



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104150722 B

(45) 授权公告日 2016.07.06

(21) 申请号 201410447725.5

CN 103288250 A, 2013.09.11, 全文.

(22) 申请日 2014.09.04

CN 102020552 A, 2011.04.20, 全文.

(73) 专利权人 北京赛科康伦环保科技有限公司

US 2012080374 A1, 2012.04.05, 全文.

地址 100083 北京市海淀区中关村东路 18
号财智国际大厦 C 座 1502

审查员 杨子

(72) 发明人 李琴芝 刘亚丽 刘晨明 李海波
盛宇星

(51) Int. Cl.

C02F 9/14(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102910785 A, 2013.02.06, 说明书第
[0024]~[0026]、[0029]段, 图 1.

CN 1903751 A, 2007.01.31, 说明书第 1 页倒
数第 3 行~第 4 页倒数第 3 行, 图 1.

CN 103449653 A, 2013.12.18, 说明书第
[0030]~[0042]段.

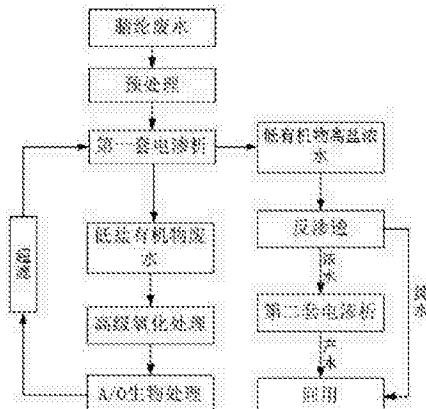
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种腈纶废水的处理工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种腈纶废水的处理工艺, 腈纶废水经过预处理后, 通过第一套电渗析分离得到含盐很低的有机物废水和含有机物浓度很低的高盐浓水; 所述的含盐很低的有机物废水通过高级氧化处理提高生物降解性, 再通过 A/O 生物处理达标, 所述的含有机物浓度很低的高盐浓水, 再经过反渗透脱盐得到纯水和反渗透浓水, 纯水回用于生产, 反渗透浓水经过第二套电渗析浓缩产水; 本发明所提供的工艺方法以高级氧化技术和生物处理技术为基础, 综合利用膜分离技术更加充分有效地实现了难降解有机物和难自然沉降的高分子有机物的降解, 降解后的废水循环利用, 得到的纯水可回用于生产, 真正实现了资源化处理。



1. 一种腈纶废水的处理工艺,其特征在于,腈纶废水经过预处理后,通过第一套电渗析分离得到含盐很低的有机物废水和含有机物浓度很低的高盐浓水;所述的含盐很低的有机物废水通过高级氧化处理提高生物降解性,再通过A/O生物处理达标;所述的含有机物浓度很低的高盐浓水,再经过反渗透脱盐得到纯水和反渗透浓水,纯水回用于生产,反渗透浓水经过第二套电渗析浓缩产水;

所述的预处理包括混凝沉淀、多介质过滤和超滤;

所述的第一套电渗析的淡水室进水为所述预处理后的腈纶废水,浓水室进水为所述A/O生物处理达标的废水,所述达标的废水经过另一超滤处理后全部进入第一套电渗析浓水室。

2. 如权利要求1所述的腈纶废水的处理工艺,其特征在于,所述的高级氧化处理为臭氧催化氧化,臭氧催化氧化的催化剂采用浸渍法固载铁、锰和铈氧化物的活性炭或活性Al₂O₃。

3. 如权利要求1所述的腈纶废水的处理工艺,其特征在于,所述的高级氧化处理为臭氧光催化氧化,采用的催化剂为粒径为60nm的混晶型二氧化钛,催化剂采用孔径为50nm或20nm的陶瓷膜回收。

4. 如权利要求1所述的腈纶废水的处理工艺,其特征在于,所述的第二套电渗析的淡水室和浓水室进水均为反渗透浓水,得到的纯水回用于生产。

一种腈纶废水的处理工艺

[0001] 技术领域：

[0002] 本发明涉及化工行业废水深度处理领域,特别是涉及一种腈纶废水的处理工艺。

[0003] 背景技术：

[0004] 腈纶纤维是我国最早发展的化纤品种之一,腈纶制品蓬松性好、保暖性好、手感柔软,有良好的耐气候性和防霉、防蛀性能,具有很广的适用性,但无论是干法或是湿法工艺制备腈纶,其生产过程中产生的废水都是世界面临的一大难题。腈纶废水污染物组成复杂,毒性高,存在很多难以生物降解的低聚物等,还存有硫酸根、亚硫酸根等生物抑制成分,使得腈纶废水的可生化性很低,同时含盐较高,处理起来难度很大。

[0005] 目前,针对腈纶废水处理的研究多集中在开发末端处理技术,主要思路普遍是首先通过提高废水的可生化性和去除对生物起抑制作用的成分,再后续通过生化处理降低出水的COD及氨氮,从而解决排放问题。在腈纶生产企业中,处理腈纶废水普遍采用化学法(化学混凝、化学氧化以及内电解法)、生物法(SBR法、生物接触氧化法、加压好氧生化法、酸化法预处理、生物滤塔和添加特殊菌种)、物理化学法(微孔过滤和吸附)等或者利用其中某种或多种方法的组合工艺。

[0006] 如:中国发明专利CN201110307877.1公开了一种腈纶废水的处理方法,其利用超声预处理腈纶废水将低聚物及难于生物降解的长链大分子分解并降解提高可生化性后进入一体化生物反应池进行脱氮、除碳后,进一步Fenton工艺氧化去除残余的难降解有机物;该方法在超声预处理前需要进行PH调节,另外Fenton氧化对氧化剂的投加量有一定的要求,化学试剂需要量大,成本较高。特别是由于高级氧化技术在高盐时的处理效果较低,难降解有机物的氧化效率非常低,使得处理成本较高。

[0007] 中国发明专利CN201210172104.1公开了一种腈纶废水的生物化学处理方法,其先将腈纶废水PH调至7-9并投加Na₃PO₄,然后依次进行第一级A/O处理和第二级A/O处理,该方法通过两级厌氧/好氧处理,对丙烯腈的去除率可达到100%,对废水COD_{Cr}的总去除率达到70%以上,但反应过程时间较长,而且活性污泥存在耐冲击负荷低、易解体或膨胀等问题,另外,污泥回流需要消耗大量的动力。同时,由于腈纶废水通常含有较高浓度盐度,实际运行中为提高生化处理效率,需要加入大量新鲜水而提高了处理成本。

[0008] 腈纶废水成分的特殊性和复杂性必然导致其处理难度变大,多年来研究人员对于如何提高腈纶废水可生化性的研究从未停止,但至今仍未有任何突破性进展。随着膜分离技术的不断成熟,膜技术在常温下的可操作、不存在相态变化、高效节能、不需要加入任何化学试剂即可实现物质成分的分离、浓缩、提纯,更不会产生二次污染等优点被越来越多的研究学者所关注;与此同时,膜技术还具有相当大的选择性,不仅仅可以用于分离浓缩肉眼可见的小颗粒物质,还可以用于分离分子、离子和气体等。目前,膜分离技术主要包括:纳滤、超滤、电渗析、反渗透、双极膜等。

[0009] 因此,发明人综合目前腈纶废水处理研究现状,以高级氧化技术和生物处理技术为基础,综合利用膜分离技术开发出一种用于腈纶废水处理的新工艺方法,该方法能够快速有效地降解难降解有机物和难自然沉降的高分子有机物,降解所得废液可以循环利用,

得到的纯水可回用于生产。

发明内容

[0010] 为了解决上述技术问题,本发明提供了一种用于腈纶废水处理的新工艺方法,该工艺方法工艺简单、可操作性强,能够快速有效地降解难降解有机物和难自然沉降的高分子有机物,降解所得废液可以循环利用,得到的纯水可回用于生产,实现了腈纶废水的资源化处理。

[0011] 本发明采用以下技术方案:

[0012] 一种腈纶废水的处理工艺,腈纶废水经过预处理后,通过第一套电渗析分离得到含盐很低的有机物废水和含有机物浓度很低的高盐浓水;所述的含盐很低的有机物废水通过高级氧化处理提高生物降解性,由于盐度被电渗析脱除,使得氧化效率很高,再通过A/O生物处理达标后作为第一套电渗析器的浓水室进水;所述的含有机物浓度很低的高盐浓水,再经过反渗透脱盐得到纯水和反渗透浓水,纯水回用于生产,反渗透浓水经过第二套电渗析浓缩产水。

[0013] 所述的预处理包括混凝沉淀、多介质过滤和超滤。

[0014] 所述的第一道电渗析的淡水室进水为所述预处理后的腈纶废水,浓水室进水为所述A/O生物处理达标的废水。

[0015] 所述的高级氧化处理为臭氧催化氧化或臭氧光催化氧化,臭氧催化氧化的催化剂采用浸渍法固载铁、锰和铈氧化物的活性炭或活性Al₂O₃,臭氧光催化氧化采用的催化剂为粒径为60nm的混晶型二氧化钛,催化剂采用孔径为50 或20 nm的陶瓷膜回收。

[0016] 所述的第二套电渗析的淡水和浓水室进水均为反渗透浓水,得到的纯水回用于生产。

[0017] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0018] 1、本发明公开了一种用于腈纶废水处理的新的工艺方法;

[0019] 2、本发明的工艺方法通过膜技术先将难降解有机物分离出来再进行降解,更加快速有效地降解有机物的同时大大降低了整个处理过程的时间成本,由于盐被脱除而盐度较低,高级氧化效率可以很高,使得有机物降解为容易生物降解的有机物,使得后续生物处理效率可以很高;

[0020] 3、本发明工艺的膜分离技术中无需引入任何化学试剂降低成本,无二次污染产生,环保经济;

[0021] 4、本发明工艺难降解有机物和难自然沉降的高分子有机物降解后的废水可以循环利用,低有机物高盐浓水经反渗透所得纯水和电渗析处理后所得产水均可回用于生产,实现了资源的回收利用。

[0022] 说明书附图

[0023] 图1 是本发明腈纶废水处理工艺的工艺流程图。

具体实施方式

[0024] 下面结合附图和实施例来进一步说明本发明的技术方案;

[0025] 如图1所示,一种腈纶废水的处理工艺,腈纶废水经过预处理后,通过第一套电渗

析分离得到含盐很低的有机物废水和含有机物浓度很低的高盐浓水；所述的含盐很低的有机物废水通过高级氧化处理提高生物降解性，再通过A/O生物处理达标排放；所述的含有机物浓度很低的高盐浓水，再经过反渗透脱盐得到纯水和反渗透浓水，纯水回用于生产，反渗透浓水经过第二套电渗析浓缩产水。

[0026] 其中，所述的预处理包括混凝沉淀、多介质过滤和超滤，所述的第一道电渗析的淡水室进水为所述预处理后的腈纶废水，浓水室进水为所述A/O生物处理达标的废水，所述的高级氧化处理为臭氧催化氧化或臭氧光催化氧化，臭氧催化氧化的催化剂采用浸渍法固载铁、锰和铈氧化物的活性炭或活性Al₂O₃，臭氧光催化氧化采用的催化剂为粒径为60nm的混晶型二氧化钛，催化剂采用孔径为50 或20 nm的陶瓷膜回收，所述的第二套电渗析的淡水和浓水室进水均为反渗透浓水，得到的纯水回用于生产。

[0027] 实施例1

[0028] 某腈纶生产厂产生的腈纶废水，经检测COD为2000mg/L，BOD/COD为0.1，TDS为20000 mg/L，水量为100m³/h。首先经过混凝沉淀、多介质过滤预处理，然后经过超滤处理，进入第一道电渗析装置，该电渗析器淡水室进水为超滤出水（混凝沉淀、多介质过滤、超滤过滤预处理后的腈纶废水），水量为100 m³/h，浓水室进水为后续A/O生物处理达标的废水，水量为100 m³/h，第一次启动时用生产水替代，待整个工艺联动正常后使用后续A/O生物处理达标的废水。第一套电渗析淡水出水为含盐较低的有机废水，水量100 m³/h，浓盐水出水为含有机物浓度较低的高盐废水，水量为100m³/h。100 m³/h的低盐度高有机物废水经过臭氧催化氧化处理，使用催化剂为浸渍法固载铁、锰和铈氧化物的活性炭，处理后的废水BOD/COD升高为0.5，再经过A/O生物处理后，COD为30~40 mg/L，处理后的废水经过超滤处理后全部作为第一套电渗析器的浓水进水。第一套电渗析的浓水出水为有机物浓度较低的高盐废水，水量为100m³/h， TDS为20000mg/L，COD为30~40 mg/L，经过反渗透处理，得到淡水50m³/h回用于生产，浓水为50m³/h，TDS为40000mg/L，COD为60~80 mg/L。浓水进入第二套电渗析器，电渗析的淡水室和浓水室进水均为反渗透浓水，得到淡水33 m³/h，TDS为500 mg/L，COD为60~80mg/L，回用于工厂循环冷却水补充水；得到浓水17m³/h，TDS为11.8%，COD为60~80 mg/L，浓水蒸发后实现零排放。

[0029] 实施例2

[0030] 某腈纶生产厂产生的腈纶废水，经检测COD为3000mg/L，BOD/COD为0.1，TDS为10000 mg/L，水量为200m³/h。首先经过混凝沉淀、多介质过滤预处理，然后经过超滤处理，进入第一道电渗析装置，该电渗析器淡水室进水为超滤出水（混凝沉淀、多介质过滤、超滤过滤预处理后的腈纶废水），水量为200 m³/h，浓水室进水为后续A/O生物处理达标的废水，水量为200 m³/h，第一次启动时用生产水替代，待整个工艺联动正常后使用后续A/O生物处理达标的废水。第一套电渗析淡水出水为含盐较低的有机废水，水量200 m³/h，浓盐水出水为含有机物浓度较低的高盐废水，水量为200m³/h。200 m³/h的低盐度高有机物废水经过臭氧催化氧化处理，使用催化剂为浸渍法固载铁、锰和铈氧化物的活性氧化铝，处理后的废水BOD/COD升高为0.5，再经过A/O生物处理后，COD为25~30 mg/L，处理后的废水经过超滤处理后全部作为第一套电渗析器的浓水进水。第一套电渗析的浓水出水为有机物浓度较低的高盐废水，水量为200m³/h， TDS为10000mg/L，COD为25~30 mg/L，经过反渗透处理，得到淡水100m³/h回用于生产，浓水为100m³/h，TDS为20000mg/L，COD为50~60 mg/L。浓水进

入第二套电渗析器，电渗析的淡水室和浓水室进水均为反渗透浓水，得到淡水80m³/h，TDS为500 mg/L，COD为50–60mg/L，回用于工厂循环冷却水补充水；得到浓水20m³/h，TDS为10%，COD为50–60 mg/L，浓水蒸发后实现零排放。

[0031] 实施例3

[0032] 某腈纶生产厂产生的腈纶废水，经检测COD为4000mg/L，BOD/COD为0.1，TDS为10000 mg/L，水量为100m³/h。首先经过混凝沉淀、多介质过滤预处理，然后经过超滤处理，进入第一道电渗析装置，该电渗析器淡水室进水为超滤出水（混凝沉淀、多介质过滤、超滤过滤预处理后的腈纶废水），水量为100 m³/h，浓水室进水为后续A/O生物处理达标后的废水，水量为100 m³/h，第一次启动时用生产水替代，待整个工艺联动正常后使用后续A/O生物处理达标后的废水。第一套电渗析淡水出水为含盐较低的有机废水，水量100 m³/h，浓盐水出水为含有机物浓度较低的高盐废水，水量为100m³/h。100 m³/h的低盐度高有机物废水经过臭氧光催化氧化处理，催化剂为粒径为60nm的混晶型二氧化钛，催化剂采用孔径为50 nm的陶瓷膜回收，处理后的废水BOD/COD升高为0.5，再经过A/O生物处理后，COD为15–20 mg/L，处理后的废水经过超滤处理后去全部作为第一套电渗析器的浓水进水。第一套电渗析的浓水出水为有机物浓度较低的高盐废水，水量为100m³/h，TDS为10000mg/L，COD为15–20 mg/L，经过反渗透处理，得到淡水50m³/h回用于生产，浓水为50m³/h，TDS为20000mg/L，COD为30–40 mg/L。浓水进入第二套电渗析器，电渗析的淡水室和浓水室进水均为反渗透浓水，得到淡水40 m³/h，TDS为500 mg/L，COD为30–40mg/L，回用于工厂循环冷却水补充水；得到浓水10m³/h，TDS 10%，COD为30–40 mg/L，浓水蒸发后实现零排放。

[0033] 实施例4

[0034] 某腈纶生产厂产生的腈纶废水，经检测COD为3000mg/L，BOD/COD为0.1，TDS为10000 mg/L，水量为200m³/h。首先经过混凝沉淀、多介质过滤预处理，然后经过超滤处理，进入第一道电渗析装置，该电渗析器淡水室进水为超滤出水（混凝沉淀、多介质过滤、超滤过滤预处理后的腈纶废水），水量为200 m³/h，浓水室进水为后续A/O生物处理达标后的废水，水量为200 m³/h，第一次启动时用生产水替代，待整个工艺联动正常后使用后续A/O生物处理达标后的废水。第一套电渗析淡水出水为含盐较低的有机废水，水量200 m³/h，浓盐水出水为含有机物浓度较低的高盐废水，水量为200m³/h。200 m³/h的低盐度高有机物废水经过臭氧光催化氧化处理，使用催化剂为浸渍法固载铁、锰和铈氧化物的活性氧化铝臭氧光催化氧化采用的催化剂为粒径为60nm的混晶型二氧化钛，催化剂使用20 nm的陶瓷膜过滤回收，处理后的废水BOD/COD升高为0.5，再经过A/O生物处理后，COD为15–20 mg/L，处理后的废水经过超滤处理后去全部作为第一套电渗析器的浓水进水。第一套电渗析的浓水出水为有机物浓度较低的高盐废水，水量为200m³/h，TDS为10000mg/L，COD为15–20 mg/L，经过反渗透处理，得到淡水100m³/h回用于生产，浓水为100m³/h，TDS为20000mg/L，COD为30–40 mg/L。浓水进入第二套电渗析器，电渗析的淡水室和浓水室进水均为反渗透浓水，得到淡水80 m³/h，TDS为500 mg/L，COD为30–40mg/L，回用于工厂循环冷却水补充水；得到浓水20m³/h，TDS 10%，COD为30–40 mg/L，浓水蒸发后实现零排放。

[0035] 本发明公开了一种腈纶废水处理的新工艺方法，利用膜分离技术的优势经预处理后进一步利用电渗析分离浓缩难降解有机物后再依次进行高级氧化和生物处理，得到的废水可循环利用，分离难降解有机物后的浓水经反渗透脱盐产纯水和电渗析产水可回用于生

产,实现了资源的回收利用。

[0036] 最后应说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求的保护范围当中。

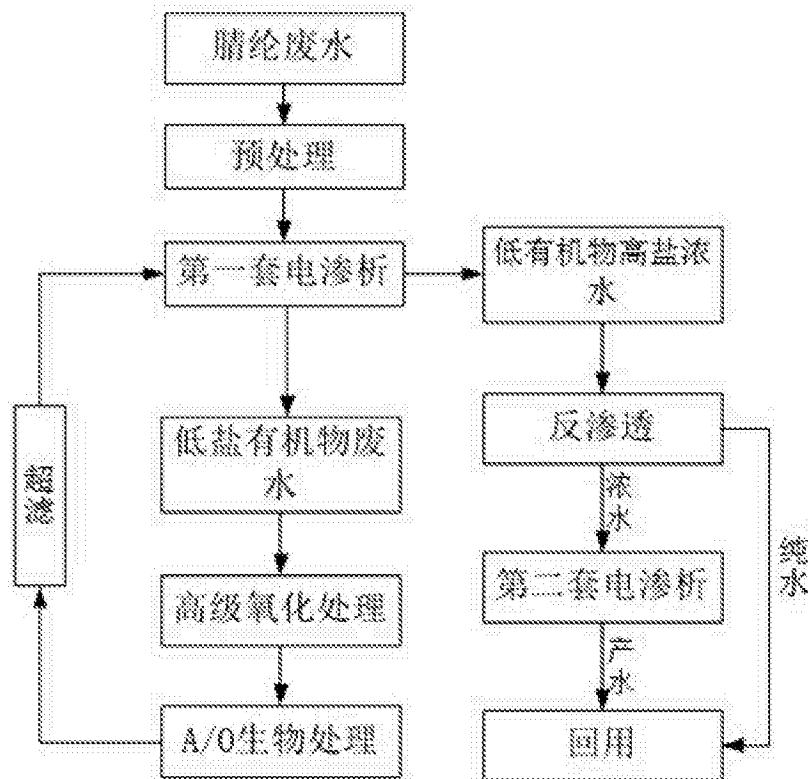


图1