

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102001794 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 201010566928. 8

集成新技术. 《现代化工》. 2007, 第 27 卷 (第增刊(2)期),

(22) 申请日 2010. 11. 30

审查员 王华

(73) 专利权人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路 130 号

专利权人 河南省华昌高新技术有限公司

(72) 发明人 寇正福 李新军 李敬 王伟

徐建刚 刘坐镇

(51) Int. Cl.

C02F 9/14 (2006. 01)

C02F 1/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101439888 A, 2009. 05. 27,

GB 2391227 A, 2004. 02. 04,

CN 101117258 A, 2008. 02. 06,

李盛姬等. 高浓废水资源化处理与水回用的膜

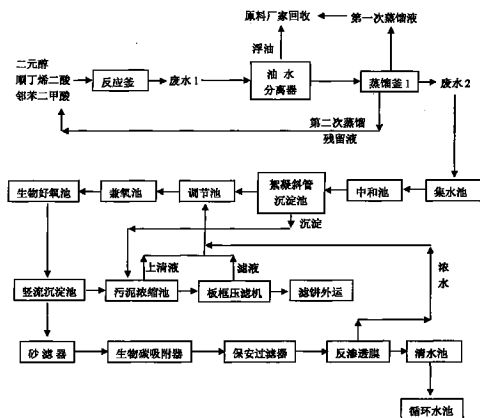
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种不饱和聚酯树脂生产废水处理方法

(57) 摘要

本发明属工业废水处理技术领域, 涉及一种不饱和聚酯树脂生产废水的处理方法, 其特征在于: 油水分离除去浮油后的水溶液, 利用两次蒸馏技术, 基本上把废水与二元醇酸分开, 第二次蒸馏残留液在不饱和聚酯树脂生产工艺中回用; 第二次蒸馏液经集水池 - 中和池 - 絮凝沉淀池 - 调节池预处理; 再经过兼氧池 - 接触氧化池生化处理, 竖流沉降、砂滤和活性炭吸附物理处理, 和超滤膜 - 反渗透双膜系统处理, 制备生产用循环冷却水。本发明利用不饱和聚酯树脂生产废水, 蒸馏回收原料同时制备不饱和聚酯树脂生产用的循环冷却水, 具有废物综合利用、节能减排, 节约废水处理成本, 节约反应时间和符合环保要求等特点, 适合于工业化生产。



1. 一种不饱和聚酯树脂生产废水处理方法, 首先进行油水分离除去浮油, 其特征在于: 还依次包括下列步骤:

1) 两次蒸馏: 油水分离后水溶液置于蒸馏釜中两次蒸馏, 第一次蒸馏温度为 60°C , 第二次蒸馏温度为 90°C , 第二次蒸馏残留液在不饱和聚酯树脂生产工艺中回用;

2) 第二次蒸馏液经集水池 - 中和池 - 絮凝沉淀池 - 调节池四步预处理;

所述中和池中利用氢氧化钠将第二次蒸馏液 pH 调节为 $6 \sim 9$;

所述絮凝沉淀池中使用的絮凝剂为聚合氯化铝 PAC- 聚丙烯酰胺 PAM 复合絮凝剂, PAC 用量为 50mg/L , PAM 用量为 1.5mg/L ;

所述调节池中控制 $\text{COD} < 2000\text{mg/L}$, $\text{BOD} < 1500\text{mg/L}$;

3) 兼氧池 - 接触氧化池生化处理: 兼氧池的溶解氧 DO 控制在 $0.5 \sim 1.0\text{mg/L}$, 接触氧化池的溶解氧 DO 控制在 $2 \sim 4\text{mg/L}$;

4) 竖流沉降池 - 砂滤器 - 生物碳吸附器 - 保安过滤器四步物理处理;

5) 超滤膜 - 反渗透膜双膜系统处理: 采用外压式中空纤维超滤膜, 截断分子量为 10 万, 反渗透膜为抗污染型反渗透膜, 处理后清水到循环水池作为制备不饱和聚酯树脂生产用循环冷却水使用。

一种不饱和聚酯树脂生产废水处理方法

技术领域

[0001] 本发明属工业废水处理技术领域,涉及一种不饱和聚酯树脂生产废水处理方法,具体地说是一种将不饱和聚酯树脂生产废水处理成为工业循环水,并回收部分原料的方法。

背景技术

[0002] 不饱和聚酯树脂是一种重要的化工产品,应用非常广泛。近年来,随着环保部门对环境保护的日益重视,不饱和聚酯树脂生产废水的综合利用处理也越来越重要。

[0003] 不饱和聚酯树脂生产的常用原料为乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、邻苯二甲酸、顺丁烯二酸。不饱和聚酯生产的化学反应为缩聚反应,在反应中形成生产废水。这些废水从反应釜顶部被蒸馏出,含有大量有机物,含量可以高达 15%左右,主要成分是醇类。根据生产经验,这些废水的化学需氧量 COD 浓度可以达到 6 ~ 10 万 mg/L。将废水中的有机物先进行回收,不仅可以回收下来的有机物用到生产中,而且可以减少排放,降低后续废水处理设备的负担。

[0004] 很多生产厂家都将不饱和聚酯生产废水直接采用废热锅炉焚烧处理,造成了原材料的浪费。一般的厌氧法和好氧法处理不饱和聚酯生产废水,无法达到工业循环用水的标准。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有焚烧法和一般生化法处理不饱和聚酯树脂生产废水的缺点,提供一种不饱和聚酯树脂生产废水的综合利用处理方法,从不饱和聚酯树脂生产废水中回收部分原料,同时将生产废水处理成为工业循环冷却用水。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用油水分离、蒸馏、物化预处理、生化处理、物理处理和膜分离综合工艺。具体技术方案是:一种不饱和聚酯树脂生产废水处理方法,包括油水分离除去浮油,其特征在于:还依次包括下列步骤:

[0007] 1) 两次蒸馏:油水分离后水溶液置于蒸馏釜中两次蒸馏,第一次蒸馏温度为 60℃,第二次蒸馏温度为 90℃,第二次蒸馏残留液在不饱和聚酯树脂生产工艺中回用;

[0008] 2) 第二次蒸馏液经集水池 - 中和池 - 絮凝沉淀池 - 调节池四步预处理:

[0009] 所述中和池中利用氢氧化钠将第二次蒸馏液 pH 调节为 6 ~ 9;

[0010] 所述絮凝沉淀池中使用的絮凝剂为 PAC(聚合氯化铝)-PAM(聚丙烯酰胺)复合絮凝剂,PAC 用量为 50mg/L,PAM 用量为 1.5mg/L;

[0011] 所述调节池中控制 COD < 2000mg/L, BOD < 1500mg/L;

[0012] 3) 兼氧池 - 接触氧化池生化处理:兼氧池的溶解氧 (DO) 控制在 0.5 ~ 1.0mg/L,接触氧化池的溶解氧 (DO) 控制在 2 ~ 4mg/L;

[0013] 4) 竖流沉降池 - 砂滤器 - 生物碳吸附器 - 保安过滤器四步物理处理;

[0014] 5) 超滤膜 - 反渗透膜双膜系统处理:采用外压式中空纤维超滤膜,截断分子量为

10 万,反渗透膜为抗污染型反渗透膜,处理后清水到循环水池作为制备不饱和聚酯树脂生产用循环冷却水使用。

[0015] 本发明的积极效果是:油水分离除去浮油后的水溶液,利用两次蒸馏技术,基本上把废水与二元醇酸分开,二元醇和二元酸可以回收利用;中和絮凝等物化预处理为生化处理预备了良好条件,经过生化处理,降低了废水中的化学需氧量 COD 和生化需氧量 BOD,竖流沉降、砂滤和活性炭吸附等过程又进一步除去某些难生化的有机物和部分固体颗粒,超滤膜-反渗透系统则将彻底地除去小颗粒、少量有机物和大量的盐,该方法利用不饱和聚酯树脂生产废水蒸馏回收原料,并制备不饱和聚酯树脂生产用循环冷却水,得到回用水符合环保要求,达到工业循环用水标准,具有废物循环利用,节能减排,节约废水处理成本,节约反应时间等特点,适合于工业化生产。

附图说明

[0016] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步说明。

[0017] 图 1 为本发明的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0018] 由图 1 所示可见,本发明一种不饱和聚酯树脂生产废水处理方法,包括油水分离,其特征在于:依次包括下列步骤:

[0019] 1) 两次蒸馏:油水分离除去浮油后水溶液,置于蒸馏釜中两次蒸馏,第一次蒸馏温度为 60℃,第二次蒸馏温度为 90℃,第二次蒸馏残留液在不饱和聚酯树脂生产工艺中回用;

[0020] 2) 第二次蒸馏液经集水池-中和池-絮凝沉淀池-调节池四步预处理,除去高分子聚合物,以利于后续生化处理;

[0021] 所述中和池中利用氢氧化钠将第二次蒸馏液 pH 调节为 6~9;

[0022] 所述絮凝沉淀池中使用的絮凝剂为 PAC-PAM 复合絮凝剂,PAC 用量 50mg/L,PAM 用量 1.5mg/L;

[0023] 所述调节池中控制 COD < 2000mg/L, BOD < 1500mg/L;

[0024] 3) 兼氧池-接触氧化池生化处理:兼氧池的溶解氧(DO)控制在 0.5~1.0mg/L,接触氧化池为“曝气+活性污泥+生物床”处理工艺,溶解氧(DO)控制在 2~4mg/L,保证废水与活性污泥生物菌种充分接触,提高其生化处理效率;接触氧化池中冬季采用的生物菌种与春、夏、秋季生物菌种不同,冬季采用耐寒性生物菌种,以保证在冬季气温及水温都较低的情况下,污水处理仍保持高的处理效率;

[0025] 4) 竖流沉降池-砂滤器-生物碳吸附器-保安过滤器四步物理处理;竖流沉降池除去部分污泥和悬浮物,砂滤器为多介质砂滤器,采用下进水上出水方式,砂滤器内自下而上依次布置不同粒径的粉碎石→白煤→石英砂→蛭石→石英砂,对废水中悬浮物进行过滤,废水经多介质砂滤过滤后,进入生物碳吸附器中,活性炭吸附进一步吸附去除废水中的有机物、悬浮物和色素,活性炭吸附器出水进入保安过滤器再一次对废水中的悬浮物进行处理,同时也防止活性炭长期浸泡而破碎的颗粒物损坏后续膜分离系统中的膜。

[0026] 5) 超滤膜-反渗透膜双膜系统处理:超滤膜采用外压式中空纤维膜聚偏氟乙烯

材料是常用的几种超滤膜材料中化学稳定性较高的一种,耐酸碱、抗氧化,可采用极端的清洗条件,如较高浓度的强酸(HCl)、强氧化剂(NaClO),彻底去除膜上的污染物,使系统稳定运行,外压式的结构避免了膜丝内腔流道的堵塞问题,也可以使用气擦洗。反渗透膜为抗污染型反渗透膜。采用宽通道结构,减小对有机物的吸附,膜元件和系统运行寿命长,可延长膜的清洗周期,降低清洗费用。处理后在清水池形成的清水输送到循环水池作为制备不饱和和聚酯树脂生产用循环冷却水使用。清水水质可以满足《城市污水再生利用工业用水水质》(GB/T19923-2005)标准要求。

[0027] 步骤1)所述第二次蒸馏残留液在不饱和聚酯树脂生产工艺中回用是指在现有的不饱和聚酯树脂聚合设备中,将第二次蒸馏残留液部分替代生产工艺中的二元醇和二元酸和水加入到原料中进行脱水缩聚反应。

[0028] 以196不饱和树脂废水的综合利用处理方法为例,参照图1,废水1经油水分离器去除浮油,在蒸馏釜1中进行第一次蒸馏,蒸馏温度为60℃,真空度为0.095bar,收集第一次蒸馏液,经过检测第一次蒸馏液成分为82%醇、2.7%水和其它有机物,返回原料厂家回收;然后将温度升到90℃,真空度为0.095bar,收集第二次蒸馏残留液,成分为73%1,2丙二醇,15%一缩乙二醇,10%顺丁烯二酸,1.5%水,共150公斤;在现有不饱和聚酯树脂聚合设备中,将第二次蒸馏残留液部分替代生产工艺中的二元醇酸和水加入到原料中,反应温度为160~210℃,反应时间在7~8小时后,酸值在40mgKOH/g以下;当反应液温度降低到160℃时,反应液进入稀释釜,用质量份数为40%苯乙烯进行稀释、冷却到室温,得到不饱和聚酯树脂。生产工艺中的二元醇和二元酸是指乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、邻苯二甲酸、顺丁烯二酸中的一种或几种。

[0029] 以196不饱和树脂废水第二次蒸馏残留液回用生产配方如下:

[0030]

原料	第二次蒸馏残留液	顺丁烯二酸	水	苯酐	乙二醇	一缩乙二醇	苯乙烯
用量(公斤)	150	1275	100	86	200	872	1300

[0031] 得到的不饱和树脂的各种性能指标完全达到国家标准(见下表)。

[0032] A、液体树脂质量指标

[0033]

序号	检验项目	技术指标	测试方法
1	外观	淡黄色粘性液体	目测
2	粘度 25℃	300mPa. s	GB/T 7193.1-1987
3	酸值, mgKOH/g	23	GB/T 2895-1989
4	凝胶时间 25℃, min	12	GB/T 7193.6-1987

5	固体含量, %	68	GB/T 7193.3-1987
6	热稳定性, h(80℃)	26	GB/T 7193.5-1987

[0034] B、树脂浇铸体性能

[0035]

序号	检验项目	物理性能	测试方法
1	巴克尔硬度	40	GB/T 3854-1983
2	拉伸强度, Mpa	45	GB/T 2568-1995
3	拉伸弹性模量, Gpa	3.0	GB/T 2568-1995
4	断裂伸长率, %	2.0	GB/T 2568-1995
5	抗弯强度, Mpa	90	GB/T 2567-2008
6	弯曲模量, Gpa	3.0	GB/T 2570-1995
7	热变形温度, °C	70	GB/T 1634-1989

[0036] 经步骤5)超滤膜-反渗透膜双膜系统处理后在清水池形成的清水,输送到循环水池作为制备不饱和聚酯树脂生产用循环冷却水使用。清水池水质可以满足《城市污水再生利用工业用水水质》(GB/T19923-2005)标准要求。

[0037] 本发明工艺运行各阶段检测结果

[0038]

项目	污染物	污染物						
			pH	色度	COD	BOD	氨氮	SS
1	废水预处理系统	进水≤	2-5	100	4043	245	--	275
		出水≤	6-9	50	3963	220	--	82
		效率≥%	--	50	20	10		70
3	调节池	进水≤	6-9	30	1680	435	28	243
		出水≤	6-9	30	1247	379	24	243
		效率≥%	--	--	26	15	15	--

[0039]

4	兼氧池	进水 \leq	6-9	30	1247	379	24	243
		出水 \leq	6-9	30	312	114	12	256
		效率 $\geq\%$	--	--	75	70	50	--
5	接触氧化池	进水 \leq	6-9	30	312	114	12	256
		出水 \leq	6-9	30	56	17	7.2	230
		效率 $\geq\%$	--	--	82	85	40	10
6	竖流式沉淀池	进水 \leq	6-9	30	56	17	7.2	230
		出水 \leq	6-9	30	53	16	7.2	12
		效率 $\geq\%$	--	--	5	5	--	95
7	砂滤器、 生物碳吸附器及保安过滤	进水 \leq	6-9	30	53	16	7.2	12
		出水 \leq	6-9	10	48	9.6	7.2	5
		效率 $\geq\%$	--	60	10	40	--	60
8	双膜分离系统	进水 \leq	6-9	10	48	9.6	7.2	5
		出水 \leq	6-9	10	36	7.7	7.2	3
		效率 $\geq\%$	--	--	25	20	--	60
执行标准 (GB/T19923-2005)			6-9	30	60	10	10	--

[0040] 由上述以 196 不饱和树脂废水第二次蒸馏残留液回用得到的不饱和树脂的各种性能指标完全达到国家标准、和经本发明步骤 5) 超滤膜 - 反渗透膜双膜系统处理后在清水池形成的清水, 清水池水质可以满足《城市污水再生利用工业用水水质》(GB/T19923-2005) 标准要求, 可见本发明具有废物循环利用, 节能减排, 节约废水处理成本, 节约反应时间等特点, 适合于工业化生产。

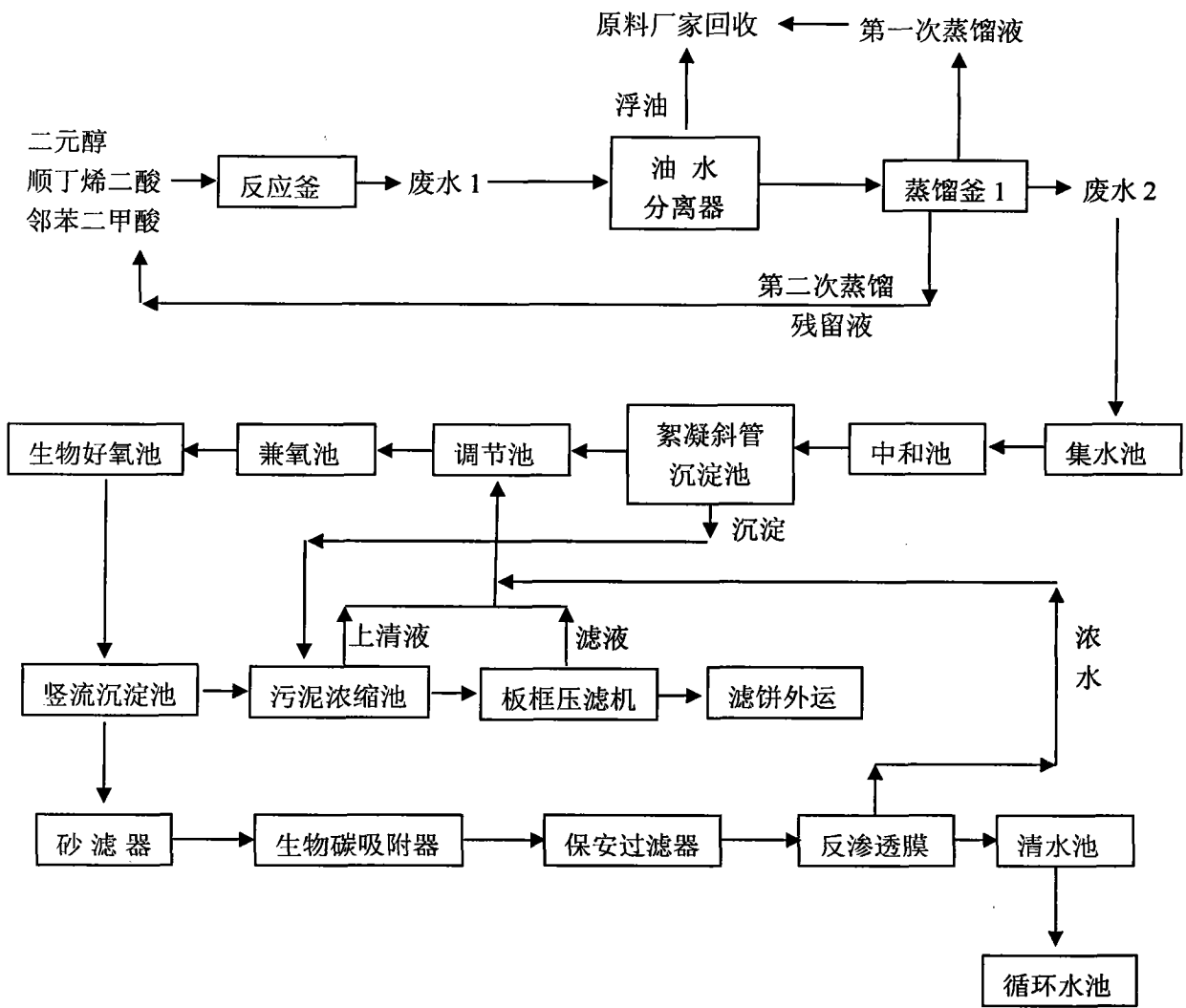


图 1