



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102020552 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 11

(21) 申请号 200910093275. 3

(22) 申请日 2009. 09. 16

(73) 专利权人 中国环境科学研究院  
地址 100012 北京市安外大羊坊 8 号

(72) 发明人 宋玉栋 周岳溪 蒋进元 王海燕

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 周长兴

CN 101277920 A, 2008. 10. 01, 权利要求 1 和 5, 说明书第 11 页第 2 段至第 13 页第 6 段.

CN 101277920 A, 2008. 10. 01, 全文.

CN 101333050 A, 2008. 12. 31, 权利要求 1、7 和 9, 说明书第 4 页第 4 段至第 6 页第 2 段的实施例.

CN 101333050 A, 2008. 12. 31, 全文.

审查员 陈蔚

(51) Int. Cl.

C07C 57/07(2006. 01)

C07C 51/42(2006. 01)

C01D 1/42(2006. 01)

C02F 9/14(2006. 01)

C02F 1/469(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5932454 A, 1999. 08. 03, 全文.

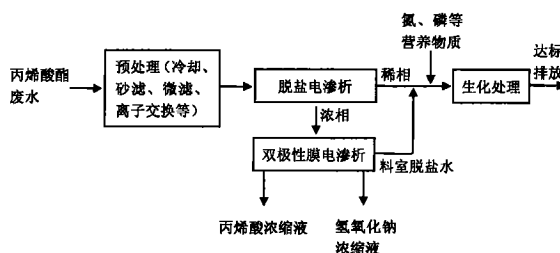
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

电驱动膜分离回收丙烯酸酯生产废水中丙烯酸的方法

(57) 摘要

一种利用电驱动膜分离技术回收丙烯酸酯生产废水中丙烯酸的方法:1) 废水预处理;2) 脱盐电渗析浓缩,得到盐浓缩液和脱盐后的稀溶液;3) 步骤2中盐浓缩液进入双极性膜电渗析器转化为以丙烯酸为主的酸溶液和氢氧化钠碱溶液;4) 步骤3中双极性膜电渗析中得到的脱盐废水与2)中得到的脱盐后的稀溶液混合,补充氮磷等营养物质后进行生化处理。本发明采用组合工艺处理丙烯酸酯废水,在使废水得到处理的同时,从废水中回收了丙烯酸和氢氧化钠产品,该工艺无需燃料和稀释,可快速、高效地处理丙烯酸酯生产废水,具有经济、高效等特点,具有很好的经济和环境效益。



1. 一种利用电驱动膜分离技术分离回收丙烯酸酯生产废水中丙烯酸的方法, 主要步骤为:

1) 废水预处理;

2) 脱盐电渗析浓缩, 得到盐浓缩液和脱盐后的稀溶液;

3) 步骤 2 中盐浓缩液经双极性膜电渗析转化为以丙烯酸为主的酸溶液和氢氧化钠碱溶液;

所述双极性膜电渗析的膜堆具有酸室、碱室、料室和极室四个室, 在循环泵的驱动下, 酸室液、碱室液、料室液和极液分别在酸室、碱室、料室和极室循环;

4) 步骤 3 中经双极性膜电渗析得到的脱盐废水与步骤 2 得到的脱盐后的稀溶液混合, 补充氮磷营养物质后进行生化处理。

2. 根据权利要求 1 所述分离回收丙烯酸酯生产废水中丙烯酸的方法, 其中, 步骤 1 的预处理, 是通过冷却、砂滤、微滤和离子交换技术降低丙烯酸酯生产废水的温度, 并去除丙烯酸酯废水中的悬浮颗粒物和多价阳离子。

3. 根据权利要求 1 所述分离回收丙烯酸酯生产废水中丙烯酸的方法, 其中, 步骤 2 的脱盐电渗析浓缩是以步骤 1 预处理后的丙烯酸酯废水作为浓相和稀相, 经过电渗析浓缩最终浓相丙烯酸钠浓度达 8%~35%。

4. 根据权利要求 1 所述分离回收丙烯酸酯生产废水中丙烯酸的方法, 其中, 步骤 3 的双极性膜电渗析以步骤 2 脱盐电渗析器得到的盐浓缩液作为料液, 以去离子水为酸室液和碱室液; 或, 以质量浓度 $\leq 2\%$ 的丙烯酸溶液为酸室液, 质量浓度 $\leq 1\%$ 的 NaOH 溶液为碱室液。

5. 根据权利要求 1 所述分离回收丙烯酸酯生产废水中丙烯酸的方法, 其中, 步骤 4 中的生化处理中, COD $<1500\text{mg/L}$  的废水采用好氧处理工艺进行处理; COD 为 1500~5000mg/L 的废水采用厌氧 UASB、厌氧折流板反应器、厌氧生物滤池或厌氧酸化反应器处理后再用好氧处理工艺进行处理。

6. 根据权利要求 5 所述分离回收丙烯酸酯生产废水中丙烯酸的方法, 其中, 好氧处理工艺为三相生物流化床、曝气生物流化床、接触氧化或序批式活性污泥法。

## 电驱动膜分离回收丙烯酸酯生产废水中丙烯酸的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种丙烯酸酯生产废水的处理方法,具体地涉及一种分离回收丙烯酸酯生产废水中丙烯酸的方法,在实现资源回收的同时,使废水有机物浓度大幅下降。

### 背景技术

[0002] 丙烯酸酯生产废水中含有丙烯酸盐、甲醇、乙醇、丁醇等醇类、以及各种阻聚剂、催化剂等辅助药剂。丙烯酸酯生产废水 COD 浓度很高,多在 30000 ~ 100000mg/L,且其中丙烯酸盐等污染物具有一定的毒性,难以直接进行生化处理。

[0003] 目前丙烯酸酯废水多采用热力焚烧法、生物法等工艺进行处理。热力焚烧工艺即将丙烯酸及其酯装置的废水经过气提塔浓缩后,在助燃压缩空气的帮助下呈雾状喷入废水焚烧炉,同时燃料气或燃料油也进入燃烧炉燃烧,燃烧气温度可达 950℃,在 950℃ 的高温下,废水中的有机物完全反应成为二氧化碳和水,经过进一步的凝聚、过滤等处理后,排水 BOD 可达 20mg/L 以下,处理效率很高。尽管如此。热力焚烧工艺基建投资大,消耗大量燃料气或燃料油,能耗及运行成本高,且丙烯酸酯废水中通常含有高浓度的钠盐,容易造成焚烧炉的腐蚀,炉砖等需定期更换,进一步增加了运行成本,另一方面废水中高浓度的丙烯酸盐等有用物质没有得到回收,降低了企业的效益。生物处理工艺是将丙烯酸酯废水用生活污水、冷却水等进行大量稀释后,进入废水生物处理系统进行处理,其缺点在于废水稀释浪费大量的冷却水,生物工艺占地面积大,运行管理要求高,而且也不能回收废水中的丙烯酸盐等有用物质。因此丙烯酸酯废水的处理一直是工业废水处理领域的难题。

[0004] 国内有一些丙烯酸生产废水处理技术的专利,而针对丙烯酸酯生产废水的专利很少。目前国内丙烯酸废水处理专利主要有“电解-生化法”(CN1948189A)、“电渗析-生化-萃取-精馏法”(CN 101269899A)、“反渗透-精馏法”(CN 1903738A)等。专利 CN 1948189A 公布的方法没有对丙烯酸酯废水中的有用物质进行回收,造成了资源的浪费;CN 1903738A 公布的方法对废水反渗透浓缩后进行精馏,回收其中的丙烯酸、甲苯和乙酸,该方法更适合含盐量低的丙烯酸生产废水,无法用于从以有机酸盐为主的丙烯酸酯生产废水中回收丙烯酸;专利 CN 101269899A 公布的方法采用传统的电渗析对废水进行浓缩,浓缩后进行萃取-精馏,回收其中的乙酸,该方法更适合含盐量低的丙烯酸生产废水,无法用于从以有机酸盐为主的丙烯酸酯生产废水中回收丙烯酸。因此现有的丙烯酸生产废水处理技术很难直接用于丙烯酸酯废水中丙烯酸的回收。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种利用电驱动膜分离技术分离回收丙烯酸酯生产废水中丙烯酸的方法,本发明无需燃料和稀释,可快速、高效地处理丙烯酸酯生产废水。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供的分离回收丙烯酸酯生产废水中丙烯酸的方法,主要步骤如下:

[0007] 1) 废水预处理;

[0008] 2) 脱盐电渗析浓缩, 得到盐浓缩液和脱盐后的稀溶液;

[0009] 3) 步骤 2 中盐浓缩液进入双极性膜电渗析器转化为以丙烯酸为主的酸溶液和氢氧化钠碱溶液;

[0010] 4) 步骤 3 中双极性膜电渗析中得到的脱盐废水与步骤 2 得到的脱盐后的稀溶液混合, 补充氮磷等营养物质后进行生化处理。

[0011] 其中步骤 1 的预处理, 是通过冷却、砂滤、微滤和离子交换技术降低丙烯酸酯生产废水的温度, 并去除丙烯酸酯废水中的悬浮颗粒物和多价阳离子。

[0012] 其中步骤 2 的脱盐电渗析浓缩以预处理后的丙烯酸酯废水作为浓相和稀相, 经过电渗析浓缩最终浓相丙烯酸钠浓度达 8%~35%。

[0013] 其中步骤 3 的双极性膜电渗析以脱盐电渗析器得到的盐浓缩液作为料液, 以去离子水为酸室液和碱室液, 或者稀丙烯酸溶液 (质量浓度 $\leq 2\%$ ) 为酸室液, 稀 NaOH 溶液 (质量浓度 $\leq 1\%$ ) 为碱室液。

[0014] 其中步骤 4 中的生化处理中, COD < 1500mg/L 的废水采用好氧处理工艺进行处理; COD 为 1500 ~ 5000mg/L 的废水采用厌氧 UASB、厌氧折流板反应器、厌氧生物滤池或厌氧酸化反应器处理后再用好氧处理工艺进行处理。好氧处理工艺为三相生物流化床、曝气生物流化床、接触氧化或序批式活性污泥法。

[0015] 本发明采用组合工艺处理丙烯酸酯废水, 在使废水得到处理的同时, 从废水中回收了丙烯酸和氢氧化钠产品, 该工艺无需燃料和稀释, 可快速、高效地处理丙烯酸酯生产废水, 具有经济、高效等特点, 具有很好的经济和环境效益。

## 附图说明

[0016] 图 1 是本发明的工艺流程示意图。

## 具体实施方式

[0017] 本发明的原理是通过电驱动膜分离技术从丙烯酸酯废水中回收丙烯酸和氢氧化钠, 同时大幅降低废水中的有机污染物浓度, 降低含盐量, 改善废水的生物处理性能, 然后通过后续的生物处理, 实现废水的低成本高效处理。其主要特征包括废水预处理、脱盐电渗析浓缩、双极性膜电渗析分离、稀溶液的生化处理等步骤。其工艺流程图如图 1 所示:

[0018] 丙烯酸酯废水首先进入预处理单元, 经预处理的废水进入脱盐电渗析器进行浓缩, 得到以丙烯酸盐为主的盐浓缩液, 和经过脱盐处理的稀溶液; 盐浓缩液进入双极性膜电渗析器转化为以丙烯酸为主的酸溶液和氢氧化钠碱溶液, 同时得到脱盐后的稀溶液, 稀溶液与脱盐电渗析中得到的稀溶液混合, 补充氮磷等营养物质后进入后续的生物处理单元, 处理后达到国家标准排放。

[0019] 具体地说, 本发明的处理过程是:

[0020] 1) 废水预处理: 通过冷却、砂滤、微滤、离子交换等技术降低丙烯酸酯生产废水的温度, 并去除丙烯酸酯废水中的悬浮颗粒物和钙、镁等多价阳离子, 使进水水质达到电渗析器进水标准 (温度 30℃ 以下, SS < 0.3mg/L, 多价阳离子总浓度 < 1mg/L), 延长膜寿命, 使电渗析正常运行。

[0021] 2) 脱盐电渗析浓缩: 预处理后的丙烯酸酯废水作为脱盐电渗析器的浓相和稀相,

2.5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液作为极液,在循环泵的驱动下,浓相、稀相、极液分别在浓室、淡室、极室循环,控制流速,保持恒定的操作电压。在直流电场的作用下,预处理后废水中的有机酸根和钠离子分别通过阴、阳离子交换膜的选择性透过从淡室进入浓室,达到废水脱盐净化,有机酸盐浓缩的目的。最终浓相丙烯酸钠浓度可达 8%~35%。

[0022] 3) 双极性膜电渗析分离:脱盐电渗析器得到的盐浓缩液作为双极性膜电渗析器的料液进行处理,以去离子水为酸室液和碱室液,或以稀丙烯酸溶液为酸室液,稀 NaOH 溶液为碱室液,以 2% NaOH 水溶液为极液,在循环泵的驱动下,酸室液、碱室液、料室液和极液分别在酸室、碱室、料室和极室循环,控制流速,保持恒定的操作电压,在直流电场的作用下,钠离子通过阳离子交换膜与双极性膜产生的氢氧根离子形成氢氧化钠,酸根离子通过阴离子交换膜与双极性膜产生的氢离子形成酸,达到废水脱盐净化和回收酸碱的目的。最终酸室液丙烯酸浓度可达 6%~36%,碱室液氢氧化钠浓度可达 3%~18%。

[0023] 4) 稀溶液的生化处理:传统电渗析器稀相出水和双极性膜电渗析器料室出水混合 ( $\text{COD}_{\text{Cr}} < 5000\text{mg/L}$ ),补充氮磷等营养物质(如与生活污水混合),进入后续的生化处理单元。生化处理单元可以是 UASB、EGSB 等厌氧反应器,也可以是三相流化床、曝气生物流化床、接触氧化、序批式活性污泥法等好氧处理反应器。经过生化处理后的废水,可达到国家《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级排放标准。

[0024] 实施例 1

[0025] 如图 1 所示,首先对丙烯酸酯废水进行冷却、砂滤、微滤和离子交换预处理:使废水温度从 60℃ 左右降至 30℃ 以下;通过砂滤和微滤去除废水中的悬浮颗粒物,使  $\text{SS} < 0.3\text{mg/L}$ ;采用在高钠离子浓度下使用的阳离子交换树脂对微滤出水进行离子交换处理,使其中的钙离子含量从 1.4~2mg/L 降至 0.2mg/L 以下,镁离子浓度从 0.3~1mg/L 降至 0.1mg/L 以下。

[0026] 废水经上述预处理后进入脱盐电渗析器进行浓缩,以预处理后的丙烯酸酯废水(丙烯酸钠浓度约为 5%)作为电渗析浓相和稀相(稀相与浓相初始体积比为 1.25:1),2.5% 的硫酸钠水溶液作为电渗析极液,在循环泵的驱动下,浓相、稀相、极液分别在浓室、淡室、极室循环,控制膜面流速  $\geq 5\text{cm/s}$ ,保持恒定的操作电压,每个膜对的电压控制在 0.8V,经循环处理 1 小时(h)后,浓相丙烯酸钠浓度达到 9.5%,进入双极性膜电渗析进行进一步的处理;稀相丙烯酸钠浓度可降至 0.2%,进入生化处理单元进行处理。

[0027] 在双极性膜电渗析系统中,以高纯水或稀丙烯酸溶液和稀 NaOH 溶液为酸室液和碱室液,以脱盐电渗析器浓相出水为料室液(酸室液、碱室液和料室液的初始体积比为 1:1:1),以 2% NaOH 水溶液为极液,在循环泵的驱动下,酸室液、碱室液、料室液和极液分别在酸室、碱室、料室和极室循环,控制膜面流速  $\geq 10\text{cm/s}$ ,保持恒定的操作电压,每个池单元的电压降为 3V,循环处理 1.5h 后,酸室液丙烯酸浓度达 6.1%,碱室液氢氧化钠浓度达 3.5%,料室液丙烯酸钠浓度降至 0.15%。

[0028] 之后,双极性膜电渗析器料室液与脱盐电渗析器稀相废水及部分生活污水混合后 COD 约为 1000mg/L,进入三相生物流化床进行处理,最终达到国家《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级排放标准。

[0029] 实施例 2:

[0030] 废水预处理同实施例 1。

[0031] 废水经上述预处理后进入脱盐电渗析器进行浓缩,以预处理后的丙烯酸酯废水(丙烯酸钠浓度约为5%)作为电渗析浓相和稀相(稀相与浓相初始体积比为2.5:1),2.5%的硫酸钠水溶液作为电渗析极液,在循环泵的驱动下,浓相、稀相、极液分别在浓室、淡室、极室循环,控制膜面流速 $\geq 5\text{cm/s}$ ,保持恒定的操作电压,每个膜对的电压控制在1.0V,经循环处理2.0h后,浓相丙烯酸钠浓度达到13.2%,进入双极性膜电渗析进行进一步的处理;稀相丙烯酸钠浓度可降至0.3%,进入生化处理单元进行处理。

[0032] 在双极性膜电渗析系统中,以高纯水或稀丙烯酸溶液和稀NaOH溶液为酸室液和碱室液,以脱盐电渗析器浓相出水为料室液(酸室液、碱室液和料室液的初始体积比为1:1:1),以2%NaOH水溶液为极液,在循环泵的驱动下,酸室液、碱室液、料室液和极液分别在酸室、碱室、料室和极室循环,控制膜面流速 $\geq 10\text{cm/s}$ ,保持恒定的操作电压,每个池单元的电压降为3V,循环处理2.5h后,酸室液丙烯酸浓度达9.0%,碱室液氢氧化钠浓度达5.1%,料室丙烯酸钠浓度降至0.3%。

[0033] 之后,双极性膜电渗析器料室液与脱盐电渗析器稀相废水及部分生活污水混合后COD约为1500mg/L,进入曝气生物流化床,最终达到国家《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级排放标准。

[0034] 实施例3

[0035] 废水预处理同实施例1。

[0036] 废水经上述预处理后进入脱盐电渗析器进行浓缩,以预处理后的丙烯酸酯废水(丙烯酸钠浓度约为5%)作为电渗析浓相和稀相(稀相与浓相初始体积比为4.0:1),2.5%的硫酸钠水溶液作为电渗析极液,在循环泵的驱动下,浓相、稀相、极液分别在浓室、淡室、极室循环,控制膜面流速 $\geq 5\text{cm/s}$ ,保持恒定的操作电压,每个膜对的电压控制在1.0V,经循环处理3.5h后,浓相丙烯酸钠浓度达到18.5%,进入双极性膜电渗析进行进一步的处理;稀相丙烯酸钠浓度可降至0.3%,进入生化处理单元进行处理。

[0037] 在双极性膜电渗析系统中,以高纯水或稀丙烯酸溶液和稀NaOH溶液为酸室液和碱室液,以脱盐电渗析器浓相出水为料室液(酸室液、碱室液和料室液的初始体积比为1:1:1),以2%NaOH水溶液为极液,在循环泵的驱动下,酸室液、碱室液、料室液和极液分别在酸室、碱室、料室和极室循环,控制膜面流速 $\geq 10\text{cm/s}$ ,保持恒定的操作电压,每个池单元的电压降为3V,循环处理3.5h后,酸室液丙烯酸浓度达12.1%,碱室液氢氧化钠浓度达6.7%,料室丙烯酸钠浓度降至0.35%。

[0038] 之后,双极性膜电渗析器料室液与脱盐电渗析器稀相废水及部分生活污水混合后COD约为2000mg/L,进入厌氧酸化-三相生物流化床处理,最终达到国家《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级排放标准。

[0039] 实施例4

[0040] 废水预处理同实施例1。

[0041] 废水经上述预处理后进入脱盐电渗析器进行浓缩,以预处理后的丙烯酸酯废水(丙烯酸钠浓度约为5%)作为电渗析浓相和稀相(稀相与浓相初始体积比为8.0:1),2.5%的硫酸钠水溶液作为电渗析极液,在循环泵的驱动下,浓相、稀相、极液分别在浓室、淡室、极室循环,控制膜面流速 $\geq 5\text{cm/s}$ ,保持恒定的操作电压,每个膜对的电压控制在1.0V,经循环处理7.0h后,浓相丙烯酸钠浓度达到30.0%,进入双极性膜电渗析进行进一步

步的处理；稀相丙烯酸钠浓度可降至 0.4%，进入生化处理单元进行处理。

[0042] 在双极性膜电渗析系统中，以稀丙烯酸溶液（2%）和稀 NaOH 溶液（1%）为酸室液和碱室液，以脱盐电渗析器浓相出水为料室液（酸室液、碱室液和料室液的初始体积比为 1 : 1 : 2），以 2% NaOH 水溶液为极液，在循环泵的驱动下，酸室液、碱室液、料室液和极液分别在酸室、碱室、料室和极室循环，控制膜面流速  $\geq 10\text{cm/s}$ ，保持恒定的操作电压，每个池单元的电压降为 3V，循环处理 7.0h 后，酸室液丙烯酸浓度达 32.2%，碱室液氢氧化钠浓度达 17.5%。

[0043] 之后，双极性膜电渗析器料室液与脱盐电渗析器稀相废水及部分生活污水混合后 COD 约为 3500mg/L，进入厌氧酸化 - 三相生物流化床处理，最终达到国家《污水综合排放标准》（GB8978-1996）一级排放标准。

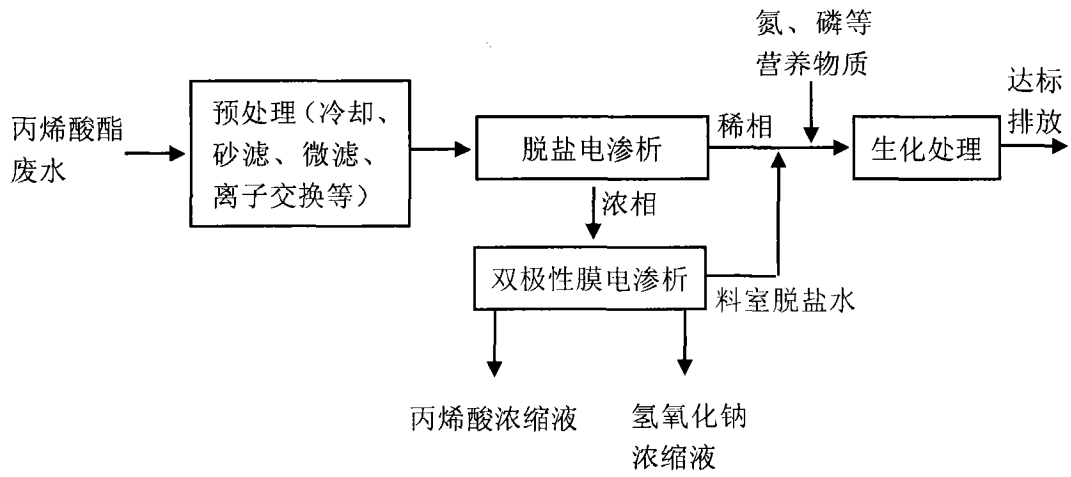


图 1