



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107162300 A

(43)申请公布日 2017.09.15

(21)申请号 201710321562.X

(22)申请日 2017.05.09

(71)申请人 北京国电富通科技发展有限责任公司

地址 100070 北京市丰台区南四环西路188号六区14楼

(72)发明人 滕济林 李若征 张旭辉 田颖 赵崇 李惠宇 苗文华 刘晓宇 李星伟

(74)专利代理机构 北京恩赫律师事务所 11469 代理人 刘守宪 赵文成

(51)Int. Cl.

C02F 9/10(2006.01)

C02F 101/12(2006.01)

C02F 101/30(2006.01)

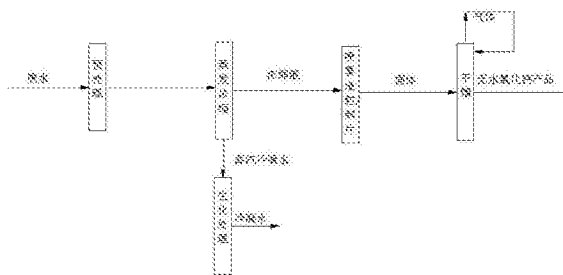
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的方法

(57)摘要

本发明涉及一种高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的方法,属于废水与废碱液处理领域。所述高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的方法包括:步骤1:废水预处理:沉降过滤,除掉固体悬浮物;步骤2:进入蒸发器一定温度浓缩至氯化钙质量百分比为45%-70%;步骤3:将步骤2中浓缩液制成具有一定形状的固体;步骤4:将步骤3中固体放入干馏炉,300-700℃处理30-300min。本发明不仅工艺简单、成本低廉,制备的产品中,无水氯化钙含量在94%以上,二水氯化钙含量在74%以上,有机物除率达到99%以上。



1. 一种高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的方法,其特征在于,包括:

步骤1:废水预处理:沉降过滤,除掉固体悬浮物;

步骤2:进入蒸发器一定温度浓缩至氯化钙质量百分比为45%-70%;

步骤3:将步骤2中浓缩液制成具有一定形状的固体;

步骤4:将步骤3中固体放入干馏炉,300-700℃处理30-300min。

2. 根据权利要求1所述的高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的方法,其特征在于,还包括步骤5:将步骤4处理后的固体加入一定比例水中,搅拌,过滤,得到氯化钙溶液,氯化钙溶液造粒或制片。

3. 根据权利要求1所述的高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的方法,其特征在于,所述步骤2中,蒸发温度为115-140℃。

4. 根据权利要求1所述的高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的方法,其特征在于,所述步骤3中,制成具有一定形状的固体为:氯化钙浓缩液制片,片状氯化钙烘干至含量的85%-95%,制得片状氯化钙;

或氯化钙浓缩液喷雾造粒,粒状氯化钙烘干至含量的85%-95%,制得粒状氯化钙;

或添加一定比例的无机添加剂使其与氯化钙浓缩液混合,搅拌均匀得到粉料或通过成型机制得块状物料。

5. 根据权利要求4所述的高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的方法,其特征在于,所述无机添加剂为碳粉、吸水剂、粉煤灰和沙子中一种或者几种。

6. 根据权利要求4所述的高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的方法,其特征在于,所述浓缩液与无机添加剂的比例范围1:0.6-4,单位是mL:g。

7. 根据权利要求1所述的高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的方法,其特征在于,所述步骤4中,干馏炉中为隔氧、通空气、通富氧空气或通入二氧化碳气体处理。

8. 根据权利要求2所述的高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的方法,其特征在于,所述步骤5中,固体与水的比例为1:0.45-1.3。

9. 根据权利要求2所述的高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的方法,其特征在于,所述步骤5中,造粒的进风温度为300-400℃。

10. 根据权利要求1至9任一所述的高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的方法,其特征在于,所述废水COD含量为大于1000mg/L,氯化钙含量为大于10g/L,其它离子总和小于5g/L。

高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种回收氯化钙的方法,具体涉及一种高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的方法,属于废水与废碱液处理领域。

背景技术

[0002] 含盐废水的排放带来十分严重的环境污染,特别是工业含盐废水,除受到本身高浓度盐的限制外,还含有大量的有毒难降解有机物。这些高盐高有机物废水,如果直接排放,会造成严重污染,目前正日益受到国内外的关注,对于这些难降解工业废水最好能在工业企业内的无水处理站得到单独处理。

[0003] 例如,环氧氯丙烷(简称ECH)是一种重要的化工原料,被广泛应用于生产环氧树脂、合成甘油、氯醇橡胶等精细化工产品。然而伴随着环氧氯丙烷的生产,将产生大量废水。在生产过程中每吨产品由皂化工序排出废水约50-80t,废水水质复杂,碱度大,含Ca(OH)₂悬浮物的质量分数为1%~2%,化学需氧量(COD)的质量浓度为1500-5000mg/L,Cl⁻的质量分数为1.5%-2.5%,还含有少量有机氯化物,具有较强的生物毒性。

[0004] 电渗析不仅投资大、运行费用高,产水无法满足回用标准。正渗透工艺复杂,技术不成熟且能耗高。传统蒸发浓缩+造粒/制片会产生含大量有机物的氯化钙,属于危险废弃物。采用活性炭吸附作为预处理去除有机物,炭耗量巨大,并且会产生新的危废。而且有机物也无法完全去除,最终的氯化钙仍不达标。生化 and 高级氧化方法针对这类高盐废水效率过低,活性炭吸附则耗量过大,同时吸附后的活性炭也需要做危废处置,成本高昂。由于氯化钙溶解度非常大,溶液过于粘稠等特性,不能直接用结晶的方法生产,需浓缩至一定浓度,采用造粒/制片生产无水或二水氯化钙。而这样生产的产品无法满足工业标准,并且高有机物会严重污染环境。

[0005] 传统氯化钙生产工艺见图1所示:浓缩后直接造粒或制片会造成有机物进入氯化钙,形成危废。

发明内容

[0006] 为解决现有高有机物氯化钙废水具有较强的生物毒性,造成的环境污染、资源浪费等问题,本发明提供一种高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的方法。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明提供技术方案如下:

[0008] 一种高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的方法,包括:

[0009] 步骤1:废水预处理:沉降过滤,除掉固体悬浮物;

[0010] 步骤2:进入蒸发器一定温度浓缩至氯化钙质量百分比为45%-70%;

[0011] 步骤3:将步骤2中浓缩液制成具有一定形状的固体;

[0012] 步骤4:将步骤3中固体放入干馏炉,300-700℃处理30-300min。

[0013] 进一步的,还包括步骤5:将步骤4处理后的固体加入一定比例水中,搅拌,过滤,得到氯化钙溶液,氯化钙溶液造粒或制片,可直接作为产品出售;也可是干馏后的物质直接作

为产品进行出售。

[0014] 进一步的,所述步骤2中,蒸发温度为115-140℃;所述蒸汽冷凝水用于生化处理。

[0015] 进一步的,所述步骤3中,制成具有一定形状的固体为:氯化钙浓缩液制片,片状氯化钙烘干至含量的85%-95%,制得片状氯化钙;

[0016] 或氯化钙浓缩液喷雾造粒,粒状氯化钙烘干至含量的85%-95%,制得粒状氯化钙;

[0017] 或添加一定比例的无机添加剂使其与氯化钙浓缩液混合,搅拌均匀得到粉料或通过成型机制得块状物料。

[0018] 优选的,所述无机添加剂为碳粉、吸水剂、粉煤灰和沙子中一种或者几种;所述浓缩液与无机添加剂的比例范围1:0.6-4,单位是mL:g。无机添加剂含量过多造成能耗高成本高,过低时成型效果不好,干馏过程粘壁现象严重。

[0019] 进一步的,所述步骤4中,所述干馏炉中为隔氧、通空气、通富氧空气或通入二氧化碳气体处理。干馏温度控制在一定范围内,这是由于过高的干馏温度能耗高,同时会在干馏过程中产生粘壁现象;而干馏温度过低会导致有机物脱除率低的问题。当干馏温度低于该温度范围有机物脱除率低于40%。所述干馏过程中产生的可燃性气体可回用于干馏炉加热。

[0020] 进一步的,所述步骤4中,干馏温度为400-550℃,处理时间为60min-200min。

[0021] 进一步的,所述步骤5中,固体与水的比例为1:0.45-1.3;所述步骤5中,造粒的进风温度为300-400℃。小于该温度产品含水不合格,大于该温度能耗高。

[0022] 进一步的,所述废水COD含量为大于1000mg/L,氯化钙含量为大于10g/L,其它离子总和小于5g/L,只要满足该条件的所有废水,均可使用该方法进行处理,得到高纯度的氯化钙。

[0023] 本发明提供了一种高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的方法,具有以下有益效果:

[0024] 1) 吨盐处理成本低,同高温焚烧、化学处理方法比较,成本可大幅度降低;

[0025] 2) 通过干馏除去有机物,有机物去除率达到99%以上;

[0026] 3) 干馏后物料可制成高纯无水或二水氯化钙产品;

[0027] 4) 低温干馏,尾气处理量小,节能效果显著,对设备腐蚀性显著降低;

[0028] 5) 工艺过程实现无害化处理,无危、废二次排放。

附图说明

[0029] 图1是现有技术中废水处理过程中氯化钙的生产过程;

[0030] 图2是本发明实施例1高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的工艺流程图;

[0031] 图3是本发明实施例5高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的工艺流程图。

具体实施方式

[0032] 为使本发明要解决的技术问题、技术方案和优点更加清楚,下面将结合具体附图及具体实施例进行详细描述。

[0033] 以下结合具体实施例对上述方案做进一步说明。应理解,这些实施例是用于说明

本发明而限于限制本发明的范围。实施例中采用的实施条件可以根据具体厂家的条件做进一步调整,未注明的实施条件通常为常规实验中的条件。

[0034] 下述实施例中所用的材料、试剂等,均可从商业途径得到。

[0035] 本发明提供一种新高盐高有机物废水中分离回收氯化钙的方法,具体物质用量及实验过程参见下述实施例。

[0036] 实施例1:

[0037] 环氧氯丙烷生产废水,其中COD含量1000mg/L、氯化钙含量10g/L,其中分离回收氯化钙的工艺流程见图2,包括:

[0038] 步骤1:环氧氯丙烷废水沉降过滤,除掉固体悬浮物;

[0039] 步骤2:进入蒸发器120℃减压蒸发浓缩至氯化钙质量百分比为48%;蒸汽冷凝水可用于生化处理;

[0040] 步骤3:将步骤2中的氯化钙浓缩液喷雾造粒,粒状氯化钙烘干至含量的90%,制得粒状氯化钙;

[0041] 步骤4:将步骤3中粒状氯化钙放入干馏炉,700℃通富氧空气处理60min;干馏过程中产生的可燃性气体可回用于加热干馏炉。

[0042] 得到的产品为无水氯化钙,其中氯化钙含量为95%,有机物含量为0.0025%。

[0043] 实施例2:

[0044] 赖氨酸厂草甘膦车间的工业废水,其中COD含量3000mg/L、氯化钙含量70g/L的废水,其中分离回收氯化钙的方法,包括:

[0045] 步骤1:环氧氯丙烷废水沉降过滤,除掉固体悬浮物;

[0046] 步骤2:进入蒸发器140℃浓缩至氯化钙质量百分比为70%;

[0047] 步骤3:将步骤2中的氯化钙浓缩液制片,片状氯化钙烘干至含量的90%,制得片状氯化钙;

[0048] 步骤4:将步骤3中片状氯化钙放入干馏炉,300℃通空气处理300min;

[0049] 步骤5:将步骤4处理后的固体加入质量比为1:0.45的水,搅拌,过滤,得到氯化钙溶液;

[0050] 步骤6:氯化钙溶液制片,得到的产品为二水氯化钙,其中氯化钙含量为74%,有机物含量为0.0045%。

[0051] 实施例3:

[0052] 环氧氯丙烷生产废水,其中COD含量10000mg/L、氯化钙含量150g/L的废水,其中分离回收氯化钙的方法,包括:

[0053] 步骤1:环氧氯丙烷废水沉降过滤,除掉固体悬浮物;

[0054] 步骤2:进入蒸发器115℃减压蒸发浓缩至氯化钙质量百分比为45%;

[0055] 步骤3:将步骤2中的氯化钙浓缩液喷雾造粒,粒状氯化钙烘干至含量的95%,制得粒状氯化钙;

[0056] 步骤4:将步骤3中粒状氯化钙放入干馏炉,400℃隔氧处理200min;

[0057] 步骤5:将步骤4处理后的固体加入质量比为1:1.3的水,搅拌,过滤,得到氯化钙溶液;

[0058] 步骤6:氯化钙溶液喷雾造粒,造粒的进风温度为300℃,得到的产品为无水氯化

钙,其中氯化钙含量为94%,有机物含量为0.0042%。

[0059] 实施例4:

[0060] 环氧氯丙烷生产废水,其中COD含量45000mg/L、氯化钙含量120g/L的废水,其中分离回收氯化钙的方法,包括:

[0061] 步骤1:环氧氯丙烷废水沉降过滤,除掉固体悬浮物;

[0062] 步骤2:进入蒸发器135℃减压蒸发浓缩至氯化钙质量百分比为68%;

[0063] 步骤3:加入与上述浓缩液0.6:1(g:mL)的碳粉和粉煤灰后,搅拌均匀得到粉料;

[0064] 步骤4:将步骤3中粉料放入干馏炉,550℃通入二氧化碳气体处理60min;

[0065] 步骤5:将步骤4处理后的固体加入质量比为1:1.1的水,搅拌,过滤,得到氯化钙溶液;

[0066] 步骤6:氯化钙溶液喷雾造粒,造粒的进风温度为350℃,得到的产品为无水氯化钙,其中氯化钙含量为94.5%,有机物含量为0.0038%。

[0067] 实施例5:

[0068] 环氧氯丙烷生产废水,其中COD含量5000mg/L、氯化钙含量100g/L的废水,其中分离回收氯化钙的工艺流程见图3,包括:

[0069] 步骤1:环氧氯丙烷废水沉降过滤,除掉固体悬浮物;

[0070] 步骤2:进入蒸发器140℃浓缩至氯化钙质量百分比为70%;

[0071] 步骤3:加入与上述浓缩液4:1(g:mL)的碳粉后,搅拌均匀后通过成型机成型,制得块状物料;

[0072] 步骤4:将步骤3中块状物料放入干馏炉,550℃隔氧处理30min;

[0073] 步骤5:将步骤4处理后的固体加入质量比为1:1.2的水,搅拌,过滤,得到氯化钙溶液;

[0074] 步骤6:氯化钙溶液喷雾造粒,造粒的进风温度为400℃,得到的产品中氯化钙含量为95%,有机物含量为0.0047%。

[0075] 表1为氯化钙产品的执行标准,其中造粒得到的为无水氯化钙一级品含量大于94%,制片得到的是二水氯化钙,一般含量大于74%即可,产品中有机物含量低于0.005%。证明本发明的方法回收的氯化钙产品含量符合国家标准,可直接作为商品出售。

[0076] 表1

[0077]

项目	指标				
	无水氯化钙		二水氯化钙		
	I型	II型	I型	II型	
氯化钙含量, w/%	≥	94.0	90.0	77.0	74.0
总碱金属氯化物(以NaCl计), w/%	≤	5.0		5.0	

[0078] 所举的实验仅是本发明的较佳的实例,并不用于限定本发明的保护范围。应当指

出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明所述原理的前提下,还可以作出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

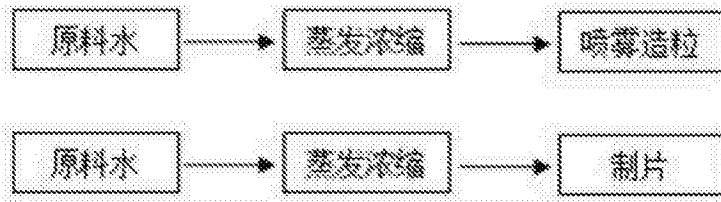


图1

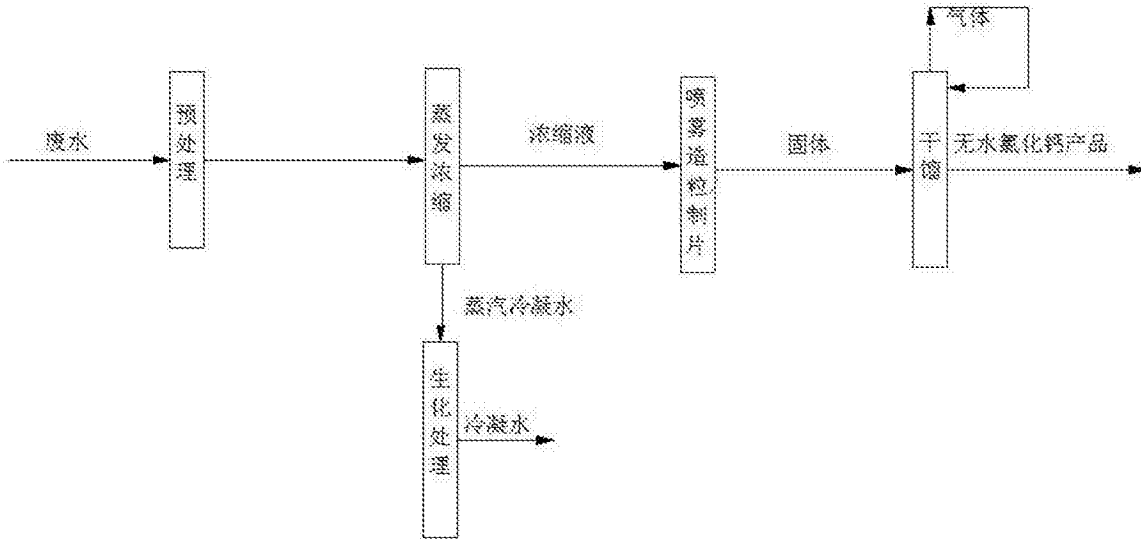


图2

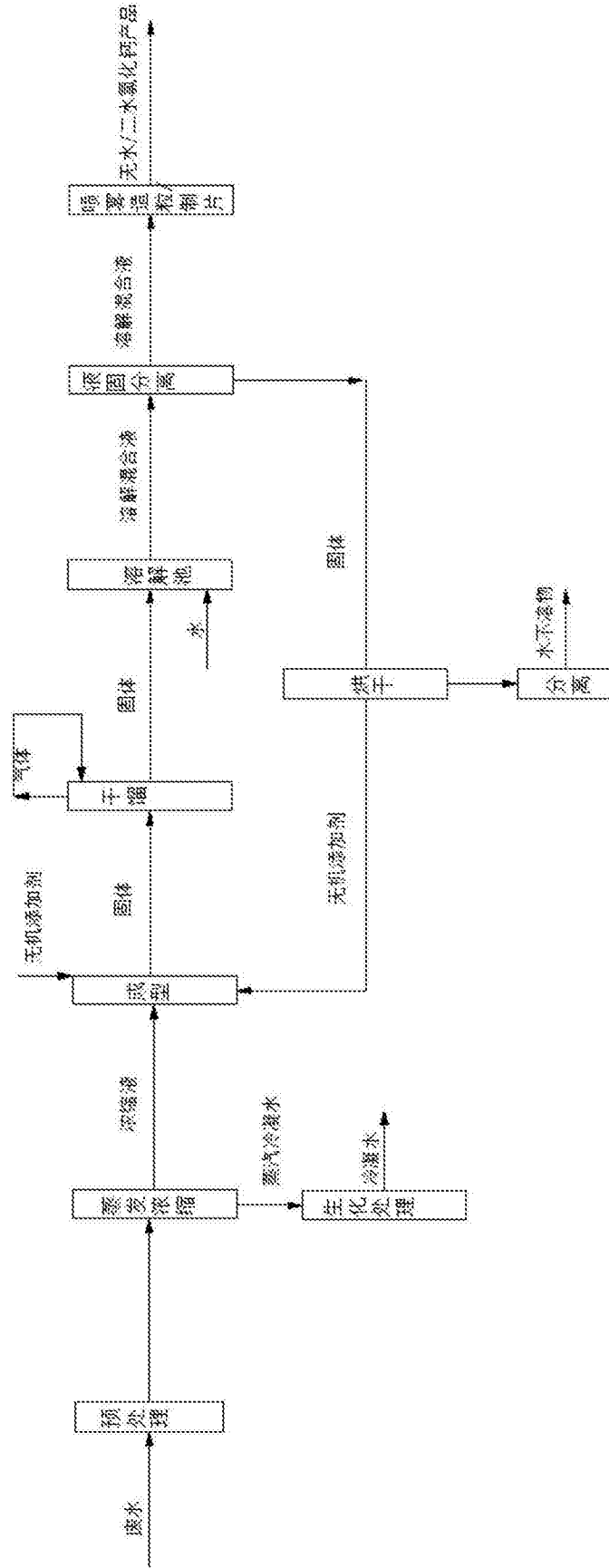


图3