



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105439395 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201610003494. 8

(22) 申请日 2016. 01. 04

(71) 申请人 大唐国际化工技术研究院有限公司
地址 100070 北京市丰台区南四环西路 188 号 12 区 20 号楼

(72) 发明人 李春启 王宝强 岳培恒 张文博
牟伟腾 刘学武 梅长松

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

代理人 郭广迅

(51) Int. Cl.
C02F 9/14(2006. 01)

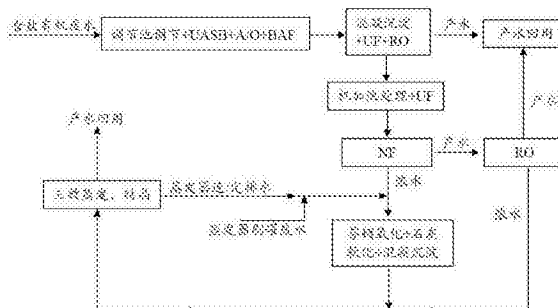
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种含盐有机废水的零排放处理方法

(57) 摘要

本发明提供一种含盐有机废水的零排放处理方法,包括:对废水进行生化处理、过滤处理,然后进行膜浓缩;得纯净产水、高有机物含量的膜浓缩浓水和任选的低有机物含量的膜浓缩浓水;高有机物含量的膜浓缩浓水作高级氧化处理;高级氧化产水作调节处理,得高级氧化出水;所得高级氧化出水作蒸发处理,或在步骤中存在低有机物含量的膜浓缩浓水的情况下,将所得高级氧化出水与所述低有机物含量的膜浓缩浓水混合,然后作蒸发处理;蒸发器的外排浓缩液和/或蒸发器刷罐时排放的高含盐高有机废水送回高级氧化处理单元,与高有机物含量的膜浓缩浓水混合后,作高级氧化处理。该废水处理方法稳定可靠,可保证蒸发系统长周期稳定运行,实现工业废水零排放。



1. 一种含盐有机废水的零排放处理方法,所述处理方法包括以下步骤:

(1)对含盐有机废水进行生化处理,然后过滤,得到过滤产水;

(2)对步骤(1)得到的过滤产水进行膜浓缩处理,得到纯净的产水、高有机物含量的膜浓缩浓水和任意的低有机物含量的膜浓缩浓水;优选地,对所述纯净的产水进行回收利用;

(3)对步骤(2)得到的高有机物含量的膜浓缩浓水进行高级氧化处理,得到高级氧化产水;

(4)对步骤(3)得到的高级氧化产水进行调节处理,得到高级氧化出水;其中,所述调节处理选自pH调节、石灰软化、碳酸盐沉淀、混凝沉淀、澄清过滤、吹脱、汽提中的一种或多种;

(5)对步骤(4)得到的高级氧化出水进行蒸发处理,或者在步骤(2)中存在低有机物含量的膜浓缩浓水的情况下,将得到的高级氧化出水与步骤(2)得到的低有机物含量的膜浓缩浓水混合,然后进行蒸发处理,得到蒸发产水和蒸发器外排浓缩液;优选地,该步骤(5)还包括,在所述蒸发处理前,采用膜浓缩进行浓缩处理的步骤;优选地,对所述蒸发产水进行回收利用;

(6)将步骤(5)得到的蒸发器外排浓缩液与步骤(2)得到的高有机物含量的膜浓缩浓水充分混合,然后进行步骤(3)中所述的高级氧化处理;优选地,蒸发器刷罐时得到的高含盐高有机废水与步骤(2)得到的高有机物含量的膜浓缩浓水充分混合,然后进行步骤(3)中所述的高级氧化处理。

2. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,所述方法还包括在步骤(1)之前对废水进行预处理;

优选地,所述预处理选自水质调节、水量调节、除油处理、预沉淀处理、预生化处理中的一种或多种;

优选地,所述除油处理选自重力除油、气浮除油、陶瓷膜除油、疏油膜除油中一种或多种;更优选地,所述气浮除油选自溶气气浮和/或涡凹气浮。

3. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述生化处理选自厌氧处理、缺氧处理、好氧处理中的一种或多种;更优选地,所述厌氧处理选自厌氧滤池处理、升流式厌氧污泥床处理、厌氧流化床处理、膨胀颗粒污泥床处理、厌氧折流板反应器处理、厌氧内循环反应器处理、水解酸化处理中的一种或多种;所述好氧处理选自生物膜法处理、接触氧化法处理、MBR法、活性污泥法处理中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述过滤选自混凝沉淀、砂滤、微滤、超滤中的一种或多种;优选地,所述混凝沉淀为微混凝过滤;优选地,所述超滤为外压式超滤和/或浸没式超滤。

5. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,在步骤(2)中,所述膜浓缩处理选自纳滤、反渗透、正渗透、膜蒸馏、电渗析中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤(2)中所述膜浓缩处理为依次进行的纳滤和反渗透处理。

7. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤(2)中所述膜浓缩处理为反渗透处理。

8. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,在步骤(3)中,所述高级氧化处理选自芬顿氧化、类芬顿氧化、光催化氧化、臭氧氧化、超声氧化法处理、湿式氧化法处理、超临界

水氧化法处理中的一种或多种;优选地,所述高级氧化处理选自通入氧气、双氧水中的一种或多种;更优选地,所述氧气为纯氧;

优选地,所述芬顿氧化的进水为高有机物含量的膜浓缩浓水、蒸发器外排浓缩液、以及蒸发器刷罐时排放的高含盐高有机废水;更优选地,蒸发器外排浓缩液与蒸发器的进水进行换热;

优选地,芬顿氧化反应体系的pH的调节范围为2~5,优选为3~5;投加药剂为二价铁盐、双氧水;更优选地,二价铁盐选自硫酸亚铁、氯化亚铁、硝酸亚铁中一种或多种;所述双氧水通过外界投加和/或电解来产生;

优选地,所述类芬顿氧化选自负载铁芬顿氧化、负载铁/铜芬顿氧化、零价铁芬顿氧化、光芬顿氧化、电芬顿氧化、三维电解氧化中的一种或多种。

9. 根据权利要求1-8中任一项所述的处理方法,其特征在于,在步骤(4)中,所述石灰软化为生石灰软化和/或熟石灰软化;优选地,所述吹脱为氮气吹脱和/或二氧化碳吹脱。

10. 根据权利要求1-8中任一项所述的处理方法,其特征在于,在步骤(5)中,所述蒸发处理选自多效蒸发结晶、多效蒸发、MVR蒸发、强制循环蒸发、升膜式蒸发、降膜式蒸发中的一种或多种;所述膜浓缩选自纳滤、反渗透、电渗析、正渗透、膜蒸馏中的一种或多种;优选地,对蒸发产水进行回收利用;

优选地,由蒸发处理得到的高含盐低有机废水采用结晶器进行结晶处理;更优选地,所述结晶处理选自OSLO结晶、DTB结晶、煮晶锅结晶中的一种或多种。

一种含盐有机废水的零排放处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理技术领域,具体地涉及一种含盐有机废水的零排放处理方法。

背景技术

[0002] 目前,在煤化工废水及相关工业废水处理领域中,利用生化系统对废水中的有机物进行降解、膜处理系统对废水进行处理与回用、膜浓缩浓水采用蒸发结晶的形式进行处理的工艺已得到广泛认可及应用。

[0003] 生化处理系统能去除大部分有机物。随着膜系统(纳滤、反渗透、正渗透、膜蒸馏)对废水的浓缩处理的进行,得到较纯净、可回收利用的产水,而有机物及盐份在浓水中浓缩。蒸发结晶系统对膜浓缩浓水进行蒸发、结晶处理,得到较纯净的产水和结晶盐。

[0004] 在实际操作中,蒸发结晶系统对废水的处理是一个不断浓缩的过程,尽管蒸发系统进水有机物含量比原废水低,但随着蒸发过程的进行,废水中的有机物进一步浓缩,导致产生高含盐、高有机物含量的废水。当蒸发结晶系统中的有机物含量过高时,就会导致蒸发结晶系统容易产生大量泡沫,从而引发系统飞料和雾沫夹带的问题,影响产水水质、降低蒸发系统处理能力、降低结晶盐的品质。此外,每一刷罐周期均会产生大量高含盐、高有机的难处理废水,影响整个废水处理系统运行工况及整个废水零排放过程。

[0005] 中国专利CN101734820B(“一种高含盐废水的处理方法”)公开了一种高含盐废水特别是反渗透浓水的处理方法。该专利的方法采用混凝沉淀处理+膜浓缩+多效蒸发的方法处理反渗透浓水。该专利公开的方法虽然能够对反渗透浓水进行进一步的浓缩,但废水中的有机物得不到有效去除。随着废水在蒸发系统中的不断浓缩,产生飞料和雾沫夹带的问题,使产水水质恶化,蒸发处理能力降低,结晶盐品质下降,进而影响整个生产过程。

[0006] 中国专利CN102616973B(“高含盐有机废水的处理方法及处理装置”)公开了一种高含盐有机废水的处理方法及处理装置。该专利认为高含盐有机废水在多效蒸发系统中处理时,易产生泡沫,导致蒸发不能正常进行,进而采用机械蒸汽再压缩蒸发系统对废水进行处理。该专利方法虽能一定程度地减缓废水产生泡沫的情况,但有机物的浓缩带来的问题并未得到解决。随着生产的进行,仍导致产水水质恶化,蒸发处理能力降低,结晶盐品质下降,刷罐时产生高含盐高有机难降解废水,进而影响整个生产过程。

发明内容

[0007] 针对现有含盐有机废水零排放处理技术中存在的问题,本发明提供一种稳定、可靠的处理方法,以便有效地提高含盐有机废水的处理效率,并解决蒸发系统刷罐周期内产生的高含盐、高有机废水产生的问题,使废水零排放处理系统高效、稳定运行。

[0008] 在本发明中,术语“高级氧化”是指氧化过程中可产生大量的羟基自由基,利用具有很高的氧化还原电位的羟基自由基来氧化水中大分子的有机物,从而实现高效的氧化处理的水处理工艺。

[0009] 本发明提供了一种含盐有机废水的零排放处理方法,该方法包括以下步骤:

[0010] (1)对含盐有机废水进行生化处理,然后过滤,得到过滤产水;

[0011] (2)对步骤(1)得到的过滤产水进行膜浓缩处理,得到纯净的产水、高有机物含量的膜浓缩浓水和任选的低有机物含量的膜浓缩浓水;优选地,对所述纯净的产水进行回收利用;

[0012] (3)对步骤(2)得到的高有机物含量的膜浓缩浓水进行高级氧化处理,得到高级氧化产水;

[0013] (4)对步骤(3)得到的高级氧化产水进行调节处理,得到高级氧化出水;其中,所述调节处理选自pH调节、石灰软化、碳酸盐沉淀、混凝沉淀、澄清过滤、吹脱、汽提中的一种或多种;

[0014] (5)对步骤(4)得到的高级氧化出水进行蒸发处理,或者在步骤(2)中存在低有机物含量的膜浓缩浓水的情况下,将得到的高级氧化出水与步骤(2)得到的低有机物含量的膜浓缩浓水混合,然后进行蒸发处理,得到蒸发产水和蒸发器外排浓缩液;优选地,该步骤(5)还包括,在所述蒸发处理前,采用膜浓缩进行浓缩处理的步骤;优选地,对所述蒸发产水进行回收利用;

[0015] (6)将步骤(5)得到的蒸发器外排浓缩液与步骤(2)得到的高有机物含量的膜浓缩浓水充分混合,然后进行步骤(3)中所述的高级氧化处理;优选地,蒸发器刷罐时得到的高含盐高有机废水与步骤(2)得到的高有机物含量的膜浓缩浓水充分混合,然后进行步骤(3)中所述的高级氧化处理。

[0016] 优选地,本发明的处理方法还包括在步骤(1)之前对废水进行预处理,得到预处理后的废水。预处理包括水质调节、水量调节、除油处理、预沉淀处理、预生化处理中的一种或多种。水质调节包括对不同时间或不同来源的废水进行混合,使流出水质均匀;水量调节包括使废水的水量恒定均匀。优选地,除油处理包括重力除油、气浮除油、陶瓷膜除油、疏油膜除油中的一种或多种。更优选地,气浮除油包括溶气气浮和/或涡凹气浮。

[0017] 在本发明处理方法的一个实施方案中,所述方法步骤(1)中过滤得到的固体产物通过反洗的方式排出废水处理系统,排出的反洗废水可通过沉淀或混凝沉淀的方式进一步富集,上清液返回水处理系统,进一步富集的悬浮物可排入生化污泥脱水设施,形成脱水污泥排出系统。

[0018] 根据本发明的处理方法,其中,所述方法步骤(1)中的生化处理包括但不限于厌氧处理、缺氧处理、好氧处理中的一种或多种。其中,厌氧处理包括但不限于厌氧滤池处理、升流式厌氧污泥床处理、厌氧流化床处理、膨胀颗粒污泥床处理、厌氧折流板反应器处理、厌氧内循环反应器处理、水解酸化处理中的一种或多种;好氧处理包括但不限于生物膜法处理、接触氧化法处理、MBR(Membrane Bio-Reactor,膜生物反应器)法处理、活性污泥法处理中的一种或多种。

[0019] 根据本发明的处理方法,其中,所述方法步骤(1)中的过滤包括混凝沉淀、砂滤、微滤、超滤(UF)中的一种或多种。其中,混凝沉淀为微混凝过滤,超滤为外压式超滤和/或浸没式超滤。过滤产水的COD为0~250mg/L,优选为50~150mg/L;浊度为0~5NTU,优选为0~2NTU。

[0020] 根据本发明的处理方法,其中,所述方法步骤(2)中的膜浓缩处理包括但不限于纳

滤(NF)、反渗透(RO)、正渗透、膜蒸馏、电渗析中的一种或多种。膜浓缩浓水的COD为0~1500mg/L,优选为0~1000mg/L;含盐量为0~30000mg/L,优选为0~20000mg/L。

[0021] 根据本发明处理方法的一个实施方案,所述方法包括如下步骤:(1)对含盐有机废水进行生化处理,然后过滤,得到过滤产水;(2)对得到的过滤产水依次进行纳滤和反渗透处理;采用纳滤和反渗透对过滤产水进行处理时,大部分有机物将被纳滤截留,纳滤浓水有机物含量高,而反渗透浓水有机含量低;(3)对得到的高有机物含量的纳滤浓水进行高级氧化处理,得到高级氧化产水;(4)对得到的高级氧化产水进行调节处理,得到高级氧化出水;(5)高级氧化出水与上述低有机含量的反渗透浓水混合,然后进行蒸发处理;其中,所述调节处理包括但不限于pH调节、石灰软化、碳酸盐沉淀、混凝沉淀、澄清过滤、吹脱、汽提中的一种或多种。

[0022] 根据本发明处理方法的另一个实施方案,所述方法包括如下步骤:(1)对含盐有机废水进行生化处理,然后过滤,得到过滤产水;(2)对得到的过滤产水进行反渗透处理,反渗透处理得到高有机物含量的反渗透浓水;(4)反渗透浓水的有机物含量高,对反渗透得到的高有机物含量的反渗透浓水进行高级氧化处理,得到高级氧化产水;(5)对得到的高级氧化产水进行调节处理,得到高级氧化出水;(6)对得到的高级氧化出水进行蒸发处理;其中,所述调节处理包括但不限于pH调节、石灰软化、碳酸盐沉淀、混凝沉淀、澄清过滤、吹脱、汽提中的一种或多种。

[0023] 根据本发明的处理方法,其中,所述方法步骤(3)中的所述高级氧化处理包括但不限于芬顿氧化、类芬顿氧化、光催化氧化、臭氧氧化、超声氧化法处理、湿式氧化法处理、超临界水氧化法处理中的一种或多种。高级氧化处理的进水的COD为0~5000mg/L,优选为0~2500mg/L;进水的含盐量为0~100000mg/L,优选为0~80000mg/L;COD去除率为30%~90%,优选为40~80%。更优选地,高级氧化处理还包括通入氧气和/或双氧水;再优选地,所述氧气为纯氧。

[0024] 优选地,在本发明方法的步骤(3)中,芬顿氧化反应体系的pH调节范围为2~5,优选为3~5;投加药剂包括二价铁盐、双氧水。再优选地,二价铁盐包括硫酸亚铁、氯化亚铁、硝酸亚铁中一种或多种;双氧水通过外界投加和/或电解来产生。

[0025] 更优选地,在本发明的步骤(3)中,类芬顿氧化包括负载铁芬顿氧化、负载铁/铜芬顿氧化、零价铁芬顿氧化、光芬顿氧化、电芬顿氧化、三维电解氧化中的一种或多种。

[0026] 根据本发明的处理方法,其中,所述方法步骤(4)中的调节处理包括但不限于pH调节、石灰软化、碳酸盐沉淀、混凝沉淀、澄清过滤、吹脱、汽提中的一种或多种。优选地,石灰软化包括生石灰软化和/或熟石灰软化。优选地,吹脱包括氮气吹脱和/或二氧化碳吹脱。

[0027] 根据本发明的处理方法,其中,所述方法步骤(5)中的蒸发处理包括多效蒸发结晶、多效蒸发、MVR(Mechanical Vapor Recompression,机械式蒸汽再压缩技术)蒸发、强制循环蒸发、升膜式蒸发、降膜式蒸发中的一种或多种。优选地,所述膜浓缩系统包括纳滤、反渗透、电渗析、正渗透、膜蒸馏中的一种或多种。由蒸发处理得到的高含盐低有机废水采用结晶器进行结晶处理;优选地,结晶处理包括OSLO(奥斯陆)结晶、DTB(Draft Tube Baffle,导流筒-挡板结晶器)结晶、煮晶锅结晶中的一种或多种。本发明所述的多效蒸发结晶是指废水在多效蒸发期间直接浓缩到过饱和态,且有晶体形成,当固液比到一定程度时,利用离心结晶的形式,将结晶盐与水分离,得到的结晶盐将作为危废进行处置或进行无害化处理。

[0028] 根据本发明的处理方法,其中,所述方法步骤(6)中的蒸发器外排浓缩液是蒸发器启动至运行周期结束时连续或定期排放的高含盐有机废水,其排放至步骤(3)中高级氧化处理系统的进口,并与高有机物含量的膜浓缩浓水充分混合。优选地,步骤(6)中蒸发器刷罐时排放的高含盐高有机废水是指蒸发器每个刷罐周期内排放的高含盐高有机废水,其排至收集水池后,再有序地排放至步骤(3)中高级氧化处理系统的进口,并与高有机物含量的膜浓缩浓水充分混合。在本发明处理方法中,包括了将蒸发器内的浓缩液、蒸发器刷罐周期内排放的刷罐废水排放至高级氧化工段进行处理的步骤。在实际操作中,在对有机物含量高的纳滤或反渗透浓水进行高级氧化处理后,尽管含盐废水中有机物含量会大幅降低,但随着蒸发过程的进行,蒸发器内浓缩液的有机物含量会逐渐增大(因蒸发的目的是产生纯净的产水,有机物和盐在浓缩液中浓缩),如要使蒸发器长时间稳定运行,必须使一部分蒸发浓缩液从蒸发系统中排出,再与高有机物含量的纳滤或反渗透浓水混合,进行高级氧化处理,这样才能使整个蒸发系统浓缩液中的有机物含量达到平衡;蒸发器刷罐周期内排放的刷罐废水的盐含量和有机物含量均很高,属于很难处理废水,故本发明的方法中将这部分废水少量、均匀地与高有机纳滤或反渗透浓水、蒸发器外排的浓缩液混合后,再进行高级氧化处理。这样操作可以解决蒸发系统有机物积累的问题,蒸发系统浓缩液中的有机物含量可达到稳定的平衡状态,且高级氧化反应条件较温和,利于过程控制。另外,本发明实施例中的有机物平衡和盐平衡核算,都是基于上述过程的。因此,在本发明步骤(6)中对高有机物含量的纳滤或反渗透浓水进行氧化处理目的是整体降低进入蒸发系统的有机物含量,同时考虑了一定的经济性;将蒸发浓缩液排放至步骤(3)并进行高级氧化处理目的是使蒸发器内母液有机物含量达到平衡;对蒸发器刷罐周期内排放的废水进行处理目的是保证系统无外排水,做到零排放。

[0029] 在本发明方法的一个实施方案中,高级氧化处理系统的进水包括高有机物含量的膜浓缩浓水、蒸发器外排浓缩液、以及蒸发器刷罐时排放的高含盐高有机废水。

[0030] 在本发明方法的一个实施方案中,高级氧化处理系统选择性地接收膜浓缩处理系统产生的浓水,以达到节省投资的效果。例如,当膜浓缩处理系统设有纳滤-反渗透单元时,大部分有机物在纳滤单元中浓缩,则高级氧化处理系统将以处理纳滤浓水为主;反渗透浓水中的有机物含量低,则反渗透浓水可与高级氧化处理系统的出水混合后进入蒸发系统进行蒸发结晶处理。

[0031] 在本发明方法的一些实施方案中,高级氧化处理选用芬顿氧化、类芬顿氧化系统进行高级氧化处理,并设置曝气系统和多点均匀加药装置。高级氧化处理系统的末端设有吹脱装置,并控制蒸发系统进水的溶解氧含量为0~9mg/L,优选为0~7mg/L。

[0032] 在本发明方法的一个实施方案中,蒸发器连续或定期排放的废水(即连排水和定排水,统称蒸发器外排浓缩液)与蒸发器进水进行换热,回收部分热量,减少蒸发器耗能,同时使蒸发器排放的过饱和盐溶液中的部分盐类析出,避免在后续处理中导致管路的堵塞。

[0033] 本发明的含盐有机废水的零排放处理方法带来的有益技术效果包括但不限于:

[0034] 1. 本发明的含盐有机废水的零排放处理方法能够实现含盐有机废水的有效处理、回用,并且彻底解决废水处理系统末端有机物不能降解,引起蒸发系统有机物积累,使其运行效果差、不稳定的问题,因而是一种高效、稳定的含盐有机废水处理方法;

[0035] 2. 本发明的方法可以进一步降低进入蒸发系统中的钙、镁等离子的含量,使废水

在蒸发系统中不易结垢,强化蒸发系统运行的连续性、高效性、稳定性;

[0036] 3.本发明的方法通过对膜浓缩浓水中有机物浓度较高的废水进行处理即可实现低有机物浓度的膜浓缩浓水直接与高级氧化处理系统产水混合后进入蒸发系统,从而降低废水处理成本与投资;

[0037] 4.本发明通过对蒸发器连续或定期排放的浓缩液进行处理,可以使蒸发系统内维持较低的COD浓度;对蒸发系统刷罐周期内排放的高含盐高有机废水进行回收处理,可以实现彻底的废水零排放,且不影响其他污水处理单元的工况。

附图说明

[0038] 以下,结合附图来详细说明本发明的实施方案,其中:

[0039] 图1示出了根据本发明的实施例1的方法的工艺流程示意图;

[0040] 图2示出了根据本发明的实施例3的方法的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0041] 下面通过具体的实施例进一步说明本发明,但是,应当理解,这些实施例仅仅是用于更详细具体地说明之用,而不应理解为用于以任何形式限制本发明。

[0042] 实施例1

[0043] 本实施例用于说明本发明的含盐有机废水的零排放处理方法。

[0044] 如图1所示的碎煤加压气化产生的废水的零排放处理方法,实施该方法所用的设备包括依次连接的的主生化处理单元、回用单元、深度处理单元、芬顿氧化单元和三效蒸发结晶单元。其中,主生化处理单元包括调节池、UASB(升流式厌氧污泥床)、缺氧/好氧(A/O)处理池、曝气生物滤池(Biological Aerated Filter,BAF),通过主生化处理工艺对有机物进行高效降解。回用单元通过混凝沉淀、超滤、反渗透对废水进行浓缩,浓缩产水回用。深度处理单元包括机加池、超滤装置、纳滤装置、反渗透装置;深度处理单元用于对回用单元的反渗透浓水进行进一步浓缩,浓缩产水回用,并得到纳滤浓水和深度处理单元反渗透浓水。芬顿氧化单元对深度处理单元得到的纳滤浓水和蒸发单元的连排水、定排水进行处理,以便降低系统中有机物的含量,同时降低钙、镁离子的含量。蒸发结晶单元对芬顿氧化单元和深度处理单元反渗透水进行处理,得到纯净产水和结晶盐。

[0045] 在本实施例的方法中,各处理单元的工艺技术参数设定如下:

[0046] (1)主生化处理单元

[0047] 调节池的水力停留时间:48h

[0048] UASB的水力停留时间:24h

[0049] 缺氧池的水力停留时间:16h

[0050] 好氧池的水力停留时间:48h

[0051] 曝气生物滤池的水力停留时间:16h

[0052] (2)回用单元

[0053] 混凝沉淀的水力停留时间:4h

[0054] 超滤单元的膜通量:45L/m²·h

[0055] 反渗透单元的回收率为65%,脱盐率为98%,COD去除率为99.5%

- [0056] (3)深度处理单元
- [0057] 机加池的水力停留时间:12h
- [0058] 超滤单元的膜通量:45L/m²·h
- [0059] 纳滤单元的回收率为85%,除盐率为30%,COD截留率为90%
- [0060] 反渗透单元采用海水反渗透,回收率为85%,除盐率为98%
- [0061] (4)芬顿氧化单元
- [0062] 芬顿氧化单元的水力停留时间:2h
- [0063] 芬顿氧化单元出水的COD:<500mg/L
- [0064] (5)三效蒸发结晶单元
- [0065] 三效蒸发结晶单元的处理水量为:100m³/h
- [0066] 蒸发结晶单元的有效容积:500m³
- [0067] 蒸发产水:COD<5mg/L,含盐量<100mg/L
- [0068] 原废水的水量为850m³/h,COD为3500mg/L,含盐量为900mg/L。原废水首先进入主生化处理单元,依次经过调节池、UASB、缺氧、好氧、曝气生物滤池处理,最终得到主生化出水,主生化出水的水量为850m³/h,COD为60mg/L,含盐量为1000mg/L。
- [0069] 主生化出水排入回用单元进行处理,依次通过混凝沉淀、超滤、反渗透处理,其中,超滤反洗水经收集后排入混凝沉淀单元,混凝沉淀上清液进入超滤单元进行过滤,混凝沉淀污泥排入主生化单元污泥脱水设施进行处置,废水经回用单元处理后,对得到的水量为550m³/h、含盐量为31mg/L的产水进行回用,回用单元同时产生300m³/h的反渗透浓水,所得反渗透浓水的含盐量为2777mg/L,COD约为160mg/L。
- [0070] 回用单元反渗透浓水排入深度处理单元,依次经机加池、超滤、纳滤、反渗透处理,机加池目的是去除回用单元反渗透浓水中钙镁硅等结垢因子,机加池污泥进行脱水处理,机加池上清液经超滤处理,超滤反洗水返回机加池进行处理,超滤产水进入纳滤处理单元,得到纳滤浓水,纳滤浓水的水量为45m³/h,其含盐量为5554mg/L,COD为960mg/L;同时得到纳滤产水,纳滤产水的水量为255m³/h,其含盐量为2287mg/L,COD为19mg/L。纳滤产水排入深度处理单元海水反渗透设施进行处理,得到海水反渗透产水,海水反渗透产水水量为217m³/h,其含盐量为54mg/L,产水回用至生产系统;同时得到海水反渗透浓水,海水反渗透浓水的水量为38m³/h,其含盐量为15040mg/L,COD为120mg/L。
- [0071] 深度处理单元的纳滤浓水(水量为45m³/h)、蒸发器定排水(水量为0.35m³/h,蒸发器刷罐时排放的废水,刷罐周期按2个月计算)、蒸发器连排水(水量为5~10m³/h)混合后进入芬顿氧化单元进行处理。
- [0072] 当蒸发器连排水为5m³/h时,芬顿氧化单元的进水总量为50.35m³/h,进水的含盐量为42000mg/L,COD为1172mg/L。
- [0073] 在蒸发器连排水的水量设定为5m³/h的情况下,芬顿氧化的参数为:调节pH至5.0,双氧水投加量为6.0ml/L(质量浓度为27.5%),七水硫酸亚铁的投加量为0.6g/L,反应时间为2h。向上述芬顿反应结束后的出水中投加石灰中和,直至pH为9.8。中和出水经投加少量絮凝剂后,得到芬顿氧化出水,废水的COD降为500mg/L。
- [0074] 经芬顿氧化单元处理后,得到的芬顿氧化出水与深度处理单元的海水反渗透浓水混合后作为蒸发结晶单元进水,进水水量为88.35m³/h,COD为280mg/L,含盐量为32776mg/

L, 钙、镁含量分别为10mg/L和7mg/L。在蒸发结晶单元中,运行2个月(1440h)后,蒸发器内浓缩液的COD缓慢增加并稳定在4900mg/L。

[0075] 另外,当蒸发器连排水的水量为 $10\text{m}^3/\text{h}$ 时,芬顿氧化单元的进水总量为 $55.35\text{m}^3/\text{h}$,进水含盐量为75000mg/L,COD为1125mg/L。

[0076] 在蒸发器连排水的水量设定为 $10\text{m}^3/\text{h}$ 的情况下,芬顿氧化参数为:调节pH至5.0,双氧水投加量为5.5ml/L(27.5%浓度),七水硫酸亚铁投加量为0.56g/L,反应时间为2h;在上述反应结束后的出水投加石灰中和,直至pH为9.8。中和出水经投加少量絮凝剂后,得到芬顿氧化出水,废水的COD降为500mg/L。

[0077] 经上述芬顿氧化系统处理后,得到的芬顿氧化出水与深度处理单元海水反渗透浓水混合后成为蒸发结晶单元的进水,水量为 $93.35\text{m}^3/\text{h}$,COD为290mg/L,含盐量为50185mg/L,钙、镁含量分别为10mg/L、7mg/L。在蒸发结晶单元中,运行2个月(1440h)后,蒸发器内浓缩液的COD缓慢增至2720mg/L。

[0078] 实施例2

[0079] 本实施例是一个对比例,其与实施例1不同之处在于:本实施例的处理方法不包含芬顿氧化单元,深度处理单元的纳滤浓水与深度处理单元的海水反渗透浓水混合后直接进入蒸发结晶单元。在这种情况下,蒸发结晶单元的进水量为 $83\text{m}^3/\text{h}$,COD为575mg/L;将蒸发器有效容积设置为 500m^3 ,运行1个月后,蒸发器内的COD累计至68724mg/L左右,引起严重的泡沫问题,且蒸发器中钙、镁含量高,导致结垢问题严重,最终影响蒸发器的生产负荷和稳定运行。产水水质降低,并且刷罐时的饱和盐溶液废水无处排放,影响零排放工作。

[0080] 实施例3

[0081] 本实施例用于说明本发明的含盐有机废水的零排放处理的另一种方法。

[0082] 如图2所示的制药废水的零排放处理方法,实施该方法所用的主要设备包括依次连接的主生化处理单元、回用单元、高级氧化单元、浓缩单元和蒸发结晶单元。其中,主生化处理单元包括初沉池、UASB(两级升流式厌氧污泥床)、A/O单元、MBR单元对悬浮物和有机物进行去除;回用单元依次包括纳滤、反渗透单元,对含盐有机废水进行浓缩,并得到纯净产水,对纯净产水进行回收利用;高级氧化单元包括臭氧氧化和光催化氧化联用单元,以处理回用单元纳滤浓水和回流的蒸发系统浓缩液;浓缩单元依次包括电渗析和浓缩反渗透,用以处理高级氧化出水和回用单元的反渗透浓水,同时得到纯净产水,对纯净产水进行回收利用;蒸发结晶单元中采用MVR蒸发系统和DTB型结晶器,蒸发单元产生的冷凝液回收利用,结晶盐外运处置。

[0083] 在本实施例的方法中,各处理单元的工艺技术参数设定如下:

[0084] (1)主生化处理单元

[0085] 初沉池的水力停留时间:12h

[0086] 一级UASB的水力停留时间:24h

[0087] 二级UASB的水力停留时间:48h

[0088] A/O单元的水力停留时间:48h

[0089] MBR的水力停留时间:12h

[0090] (2)回用单元

[0091] 纳滤单元的回收率为80%,脱盐率为40%,COD去除率为90%

- [0092] 反渗透单元的回收率为70%，脱盐率为99%，COD去除率为99%
- [0093] (3)高级氧化单元
- [0094] 高级氧化单元水力停留时间:6h
- [0095] 高级氧化单元出水的COD: ≤ 200mg/L
- [0096] (4)浓缩单元
- [0097] 电渗析回收率为60%~70%，脱盐率为80%~90%
- [0098] 浓缩反渗透回收率为70%，脱盐率为99%，COD去除率为99%
- [0099] (5)蒸发结晶单元
- [0100] MVR蒸发单元处理水量为:75t/h
- [0101] 结晶单元的处理水量为:10m³/h
- [0102] 蒸发结晶单元的有效容积:500m³
- [0103] 蒸发产水:含盐量<80mg/L,COD<3mg/L
- [0104] 原废水的水量为300m³/h,COD为20000mg/L,含盐量为7200mg/L。废水首先进入主生化处理单元,依次经过初沉池、一级UASB、二级UASB、A/O、MBR处理单元进行处理,得到主生化出水,主生化出水的水量为300m³/h,COD为250mg/L,含盐量为7500mg/L。
- [0105] 主生化出水排入回用单元,依次经纳滤单元、反渗透单元进行处理。回用单元产生纳滤浓水,纳滤浓水的水量为60t/h,含盐量为15000mg/L,COD含量为1125mg/L;产生反渗透浓水,反渗透浓水的水量为72t/h,含盐量为18562.5mg/L,COD含量为103.125mg/L;同时得到反渗透产水,反渗透产水的水量为168t/h,含盐量为80mg/L,COD含量为0.45mg/L,上述反渗透产水回用至生产系统。
- [0106] 回用单元的纳滤浓水、蒸发结晶单元连排浓缩液(3t/h)、蒸发器刷罐时排放的废水(0.23t/h,刷罐周期为3个月时)混合后进入高级氧化单元进行处理,高级氧化处理前的混合废水水量为63.23t/h,含盐量为30950mg/L,COD为1263mg/L。
- [0107] 高级氧化单元设置光催化氧化+臭氧氧化联合工艺,废水先进入光催化氧化处理单元,光催化氧化单元设置负载型高效催化剂,并于反应器中部设置微曝气环境;光催化氧化出水进入臭氧氧化处理单元,臭氧氧化单元维持0.05MPa压力,并设置微孔扩散器,臭氧氧化出水有15%回流至光催化氧化单元底部,85%出水进入下一工段;臭氧氧化尾气设置活性炭吸附装置。
- [0108] 高级氧化出水水量为63.23t/h,含盐量为31000mg/L,COD为200mg/L。高级氧化出水与回用单元反渗透浓水进行混合,混合后的水量为135t/h,含盐量为24344mg/L,混合后废水排入浓缩单元。
- [0109] 废水经浓缩单元电渗析和浓缩反渗透依次处理后,先得到电渗析产水,电渗析产水的水量为92t/h,含盐量为4992mg/L,COD含量为147.16mg/L;同时得到电渗析浓水,电渗析浓水的水量为43.23t/h,含盐量为65748mg/L,COD含量为147.16mg/L;电渗析产水再经浓缩反渗透处理,得到纯净产水,对纯净产水进行回收利用,纯净产水的水量为65t/h,含盐量为70.66mg/L,COD为2.08mg/L;浓缩反渗透处理同时得到浓缩反渗透浓水,浓缩反渗透浓水的水量为27t/h,含盐量为16840mg/L,COD为496.42mg/L。浓缩单元的电渗析浓水和浓缩反渗透浓水混合后进入蒸发结晶单元。
- [0110] 蒸发结晶单元进水水量为70.23t/h,含盐量为46883mg/L,COD为281.87mg/L。在运

行过程中,蒸发器将连续排放的3t/h的蒸发浓缩液与回用单元的纳滤浓水混合后进入高级氧化单元进行处理。蒸发单元浓缩液的COD增长趋势缓慢,至第296h时,COD为6240mg/L;运行1593h后,蒸发器内浓缩液的COD稳定在6577mg/L,且不再明显增长。蒸发结晶系统产生的冷凝液水质为TDS<80mg/L,COD<3mg/L,对蒸发冷凝水进行回收利用。

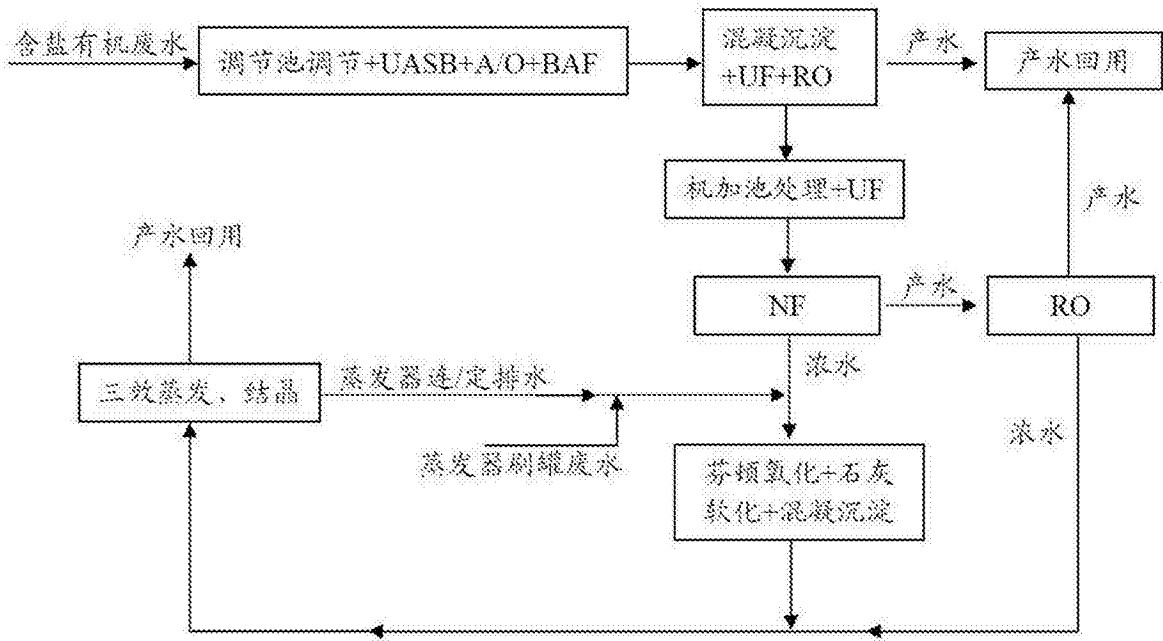


图1

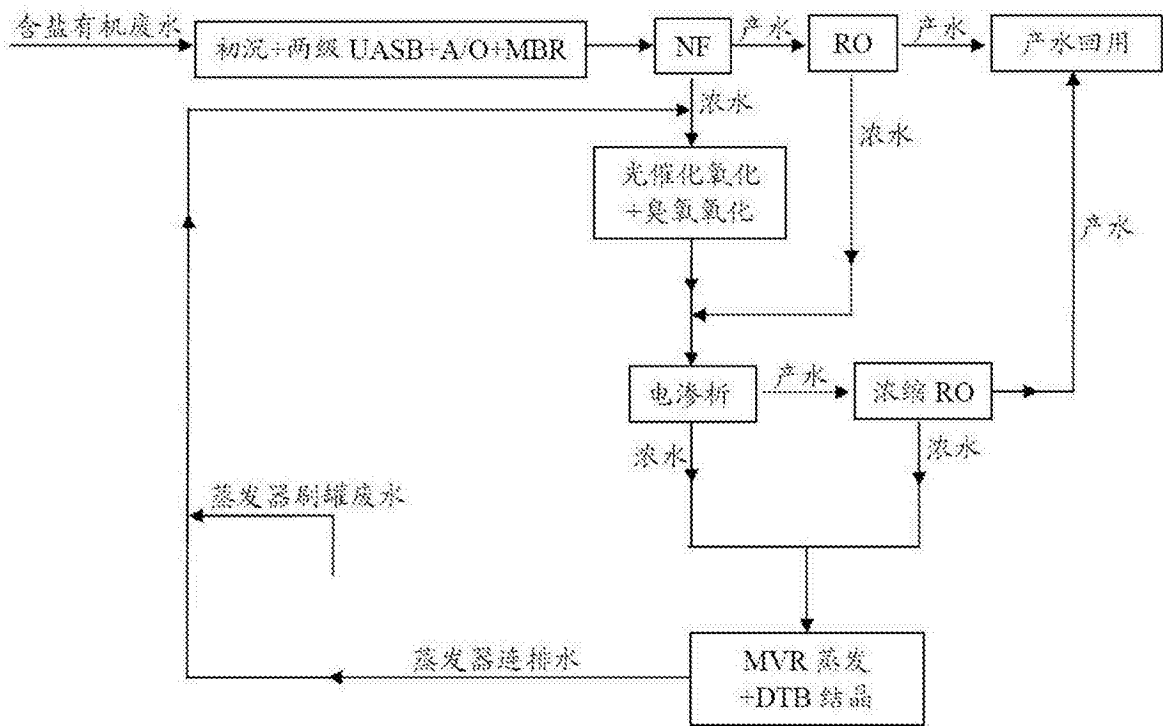


图2