

共氧化法制备环氧丙烷生产废水的处理方法

技术领域

本发明属于废水处理领域，特别是一种共氧化法制备环氧丙烷生产废水的处理方法。

背景技术

环氧丙烷(PO)是一种无色透明、低沸点易燃液体，是除丙烯腈、聚丙烯之外的第三类丙烯衍生物，在有机化工生产中具有重要的作用。目前国内生产环氧丙烷的方法主要有氯醇法、共氧化法(包括联产甲基叔丁基醚的共氧化硫代巴比妥酸法，即 POMTBE；联产苯乙烯的乙苯共氧化法，即 POSM；异丙苯过氧化物法，即 POCHP 法)、直接氧化法(包括以双氧水为氧化剂的 HPPO 法)。

随我国节能环保、低碳生产的要求日益严格，污染严重的传统氯醇法生产企业和发展空间受到越来越大的限制。HPPO 法虽具备反应条件温和、无污染等优点，但催化剂和双氧水成本较高。共氧化法部分工艺存在联产异丁烷或乙苯，适用于大型工厂生产。综上所述，共氧化法中 POSM、POCHP 工艺更具备开发价值。

以 POSM、POCHP 为代表的共氧化法制 PO 工艺产生的废水具有水量大、盐和有机物含量高等特点。同时部分该股废水含极易自分解的过氧化物，安全风险大。工业上使用的处理上述废水的方法通常为采用硫代硫酸钠还原工艺、加碱分解工艺、流化床催化分解和酶分解工艺处理含过氧化物废水。去除过氧化物后废水与装置其余废水混合后进行焚烧处理。但上述方法存在过氧化物去除效率低、反应时间长、运行成本高及氧气产生量大等缺点，难以从本质上提高工艺的安全和稳定性；同时废水直接焚烧处理成本高，且无法回收废水中有价值组分，造成生产单耗增加。

目前 POSM、POCHP 工艺废水处理工艺研究较少，无相对成熟的系统工艺流程。因此，亟需开发一种适用于处理高盐、高有机物含量及含过氧化物废水的处理工艺。

发明内容

因此，本发明的目的在于提供一种共氧化法制备环氧丙烷生产废水的处理方法，该处理方法适用于处理高盐、高有机物含量及含过氧化物的废水，能够将共氧化法制备环氧丙烷生产废水中的过氧化物除去，同时提高废水的可生化性，降低废水处理难度和成本。

为实现上述目的，本发明采用如下的技术方案：

一种共氧化法制备环氧丙烷生产废水的处理方法，所述生产废水包括过氧化物含量在 2000 mg/L 以上的第一部分废水和过氧化物含量小于 50 mg/L 的第二部分废水，所述处理方法包括以下步骤：

(1) 将所述第一部分废水预先进行催化氧化处理，以除去其中的过氧化物，得到出料废水；

(2) 将至少部分所述出料废水与所述第二部分废水混合后得到的混合废水输入多效蒸发单元中处理，所述多效蒸发单元包括：

第一精馏塔，用于对输入的所述混合废水进行精馏处理以浓缩所述混合废水，自塔顶得到第一塔顶物料、自塔底得到作为第一塔釜液的一次浓缩废水；

第二精馏塔，用于对来自所述第一精馏塔的所述第一塔釜液进行精馏处理以进一步浓缩所述第一塔釜液，自塔顶得到第二塔顶物料、自塔底得到作为第二塔釜液的二次浓缩废水（即，浓缩后废水）；

第三精馏塔，用于对来自所述第一精馏塔的第一塔顶物料和来自所述第二精馏塔的第二塔顶物料进行精馏处理以油水分离，自塔顶得到作为第三塔顶物料的油相（即，脱轻油相）、自塔底得到作为第三塔釜液的水相（即，脱轻塔釜废水）；

(3) 将所述第二塔釜液进行焚烧处理，得到盐渣；

(4) 将所述第三塔釜液进行生化处理，以除去其中的有机物。

本发明的共氧化法制备环氧丙烷工艺包括联产苯乙烯的乙苯共氧化法（即 POSM 法）和异丙苯过氧化物法（即 POCHP 法），本领域技术人员理解，其主要包括过氧化单元、环氧化单元和精制单元等。本发明的共氧化法制备环氧丙烷生产废水是指普遍的共氧化法（包括

POSM 法和 POCHP 法) 制备环氧丙烷的生产废水, 例如将来自过氧化尾气吸收塔/凝液罐的过氧化尾气凝液水相以及来自过氧化物碱洗沉降罐的过氧化物碱洗废水作为第一部分废水; 将乙苯碱洗废水、苯乙烯碱洗废水、真空系统凝液、丙烯回收系统分水以及 PO 精制系统水洗水相作为第二部分废水。具体的采用 POSM 法制备环氧丙烷的工艺可以参见《环氧丙烷生产技术进展及市场分析》, 分类号: F426.7, TQ223.26; 陈璐, 中国石油化工股份有限公司, 上海石油化工研究院。

本发明在进行步骤 (1) 的催化氧化处理时, 过氧化物的含量是以过氧化氢的含量计; 优选所述第一部分废水中, 所述过氧化物的含量为 2000-28000 mg/L, 优选为 3000-25000 mg/L; COD $\leq$ 100000 mg/L, 优选为 COD $\leq$ 80000 mg/L。优选所述催化氧化处理是在催化氧化反应器中进行; 可用的催化氧化反应器可以是固定床反应器。

催化氧化反应器内的物料体系的 pH 偏低时, 呈酸性, 不利于所述催化氧化反应器内的催化氧化反应的进行, 因此, 在一种实施方式中, 所述出料废水部分循环至所述催化氧化反应器的入口, 循环比例为 1-5。循环比例是指循环至所述催化氧化反应器的出料废水量与所述出料废水总量的比值。优选向该循环部分的出料废水中加入碱性溶液 (比如 NaOH 溶液) 以调节其 pH 值, 使其随该部分出料废水输送至所述催化氧化反应器内以提高所述催化氧化反应器内物料体系的 pH, 促进催化氧化反应的进行、提高催化氧化反应的反应效率。进一步优选, 该循环部分的出料废水中碱性溶液 (比如 NaOH 溶液) 的添加量为使所述催化氧化反应器内物料体系的 pH 提高至 6-13, 优选为 9-10, 以进一步提高所述催化氧化反应的反应效率。进一步优选 NaOH 溶液的浓度为 20-40 wt%, 比如 24 wt%、28 wt%、32 wt% 和 36 wt%。所述出料废水部分循环, 一方面, 能够稀释进料废水中的过氧化氢浓度, 提高催化氧化反应器内的运行稳定性; 另一方面, 在该循环流股补碱对于所述催化分解反应器内的 pH 波动影响更小。

在一种实施方式中, 所述催化氧化处理所用的催化剂为 MnO_2 和 NiO 的复配催化剂, 其中 MnO_2 和 NiO 的质量比为 (0.5-2):1, 比如 1:1、1.2:1、1.5:1。 MnO_2 和 NiO 的复配催化剂可通过将硝酸锰和硝酸镍按照比例混合煅烧得到, 煅烧温度为 500-600 $^{\circ}\text{C}$ 、煅烧时间为 1.5-2.5 h。

优选所述催化氧化处理的催化氧化条件为：温度 20-80 °C、优选 50-70 °C；进料空速 0.5-4 h⁻¹、优选 1-2 h⁻¹。

在本发明中，第一部分废水单独进行催化氧化处理，以使第一部分废水中的过氧化物快速产生大量的活性氧自由基[O]，从而将第一部分废水中的难生化有机物催化分解为 CO₂、H₂O、甲醇和小分子羧酸等，并将其中的过氧化物转化为反应原料（比如可将过氧化物 EBHP（乙苯氢过氧化物）/CHP（异丙苯过氧化氢）定向转化为苯乙醇/二甲基苄醇），降低过氧化物浓度的同时，提高废水的可生化性能，降低废水处理难度和成本；同时避免了将所述第一部分废水和所述第二部分废水混合后一起处理时，催化氧化反应器要处理的废水量较大的缺点，降低了催化氧化反应器的物料处理量。经步骤（1）催化氧化处理后得到的出料废水中过氧化物含量降低至 50-1000 mg/L。

其中，过氧化物 EBHP（乙苯氢过氧化物）存在于 POSM 工艺制备环氧丙烷的生产废水中。乙苯是 POSM 工艺中过氧化单元的原料；由过氧化物 EBHP 转化为的苯乙醇返回 POSM 工艺中的精制单元进行精制提纯，得到精制后的苯乙醇；精制后的苯乙醇进入 POSM 工艺中的苯乙醇脱水反应器进行脱水处理，得到苯乙烯，作为副产品产出，进行储存、使用或售卖。通过本发明的共氧化法制备环氧丙烷生产废水的处理方法，可额外回收苯乙烯 200 kg/h，按照系统一年运行 8000 h、苯乙烯市场单价为 7400 元/吨计算，一年经济效益为 1280 万元。因此，将过氧化物 EBHP（乙苯氢过氧化物）定向转化为苯乙醇，有助于降低 POSM 工艺制备环氧丙烷时的资金消耗，相当于间接降低了乙苯单耗。过氧化物 EBHP 的回收率可达到 80 %（摩尔百分数）以上，甚至 90 %以上，损耗很小。

其中，过氧化物 CHP（异丙苯过氧化氢）存在于 POCHP 工艺制备环氧丙烷的生产废水中。异丙苯是 POCHP 工艺中过氧化单元的原料；由过氧化物 CHP 转化为的二甲基苄醇返回 POCHP 工艺中的精制单元进行精制提纯和氢解，得到异丙苯；异丙苯进入 POCHP 工艺中的过氧化单元作为原料回用，也可以作为副产品产出，进行储存、使用或售卖。通过本发明的共氧化法制备环氧丙烷生产废水的处理方法，可额外回收异丙苯 130 kg/h，按照系统一年运行 8000 h、异丙苯

市场单价为 8000 元/吨计算，一年经济效益为 832 万元。因此，将过氧化物 CHP（异丙苯过氧化氢）定向转化为二甲基苄醇，有助于降低 POCHP 工艺制备环氧丙烷时的资金消耗，相当于降低了异丙苯单耗。过氧化物 CHP（异丙苯过氧化氢）的回收率可达到 80 %（摩尔百分数）以上，甚至 90 %以上，损耗很小。

因此，将第一部分废水中的过氧化物转化为反应原料（比如可将过氧化物 EBHP（乙苯氢过氧化物）/CHP（异丙苯过氧化氢）定向转化为苯乙醇/二甲基苄醇），有助于降低共氧化法制备环氧丙烷时的乙苯/异丙苯单耗。

本发明在进行步骤（2）的处理时，所述出料废水与所述第二部分废水汇总混合后得到的混合废水中，COD $\leq$ 50000 mg/L，优选为 10000-30000 mg/L；pH 值为 5-12，优选为 8-10；盐含量为 1-20 wt%，优选为 5-10 wt%（这里的盐包括甲酸钠、乙酸钠和苯甲酸钠等）。

所述多效蒸发单元中，混合废水经所述第一精馏塔精馏处理，其中的大部分水及少部分有机物升至塔顶，形成第一塔顶物料，剩余的水以及盐降至塔底，形成第一塔釜液；第一塔釜液经所述第二精馏塔精馏处理，其中的大部分水及少部分有机物升至塔顶，形成第二塔顶物料，剩余的水以及盐降至塔底，形成第二塔釜液；来自所述第一精馏塔的第一塔顶物料和来自所述第二精馏塔的第二塔顶物料经第三精馏塔精馏处理，其中的大部分有机物升至塔顶，形成第三塔顶物料（即，脱轻油相），其中的大部分水和少量有机物降至塔底，形成第三塔釜液（即，脱轻塔釜废水，其中含水量 > 99.9 wt%）。POSM 工艺中，前述的有机物主要包括苯乙醇、苯乙酮、乙苯、苯乙烯、小分子醛类、小分子醇类；POCHP 工艺中，前述的有机物主要包括二甲基苄醇、异丙苯、甲基苯乙烯、小分子醛类、小分子醇类。

优选所述第一精馏塔的塔釜再沸器采用所述第三精馏塔的第二塔顶物料作为热源对所述第一精馏塔内的物料进行加热再沸，并对所述第三塔顶物料进行降温，优选降温至 125-130 $^{\circ}\text{C}$ 。优选所述第一精馏塔的操作温度为 100-150 $^{\circ}\text{C}$ ，比如为 110-130 $^{\circ}\text{C}$ ；操作压力为 0.1-0.5 MPa，优选为 0.1-0.2 MPa；浓缩倍率为 1.2-2，优选为 1.4-1.6。优选所述第一精馏塔的回流比为 0.2-5，比如 1-2。

本发明中，各精馏塔的操作温度是指其塔釜温度，对其进一步限定容易实现对本发明操作过程中的工艺调控，而工艺波动带来的废水组成变化可能会导致塔顶温度存在变化，因此塔顶温度无指导意义，本发明不对其进行限定。

优选所述第二精馏塔的塔釜再沸器采用所述第一精馏塔的第一塔顶物料作为热源对所述第二精馏塔内的物料进行加热再沸，并对所述第一塔顶物料进行降温，优选降温至 100-105 °C。优选所述第二精馏塔的操作温度为 60-90 °C，比如为 70-80 °C；操作压力为 20-80 kPa，优选为 30-50 kPa；浓缩倍率为 1.5-5，优选为 2-4。优选所述第二精馏塔的回流比为 0.2-5，比如为 1-2。所得的第二塔釜液中，COD>10⁵ mg/L，盐含量为 5-40 wt%。

本发明中，浓缩倍率是指相应精馏塔的进料与塔釜液的流量比，比如第一精馏塔的浓缩倍率是指第一精馏塔的进料与第一塔釜物料的流量比，即混合废水与第一塔釜液的流量比；第二精馏塔的浓缩倍率是指第二精馏塔的进料与第二塔釜液的流量比，即第一塔釜液与第二塔釜物料的流量比。

在所述第一精馏塔和所述第二精馏塔中，由于废水中可能存在的酸主要为甲酸和乙酸，且甲酸和乙酸的沸点介于水和废水中主要有机物（比如苯乙醇、乙苯、苯乙酮等）之间，因此，塔内中上部可能会有酸的富集，从而会对设备造成腐蚀。在一种实施方式中，分别自所述第一精馏塔和所述第二精馏塔的塔上部向塔内补入碱性溶液（比如 NaOH 溶液），中和塔内中上部可能富集的酸，避免其对设备造成腐蚀。优选补入所述第一精馏塔和所述第二精馏塔的 NaOH 溶液的浓度分别为 20-40 wt%，比如 24 wt%、28 wt%、32 wt% 和 36 wt%，其添加量分别与所述废水的质量比为 0.001-0.01，优选为 0.002-0.004，比如 0.003；所述废水为待处理的共氧化法制备环氧丙烷的生产废水。碱性溶液的补入，能够中和所述第一精馏塔和所述第二精馏塔内中上部可能富集的酸，避免其对设备造成腐蚀。

优选所述第三精馏塔的塔釜再沸器以蒸汽为热源对所述第三精馏塔内的物料进行加热再沸。优选所述第三精馏塔的操作温度为 120-170 °C，比如 130 °C、140 °C、150 °C 和 160 °C；操作压力为

0.1-1 MPa, 优选为 0.3-0.5 MPa; 回流比为 10-50, 优选为 20-30。所得的第三塔釜液中, $\text{COD} < 2000 \text{ mg/L}$, $\text{B/C} > 0.3$ 。B/C 即为 BOD/COD, 是指可生化性; 其中, BOD 是指生化需氧量, 是测定水中有机物被生物降解所需要的氧量, 是水的可生化性指标; COD 是指化学需氧量, 是用重铬酸钾测定水中有机物所消耗的氧量, 直接反映水中有机物含量; B/C 的值越大, 水的可生化性能越好。优选所述第三精馏塔的进料经换热器以所述第三塔釜液为热源进行预热 (优选预热至 128-133 °C), 以达到合适的进料温度, 利于在较短时间内实现油相和水相的分离。本领域技术人员可以理解, 所述换热器设置于所述第三精馏塔的进料管线上。

在本发明中, 所述多效蒸发单元的第一精馏塔、第二精馏塔和第三精馏塔之间, 通过各流股间换热, 降低废水浓缩能耗, 降低第二塔釜液的量, 从而降低后续焚烧处理时的物料处理量, 节约后续焚烧单元的建设和运行成本。

在一种实施方式中, 所述处理方法还包括:

将所述第三塔顶物料输入油水分离装置进行油水分离, 自其顶部得到油相, 自其底部得到水相;

将来自所述油水分离装置的油相输入回收塔进行精制, 自塔顶脱除其中的轻组分 (比如, 沸点小于 120 °C 的轻组分), 并焚烧处理, 自塔釜得到回收塔塔釜液, 并作为进料返送至所述共氧化法制备环氧丙烷系统中的精制单元进行精制处理。

这样能够将由第一部分废水中的过氧化物转化为的反应原料提取出来, 使其存在于回收塔塔釜液中, 并作为进料返送至所述共氧化法制备环氧丙烷系统中的精制单元进行精制处理, 将由第一部分废水中的过氧化物转化为的物质经共氧化法制备环氧丙烷系统中的精制单元进行精制处理产出副产品以售卖或作为原料回用, 降低共氧化法制备环氧丙烷系统的资金消耗, 降低生产成本。

在一种实施方式中, 还可以将来自所述油水分离装置的水相回流, 从而对来自所述油水分离装置的水相再次进行油水分离, 以使水相中残余的有机物分离出来, 降低水相中的有机物含量, 提高油水分离得到的油相的质量。

所述回收塔的操作温度可以为 80-150 °C，优选为 90-110 °C；操作压力为 20-80 kPa，优选为 30-50 kPa；回流比为 0.2-5，优选为 1-2。

油水分离主要是根据水和油的密度差或者化学性质不同，利用重力沉降原理或者其他物化反应去除杂质或完成油分和水分的分离。回收塔也是精馏塔，其利用混合物中不同物质的沸点不同实现对不同物质的分离。

本发明在进行步骤（3）的焚烧处理时，可以在焚烧炉中进行。焚烧后所述盐渣中，主要以碳酸钠为主，另外还含有金属元素。而金属元素一般是由于所使用的设备中炉砖脱落造成的，其种类也随所使用设备的不同会有区别。本发明中，所述盐渣中，主要以碳酸钠为主，另外还含有金属元素 Al、Fe、Ni、Ti 和 Ca。金属元素 Al、Fe、Ni、Ti 和 Ca 的总含量为 10-500 mg/L。

在一种实施方式中，所述处理方法还包括将所述盐渣输送至盐渣处理单元进行处理，所述盐渣处理单元包括：

溶解装置，用于对所述盐渣进行溶解，得到碱性的盐渣溶解液，其 pH 为 11 左右，在碱性条件下，其中的金属元素 Al、Fe、Ni、Ti 和 Ca 大部分沉淀析出；优选溶解过程中，溶解用水的质量为所述盐渣质量的 2-10 倍，优选 2-5 倍；优选溶解温度为 40-60 °C；得到的所述盐渣溶解液中，悬浮固体含量 $\leq$ 50 mg/L；本领域技术人员可以理解，所述溶解装置可以为本领域常用的溶解装置，比如化盐池、化盐桶和盐溶解罐等；

过滤装置，用于对所述盐渣溶解液进行过滤，滤除其中的沉淀，得到滤液；所述过滤装置可以为本领域常用的过滤装置，比如烧结过滤器、陶瓷膜过滤器和玻璃纤维过滤器等；优选所述过滤装置的滤孔孔径为 0.1-10 μ m，优选为 0.5-2 μ m。经过滤装置滤除沉淀后所得的滤液中，Al、Fe、Ni、Ti 和 Ca 的总含量 $<$ 0.1 mg/L，能够达到排海标准，可以排海处理。

在本发明中，经第三精馏塔油水分离所得的作为第三塔釜液的水相中，COD $<$ 2000 mg/L，达到生化入水指标要求，可以被送去进行生化处理，例如通过人工曝气供氧并利用微生物分解从而达到去除废水中的可溶性的有机物及部分不溶性的有机物的目的，属于本领域常

用的废水处理方法，在此不做过多介绍。本发明在经步骤（4）的生化处理时，所述第三塔釜液进行生化处理后，能够除去其中的有机物，达到排放标准。

本发明的有益效果在于：

（1）本发明采用催化氧化工艺和催化氧化反应器使第一废水中的过氧化物快速产生大量的活性氧自由基[O]，从而将第一废水中的难生化有机物催化分解为 CO_2 、 H_2O 、甲醇和小分子羧酸等，并将其中的过氧化物完全转化为能够经共氧化法制备环氧丙烷系统中精制单元处理后作为产品产出或作为原料回用的物质（比如可将过氧化物 EBHP（乙苯氢过氧化物）/CHP（异丙苯过氧化氢）定向转化为苯乙醇/二甲基苄醇），降低过氧化物浓度的同时，提高废水的生化性能，降低废水处理难度和成本；且催化氧化工艺可大大减少废水处理过程中氧气的生成量，提高工艺安全性；

（2）本发明的处理方法，在多效蒸发单元处理时，所述第一精馏塔、所述第二精馏塔、所述第三精馏塔之间，可以通过塔压匹配实现各流股间换热，降低废水浓缩能耗，降低第二塔釜液的量，从而降低焚烧单元的物料处理量，节约焚烧单元的建设和运行成本；同时作为第二塔釜液的二次浓缩后废水中 COD 含量 $> 10^5 \text{ mg/L}$ 、盐含量为 5-40 wt%，在将其输入至焚烧单元进行焚烧时，无需额外补充燃料，节省了燃料的费用；

（3）废水浓缩后分离所得的第三塔釜液中，COD $< 2000 \text{ mg/L}$ 、B/C > 0.3 ，可直接输送至生化单元进行生化处理，降低了生化处理成本；

（4）废水浓缩后分离所得的第三塔顶物料经油水分离后得到油相，得到的油相经回收塔精制脱轻后，由过氧化物转化为的物质（比如由过氧化物 EBHP/CHP 转化为的苯乙醇/二甲基苄醇）可以被提取出来，并存在于回收塔塔釜液，将回收塔塔釜液返送共氧化法制备环氧丙烷系统中的精制单元进行处理后，能够产出苯乙烯副产品/异丙苯副产品，可以进行储存、使用或售卖，回收利用率高；其中异丙苯副产品还可以作为原料用于 POCHP 工艺制备环氧丙烷系统的过氧化物单元；因此，过氧化物的定向转化能够降低乙苯/异丙苯的单耗，从而使

共氧化法制备环氧丙烷系统运行一年能节省 800-1300 万元资金;

(5) 作为第二塔釜液的二次浓缩后废水经焚烧单元焚烧所得的盐渣, 依次采用溶解和过滤处理去除其中的金属元素 Al、Fe、Ni、Ti 和 Ca, 所得滤液中, Al、Fe、Ni、Ti 和 Ca 的总含量 $< 0.1 \text{ mg/L}$, 达到了排海标准, 可以排海处理, 从而能够避免将焚烧后的盐渣作为危废委外处理, 减少了固废处理花费, 降低了固废处理成本。

本申请中提到的词语“任选的”, 其含义均为“含有”或者“不含有”的意思。

附图说明

图 1 是本发明实施例 1 中共氧化法制备环氧丙烷生产废水的处理方法的工艺流程图。

具体实施方式

以下通过具体实施例对本发明技术方案及其效果做进一步说明。以下实施例仅用于说明本发明的内容, 并不用于限制本发明的保护范围。应用本发明的构思对本发明进行的简单改变都在本发明要求保护的范围内。

以下实施例和对比例中, 主要原料的来源如下:

MnO₂/NiO 复配催化剂中,

MnO₂, 分析纯, 购自湘潭迈恩工贸有限公司;

NiO, 分析纯, 购自河南三维化工产品有限公司;

NaOH, 工业级, 购自沧州志明化工产品生产销售有限公司。

气相分析条件:

安捷伦色谱在线测定, 采用 Agilent HP-5ms 色谱柱, 汽化室温度为 300 °C, 检测器温度 300 °C; 程序升温: 50 °C 保持 2 min; 100 °C 保持 1 min; 10 °C/min 至 300 °C 保持 10 min。

金属元素分析条件:

采用微波消解方式对样品进行前处理, 800 W 升温 10 min, 保温 5 min; 1200 W 升温 5 min, 保温 20 min; 降温冷却 5 min; 采用电感

耦合等离子体发射光谱对金属元素含量进行分析，功率为 1.2 kW，雾化器流量 15 L/min，观测高度 8 mm，进样冲洗时间 30 s，检测波长 204 nm，泵速 7 rad/min。

实施例 1

如图 1 所示，一种共氧化法制备环氧丙烷生产废水的处理方法如下：

(1) 将第一部分废水预先送至催化氧化反应器 1 进行催化氧化反应，以去除其中的过氧化物，自所述催化氧化反应器 1 的出口得到出料废水；将来自所述催化氧化反应器 1 的部分所述出料废水自其入料口循环至所述催化氧化反应器 1 内；向该循环部分的出料废水中加入碱性溶液，使碱性溶液随该循环部分的出料废水输送至所述催化氧化反应器 1 内以提高其内物料体系的 pH；

(2) 将所述出料废水与第二部分废水混合后得到的混合废水输入所述多效蒸发单元 2 中的第一精馏塔 21 进行精馏处理以浓缩，自塔顶得到第一塔顶物料、自塔釜得到作为第一塔釜液的一次浓缩后废水；将碱性溶液自所述第一精馏塔 21 的上部输入所述第一精馏塔 21 内；

然后将所述第一塔釜液输入第二精馏塔 22 进行精馏处理以进一步浓缩，自塔顶得到第二塔顶物料、自塔釜得到作为第二塔釜液的二次浓缩后废水；将碱性溶液自所述第二精馏塔 22 的上部输入所述第二精馏塔 22 内；

然后将所述第一塔顶物料和所述第二塔顶物料输入第三精馏塔 23 进行精馏处理以油水分离，自塔顶得到作为第三塔顶物料的油相、自塔底得到作为第三塔釜液的水相；

第一塔釜再沸器以所述第三塔顶物料为热源对所述第一精馏塔内的物料进行加热再沸，并对所述第三塔顶物料进行降温；第二塔釜再沸器以所述第一塔顶物料为热源对所述第二精馏塔内的物料进行加热再沸，并对所述第一塔顶物料进行降温；第三塔釜再沸器以蒸汽为热源对所述第三精馏塔内的物料进行加热再沸；

换热器 26 以所述第三塔釜液为热源对所述第三精馏塔 23 的进料进行预热；

将所述第三塔顶物料输入油水分离装置 24 进行油水分离，自其顶部得到油相，自其底部得到水相；来自所述油水分离装置 24 的水相回流；

将来自所述油水分离装置 24 的油相输入回收塔 25 进行精制，以自塔顶脱除其中沸点小于 150 °C 的轻组分，自塔釜得到回收塔塔釜液；

将来自所述回收塔 25 的回收塔塔釜液返送至所述共氧化法制备环氧丙烷系统 7 中的精制单元；

(3) 将所述第二塔釜液输送至所述焚烧单元 4 进行焚烧处理，得到盐渣；然后将所述盐渣依次进行溶解和过滤处理，除去其中的金属元素 Al、Fe、Ni、Ti 和 Ca，得到滤液；其中，所述溶解处理是将来自所述焚烧单元 4 的盐渣输送至所述溶解装置 51 中进行溶解，得到碱性的盐渣溶解液，其中的金属元素 Al、Fe、Ni、Ti 和 Ca 在碱性环境下沉淀析出；所述过滤处理是将来自所述溶解装置 51 的盐渣溶解液输送至过滤装置 52 中进行过滤，滤除其中的沉淀，得到滤液；

(4) 将所述第三塔釜液输送至所述生化单元 3 进行生化处理，除去其中的有机物；

其中，第一部分废水是指共氧化法制备环氧丙烷生产废水中过氧化物含量大于 2000 mg/L 的废水，第二部分废水是指共氧化法制备环氧丙烷生产废水中过氧化物含量小于 50 mg/L 的废水。

处理条件如下：

所述共氧化法制备环氧丙烷系统 7 为来自烟台万华工业园的 POSM 系统，其所产废水中，所述第一部分废水中，过氧化物含量为 25000 mg/L，COD 为 80000 mg/L；所述第二部分废水中，过氧化物含量为 40 mg/L；

催化氧化反应所采用的催化剂为 MnO_2/NiO 复配催化剂， MnO_2 和 NiO 的质量比为 0.5:1；催化氧化反应的温度为 70 °C，进料空速为 2 h^{-1} ；经催化氧化反应分解后所得的出料废水，其循环比例为 2；将该部分循环出料废水输入的碱性溶液为 NaOH 溶液，浓度为 32 wt%，其添加量使所述催化氧化反应器 1 内物料体系的 pH 提高至 9；

将所述出料废水与所述第二部分废水混合后得到的混合废水中，

COD 为 30000 mg/L, pH 值为 10, 盐含量为 5 wt%;

所述第一精馏塔 21 的操作温度为 110 °C, 操作压力为 0.1 MPa, 浓缩倍率为 1.4; 回流比为 2; 自所述第一精馏塔 21 上部添加的碱性溶液为 NaOH 溶液, 浓度为 32 wt%, 其添加量与所述废水的质量比为 0.002;

所述第二精馏塔 22 的操作温度为 80 °C, 操作压力为 30 kPa, 回流比为 2; 浓缩倍率为 2; 自所述第二精馏塔 22 上部内添加的碱性溶液为 NaOH 溶液, 浓度为 32 wt%, 其添加量与所述废水的质量比为 0.002; 其溶解用水的质量为所述盐渣质量的 4 倍, 溶解温度为 50 °C; 对其进行过滤时, 所采用的过滤装置为滤孔孔径为 2 μm 的烧结过滤器;

所述第三精馏塔 23 的操作温度为 150 °C, 操作压力为 0.5 MPa, 回流比为 20; 回收塔 25 的操作温度为 90 °C, 操作压力为 50 kPa, 回流比为 2。

处理结果如下:

经催化氧化反应分解后所得的出料废水, pH 为 10, 过氧化物含量为 100 mg/L; 其中 EBHP 定向转化苯乙醇的回收率为 83 %;

作为二次浓缩后废水的所述第二塔釜液中, COD 为 1.2×10^5 mg/L, 盐含量为 20 wt%;

所述第二塔釜液经焚烧系统 4 焚烧所得盐渣中, 金属元素 Al、Fe、Ni、Ti 和 Ca 的总含量为 50 mg/L;

所得盐渣溶解液中, 悬浮固体含量为 20 mg/L;

过滤处理后所得的滤液中, 金属元素 Al、Fe、Ni、Ti 和 Ca 的总含量为 0.09 mg/L;

所述第三塔釜液中, COD 为 1900 mg/L, B/C 为 0.33, 满足生化入水指标要求; 经生化处理后, COD < 50 mg/L。

实施例 2

处理方法与实施例 1 相同;

处理条件如下:

所述共氧化法制备环氧丙烷系统 7 为来自烟台万华工业园的

POSM 系统, 其所产废水中, 所述第一部分废水中, 过氧化物的含量为 28000 mg/L, COD 为 100000 mg/L; 所述第二部分废水中, 过氧化物含量为 45 mg/L;

催化氧化反应所采用的催化剂为 MnO_2/NiO 复配催化剂, MnO_2 和 NiO 的质量比为 2:1; 催化氧化反应的温度为 70 °C, 进料空速为 2 h^{-1} , 经催化氧化反应分解后所得的出料废水, 其循环比例为 1.5; 将该部分循环出料废水输入的碱性溶液为 NaOH 溶液, 浓度为 25 wt%, 其添加量使所述催化氧化反应器 1 内物料体系的 pH 提高至 10;

将所述出料废水与第二部分废水混合后得到的混合废水中, COD 为 50000 mg/L, pH 值为 8, 盐含量为 8 wt%;

所述第一精馏塔 21 的操作温度为 130 °C, 操作压力为 0.2 MPa, 浓缩倍率为 1.5; 回流比为 5; 自所述第一精馏塔 21 上部内添加的碱性溶液为 NaOH 溶液, 浓度为 25 wt%, 其添加量与所述废水的质量比为 0.004;

所述第二精馏塔 22 的操作温度为 90 °C, 操作压力为 20 kPa, 浓缩倍率为 5; 回流比为 1; 自所述第二精馏塔 22 上部内添加的碱性溶液为 NaOH 溶液, 浓度为 25 wt%, 其添加量与所述废水的质量比为 0.004; 其溶解用水的质量为所述盐渣质量的 10 倍, 溶解温度为 50 °C; 对其进行过滤时, 所采用的过滤装置为滤孔孔径为 0.5 μm 的陶瓷膜过滤器;

所述第三精馏塔 23 的操作温度为 170 °C, 操作压力为 1 MPa, 回流比为 20; 回收塔 25 的操作温度为 150 °C, 操作压力为 80 kPa, 回流比为 1。

处理结果如下:

经催化氧化反应分解后所得的出料废水, pH 为 9, 过氧化物含量为 1000 mg/L; 其中 EBHP 定向转化苯乙醇的回收率为 81 %;

作为二次浓缩后废水的所述第二塔釜液中, COD 为 10^6 mg/L, 盐含量为 40 wt%;

所述第二塔釜液经焚烧系统 4 焚烧所得盐渣中, 金属元素 Al、Fe、Ni、Ti 和 Ca 的总含量为 500 mg/L;

所得盐渣溶解液中, 悬浮固体含量为 50 mg/L;

过滤处理后所得的滤液中，金属元素 Al、Fe、Ni、Ti 和 Ca 的总含量为 0.09 mg/L；

所述第三塔釜液中，COD 为 500 mg/L，B/C 为 0.4，满足生化入水指标要求；经生化处理后，COD<50 mg/L。

实施例 3

处理方法与实施例 1 相同；

处理条件如下：

所述共氧化法制备环氧丙烷系统 7 为来自烟台万华工业园的 POSM 系统，其所产废水中，所述第一部分废水中，过氧化物的含量为 20000 mg/L，COD 为 10000 mg/L；所述第二部分废水中，过氧化物含量为 30 mg/L；

催化氧化反应所采用的催化剂为 MnO_2/NiO 复配催化剂， MnO_2 和 NiO 的质量比为 1:1；催化氧化反应的温度为 20 °C，进料空速为 4 h^{-1} ，经催化氧化反应分解后所得的出料废水，其循环比例为 1.5；将该部分循环出料废水输入的碱性溶液为 NaOH 溶液，浓度为 20 wt%，其添加量使所述催化氧化反应器 1 内物料体系的 pH 提高至 8；

将所述出料废水与第二部分废水混合后得到的混合废水中，COD 为 10000 mg/L，pH 值为 12，盐含量为 1 wt%；

所述第一精馏塔 21 的操作温度为 150 °C，操作压力为 0.5 MPa，浓缩倍率为 1.6；回流比为 1.5；自所述第一精馏塔 21 上部添加的碱性溶液为 NaOH 溶液，浓度为 20 wt%，其添加量与所述废水的质量比为 0.001；

所述第二精馏塔 22 的操作温度为 75 °C，操作压力为 40 kPa，浓缩倍率为 3；回流比为 5；自所述第二精馏塔 22 上部添加的碱性溶液为 NaOH 溶液，浓度为 20 wt%，其添加量与所述废水的质量比为 0.001；其溶解用水的质量为所述盐渣质量的 4.5 倍，溶解温度为 50 °C；对其进行过滤时，所采用的过滤装置为滤孔孔径为 1 μm 的玻璃纤维过滤器；

所述第三精馏塔 23 的操作温度为 140 °C，操作压力为 0.4 MPa，回流比为 10；回收塔 25 的操作温度为 110 °C，操作压力为 40 kPa，

回流比为 1.5。

处理结果如下：

经催化氧化反应分解后所得的出料废水，pH 为 13，过氧化物含量为 200 mg/L；其中 EBHP 定向转化苯乙醇的回收率为 85 %；

作为二次浓缩后废水的所述第二塔釜液中，COD 为 300000 mg/L，盐含量为 5 wt%；

所述第二塔釜液经焚烧系统 4 焚烧所得盐渣中，金属元素 Al、Fe、Ni、Ti 和 Ca 的总含量为 100 mg/L；

所得盐渣溶解液中，悬浮固体含量为 10 mg/L；

过滤处理后所得的滤液中，金属元素总含量为 0.05 mg/L；

所述第三塔釜液中，COD 为 1500 mg/L，B/C 为 0.4，满足生化入水指标要求；经生化处理后，COD<50 mg/L。

实施例 4

处理方法与实施例 1 相同；

处理条件如下：

所述共氧化法制备环氧丙烷系统 7 为来自烟台万华工业园的 POSM 系统，其所产废水中，所述第一部分废水中，过氧化物含量为 10000 mg/L，COD 为 40000 mg/L；所述第二部分废水中，过氧化物含量为 30 mg/L；

催化氧化反应所采用的催化剂为 MnO_2/NiO 复配催化剂， MnO_2 和 NiO 的质量比为 1.5:1；催化氧化反应的温度为 50 °C，进料空速为 0.5 h^{-1} ，经催化氧化反应分解后所得的出料废水，其循环比例为 1；将该部分循环出料废水输入的碱性溶液为 NaOH 溶液，浓度为 15 wt%，其添加量使所述催化氧化反应器 1 内物料体系的 pH 提高至 8；

将所述出料废水与第二部分废水混合后得到的混合废水中，COD 为 20000 mg/L，pH 值为 5，盐含量为 20 wt%；

所述第一精馏塔 21 的操作温度为 120 °C，操作压力为 0.15 MPa，浓缩倍率为 1.5；回流比为 0.2；自所述第一精馏塔 21 上部添加的碱性溶液为 NaOH 溶液，浓度为 15 wt%，其添加量与所述废水的质量比为 0.01；

所述第二精馏塔 22 的操作温度为 60 °C，操作压力为 80 kPa，浓缩倍率为 2；回流比为 0.2；自所述第二精馏塔 22 上部添加的碱性溶液为 NaOH 溶液，浓度为 15 wt%，其添加量与所述废水的质量比为 0.01；其溶解用水的质量为所述盐渣质量的 5 倍，溶解温度为 50 °C；对其进行过滤时，所采用的过滤装置为滤孔孔径为 0.1 μm 的烧结过滤器；

所述第三精馏塔 23 的操作温度为 120 °C，操作压力为 0.1 MPa，回流比为 50；回收塔 25 的操作温度为 80 °C，操作压力为 20 kPa，回流比为 0.2。

处理结果如下：

经催化氧化反应分解后所得的出料废水，pH 为 6，过氧化物含量为 300 mg/L；其中 EBHP 定向转化苯乙醇的回收率为 92 %；

作为二次浓缩后废水的所述第二塔釜液中，COD 为 200000 mg/L，盐含量为 30 wt%；

所述第二塔釜液经焚烧系统 4 焚烧所得盐渣中，金属元素 Al、Fe、Ni、Ti 和 Ca 的总含量为 200 mg/L；

所得盐渣溶解液中，悬浮固体含量为 10 mg/L；

过滤处理后所得的滤液中，金属元素 Al、Fe、Ni、Ti 和 Ca 的总含量为 0.06 mg/L；

所述第三塔釜液中，COD 为 1500 mg/L，B/C 为 0.5，满足生化入水指标要求；经生化处理后，COD<50 mg/L。

实施例 5

处理方法与实施例 1 相同；

处理条件如下：

所述共氧化法制备环氧丙烷系统 7 为来自烟台万华工业园的 POCHP 系统，其所产废水中，所述第一部分废水中，过氧化物含量为 3000 mg/L，COD 为 20000 mg/L；所述第二部分废水中，过氧化物含量为 30 mg/L；

催化氧化反应所采用的催化剂为 MnO₂/NiO 复配催化剂，MnO₂ 和 NiO 的质量比为 1.2:1；催化氧化反应的温度为 60 °C，进料空速为

1.5 h⁻¹，经催化氧化反应分解后所得的出料废水，其循环比例为 5；将该部分循环出料废水输入的碱性溶液为 NaOH 溶液，浓度为 10 wt%，其添加量使所述催化氧化反应器 1 内物料体系的 pH 提高至 9.5；

将所述出料废水与第二部分废水混合后得到的混合废水中，COD 为 50000 mg/L，pH 值为 9，盐含量为 10 wt%；

所述第一精馏塔 21 的操作温度为 100 °C，操作压力为 0.12 MPa，浓缩倍率为 1.2；回流比为 2；自所述第一精馏塔 21 上部添加的碱性溶液为 NaOH 溶液，浓度为 10 wt%，其添加量与所述废水的质量比为 0.003；

所述第二精馏塔 22 的操作温度为 70 °C，操作压力为 50 kPa，回流比为 1.5；浓缩倍率为 4；自所述第二精馏塔 22 上部添加的碱性溶液为 NaOH 溶液，浓度为 10 wt%，其添加量与所述废水的质量比为 0.003；其溶解用水的质量为所述盐渣质量的 4 倍，溶解温度为 50 °C；对其进行过滤时，所采用的过滤装置为滤孔孔径为 10 μm 的陶瓷膜过滤器；

所述第三精馏塔 23 的操作温度为 130 °C，操作压力为 0.3 MPa，回流比为 30；回收塔 25 的操作温度为 100 °C，操作压力为 30 kPa，回流比为 5。

处理结果如下：

经催化氧化反应分解后所得的出料废水，pH 为 9.5，过氧化物含量为 50 mg/L；其中 CHP 定向转化二甲基苄醇的回收率为 94 %；

作为二次浓缩后废水的所述第二塔釜液中，COD 为 300000 mg/L，盐含量为 25 wt%；

所述第二塔釜液经焚烧系统 4 焚烧所得盐渣中，金属元素 Al、Fe、Ni、Ti 和 Ca 的总含量为 10 mg/L；

所得盐渣溶解液中，悬浮固体含量为 8 mg/L；

过滤处理后所得的滤液中，金属元素 Al、Fe、Ni、Ti 和 Ca 的总含量为 0.08 mg/L；

所述第三塔釜液中，COD 为 1800 mg/L，B/C 为 0.35，满足生化入水指标要求；经生化处理后，COD<50 mg/L。