



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114455750 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 10

(21) 申请号 202210229648.0

C02F 1/52 (2006.01)

(22) 申请日 2022.03.10

C02F 1/44 (2006.01)

C02F 5/02 (2006.01)

(71) 申请人 河北奥思德环保科技有限公司

地址 050035 河北省石家庄市高新区长江大道315号创新大厦20楼A区

(72) 发明人 赵少欣 吴海鸥 纪运广 李洪涛 杨玉淮 张少兵

(74) 专利代理机构 北京中济纬天专利代理有限公司 11429

专利代理师 尹耀闯

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 1/66 (2006.01)

C02F 1/56 (2006.01)

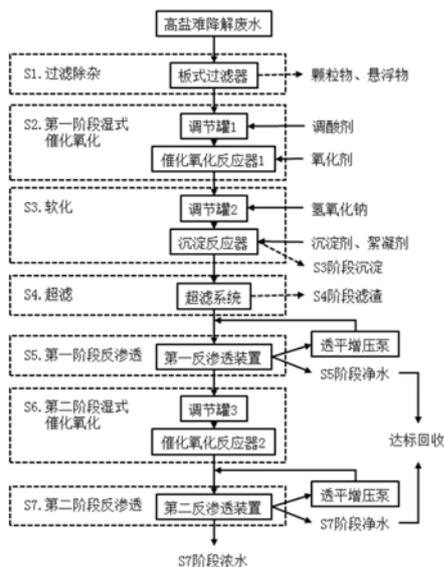
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种用于高盐难降解废水处理的方法及系统

(57) 摘要

本发明提供一种用于高盐难降解废水处理的方法及系统,涉及废水处理技术领域。该发明用于将高盐难降解废水处理成可回收使用的水,包括过滤除杂、第一阶段湿式催化氧化、软化、超滤、第一阶段反渗透、第二阶段湿式催化氧化、第二阶段反渗透、后处理等步骤。本发明通过LDO高级氧化技术高效降解有机污染物,且不产生二次污染,有效解决常规氧化技术产生二次污染,且运行不稳定的问题,并且本方法通过能量回收装置,回收系统动能,降低能耗,有效解决一般反渗透系统能耗高的问题。



1. 一种用于高盐难降解废水处理的方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1. 过滤除杂,将待处理废水中的颗粒物、悬浮物滤除,得到S1阶段废水;

S2. 第一阶段湿式催化氧化,将S1阶段废水送入第一套LDO高级氧化系统,经调酸处理、高温氧化处理后,得到S2阶段废水;

S3. 软化,将S2阶段废水送入沉淀除硬度系统,经调pH处理、沉淀反应处理、絮凝处理后,得到S3沉淀物和S3阶段清液;

S4. 超滤,将S3阶段清液送入超滤系统,通过超滤膜的超滤,得到S4阶段滤渣和S4阶段清液;

S5. 第一阶段反渗透,将S4阶段清液泵入第一反渗透装置,通过反渗透膜的反渗透过滤,得到S5阶段浓水和S5阶段净水;

S6. 第二阶段湿式催化氧化,将S5阶段浓水送入第二套LDO高级氧化系统,经调酸处理、高温氧化处理后,得到S6阶段废水;

S7. 第二阶段反渗透,将S6阶段废水泵入第二反渗透装置,通过反渗透膜的反渗透过滤,得到S7阶段浓水和S7阶段净水,

S8. 后处理,将S7阶段净水与S5阶段净水汇合为整个系统最终产水,整体产水率 $>90\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种用于高盐难降解废水处理的方法,其特征在于,

所述步骤S2中的第一阶段湿式催化氧化与步骤S6中的第二阶段湿式催化氧化的设备和处理过程相同;

所述调酸处理采用的调酸剂为一元酸、二元酸、三元酸的任何一种或多种组合,S1阶段废水与S5阶段浓水调酸处理后的pH小于6.0;

所述高温氧化处理采用的氧化剂为过氧化氢、过氧乙酸、过氧化钙、过氧化镁、过氧化锌中的任一种或多种相组合,氧化剂的加入量与S1阶段废水的质量比或与S5阶段浓水的质量比为1:500~1:10000;

所述高温氧化处理的温度为120~250°C,所述高温氧化处理的反应时间为5~60min;

所述S2阶段废水与S6阶段废水的COD小于50mg/L。

3. 根据权利要求1所述的一种用于高盐难降解废水处理的方法,其特征在于,

所述步骤S3的过程具体为:

调pH处理,采用氢氧化钠将S2阶段废水的pH调节到8.0以上;

沉淀反应处理,沉淀反应采用的沉淀剂为纯碱、生石灰、石灰乳的任何一种或多种组合,所述沉淀剂的加入量与S2阶段废水的质量比为1:500~1:5000,曝气时间为5~30min;

絮凝处理,向沉淀反应后的体系中加入聚丙烯酰胺类絮凝剂进行絮凝沉淀,得到的S3沉淀物为难溶性或微溶性的碳酸盐、氢氧化物。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的一种用于高盐难降解废水处理的方法,其特征在于,

所述步骤S5中的第一反渗透装置与步骤S7中的第二反渗透装置的设备和处理过程相同;

所述第一反渗透装置与第二反渗透装置的反渗透系统压力均大于70bar。

5. 根据权利要求4所述的一种用于高盐难降解废水处理的方法,其特征在于,所述第一反渗透装置与第二反渗透装置中设置有透平增压泵进行能量回收。

6. 一种用于高盐难降解废水处理的系统,其特征在于,
包括依次连接的板式过滤器、第一套LDO高级氧化系统、软化系统、超滤系统、第一反渗透装置、第二套LDO高级氧化系统、第二反渗透装置。

7. 根据权利要求6所述的一种用于高盐难降解废水处理的系统,其特征在于:
所述第一套LDO高级氧化系统与第二套LDO高级氧化系统相同,第一套LDO高级氧化系统、第二套LDO高级氧化系统内部分别设置有调节罐和催化氧化反应器,通过在催化氧化反应器内部对废水进行催化氧化处理。

8. 根据权利要求6所述的一种用于高盐难降解废水处理的系统,其特征在于:
所述第一反渗透装置与第二反渗透装置相同,第一反渗透装置、第二反渗透装置分别与透平增压泵相连通。

一种用于高盐难降解废水处理的方法及系统

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理技术领域,具体为一种用于高盐难降解废水处理的方法及系统。

背景技术

[0002] 现阶段高盐难降解废水处理主要使用的技术有高级氧化+膜浓缩或者高级氧化+蒸发结晶的组合技术处理,高级氧化技术常使用的是芬顿氧化,芬顿氧化过程中,会使用硫酸亚铁作为絮凝剂,絮凝会产生大量“铁泥”沉淀,由于沉淀含有大量的污染物,一般做危废处置,成本高。

[0003] 现阶段高盐废水的膜浓缩常用反渗透+纳滤+电渗析的组合应用,来实现废水的资源化利用,但常规的反渗透等技术,能耗高,吨水处置费用太高,而使用蒸发技术时,蒸发过程中产生的母液,污染物含量很高,后续处理也是一大难题。因此,在高盐难降解废水处理过程中,如何降低能耗、如何高效率地对废水进行回收利用,成为亟待解决的技术问题。

发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种用于高盐难降解废水处理的方法及系统,解决了现有常用技术存在着二次污染和能耗高的问题。

[0005] 为实现以上目的,本发明提供了一种用于高盐难降解废水处理的方法,通过以下技术方案予以实现:

[0006] 一种用于高盐难降解废水处理的方法,包括以下步骤:

[0007] S1. 过滤除杂,将待处理废水中的颗粒物、悬浮物滤除,得到S1阶段废水;

[0008] S2. 第一阶段湿式催化氧化,将S1阶段废水送入第一套LDO高级氧化系统,经调酸处理、高温氧化处理后,得到S2阶段废水;

[0009] S3. 软化,将S2阶段废水送入沉淀除硬度系统,经调pH处理、沉淀反应处理、絮凝处理后,得到S3沉淀物和S3阶段清液;

[0010] S4. 超滤,将S3阶段清液送入超滤系统,通过超滤膜的超滤,得到S4阶段滤渣和S4阶段清液;

[0011] S5. 第一阶段反渗透,将S4阶段清液泵入第一反渗透装置,通过反渗透膜的反渗透过滤,得到S5阶段浓水和S5阶段净水;

[0012] S6. 第二阶段湿式催化氧化,将S5阶段浓水送入第二套LDO高级氧化系统,经调酸处理、高温氧化处理后,得到S6阶段废水;

[0013] S7. 第二阶段反渗透,将S6阶段废水泵入第二反渗透装置,通过反渗透膜的反渗透过滤,得到S7阶段浓水和S7阶段净水,

[0014] S8. 后处理,将S7阶段净水与S5阶段净水汇合为整个系统最终产水,整体产水率>90%。

[0015] 本发明的进一步改进在于:

[0016] 所述步骤S2中的第一阶段湿式催化氧化与步骤S6中的第二阶段湿式催化氧化的设备和处理过程相同；

[0017] 所述调酸处理采用的调酸剂为一元酸、二元酸、三元酸的任何一种或多种组合，S1阶段废水与S5阶段浓水调酸处理后的pH小于6.0；

[0018] 所述高温氧化处理采用的氧化剂为过氧化氢、过氧乙酸、过氧化钙、过氧化镁、过氧化锌中的任一种或多种相组合，氧化剂的加入量与S1阶段废水的质量比或与S5阶段浓水的质量比为1:500~1:10000；

[0019] 所述高温氧化处理的温度为120~250℃，所述高温氧化处理的反应时间为5~60min；

[0020] 所述S2阶段废水与S6阶段废水的COD小于50mg/L。

[0021] 本发明的进一步改进在于：

[0022] 所述步骤S3的过程具体为：

[0023] 调pH处理，采用氢氧化钠将S2阶段废水的pH调节到8.0以上；

[0024] 沉淀反应处理，沉淀反应采用的沉淀剂为纯碱、生石灰、石灰乳的任何一种或多种组合，所述沉淀剂的加入量与S2阶段废水的质量比为1:500~1:5000，曝气时间为5~30min；

[0025] 絮凝处理，向沉淀反应后的体系中加入聚丙烯酰胺类絮凝剂进行絮凝沉淀，得到的S3沉淀物为难溶性或微溶性的碳酸盐、氢氧化物。

[0026] 本发明的进一步改进在于：

[0027] 所述步骤S5中的第一反渗透装置与步骤S7中的第二反渗透装置的设备和处理过程相同；

[0028] 所述第一反渗透装置与第二反渗透装置的反渗透系统压力均大于70bar。

[0029] 本发明的进一步改进在于：

[0030] 所述第一反渗透装置与第二反渗透装置中设置有透平增压泵进行能量回收。

[0031] 进一步地，为实现以上目的，本发明提供了一种用于高盐难降解废水处理的系统，通过以下技术方案予以实现：

[0032] 一种用于高盐难降解废水处理的系统，

[0033] 包括依次连接的过滤除杂装置、第一套LD0高级氧化系统、软化系统、超滤系统、第一反渗透装置、第二套LD0高级氧化系统、第二反渗透装置。

[0034] 本发明的进一步改进在于：

[0035] 所述第一套LD0高级氧化系统与第二套LD0高级氧化系统相同，第一套LD0高级氧化系统、第二套LD0高级氧化系统内部分别设置有调节罐和催化氧化反应器，通过在催化氧化反应器内部对废水进行催化氧化处理。

[0036] 本发明的进一步改进在于：

[0037] 所述第一反渗透装置与第二反渗透装置相同，第一反渗透装置、第二反渗透装置分别与透平增压泵相连通。

[0038] 本发明提供了一种用于高盐难降解废水处理的方法及系统。具备以下有益效果：

[0039] 本发明通过采用LD0高级氧化技术，是湿式催化氧化技术的一种，使用过程中不添加硫酸亚铁，不产生“铁泥”，无二次污染，在一定的压力和温度下，在氧化剂的作用下，产生

羟基自由基从而氧化分解废水中的有机物,该技术能够根据进水水质的不同,通过调节氧化剂的加量多少,来控制出水水质,能将废水COD降至50mg/L以下,甚至更低,这样进入反渗透膜内的废水中有机物含量低,延长反渗透膜的使用时间,更加高效、节能,并提高产水率。

[0040] 本发明通过软化工艺,经过第一套LDO高级氧化系统氧化后的废水进行软化除硬,加入NaOH调节pH,再加入纯碱、生石灰、石灰乳等进行化学沉淀,经化学沉淀去除高含盐工业废水中的Ca²⁺、Mg²⁺及其他高价离子等,使这些离子生成难溶性和微溶性的碳酸盐或氢氧化物而从高盐废水中脱除,在絮凝剂的作用下进行沉淀,这类离子浓度下降到50mg/L以下。

[0041] 本发明通过超滤工艺,超滤系统对废水进行超滤处理,超滤过程是以膜两侧的压力差为动力,以机械筛分原理为基础的一种溶液分离过程。超滤系统中的超滤膜用于溶液中大分子级别物质的分离,超滤膜的分离孔径较小,几乎可以截流溶液中的所有细菌、病毒以及胶体微粒、蛋白质、大分子有机物等。

[0042] 本发明通过反渗透系统,利用高效的膜分离技术,其内部反渗透膜的膜孔径非常小,能够有效地去除水中的溶解盐类、胶体、微生物、有机物等,去除率高达97-98%,过滤后所产净水达到工厂回用标准后回用。在反渗透装置上以透平增压泵配合高压水泵使用,该透平增压泵经过优化设计,能高效率的回收能量,即通过透平与泵叶轮之间的中心轴,将透平侧液体的能量回收传递到泵侧,对泵侧的液体实现加压的功能,实现了能量回收的目的(能量回收效率30%以上),大大降低了反渗透处理的能耗,整体系统能耗降低10%左右,有效节约资源。其中,两段反渗透装置中间,添加了一套LDO高级氧化系统,用以降低第一段反渗透浓水的COD,提高第二套反渗透膜的使用时间和产水率,所述反渗透系统对废水进行过滤后,产水可达标(GBT19923-2005)回用,两阶段反渗透单元产水率可达到90%以上。

[0043] 本发明通过LDO高级氧化技术高效降解有机污染物,且不产生二次污染,有效解决常规氧化技术产生二次污染,且运行不稳定的问题,并且本方法通过能量回收装置,回收系统动能,降低能耗,有效解决一般反渗透系统能耗高的问题,值得大力推广。

附图说明

[0044] 图1为本发明的处理方法流程示意图及处理系统结构示意图。

具体实施方式

[0045] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0046] 一种用于高盐难降解废水处理的方法,包括以下步骤:

[0047] S1. 过滤除杂,将待处理废水中的颗粒物、悬浮物滤除,得到S1阶段废水。本步骤采用板式过滤器,能够高效低去除杂质成分。

[0048] S2. 第一阶段湿式催化氧化,将S1阶段废水送入第一套LDO高级氧化系统,经调酸处理、高温氧化处理后,得到S2阶段废水;本步骤中的第一阶段湿式催化氧化采用调节罐1进行调酸处理,在催化氧化反应器1中进行高温氧化处理。调酸处理采用的调酸剂为一元

酸、二元酸、三元酸的任何一种或多种组合，S1阶段废水调酸处理后的pH小于6.0。高温氧化处理采用的氧化剂为过氧化氢、过氧乙酸、过氧化钙、过氧化镁、过氧化锌中的任一种或多种相组合，氧化剂的加入量与S1阶段废水的质量比为1:500~1:10000。高温氧化处理的温度为120~250℃，高温氧化处理的反应时间为5~60min。S2阶段废水的COD小于50mg/L。

[0049] S3. 软化，将S2阶段废水送入沉淀除硬度系统，经调pH处理、沉淀反应处理、絮凝处理后，得到S3沉淀物和S3阶段清液；本步骤中的调pH处理在调节罐2中进行，在沉淀反应器中进行沉淀反应处理、絮凝处理。本步骤的过程具体为：调pH处理，采用氢氧化钠将S2阶段废水的pH调节到8.0以上；沉淀反应处理，沉淀反应采用的沉淀剂为纯碱、生石灰、石灰乳的任何一种或多种组合，沉淀剂的加入量与S2阶段废水的质量比为1:500~1:5000，曝气时间为5~30min；絮凝处理，向沉淀反应后的体系中加入聚丙烯酰胺类絮凝剂进行絮凝沉淀，得到的S3沉淀物为难溶性或微溶性的碳酸盐、氢氧化物。

[0050] S4. 超滤，将S3阶段清液送入超滤系统，通过超滤膜的超滤，得到S4阶段滤渣和S4阶段清液；S4阶段滤渣进入到其它无害化处理程序。

[0051] S5. 第一阶段反渗透，将S4阶段清液泵入第一反渗透装置，通过反渗透膜的反渗透过滤，得到S5阶段浓水和S5阶段净水；本步骤中采用第一反渗透装置，第一反渗透装置的反渗透系统压力大于70bar。

[0052] S6. 第二阶段湿式催化氧化，将S5阶段浓水送入第二套LDO高级氧化系统，经调酸处理、高温氧化处理后，得到S6阶段废水；本步骤与步骤S2中的第一阶段湿式催化氧化的设备和处理过程相同。S5阶段浓水调酸处理后的pH小于6.0；氧化剂的加入量与S1阶段废水的质量比或与S5阶段浓水的质量比为1:500~1:10000；高温氧化处理的温度为120~250℃，高温氧化处理的反应时间为5~60min；S6阶段废水的COD小于50mg/L。

[0053] S7. 第二阶段反渗透，将S6阶段废水泵入第二反渗透装置，通过反渗透膜的反渗透过滤，得到S7阶段浓水和S7阶段净水，本步骤的第二反渗透装置与步骤S5中的第一反渗透装置的设备和处理过程相同；第二反渗透装置的反渗透系统压力大于70bar。第一反渗透装置与第二反渗透装置中设置有透平增压泵进行能量回收。第一反渗透装置与第二反渗透装置相同，第一反渗透装置、第二反渗透装置分别与透平增压泵相连通。

[0054] S8. 后处理，将S7阶段净水与S5阶段净水汇合为整个系统最终产水，整体产水率>90%。将S7阶段浓水送入专门处理机构或资源回收机构继续进行处理。

[0055] 本发明提供一种用于高盐难降解废水处理的系统，包括依次连接的板式过滤器、第一套LDO高级氧化系统、软化系统、超滤系统、第一反渗透装置、第二套LDO高级氧化系统、第二反渗透装置。第一套LDO高级氧化系统与第二套LDO高级氧化系统相同，第一套LDO高级氧化系统、第二套LDO高级氧化系统内部分别设置有调节罐（即调节罐1和调节罐3）和催化氧化反应器（即催化氧化反应器1和催化氧化反应器2），通过在催化氧化反应器内部对废水进行催化氧化处理。软化系统包括调节罐2和沉淀反应器，在沉淀反应器内进行沉淀反应和絮凝。

[0056] 实施例1：

[0057] 某化工企业有含氯化钠、硫酸钠的高盐废水，总含盐量1%~2%，COD500mg/L左右，水体呈淡黄色。

[0058] S1. 过滤除杂，将该废水通过板式过滤器，过滤掉颗粒物与悬浮物。S2. 将该废水经

过第一阶段湿式催化氧化处理后,COD可降至50mg/L以下甚至10mg/L以下(通过调节氧化剂加量实现),且处理后出水澄清无色。S3.进行软化除硬、絮凝沉淀后, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子含量能降至50mg/L以下。S4.高盐水经过超滤系统初步过滤。S5.第一段反渗透,所产净水达到回用标准回用,经过第一段反渗透浓缩后,浓水COD达到200mg/L左右,进入S6.第二阶段湿式催化氧化,进行处理,将COD降至50mg/L以下,然后进入S7.第二阶段反渗透装置处理,其所产净水与步骤S5产水汇合为整个系统最终产水,整个系统产水率可达到90%以上。

[0059] 实施例2:

[0060] 某焦化企业有含氯化钠的废水,含盐量约2%,COD1800mg/L左右,水体呈橙黄色。

[0061] S1.过滤除杂,将该废水通过板式过滤器,过滤掉颗粒物与悬浮物。S2.将该废水经过第一阶段湿式催化氧化处理后,COD可降至50mg/L以下,且处理后出水基本无色。S3.进行软化除硬、絮凝沉淀后, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子含量能降至50mg/L以下。S4.高盐水经过超滤系统初步过滤。S5.第一段反渗透,所产净水达到回用标准回用,经过第一段反渗透浓缩后,浓水COD达到200mg/L左右,盐含量大于6%,进入S6.第二阶段湿式催化氧化,进行处理,将COD降至50mg/L以下,然后进入S7.第二阶段反渗透装置处理,其所产净水与步骤S5产水汇合为整个系统最终产水,整个系统产水率可达到90%以上。废水经整个系统处理后,所得浓水含盐量高,进入企业原有的蒸发系统,结晶得氯化钠固体盐。

[0062] 实施例3:

[0063] 某企业有含氯化钠的废水,含盐量约1.5%,COD1000mg/L左右,水体呈黄色。

[0064] S1.过滤除杂,将该废水通过板式过滤器,过滤掉颗粒物与悬浮物。S2.将该废水经过第一阶段湿式催化氧化处理后,COD可降至40mg/L左右,且处理后出水澄清无色。S3.进行软化除硬、絮凝沉淀后, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子含量能降至50mg/L以下。S4.高盐水经过超滤系统初步过滤。S5.第一段反渗透,所产净水达到回用标准回用,经过第一段反渗透浓缩后,浓水COD达到200mg/L左右,盐含量在5%左右,进入S6.第二阶段湿式催化氧化,进行处理,COD可降至50mg/L以下,然后进入S7.第二阶段反渗透装置处理,其所产净水与步骤S5产水汇合为整个系统最终产水,整个系统产水率可达到90%以上。

[0065] 在反渗透装置上使用透平增压泵,即通过透平与泵叶轮之间的中心轴,将透平侧液体的能量回收传递到泵侧对泵侧液体实现加压的功能,实现了能量回收的目的,大大降低了反渗透系统的能耗,整体能耗降低10%。

[0066] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。

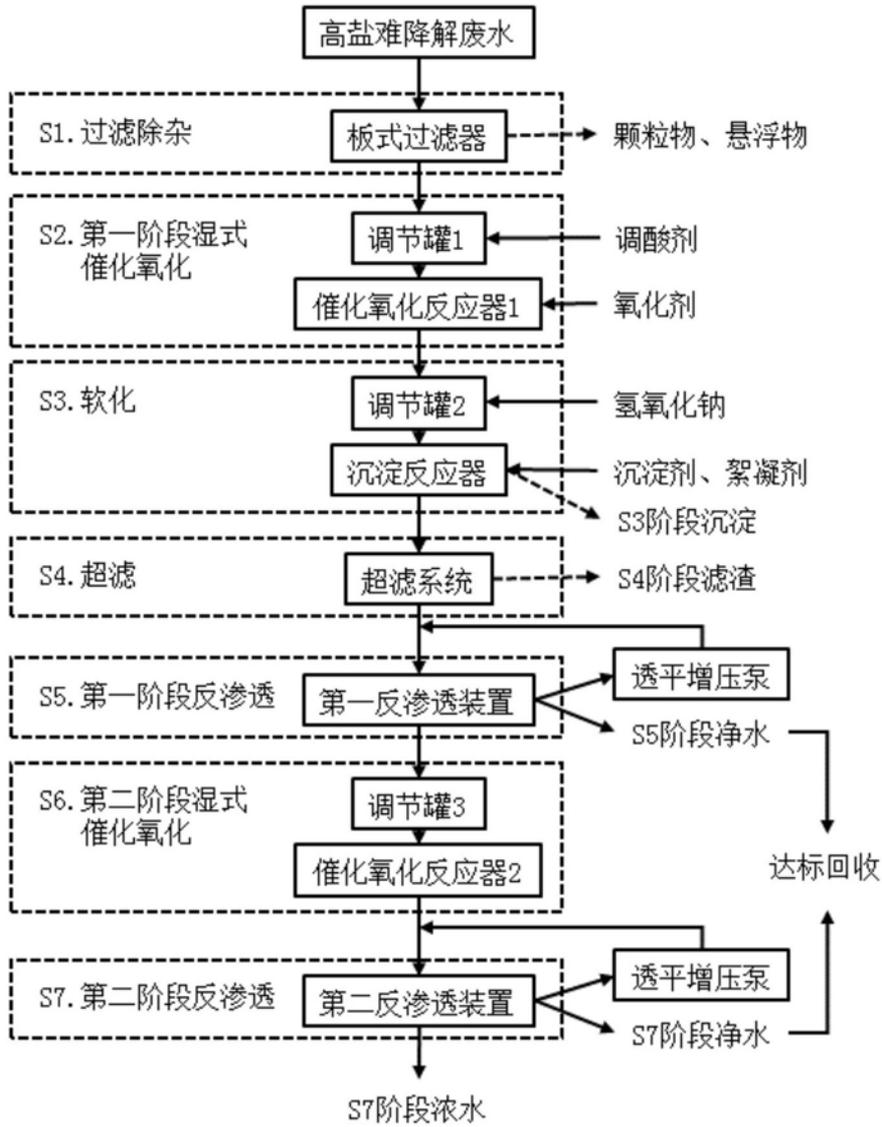


图1