



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116693077 A

(43) 申请公布日 2023.09.05

(21) 申请号 202210171250.6

C02F 1/56 (2023.01)

(22) 申请日 2022.02.24

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司石油化  
工科学研究院

(72) 发明人 高峰 孙钰林

(51) Int. Cl.

C02F 9/00 (2023.01)

B01D 65/02 (2006.01)

C02F 103/34 (2006.01)

C02F 103/38 (2006.01)

C02F 1/24 (2023.01)

C02F 1/72 (2023.01)

C02F 1/52 (2023.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种含低聚物的化工废水处理和回用的方法

(57) 摘要

本申请提供一种含低聚物的化工废水的处理和回用的方法,包括如下步骤:1)使待处理的含低聚物的化工废水与引发剂和交联剂在交联单元中进行交联反应;2)将来自所述交联单元的交联后废水通入到气浮单元,加入浮选剂,进行气浮处理;3)将来自所述气浮单元的气浮出水通入到生化单元,进行生化处理;4)将来自所述生化单元的出水通入到深度处理单元进行处理;5)将来自所述深度处理单元出水通入到膜处理单元进行膜处理,得到的膜处理水可回用到化学水制水或循环水补水。本发明具有处理效果好,处理成本低的优点,解决了丁苯橡胶废水处理回用的难题,节约了水资源。

1. 一种含低聚物的化工废水的处理和回用的方法,包括如下步骤:
  - 1) 使待处理的含低聚物的化工废水与引发剂和交联剂在交联单元中进行交联反应;
  - 2) 将来自所述交联单元的交联后废水通入到气浮单元,加入浮选剂,进行气浮处理;
  - 3) 将来自所述气浮单元的气浮出水通入到生化单元,进行生化处理;
  - 4) 将来自所述生化单元的出水通入到深度处理单元进行处理;
  - 5) 将来自所述深度处理单元的出水通入到膜处理单元进行膜处理,得到的膜处理水回用。
2. 按照权利要求1所述的方法,其中,所述的引发剂选自过硫酸盐、双氧水、次氯酸钠中的一种或几种。
3. 按照权利要求1所述的方法,其中,所述引发剂的投加量是50—1000ppm,优选100—500ppm。
4. 按照权利要求1所述的方法,其中,所述的交联剂选自N,N'—二亚甲基双丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、过氧化二苯甲酰戊二醛中的一种或几种。
5. 按照权利要求1所述的方法,其中,所述交联剂的投加量是0.1—80ppm,优选1—10ppm。
6. 按照权利要求1所述的方法,其中,交联反应的反应时间是2—200分钟,优选10—100分钟。
7. 按照权利要求1所述的方法,其中,所述气浮处理采用溶气气浮法、曝气气浮法、电解气浮法中的一种或多种,气浮处理的条件为:溶气压力0.2~0.4MPa,气水体积比为0.04~0.08:1。
8. 按照权利要求1所述的方法,其中,所述浮选剂选自聚合氯化铝和聚丙烯酰胺的组合,聚合氯化铝的投加量为1-5000mg/L,优选10-200mg/L;聚丙烯酰胺的投加量为0.05—100mg/L,优选1-20mg/L。
9. 按照权利要求1所述的方法,其中,所述生化单元为水解酸化+反硝化+MBBR处理工艺。
10. 按照权利要求1所述的方法,其中,所述深度处理单元为臭氧氧化+BAF处理工艺。
11. 按照权利要求1所述的方法,其中,所述膜处理单元为超滤+反渗透处理工艺。
12. 按照权利要求1所述的方法,其中,所述含低聚物的化工废水为合成橡胶生产过程中产生的废水。

## 一种含低聚物的化工废水处理和回用的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于化工废水预处理的方法,尤其是一种含低聚物的化工废水的处理和回用的方法。

### 背景技术

[0002] 合成橡胶,例如丁苯橡胶(styrene butadiene rubber)在生产时需添加大量的助凝剂、扩散剂、调节剂和阻聚剂等,导致其废水中含有较高浓度且极难降解的有机物,这些有机物多为未反应的单体和低聚物,常规方法难以取得满意效果,因此深度处理及回用难度较大。

[0003] 目前,合成橡胶生产废水的处理,基本上是采用预处理与生化处理相结合的方法,有关技术研发工作也把重点放在如何提高预处理效率及生化处理效率上。合成橡胶生产废水的预处理措施主要包括混凝沉降法、混凝气浮法、电解絮凝法、催化氧化法等,其后续的生化处理措施主要包括水解酸化法、接触氧化法、活性污泥法、使用高效优势菌等。从合成橡胶生产废水处理的工程实践来看,尽管通过预处理与生化处理相结合的方法能够明显去除污染物,但由于废水中存在一些不可生物降解的物质,导致生化处理出水的水质较差,影响达标排放,同时由于废水中存在低聚物,难于进行脱盐回用。

[0004] 二级生化处理的合成橡胶生产废水的深度处理和回用方面,有人提出了混凝沉淀、活性炭吸附、反渗透处理等方法,但这些方法普遍存在着处理效果不够理想、处理费用偏高、运行不够稳定等制约因素,难以实现工业应用。

[0005] 专利CN101723526提供了一种经过二级生化处理的合成橡胶生产废水的膜处理方法,该方法采用“催化氧化+混凝沉淀+超滤+反渗透”的处理流程,首先以双氧水为氧化剂、硫酸亚铁为催化剂对废水进行催化氧化处理,主要去除废水中的难降解COD,然后经混凝沉淀去除铁和悬浮物,再经超滤去除胶体及剩余颗粒物质,最后经反渗透进行脱盐处理。由于膜前预处理有效地去除了对膜系统运行影响较大的有机物,因此该方法具有出水水质优良的特点。

[0006] 但该方法无法有效去除废水中的低聚物,无法避免低聚物对膜的堵塞,膜设施无法长周期运行。而且采用芬顿试剂处理废水废渣量大,酸碱消耗量大

[0007] 因而需要采用切实可行的方法对含低聚物的化工废水进行处理,使处理后的废水能回收利用。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种含低聚物的化工废水的处理和回用的方法,尤其是合成橡胶废水处理和回用的方法。

[0009] 一种含低聚物的化工废水处理和回用的方法,包括如下步骤:

[0010] 1) 使待处理的含低聚物的化工废水与引发剂和交联剂在交联单元中进行交联反应;

[0011] 2) 将来自所述交联单元的交联后废水通入到气浮单元,加入浮选剂,进行气浮处理;

[0012] 3) 将来自所述气浮单元的气浮出水通入到生化单元,进行生化处理;

[0013] 4) 将来自所述生化单元的出水通入到深度处理单元进行处理。

[0014] 5) 将来自所述深度处理单元出水通入到膜处理单元进行膜处理,得到的膜处理水可回用到化学水制水或循环水补水。

[0015] 在本发明的步骤1交联单元中,所述的引发剂可以是过硫酸盐、双氧水、次氯酸钠,优选为过硫酸盐,例如过硫酸钾,引发剂的投加量可以是50—1000ppm,优选100—500ppm。

[0016] 所述的交联剂可以是N,N'—二亚甲基双丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、过氧化二苯甲酰,戊二醛等,优选N,N'—二亚甲基双丙烯酰胺;所述交联剂的投加量可以是0.1—80ppm,优选1—10ppm;交联反应的反应时间可以是2—200分钟,优选10—100分钟。反应温度可以是大于15℃,优选30℃-80℃

[0017] 在本发明的步骤2气浮单元中,所述气浮处理可以采用溶气气浮法、曝气气浮法、电解气浮法中的一种或多种,优选溶气气浮法。进行气浮处理的条件可以为:溶气压力0.2~0.4MPa,气水体积比为0.04~0.08:1。

[0018] 所述浮选剂可以是常用的浮选剂如铝盐、铁盐、聚铝、聚铁、聚丙烯酰胺中的一种或多种,优选聚合氯化铝和聚丙烯酰胺的组合。聚合氯化铝的投加量为1-5000mg/L,优选10-200mg/L;聚丙烯酰胺的投加量为0.05—100mg/L,优选1-20mg/L。

[0019] 在本发明的步骤3生化单元中,所述生化单元优选水解酸化+反硝化+MBBR的处理工艺。具体为水解酸化池+反硝化池+MBBR池+二沉池。其中生化单元的温度为10-40℃,水解酸化池的条件可以为溶解氧小于1mg/L,水力停留时间为3-16h;反硝化池的条件可以为溶解氧小于1mg/L,水力停留时间为2-12h,污泥浓度为2-4g/L;MBBR的条件可以为溶解氧2-4mg/L,水力停留时间为30-80h,污泥浓度为2-4g/L;二沉池的水力停留时间为1-4h。其中MBBR池出口的混合液部分回流到反硝化池的入口,混合液的回流比为100%-400%。二沉池底部的污泥部分回流到反硝化池中,污泥回流为50%-150%。

[0020] 在本发明的步骤4深度处理单元中,所述深度处理单元优选臭氧氧化+BAF的处理工艺。其中臭氧氧化工段设置臭氧反应池和臭氧缓冲池。其中臭氧反应池的水力停留时间为0.1-2h,臭氧缓冲池的水力停留时间为0.5-4h,臭氧的投加浓度为20-200mg/L。BAF反应池的停留时间为0.2-16h,优选0.5-8h。

[0021] 在本发明的步骤5膜处理单元中,主体工艺优选为超滤+反渗透的组合,具体为砂滤+多介质过滤+超滤+保安过滤器+反渗透。所述砂滤采用石英砂过滤,滤速<15m/h;所述多介质过滤采用无烟煤和石英砂两种介质,滤速<10m/h;超滤采用陶瓷膜通量为18-30L/m<sup>2</sup>·h,清水反洗时间为15-20min:1min,保安过滤器精度为5μm;反渗透运行通量为18-20L/m<sup>2</sup>·h,回收率为65-75%。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有处理效果好、处理成本低的优点,解决了合成橡胶废水处理回用的难题,节约了水资源。

## 具体实施方式

[0023] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的说明,但本发明要求保护的范围并不局

限于实施例表示的范围。

[0024] 表1是某石化企业丁苯橡胶废水的水质情况。

[0025] 表1丁苯橡胶废水水质

指标	pH	COD (mg/L)	BOD (mg/L)	氨氮 (mg/L)	总氮 (mg/L)	总磷 (mg/L)	SS (mg/L)
废水	6.5	520	120	56	103	0.73	150

[0027] 从表1的数据可以看出,废水的COD较高,可生化性较差,废水的总氮较高,低聚悬浮物含量较高。

[0028] 对于该股废水,部分企业采用长流程的生化处理工艺可以使得废水达标排放,但由于低聚物的存在,无法用双膜处理进行脱盐回用,而本发明方法可以实现回用。

[0029] 实施例1

[0030] 水样取自某炼化企业均质池的丁苯橡胶废水,水质如表1。

[0031] 1) 将废水引入交联单元加入过硫酸盐100ppm,N,N' —二亚甲基双丙烯酰胺3ppm,60℃反应60min。

[0032] 2) 交联反应后的废水进入气浮单元加入30ppm的聚合氯化铝和2ppm的聚丙烯酰胺进行溶气气浮反应,控制溶气压力为0.3MPa,气水体积比为0.06:1;

[0033] 3) 气浮反应后的废水进入生化单元,生化单元为:水解酸化池+反硝化池+MBBR池+二沉池。生化单元的控制条件为:温度20-35℃水解酸化池溶解氧小于0.5mg/L,水力停留时间为10h;反硝化池溶解氧小于1mg/L,水力停留时间8h,污泥浓度为2-4g/L;MBBR池的溶解氧2-4mg/L,水力停留时间50h,污泥浓度为2-4g/L;二沉池的水力停留时间为2h。MBBR池出口的混合液部分回流到反硝化池的入口,混合液的回流比为200%。二沉池底部的污泥部分回流到反硝化池中,污泥回流比为100%。

[0034] 4) 生化反应后的废水进入深度处理单元,深度处理单元采用臭氧氧化+BAF的处理工艺。其中臭氧氧化工段设置臭氧反应池和臭氧缓冲池。臭氧反应池的水力停留时间为0.5h,臭氧缓冲池的水力停留时间为1.5h,臭氧的投加浓度为50mg/L。BAF反应池的停留时间为3h。

[0035] 5) 深度处理单元处理后的废水进入到膜处理单元中,膜处理单元采用“砂滤+多介质过滤+超滤+保安过滤器+反渗透”的组合。其中砂滤采用石英砂过滤,滤速为10m/h;多介质过滤采用无烟煤和石英砂两种介质,滤速为8m/h;超滤采用陶瓷膜膜通量为20L/m<sup>2</sup>·h,清水反洗时间为20min:1min,保安过滤器精度为5μm;反渗透运行通量为18L/m<sup>2</sup>·h,回收率为70%。

[0036] 实施1的双膜装置稳定运行3个月,膜通量不下降,出水可以作为循环水补水和化学水制水补水。处理后废水的水质如下表。

[0037] 表1实施例1处理效果

指标	COD (mg/L)	氨氮 (mg/L)	总氮 (mg/L)	总磷 (mg/L)	SS (mg/L)	电导率 ( $\mu$ S/cm)
[0038] 深度单元出水	35	0.8	1.6	0.15	30	4500
反渗透出水	2.1	0.05	0.08	0.08	0.8	162

## [0039] 实施例2

[0040] 水样取自某炼化企业均质池的丁苯橡胶废水,水质如表1。

[0041] 1) 将废水引入交联单元加入过硫酸盐150ppm, N, N' ——二亚甲基双丙烯酰胺5ppm, 60℃反应60min。

[0042] 2) 交联反应后的废水进入气浮单元加入30ppm的聚合氯化铝和2ppm的聚丙烯酰胺进行溶气气浮反应,控制溶气压力为0.3MPa,气水体积比为0.06:1;

[0043] 3) 气浮反应后的废水进入生化单元,生化单元为:水解酸化池+反硝化池+MBBR池+二沉池。生化单元的控制条件为:温度20-35℃,水解酸化池溶解氧小于0.5mg/L,水力停留时间为10h;反硝化池溶解氧小于1mg/L,水力停留时间8h,污泥浓度为2-4g/L;MBBR池的溶解氧2-4mg/L,水力停留时间50h,污泥浓度为2-4g/L;二沉池的水力停留时间为2h。MBBR池出口的混合液部分回流到反硝化池的入口,混合液的回流比为200%。二沉池底部的污泥部分回流到反硝化池中,污泥回流比为100%。

[0044] 4) 生化反应后的废水进入深度处理单元,深度处理单元采用臭氧氧化+BAF的处理工艺。其中臭氧氧化工段设置臭氧反应池和臭氧缓冲池。臭氧反应池的水力停留时间为0.5h,臭氧缓冲池的水力停留时间为1.5h,臭氧的投加浓度为50mg/L。BAF反应池的停留时间为3h。

[0045] 5) 深度处理单元处理后的废水进入到膜处理单元中,膜处理单元采用“砂滤+多介质过滤+超滤+保安过滤器+反渗透”的组合。其中砂滤采用石英砂过滤,滤速为10m/h;多介质过滤采用无烟煤和石英砂两种介质,滤速为8m/h;超滤采用陶瓷膜膜通量为20L/m<sup>2</sup>·h,清水反洗时间为20min:1min,保安过滤器精度为5 $\mu$ m;反渗透运行通量为18L/m<sup>2</sup>·h,回收率为70%。处理后废水的水质如下表

[0046] 表2实施例2处理效果

指标	COD (mg/L)	氨氮 (mg/L)	总氮 (mg/L)	总磷 (mg/L)	SS (mg/L)	电导率 ( $\mu$ S/cm)
[0047] 深度单元出水	29	0.6	1.3	0.12	28	4500
反渗透出水	1.5	0.02	0.08	0.03	0.5	143

## [0048] 实施例3

[0049] 水样取自某炼化企业均质池的丁苯橡胶废水,水质如表1。

[0050] 1) 将废水引入交联单元加入过硫酸盐200ppm, N, N' ——亚亚甲基双丙烯酰胺8ppm, 60℃反应80min。

[0051] 2) 交联反应后的废水进入气浮单元加入30ppm的聚合氯化铝和2ppm的聚丙烯酰胺

进行溶气气浮反应,控制溶气压力为0.3MPa,气水体积比为0.06:1。

[0052] 3)气浮反应后的废水进入生化单元,生化单元为:温度20-35℃,水解酸化池+反硝化池+MBBR池+二沉池。生化单元的控制条件为:水解酸化池溶解氧小于0.5mg/L,水力停留时间为10h;反硝化池溶解氧小于1mg/L,水力停留时间8h,污泥浓度为2-4g/L;MBBR池的溶解氧2-4mg/L,水力停留时间50h,污泥浓度为2-4g/L;二沉池的水力停留时间为2h。MBBR池出口的混合液部分回流到反硝化池的入口,混合液的回流比为200%。二沉池底部的污泥部分回流到反硝化池中,污泥回流比为100%。

[0053] 4)生化反应后的废水进入深度处理单元,深度处理单元采用臭氧氧化+BAF的处理工艺。其中臭氧氧化工段设置臭氧反应池和臭氧缓冲池。臭氧反应池的水力停留时间为0.5h,臭氧缓冲池的水力停留时间为1.5h,臭氧的投加浓度为50mg/L。BAF反应池的停留时间为3h。

[0054] 5)深度处理单元处理后的废水进入到膜处理单元中,膜处理单元采用“砂滤+多介质过滤+超滤+保安过滤器+反渗透”的组合。其中砂滤采用石英砂过滤,滤速为10m/h;多介质过滤采用无烟煤和石英砂两种介质,滤速为8m/h;超滤采用陶瓷膜膜通量为20L/m<sup>2</sup>·h,清水反洗时间为20min:1min,保安过滤器精度为5μm;反渗透运行通量为18L/m<sup>2</sup>·h,回收率为70%。

[0055] 实施3的双膜装置稳定运行3个月,膜通量不下降,出水可以作为循环水补水和化学水制水补水。处理后废水的水质如下表。

[0056] 表3实施例3处理效果

指标	COD (mg/L)	氨氮 (mg/L)	总氮 (mg/L)	总磷 (mg/L)	SS (mg/L)	电导率 (μ S/cm)
[0057] 深度单元出水	15-25	<1	<1	<0.1	<30	4500
反渗透出水	<1	<0.1	<0.1	<0.1	<1	<150

[0058] 对比例1

[0059] 其他如实施例3,不同是没有步骤1,对比例1的双膜装置运行1个月,膜通量显著下降,采用化学清洗的方法无法恢复膜通量。处理后废水一个月内的水质如下表。

[0060] 表4对比例1处理效果

指标	COD (mg/L)	氨氮 (mg/L)	总氮 (mg/L)	总磷 (mg/L)	SS (mg/L)	电导率 (μ S/cm)
[0061] 深度单元出水	25-40	<2	<3	<0.5	<30	4500
反渗透出水	<1	<0.1	<0.1	<0.1	<1	<200

[0062] 对比例2

[0063] 其他如实施例3,不同是步骤1采用如下的催化氧化的方法:

[0064] 把废水的pH调节到3,加入过硫酸盐200ppm,硫酸亚铁200ppm,反应80分钟后,将pH调节到7后沉降2小时。

[0065] 对比例2的双膜装置运行1个月,膜通量显著下降,采用化学清洗的方法无法恢复膜通量。处理后废水一个月内的水质如下表。

[0066] 表5对比例2处理效果

指标	COD (mg/L)	氨氮 (mg/L)	总氮 (mg/L)	总磷 (mg/L)	SS (mg/L)	电导率 ( $\mu$ S/cm)
[0067] 深度单元出水	13-27	<1	<1	<0.1	<30	4500
反渗透出水	<1	<0.1	<0.1	<0.1	<1	<150