

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710157008.9

C07C 53/06 (2006.01)  
C07C 51/41 (2006.01)  
C01B 31/20 (2006.01)  
C02F 9/04 (2006.01)  
C02F 1/40 (2006.01)  
C02F 1/52 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010年1月20日

[11] 授权公告号 CN 100582080C

[22] 申请日 2007.11.13

[21] 申请号 200710157008.9

[73] 专利权人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路  
38号浙江大学玉泉校区环境与资源  
学院

共同专利权人 浙江嘉澳环保科技股份有限公司

[72] 发明人 赵伟荣 章金富 沈健

[56] 参考文献

CN 1472186 A 2004.2.4

CN 1800136 A 2006.7.12

CN 1793103 A 2006.6.28

采用化学和生物接触氧化法处理环氧大豆  
油的废水. 陈度德. 广州化工, 第28卷第2  
期. 2000

环氧脂肪酸酯类增塑剂生产废水综合利用  
的探讨. 张建伟. 中国油脂, 第19卷第2期.  
1994

审查员 贾晓

[74] 专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公司

代理人 冯子玲

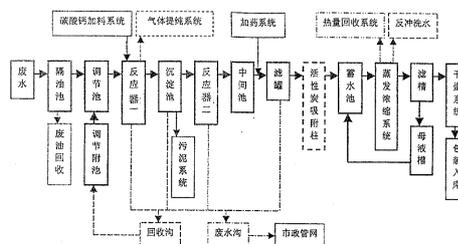
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

[54] 发明名称

环氧酯废水回用处理方法

[57] 摘要

环氧酯废水回用处理方法, 涉及从工业废水中  
回收资源生产化工产品的技术方法。本发明提出的  
工艺方案为: 将环氧酯生产过程中的甲酸废水经隔  
油处理后, 与碳酸钙反应得到甲酸钙溶液, 经沉淀  
并进一步与碳酸钙多次中和后, 通过向溶液投加混  
凝剂和沉淀剂, 将重金属和固体杂质进一步去除,  
再经过滤、脱色、蒸发、干燥, 最后得到甲酸钙粉  
末。本工艺可以适应饲料级和工业级等不同级别甲  
酸钙产品的生产, 同时该工艺投资较少、收益高,  
并且副产的废气废水均可以回收再利用, 既达到了  
减排废水的目的, 又提高了经济效益。



1、环氧树脂废水回用处理方法，所述废水为各种脂肪酸酯和植物油脂或回收的废油在甲酸的催化下与氧化剂反应产生的，含有甲酸、过氧化氢、油脂类、少量过氧甲酸及微量重金属等成分的混合水，其特征在于以下步骤：

(1)废水进入隔油池进行油水分离，上层浮油收集后回用于生产，下层清液输送至调节池后进入反应器一：

(2)在反应器一中，甲酸废水与碳酸钙反应生成甲酸钙溶液，排出以二氧化碳为主的气体，排气由二氧化碳回收系统回收食品级二氧化碳；

(3)甲酸钙溶液进入沉淀池，采用混凝沉淀的方法沉降溶液中的悬浮固体为污泥，上层清液进入反应器二，污泥汇集于污泥斗中定期排入污泥池，再进入污泥干化场或采用压滤机滤干，渗滤液通过废液回流系统回收再利用；

(4)甲酸钙溶液在反应器二中与碳酸钙进一步反应除去残留的甲酸，再经过滤后进入中间池；依据废水中甲酸的含量设置两个以上的反应器进行多步中和；

(5)汇集于中间池中的甲酸钙溶液在进入滤罐前先与混凝剂和沉淀剂充分混合，药剂与溶液中重金属和悬浮固体杂质作用形成絮凝沉淀，随水流带入滤罐滤除；

(6)经过滤后的甲酸钙溶液进入活性炭柱吸附脱色后蒸发浓缩，或直接进入蒸发系统蒸发浓缩成甲酸钙晶液混合物；

(7)甲酸钙晶液混合物经过滤分离后形成湿物料的甲酸钙晶体，滤出的母液收集后再利用；

(8)甲酸钙晶体再进入干燥系统，控制终产品的含水率达到相应等级产品的质量标准。

2、如权利要求1所述环氧树脂废水回用处理方法，其特征在于步骤(1)所述隔油池采用液位控制器自动出水；使用配制自动控制系统的曝气装置，工艺上采用间歇曝气。

3、如权利要求1所述环氧树脂废水回用处理方法，其特征在于步骤(2)、(4)所述反应器一和反应器二采用流化床、填料罐、平流式反应器或循环反应器，内部不设搅拌器，利用废水的流速和浮力使碳酸钙填料处于流化状态，固液充分混合并反应。

4、如权利要求1所述环氧树脂废水回用处理方法，其特征在于步骤(2)、(4)、(5)所述反应器和滤罐均设置反冲洗管路，当容器内截留的固体杂质过多时，通过清水反冲或气水反冲将填料中的杂质去除。

5、如权利要求1所述环氧树脂废水回用处理方法，其特征在于步骤(3)所述污泥干化场的四周铺设穿孔出水管，底部做防渗处理后铺上砂石，或直接采用压滤机进行压滤，污泥中的甲酸钙溶液经过滤后回收再利用。

6、如权利要求1所述环氧树脂废水回用处理方法，其特征在于步骤(4)所述的多步中和法中反应器一的水流方向为由下至上，即先过滤后反应，反应器二的水流方向为由上至下，即先反应后过滤。

7、如权利要求1所述环氧树脂废水回用处理方法，其特征在于步骤(6)所述活性炭脱色采用多级活性炭吸附柱脱色，内部装填颗粒活性炭、活性炭粉末、活性炭纤维或炭分子筛。

8、如权利要求1所述环氧树脂废水回用处理方法，其特征在于步骤(6)所述蒸发系统采用多效连续蒸发结晶器、机械压缩蒸发器、旋转蒸发器、薄膜蒸发器、离心式蒸发器和刮板式蒸发器其一，工艺采用连续进料出料的方式；蒸发出料的晶液混合物先经过滤槽过滤后再进行离心分离。

9、如权利要求1所述环氧树脂废水回用处理方法，其特征在于步骤(8)所述干燥系统采用隧道带式通风干燥器、气流干燥器、流化床干燥器、旋转闪蒸干燥器、滚筒—气流干燥器和滚筒—耙式干燥器其一；湿物料连续定量地加入干燥机中，干燥合格的物料从出料口排出经除尘器捕集后得到干燥成品，颗粒太大或湿度较高的物料被阻拦，在干燥机内继续得到进一步干燥直至被带出。

10、如权利要求1所述环氧树脂废水回用处理方法，其特征在于步骤(6)所述蒸发系统产生的蒸汽冷凝水温在60~80℃，其热量回用于供暖系统、沐浴加热、普通工业加热、小型发电机组、蓄热器，热水经冷却塔冷却后用于反应器和滤罐设备的反冲洗，反冲洗前反应器和滤罐中的残液以及污泥滤液放空至回收沟内，通过废液回流系统回收后再利用。

## 环氧酯废水回用处理方法

### 技术领域

本发明属于化工以及环保技术领域，涉及从工业废水中回收资源生产化工产品的技术方法，具体为从环氧酯废水中回收甲酸生产甲酸钙的工艺及设备。

### 背景技术

环氧酯增塑剂包括环氧甲酯、环氧大豆油等，这类产品的生产过程中会产生含有甲酸的废水，其 COD 浓度高，处理难度较大，是化工废水处理中的难题之一。

目前环氧大豆油的生产方法主要采用无溶剂法，是以甲酸在催化剂作用下与双氧水反应生成环氧化剂，然后在某一温度范围内将环氧化剂滴加大豆油中，反应完毕后经碱洗、水洗、减压蒸馏，最后得到产品。生产过程中在整个环氧反应体系里起媒介作用的甲酸，其浓度由 85% 下降到 3~15% 后随废水排放。其废水 pH 值 2~4，含油脂类 500mg/L，甲酸约 3~15%，过氧化氢约 0.9%，还有少量过氧甲酸，COD 浓度平均约 20000mg/L。

环氧甲酯的生产方法与环氧大豆油类似，即在甲酸的催化下脂肪酸甲酯与双氧水发生环氧化反应，反应产物经过静置分层、碱洗、水洗和减压蒸馏，最终得到成品。生产过程中作为催化剂的甲酸其浓度由 85% 下降到 5~25% 后随废水排放，其废水 pH 值 1~4，含油脂类 600mg/L，甲酸约 5~25%，过氧化氢约 0.6%，还有少量过氧甲酸，COD 浓度平均约 25000mg/L。

环氧酯生产废水呈酸性，主要污染物质为甲酸，直接处理到达标排放的难度大且处理成本很高。因此，必须回收环氧酯生产废水中的甲酸，实现资源化利用，降低废水处理成本的同时增加经济效益。

从环氧大豆油废水中回收甲酸制取甲酸钙的方法 (CN 1793103)，阐述了一种利用碳酸钙与环氧大豆油废水中甲酸进行反应，从而达到处理废水并制取甲酸钙产品的方法。其工艺方案为：先将环氧大豆油废水隔油处理，然后将废水注入反应器中并在搅拌下加入碳酸钙，利用氢氧化钙乳液调节溶液至 pH6~8，再投加沉淀剂去除重金属杂质，用沉淀法和滤芯去除固体杂质，最后将滤液蒸发结晶、离心分离和气流干燥得到甲酸产品。

本发明针对各类环氧酯（环氧甲酯、环氧大豆油等）生产废水的水质特征，提出了回收废水中的甲酸生产甲酸钙产品的整套工艺，并且该工艺能同时回收生产过程中产生的废水废气，做到充分利用资源，减少污染物的排放，甚至实现零排放。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种回收环氧酯生产废水中的甲酸并采用碳酸钙中和法生产甲酸钙产品的工艺路线，同时回收生产过程中的废水废气。旨在将回收资源并制备产品的理念运用于实践中，从而实现工业化和规模化。通过资源的回收再利用，从而降低废水处理成本和减少污染物的排放量，在保护环境的同时提高经济效益。

本发明提出了环氧酯废水回用处理的工艺方法。所述废水的来源为：各种脂肪酸酯和植物油脂或回收的废油在甲酸的催化下与氧化剂反应产生的生产废水。因此，此类废水为各种脂肪酸酯和植物油脂或回收的废油在甲酸的催化下与氧化剂反应产生的，含有甲酸、过氧化氢、油脂类、少量过氧甲酸及微量重金属等成分的混合水。并且通过调整工艺中的个别工序，可以生产不同等级的产品，以适应食品、化工、建材、制革、石油等各种行业的需求。

本发明的工艺流程包括以下步骤：

(1) 废水先进入隔油池进行油水分离，上层浮油收集后回用于生产，下层清液输送至调节池后进入反应器一。

(2) 在反应器一中，甲酸废水与碳酸钙反应生成甲酸钙溶液。反应器一定期反冲洗，罐内残液通过废液回流系统回收后再利用。反应器一排气由二氧化碳回收系统回收食品级二氧化碳。

(3) 甲酸钙溶液随后进入沉淀池（如斜管式、平流式、幅流式、竖流式等），采用混凝沉淀的方法沉降溶液中的悬浮固体，上层清液随后进入反应器二。污泥汇集于污泥斗中定期排入污泥池，再进入污泥干化场或者采用压滤机滤干，渗滤液通过废液回流系统回收再利用。

(4) 甲酸钙溶液在反应器二中与碳酸钙进一步反应除去残留的甲酸，再经过滤后进入中间池。反应器二定期反冲洗，罐内残液回收再利用。若废水中甲酸含量较高，两步中和后仍有大量残留，则可以在反应器二之后再设若干反应器进行多步中和，以提高甲酸利用率。

(5) 经过多步中和后，甲酸钙溶液粗品汇集于中间池中，溶液在进入滤罐前先与混凝剂和沉淀剂充分混合，药剂与溶液中重金属和悬浮固体杂质作用形成絮凝沉淀，随水流带入滤罐滤除。

(6) 经过滤后的甲酸钙产品溶液具有一定的色度。根据产品质量的要求需进行脱色处理的可以进入活性炭柱进行吸附脱色，无需脱色的溶液可以直接进入蒸发系统进行蒸发。

(7) 甲酸钙成品溶液通过蒸发浓缩系统将部分水分除去，形成晶液混合物，再经过滤（如滤槽、离心机等）、分离后形成湿物料。滤出的母液收集后再利用。

(8) 初步滤干的甲酸钙晶体再进入干燥系统，控制产品的含水率，最后制得甲酸钙产品并包装入库。

整个生产过程中会产生一定量的废水废气，其中废油脂回收再利用，二氧化碳废气经收集净化后制成产品，蒸汽冷凝水的热量回用于供暖系统、沐浴加热、普通工业加热、小型发电机组、蓄热器等，热水经冷却塔冷却后回用于设备反冲洗，反应器和滤罐中的残液以及污泥干化场的渗滤液可以通过废液回流系统回收后再利用，滤干后的污泥可用作铺路或制砖等。本发明工艺流程见附图4。

以上步骤（1、2、3、4）所述反应器，内部装填过滤材料，如纤维束、纤维球、超滤膜、微滤管、砂石和滤芯等，并在过滤层上装填碳酸钙反应层，同时设置气体收集器、反冲洗回路和卸料装置，并配备自动投料装置，如皮带输送机、斗式提升机、螺旋输送机、埋刮板输送机等。反应器中会产生大量二氧化碳气体，气体收集器排气口可与气水分离器连接，将气体过滤后送入二氧化碳回收系统，以便生产尾气的综合利用；反冲洗时罐内的甲酸残液可排

入回收沟内循环利用。

以上步骤(3)所述污泥干化场,四周铺设穿孔出水管,底部铺设砾石过滤层,地面需做防渗处理,或者直接采用压滤机压滤。污泥滤液通过废液回流系统回收后再利用,污泥自然滤干或压滤后外运。

以上步骤(5)所述滤罐,内部装填过滤材料,如纤维束、纤维球、超滤膜、微滤管、砂石和滤芯等,并配置反冲洗回路和气体放空阀。

以上步骤(6)所述活性炭吸附柱,采用多级串联,内部可装填颗粒活性炭、活性炭粉末、活性炭纤维、炭分子筛等,并且配套电加热或蒸汽再生装置(取出再生回用)。

以上步骤(7)所述蒸发浓缩系统,可采用多效连续蒸发结晶器、机械压缩蒸发器、旋转蒸发器、薄膜蒸发器、离心式蒸发器和刮板式蒸发器等。蒸汽冷凝水出水温度可达 60~80℃可回用于供暖系统、沐浴加热、普通工业加热、小型发电机组、蓄热器等,热水经冷却塔冷却后可用于其他设备的反冲洗。

以上步骤(7)所述滤槽,斗状容器且底部架空,壁上与底部钻孔,内铺 20~200 目滤布,进行初步液固分离。

以上步骤(8)所述干燥系统,可采用隧道带式通风干燥器、气流干燥器、流化床干燥器、旋转闪蒸干燥器、滚筒—气流干燥器和滚筒—耙式干燥器等。湿物料连续定量地加入干燥机中,产品干燥后通过旋风除尘器和布袋除尘器将产品粉粒收集。

本发明的技术要点如下:

#### 一、自动控制

1、液位控制器:隔油池排水采用液位控制器自动出水,保证足够水力停留时间的同时防止池中废水溢流而造成浪费。

2、自动间歇曝气:隔油池曝气装置配制自动控制系统,间歇曝气保证隔油效率并减少能耗。

3、自动加药系统:沉淀池和管路混合器均采用计量泵定量投加混凝剂和沉淀剂,使得药剂投加量与废水处理量相匹配,保证处理效果并节约药剂用量。

#### 二、设备特点

1、过滤:反应器和滤罐中填充和安置过滤材料,如纤维束、纤维球、超滤膜、微滤管、砂石和滤芯等,通过合理设置各类过滤材料的级配和比例,以达到最佳的过滤效果,并设置卸料孔,方便填料更换和设备维护。

2、固液反应:反应器可以采用流化床、填料罐、平流式反应器或循环反应器,内部不设搅拌器,利用废水的流速和浮力使碳酸钙填料处于流化状态,固液充分混合并反应,从而降低能耗。

3、反冲洗:反应器和滤罐均设置反冲洗管路,当容器内截留的固体杂质过多时,可通过清水反冲或气水反冲将填料中的杂质去除,保证产品的质量。

4、加料系统:反应器一中碳酸钙填料消耗比较迅速需随时补充,通过配置机械加料系统,如皮带输送机、斗式提升机、螺旋输送机、埋刮板输送机等,实现自动加料,减少劳动强度。

5、污泥干化：采用压滤机压滤或进入污泥干化场自然滤干，在污泥干化场四周铺设穿孔出水管，底部做防渗处理后铺上砂石，污泥中的产品溶液经过滤后回收再利用。

### 三、工艺特色

1、多步中和：甲酸废水经过隔油处理后先进入反应器一进行中和反应，形成的甲酸钙溶液中还含有少量甲酸，通过沉淀后再进入反应器二进一步中和，去除残留甲酸。反应器一中水流方向为由下至上(即先过滤后反应)，反应器二中水流方向为由上至下(即先反应后过滤)。若废水中甲酸含量较高，两步中和后仍有大量残留，则可以在反应器二之后再设若干反应器进行多步中和，这样即能保证甲酸废水与碳酸钙充分反应，又能有效控制产品溶液的浊度从而提高产品纯度。

2、活性炭脱色：溶液蒸发结晶之前设置活性炭吸附柱。若溶液色度较高或者产品质量需要达到饲料级要求时，可以采用多级活性炭吸附脱色；若溶液色度较低或者产品质量只需达到工业级要求时，可以直接进入蒸发系统结晶。如此设置可以使得生产工艺能适应不同等级产品的要求，增加生产灵活性，降低能耗。

3、蒸发系统：可采用多效连续蒸发结晶器、机械压缩蒸发器、旋转蒸发器、薄膜蒸发器、离心式蒸发器和刮板式蒸发器等，采取连续进料出料的方式。蒸发出料的晶液混合物先经过滤槽过滤后再进行离心分离，提高生产效率的同时降低能耗。

4、干燥系统：可采用隧道带式通风干燥器、气流干燥器、流化床干燥器、旋转闪蒸干燥器、滚筒—气流干燥器和滚筒—耙式干燥器等。湿物料连续定量地加入干燥机中，干燥合格的物料从出料口排出经除尘器捕集后得到干燥成品；颗粒太大或湿度较高的物料被阻拦，在干燥机内继续得到进一步干燥直至被带出。采用以上技术干燥产品不仅可以提高生产效率，而且可以大幅度降低产品含水率以达到产品质量要求。

### 四、资源化利用

1、废油：隔油池中的废油脂收集后可以回用于环氧酯的生产。

2、废气：反应器中甲酸废水与碳酸钙反应迅速并释放大量的二氧化碳，可以利用气水分离器将二氧化碳气流中的大部分液体滤除，再送入气体分离提纯系统制成二氧化碳产品。

3、废水：蒸发器产生的蒸汽冷凝水温度较高，一般在 60~80℃，其热量可以回用于供暖系统、沐浴加热、普通工业加热、小型发电机组、蓄热器等，热水经冷却塔冷却后可以用于设备的反冲洗。设备反冲洗前反应器和滤罐中的残液以及污泥干化场中的渗滤液放空至回收沟内，通过废液回流系统回收后再利用。

4、污泥：污泥经压滤或自然滤干后可外运作铺路或制砖用。

### 附图说明

图 1 为反应器示意图。1—主体，2—进（出）水管，3—进（出）水阀，4—反冲洗进水阀，5—出（进）水管，6—出（进）水阀，7—反冲洗排水阀，8—放空管，9—放空阀，10—回收阀，11—人孔，12—卸料孔。

图 2 为气水分离器示意图。1—不锈钢柱体，2—不锈钢丝网填料，3—斜板，4—排水壁孔，5—不锈钢挡板，6—排水软管，7—进气口，8—排气口，9—集水腔室。

图3为污泥滤池示意图。1—池体，2—穿孔出水管，3—砂石过滤层。

图4为本发明工艺流程图。

### 具体实施方式

下面结合附图和实施例对本发明作进一步说明。

一般来自环氧大豆油生产中的甲酸废水水质见表1。

表1 甲酸废水水质

物质名称	浓度
甲酸	2~20%
过氧化氢	0.2~2.0%
油脂类	100~5000mg/L
COD <sub>Cr</sub>	10000~300000mg/L
pH	2~4
颜色	无色~暗灰色

#### 实施步骤一：隔油

来自环氧大豆油生产的甲酸废水先进入隔油池，经过布水和曝气后废水中99%以上的油脂上浮至表面，汇集于隔油槽后流入回收油桶。下层甲酸水经自动排水装置送至调节池。

#### 实施步骤二：中和反应

甲酸水汇集于调节池后，由提升泵打入反应器一中，与碳酸钙填料反应生成甲酸钙溶液，同时利用皮带输送机随时补充碳酸钙填料。反应器一顶部排气口与气体回收系统相连，将二氧化碳废气回收提纯形成产品。根据实际工况定期对反应器一进行反冲洗。

#### 实施步骤三：沉淀

甲酸钙溶液粗品中含有大量固体杂质，在沉淀池的进水区，利用计量泵定量加入PAC混凝剂。控制水力停留时间在1~10h，悬浮固体与混凝剂充分作用后形成絮凝沉淀积聚于底部污泥斗中，由排泥管排至污泥池，在污泥积累太多导致排泥不畅的情况下，可以对沉淀池进行反冲洗。

#### 实施步骤四：除残留甲酸

甲酸钙溶液从沉淀池出来依次进入反应器二和反应器三，进一步与碳酸钙反应，将残留的甲酸去除，控制反应时间分别约0.3~3h和0.1~1h，出水pH值大约在4~8。根据罐中碳酸钙消耗情况，适当补充碳酸钙填料，并定期进行反冲洗。

#### 实施步骤五：除重金属杂质

中间池中的甲酸钙溶液由提升泵打入滤罐前，需先经过加药混合系统。甲酸钙溶液在管路混合器中与聚硅酸铁混凝剂和TMT沉淀剂充分混合，药剂投加量分别约20~200ppm和10~100ppm。重金属与沉淀剂反应生成不溶物，各种固体杂质进一步与混凝剂作用并沉淀下来，随水流带入滤罐。

#### 实施步骤六：过滤

甲酸钙溶液进入滤罐，采用微滤管过滤，滤罐中空气通过顶部放气阀门排出，保证一定的水压，加快过滤速度保证过滤效果。设置2个滤罐，交替使用，定时反冲洗。

#### 实施步骤七：脱色

过滤后澄清的溶液进入两级串联的活性炭吸附柱进行脱色，活性炭吸附柱一备一用，采用电加热或蒸汽再生。

#### 实施步骤八：蒸发

采用2~5效连续蒸发器，连续进出料，出料为晶液混合物，浓度约10~60%。混合物通过水泵送至滤槽滤干（或离心机甩干），经初步干燥后固体的含水率约5~25%。母液回流至母液槽，重新打入蓄水池再利用。蒸发过程需排放蒸汽冷凝水，出水温度约50~80℃，热量可回用于供暖系统、沐浴加热、普通工业加热、小型发电机组、蓄热器等，热水经冷却塔冷却后可用于设备的反冲洗。

#### 实施步骤九：干燥

甲酸钙晶体最后进入气流干燥器，湿物料由螺旋加料器连续定量加入干燥器中，干燥的产品随同热空气自干燥器上部出口管带出，通过旋风除尘器和布袋除尘器，将产品粉粒收集于编织袋中。产品密封后入库，并做好防潮处理。

经以上步骤生产的甲酸钙产品质量详见表2。

表2 甲酸钙产品质量

指标名称	指标值
外观	白色粉末
甲酸钙含量	≥98.0%
总钙	≥30.2%
pH值(50g/L)	7.0~7.5
重金属(以Pb计)	≤0.002%
砷(As)	≤0.0005%
干燥失重	≤1.0%
水不溶物	≤0.2%

完整工艺实施例一：45000t/a 环氧大豆油甲酸废水处理及回用工程，本实施例工艺流程见图4。

#### 1、废水来源

甲酸废水来自环氧大豆油的生产过程，产生量约45000t/a。其废水水质见表3。

表3 环氧大豆油甲酸废水水质

物质名称	浓度
甲酸	3~15%
过氧化氢	0.5~1.0%
油脂类	200~1000mg/L
COD <sub>Cr</sub>	10000~50000mg/L
pH	2~4
颜色	无色~微黄色

## 2、工艺流程

某 45000t/a 环氧大豆油甲酸废水处理及回用工程如图 4 所示。

### (1) 隔油

甲酸废水先进入隔油池，停留约 0.2~4h 通过均匀布水和间歇曝气后废水中 99% 以上的油脂上浮至表面，油经堰板阻隔聚集于隔油槽后流入回收油桶，下层甲酸水经自动排水装置送至调节池。

### (2) 中和反应

经初步隔油处理的甲酸废水汇集于调节池中，停留 2~20h 后细油滴继续上浮至表面，下层甲酸由提升泵打入反应器一中，与碳酸钙反应生成甲酸钙溶液，控制反应时间约 0.5~6h。反应器一顶部排气口与气体回收系统相连，将二氧化碳废气回收提纯形成产品。根据实际工况定期对反应器一进行清洗。

### (3) 沉淀

甲酸废水经初步中和后进入斜管式沉淀池，进水前利用计量泵定量加入 PAC 混凝剂，投加量约 10~200ppm。悬浮固体的去除率在 90% 以上，污泥排至污泥池中，稳定后送入污泥干化场或压滤机房滤干，滤液经回收沟回流至调节附池。

### (4) 除残留甲酸

甲酸钙溶液从沉淀池出来进入反应器二，进一步与碳酸钙反应，将残留的甲酸去除，控制反应时间约 0.2~5h，出水 pH 约 5~7。根据罐中碳酸钙消耗情况，适当补充碳酸钙填料，并定期进行反冲洗，罐中残液放空至回收沟。经过两步中和后，甲酸钙溶液汇集于中间池，停留 5~20h 后溶液中的二氧化碳气体基本挥发。

### (5) 除重金属杂质

甲酸钙溶液由中间池打入滤罐途中，接一管路混合器，利用计量泵向混合器中定量加入  $\text{Na}_2\text{S}$  沉淀剂和 PAC 混凝剂，投加量分别约 5~100ppm 和 20~400ppm，使得废水中的重金属和悬浮固体形成絮凝沉淀带入滤罐。 $\text{Na}_2\text{S}$  在酸性条件下会释放  $\text{H}_2\text{S}$  气体，需用 NaOH 调节至中性或碱性后使用。

### (6) 过滤

甲酸钙溶液进入滤罐，将沉淀物滤除后排放至蓄水池。两台压力滤罐交替使用并定期进行反冲洗。

### (7) 脱色

过滤后的溶液通过三段串联活性炭吸附柱进行脱色处理，分别装填活性炭颗粒、活性炭粉末和活性炭纤维，滤速约 2~10m/h，采用蒸汽加热再生。

### (8) 蒸发

采用三效连续蒸发结晶装置，与物料接触部分材质采用不锈钢。整套系统 24 小时连续进料、连续出料。出料为晶液混合物，至滤槽（或离心机）分离后，母液返回蓄水池。产生的蒸汽冷凝水量 2~20t/h，温度 40~80℃，热量可回用于供暖系统、沐浴加热、普通工业加热、小型发电机组、蓄热器等，热水经冷却塔冷却后可用于设备的反冲洗。

### (9) 干燥

甲酸钙晶体最后进入旋转闪蒸干燥器，湿物料由螺旋加料器连续定量地送入干燥器中，

在高温下产品被迅速蒸干，并通过旋风除尘器和布袋除尘器将产品粉粒收集于编织袋中。产品密封后入库并做好防潮处理。

### 3、产品质量

环氧大豆油甲酸废水经以上工序处理后得到甲酸钙产品的各项指标具体见表 4，饲料级甲酸钙产品的行业标准具体见表 5。由表 4 和表 5 可知，本工程制备的甲酸钙产品可以达到饲料级中的优级品标准。

表 4 45000t/a 环氧大豆油甲酸废水处理及回用工程制备的甲酸钙产品质量

项目	指标
外观	白色粉末
甲酸钙含量	99.2%
总钙	30.6%
pH 值(50g/L)	7.2~7.4
重金属(以 Pb 计)	≤0.002%
砷(As)	≤0.0005%
干燥失重	0.48%
水不溶物	0.05%

表 5 饲料级甲酸钙产品行业标准 (Q/TOIO 05-2002)

甲酸钙	饲料级		
	指标		
项目	优级品	一级品	合格品
含量[Ca(HCOO) <sub>2</sub> ]%	≥99.0	≥98.0	≥97.0
总钙(以 Ca 计)%	≥30.4	≥30.1	≥29.0
水不溶物%	≤0.15	≤0.2	≤0.4
pH 值(50g/L)	7.0~7.5	7.0~7.5	6.5~7.5
干燥失重%	≤0.5	≤1.0	≤2.0
重金属(以 Pb 计)%	≤0.002	≤0.002	≤0.004
砷(As)%	≤0.0005	≤0.0005	≤0.001

### 4、经济效益

经测算，项目运行费用约 100 元/t 废水，产品收益约 250 元/t 废水，净收益 150 元/t 废水。项目直接经济效益约 700 万元，同时节省污水处理成本近 450 万元，可为企业带来总的经济效益近 1150 万元/年。

完整工艺实施例二：6000t/a 环氧甲酯甲酸废水处理及回用工程。

#### 1、废水来源

甲酸废水来自环氧甲酯的生产过程，产生量约 6000t/a。其废水水质见表 6。

表 6 环氧甲酯甲酸废水水质

物质名称	浓度
甲酸	3~30%
过氧化氢	0.2~1.5%
油脂类	300~1000mg/L
COD <sub>Cr</sub>	10000~100000mg/L
pH	2~4
颜色	无色~黄绿色

## 2、工艺流程

### (1) 隔油

甲酸废水先进入隔油池，停留约 1~8h。采用布水管均匀布水和电控装置间歇曝气，废水中 98% 以上的油脂上浮至表面，油经堰板阻隔聚集于隔油槽后流入回收油桶，下层甲酸水经自动排水装置送至调节池。

### (2) 中和反应

经初步隔油处理的甲酸废水汇集于调节池中，停留 3~24h 时间后细油滴继续上浮至表面，下层甲酸由提升泵打入反应器一中，与碳酸钙反应生成甲酸钙溶液，控制反应时间约 0.8~8h。反应器一顶部排气口与气体回收系统相连，将二氧化碳废气回收提纯形成产品。根据实际工况定期对反应器一进行清洗。

### (3) 沉淀

甲酸废水经初步中和后进入斜管式沉淀池，进水前利用计量泵定量加入 PFS 絮凝剂，投加量约 10~200ppm。悬浮固体的去除率在 95% 以上，污泥排至污泥池中，稳定后送入污泥干化场或压滤机房滤干，滤液经回收沟回流至调节附池。

### (4) 除残留甲酸

本工程甲酸废水中甲酸含量较高，甲酸钙溶液从沉淀池出来后依次进入反应器二、反应器三和反应器四，进一步与碳酸钙反应，将残留的甲酸去除，控制反应时间分别约 0.5~5h、0.1~3h 和 0.1~1h，出水 pH 约 5~7。根据罐中碳酸钙消耗情况，适当补充碳酸钙填料，并定期进行反冲洗，罐中残液放空至回收沟。经过四步中和后，甲酸钙溶液汇集于中间池，停留 5~20h 后溶液中的二氧化碳气体基本挥发。

### (5) 除重金属杂质

甲酸钙溶液由中间池打入滤罐途中，接一管路混合器，利用计量泵向混合器中定量加入 HL-X 沉淀剂和 PAM 混凝剂，投加量分别约 10~150ppm 和 10~300ppm，使得废水中的重金属和悬浮固体形成絮凝沉淀带入滤罐。

### (6) 过滤

甲酸钙溶液进入滤罐，将沉淀物滤除后排放至蓄水池。两台压力滤罐交替使用并定期进行反冲洗。本工程生产工业级甲酸钙产品并且溶液色度较低，因此无需通过脱色处理。

### (7) 蒸发

采用机械压缩蒸发结晶装置，与物料接触部分材质采用不锈钢。整套系统 24 小时连续进料、连续出料。出料为晶液混合物，至滤槽（或离心机）分离后，母液返回蓄水池。产生的蒸汽冷凝水量 0.5~3t/h，温度 50~80℃，热量可回用于供暖系统、沐浴加热、普通工业加热、小型发电机组、蓄热器等，热水经冷却塔冷却后可用于设备的反冲洗。

### (8) 干燥

甲酸钙晶体最后进入流化床干燥器，湿物料由皮带输送机连续定量地送入干燥器中，在高温下产品被迅速蒸干，并通过旋风除尘器和布袋除尘器将产品粉粒收集于编织袋中。产品密封后入库并做好防潮处理。

### 3、产品质量

环氧甲酯甲酸废水经以上工序处理后得到的甲酸钙产品各项指标具体见表 7，工业级甲酸钙产品行业标准具体见表 8。由表 7 和表 8 可知，该工程制备的甲酸钙产品可以达到工业级标准。

表 7 6000t/a 甲酸废水处理及回用工程制备的甲酸钙产品质量

项目	指标
外观	微黄色粉末
甲酸钙含量	99.5%
总钙	30.7%
pH 值(50g/L)	7.1~7.3
重金属(以 Pb 计)	≤0.002%
砷(As)	≤0.0005%
干燥失重	0.35%
水不溶物	0.08%

表 8 工业级甲酸钙产品行业标准 (Q/TOIO 05-2002)

甲酸钙	工业级
项目	指标
含量[Ca(HCOO) <sub>2</sub> ]	90%

### 4、经济效益

经测算，项目运行费用约 120 元/t 废水，产品收益约 280 元/t 废水，净收益 160 元/t 废水。项目直接经济效益约 100 万元，同时节省污水处理成本近 60 万元，可为企业带来总的经济效益近 160 万元/年。

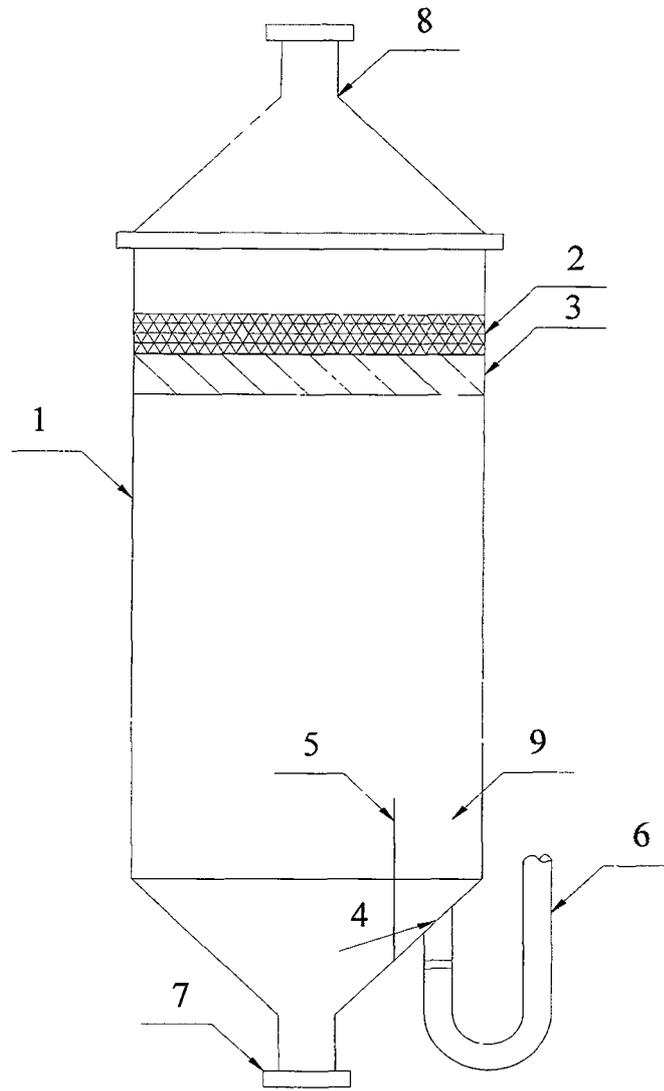


图2

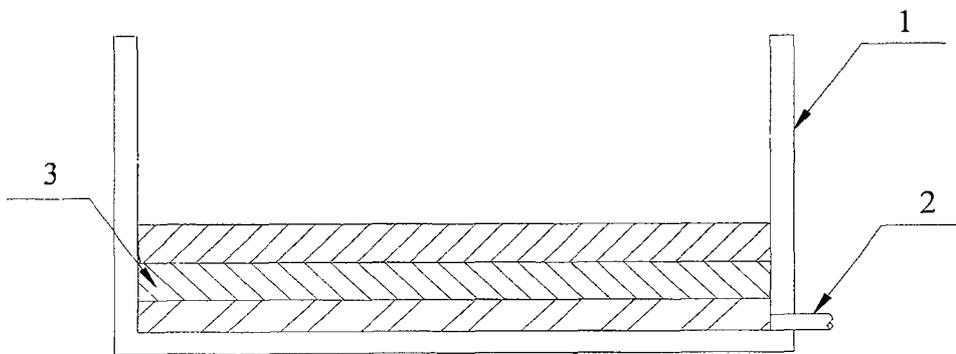


图3

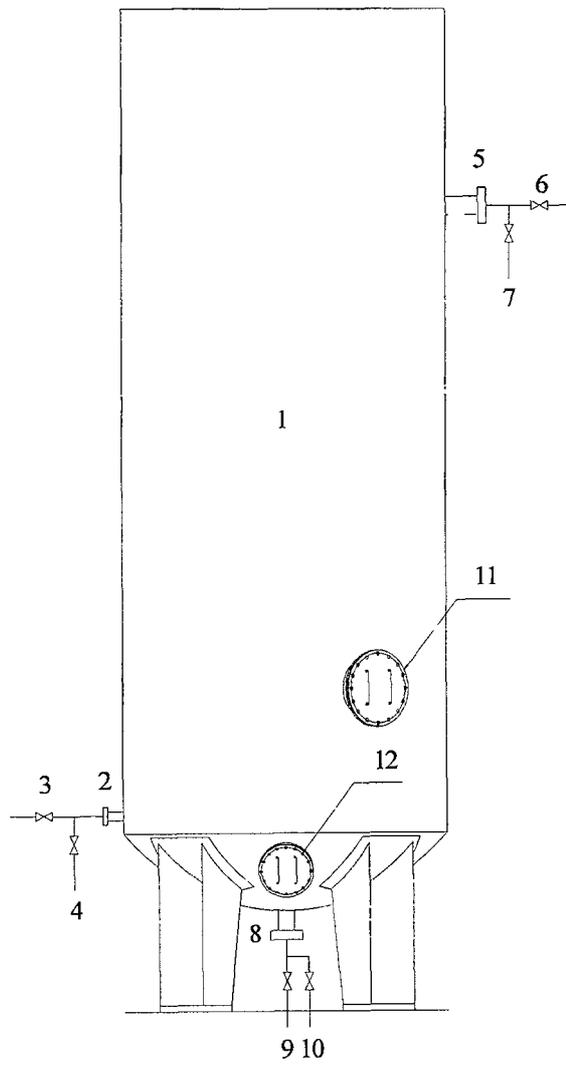


图 1

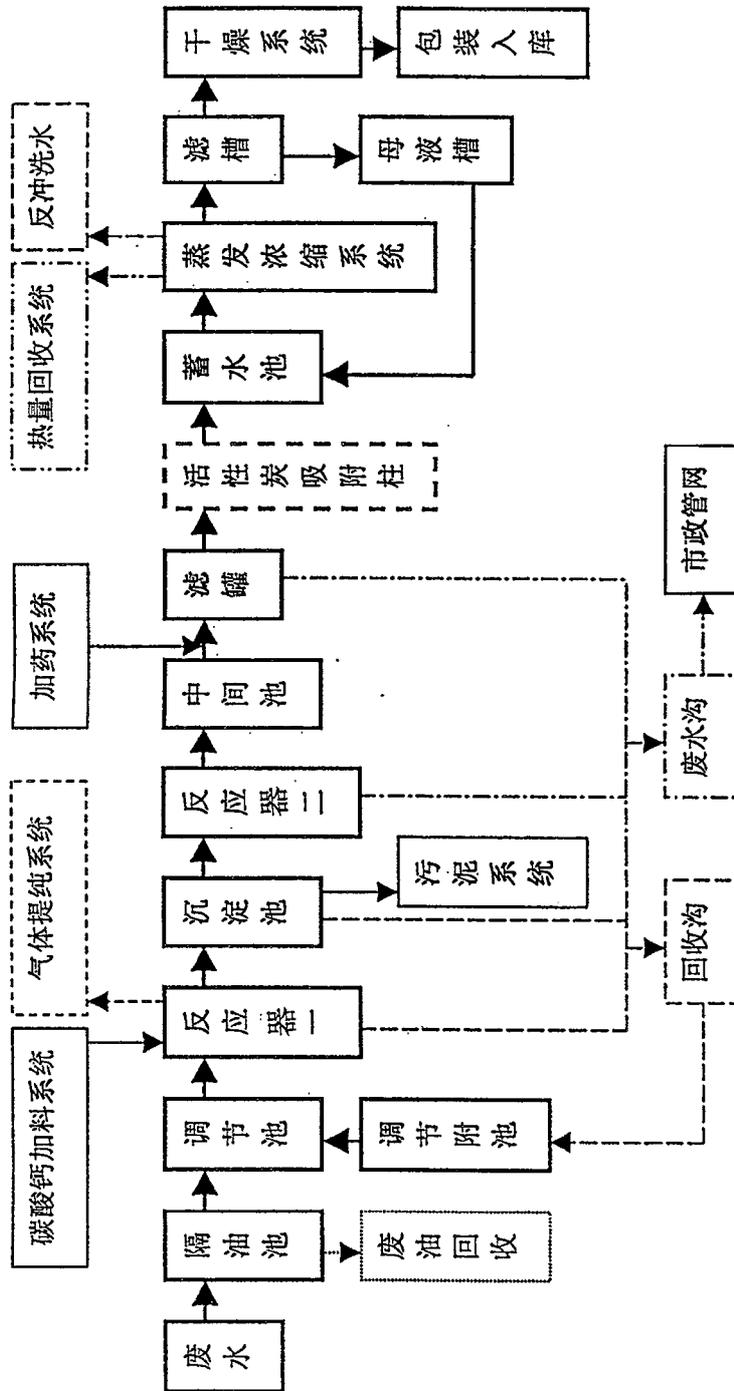


图 4