

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101774724 B

(45) 授权公告日 2011.09.21

(21) 申请号 200910045286.4

(56) 对比文件

(22) 申请日 2009.01.14

JP 2002248480 A, 2002.09.03,

(73) 专利权人 上海博丹环境工程技术有限公司
地址 200434 上海市虹口区凉城路465弄60
号1575室

CN 2608492 Y, 2004.03.31,

JP 4199821 B1, 2008.12.24,

CN 101234829 A, 2008.08.06,

(72) 发明人 武广 王云伟 董杰

审查员 胡俊超

(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
31002

代理人 胡美强

(51) Int. Cl.

C02F 9/14(2006.01)

C02F 1/66(2006.01)

C02F 1/62(2006.01)

C02F 1/461(2006.01)

C02F 3/30(2006.01)

C02F 103/36(2006.01)

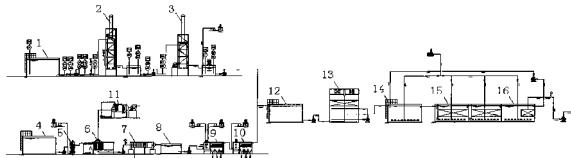
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

糖精生产污水的处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种糖精生产污水的处理方法，是通过以下步骤实现的：含铜污水预处理部分：污水中废酸的回收；电解回收铜泥；中和沉淀去除少量铜离子；三硫代重金属离子捕捉剂捕捉剩余铜离子；高浓度氨氮污水预处理部分：将污水中的氨氮以氨气形式分离出来，用以降低污水中氨氮浓度的目的；生化处理部分：经物化预处理后的含铜污水及高浓度氨氮污水与厂内其它含有高浓度有机污染物的污水混合首先进行厌氧反应器处理；在厌氧后端设置一个酸化水解工艺；在酸化水解工艺后设置一个二级生物接触氧化装置；在二级生物接触氧化工艺后端设置一膜生物反应器装置；本发明的有益效果是：处理后的污水除污染物达标排放外，还能做到铜等物质的资源回收。



1. 一种糖精生产污水的处理方法,是通过以下步骤实现的:

(1)、含铜污水预处理部分:污水中废酸的回收;电解回收铜泥;中和沉淀去除少量铜离子;三硫代重金属离子捕捉剂捕捉剩余铜离子;

所述的污水中废酸的回收是:采用一套常压分馏装置,将污水中的废酸回收为10.0~15.0%的盐酸,同时向污水中投加一定量的破沸剂,先将污水中的硫酸根离子用氯根替代,硫酸根离子以硫酸钙形式沉淀,再通过管式过滤器将硫酸钙从污水中分离出来,分离硫酸根后的污水进行再分离,分离出污水中的大部分氯化氢;

所述的电解回收铜泥是:采用间歇式电解槽工艺,将污水中的绝大部分铜离子以铜泥形式进行回收;

(2)、高浓度氨氮污水预处理部分:将污水中的氨氮以氨气形式分离出来,用以降低污水中氨氮浓度的目的;其中:调节池内高浓度氨氮污水经提升泵提升至高温脱氨塔,提升管道上设置pH计、电磁流量计、温度探头及管道混合器,集中控制系统根据采集的流量、液位、温度及pH信号,控制碱液投加系统,向管道内投加相应量的碱液,将废水pH值调整至10.00~12.00左右;集中控制系统同时根据流量及换热系统进出水温度值控制蒸汽进入量,将废水升温;经过换热系统的废水进入高温脱氨塔,在塔体内由液体分布器均匀分配至填料表面,废水在填料表面形成均匀液膜;最后从塔底出水管流出至中间水池;进水的同时,蒸汽由进汽管进入高温脱氨塔,经汽体分布器向上进入填料层,最后由出汽管排出;在高温脱氨塔中,废水中绝大部分的氨氮及大部分有机物和可挥发性物质均由蒸汽带走,出水中仅含有较低浓度的氨氮和有机物;较低浓度的氨氮废水进入中间水池后,经二次提升后进入空气吹脱塔,由集中控制系统根据采集于管道上的pH值信号对其进行二次pH值调整,以保证吹脱塔进水pH值在10.00~12.00左右,污水在塔体内经由液体分布器均匀分配至填料表面,最后从塔底出水管流出至终端水池;进水同时,空气由离心风机从进气管鼓入吹脱塔内,经气体分布器向上进入填料层,由塔顶出气管排出;在上述过程中,高浓度氨氮废水在填料表面形成均匀液膜,气液逆向流动,蒸汽及空气和废水在填料表面接触并不断更新,使废水中的氨不断释放至气(汽)相中,达到氨脱除的目的;

(3)、生化处理部分:经物化预处理后的含铜污水及高浓度氨氮污水与厂内其它含有高浓度有机污染物的污水混合首先进行厌氧反应器处理;在厌氧后端设置一个酸化水解工艺;在酸化水解工艺后设置一个二级生物接触氧化装置;在二级生物接触氧化工艺后端设置一膜生物反应器装置。

2. 根据权利要求1所述的糖精生产污水的处理方法,其中:

在步骤(3)中:厌氧反应器处理是:进入一混合罐,利用回流、提升水泵的压力将两股污水充分混合;经充分混合后的污水通过混合布水器均匀分布至整个厌氧反应器的上升面上;均匀分布的污水上升进入厌氧填料层;经过悬浮污泥层后的混合污水进入气、固、液三相分离区,污水厌氧消化过程中产生的甲烷气体、悬浮厌氧污泥和处理后污水在此进行分离;分离后甲烷气体通过顶部气封排出,厌氧污泥下沉至悬浮污泥层,处理后污水通过出水堰经管道进入下一道处理工艺;

在厌氧后端设置一个酸化水解工艺,利用缺氧微生物的部分降解作用,将污水中的大分子有机物分解为小分子易生物降解的物质,同时通过与后续好氧池的回流系统,构成A/O工艺,同时能降解污水中的部分氨氮物质;在酸化水解工艺后设置一个二级生物接触氧化

装置,利用好氧生物膜的生物降解作用逐步降解去除污水中的有机污染物;

在二级生物接触氧化工艺后端设置一膜生物反应器装置,利用中空纤维膜的超滤作用,将污水与分离出来,同时将大量的活性污泥截留在反应器中,以人为提高反应器的活性污泥浓度至8.0g/L以上,通过高污泥浓度的好氧反应器,对污水进行进一步的深度处理。

糖精生产污水的处理方法

技术领域

[0001] 本发明为一种糖精的生产，尤其涉及在生产糖精过程中所产生的各种污水的处理方法。

背景技术

[0002] 苯酐法生产糖精钠为我国独创，使用的主要原料有苯酐、甲醇、氨水、液体氢氧化钠、液氯、盐酸、硫酸、亚硝酸钠、硫酸铜、液体二氧化硫、甲苯、碳酸氢钠、活性炭等。整个生产过程包括酰胺化、霍夫曼降级、酯化、重氮、置换、氯化、胺化、酸析、中和等化学反应。

[0003] 整个生产过程中排出的污水经分类收集后可分为以下三部分：

[0004] 含铜污水：为置换反应过程中产生的高酸度、高有机污染物含铜污水，污水中含有大量的盐酸、硫酸、硫酸铜及有机污染物，无法直接进行生化处理；

[0005] 高浓度氨氮污水：为重氮反应及洗活性碳过程中排放的污水，污水中含有大量的氨氮及有机污染物，无法直接进行生化处理；

[0006] 其它高浓度生产污水：为剩余生产过程中排放的生产污水，污水中同样含有大量的有机污染物，但由于无酸、碱性及有毒有害物质，可通过生化法直接进行处理。

[0007] 以上三类生产污水除第三种可直接进行生化处理外，其它两种污水由于含有酸度、铜离子及氨氮等物质，无法直接进行生化处理。同时由于污水中的铜等物质具有较高的回收价值，如直接分离后以废渣形式析出，将会造成极大的资源浪费。因此，对前两类污水必须进行合理的物化预处理，回收其中的有用物质，同时使其水质指标达到生化处理能够接受的程度。

[0008] 本发明提供了糖精生产污水的处理方法，利用合理的物化预处理与生化处理相结合的工艺，从而达到资源回收和节能减排的最终目的。

[0009] 为了解决上述技术问题，本发明是通过以下步骤实现的：

[0010] 含铜污水预处理部分：污水中废酸的回收；电解回收铜泥；中和沉淀去除少量铜离子；三硫代重金属离子捕捉剂捕捉剩余铜离子；

[0011] 高浓度氨氮污水预处理部分：将污水中的氨氮以氨气形式分离出来，用以降低污水中氨氮浓度的目的；

[0012] 生化处理部分：经物化预处理后的含铜污水及高浓度氨氮污水与厂内其它含有高浓度有机污染物的污水混合首先进行厌氧反应器处理；在厌氧后端设置一个酸化水解工艺；在酸化水解工艺后设置一个二级生物接触氧化装置；在二级生物接触氧化工艺后端设置一 MBR（膜生物反应器）装置。

[0013] 与现有技术相比，本发明的有益效果是：处理后的污水除污染物达标排放外，还能做到铜等物质的资源回收。

附图说明

[0014] 图 1 糖精生产污水综合处理工艺流程示意图；

具体实施方式

- [0015] 下面结合附图与具体实施方式对本发明作进一步详细描述：
- [0016] 本发明是通过以下步骤实现的：
- [0017] 1、含铜污水预处理部分：污水中废酸的回收；电解回收铜泥；中和沉淀去除少量铜离子；三硫代重金属离子捕捉剂捕捉剩余铜离子；
- [0018] 2、高浓度氨氮污水预处理部分：将污水中的氨氮以氨气形式分离出来，用以降低污水中氨氮浓度的目的；
- [0019] 在步骤 2 中：调节池内高浓度氨氮污水经提升泵提升至高温脱氨塔，提升管道上设置 pH 计、电磁流量计、温度探头及管道混合器，集中控制系统根据采集的流量、液位、温度及 pH 信号，控制碱液投加系统，向管道内投加相应量的碱液，将废水 pH 值调整至 10.00 ~ 12.00 左右；集中控制系统同时根据流量及换热系统进出水温度值控制蒸汽进入量，将废水升温；经过换热系统的废水进入高温脱氨塔，在塔体内由液体分布器均匀分配至填料表面，废水在填料表面形成均匀液膜；最后从塔底出水管流出至中间水池；进水的同时，蒸汽由进汽管进入高温脱氨塔，经气体分布器向上进入填料层，最后由出汽管排出；在高温脱氨塔中，废水中绝大部分的氨氮及大部分有机物和可挥发性物质均由蒸汽带走，出水中仅含有较低浓度的氨氮和有机物；较低浓度的氨氮废水进入中间水池后，经二次提升后进入空气吹脱塔，由集中控制系统根据采集于管道上的 pH 值信号对其进行二次 pH 值调整，以保证吹脱塔进水 pH 值在 10.00 ~ 12.00 左右，污水在塔体内经由液体分布器均匀分配至填料表面，最后从塔底出水管流出至终端水池；进水同时，空气由离心风机从进气管鼓入吹脱塔内，经气体分布器向上进入填料层，由塔顶出气管排出；在上述过程中，高浓度氨氮废水在填料表面形成均匀液膜，气液逆向流动，蒸汽及空气和废水在填料表面接触并不断更新，使废水中的氨不断释放至气（汽）相中，达到氨脱除的目的；
- [0020] 3、生化处理部分：经物化预处理后的含铜污水及高浓度氨氮污水与厂内其它含有高浓度有机污染物的污水混合首先进行厌氧反应器处理；
- [0021] 厌氧反应器处理是：进入一混合罐，利用回流、提升水泵的压力将两股污水充分混合；经充分混合后的污水通过混合布水器均匀分布至整个厌氧反应器的上升面上；均匀分布的污水上升进入厌氧填料层；经过悬浮污泥层后的混合污水进入气、固、液三相分离区，污水厌氧消化过程中产生的甲烷气体、悬浮厌氧污泥和处理后污水在此进行分离；分离后甲烷气体通过顶部气封排出，厌氧污泥下沉至悬浮污泥层，处理后污水通过出水堰经管道进入下一道处理工艺；
- [0022] 在厌氧后端设置一个酸化水解工艺，利用缺氧微生物的部分降解作用，将污水中的大分子有机物分解为小分子易生物降解的物质，同时通过与后续好氧池的回流系统，构成 A/O 工艺，同时能降解污水中的部分氨氮物质；在酸化水解工艺后设置一个二级生物接触氧化装置，利用好氧生物膜的生物降解作用逐步降解去除污水中的有机污染物；
- [0023] 在二级生物接触氧化工艺后端设置一 MBR（膜生物反应器）装置，利用中空纤维膜的超滤作用，将污水与分离出来，同时将大量的活性污泥截留在反应器中，以人为提高反应器的活性污泥浓度至 8.0g/L 以上，通过高污泥浓度的好氧反应器，对污水进行进一步的深度处理。

[0024] 本发明中含铜污水预处理部分：

[0025] 含铜污水中含有大量的酸，主要由硫酸和盐酸的混酸组成，其中盐酸可达到12.0%以上，硫酸可达到5.0%以上，同时污水中的铜离子浓度可达到11.0g/L，具有较高的回收利用价值。

[0026] 污水中的酸如果不对其进行单独处理，而只是简单的采用加碱中和，一则需要大量的碱，再则也会向污水中引入大量的盐类，造成后续生化处理工艺难以启动。因此，针对此类含铜污水，本发明采用一套常压分馏装置，将污水中的废酸回收为10.0～15.0%的盐酸。同时向污水中投加一定量的破沸剂，先将污水中的硫酸根离子用氯根替代，硫酸根离子以硫酸钙形式沉淀，再通过管式过滤器将硫酸钙从污水中分离出来，分离硫酸根后的污水进行再分离，分离出污水中的大部分氯化氢。经废酸回收后的污水中的酸度以氯化氢为主。成分变得相对单一。回收后的稀盐酸可进行进一步的提纯浓缩或直接应用于生产中。

[0027] 经废酸回收后的污水中的阴、阳离子组成以 Cl^- 、 Cu^{2+} 、 H^+ 为主，同时含有大量的有机污染物。对此采用间歇式电解槽工艺，可将污水中的绝大部分铜离子以铜泥形式进行回收，出水铜离子浓度可以达到200.00mg/L以下。同时，污水中的氯根以氯气形式被电解出，通过碱吸收为次氯酸钠溶液，可以用于污水处理末端的消毒或生产中。

[0028] 电解过程中，由于电化学作用，可将污水中的部分有机污染物降解，同时由于铜泥粉末的吸附作用，也可将部分有机污染从污水中分离出来。可部分降低污水的 COD_{Cr} 浓度。电解后的污水中仍含有一部分的铜离子，如果继续电解，虽然可以进一步去除铜离子，但电耗将成倍增加。因此，对此类低浓度含铜污水，对其进行中和沉淀处理，利用少量的碱将污水中的铜离子以氢氧化铜沉淀形式进行分离。同时将污水pH值调整至中性，沉淀污泥送浓缩池浓缩后进行脱水处理。中和沉淀处理后的污水中铜离子浓度可降至5.0mg/L以下。

[0029] 污水中的铜离子部分以络合物的形式存在，中和沉淀过程只能分离部分铜离子，由于铜离子对微生物有毒害作用，此类污水仍不能直接进入生化处理。因此，采用三硫代重金属离子捕捉剂，进一步捕捉去除污水中的铜离子。经捕捉去除后污水中的铜离子浓度可达到0.10mg/L以下。

[0030] 经过处理后的含铜污水中除有机污染物外基本上不存在其它污染物，达到了生化处理的要求，与其它高浓度生产污水混合后可直接进行生化处理。

[0031] 本发明中高浓度氨氮污水预处理部分：

[0032] 糖精生产过程中产生的高浓度氨氮污水中的氨氮浓度可达到18.0g/L以上，如果直接对其进行生化处理，将使微生物因中毒而大量死亡，因此必须对其进行物化预处理。本发明利用亨利定律的原理，在升温和碱性的条件下将污水中的绝大部分氨氮析出，剩余氨氮在后续的生化处理过程中以氮源的形式被微生物消耗掉，从而达到最终去除的目的。

[0033] 调节池内高浓度氨氮污水经提升泵提升至高温脱氨塔，提升管道上设置pH计、电磁流量计、温度探头及管道混合器，集中控制系统根据采集的流量、液位、温度及pH信号，控制碱液投加系统，向管道内投加相应量的碱液，将废水pH值调整至10.00～12.00左右。集中控制系统同时根据流量及换热系统进出水温度值控制蒸汽进入量，将废水升温。经过换热系统的废水进入高温脱氨塔，在塔体内由液体分布器均匀分配至填料表面，废水在填料表面形成均匀液膜。最后从塔底出水管流出至中间水池。进水的同时，蒸汽由进汽管进入高温脱氨塔，经气体分布器向上进入填料层，最后由出汽管排出。在高温脱氨塔中，废水

中绝大部分的氨氮及大部分有机物和可挥发性物质均由蒸汽带走,出水中仅含有较低浓度的氨氮和有机物;较低浓度的氨氮废水进入中间水池后,经二次提升后进入空气吹脱塔,由集中控制系统根据采集于管道上的 pH 值信号对其进行二次 pH 值调整,以保证吹脱塔进水 pH 值在 10.00 ~ 12.00 左右,污水在塔体内经由液体分布器均匀分配至填料表面,最后从塔底出水管流出至终端水池。进水同时,空气由离心风机从进气管鼓入吹脱塔内,经气体分布器向上进入填料层,由塔顶出气管排出。在上述过程中,高浓度氨氮废水在填料表面形成均匀液膜,气液逆向流动,蒸汽及空气和废水在填料表面接触并不断更新,使废水中的氨不断释放至气(汽)相中,达到氨脱除的目的。

[0034] 经氨氮预处理系统后的污水,其氨氮去除率可达到 90% ~ 95% 以上,同时 COD_{Cr} 的去除率也可达到 60% 以上,处理后的污水与其它生产污水混合后可直接进入生化处理系统进行进一步的处理。

[0035] 本发明中生化处理部分:

[0036] 经物化预处理后的含铜污水及高浓度氨氮污水与厂内其它含有高浓度有机污染物的污水混合,混合后的污水具有较高的 COD_{Cr} 值。此类污水由于大分子有机污染物浓度较高,可生化化性较差,如直接应用常规生化处理工艺无法对其进行正常处理。因此,对于此类污水,应用了改进型的厌氧反应器和酸化水解与生物接触氧化及 MBR 相结合的结合工艺,充分发挥了各个不同处理工艺的优势,最大限度的降解了污水中的有机污染物,达到了最终降解有机污染物的目的。

[0037] 混合后的高浓度生产污水与厌氧池回流污泥首先进入一混合罐,利用回流、提升水泵的压力将两股污水充分混合。以防止由于厌氧池污泥回流比较大而造成的布水水质不均。

[0038] 经充分混合后的污水通过混合布水器均匀分布至整个厌氧反应器的上升面上,大口径穿孔布水管的使用避免了传统枝状布水形式由于布水管各点压力不均引起的配水不均现象。同时,在穿孔布水管的两端设备两个压力平衡管,进一步保证了整个布水系统内各点压力的平衡,从而保证了在整个厌氧装置平面上的布水均匀性。

[0039] 均匀分布的污水上升进入厌氧填料层,厌氧填料上的固化厌氧污泥与悬浮污泥的共同存在,保证了整个厌氧反应区内较高污泥浓度的存在,从而提高了厌氧反应器的有机污染物处理能力(可稳定达到 8.0 ~ 15.0 kgCOD_{Cr} / (m³ • d))。同时,由于污泥性状的稳定存在,也保证的整个厌氧装置具有较高的耐冲击负荷,实际应用中基本可以保证系统具有 90.0% 以上的 COD_{Cr} 去除率。解决了传统厌氧反应器在处理化工污水时无法形成稳定污泥层、处理能力低下、耐冲击负荷小的缺点。

[0040] 经过悬浮污泥层后的混合污水进入气、固、液三相分离区,污水厌氧消化过程中产生的甲烷气体、悬浮厌氧污泥和处理后污水在此进行分离。分离后甲烷气体通过顶部气封排出,厌氧污泥下沉至悬浮污泥层,处理后污水通过出水堰经管道进入下一道处理工艺。

[0041] 经厌氧处理后的污水中 90.0% 的有机污染物被去除。厌氧处理的出水仍具有较高的有机物浓度及较低的可生化性,如直接进行好氧处理,难以达到较好的降解效果,因此在厌氧后端设置一个酸化水解工艺,利用缺氧微生物的部分降解作用,将污水中的大分子有机物分解为小分子易生物降解的物质,同时通过与后续好氧池的回流系统,构成 A/O 工艺,同时能降解污水中的部分氨氮物质。

[0042] 经酸化水解处理后的污水的B/C比可提升至0.30以上,完全可以满足好氧工艺的要求。因此在酸化水解工艺后设置一个二级生物接触氧化装置,利用好氧生物膜的生物降解作用逐步降解去除污水中的有机污染物。

[0043] 经生物接触氧化处理后的污水中的有机污染物基本上被去除,出水 COD_{Cr} 浓度可降至300.00mg/L以下,可达到纳管排放标准,要进一步去除污水中的有机污染物,通过增加生物接触氧化工艺的级数已经不能实现,且运行成本较高。因此,在二级生物接触氧化工艺后端设置一MBR(膜生物反应器)装置,利用中空纤维膜的超滤作用,将污水与分离出来,同时将大量的活性污泥截留在反应器中,以为提高反应器的活性污泥浓度至8.0g/L以上,通过高污泥浓度的好氧反应器,对污水进行进一步的深度处理。同时也避免了因为污水水质变化而造成的污泥膨胀问题,省去了传统好氧工艺中的二沉池的装置投资。MBR装置出水的 COD_{Cr} 指标可达到100.00mg/L,完全达到了国家标准的排放要求。

[0044] 通过以上一系列物化及生化处理工作,去除糖精生产污水中的绝大部分有机物,同时对于污水中的铜等可回收资源,也进行了较为彻底的回收。基本上整个系统回收物质所创造的经济效益已经完全抵消了污水处理系统的运行成本,完全达到了节能减排、资源回收的目的。

[0045] 实施例

[0046] 上海某糖精生产污水的处理工程。

[0047] 一种糖精生产污水,污水处理系统的各类污水进水水质指标如下表所示。

序号	分类划分	污水源	混合处理水质指标				
			COD _{Cr} (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	Cu ²⁺ (g/L)	Cl ⁻ (g/L)	SO ₄ ²⁻ (g/L)
1	含铜废水	102工段气相反应铜水	30000.00	30.00	11.00	120.00	157.00
2	高浓度氨氮废水	102工段甲苯还溶性洗涤水(稀)					
3		特成品溶性污水	25000.00	15000.00	/	185.00	/
4		102工段洗活性炭水					
5	高有机污染 物废水	亚硫酸钠溶液					
6		101工段回收甲醇母液水					
7		102工段搅油污水					
8		101、102工段洗过滤袋水	19000.00	0.00	/	/	/
9		甲苯回收水冲泵溢出水					
10		氯化铵水冲泵溢出水					
11	其它废水	地面冲洗水					

[0049] 由图1可见:高浓度氨氮废水首先进入高浓度氨氮废水调节池1中,经提升泵提升、pH调节和加热后依次进入高温脱氨塔2和空气吹脱塔3,经脱氨处理后的废水进入综合污水调节池12,与其它需要生化处理的污水混合。

[0050] 含铜废水首先进入含铜污水调节池4,经提升泵提升后进入废酸回收装置5,经酸回收处理后的含铜废水进入电解铜装置6,电解后铜泥和废水的混合物经气动隔膜泵提升后进入铜泥分离装置7,电解过程中产生的氯气进入氯气吸收装置11,利用碱液将其吸收为次氯酸钠溶液,定期进行回收。分离后的铜泥回收外运,滤出液进入电解液收集装置8,电解液收集装置8中的低浓度含铜废水经提升泵提升后依次进入中和沉淀装置9和铜离子捕捉装置10,同时向两个装置中分别投加碱和铜离子捕捉剂,经中和和捕捉处理后的含铜废水同样进入综合污水调节池12,与其它需要生化处理的污水混合。

[0051] 综合污水调节池内的可生化污水经提升泵提升后依次进入厌氧反应器 13、酸化水解反应器 14、二级生物接触氧化装置 15 和 MBR 反应器 16, 经过一系列生化处理后的污水可达标排放。

[0052] 经本系统处理后的污水的 COD_{cr} 指标可降至 100. 00mg/L 以下, 其它污染物指标也完全达到了国家污水综合排放标准的要求。同时每吨含铜污水还可以回收 10kg 以上的单质铜泥, 完全做到了资源的回收利用。

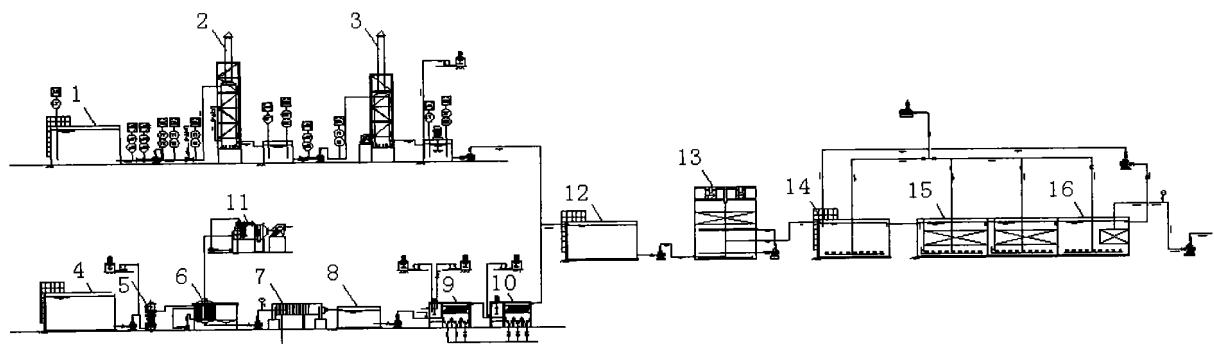


图 1