



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102344229 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 08

(21) 申请号 201110328272. 0

(22) 申请日 2011. 10. 25

(71) 申请人 达斯玛环境科技(北京)有限公司

地址 100102 北京市朝阳区利泽中一路 1 号
博雅国际中心 A12A03B

申请人 山东农业大学

(72) 发明人 贾寿华 于丽 张培龙 庞立飞
矫忠直

(51) Int. Cl.

C02F 9/14(2006. 01)

C02F 3/02(2006. 01)

C02F 1/72(2006. 01)

C02F 1/78(2006. 01)

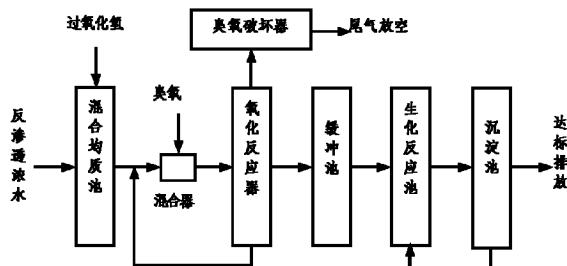
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种处理反渗透浓水的工艺方法

(57) 摘要

本发明涉及一种处理反渗透浓水的工艺方法。该方法采用过氧化氢协同臭氧氧化+生化的处理工艺，在反渗透浓水中混入过氧化氢，再与臭氧充分混合进行协同氧化反应，使污水中难生物降解的有机物部分矿化，部分改变分子结构，转化为可生物降解的物质，然后进入生化反应池进行生化处理，出水经沉淀后排放，排水 COD 达到 50mg/L 以下。本工艺方法流程简单，操作方便，运行成本相对较低。



1. 一种处理反渗透浓水的工艺方法，所述反渗透浓水，其中含有难生物降解的有机物，其 COD 为 80 ~ 200 mg/L，所述处理反渗透浓水的工艺方法，其特征在于包括以下步骤：

(1) 向盛有反渗透浓水的混合均质池中投加过氧化氢(H₂O₂) 并混合均匀；

(2) 混合均质池出水与臭氧(O₃) 混合进行过氧化氢协同臭氧氧化反应，氧化反应器排放的尾气进入臭氧破坏器破坏臭氧后放空；

(3) 氧化反应器出水进入缓冲池，在缓冲池中破坏残余的臭氧和过氧化氢；

(4) 缓冲池出水进入生化反应池进行好氧生化处理，出水达标排放。

2. 根据权利要求 1 所述的一种处理反渗透浓水的工艺方法，其特征在于：步骤(1)中所述的混合均质池中反渗透浓水的 PH 值为 6.5~10。

3. 根据权利要求 1 所述的一种处理反渗透浓水的工艺方法，其特征在于：步骤(1)中所述的加入过氧化氢的量根据投入的臭氧量计算，过氧化氢与臭氧的摩尔比为 0.2~1.0。

4. 根据权利要求 1 所述的一种处理反渗透浓水的工艺方法，其特征在于：步骤(2)中所述的水与臭氧混合，采用溶气泵混合，或喷射器混合，或微孔曝气混合。

5. 根据权利要求 1 所述的一种处理反渗透浓水的工艺方法，其特征在于：步骤(2)中所述的臭氧投加量为去除 COD 质量的 1~3 倍，氧化反应时间为 1~8h。

6. 根据权利要求 1 所述的一种处理反渗透浓水的工艺方法，其特征在于：步骤(3)中所述的好氧生化处理的溶解氧量为 2~4mg/L，停留时间为 3~18h，菌种为污水处理厂好氧生化池活性污泥，生化反应池出水经沉淀池沉淀后，部分活性污泥回流，沉淀池出水达标排放。

一种处理反渗透浓水的工艺方法

[0001] 一、技术领域

本发明涉及一种处理反渗透浓水的工艺方法，特别是处理炼化企业污水处理厂中水回用系统反渗透浓水的工艺方法，属化工污水处理技术领域。

[0002] 二、背景技术

反渗透技术作为一种高效脱盐技术目前已广泛应用于炼化企业污水回用领域。炼化企业污水处理厂反渗透装置以两级以上生化处理的出水作为水源，反渗透处理一般控制淡水回收率在 75% 左右，同时产生 25% 左右的浓水，浓水中的盐和 COD 等污染物被浓缩 4 倍左右，COD 一般在 80~200mg/L，不能直接排放。目前，国内通常利用反渗透浓水冲灰或经过滤、冲淡后排放，对环境造成了较大的污染。反渗透浓水的处理是目前污水深度处理与回用中的重点与难点，已成为膜法污水深度处理与回用技术发展的瓶颈，原因是反渗透浓水中含有芳香族及环烷烃类难降解有机污染物，加上含盐量高，通常电导率在 $5000 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上，并且在反渗透处理前向污水中加入的阻垢剂和杀菌剂，对生化系统产生抑制作用，因此用传统的生化法处理反渗透浓水已经不起作用；常规的物化处理方法如絮凝、过滤等也基本没有效果；蒸馏浓缩只是污染物与水的分离，并没有真正去除污染物；活性炭吸附处理成本高，在经济上基本不可行。目前高级氧化技术如臭氧氧化法和电化学氧化法处理反渗透浓水得到了广泛关注。中国专利 CN101723485A 公开了一种反渗透浓水的处理方法，在待处理的反渗透浓水中加入氧化剂进行氧化反应或加入氧化剂和过渡金属离子或金属氧化物做催化剂进行催化氧化反应，直到 COD 达标排放。CN102070238 A 公开了一种臭氧催化氧化处理炼化废水反渗透浓水的工艺方法，反渗透浓水与臭氧混合后进入以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的催化氧化反应塔进行氧化处理后排放。上述方法仅采用氧化剂进行氧化或催化氧化处理反渗透浓水，氧化剂消耗量大，处理成本高。CN102040312A 公开了一种反渗透浓水的处理方法，首先向反渗透浓水中加入次氯酸钠，再经叠片过滤器过滤，然后与臭氧混合用钛酸锆作催化剂进行催化氧化反应，出水经臭氧破坏塔进入装有粉末活性炭载体和特种微生物的生化反应池进行生化处理。该方法采用价格昂贵的钛酸锆固体作催化剂，在氧化前需要过滤，工艺流程长，处理成本高。为解决制约膜法污水深度处理与回用的瓶颈问题，需要开发出一种技术上、经济上均可行的工艺方法处理反渗透浓水，降低污水的 COD，使经过处理后的废水满足达标排放的要求。

[0003] 三、发明内容

针对现有技术中存在的缺陷，本发明的目的在于提供一种处理反渗透浓水的工艺方法，采用过氧化氢(H_2O_2)协同臭氧(O_3)氧化使反渗透浓水中部分有机物矿化，部分改变分子结构，转化为可生物降解的物质，再经生化处理至达标排放。

[0004] 本发明一种处理反渗透浓水的工艺方法是这样实现的：

所述的反渗透浓水是炼化企业生产废水经过生化处理，再经膜法回用处理产生的浓水，其中含有难生物降解的有机物，COD 为 80~200mg/L，所述的处理反渗透浓水的工艺方法，其特征在于包括以下步骤：

- (1) 向盛有反渗透浓水的混合均质池中投加过氧化氢(H_2O_2)并混合均匀；

(2) 混合均质池出水与臭氧(O_3)混合进行过氧化氢协同臭氧氧化反应, 氧化反应器排放的尾气进入臭氧破坏器破坏臭氧后放空;

(3) 氧化反应器出水进入缓冲池, 在缓冲池中破坏残余的臭氧和过氧化氢;

(4) 缓冲池出水进入生化反应池进行好氧生化处理, 出水达标排放。

[0005] 所述的步骤(1)中, 混合均质池中反渗透浓水的PH值为 $6.5 \sim 10$, 不在 $6.5 \sim 10$ 范围内时, 加碱或酸进行调节。

[0006] 所述的步骤(1)中, 加入过氧化氢的量根据投入的臭氧量计算, 过氧化氢与臭氧的摩尔比为 $0.2 \sim 1.0$ 。

[0007] 所述的步骤(2)中, 水与臭氧混合的方式, 采用溶气泵混合, 或喷射器混合, 或微孔曝气混合。

[0008] 所述的步骤(2)中, 臭氧投加量为去除 COD 质量的 $1 \sim 3$ 倍, 氧化反应时间为 $1 \sim 8h$, 氧化反应器排放的尾气经活性炭层或含有过渡金属氧化物的活性炭层破坏臭氧后排空, 氧化反应器出水进入缓冲池, 通过空气曝气或其它方法破坏残余臭氧。

[0009] 所述的步骤(3)中, 好氧生化处理的溶解氧量为 $2 \sim 4mg/L$, 停留时间为 $3 \sim 18h$, 菌种为污水处理厂好氧生化池活性污泥, 生化反应池出水经沉淀池沉淀后, 部分活性污泥回流, 沉淀池出水达标排放。

[0010] 炼化企业废水经多级生化处理后进入反渗透装置, 反渗透浓水已经无可生化性。臭氧是一种高效氧化剂, 但单纯的臭氧氧化存在较强的选择性, 氧化过程中往往只实现了废水中有机物大分子向小分子的转变, 矿化能力差, 还由于臭氧以气体形式存在, 在水中存在溶解传质的问题, 导致臭氧在污水处理中, 特别是在高浓度污水处理中的实际应用受到限制。本发明针对反渗透浓水的水质特点, 采用了过氧化氢协同臭氧氧化 + 生化的处理工艺, 过氧化氢的加入提高了臭氧的反应速率, 同时使臭氧溶解度增加, 利用率提高。

[0011] 本发明的技术方案及原理如下: 过氧化氢的存在使臭氧产生氧化能力极强的 $\cdot OH$, $\cdot OH$ 能够激发有机物(RH)环上的不活泼氢, 通过脱氢反应生成 $R\cdot$, 成为进一步氧化的引发剂, $\cdot OH$ 还能通过羟基取代, 将芳烃环上的 $-SO_3H$ 、 $-NO_2$ 等基团取代下来, 从而生成不稳定的羟基取代中间体, 易于继续发生开环反应, 直至完全分解为无机物。反应机理概括如下:



H_2O_2 在水中解离出 HO_2^- 后, 立即使 O_3 分解产生 $\cdot OH$, 诱发链式反应进行, 所以加入 H_2O_2 能提高臭氧氧化速率。

[0012] 探索性实验表明, 当污水中所含有机物浓度较低时, 去除单位 COD 消耗的 O_3 量明显增多, 即臭氧利用率降低, 所以如果只通过氧化作用将污水处理至 COD 达标(小于 $50mg/L$), 氧化剂消耗量大, 运行成本高。而采用 O_3 / H_2O_2 氧化 + 生化工艺, 在氧化阶段, 将污水中的有机物部分矿化, 部分改变分子结构, 提高污水的可生化性, 然后通过普通的生化技术处

理,就能实现废水的达标排放。

[0013] 本发明与现有的处理方法相比,其有益效果体现在:(1)工艺流程简单,便于实现工业化,投资较省;(2)操作简单,运行成本相对较低。只需要向污水中加入过氧化氢就能对臭氧氧化起到很好的催化效果,同时过氧化氢本身也是氧化剂,其中的有效氧也得到了充分利用,从而减少了臭氧用量。(3)长期运行稳定、可靠。由于反渗透浓水含盐量高,浊度高,使用固体催化剂时,可能会出现因表面结垢或微孔堵塞,长期运行催化性能降低的问题,而过氧化氢催化避免了这种现象的出现。

[0014] 四、附图说明

附图为本发明一种处理反渗透浓水的工艺方法的流程示意图。

[0015] 五、具体实施方式

下面结合附图和实施例对本发明的技术方案作进一步说明。

[0016] 实施例一

某石化厂炼油污水反渗透浓水,COD为175mg/L,BOD接近0,可生化性极差,对该污水进行如下处理:

(1)在混合均质池中加入200L反渗透浓水,pH为7.71,再加入30%的过氧化氢42mL,混合均匀;

(2)混合均匀的污水通过溶气泵与臭氧混合后进入氧化反应器进行过氧化氢协同臭氧氧化反应,臭氧气体流量为1L/min,污水与臭氧气体的体积比为9-10:1,反应器出水循环进入溶气泵再次溶入臭氧后去反应器,如此循环6h,共投入臭氧为29g,氧化反应器排空尾气经颗粒活性炭柱破坏臭氧后排放;

(3)氧化反应器出水进入缓冲池,1h后再用空气曝气1h破坏臭氧和过氧化氢;

(4)缓冲池出水进入生化反应池,其中装有体积分数为33%的塑料环填料,用该企业好氧生化池活性污泥挂膜,好氧反应器溶解氧浓度为3.5mg/L,反应时间为12h,生化反应池出水进入沉淀池,沉淀池活性污泥部分回流,沉淀池出水COD为49mg/L。

[0017] 实施例二

某石化厂炼油污水反渗透浓水,COD为124mg/L,BOD接近0,可生化性极差,对该污水进行如下处理:

(1)在混合均质池中加入200L反渗透浓水,用NaOH调节pH为9.01,再加入30%的过氧化氢32mL,混合均匀。

[0018] (2)混合均匀的污水进入氧化反应器,通过微孔曝气使臭氧与污水混合,并进行过氧化氢协同臭氧氧化反应,臭氧气体流量3L/min,曝气时间为3h,共投入臭氧量为24g,氧化反应器排空尾气经含有二氧化锰的颗粒活性炭柱破坏臭氧后排放;

(3)氧化反应器出水进入缓冲池,停留1h后用空气曝气1h破坏臭氧和双氧水。

[0019] (4)缓冲池出水进入生化反应池,其中装有体积分数为33%的塑料环填料,用该企业好氧生化池活性污泥挂膜,好氧反应器溶解氧浓度为2.5mg/L,反应时间为5h,生化反应池出水进入沉淀池,沉淀池活性污泥部分回流,沉淀池出水COD为48mg/L。

[0020] 以上所述,仅为本发明处理方法中的两个较佳实施例,依本发明申请专利范围所作的等同变化,仍属本发明所涵盖的范围。

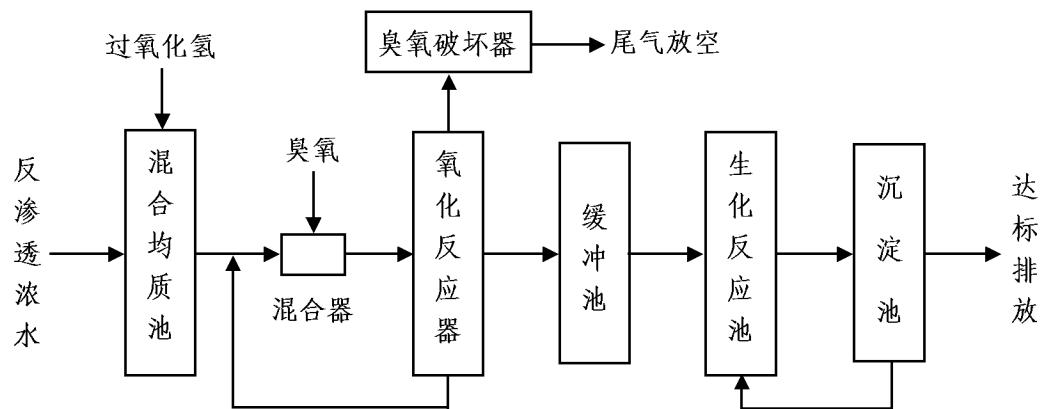


图 1