



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104591453 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201510055332. 4

(22) 申请日 2015. 02. 03

(71) 申请人 云南昆钢水净化科技有限公司

地址 650302 云南省昆明市安宁市昆钢朝
路 20 号

(72) 发明人 曹阳 张燕玲 李志芹

(74) 专利代理机构 昆明正原专利商标代理有限
公司 53100

代理人 徐玲菊 蒋文睿

(51) Int. Cl.

C02F 9/08(2006. 01)

C02F 9/10(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

降解纳滤浓盐水中 COD 的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种降解纳滤浓盐水中 COD 的方法,属于污水处理技术领域。将通过零价铁反应、电解反应、间接芬顿反应、催化氧化反应、混凝沉淀、光催化反应,即得到处理后的纳滤浓盐水。本发明可以有效降解和分解纳滤浓盐水中的有机物,进而降解 COD。采用本发明后,COD 含量 200 ~ 500mg/L 的纳滤浓盐水中的酚类等有机物有效去除或分解,COD 降解至 100mg/L 以下。本发明能使纳滤浓盐水达到国家一级排放标准,可以直接应用于纳滤浓盐水的处理,有效解决了当前纳滤浓盐水难处理、难于达标排放的问题。

1. 一种降解纳滤浓盐水中 COD 的方法,其特征在于经过下列各步骤:

(1)零价铁反应和电解反应:用酸溶液调节纳滤浓盐水的 pH 值至 1.5 ~ 3.0,再加入铁粉和活性炭,得到反应体系 I;

(2)间接芬顿反应:按每 100mL 反应体系 I 中加入 0.06 ~ 0.14mL H_2O_2 的量向步骤(1)所得反应体系 I 中加入 H_2O_2 ,在充分混合的条件下进行间接芬顿反应,得到反应体系 II;

(3)催化氧化反应:将氧化剂加入步骤(2)所得反应体系 II 中,使氧化剂与剩余的活性炭发生催化氧化反应,得到反应体系 III;

(4)混凝沉淀:在步骤(3)所得反应体系 III 中加入碱液调节 pH 值至 8 ~ 11,再加入混凝剂至混凝剂在反应体系 III 中的浓度为 1 ~ 10mg/L,进行混凝沉淀反应,得到混凝体系;

(5)光催化反应:将步骤(4)所得混凝体系在功率为 200 ~ 1000W 的条件进行微波加热 1 ~ 3min,或者在紫外灯下照射 60 ~ 180min,所得上清液即为处理后的纳滤浓盐水。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:所述步骤(1)中的酸溶液是质量浓度为 30 ~ 98% 的 H_2SO_4 或 HCl 溶液。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:所述步骤(1)中铁粉的用量是按固液比 g/mL 计为 0.06 ~ 0.12:100 加入,活性炭的用量是按固液比 g/mL 计为 0.2 ~ 0.5:100 加入。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:所述步骤(3)中的氧化剂是指对芳香烃类具有氧化开环能力的氧化剂,即 $NaClO$ 、 ClO_2 或 $Ca(ClO)_2$ 。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在於:所述 $NaClO$ 为分析纯的次氯酸钠溶液,加入量为每 100mL 反应体系 II 中加入 0.2 ~ 0.6mL。

6. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在於:所述 ClO_2 为分析纯的二氧化氯溶液,加入量为每 100mL 反应体系 II 中加入 0.02 ~ 0.1mL。

7. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在於:所述 $Ca(ClO)_2$ 是质量浓度为 10 ~ 20% 的次氯酸钙溶液,加入量为每 100mL 反应体系 II 中加入 0.2 ~ 0.4mL。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:所述步骤(4)中的碱液是质量浓度为 25 ~ 35% 的 $NaOH$ 、 Na_2CO_3 、 $CaOH$ 或 CaO 溶液。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:所述步骤(4)的混凝剂为聚合硫酸铝、聚合氯化铝、聚合硫酸铁、聚丙烯酰胺中的两种或两种以上。

降解纳滤浓盐水中 COD 的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳滤浓盐水的处理方法,具体涉及一种利用物化反应降解纳滤浓盐水中 COD 的方法,属于污水处理技术领域。

背景技术

[0002] 膜工艺浓盐水主要指来自反渗透、纳滤等膜工艺单元的浓盐水。纳滤技术是从反渗透技术中分离出来的一种膜技术,是超低压反渗透技术的延续和发展,纳滤膜的孔径范围介于反渗透膜和超滤膜之间,其对二价和多价离子及分子量在 200 ~ 1000 之间的有机物有较高的脱除性能,而对单价离子和小分子的脱除率则较低。经过纳膜过滤的浓盐水不符合直接排放的要求,需要降解理化指标的处理才能排放或再次回到纳膜进行过滤。

[0003] 现有浓盐水的处理技术有蒸馏浓缩、直接或间接排放、深井注射、蒸发浓缩、焚烧法和电化学法等。目前已有污水厂使用膜蒸馏技术处理浓盐水,但工艺成本较高。陈锋《处理纳滤膜过滤浓盐水试验研究》一文(发表于《城镇供水》2007 年第 3 期)采用化学软化法,即石灰法和 NaOH 法作为纳滤浓盐水的后续处理方法,但该研究主要是降低硬度。澳大利亚有人通过植物处理法处理浓盐水。新疆依利有人采用蒸发结晶法处理浓盐水,然而这两种方法都需要大面积的空间,对气候也有要求,应用范围受限。

[0004] 目前,采用“生化+微波+超滤+反渗透+纳滤”工艺处理焦化废水所产生的纳滤浓盐水还没有有效的处理方法,因此急需解决达标排放及其处理问题。

发明内容

[0005] 为处理纳滤浓盐水,达到排放标准的问题,本发明提供一种降解纳滤浓盐水中 COD 的方法,通过零价铁反应、电解反应、间接芬顿反应、催化氧化反应去除酚类等有机物质,达到降解 COD 的目的。

[0006] 本发明通过下列技术方案实现:一种降解纳滤浓盐水中 COD 的方法,经过下列各步骤:

(1)零价铁反应和电解反应:用酸溶液调节纳滤浓盐水的 pH 值至 1.5 ~ 3.0,再加入铁粉和活性炭,此时纳滤浓盐水会与铁粉及活性炭中的铁、镍等发生还原反应,进而还以铁粉为阳极,活性炭为阴极发生电解反应,得到反应体系 I;

(2)间接芬顿(Feton)反应:按每 100mL 反应体系 I 中加入 0.06 ~ 0.14mLH₂O₂的量向步骤(1)所得反应体系 I 中加入 H₂O₂,在充分混合的条件下进行间接芬顿反应,得到反应体系 II;

(3)催化氧化反应:将氧化剂加入步骤(2)所得反应体系 II 中,使氧化剂与剩余的活性炭发生催化氧化反应,得到反应体系 III;

(4)混凝沉淀:在步骤(3)所得反应体系 III 中加入碱液调节 pH 值至 8 ~ 11,再加入混凝剂至混凝剂在反应体系 III 中的浓度为 1 ~ 10mg/L,进行混凝沉淀反应,得到混凝体系;

(5)光催化反应:将步骤(4)所得混凝体系在功率为 200 ~ 1000W 的条件进行微波加热

1 ~ 3min, 或者在紫外灯下照射 60 ~ 180min, 所得上清液即为处理后的纳滤浓盐水。

[0007] 所述步骤(1)中的酸溶液是质量浓度为 30 ~ 98% 的 H_2SO_4 或 HCl 溶液。

[0008] 所述步骤(1)中铁粉的用量是按固液比 g/mL 计为 0.06 ~ 0.12:100 加入, 活性炭的用量是按固液比 g/mL 计为 0.2 ~ 0.5:100 加入。

[0009] 所述步骤(3)中的氧化剂是指对芳香烃类具有氧化开环能力的氧化剂, 即 $NaClO$ 、 ClO_2 或 $Ca(ClO)_2$ 等。

[0010] 所述 $NaClO$ 为分析纯的次氯酸钠溶液, 加入量为每 100mL 反应体系 II 中加入 0.2 ~ 0.6mL。

[0011] 所述 ClO_2 为分析纯的二氧化氯溶液, 加入量为每 100mL 反应体系 II 中加入 0.02 ~ 0.1mL。

[0012] 所述 $Ca(ClO)_2$ 是质量浓度为 10 ~ 20% 的次氯酸钙溶液, 加入量为每 100mL 反应体系 II 中加入 0.2 ~ 0.4mL。

[0013] 所述步骤(4)中的碱液是质量浓度为 25 ~ 35% 的 $NaOH$ 、 Na_2CO_3 、 $CaOH$ 或 CaO 溶液。

[0014] 所述步骤(4)的混凝剂为聚合硫酸铝、聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁、聚丙烯酰胺(PAM)中的两种或两种以上。

[0015] 本发明具有下列有益效果: 本发明将零价铁技术、电解反应、间接 Feton 反应、催化氧化技术、混凝沉淀技术相结合, 在外加微波或紫外灯的光催化反应, 构成高效物化预处理系统, 降解和分解纳滤浓盐水中的有机物, 进而降解 COD。具有以下效果: 将纳滤浓盐水(COD 含量 200 ~ 500mg/L) 中的酚类等有机物有效去除或分解, COD 降解至 100mg/L 以下。本发明能使“生化 + 微波 + 超滤 + 反渗透 + 纳滤”工艺处理焦化废水所产生的纳滤浓盐水达到国家一级排放标准, 减少了企业的环境风险, 并间接获得经济效益。本发明可以直接应用于纳滤浓盐水的处理, 有效解决了当前纳滤浓盐水难处理、难于达标排放的问题, 具有显著的社会、环保效益和经济效益。

具体实施方式

[0016] 下面结合实施例对本发明做进一步详细说明。

[0017] 实施例 1

(1) 零价铁反应和电解反应: 用质量浓度为 98% 的 H_2SO_4 溶液调节纳滤浓盐水(COD 含量为 273.72mg/L) 的 pH 值至 3.0, 再按固液比 g/mL 计为 0.1:100 加入铁粉、按固液比 g/mL 计为 0.3:100 加入活性炭, 此时纳滤浓盐水会与铁粉及活性炭中的铁、镍等发生还原反应, 进而还以铁粉为阳极, 活性炭为阴极发生电解反应, 得到反应体系 I;

(2) 间接芬顿(Feton) 反应: 按每 100mL 反应体系 I 中加入 0.1mL H_2O_2 的量向步骤(1) 所得反应体系 I 中加入 H_2O_2 , 在充分混合的条件下进行间接芬顿反应, 得到反应体系 II;

(3) 催化氧化反应: 按每 100mL 反应体系 II 中加入 0.2mL 分析纯的次氯酸钠溶液, 使氧化剂与剩余的活性炭发生催化氧化反应, 得到反应体系 III;

(4) 混凝沉淀: 在步骤(3) 所得反应体系 III 中加入质量浓度为 30% 的 CaO 溶液调节 pH 值至 9, 再加入聚合氯化铝(PAC) 和聚丙烯酰胺(PAM) 至混凝剂在反应体系 III 中的浓度为 7mg/L, 进行混凝沉淀反应, 得到混凝体系;

(5) 光催化反应: 将步骤(4) 所得混凝体系在功率为 1000W 的条件进行微波加热 1min,

所得上清液即为处理后的纳滤浓盐水。

[0018] 处理后的纳滤浓盐水 COD 降至 95mg/L, 色度接近无色, 达到国家一级排放标准, 直接排放。

[0019] 实施例 2

(1) 零价铁反应和电解反应: 用质量浓度为 30% 的 HCl 溶液调节纳滤浓盐水 (COD 含量为 273.72mg/L) 的 pH 值至 2, 再按固液比 g/mL 计为 0.12:100 加入铁粉、按固液比 g/mL 计为 0.2:100 加入活性炭, 此时纳滤浓盐水会与铁粉及活性炭中的铁、镍等发生还原反应, 进而还以铁粉为阳极, 活性炭为阴极发生电解反应, 得到反应体系 I;

(2) 间接芬顿 (Feton) 反应: 按每 100mL 反应体系 I 中加入 0.14mL H_2O_2 的量向步骤 (1) 所得反应体系 I 中加入 H_2O_2 , 在充分混合的条件下进行间接芬顿反应, 得到反应体系 II;

(3) 催化氧化反应: 按每 100mL 反应体系 II 中加入 0.1mL 分析纯的二氧化氯溶液, 使氧化剂与剩余的活性炭发生催化氧化反应, 得到反应体系 III;

(4) 混凝沉淀: 在步骤 (3) 所得反应体系 III 中加入质量浓度为 35% 的 NaOH 溶液调节 pH 值至 8, 再加入聚合硫酸铝和聚丙烯酰胺 (PAM) 至混凝剂在反应体系 III 中的浓度为 10mg/L, 进行混凝沉淀反应, 得到混凝体系;

(5) 光催化反应: 将步骤 (4) 所得混凝体系在紫外灯下照射 100min, 所得上清液即为处理后的纳滤浓盐水。

[0020] 处理后的纳滤浓盐水 COD 降至 100mg/L, 色度接近无色, 达到国家一级排放标准, 直接排放。

[0021] 实施例 3

(1) 零价铁反应和电解反应: 用质量浓度为 36% 的 HCl 溶液调节纳滤浓盐水 (COD 含量为 273.72mg/L) 的 pH 值至 2.5, 再按固液比 g/mL 计为 0.06:100 加入铁粉、按固液比 g/mL 计为 0.5:100 加入活性炭, 此时纳滤浓盐水会与铁粉及活性炭中的铁、镍等发生还原反应, 进而还以铁粉为阳极, 活性炭为阴极发生电解反应, 得到反应体系 I;

(2) 间接芬顿 (Feton) 反应: 按每 100mL 反应体系 I 中加入 0.06mL H_2O_2 的量向步骤 (1) 所得反应体系 I 中加入 H_2O_2 , 在充分混合的条件下进行间接芬顿反应, 得到反应体系 II;

(3) 催化氧化反应: 按每 100mL 反应体系 II 中加入 0.2mL 质量浓度为 10% 的次氯酸钙溶液, 使氧化剂与剩余的活性炭发生催化氧化反应, 得到反应体系 III;

(4) 混凝沉淀: 在步骤 (3) 所得反应体系 III 中加入质量浓度为 30% 的 Na_2CO_3 溶液调节 pH 值至 8, 再加入聚合硫酸铁和聚丙烯酰胺 (PAM) 至混凝剂在反应体系 III 中的浓度为 9mg/L, 进行混凝沉淀反应, 得到混凝体系;

(5) 光催化反应: 将步骤 (4) 所得混凝体系在紫外灯下照射 180min, 所得上清液即为处理后的纳滤浓盐水。

[0022] 处理后的纳滤浓盐水 COD 降至 95mg/L, 色度接近无色, 达到国家一级排放标准, 直接排放。

[0023] 实施例 4

(1) 零价铁反应和电解反应: 用质量浓度为 80% 的 H_2SO_4 溶液调节纳滤浓盐水 (COD 含量为 273.72mg/L) 的 pH 值至 1.5, 再按固液比 g/mL 计为 0.08:100 加入铁粉、按固液比 g/mL 计为 0.4:100 加入活性炭, 此时纳滤浓盐水会与铁粉及活性炭中的铁、镍等发生还原反应,

进而还以铁粉为阳极,活性炭为阴极发生电解反应,得到反应体系 I ;

(2)间接芬顿(Feton)反应:按每 100mL 反应体系 I 中加入 0.12mL H_2O_2 的量向步骤(1)所得反应体系 I 中加入 H_2O_2 ,在充分混合的条件下进行间接芬顿反应,得到反应体系 II ;

(3)催化氧化反应:按每 100mL 反应体系 II 中加入 0.6mL 分析纯的次氯酸钠溶液,使氧化剂与剩余的活性炭发生催化氧化反应,得到反应体系 III ;

(4)混凝沉淀:在步骤(3)所得反应体系 III 中加入质量浓度为 25% 的 CaOH 溶液调节 pH 值至 11,再加入混凝剂聚合氯化铝(PAC)和聚丙烯酰胺(PAM)至混凝剂在反应体系 III 中的浓度为 1mg/L,进行混凝沉淀反应,得到混凝体系;

(5)光催化反应:将步骤(4)所得混凝体系在功率为 800W 的条件进行微波加热 2min,所得上清液即为处理后的纳滤浓盐水。

[0024] 处理后的纳滤浓盐水 COD 降至 90mg/L,色度接近无色,达到国家一级排放标准,直接排放。

[0025] 实施例 5

(1)零价铁反应和电解反应:用质量浓度为 40% 的 HCl 溶液调节纳滤浓盐水(COD 含量为 273.72mg/L)的 pH 值至 3.0,再按固液比 g/mL 计为 0.1:100 加入铁粉、按固液比 g/mL 计为 0.5:100 加入活性炭,此时纳滤浓盐水会与铁粉及活性炭中的铁、镍等发生还原反应,进而还以铁粉为阳极,活性炭为阴极发生电解反应,得到反应体系 I ;

(2)间接芬顿(Feton)反应:按每 100mL 反应体系 I 中加入 0.1mL H_2O_2 的量向步骤(1)所得反应体系 I 中加入 H_2O_2 ,在充分混合的条件下进行间接芬顿反应,得到反应体系 II ;

(3)催化氧化反应:按每 100mL 反应体系 II 中加入 0.02mL 分析纯的二氧化氯溶液,使氧化剂与剩余的活性炭发生催化氧化反应,得到反应体系 III ;

(4)混凝沉淀:在步骤(3)所得反应体系 III 中加入质量浓度为 30% 的 CaO 溶液调节 pH 值至 10,再加入聚合硫酸铝、聚合氯化铝(PAC)和聚合硫酸铁至混凝剂在反应体系 III 中的浓度为 10mg/L,进行混凝沉淀反应,得到混凝体系;

(5)光催化反应:将步骤(4)所得混凝体系在功率为 200W 的条件进行微波加热 3min,所得上清液即为处理后的纳滤浓盐水。

[0026] 处理后的纳滤浓盐水 COD 降至 85mg/L,色度接近无色,达到国家一级排放标准,直接排放。

[0027] 实施例 6

(1)零价铁反应和电解反应:用质量浓度为 36% 的 HCl 溶液调节纳滤浓盐水(COD 含量为 273.72mg/L)的 pH 值至 2.5,再按固液比 g/mL 计为 0.06:100 加入铁粉、按固液比 g/mL 计为 0.5:100 加入活性炭,此时纳滤浓盐水会与铁粉及活性炭中的铁、镍等发生还原反应,进而还以铁粉为阳极,活性炭为阴极发生电解反应,得到反应体系 I ;

(2)间接芬顿(Feton)反应:按每 100mL 反应体系 I 中加入 0.06mL H_2O_2 的量向步骤(1)所得反应体系 I 中加入 H_2O_2 ,在充分混合的条件下进行间接芬顿反应,得到反应体系 II ;

(3)催化氧化反应:按每 100mL 反应体系 II 中加入 0.4mL 质量浓度为 10% 的次氯酸钙溶液,使氧化剂与剩余的活性炭发生催化氧化反应,得到反应体系 III ;

(4)混凝沉淀:在步骤(3)所得反应体系 III 中加入质量浓度为 30% 的 Na_2CO_3 溶液调节 pH 值至 8,再加入聚合硫酸铁和聚丙烯酰胺(PAM)至混凝剂在反应体系 III 中的浓度为 9mg/

L,进行混凝沉淀反应,得到混凝体系;

(5) 光催化反应:将步骤(4)所得混凝体系在紫外灯下照射 60min,所得上清液即为处理后的纳滤浓盐水。

[0028] 处理后的纳滤浓盐水 COD 降至 92mg/L,色度接近无色,达到国家一级排放标准,直接排放。