

试验研究

# 环氧大豆油生产废水处理工艺提升改造实践

陆人春

(煤科集团杭州环保研究院,浙江 杭州 311200)

**摘要:**环氧大豆油生产废水是一类比较特殊的废水,有机物浓度高,且主要有机物为甲酸,具有杀菌作用,同时生产过程大量残存的双氧水对生化菌的培养增殖会产生极大的抑制作用,实践证明采用常规的 A/O 法处理工艺效果不佳。经过分析,笔者认为可以充分利用废水中有效组分,加入亚铁盐组成有效的芬顿氧化系统,经小试与方案的实施,废水处理效果较好,废水经提升改造工艺处理,可稳定达标排放。

**关键词:**环氧大豆油生产废水 芬顿氧化系统 废水处理

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2017)04-0034-05

## IMPROVEMENT PRACTICE OF THE WASTEWATER TREATMENT PROCESS FOR EPOXIDIZED SOYBEAN OIL PRODUCTION

LU Run-chun

(Hangzhou environmental protection research institute CCTEG 311200, China)

**Abstract:**The effluent of the epoxidized soybean oil is a kind of special wastewater that has high concentration of organic matter, and its main organic contaminant is the methane acid that has bactericidal effect. At the same time of a large number of residual hydrogen peroxide in the production process can inhibit the growth of biochemical bacteria. The practice proved that the wastewater treatment capacity of the conventional A/O method is not beautiful. After analysis, the author thinks that it can make full use of the useful components in the waste water, then formed an effective Fenton oxidation system by adding ferrous salt. By the implementation of the pilot test and the program, the Wastewater treatment effect is better, the wastewater can be stable reaching the standard by the upgrading process.

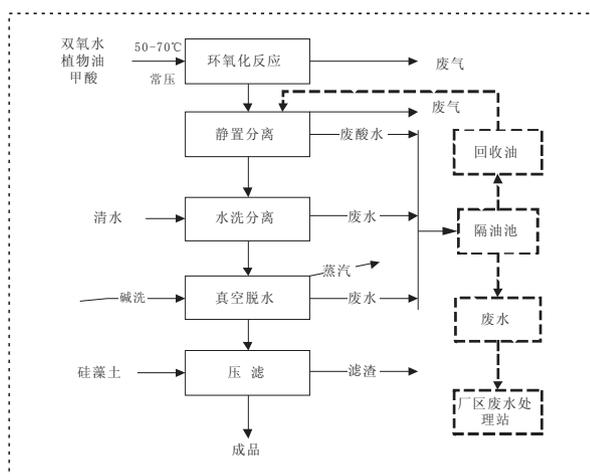
**Key words:** The effluent of the epoxidized soybean oil, Fenton oxidation system, Wastewater treatment.

本案例始建于六十年代从事塑料助剂研究与生产的企业的废水处理。环氧类环保增塑剂是该企业的主打产品。公司生产过程产生的工艺废水主要为环氧大豆油和环氧甲酯的静置分层、水洗、碱洗、脱水废水;癸二酸二辛酯、偏苯三酸三辛酯、己二酸二辛酯的酯化反应、碱洗废水等。案例企业对于环保也非常重视,建有专门的污水处理站,但

废水处理设施一直无法做到稳定达标,并经历了多次改造,效果并不明显。经现场调查,分析了企业主要生产工艺、原料,及现有废水处理工艺特点,提出了要结合生产工艺本身及废水的特点,合理选择废水处理工艺、设备型式和流程,可以从根本上解决目前废水处理过程中产生的问题。

### 1 项目生产工艺及废水组成

#### 1.1 主要生产工艺流程



生产工艺介绍：大豆油在催化剂和稳定剂存在下与过氧羧酸发生环氧化反应生成粗品，经精制得工业品。过氧羧酸通常由双氧水与甲酸(或乙酸)反应得到。

甲酸和双氧水在硫酸存在下，生成过氧化甲酸，再与大豆油反应，生成环氧大豆油，过氧化甲酸复原为甲酸。

将大豆油、甲酸、硫酸搅拌混合均匀后，缓缓滴加入双氧水，至反应温度开始下降，反应即达终点。

反应液静置分去下层废酸水，油层先用纯碱液中和，再水洗至中性，分去水后，油层进行水蒸气蒸馏，余下产物进行真空蒸馏，除去低沸物和水，再经压滤即得成品。

## 1.2 案例企业废水组成

案例企业产生的废水主要有工艺废水、地面冲洗水、真空系统排水、设备检修水、废气水喷淋设施水和生活污水等。

### 1.2.1 工艺废水

公司生产过程产生的工艺废水主要为环氧大豆油和环氧甲酯的静置分层、水洗、碱洗、脱水废水；及其它非环氧类增塑剂的酯化反应、碱洗废水。无论从产水量、COD浓度等指标，环氧类增塑剂生产工艺产生均占主要量，约为总工艺废水量的80%和COD产生量的90%以上。总工艺废水量约40000吨/年，有机物浓度COD<sub>Cr</sub>约为30000mg/L。反应过程甲酸过量，pH值约为2~3之间。

### 1.2.2 地面冲洗水

案例企业车间操作室等地面每天拖地清扫，每年地面冲洗废水产生量约180t/a，COD<sub>Cr</sub>约

700mg/L。

### 1.2.3 废气水喷淋设施废水

针对甲酸废气，案例企业设碱液喷淋设施，废气喷淋塔水循环使用，定期外排。预计每周更换一次，共产生喷淋废水300t/a，COD<sub>Cr</sub>约800mg/L。

### 1.2.4 初期雨水

在降雨情况下，厂区的初期雨水可能携带有少量油污。初期雨水有相应的收集措施：该废水经厂区雨水收集系统收集后汇至雨水收集池，进入厂区污水处理系统处理。

根据当地气候数据统计，结合厂区面积，经计算，初期雨水年产生量约3000m<sup>3</sup>/a，COD<sub>Cr</sub>约300mg/L。

### 1.2.5 生活污水

案例企业内配备职工90人，全年生活污水排放量约2500t/a，COD<sub>Cr</sub>350mg/L。

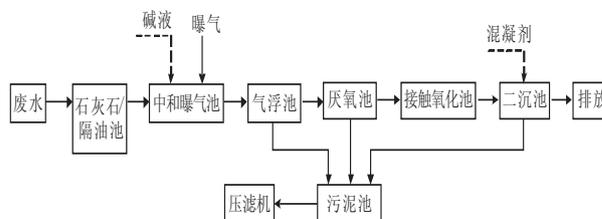
企业将各车间的工艺废水、地面冲洗水等废水排入企业自建污水站处理，经处理后纳管排放。废水产生量和相应浓度见表1

表1 废水产生量和相应浓度

废水来源	产生情况	
	废水量(t/a)	COD <sub>Cr</sub> (mg/L)
工艺废水	40000	30000
地面冲洗水	180	700
废气喷淋水	300	800
初期雨水	3000	300
生活污水	2500	350
合计	45980	26144

## 2 原有废水处理工艺及存在问题

### 2.1 原工艺处理流程



废水经隔油池去除浮油，利用其中的石灰石中和一部分酸，并起到吸附浮油的作用；然后，废水通过提升泵进入中和曝气池，用曝气法脱除废水中的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，加入氢氧化钙溶液(石灰乳液)中和废水，加入絮凝剂絮凝；接着通过气浮池去除废水中的悬浮物质及浮油；最后通过厌氧池及接触氧

化池进行生化处理。

## 2.2 废水处理工程设施使用情况

该方案实施后,隔油池和中和池实为同一池,实际运行时池里没有充满水,池利用效率不高,大约为1/3池容量,所以隔油效果不佳,其实只起到中间水池的作用,用液碱进一步中和处理只是起到调节pH值的作用;由于生产过程甲酸大量过量,且溶于水,因此后续的气浮单元对COD<sub>Cr</sub>的去除效果并不理想;气浮过程不仅没能去除水溶性有机物,而且也使水中溶解氧提高,影响了水解单元的效果,水中甲酸、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>也抑制了水中生化细菌的培养和生长,每个单元的处理效果都不好,出水水质无法稳定达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)三级排放标准。自初次建成后,几年间整改过3~4次,也不能达到预期效果。

## 2.3 原废水处理工程处理效果

经现场踏勘后,发现该工艺总的废水处理设计方向基本是对的,但问题是并没有根据废水的性质和特点来确定废水处理工艺,如果对有机废水一味采用常规的生化处理方法来处理,就无法达到预期处理效果。主要存在问题具体表现在:1)隔油池设置不合理,没有按照规范设计,废水水流速度过快,隔油效果不佳;2)隔油池中石灰石粒径较大,比表面积过小,虽能起到一定的中和作用,但对油的吸附效率较低;3)通过调节池对废水进行预曝气,仅能去除小部分的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,据测定曝气后废水中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的浓度仍在0.3%~0.5%左右,由于其氧化性,抑制厌氧池及接触氧化池中的微生物,最终导致生化效果不佳;4)气浮单元使废水中溶解氧浓度升高,抑制了厌氧处理效率。

# 3 废水处理提升改造思路及方案

## 3.1 提升改造思路

充分利用环氧大豆油生产工艺及废水产生的特点作为解决问题的切入点:

案例单位主要化工产品为环氧大豆油(ESO),ESO在生产过程中排放的废水主要由以下三部分组成:①原油的前处理废水(豆油的碱洗脱磷或色拉油的水洗);②反应后排放的残渣(主要含甲酸、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等);③产品的中和洗涤和清水洗涤液。本项目产生的混合废水的酸性较强,pH平均为3.0左右;

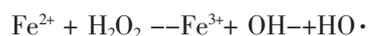
废水中含有较多H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,含量约有1.5~3%,混合废水的废水浓度COD<sub>Cr</sub>平均为15 000~25 000 mg/L。

废水生化处理效果(特别是生化过程)受几个因素影响,B/C比是否合适,是否存在不利于生化细菌增值因素。经分析:a、废水中甲酸与石灰石中和反应产物是甲酸钙,分子式为C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ca,是各类动物饲料添加剂,具有酸化、防霉、抗菌等功效,是一种防腐剂,该甲酸钙和废水中残留的甲酸对生化细菌生长均有抑制作用;b、废水成份中含有大量的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,具有强氧化性,对生化细菌具有杀灭作用;c、B/C比基本正常,而且在前几次的改造中已经对这方面做了很多工作,还投加了营养盐,N、P、C比例协调。

因此投加还原剂和降低甲酸浓度是解决生化效果不佳的最有效方法。硫酸亚铁是最常见、价廉、易得的还原剂之一,进一步分析,亚铁与废水中残存的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>组合是极强的氧化剂,能组成经典的芬顿氧化系统。

## 3.2 小试及结果

标准Fenton试剂是由H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在Fe<sup>2+</sup>组成的混合体系,标准体系中HO·的引发,消耗及反应链终止的反应机理可归纳如下:



小试充分考虑如下因素:

反应pH值:一般Fenton试剂的反应pH值控制在3~4左右,不同的pH值其效果区别极大,且不同的废水类型所对应的最佳pH值是不固定的。

Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Fe<sup>2+</sup>与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的投加量比例,不同的废水类型所采取的投加比例是不固定的,且比例变化值较大,比例控制不当,可能不能起到氧化的效果,故一定需要实验室小试确定后才能运用于现场。

反应时间:Fenton试剂的氧化作用需要一定的反应时间才能达到预期的处理效果,反应时间太短将会导致反应不充分,导致双氧水反应残留。

温度:温度越高,分子之间布朗运动越剧烈,反应效率更快。

搅拌强度:搅拌强度直接关系Fenton反应是

否充分,传质是否均匀,直接关系到反应效率。

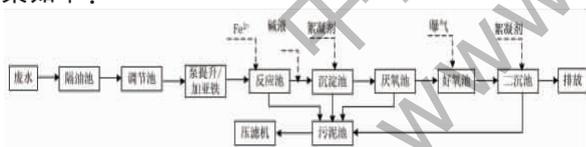
废水的 COD<sub>Cr</sub> 浓度、pH 值、温度均已确定,只需验证 Fenton 反应是否能进行即可。试验用废水量均为 1 000 ml,FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 质量为 2.0 g,加入时废水温度为 50 ℃,在不断搅拌下进行,试验结果表明,废水的 COD<sub>Cr</sub> 去除效率均在 90 % 以上。下表 2 是各种废水试验后数据。

表 2 硫酸亚铁处理废水小试实验数据

废水种类	环氧大豆油 静止废水	环氧大豆油 第一次水洗废水	环大环甲最后 大隔油槽废水
处理前 COD <sub>Cr</sub> /mg/L	35 000	6 500	7 000
残余双氧水	6.6 %	1 %	0.75 %
废水 pH	2~3	3~4	4~5
反应时间/h	1	1	2
处理后 COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	200	111	547
去除率/%	99.4	98.2	92.1

### 3.3 提升改造后的废水处理工艺流程

该废水中残存大量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、甲酸,并且表现为 pH 值较低,针对其特殊水质,可以引入芬顿(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Fe<sup>2+</sup>)试剂催化氧化法作为预处理单元,再结合 A/O 法进行处理。芬顿试剂催化氧化法一般能去除废水中 70 %~90 % 的 COD<sub>Cr</sub>,并且其在 pH=3.5 左右时氧化效果最为明显。在有效去除废水中的 COD<sub>Cr</sub> 的同时,能保证后续生化处理的顺利运行,也能合理利用废水中的资源,具体改进方案如下:



废水首先经过隔油池去除大部分浮油,进入调节池后进行水质、水量的调节;随后废水中加入亚铁,根据废水中的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,投加一定量的 FeSO<sub>4</sub> 形成芬顿试剂,提升至反应池,Fe<sup>2+</sup>和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 会发生链式反应催化生成高活性的·OH 自由基,可以氧化废水中大部分的 COD<sub>Cr</sub>,并能同时消耗废水中的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,进一步提高废水的可生化性,反应时间为 0.5~1 h;反应完成后投加氢氧化钙溶液(石灰乳液)调节废水 pH,之后废水进入沉淀池,投加絮凝剂,废水中的 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 形成絮状沉淀去除;然后废水经过厌氧及好氧生化处理,去除部分 COD<sub>Cr</sub>;最终流入二沉池中沉淀。废水出水能达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 三级排放标准。反应池、沉淀池、厌氧池、二沉池中产生的剩余污泥通

过压滤机干化后外运填埋。

## 4 提升改造方案实施运行情况

在原有的环保设施的基础上,尽可能减少环保设施改动量和改动投资,适当保留处理余量,增加系统运行稳定性和可靠性,降低系统运行费用。环保设施改造,充分考虑了场地狭小、原有设施改造、废水的排放、运行维护等因素,尽可能利用原有设施,并根据设施的高程特点,确定了废水处理工程改造方案。

工程采用清污分流、浓淡分流收集并进行有针对性的处理,废水 COD<sub>Cr</sub> 浓度高的废水单独收集进行芬顿氧化,浓度低的废水进入生化池。

对于需要芬顿试剂处理的废水,pH 值约 3 左右,双氧水含量 2~3 %,在经芬顿氧化后,需要调节 pH 值至中性,经沉淀处理后双氧水含量小于 0.1 %。根据小试结果与类比分析,废水经水处理工艺处理后预期可以获得如下效果。在废水处理工艺改造过程中考虑到废水中有大量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,通过小试确定加入 FeSO<sub>4</sub> 的比例,废水的 pH 值已达到 3 左右,所以无需加酸来调节 pH 值,以激活芬顿试剂的氧化活力,对高浓度废水处理效果明显,案例企业废水通过以上工艺的处理,可达标排放。

改造后的预期各单元处理效果见表 3:

表 3 污水处理站主要处理单元处理效率估计

构筑物	指标	COD <sub>Cr</sub>		去除效率/%
		进水浓度/mg/L	出水浓度/mg/L	
芬顿试剂反应池		26 000	3 900	85
絮凝沉淀池		3 900	3 315	15
厌氧池		3 315	1 326	60
好氧池		1 326	332	75

提升改造后的废水处理工艺具有如下特点:

强化预处理,保障后续处理设施安全运行,提高出水水质;

处理系统在运行上有较大的灵活性和调节性,具有较强的抗冲击负荷能力,以适应水质水量的变化;

废水处理采用隔油池+调节池+氧化反应池+沉淀池+厌氧池+好氧池+二沉池工艺,运行管理方便,日常维护简单;

废水处理各单元构造简单,工艺成熟,运行费用低。

经当地环保局环境监测站监测,污水站出口(入网口)废水中 pH 值、化学需氧量、五日生化需氧量和动植物油油的浓度均达到 GB8978-1996《污水综合排放标准》表 4 三级排放标准,氨氮和总磷的浓度均达到 DB33-887-2013《工业企业废水氨、磷污染物间接排放限值》标准。通过改造后处理系统可以承受一定浓度范围废水负荷的冲击,实现废水处理工程的稳定达标。2014 年起开始改造,随后废水处理设施投入运行。2015 年案例项目通过了建设项目竣工环境保护设施验收。

## 5 结论与建议

本提升方案针对案例单位生产废水水质、水量特点,采用隔油+芬顿氧化+沉淀+厌氧+好氧+二沉的处理工艺流程,废水处理过程中合理利用了水中的  $H^+$  和  $H_2O_2$ ,加入亚铁盐组成有效的芬顿氧化系统,使废水中的组分得到充分利用。经处理,污水能达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 三级排放标准。本项目总投资估算 150 万元,其中土建投资 50 万元,环保设备投资约 100 万元。年削减  $COD_{Cr}$  排放量为 260 吨以上。

在确定废水处理工艺和环保设施改造提升的

过程中,要注重结合生产工艺及废水本身的特点,合理选择废水处理工艺流程和设备型式、结构和材料,既要降低工程造价,又要保证设备安全可靠、节能环保。要从场地布置与方案确定、设计、施工、工程管理、运行、维护等多方面着手,发挥废水处理自身优势,创建环保设备效率高,故障率低,使用寿命长,运行维护简单,工程造价合理的新格局。

通过试运行,采用芬顿氧化法处理效率高、处理效果明显。但也存在一些问题,由于废水有机物浓度太高,要消耗大量的亚铁,废水处理的污泥量较大。要彻底解决污水及污泥的问题,要从源头上减少有机物的产生,实现清洁生产。

## 参考文献

- [1]李湘. Fenton 试剂氧化降解含甲醛废水研究. 化学工程师, 2006, (4):14-16.
- [2]王罗春等. Fenton 试剂处理难降解有机废水及其应用. 环境保护科学, 2001, 27(6):11-14.
- [3]陈传好等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制. 环境科学, 2000, 21(3):180-183.
- [4]张良林,徐晓军,郭建. 均相 Fenton 氧化-混凝法强化处理印染废水[J]. 化工环保, 2006, 6(1):38-40.

(上接第 28 页)

由图 4 可知,光催化时间小于 90 min 时,去除率随时间的增加明显升高,在 90 min 时达到最高值 66.7%;90 min 以后,去除率不再升高且没有明显的变化。故确定光催化反应时间为 90 min 时,处理 40 mg/L 的活性艳红模拟废水的效果最佳。

## 结论

在实验室模拟处理印染废水的研究中,我们利用壳聚糖和纳米二氧化钛制成的样品来处理印染废水中的有机污染物,其中设定了多项影响因素例如废水 pH 值、光催化时间,反应温度,纳米二氧化钛投加量等条件,分别做单因素实验,得到最佳处理效果。在时间、成本等各方面的考虑下,我们得到的优化工艺为:纳米二氧化钛/壳聚糖投加量为 30 mg/60 mg 制成的样品,在 pH=6、反应温度为 20~40 °C、光催化时间为 90 min 时,处理

40 mg/L 的活性艳红模拟废水的效果最佳。

## 参考文献

- [1]赵雪,何瑾馨,展义臻. 印染废水处理技术的研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2009, 30(2):38-42.
- [2]华登峰. 壳聚糖、硫酸铝、聚铝对印染废水脱色处理的对比[J]. 青岛大学学报, 2004, 19(3):23-29.
- [3]李勇,郭晓玲,王向东,秦婉芳. 掺杂纳米  $TiO_2$  可见光催化材料的研究进展[J]. 印染助剂, 2010, 27(4):8-12.
- [4]Carolina E. Zubietau, Paula V. Messina, et al. Reaction dyes removal by porous  $TiO_2$ -chitosan materials [J]. Hazardous Materials, 2008, 152:765-777
- [5]吴峰,蔡继业. 壳聚糖/纳米  $TiO_2$  杂化材料的制备及抗菌性能表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(3):148-151
- [6]彭湘红,杜金萍,程德翔. 纳米二氧化钛/壳聚糖复合膜的光催化性能[J]. 化学与生物工程, 2008, 25(5):13-15
- [7]高扬,韩利华. 壳聚糖在废水处理中的应用研究进展[J]. 化工技术与开发, 2013, 42(2):45-48
- [8]李志军,王红英. 纳米二氧化钛的性质及应用进展[J]. 牙膏工业, 2006, 3:48-51.
- [9]郭肖青,曲丽君,黄聿华. 壳聚糖树脂的制备及对印染废水的吸附性研究[J]. 印染助剂, 2010, 27(6):26-28.