

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910098093.5

[51] Int. Cl.

C02F 9/14 (2006.01)

C02F 1/40 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

C02F 1/04 (2006.01)

C02F 3/30 (2006.01)

F23G 7/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009年10月7日

[11] 公开号 CN 101549938A

[51] Int. Cl. (续)

C02F 101/30 (2006.01)

[22] 申请日 2009.4.29

[21] 申请号 200910098093.5

[71] 申请人 浙江商达水务有限公司

地址 310016 浙江省杭州市教工路18号世贸
丽晶城欧美中心A座705

[72] 发明人 郑展望 周联友 徐甦 舒婕
周晓云

[74] 专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公司
代理人 黄美娟 冷红梅

权利要求书2页 说明书11页 附图2页

[54] 发明名称

一种有机硅高浓度废水的处理方法

[57] 摘要

本发明提供了一种有机硅高浓度废水治理新方法，所述方法如下：有机硅高浓度废水进行固化，调理污泥特性，增强污泥压滤的透水性，进行固液分离；滤下液投加絮凝剂，使得废水中仍没有去除的盐类得以去除；滤下液絮凝经泥水分离后的上清液泵入蒸发冷凝器，使可挥发性污染物和废水以气体的形式从废水中分离出来，去除废水中所有的盐类，提高废水的可生化性，为后继低浓度废水处理创造条件。本发明为治理高浓度有机硅废水提供高效、节能、低成本的技术途径，并可回收盐类等有用资源，具有重大应用前景。

1. 一种有机硅高浓度废水的处理方法，所述方法包括：
 - (1) 有机硅高浓度废水经隔油池后，加入 1~10%的石灰进行固化；
 - (2) 用压滤机进行固液分离，得到滤液和含水量不大于 75%的滤渣；
 - (3) 滤液加入絮凝剂和助凝剂，搅拌，经泥水分离得到沉降絮体和上清液；所述絮凝剂为下列之一：聚合三氯化铝、聚合硫酸铁、聚合硫酸铝，加入量为 100~200mg/L 滤液；所述助凝剂为下列之一：聚丙烯酰胺、骨胶，加入量为 0.5~3.0mg/L 滤液；
 - (4) 上清液进入蒸发冷凝器，去除上清液中的挥发性污染物，最后经厌氧、生物接触氧化处理，经检测水质达标后排放；
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 (4) 所用蒸发冷凝器为三效连续蒸发冷凝器，所述三效连续蒸发冷凝器包括通过循环管道连接的一效蒸发器和一效分离室，所述一效蒸发器上设有生蒸汽入口，所述的一效分离室后方依次连接二效蒸发器、二效分离室、三效蒸发器、三效分离室，所述二效蒸发器与二效分离室通过循环管道连接，所述三效蒸发器与三效分离室通过循环管道连接，所述二效分离室上设有出料口，所述的三效分离器连接预热器，所述预热器上设有连接进料泵的第一进料口以及连接冷凝器的蒸汽出口，所述的冷凝器连接真空泵；所述一效分离室上设有连接逆流泵的第二进料口。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述一效蒸发器、二效蒸发器、三效蒸发器温度分别在 $110 \pm 5^\circ\text{C}$ 、 $83 \pm 5^\circ\text{C}$ 、 $60 \pm 5^\circ\text{C}$ ，真空度为 0.0~0.1Mpa。

-
4. 如权利要求1所述的方法，其特征在于步骤（4）所用厌氧、生物接触氧化处理为：经蒸发冷凝系统的废水，先进入厌氧池中在厌氧微生物的作用下去除部分污染物，同时将难降解的大分子的有机物转换为小分子易降解的有机物，然后进入好氧池进行好氧处理，利用好氧菌群的降解，去除废水中的剩余污染物质。
 5. 如权利要求4所述的方法，其特征在于所述厌氧池池内设有搅拌系统，好氧池内设有鼓风曝气系统。

一种有机硅高浓度废水的处理方法

(一) 技术领域

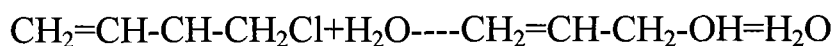
本发明涉及一种有机硅高浓度废水的处理方法。

(二) 背景技术

有机硅材料是一种以有机硅化合物为基材，人工合成的新型化工材料，已经广泛应用于军事、航天航空、电子、建筑装饰、日用化工等国民经济各部门中，起着非常重要的作用。有机硅产品已成为化工新材料中发展最快的品种之一，被人们誉为“工业维生素”或“工业味精”。有机硅工业的发展水平在一定程度上反映了一个国家的工业化水平，也是我国重点发展的新材料。目前有机硅产品繁多，品种牌号多达万种，常用就有4000余种，大致分为原料、中间体、产品及制品三大类。

1990~1999年间，我国有机硅产量严重不足，有60%需要依赖进口，给国外的主要有机硅生产厂家提供了攫取暴利的绝好机会。在此情况下，促进了这几年我国有机硅工业发展。

有机硅废水，是由氯丙烷在铂酸作催化剂的条件下，与三氯硅烷加成反应生成氯丙基三氯硅烷然后经粗精馏后产生的残液和氯丙烯容器中的残液，用水冲洗产生的，废水中主要物质为：三氯硅烷，氯丙烷和HCl。氯丙烷和HCl的来源是氯丙烯水解产生的，故废水呈酸性，反应式为：



在有机硅生产过程中，产生的三部分废水混合后，主要含有AOX、COD、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 等污染物，废水呈酸性，灰色，乳状，有胶体存在，主要是硅酸，偏硅酸和硅醇分子间脱水聚缩而成聚硅氧烷引起的。

有机硅废水特点是废水成份复杂，污染负荷较高，盐度大，可生化性很差。

有机硅废水的处理是世界难题。有机硅，是用硅替代了碳，形成硅烷，其生产废水可以说没有任何的生化性能，生化处理首先可以排除。

如采用物化方法，由于硅烷的键能高，一般的氧化方法难以有所成效。

国内外基本上都是中和沉淀法，勉强能达到三级标准，中和沉淀的出水进污水处理厂进行处理。该法处理存在的问题是：

(1) 药剂消耗量大，处理成本高；

(2) COD出水超标，污泥量大；

国内有用铁屑流化床预处理、负载活性炭催化剂催化氧化和混凝沉淀组合工艺处理有机硅废水。但COD去除率也不高。

国内还有采用Fenton试剂的反应（Fenton试剂即由双氧水、硫酸亚铁组成），该试剂具有极强的氧化能力，处理效果较好，但试剂成本较高。

研究有效治理有机硅废水的关键技术，是刻不容缓、当务之急。

（三）发明内容

本发明目的是提供有机硅高浓度废水治理的新方法，为国内治理有机硅废水提供高效、节能、低成本的技术途径。

本发明采用的技术方案是：

一种有机硅高浓度废水的处理方法，所述方法包括：

- (1) 有机硅高浓度废水经隔油池隔油后，加入 1~10%的石灰（石灰加入质量为隔油后废水中所含固体质量的 1~10%）进行固化，调理污泥特性，增强污泥压滤的透水性；
- (2) 用压滤机进行固液分离，得到滤液和含水量不大于 75%的滤渣；

(3) 滤液加入絮凝剂和助凝剂，搅拌，经泥水分离得到沉降絮体和上清液，使得废水中仍没有去除的、并能形成可沉降絮体的污染物质、金属阳离子（ Cu^{2+} 、 Zn^{2+} ，其沉淀效果最好在碱性环境）和没有隔除彻底的少量的硅油在絮凝剂的作用下得以去除，同时充分利用滤下废水呈碱性的特点，既减少额外投加碱，又避免了因投加药剂而增加系统的废水量，从而降低了物化处理运行成本；所述絮凝剂为下列之一：聚合三氯化铝、聚合硫酸铁、聚合硫酸铝等，加入量为 100~200mg/L 滤液；所述助凝剂为下列之一：聚丙烯酰胺、骨胶等，加入量为 0.5~3.0mg/L 滤液；

(4) 上清液（此时的 pH 值约为 12.0）进入蒸发冷凝器，去除上清液中的挥发性污染物，最后经常规厌氧、生物接触氧化处理，经检测水质达标后排放；在废水处理中，蒸发冷凝器用于将废水中可挥发性污染物蒸发成蒸汽，蒸汽再通过冷凝器成为冷凝水排出，在此系统中可挥发性污染物和废水以气体的形式从废水中分离出来，使得高浓度废水中所有的盐类得以完全去除。压滤机和滤下液絮凝分离产生的污泥可按当地环保部门的要求进行填埋处理或者焚烧处理。

所述厌氧、生物接触氧化处理按本领域常规的废水生物化学处理方法进行。废水的生物化学处理是废水处理系统中最重要的过程之一，简称生化处理。生化处理是利用微生物的生命活动过程将废水中的可溶性的有机物及部分不溶性的有机物有效地去除，使水得到净化。在天然的河流中，有着大量的、依靠有机物生活的微生物，它们日日夜夜地将人们排入河流

中的有机物（如工业废水、农药化肥、粪便等等有机物质）氧化或还原，最终转化为无机物质、CO₂ 和水。而废水的生化处理工程则是在人工条件下对这一过程的强化，将大量的适应该废水的微生物（通常取工厂废水排出口下游 1000 米范围内的河水作为微生物源，其因长期受废水污染，其中含有大量适应该废水的微生物）全部集中在一个池子内，并创造一个非常适合微生物繁殖、生长的环境（如温度、pH 值、氧气、氮磷等营养物质。好氧池溶解氧一般控制在 1.5~3mg/L，最适温度为 25~32 度；厌氧池溶解氧在 0.3 mg/L 以下，温度 35~40℃），使微生物迅速增殖，以提高其分解有机物的速度和效率。然后再往池内泵入废水，使废水中的有机物质在微生物的新陈代谢过程中得到生物降解，废水得到净化和处理。与其他处理方法相比，生化法具有能耗低、不加药、处理效果好、处理费用低以及不会产生二次污染等特点。

本发明中，所述厌氧、生物接触氧化处理过程如下：经过蒸发冷凝系统的废水进入生化处理系统，先在厌氧池中的厌氧微生物（厌氧混合菌，包括水解性细菌和甲烷细菌，通常包括水解性细菌——丁酸梭菌 *Clostridium butyricum*、乙酸杆菌 *Acetobacterium Balch*、瘤胃拟杆菌 *Bacteriodesrumicola* 和厌氧消化球菌 *anaerobic streptococcus* 等中的二至三种；甲烷细菌——甲烷杆菌 *Methanobacteriaceae*、甲烷球菌 *Methanococcus vanniellii* 和甲烷八叠球菌 *Methanosarcina barkeri* 等中的一至二种）的新陈代谢作用下去除部分污染物，同时将难降解的大分子的有机物转换为小分子易降解的有机物的，而后经由生物接触氧化池（即好氧池）进行好氧处理，利用好氧菌群（好氧混合菌，一些好氧的杆菌和球菌，随着水质变动，这些菌群会发生改变，通常为芽孢杆菌 *Bacillaceae*、假单胞菌 *Pseudomonadaceae*、产碱杆菌 *Alcaligenes*、无色杆菌 *Achrornobacter* 和黄杆菌 *Flavobacterium* 以及动胶杆菌 *Zoogloea ramigera*

属等混合菌群中的任何三至四种)的降解,去除废水中的剩余污染物质。为保证处理效率,厌氧池池内设有搅拌系统,好氧池内设有鼓风机曝气器系统。生化池出水进入沉淀池进行泥水分离,上清液达标排放。

为进一步提高处理效果,步骤(4)所用蒸发冷凝器为三效连续蒸发冷凝器(在先实用新型专利200820120571.9中已有介绍),所述三效连续蒸发冷凝器包括通过循环管道连接的一效蒸发器和一效分离室,所述一效蒸发器上设有生蒸汽入口,所述的一效分离室后方依次连接二效蒸发器、二效分离室、三效蒸发器、三效分离室,所述二效蒸发器与二效分离室通过循环管道连接,所述三效蒸发器与三效分离室通过循环管道连接,所述二效分离室上设有出料口,所述的三效分离器连接预热器,所述预热器上设有连接进料泵的第一进料口以及连接冷凝器的蒸汽出口,所述的冷凝器连接真空泵;所述一效分离室上设有连接逆流泵的第二进料口。

所述一效蒸发器、二效蒸发器、三效蒸发器温度分别设置在 $110 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $83 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $60 \pm 5^{\circ}\text{C}$, pH值为碱性,真空度为0.0~0.1Mpa。

进一步,所述的二效分离室为二效结晶室,所述的二效结晶室内设有搅拌机。

进一步,所述二效蒸发器与二效分离室的循环管道上连接有循环泵。

进一步,所述二效分离室上的出料口连接出料泵。

进一步,所述的生蒸汽入口连接调压阀。

进一步,所述的一效分离室、二效分离室、三效分离室内设有液位控制阀。

所述连续蒸发冷凝器工作流程如下:

开启真空泵抽真空,整套蒸发器在负压真空状态下工作,开启进料泵物料经预热器送进入三效分离室内,三效分离室内物料液位在进料泵的作用下升高,物料液位升高的同时,开启逆流泵将物料送入一效分离室内,

一效分离室内物料液位在逆流泵的作用下升高;

一效分离室内物料液位升高的同时,一效分离室内的物料自行经管道被吸入二效分离室内,二效分离室内物料液位在负压差的作用下升高;

当一、二、三效分离室内物料在液位控制阀的作用下,各效分离室内的物料液位已保持在设定的参数内。此时开启生蒸汽阀门,进入蒸汽进行物料蒸发,一效分离器产生的二次蒸汽进入二效蒸发器作为热源,二效分离室产生的二次蒸汽作为三效蒸发器的热源,三效分离室产生的蒸汽进入冷凝器冷凝成水排出。物料与生蒸汽和多次产生的二次蒸汽进行热效交换后,物料中的水份被蒸发,当二效分离室内物料达到用户所需的浓度时,开启出料泵进行出料。各效液位降低同时,物料通过进料泵、逆流泵和管道自行补充各效分离室内的物料,从而达到控制液位的目的。

本发明的有益效果主要体现在:利用本发明方法处理有机硅废水,高效,节能,成本低,并可回收盐类等有用资源,对废物进行无害化处理。

(四)附图说明

图1为实施例1所用连续蒸发冷凝器结构示意图。

图2为本发明工艺流程图。

(五)具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述,但本发明的保护范围并不仅限于此:

实施例1:

某有机硅公司的高浓度有机硅废水各档废水日排放总量600吨,最高COD_{Cr} 30000mg/L,按图2工艺流程进行处理,所用连续蒸发冷凝器结构参见图1。

三效连续蒸发冷凝器,包括通过循环管道连接的一效蒸发器1和一效分离室2,所述一效蒸发器1上设有生蒸汽入口3,所述的生蒸汽入口3连接调压阀,所述的一效分离室2后方依次连接二效蒸发器4、二效分离室5、三效蒸发器6、三效分离室7,所述二效蒸发器4与二效分离室5通过循环管道连接,所述三效蒸发器6与三效分离室7通过循环管道连接,所述二效分离室5上设有出料口,所述出料口连接出料泵9,所述的三效分离器7连接预热器10,所述预热器10上设有连接进料泵11的第一进料口以及连接冷凝器12的蒸汽出口,所述的冷凝器12连接真空泵13;所述一效分离室2上设有连接逆流泵14的第二进料口15。

所述的二效分离室5为二效结晶室,所述的二效结晶室内设有搅拌机18。

所述二效蒸发器4与二效分离室5的循环管道上连接有循环泵16。

连续蒸发冷凝器工作流程如下:

开启真空泵13抽真空,整套蒸发器在负压真空状态下工作,开启进料泵原料液经预热器10送进入三效分离室7内,三效分离室7内物料液位在进料泵11的作用下升高,物料液位升高的同时,开启逆流泵14将物料送入一效分离室2内,一效分离室2内物料液位在逆流泵14的作用下升高;

一效分离室2内物料液位升高的同时,一效分离室2内的物料自行经管道被吸入二效分离室5内,二效分离室5内物料液位在负压差的作用下升高;

当一、二、三效分离室内物料在液位控制阀的作用下,各效分离室内的物料液位已保持在设定的参数内。此时开启生蒸汽阀门,进入蒸汽进行物料蒸发,一效分离器产生的二次蒸汽进入二效蒸发器作为热源,二效分离室产生的二次蒸汽作为三效蒸发器的热源,三效分离室产生的蒸汽进入冷凝器12冷凝成水排出。物料与生蒸汽和多次产生的二次蒸汽进行热效交

换后，物料中的水份被蒸发，当二效分离室 5 内物料达到用户所需的浓度时，开启出料泵 9 进行出料。各效液位降低同时，物料通过进料泵 11、逆流泵 14 和管道自行补充各效分离室内的物料，从而达到控制液位的目的。

工作过程中料液的流动：

原料液进入预热器 10，加热后进入三效分离器 7，原料液通过三效分离器 7 进入三效蒸发器 6，在三效蒸发器 6 内壁上从下而上形成液膜，加热后部分水分蒸发，进入三效分离室 7 完成汽、液分离，初步浓缩的料液进入一效蒸发器 1，加热后部分水分蒸发，一效分离室 2 完成汽、液分离，然后进入二效蒸发器 4，达到所需浓度（10~12%，w/w）后，由二效蒸发器 4 下方出料口排出。

工作过程中蒸汽的流动：

将生蒸汽的压力 0.3~0.40Mpa（来自锅炉生蒸汽）经调压阀使蒸汽压力降低（如果生蒸汽不经过调压直接进入蒸发器，可能产生加热蒸汽温度不稳定的现象，蒸发器工作也会随之不稳定，难以控制），使之进入一效蒸发器。一效分离器产生的二次蒸汽进入二效蒸发器作为热源，二效分离室产生的二次蒸汽作为三效蒸发器的热源，三效分离室产生的二次蒸汽进入冷凝器冷凝成水排出。各效蒸发器、分离室的压力由与冷凝器串连的真空泵控制。一效蒸发器、二效蒸发器、三效蒸发器温度分别在 110℃、83℃、60℃左右，真空度为 0.0~0.1Mpa。

工作过程中冷凝水的流动：

生蒸汽进入一效蒸发器冷凝放热后成冷凝水，由于冷凝水温度还较高（约 90℃以上），为回收余热，将一效生蒸汽产生的冷凝水引入预热器 10 对原料液进行预加热。二效蒸发器加热夹套中产生的冷凝水经 U 形管进入三效蒸发器加热夹套中，通过闪蒸产生蒸汽，回收部分余热。三效蒸发器加热夹套中的冷凝水经 U 形管进入汽水分离罐 17 分离出汽体后，冷凝

水经冷凝水泵排出，它可作工业水回用。U形管的作用是动态密封。

1. 有机硅高浓度废水隔油后进入集水池，加入 5%石灰进行固化，增强污泥压滤的透水性；
2. 利用污泥泵泵入压滤机进行固液分离，固液分离后滤渣的含水率为 75%；
3. 分别收集滤渣和滤下液，滤下液投加絮凝剂PAC（聚合氯化铝，安徽合肥益民化工有限责任公司）150mg/L和助凝剂PAM（聚丙烯酰胺，深圳市双菱实业有限公司）3mg/L，使得废水中仍没有去除的、并能形成可沉降絮体的污染物质、金属阳离子和没有隔除彻底的少量的硅油在絮凝剂的作用下得以去除；
4. 滤下液絮凝经泥水分离后的上清液排入集水池，此时的 pH 值约为 12.0，再由泵泵入高浓废水处理专用设备连续蒸发冷凝器，在此系统中可挥发性污染物和废水以气体的形式从废水中分离出来，使得高浓度废水中所有的盐类得以完全去除，废水中的盐类大部分为氯化钠，含量约为 80kg/t，还有少量氯化钙和氯化镁等，含量约为 7kg/t。由于生产工艺的差别，水中含盐量会有变化；
5. 经上述处理的高浓度废水，再采用“厌氧 + 生物接触氧化”为主体的工艺流程（其工艺流程：经过蒸发冷凝系统的废水进入生化处理系统，先于厌氧池中在厌氧微生物的新陈代谢作用下去除部分污染物，同时将难降解的大分子的有机物转换为小分子易降解的有机物的，而后经由好氧池进行好氧处理，利用好氧菌群的降解，去除废水中的剩余污染物质。为保证处理效率，厌氧池池内设有搅拌系统，好氧池内设有鼓风曝气器系统。生化池出水进入沉淀池进行泥水分离，上清液达标排放），确保系统出水水质达到三级标准排放，见表 1。

表 1

COD _{Cr} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	CH ₃ Cl (mg/L)	pH	Cu ²⁺ (mg/L)	Zn ²⁺ (mg/L)	SS (mg/L)	石油 (mg/L)
310	23	6.5	7.9	--	0.9	130	8

实施例 2:

某有机硅公司的高浓度有机硅废水各档废水日排放总量 1500 吨，最高 COD_{Cr} 27500mg/L，按图 1 工艺流程进行处理，所用连续蒸发冷凝器结构参见图 2（工作流程同实施例 1）。

1. 有机硅高浓度废水隔油后进入集水池，加入 6.1%石灰进行固化，增强污泥压滤的透水性；
2. 利用污泥泵泵入压滤机进行固液分离，固液分离后滤渣的含水率为 78%；
3. 分别收集滤渣和滤下液，滤下液投加絮凝剂 PAC（聚合氯化铝）180mg/L 和助凝剂 PAM（聚丙烯酰胺）1.8mg/L，使得废水中仍没有去除的、并能形成可沉降絮体的污染物质、金属阳离子和没有隔除彻底的少量的硅油在絮凝剂的作用下得以去除；
4. 滤下液絮凝经泥水分离后的上清液排入集水池，此时的 pH 值约为 12.0，再由泵泵入高浓废水处理专用设备连续蒸发冷凝器，在此系统中可挥发性污染物和废水以气体的形式从废水中分离出来，使得高浓度废水中所有的盐类得以完全去除，废水中的盐类大部分为氯化钠，含量约为 73kg/t，还有少量氯化钙和氯化镁等，含量约为 5.1kg/t。由于生产工艺的差别，水中含盐量会有变化；
5. 经上述处理的高浓度废水，再采用“厌氧 + 生物接触氧化”为主体的工艺流程（经过蒸发冷凝系统的废水进入生化处理系统，先于厌氧池

中在厌氧微生物的新陈代谢作用下去除部分污染物，同时将难降解的大分子的有机物转换为小分子易降解的有机物的，而后经由好氧池进行好氧处理，利用好氧菌群的降解，去除废水中的剩余污染物质。为保证处理效率，厌氧池池内设有搅拌系统，好氧池内设有鼓风曝气器系统。生化池出水进入沉淀池进行泥水分离，上清液达标排放)，确保系统出水水质达到三级标准标排放，见表 2。

表 2

CODcr (mg/L)	BOD₅ (mg/L)	CH₃Cl (mg/L)	pH	Cu²⁺ (mg/L)	Zn²⁺ (mg/L)	SS (mg/L)	石油 (mg/L)
430	31	5	7.2	0.7	1.4	107	12

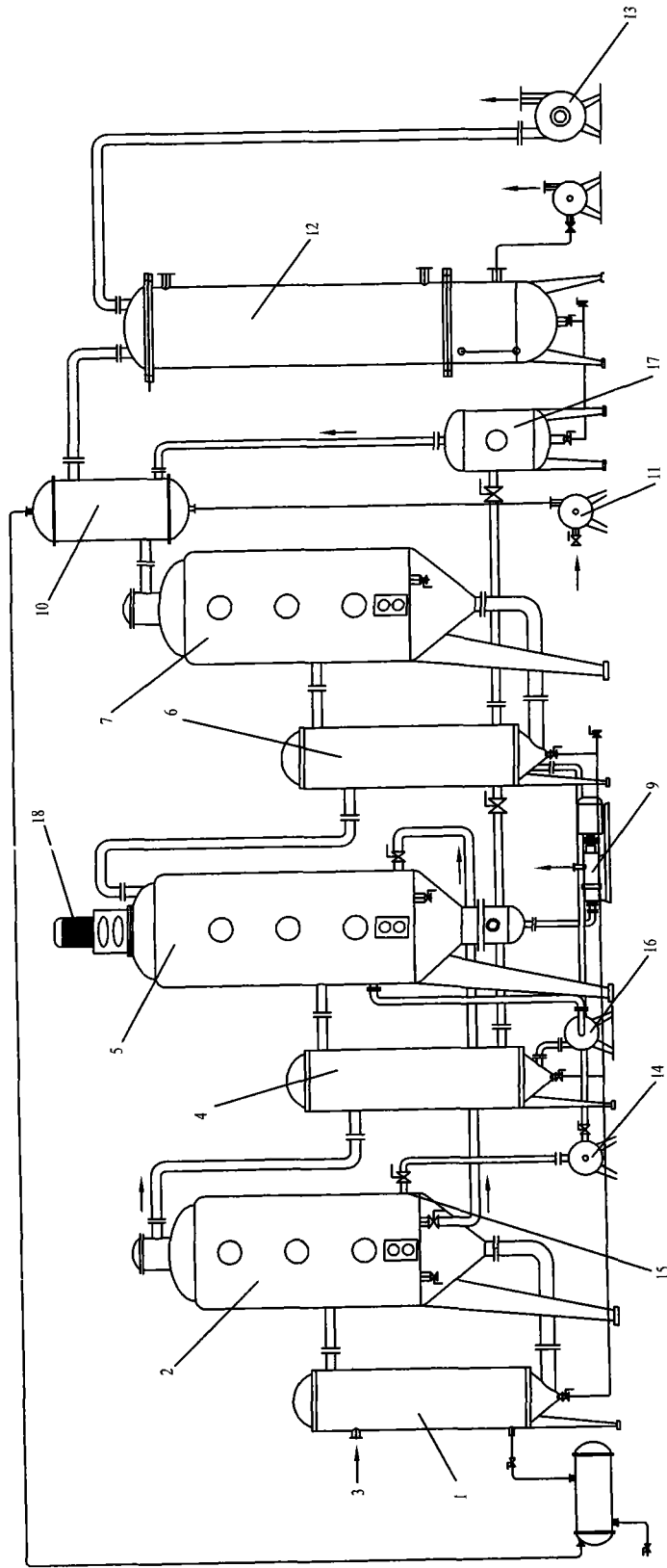


图1

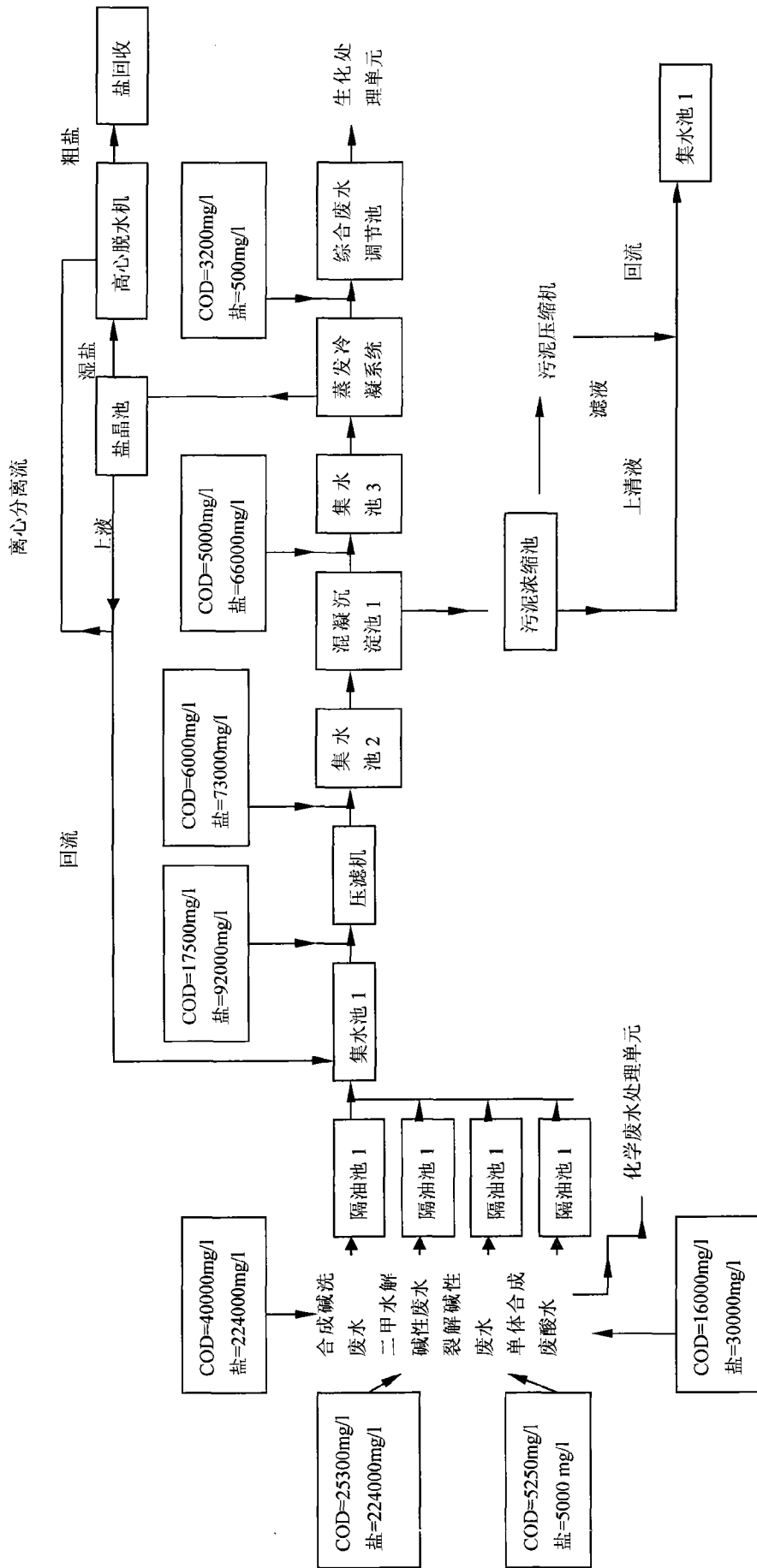


图 2