



(21)申请号 201920495189.4

(22)申请日 2019.04.12

(73)专利权人 宇恒(南京)环保装备科技有限公司

地址 211500 江苏省南京市江北新区大厂街道园西路180号4426室

(72)发明人 曲思明 卢国满 唐培荣

(74)专利代理机构 南京正联知识产权代理有限公司 32243

代理人 王素琴

(51)Int.Cl.

C02F 9/14(2006.01)

C02F 101/30(2006.01)

C02F 101/16(2006.01)

(ESM)同样的发明创造已同日申请发明专利

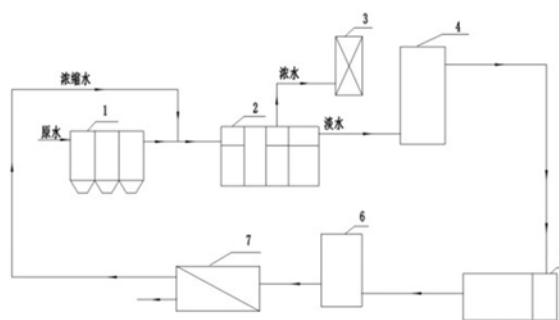
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)实用新型名称

一种高盐高浓度难降解有机废水处理设备

(57)摘要

一种高盐高浓度难降解有机废水处理设备,该处理设备包含以下结构:含有复合催化氧化装置的预处理设备,连接在预处理设备之后的电渗析设备,电渗析设备的浓水口对接的收集制盐设备,电渗析设备的淡水口对接的厌氧反应器、电催化絮凝器或生物脱氮器一种或多种深度净化设备,其后对接反渗透设备。使用该设备,进行高盐高浓度难降解有机废水处理,解决了高盐高有机物难降解复杂废水在生化工艺中运行不稳定,微生物大量死亡的、无法长期稳定运行的缺点;解决了高盐高有机物难降解复杂废水中有毒有害物质对电渗析膜的影响及损伤,提高了膜的使用寿命,从而降低了运行成本。结合深度净化装置进行处理,降低了化学污泥的产生量,使整个系统更经济。



1. 一种高盐高浓度难降解有机废水处理设备,其特征在于,该处理设备包含以下结构:含有复合催化氧化装置的预处理设备,连接在预处理设备之后的电渗析设备,电渗析设备的浓水口对接收集制盐设备,电渗析设备的淡水口对接厌氧反应器、电催化絮凝器或生物脱氮器一种或多种深度净化设备后,再与反渗透设备对接。

2. 根据权利要求1所述的高盐高浓度难降解有机废水处理设备,其特征在于,所述的复合催化氧化装置含有一个可容废水经过的腔体,腔体内装填有多孔复合材料的载体,载体上预装填有氧化还原反应催化剂。

3. 根据权利要求1或2所述的高盐高浓度难降解有机废水处理设备,其特征在于,所述的复合催化氧化装置还具有投加药剂的管道或开口。

4. 根据权利要求1或2所述的高盐高浓度难降解有机废水处理设备,其特征在于,所述的复合催化氧化装置底部设置有曝气装置。

5. 根据权利要求1所述的高盐高浓度难降解有机废水处理设备,其特征在于,所述的预处理设备在复合催化氧化装置之后还顺序连接有沉淀过滤反应器,软化反应装置,锰砂多介质过滤器,中间水池以及精密过滤器。

6. 根据权利要求5所述的高盐高浓度难降解有机废水处理设备,其特征在于,所述的沉淀过滤反应器是在沉淀池内设置有滤网。

7. 根据权利要求1所述的高盐高浓度难降解有机废水处理设备,其特征在于,反渗透膜系统之前,深度净化设备之后,还依次设置有沉淀池和过滤器。

一种高盐高浓度难降解有机废水处理设备

技术领域

[0001] 本实用新型涉及一种废水处理设备,尤其是一种高盐高浓度难降解有机废水处理设备。

背景技术

[0002] 高盐废水是指盐度高于1%的废水。高盐废水是一种有毒且难降解的废水,印染、造纸、化工、炼油、海水利用、油田废水等领域产生大量的高盐废水。高盐废水现在普遍被稀释外排,造成了水资源浪费,同时总污染量没有变化,还是会对环境造成恶劣影响,因此对高盐废水的有效处理方法的研究已迫在眉睫。

[0003] 高含盐量有机废水的有机物根据生产过程不同,所含有机物的种类及化学性质差异较大,但所含盐类物质多为 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等盐类物质。虽然这些离子都是微生物生长所必需的营养元素,但是若这些离子浓度过高,会对微生物产生抑制和毒害作用。高盐废水中盐浓度高、渗透压高、微生物细胞脱水引起细胞原生质分离;盐析作用使脱氢酶活性降低;氯离子高对细胞有毒害作用;盐浓度高,废水密度增加,活性污泥易上浮流失,从而严重影响生物处理的净化效果。常见的生化过程很难处理。

[0004] 近些年来对于高盐废水关注度越来越高,在此类废水处理系统及工艺技术上也在不断创新,在中国实用新型专利说明书CN109354241A 中公开了一种富含难降解有机物的工业高盐废水零排放处理系统及方法,这种方法是高盐废水通过过滤预处理机构去除硬度、胶体、悬浮物、溶解硅等影响电渗析浓缩和后续结晶盐纯度的杂质,过滤后经电渗析处理,浓缩液进行结晶制盐,脱盐液通过高级氧化降解部分有机物,进入反渗透浓缩机构进一步脱盐。该处理技术工艺是将电渗析与高级氧化技术结合,并不适用于高盐高浓度难降解废水,首先,电渗析前段仅对硬度、胶体、悬浮物、溶解硅等物质进行了预处理,高盐高浓度复杂难降解废水中有毒有害的有机物仍留在水中,对电渗析膜的使用寿命将有严重的影响,造成运行成本增高,后端对接高级氧化技术,高级氧化的药剂投加量大,且高氯离子的使其氧化性受到抑制。

[0005] 在中国实用新型专利说明书CN108409050A中公开了一种高盐废水的零排放处理工艺,这种方法是先将高盐废水进入A/O生化系统进行厌氧处理和好氧处理,去除大部分的有污染物,降低高盐废水的COD含量,然后通过MBR膜系统进入1#高压反渗透膜系统,截流液并未直接排放或进行结晶,而是再次使用高压纳滤膜系统进行分液,对废水进行初步减量化,并提高分盐的提纯纯度。其缺点在于,首先采用生化预处理,如果盐含量高于2%以上甚至更高微生物的生长将严重受到抑制甚至失水死亡,生化的稳定性差,生化段的难以进行,出水附带大量死泥,悬浮物增高,高压反渗透膜易堵塞,增加化学清洗次数,减少了膜的使用寿命,增加运行成本。

[0006] 对于电渗透产淡水来说,当电渗析将无机盐浓缩至20%的质量浓度时,进水中有机物被截留在淡水侧,淡水侧在深度处理回用时也需要考虑有机物不断富集的问题,并且有机物浓度越高,越容易污染反渗透膜,而且大部分高级氧化技术都受到这种电渗析淡水

产水中氯离子浓度的干扰而影响降解有机物的效率,需要使用多级高级氧化技术降解有机物。特别是现有技术中,高压反渗透膜浓缩系统需要频繁的清洗,减缓有机物堵塞问题,膜的使用寿命很短。整个流程的投资成本和运行成本都居高不下,难以实现较经济的高盐废水处理达标排放

[0007] 在所有浓缩技术中,电渗析是目前最成熟,也是最经济的高含盐废水浓缩技术,由于其可以一次性将溶解性无机盐浓缩至20%的质量浓度以上,接近饱和溶解度,在此领域中有巨大的优势。为了使用电渗析来处理高盐高浓度废水,必须解决前处理以及后接深度处理的问题。

实用新型内容

[0008] 本实用新型为了解决上述问题,提供一种高盐高浓度难降解有机废水处理设备,该处理设备包含以下结构:含有复合催化氧化装置的预处理设备,连接在预处理设备之后的电渗析设备,电渗析设备的浓水口对接收集制盐设备,电渗析设备的淡水口对接厌氧反应器、电催化絮凝器和生物脱氮器一种或多种深度净化设备后,再与反渗透设备对接。

[0009] 所述的复合催化氧化装置含有一个可容废水经过的腔体,腔体内装填有多孔复合材料的载体,载体上预装填有贵金属、稀土金属或过渡金属及其氧化物以及氧化还原反应催化剂,该装置还具有投加药剂的管道或开口,并在底部设置有曝气装置。例如可以以陶瓷球作为载体。采用 MnO_2 作为载体上的金属氧化物,并添加亚铁作为催化剂。

[0010] 其中,复合催化氧化装置底部的曝气装置使催化剂表面进行气、液大动能搅拌,三相物质剧烈撞击,大大增加了吸附脱附反应效率,又能保证固体杂质不在催化剂表面聚集,导致催化剂中毒而降低催化效率。

[0011] 所述的催化剂选自铁盐、亚铁盐和铜盐中的任意一种。优选所述铁盐为 $FeCl_3$ 、 $Fe(OAc)_3$ 或 $Fe_2(SO_4)_3$,所述亚铁盐为 $FeCl_2$ 、 $Fe(OAc)_2$ 、 $FeSO_4$ 。

[0012] 采用复合催化氧化做预处理,不同于其他预处理仅是通过化学絮凝或机械过滤的方式去除悬浮有机物及胶体污染物,简单化学絮凝或者机械过滤的方式对酮类及碳环类物质及油和脂没有任何去除效果,而经过实验酮类及碳环类物质及油和脂对于电渗析膜有中毒效应,本系统的预处理是针对此类有毒性物质去除而实用新型的。使用填料预装复合催化剂的形式,药剂投加量极低,催化剂在载体上,不会随着污泥漂浮,减少了流失,而普通的化学氧化用于高浓度有机废水时药剂投加量大,产生大量铁盐沉淀,污泥量大,造成运行成本高,因此复合催化氧化工艺有着显著的优势;此复合催化氧化预处理是为了降低高盐高浓度有机废水中大量的有毒有害物质,量油和脂类物质,在减少了对电渗析膜的损害的同时,催化氧化工艺还降解了大分子,使其成为小分子,更易于电渗析后,淡水侧的有机物的厌氧生化。

[0013] 进一步的,预处理设备在复合催化氧化装置之后还顺序连接有沉淀过滤反应器,软化反应装置,锰砂多介质过滤器,中间水池以及精密过滤器。

[0014] 所述的沉淀过滤反应器是在沉淀池内设置有滤网。沉淀过滤反应器不同于任何单独的沉淀和过滤,也不仅仅是沉淀和过滤的组合工艺,它是在沉淀池内设置滤网,在反应器内,污泥被滤网阻隔,液体通过滤网流出,随着泥量的增加,污泥逐步聚集,滤网内形成一种致密性好的污泥滤层,通过过滤层的吸附过滤达到净化目的。

[0015] 增加软化处理,可以更好的去除废水硬度及其他重金属污染物,防止高盐废水中在电渗析过程中因废水中的硫酸根离子与钙镁等金属生成沉淀物质,致使膜表面结壳。锰砂过滤器,以去除水中步骤一残留的铁离子及水中本身的铁锰离子。中间水池用于匀质和调节流量。

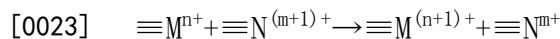
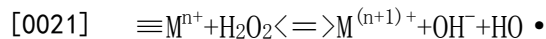
[0016] 在经过软化处理后,通过精密过滤器进入酸碱中和池中中和,并保证进电渗析前废水为中性或偏酸性,此步骤中的精密过滤器使用pp 材质、0.45微米滤芯过滤器。

[0017] 连接在预处理设备之后的电渗析设备,电渗析设备的浓水口对接收集制盐设备,可以进行结晶制盐,分离盐分。电渗析设备的淡水口对接厌氧反应器、电催化絮凝器和生物脱氮器一种或多种深度净化设备后,再与反渗透设备对接。

[0018] 厌氧反应器主要用于去除大量有机污染物,降低COD,并除去磷。电催化絮凝器通过利用高电压将污水中的长链和环链打断,将大分子击碎成小分子从而提高可生化性,减轻生化系统的负荷并提高生化处理的稳定性。生物脱氮器进行脱氮和进一步去除剩余可降解有机物。优选的,可以采用厌氧反应器、电催化絮凝器和生物脱氮器依次串联的方式进行连接。

[0019] 进一步的,反渗透膜系统之前,深度净化设备之后,还依次设置有过滤器和沉淀池。优先可以使用流砂过滤器。流砂过滤器的目的是去除脱氮出水中的细小悬浮物,减少高压反渗透膜堵塞问题。这样设置出水经过沉淀,杂质不会造成反渗透膜的损伤。

[0020] 复合催化氧化装置内预装复合催化剂是由多种金属、过渡金属复合而成,其反应如下式反应式反应:



[0024] 使用该装置,使得催化剂的氧化还原循环能力急剧增强,提升了降解能力,且多种金属催化剂的合成其分子表面性能更良好,进一步增加了催化剂的吸附和机械强度性能。

[0025] 在复合催化氧化工艺中,采用多孔复合材料为载体,以贵金属、稀土金属、过渡金属为填料,催化剂选自铁盐、亚铁盐和铜盐中的任意一种,将废水调为酸性后,投加 H_2O_2 ,引发氧化还原反应,通过曝气完成。

[0026] 有益效果:

[0027] 1、本实用新型专利不采用直接进行生化,因为高盐废水在盐含量高于1%以上,会造成微生物细胞内外渗透压不同,从而失水死亡,且耐盐菌不易培养,培养出来的耐盐菌不具有遗传特性,当盐含量极具升高过变化过大是仍会造成大量培养好的耐盐菌死亡,不利于生化工艺长期稳定运行。使用电渗析先进行脱盐将盐含量控制在一个相对稳定且含量较低值,正是为了避免环境中盐含量大幅度变化导致耐盐菌死亡,使生化段更稳定,同时维持在一个相对低盐环境中更利于微生物生长繁殖,解决了高盐高有机物难降解复杂废水在生化工艺中运行不稳定,微生物大量死亡的无法长期稳定运行的缺点;

[0028] 2、电渗析前段采用了复合催化氧化工艺,去除了胶体、悬浮物、溶解硅等物质外,还去除了部分在高氯影响下不易被氧化的有机物,由于采用载体填料催化氧化,并比常规的氧化反应降低药剂使用量,催化剂可以反复使用,降低了运行成本,解决高盐高有机物难降解复杂废水中有毒有害物质对电渗析膜的影响及损伤,提高了膜的使用寿命,从而降

低了运行成本；

[0029] 3、电渗析脱盐后，淡水进入厌氧系统，经厌氧消化后，出水通过电催化絮凝，进入脱氮系统，本工艺通过电催化絮凝将厌氧工艺与好氧脱氮相衔接，既保证了厌氧出水中所带的部分死泥及不同类型污泥及微生物不至于影响后续的脱氮系统，同时利用电絮凝高电压将污水中的长链和环链打断，将大分子击碎成小分子从而提高可生化性，减轻后续生化系统的负荷并提高生化处理的稳定性。更利于脱氮系统的运行，优于使用高级氧化系统，即利用了大量有机成分，通过厌氧进行资源化，又降低了化学污泥的产生量，使整个系统更经济。

附图说明

[0030] 图1 设备的示意图

[0031] 图2 设备流程图

[0032] 图3 不同废水水质的处理结果

[0033] 其中1是复合催化氧化预处理装置，2是电渗析设备，3是收集制盐设备，4是厌氧反应器，5是电催化絮凝器，6是生物脱氮器，7是反渗透设备

具体实施方式：

[0034] 实施例1

[0035] 一种高盐高浓度难降解有机废水处理设备，含有复合催化氧化装置1的预处理设备，预处理设备出口连接电渗析设备2的进水口，电渗析设备2的浓水出口接收集制盐3设备进口，电渗析设备2的淡水出口对接厌氧反应器4进水口、厌氧反应器4的出水口接电催化絮凝器5进水口，电催化絮凝器5出水口接生物脱氮器6进水口，生物脱氮器出水口6再与反渗透设备7对接，反渗透设备7的浓缩水出口对接预处理设备出水口。

[0036] 其中，预处理设备可采用，复合催化氧化1、软化设备，多介质过滤器，精密过滤器等设备进行初步净化降解废水中有毒有害物质、胶体、悬浮体、油脂类等对膜有影响物质；

[0037] 其中，电渗析设备2采用高抗污染的合金膜，对油脂，COD等其他有毒有害物质具有一定的耐受程度，进行高盐高浓度难降解有机废水的盐分离。

[0038] 其中，厌氧反应器4可选用UASB、EGSB、IC等其他可以达到降解高浓度COD的目的设备；

[0039] 其中，电催化絮凝器5，极板可选用铁、铝、不锈钢、钛及其混合电极；

[0040] 其中，生物脱氮器6可选用A/O、厌氧氨氧化等其他具有脱氮除COD功能的反应器。

[0041] 实施例2

[0042] 本实例采用的是高盐高浓度复杂难降解有机废水采用山东某公司收集油田钻井平台产生的泥浆废水，泥浆废水含大量固体物质，经絮凝沉淀处理后水样外观呈深绿色，含TDS 85000mg/L、COD9000~12000mg/L、NH₃-N 58.5mg/L、总氮105mg/L，含大量的钻井液处理剂及表面活性剂，总硬均在2500mg/L左右，使用本实用新型的设备来处理该废水。

[0043] (1) 泥浆废水投入放有载体催化剂MnO₂的反应池，先经过硫酸调节PH至3~4，然后按泥浆废水：硫酸亚铁：双氧水=1t:3kg:3L的比例搅拌均匀，内曝气10h后，使用氢氧化钠回调至pH7~8通过沉淀过滤器，出水清液COD3600mg/L；

[0044] (2) 从沉淀过滤器出口流入软化装置后,总硬度在100mg/L以下,使用石灰-纯碱,投加量根据pH控制,投加石灰至pH=10,后投加纯碱,去除泥浆水的硬度及其它重金属物质,清液通过耐腐蚀泵泵入锰砂过滤器去除(1)中残留的铁离子及废水中本身的锰离子,滤液流进中间水池调节水质水量,然后通过耐酸碱泵泵入精密过滤器过滤;

[0045] (3) 滤液在酸碱中和池内使用盐酸中和,调至PH6~7,通过高抗污染电渗析膜进行脱盐,浓水流入浓水池储存用于结晶制盐,淡水流入淡水池,通过泵泵入厌氧反应器,本实施例采用UASB厌氧反应器进行厌氧,停留时间10d,厌氧出水COD700~800mg/L;

[0046] (4) 厌氧出水流入电催化絮凝装置,通过高压电场作用,去除悬浮体、胶体及将大分子击碎成小分子从而提高可生化性,进入脱氮工艺进行脱氮,出水通过沉淀池后用泵泵入流沙过滤器过滤后出水水质在COD300~400mg/L,NH₃-N15mg/L~20mg/L,通过高压反渗透膜进一步脱盐和去除残留有机物,出水可达到综合污水排放一级标准,高压反渗透的浓液回到精密过滤器前段与锰砂过滤器出水混合在处理。

[0047] 实施例3

[0048] 利用本实用新型的装置,对不同的废水进行处理,取得的各段废水的检测结果如图3所示。

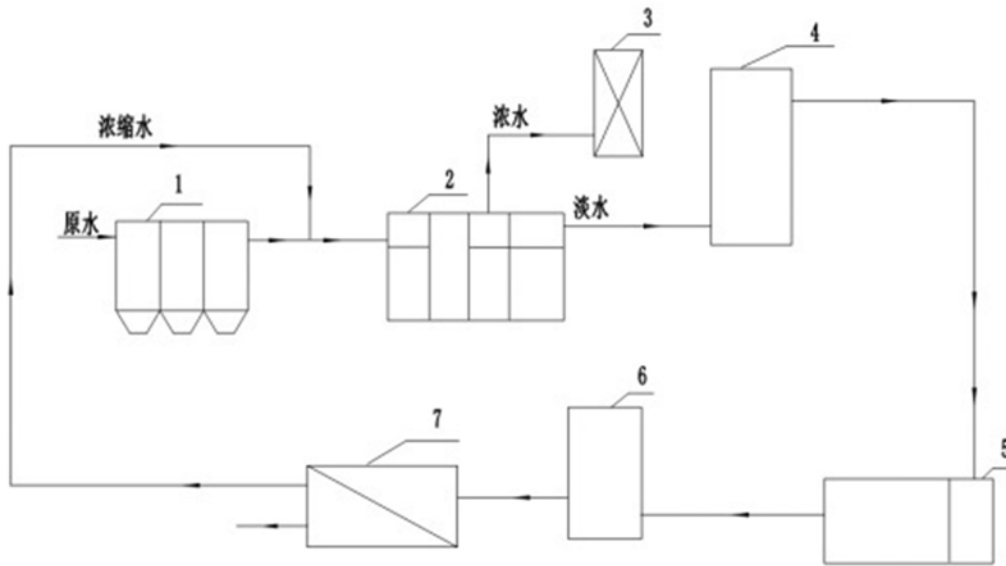


图1

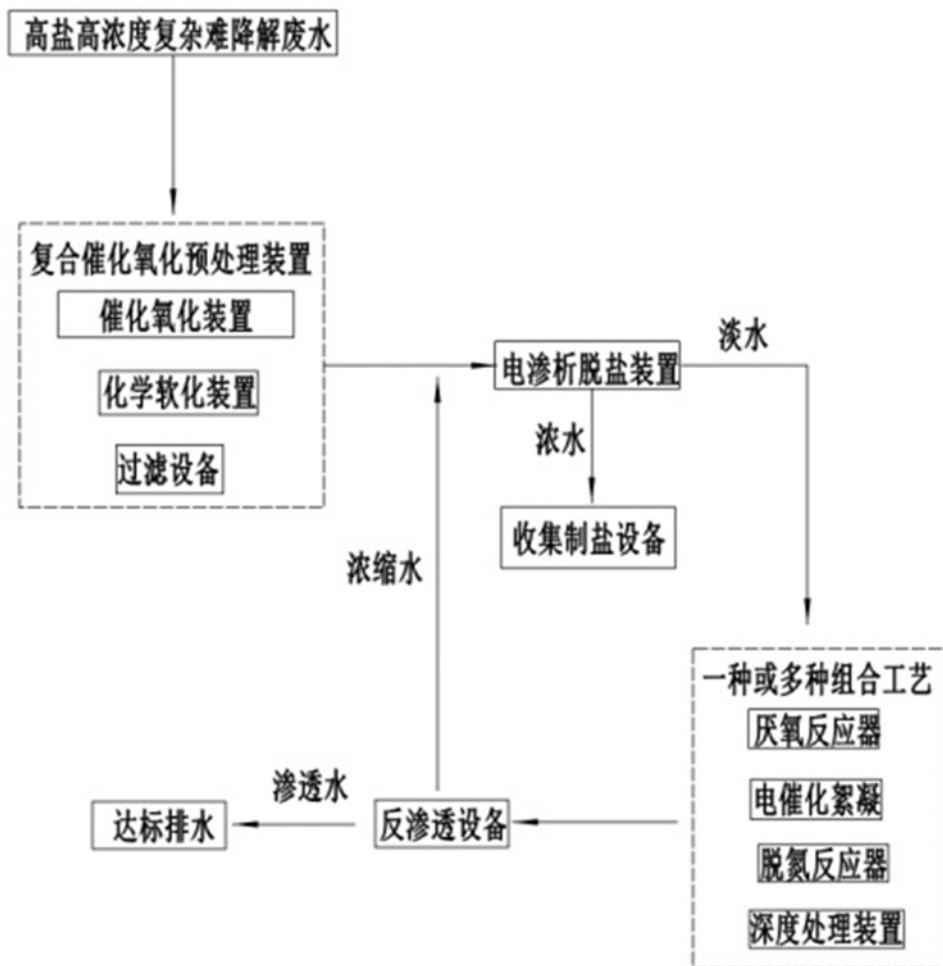


图2

编号	进水盐分 (mg/L)	预处理后盐分 (mg/L)	电渗析淡水盐分 (mg/L)	高压反渗透淡 水盐分 (mg/L)	进水 COD (mg/L)	预处理后 COD (mg/L)
1	94340	94371	8467	1246	8460	4187
2	65730	65752	8750	1376	7890	3591
3	28901	28923	8670	1471	5385	2592
4	17310	17331	8364	1243	4301	2105
编号	电渗析淡水 COD (mg/L)	生化后 COD (mg/L)	高压反渗透出水 COD (mg/L)	进水硬度 (mg/L)	软化后废水硬 度 (mg/L)	进 水 NH ₃ -N (mg/L)
1	5981	487	87	2562	87	57
2	5130	432	76	2473	79	61
3	3702	451	79	2325	89	72
4	3007	434	74	2571	90	43
编号	生化后 NH ₃ -N (mg/L)	经高压反渗透 膜后氨氮 (mg/L)	进水总氮 (mg/L)	生化后总氮 (mg/L)	经高压反渗透 氨氮 (mg/L)	
1	15	3	110	22	12	
2	12	5	104	31	14	
3	10	6	122	20	11	
4	14	4	104	17	10	

图3