(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105417898 A
(43)申请公布日 2016.03.23

(21)申请号 201610016854.8

(22)申请日 2016.01.11

(71)申请人 江苏省环境科学研究院
地址 210036 江苏省南京市鼓楼区凤凰西街241号

(72)发明人 涂勇 唐敏 吴海锁 陈勇 张耀辉 刘伟京 白永刚

(74)专利代理机构 南京知识律师事务所 32207
代理人 蒋海军

(51)Int.Cl.
C02F 9/14(2006.01)
C02F 101/16(2006.01)

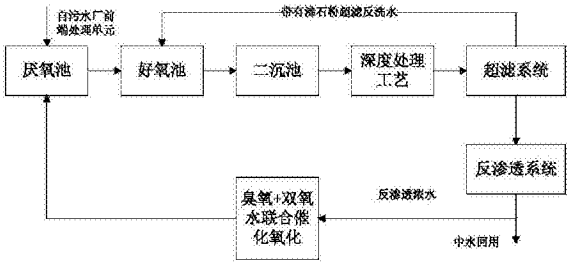
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种处理双膜法系统中反渗透浓水和超滤反洗水的方法

(57)摘要

本发明提供了一种处理双膜法系统中反渗透浓水和超滤反洗水的方法，属于化工园区污水厂难降解有机物的深度处理和中水回用领域。本发明采用“预涂膜抵抗超滤膜污染+好氧池处理沸石粉+臭氧处理反渗透浓水”的综合处理方法处理“超滤膜+反渗透”工艺，在臭氧处理过程中进行双氧水+臭氧的优化控制，处理后的废水进入污水厂前端生化循环处理，停留时间为12h，进一步脱除废水中的COD，氨氮等污染物；超滤膜系统的吸附材料为预涂膜的沸石粉，反渗透的出水达到回用标准，可以为园区的企业回用，很好的利用了水资源。本发明将为化工园区污染治理提供一种新选择且在工业中水方面具有广阔的应用前景。



CN 105417898 A

1.一种处理双膜法系统中反渗透浓水和超滤反洗水的方法，主要步骤包括：待处理废水依次经过厌氧池、好氧池、二沉池、深度处理工艺、超滤系统、反渗透系统进行处理，其中：

(1) 向好氧池投加吸附材料，所述吸附材料随废水进入超滤系统；在超滤系统进行反冲水处理时，将含有吸附材料的反冲水回流至好氧池中进行循环；

(2) 反渗透系统的反渗透浓水再通过臭氧 + 双氧水联合催化氧化的工艺进行处理，处理后的废水回流至厌氧池；

经过上述处理后的废水，在反渗透系统处以反渗透淡水的形式排出。

2.根据权利要求 1 所述的一种处理双膜法系统中反渗透浓水和超滤反洗水的方法，其特征在于：好氧池内采用活性污泥法，污泥投加量为好氧池有效容积的 3% -5%，培养期间采用葡萄糖溶液进行微生物的培养，进水中 COD 初始浓度为 0，经过一个星期的培养后逐步提高进水中的 COD 浓度进行微生物的驯化培养，进水为稀释后的化工园区废水，连续培养 40 ～ 60 天。

3.根据权利要求 1 所述的一种处理双膜法系统中反渗透浓水和超滤反洗水的方法，其特征在于：废水在厌氧池内的停留时间为 24h，废水在好氧池内的停留时间为 12h；厌氧池和好氧池的处理，用于深度去除难降解废水中的小分子有机物以及 NH_4^+-N，提高了整个污水厂的处理效率。

4.根据权利要求 1 所述的一种处理双膜法系统中反渗透浓水和超滤反洗水的方法，其特征在于：所述的吸附材料为预涂膜的沸石粉，通过蠕动泵以 100mg/L 通过砂滤进入超滤系统；进入好氧池的吸附材料，能够作为吸附剂吸附并去除水中的有机物，进一步的提高好氧池的去除效率。

5.根据权利要求 1 所述的一种处理双膜法系统中反渗透浓水和超滤反洗水的方法，其特征在于：所述的臭氧 + 双氧水联合催化氧化的工艺的参数为，反应时间为 1h，臭氧的投加量为 30-50mg/L，气速为 80mg/L，双氧水投加量为 0.1% ；；臭氧 + 双氧水联合催化氧化的工艺，用于大分子的有机物的断裂以及 COD 的降低，提高对于难降解物质的去除效率，降低了进生化系统的处理负荷。

6.根据权利要求 1 所述的一种处理双膜法系统中反渗透浓水和超滤反洗水的方法，其特征在于：超滤系统以 $5m^3/h$ 将实验用水从原水箱输出，经过砂滤、精密过滤器和超滤膜，最终进入产水箱；过滤周期为 1h，反冲洗时间为 1min，正洗时间为 30s，过滤压力为 0.1MPa，反冲洗压力为 0.1MPa。

一种处理双膜法系统中反渗透浓水和超滤反洗水的方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机物的深度处理和中水回用领域，具体地说，涉及一种处理化工园区废水中难降解有机物的方法，尤其涉及一种处理双膜法系统中反渗透浓水和超滤反洗水的方法。

背景技术

[0002] 随着经济的快速发展，目前化工企业正朝着园区化的特点发展。化工园区废水经过企业一级预处理后，主要呈现有机物种类复杂，可生化性差，水质及水量波动大，具有一定生物毒性等特点，为二级废水厂的设计及运行带来极大的难度。研究显示，超滤＋反渗透组合技术对于废水中水回用有着重要的技术指导作用，对低浓度废水回用性较好，使用便捷等优点，近年来在化工园区企业被广泛运用，而抵抗膜污染技术和反渗透浓水处理是近年来水处理领域研究的重点。

[0003] “生化处理＋臭氧氧化＋曝气生物滤池＋超滤膜技术”联用技术被广泛应用于污水厂二级出水的提标改造和中水回用处理中，但是对于难降解的工业废水处理容易出现波动，无法稳定达标，含芳香烃的废水在深度处理过程中难度较大。乡镇化工园区污水厂采取“超滤＋反渗透”组合深度回用工艺来满足企业内部的水量使用。因此，采用“超滤＋反渗透”组合技术是近年来发展起来的一种具有较强竞争力的新型污水处理技术，研发抵抗膜污染的技术和反渗透浓水处理有着重要意义，能够降低污水处理成本，对难降解的工业废水具有稳定的去除效果。而采用预涂层的沸石粉收集回用到前端生化系统，能够提高 COD、总氮、和总磷等污染物的去除效果效率，还能够降低处理成本，对于浓水处理采用臭氧氧化的应用推广具有很好的作用。

发明内容

[0004] 1. 要解决的技术问题

[0005] 化工园区污水厂中水回用处理过程中，反渗透浓水以及采用预涂膜工艺造成的含有沸石粉反洗水无法处理的问题。

[0006] 2. 技术方案

[0007] 为解决现有技术中存在的问题，本发明采用如下的技术方案：采用臭氧氧化技术、生化处理技术的耦合深度处理工艺的联用，即臭氧＋双氧水联合处理反渗透浓水，并且预涂层的沸石粉反冲洗废水回流好氧池。在本发明专利中，我们考察了单独臭氧化和臭氧＋双氧水联合处理反渗透浓水对于反渗透浓水有机物的去除情况；好氧池原有去除率和投加含有沸石粉的反洗水对于好氧池的去除效率控制情况。结果表明，采用“臭氧＋双氧水氧化技术”的深度处理工艺以及沸石粉回用好氧池的技术具有良好的应用性，为污水处理的控制提供了新途径。

[0008] 具体地，本发明的技术方案如下：

[0009] 一种处理双膜法系统中反渗透浓水和超滤反洗水的方法，主要步骤包括：待处理

废水依次经过厌氧池、好氧池、二沉池、深度处理工艺、超滤系统、反渗透系统进行处理，厌氧池和好氧池即为生化系统，其中：

[0010] (1) 向好氧池投加吸附材料，在超滤系统进行反冲水处理时，含有吸附材料的反冲水回流至好氧池中进行循环；

[0011] (2) 反渗透系统的反渗透浓水再通过臭氧 + 双氧水联合催化氧化的工艺进行处理，处理后的废水回流至厌氧池；

[0012] 经过上述处理后的废水，在反渗透系统处以反渗透淡水的形式排出。

[0013] 具体地，好氧池 (PACT 池) 内采用活性污泥法，无需生物填充材料，污泥投加量为好氧池有效容积的 3% -5%，培养期间采用葡萄糖溶液进行微生物的培养，进水中 COD 初始浓度为 0，经过一个星期的培养后逐步提高进水中的 COD 浓度进行微生物的驯化培养，进水为稀释后的化工园区废水，连续培养 40 ～ 60 天；

[0014] 具体地，废水在厌氧池内的停留时间为 24h，废水在好氧池内的停留时间为 12h；厌氧池和好氧池的处理，用于深度去除难降解废水中的小分子有机物以及 NH_4^+-N，提高了整个污水厂的处理效率；

[0015] 具体地，采用预涂膜的沸石粉作为吸附材料，其可采取外购形式，经济实用；经蠕动泵以 100mg/L 通过砂滤进入超滤膜；超滤系统的反冲洗水含有沸石粉，其进入好氧池，能够作为吸附剂吸附并去除水中的有机物，进一步的提高好氧池的去除效率；其中，好氧池采用创新型的投加沸石粉，使得好氧池的去除效率相比于空白组，去除效果更高；

[0016] 具体地，臭氧 + 双氧水联合催化氧化的工艺的参数为，反应时间为 1h，臭氧的投加量为 30-50mg/L，气速为 80mg/L，双氧水 (质量分数为 30%) 投加量为 0.1‰；臭氧 + 双氧水联合催化氧化的工艺的作用为：对于大分子的有机物断裂以及 COD 的降解，提高对于难降解物质的去除，降低了进生化系统的处理负荷；经过实验验证，采用双氧水作为臭氧氧化过程中的引发作用，效果更佳；

[0017] 具体地，超滤系统以 $5m^3/h$ 将实验用水从原水箱输出，经过砂滤，精密过滤器和超滤膜，最终进入产水箱；过滤周期为 1h，反冲洗时间为 1min，正洗时间为 30s，过滤压力为 0.1MPa，反冲洗压力为 0.1MPa；

[0018] 初次从反渗透系统中排出的反渗透浓水的主要指标为：pH 值为 7 ～ 9，COD 浓度为 150 ～ 200mg/L，NH_4^+-N 浓度为 20 ～ 30mg/L；经过臭氧 + 双氧水联合催化氧化的工艺处理后，废水的主要指标为：pH 值为 7 ～ 9，COD 浓度为 97.5 ～ 130mg/L，NH_4^+-N 浓度为 18 ～ 27.3mg/L；在回流至厌氧池进行循环处理后，废水的主要指标为：pH 值为 7 ～ 9，COD 浓度为 35.7 ～ 46.7mg/L，NH_4^+-N 浓度为 0.21 ～ 0.55mg/L。

[0019] 3. 有益效果

[0020] 相对于现有技术，本发明具有如下优点和有益效果：

[0021] (1) 反渗透浓水水首先进入臭氧 + 双氧水联合催化氧化进行预处理，采用双氧水作为臭氧催化剂，提高了臭氧氧化效率，促进了大分子有机物的断裂以及 COD 的降解以及难降解物质的去除，大大优化了难降解有机物的去除效果，从而降低处理成本，并且降低了后端的处理负荷。

[0022] (2) 在废水处理工艺中，生化法是相对比较便宜的废水处理方法。经过前端的反应后，废水中的大分子物质断裂成小分子，再通过创新型的将经过臭氧 + 双氧水联合处理后

的水回到污水厂前端的A/O生化系统，其COD控制在150mg/L的废水再进行处理，以达到循环处理的目的。而增加了厌氧池的原因在于，其能够将臭氧处理完的浓水循环处理，通过微生物的氧化作用使得各种难降解有机物的配位键断裂，COD和氨氮通过生物氧化作用初步去除。

[0023] (3)在好氧池内投入了超滤反洗水，其中含有超滤过程中加入预涂膜的沸石粉，其为微生物的附着提供了巨大的比表面积，因此比一般的好氧池具有更高的去除能力。其不但解决了反洗水中预涂膜的沸石粉的去路，减少了二次污染；而且对于好氧池的有机负荷的去除率得到了相应的提高。

[0024] (4)在超滤系统的过滤过程中，采用预涂膜工艺（在超滤膜表面形成一层致密的预涂膜）制备预涂膜的沸石粉。对于抵抗超滤膜污染的性能上有很好的缓解作用；且预涂膜的沸石粉可以作为吸附剂投加到生化系统前端的好氧池中。

附图说明

[0025] 图1为本发明的工艺流程图；

[0026] 图2为超滤膜沸石粉涂膜扫描电镜图；

[0027] 图3为未使用预涂膜的超滤膜扫描电镜图；

[0028] 图4为好氧池COD去除率对比图。

[0029] 图5为预涂膜和未使用预涂膜的有机物去除率对比图

具体实施方式

[0030] 下面结合说明书附图和具体的实施例，对本发明作详细描述。

[0031] 某乡镇化工工业园区企业超滤反渗透系统中反渗透浓水出水水质情况如表1：

[0032] 表1 进水水质

[0033]

水质指标	pH	COD（mg/L）	NH_4^+-N（mg/L）	浊度 NTU	UV_{254}
浓度	7-9	150-200	20-30	130.7-350	1.68-2.84

[0034] 上述水质进行处理，其步骤为：

[0035] (1)将超滤反渗透系统中的浓水收集后，进入臭氧氧化发生器，臭氧的投加量为30-50mg/L，气速为80mg/L。

[0036] (2)将双氧水（质量分数为30％）按照0.1‰（体积比）投加，联合臭氧反应0.5h。

[0037] (3)反应后的水静置2h后回流至原污水处理设施的生化前端A/O中，循环处理。

[0038] 经过“臭氧+双氧水”后的浓水，COD的去除率最高可达35.2％。如表2。

[0039] 表2“臭氧+双氧水”后出水水质

[0040]

水质指标	pH	COD（mg/L）	NH_4^+-N（mg/L）	浊度 NTU	UV_{254}
浓度	7-9	97.5-130	18-27.3	1.59-6.58	0.97-1.38

[0041] 超滤系统的反洗水进行处理，其步骤为：

[0042] 采用沸石粉运用到超滤系统中，其反冲洗水中含有沸石粉，因此，考虑到经济适用性以及后期反冲洗水的处理。将含有沸石粉的反冲洗水通入污水处理设施前端A/O段的好氧池中，发挥了其比表面积大的优势，与活性炭的效果类似。进出水水质如下表。

[0043] 表3“预涂层超滤系统”后出水水质

[0044]

水质指标	pH	COD（mg/L）	NH_4^+-N（mg/L）	浊度\NTU	UV_{254}
浓度	7-9	49.8-58.1	0.71-1.77	0.21-0.27	0.18-.025

[0045] 表4 反渗透后出水水质

[0046]

水质指标	pH	COD（mg/L）	NH_4^+-N（mg/L）	浊度NTU	UV_{254}
浓度	7-9	35.7-46.7	0.21-0.55	2.51-4.05	0.07-.012

[0047] 本发明使用双氧水为工业级，具有良好的稳定性，成本较低，可以应用于实际水体的处理。应用于超滤系统的沸石粉具有良好的回收使用能力，降低了膜系统的使用成本，经济可行性较高，为超滤膜污染控制提供了新途径。反渗透的浓水循环处理，很好的利用了水资源。

[0048] 以上示意性地对本发明创造及其实施方式进行了描述，实际的技术方案并不局限于此。所以，如果本领域的普通技术人员受其启示，在不脱离本创造宗旨的情况下，不经创造性的设计出与该技术方案相似的实施方式，均应属于本专利的保护范围。

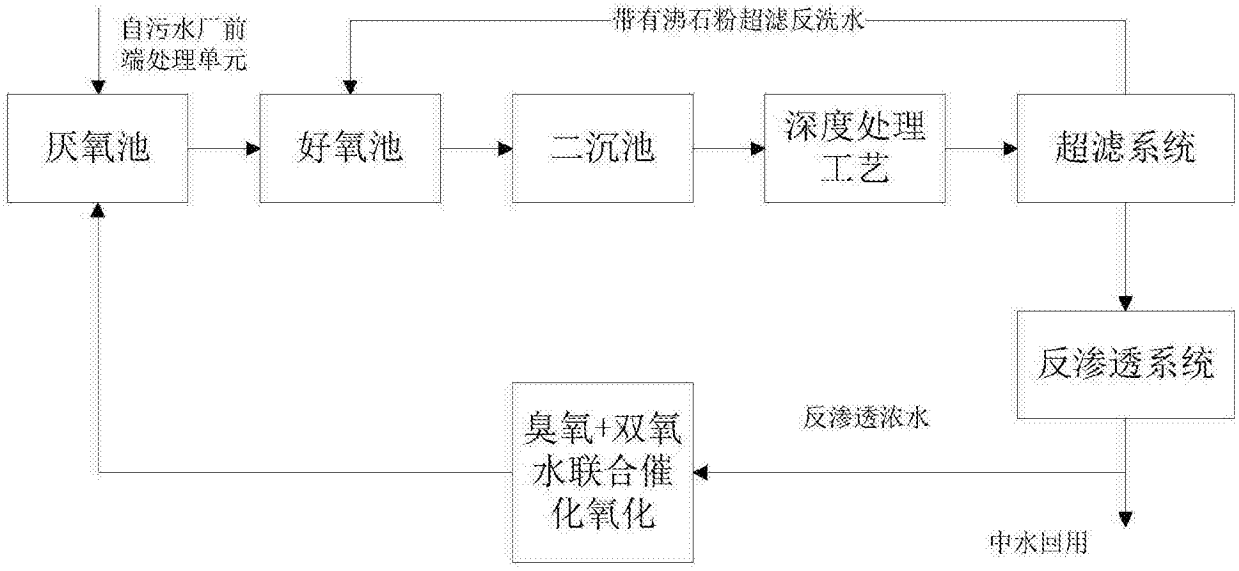

自污水厂前端处理单元
带有沸石粉超滤反洗水
厌氧池
好氧池
二沉池
深度处理工艺
超滤系统
反渗透系统
臭氧+双氧水联合催化氧化
反渗透浓水
中水回用

图 1

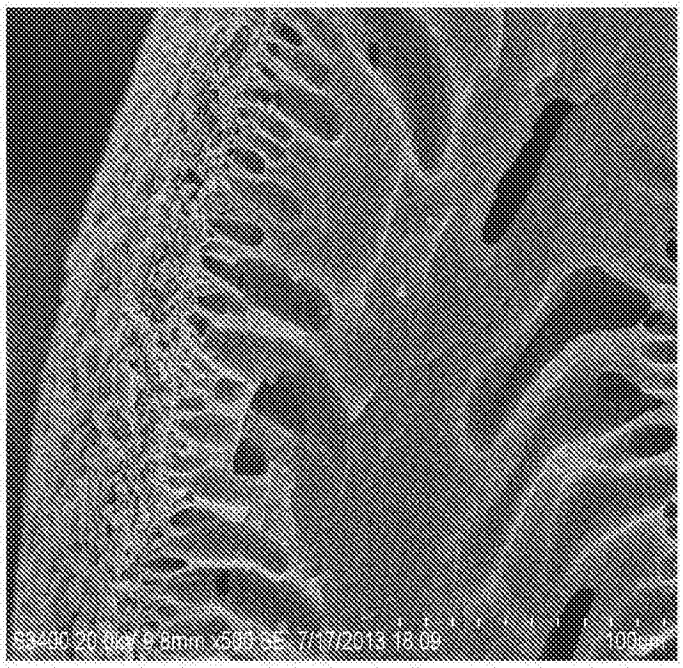


图 2

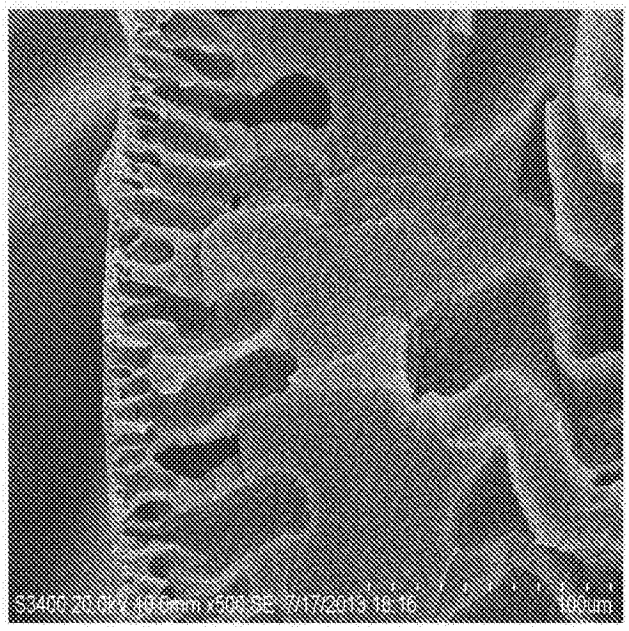


图 3

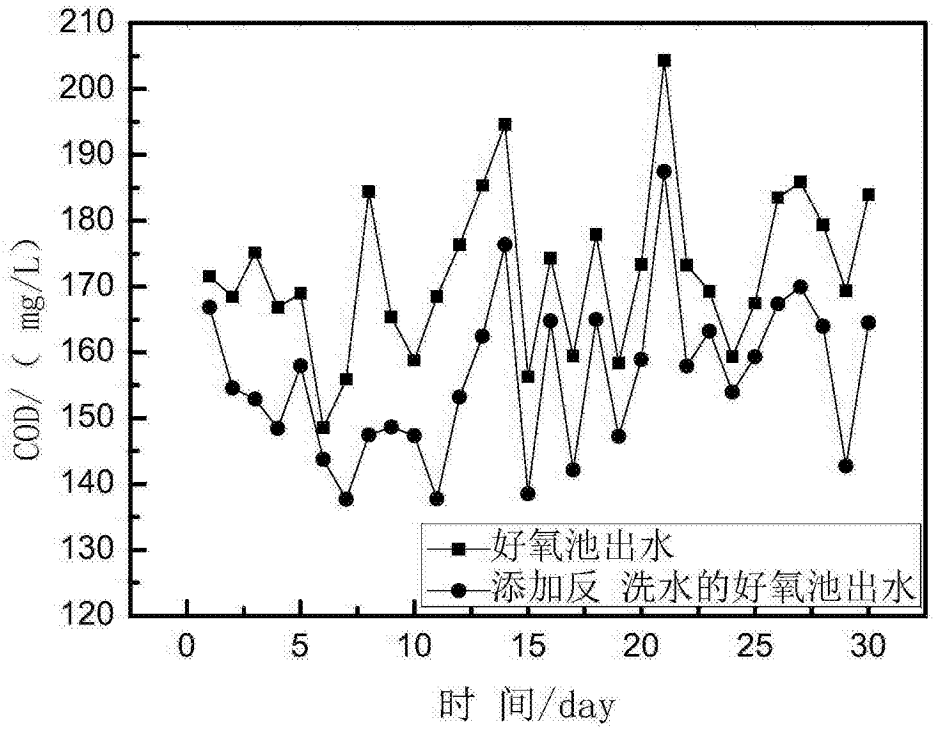

210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
COD/（mg/L）
0
5
10
15
20
25
30
时 间/day
好氧池出水
添加反 洗水的好氧池出水

图 4

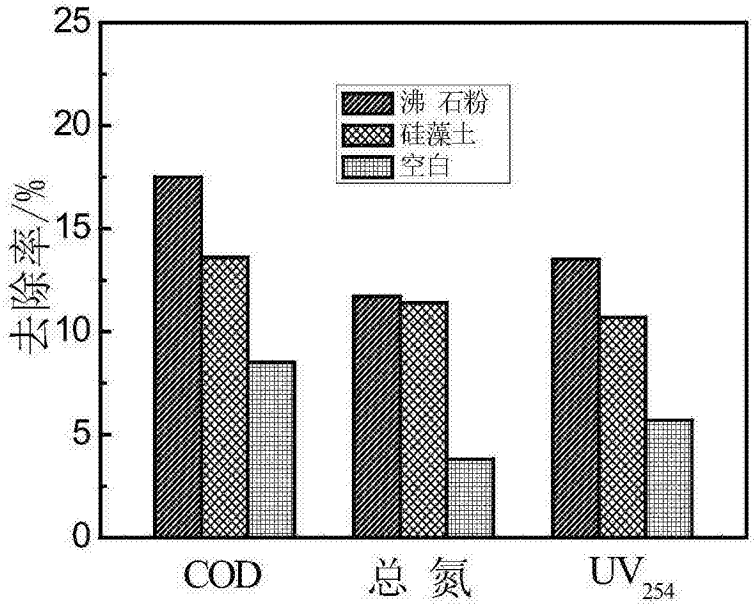


图 5