



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103663842 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201210328202. X

WO 2009035642 A1, 2009. 03. 19,

(22) 申请日 2012. 09. 06

CN 101723540 A, 2010. 06. 09,

CN 101985379 A, 2011. 03. 16,

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

审查员 李美兰

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

(72) 发明人 赵桂瑜 马兰兰 孙杰 赵璞
王道泉

(74) 专利代理机构 北京卫平智业专利代理事务
所(普通合伙) 11392

代理人 符彦慈 杨静

(51) Int. Cl.

C02F 9/14(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102452763 A, 2012. 05. 16,

US 20060283812 A1, 2006. 12. 21,

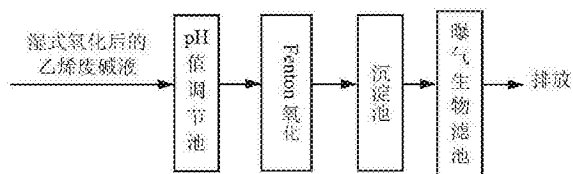
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种乙烯废碱液的深度处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种乙烯废碱液的深度处理方法,尤其涉及一种经湿式氧化预处理后的乙烯废碱液的深度处理方法。采用 Fenton 氧化-曝气生物滤池(BAF)工艺对经湿式氧化预处理后的乙烯废碱液进行深度处理,经上述处理后,出水 COD<200mg/L,色度<1,出水无色无味,清澈透明,实现了乙烯废碱液的深度处理。该处理方法操作简便,运行稳定, COD 去除效率高,脱色效果好,可直接排放至城市污水处理厂、受纳水体或者并入其它处理系统。



1. 一种乙烯废碱液的深度处理方法,包括以下步骤:

(1)Fenton 氧化:调节经湿式氧化预处理后的乙烯废碱液的 pH 值在 3.0 ~ 4.0 之间;然后在 Fenton 试剂的作用下,进行氧化反应;

(2) 沉淀:经 Fenton 氧化处理后的乙烯废碱液进入沉淀池,向经 Fenton 氧化处理后的乙烯废碱液中加入碱,调节 pH 值在 8.5 ~ 9.5 之间,进行沉淀处理;

(3) 曝气生物滤池:沉淀池的出水进入曝气生物滤池,进行好氧生化处理,经处理后,出水可进入下一级处理;

经湿式氧化预处理后的乙烯废碱液的组成情况如下

检测项目	色度	SO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 总量 (mg/L)	总溶解性 固体 (mg/L)	COD (mg/L)	pH值
	100~ 200	7000~12000	30000~ 50000	3500~ 5000	>12

在步骤(1)中,首先,向经湿式氧化预处理后的乙烯废碱液中加入酸,调节 pH 值在 3.0 ~ 4.0 之间,所述酸为硫酸;其次,将废水升温至 30 ~ 40℃,依次加入硫酸亚铁和过氧化氢,机械搅拌 2 ~ 4h,使反应完全;其中, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 的摩尔比在 8 ~ 15 之间, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ 的质量比在 2.5 ~ 4.0 之间。

2. 根据权利要求 1 所述的乙烯废碱液的深度处理方法,其特征在于,在步骤(2)中,所述加入碱为氢氧化钠。

3. 根据权利要求 1 所述的乙烯废碱液的深度处理方法,其特征在于,在步骤(3)中,曝气生物滤池中的填料为无机填料或有机高分子填料,所述无机填料为生物页岩陶粒、沸石或膨胀硅铝酸盐,所述有机高分子填料为聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯或聚氨酯材料;在曝气生物滤池中,投加一定量的营养盐,其中,氮源为氯化铵,磷酸盐为磷酸二氢钾或磷酸二氢钠,所述氯化铵和磷酸盐的加入量为:生化进水 COD:N:P 的质量比为 100:5:1;同时,添加适量的微量元素,包括:氯化铁 10 ~ 30mg/L、硫酸镁 10 ~ 50mg/L、硫酸锌 1 ~ 3mg/L、氯化钴 0.1 ~ 0.5mg/L、氯化锰 0.1 ~ 0.3mg/L 和碘化钾 0.1 ~ 0.2mg/L;好氧生化处理的条件为:水力停留时间 24 ~ 48h,污泥浓度 5 ~ 10g/L,溶解氧浓度 4 ~ 6mg/L,温度 18 ~ 35℃,pH 值 7.0 ~ 9.0。

一种乙烯废碱液的深度处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种乙烯废碱液的深度处理方法,尤其涉及一种经湿式氧化预处理后的乙烯废碱液的深度处理方法。

背景技术

[0002] 乙烯废碱液是乙烯生产过程中产生的酸性气体经碱洗处理后形成的废液。其特征是:具有强碱性、含有浓度很高的硫化物和黄油等有机物、有毒、呈恶臭且色深,是典型的高浓度难降解有机废水。

[0003] 对于乙烯废碱液的预处理,目前普遍采用湿式氧化工艺。包括高温高压湿式氧化工艺和低温低压湿式氧化工艺。鉴于高温高压湿式氧化工艺的投资和运行费用都比较高,目前普遍采用低温低压湿式氧化工艺。乙烯废碱液经过湿式氧化预处理后,其水质情况如表 1 所示。

[0004] 表 1 经湿式氧化预处理后的乙烯废碱液的组成情况

[0005]

检测项目	色度	SO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 总量 (mg/L)	总溶解性 固体 (mg/L)	COD (mg/L)	pH值
	100~ 200	7000~12000	30000~ 50000	3500~ 5000	>12

[0006] 可以看出,乙烯废碱液经湿式氧化预处理后,出水仍然具有色度深、碱性强、高盐、高 COD 的特征。目前大多数企业将经过湿式氧化预处理后的乙烯废碱液与其它污水混合处理,处理方式以活性污泥法、接触氧化法等生化处理为主。

[0007] 在乙烯废碱液与其它污水混合处理的过程中存在如下问题:(1) 乙烯废碱液中盐含量很高,处理后的出水无法回用。(2) 由于乙烯废碱液中有有机污染物和无机盐(主要是硫酸盐)的含量很高,常对下游污水处理场造成冲击,导致处理效果恶化,造成外排水超标。(3) 乙烯废碱液的色度对出水的表观颜色有很大影响。

[0008] 现有技术中,中国专利 CN101693579A 公开了一种高浓度碱渣废水的处理方法,其方法是对经过缓和湿式氧化预处理后的炼油碱渣出水,采用微电解-混凝-酸化水解-好氧生化-沉淀-消毒工艺进行处理,出水可直接排放至城市污水管网、受纳水体或者并入其它系统处理,也可以满足回用标准。

[0009] 中国专利 CN200710150191.X 公开了一种碱渣处理方法,采用预处理系统与生物处理系统共同处理碱渣废水与废气,预处理主要是分离、回收有效组分,经预处理后的碱渣进入生化处理系统进行生化处理,出水 COD 浓度 <1000mg/L,硫化物 <20mg/L。废气经生物净化塔净化后,恶臭基本得到去除。

[0010] 中国专利 CN101108764A 公开了一种石化企业高浓度碱渣废水生物预处理工艺,

该工艺应用传统活性污泥法对高浓度炼油碱渣进行调质、曝气、沉淀,采用特效微生物和生物强化剂提高生化处理效率,实现出水 COD<1000mg/L。

[0011] 上述三项专利技术均是针对炼油废碱液提出的,其中专利 CN101693579A 尤其适用于经湿式氧化预处理后的炼油废碱液的深度处理,专利 CN200710150191.X 和 CN101108764A 通过高效的生物处理技术,显著降低炼油废碱液中 COD 的含量,为后续处理奠定了基础。另外,废碱液采用上述专利技术处理后,出水的色度仍然较高。

[0012] 由此可见,目前尚未形成有效的处理工艺,能够显著降低该废水的有机污染物含量和色度,进而减轻后续处理的负荷和难度,提高出水水质。

发明内容

[0013] 本发明公开了一种乙烯废碱液的深度处理方法,旨在提供一种能够显著降低乙烯废碱液中有机污染物含量和色度的处理方法。采用 Fenton 氧化-曝气生物滤池(BAF)工艺对经湿式氧化预处理后的乙烯废碱液进行深度处理,出水 COD<200mg/L,色度<1,可直接排放至城市污水处理厂、受纳水体或者并入其它处理系统。

[0014] 本发明是采用如下技术方案实现的:

[0015] 一种乙烯废碱液的深度处理方法,该方法依次包括以下步骤:

[0016] (1)Fenton 氧化:调节经湿式氧化预处理后的乙烯废碱液的 pH 值在 3.0~4.0 之间。然后在 Fenton 试剂的作用下,进行氧化反应,乙烯废碱液中的大部分有机物被彻底氧化分解,另一部分难降解有机物被氧化为分子量较小的有机物。

[0017] (2)沉淀:经 Fenton 氧化处理后的乙烯废碱液进入沉淀池,向经 Fenton 氧化处理后的乙烯废碱液中加入碱,调节 pH 值在 8.5~9.5 之间,进行沉淀处理,实现固液分离。

[0018] (3)曝气生物滤池(BAF):沉淀池的出水进入曝气生物滤池,进行好氧生化处理。在好氧微生物的作用下,乙烯废碱液中的有机物进一步被降解。经曝气生物滤池处理后,出水无色无味,清澈透明,COD<200mg/L,色度<1,该出水可进入下一级处理,如城市污水处理厂,受纳水体或者并入其它处理系统。

[0019] 具体实施时,在步骤(1)中,首先,向经湿式氧化预处理后的乙烯废碱液中加入酸,调节 pH 值在 3.0~4.0 之间,所述酸为硫酸。其次,将废水升温至 30~40℃,依次加入硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和过氧化氢(H_2O_2),机械搅拌 2~4h,使反应完全;其中, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 的摩尔比在 8~15 之间, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ 的质量比在 2.5~4.0 之间。

[0020] 具体实施时,在步骤(2),向经过 Fenton 氧化处理后的乙烯废碱液中加入碱,调节 pH 值在 8.5~9.5 之间,进行沉淀处理,实现固液分离。所述碱为氢氧化钠。

[0021] 具体实施时,在步骤(3),对经过 Fenton 氧化后的乙烯废碱液进行好氧生化处理。好氧生化反应器采用曝气生物滤池(BAF)。曝气生物滤池中的填料可以选用无机填料如:生物页岩陶粒、沸石、膨胀硅铝酸盐等,也可以选用有机高分子填料如:聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚氨酯材料等。在曝气生物滤池中,投加一定量的营养盐,其中,营养盐氮源选自氯化铵,磷酸盐选自磷酸二氢钾或磷酸二氢钠,所述氯化铵和磷酸盐的加入量为:生化进水 COD:N:P 的质量比为 100:5:1。同时,添加适量的微量元素,包括:氯化铁(10~30mg/L)、硫酸镁(10~50mg/L)、硫酸锌(1~3mg/L)、氯化钴(0.1~0.5mg/L)、氯化锰(0.1~0.3mg/L)和碘化钾(0.1~0.2mg/L)。在步骤 3 中,好氧生化处理的条件为:水力停留时间

24 ~ 48h, 污泥浓度 5 ~ 10g/L, 溶解氧浓度 4 ~ 6mg/L, 温度 18 ~ 35℃, pH 值 7.0 ~ 9.0。

[0022] 本发明的处理方法, 采用 Fenton 氧化 - 曝气生物滤池 (BAF) 工艺处理经湿式氧化预处理后的乙烯废碱液:

[0023] 1、Fenton 氧化

[0024] 芬顿氧化 (Fenton 氧化) 是以亚铁离子 (Fe^{2+}) 为催化剂, 用过氧化氢 (H_2O_2) 进行化学氧化的废水处理方法。它能生成氧化能力很强的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 将大多数有机物氧化降解, 是处理高浓度、难降解有机废水的重要方法。废水经 Fenton 氧化处理后, 其中的部分有机污染物彻底氧化成二氧化碳、水和矿物盐, 另一部分有机物部分氧化、转化为可生化性较好的中间产物。因此, 经 Fenton 氧化处理后的废水, 色度和 COD 显著降低、可生化性得到改善。

[0025] 一般认为, Fenton 试剂的用量、废水 pH 值和反应时间是影响 Fenton 氧化效率的主要因素, 而实际上, 温度对 Fenton 氧化效率的影响也很大, 其原因在于: (1) 从化学动力学角度看, Fenton 氧化是放热反应, 降低温度有利于向放热反应的方向进行, (2) Fenton 氧化中所采用的氧化剂双氧水在低温下分解较慢, 影响 Fenton 氧化的效率。而适当升高温度, 双氧水在亚铁离子的催化作用下就容易分解产生大量的羟基自由基, 大大提高了 Fenton 氧化的效率。因此, Fenton 氧化应该在适宜的温度条件下进行, 方能达到最佳的处理效果。

[0026] 本发明中, 选择 Fenton 氧化的初始温度在 30 ~ 40℃ 之间, 既提高了 Fenton 氧化的效率, 改善了出水水质, 又减轻了后续生化处理负荷, 有利于乙烯废碱液的深度处理。

[0027] Fenton 氧化结束后, 将会产生一定量的铁盐残渣, 经沉淀处理后, 出水清澈透明, 无色无味, 色度 <1, COD 去除率 >85%。

[0028] 2、曝气生物滤池 (BAF)

[0029] 曝气生物滤池是 20 世纪 90 年代发展起来的一种新型生物处理技术, 它将生物接触氧化与深层过滤结合在一起, 同步发挥生物氧化作用和物理截留作用, 氧转移和利用效率高, 具有较高的处理效率, 出水水质好, 能耐受较高负荷。曝气生物滤池对污染物的去除主要通过两种途径: 一是依靠附着在滤料表面的大量微生物对有机污染物进行降解, 二是利用滤料本身所具有的截留过滤功能, 对游离性的污染物通过物理截留加以去除。

[0030] 在曝气生物滤池中, 作为生物膜载体的滤料是该工艺的核心。滤料影响着微生物的生长、繁殖、脱落和形态, 对污水中的悬浮物起吸附和截留作用, 同时还起到截留污泥, 切割、阻挡气泡, 增加气泡在水体中的停留时间和气液接触表面积, 提高传质效率等多种作用。曝气生物滤池的填料可以选用无机填料如: 生物页岩陶粒、沸石、活性火山岩等, 也可以选用有机填料如: 由玻璃钢、聚氯乙烯、聚丙烯、聚氨酯、维尼纶等做成的管状、束状、网状、蜂窝状填料等。

[0031] 经湿式氧化处理后的乙烯废碱液中, 氮、磷营养元素的含量不足, 因此, 需要在曝气生物滤池中投加一定量的营养盐, 其中, 营养盐氮源选自氯化铵, 磷酸盐选自磷酸二氢钾或磷酸二氢钠, 所述氯化铵和磷酸盐的加入量为: 生化进水 COD:N:P 的质量比为 100:5:1。为了促进微生物的生长, 强化其处理效率, 还需要添加少量铁、镁、锌、钴、锰和钾微量元素, 这是因为: 降解污染物的许多生物酶是依靠各种金属的存在来完成他们的专属催化分解功能的, 金属是辅基酶的活性中心, 水体中如果缺乏这些金属离子, 微生物的生物活性将大幅

降低,甚至失去活性,直接导致废水处理效果下降。

[0032] 经上述处理后,出水无色无味、清澈透明,出水 COD<200mg/L,色度<1。

[0033] 本发明的有益效果:采用 Fenton 氧化-曝气生物滤池(BAF)技术处理湿式氧化预处理后的乙烯废碱液,废水的脱色效果好,COD 去除率高,出水无色无味,清澈透明,COD<200mg/L,色度<1,实现了乙烯废碱液的深度处理。该处理方法操作简便,运行稳定,COD 去除率高,脱色效果好,可直接排放至城市污水处理厂、接纳水体或者并入其它处理系统。

附图说明

[0034] 图 1 为湿式氧化后乙烯废碱液深度处理的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0035] 下面,结合附图和具体实施例,对发明的实施方式作进一步的说明。

[0036] 实施例 1

[0037] 某乙烯车间经湿式氧化预处理后的乙烯废碱液,其水质特征如下,COD :3960mg/L,色度:200,pH 值:12.4,电导:41700us/cm,总溶解性固体:34850mg/L, SO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 总量:14537.2mg/L。处理方法如下:

[0038] (1)首先,向经湿式氧化预处理后的乙烯废碱液中加入酸,调节废水 pH 值至 3.0,所述酸为硫酸;其次,将废水升温至 30℃,依次加入硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和过氧化氢(H_2O_2),机械搅拌 4h,使反应完全;其中, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 的摩尔比为 10.0, H_2O_2 /COD 的质量比为 3.0。

[0039] (2)向经过 Fenton 氧化处理后的乙烯废碱液中加入氢氧化钠溶液,调节 pH 值至 8.5,进行沉淀处理,实现固液分离。

[0040] (3)经沉淀后的出水进入曝气生物滤池,进行好氧生化处理。曝气生物滤池中的填料选用蜂窝状聚氨酯,粒径 2~5cm。在曝气生物滤池中,投加一定量的营养盐,其中,营养盐氮源为氯化铵,磷酸盐为磷酸二氢钾,所述氯化铵和磷酸二氢钾的加入量为:生化进水 COD:N:P 的质量比为 100:5:1。微量元素包括:氯化铁(15mg/L)、硫酸镁(20mg/L)、硫酸锌(2mg/L)、氯化钴(0.2mg/L)、氯化锰(0.1mg/L)和碘化钾(0.1mg/L)。好氧生化处理的条件为:水力停留时间 48h,污泥浓度 5~7g/L,溶解氧浓度 4~6mg/L,温度 18~25℃,pH 值 7.0~8.5。

[0041] 经上述工艺处理后,出水水质情况如表 2 所示。

[0042] 表 2 湿式氧化后的乙烯废碱液处理前后 COD 的变化情况

[0043]

项目	进水	Fenton 氧化	曝气生物滤池
COD(mg/L)	3960	507.0	146.3
色度	200	<1	<1
COD 去除率(%)		87.2	96.3

[0044] 实施例 2

[0045] 某乙烯车间经湿式氧化预处理后的乙烯废碱液,其水质特征如下, COD :3717mg/L, 色度 :150, pH 值 :13.1, 电导 :38300us/cm, 总溶解性固体 :32750mg/L, SO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 总量 :7607.8mg/L。处理方法如下:

[0046] (1) 首先,向经湿式氧化预处理后的乙烯废碱液中加入酸,调节 pH 值至 3.5,所述酸为硫酸。其次,将废水升温至 35℃,依次加入硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和过氧化氢(H_2O_2),机械搅拌 3h,使反应完全;其中, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 的摩尔比为 15.0, H_2O_2 /COD 的质量比为 4.0。

[0047] (2) 向经过 Fenton 氧化处理后的乙烯废碱液中加入氢氧化钠溶液,调节 pH 值为 9.0,进行沉淀处理,实现固液分离。

[0048] (3) 经沉淀后的出水进入曝气生物滤池,进行好氧生化处理。曝气生物滤池中的填料为蜂窝状聚氨酯,粒径 2 ~ 5cm。在曝气生物滤池中,投加一定量的营养盐,其中,营养盐氮源选用氯化铵,磷酸盐选用磷酸二氢钠,所述氯化铵和磷酸二氢钠的加入量为:生化进水 COD:N:P 的质量比为 100:5:1。微量元素包括:氯化铁(15mg/L)、硫酸镁(20mg/L)、硫酸锌(2mg/L)、氯化钴(0.2mg/L)、氯化锰(0.1mg/L)和碘化钾(0.1mg/L)。好氧生化处理的条件为:水力停留时间 24h,污泥浓度 5 ~ 7g/L,溶解氧浓度 4 ~ 6mg/L,温度 20 ~ 30℃,pH 值 7.5 ~ 9.0。

[0049] 经上述工艺处理后,出水水质情况如表 3 所示。

[0050] 表 3 湿式氧化后的乙烯废碱液处理前后 COD 的变化情况

[0051]

项目	进水	Fenton 氧化	曝气生物滤池
COD(mg/L)	3717	370.0	108.5
色度	150	<1	<1
COD 去除率(%)		90.0	97.1

[0052] 实施例 3

[0053] 某乙烯车间经湿式氧化预处理后的乙烯废碱液,其水质特征如下, COD :3474mg/L, 色度 :100, pH 值 :13.4, 电导 :37200us/cm, 总溶解性固体 :37550mg/L, SO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 总量 :12186.9mg/L。处理方法如下:

[0054] (1) 首先,向经湿式氧化预处理后的乙烯废碱液中加入酸,调节 pH 值至 4.0,所述酸为硫酸。其次,将废水升温至 40℃,依次加入硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和过氧化氢(H_2O_2),机械搅拌 2h,使反应完全;其中, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 的摩尔比为 10.0, H_2O_2 /COD 的质量比为 2.5。

[0055] (2) 向经过 Fenton 氧化处理后的乙烯废碱液中加入氢氧化钠溶液,调节 pH 值为 9.5,进行沉淀处理,实现固液分离。

[0056] (3) 经沉淀后的出水进入曝气生物滤池,进行好氧生化处理。曝气生物滤池中的填料为蜂窝状聚氨酯,粒径 2 ~ 5cm。在曝气生物滤池中,投加一定量的营养盐,其中,氮源选用氯化铵,磷酸盐选用磷酸二氢钾,所述氯化铵和磷酸二氢钾的加入量为:生化进水 COD:N:P 的质量比为 100:5:1。微量元素包括:氯化铁(15mg/L)、硫酸镁(20mg/L)、硫酸锌(2mg/L)、氯化钴(0.2mg/L)、氯化锰(0.1mg/L)、碘化钾(0.1mg/L)。好氧生化处理的条件为:水力停留时间 36h,污泥浓度 5 ~ 7g/L,溶解氧浓度 4 ~ 6mg/L,温度 25 ~ 35℃,pH 值 7.0 ~

8.5。

[0057] 经上述工艺处理后,出水水质情况如表4所示。

[0058] 表4 湿式氧化后的乙烯废碱液处理前后 COD 的变化情况

[0059]

项目	进水	Fenton 氧化	曝气生物滤池
COD(mg/L)	3474	489.8	170.3
色度	100	<1	<1
COD 去除率(%)		85.9	95.1

[0060] 以上所述仅为本发明的较佳可行实施例,并非因此局限本发明的专利范围,故凡是运用本发明说明书及附图内容所作的等效结构变化,均包含于本发明的保护范围。

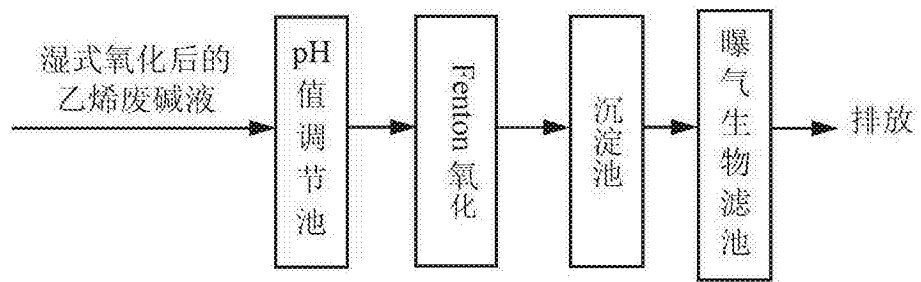


图 1