

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 3 月 13 日 (13.03.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/036804 A1

- (51) 国际专利分类号:
C02F 1/72 (2006.01) C02F 1/52 (2006.01)
C02F 3/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/001000
- (22) 国际申请日: 2013 年 8 月 23 日 (23.08.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210323274.5 2012 年 9 月 4 日 (04.09.2012) CN
- (71) 申请人: 中国石油天然气股份有限公司 (PETROCHINA COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国北京市西城区六铺炕街 6 号金杰, Beijing 100724 (CN)。
- (72) 发明人: 马克存 (MA, Kecun); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。杜龙弟 (DU, Longdi); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。邵正宏 (SHAO, Zhenghong); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。陈刚 (CHEN, Gang); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。李嘉平 (LI, Jiaping); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。刘小健 (LIU, Xiaojian); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。陈福霞 (CHEN, Fuxia); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。王薇 (WANG, Wei); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。王桂芝 (WANG, Guizhi); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。王斯晗 (WANG, Sihan); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Tianjin 100724 (CN)。陈连谱 (CHEN, Lianpu); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。阚双 (KAN, Shuang); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。刘红岩 (LIU, Hongyan); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。刘永和 (LIU, Yonghe); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。

(CN)。马建英 (MA, Jianying); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。郭丽娜 (GUO, Lina); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。刘忠恩 (LIU, Zhongen); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。曾化勇 (ZENG, Huayong); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。

(74) 代理人: 北京市中实友知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHONGSHIYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LIMITED LIABILITY COMPANY); 中国北京市西城区安德路 112 号 1 号楼 108 室, Beijing 100120 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: ACRYLONITRILE AND ITS POLYMERIZATION WASTEWATER TREATMENT METHOD

(54) 发明名称: 一种丙烯腈及其聚合废水的处理方法

(57) Abstract: An acrylonitrile and its polymerization wastewater treatment method comprises the following steps: firstly, subjecting the polymerization wastewater to a coagulation pretreatment; secondly, mixing the polymerization wastewater through a coagulation settlement treatment with the acrylonitrile wastewater and then performing aerobic biological treatment to the mixed wastewater; thirdly, conducting Fenton reagent oxidation pretreatment to the aerobic biological pretreatment effluent, into which hydrogen peroxide and ferrous sulfate are added in 3-5 batches, then after performing second integrated biological treatment to the oxidation effluent the wastewater is discharged with meeting the discharge standard.

(57) 摘要: 一种丙烯腈及其聚合废水的处理方法; 首先, 对聚合废水直接进行混凝预处理; 接着, 将混凝澄清的聚合废水与丙烯腈废水混合, 直接对其进行好氧生物处理; 然后, 对好氧生物预处理出水进行芬顿氧化预处理, 双氧水和硫酸亚铁分 3-5 批次投加, 并对氧化出水进行二级生物综合处理并实现达标排放。



WO 2014/036804 A1

一种丙烯腈及其聚合废水的处理方法

技术领域：

本发明涉及一种腈纶生产过程中所排放的丙烯腈及其聚合废水的处理方法。

背景技术：

丙烯腈是腈纶生产中最基本的原料，目前国内的几个腈纶生产企业都配套建设了丙烯腈生产装置，但是大多数企业基本都将丙烯腈及腈纶装置排放的生产废水集中在一起进行处理。这些废水水量较大，种类较多，组成和水质相差也较大，导致废水的处理效果普遍较差，最终出水的 COD_{Cr} 远远超出 GB 8978-1996 的排放标准。大量的资料表明，由于丙烯腈及其聚合废水中含有的大量难生物降解物质导致丙烯腈及腈纶生产废水难以达标排放。随着国家环保要求的日益严格，丙烯腈和腈纶废水的超标排放问题已成为影响相关企业实现总外排水达标的瓶颈。要解决这个问题，就必须首先解决丙烯腈及其聚合废水的处理难题。

柯小明对不同的工艺或工艺组合分质处理腈纶废水的效果进行了比较，结果表明：纺丝废水、回收废水属于易生物降解废水，采用简单的絮凝、生物处理工艺处理可以达到一级排放标准；聚合废水属于难生物降解废水，采用好氧生物工艺直接处理时， COD_{Cr} 去除率为 51~56%；采用絮凝-好氧生物工艺处理时， COD_{Cr} 去除率有所提高，可达 54~59%；而 A/O 工艺与好氧生化工艺处理效果基本相同，出水 COD_{Cr} 远远超出排放标准，也说明了厌氧水解过程不能分解该污水中不可生物降解的物质。

胡波等采用聚合铝和阳离子型聚丙烯酰胺对聚合污水进行混凝预处

理,预处理后的污水进入生物处理装置进行预处理,出水 COD_{Cr} 为 700~800 mg/L, COD_{Cr} 的总去除率为 30%左右。

中国专利 CN1539766A 公开了一种湿法纺丝腈纶工艺废水的处理方法。该方法采用微电解降解聚合工段废水中的低聚物,经混凝沉降加以分离。聚合工段废水与纺丝及溶剂回收工段的含氰废水混合匀质后经过水解酸化、碳化、硝化和反硝化,曝气后污泥沉降分离排出上清液。从目前的实际应用情况来看,该方法的处理效果并不理想,并没有从根本上解决问题。

中国专利 CN1188743A 公开了一种湿法纺丝腈纶工业综合废水处理工艺。该发明根据腈纶工业废水的水质特点,将废水分为三股:采用混凝气浮法和生物接触氧化法分别处理聚合和纺丝回收废水;经过处理后的上述废水与丙烯腈、氰化钠废水混合进行 A/O 生化脱氮处理。但是经过该工艺处理的腈纶废水并不能达标排放。

中国专利 CN1385380A 公开了一种丙烯腈、腈纶废水的处理方法。该方法对聚合废水采用投加炭黑和粉末活性炭的接触氧化法进行预处理;对纺丝废水采用混凝气浮法进行物化预处理。经过预处理后的废水与其它各股废水混合经过 A/O 法生物氧化及脱氮处理并排放。但是该方法实际只实现了氨氮的达标排放,对 COD_{Cr} 的处理效果并不理想。

邹东雷等采用 Fenton 试剂氧化-微电解-生物接触氧化法处理丙烯腈废水。结果表明,在废水 pH 值为 3 左右、反应时间 2 h 的前提下,双氧水投加量 40 mL/L,二价铁离子质量浓度为 400 mg/L,再经过微电解处理后的出水进入接触氧化阶段。在溶解氧为 4.5 mg/L 左右、水力停留时

间为 10 h、容积负荷 $1.0 \text{ kgCOD}_{\text{Cr}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 左右的条件下,出水 COD_{Cr} 小于 100 mg/L ,可达到国家对丙烯腈废水处理要求的一级标准。但是该方法药剂用量极大,导致处理成本急剧上升。

李锋等采用芬顿氧化法对丙烯腈废水进行了预处理研究,研究结果表明当 AN 质量浓度为 300 mg/L 、 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的投加量分别为 400 mg/L 和 400 mg/L 、反应 pH 为 3,反应时间为 $3 \sim 15 \text{ min}$ 时,AN 去除率达到 80%以上,同时发现 UV 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 对 Fenton 试剂氧化具有良好的协同效应,但是该方法由于药剂用量极大,导致处理成本急剧上升,工业化应用难度较大。

银长新采用 Fenton 流体化床与生物接触氧化法相结合的组合工艺对腈纶污水的生化出水进行了处理研究。该方法在保证进水 COD_{Cr} 稳定在 300 mg/L 左右时,最终出水 COD_{Cr} 全部控制在 100 mg/L 之内。流体化床 Fenton 氧化法是利用 FeOOH 晶体(三价铁在流体化床反应槽中的石英砂担体表面产生的结晶)作为 H_2O_2 的一种催化剂,大幅降低 Fe^{2+} 催化剂的用量,进而降低操作成本与污泥产生量。该方法处理水量大,装置规模庞大,流程长,从而影响了其工业化应用。

蒋进元等采用 Fenton 氧化处理丙烯腈聚合废水,当进水 COD_{Cr} 为 1200 mg/L 时,在 $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为 0.2 mol/L 、 $c(\text{Fe}^{2+})$ 为 28.8 mmol/L 、pH 为 2.5、反应 150 min 的条件下,出水 COD_{Cr} 为 301.6 mg/L 。但是该方法存在药剂用量大、处理成本较高的缺点。

虽然目前丙烯腈及其聚合废水的处理技术众多,但无论是改性生物技术还是内电解与生物技术联合工艺,从应用的情况来看,目前还没有

实现达标排放的先例。从理论上来看，高级氧化技术非常适合于难降解有机物的处理，但是目前的研究方法基本是将其作为生物处理前的预处理手段或者作为经过生物处理后的丙烯腈及腈纶废水的深度处理，这样就存在着药剂消耗量大、处理成本高或者装置规模庞大、投资成本高等缺点，从而限制了该技术的工业化应用。

发明内容

本发明的目的是提供一种高效、低成本的丙烯腈及其聚合废水的处理方法。该方法在混凝和生物预处理过程不需要对废水的 pH 进行调节，从而节省 pH 调节用碱，同时氧化处理过程有极强的针对性，能够最大程度降低 Fenton 氧化试剂的用量，因此能够大幅降低处理成本。

本发明所述的丙烯腈及其聚合废水的处理方法，采用针对性的预处理措施对其进行预处理：首先，在不调节 pH 的情况下，对聚合废水进行混凝预处理，去除其中的悬浮物以及部分 COD_{Cr}；接着将混凝处理后的澄清聚合废水与丙烯腈废水混合，混合废水不需经过 pH 调节，直接进行好氧生物预处理，从而去除其中的可生物降解的 COD_{Cr}；然后采用 Fenton 氧化法对生物预处理出水进行预处理，将废水中剩余的难降解有机物部分彻底氧化去除，部分氧化降解转化为易降解有机物，利于后续的二级生物处理。经过上述处理后的废水最终可单独或其它废水混合后一起进行二级生物处理并达标排放。

下面结合附图 1 详细说明本发明的具体工艺过程，具体分为以下几个步骤：

(1) 不调节聚合废水的 pH，直接对其进行混凝预处理，去除其中

的悬浮物以及部分 COD_{Cr} 。

丙烯腈聚合废水含有大量的悬浮物，呈乳白色混浊状，其 pH 通常在 4~6 之间。通常情况下，对该股废水进行混凝预处理，需要将其 pH 调至 6~9 之间，然而本发明在其混凝预处理过程中，不需要对其进行 pH 调节，而是直接对其进行混凝预处理，处理后的聚合废水呈无色透明状，其中的悬浮物基本得以去除，同时其中的 COD_{Cr} 也能够降低 2%~10%。本发明的混凝处理效果与最佳 pH 条件下的混凝处理效果基本相当，而且能够节省中和 pH 调节用碱，降低处理成本。

所述的聚合废水的 pH 在 4~6 之间。

所述的混凝预处理过程所采用的混凝剂和絮凝剂分别为聚合氯化铝铁和聚丙烯酰胺，其用量分别为 100~400 mg/L 和 1~5 mg/L。

(2) 将混凝预处理后的澄清聚合废水与丙烯腈废水混合匀质后，不需调节 pH 而直接对其进行生物预处理，去除其中的易降解有机物，从而去除其中大部分 COD_{Cr} 。

所述的丙烯腈与聚合混合废水的 pH 在 4~6 之间。

所述的混合废水的生物预处理工艺为好氧生物处理工艺。

所述的好氧生物处理工艺为活性污泥工艺或好氧生物接触氧化工艺，优选好氧生物接触氧化工艺。

通常情况下，本领域的技术人员会调节混合废水的 pH 直至其满足生物处理的需要，一般在 6~9 之间。本发明提出上述异于常理的技术路线是基于以下考虑：丙烯腈及其聚合废水中都含有大量的含氮有机物，经过处理后，这些含氮有机物的氮被转化为氨氮，而氨氮作为碱性物质

会对废水的 pH 起到一定的调节作用。因此，本发明希望能够利用好氧生物预处理过程中产生的氨氮作为 pH 的调节剂，从而节省 pH 调节用碱，节省一定的处理成本。

实际上，在不调节 pH 的情况下，单独对聚合废水进行好氧生物处理时，其出水的 pH 会显著下降。因此，为了维持生物反应器的正常运行，通常需要将进水的 pH 调节至 9~11 的范围内，或者在不调节 pH 的情况下，不断地向生物反应器中补充碱度。同时，在不调节 pH 的情况下，丙烯腈废水单独进行好氧生物处理时，其出水 pH 会显著上升，甚至难以保证生物反应器的正常运转。因此，需要不断地向丙烯腈废水中加酸对 pH 进行调节。

因此，本发明为了解决上述存在的问题，将混凝后的澄清聚合废水与丙烯腈废水混合匀质，在不调节 pH 的情况下，直接对混合废水进行好氧生物预处理。

混合废水在好氧生物处理过程中，含氰化合物的氮在微生物的作用下转化为氨氮，这部分氨氮作为 pH 调节剂对废水的 pH 进行调节，使之恰好能够满足 pH 调节的需求，维持好氧生物反应器的正常运行，同时保证出水的 pH 在 6~9 之间。

所述的好氧活性污泥工艺、好氧生物接触氧化工艺的停留时间为 10~30 h，最佳停留时间为 15~25 h，其它操作条件为常规工艺条件。若停留时间过短时，难以保证 COD_{Cr} 的去除效果；反之，若停留时间过长，废水中的氨氮发生硝化反应，会造成反应器中废水的 pH 下降，进而会导致该过程难以正常运转。

本发明所述的好氧生物预处理过程，能够节省大量的 pH 调节用碱。同时，经过本发明所述的好氧生物预处理过程处理后，混合废水中的易降解有机物基本得以去除， COD_{Cr} 可降至 500 mg/L 左右， COD_{Cr} 去除率可达 60% 以上，因此该过程能够降低后续 Fenton 氧化工艺的药剂用量，从而节省处理成本。

(3) 对生物预处理的澄清出水进行 Fenton 氧化预处理，氧化出水经中和、絮凝处理后，完成其预处理过程。

所述的 Fenton 氧化工艺可以是常规 Fenton 氧化工艺，也可以是改性 Fenton 氧化工艺。优选工艺为常规 Fenton 氧化工艺。

所述的常规 Fenton 氧化过程可连续进行，也可间歇进行。氧化过程中，首先采用硫酸或回流的酸性氧化出水将生物预处理的澄清出水的 pH 调节至 3~6，然后分 2~5 批次投加双氧水和硫酸亚铁，双氧水和硫酸亚铁的总用量分别为 400~800 mg/L 和 350~1000 mg/L，总反应时间为 2~4 h，采用鼓风曝气或机械搅拌的方式进行混合。

氧化出水部分回流用于氧化进水的 pH 调节，回流体积比为 5%~30%，最佳回流体积比为 10~15%，其余氧化出水则进行中和、絮凝处理。

所述的酸性氧化出水中和过程所用的中和剂为氢氧化钠溶液、氢氧化钙溶液或者为湿式氧化处理后的乙烯废碱液，首选为湿式氧化处理后的乙烯废碱液，达到以废治废的目的。

所述的氧化出水絮凝过程的絮凝剂为聚丙烯酰胺溶液，其用量为 3~10 mg/L，其最佳用量为 5~8 mg/L。

经过该过程处理后，出水 COD_{Cr} 可降至 200 mg/L 以下，该过程的 COD_{Cr} 去除率可达 60% 以上，同时，该过程还可将剩余的难生物降解有机物部分氧化或降解为生物易降解有机物，提高废水的可生物降解性，为后续的二级生物综合处理创造有利条件。

(4) 依次经过步骤 (1)、(2) 和 (3) 处理后的废水，可以单独或者与其它废水混合后一起进行二级生物综合处理，并实现达标排放。

所述的二级生物处理工艺宜采用具有脱氮功能的生物处理工艺，如 A/O 工艺、同步硝化反硝化工艺、短程生物脱氮工艺或曝气生物滤池工艺。

附图说明

图 1 为丙烯腈和聚合废水的处理工艺流程图。

其中:1 聚合废水混凝澄清池，2 丙烯腈与聚合废水好氧生物处理池（包括二沉池），3 Fenton 氧化反应器，4 中和池，5 混凝澄清池，6 二级生物处理池。

具体实施方式

本发明所述的丙烯腈和聚合废水的处理方法所用的设备是由聚合废水混凝澄清池 1、丙烯腈与聚合废水好氧生物处理池（包括二沉池）2、Fenton 氧化反应器 3、中和池 4、混凝澄清池 5、二级生物处理池 6 依次串连组成。

实施例 1~7:

采用本发明所阐述的方法对聚合废水进行混凝预处理，工艺条件及处理效果如表 1 所示：

表 1 聚合废水混凝预处理效果

实施 例	混凝剂 和絮凝剂	用量 (mg/L)	pH		COD _{Cr} (mg/L)		COD _{Cr} 去 除率(%)
			混凝前	混凝后	进水	出水	
1	聚合氯化铝铁	100	4.5	4.4	1333	1287	3.5
	聚丙烯酰胺	1					
2	聚合氯化铝铁	100	6.8	6.4	1569	1490	5.0
	聚丙烯酰胺	3					
3	聚合氯化铝铁	100	4.5	4.4	1569	1490	5.0
	聚丙烯酰胺	5					
4	聚合氯化铝铁	400	6.8	6.3	1248	1176	5.8
	聚丙烯酰胺	1					
5	聚合氯化铝铁	400	4.5	4.4	1248	1176	5.8
	聚丙烯酰胺	3					
6	聚合氯化铝铁	300	4.8	4.4	1375	1258	8.5
	聚丙烯酰胺	1					
7	聚合氯化铝铁	300	4.8	4.4	1375	1249	9.2
	聚丙烯酰胺	3					

本阶段的主要目的是去除聚合废水中的悬浮物和部分溶解性的 COD_{Cr}。经过混凝处理的聚合废水呈无色透明状，废水中的悬浮物基本得以去除，COD_{Cr} 去除率变化幅度不大。因此，上述实施例的结果说明了本发明所述的混凝处理过程是可行的。

实施例 8~15:

采用本发明所阐述方法对聚合废水进行混凝预处理，然后将澄清的混凝预处理出水与丙烯腈废水按废水实际排放量的比例（体积比一般为 7:1~10:1 之间）混合，然后采用好氧生物接触氧化工艺对混合废水进行预处理。除特殊说明之外，其它工艺条件均为常规工艺条件。具体处理效果如表 2 所示：

表 2 丙烯腈和聚合混合废水的生物预处理效果

实施 例	丙烯腈废水:聚 合废水(V:V)	HRT(h)	pH		COD _{Cr} (mg/L)		COD _{Cr} 去 除率(%)
			进水	出水	进水	出水	
8	1:7	10	4.96	7.59	1175	448	61.9
9	1:7	20	4.96	7.91	1175	434	63.1

10	1:7	30	4.96	7.80	1175	428	63.6
11	1:7	20	6.82	8.86	1175	451	61.6
12	1:10	10	4.64	7.52	1370	532	61.2
13	1:10	20	4.64	7.71	1370	516	62.3
14	1:10	30	4.64	7.56	1370	516	62.3
15	1:10	20	7.01	8.96	1370	527	61.5

生物预处理的主要功能是去除丙烯腈和聚合混合废水中的易降解有机物，降低后续高级氧化过程的处理负荷。生物预处理对丙烯腈和聚合混合废水的 COD_{Cr} 去除率均在 60% 以上，但是废水中的氨氮含量有所升高，一般由 30~50 mg/L 升高至 70~100 mg/L。这主要是由于废水中含氰化物水解生成氨氮造成的，不会对后续处理过程造成不利影响。

实施例 16~24:

首先采用本发明所提供的方法对聚合废水进行混凝预处理，然后将澄清的混凝出水与丙烯腈废水混合，按照本发明所述的方法对其进行生物预处理。生化预处理出水采用回流的酸性氧化出水对 pH 进行调节，然后进行 Fenton 氧化，氧化出水经湿式氧化处理后的乙烯废碱液中和，并添加 5 mg/L 的聚丙烯酰胺进行混凝处理。

试验过程中，双氧水和硫酸亚铁分三段连续加药，各段加药量依次为总量的 50%、30% 和 20%。氧化过程的主要工艺条件及处理效果如表 3 所示：

表 3 常规 Fenton 氧化法对丙烯腈和聚合废水的生物预处理出水的处理效果

实施 例	Fenton 氧化主要工艺条件			加药量 (mg/L)		COD_{Cr} (mg/L)		COD_{Cr} 去 除率(%)
	pH	温度 (°C)	反应时间 (h)	双氧水	硫酸亚 铁	进水	出水	
16	3	20	4	800	650	516	176	65.8
17	3	30	3	800	650	516	153	70.4
18	3	60	2	800	650	516	109	78.9
19	5.5	20	4	800	650	516	190	63.1
20	5.5	30	3	800	650	516	156	69.7

21	5.5	60	2	800	650	516	138	73.3
22	4.3	30	2	600	900	516	158	69.4
23	4.3	30	2	430	900	419	143	65.9
24	4.3	30	2	690	740	448	143	68.1

实施例 25:

将实施例 19 的处理出水与经过混凝处理的腈纶纺丝装置废水和回收装置废水按实际排放量之比混合, 配置混合污水, 作为二级生物处理装置进水。二级生物处理采用常规 A-O 工艺对混合污水进行处理, 最终的处理结果为: 当进水 COD_{Cr} 和氨氮浓度分别为 212 mg/L 和 75 mg/L 时, 处理出水 COD_{Cr} 和氨氮浓度分别在 78~94 mg/L 和 7.5~14.4 mg/L 范围内; 当进水 COD_{Cr} 和氨氮浓度分别为 183 mg/L 和 71 mg/L 时, 处理出水 COD_{Cr} 和氨氮浓度分别在 71~95 mg/L 和 6.8~14.6 mg/L 范围内, 全部满足 GB 8978-1996 一级排放标准。

工业实用性

本发明提出的丙烯腈和聚合废水的处理方法, 具有以下特点和优点:

1. 本发明在混凝和生物预处理过程中不需要调节聚合废水的 pH, 同时, 在生物处理过程中, 利用该过程中产生的氨氮作为 pH 调节剂对混合废水的 pH 进行调节使之满足生物处理的需要。因此, 与现有处理工艺相比, 能够节省混凝和生物预处理过程中的 pH 调节用碱费用, 从而降低了处理成本。

2. 本发明采用的混凝、生物和 Fenton 氧化工艺分别去除废水中的悬浮物、易生物降解有机物和部分难生物降解有机物, 各预处理单元针对性极强, 衔接合理, 效果显著。

3. 本发明的 Fenton 氧化是生物预处理和综合生物处理过程的中间处理过程，其处理对象仅是废水中的部分难生物降解有机物。因此，与将其作为直接预处理的方法相比，显著地降低了 Fenton 氧化过程的处理负荷，从而大幅降低了处理成本；与将其作为处理腈纶废水的生化出水的方法相比，减少了处理水量，从而减小了装置规模，节省了投资成本。

4. 本发明所选用的处理工艺过程都是成熟可靠的工艺，操作简单，运行稳定、易于控制，且经济有效。

权 利 要 求

1. 一种丙烯腈及其聚合废水的处理方法，其特征在于：

(1) 不调节聚合废水的 pH 而直接对其进行混凝预处理；

所述的聚合废水的 pH 在 4~6 之间；

所述的混凝预处理的混凝剂和絮凝剂分别为聚合氯化铝铁和聚丙烯酰胺，其用量分别为 100~400 mg/L 和 1~5 mg/L；

(2) 混凝澄清的聚合废水与丙烯腈废水混合匀质后，不需调节混合废水的 pH 而直接对其进行生物预处理；

所述的丙烯腈与聚合混合废水的 pH 在 4~6 之间；

所述的混合废水的生物预处理工艺为好氧生物处理工艺；

(3) 对生物预处理的澄清出水进行 Fenton 氧化预处理：采用硫酸或回流的酸性氧化出水将生物预处理的澄清出水的 pH 调节至 3~6，然后分 2~5 批次投加双氧水和硫酸亚铁，双氧水和硫酸亚铁总用量分别为 400~800 mg/L 和 350~1000 mg/L，总反应时间为 2~4 h，采用鼓风曝气或机械搅拌的方式进行混合；酸性氧化出水部分回流用于调节生物预处理出水的 pH，回流体积比为 5~30%，其余部分则进行中和、絮凝处理；絮凝剂为聚丙烯酰胺，其用量为 3~10 mg/L；

(4) 絮凝澄清的氧化出水单独或与其它废水混合后进行二级生物综合处理并实现达标排放。

2. 根据权利要求 1 所述的丙烯腈及其聚合废水的处理方法，其特征在于：步骤 (2) 所述的好氧生物处理工艺为好氧活性污泥工艺或好氧生物接触氧化工艺。

3. 根据权利要求 2 所述的丙烯腈及其聚合废水的处理方法, 其特征在于: 所述的好氧活性污泥工艺、好氧生物接触氧化工艺的水力停留时间为 10~30 h。

4. 根据权利要求 2 所述的丙烯腈及其聚合废水的处理方法, 其特征在于: 好氧活性污泥工艺、好氧生物接触氧化工艺的停留时间为 15~25 h。

5. 根据权利要求 1 所述的丙烯腈及其聚合废水的处理方法, 其特征在于: 所述的生物预处理出水的 pH 在 6~9 之间。

6. 根据权利要求 1 所述的丙烯腈及其聚合废水的处理方法, 其特征在于: 所述氧化出水的回流体积比为 10~15%。

7. 根据权利要求 1 所述的丙烯腈及其聚合废水的处理方法, 其特征在于: 步骤(3)所述的中和用碱为氢氧化钠溶液、氢氧化钙溶液或者为湿式氧化处理后的乙烯废碱液。

8. 根据权利要求 1 所述的丙烯腈及其聚合废水的处理方法, 其特征在于: 步骤(3)所述的絮凝剂为聚丙烯酰胺, 其用量为 5~8 mg/L。

9. 根据权利要求 1 所述的丙烯腈及其聚合废水的处理方法, 其特征在于: 步骤(4)所述的二级生物处理工艺为 A/O 工艺、同步硝化反硝化工艺、短程生物脱氮工艺或曝气生物滤池工艺。

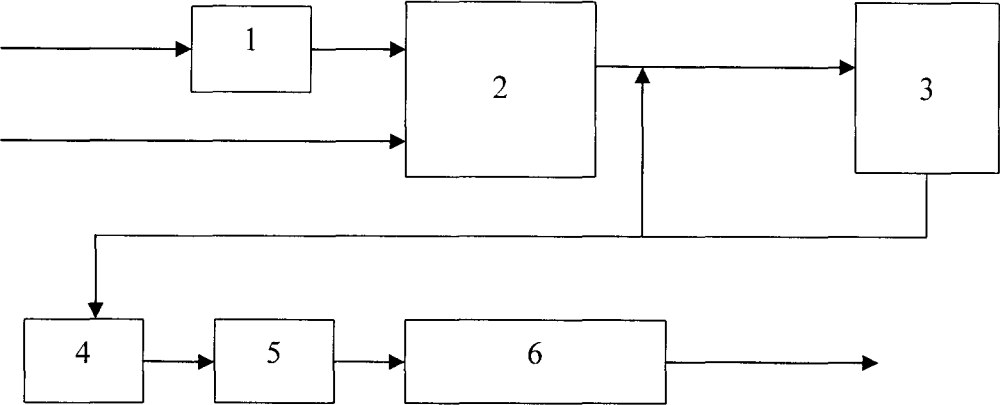


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/001000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C02F 1, C02F 3

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, WPI, CNPAT, CNKI, Elsevier Science: polymerization, production, chemical oxidation, acrylonitrile, acrylon, carbacryl, ventox, vinylcyanide, acrylic, fenton, wastewater, waste water, treatment, treating, coagul+, floccul+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102295382 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.), 28 December 2011 (28.12.2011), claims 1 and 2	1-9
A	CN 102432134 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.), 02 May 2012 (02.05.2012), the whole document	1-9
A	US 2004/0217062 A1 (MTSUBISHI CHEM CORP. et al.), 04 November 2004 (04.11.2004), the whole document	1-9
A	ZHANG, Peicun et al., Research on Chemical Oxidation Pretreatment of Acrylonitrile Wastewater, QILU PETROCHEMICAL TECHNOLOGY, June 2011, vol. 39, no. 2, pages 127-130, ISSN 1009-9859	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 October 2013 (28.10.2013)	Date of mailing of the international search report 28 November 2013 (28.11.2013)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer CAO, Meng Telephone No.: (86-10) 62084995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2013/001000

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102295382 A	28.12.2011	CN 102295382 B	27.02.2013
CN 102432134 A	02.05.2012	CN 102432134 B	01.05.2013
US 2004/0217062 A1	04.11.2004	WO 03045850 A1	05.06.2003
		AU 2002349436 A1	10.06.2003
		JP 2003225676 A	12.08.2003
		JP 4122207 B	23.07.2008
		US 6936177 B2	30.08.2005
		CN 1615276 A	11.05.2005
		CN 1314603 C	09.05.2007
		TWI 262175 B	21.09.2006
		TW 200300406 A	01.06.2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/001000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 1/72 (2006.01) i

C02F 3/00 (2006.01) i

C02F 1/52 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2013/001000

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C02F1, C02F3

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

EPODOC, WPI, CNPAT, CNKI, Elsevier Science: 丙烯腈, 腈纶, 废水, 污水, 聚合, 生产, 混凝, 絮凝, 凝, 芬顿, 化学氧化, acrylonitrile, acrylon, carbacryl, ventox, vinylcyanide, acrylic, fenton, wastewater, waste water, treatment, treating, coagul+, floccul+,

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 102295382 A (中国石油化工股份有限公司 等) 28.12 月 2011 (28.12.2011) 权利要求 1、2	1-9
A	CN 102432134 A (中国石油化工股份有限公司 等) 02.5 月 2012 (02.05.2012) 全文	1-9
A	US2004/0217062 A1 (MITSUBISHI CHEM CORP 等) 04.11 月 2004 (04.11.2004) 全文	1-9
A	张沛存 等. 丙烯腈废水化学氧化预处理研究. 齐鲁石油化工. 6 月 2011, 第 39 卷, 第 2 期, 第 127~130 页, ISSN 1009-9859	1-9



其余文件在 C 栏的续页中列出。



见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

28.10 月 2013 (28.10.2013)

国际检索报告邮寄日期

28.11 月 2013 (28.11.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

曹梦

电话号码: (86-10) 62084995

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/001000

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 102295382 A	28.12.2011	CN 102295382 B	27.02.2013
CN 102432134 A	02.05.2012	CN 102432134 B	01.05.2013
US2004/0217062 A1	04.11.2004	WO 03045850 A1	05.06.2003
		AU 2002349436 A1	10.06.2003
		JP 2003225676 A	12.08.2003
		JP 4122207 B	23.07.2008
		US 6936177 B2	30.08.2005
		CN 1615276 A	11.05.2005
		CN 1314603 C	09.05.2007
		TWI 262175 B	21.09.2006
		TW 200300406 A	01.06.2003

A. 主题的分类

C02F 1/72 (2006.01) i

C02F 3/00 (2006.01) i

C02F 1/52 (2006.01) i