和1,2-二氯丙醇，得到第一反应液，反应过程如下：



[0018] 随后通过添加无机碱，调节所述第一反应液为碱性后通入氯气，溶液中的二氯丙醇与氯气发生氧化反应及 α -氢取代反应，生成三氯甲烷、1,1,2-三氯乙烷、甲酸盐等产物，得到第二反应液；向第二反应液中继续通入氯化氢气体，将第二反应液中甲酸盐、乙酸盐等转化为甲酸和乙酸等羧酸，对溶液进行减压蒸发处理，使溶液中的甲酸、乙酸和水以气体方式蒸出，从而得到无机盐，蒸发出水则经过生化处理后达标排放。

[0019] 作为优选的，所述步骤S1中，所述甘油废水加热至50~100℃后，通入氯化氢气体。

[0020] 作为优选的，所述步骤S2中，无机碱为氢氧化钠和/或氢氧化钙。

[0021] 进一步作为优选的，所述步骤S2中，调节所述第一反应液pH为7~14，加入无机碱调节溶液pH可适当地中和后续氧化处理步骤中生成的甲酸和乙酸等羧酸，反应生成甲酸盐、乙酸盐等产物。

[0022] 进一步作为优选的，所述步骤S2中，加热所述第一反应液至40~90℃。

[0023] 作为优选的，所述步骤S2中，通入氯气的摩尔量与废水中甘油的摩尔量比为2-5:1。

[0024] 作为优选的，所述步骤S3中，通入氯化氢气体的摩尔量与废水中甲酸和乙酸的总摩尔量比为4-8:1。

[0025] 作为优选的，所述步骤S3中，所述蒸发出水经过生化处理后达标排放。

[0026] 作为优选的，所述步骤S4为将所述步骤S1、步骤S2、步骤S3中产生的尾气依次通过氢氧化钠溶液和氯化钙溶液，所述氯化钙溶液的温度为-20~0℃。

[0027] 综上所述，本发明具有以下有益效果：

[0028] 其一，本发明不仅可以去除废水中绝大部分有机污染物，如甘油、有机羧酸和二氯丙醇等，而且适用于不同浓度的甘油废水，甘油去除率高达99%以上。

[0029] 其二，本发明使用氢氧化钠、氢氧化钙调节第一反应液pH，不会引入新离子，同时钠离子和钙离子也可通过后续减压蒸发处理步骤进行回收。

[0030] 其三，尾气依次通过氢氧化钠溶液和低温氯化钙溶液，可吸收尾气中的氯化氢、氯气、三氯甲烷和1,1,2-三氯乙烷等成分，使其转移至液相，最终尾气达标排放。

[0031] 其四,本发明可以利用甘油法生产环氧氯丙烷第一步制备二氯丙醇时过量的氯化氢,减少氯化氢尾气排放。

附图说明

[0032] 图1是实施例一中甘油废水的处理方法步骤示意图。

具体实施方式

[0033] 下面结合实施例对本发明作进一步详细描述,需指出的是,以下所述实施例旨在便于对本发明的理解,而对其不起任何限定作用。除非另有限定,本文使用的所有技术以及科学术语具有与本发明所属领域普通技术人员通常理解的相同的含义。当存在矛盾时,以本说明书中的定义为准。

[0034] 如本文所用术语“由…制备”与“包含”同义。本文中所用的术语“包含”、“包括”、“具有”、“含有”或其任何其它变形,意在覆盖非排它性的包括。例如,包含所列要素的组合物、步骤、方法、制品或装置不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的其它要素或此种组合物、步骤、方法、制品或装置所固有的要素。

[0035] 连接词“由…组成”排除任何未指出的要素、步骤或组分。如果用于权利要求中,此短语将使权利要求为封闭式,使其不包含除那些描述的材料以外的材料,但与其相关的常规杂质除外。当短语“由…组成”出现在权利要求主体的子句中而不是紧接在主题之后时,其限定在该子句中描述的要素;其它要素并不被排除在作为整体的所述权利要求之外。

[0036] 当量、浓度、或者其它值或参数以范围、优选范围、或一系列上限优选值和下限优选值限定的范围表示时,这应当被理解为具体公开了由任何范围上限或优选值与任何范围下限或优选值的任一配对所形成的所有范围,而不论该范围是否单独公开了。例如,当公开了范围“1至5”时,所描述的范围应被解释为包括范围“1至4”、“1至3”、“1至2”、“1至2和4至5”、“1至3和5”等。当数值范围在本文中被描述时,除非另外说明,否则该范围意图包括其端值和在该范围内的所有整数和分数。

[0037] 本发明下述实施例中所取甘油废水为环氧氯丙烷皂化反应过程中产生的废水,其主要含量为:甘油2.1%,缩水甘油1.5%,乙酸、二氯丙醇等有机物,氯化钠含量为16.3%,废水中COD为48600mg/L。

[0038] 实施例1

[0039] 如图1所示,S1、氯化处理:将甘油废水加热至100℃,然后通入氯化氢气体进行反应,通入氯化氢气体的摩尔量为废水中甘油摩尔量的12倍,反应完毕后,得到第一反应液;

[0040] S2、氧化处理:向第一反应液中加入氢氧化钠调节溶液pH为14,并加热至90℃,然后通入氯气进行氧化反应,通入氯气的摩尔量为第一反应液中甘油摩尔量的5倍,反应完毕后,得到第二反应液;

[0041] S3、减压蒸发处理:向第二反应液中继续通入氯化氢气体,通入氯化氢气体的摩尔量为第二反应液中甲酸和乙酸总摩尔量的8倍,通入氯化氢气体后进行减压蒸发,得到氯化钠盐对外出售,得到蒸发出水经过生化处理后进行排放;

[0042] S4、尾气处理:将氯化处理步骤、氧化处理步骤、减压蒸发处理步骤中产生的尾气通过氢氧化钠溶液吸收,再通过-20℃氯化钙溶液冷凝,充分冷凝后,尾气达标排放。

[0043] 实施例2

[0044] 本实施例与实施例1的不同之处在于:步骤S1中,将甘油废水加热至50℃,通入氯化氢气体的摩尔量为废水中甘油摩尔量的6倍;步骤S2中,调节溶液pH为7,并加热至40℃,通入氯气的摩尔量为第一反应液中甘油摩尔量的2倍;步骤S3中,通入氯化氢气体的摩尔量为第二反应液中甲酸和乙酸总摩尔量的4倍;步骤S4中,氯化钙溶液的温度为0℃。

[0045] 实施例3

[0046] 本实施例与实施例1的不同之处在于:步骤S1中,将甘油废水加热至75℃,通入氯化氢气体的摩尔量为废水中甘油摩尔量的9倍;步骤S4中,调节溶液pH为10.5,并加热至60℃,通入氯气的摩尔量为第一反应液中甘油摩尔量的3.5倍;步骤S3中,通入氯化氢气体的摩尔量为第二反应液中甲酸和乙酸总摩尔量的6倍;步骤S4中,氯化钙溶液的温度为-10℃。

[0047] 实施例4

[0048] 本实施例与实施例1的不同之处在于:步骤S4中,氯化钙溶液的温度为0℃。

[0049] 实施例5

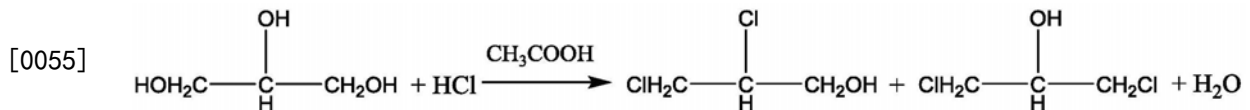
[0050] 本实施例与实施例1的不同之处在于:步骤S3中,通入氯化氢气体的摩尔量为第二反应液中甲酸和乙酸总摩尔量的4倍。

[0051] 实施例6

[0052] 本实施例与实施例1的不同之处在于:步骤S1中,通入氯化氢气体的摩尔量为废水中甘油摩尔量的6倍。

[0053] 综上,本发明中的甘油废水主要含有甘油、缩水甘油、乙酸、二氯丙醇等有机物污染物,同时含有无机盐成分。

[0054] 步骤S1中将甘油废水加热至50-100℃,通入氯化氢气体,其中氯化氢气体的摩尔量与废水中甘油的摩尔量比为6~12:1,氯化氢气体和废水中的甘油发生氯化反应生成1,3-二氯丙醇和1,2-二氯丙醇,反应过程如下:



[0056] 反应结束后,得到第一反应液。

[0057] 在步骤S2中,第一反应液中使用氢氧化钠和/或氢氧化钙调节至碱性,pH为7~14;加热第一反应液至40-90℃,通入摩尔量为废水中甘油摩尔量2~5倍的氯气,在碱性条件下,氯气与第一反应液中的二氯丙醇发生氧化反应,生成甲酸和乙酸,甲酸和乙酸与溶液中的OH⁻发生中和反应,部分转化为甲酸盐和乙酸盐,同时氯气也和二氯丙醇发生α-氢取代反应,生成三氯甲烷和1,1,2-三氯乙烷等产物,反应完毕后,得到第二反应液,具体的,易挥发、沸点低的三氯甲烷和1,1,2-三氯乙烷随着过量的氯气转移至气相。

[0058] 步骤S3中,向第二反应液中继续通入摩尔量为第二反应液中甲酸和乙酸总摩尔量4~8倍的氯化氢气体,使第二反应液中H⁺浓度大大增加,从而使溶液中甲酸盐-甲酸,乙酸盐-乙酸等可逆反应进程往生成甲酸和乙酸等羧酸的方向移动。随后将反应溶液进行减压蒸发,将溶液中的甲酸、乙酸和水以气体形式蒸出,进行生化处理达标后排放,同时得到无机盐氯化钠、氯化钙等。

[0059] 最后步骤S4中,将步骤S1、步骤S2、步骤S3中反应所产生的氯化氢气体、氯气、三氯

甲烷和1,1,2-三氯乙烷等尾气依次通过氢氧化钠溶液和低温氯化钙溶液,氢氧化钠溶液吸收尾气中的氯化氢、氯气等气体,而低温氯化钙溶液起冷凝作用,使三氯甲烷和1,1,2-三氯乙烷等有机物冷凝,转移至液相,最终尾气达标排放。

[0060] 本发明实施例1-6的重点原料用量浓度或反应条件如下表所示,

使用材料或 反应条件	步骤 S1		步骤 S2			步骤 S3	步骤 S4
	氯化氢摩尔 量/废水中甘 油摩尔量	加热温度 (°C)	调节 pH	加热温度 (°C)	氯气摩尔量/第一 反应液中甘油摩 尔量	氯化氢摩尔量/第二 反应液中甲酸和乙酸 总摩尔量	氯化钙溶液 温度 (°C)
实施例 1	12	100	14	90	5	8	-20
[0061] 实施例 2	6	50	7	40	2	4	0
实施例 3	9	75	10.5	60	3.5	6	-10
实施例 4	12	100	14	90	5	8	0
实施例 5	12	100	14	90	5	4	-20
实施例 6	6	100	14	90	5	8	-20

[0062] 通过本工艺处理排放的尾气满足大气污染物综合排放标准GB16297-1996的执行标准,检测结果如下。

[0063] 实施例中各物质的检测数据

物质名称	甘油含量 (%)	氧化处理出水 (mg/L)	蒸发出水 (mg/L)	氯气 (Cl ₂) (mg/m ³)	氯化氢 (HCl) (mg/m ³)	非甲烷总烃浓度 (mg/m ³)
实施例 1	0.03	4600	6300	10.9	0.4	70.6
[0064] 实施例 2	2.1	28550	4260	9.8	0.27	392
实施例 3	0.34	8400	5320	13	1.1	130
实施例 4	0.04	4720	6250	15.9	1.5	980
实施例 5	0.03	4700	4150	12	0.8	79.8
实施例 6	0.58	11800	5700	10.5	0.9	66.2

[0065] 由此表可知,除实施例2、实施例4外,本发明中经过处理的废水,甘油含量低于0.58%,甘油去除率达99%以上;而排放的尾气中氯气(Cl₂)浓度低于15.9mg/m³,氯化氢(HCl)浓度低于1.5mg/m³,非甲烷总烃浓度低于130mg/m³。结合 GB16297-1996的执行标准可知,执行标准要求氯气(Cl₂)浓度必须低于85mg/m³,氯化氢(HCl)浓度必须低于2.3mg/m³,非甲烷总烃浓度必须低于150mg/m³,因此本发明实施例1、实施例3、实施例5、实施例6符合GB16297-1996的执行标准。

[0066] 而实施例2和实施例4中,非甲烷总烃浓度分别为392mg/m³和980mg/m³,不符合国家

规定中非甲烷总烃浓度不得超过 $150\text{mg}/\text{m}^3$ 的规定,因此不符合国家大气污染物综合排放标准GB16297-1996的执行标准。

[0067] 通过本工艺处理所处理回收的无机盐,其检测结果如下。

[0068] 实施例中无机盐的检测数据

物质名称		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
[0069] 无机盐	氯化钠 (%)	98.9	96.1	98	98.7	98.5	97.2
	水分 (%)	0.34	2.88	0.79	0.42	0.46	1.94
	水不溶物 (%)	0.07	0.06	0.11	0.08	0.08	0.1
	钙镁离子 (%)	0.36	0.33	0.41	0.39	0.35	0.38
	硫酸根离子 (%)	0.52	0.49	0.55	0.53	0.52	0.56
	GB/T 5462-2016 工业盐	一级品	不合格	二级品	一级品	一级品	不合格

[0070] 《GB/T 5462-2016工业盐》要求工业干盐一级需符合氯化钠(≥ 98.5),水分(≤ 0.50),水不溶物(≤ 0.10),钙镁离子总量(≤ 0.40),硫酸根离子(≤ 0.50),由表可知,实施例1、实施例4、实施例5符合《GB/T 5462-2016工业盐》中一等品要求,可以对外出售。

[0071] 《GB/T 5462-2016工业盐》要求工业干盐二级需符合氯化钠(≥ 97.5),水分(≤ 0.80),水不溶物(≤ 0.20),钙镁离子总量(≤ 0.60),硫酸根离子(≤ 0.90),由表可知,实施例3符合《GB/T 5462-2016工业盐》中二等品要求,可以对外出售;实施例2、实施例6不符合二等品要求,需进一步提纯后才能对外出售。

[0072] 综上,实施例1、实施例3、实施例4和实施例5中所得氯化钠符合《GB/T 5462-2016工业盐》中一等品或二等品要求,可以对外出售。

[0073] 前述的实例仅是说明性的,用于解释本发明所述方法的一些特征。所附的权利要求旨在要求可以设想的尽可能广的范围,且本文所呈现的实施例为申请人真实试验结果加以论证。因此,申请人的用意是所附的权利要求不被说明本发明的特征的示例的选择限制。在权利要求中所用的一些数值范围也包括了在其之内的子范围,这些范围中的变化也应在可能的情况下解释为被所附的权利要求覆盖。

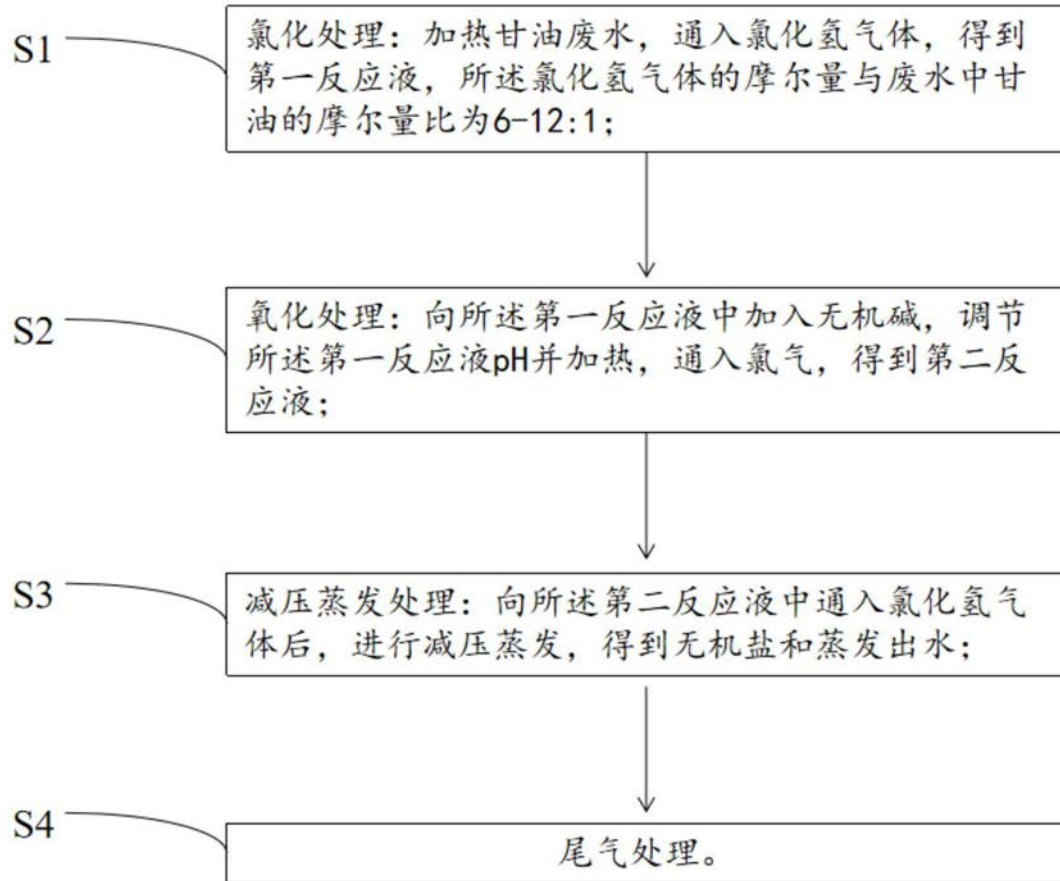


图1