

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C02F 9/14 (2006.01)

C02F 3/30 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)

C02F 1/04 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810071425.6

[43] 公开日 2010年1月20日

[11] 公开号 CN 101628771A

[22] 申请日 2008.7.16

[21] 申请号 200810071425.6

[71] 申请人 艾博特(厦门)设备工程有限公司

地址 361000 福建省厦门市海沧投资区南海路1180号

[72] 发明人 吴荣汉

[74] 专利代理机构 厦门市首创君合专利事务有限公司

代理人 张松亭

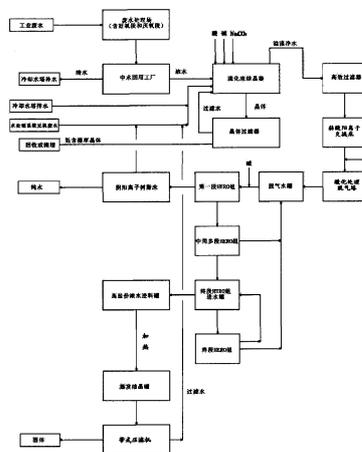
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

[54] 发明名称

一种废水零排放的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种废水零排放的方法，该方法包括如下步骤：将工业废水在废水处理场顺序进行厌氧分解和好氧分解处理，分解废水中70%~90%的有机物；将废水处理场流放水流经去除硬度装置、过滤装置、去除残余硬度装置、脱气装置和多段反渗透膜组处理，得到TDS>80,000ppm的浓缩水；将浓缩水流经蒸发结晶装置和压滤装置进行蒸发浓缩，制成含水量<15%固体废渣。本发明中的废水零排放的方法能回收99%以上的废水重新利用，降低对环境的污染，减少水资源浪费。



- 1、一种废水零排放的方法，包括步骤 A~C：
 - A、将工业废水在废水处理场顺序进行厌氧分解和好氧分解处理，去除废水中 70%~90%的有机物；
 - B、将步骤 A 中获得的废水处理场流放水流经去除硬度装置、过滤装置、去除残余碱度装置、脱气装置和 1~N 段反渗透膜组处理，得到 TDS>80,000ppm 的浓缩水和 TDS 在 60ppm 以下的占废水总量 95~99%的洁净水；
 - C、将浓缩水流经蒸发结晶装置和压滤装置进行蒸发浓缩，制成含水量<15%固体废渣；其中，N 为整数， $3 \leq N \leq 5$ 。
- 2、根据权利要求 1 中所述的废水零排放的方法，其特征在于：所述去除硬度装置为流化床结晶器或石灰软化法；所述过滤装置为高效过滤器；所述去除残余硬度装置为弱酸阳离子交换床；所述脱气装置为酸化处理脱气塔。
- 3、根据权利要求 2 中所述的废水零排放的方法，其特征在于：所述蒸发结晶装置为闪蒸器或蒸发结晶罐；所述压滤装置为带式压滤机或离心脱水机。
- 4、根据权利要求 3 中所述的废水零排放的方法，其特征在于：废水处理场流放水先流经由简单的反渗透膜组组成的中水回用工厂，回收得到水质相对等级较低的清水。
- 5、根据权利要求 1 中所述的废水零排放的方法，其特征在于：所述废水为对苯二甲酸工厂废水。
- 6、根据权利要求 5 中所述的废水零排放的方法，其特征在于：将对苯二甲酸工厂废水经由钴锰回收系统处理回收钴和锰后再排至废水处理场。
- 7、根据权利要求 5 中所述的废水零排放的方法，其特征在于：所述对苯二甲酸工厂废水包括废水处理工场处理出水、除盐车站离子交换再生废水、冷却水循环系统排放水和/或 PTA 生产中排放的废水。
- 8、根据权利要求 5 中所述的废水零排放的方法，其特征在于：所述有机物为 PTA、TA、BA、PT 酸、4-CBA 和/或 HAC。
- 9、根据权利要求 5 中所述的废水零排放的方法，其特征在于：还包括 PTA 母液固体回收系统，从 PTA 生产中排放的废水先流经 PTA 母液固体回收系统后再流入钴锰回收系统。

一种废水零排放的方法

技术领域

本发明涉及一种减少废水排放的方法，具体地涉及一种废水零排放的方法。

背景技术

现代工业的高速发展产生的大量工业废水，对环境造成了严重的污染，破坏了大自然的生态平衡。为了加强对生态环境的保护，工业所产生的工业废水必须经过回收处理，以达到排放标准。

传统的工业废水处理方法，仅通过生化处理，废水中的有机物被微生物分解沉降形成污泥，部分金属离子也被微生物吸附于污泥中，随污泥掩埋，经生化处理后废水水质达到国家一级排放标准后排放，或可以采用中水回收装置回收部分水，用于对水质要求不高的场合。中水回用可回收部分废水，但仍然造成了水资源的极大浪费；经生化处理后排放的废水水质虽然已达到国家排放标准，但由于其有机物和重金属排放量并无减少，污水中的重金属等还会随污泥进入环境，对环境造成损害，并对脆弱的生态造成影响；此外，使用传统的处理方法难以处理回收高硬度、高碱度、高有机物的工业废水。

在精对苯二甲酸（PTA）制造过程中，由氧化工段及纯化工段排放的废水中含有对苯二甲酸（TA）、苯甲酸（BA）、对甲基苯甲酸（PT）、对羧基苯甲醛（4-CBA）、醋酸（HAC）等有机物及钴、锰等金属离子，直接排放会污染环境。现有的方法是将在 PTA 生产过程中由氧化工段及纯化工段排放的废水，经由钴、锰回收系统处理回收钴、锰金属后再排至废水处理场，PTA 废水经废水处理场的厌氧及好氧处理后，废水中 70%~90% 的 TA、BA、PT 酸、4-CBA 和 HAC 等有机物被分解，形成二氧化碳(CO₂)和水，废水处理场放流水中化学需氧量(COD) < 60ppm，悬浮物(SS) < 80ppm。该废水经废水处理场厌氧及好氧处理分解处理后可与冷却水塔排水、水处理系统排水混合，混合排放水 COD 为 15~60ppm，硬度(Ca-H) 为 20~1000ppm，碱度(M-Alk.) 为 200~2000ppm，TDS 为 2000~3000ppm，pH 值为 8~14，达到国家一级排放标准直接排放，造成了大量的水资源浪费。而随着社会对环保要求日益提高，节约用水，减少污水排放是工业发展的趋势。

发明内容

本发明的目的是提供一种废水零排放的方法，以解决现有技术中存在的上述问题。本发明中的废水零排放的方法能回收 99% 以上的废水重新利用，降低废水排放，减少对环

境的污染，减少水资源浪费。

本发明采用的技术方案如下：

一种废水零排放的方法，包括步骤 A~C：

A、将工业废水在废水处理场顺序进行厌氧分解和好氧分解处理，分解废水中 70%~90%的有机物；

B、将步骤 A 中获得的废水处理场流放水流经去除硬度装置、过滤装置、去除碱度装置、脱气装置和 1~N 段反渗透膜组处理，得到总溶解固体 (TDS) >80,000ppm 的浓缩水和总溶解固体 (TDS) 在 60ppm 以下的占废水总量 95~99% 的洁净水；

C、将浓缩水流经蒸发结晶装置和压滤装置进行蒸发浓缩，制成含水量 <15% 固体废渣；其中，N 为整数， $3 \leq N \leq 5$ 。

步骤 B 中将步骤 A 中获得的废水处理场流放水流经去除硬度装置、过滤装置、去除碱度装置、脱气装置和多段反渗透膜组 (RO 或 HERO) 组处理，可得到 TDS >80,000ppm 的浓缩水和总溶解固体 (TDS) 在 60ppm 以下的占废水总量 95~99% 的洁净水，洁净水经阴阳离子树脂床进一步处理纯化，可重新用作工厂的生产用水，如冷却水塔补充水，除盐站的进水等。

前述废水零排放的方法中，所述去除硬度装置为流化床结晶器 (FBC) 或石灰软化法 (LIME)，优选使用流化床结晶器，以去除水中的钙镁硬度；所述过滤装置为高效过滤器，以去除水中的悬浮物，避免堵塞后续多段反渗透膜组；所述去除残余硬度装置为弱酸阳离子交换床 (WAC) 为进一步去除废水中的硬度，将碱度转化成二氧化碳 (CO₂)；所述脱气装置为酸化处理脱气塔 (Degas)，去除废水中的二氧化碳；所述 1~N 段反渗透膜组为反渗透膜组 (RO) 或高效反渗透膜组 (HERO)，优选使用 HERO，可以将污水浓缩至较高浓度，而节省浓缩装置处理量，降低投资费用。

浓缩后 TDS >80,000ppm 的浓缩水流经蒸发结晶装置和压滤装置蒸发浓缩，制成含水量 <15% 的固体废渣，不会对水资源和环境造成污染，可以安全掩埋。步骤 C 中经蒸发结晶装置和压滤装置蒸发冷凝的蒸汽冷凝水可以回到系统中回收利用，以进一步节约水资源，最终废水的回收率可达到 99% 以上。

前述废水零排放的方法中，所述蒸发结晶装置为闪蒸器或蒸发结晶罐；所述压滤装置为带式压滤机或离心脱水机。

前述废水零排放的方法中，废水处理场流放水可先流经由简单的反渗透膜组组成的中水回用工厂，回收得到水质相对等级较低的清水。

前述废水零排放的方法中,所述废水为对苯二甲酸工厂排放的废水,包括废水处理工
场处理出水、除盐水处理离子交换再生废水、冷却水循环系统排放水和/或 PTA 生产中排放
的废水。

前述废水零排放的方法中,将对苯二甲酸工厂废水经由钴锰回收系统处理回收钴和锰
后再排至废水处理场。对苯二甲酸(PTA)生产过程中排放的废水(COD)含量为 4500ppm~
6000ppm,废水中钴、锰金属离子总量达到 8~25ppm;钴、锰金属的离子半径较大,若
不经处理直接排放至废水处理场,会造成废水零排放系统中反渗透膜组的堵塞,经钴、锰
回收系统处理回收钴、锰金属后,废水中钴含量小于 0.5ppm,废水中锰含量小于 0.5ppm。

前述废水零排放的方法中,所述有机物为 TA、BA、PT 酸、4-CBA 和/或 HAC。在
废水处理场顺序进行厌氧分解和好氧分解处理后,废水中 70%~90%的 TA、BA、PT 酸、
4-CBA 和 HA 等有机物被分解,形成二氧化碳(CO₂)、甲烷气和水,废气送入热电厂燃烧,
废水处理场放流水中化学需氧量(COD) <60ppm,悬浮物(SS) <60ppm。

前述废水零排放的方法中,还可以包括 PTA 母液固体回收系统,PTA 生产中排放的
废水先流经 PTA 母液固体回收系统后再流入钴锰回收系统。PTA 母液中含有较高浓度的
PTA 粉体,使废水 COD 增大,经 PTA 母液固体回收系统处理后,废水 COD 降低 70%~
80%,大大降低了废水工场的好氧分解及厌氧分解工段的负荷。

本发明中的废水零排放的方法能回收 99%以上的废水重新利用,降低废水排放,减
少对环境的污染,并减少水资源浪费,缓解了日益严峻的环保压力及水资源的压力;固体
废渣主要由氯化盐、硫酸盐等盐类组成,含水量小于 15%,不会对水资源和环境造成污
染,可以安全掩埋;本发明还可回收对苯二甲酸工厂排放废水中含有的会对环境造成污染
的钴锰重金属离子,不仅可消除重金属污染,且具有重要的经济价值

具体实施方式

通过下面给出的实施例可进一步了解本发明,以下实施例仅为本发明的几个具体实施
例,但本发明的设计构思并不局限于此,凡利用此构思对本发明进行非实质性的改动,均
应属于侵犯本发明保护范围的行为。

实施例 1

将工业废水流入废水处理场,顺序进行厌氧分解及好氧分解处理后,废水中 70%~90%
的有机物被分解,废水处理场放流水中化学需氧量(COD) <60ppm,悬浮物(SS) <60ppm。

将获得的废水处理场放流水流经由简单的反渗透膜组组成的中水回用工厂,回收得到
水质相对等级较低的清水,可作为冷却水塔补充水重新利用。中水回用工厂的浓水部分与

冷却水塔排水及水处理系统无机废水流经流化床结晶器 (FBC), 流体化床结晶器内填装有硅砂, 通过加入酸或碱或 Na_2CO_3 调节 pH 值到 9.0~12.0, 钙、镁等离子在硅砂表面结晶, 附有钙镁盐晶体的硅砂将随着晶体长大沉淀至结晶器底部, 并由底部排出; 经晶体过滤器过滤, 过滤水重新流入流化床结晶器入水口, 低含湿率的晶体则回收或掩埋, 以去除水中的钙镁硬度; 从流化床结晶器出水口溢流出来的净水流入高效过滤器, 截留水中的悬浮物, 避免堵塞后续多段反渗透膜组; 从高效过滤器出来的水流入弱酸离子交换床(WAC), 以氢离子进一步置换水中残余的硬度, 使硬度小于 0.5ppm; 从弱酸离子交换床出来的水加入酸后, 调节 pH 值约为 4~5, 流入酸化处理脱气塔 (Degas), 将碳酸盐和重碳酸盐转换为二氧化碳, 通过脱气塔中去除废水中所含的二氧化碳, 使二氧化碳浓度降低至 5~10ppm。用脱气水罐收集脱气塔出水, 并调整多段 HERO 膜的进水。

从脱气水罐出来的水加入碱, 调节 HERO 进水水质 pH 值至 10.0~11.0, 使 HERO 浓水中的 SiO_2 保持高的溶解度, 避免 SiO_2 堵塞膜组。HERO 膜的进水 pH 值高于 RO 膜, 较不易结垢, 且浓缩倍数较高。

加入碱的水流入第一段高效反渗透膜组 (产水率 65%~75%), 得到硬度在 2ppm 以下, 碱度在 2ppm 以下, 二氧化硅含量在 0.5ppm 以下, 电导度在 $100\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下和总溶解固体 (TDS) 在 60ppm 以下的洁净水; 得到的洁净水流经阴阳离子树脂床后, 进一步去除水中的离子, 得到硅含量小于 0.02ppm, 电导度 $< 0.2\mu\text{s}/\text{cm}$, 总铁小于 0.02ppm 的纯水; 阴阳离子树脂床树脂再生的废水作为水处理系统无机废水流入流化床结晶器重新循环;

第一段高效反渗透膜组得到的浓缩水流入中间多段高效反渗透膜组 (产水率 40%~75%), 从中间多段高效反渗透膜组流出的清水回流入脱气水罐, 中间多段高效反渗透膜组流出的浓缩水流入终段高效反渗透膜组进水罐进入终段高效反渗透膜组 (产水率 30%~45%);

终段高效反渗透膜组可以将废水浓缩至 $\text{TDS}>80,000\text{ppm}$, 以降低浓缩蒸发操作的负荷; 约占工厂废水总体积 3%的从终段高效反渗透膜组进水罐流出的 $\text{TDS}>80,000\text{ppm}$ 的废水浓缩水进入高盐份浓水进料罐; 从终段高效反渗透膜组流出的浓缩水流入终段高效反渗透膜组进水罐, 清水流入脱气水罐重新循环。

进入高盐份浓水进料罐的浓缩废水经蒸汽加热器后进入蒸发结晶罐, 而后再进入带式压滤机, 得到的含水量小于 15%的固体废渣和占工厂废水总体积 2.5%的过滤液, 过滤液重新作为水处理系统的无机废水回到流化床结晶器中, 蒸发结晶罐和带式压滤机蒸发冷凝的蒸汽冷凝水可以回到系统中回收利用, 废水总回收量达到 99%。

上述高效反渗透膜组也可用反渗透膜组代替, 在使用反渗透膜组时, 进入高盐份浓水进料罐的浓缩废水需先流经闪蒸器, 将浓水闪蒸浓缩至 $TDS > 80,000\text{ppm}$, 闪蒸蒸汽重新回收入脱气水罐中, 剩余的高盐度浓缩水经蒸汽加热后进入蒸发结晶罐, 而后再流入袋滤机, 得到的含水量小于 15% 的固体废渣和占工厂废水总体积 2.5% 的过滤液, 过滤液重新作为水处理系统的无机废水回到流化床结晶器中, 蒸发结晶罐和袋滤机蒸发冷凝的蒸汽冷凝水可以回到系统中回收利用, 过滤液重新进入蒸发结晶罐进行蒸发结晶, 废水总回收量达到 99%。

实施例 2

实施例 2 与实施例 1 的不同之处在于还包括以下步骤: 将包括精对苯二甲酸 (PTA)、粗对苯二甲酸 (CTA)、BA、PT 酸、4-CBA 和 HAC 的 PTA 生产中排放的废水 (PTA 母液) 流入 PTA 母液回收系统, PTA 母液中含有的大部分被 PTA 母液固体回收系统的过滤器过滤下来, 废水 COD 降低 70%~80%; 加入醋酸, 将过滤器中的 PTA 浆料溶解, 回收 PTA 固体。而后将废水流入 PTA 母液金属回收系统, 加入再生酸, 再生酸可以是盐酸、溴酸或硫酸, 回收钴、锰等重金属离子。经 PTA 母液金属回收系统处理的废水与 CTA 工艺废水一同流入废水处理场。而后按照实施 1 的步骤继续处理, 在全部操作完成后, 得到的含水量小于 15%、主要由氯化盐、硫酸盐等盐类组成的固体废渣安全填埋, 废水总回收量达到 99%。

附图说明

图 1 为工业废水处理的工业流程图;

图 2 为 PTA 生产废水处理的工业流程图。

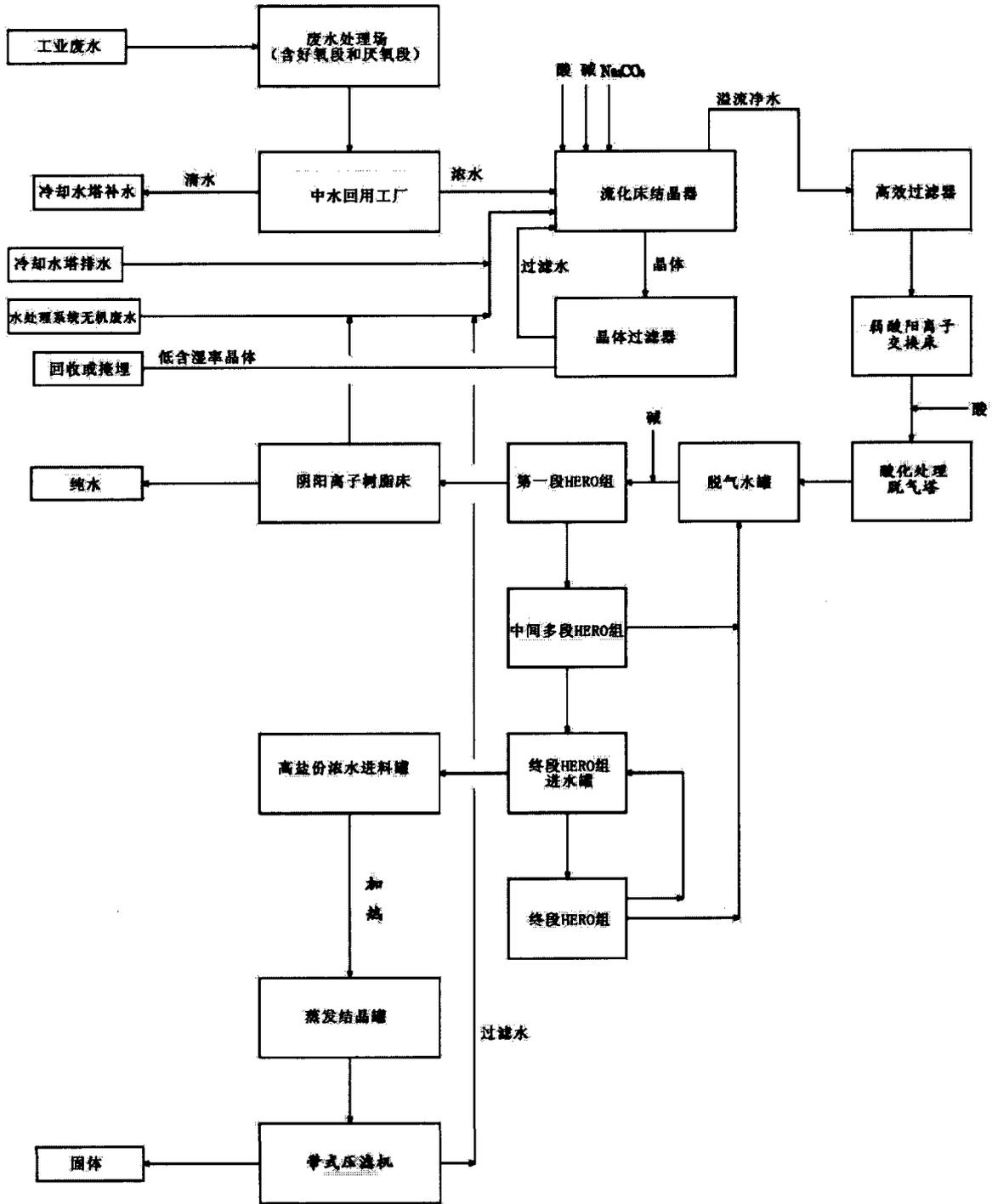


图1

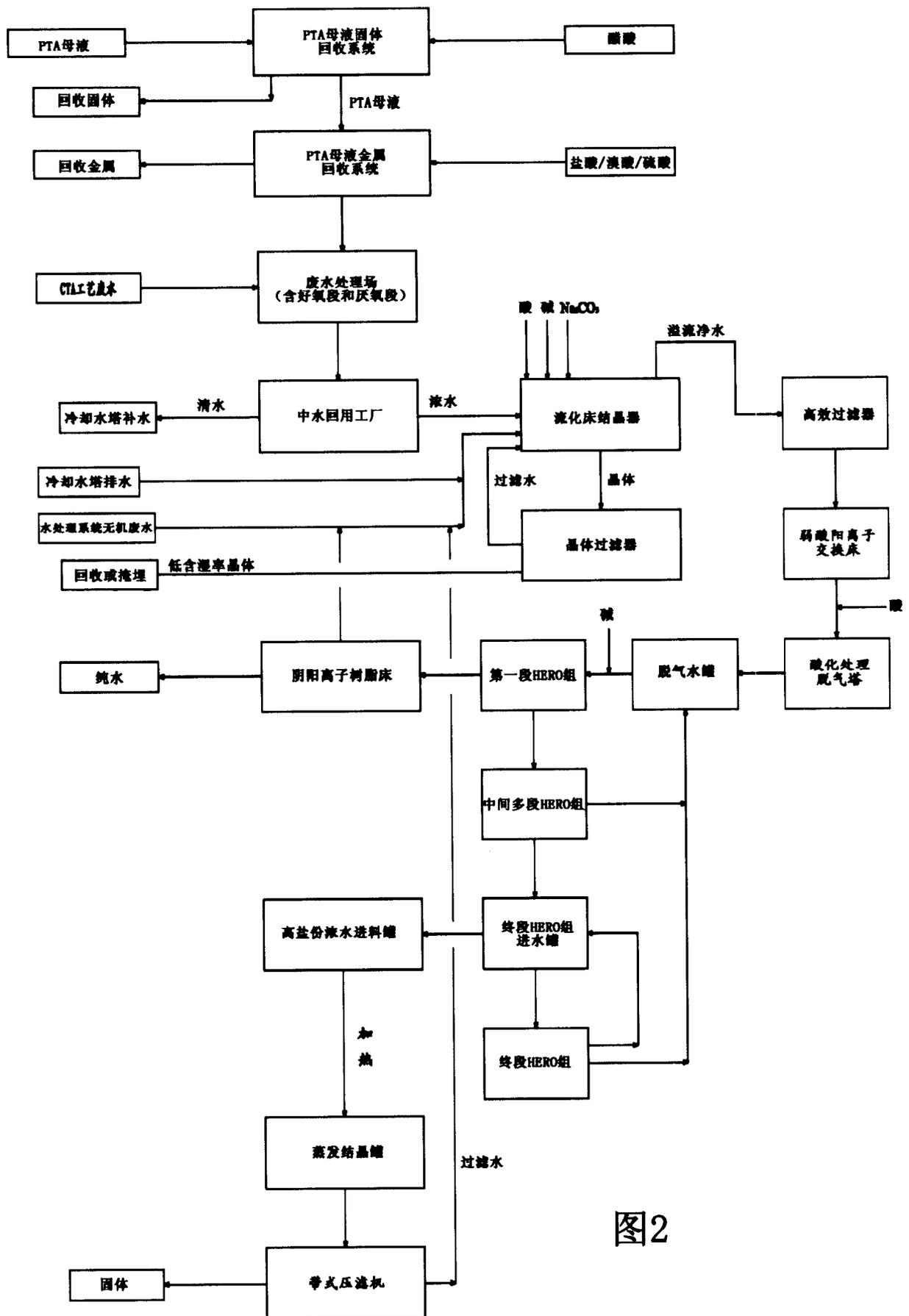


图2