



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112390479 B

(45) 授权公告日 2021.05.07

(21) 申请号 202110071953.7

(22) 申请日 2021.01.20

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112390479 A

(43) 申请公布日 2021.02.23

(73) 专利权人 华夏碧水环保科技有限公司北京分公司

地址 100073 北京市丰台区广安路9号院2号楼5层502

(72) 发明人 张传兵 郭丽娟 赵曙光 王慧芳  
徐亚慧 王杰 肖一帆 侯亚平  
徐漫漫 周东博 孙方 王建兴  
刘洪涛 申志华

(74) 专利代理机构 北京中知星原知识产权代理事务所(普通合伙) 11868

代理人 艾变开

(51) Int.Cl.  
C02F 9/14 (2006.01)  
C02F 101/16 (2006.01)  
C02F 101/30 (2006.01)  
C02F 103/34 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2011303609 A1,2011.12.15

审查员 臧静

权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

一种化学合成类制药废水处理系统和处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种化学合成制药废水处理系统和处理方法,所述处理系统包括预处理模块和生化处理模块,所述预处理模块包括高盐分生产废水预处理单元,高浓度生产废水预处理单元,低浓度生产废水预处理单元;所述高盐分生产废水预处理单元依次包括第一混凝池,MVR蒸发池;所述高浓度生产废水预处理单元依次包括隔油沉淀池,第二混凝池,铁碳微电解池;所述第二混凝池的混凝剂包括聚丙烯酰胺,两性丙烯酸共聚物和无机絮凝剂,所述两性丙烯酸共聚物是丙烯酸胺,疏水阳离子改性丙烯酸胺和富马酸共聚得到。本发明对于高浓度生产废水进行混凝和铁碳微电解联合使用的预处理方式,显著改善了高浓度生产废水的可生化性,有利于后续的生化处理。



CN 112390479 B

1. 一种化学合成制药废水处理系统,包括预处理模块和生化处理模块,所述预处理模块包括高盐分生产废水预处理单元,高浓度生产废水预处理单元,低浓度生产废水预处理单元;所述高盐分生产废水预处理单元依次包括第一混凝池,MVR蒸发池;所述高浓度生产废水预处理单元依次包括隔油沉淀池,第二混凝池,铁碳微电解池;所述第二混凝池的混凝剂包括聚丙烯酰胺,两性丙烯酸酰胺共聚物 and 无机絮凝剂,所述两性丙烯酸酰胺共聚物是丙烯酸酰胺、疏水阳离子改性丙烯酸酰胺和富马酸共聚得到,所述两性丙烯酸酰胺共聚物通过反相乳液聚合方法得到;

所述无机絮凝剂为氯化铝和聚合硅酸铁铝按照质量比1-1.7:1的复配;

所述第二混凝池中的混凝剂为聚丙烯酰胺,两性丙烯酸酰胺共聚物 and 无机絮凝剂按照质量比5-8:1-2:6-10的复配,混凝剂的加入量为高浓度生产废水质量的0.05-0.2%;

所述两性丙烯酸酰胺共聚物是丙烯酸酰胺,疏水阳离子改性丙烯酸酰胺和富马酸按照质量比60-80:3-7:10-15进行共聚得到的产物;所述疏水阳离子改性丙烯酸酰胺选自二甲基十四烷基(2-甲基丙烯酸酰胺基丙基)溴化铵,二甲基十六烷基(2-甲基丙烯酸酰胺基丙基)溴化铵,二甲基十八烷基(2-甲基丙烯酸酰胺基丙基)溴化铵中的至少一种;

所述铁碳微电解池,分为铁碳微电解池I和铁碳微电解池II,铁碳微电解池I中填料为Fe:C=3-5:1-2,其中铁为铁屑,pH为3-4;铁碳微电解池II中填料为Fe:C:Cu=3-5:1-2:0.5-1,其中铁和铜的平均粒径为0.1-2mm,pH为4-5。

2. 如权利要求1所述的废水处理系统,其特征在于,所述生化处理模块依次包括废水调节池,初沉池,气浮池,ABR水解酸化反应池,中和加热池,UBF厌氧反应池,UBF厌氧沉淀池,第一A/O好氧池,二沉池,第二A/O好氧池,好氧沉淀池,混凝反应池,混凝沉淀池,芬顿反应池,三沉池,生化处理后出水达标排放或者中水回用。

3. 如权利要求1所述的废水处理系统,其特征在于,还包括污泥处理模块,所述污泥处理模块依次包括污泥浓缩池,污泥压滤机,进入污泥浓缩的污泥来自于隔油沉淀池、第二混凝池、初沉池、ABR水解酸化反应池、UBF厌氧沉淀池、二沉池、混凝沉淀池、三沉池的污泥中的至少一种,污泥在污泥浓缩池浓缩后进入污泥压滤机中脱水,上清液/滤液回流至废水调节池。

4. 如权利要求1所述的废水处理系统,其特征在于,所述第一混凝池中的混凝剂为聚丙烯酰胺和无机絮凝剂按照质量比1-2:1-2的复配;所述无机絮凝剂选自铁盐,铝盐以及它们的聚合物。

5. 一种化学合成制药废水的处理方法,包括以下步骤:

(1) 对高盐分生产废水,高浓度生产废水,低浓度生产废水分别经过高盐分生产废水预处理单元,高浓度生产废水预处理单元,低浓度生产废水预处理单元进行预处理;所述高盐分生产废水预处理单元依次包括第一混凝池,MVR蒸发池;所述高浓度生产废水预处理单元依次包括隔油沉淀池,第二混凝池,铁碳微电解池;所述第二混凝池的混凝剂包括聚丙烯酰胺,两性丙烯酸酰胺共聚物 and 无机絮凝剂,所述两性丙烯酸酰胺共聚物是丙烯酸酰胺、疏水阳离子改性丙烯酸酰胺和富马酸共聚得到,所述两性丙烯酸酰胺共聚物通过反相乳液聚合方法得到;所述第二混凝池中的混凝剂为聚丙烯酰胺,两性丙烯酸酰胺共聚物 and 无机絮凝剂按照质量比5-8:1-2:6-10的复配,混凝剂的加入量为高浓度生产废水质量的0.05-0.2%;

所述无机絮凝剂为氯化铝和聚合硅酸铁铝按照质量比1-1.7:1的复配;

所述两性丙烯酸酰胺共聚物是丙烯酸酰胺,疏水阳离子改性丙烯酸酰胺和富马酸按照质量比60-80:3-7:10-15进行共聚得到的产物;所述疏水阳离子改性丙烯酸酰胺选自二甲基十四烷基(2-甲基丙烯酸酰胺基丙基)溴化铵,二甲基十六烷基(2-甲基丙烯酸酰胺基丙基)溴化铵,二甲基十八烷基(2-甲基丙烯酸酰胺基丙基)溴化铵中的至少一种;

所述铁碳微电解池,分为铁碳微电解池I和铁碳微电解池II,铁碳微电解池I中填料为Fe:C=3-5:1-2,其中铁为铁屑,pH为3-4;铁碳微电解池II中填料为Fe:C:Cu=3-5:1-2:0.5-1,其中铁和铜的平均粒径为0.1-2mm,pH为4-5;

(2) 步骤(1)中三种废水经过废水预处理系统后,进入废水调节池进行水质水量调节,实现出水均匀;

(3) 废水调节池出水经泵提升至初沉池,去除悬浮物再进入气浮池,气浮池中加入复合絮凝剂,在压缩空气的作用下,进一步去除悬浮物和溶媒;

(4) 气浮池出水进入ABR水解酸化反应池,在水解细菌产酸菌作用下,对有机大分子进行降解;

(5) ABR水解酸化反应池出水进入中和加热池进行浓度和/或温度的调整,

(6) 中和加热池出水经过泵提升至UBF厌氧反应池进行厌氧反应,出水进入UBF厌氧沉淀池进行泥水分离;

(7) UBF厌氧沉淀池出水进入第一A/O好氧池,在好氧微生物作用下,去除可生化降解的有机物和氨氮;

(8) A/O好氧池出水进入二沉池,泥水混合物沉淀澄清;

(9) 二沉池上清液进入第二A/O好氧池,在好氧微生物作用下,进一步降解有机物,去除氨氮;出水流入好氧沉淀池进行沉淀,泥水分离;

(10) 好氧沉淀池的上清液进入混凝反应池,加入复合絮凝剂,絮凝沉淀;

(11) 混凝沉淀池出水进入芬顿反应池,在强氧化羟基自由基作用下氧化为二氧化碳和水;

(12) 芬顿反应池出水进入三沉池,加入复合絮凝剂,絮凝沉淀,三沉池上清液实现达标排放或者中水回用;

(13) 可选地,所述隔油沉淀池、所述第二混凝池、所述初沉池、所述ABR水解酸化反应池、所述UBF厌氧沉淀池、所述二沉池、所述混凝沉淀池、所述三沉池产生的污泥进入污泥浓缩池和污泥压滤机。

6. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,第二混凝池出水的B/C值在0.3以上;第二混凝池出水进入铁碳微电解池,铁碳微电解池出水的B/C值在0.4以上。

## 一种化学合成类制药废水处理系统和处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于污水处理技术领域,具体涉及一种化学合成类制药废水的处理系统和处理方法。

### 背景技术

[0002] 制药行业是水污染防治行动计划(简称“水十条”)专项整治十大重点行业之一,化学合成类药品的生产工艺步骤多、周期长、原辅材料的品种多,最终产品只占原料总量的5%-15%,未反应的原辅料及溶剂大量进入废水中,化学合成类制药废水具有废水成分复杂、COD含量高,可生化性差、废水中含有氰、酚、芳香族胺、氮杂环和多环芳香烃等难以降解甚至对降解有抑制作用的物质,毒性大、含盐量高、氨氮含量高等特点,已成为重要的环境污染源,是最具有毒性的工业废水之一,不仅制约着企业自身的发展,也为城市建设和管理带来巨大压力。

[0003] 由于化学合成类制药废水的复杂性和毒害性,传统的处理工艺存在废水处理规模小、成本高、出水无法稳定达标排放、资源回收利用程度低等缺点。

[0004] 化学合成类制药废水从工艺上区分,主要包括工艺废水、冲洗废水、辅助过程排水。工艺废水含各种结晶母液、转相母液、吸附残液等,该类废水污染物浓度高,含盐量高,废水中残余的反应物、生成物浓度高,有一定生物毒性、难降解;冲洗废水含过滤机械、反应器、催化剂载体、树脂、吸附剂等设备及材料的洗涤水,该类废水污染物浓度高,pH变化大;辅助过程排水含循环冷却水系统排水、水环真空设备排水、纯水制备过程排水以及蒸馏(加热)设备冷凝水。

[0005] 化学合成类制药废水从废水的组成和含量上区分,可以分为高盐分生产废水、高浓度生产废水、低浓度生产废水。其中的高浓度生产废水因为COD含量高,成分复杂,富含多种难以生化处理,降解的有机大分子,杂环,杂芳环的有机化合物,B/C值一般为0.02-0.1,可生化性较差。现有技术中往往对于高浓度废水的预处理还需要臭氧化处理,以提高可生化性,但臭氧处理成本高,设备占地面积大,而且对于某些药厂废水处理结果并不理想,导致后续处理工艺中废水中污染物含量高、成分复杂、处理效果差,严重影响出水达标和后续处理设施的良好运行。根据国家“水十条”的公布以及对环保行业提标改造的要求,现有制药企业,特别是化学合成类制药废水的处理工艺和能耗制约着企业自身的发展。

### 发明内容

[0006] 为克服现有技术中对于化学合成制药废水,由于成分复杂,可生化性差,处理难度大的缺陷,本发明提出了一种化学合成制药废水处理系统以及一种化学合成制药废水处理的方法。本发明将混凝技术,MVR蒸发技术、铁碳微电解/催化氧化反应技术、ABR水解酸化反应技术、UBF厌氧反应技术、A/O好氧反应技术、复合生物反应技术、沼气脱硫技术、中水回用技术进行结合和改进,特别是对于其中高浓度生产废水进行混凝和铁碳微电解联合使用的预处理方式,提高了高浓度生产废水的可生化性,提供一种普适性强、性能稳定、资源可重复

利用的化学合成类制药废水的综合处理装置及方法,实现化学合成类废水中COD、总氮、盐分、氨氮、重金属的去除,可使处理后的废水达到《化学合成类制药工业水污染物间接排放标准》(DB 41/756-2012)《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB21904-2008)的标准,实现稳定排放和资源回收。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明的第一个目的是提供一种化学合成制药废水处理系统,包括预处理模块和生化处理模块,所述预处理模块包括高盐分生产废水预处理单元,高浓度生产废水预处理单元,低浓度生产废水预处理单元;所述高盐分生产废水预处理单元依次包括第一混凝池,MVR蒸发池;所述高浓度生产废水预处理单元依次包括隔油沉淀池,第二混凝池,铁碳微电解池;所述第二混凝池的混凝剂包括聚丙烯酰胺,两性丙烯酸酰胺共聚物和无机絮凝剂,所述两性丙烯酸酰胺共聚物是丙烯酸酰胺,疏水阳离子改性丙烯酸酰胺和富马酸共聚得到。

[0008] 所述高盐分生产废水预处理单元依次包括第一格栅调节池,第一混凝池,MVR蒸发池;所述高浓度生产废水预处理单元依次包括第二格栅调节池,隔油沉淀池,第二混凝池,铁碳微电解池;所述低浓度生产废水预处理单元包括第三格栅调节池;

[0009] 所述生化处理模块依次包括废水调节池,初沉池,气浮池,ABR水解酸化反应池,中核加热池,UBF厌氧反应池,UBF厌氧沉淀池,第一A/O好氧池,二沉池,第二A/O好氧池,好氧沉淀池,混凝反应池,混凝沉淀池,芬顿反应池,三沉池,生化处理后出水达标排放或者中水回用。

[0010] 优选地,所述化学合成制药废水处理系统还包括污泥处理模块,所述污泥处理模块依次包括污泥浓缩池,污泥压滤机,进入污泥浓缩的污泥来自于所述隔油沉淀池、所述第二混凝池、所述初沉池、所述ABR水解酸化反应池、所述UBF厌氧沉淀池、所述二沉池、所述混凝沉淀池、所述三沉池的污泥中的至少一种,污泥在污泥浓缩池浓缩后进入污泥压滤机中脱水,上清液/滤液回流至废水调节池。

[0011] 本发明所述高盐分生产废水COD为1000-5000mg/L盐度在10-20%,高浓度生产废水COD为30000-100000mg/L,低浓度生产废水预处理单元COD为5000-13000mg/L。

[0012] 进一步地,在高盐生产废水预处理单元中,所述第一混凝池中的混凝剂为聚丙烯酰胺和无机混凝剂按照质量比1-2:1-2的复配。所述无机混凝剂选自铁盐,铝盐以及它们的聚合物,比如聚合硫酸铝,聚合氯化铁,聚合硅酸铁,聚合硫酸氯化铝。

[0013] 进一步地,在高浓度生产废水预处理单元中,所述第二混凝池中的混凝剂为聚丙烯酰胺,两性丙烯酸酰胺共聚物和无机絮凝剂按照质量比5-8:1-2:6-10的复配,混凝剂的加入量为废水质量的0.05-0.2%。

[0014] 所述聚丙烯酰胺分子量为800万至1300万,所述两性丙烯酸酰胺共聚物分子量为600万至1000万。

[0015] 在高浓度生产废水预处理单元中,所述无机絮凝剂为金属的盐和无机高分子絮凝剂按照质量比1-3:1-3的复配。所述金属的盐选自铁盐,铝盐,比如氯化铝,硫酸铁,氯化铁;所述无机高分子絮凝剂选自聚合氯化铝,聚合硫酸铝,聚合氯化铁,聚合硅酸铁,聚合硫酸氯化铝,聚合硫酸氯化铝铁,聚合硅酸铁铝,聚合硫酸硅酸铁,聚磷酸氯化铝中的至少中;优选地,所述无机絮凝剂为氯化铝和聚合硅酸铁铝按照质量比1-1.7:1的复配。

[0016] 优选地,所述两性丙烯酸酰胺共聚物是丙烯酸酰胺,疏水阳离子改性丙烯酸酰胺和富马

酸按照质量比60-80:3-7:10-15进行共聚得到。更优选地,所述疏水阳离子改性丙烯酸胺选自二甲基十四烷基(2-甲基丙烯酸胺基丙基)溴化铵,二甲基十六烷基(2-甲基丙烯酸胺基丙基)溴化铵,二甲基十八烷基(2-甲基丙烯酸胺基丙基)溴化铵中的至少一种。两性的丙烯酸胺共聚物同时带有阴离子和阳离子,具有较强的吸附架桥作用外,还能具有较高的电荷密度,可充分和废水中带有电荷的有机物或其他杂质产生静电吸附作用,捕捉废水中带有负电荷(硫酸基,磺酸基,硝酸基,电负性强的基团)的有机悬浮物,使其脱稳沉降。而且阴阳离子同时存在增强了分子间的缠绕包裹作用,处理量增强;同时,疏水的阳离子链段,还具有一定的疏水缔合作用,形成物理交联,增强了絮凝作用。此外,本发明采用复配的无机絮凝剂和-有机高分子混凝剂一起配合使用,无机盐离子的加入增强絮凝剂的电荷密度,增强电中和作用,同时水解产生的络合物,先通过架桥等作用形成小的颗粒,在通过丙烯酸胺高分子的卷扫作用完成对小颗粒的网捕。

[0017] 本发明两性丙烯酸胺共聚物的制备方法优选采用反相乳液聚合方法制得,可以得到较高分子量的聚合物,絮凝的效果更佳。

[0018] 所述反相乳液聚合的方法和条件是本领域所熟知的,在本发明一个具体实施方式中,以石油醚和/或白油为连续相,以含有单体的水溶液为分散相,以吐温和/或司盘作为乳化剂,引发剂为亚硫酸氢钠-过硫酸铵复合引发剂,引发剂的用量是单体总质量的0.5-1wt%。

[0019] 优选地,采用吐温和司盘按照质量比1-3:1-3的复合乳化剂,能够更文稳定乳液体系,得到分子量更大,分子量分布更窄的共聚物,絮凝效果更佳。分散相中,单体的总质量浓度为30-40wt%,油相和水相的体积比为1-2:1,优选为1.5-2:1。

[0020] 以石油醚为连续相,以吐温60:司盘40=1:1作为复合乳化剂配制油相,按照质量比丙烯酸胺(AM):二甲基十六烷基(2-甲基丙烯酸胺基丙基)溴化铵(AM16):富马酸(FA)=60:5:10将单体分散在水中,单体的总的质量浓度控制在40wt%,配制水相。

[0021] 在搅拌,氮气条件下,将水相缓慢加入到油相中,水相和油相的体积比为1.7:1,升温至50℃,再加入单体总质量0.7wt%的硫酸氢钠和过硫酸铵按照质量比1:2的复合引发剂的水溶液,保温进行反应6h,冷却至室温出料,得到共聚物的溶液,用乙醇破乳,用丙酮/乙醇体积比为1:1的溶剂洗涤2次,烘箱干燥得到粉末状共聚物产品。

[0022] 发明人预料不到地发现,以上述方法制备得到的两性丙烯酸胺共聚物,和普通常用的絮凝剂聚丙烯酰胺,以及复配的无机絮凝剂一起使用,能够发挥系统复配的效果,大幅度减少了高浓度生产废水中的COD值,使B/C值提高至0.3以上。而不需要臭氧等昂贵的氧化处理方式,方便后续的生化处理流程。

[0023] 本发明中,B/C中的B为BOD,表示生化需氧量,一般以 $BOD_5$ 表示,即进行生物氧化的时间为五天的需氧量;C为COD,表示化学需氧量,本发明中以重铬酸钾法进行测试,即 $COD_{Cr}$ ,因此本发明中所述B/C即为 $BOD_5$ 和 $COD_{Cr}$ 的比值。B/C的值表示废水的可生化性,B/C值越高,表示可生化性越高,一般认为B/C如果低于0.3,表示可生化性较差。

[0024] 优选地,所述铁碳微电解池,分为铁碳微电解池I和铁碳微电解池II,铁碳微电解池I中填料为Fe:C=3-5:1-2,其中铁为铁屑,pH为3-4;铁碳微电解池II中填料为Fe:C:Cu=3-5:1-2:0.5-1,其中铁和铜的平均粒径为0.1-2mm,pH为4-5。

[0025] 高浓度废水经过上述预处理后,无需臭氧氧化的步骤,COD值大大降低,B/C值提高

至0.5以上,可生化性明显提高,便于后续的生化处理步骤。

[0026] 本发明的第二个目的是提供一种利用上述系统进行化学合成制药废水的处理方法,包括以下步骤:

[0027] (1) 对高盐分生产废水,高浓度生产废水,低浓度生产废水分别经过高盐分生产废水预处理单元,高浓度生产废水预处理单元,低浓度生产废水预处理单元进行预处理;

[0028] (2) 步骤(1)中三种废水经过废水预处理系统后,进入废水调节池进行水质水量调节,实现出水均匀;

[0029] (3) 废水调节池出水经泵提升至初沉池,去除悬浮物再进入气浮池,气浮池中加入复合絮凝剂,在压缩空气的作用下,进一步去除悬浮物和溶媒;

[0030] (4) 气浮池出水进入ABR水解酸化反应池,在水解细菌产酸菌作用下,对有机大分子进行降解;

[0031] (5) ABR水解酸化反应池出水进入中和加热池进行浓度和/或温度的调整,

[0032] (6) 中和加热池出水经过泵提升至UBF厌氧反应池进行厌氧反应,出水进入UBF厌氧沉淀池进行泥水分离;

[0033] (7) UBF厌氧沉淀池出水进入第一A/O好氧池,在好氧微生物作用下,去除可生化降解的有机物和氨氮;

[0034] (8) A/O好氧池出水进入二沉池,泥水混合物沉淀澄清;

[0035] (9) 二沉池上清液进入第二A/O好氧池,在好氧微生物作用下,进一步降解有机物,去除氨氮;出水流入好氧沉淀池进行沉淀,泥水分离;

[0036] (10) 好氧沉淀池的上清液进入混凝反应池,加入复合絮凝剂,絮凝沉淀;

[0037] (11) 混凝沉淀池出水进入芬顿反应池,在强氧化羟基自由基作用下氧化为二氧化碳和水;

[0038] (12) 芬顿反应池出水进入三沉池,加入复合絮凝剂,絮凝沉淀,三沉池上清液实现达标排放或者中水回用;

[0039] (13) 可选地,所述隔油沉淀池、所述第二混凝池、所述初沉池、所述ABR水解酸化反应池、所述UBF厌氧沉淀池、所述二沉池、所述混凝沉淀池、所述三沉池产生的污泥进入污泥浓缩池和污泥压滤机。

[0040] 进一步地,在步骤(1)中,所述高盐分生产废水预处理是先经过格栅调节池后,出水在第一混凝池絮凝沉淀后,出水进入MVR蒸发池进行浓缩减量化处理,所述MVR蒸发池中的pH值为5.5-6.5,通过MVR蒸发池可以去除部分低沸点有机物和无机盐类物质;

[0041] 在步骤(1)中,所述高浓度生产废水先经过格栅调节池后进入隔油沉淀池,初步去除水中含有的溶媒等油类物质;隔油沉淀池出水进入第二混凝池,进一步除去溶媒和悬浮物,并且降低COD,使第二混凝池出水的B/C值在0.3以上;第二混凝池出水进入铁碳微电解池,分解水中大分子有机化合物,特别是大环化合物,进一步减低废水的COD值,使铁碳微电解池出水的B/C值在0.4以上。

[0042] 优选地,步骤(1)中,所述铁碳微电解池分为铁碳微电解池I和铁碳微电解池II,铁碳微电解池I即为常规的铁碳微电解工艺,在铁碳微电解池II,除了铁,还加入部分金属铜,并且采用粒径更小的金属颗粒替代铁屑。通过上述两步的铁碳微电解池工艺,能进一步提高铁碳微电解池出水的B/C值在0.5以上。

[0043] 本发明利用第二混凝池的复配混凝剂,以及通过铁碳微电解池的微电解工艺,一起作用使出水B/C值在0.4以上,优选能够达到0.5以上,说明高浓度生产废水的可生化性明显提高,解决了化学合成制药废水难以处理,特别是其中高浓度废水处理难度大,成本高的确定。本发明经过混凝和铁碳微电解工艺处理后,便于后续的生化处理。

[0044] 进一步地,在步骤(3),步骤(10),步骤(12)中,所述复合絮凝剂为聚丙烯酰胺,碳粉,铁粉,金属盐,金属盐聚合物,金属氧化物中的至少一种。优选地,步骤(3),步骤(10)的复合絮凝剂是为碳粉,铁粉,金属盐,金属盐聚合物按照质量比2-3:2-3:6-10:1-2的复配;步骤(12)中,复合絮凝剂是聚丙烯酰胺,金属盐聚合物,金属氧化物按照质量比2-3:4-6:1-2的复配。优选地,所述金属盐选自硫酸铁,氯化铁,硫酸铝,氯化铝中的至少一种,所述金属盐聚合物选自聚合氯化铝,聚合硫酸铝,聚合硫酸铁,聚合氯化铁,聚合硅酸铝,聚合硅酸铁,聚合硫酸绿铝,聚合硅酸铁铝,聚合硫酸硅酸铁中的至少一种,所述金属氧化物为氧化钙。复合絮凝剂的加入量为废水的0.1-0.3%。

[0045] 可选地,所述隔油沉淀池、所述第二混凝池、所述初沉池、所述ABR水解酸化反应池、所述UBF厌氧沉淀池、所述二沉池、所述混凝沉淀池、所述三沉池产生的污泥进入污泥浓缩池,并加入聚丙烯酰胺,进行浓缩,浓缩后进入污泥压滤机中进行脱水,是污泥的含水量低于80%,处理后的污泥可以进行干化或者外运处理。优选地,所述聚丙烯酰胺的加入量按照每吨污泥加入2-4kg聚丙烯酰胺。

[0046] 所述第一A/O好氧池种应保证污泥浓度值为4000-6000mg/L,污泥SV30位20-60%。

[0047] 优选地,好氧沉淀池中部分污泥回流至第二A/O好氧池,以保证第二A/O好氧池中污泥浓度值为4000-6000mg/L,污泥SV30为20%-60%,剩余污泥进入污泥浓缩池。

[0048] 在第一A/O好氧池和第二A/O好氧池中,所述好氧微生物为复合脱氮生物菌剂。

## 附图说明

[0049] 图1为本发明方法流程示意图。

## 具体实施方式

[0050] 制备例 反相乳液聚合制备丙烯酸胺共聚物

[0051] 制备例1 以石油醚为连续相,以吐温60:司盘40=1:1作为复合乳化剂配制油相,按照质量比丙烯酸胺(AM):二甲基十六烷基(2-甲基丙烯酸胺基丙基)溴化铵(AM16):富马酸(FA)=60:5:10将单体分散在水中,单体的总的质量浓度控制在40wt%,配制水相。

[0052] 在搅拌,氮气条件下,将水相缓慢加入到油相中,油相和水相的体积比为1.7:1,升温至50℃,再加入单体总质量0.7wt%的硫酸氢钠和过硫酸铵按照质量比1:2的复合引发剂的水溶液,保温进行反应6h,冷却至室温出料,得到共聚物的溶液,用乙醇破乳,用丙酮/乙醇体积比为1:1的溶剂洗涤2次,烘箱干燥得到粉末状共聚物产品。

[0053] 按照粘度法,采用乌氏粘度计测试共聚物粘均分子量约为860万。

[0054] 制备例2

[0055] 其他条件和步骤和制备例1相同,区别在于以二甲基十四烷基(2-甲基丙烯酸胺基丙基)溴化铵(AM14)替换二甲基十六烷基(2-甲基丙烯酸胺基丙基)溴化铵(AM16)。

[0056] 制备例3

[0057] 其他条件和步骤和制备例1相同,区别在于以二甲基十八烷基(2-甲基丙烯酰胺基丙基)溴化铵(AM18)替换二甲基十六烷基(2-甲基丙烯酰胺基丙基)溴化铵(AM16)。

[0058] 制备例4

[0059] 其他条件和步骤和制备例1相同,区别在于单体为丙烯酰胺(AM):富马酸(AM16)按照质量比60:10,即不加入阳离子单体AM16。

[0060] 制备例5

[0061] 其他条件和步骤和制备例1相同,区别在于单体为丙烯酰胺(AM):二甲基十六烷基(2-甲基丙烯酰胺基丙基)溴化铵(AM16)按照质量比60:5,即不加入阴离子单体富马酸。

[0062] 实施例1 高浓度生产废水的预处理

[0063] 以某化学合成类药厂的高浓度废水作出预处理对象,其 $COD_{Cr}$ 约为40000mg/L, $BOD_5$ 约为1700mg/L, $B/C=0.0425$ 。对高浓度废水的预处理最优条件进行筛选,条件和结果如下表1所示:

表 1

[0064]

| 项目 | 第二混凝池                   |                    |  |                                 | 第二<br>混凝<br>池出<br>水 B/C | 铁碳微电解池       |               | 铁碳<br>微电<br>解池<br>出水<br>B/C |
|----|-------------------------|--------------------|--|---------------------------------|-------------------------|--------------|---------------|-----------------------------|
|    | 混凝<br>剂加<br>入量<br>(wt%) | 聚丙烯<br>酰胺(质<br>量份) | 两性丙烯酸<br>共聚物(质量<br>份)                  | 无机絮凝<br>剂<br>(质量份)              |                         | 铁碳微电<br>解池 I | 铁碳微电<br>解池 II |                             |
| 1  | 0.05                    | 5 份                | 1 份 制备例 1<br>(AM:AM16:F<br>A=60:5:10)* | 6 份(氯化<br>铝:聚合硅<br>酸铁铝<br>=1:1) | 0.32                    | Fe:C=3:2     | 无             | 0.42                        |

[0065]

|   |     |     |  |                                    |      |          |  |      |
|---|-----|-----|--|------------------------------------|------|----------|--|------|
| 2 | 0.1 | 5 份 | 1 份 制备例 1<br>(AM:AM16:F<br>A=60:5:10)* | 6 份 (氯化<br>铝:聚合硅<br>酸铁铝<br>=1:1)   | 0.37 | Fe:C=3:2 | Fe:C:Cu=3<br>:2:0.5<br>(Fe,Cu 颗<br>粒 粒 径<br>1mm) | 0.54 |
| 3 | 0.2 | 5 份 | 1 份 制备例 1<br>(AM:AM16:F<br>A=60:5:10)* | 6 份 (氯化<br>铝:聚合硅<br>酸 铁 铝<br>=1:1) | 0.39 | Fe:C=3:2 | Fe:C:Cu=3<br>:2:0.5<br>(Fe,Cu 颗<br>粒 粒 径<br>1mm) | 0.52 |
| 4 | 0.1 | 8 份 | 1 份 制备例 1<br>(AM:AM16:F<br>A=60:5:10)* | 10 份(氯化<br>铝:聚合硅<br>酸铁铝<br>=1:1)   | 0.32 | Fe:C=3:2 | Fe:C:Cu=3<br>:2:0.5<br>(Fe,Cu 颗<br>粒 粒 径<br>1mm) | 0.49 |
| 5 | 0.1 | 5 份 | 1 份 制备例 1<br>(AM:AM16:F<br>A=60:5:10)* | 6 份氯化铝                             | 0.29 | Fe:C=3:2 | Fe:C:Cu=3<br>:2:0.5<br>(Fe,Cu 颗<br>粒 粒 径<br>1mm) | 0.48 |
| 6 | 0.1 | 5 份 | 1 份 制备例 1<br>(AM:AM16:F<br>A=60:5:10)* | 6 份聚合硅<br>酸铁铝                      | 0.34 | Fe:C=3:2 | Fe:C:Cu=3<br>:2:0.5<br>(Fe,Cu 颗<br>粒 粒 径<br>1mm) | 0.48 |
| 7 | 0.1 | 5 份 | 1 份 制备例 2<br>(AM:AM14:F<br>A=60:5:10)* | 6 份 (氯化<br>铝:聚合硅<br>酸铁铝<br>=1:1)   | 0.29 | Fe:C=3:2 | Fe:C:Cu=3<br>:2:0.5<br>(Fe,Cu 颗<br>粒 粒 径<br>1mm) | 0.46 |
| 8 | 0.1 | 5 份 | 1 份 制备例 3<br>(AM:AM18:F<br>A=60:5:10)* | 6 份 (氯化<br>铝:聚合硅<br>酸铁铝<br>=1:1)   | 0.30 | Fe:C=3:2 | Fe:C:Cu=3<br>:2:0.5<br>(Fe,Cu 颗<br>粒 粒 径<br>1mm) | 0.47 |

[0066]

|    |     |     |  |                                  |      |          |  |      |
|----|-----|-----|--|----------------------------------|------|----------|--|------|
| 9  | 0.1 | 5 份 | 1 份 制备例 1<br>(AM:AM16:F<br>A=80:3:15)* | 6 份 (氯化<br>铝:聚合硅<br>酸铁铝<br>=1:1) | 0.35 | Fe:C=3:2 | Fe:C:Cu=3<br>:2:0.5<br>(Fe,Cu 颗<br>粒 粒 径<br>1mm) | 0.53 |
| 10 | 0.1 | 5 份 | 1 份 制备例 1<br>(AM:AM16:F<br>A=60:5:10)* | 6 份 (氯化<br>铝:聚合硅<br>酸铁铝<br>=1:1) | 0.37 | Fe:C=3:2 | Fe:C=3:2<br>(Fe 颗粒<br>粒径 1mm)                    | 0.51 |
| 11 | 0.1 | 5 份 | 1 份 制备例 4<br>(AM:FA=60:1<br>0)*        | 6 份 (氯化<br>铝:聚合硅<br>酸铁铝<br>=1:1) | 0.25 | Fe:C=3:2 | Fe:C:Cu=3<br>:2:0.5<br>(Fe,Cu 颗<br>粒 粒 径<br>1mm) | 0.35 |
| 12 | 0.1 | 5 份 | 1 份 制备例 5<br>(AM:AM16=6<br>0:5)*       | 6 份 (氯化<br>铝:聚合硅<br>酸铁铝<br>=1:1) | 0.28 | Fe:C=3:2 | Fe:C:Cu=3<br>:2:0.5<br>(Fe,Cu 颗<br>粒 粒 径<br>1mm) | 0.38 |

[0067] 通过表1数据可以看出,如果共聚物中不为两性丙烯酸酰胺共聚物,比如制备例4的阴离子丙烯酸酰胺共聚物或者制备例5的阳离子丙烯酸酰胺共聚物,其对于高浓度废水COD的下降优先,因此B/C值的提升没有两性丙烯酸酰胺共聚物显著。本发明以两性丙酰胺共聚物和丙烯酸酰胺,以及复配的无机絮凝剂一起作为复合混凝剂,一方面能够发挥絮凝作用,除去一些废水中的悬浮物等杂质,还能降低废水中COD,提高B/C值,再进行后续的铁碳微电解处理,一方面减轻了铁碳微电解处理负荷,降低成本,更重要的是,使铁碳微电解处理后的出水B/C值达到了比较好的可生化处理的程度。表1中,项目2的高浓度废水处理条件最优,第二混凝池出水B/C值达到0.37;在经过铁碳微电解质处理后,B/C值达到0.54,具有良好的可生化性,因此,后续实施例中的高浓度生产废水的第二混凝池和铁碳微电解池的工艺和参数按照上述项目2的参数进行,即第二混凝池中混凝剂的配方为:5份聚丙烯酰胺,1份制备例1制得的两性丙烯酸酰胺共聚物,6份无机絮凝剂,其中氯化铝和:聚合硅酸铁铝的质量比为1:1,混凝剂的加入量是废水的0.1wt%;铁碳微电解池分为铁碳微电解池I(填料中铁屑和焦炭的质量比为3:2)和铁碳微电解池II(填料中铁粒,铜粒和焦炭的质量比为3:0.5:2,铁粒和铜粒的粒径为1mm),铁碳微电解池II出水B/C值达到0.54,可生化性良好。但是应该理解的是,上述项目2的预处理条件进代表本发明的一个优选的实施方案,并不应该理解为是对本发明保护范围的一种限制。

[0068] 实施例2

[0069] 某新建化学合成类药厂详细废水水质如下,

| 废水类型         | COD (以 COD <sub>Cr</sub> 计) | NH <sub>3</sub> -N | TN   | TP   | 盐度   | pH  |
|--------------|-----------------------------|--------------------|------|------|------|-----|
|              | mg/L                        | mg/L               | mg/L | mg/L | %    | /   |
| [0070] 高盐分废水 | 9000                        | 1000               | 1800 | 560  | 18.3 | 6.5 |
| 高浓度废水        | 35000                       | 1600               | 3500 | 150  | 3.6  | 4.0 |
| 低浓度废水        | 2000                        | 80                 | 180  | 15   | 1.0  | 7.3 |

[0071] (1) 高盐分生产废水一次经过1#格栅调节池,出水经过第一混凝池,混凝剂为PAM和氯化铁按照质量比1:1的复配,混凝剂加入量为高盐分生产废水质量的0.5%;第一混凝池出水经泵提升进入MVR蒸发池,进行浓缩减量化处理,出水进入废水调节池;高浓度生产废水经过2#格栅调节池,进入隔油沉淀池,初步去除水中含有的溶媒等油类物质,按照上述实施例1项目2的预处理条件,由泵提升至第二混凝池,再依次经过铁碳微电解池I和铁碳微电解池II,出水进入废水调节池;低浓度生产废水经过3#格栅调节池直接进入废水调节池;

[0072] (2) 步骤(1)中三种废水经过废水预处理系统后,进入废水调节池进行水质水量调节,实现出水均匀;

[0073] (3) 废水调节池出水经泵提升至初沉池,去除悬浮物再进入气浮池,气浮池中加入复合絮凝剂,复合絮凝剂为碳粉,铁粉,氯化铝,聚合氯化铝按照质量比2:2:8:1的复配,复合絮凝剂加入量是废水调节池出水质量的0.2%,在复合絮凝剂和压缩空气的作用下,进一步去除悬浮物和溶媒;

[0074] (4) 气浮池出水进入ABR水解酸化反应池,在水解细菌产酸菌作用下,对有机大分子进行降解为易生物降解的小分子,此时废水中B/C值为0.68,同时降低了废水毒性;

[0075] (5) ABR水解酸化反应池出水进入中和加热池,加水稀释后COD约4500mg/L,温度控制为30℃;

[0076] (6) 中和加热池出水经过泵提升至UBF厌氧反应池进行厌氧反应,在厌氧反应池中,大部分可生化降解的污染物得到去除,UBF厌氧反应池COD浓度为1200mg/L,所产生的沼气采用湿式催化还原脱硫技术,脱硫后沼气用于沼气发电使用。UBF反应池出水进入UBF厌氧沉淀池进行泥水分离;

[0077] (7) UBF厌氧沉淀池出水进入第一A/O好氧池,池中溶解氧为3mg/L,污泥浓度为5000mg/L,污泥SV30为40%,在复合生物脱氮菌作用下,去除可生化降解的有机物和氨氮;

[0078] (8) A/O好氧池出水进入二沉池,泥水混合物沉淀澄清;

[0079] (9) 二沉池上清液进入第二A/O好氧池,并投入复合生物脱氮菌,进一步降解废水中残留的有机物和氨氮;出水流入好氧沉淀池,UBF反应池出所携带的悬浮物得以沉淀,泥水分离,好氧沉淀池中部分污泥循环回第二A/O好氧池,以保证第二A/O好氧池污泥浓度在4000mg/L,SV30在40%,剩余污泥进入污泥压缩池;

[0080] (10) 好氧沉淀池的上清液进入混凝反应池,加入上清液质量0.2%的复合絮凝剂,复合絮凝剂为碳粉,铁粉,氯化铝,聚合氯化铝按照质量比2:2:8:1的复配,进行絮凝沉淀,废水中不溶性的COD在卷扫、吸附、架桥等作用下,形成大的絮体矾花;

[0081] (11) 混凝沉淀池出水进入芬顿反应池,添加2g/L的催化剂Fe/SBA-15和双氧水作为芬顿药剂,难生物降解的有机物和大分子有机物在芬顿药剂产生的强氧化羟基自由基作用下氧化为二氧化碳和水;

[0082] (12) 芬顿反应池出水进入三沉池,加入废水质量0.1%的复合絮凝剂,复合絮凝剂为PAM,聚合氯化铝和氧化钙按照质量比2:4:1的复配,进行絮凝沉淀,三沉池上清液实现达标排放或者中水回用;

[0083] (13) 所述隔油沉淀池、所述第二混凝池、所述初沉池、所述ABR水解酸化反应池、所述UBF厌氧沉淀池、所述二沉池、所述混凝沉淀池、所述三沉池产生的污泥进入污泥浓缩池,浓缩后加入污泥压滤机进行脱水,使含水率降低至84%以下,处理后的污泥进行外运处理。

[0084] 按照本实施例处理工艺处理后,各主要处理单元出水指标如下:

| 处理单元出水<br>指标 | COD (以<br>COD <sub>Cr</sub> 计) | NH <sub>3</sub> -N | TN   | TP   | 盐度   | pH  |
|--------------|--------------------------------|--------------------|------|------|------|-----|
|              | mg/L                           | mg/L               | mg/L | mg/L | %    | /   |
| 合成废水调节池      | 7840                           | 815                | 1980 | 220  | 13.4 | 5.1 |
| ABR 水解酸化池    | 5600                           | 650                | 1280 | 88   | 6.47 | 6.1 |

|            |      |     |      |     |      |     |
|------------|------|-----|------|-----|------|-----|
| UBF 厌氧反应池  | 1200 | 210 | 750  | 79  | 4.28 | 7.6 |
| A/O 好氧池    | 850  | 150 | 320  | 24  | 1.95 | 7.3 |
| 第二 A/O 好氧池 | 250  | 110 | 11.6 | 4.9 | 0.98 | 7.5 |
| 三沉池        | 100  | 4.7 | 7.5  | 0.1 | 0.5  | 6.8 |
| 中水回用装置     | 15   | 0.8 | 3.1  | /   | 0.1  | 7.5 |

[0087] 实施例3

[0088] 某化学合成类药厂原先未对生产废水未进行分类处理,水处理成本高且经常出现出水水质不达标现象被要求限期整改,对其进行工艺改造,废水水质如下所示:

| 废水类型  | COD (以<br>COD <sub>Cr</sub> 计) | NH <sub>3</sub> -N | TN   | TP   | 盐度   | pH  |
|-------|--------------------------------|--------------------|------|------|------|-----|
|       | mg/L                           | mg/L               | mg/L | mg/L | %    | /   |
| 高盐分废水 | 7600                           | 1200               | 1280 | 180  | 19.6 | 7.6 |
| 高浓度废水 | 57500                          | 1900               | 4670 | 570  | 5.2  | 4.7 |
| 低浓度废水 | 1500                           | 55                 | 150  | 13   | 0.9  | 7.5 |

[0090] (1) 高盐分生产废水一次经过1#格栅调节池,出水经过第一混凝池,混凝剂为PAM和氯化铝按照质量比1:1的复配,混凝剂加入量为高盐分生产废水质量的0.3%;第一混凝池出水经泵提升进入MVR蒸发池,进行浓缩减量化处理,出水进入废水调节池;高浓度生产废水经过2#格栅调节池,进入隔油沉淀池,初步去除水中含有的溶媒等油类物质,按照上述实施例1项目2的预处理条件,由泵提升至第二混凝池,再依次经过铁碳微电解池I和铁碳微电

解池II,出水进入废水调节池;低浓度生产废水经过3#格栅调节池直接进入废水调节池;

[0091] (2) 步骤(1)中三种废水经过废水预处理系统后,进入废水调节池进行水质水量调节,实现出水均匀;

[0092] (3) 废水调节池出水经泵提升至初沉池,去除悬浮物再进入气浮池,气浮池中加入复合絮凝剂,复合絮凝剂为碳粉,铁粉,硫酸铁,聚合氯化铝按照质量比3:3:8:2的复配,复合絮凝剂加入量是废水调节池出水质量的0.3%,在复合絮凝剂和压缩空气的作用下,进一步去除悬浮物和溶媒;

[0093] (4) 气浮池出水进入ABR水解酸化反应池,在水解细菌产酸菌作用下,对有机大分子进行降解为易生物降解的小分子,此时废水中B/C值为0.64,同时降低了废水毒性;

[0094] (5) ABR水解酸化反应池出水进入中和加热池,加水稀释后COD约5700mg/L,温度控制为30℃;

[0095] (6) 中和加热池出水经过泵提升至UBF厌氧反应池进行厌氧反应,在厌氧反应池中,大部分可生化降解的污染物得到去除,UBF厌氧反应池COD浓度为2000mg/L,所产生的沼气采用湿式催化还原脱硫技术,脱硫后沼气用于沼气发电使用。UBF反应池出水进入UBF厌氧沉淀池进行泥水分离;

[0096] (7) UBF厌氧沉淀池出水进入第一A/O好氧池,池中溶解氧为3mg/L,污泥浓度为6000mg/L,污泥SV30为40%,在复合生物脱氮菌作用下,去除可生化降解的有机物和氨氮;

[0097] (8) A/O好氧池出水进入二沉池,泥水混合物沉淀澄清;

[0098] (9) 二沉池上清液进入第二A/O好氧池,并投入复合生物脱氮菌,进一步降解废水中残留的有机物和氨氮;出水流入好氧沉淀池,UBF反应池出所携带的悬浮物得以沉淀,泥水分离,好氧沉淀池中部分污泥循环回第二A/O好氧池,以保证第二A/O好氧池污泥浓度在6000mg/L,SV30在40%,剩余污泥进入污泥压缩池;

[0099] (10) 好氧沉淀池的上清液进入混凝反应池,加入上清液质量0.3%的复合絮凝剂,复合絮凝剂为碳粉,铁粉,硫酸铁,聚合氯化铝按照质量比3:3:8:2的复配,进行絮凝沉淀,废水中不溶性的COD在卷扫、吸附、架桥等作用下,形成大的絮体矾花;

[0100] (11) 混凝沉淀池出水进入芬顿反应池,添加2g/L的催化剂Fe/SBA-15和双氧水作为芬顿药剂,难生物降解的有机物和大分子有机物在芬顿药剂产生的强氧化羟基自由基作用下氧化为二氧化碳和水;

[0101] (12) 芬顿反应池出水进入三沉池,加入废水质量0.1%的复合絮凝剂,复合絮凝剂为PAM,聚合氯化铝和氧化钙按照质量比3:6:1的复配,进行絮凝沉淀,三沉池上清液实现达标排放或者中水回用;

[0102] (13) 所述隔油沉淀池、所述第二混凝池、所述初沉池、所述ABR水解酸化反应池、所述UBF厌氧沉淀池、所述二沉池、所述混凝沉淀池、所述三沉池产生的污泥进入污泥浓缩池,浓缩后加入污泥压滤机进行脱水,使含水率降低至84%以下,处理后的污泥进行外运处理。

[0103] 按照本实施例处理工艺处理后,各主要处理单元出水指标如下:

[0104]

| 处理单元出水指标   | COD (以<br>COD <sub>Cr</sub> 计) | NH <sub>3</sub> -N | TN   | TP   | 盐度   | pH  |
|------------|--------------------------------|--------------------|------|------|------|-----|
|            | mg/L                           | mg/L               | mg/L | mg/L | %    | /   |
| 合成废水调节池    | 8200                           | 760                | 1500 | 210  | 12.7 | 5.2 |
| ABR 水解酸化池  | 5800                           | 530                | 1150 | 68   | 6.3  | 6.3 |
| UBF 厌氧反应池  | 1400                           | 180                | 630  | 53   | 3.9  | 7.5 |
| A/O 好氧池    | 920                            | 110                | 250  | 18   | 1.6  | 7.4 |
| 第二 A/O 好氧池 | 290                            | 75                 | 8.5  | 3.3  | 0.8  | 7.5 |
| 三沉池        | 120                            | 3                  | 4.6  | 0.1  | 0.3  | 6.6 |
| 中水回用装置     | 20                             | 0.5                | 1.3  | /    | 0.1  | 7.4 |

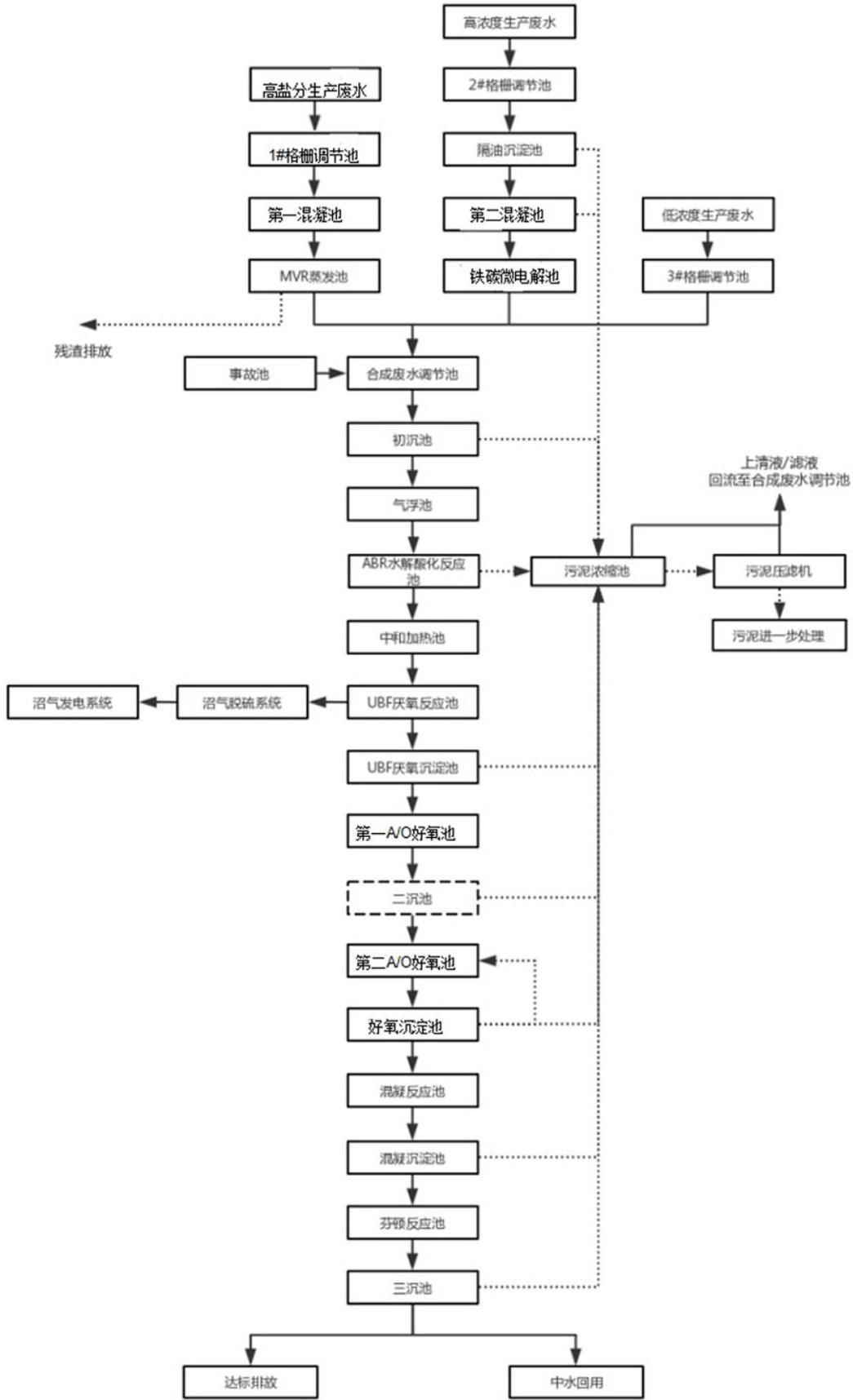


图1