



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113003845 A

(43)申请公布日 2021.06.22

(21)申请号 201911319842.2

C02F 101/20(2006.01)

(22)申请日 2019.12.19

(71)申请人 山东理工大学

地址 255086 山东省淄博市张店区新村西路266号

(72)发明人 李家亮 边立军 庄鲁维 王星 李瑞

(74)专利代理机构 北京卓恒知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 11394

代理人 刘明芳

(51)Int.Cl.

C02F 9/14(2006.01)

C02F 101/10(2006.01)

C02F 101/14(2006.01)

C02F 101/16(2006.01)

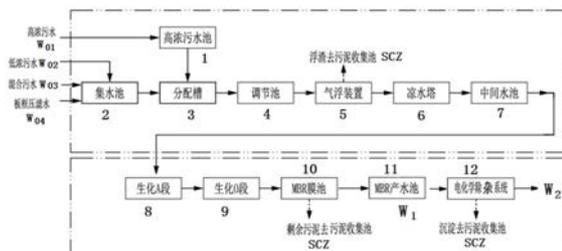
权利要求书5页 说明书24页 附图6页

(54)发明名称

高硫酸盐含量和高COD的污水的零排放处理工艺和系统

(57)摘要

公开了高硫酸盐含量、高COD值的污水的零排放处理方法和系统。该方法包括:(1)生物脱硫:在生物脱硫池中使用硫酸盐还原菌,在厌氧条件下让原污水通过生物还原反应来进行生物脱硫,(B)对污水进行生物化学处理;(C)分离获得净化的污水;和(D)电化学除杂:净化污水在电化学处理池中通过在包括牺牲阳极和惰性阳极的联合阳极与阴极之间施加直流电压进行电化学处理,以便除去氨氮类杂质、无机盐和COD,从而进一步净化的污水。所述方法还包括:(E)化学软化,(F)过滤和分离,(G)反渗透,和(H)纳滤分盐。上述方法能够经济地除去硫酸盐,并且能够充分地除去污水中的氟和硅。



1. 高硫酸盐含量、高COD值的污水的处理方法,该方法包括:

(1) 生物脱硫:在生物脱硫池中使用硫酸盐还原菌,在厌氧条件下让原污水(W_0)通过生物还原反应来进行生物脱硫;和

(2) 任选的厌氧处理:让生物脱硫后的污水在UASB厌氧反应器中进行厌氧处理,获得了脱除一部分硫酸盐的原污水(W_0);然后

(B) 生物化学处理:让原污水(W_0)在生化处理池中进行生物化学处理;

(C) 分离:对于经过生物化学处理的污水进行分离,从而除去淤泥形式的固形物杂质,并获得第一级净化的污水(W_1);和

(D) 电化学除杂:所述第一级净化的污水(W_1)在电化学处理池中或在包括电化学处理池的电化学除杂系统中通过在联合阳极或复合阳极与阴极之间施加直流电压进行电化学处理,以便除去氨氮类杂质、无机盐和COD,从而获得第二级净化的污水(W_2);

其中,在电化学处理池中使用牺牲阳极和惰性阳极作为联合阳极或使用包含牺牲金属和惰性金属的合金材料作为复合阳极,并且在电化学处理池内的污水(W_1)中碱金属氯化物的含量足以使得在上述阳极与阴极之间施加直流电压的情况下在污水(W_1)中能够现场产生含氯的氧化剂;和

其中,采用直流电源在作为电极对的惰性阳极或复合阳极与阴极之间所施加的电压(V_1)足以使得在污水(W_1)中能够现场产生含氯的氧化剂和任选的含氧的氧化剂,同时,采用直流电源在作为电极对的牺牲阳极或复合阳极与阴极之间所施加的电压(V_2)足以使得该牺牲阳极或复合阳极的金属单质失去电子并且以金属阳离子的形式进入污水(W_1)中,这些金属离子在污水中发挥絮凝作用,其中所述电压(V_1)与电压(V_2)相同或不同。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中在电化学处理池内的污水(W_1)中 $\text{NaCl}+\text{KCl}$ 的含量是在600mg/L至70g/L之间,优选在700mg/L至60g/L之间,优选是在800mg/L至50g/L,更优选在850mg/L至40g/L,更优选在900mg/L至30g/L;和/或

在步骤(D)中,在所述第一级净化的污水(W_1)中添加无机碱(例如 Na_2CO_3 和/或 NaOH)以调节污水(W_1)的pH至7.2-13.5,优选在9-13.2范围,更优选在10-13范围,更优选10.5-12.5,更优选11-12,对污水(W_1)进行电化学处理。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述直流电压(V_1)或(V_2)是在5-100V之间,优选在7-70V之间,更优选在10-36V之间;和/或

在阳极和阴极之间的电流密度在10mA/cm²至60mA/cm²之间,优选在12mA/cm²至55mA/cm²之间,更优选在14mA/cm²至50mA/cm²之间;优选,在电化学处理池中使用板状的阳极和板状的阴极。

4. 根据权利要求2所述的方法,其中,在(D)电化学除杂步骤中,在调节电化学处理池内的污水(W_1)的pH的情况下以及在该污水(W_1)中额外地添加或未添加水溶性钙盐和/或水溶性镁盐(优选氯化镁)的情况下:

维持电化学处理池的出水的总硬度高于80mg/L;和/或

污水(W_1)中 Ca^{2+} 与 F^- 的摩尔比是 ≥ 1 ,优选 ≥ 1.5 ,优选 ≥ 2 ,优选 ≥ 2.5 ;和/或

污水(W_1)中 Mg^{2+} 与 SiO_3^{2-} 的摩尔比是 ≥ 1.5 ,优选 ≥ 2 ,优选 ≥ 2.5 ,优选 ≥ 3 ,优选 ≥ 3.5 。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述生物化学处理过程包括先后对污水进行一次或多次的厌氧段的处理和一次或多次的好氧段的处理;

优选,厌氧段的处理 and 好氧段的处理能够各自独立地进行2、3、4或5次;

优选,在好氧段中使用的好氧菌包括大肠杆菌、枯草芽孢杆菌,毕赤酵母、黑曲霉和产黄青霉中的一种或多种,和/或,在厌氧段中使用的厌氧菌是双歧杆菌和/或丁酸梭菌;

优选,在厌氧段和好氧段中均使用异养菌,该异养菌包括根霉和/或青霉,和/或,在厌氧段中使用自养菌,该自养菌包括兼性自养根瘤菌、氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌或真养产碱杆菌。

6. 根据权利要求1-5中任何一项所述的方法,其中在电化学处理池内,污水(W_1)中电解质浓度是在0.02mol/L至0.6mol/L之间,优选0.035mol/L至0.5mol/L,优选0.05mol/L至0.4mol/L,更优选0.06mol/L至0.3mol/L,更优选0.08mol/L至0.2mol/L。

7. 根据权利要求1-5中任何一项所述的方法,其中,当使用牺牲阳极和惰性阳极作为联合阳极时,使用铁或铝或铁铝合金作为牺牲阳极,或,当使用包含牺牲金属和惰性金属的合金材料作为复合阳极时,使用铁钛合金、铝钛合金或铁铝钛合金作为复合阳极;和/或

其中多个阳极和多个阴极在电化学处理池中交替地设置或成对设置,或这些电极在电化学处理池中以2个阳极和1个阴极为一组来设置。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,在电化学处理池中,在阳极和阴极之间放置填料或三维填料;和/或

向电化学处理池内的污水(W_1)中添加助凝剂或絮凝剂,例如聚丙烯酰胺。

9. 根据权利要求1-5中任何一项所述的方法,其中,上述(C)分离步骤是沉淀法分离,过滤分离或膜分离;

优选,上述(C)分离步骤是MBR膜生物反应器分离;更优选,所述MBR池内的MBR膜或MBR膜组件采用抗污染的PVDF中空纤维膜。

10. 根据权利要求1-5中任何一项所述的方法,其中上述方法还包括以下步骤:

(E) 化学软化:第二级净化的污水(W_2)被输送到软化反应器中,通过向污水(W_2)中添加 Na_2CO_3 和/或NaOH来进一步使得污水软化,获得第三级净化的污水(W_3)。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中,上述(E)化学软化步骤不仅包括以下子步骤:

(E1) 化学软化:经过电化学处理后的第二级净化的污水(W_2)被输送到作为化学软化区段的软化反应池中,在检测或不检测污水的硬度的情况下,通过向污水(W_2)中添加无机碱(Na_2CO_3 和/或NaOH)来进一步使得污水软化;

而且还包括下面一个或两个的子步骤:

(E2) 混凝:在混凝区段中,通过向经过化学软化处理后的污水添加混凝剂(例如聚合氯化铝、三氯化铁或聚丙烯酰胺)来促使钙盐和镁盐发生混凝,和/或,(E3) 沉淀:在沉淀区段中,让经过化学软化处理后的污水在沉淀池中进行沉淀;获得第三级净化的污水(W_3);其中,当同时采用以上两个子步骤(E2)和(E3)时,这两个子步骤(E2)和(E3)的先后顺序可以是任何顺序。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中,在(E3)沉淀步骤中,利用高效沉淀池让污水中的钙盐和镁盐进行高效沉淀;从而获得第三级净化的污水(W_3);

优选,所使用的高效沉淀池由反应区和澄清区两部分组成,其中,反应区包括混合反应区和推流反应区,和澄清区包括入口预沉区、斜管沉淀区及浓缩区;优选,在斜管沉淀区中设置斜管填料。

13. 根据权利要求11或12所述的方法,其中在(E)化学软化步骤中,(E1)化学软化以及(E2)混凝和/或(E3)沉淀过程采用包括软化反应区段以及混凝区段和/或沉淀区段的一种集成软化设备,在该集成设备中同时进行软化、混凝、沉降和中和。

14. 根据权利要求11-13中任何一项所述的方法,其中:

在化学软化区段中,向软化反应池内的污水中添加碱(氢氧化钠和/或碳酸钠)来降低污水的硬度(例如,将污水中的硬度降低至4mg/L以下);和/或

在混凝区段中,向污水中添加混凝剂(例如聚合氯化铝、三氯化铁或聚丙烯酰胺),进一步除去污水中的污染物或微细颗粒;和/或

在沉淀区段中,让污水进行沉淀处理,优选,用盐酸(HCl溶液)调节污水的pH至 7 ± 0.5 ;优选的是,在沉淀区段内的污水中添加次氯酸钠,进一步除去氨氮(将氨氮氧化为氮气)。

15. 根据权利要求10-12和权利要求13和14中任何一项所述的方法,其中上述方法还包括以下步骤:

(F) 过滤和分离步骤:对净化的上述污水(W_3)进一步进行过滤和分离,获得第四级净化的污水(W_4)。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中该步骤(F)包括以下的一个或两个的子步骤:(F1) 过滤:使用过滤器让污水进行过滤,通过过滤来分离并去除污水中的悬浮物;和/或,(F2) 超滤:使用超滤器让污水进行超滤,以除去微米级尺寸的悬浮物;当同时使用上述两个子步骤时,这两个子步骤的先后顺序可以是任何顺序。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中,在子步骤(F1)中所使用的过滤器是陶瓷膜过滤器或多介质过滤器,更优选是包括石英砂滤层的多介质过滤器;和/或

在子步骤(F2)中所使用的超滤器是陶瓷膜超滤装置,更优选是陶瓷平板膜超滤装置。

18. 根据权利要求15-17中任何一项所述的方法,其中上述方法还包括以下步骤:(G) 反渗透:对来自前面步骤的第四级净化的污水(W_4)进行一级或多级的反渗透处理,获得了作为回用水的第五级净化的污水(W_5),同时获得含有NaCl和硫酸钠的浓缩水(CW_1)。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中上述(G)反渗透步骤包括:一级反渗透和二级反渗透,和任选的ST反渗透或电渗析。

20. 根据权利要求18或19所述的方法,其中上述方法还包括在(E)化学软化步骤与(G)反渗透步骤之间的以下一个或多个附加步骤(EG):

(EG1) 活性炭吸附:使用活性炭对软化后的污水进行吸附处理;

(EG2) 离子交换处理:在离子交换处理之前对于软化后的污水进行中和,然后利用离子交换树脂对软化后的污水进行离子交换处理,进一步降低污水的硬度,例如,使得离子交换设备的出水的总硬度低于1mg/L;和/或,

(EG3) 除去碳酸根和碳酸氢根:通过向软化后的污水中添加盐酸,形成 CO_2 气体和碱金属氯化物,从而除去 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子;

并且,下列这些中间步骤的先后顺序可以是任意顺序;(F1) 过滤,(F2) 超滤,(EG1) 活性炭吸附,(EG2) 离子交换处理,以及(EG3) 除去碳酸根和碳酸氢根。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中,(EG1) 活性炭吸附步骤是在(F1) 过滤或多介质过滤步骤之前或之后;更优选,(EG1) 活性炭吸附步骤是在(F1) 过滤或多介质过滤步骤之后和在(F2) 超滤步骤之前,即,步骤(EG1)是在步骤(F1)与步骤(F2)之间。

22. 根据权利要求18-21中任何一项所述的方法,其中上述方法还包括在(G)反渗透步骤之后的以下步骤:(H)纳滤膜分盐:使用纳米过滤膜对于来自于反渗透步骤的浓缩水(CW₁)进行盐分离处理,即将硫酸根和氯离子分开,分别获得含有硫酸钠的浓缩水(CW₂)和含有氯化物盐的产水(CW₃)。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中,上述方法还包括在(G)反渗透步骤之后和在(H)纳滤膜分盐步骤之前的以下步骤:

(H₀)纳滤前预处理步骤:在检测或不检测浓缩水(CW₁)的情况下,对污水进行纳滤前预处理,所述(H₀)纳滤前预处理步骤是以下处理中的一种或两种或多种:

1) 再次进行以上所述的(B)电化学处理;

2) 再次进行以上所述的(F1)过滤处理:使用过滤器(优选,陶瓷膜过滤器或多介质过滤器)让污水进行过滤,通过过滤来分离并去除污水中的(微米级尺寸的)悬浮物或颗粒物;

3) 再次进行以上所述的(F2)超滤处理:使用超滤器(优选,陶瓷膜超滤装置,例如陶瓷平板膜超滤装置)让污水进行超滤;

4) 再次进行以上所述的(EG1)活性炭吸附处理;以及,

5) 再次进行以上所述的(EG2)离子交换处理;

当同时使用上述1)-5)中的两个或多个预处理步骤时,这些步骤的先后顺序可以是任何顺序。

24. 根据权利要求22或23中所述的方法,其中上述方法还包括以下步骤:(I)蒸发处理:对于含有硫酸钠的浓缩水(CW₂)进行蒸发,获得工业级的硫酸钠;和/或,对于含有氯化物盐(例如NaCl或KCl)的产水(CW₃)进行蒸发,获得工业级的氯化物盐(例如NaCl或KCl)。其中蒸发冷凝水作为回用水被再循环利用。

25. 根据权利要求1-5中任何一项所述的方法,其中上述方法还包括以下步骤:(A)污水预处理:对高浓度污水进行除渣处理;

优选,(A)污水预处理步骤包括以下子步骤:气浮处理:在具有气浮污水池的气浮装置中,通过向污水中通入空气进行气浮处理,以物理方法除去浮渣形式的粗大的纤维、颗粒状物质;更优选,在气浮装置的气浮污水池中的污水中添加絮凝剂,例如聚合氯化铝、铁系絮凝剂、铝系絮凝剂或铁铝复合絮凝剂。

26. 根据权利要求1所述的方法,其中,在原污水(W₀)中,SO₄²⁻含量为2000-50000ppm,优选2500-35000ppm,如3000或4000或5000或10000或20000ppm;另外,化学需氧量COD为≥1000mg/L,例如1g/L-10g/L;钙镁总硬度(Ca²⁺+Mg²⁺)为≥300ppm,甚至≥1000ppm,例如300ppm-20000ppm,如800-5000ppm;F⁻含量为≥1ppm,例如1ppm-500ppm,如4或6或20或40或100ppm;在此类原污水中SiO₃²⁻+SiO₄⁴⁻的含量一般是≥3ppm,例如3ppm-750ppm,如5或12或20或50或150或300ppm。

27. 根据权利要求26所述的方法,其中,在原污水(W₀)中,总磷(TP)含量为≥0.5ppm,例如0.5ppm-700ppm,如4或12或20或50或100或200ppm;另外,Na⁺含量为300-11000ppm,优选500-9500ppm,如900或1500或2000或4000ppm;Cl⁻含量为450-9500ppm,优选700-8000ppm,如1200或2000或3000或4000或6000ppm;另外,CO₃²⁻含量为70-6500ppm,如100或300或500或800或1200或1500或2000或3000ppm。

28. 根据权利要求25所述的方法,其中,上述(1)生物脱硫步骤和任选的(2)厌氧处理步

骤是紧接着在(B)步骤之前,并且,当上述方法包括(A)污水预处理步骤时,上述(1)步骤和任选的(2)步骤是在(A)污水预处理步骤之后。

29.根据权利要求10所述的方法,其中在步骤(D)与(E)之间还包括其它处理步骤,该其它处理步骤是过滤步骤(例如使用陶瓷膜过滤器或多介质过滤器)和/或超滤步骤(例如使用陶瓷膜超滤装置)。

30.高硫酸盐含量、高COD值的污水的处理系统,该处理系统包括按照以下先后顺序的装置:

1)具有气浮污水池的气浮装置;

2)生物脱硫池(DS₀₁)和任选的UASB反应器(DS₀₃);

3)包括厌氧段和好氧段的生化处理池,其中厌氧段的生化处理池和好氧段的生化处理池的数量能够各自独立地是1、2、3、4或5个;和

4)具有电化学处理池的电化学除杂系统,其中,在电化学处理池中使用牺牲阳极和惰性阳极作为联合阳极或使用包含牺牲金属和惰性金属的合金材料作为复合阳极,并且在联合阳极或复合阳极与阴极之间由直流电源提供直流电压。

31.根据权利要求30所述的处理系统,该处理系统不仅还包括按照以下先后顺序的下列装置:

5)化学软化反应池,它包括化学软化区段、混凝区段和沉淀区段;

11)反渗透设备;和

12)具有纳滤膜的纳滤设备;

而且还包括设置在4)化学软化反应池与10)反渗透设备之间并且按照任何先后顺序设置的以下一种或多种装置:

6)陶瓷膜过滤器或多介质过滤器,更优选是包括石英砂滤层的多介质过滤器;

7)活性炭吸附塔;

8)超滤器,优选是陶瓷膜超滤装置,更优选是陶瓷平板膜超滤装置;

9)填充了离子交换树脂的离子交换装置;和

10)用于除去碳酸根和碳酸氢根的设备或水池。

32.根据权利要求31所述的处理系统,其中,沉淀区段包括高效沉淀池,该高效沉淀池由反应区和澄清区两部分组成,其中,反应区包括混合反应区和推流反应区,和澄清区包括入口预沉区、斜管沉淀区及浓缩区;优选,在斜管沉淀区中设置斜管填料。

33.根据权利要求31或32所述的处理系统,其中,反渗透设备包括:一级反渗透设备,二级反渗透设备,和任选的ST反渗透设备或电渗析设备;和/或

在3)具有电化学处理池的电化学除杂系统与4)化学软化反应池之间还包括其它处理设备,该设备包括但不限于:过滤设备(例如陶瓷膜过滤器或多介质过滤器);和/或,超滤设备(例如陶瓷膜超滤装置)。

高硫酸盐含量和高COD的污水的零排放处理工艺和系统

技术领域

[0001] 本发明涉及煤炭化工、采矿及选矿、氟化工、冶金、制药以及石油化工等领域的含有氟和硅的高硫酸盐含量、高COD值的污水的零排放处理工艺和系统。

背景技术

[0002] 煤炭化工、采矿及选矿、氟化工、冶金、制药以及石油化工等领域的高盐含量、高COD值的污水是非常难以处理的。尤其,煤炭化工领域、采矿和选矿领域以及氟化工领域的高盐含量、高COD值的污水因为含有复杂的污染组分(金属离子、重金属和难降解的有机物)而更加难以处理,难处理的原因是在于此类污水含有氟、硅、重金属和难降解的有机物。

[0003] CN108545892A公开了煤制乙二醇废水的处理系统及处理方法,另外,CN108726807A公开了一种煤制乙二醇高浓度硝酸钠废水处理系统集成技术。然而,在这两个的专利申请中所公开的污水处理技术都忽略了煤炭化工污水中所含的氟、硅、重金属;同时,也没有注意到,当由前面工序所净化的污水含有较高浓度的钙、镁离子时,后续的处理效果也受到严重影响。

[0004] CN105036476A公开了一种电镀污水处理方法,该方法包括电化学处理和微生物处理,其中在电化学处理中以废铁为阳极和以氯化钠溶液作电解质。

[0005] CN102910708A公开了工业废水电化学联合阳极处理方法,其中采用铁板阴极,并且采用由可溶性铁板阳极和不溶性钛板阳极组成的联合阳极。通过向电化学处理槽内废水介质分别添加适量的NaCl作为电解质以提高导电率,保持废水介质的电导率 $\geq 800\mu\text{s}/\text{cm}$ 。该方法运用电化学方法产生强氧化性的自由基($\cdot\text{OH}$)并且不使用生化处理方法来处理废水。

[0006] 中国实用新型专利CN208829463U(申请号CN201821161544.6)公开了一种高含油有机废水处理装置,其中,在系统运行中只需要在微电解系统中加入少量的氯化钠和活性炭粉以提高导电率,因而能够节约电,并且药剂成本大大降低。

[0007] CN106007176A公开了一种高温、高硬度、高COD、氨氮的污水处理系统及工艺,该系统包括除硬装置、气浮池、凉水塔及二沉池等。

[0008] CN106517634A 20170322一种难降解高盐高COD及高溶剂含量废水的处理方法,该方法包括如下步骤:1)将高盐高COD高有机溶剂含量的废水进行有机溶剂萃取;2)将步骤1所得水体进行微电解反应;3)将步骤2所得的水体再进行絮凝沉淀;4)将步骤3所得上清液进行芬顿反应;5)将步骤4所得水体进行絮凝沉淀;6)将步骤5所得上清液进行厌氧处理;7)将步骤6所得水体进行好氧处理。

[0009] 来自于煤炭化工、采矿和选矿、氟化工、冶金、制药以及石油化工等工业领域中的高盐含量、高COD值的原(raw)污水(W_0)都需要经过净化处理后才能被排放或再循环利用。

[0010] 在上述工业领域(例如煤炭化工)的企业中,生产企业的厂区中所有污水的COD、氨氮、总氮、总磷、悬浮物等污染物的去除主要是由厂区污水处理站(WT)集中处理,而处理达标后的污水(达标循环水)、循环水系统排水、锅炉系统排水、净水站排水等各股废水中的无

机盐、微量污染物(COD、氨氮、总氮、总磷、悬浮物)等是由厂区回用水站(WR)集中处理。

[0011] 污水处理站接收的污水主要有厂区污水管网污水(混合污水 W_{03})、雨水管网前期雨水、污泥间板框压滤机排水(W_{04})、车间低浓污水(W_{02})、车间高浓污水(W_{01})，这些污水被收集在调节池中形成了原污水(W_0)。污水管网污水(混合污水)主要包括车间、办公室、宿舍、食堂等位置的生活清洗用水；车间低浓污水主要指污染物浓度较低、排放指标较为稳定的污水，其中主要指标污染物指标 $COD < 5000\text{mg/L}$ ，同时 $B/C > 0.3$ ；高浓污水主要指污染浓度较高、排放指标不稳定的污水，其中主要污染物指标 $COD > 5000\text{mg/L}$ ，该股废水水量通常较小。

[0012] 回用水处理站接收的水主要有污水处理站达标排放水、循环水系统清净排水(RW_{01})、锅炉系统排水(RW_{02})、净水站排水(RW_{03})。污水处理站的出水标准要求达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》GB 18918-2002中的一级A排放标准以上，循环水系统排水主要是为避免循环水系统蒸发水损失后污染物在系统内富集而产生的定量排水，锅炉排水主要是为避免锅炉水系统蒸发水损失后污染物在系统内富集而产生的定量排水，净水站排水主要为厂区净水站产脱盐水时采用多级膜浓缩工艺产生的含盐浓水。

[0013] 然而，对于煤炭化工、采矿和选矿、氟化工、制药以及石油化工等领域的高盐含量、高COD值的污水，尤其，对于煤炭化工领域、采矿和选矿领域以及氟化工领域的高盐含量(尤其含氟、硅)、高COD值的污水，现有技术的处理方法无法实现理想的净化效果，而且处理成本太高。

发明内容

[0014] 来自于煤炭化工、采矿和选矿、氟化工、冶金、制药以及石油化工等工业领域中的高盐含量(硫酸盐含量太高)、高COD值的原(raw)污水(W_0)，尤其，来自于煤炭化工领域、采矿和选矿领域、氟化工领域以及冶金工业领域中的高硫酸盐含量、高COD值的原(raw)污水(W_0)，一般含有复杂的污染组分并且常常被收集在厂区的集水池和调节池中。

[0015] 调节池中待处理的此类污水(W_0)不仅含有 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ，还含有重金属阳离子，例如， Fe^{3+} ， Fe^{2+} ， Cu^{2+} ， Ni^{2+} ， Cd^{2+} ， Zn^{2+} ， Hg^+ ， Hg^{2+} ， Cr^{3+} ， Pb^{2+} ， Mn^{2+} 等。此外，此类污水常常含有难降解的芳烃类有机物和有机聚合物(COD)，同时，此类污水还可能含有氨氮类杂质(例如 NH_4^+)。另外，此类污水还可能含有砷(砷酸根 AsO_4^{3-} ，亚砷酸根 AsO_3^{3-})，并且，此类污水还可能含有TP总磷(例如 PO_4^{3-} 或有机磷)(总P含量 $> 0.5\text{ppm}$)。另外，此类污水还可能含有 F^- (其含量 $> 1\text{ppm}$)， SO_4^{2-} ， S^{2-} (其含量 $> 1\text{ppm}$)， SiO_4^{4-} ， SiO_3^{2-} ， PO_4^{3-} ， CO_3^{2-} ， HCO_3^- 等阴离子。

[0016] 本申请中，1ppm含量或浓度=1mg/L含量或浓度。

[0017] 一般，在本发明方法所处理的此类原污水(W_0)中， SO_4^{2-} 含量为2000-50000ppm(mg/L)，优选2500-35000ppm，如3000或4000或5000或10000或20000ppm；另外，化学需氧量(COD)一般为 $\geq 1000\text{mg/L}$ ，甚至 $\geq 4000\text{mg/L}$ ，例如1g/L-10g/L；钙镁总硬度($Ca^{2+}+Mg^{2+}$)一般为 $\geq 300\text{ppm}$ ，甚至 ≥ 1000 或1500ppm，例如300ppm-20000ppm，如800-5000ppm； F^- 含量为 $\geq 1\text{ppm}$ ，例如1ppm-500ppm，如4或6或20或40或100ppm；在此类原污水中 $SiO_3^{2-}+SiO_4^{4-}$ 的含量一般是 $\geq 3\text{ppm}$ ，例如3ppm-750ppm，如5或12或20或50或150或300ppm。另外，总磷(TP)含量一般为 $\geq 0.5\text{ppm}$ ，例如0.5ppm-700ppm，如4或12或20或50或100或200ppm。另外，有可能的是，在此类原污水中 Fe^{3+} ， Fe^{2+} ， Cu^{2+} ， Ni^{2+} ， Cd^{2+} ， Zn^{2+} ， Hg^+ ， Hg^{2+} ， Cr^{3+} ， Pb^{2+} ，或 Mn^{2+} 中每一种重金属阳离子的含量是 $\geq 1\text{ppm}$ ，更常常是 ≥ 3 或 $\geq 5\text{ppm}$ ，但 $\leq 30\text{ppm}$ 或 $\leq 20\text{ppm}$ 。另外，有可能的是，氨氮

(NH₃-N) 含量为 ≥ 0.5 ppm, 例如0.5ppm-1200ppm, 如5或20或50或100或200或500ppm。有可能的是, S²⁻含量为 ≥ 0.2 ppm, 例如0.2-70ppm, 如2或10或20ppm。有可能的是, AsO₄³⁻+AsO₃³⁻含量为 ≥ 0.2 ppm, 例如0.2-50ppm, 如2或7或15ppm。另外, 原污水中其它离子的含量是如下所列: Na⁺含量为300-11000ppm, 优选500-9500ppm, 如900或1500或2000或4000ppm; Cl⁻含量为450-9500ppm, 优选700-8000ppm, 如1200或2000或3000或4000或6000ppm。另外, CO₃²⁻含量为70-6500ppm, 如100或300或500或800或1200或1500或2000或3000ppm。

[0018] 在本申请中, “(含有氟和硅的) 高硫酸盐含量、高COD值的污水”是指一种原污水(W₀), 其中硫酸根SO₄²⁻含量是2000-50000ppm (mg/L), 化学需氧量COD为 ≥ 1000 mg/L, 例如1g/L-10g/L; 钙镁总硬度(Ca²⁺+Mg²⁺)为 ≥ 300 ppm, 甚至 ≥ 1000 ppm, 例如300ppm-20000ppm, 如800-5000ppm; F⁻含量为 ≥ 1 ppm, 例如1ppm-500ppm, 如4或6或20或40或100ppm; 在此类原污水(W₀)中SiO₃²⁻(+任选的SiO₄⁴⁻)的含量一般是 ≥ 3 ppm, 例如3ppm-750ppm, 如5或12或20或50或150或300ppm。

[0019] 通常, 煤化工的原污水是来自于煤炭制备乙二醇、甲醇、煤气(CO+H₂)、氨气、尿素等的工艺。它是高COD、高盐的废水, 尤其含氟、硅和重金属。

[0020] 另外, 某些冶金工艺的污水也常常含有氟、硅和重金属。

[0021] 在污水的多个处理步骤中, 较多类型的这些污染组分(杂质)存在相互干扰的作用, 严重影响污水的分离和提纯的效果。例如, 有机大分子杂质(COD)常常会包裹或络合上述重金属离子和阴离子, 另外, 在污水的净化处理方法中的各个步骤中, 金属离子相互之间也产生干扰作用。由于在HF分子之间较强的氢键作用并且在污水中某些阳离子的浓度不是太高, 在污水中一部分的HF常常以聚集体或缔合物“(HF)_n”的形式存在, 它们并不一定与污水中所含的游离Ca²⁺离子形成CaF₂沉淀。同样, 硅酸根离子(SiO₃²⁻或SiO₄⁴⁻)也是以聚集体或缔合物(H₂SiO₃)_n和(H₄SiO₄)_n的形式存在, 它们并不一定与污水中所含的游离Ca²⁺离子形成正硅酸钙或偏硅酸钙沉淀物。与硅酸根类似, 磷酸根(PO₄³⁻)也有可能以聚集体或缔合物(H₃PO₄)_n的形式存在, 它并不一定与污水中所含的游离Fe³⁺离子形成沉淀(Fe³⁺+PO₄³⁻→FePO₄)。另外, 在污水中阴离子、水(或OH⁻或NH₃)与某些重金属阳离子(例如Cu²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺、Cr³⁺)有可能形成络合物, 因此, 这些重金属阳离子不一定与特定的阴离子形成沉淀。这里所谓的“聚集体”或“缔合物”也可以认为是等同于“聚合体”。上述氟、硅和磷类的杂质容易堵塞多孔滤膜, 例如超滤膜或反渗透膜。

[0022] 一方面, 通常, 上述污水(尤其是煤炭化工领域、采矿和选矿领域、氟化工领域以及冶金领域的高盐含量、高COD值的污水)有可能包含毒性重金属, 例如镉、铬、汞和砷等, 并且有可能含有氟、硅和磷元素(例如污水中所存在的F⁻、硅酸根(盐)或磷酸根(盐)容易导致堵塞过滤膜的孔, 因为这些阴离子与钙离子、镁离子等阳离子形成坚硬的“污垢状”沉淀物), 因此, 此类污水是极其难以处理的污水类型, 而这类污水的净化处理属于世界性难题。另一方面, 环保方面的法规对于污水通过净化处理后所获得的、向环境排放的水中的重金属含量、氟含量也是非常严格的。

[0023] 为了处理上述污水, 本发明提供一种处理含有氟、硅类杂质(例如F⁻含量 ≥ 1 ppm, 甚至F⁻含量 ≥ 2 ppm或 ≥ 3 ppm; 和SiO₄⁴⁻+SiO₃²⁻含量 ≥ 2 ppm, 甚至 ≥ 3 ppm或 ≥ 4 ppm)的污水的方法和系统。本发明的目的是提供一种零排放的污水处理工艺和系统。

[0024] 因为待处理的含有氟、硅类杂质的污水的流量是较大的, 所以, 污水中的这些氟、

硅类杂质非常容易堵塞各种过滤膜(例如超滤膜、反渗透膜和电渗析膜)的孔,因此,针对氟、硅类杂质含量较高的污水的净化处理是世界性难题。

[0025] 本申请的发明人经过多年的研究发现,通过生化处理过程和采用包含铁和/或铝的双阳极(联合阳极或复合阳极)的电化学除杂过程的结合使用,能够除去污水中大部分的氟、硅类的杂质。

[0026] 另外,发明人还发现,上述这两个过程的结合使用还能够理想地除去大部分的重金属,而且也能够除去大部分的其它有害阴离子(例如磷酸根、砷酸根和 S^{2-}),同时,还能够另外地(或附带性地)除去一部分的其它“硬度”阳离子(例如钙、镁离子)。

[0027] 首先,在生化处理过程中,待处理的污水先后进行包括厌氧段(zone)和好氧段的至少两次生化处理过程。其中厌氧段的主要作用是通过微生物的反硝化作用脱氮[例如异养菌将蛋白质、脂肪等污染物进行氨化(有机链上的N或氨基酸中的氨基)游离出氨(NH_3 、 NH_4^+),同时,异氧菌的反硝化作用将 NO_3^- 还原为分子态氮(N_2)],同时水解大分子有机物;好氧段用于除水中的有机物,同时通过微生物的硝化作用脱氨氮[自养菌的硝化作用将 NH_3-N (NH_4^+)氧化为 NO_3^-]。厌氧处理和好氧处理使得污水中所含的大部分COD(即,有机物杂质)发生降解或分解,让重金属离子或阴离子暴露出来或处于游离状态,避免了现有技术的污水净化方法中有机物杂质包裹或络合上述重金属离子和阴离子的问题。

[0028] 第二,在采用包含铁和/或铝的双阳极(联合阳极或复合阳极)的电化学除杂过程中,在电场的作用下,呈现为聚集体或缔合物形式的(HF) $_n$ 、(H_4SiO_4) $_n$ 、(H_2SiO_3) $_n$ 或(H_3PO_4) $_n$ 发生离解或电离,特定的阴离子(例如 F^- 、 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 或 AsO_4^{3-})与相应的重金属阳离子形成沉淀物。在极板之间的电流作用能够改变污水中二氧化硅、硅酸(根)、氟化物类化合物的分子聚集状态,使 SiO_2 、硅酸根、 F^- 等离子与钙、镁离子沉淀结合后共沉,从而降低 SiO_2 、硅酸根、 F^- 等污染物指标。

[0029] 电解槽内的电极反应如下:

[0030] 阳极: $Fe-2e^- \rightarrow Fe^{2+}$

[0031] $2H_2O-4e^- \rightarrow O_2+4H^+$

[0032] $2Cl^- \rightarrow Cl_2+2e^-$

[0033] $MO_x+H_2O \rightarrow MO_x(HO \cdot)+H^++e^-$ (直接氧化反应)

[0034] 式中 MO_x 表示金属氧化物

[0035] 阴极: $2H_2O+2e^- \rightarrow H_2+2OH^-$ (直接还原反应)

[0036] 在溶液中发生以下反应:例如

[0037] $Ca^{2+}+HCO_3^-+OH^- \rightarrow CaCO_3 \downarrow+H_2O$

[0038] $Mg^{2+}+2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow$

[0039] $Fe^{3+}+3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow$

[0040] $Cu^{2+}+2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow$

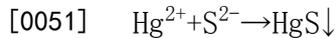
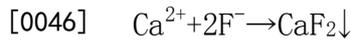
[0041] $Ni^{2+}+2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2 \downarrow$

[0042] $Cd^{2+}+2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2 \downarrow$

[0043] $Zn^{2+}+2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \downarrow$

[0044] $Fe^{3+}+PO_4^{3-} \rightarrow FePO_4 \downarrow$

[0045] $Mn^{2+}+2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2 \downarrow$



[0053] 第三,在电化学处理池中使用牺牲阳极和惰性阳极作为联合阳极或使用铁钛合金、铝钛合金或铁铝钛合金作为复合阳极,在污水中铁离子和/或铝离子作为或形成絮凝剂或絮凝用物质;一方面,该絮凝剂有利于无机盐沉淀物和有机物(COD)的小颗粒发生团聚和絮凝,另一方面,它促进污水中的颗粒物进一步发生团聚和沉淀。另外,所产生的 Fe^{3+} 离子或 Al^{3+} 离子还有利于通过形成沉淀物除去磷酸根。在电化学处理池还会形成 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 和 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 离子,它们在后续的阶段中通过絮凝而沉降或被活性炭吸附。

[0054] 第四,本申请的发明人通过实验发现,在污水中现场(in situ)产生的含氯的氧化剂(即: $\cdot\text{Cl}$ 、 Cl_2 和/或次氯酸盐)的氧化活性大大地高于在污水中所添加的含氯的氧化剂(Cl_2 气或次氯酸盐)的氧化活性,因此,前者的高氧化活性能够将作为杂质类的COD杂质(例如氨氮类杂质,某些可被氧化的无机阴离子或无机阳离子,以及有机物杂质,等)氧化,而这些杂质类却是在前面的生物化学处理过程中难以被(充分地)氧化、分解或降解的。尤其,在电解(即电化学处理)过程中,在污水中现场(in situ)产生高活性的游离氯和次氯酸根,其氧化活性远远高于 Cl_2 (或外加的 Cl_2)的氧化性,它可氧化分解直链、支链或环状的链烷烃类有机化合物(即,非芳族的烃类有机化合物)或其衍生物(例如 C_1 - C_7 直链烷基羧酸类)、苯以及其它芳烃和杂芳烃化合物,还可将氨氮氧化为氮气。

[0055] 因此,本发明能够以较低的成本和很高的效率除去大部分的氟、硅类杂质,而这些杂质常常难以通过现有技术的污水处理方法被除去。同时,大幅度降低了污水中的(钙和镁)总硬度。尽管现有技术的污水处理方法采用了更多的处理步骤,但是,此类方法仍然难以有效地除去氟、硅类杂质,另外,此类方法对于氨氮类杂质、无机盐(以沉淀物和/或絮凝物的形式)和COD(即,有机物杂质)的除去效果也难以令人满意。

[0056] 在本申请中,来自于上述工业领域的生产企业的各种环节的各种污水(包括厂区的生活清洗用水)被收集在调节池中形成了原污水或原废水,这些待处理的污水或废水被称作原(raw)污水或原(raw)废水(W_0)。

[0057] 根据本发明的第一个实施方案,提供含有氟和硅的高硫酸盐含量、高COD值的污水的处理方法,该方法包括:

[0058] (1) 生物脱硫:在生物脱硫池中使用硫酸盐还原菌,在厌氧条件下让原污水(W_0)通过生物还原反应来进行生物脱硫;和

[0059] (2) 任选的厌氧处理:让生物脱硫后的污水在UASB厌氧反应器中进行厌氧处理,

[0060] 获得了脱除一部分硫酸盐的原污水(W_0);然后

[0061] (B) 生物化学处理:让脱除一部分硫酸盐的原污水(W_0)在生化处理池中进行生物化学处理;

[0062] (C) 分离:对于经过生物化学处理的污水进行分离,从而除去淤泥形式的固形物杂

质(即,包含COD的淤泥),并获得第一级净化的污水(W_1);和

[0063] (D) 电化学除杂:所述第一级净化的污水(W_1) 在电化学处理池中或在包括电化学处理池的电化学除杂系统中进行电化学处理(或电解),以便除去氨氮类杂质、无机盐(以沉淀物和/或絮凝物的形式)和COD(即,有机物杂质),从而获得第二级净化的污水(W_2);

[0064] 其中,在电化学处理池中使用牺牲阳极和惰性阳极作为联合阳极或使用包含牺牲金属和惰性金属的合金材料作为复合阳极,并且在电化学处理池内的污水(W_1) 中碱金属氯化物(例如NaCl和KCl)的含量或浓度足以使得在上述阳极与阴极之间施加直流电压的情况下在污水(W_1) 中能够现场(in situ)产生高活性的含氯的氧化剂[即: $\cdot Cl$ 、 Cl_2 和/或次氯酸根(或其盐)];和

[0065] 其中,采用直流电源在作为电极对的惰性阳极或复合阳极与阴极之间所施加的电压(V_1) 足以使得在污水(W_1) 中能够现场(in situ)产生高活性的含氯的氧化剂[即: $\cdot Cl$ 、 Cl_2 和/或次氯酸根(或其盐)]和任选的含氧的氧化剂(即, $\cdot O$ 、 $\cdot OH$ 和 O_2) (当污水中氯离子的含量或浓度偏低时,在电解过程中产生较低活性的氧气),同时,采用直流电源在作为电极对的牺牲阳极或复合阳极与阴极之间所施加的电压(V_2) 足以使得该牺牲阳极或复合阳极的金属单质(因为被氧化)失去电子并且以金属阳离子的形式进入污水(W_1) 中,而这些金属离子在电化学处理池之内容纳的污水中形成絮凝剂或发挥絮凝作用。

[0066] 一般,电化学处理池的进水的COD是 $\leq 450\text{mg/L}$ 。电化学除杂系统的出水(W_2) 的总硬度能够达到低于 80mg/L ,一般在 $20\text{--}78\text{mg/L}$ 之间,另外,其COD是在 $12\text{--}30$ 或 $15\text{--}20$ 之间。

[0067] 在脱除一部分硫酸盐的原污水(W_0) 中,硫酸钠含量已降至 $<1500\text{mg/L}$ 或 $<1700\text{mg/L}$ 。

[0068] 电化学处理池的底部沉淀物和污水表面的浮渣分别被收集,并送至污泥收集池。

[0069] 电化学处理能够有效除去氟、硅类杂质。另外,附带还显著地降低硬度(以钙和镁离子为基础的总硬度低于 80mg/L),除去重金属。电化学处理方法体现了成本低、效果好的优点。

[0070] 在本申请中,“任选的”表示有或没有。在本申请中,“电化学”与“电解”具有相同的意义,可互换使用。“电化学处理池”也可以称作“电解池”。“硬度”和“(钙和镁)总硬度”可互换使用。

[0071] 本发明中所使用的电源优选是直流脉冲电源、更优选脉冲自适应电源。可根据工作反映情况自动调节电源参数。必要时,在电化学处理池中设有多个导流板(或阻水板),引导污水在所有的阳极和阴极之间蜿蜒(zigzag)流动。

[0072] 上述生化处理过程包括先后对污水进行厌氧段(zone)的处理和好氧段的处理。另外,在生化处理过程中,厌氧段(zone)的处理和好氧段的处理能够各自独立地进行多次。例如,厌氧处理和好氧处理各自进行2次或3次或4次或5次或6次,也就是说,各自可以分别地分为2、3、4或5或6个阶段。另外,厌氧处理和好氧处理可以交替进行。

[0073] 厌氧菌产生反硝化作用,让有机物(氨基酸、蛋白质)、硝酸根变成氨氮。一般,硝酸盐(NO_3^-)中的氮(N)通过一系列中间产物(NO_2^- 、 NO 、 N_2O)还原为氮气(N_2)。好氧区段用于除污水中的有机物,同时通过硝化来脱除氨氮。

[0074] 厌氧和好氧处理能够大幅度地降低污水中的COD值。对于厌氧细菌或好氧菌的选择,根据不同的特定污水选择相应的细菌源进行培育。选择多种细菌在该特定污水中进行

培育;然后,根据显微镜下观测宜于生化处理的微生物的数量和活性,以及检测出水指标,来选择在相应的污水中繁殖快的细菌。例如,在好氧段中使用的好氧菌包括大肠杆菌、枯草芽孢杆菌,毕赤酵母、黑曲霉和产黄青霉中的一种或多种,在厌氧段中使用的厌氧菌是双歧杆菌和/或丁酸梭菌。另外,在厌氧段和好氧段中均可使用异养菌,异养菌包括根霉和/或青霉中的一种或多种。在厌氧段中可使用自养菌,自养菌包括兼性自养根瘤菌(*Rhizobium species* F43bT,CN105925516A)、氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)、氧化硫硫杆菌(*Thiobacillus thiooxidans*)或真养产碱杆菌(*Alcaligenes*)。

[0075] 根据污水的特点,设计生化处理工艺和选择合适的细菌,这一工艺具有低成本、高效率,小的副作用,产生的次生污染物较少,尤其减少对后面工序的影响。

[0076] 生化处理能够降解有害的有机杂质(例如分子水平的杂质,如苯,甲醇、甲醛或其它小分子有机物,还有生物高分子),大幅度降低污水的COD、氨氮、总氮、总磷等指标。

[0077] 上述 V_1 与 V_2 可相同或不同。所述直流电压(V_1)或(V_2)是在5-100V之间,优选在7-70V之间,更优选在10-36V之间。优选的是,根据除去不同类型的杂质的需要,电压 V_1 或 V_2 保持恒定或是逐渐被调节的或逐渐被调高的,优选的是,电压 V_1 或 V_2 是逐渐被调高的。

[0078] 优选,其中在电化学处理池内的污水(W_1)中碱金属氯化物(例如NaCl和/或KCl)的含量或浓度是在600mg/L至70g/L之间(即600ppm至70000ppm之间),优选在700mg/L至60g/L之间,优选是在800mg/L至50g/L,更优选在850mg/L至40g/L,更优选在900mg/L至30g/L。通过实验发现,上述氯化物含量能够导致在电化学处理池的惰性阳极附近区域产生足够量的活性氯。

[0079] 优选,为了产生更多的游离氯($\cdot Cl$)、 Cl_2 或次氯酸根,碱金属氯化物(例如NaCl+KCl)的含量或浓度是 ≥ 950 mg/L,优选 ≥ 1.0 g/L,例如 ≥ 1.1 g/L或 ≥ 1.2 g/L或 ≥ 1.5 g/L或 ≥ 2.0 g/L,另外,一般,所述含量是 ≤ 20 g/L,优选 ≤ 15 g/L,更优选 ≤ 10 g/L。

[0080] 当在污水中碱金属氯化物(例如NaCl+KCl)的含量或浓度是较低时,在阳极与阴极之间施加的电压(V_1 或 V_2)是更高的,但是仍然无法产生足够量的活性氯。从低到高逐渐调节电压,直到检测到有游离 $\cdot Cl$ 或 Cl_2 产生或嗅到“氯气”味为止,从而确定实际的电压或电流密度。

[0081] 通常,对于用氯气消毒的民用自来水,人们常常会嗅到自来水具有“氯气”味。

[0082] 一般,当在电化学处理池中上述污水(W_1)的碱金属氯化物的含量是 < 600 ppm(wt),即 < 600 mg/L时,需要在污水(W_1)中添加碱金属氯化物(例如氯化钠和/或氯化钾)、氯化镁和/或氯化钙,优选添加碱金属氯化物和/或氯化镁,更优选添加碱金属氯化物。

[0083] 上述碱金属氯化物包括或是:NaCl、KCl和/或LiCl。优选是NaCl和/或KCl,更优选是NaCl。

[0084] 优选的是,在电化学处理池内,污水(W_1)中电解质浓度是在0.02mol/L至0.6mol/L之间,优选0.035mol/L至0.5mol/L,优选0.05mol/L至0.4mol/L,更优选0.06mol/L至0.3mol/L,更优选0.08mol/L至0.2mol/L。例如,0.09、0.10、0.12、0.14或0.18mol/L。

[0085] 对于在电化学处理池中使用牺牲阳极和惰性阳极作为联合阳极的情况,优选的是,使用铁或铝或铁铝合金作为牺牲阳极。而,对于在电化学处理池中使用包含牺牲金属(例如铁和/或铝)和惰性金属(例如钛)的合金材料作为复合阳极的情况,优选的是,使用铁钛合金、铝钛合金或铁铝钛合金作为复合阳极,其中在复合阳极中所含的铁、铝或铁铝元素

(称作牺牲金属)发挥牺牲阳极的作用,而钛(称作惰性金属)发挥惰性阳极的作用。

[0086] 对于形成阴极的材料没有任何限制,现有技术中常用于形成阴极的材料都可以在本申请中使用,例如,用于形成阴极的材料包括石墨、铁、钛等。惰性阳极包括石墨或钛金属,因此,惰性阳极板包括石墨板或钛金属板。

[0087] 一般,阳极或阴极的形状一般为平板(例如铁板、铝板或铁铝合金板),多孔板(plate with orifices or holes),格栅(grating or grid or grill),篦(grate),栅栏(fence),丝网等。这些阳极或阴极通常具有一个或两个的主面(即正面或背面),该主面具有较大的面积。所述主面呈现为平面或曲面的形式。例如,当阳极或阴极为栅栏的形式时,在栅栏形的阳极或阴极中,杆形或棒条形的多个阳极在一个平面上或在一个曲面上竖立排列,或者,杆形或棒条形的多个阴极在一个平面上或在一个曲面上竖立排列。一般,阳极的主面(或正面)面向阴极或面向阴极的主面(或正面)。优选的是,使用铁板、铝板或铁铝合金板作为阳极,阳极的主平面(或正面)面向阴极或面向阴极的主平面(或正面)。当使用铁或铝或铁铝合金(例如铁板或铝板或铁铝合金板)作为牺牲阳极时,或当使用包含牺牲金属和惰性金属的合金材料作为复合阳极时,在电化学处理池之内容纳的污水中,从铁离子、铝离子或铁离子+铝离子形成絮凝剂(或具有絮凝作用的物质)。此类絮凝剂包括但不限于 Fe^{2+} (例如 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$)、 Fe^{3+} (例如 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$)、 Al^{3+} (例如 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$)及其相应的无机高分子聚合物(例如聚合氯化铁、聚合硫酸铁、聚合氯化铝)或者复合无机高分子聚合物(例如聚合氯化铝铁、聚合硫酸铝铁、聚合硫酸(氯)化硅铝铁),等等。

[0088] 一般,在电化学处理池中可以使用多对的阳极和阴极,例如2-150对,优选3-120对,更优选4-100对,更优选5-90对,更优选6-85对,例如8、9、10、12、14、16、18、20、22、25、28、30、32、35、40、60、70或80对。例如,当一个具有较大表面积的阴极板(或阳极板)与两个具有较小表面积的阳极板(或阴极板)配对时,则认为存在2对的阳极和阴极;当一个具有较大表面积的阴极板(或阳极板)与三个具有较小表面积的阳极板(或阴极板)配对时,则认为存在3对的阳极和阴极。对的数量是按平均值计算。

[0089] 多个的阳极和阴极在电化学处理池(或电解池)中可以交替地设置或可以成对设置或以2个阳极和1个阴极为一组的方式设置。优选的是,多个的阳极和阴极(例如8个阳极和7个阴极)交替地设置,如图3所示。另外,两个或更多个的阳极可以彼此之间邻接或电连接。同样,两个或更多个的阴极可以彼此之间邻接或电连接。

[0090] 一般,为了在污水中现场(in situ)产生高活性的氧化剂 $\cdot\text{Cl}$ 、 Cl_2 和/或次氯酸盐,在作为电极对的惰性阳极与阴极之间所施加的直流电压的大小与该阳极和阴极之间的距离(d)有关。阳极与阴极之间的距离(间距d)一般是在2-40cm之间,优选是在3-35cm之间,更优选是在在4-30cm之间,更优选是在在5-28cm之间,例如6、7、8、9、10、11、12、13、15、16、17、20、22或25cm。间距越大,施加的直流电压(V1或V2)越高。对于间距(d)在2-25cm之间的情况,电压一般是在1.7V-30V之间。在电化学处理(或称作电解过程)中,直流电压一般是从低到高进行调节,直到检测到有活性氯(例如游离 $\cdot\text{Cl}$ 或 Cl_2)产生或嗅到“氯气”味为止。

[0091] 在电化学处理的过程中,在阳极(板)和阴极(板)之间的电流密度在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $60\text{mA}/\text{cm}^2$ 之间,优选在 $12\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $55\text{mA}/\text{cm}^2$ 之间,更优选在 $14\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 之间,例如13、15、17、20、30、40或 $45\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0092] 一般来说,在电化学处理池中污水的碱金属氯化物的含量或浓度的调节也取决于

污水中的还原性杂质(例如芳烃类有机物,有机聚合物和氨氮类杂质)的含量。也就是说,在电化学处理池中污水的碱金属氯化物的含量或浓度越高,则电化学处理产生越多的含氯的氧化剂(即: $\cdot\text{Cl}$ 、 Cl_2 和/或次氯酸盐)将还原性杂质更快速地充分氧化。

[0093] 在(D)电化学除杂过程中,形成的沉淀物被刮走并收集在污泥收集池中。

[0094] 优选,在电化学处理池中,在阳极和阴极之间放置填料或三维填料(填料直径为例如4-8mm毫米);例如,陶瓷填料(例如氧化铝陶瓷、碳化硅陶瓷或氮化硅陶瓷),或放置金属丝网填料(网孔尺寸为例如4-8mm毫米)。填料发挥吸附作用并且同时提供反应界面、结晶点。

[0095] 优选,在电化学处理过程中,可向污水(W_1)中添加助凝剂(或絮凝剂或沉降剂),例如聚丙烯酰胺。由于在污水中电解所产生氢气以及向污水中通入空气(曝气)所导致的冒泡现象,在污水的表面漂浮了油状物或漂浮物等有机物浮渣,因此,借助于助凝剂(或絮凝剂或沉降剂)让有机物浮渣进一步聚集或沉淀,便于捞取浮渣或收集沉淀物。

[0096] 在电化学处理池中,可以添加氯化钠、氯化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠或硝酸锂作为催化剂,因此,电化学过程也可称作“电催化”的电化学处理。

[0097] 优选,在步骤(D)的电化学处理过程中,优选在电化学处理池的前端或进水端,在污水(W_1)中添加无机碱(例如 Na_2CO_3 和/或 NaOH)以调节污水(W_1)的pH至7.2-13.5,优选在9-13.2范围,更优选在10-13范围,更优选10.5-12.5,优选11-12,对污水(W_1)进行电化学处理。

[0098] 本申请的发明人意外地发现,在电化学处理步骤(D)中,尽管在电场作用下牺牲阳极产生了含铁或铝的絮凝剂并且(例如在电化学处理池的前端或进水端)还向电化学处理池内的污水(W_1)中添加了助凝剂例如聚丙烯酰胺,这些物质有利于除去污水中的氟和硅并且有利于降低污水的总硬度,但是,如果将处理池中的污水的(钙镁)总硬度过分降低,例如低于80mg/L,则反而难以彻底除去硅类杂质,同时,除去氟的效果也受影响。因此,维持该处理池的出水的钙镁总硬度高于80mg/L,优选高于90或100mg/L,或甚至高于200或300或400或500mg/L,但低于1200或1100或1000或900或800mg/L,同时,调节污水(W_1)的pH在上述范围,因此能够理想地除去电化学处理池内污水中的硅类杂质(SiO_3^{2-})和氟类杂质(F^-)。

[0099] 另外,发明人还发现,在调节电化学处理池中污水的pH值在上述范围的情况下,并且在需要进行电化学处理的污水(W_1)中添加或不添加水溶性镁盐(例如氯化镁、硫酸镁和/或硝酸镁,优选氯化镁)和/或水溶性钙盐(例如氯化钙和/或硝酸钙)的情况下,维持该处理池的出水(W_2)的钙镁总硬度高于80mg/L,从而能够导致污水中 SiO_3^{2-} 的除去率高于98%、甚至高于99.5%或高于99.9%。产生这一效果的原因可能是镁离子 Mg^{2+} 与 SiO_3^{2-} 和任选的其它离子(例如 PO_4^{3-} 或 OH^-)形成了复盐沉淀物。

[0100] 一般,电化学处理池中的上述污水包含足够量的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子,以使得 F^- 和 SiO_3^{2-} 分别形成沉淀物。一般,在第一级净化的污水(W_1)(例如在电化学处理池的前端或进水端)中额外地添加或未添加水溶性镁盐(例如氯化镁)和/或水溶性钙盐(例如氯化钙)的情况下,污水(W_1)中 Ca^{2+} 与 F^- 的摩尔比是 ≥ 0.5 (即0.5:1),优选 ≥ 1 ,优选 ≥ 1.5 ,优选 ≥ 2 ,优选 ≥ 2.5 ,甚至 ≥ 3 或4或5或6或7或8或9或12或15或20或50或100或200或300或400,但 ≤ 700 ,优选 ≤ 650 。同时,污水(W_1)中 Mg^{2+} 与 SiO_3^{2-} 的摩尔比是 ≥ 1 (即1:1),优选 ≥ 1.5 ,优选 ≥ 2 ,优选 ≥ 2.5 ,优选 ≥ 3 ,优选 ≥ 3.5 ,甚至 ≥ 4 或5或6或7或8或9或12或15或20或50或100或200或300

或400或500或600,但是,摩尔比 ≤ 900 ,优选 ≤ 800 。当在电化学处理池内的污水中不添加水溶性镁盐和/或水溶性钙盐时,通过缩短污水在电化学处理池中的停留时间和/或减少助凝剂(或絮凝剂)的添加量,来维持上述摩尔比。

[0101] 优选的是,当需要电化学处理的污水中Mg(以 Mg^{2+} 计算):Si(以 SiO_3^{2-} 计)摩尔比是 ≤ 2 (即2:1)、尤其 ≤ 1.5 (即1.5:1)或更尤其 ≤ 1 (即1.0:1)时,通过向污水(W_1)中添加水溶性镁盐(优选氯化镁)来提高Si(以 SiO_3^{2-} 计)的除去率。在添加水溶性镁盐之后,应该使得污水中Mg(以 Mg^{2+} 计算):Si(以 SiO_3^{2-} 计)摩尔比是 ≥ 1 (即1.0:1),优选 ≥ 1.5 ,优选 ≥ 2 ,优选 ≥ 2.5 ,优选 ≥ 2.7 ,更优选 ≥ 3 ,优选 ≥ 3.5 ,更优选 ≥ 4 ,更优选 ≥ 5 ,更优选 ≥ 5 ,更优选 ≥ 6 ,更优选 ≥ 7 ,更优选 ≥ 8 ,更优选 ≥ 10 ,甚至 ≥ 50 或100或200或300或400或500或600或700或800或900或1000;但是,应该使得污水中Mg(以 Mg^{2+} 计算):Si(以 SiO_3^{2-} 计)摩尔比一般是 ≤ 1800 (即1800:1),优选 ≤ 1500 ,优选 ≤ 1400 ,优选 ≤ 1200 。

[0102] 优选,上述(C)分离步骤是沉淀法分离,过滤分离或膜分离,例如MBR膜生物反应器分离,其中,经过生物化学处理的污水在MBR膜生物反应池(MBR池)中进行MBR处理。优选,所述MBR池内的MBR膜或MBR膜组件采用抗污染的PVDF中空纤维膜。在MBR膜生物反应池中,利用好氧微生物的代谢作用,将有机物降解成 CO_2 、 H_2O 及无机化合物;清水通过膜组件抽吸泵直接从MBR膜中抽出,排放至成品水池,而污泥则被完全截留。

[0103] 优选,污水处理站的MBR膜池出水在进入回用水站之前需要使用无机碱(例如 Na_2CO_3 和/或 $NaOH$)进行预处理,以降低下一工序(即电化学处理池)的进水的总硬度。一般,该进水的COD是 $\leq 450mg/L$ 。

[0104] 由(C)分离步骤所分离(例如通过MBR膜生物反应器所分离)的生化污泥被输送至污泥收集池或生化污泥减量装置。

[0105] 因为在电化学处理池中各种杂质存在相互干扰作用,导致无法彻底地除去所有的杂质,因此,发明人通过实验发现,通过在电化学处理池的出水中维持较高的硬度能够彻底地从污水中除去痕量的 SiO_3^{2-} 和 F^- (现有技术极难除去它们),然后采用化学软化池来降低污水中的硬度(即,由化学软化池承担除去剩余钙、镁离子的任务),本发明的“一步除去硅、氟和重金属,两步降低硬度”策略获得了非常理想的技术效果。

[0106] 优选,本发明的上述方法还包括以下步骤:(E)化学软化:第二级净化的污水(W_2)(即,经过电化学处理后的污水)被输送到软化反应器(或软化池)中,在检测或不检测污水的硬度的情况下,通过向污水(W_2)中添加无机碱(例如 Na_2CO_3 和/或 $NaOH$)来进一步使得污水软化(即降低污水的硬度,让钙和镁离子形成沉淀物),获得第三级净化的污水(W_3),其硬度一般在2-5mg/L范围。所形成的沉淀物被收集在污泥收集池中,另外作固体废物处理。

[0107] 优选,上述(E)化学软化步骤不仅包括以下子步骤:

[0108] (E1)化学软化:第二级净化的污水(W_2)(即,经过电化学处理后的污水)被输送到作为化学软化区段的软化反应池(或软化反应器)中,通过向污水(W_2)中添加 Na_2CO_3 和/或 $NaOH$ 来进一步使得污水软化(即降低污水的硬度,让钙和镁离子形成沉淀物);

[0109] 而且还包括以下一个或两个的子步骤:

[0110] (E2)混凝:在混凝区段中,通过向污水(例如从软化池流入或溢流到混凝池中的污水)中添加混凝剂(例如聚合氯化铝、三氯化铁或聚丙烯酰胺)来促使钙盐和镁盐发生混凝,和/或,(E3)沉淀:在沉淀区段中,让污水(例如从软化池流入或溢流到沉淀池中的污水)在

沉淀池中进行沉淀,例如让污水在沉淀池中进行沉淀;获得第三级净化的污水(W₃)。其中,当同时采用以上两个子步骤(E2)和(E3)时,这两个子步骤(E2)和(E3)的先后顺序可以是任何顺序,即先后顺序可以颠倒。

[0111] 在本申请中,混凝剂、絮凝剂(如聚丙烯酰胺)或助凝剂(如聚丙烯酰胺)具有相同的意义,它们可以互换使用。另外,沉淀与沉降可以互换使用。

[0112] 如果上述E3)沉淀步骤采用通常的由静置实现沉淀的方法,则需要较长的沉淀时间。为了加速沉淀或缩短沉淀时间,可以使用高效沉淀法,这是现有技术中已知的。例如中国实用新型专利CN206995942U公开了一种污水高效沉淀池,CN208413999U和CN204434407U分别公开了高效沉淀池,中国发明专利公开CN108373206A公开了高效沉淀池。

[0113] 在本申请中,在E3)沉淀步骤中,利用高效沉淀池让污水(例如从软化池或混凝池流入或溢流到高效沉淀池中的污水)中的钙盐和镁盐进行高效沉淀或高效沉降;从而获得第三级净化的污水(W₃)。例如采用CN206995942U中公开的污水高效沉淀池。在沉淀池的底部刮走沉淀物和悬浮物,这些沉淀物和悬浮物包括CaF₂、Ca(OH)₂、CaCO₃、Mg(OH)₂、CaSiO₃等。

[0114] 优选,所使用的高效沉淀池由反应区和澄清区两部分组成。反应区包括混合反应区和推流反应区;澄清区包括入口预沉区、斜管沉淀区及浓缩区。在混合反应区内,靠搅拌器的提升混合作用完成泥渣、所添加的药剂(例如絮凝剂)、原水的快速凝聚反应(即依靠搅拌实现聚集作用),然后经叶轮提升至推流反应区进行慢速絮凝反应,以结成较大的絮凝体。整个反应区(混合和推流反应区)可获得大量高密度均质的矾花,这种高密度的矾花使得污泥在沉淀区的沉降速度较快,而不影响出水的水质。

[0115] 一般,在沉淀区设置密集的斜管填料。该斜管填料一般选取聚合物材料(例如聚乙烯或聚丙烯)材质的六边形蜂窝填料(如图7所示)。根据哈真(Hazen)浅层理论,利用斜管填料将沉淀区分割成浅层沉淀层(斜管填料区),从而缩短了沉淀颗粒的沉降距离,缩短了沉淀时间,斜管的安装角度一般和水平呈50-70°(如55、60或65°)夹角,这个角度可以保证斜管上的污泥沉积到一定程度可以滑向池底而不至于淤积,同时斜管增加了沉降层的沉降面积,从而提高了沉淀池的处理负荷,减小了沉淀池的占地面积。

[0116] 通过在浓缩区中的进一步浓缩沉淀,在沉淀池的底部形成了污泥层。由于之前在反应区投加一定量的絮凝剂,絮凝剂利用其分子特性对水中的不溶物或部分大分子进行卷扫(网捕)而发生共沉降并且形成沉淀物。在沉淀池的底部设置浓缩刮泥机,通过刮泥机的搅拌作用,沉淀池的底部含有絮凝剂特性的沉淀物能够进一步聚集浓缩,从而形成大颗粒的絮团沉淀物,利用大颗粒沉淀物其自身重力进一步形成密度较高的沉淀物。

[0117] 本申请中,所谓矾花是指:明矾(十二水硫酸铝钾)水解之后与水质的杂质吸附在一起,形成絮状物,再加上适当的搅拌,絮状物会互相粘结成团,称为矾花。矾花的粒度越大表明形成絮团越大,絮团沉降效果越好,出水越清澈。随后,矾花也用于泛指铁类等絮凝剂形成的絮团。因此,矾花也可称为絮状物。

[0118] 优选,在本发明的方法的步骤(E)化学软化中,上述的子步骤,即(E1)化学软化以及(E2)混凝和/或(E3)沉淀,可以采用一体化的设备来进行。例如,采用包括软化反应区段(zone)以及混凝区段和/或沉淀(或沉降)区段的一种化学除硬装置或一种集成的软化池,如图8所示。在集成的软化设备中,可以同时进行软化、混凝、沉淀和中和。在化学软化区段中向软化反应池内的污水中添加碱(氢氧化钠和/或碳酸钠),将水中的硬度降低至例如

4mg/L以下。在混凝区段中,使用混凝剂(例如聚合氯化铝、三氯化铁或聚丙烯酰胺),进一步除去污水中的污染物或微细颗粒。在沉淀(或沉降)区段中,让污水进行沉淀处理,优选,用盐酸(HCl溶液)调节污水的pH至 7 ± 0.5 。优选的是,在沉淀(或沉降)区段内的污水中添加次氯酸钠,进一步除去氨氮(即,将氨氮氧化为氮气)。

[0119] 在本发明的步骤(D)与(E)之间还可以包括其它处理步骤,例如过滤步骤(如使用陶瓷膜过滤器或多介质过滤器,更优选是包括石英砂滤层的多介质过滤器)和/或超滤步骤(如使用陶瓷膜超滤装置,更优选使用陶瓷平板膜超滤装置)。

[0120] 优选,根据本发明的上述方法还包括以下步骤:(F)过滤和分离步骤:对净化的上述污水(W₃)进一步进行过滤和分离,获得第四级净化的污水(W₄)。

[0121] 进一步优选,该步骤(F)包括以下的一个或两个的子步骤:(F1)过滤:使用过滤器(例如,普通的过滤器,优选,陶瓷膜过滤器或多介质过滤器)让污水进行过滤,通过过滤来分离并去除污水中的(微米级尺寸的)悬浮物或颗粒物;和/或,(F2)超滤:使用超滤器(优选,陶瓷膜超滤装置,例如陶瓷平板膜超滤装置)让污水进行超滤,除去污水中的微米级尺寸的悬浮物(即,微细颗粒物)。当同时使用上述两个子步骤时,这两个子步骤的先后顺序可以是任何顺序,即顺序可颠倒。

[0122] 陶瓷超滤膜的原材料(或材质)一般是氧化铝陶瓷、碳化硅或氮化硅陶瓷。

[0123] 对于本申请中所使用的多介质过滤器,没有特别的限制,可以使用现有技术中常用的多介质过滤器。本发明优选使用包括石英砂滤层的多介质过滤器,例如,包括活性炭滤层、石英砂滤层和多孔陶瓷颗粒滤层的多介质过滤器。或者,例如,本发明可以采用在CN103239909A中公开的多介质过滤器,该过滤器的壳体的下部设有滤板,滤板的上侧设有过滤层,过滤层从上至下包括无烟煤层、石英砂层和卵石层,该无烟煤层和卵石层中颗粒的粒径大于石英砂层中颗粒的粒径,壳体的底部设有出水口。

[0124] 多介质过滤也可称作砂滤。通过使用多介质过滤器,可以从污水中除去微小的或肉眼不可见的颗粒物,其中包括悬浮物、碳酸钙颗粒或胶体物质。多介质过滤器可通过用水冲洗再生,冲洗出的污水返回上游,或冲洗出的废水被聚集后进行压滤。

[0125] 上述(F2)超滤步骤可以进一步过滤除去污水中的微细的悬浮物或颗粒物。

[0126] 优选,根据本发明的上述方法还包括以下步骤:(G)反渗透:对来自前面步骤的第四级净化的污水(W₄) (硬度约0.1mg/L)进行一级或多级的反渗透处理,获得了作为回用水的第五级净化的污水(W₅),同时获得含有氯化钠和硫酸钠的浓缩水(CW₁)。

[0127] 更优选,上述(G)反渗透步骤包括:一级反渗透和二级反渗透,和任选的ST反渗透(或电渗析)。进一步优选,一级反渗透采用一级两段工艺;例如,进水压力 ≤ 1.4 MPa,两段之间设置增压泵,产水率控制在75%左右。二级反渗透采用一级两段工艺;例如,进水压力 ≤ 3.0 MPa,两段之间设置增压泵,产水率控制在50%左右,产出浓水进入ST反渗透。在ST反渗透的操作中,一般,进水压力 ≤ 6.0 MPa,产水率控制在75%左右。一级反渗透获得的产水作为回用水,而所获得的浓水(硬度约0.2-0.4mg/L)进行二级反渗透;二级反渗透获得的产水作为回用水,而所获得的进一步浓缩的浓水(CW₁)不作进一步浓缩处理或作进一步浓缩处理,例如进行ST反渗透(或电渗析),获得更进一步浓缩的浓水(CW_{1a}),该浓水(CW₁)或浓水(CW_{1a})然后进行下一步处理,例如在后面的(H)纳滤膜分盐步骤中利用纳滤膜进行纳滤。

[0128] 通过二级反渗透,可获得浓水(CW₁) (硬度约0.5-0.9mg/L),其中混盐含量(NaCl和

硫酸钠)一般是3-5wt%。如果该浓水(CW₁)直接送去蒸发,则消耗较多的能源。因此,优选,进一步采用ST反渗透或电渗析法,获得更进一步浓缩的浓水(CW_{1a}),其中浓水(CW_{1a})中的混盐含量(NaCl和硫酸钠)被进一步提高,例如达到>10wt%,例如15wt%-25wt%,硬度约1-4mg/L。

[0129] 优选,根据本发明的上述方法还包括在(E)化学软化步骤与(G)反渗透步骤之间的以下一个或多个附加步骤(EG):

[0130] (EG1)活性炭吸附:使用活性炭对软化后的污水进行吸附处理(主要用于吸附COD杂质);

[0131] (EG2)离子交换处理:在离子交换处理之前对于软化后的污水进行中和(达到pH=7±0.5,例如用盐酸中和),然后利用离子交换树脂对污水进行离子交换处理,吸附污水中痕量的钙和镁离子,进一步降低污水的硬度,例如使得离子交换设备的出水的总硬度为约0.1mg/L;

[0132] 和/或,

[0133] (EG3)除去碳酸根和碳酸氢根(简称“除碳”):在除去碳酸根和碳酸氢根的设备或除碳器(一般为水池)中通过向软化后的污水中添加盐酸,形成CO₂气体和碱金属氯化物(NaCl和KCl),除去HCO₃⁻、CO₃²⁻离子,以便防止后续的蒸发器长时间运行后产生结垢风险,减少蒸发器起泡程度,和减少最终产出工业盐中的杂盐含量;

[0134] 并且,下列这些中间步骤的先后顺序可以是任意顺序;(F1)过滤,(F2)超滤,(EG1)活性炭吸附,(EG2)离子交换处理以及(EG3)除去碳酸根和碳酸氢根。

[0135] 这些附加步骤(EG1)、(EG2)和(EG3)中一个或多个步骤的使用是根据对污水的检测结果来确定的。

[0136] 上述中间步骤可以是任意顺序,这归因于前面的步骤(B)和(D)除去了氟、硅类杂质,大大降低了此类杂质对后续工序的影响。

[0137] 优选,(EG1)活性炭吸附步骤是在(F1)过滤或多介质过滤步骤之前或之后。更优选,(EG1)活性炭吸附步骤是在(F1)过滤或多介质过滤步骤之后和在(F2)超滤步骤之前,即,步骤(EG1)是在步骤(F1)与步骤(F2)之间。

[0138] (EG1)活性炭吸附步骤作为电化学除杂步骤(B)的补充,用于除去污水中的有机高分子和无机高分子,以及在前面步骤中无法除去的杂质,并且还能够在脱色、除菌、除味道。活性炭能够吸附脱除水中残留的大分子有机物。可以使用具有活性炭填料的吸附塔,优选为具有活性炭固定床层的立式吸附塔。活性炭吸附方法可以从污水中吸附有机高分子(例如混凝剂聚丙烯酰胺)、无机高分子和重金属,还吸附少量的氧化镁和氧化钙微粒。优选,将2个或多个活性炭吸附塔并列使用。

[0139] (EG2)离子交换处理步骤可以进一步除去在污水中存在的微量Ca²⁺、Mg²⁺离子,获得进一步降低了总硬度的污水。优选,使用具有离子交换树脂固定床层的树脂吸附塔。优选,将2个或多个树脂吸附塔并列使用。树脂吸附塔可以通过用纯水反向冲洗来清除聚集在树脂吸附塔内部的不溶物杂质。首先采用2~3倍树脂体积的盐酸溶液洗涤后用水纯水洗至中性,然后采用2~3倍树脂体积的氢氧化钠溶液洗涤后用水纯水洗至中性,树脂再生后产生的再生液主要含有氯化钠,同时含有少量的氯化钙、氯化镁,混合溶液可进一步化学除硬后,获得钙镁类沉淀物和氯化钠溶液,固液分离后,氯化钠溶液蒸发获得纯水和氯化钠固

体。

[0140] 对于离子交换树脂,优选使用在高盐条件下能够选择性吸附钙、镁离子的离子交换树脂,优选为具有螯合作用的离子交换树脂(更优选螯合型大孔弱酸性离子交换树脂)。一般根据污水的类型来选择离子交换树脂。更优选使用双螯合型的离子交换树脂,或使用两种单螯合型树脂的结合物。

[0141] 优选,根据本发明的上述方法还包括在(G)反渗透步骤之后的以下步骤:(H)纳滤膜分盐:使用纳滤膜(即纳米过滤膜)对于来自于反渗透步骤的浓缩水(CW₁)进行盐分离处理,即将硫酸根和氯离子分开,分别获得含有硫酸钠的浓缩水(CW₂)和含有氯化物盐的产水(CW₃)。

[0142] 纳滤膜分盐装置的核心原件为纳滤膜,纳滤膜的孔径在1nm以上,一般为1-2nm,经过实验证明,纳滤膜的浓水侧Na₂SO₄截留率可达98%以上,同时,在另一侧的产水出水率可达85%左右。

[0143] 优选,在污水进NF纳滤膜之前应该控制污水中其他盐类物质的含量,以保证所获得的工业级NaCl和Na₂SO₄的纯度。

[0144] 一般,100L的污水通过反渗透处理之后能够得到6-9L(如7.5L)的浓水。经过反渗透之后,所获得的浓水中杂质(例如COD、Ca、Mg、F和Si)进一步富集。因此,浓水在进行纳滤之前,需要进行纳滤前预处理。

[0145] 因此,优选,根据本发明的上述方法还包括在(G)反渗透步骤之后和在(H)纳滤膜分盐步骤之前的以下步骤:

[0146] (H₀)纳滤前预处理步骤:在检测或不检测浓缩水(CW₁)的情况下,对污水进行纳滤前预处理,所述(H₀)纳滤前预处理步骤是以下处理中的一种或两种或多种:1)再次进行以上所述的(B)电化学处理;2)再次进行以上所述的(F1)过滤处理:使用过滤器(例如,普通的过滤器,优选,陶瓷膜过滤器或多介质过滤器)让污水进行过滤,通过过滤来分离并去除污水中的(微米级尺寸的)悬浮物或颗粒物;3)再次进行以上所述的(F2)超滤处理:使用超滤器(优选,陶瓷膜超滤装置,例如陶瓷平板膜超滤装置)让污水进行超滤;4)再次进行以上所述的(EG1)活性炭吸附处理;以及,5)再次进行以上所述的(EG2)离子交换处理。当同时使用上述两个或多个步骤时,这些步骤的先后顺序可以是任何顺序,即,顺序可颠倒。这些步骤的选择是根据即将进入纳滤操作的浓水(即浓缩水CW₁)的污染物检测结果来确定的。由于所要预处理的浓水的量是较少的,因此,在这些步骤中可以使用处理能力更小的相应设备(即小型化的设备)。

[0147] 优选,根据本发明的上述方法还包括以下步骤:(I)蒸发处理:对于含有硫酸钠的浓缩水(CW₂) (硬度约0.5-2mg/L)进行蒸发,获得工业级的硫酸钠;和/或,对于含有氯化物盐(例如NaCl或KCl)的产水(CW₃) (硬度约0.1-0.3mg/L)进行蒸发,获得工业级的氯化物盐(例如NaCl或KCl)。其中蒸发冷凝水作为回用水被再循环利用。

[0148] 优选,根据本发明的上述方法还包括以下步骤:(A)污水预处理:对高浓度污水进行除渣处理。优选,(A)污水预处理步骤包括以下子步骤:气浮处理:在具有气浮污水池的气浮装置中通过向污水中通入空气进行气浮处理,以物理方法除去浮渣形式的粗大的纤维、颗粒状物质。气浮处理能够减轻后面的生化处理步骤的负荷。所收集的浮渣被输送至污泥收集池。优选,在气浮装置的气浮污水池中的污水中添加絮凝剂,例如聚合氯化铝、铁系絮

凝剂、铝系絮凝剂或铁铝复合絮凝剂。

[0149] 根据污水的类型和具体工序的需要,可确定在每一个步骤中是否需要调节pH值,这也是现有技术中公知的。另外,在每一个步骤中,一般需要检测污水或浓水的杂质含量。

[0150] 当原污水(W₀) (例如煤化工的污水)中硫酸根SO₄²⁻含量是≥2g/L (例如3g/L≤SO₄²⁻含量≤50g/L,尤其3.2g/L≤SO₄²⁻含量≤45g/L,甚至3.5g/L≤SO₄²⁻含量≤40g/L)时,上述方法还包括在(B)生化处理步骤之前的(1)生物脱硫步骤和任选的厌氧处理步骤(即,让生物脱硫后的污水在UASB厌氧反应器(上流式厌氧污泥床,例如厌氧塔)中进行厌氧处理)。

[0151] 上述(1)生物脱硫步骤和任选的(2)厌氧处理步骤是紧接着在(B)步骤之前。当本发明的上述方法包括(A)污水预处理步骤时,上述(1)步骤和任选的(2)步骤是在(A)污水预处理步骤之后。

[0152] 生物脱硫池主要用于培养以硫酸盐还原菌为主体的微生物系统,其中在厌氧条件下,池内主要发生如下化学反应:

[0153] $8[H]+SO_4^{2-}\rightarrow H_2S\uparrow+2H_2O+2OH^-$ 。

[0154] 一般,在SO₄²⁻达到≤1500或1700mg/L后,让污水进入后端的UASB厌氧处理系统或上述步骤(B)的生化处理系统。

[0155] 通过采用生物脱硫方法减少污水中的硫酸根含量,从而避免在后面的(B)生化处理步骤中产生较高浓度的H₂S气体。

[0156] 在生物脱硫池中产生的含硫尾气和任选的在UASB反应器中产生的厌氧尾气被收集并输送到尾气处理装置中进行处理,处理后的尾气在达到排放标准之后被排放。

[0157] 相应地,根据本发明的第二个实施方案,提供高硫酸盐含量、高COD值的污水的处理系统,该处理系统包括按照以下先后顺序的装置:

[0158] 1) 具有气浮污水池的气浮装置;

[0159] 2) 生物脱硫池(DS₀₁)和任选的UASB反应器(DS₀₃);

[0160] 3) 包括厌氧段和好氧段的生化处理池,其中厌氧段的生化处理池和好氧段的生化处理池的数量能够各自独立地是1、2、3、4或5个;和

[0161] 4) 具有电化学处理池的电化学除杂系统,其中,在电化学处理池中使用牺牲阳极和惰性阳极作为联合阳极或使用包含牺牲金属和惰性金属的合金材料作为复合阳极,并且在联合阳极或复合阳极与阴极之间由直流电源提供直流电压。

[0162] 优选,该处理系统不仅还包括按照以下先后顺序的装置:

[0163] 5) 化学软化反应池,它包括化学软化区段、混凝区段和沉淀区段;

[0164] 11) 反渗透设备;和

[0165] 12) 具有纳滤膜的纳滤设备;

[0166] 而且还包括设置在4)化学软化反应池与10)反渗透设备之间并且按照任何先后顺序设置的以下一种或多种装置:

[0167] 6) 陶瓷膜过滤器或多介质过滤器,更优选是包括石英砂滤层的多介质过滤器;

[0168] 7) 活性炭吸附塔;

[0169] 8) 超滤器,优选是陶瓷膜超滤装置,更优选是陶瓷平板膜超滤装置;

[0170] 9) 填充了离子交换树脂的离子交换装置;和

[0171] 10) 用于除去碳酸根和碳酸氢根的设备或水池。

[0172] 优选,沉淀区段包括高效沉淀池,该高效沉淀池由反应区和澄清区两部分组成,其中,反应区包括混合反应区和推流反应区,和澄清区包括入口预沉区、斜管沉淀区及浓缩区;优选,在斜管沉淀区中设置斜管填料。

[0173] 优选,反渗透设备包括:一级反渗透设备,二级反渗透设备,和任选的ST反渗透设备或电渗析设备。

[0174] 一般,在3)具有电化学处理池的电化学除杂系统与4)化学软化反应池之间还包括其它处理设备,该设备包括但不限于:过滤设备(例如陶瓷膜过滤器或多介质过滤器);和/或,超滤设备(例如陶瓷膜超滤装置)。

[0175] 本发明的最优的流程和系统是按照图6中所示顺序的流程和设备布置。

[0176] 本发明的优点

[0177] 1、对原污水进行生物脱硫处理,避免在生化处理中过高的 H_2S 气体含量对微生物的毒害。

[0178] 2、先后对原污水采用生化处理和电化学除杂处理,其中生化处理以低成本、高效率的方式除去绝大部分的COD($COD \leq 450mg/L$),避免有机物对 F^- 、 SiO_3^{2-} 离子和重金属离子的包裹和络合,而电化学处理让 $(HF)_n$ 和 $(H_2SiO_3)_n$ 等聚集体发生离解(dissociate),分别与污水中存在的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 形成沉淀物,从而将大部分的氟、硅类杂质除去,避免在后续的工艺中因为形成坚硬的垢而频繁地堵塞各种过滤膜的微孔,导致缩短过滤设备的使用寿命。电化学处理能够通过产生活性氯将生化处理中难以降解的苯、杂环化合物之类的有机物进一步降解,从而将生化处理后的污水的COD进一步降低到20左右,例如在12-30或15-25范围。另外,电化学处理池的出水能够达到20-78ppm的总硬度,它的COD是在20左右,例如在12-30或15-20之间。

[0179] 3、在电化学处理过程中,当调节电化学处理池中污水的pH在7.2-13.5,优选在9-13.2范围,更优选在10-13范围,更优选10.5-12.5,更优选11-12范围时,并且维持该池的出水的钙镁总硬度高于80mg/L,优选高于100或150或200或300mg/L时,能够理想地除去硅和氟类杂质。特别是,在电化学处理过程中,通过向处理池内的污水中添加水溶性钙盐和镁盐(例如氯化钙和氯化镁),来维持较高的 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 与 SiO_3^{2-} 的摩尔比。发明人通过实验意外地发现,与向污水中添加氯化钙相比,向污水中添加氯化镁能够获得好得多的除去氟、硅类杂质的效果,也就是说,尽管添加更少量的氯化镁,却能更彻底地除去了硅酸根和氟离子。

[0180] 4、通过电化学法除去绝大部分的钙、镁离子,以便使得电化学处理池的出水能够达到20-78ppm的总硬度,实现了硬度降低99%以上并且彻底地除去重金属离子的突出效果,但是,在所述出水中仍然存在痕量的 SiO_3^{2-} 和 F^- (尽管它们的含量几乎可以忽略)。因此,优选的是维持电化学处理池的出水的钙镁总硬度高于80mg/L时,从而在电化学处理池中彻底地除去硅、氟类杂质以及重金属离子,同时,通过两个步骤(即电化学处理和化学软化)来彻底地除去钙和镁离子,污水中残留的痕量钙离子和镁离子由后续的处理(例如离子交换)来完全除去。

[0181] 5、在化学软化反应池中通过向污水添加无机碱(例如 Na_2CO_3 和/或 $NaOH$),进一步除去剩余的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子。

[0182] 6、在污水进行纳滤之前通过检测浓污水的杂质类型,采用相应类型的预处理,确保纳滤设备的进水不仅不含有氟、硅、钙和镁,而且不含各种重金属。

[0183] 7、污水处理工艺中的各个步骤存在相关的关联,所谓“牵一发而动全身”。本发明提供了图6所示的最优化的污水净化工艺,成本最低和效率最高,并且技术效果最佳,实现污水的零排放。

附图说明

[0184] 图1是本发明的电化学除杂系统的工作原理示意图。

[0185] 1201:电化学除杂反应槽;1201a:阳极板(牺牲阳极和惰性阳极;或复合阳极);1201b:阴极板或双性极板;1201c:三维填料;1201d:进水口;1201e:进气口;1201f:多孔型进气管(或曝气管);1201g:出水口;1201h:排污口;1201i:反应槽盖板;1202:沉淀澄清池;1203:电源(脉冲自适应电源);1204:进水泵;1205:气泵。

[0186] 图2是本发明的电化学除杂系统的正面(纵向)剖视图。

[0187] 1201j:装有电磁阀的沉积物排泄口(自动排泄沉淀物)。

[0188] 图3是在本发明的电化学除杂系统的电化学处理池中阳极和阴极设置的俯视图。

[0189] 图4是关于阳极和阴极设置的横向透视图。

[0190] 图5是本发明的实施例1中所使用的污水处理流程图。

[0191] 图6是本发明的实施例4中所使用的污水处理流程图。

[0192] 1:高浓度污水池;2:集水池;3:分配槽;4:(第一)调节池;5:气浮装置;6:凉水塔;7:中间水池;8:生化A段(反硝化水解池);9:生化O段(好氧段);10:MBR膜池;11:MBR产水池;12:电化学除杂系统;13:(第二)调节池;14:软化反应池;15:高效沉淀池;16:多介质过滤器;17:活性炭吸附罐;18:陶瓷膜超滤器;19:离子交换树脂吸附装置;20:除碳器(除去碳酸根的水池);21:反渗透进水池;22:一级反渗透设备;23:二级反渗透设备;24:ST反渗透设备;25:超浓缩浓水池;26:纳滤前预处理设备;27:纳滤膜;28:纳滤浓水池;29:硫酸钠蒸发器;30:耙式干燥器;31:纳滤产水池;32:氯化钠蒸发器;RWP:回用水池;SCZ:淤泥收集池;WT:污水处理站;WR:回用水处理站;W1:MBR产水;W2:电化学处理后的污水。

[0193] W₀₁:高浓污水;W₀₂:低浓污水;W₀₃:混合污水;W₀₄:板框压滤水(来源于淤泥的板框压滤操作);RW₀₁:循环水清净排水;RW₀₂:锅炉排水;RW₀₃:净水站排水;RW₀₄:污水处理站的达标循环水(出水)。

[0194] 图7是作为斜管填料的PE材质的六边形蜂窝填料的结构图。

[0195] 1501:斜管填料。

[0196] 图8是本发明的软化-混凝-高效沉淀的集成装置。

[0197] M:马达(motor);PAM:聚丙烯酰胺。14:软化池(14)+混凝池(14a);15:高效沉淀池(或称作“高效沉降池”)。污泥在从沉淀池中排出之后进行脱水,然后外运处理。

[0198] 图9是显示了电化学处理池中导流板、阳极和阴极设置的局部俯视图。

[0199] 1201k:导流板(或阻水板)。

[0200] 图10是生物脱硫过程的流程图。

[0201] DS01:生物脱硫池;DS02:脱硫中间水池;DS03:UASB反应器(即,上流式厌氧污泥床);DS04:尾气处理系统。

具体实施方式

[0202] 本发明通过如下实施例对技术方案作进一步详细说明,但本发明不限于这些实施例。

[0203] 在实施例中所使用的设备都是本领域通常使用的并且可在市场上商购的设备,除非另有规定。

[0204] 对于在每一步骤中所使用的商购的处理设备而言,当单个处理设备的处理能力较低时,可以考虑两个或更多个设备的并列使用。

[0205] 1、原料和试剂

[0206] 离子交换树脂1:淄博东大化学股份有限公司的飞龙牌D463氨基羧酸螯合树脂。

[0207] 离子交换树脂2:淄博东大化学股份有限公司的飞龙牌D116弱酸性阳离子交换树脂。

[0208] 2、测试方法

[0209]	指标	中国标准
	COD	HJ828-2017 (The National Environmental Protection Standard of the People's Republic of China)
	NH ₄ -N	中国国家环境保护标准 HJ535-2009
	TP(总磷)	GB/T11893-1989
	钙、镁离子	GB7477-1987
	Fe ³⁺ 和 Fe ²⁺	GB/T14591-2016
	铜离子	HJ486-2009
	镍离子	GB11910-1989
	铬离子	GB7466-1987
	锌离子	GB10656-1989
[0210]	汞离子	GB7468-1987
	镉离子	GB7471-1987
	锰离子	GB/T11911-1989
	氟离子	GB7483-1987
	二氧化硅	GB/T12149-2017 (检出范围为 0.1- 5 mg/L)
	硫化物	GB/T16489-1996
	砷离子	GB/T7485-1987
	硫酸根	GB11899-1989
	氯离子	GB/T15453-1995
	活性氯	GB/T5750.11-2006
	碳酸根	中国地质矿产行业标准 DZT0064.49-1993 (The Geological and Mineral Industry Standard of China)

[0211] 其它杂质含量的测量可以采用中国国家标准GB 8538-2016。

[0212] 3、待处理的污水

[0213] 用于本申请的实施例1-5和对比例1和2中的原污水(W₀)来源于中国山西省阳泉市的某煤炭化工厂。在该工厂中从煤炭制备乙二醇。生产用水采用自来水。

[0214] 厂区污水管网污水(主要为生活污水和车间清洗水)(混合污水 W_{03})、(污泥)板框压滤机排放水(W_{04})、气化工序污水(车间低浓污水 W_{02})被汇合并收集在污水处理站的集水池(2)中,然后将汇合后的污水与煤炭制备乙二醇工艺的污水(车间高浓污水 W_{01})在分配槽中混合,混合后的污水被收集在(第一)调节池(4)中贮存。在调节池(4)中收集的污水在实施例中称作原(raw)污水(W_0)。另外,由循环水清净排水(RW_{01})、锅炉排水(RW_{02})、净水站排水(RW_{03})以及污水处理站处理后所获得的达标循环水(RW_{04})在混合后进入回用水站的(第二)调节池(13),而在回用水站中处理后所获得的水再次输送回到厂区各系统进行回用。

[0215] 污水处理站、回用水站各股污水水量如下:

[0216] 将 $8\text{--}18\text{m}^3/\text{h}$ (例如 $15\text{m}^3/\text{h}$)流量的高浓污水(W_{01})收集在高浓污水池(1)中。另外, $40\text{--}60\text{m}^3/\text{h}$ (例如 $50\text{m}^3/\text{h}$)流量的低浓度污水(W_{02})、 $60\text{--}100\text{m}^3/\text{h}$ 流量(例如 $83\text{m}^3/\text{h}$)的混合污水(W_{03})和 $1\text{--}3\text{m}^3/\text{h}$ (例如 $2\text{m}^3/\text{h}$)流量的板框压滤水(W_{04})被汇集在集水池(2)中。将高浓污水池(1)中的污水和集水池(2)中的污水在分配槽(3)中汇合,然后将混合后的污水输送到第一调节池(4)中,作为原污水贮存。

[0217] 污水处理站的处理水量为大约 $150\text{m}^3/\text{h}$ 。

[0218] 回用水站处理水量为大约 $400\text{m}^3/\text{h}$ 。其中污水处理站的达标循环水(出水)为大约 $150\text{m}^3/\text{h}$,循环水清净排水为大约 $200\text{m}^3/\text{h}$,净水站排水为大约 $40\text{m}^3/\text{h}$,和锅炉排水为大约 $10\text{m}^3/\text{h}$ 。这些水被收集在第二调节池(13)中。

[0219] 在调节池(4)中,原(raw)污水(W_0)中各种杂质的含量是如下所列:

[0220] 化学需氧量(COD): $4510\text{mg}/\text{L}$;氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$): $250\text{mg}/\text{L}$;总磷(TP): $4\text{mg}/\text{L}$; Ca^{2+} : $971.4\text{mg}/\text{L}$; Mg^{2+} : $502.3\text{mg}/\text{L}$ 。悬浮物: $510\text{mg}/\text{L}$ 。其它杂质的含量是: $\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+}$: 18.4ppm (即 mg/L); Cu^{2+} : 3.2ppm ; Ni^{2+} : 3.7ppm ; Cd^{2+} : 4.7ppm ; Zn^{2+} : 4.4ppm ; $\text{Hg}^++\text{Hg}^{2+}$: 3.2ppm ; Cr^{3+} : 3.2ppm ; Mn^{2+} : 3.8ppm ; F^- : 5.1ppm ; SiO_3^{2-} : 20.2ppm ; S^{2-} : 1.5ppm ; $\text{AsO}_4^{3-}+\text{AsO}_3^{3-}$: 1.7ppm ; PO_4^{3-} : 11.4ppm 。其中 Mg^{2+} 与 SiO_3^{2-} 的摩尔比是 $77.7:1$, Ca^{2+} 与 F^- 的摩尔比是 $90:1$ 。

[0221] 另外,其它离子的含量是如下所列: Na^+ : 651.2ppm (即 mg/L); K^+ : 29.7ppm ; SO_4^{2-} : 687.6ppm ; Cl^- : 3451.6ppm ; CO_3^{2-} : 360ppm 。

[0222] 4、电化学除杂系统

[0223] 在实施例1、2、4和5和对比例1和2中,在电化学处理池中(牺牲和惰性)阳极与阴极的间距为 18cm ;共设置了8个铁金属板阳极和8个钛金属板阳极和15个石墨阴极板。直流电压一般是在 $10\text{--}30\text{V}$ 范围内变化。电流密度一般是在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $60\text{mA}/\text{cm}^2$ 之间。必要时,在电化学处理池中设有导流板(或阻水板)1201k,如图9中所示。

[0224] 实施例1

[0225] 工艺流程如图5所示。采用图1-4中所示的设备。原(raw)污水(W_0)的流量是大约 $150\text{m}^3/\text{h}$,因此,每一步的设备处理量应该满足这一流量的要求。另外,鉴于污水在每一个生化处理池中的平均停留时间是大约5-7小时(一般为大约6小时),因此,每一个生化处理池的容量应该是上述平均流量 $150\text{m}^3/\text{h}$ 的7倍以上,达到 1300m^3 。

[0226] 待处理原污水的流量是 $150\text{m}^3/\text{h}$ 。原污水被输送到具有气浮水池的气浮装置(5)中,向原污水中添加聚合氯化铝作为絮凝剂。通过向原污水中通入空气(即曝气),在气浮水池的表面形成了浮渣,收集浮渣并送至污泥收集池(SCZ)。经过气浮处理后的污水($\text{COD}=4010$)被输送到凉水塔(6)中冷却,然后输送到中间水池(7)。控制生化系统的进水的温度 \leq

35℃。

[0227] 将中间水池(7)中的原污水(W₀)输送到生化处理池的2个厌氧区段(8)和2个好氧区段(9)中进行生化处理。污水在每一个生化处理池中的平均停留时间为大约6小时。好氧菌包括大肠杆菌、枯草芽孢杆菌和毕赤酵母(数量大约1:1:1),厌氧菌是双歧杆菌和丁酸梭菌(数量大约1:1)。

[0228] 经过生化处理的污水(COD为约100,氨氮含量为10mg/L)在MBR膜池(10)中通过使用MBR膜进行分离,分离出的污泥被送至污泥收集池。MBR产水(W₁)(COD为大约50,氨氮含量为4mg/L)进入电化学除杂系统(12)。

[0229] 用NaOH和Na₂CO₃(重量比2:1)调节电化学除杂池中污水的pH值在11.5左右。直流电源为脉冲自适应电源。逐渐提高铁金属阳极板和钛金属阳极板与阴极之间的电压,直至检出在污水中产生了活性氯(根据GB/T5750.11-2006),然后维持该电压对污水进行电化学处理。在电化学处理的过程中,启动气泵,经由进气管(1201f)向污水中通气,形成大量的气泡。捞取污水表面的漂浮物,定期开通电化学处理池的底部的电磁阀以排泄出沉淀物,并将沉淀物输送到污泥收集池。

[0230] 对电化学除杂系统(12)的出水(W₂)进行检测,各种杂质的含量如下:

[0231] F⁻含量:0.14ppm。SiO₃²⁻含量:0.28ppm,这说明SiO₃²⁻含量减少了98.6%。

[0232] 化学需氧量(COD):22.9mg/L;氨氮(NH₃-N):0.35mg/L;总磷(TP):0.15mg/L。钙镁总硬度为74mg/L。其它金属杂质的含量是:Fe³⁺+Fe²⁺:0.03ppm(即mg/L);重金属离子Cu²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺、Hg⁺+Hg²⁺、Cr³⁺和Mn²⁺的含量均低于检测极限。S²⁻、PO₄³⁻和AsO₄³⁻+AsO₃³⁻的含量均低于检测极限。

[0233] 实施例2

[0234] 重复实施例1,只是在电化学处理池的前端向污水中添加3M浓度的MgCl₂溶液,溶液添加量为0.2L/每100L污水。

[0235] 对电化学除杂系统(12)的出水(W₂)进行检测,各种杂质的含量如下:

[0236] F⁻含量:<0.1ppm。SiO₃²⁻含量:0.1ppm,这说明SiO₃²⁻含量减少了约99.5%。

[0237] 化学需氧量(COD):21.5mg/L;氨氮(NH₃-N):0.32mg/L;总磷(TP):<0.1mg/L。钙镁总硬度为81mg/L。其它金属杂质的含量是:Fe³⁺+Fe²⁺:0.04ppm(即mg/L);重金属离子Cu²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺、Hg⁺+Hg²⁺、Cr³⁺和Mn²⁺的含量均低于检测极限。S²⁻、PO₄³⁻和AsO₄³⁻+AsO₃³⁻的含量均低于检测极限。

[0238] 以上结果表明,通过向污水中添加氯化镁维持电化学处理池的出水的总硬度高于80mg/L,能够理想地除去氟(F⁻)和硅(SiO₃²⁻)。

[0239] 实施例3

[0240] 重复实施例1,只是在电化学处理池的前端向污水中添加3M浓度的MgCl₂溶液,溶液添加量为1.5L/每100L污水。

[0241] 对电化学除杂系统(12)的出水(W₂)进行检测,各种杂质的含量如下:

[0242] F⁻含量:低于检测极限。SiO₃²⁻含量:低于检测极限,这说明SiO₃²⁻含量减少了至少99.9%。

[0243] 化学需氧量(COD):20.7mg/L;氨氮(NH₃-N):0.30mg/L;总磷(TP):低于检测极限。钙镁总硬度为325mg/L。其它金属杂质的含量是:Fe³⁺+Fe²⁺:0.03ppm(即mg/L);重金属离子

Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{+} 、 Hg^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 的含量均低于检测极限。 S^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 AsO_4^{3-} + AsO_3^{3-} 的含量均低于检测极限。

[0244] 以上结果表明,通过向污水中添加氯化镁大幅度地提高 Mg^{2+} 与 SiO_3^{2-} 的摩尔比,并且维持电化学处理池的出水的总硬度高于300mg/L,能够彻底除去氟(F^-)和硅(SiO_3^{2-})。

[0245] 实施例4

[0246] 重复实施例1,只是在电化学处理池中使用8个铝金属板阳极作为牺牲阳极,使用8个钛金属板作为惰性阳极,和使用15个石墨板作为阴极。阳极与阴极的间距为18cm。直流电压一般是在10-30V范围内变化。电流密度一般是在10mA/cm²至60mA/cm²之间。

[0247] 对电化学除杂系统(12)的出水(W_2)进行检测,各种杂质的含量如下:

[0248] F^- 含量:0.15ppm。 SiO_3^{2-} 含量:0.7ppm,这说明 SiO_3^{2-} 含量减少了约96.5%。

[0249] 化学需氧量(COD):22.9mg/L;氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$):0.29mg/L;总磷(TP):0.18mg/L。钙镁总硬度为60mg/L。其它金属杂质的含量是: Fe^{3+} + Fe^{2+} :0.02ppm(即mg/L);重金属离子 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{+} 、 Hg^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 的含量均低于检测极限。 S^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 AsO_4^{3-} + AsO_3^{3-} 的含量均低于检测极限。

[0250] 对比例1

[0251] 重复实施例1,只是将生化处理和电化学处理的顺序颠倒,即,先进行电化学除杂步骤,然后将污水进行分离,之后污水进行生化处理步骤。

[0252] 经过检测,生化处理之后的污水:

[0253] 化学需氧量(COD)为1521mg/L,这说明在前面的电化学处理中产生了 Cl_2 和次氯酸盐,这些活性氯在后面的生化处理中抑制细菌繁殖。钙镁总硬度为658mg/L。另外, F^- :2.5ppm; SiO_3^{2-} 含量:7.8ppm; Cr^{3+} :1.2ppm; Cd^{2+} :2.1ppm; Fe^{3+} + Fe^{2+} :2.5ppm。这说明未降解的大量有机物包裹或络合了这些离子,无法充分地形成沉淀物。

[0254] 实施例5

[0255] 工艺流程如图6中所示。采用图1-4和图7、8所示的设备。

[0256] 前面的步骤与实施例1中相同,只是,在电化学除杂步骤之后增加了后续的处理步骤,另外,在电化学处理池的污水中添加3M浓度的 MgCl_2 溶液,溶液添加量为2L/每100L污水。

[0257] 在电化学处理池中使用铁金属板阳极作为牺牲阳极,使用钛金属板作为惰性阳极,和使用石墨板作为阴极。

[0258] 用NaOH调节电化学除杂池中污水的pH值在11.5左右。

[0259] 对电化学除杂系统(12)的出水(W_2)进行检测,各种杂质的含量如下:

[0260] F^- 含量低于检测极限。 SiO_3^{2-} 含量:低于检测极限,这说明 SiO_3^{2-} 含量减少了至少99.9%。化学需氧量(COD):18.5mg/L;氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$):0.25mg/L;总磷(TP):0mg/L。

[0261] 钙镁总硬度高达651mg/L。

[0262] 其它金属杂质的含量是: Fe^{3+} + Fe^{2+} :0.02ppm(即mg/L);重金属离子 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{+} 、 Hg^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 的含量均低于检测极限。 S^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 AsO_4^{3-} + AsO_3^{3-} 的含量均低于检测极限。

[0263] 将污水处理站的达标循环水(出水)(流量大约150m³/h),循环水清净排水(流量大约200m³/h),净水站排水(流量大约40m³/h),和锅炉排水(流量大约10m³/h)收集在第二调节

池(13)中。回用水站的调节池(13)中的待处理水量为大约 $400\text{m}^3/\text{h}$ 。

[0264] 电化学除杂系统(12)的出水(W_2)进一步被输送到软化-混凝-高效沉淀的集成装置(一体化装置)(14和15)的软化池(14)中,同时也将调节池(13)中的循环水输送到软化反应池(14)中。检测软化反应池中的污水的总硬度,向软化池中的污水中添加足量的碳酸钠和氢氧化钠进行软化处理,使得碳酸钠与 Ca^{2+} 的摩尔比达到至少1.05:1和氢氧化钠与 Mg^{2+} 的摩尔比达到至少1.03:1。经过化学软化之后的污水的总硬度降低至大约 $2.5\text{mg}/\text{L}$ 。

[0265] 软化池中的污水溢流到絮凝池(14a)。向絮凝池(14a)中的污水添加絮凝剂PAM(聚丙烯酰胺)。絮凝池(14a)中的污水溢流到高效沉淀池(15)中进行沉淀,依靠搅拌设备的推流作用,形成较大尺寸的絮凝颗粒。定期将沉淀物从沉降池(15)的底部排泄。其中高效沉淀池(15)中的斜管填料1501为聚乙烯制造的六边形蜂窝填料(如图7所示)。

[0266] 高效沉淀池(15)的出水的总硬度降低至大约 $2.5\text{mg}/\text{L}$ 。沉淀池(15)的出水被输送到塔式的多介质过滤器(16)进行过滤,以便完全地除去污水中的悬浮物。多介质过滤器(16)具有活性炭滤层、石英砂滤层和多孔陶瓷颗粒滤层。

[0267] 多介质过滤器(16)的出水被输送到活性炭吸附塔(17)中进行吸附,以除去痕量的COD杂质和 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 离子。同时将污水进行了脱色,使得污水变得澄清。

[0268] 活性炭吸附塔(17)的出水被输送到陶瓷膜超滤器(18)中进行超滤,除去污水中的微细的颗粒物。

[0269] 陶瓷膜超滤器(18)的出水(总硬度大约 $2.5\text{mg}/\text{L}$,浊度 $<0.1\text{NTU}$,COD $15\text{mg}/\text{L}$)在用盐酸中和至pH7之后被输送到柱式的离子交换装置(19)中,其中所填充的离子交换树脂是淄博东大化学股份有限公司的飞龙牌D463氨基羧酸螯合树脂。经过检测,经过离子交换之后的污水的总硬度降低至大约 $0.1\text{mg}/\text{L}$ 。

[0270] 罐式的离子交换装置(19)的出水被输送到除碳器(20)(水池)中,通过向污水中添加盐酸,形成 CO_2 气体和碱金属氯化物(NaCl 和 KCl),除去 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子。之后,除碳器(20)(水池)中的污水被输送到反渗透进水池(21)中。

[0271] 反渗透进水池(21)中的污水(总硬度大约 $0.1\text{mg}/\text{L}$, $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 含量为 $2900\text{mg}/\text{L}$)被输送到装有芳香族聚酰胺复合膜的一级反渗透设备(22)中进行一级反渗透。一级反渗透的产水被输送到回用水池(RWP),所得浓水(总硬度大约 $0.4\text{mg}/\text{L}$)被输送到装有芳香族聚酰胺复合膜的二级反渗透设备(23)中进行二级反渗透。二级反渗透的产水被输送到回用水池(RWP),所得浓水(总硬度大约 $0.8\text{mg}/\text{L}$)被输送到装有聚酰胺膜的ST反渗透设备(24)中进行ST反渗透。ST反渗透的产水被输送到回用水池(RWP),所得浓缩水(CW_1)(总硬度大约 $3.2\text{mg}/\text{L}$, $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 含量达到 $87000\text{mg}/\text{L}$)被输送到超浓缩浓水池(25)中。

[0272] 一级反渗透采用一级两区段工艺,进水压力 $\leq 1.4\text{MPa}$,区段间设置增压泵,产水率控制在75%。二级反渗透采用一级两区段工艺,进水压力 $\leq 3.0\text{MPa}$,区段间设置增压泵,产水率控制在50%,产出浓水进入ST反渗透。ST反渗透中,进水压力 $\leq 6.0\text{MPa}$,产水率控制在75%。

[0273] 通过对超浓缩浓水池(25)中的浓缩水(CW_1)进行检测,发现在浓水(CW_1)中有痕量的颗粒状杂质(大离子和COD)的富集,并且总硬度达到大约 $3.2\text{mg}/\text{L}$ 。因此,需要对浓水(CW_1)进行纳滤前预处理:再次采用陶瓷膜超滤器(18)作为纳滤前预处理的设备(26),对浓水(CW_1)进行超滤,然后采用小型化的离子交换装置(19)再次对超滤之后的浓水进行离子

交换处理。再次检测经过离子交换后的浓水,没有检测到颗粒状杂质,并且总硬度为大约0.3mg/L。

[0274] 经过“纳滤前预处理”的浓水被输送到装有聚酰胺纳米滤膜的纳滤膜过滤设备(27)中进行纳滤,实现盐分离。纳滤浓水(总硬度大约1.2mg/L)被输送到纳滤浓水池(28)中贮存,该浓水被输送到硫酸钠蒸发器(29)中进行蒸发,蒸发冷凝水被输送到回用水池(RWP)中,所获得的晶体经过检测,基于其纯度(纯度>98.5wt%)判断为工业级硫酸钠。所获得的混盐母液被输送到耙式干燥器(30)中干燥。

[0275] 纳滤的产水(总硬度大约0.2mg/L)被输送到纳滤产水池(31)中贮存,该产水被输送到氯化钠蒸发器(32)中进行蒸发,蒸发冷凝水被输送到回用水池(RWP)中,所获得的晶体经过检测,基于其纯度(纯度>98.9wt%)判断为工业级氯化钠。所获得的混盐母液也被输送到耙式干燥器(30)中干燥。

[0276] 耙式干燥器(30)中获得的少量混盐被运输到废盐处理站中进行后处理。

[0277] 蒸发盐之后所获得的浓水返回前面的调节池或生化池中,从而使得整个污水处理工艺实现了零排放。

[0278] 实施例6

[0279] 重复实施例1。在电化学处理池的污水中添加无机碱(碳酸钠和氢氧化钠,重量比2:1),调节污水的pH为13。

[0280] 对电化学除杂系统(12)的出水(W₂)进行检测,各种杂质的含量如下:

[0281] F⁻含量:0.16ppm。SiO₃²⁻含量:0.9ppm,这说明SiO₃²⁻含量减少了约95.5%。

[0282] 化学需氧量(COD):23.8mg/L;氨氮(NH₃-N):0.42mg/L;总磷(TP):0.15mg/L。

[0283] 钙镁总硬度为65mg/L。其它金属杂质的含量是:Fe³⁺+Fe²⁺:0.05ppm ppm(即mg/L);重金属离子Cu²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺、Hg⁺+Hg²⁺、Cr³⁺和Mn²⁺的含量均低于检测极限。S²⁻、PO₄³⁻和AsO₄³⁻+AsO₃³⁻的含量均低于检测极限。

[0284] 以上数据表明,当出水(W₂)中的总硬度偏低(低于80mg/L)时,除SiO₃²⁻和F⁻的效果也受影响。

[0285] 对比例2

[0286] 重复实施例5,只是省去(D)电化学除杂过程,由(C)分离步骤所获得的污水直接进入下一个(E)化学软化步骤。

[0287] 下面是实施例5和对比例2中各种过滤设备的冲洗和清洗的周期对比:

[0288]

	实施例5	对比例2
超滤膜的反冲洗周期	1小时	40分钟
超滤膜的离线化学清洗周期	1个月	12天
反渗透膜的反冲洗周期	24小时	8小时
反渗透膜的离线化学清洗周期	3个月	1个月
纳滤膜的反冲洗周期	24小时	8小时
纳滤膜的离线化学清洗周期	3个月	1个月
陶瓷超滤膜的使用寿命	10年	3年
反渗透膜的使用寿命	5年	2年
纳滤膜的使用寿命	3年	1年

[0289] 实施例7(预先脱硫酸盐)

[0290] 在一段时期内,因为煤炭化工厂的生产用水采用了不同的地下水源,导致了在调节池(4)中原污水(W_0)的各种杂质的含量有变化,如下所示:

[0291] 化学需氧量(COD):4435mg/L;氨氮(NH_3-N):246mg/L;总磷(TP):3.5mg/L; Ca^{2+} :621.1mg/L; Mg^{2+} :340.4mg/L。悬浮物:652mg/L。其它杂质的含量是: $Fe^{3+}+Fe^{2+}$:19.6ppm(即mg/L); Cu^{2+} :3.3ppm; Ni^{2+} :3.5ppm; Cd^{2+} :4.2ppm; Zn^{2+} :4.7ppm; Hg^++Hg^{2+} :3.0ppm; Cr^{3+} :3.3ppm; Mn^{2+} :3.5ppm; F^- :5.6ppm; SiO_3^{2-} :22.5ppm; S^{2-} :1.6ppm; $AsO_4^{3-}+AsO_3^{3-}$:1.7ppm; PO_4^{3-} :10.6ppm。

[0292] 另外,其它离子的含量是如下所列: Na^+ :1907.5ppm; K^+ :118.3ppm; Cl^- :1772.7ppm; CO_3^{2-} :301.8ppm。

[0293] 尤其,原污水(W_0)中的 SO_4^{2-} 含量达到了4100mg/L。

[0294] 本实施例7用于处理硫酸盐含量很高的污水。中间水池(7)中的原污水(W_0)的组成与实施例1中类似,只是硫酸根的含量是较高的。

[0295] 重复实施例5,只是在中间水池(7)之后和在生化处理(8)之前,增加了生物脱硫步骤(如图10所示),该步骤包括以下子步骤:(1)生物脱硫:将中间水池(7)中的原污水输送到生物脱硫池(DS_{01})中,使用硫酸盐还原菌,在厌氧条件下原污水(W_0)通过生物还原反应来进行生物脱硫,停留时间为6小时,脱硫后的污水中 SO_4^{2-} 含量达到 ≤ 1500 mg/L,将该污水输送到下游另外的脱硫中间水池(DS_{02})中贮存;和(2)UASB厌氧反应器中厌氧处理:然后将上述另外的脱硫中间水池中的污水输送到UASB厌氧反应器(上流式厌氧污泥床)(DS_{03})中进行厌氧处理,停留时间为6小时。厌氧菌是双歧杆菌和丁酸梭菌(数量大约1:1)。之后,污水被输送到后续的生化处理池(8)中。

[0296] 在生物脱硫池中产生的含硫尾气和在UASB反应器中产生的厌氧尾气被收集并输送到尾气处理装置中进行处理,处理后的尾气在达到排放标准之后被排放。

[0297] 在生化处理阶段的厌氧区段和好氧区段中均没有观察到微生物的繁殖受影响的情况。

[0298] 对电化学除杂系统(12)的出水(W_2)进行检测,各种杂质的含量如下:

[0299] F^- 含量低于检测极限。 SiO_3^{2-} 含量:低于检测极限。

[0300] 化学需氧量(COD):38.8mg/L;氨氮(NH_3-N):0.36mg/L;总磷(TP):低于检测极限。

[0301] 钙镁总硬度高达587mg/L。

[0302] 其它金属杂质的含量是: $Fe^{3+}+Fe^{2+}$:0.02ppm(即mg/L);重金属离子 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^++Hg^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 的含量均低于检测极限。 S^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 $AsO_4^{3-}+AsO_3^{3-}$ 的含量均低于检测极限。

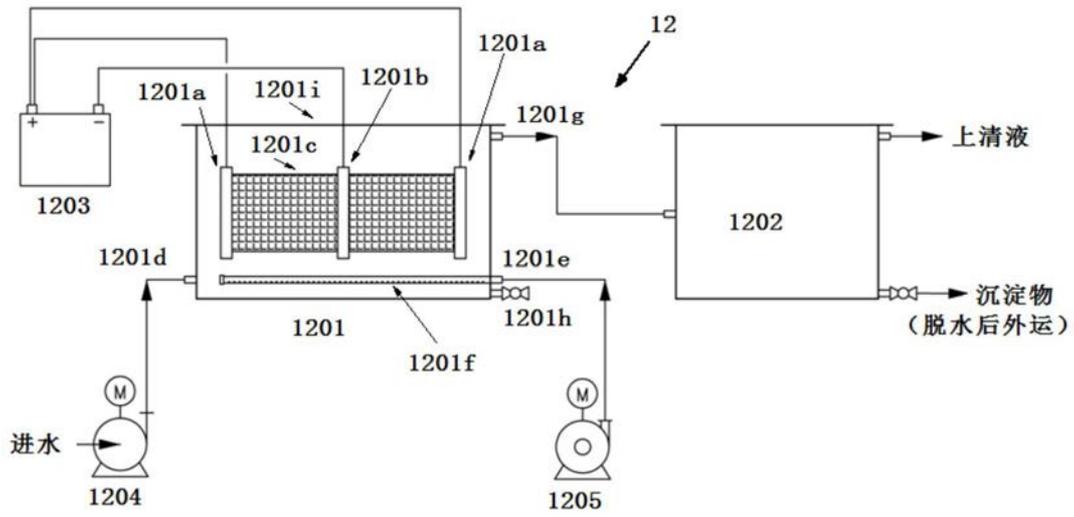


图1

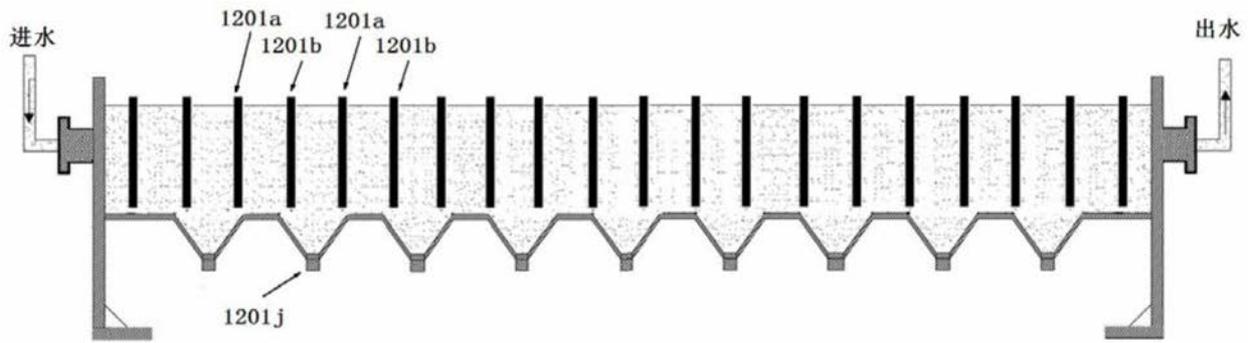


图2

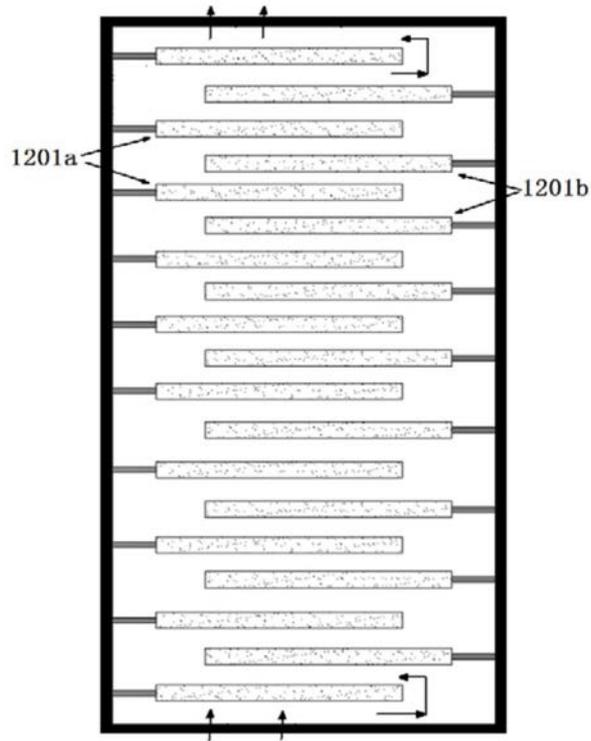


图3

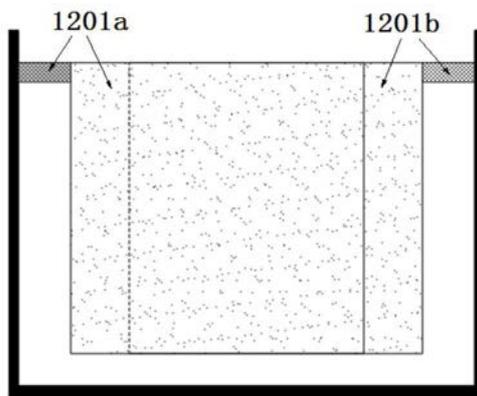


图4

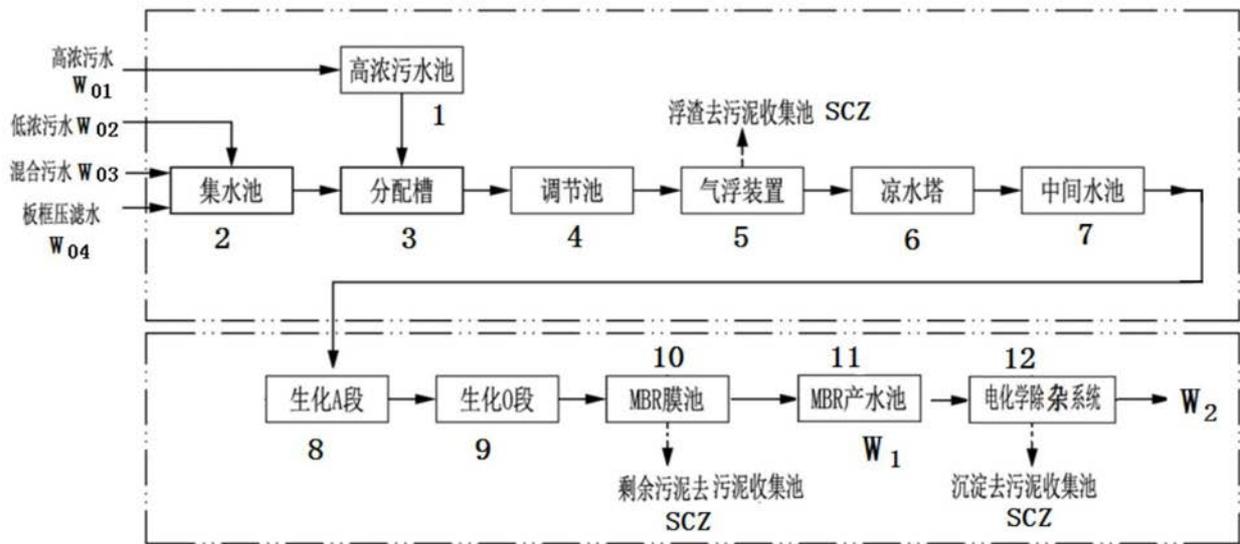


图5

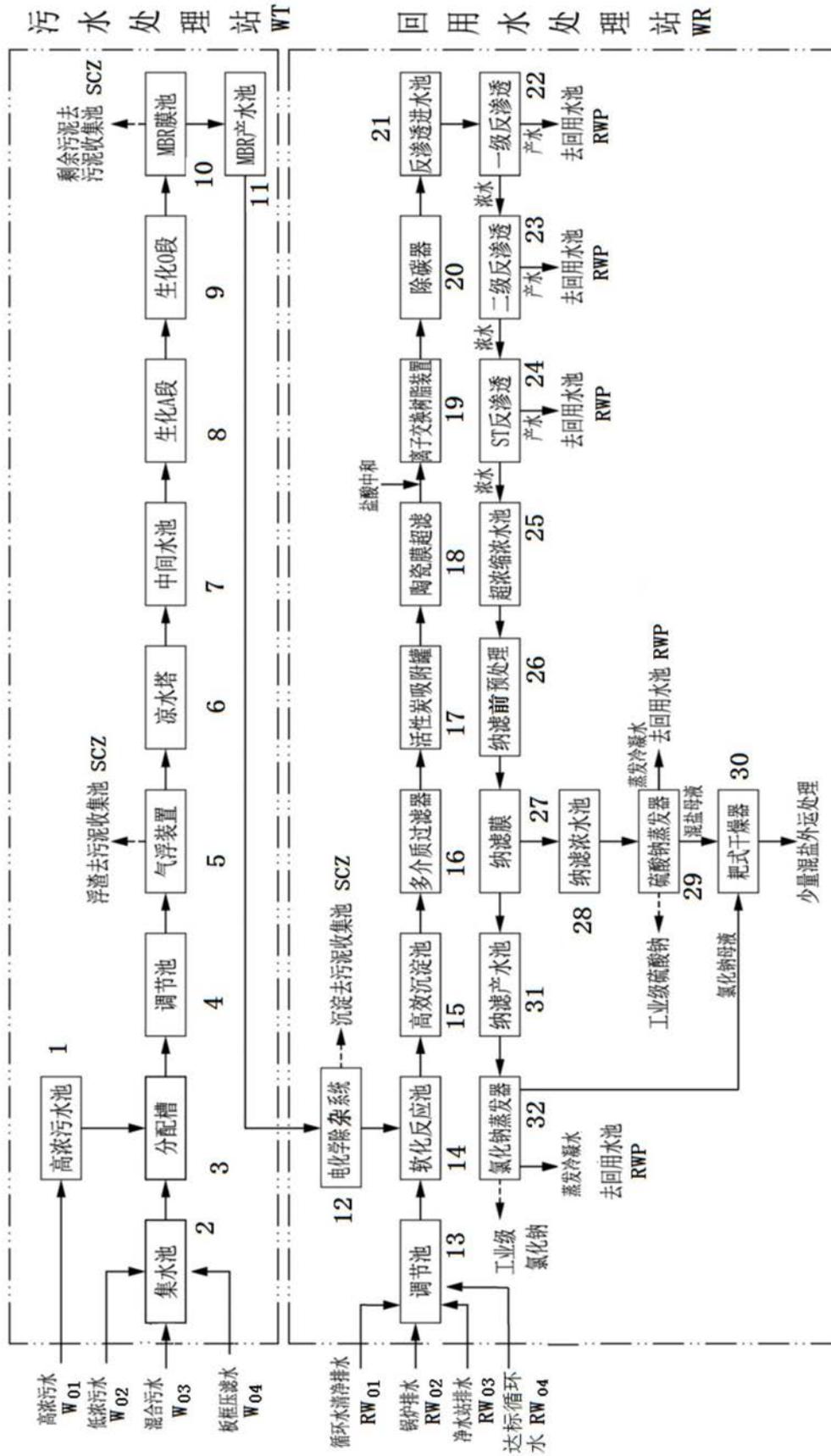


图6

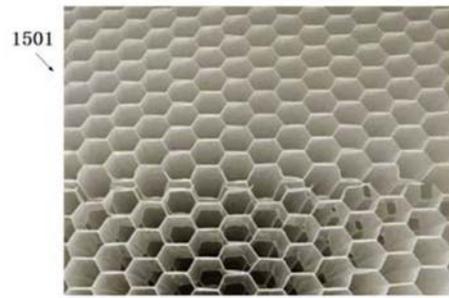


图7

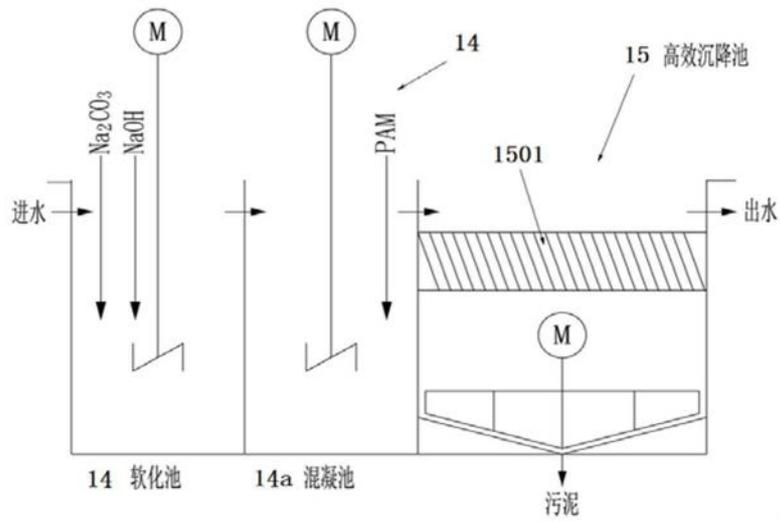


图8



图9

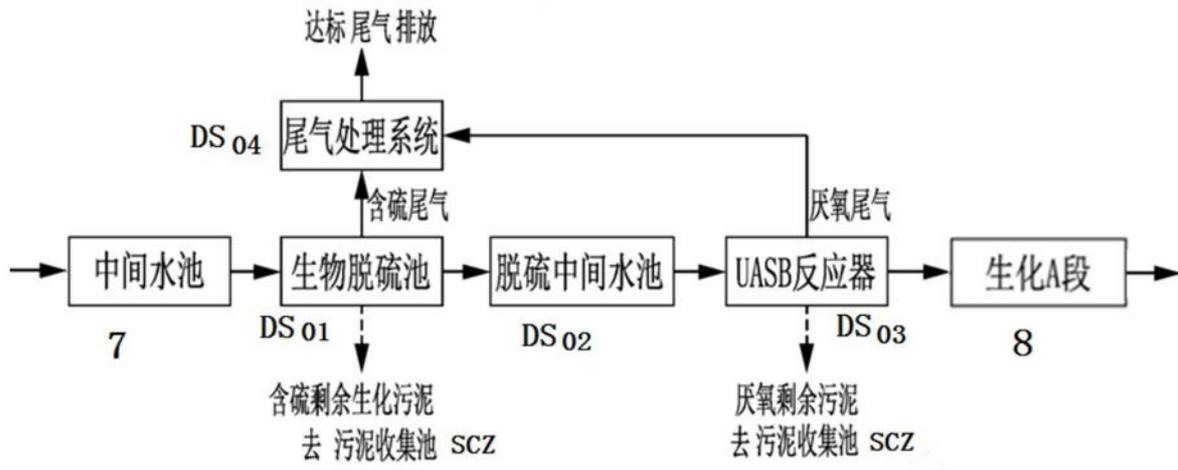


图10