



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102701496 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201210210211. 9

(22) 申请日 2012. 06. 25

(71) 申请人 杨德敏

地址 400042 重庆市渝中区长江二路 177-9 号

(72) 发明人 杨德敏

(51) Int. Cl.

C02F 9/06 (2006. 01)

C02F 1/78 (2006. 01)

C02F 1/72 (2006. 01)

C02F 1/56 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种用于处理高浓度难降解有机废水的方法与工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种用于处理高浓度难降解有机废水的方法与工艺。依次包括以下步骤：调节均化、混凝沉淀、脉冲电解氧化、离心分离、三维电极-电 Fenton 氧化、絮凝沉淀、臭氧氧化和过滤处理，实现了高浓度难降解有机废水的稳定达标 (COD_{Cr} 和色度) 处理。臭氧尾气引入脉冲电解氧化槽以强化电解氧化处理效果，实现臭氧尾气的综合利用；系统产生的污泥通过压滤机脱水，滤液进入调节均化池，滤饼干化制砖或固化处理。脉冲电流和电解氧化相结合，大幅提高了电解效率，降低浓差极化和电耗；三维电极和电 Fenton 法的耦合增大了工作电极的表面积和改善了传质效果，极大地提高了电流效率和单位时空产率，且无二次污染；臭氧氧化处理保证了出水水质的稳定。



1. 一种用于处理高浓度难降解有机废水的方法与工艺,其特征在于:包括下列步骤:
 - (1) 调节均化处理:将有机废水进行水质、水量的调节与均化;
 - (2) 混凝沉淀处理:将步骤(1)处理后的废水进行混凝沉淀处理,并依次加入高效复合混凝剂、碱化剂和助凝剂,反应pH为8~10,混凝搅拌时间为10~20分钟,沉淀时间在30分钟以上;
 - (3) 脉冲电解氧化处理:将步骤(2)处理后的废水进行脉冲电解氧化处理,电流电压为5~20 V,电流密度为30~60 mA/cm²,脉冲频率为5 000~12 000 Hz,反应pH为7~11,反应时间为30~60分钟;
 - (4) 离心分离处理:将步骤(3)处理后的废水进行离心分离处理,并用浓硫酸调节废水pH为3~5;
 - (5) 三维电极-电Fenton氧化处理:将步骤(4)处理后的废水进行三维电极-电Fenton氧化处理,并投加硫酸亚铁,用量为0.5~3.0 mg/L,电流电压为10~20 V,电流密度为30~60 mA/cm²,氧化反应pH为3~5,反应时间为10~60分钟;
 - (6) 絮凝沉淀处理:将步骤(5)处理后的废水进行絮凝沉淀处理,在搅拌条件下依次加入碱化剂和絮凝剂,调整废水pH为8~10,絮凝时间为5~15分钟,沉淀时间在30分钟以上;
 - (7) 臭氧氧化处理:若检测步骤(6)处理出水COD_{Cr}在150~330 mg/L以上时对废水进行臭氧氧化处理,否则步骤(6)处理出水直接进行步骤(8)过滤处理,臭氧氧化处理中臭氧气体浓度为70~90 mg/L,臭氧气体流量为6~9 L/h,用碱化剂调节反应pH为11~11.5,反应时间为30~80分钟;
 - (8) 过滤器处理:经步骤(7)处理后的废水经过滤器过滤处理后排放或回用;
 - (9) 系统产生的污泥通过压滤机脱水,滤液进入调节均化池,滤饼干化制砖或固化处理。
2. 根据权利要求1或2所述的一种用于处理高浓度难降解有机废水的方法与工艺,其特征在于:所述的高效复合混凝剂为快速沉淀剂粉煤灰或活性炭或粉状炉渣与混凝剂硫酸亚铁、聚合硫酸铁、聚合氯化铝中的一种或几种的混合物,快速沉淀剂与混凝剂的质量比为(0.05~0.15):1,总用量为3~30 g/L。
3. 根据权利要求1或2所述的一种用于处理高浓度难降解有机废水的方法与工艺,其特征在于:所述的碱化剂为生石灰、熟石灰、氢氧化钠、次氯酸钠和次氯酸钙中的一种。
4. 根据权利要求1或2所述的一种用于处理高浓度难降解有机废水的方法与工艺,其特征在于:所述的助凝剂为聚丙烯酰胺或活性硅酸或部分水解聚丙烯酰胺,用量为50~120 mg/L。
5. 根据权利要求1或2所述的一种用于处理高浓度难降解有机废水的方法与工艺,其特征在于:所述的脉冲电解氧化处理,采用铁板或不锈钢板为阴阳电极板,极间距为1.5~3.0 cm。
6. 根据权利要求1或2所述的一种用于处理高浓度难降解有机废水的方法与工艺,其特征在于:所述的三维电极-电Fenton氧化处理,采用可溶性铁板为阳电极板,不锈钢板为阴电极板,极间距为1.5~3.0 cm,粒子电极材料为柱状活性炭,曝气强度为600~800 L/h。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种用于处理高浓度难降解有机废水的方法与工艺,其特征在于:所述的硫酸亚铁的投加方式为连续投加方式。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种用于处理高浓度难降解有机废水的方法与工艺,其特征在于:所述的絮凝剂为聚丙烯酰胺或高分子 NSG,用量为 30 ~ 80 mg/L。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种用于处理高浓度难降解有机废水的方法与工艺,其特征在于:所述的臭氧氧化处理中的臭氧尾气进入脉冲电解氧化槽,用以强化脉冲电解氧化对废水的处理效果,实现臭氧尾气的综合利用。

一种用于处理高浓度难降解有机废水的方法与工艺

[0001] 一、技术领域

本发明涉及一种用于处理高浓度难降解有机废水的方法与工艺,属于有机废水处理领域。

[0002] 二、背景技术

高浓度难降解有机废水主要是石油化工、焦化、印染、造纸、制药等行业生产过程中产生的废水,废水的水质水量波动大、组成复杂、COD_{Cr} 浓度高、含盐量高、有毒有害难降解物质多、pH 值变化大、可生化性差,部分废水氮磷含量高。据 2011 年中国环境状况报道,中国化学需氧量年排放总量为 1238.1 万吨。废水的高 COD_{Cr} 和低可生化性给高浓度难降解有机废水的生化处理带来了严峻考验,加之废水中存在的有毒有害难降解物质,如多环芳烃、卤代烃、杂环类化合物、有机酚化合物、有机磷农药、表面活性剂、有机染料以及砷、汞等重金属物质,这类污染物非常难有效处理,易在生物体内富集,也容易成为水体的潜在污染源。

[0003] 由于高浓度有机废水处理难度大、基建投资高、运行费用高,并且行之有效和较成熟的处理技术难以寻求,很多工矿企业并未采取有效的处理措施,而是将大量未处理的高浓度难降解有机污染物直接排入水体环境,这势必造成极大地水生态环境影响,甚至可能威胁到人类健康。同时,国家环保部科技标准司不断地对行业废水排放标准进行重新制定及修订,排放标准也越来越严格,使得高浓度难降解有机废水的处理也因此成为现阶段水处理技术领域亟待解决的一个难题。

[0004] 目前处理高浓度难降解有机废水的主要方法有溶剂萃取法、吸附法、湿式氧化法、催化湿式氧化法、超临界水氧化法、化学氧化法、生化处理法和焚烧法等。这些处理方法或多或少具有一定局限性,如吸附法的吸附剂容易饱和,吸附剂的再生或更换较麻烦、费用较高,容易造成二次污染;湿式氧化的设备材料须耐高温、高压、耐腐蚀,且一次性投资高;催化湿式氧化法的催化剂易失活和溶出带来二次污染;超临界水氧化法需在高温高压的操作条件下进行,对设备材质要求严格;生物处理法占地面积大、管理复杂,对色度和 COD 去除率低,而且在日益严格的环保要求下,单一的生化法处理也难以满足印染废水达标排放和回用的要求;焚烧法处理废水的水量受相配锅炉的限制,处理成本相对较高。因此,针对高浓度有机废水的水质和污染特征去选择比较合适的处理工艺,根据各水处理工艺的优点进行工艺的优化组合,才能实现高浓度有机废水的高效、经济处理,实现废水的资源化和无害化,从而获得更大的经济效益、环境效益和社会效益。

[0005] 混凝沉淀法是指向废水中投加某种或某类能起到中和胶体颗粒表面电荷的混凝剂,并在压缩双电层、电性中和、网捕架桥和吸附卷带等作用下,使胶体颗粒脱稳而相互聚合,生成较大的絮体沉淀出来,从而实现泥水分离的目的。混凝沉淀法能有效降低废水的浊度、色度以及去除部分可溶性有机物和无机物。目前常用的混凝剂主要有无机混凝剂(如传统铁盐、铝盐混凝剂,无机高分子混凝剂)、有机混凝剂(包括天然和人工合成两种)和复合混凝剂(主要是微生物絮凝剂)三大类。有研究发现,混凝剂的优选和复配可实现高浓度难降解有机废水的高效混凝。

[0006] 脉冲电解氧化法是将电解氧化槽与脉冲电源相连接构成电解体系而进行的电解

氧化过程,它以电子作为反应剂,电场能为反应动力,一般不需要外加化学试剂,可以避免过多的二次污染,同时还兼具气浮、絮凝、氧化和杀菌消毒等作用。脉冲电解氧化的电极反应同直流电解法一样,使有机污染物在电极上发生直接电化学反应或利用电极表面产生强氧化活性物质(如羟基自由基、次氯酸根、 H_2O_2 、 O_3 、氧化态金属离子以及 ClO_2 、 O_2 和 $\cdot O$ 等)与污染物发生间接电解氧化反应,将废水中那些大分子难降解有机物破碎成小分子有机物或彻底矿化为水和二氧化碳。另外,由于脉冲电解是一个不断地重复进行“供电-断电-供电”的电解过程,使得电解效率得到了大幅度地提高。脉冲电解氧化的通电时间小于电解总反应时间,电极上的反应时断时续,有利于扩散,降低浓差极化,从而降低了电耗。

[0007] 三维电极-电 Fenton 法是将三维电极法与电 Fenton 法相耦合的一种新兴高级氧化水处理技术。其中三维电极是在传统的二维电极之间装填粒状或其他碎屑状的材料,并在主电极供给的电流作用下使装填的工作电极材料表面带电,成为新的电极(即第三电极),它克服了二维平板电极传质效果差、电流效率低、能耗高的缺点,增加了单位槽体积的电极表面积,且无需投加大量电解质而降低了处理成本;而电 Fenton 法主要是利用碳阴极原位生成过氧化氢,在外加亚铁离子的情况下,生成羟基自由基而发生氧化降解作用。通过在电 Fenton 体系中引入粒子电极可实现三维电极法与电 Fenton 法的有效耦合,它兼具三维电极和电 Fenton 法的优点,可以综合利用阳极的直接氧化作用、阳极产生羟基自由基的间接氧化作用及阴极产生过氧化氢的间接氧化作用,不仅增大了工作电极的表面积和改善了传质效果,还极大地提高了电流效率和单位时空产率,且无二次污染。近年来,国内外学者采用三维电极-电 Fenton 法在染料废水、洗胶废水、化学热磨机械浆废水、垃圾渗滤液、苯酚废水等方面取得了很好的处理效果。

[0008] 臭氧氧化法是水处理高级氧化技术的一种。臭氧是水处理中氧化能力最强的一种氧化剂,在水溶液中臭氧能分解产生氧化能力非常强的羟基自由基($\cdot OH$)、超氧离子(O_2^-)、单原子氧(O)等,尤其是产生的 $\cdot OH$,它具有很强的化学活性和氧化能力, $\cdot OH$ 能与废水中多种无机和有机物或官能团发生反应,将废水中的难降解有机物质降解转化成小分子易降解物质或者彻底矿化成 CO_2 和 H_2O ,可有效实现脱色、除臭、杀菌消毒、氧化有机物、提高废水的可生化性以及改善絮凝沉降效果等目的,且处理后废水中的臭氧易分解,不产生二次污染。

[0009] 三、发明内容

本发明的目的在于提出一种用于处理高浓度难降解有机废水的方法与工艺,它克服了背景技术存在的问题,经处理后的出水水质(COD_{Cr} 和色度)能够达到国家污水综合排放一级标准。

[0010] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

本发明提出的一种用于处理高浓度难降解有机废水的方法与工艺,其特征在于:包括下列步骤:

- (1) 调节均化处理:将有机废水进行水质、水量的调节与均化;
- (2) 混凝沉淀处理:将步骤(1)处理后的废水进行混凝沉淀处理,并依次加入高效复合混凝剂、碱化剂和助凝剂,反应 pH 为 8~10,混凝搅拌时间为 10~20 分钟,沉淀时间在 30 分钟以上;
- (3) 脉冲电解氧化处理:将步骤(2)处理后的废水进行脉冲电解氧化处理,电流电压为

5 ~ 20 V, 电流密度为 30 ~ 60 mA/cm², 脉冲频率为 5 000 ~ 12 000 Hz, 反应 pH 为 7 ~ 11, 反应时间为 30 ~ 60 分钟;

(4) 离心分离处理: 将步骤(3)处理后的废水进行离心分离处理, 并用浓硫酸调节废水 pH 为 3 ~ 5;

(5) 三维电极 - 电 Fenton 氧化处理: 将步骤(4)处理后的废水进行三维电极 - 电 Fenton 氧化处理, 并投加硫酸亚铁, 用量为 0.5 ~ 3.0 mg/L, 电流电压为 10 ~ 20 V, 电流密度为 30 ~ 60 mA/cm², 氧化反应 pH 为 3 ~ 5, 反应时间为 10 ~ 60 分钟;

(6) 絮凝沉淀处理: 将步骤(5)处理后的废水进行絮凝沉淀处理, 在搅拌条件下依次加入碱化剂和絮凝剂, 调整废水 pH 为 8 ~ 10, 絮凝时间为 0.5 ~ 2 分钟, 沉淀时间在 30 分钟以上;

(7) 臭氧氧化处理: 若检测步骤(6)处理出水 COD_{Cr} 在 150 ~ 330 mg/L 以上时对废水进行臭氧氧化处理, 否则步骤(6)处理出水直接进行步骤(8)过滤处理, 臭氧氧化处理中臭氧气体浓度为 70 ~ 90 mg/L, 臭氧气体流量为 6 ~ 9 L/h, 用碱化剂调节反应 pH 为 11 ~ 11.5, 反应时间为 30 ~ 80 分钟;

(8) 过滤器处理: 经步骤(7)处理后的废水经过过滤器过滤处理后排放或回用;

(9) 系统产生的污泥通过压滤机脱水, 滤液进入调节均化池, 滤饼干化制砖。

[0011] 所述的高效复合混凝剂为快速沉淀剂粉煤灰或活性炭或粉状炉渣与混凝剂硫酸亚铁、聚合硫酸铁、聚合氯化铝中的一种或几种的混合物, 快速沉淀剂与混凝剂的质量比为 (0.05 ~ 0.15):1, 总用量为 3 ~ 30 g/L。

[0012] 所述的碱化剂为生石灰、熟石灰、氢氧化钠、次氯酸钠和次氯酸钙中的一种。

[0013] 所述的助凝剂为聚丙烯酰胺或活性硅酸或部分水解聚丙烯酰胺, 用量为 50 ~ 120 mg/L。

[0014] 所述的脉冲电解氧化处理, 采用铁板或不锈钢板为阴阳电极板, 极间距为 1.5 ~ 3.0 cm。

[0015] 所述的三维电极 - 电 Fenton 氧化处理, 采用可溶性铁板为阳电极板, 不锈钢板为阴电极板, 极间距为 1.5 ~ 3.0 cm, 粒子电极材料为柱状活性炭, 曝气强度为 600 ~ 800 L/h。

[0016] 所述的硫酸亚铁的投加方式为连续投加方式。

[0017] 所述的絮凝剂为聚丙烯酰胺或高分子 NSG, 用量为 30 ~ 80 mg/L。

[0018] 所述的臭氧氧化处理中的臭氧尾气进入脉冲电解氧化槽, 用以强化脉冲电解氧化对废水的处理效果, 实现臭氧尾气的综合利用。

[0019] 本发明具有如下有益效果:

(1) 本发明针对高浓度难降解有机废水的实际水质情况, 依次实施了上述处理步骤, 废水经过处理后, 出水 COD_{Cr} 和色度均达到了国家污水综合排放一级标准。

[0020] (2) 本发明提出的一种用于处理高浓度难降解有机废水的方法与工艺, 尤其适用于钻井废水、聚驱采油废水、油气田和页岩气田压裂返排废水、焦化废水等高浓度难降解废水处理项目。

[0021] (3) 本发明提出的一种用于处理高浓度难降解有机废水的方法与工艺, 能保障出水达标外排或满足回用要求。该处理工艺抗冲击负荷能力强、处理效率高、传质效果好、系

统稳定性高、电耗低、且无二次污染。

[0022] 上述处理方法还可根据高浓度难降解有机废水的实际水质情况、费用和时间,混凝沉淀处理后,不进行脉冲电解氧化处理和离心分离处理,就直接依次进行三维电极-电 Fenton 氧化处理、絮凝沉淀处理和臭氧氧化处理,或不进行三维电极-电 Fenton 氧化处理和絮凝沉淀处理,就直接进行臭氧氧化处理,这样的处理过程,只要适当增加三维电极-电 Fenton 氧化处理的时间或臭氧氧化处理的时间,也可实现高浓度难降解有机废水的达标(COD_{Cr} 和色度)排放。例如,对于钻井废水,混凝沉淀处理后,再依次进行三维电极-电 Fenton 氧化处理、絮凝沉淀处理和臭氧氧化处理,臭氧气体浓度为 85 mg/L,臭氧气体流量为 9 L/h,反应 pH 为 11,氧化时间为 80 分钟,出水 COD_{Cr} 和色度均可达到国家污水综合排放一级标准;若对页岩气压裂返排废水进行离心分离处理后,就直接进行臭氧氧化处理,在臭氧气体浓度为 90 mg/L,臭氧气体流量为 9 L/h 和反应 pH 为 11.5 条件下,只需将氧化时间增加为 100 分钟,出水 COD_{Cr} 和色度也可达到国家污水综合排放一级标准。

[0023] 四、附图说明

图 1 为一种用于处理高浓度难降解有机废水的方法与工艺的工艺流程图。

[0024] 五、具体实施方式

本发明提出的一种用于处理高浓度难降解有机废水的方法与工艺,其特征在于:包括下列步骤:

- (1) 调节均化处理:将有机废水进行水质、水量的调节与均化;
- (2) 混凝沉淀处理:将步骤(1)处理后的废水进行混凝沉淀处理,并依次加入高效复合混凝剂、碱化剂和助凝剂,反应 pH 为 8~10,混凝搅拌时间为 10~20 分钟,沉淀时间在 30 分钟以上;
- (3) 脉冲电解氧化处理:将步骤(2)处理后的废水进行脉冲电解氧化处理,电流电压为 5~20 V,电流密度为 30~60 mA/cm²,脉冲频率为 5 000~12 000 Hz,反应 pH 为 7~11,反应时间为 30~60 分钟;
- (4) 离心分离处理:将步骤(3)处理后的废水进行离心分离处理,并用浓硫酸调节废水 pH 为 3~5;
- (5) 三维电极-电 Fenton 氧化处理:将步骤(4)处理后的废水进行三维电极-电 Fenton 氧化处理,并投加硫酸亚铁,用量为 0.5~3.0 mg/L,电流电压为 10~20 V,电流密度为 30~60 mA/cm²,氧化反应 pH 为 3~5,反应时间为 10~60 分钟;
- (6) 絮凝沉淀处理:将步骤(5)处理后的废水进行絮凝沉淀处理,在搅拌条件下依次加入碱化剂和絮凝剂,调整废水 pH 为 8~10,絮凝时间为 0.5~2 分钟,沉淀时间在 30 分钟以上;
- (7) 臭氧氧化处理:若检测步骤(6)处理出水 COD_{Cr} 在 150~330 mg/L 以上时对废水进行臭氧氧化处理,否则步骤(6)处理出水直接进行步骤(8)过滤处理,臭氧氧化处理中臭氧气体浓度为 70~90 mg/L,臭氧气体流量为 6~9 L/h,用碱化剂调节反应 pH 为 11~11.5,反应时间为 30~80 分钟;
- (8) 过滤器处理:经步骤(7)处理后的废水经过过滤器过滤处理后排放或回用;
- (9) 系统产生的污泥通过压滤机脱水,滤液进入调节均化池,滤饼干化制砖。

[0025] 所述的高效复合混凝剂为快速沉淀剂粉煤灰或活性炭或粉状炉渣与混凝剂硫酸

亚铁、聚合硫酸铁、聚合氯化铝中的一种或几种的混合物,快速沉淀剂与混凝剂的质量比为(0.05 ~ 0.15):1,总用量为 3 ~ 30 g/L。

[0026] 所述的碱化剂为生石灰、熟石灰、氢氧化钠、次氯酸钠和次氯酸钙中的一种。

[0027] 所述的助凝剂为聚丙烯酰胺或活性硅酸或部分水解聚丙烯酰胺,用量为 50 ~ 120 mg/L。

[0028] 所述的脉冲电解氧化处理,采用铁板或不锈钢板为阴阳电极板,极间距为 1.5 ~ 3.0 cm。

[0029] 所述的三维电极 - 电 Fenton 氧化处理,采用可溶性铁板为阳电极板,不锈钢板为阴电极板,极间距为 1.5 ~ 3.0 cm,粒子电极材料为柱状活性炭,曝气强度为 600 ~ 800 L/h。

[0030] 所述的硫酸亚铁的投加方式为连续投加方式。

[0031] 所述的絮凝剂为聚丙烯酰胺或高分子 NSG,用量为 30 ~ 80 mg/L。

[0032] 所述的臭氧氧化处理中的臭氧尾气进入脉冲电解氧化槽,用以强化脉冲电解氧化对废水的处理效果,实现臭氧尾气的综合利用。

[0033] 以下通过具体实施例来进一步详细说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0034] 实施例 1:将中石油某油田产生的钻井废水引入调节均化池,进行水质水量均化;在搅拌条件下,向调节均化后的废水中加入高效复合混凝剂活性炭和聚合氯化铝的混合物(质量比为 0.08:1),用量为 15 g/L,同时用氢氧化钙调节废水 pH 为 9.5,搅拌 20 分钟,后再加入助凝剂聚丙烯酰胺,用量为 80 mg/L,再快速搅拌,待大量矾花形成后停止搅拌,静置沉淀 30 分钟以上;对混凝处理后的废水进行脉冲电解氧化处理,采用铁板为阴阳极电极板,极间距为 2.0 cm,电流电压为 12 V,电流密度为 50 mA/cm²,脉冲频率为 8 000 Hz,反应 pH 为 10,反应时间为 60 分钟;将脉冲电解氧化处理后的废水进行离心分离处理,并用浓硫酸调节废水 pH 为 3.6;将离心分离处理后的废水进行三维电极 - 电 Fenton 氧化处理,采用可溶性铁板为阳电极板,不锈钢板为阴电极板,极间距为 2.0 cm,粒子电极材料为粒状活性炭,硫酸亚铁投加量为 2.0 mg/L,电流电压为 12 V,电流密度为 45 mA/cm²,曝气强度为 600 L/h,反应 pH 为 3.6,反应时间为 50 分钟;将三维电极 - 电 Fenton 氧化处理后的废水进行絮凝沉淀处理,在搅拌条件下依次加入碱化剂和絮凝剂,用氢氧化钠调节废水 pH 为 9,絮凝剂聚丙烯酰胺的用量为 45 mg/L,絮凝时间为 8 分钟,静置沉淀 30 分钟以上;检测絮凝沉淀处理出水 COD_{Cr} 在 150 ~ 330 mg/L 以上,因此对絮凝沉淀处理出水进行臭氧氧化处理,臭氧气体浓度为 80 mg/L,臭氧气体流量为 6 L/h,用氢氧化钙调节反应 pH 为 11.5,反应为 40 分钟,出水 COD_{Cr} < 100 mg/L,色度为 0 倍,均达到了国家污水综合排放一级标准;经臭氧氧化处理后的废水经过滤器过滤处理后排放或回用。臭氧尾气进入脉冲电解氧化槽,用以强化脉冲电解氧化对废水的处理效果。系统产生的污泥通过压滤机脱水,滤液进入调节均化池,滤饼干化制砖或固化处理。

[0035] 实施例 2:将中石油某油田产生的钻井废水引入调节均化池,进行水质水量均化;在搅拌条件下,向调节均化后的废水中加入高效复合混凝剂活性炭和硫酸亚铁的混合物(质量比为 0.1:1),用量为 20 g/L,同时用氢氧化钙调节废水 pH 为 9.8,搅拌 20 分钟,后再加入助凝剂聚丙烯酰胺,用量为 100 mg/L,再快速搅拌,待大量矾花形成后停止搅拌,静

置沉淀 30 分钟以上；对混凝处理后的废水进行脉冲电解氧化处理，采用铁板为阴阳极电极板，极间距为 2.0 cm，电流电压为 12 V，电流密度为 45 mA/cm²，脉冲频率为 12 000 Hz，反应 pH 为 9.8，反应时间为 50 分钟；将脉冲电解氧化处理后的废水进行离心分离处理，并用浓硫酸调节废水 pH 为 3.2；将离心分离处理后的废水进行三维电极 - 电 Fenton 氧化处理，采用可溶性铁板为阳电极板，不锈钢板为阴电极板，极间距为 2.0 cm，粒子电极材料为粒状活性炭，硫酸亚铁投加量为 2.0 mg/L，电流电压为 15 V，电流密度为 55 mA/cm²，曝气强度为 800 L/h，反应 pH 为 3.2，反应时间为 55 分钟；将三维电极 - 电 Fenton 氧化处理后的废水进行絮凝沉淀处理，在搅拌条件下依次加入碱化剂和絮凝剂，用氢氧化钙调节废水 pH 为 9，絮凝剂聚丙烯酰胺的用量为 40 mg/L，絮凝时间为 10 分钟，静置沉淀 30 分钟以上；检测絮凝沉淀处理出水 COD_{Cr} 在 100 mg/L 以下，色度在 50 倍以下，均达到了国家污水综合排放一级标准，因此不需要对絮凝沉淀处理出水进行臭氧氧化处理，絮凝沉淀处理出水经过滤器过滤处理后直接排放或回用。系统产生的污泥通过压滤机脱水，滤液进入调节均化池，滤饼干化制砖或固化处理。

[0036] 实施例 3：将中石油某油田产生的聚驱采油废水引入调节均化池，进行水质水量均化；在搅拌条件下，向调节均化后的废水中加入高效复合混凝剂活性炭和聚合氯化铝的混合物（质量比为 0.1:1），用量为 25 g/L，同时用氢氧化钙调节废水 pH 为 10，搅拌 20 分钟，后再加入助凝剂聚丙烯酰胺，用量为 100 mg/L，再快速搅拌，待大量矾花形成后停止搅拌，静置沉淀 30 分钟以上；对混凝处理后的废水进行脉冲电解氧化处理，采用铁板为阴阳极电极板，极间距为 2.0 cm，电流电压为 15 V，电流密度为 60 mA/cm²，脉冲频率为 12 000 Hz，反应 pH 为 10，反应时间为 60 分钟；将脉冲电解氧化处理后的废水进行离心分离处理，并用浓硫酸调节废水 pH 为 3.5；将离心分离处理后的废水进行三维电极 - 电 Fenton 氧化处理，采用可溶性铁板为阳电极板，不锈钢板为阴电极板，极间距为 2.0 cm，粒子电极材料为粒状活性炭，硫酸亚铁投加量为 3.0 mg/L，电流电压为 12 V，电流密度为 50 mA/cm²，曝气强度为 800 L/h，反应 pH 为 3.5，反应时间为 60 分钟；将三维电极 - 电 Fenton 氧化处理后的废水进行絮凝沉淀处理，在搅拌条件下依次加入碱化剂和絮凝剂，用氢氧化钙调节废水 pH 为 10，絮凝剂聚丙烯酰胺的用量为 60 mg/L，絮凝时间为 12 分钟，静置沉淀 30 分钟以上；检测絮凝沉淀处理出水 COD_{Cr} 在 100 ~ 330 mg/L 以上，因此对絮凝沉淀处理出水进行臭氧氧化处理，臭氧气体浓度为 90 mg/L，臭氧气体流量为 8 L/h，用氢氧化钙调节反应 pH 为 11.3，反应为 40 分钟，出水 COD_{Cr} < 100 mg/L，色度为 0 倍，均达到了国家污水综合排放一级标准；经臭氧氧化处理后的废水经过滤器过滤处理后排放或回用。臭氧尾气进入脉冲电解氧化槽，用以强化脉冲电解氧化对废水的处理效果。系统产生的污泥通过压滤机脱水，滤液进入调节均化池，滤饼干化制砖或固化处理。

[0037] 实施例 4：将中石油某油田产生的压裂返排废水引入调节均化池，进行水质水量均化；在搅拌条件下，向调节均化后的废水中加入高效复合混凝剂活性炭和硫酸亚铁的混合物（质量比为 0.09:1），用量为 20 g/L，同时用氢氧化钙调节废水 pH 为 10.5，搅拌 20 分钟，后再加入助凝剂聚丙烯酰胺，用量为 70 mg/L，再快速搅拌，待大量矾花形成后停止搅拌，静置沉淀 30 分钟以上；对混凝处理后的废水进行脉冲电解氧化处理，采用铁板为阴阳极电极板，极间距为 2.0 cm，电流电压为 15 V，电流密度为 45 mA/cm²，脉冲频率为 11 000 Hz，反应 pH 为 10.5，反应时间为 40 分钟；将脉冲电解氧化处理后的废水进行离心分离处

理,并用浓硫酸调节废水 pH 为 3.0;将离心分离处理后的废水进行三维电极-电 Fenton 氧化处理,采用可溶性铁板为阳电极板,不锈钢板为阴电极板,极间距为 2.0 cm,粒子电极材料为粒状活性炭,硫酸亚铁投加量为 2.5 mg/L,电流电压为 15 V,电流密度为 50 mA/cm²,曝气强度为 800 L/h,反应 pH 为 3.0,反应时间为 45 分钟;将三维电极-电 Fenton 氧化处理后的废水进行絮凝沉淀处理,在搅拌条件下依次加入碱化剂和絮凝剂,用氢氧化钙调节废水 pH 为 9,絮凝剂聚丙烯酰胺的用量为 50 mg/L,絮凝时间为 15 分钟,静置沉淀 30 分钟以上;检测絮凝沉淀处理出水 COD_{Cr} 在 100~330 mg/L 以上,因此对絮凝沉淀处理出水进行臭氧氧化处理,臭氧气体浓度为 85 mg/L,臭氧气体流量为 6 L/h,用氢氧化钙调节反应 pH 为 11.5,反应为 60 分钟,出水 COD_{Cr} < 100 mg/L,色度为 0 倍,均达到了国家污水综合排放一级标准;经臭氧氧化处理后的废水经过滤器过滤处理后直接排放或回用。臭氧尾气进入脉冲电解氧化槽,用以强化脉冲电解氧化对废水的处理效果。系统产生的污泥通过压滤机脱水,滤液进入调节均化池,滤饼干化制砖或固化处理。

[0038] 实施例 5:将某页岩气井水力压裂作业过程中产生的返排废水引入调节均化池,进行水质水量均化;在搅拌条件下,向调节均化后的废水中加入高效复合混凝剂活性炭和硫酸亚铁的混合物(质量比为 0.1:1),用量为 10 g/L,同时用氢氧化钙调节废水 pH 为 9.0,搅拌 20 分钟,后再加入助凝剂聚丙烯酰胺,用量为 50 mg/L,再快速搅拌,待大量矾花形成后停止搅拌,静置沉淀 30 分钟以上;对混凝处理后的废水进行脉冲电解氧化处理,采用铁板为阴阳极电极板,极间距为 2.0 cm,电流电压为 15 V,电流密度为 45 mA/cm²,脉冲频率为 10 000 Hz,反应 pH 为 9.0,反应时间为 55 分钟;将脉冲电解氧化处理后的废水进行离心分离处理,并用浓硫酸调节废水 pH 为 3.5;将离心分离处理后的废水进行三维电极-电 Fenton 氧化处理,采用可溶性铁板为阳电极板,不锈钢板为阴电极板,极间距为 2.0 cm,粒子电极材料为粒状活性炭,硫酸亚铁投加量为 2.8 mg/L,电流电压为 15 V,电流密度为 45 mA/cm²,曝气强度为 700 L/h,反应 pH 为 3.5,反应时间为 45 分钟;将三维电极-电 Fenton 氧化处理后的废水进行絮凝沉淀处理,在搅拌条件下依次加入碱化剂和絮凝剂,用氢氧化钙调节废水 pH 为 9.5,絮凝剂聚丙烯酰胺的用量为 30 mg/L,絮凝时间为 10 分钟,静置沉淀 30 分钟以上;检测絮凝沉淀处理出水 COD_{Cr} 在 100~330 mg/L 以上,因此对絮凝沉淀处理出水进行臭氧氧化处理,臭氧气体浓度为 85 mg/L,臭氧气体流量为 8 L/h,用氢氧化钙调节反应 pH 为 11.5,反应为 60 分钟,出水 COD_{Cr} < 100 mg/L,色度为 0 倍,均达到了国家污水综合排放一级标准;经臭氧氧化处理后的废水经过滤器过滤处理后排放或回用。臭氧尾气进入脉冲电解氧化槽,用以强化脉冲电解氧化对废水的处理效果。系统产生的污泥通过压滤机脱水,滤液进入调节均化池,滤饼干化制砖或固化处理。

[0039] 实施例 6:将某焦化厂焦化废水引入调节均化池,进行水质水量均化;在搅拌条件下,向调节均化后的废水中加入高效复合混凝剂活性炭和聚合氯化铝的混合物(质量比为 0.15:1),用量为 12 g/L,同时用氧化钙调节废水 pH 为 9.0,搅拌 20 分钟,后再加入助凝剂聚丙烯酰胺,用量为 50 mg/L,再快速搅拌,待大量矾花形成后停止搅拌,静置沉淀 30 分钟以上;对混凝处理后的废水进行脉冲电解氧化处理,采用铁板为阴阳极电极板,极间距为 2.0 cm,电流电压为 15 V,电流密度为 60 mA/cm²,脉冲频率为 12 000 Hz,反应 pH 为 9.0,反应时间为 50 分钟;将脉冲电解氧化处理后的废水进行离心分离处理,并用浓硫酸调节废水 pH 为 3.0;将离心分离处理后的废水进行三维电极-电 Fenton 氧化处理,采用可溶性铁板为阳电

极板, 不锈钢板为阴电极板, 极间距为 2.0 cm, 粒子电极材料为粒状活性炭, 硫酸亚铁投加量为 3.0 mg/L, 电流电压为 15 V, 电流密度为 50 mA/cm², 曝气强度为 800 L/h, 反应 pH 为 3.0, 反应时间为 50 分钟; 将三维电极-电 Fenton 氧化处理后的废水进行絮凝沉淀处理, 在搅拌条件下依次加入碱化剂和絮凝剂, 用氢氧化钙调节废水 pH 为 10, 絮凝剂聚丙烯酰胺的用量为 35 mg/L, 絮凝时间为 15 分钟, 静置沉淀 30 分钟以上; 检测絮凝沉淀处理出水 COD_{Cr} 在 100 ~ 330 mg/L 以上, 因此对絮凝沉淀处理出水进行臭氧氧化处理, 臭氧气体浓度为 85 mg/L, 臭氧气体流量为 9 L/h, 用氢氧化钙调节反应 pH 为 11.5, 反应为 45 分钟, 出水 COD_{Cr} < 100 mg/L, 色度为 0 倍, 均达到了国家污水综合排放一级标准; 经臭氧氧化处理后的废水经过滤器过滤处理后排放或回用。臭氧尾气进入脉冲电解氧化槽, 用以强化脉冲电解氧化对废水的处理效果。系统产生的污泥通过压滤机脱水, 滤液进入调节均化池, 滤饼干化制砖或固化处理。

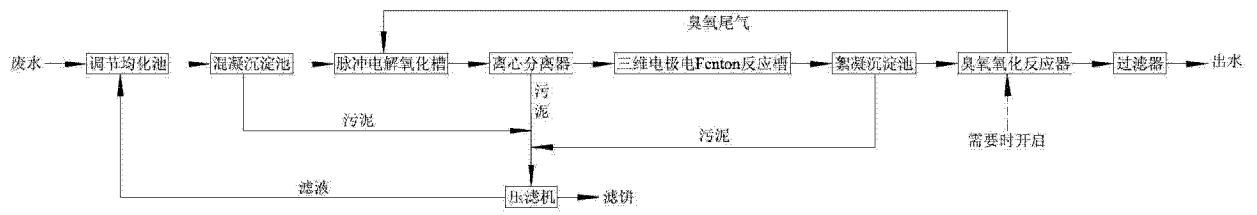


图 1