



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116040887 A

(43) 申请公布日 2023. 05. 02

(21) 申请号 202310225433.6

C02F 1/00 (2023.01)

(22) 申请日 2023.03.10

C02F 1/38 (2023.01)

C02F 101/30 (2006.01)

(71) 申请人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230031 安徽省合肥市蜀山区蜀山湖
路350号

(72) 发明人 谢超 吴子健 孔令涛

(74) 专利代理机构 合肥和瑞知识产权代理事务
所(普通合伙) 34118

专利代理师 魏玉娇

(51) Int.Cl.

C02F 9/00 (2023.01)

C02F 1/72 (2023.01)

C02F 1/66 (2023.01)

C02F 1/44 (2023.01)

C02F 1/04 (2023.01)

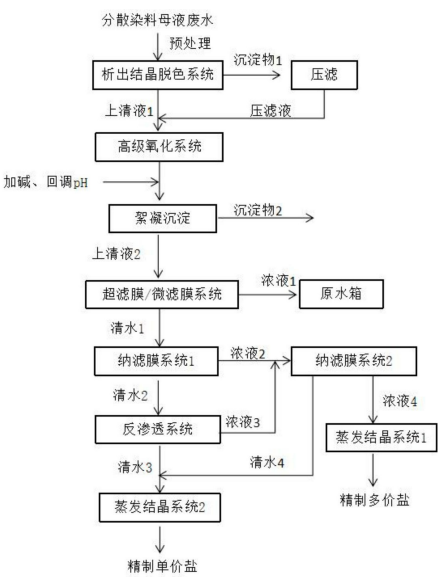
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种分散染料母液废水零排放的处理方法

(57) 摘要

本发明属于染料废水处理领域,具体涉及一种分散染料母液废水的处理方法。本发明适用于分散蓝、分散红、分散橙等分散染料母液废水的近零排放处理。本发明首先通过析出结晶脱色系统脱除母液色度,析出大部分带发色基团有机物,上清液通过高级氧化降解溶解性有机物,再通过两级纳滤和反渗透系统实现废水中盐分的分离和有机物的回收,得到的盐分产品纯度高、杂质少,经济性好,可连续性,适合于工业化分散染料废水中分散蓝、分散红、分散橙等母液的中有机物质及盐分的资源化回收及废水处理的工艺,通过蒸发结晶实现冷凝水的回收,实现了分散溶液废水的近零排放。



1. 一种分散染料母液废水零排放的处理方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1、分散染料母液废水经过预处理去除颗粒物质,然后进入析出结晶脱色系统进行处理,固液分离得到上清液1和沉淀物1;

S2、步骤S1的沉淀物1经脱水压滤得到压滤液,压滤液与上清液1混合后经高级氧化系统处理,得到氧化后废水;

S3、氧化后废水加碱、回调pH值为6.5-7.5,絮凝沉淀去除沉淀物2,上清液2经超滤膜/微滤膜系统处理,所述超滤膜/微滤膜系统的过滤孔径为0.05-0.4微米,得到清水1和浓液1,浓液1回流与分散染料母液废水汇合;

S4、清水1经纳滤膜系统1进行浓缩分离,得到清水2和浓液2,所述纳滤膜系统1的膜截留分子量为500-1000Da;

S5、清水2经反渗透系统处理得到清水3和浓液3;

S6、浓液3浓缩10-30倍,然后与浓液2一起进入到纳滤膜系统2进行浓缩分离,所述纳滤膜系统2的膜截留分子量为500-1000Da,得到清水4和浓液4;

S7、浓液4经过蒸发结晶系统1处理,结晶析出的多价粗盐溶于纯水中,通过梯度温度蒸发,得到不同的精制多价盐析出,蒸发冷凝水经检测合格后作为产品水回用;

清水3和清水4一起进入到送到蒸发结晶系统2,结晶析出的粗盐溶于纯水中,通过梯度温度蒸发,析出得到不同的精制单价盐,蒸发冷凝水经检测合格后作为产品水回用。

2. 根据权利要求1所述的分散染料母液废水零排放的处理方法,其特征在于,步骤S1中所述预处理为过滤、离心、沉淀中的一种或两种以上的组合;步骤S1中所述结晶脱色系统的处理步骤如下:对预处理去除颗粒物质后的废水进行冷冻处理,或者向其中加酸溶液或晶种,然后静置1-2h、固液分离。

3. 根据权利要求2所述的分散染料母液废水零排放的处理方法,其特征在于,所述酸溶液为醋酸溶液、盐酸溶液、硫酸溶液、柠檬酸溶液中的一种,在废水中的添加量以使废水的pH值调节为1-2。

4. 根据权利要求1所述的分散染料母液废水零排放的处理方法,其特征在于,步骤S1中所述的固液分离为使用离心机、板框压滤机或真空带式过滤机中的一种进行分离。

5. 根据权利要求1所述的分散染料母液废水零排放的处理方法,其特征在于,步骤S2中的高级氧化系统为电催化、臭氧催化氧化、芬顿氧化中的一种。

6. 根据权利要求5所述的分散染料母液废水零排放的处理方法,其特征在于,所述高级氧化系统为芬顿氧化,双氧水在待处理水中的投加量为0.05-0.2wt%,待处理水中投加亚铁盐与双氧水的摩尔比为(1-4):1。

7. 根据权利要求1所述的分散染料母液废水零排放的处理方法,其特征在于,步骤S3中所述超滤膜/微滤膜系统为中空纤维式超滤膜、中空纤维式微滤膜、平板式超滤膜、平板式微滤膜、管式超滤膜、管式微滤膜中的一种。

8. 根据权利要求7所述的分散染料母液废水零排放的处理方法,其特征在于,所述超滤膜/微滤膜系统的材质为聚偏氟乙烯即PVDF、聚醚砜即PES、聚四氟乙烯即PTFE、氧化硅和氧化铝陶瓷中的一种。

9. 根据权利要求1所述的分散染料母液废水零排放的处理方法,其特征在于,所述纳滤膜系统1和纳滤膜系统2均为卷式过滤膜、中空纤维膜、管式过滤膜、平板过滤膜中的一种,

材质为聚酰亚胺即PI、聚酰胺即PA、醋酸纤维素即CA、磺化聚砜即SPS、磺化聚醚砜即SPES中的一种。

10. 根据权利要求1所述的分散染料母液废水零排放的处理方法, 其特征在于, 所述蒸发结晶系统1和蒸发结晶系统2均为多效蒸发系统、MVR蒸发系统、多效蒸馏系统中的一种。

一种分散染料母液废水零排放的处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于染料废水处理领域,具体涉及一种分散染料母液废水的处理方法。

背景技术

[0002] 分散染料是一种非离子型染料,其疏水性强。主要是由偶氮、蒽醌、二苯胺及其衍生物等物质组成。分散染料母液废水中产生大量的酸度,其具有色度高,含有偶氮基、硫代羰基等发色基团和羟基及酰基等助色基团。含盐量大,废水中的无机盐占15-25%。有机污染物成分复杂且浓度大,含有如二甲基甲酰胺、二硝基溴苯、溴离子等污染物,此外还含有重金属,具有较强的微生物毒害作用。传统的生化工艺难以实现较好的去除效果。

[0003] 针对于分散染料废水的处理方法目前有物化法由吸附、萃取、膜分离和高级氧化技术,生化法有A/O工艺、EGSB、CASS及IC工艺等,单一的生化或物化技术难以实现分散染料废水污染物的去除和回收。想要实现分散染料废水污染物的去除和回收,单一的生化或物化技术难以实现,必须要物化预处理、生化处理、末端深度处理工艺配合完成。对于盐分的分离和回收主要有UF/NF/RO组合膜技术,连续电渗析法、大孔吸附树脂、反渗析法、连续结晶等方法,存在操作条件不易控制,操作复杂、杂质含量高、产率低、产生的废液多、回收的盐分纯度不高等缺陷。对于有机物的去除,高级氧化存在着成本价较高,有机物降解效果差,矿化率低,发色基团难以破坏,脱色效率低等弊端。吸附剂难以脱附等弊端。此外,还存在无机盐回收率低等缺陷。

发明内容

[0004] 本发明的目的之一是提供一种分散染料母液废水零排放的处理方法,首先通过脱色系统将带发色基团有机物析出、分离,降低后端氧化矿化负荷。母液中发色有机物沉降后压滤脱水回收,上清液的色度大幅降低,然后将通过高级氧化技术对溶解有机物降解,进一步降低的COD,最后通过UF、两级NF、RO浓缩结晶实现对盐分的分离和回收。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用了以下技术方案:一种分散染料母液废水零排放的处理方法,包括以下步骤:

[0006] S1、分散染料母液废水经过预处理去除颗粒物质,然后进入析出结晶脱色系统进行处理,固液分离得到上清液1和沉淀物1;

[0007] S2、步骤S1的沉淀物1经脱水压滤得到压滤液,压滤液与上清液1混合后经高级氧化系统处理,得到氧化后废水;

[0008] S3、氧化后废水加碱、回调pH值为6.5-7.5,絮凝沉淀去除沉淀物2,上清液2经超滤膜/微滤膜系统处理,所述超滤膜/微滤膜系统的过滤孔径为0.05-0.4微米,得到清水1和浓液1,浓液1回流与分散染料母液废水汇合;

[0009] S4、清水1经纳滤膜系统1进行浓缩分离,得到清水2和浓液2,所述纳滤膜系统1的膜截留分子量为500-1000Da;

[0010] S5、清水2经反渗透系统处理得到清水3和浓液3;

[0011] S6、浓液3浓缩10-30倍,然后与浓液2一起进入到纳滤膜系统2进行浓缩分离,所述纳滤膜系统2的膜截留分子量为500-1000Da,得到清水4和浓液4;

[0012] S7、浓液4经过蒸发结晶系统1处理,结晶析出的多价粗盐溶于纯水中,通过梯度温度蒸发,得到不同的精制多价盐析出,蒸发冷凝水经检测合格后作为产品水回用;

[0013] 清水3和清水4一起进入到送到蒸发结晶系统2,结晶析出的粗盐溶于纯水中,通过梯度温度蒸发,析出得到不同的精制单价盐,蒸发冷凝水经检测合格后作为产品水回用。

[0014] 作为分散染料母液废水零排放的处理方法进一步的改进:

[0015] 优选的,步骤S1中所述预处理为过滤、离心、沉淀中的一种或两种以上的组合;步骤S1中所述结晶脱色系统的处理步骤如下:对预处理去除颗粒物后的废水进行冷冻处理,或者向其中加酸溶液或晶种,然后静置1-2h、固液分离。

[0016] 优选的,所述酸溶液为醋酸溶液、盐酸溶液、硫酸溶液、柠檬酸溶液中的一种,在废水中的添加量以使废水的pH值调节为1-2。

[0017] 优选的,步骤S1中所述的固液分离为使用离心机、板框压滤机或真空带式过滤机中的一种进行分离。

[0018] 优选的,步骤S2中的高级氧化系统为电催化、臭氧催化氧化、芬顿氧化中的一种。

[0019] 优选的,所述高级氧化系统为芬顿氧化,双氧水在待处理水中的投加量为0.05-0.2wt%,待处理水中投加亚铁盐与双氧水的摩尔比为(1-4):1。

[0020] 优选的,步骤S3中所述超滤膜/微滤膜系统为中空纤维式超滤膜、中空纤维式微滤膜、平板式超滤膜、平板式微滤膜、管式超滤膜、管式微滤膜中的一种。

[0021] 优选的,所述超滤膜/微滤膜系统的材质为聚偏氟乙烯即PVDF、聚醚砜即PES、聚四氟乙烯即PTFE、氧化硅和氧化铝陶瓷中的一种。

[0022] 优选的,所述纳滤膜系统1和纳滤膜系统2均为卷式过滤膜、中空纤维膜、管式过滤膜、平板过滤膜中的一种,材质为聚酰亚胺即PI、聚酰胺即PA、醋酸纤维素即CA、磺化聚砜即SPS、磺化聚醚砜即SPES中的一种。

[0023] 优选的,所述蒸发结晶系统1和蒸发结晶系统2均为多效蒸发系统、MVR蒸发系统、多效蒸馏系统中的一种。

[0024] 本发明相比现有技术的有益效果在于:

[0025] 1、本发明提出的一种分散染料母液废水零排放的处理方法,该方法以析出结晶脱色系统+高级氧化系统为主要功能系统,各步骤的作用如下:

[0026] 1) 通过过滤、离心或沉淀预处理,分离杂质,去除不溶性物质和细微颗粒物。对于高浓度溶解性发色有机物,采用结晶脱色系统,如加酸析出有机物,去除废水中的主要发色基团有机物等,大幅度降低废水的色度和COD,且出水透明度增加,相比于传统的直接微电解和高级氧化,大大提升了去除效果,降低了高级氧化部分双氧水的投加量,减轻高级氧化处理的负荷,具有很好的经济型。经过结晶脱色系统处理后,上清液的COD为1000-3000mg/L,氨氮浓度15-20mg/L,电导2000-2200uS/cm,TDS为4000-4400mg/L,色度200-500(倍)、B/C为0.02-0.05;

[0027] 2) 结晶脱色系统处理后的上清液和沉淀物压滤液进行高级氧化系统处理,通过芬顿反应产生羟基自由基降解污染物,去除水溶性有机物,降低COD,得到氧化后废水,此时废水的COD为100-120mg/L,氨氮浓度3-5mg/L,B/C升至0.15-0.2;

[0028] 3) 氧化后废水加碱、回调pH值为中性, 混凝沉淀后的上清液1经超滤膜/微滤膜系统, 在错流过滤下, 得到清水1和浓液1, 浓水回流与分散染料母液废水汇合, 进行后续的处理; 清水1的COD为10-20mg/L, 氨氮降至0.5-1mg/L, 浊度为0.1-0.3NTU, SDI低于3;

[0029] 4) 清水1进入纳滤膜系统1进行过滤, 进行浓缩分离, 得到清水2和浓液2; 清水2的COD为3-5mg/L, 氨氮降至0.1-0.2mg/L, TDS浓度500-800ppm, 硫酸根离子低于5mg/L, 浓水2的COD为50-60mg/L, 氨氮降至3-5mg/L, TDS浓度5500-5800ppm, 硫酸根离子100-115mg/L。

[0030] 5) 清水2经反渗透系统处理得到清水3和浓液3; 清水3的COD为0.5-0.8mg/L, 氨氮降至0.01-0.1mg/L, TDS浓度500-800ppm, 硫酸根离子低于5mg/L, 浓水的COD为50-60mg/L, 氨氮降至3-5mg/L, TDS浓度5500-5800ppm, 硫酸根离子低于100-115mg/L。浓水3的COD为4-8mg/L, TDS浓度1500-1800ppm, 硫酸根离子15-20mg/L。

[0031] 6) 浓液3浓缩10-30倍, 然后与浓液2一起进入到纳滤膜系统2过滤, 进行浓缩分离, 得到清水4和浓液4; 浓水4的COD为10-16mg/L, TDS浓度10000-12000ppm, 硫酸根离子80-90mg/L。

[0032] 7) 浓液4经过蒸发结晶系统1处理, 结晶析出的多价粗盐进行精制得到不同的精制多价盐析出, 蒸发冷凝水经检测合格后作为产品水回用;

[0033] 清水3和清水4一起进入到送到蒸发结晶系统2, 结晶析出的粗盐溶于纯水中, 通过梯度温度蒸发, 析出得到不同的精制单价盐, 蒸发冷凝水经检测合格后作为产品水回用;

[0034] 蒸发结晶系统1和2的冷凝水水质的COD低于1mg/L, 氨氮低于0.02mg/L, TDS低于10mg/L, 色度低于5(倍), 可作为产品水回用。

[0035] 2、本发明的处理工艺紧密结合, 每一步的技术主要依赖于上步的出水水质。通过两级纳滤和反渗透系统实现废水中盐分的分离和有机物的回收, 得到的盐分产品纯度高、杂质少, 经济性好, 可连续性, 适合于工业化分散染料废水中分散蓝、分散红、分散橙等母液的中有机物质及盐分的资源化回收及废水处理的工艺, 通过蒸发结晶实现冷凝水的回收, 实现了分散溶液废水的近零排放。

附图说明

[0036] 图1是本发明分散染料母液废水零排放的处理方法流程图;

具体实施方式

[0037] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白, 以下结合实施例, 对本发明进行进一步详细说明, 基于本发明中的实施例, 本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例, 都属于本发明保护的范围。

[0038] 下面结合具体实施例对本发明做进一步阐述, 但本发明的实质内容并不仅限于下述实施例所述。所述方法如无特别说明均为常规方法, 所述材料如无特别说明均能从公开商业途径获得, 本领域内的技术人员应当知晓任何基于本发明实质内容的简单变换或替代均属于本发明所要求的保护范围。

[0039] 以下实施例中, 采用纳氏试剂分光光度法HJ/T535-2009测定其中氨氮的浓度, 采用快速消解分光光度法HJ/T399-2007测定化学需氧量。采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法HJ/T636—2012测定总氮浓度, 采用便携式浊度计法测定浊度。采用稀释倍数法测定色

度。SDI值采用便携式SDI15仪器测定。

[0040] 结晶脱色系统的生产厂家为安徽科博瑞环境科技有限公司,型号JTS90-5,处理量500L/H。

[0041] 高级氧化系统的生产厂家为安徽科博瑞环境科技有限公司,处理量100L/H,材质为PE。

[0042] 超滤膜/微滤膜系统的生产厂家为安徽科博瑞环境科技有限公司,型号ZCS-200,处理量200L/H,单只膜产水量50LMH。

[0043] 纳滤膜系统1和2的生产厂家为安徽科博瑞环境科技有限公司,型号为NF-50。

[0044] 反渗透系统的生产厂家为安徽科博瑞环境科技有限公司,处理量100L/H,型号R0/DTRO-100。单只膜产水量10-15LMH。

[0045] 蒸发结晶系统1和2的生产厂家为浙江贝诺机械强制循环蒸发器,FC强制循环结晶器,非标定制处理量5升。

[0046] 实施例1

[0047] 本实施例提供一种分散染料母液废水零排放的处理方法,具体包括如下步骤:

[0048] S1、预处理:取100ml分散蓝165染料母液废水,静置沉淀,去除不溶性物质和大的颗粒物,测试水质情况如下:pH为7.5,色度大于20000(倍),COD含量为37500mg/L,氨氮含量为35mg/L,总氮110mg/L,浊度大于250NTU;

[0049] 分散染料母液废水经过析出结晶脱色系统处理后固液分离,得到沉淀物1和上清液1;结晶脱色系统的具体步骤为:向分散染料母液废水中加入10wt%的硫酸溶液,调节pH值为1,充分搅拌30min后静置1.5h固液分离;经测试,上清液1的COD降至1500mg/L,氨氮浓度15mg/L,电导2000uS/cm,TDS为4000mg/L,色度降至300(倍),B/C为0.05;

[0050] S2、步骤S1的沉淀物1经脱水压滤得到压滤液,压滤液连同上清液1一起进入高级氧化系统,所述高级氧化系统为芬顿氧化,双氧水投加量为0.1wt%,亚铁盐与双氧水的摩尔比为2:1,得到氧化后废水;经测试,氧化后废水的COD为100mg/L,氨氮浓度3.5mg/L,B/C升至0.15;

[0051] S3、向氧化后的废水中加10wt%氢氧化钠,回调pH值为7.5,絮凝沉淀后去除沉淀物2,上清液2经超滤膜/微滤膜系统处理,得到清水1和浓液1,浓液1回流与分散染料母液废水汇合;经测试,清水1的COD为15mg/L,氨氮降至0.5mg/L,浊度0.1NTU,SDI低于3;

[0052] S4、清水1进入纳滤膜系统1进行过滤,进行浓缩分离,得到清水2和浓液2;经测试,清水2的COD为3mg/L,氨氮降至0.1mg/L,TDS浓度500ppm,硫酸根离子低于5mg/L;浓液2的COD为50mg/L,氨氮降至3mg/L,TDS浓度5500ppm,硫酸根离子100mg/L。

[0053] S5、清水2经反渗透系统处理得到清水3和浓液3;清水3的COD为0.5mg/L,氨氮降至0.01mg/L,TDS浓度500ppm,硫酸根离子低于5mg/L,浓液的COD为50mg/L,氨氮降至3mg/L,TDS浓度5500ppm,硫酸根离子为100mg/L;浓液3的COD为4mg/L,TDS浓度1500ppm,硫酸根离子15mg/L。

[0054] S6、浓液3浓缩20倍,然后与浓液2一起进入到纳滤膜系统2过滤,进行浓缩分离,得到清水4和浓液4;浓液4的COD为10mg/L,TDS浓度10000ppm,硫酸根离子80mg/L;清水4的盐分浓度5wt%;

[0055] S7、浓液4经过蒸发结晶系统1处理,结晶析出的多价粗盐溶于纯水中,通过梯度温

度蒸发,得到多价盐硫酸钠,经测试纯度大于99.8%;

[0056] 清水3和清水4一起进入到送到蒸发结晶系统2,结晶析出的粗盐溶于纯水中,通过梯度温度蒸发,得到单价盐氯化钠和氯化钾盐,经测试单价盐的纯度大于99.8%;

[0057] 蒸发结晶系统1、2的蒸发冷凝水经检测:色度低于5(倍),COD低于1mg/L、铁盐0.005mg/L,氨氮0.01mg/L,TDS为7mg/L,含量合格,可以作为产品水回用。

[0058] 实施例2

[0059] 本实施例提供一种分散染料母液废水零排放的处理方法,具体包括如下步骤:

[0060] S1、预处理:取分散红母液废水,静置沉淀,去除不溶性物质和大的颗粒物,测试水质情况如下:pH为8.5,色度大于20000(倍),COD含量为38000mg/L,氨氮含量为35mg/L,总氮120mg/L,浊度大于200NTU;

[0061] 分散染料母液废水经过析出结晶脱色系统处理后固液分离,得到沉淀物1和上清液1;结晶脱色系统的具体步骤为:向分散染料母液废水中加入10wt%的硫酸溶液,调节pH值为1,充分搅拌30min后静置1.5h固液分离;上清液的COD降至1800mg/L,氨氮浓度20mg/L,电导2200uS/cm,TDS为4400mg/L,色度降至500(倍),B/C为0.02;

[0062] S2、步骤S1的沉淀物1经脱水压滤得到压滤液,然后连同上清液一起进入高级氧化系统,所述高级氧化系统为芬顿氧化,双氧水投加量为0.1wt%,亚铁盐与双氧水的摩尔比为1:1,得到氧化后废水;经测试,氧化后废水的COD为100mg/L,氨氮浓度3.5mg/L,B/C升至0.15;

[0063] S3、向氧化后的废水中加10wt%氢氧化钠,回调pH值为7.5,去除沉淀物2,上清液2后经超滤膜/微滤膜系统(进膜压力0.05-0.15Mpa,过滤孔径为0.05微米),得到清水1(浊度低于0.2NTU,SDI=2.9)和浓液1,浓液1回流与分散染料母液废水汇合;经测试,清水1的COD为20mg/L,氨氮降至1mg/L,浊度为0.3NTU,SDI低于3;

[0064] S4、清水1进入纳滤膜系统1进行过滤,进行浓缩分离,得到清水2和浓液2;经测试,清水2的COD为5mg/L,氨氮降至0.2mg/L,TDS浓度800ppm,硫酸根离子低于5mg/L,浓水2的COD为60mg/L,氨氮降至5mg/L,TDS浓度5800ppm,硫酸根离子115mg/L;

[0065] S5、清水2经反渗透系统处理得到清水3和浓液3;清水3的COD为0.8mg/L,氨氮降至0.1mg/L,TDS浓度500ppm,硫酸根离子低于5mg/L,浓水的COD为60mg/L,氨氮降至5mg/L,TDS浓度5800ppm,硫酸根离子低于115mg/L。浓水3的COD为8mg/L,TDS浓度1800ppm,硫酸根离子20mg/L;

[0066] S6、浓液3浓缩20倍,然后与浓液2一起进入到纳滤膜系统2过滤,进行浓缩分离,得到清水4和浓液4;浓水4的COD为16mg/L,TDS浓度12000ppm,硫酸根离子90mg/L;清水4的盐分浓度5wt%;

[0067] S7、浓液4经过蒸发结晶系统1处理,结晶析出的多价粗盐溶于纯水中,通过梯度温度蒸发,得到多价盐硫酸钠,经测试纯度大于99.8%;

[0068] 清水3和清水4一起进入到送到蒸发结晶系统2,结晶析出的粗盐溶于纯水中,通过梯度温度蒸发,得到单价盐氯化钠,经测试纯度大于99.8%;

[0069] 蒸发结晶系统1和2的冷凝水水质的COD低于1mg/L,氨氮低于0.02mg/L,TDS低于10mg/L,色度低于5(倍),可作为产品水回用。

[0070] 本领域的技术人员应理解,以上所述仅为本发明的若干个具体实施方式,而不是

全部实施例。应当指出,对于本领域的普通技术人员来说,还可以做出许多变形和改进,所有未超出权利要求所述的变形或改进均应视为本发明的保护范围。

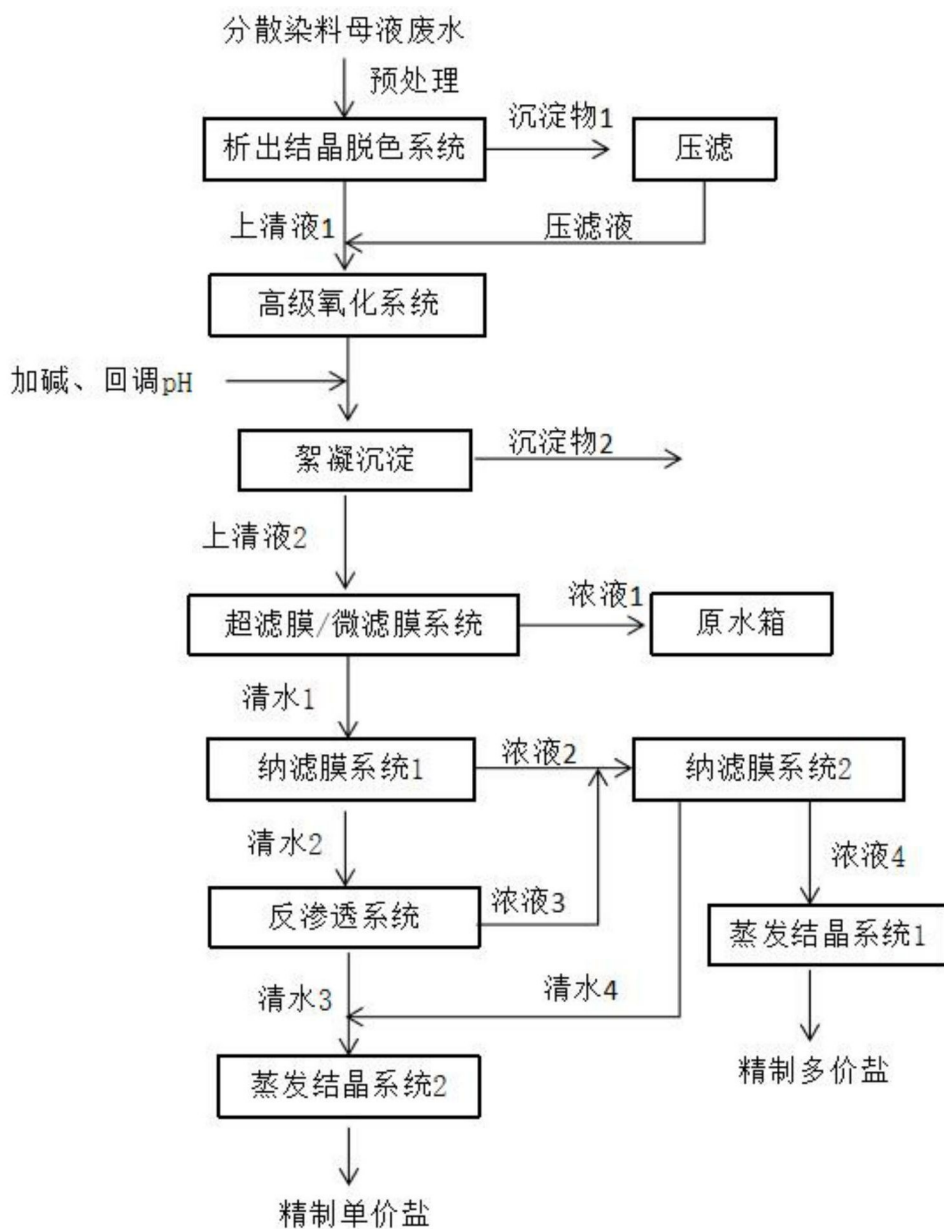


图1