



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105585180 B

(45)授权公告日 2019.01.01

(21)申请号 201510981941.2

(22)申请日 2015.12.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105585180 A

(43)申请公布日 2016.05.18

(73)专利权人 江苏中金环保科技有限公司
地址 214000 江苏省无锡市宜兴市环科园
竹海路16号

(72)发明人 张卫东 魏国栋 钱洁

(74)专利代理机构 北京联瑞联丰知识产权代理
事务所(普通合伙) 11411

代理人 黄冠华

(51)Int.Cl.
C02F 9/06(2006.01)

(56)对比文件

- WO 2014187296 A1, 2014.11.27,
- CN 101723485 A, 2010.06.09,
- CN 104624243 A, 2015.05.20,
- CN 102344229 A, 2012.02.08,
- CN 104118929 A, 2014.10.29,
- CN 101746912 A, 2010.06.23,
- CN 104909504 A, 2015.09.16,
- CN 102814197 A, 2012.12.12,
- CN 104556494 A, 2015.04.29,
- CN 104818267 A, 2015.08.05,

审查员 狄华娟

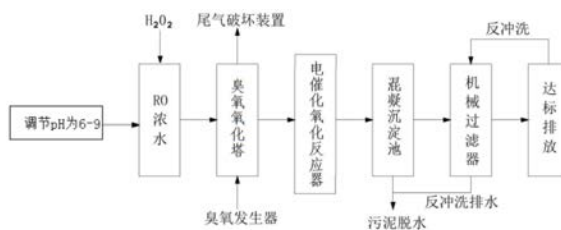
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种高效反渗透浓水处理方法

(57)摘要

本发明公开了一种高效反渗透浓水处理方法,包括以下几个步骤:1)、调节反渗透浓水的pH范围为6~9;2)投加H₂O₂,反应5~20分钟;3)进入臭氧氧化塔,臭氧氧化塔内O₃浓度为50~200mg/L,反渗透浓水在塔内停留0.5h~2h;4)进入电催化氧化反应器,在塔内停留0.5h~1.5h;5)进入混凝沉淀池,投加PAM,利用搅拌器混凝搅拌15~20min;6)、进入经斜板沉淀后进入机械过滤器,经过滤后的出水达标排放。本发明不仅适用于各类生化处理达标后经反渗透回用处理产生的高盐高碱度浓水,也适用于其它难以处理的废水。处理后的出水由COD_{Cr}120~400mg/L降至60mg/L以下,从而达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)中一级B标准。



1. 一种高效反渗透浓水处理方法,其特征在於,包括以下几个步骤:

1)、调节反渗透浓水的pH范围为6~9;

2)、向反渗透浓水中投加 H_2O_2 ,控制污水中 H_2O_2 的浓度为70~400mg/L,反应5~20分钟;

3)、反渗透浓水进入臭氧氧化塔, H_2O_2 与臭氧充分混合,在催化剂的催化下进行协同氧化反应,臭氧氧化塔内 O_3 浓度为50~200mg/L,反渗透浓水在塔内停留0.5h~2h;

臭氧氧化塔内的催化剂的制作方法包括以下几个步骤:

首先,将铁、锰、镍、铜的硝酸盐按摩尔比为5:3:2~4:1混合,配置成活性组分盐溶液;

其次,丝瓜络为催化剂载体,浸入所述活性组分盐溶液,并浸渍48~60个小时;

最后,取出洗涤、干燥,制得催化剂成品;

4)、反渗透浓水进入电催化氧化反应器,反渗透浓水在塔内停留0.5h~1.5h;电催化氧化反应器采用钛板为电极基体,钛板上负载一层具有电催化活性的钨铈催化涂层,利用电极在电流密度300~500A/m²下进行污水处理;所述的钨铈催化涂层中钨和铈的摩尔比为2:4~5,所述钨铈催化涂层的厚度为0.5~3mm;

5)、反渗透浓水进入混凝沉淀池,投加PAM,利用搅拌器混凝搅拌15~20min;

6)、反渗透浓水经斜板沉淀后进入机械过滤器,经过滤后的出水达标排放。

2. 如权利要求1所述的一种高效反渗透浓水处理方法,其特征在於臭氧氧化塔内的催化剂体积占塔体体积的20%~60%。

3. 如权利要求1所述的一种高效反渗透浓水处理方法,其特征在於,达标排放的水有一部分回流至机械过滤器进行反冲洗。

4. 如权利要求1所述的一种高效反渗透浓水处理方法,其特征在於,所述机械过滤器的反冲洗排水回流至混凝沉淀池进行再处理。

5. 如权利要求1所述的一种高效反渗透浓水处理方法,其特征在於,所述臭氧氧化塔设置有臭氧发生器和尾气破坏装置。

一种高效反渗透浓水处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及污水处理领域,具体为一种高效反渗透浓水处理方法。

背景技术

[0002] 反渗透工艺作为一种高效、清洁的脱盐技术在各行各业中广泛应用,但是在生产过程中会有大约占总进水量30%的反渗透浓缩水排放,简称RO浓水。RO浓水中的盐和COD_{Cr}等污染物被浓缩3-4倍左右,浓水中硬度、碱度、有机物等含量相对大幅提升,经过浓缩的废水COD_{Cr}一般为120-400mg/L,电导率一般为4000-20000 μ s/cm,该类废水若不加以处理直接外排,则会对环境造成很大危害,给人们的生产、生活带来重大影响。

[0003] 反渗透浓水的处理处置一直是世界性的难题,经对文献检索发现,早期反渗透浓水多采用直接排放,深井注射、喷灌等方法处理,但以上方法并未能从根本上减少浓缩液的排放,实际上造成了水资源的浪费。采用污水回用技术将RO浓水处理后循环回用,不仅可以节约大量水资源,并且可以大幅度减少浓水的排放,因而反渗透浓水的深度处理与回用将成为今后工业企业节水减排的重点和趋势。经检索发现,反渗透浓水的回用研究可采用“加碱除硬-膜蒸馏”或“加碱除硬-反渗透浓缩-多效蒸发-干化”等工艺,但这些工艺因投资大、工艺复杂、运行成本高,而难以工业实施。

[0004] 为此国内大量研究单位开始寻找一种技术上和经济上均可行的工艺方法对该类废水进行处理,例如有些机构在研究电吸附、芬顿法、电催化、臭氧催化氧化等方法。但若单独采用一种方法处理RO浓水时多存在出水不稳定、水质难以达标、处理工艺过程难以控制等特点。因此,若将几种方法进行合理组合,开发一种处理效率高、出水水质稳定的反渗透浓水处理方法是十分必要的。

[0005] 专利201510017350.3公布了一种催化内电解-改良曝气生物滤池处理反渗透浓水的方法”,利用催化内电解预处理,调节废水的pH值,通过铁炭内电解反应去除浓水中的有机物,催化内电解出水经混凝沉淀后,至两级生物滤池,反硝化生物滤池和曝气生物滤池,进一步去除浓水中的有机物和氨氮。该发明处理效率高、运行成本低,能有效去除浓水中对人类健康和生态环境有毒害作用的有机物,提高废水可生化性,处理后出水水质满足排放要求,但是该工艺中后端的生化处理部分难以控制,因为浓水中含有大量的盐分,且浓水中的有机物多为难生物降解的有机物,高盐度与难降解特性的叠加,使得RO浓水在采用生化法处理时难以达到排放要求,微生物难以培养和驯化,出水水质难以保证。

[0006] 专利申请号为201310409405.6公布了一种焦化废水反渗透浓水的处理方法,采用在焦化废水反渗透浓水中加入Fenton试剂,去除浓水中的COD,降低浓水中有毒有害芳香烃含量,然后经过离子交换器,去除废水中的钙镁离子,再在浓水中加入碱性物质对浓水软化。该方法局限于反应中大量使用氧化剂和碱性药剂,处理成本偏高,可能会对环境造成二次污染,且该方法仅局限于焦化废水回用的反渗透浓水处理。

[0007] 专利申请号200910236350.4公开了一种“叠片过滤器+多相催化臭氧氧化反应+臭氧破坏塔+生化反应池”的方法处理反渗透浓水。首先RO浓水在投加次氯酸钠杀菌后,经过

叠片过滤器过滤,与臭氧充分混合,进入装填催化剂的臭氧反应塔氧化,再进行采用特殊生物菌的生化反应器进行生化处理后达标排放。该系统工艺流程简单,但是生化部分不容易控制,特殊菌种驯化周期较长,出水水质不能完全保证。

发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题是克服现有的反渗透浓水工艺投资大、工艺复杂、运行成本高,而难以工业实施,或者会对环境造成二次污染的缺陷,提供一种高效反渗透浓水处理方法。

[0009] 为了解决上述技术问题,本发明提供了如下的技术方案:

[0010] 本发明的一种高效反渗透浓水处理方法,包括以下几个步骤:

[0011] 1)、调节反渗透浓水的pH范围为6~9;

[0012] 2)、向反渗透浓水中投加 H_2O_2 ,控制 H_2O_2 的浓度为70~400mg/L,反应5~20分钟; H_2O_2 的投加量依赖于污水中目标有机污染物与臭氧的反应活性,在进入臭氧氧化塔前优先加入 H_2O_2 ,可加速 O_3 分解产生高活性的羟基自由基,使之与有机物发生反应;

[0013] 3) 反渗透浓水进入臭氧氧化塔, H_2O_2 与臭氧充分混合在催化剂的催化下进行协同氧化反应,臭氧氧化塔内 O_3 浓度为50~200mg/L,反渗透浓水在塔内停留0.5h~2h;所述臭氧氧化塔设置有臭氧发生器和尾气破坏装置;臭氧氧化塔可选用不锈钢或碳钢材料,塔体直径范围优选在0.8~5.0m。塔体内设置污水进水/出水口,臭氧进气/出气口、催化剂进口/出口,催化剂支撑层以及反冲洗系统;臭氧可由臭氧发生器利用氧气源系统在高压放电下制备,在该臭氧氧化塔中, H_2O_2 与臭氧充分混合在催化剂的催化下进行协同氧化反应,使污水中难生物降解的有机物部分矿化,部分改变分子结构,转化为 CO_2 和 H_2O 等无机化合物;臭氧氧化反应塔中未被利用的臭氧需通过尾气破坏装置进行臭氧分解;

[0014] 4)、反渗透浓水进入电催化氧化反应器,反渗透浓水在塔内停留0.5h~1.5h;电催化是通过阳极反应直接降解有机物或产生羟基自由基等强氧化剂降解水中有机污染物,电催化过程中产生的 $\cdot OH$ 可无选择地直接与废水中的有机物反应,将其降解为二氧化碳、水和简单有机物,没有二次污染;电催化氧化反应器包括反应器本体、电极组,极板连接支撑部件,外部电源及连接线路。反应器本体上设置污水进出口;

[0015] 5)、反渗透浓水进入混凝沉淀池,投加PAM,利用搅拌器混凝搅拌15~20min;

[0016] 6)、反渗透浓水进入经斜板沉淀后进入机械过滤器,经过滤后的出水达标排放。

[0017] 催化剂是臭氧催化废水处理器的核心构件,它提供了塔内气-液两相接触而进行传质或传热的表面,与塔的结构一起决定了反应器的性能。催化剂体积主要由臭氧与催化剂的接触时间、催化剂反应时自由膨胀高度及臭氧利用率等因素综合确定的,步骤3)中的臭氧氧化塔内的催化剂的制作方法包括以下几个步骤:

[0018] 1)、将铁、锰、镍、铜的硝酸盐按摩尔比为5:3:2~4:1混合,配置成活性组分盐溶液;

[0019] 2)、丝瓜络为催化剂载体,浸入所述活性组分溶液,并浸渍48~60个小时;

[0020] 3)、取出洗涤、干燥,制得催化剂成品。

[0021] 优选的,臭氧氧化塔内的催化剂体积占塔体体积的20%~60%。

[0022] 电催化不同的电极材料,对应着不同的转化结果和转化机制。阳极氧化所选用的

阳极材料通常都具有较高的析氧超电势,如PdO₂、石墨、TiO₂/Ti以及SnO₂/Ti等,也有用Pt电极。在本发明中步骤4)的电催化氧化反应器采用钛板为电极基体,钛板上负载一层具有电催化活性的钨铈催化涂层,利用电极在电流密度300~500A/m²的作用下,产生具有强氧化能力的羟基自由基,从而使许多难以降解的有机污染物分解为CO₂或其他简单化合物。

[0023] 进一步的,所述的钨铈催化涂层中钨和铈的摩尔比为2:4~5,所述钨铈催化涂层的厚度为0.5~3mm。

[0024] 进一步的,达标排放的水有一部分回流至机械过滤器进行反冲洗;所述机械过滤器的反冲洗排水回流至混凝沉淀池进行再处理。

[0025] 本发明提出了一种“H₂O₂/O₃联合催化氧化+电催化+混凝沉淀+机械过滤”方法处理反渗透浓水,利用H₂O₂与O₃的协同氧化作用将反渗透浓水中难生化物质部分无机化或者降解为可生化物质,或将大分子有机物分解为小分子有机物。经H₂O₂/O₃协同氧化后的出水进入电催化反应装置,利用电极在电厂中产生的具有强氧化能力的羟基自由基和其它基团,使许多难以降解的有机污染物进一步分解为CO₂或其他简单化合物,从而达到深度氧化,最大限度地去除有机污染物的目的。利用几种高效的高级氧化技术联合的方式处理反渗透浓水,工艺简单,处理效果稳定。本发明不仅适用于各类生化处理达标后经反渗透回用处理产生的高盐高碱度浓水,也适用于其它难以处理的废水。处理后的出水由COD_{Cr}120~400mg/L降至60mg/L以下,从而达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)中一级B标准。

附图说明

[0026] 附图用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与本发明的实施例一起用于解释本发明,并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0027] 图1是本发明的高效反渗透浓水处理方法的流程图。

具体实施方式

[0028] 以下结合附图对本发明的优选实施例进行说明,应当理解,此处所描述的优选实施例仅用于说明和解释本发明,并不用于限定本发明。

[0029] 如图1所示,本发明的一种高效反渗透浓水处理方法,包括以下几个步骤:

[0030] 1)、调节反渗透浓水的pH范围为6~9;

[0031] 2)、向反渗透浓水中投加H₂O₂,控制H₂O₂的浓度为70~400mg/L,反应5~20分钟;H₂O₂的投加量依赖于污水中目标有机污染物与臭氧的反应活性,在进入臭氧氧化塔前优先加入H₂O₂,可加速O₃分解产生高活性的羟基自由基,使之与有机物发生反应;

[0032] 3) 反渗透浓水进入臭氧氧化塔,H₂O₂与臭氧充分混合在催化剂的催化下进行协同氧化反应,臭氧氧化塔内O₃浓度为50~200mg/L,反渗透浓水在塔内停留0.5h~2h;

[0033] 臭氧氧化塔设置有臭氧发生器和尾气破坏装置;塔体内设置污水进水/出水口,臭氧进气/出气口、催化剂进口/出口,催化剂支撑层以及反冲洗系统;臭氧可由臭氧发生器利用氧气源系统在高压放电下制备,在该臭氧氧化塔中,H₂O₂与臭氧充分混合在催化剂的催化下进行协同氧化反应,使污水中难生物降解的有机物部分矿化,部分改变分子结构,转化为CO₂和H₂O等无机化合物;臭氧氧化反应塔中未被利用的臭氧需通过尾气破坏装置进行臭氧

分解；

[0034] 催化剂体积主要由臭氧与催化剂的接触时间、催化剂反应时自由膨胀高度及臭氧利用率等因素综合确定的；催化剂的制作方法包括以下几个步骤：

[0035] 1)、将铁、锰、镍、铜的硝酸盐按摩尔比为5:3:2~4:1混合，配置成活性组分盐溶液；

[0036] 2)、丝瓜络为催化剂载体，浸入所述活性组分溶液，并浸渍48~60个小时；

[0037] 3)、取出洗涤、干燥，制得催化剂成品。

[0038] 4)、反渗透浓水进入电催化氧化反应器，反渗透浓水在塔内停留0.5h~1.5h；电催化氧化反应器包括反应器本体、电极组，极板连接支撑部件，外部电源及连接线路。反应器本体上设置污水进出口；电催化氧化反应器采用钛板为电极基体，钛板上负载一层具有电催化活性的钉铈催化涂层，钉铈催化涂层中钉和铈的摩尔比为2:4~5，所述钉铈催化涂层的厚度为0.5~3mm。

[0039] 利用电极在电流密度300~500A/m²的作用下，产生具有强氧化能力的羟基自由基，从而使许多难以降解的有机污染物分解为CO₂或其他简单化合物；

[0040] 5)、反渗透浓水进入混凝沉淀池，投加PAM，利用搅拌器混凝搅拌15-20min；

[0041] 6)、反渗透浓水进入经斜板沉淀后进入机械过滤器，经过滤后的出水达标排放。

[0042] 7)、达标排放的水有一部分回流至机械过滤器进行反冲洗；所述机械过滤器的反冲洗排水回流至混凝沉淀池进行再处理。

[0043] 最后应说明的是：以上所述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明，对于本领域的技术人员来说，其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

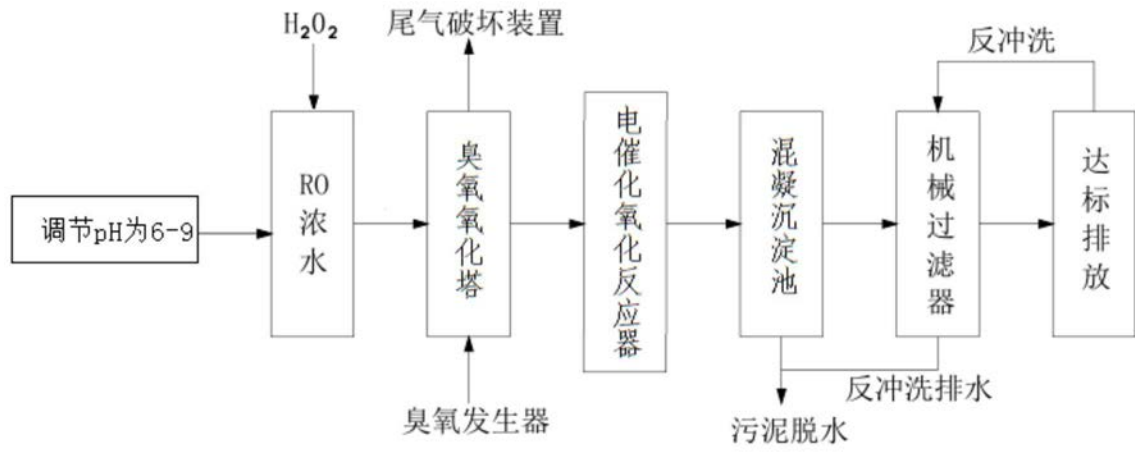


图1