

ICS 13.060.30

CCS Z 05

T



团

体

标

准

T/CSPSTC XXX—202X

高盐有机废水深度处理与回用技术规程

Technical specifications for advanced treatment and reuse of high
salinity organic wastewater

(征求意见稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

中国科技产业化促进会 发布
中国标准出版社 出版

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 总体要求 2

5 工艺设计 2

 5.1 基本工艺流程 2

 5.2 预处理单元 2

 5.3 盐浓缩单元 3

 5.4 深度处理单元 4

 5.5 蒸发结晶单元 5

6 排放及再生回用 5

7 二次污染物控制 6

8 安全环保管理 6

9 监测与控制 6

参考文献 7

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中建安装集团有限公司提出。

本文件由中国科技产业化促进会归口。

本文件起草单位：中建安装集团有限公司、XXX。

本文件主要起草人：XXX、XXX。

高盐有机废水深度处理与回用技术规程

1 范围

本文件提出了高盐有机废水深度处理与回用工艺技术的总体要求，规定了工艺设计、排放及回用、二次污染物控制、安全管理等。

本文件适用于使用但不限于预处理、臭氧催化氧化、膜浓缩、电催化氧化、蒸发结晶单元对化工高盐有机废水（COD 浓度<500 mg/L，盐含量>1%）的深度处理及回用。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 1576 工业锅炉水质
- GB 5085.7 危险废物鉴别标准 通则
- GB/T 5462 工业盐
- GB/T 6009 工业无水硫酸钠
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB 12801 生产过程安全卫生要求总则
- GB/T 13869 用电安全导则
- GB 18597 危险废物贮存污染控制标准
- GB 18599 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准
- GB 19517 国家电气设备安全技术规范
- GB/T 37894 水处理用臭氧发生器技术要求
- GB 50019 工业建筑供暖通风与空气调节设计规范
- GB/T 50050 工业循环冷却水处理设计规范
- DB11/501 大气污染物综合排放标准
- DB11/T 1766 工业浓盐水处理技术规范
- HJ 91.1 污水监测技术规范
- HJ 298 危险废物鉴别技术规范
- HJ 1091 固体废物再生利用污染防治技术导则
- SL 368 再生水水质标准

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

高盐有机废水 high-salt organic wastewater

废水源自但不限于化工生产过程，总含盐质量分数高于 1% 的含有机物废水。

3.2

电催化氧化 electrocatalytic oxidation

通过阳极反应直接降解有机物，或是利用阳极反应产生的活性物种间接氧化有机物。

3.3

臭氧催化氧化 catalytic ozonation

臭氧催化剂和臭氧结合，以增强臭氧的氧化性能、提高臭氧的利用效率氧化水中的有机物。

3.4

膜蒸馏 membrane distillation; MD

利用微孔膜两侧温度上的差异，使与热侧接触的水溶液在膜的表面上汽化，产生的水蒸气通过膜孔传递到膜的冷侧并冷凝成水，从而完成分离的过程。

注：其方式有直接接触式、空气间隔式、减压式或气体吹扫式。

4 总体要求

- 4.1 高盐有机废水深度处理与回用技术选择应遵循成熟可靠、高效节能、二次污染少、运行稳定等原则。
- 4.2 高盐有机废水深度处理与回用技术应结合前端生化出水的水质选择合适的技术组合。
- 4.3 高盐有机废水深度处理与回用的配套建设，应满足国家或地方环境保护法规和标准的相关规定，防止二次污染。
- 4.4 在线连续监测设备应按照国家相关法律法规、工业废水污染物排放技术规范和地方生态环境主管部门的要求设置。
- 4.5 现有高盐有机废水治理工程应采用实测法确定设计水量与水质。

5 工艺设计

5.1 基本工艺流程

高盐有机废水深度处理及回用的工艺流程宜选用预处理单元、盐浓缩单元、深度处理单元、结晶单元，工艺流程见图 1。

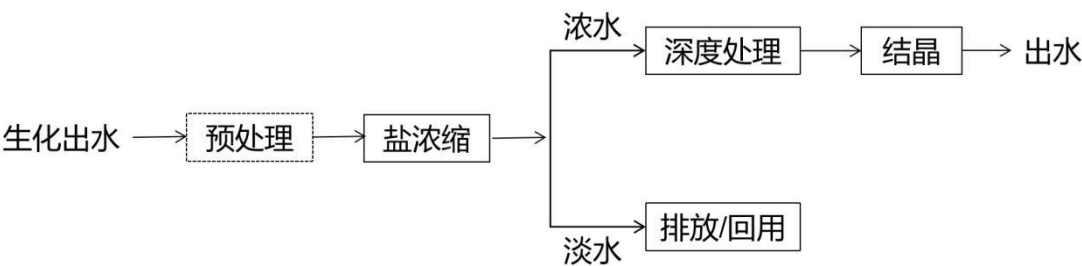


图 1 高盐有机废水深度处理及回用的工艺流程

5.2 预处理单元

5.2.1 本工艺段宜选用但不限于混凝、沉淀、过滤、吸附、臭氧催化氧化等技术对工业含盐有机废水的生化出水进行预处理。

宜选用混凝、沉淀、过滤、吸附等技术去除 SS、氟、硅、总硬度和总碱度等；宜选用臭氧催化氧化去除 COD。

经过预处理后，废水 COD_{Cr} 宜小于 100 mg/L；SS 宜小于 10 mg/L，氟离子含量宜小于 8 mg/L，硅（以二氧化硅计）含量宜小于 20 mg/L（个别地区可以是 10 mg/L），总硬度（以碳酸钙计）和总碱度之和宜小于 300 mg/L。

5.2.2 控制条件应符合以下规定。

- a) 进入臭氧催化氧化降解前废水 pH 应调节至 8~9。

- b) OC 比应根据实验数值或参考类似工程确定，否则宜采用 1~3。
 - c) 臭氧投加方式：曝气盘投加、射流投加、微泡发生器投加。具体设计选择应综合原水水质、构筑物衔接方式、排水要求、再生方式、运行管理经验和工程地形等条件，通过技术经济比较后确定。
 - d) 采用微泡发生器投加臭氧时，溶气量一般为 10%~15%（体积分数）。
 - e) 臭氧停留时间是 30 min 以上，臭氧浓度达到 100 mg/L。
 - f) 出水水质：本处理单元出水 COD_{Cr} 宜小于 100 mg/L，SS 宜小于 10 mg/L。
- 5.2.3 非均相催化剂选择应符合以下规定。
- a) 非均相催化剂宜采用负载型催化剂，载体可采用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、凹凸棒等，活性成分为对臭氧具有催化性的过渡金属离子及其氧化物，如 Fe, Co, Zn 等；
 - b) 非均相催化剂的制备宜采用共混法，以保证催化剂的性能稳定，提高重复利用率，降低催化剂制备成本；
 - c) 非均相催化剂应比表面积大、孔隙率高、密度合适，质轻且有足够的机械强度，其物理性能应满足表 1 的要求。

表 1 非均相催化剂物理性能要求

序号	名称	单位	参数	备注
1	粒径	mm	3~5	
2	堆密度	g/cm^3	0.5~0.8	
3	比表面积	m^2/cm^3	≥ 150	
4	抗压强度	N/颗	≥ 200	
5	总孔容	cm^3/g	> 0.3	
6	活性组分含量	%	≥ 5	

5.3 盐浓缩单元

5.3.1 工艺流程

盐浓缩单元适用于进水依次通过纳滤和反渗透系统即可达到产水要求，纳滤、反渗透浓水分别进入结晶器进行二价盐、一价盐回收可达到分盐要求的情况。结合实际工况，选择反渗透、纳滤-反渗透或纳滤-多级多段反渗透组合。

5.3.2 膜浓缩进出水条件

膜浓缩进出水条件应符合以下规定。

- a) pH: 4.0~8.0，温度：常温。
- b) 进水余氯含量： $< 0.1 \text{ mg/L}$ ；进水铁含量：溶氧 $> 5 \text{ mg/L}$ 时， $\text{Fe} < 0.05$ 。
- c) 进水浊度： $< 1.0 \text{ (NTU)}$ ，硬度： $< 300 \text{ mg/L}$ 。
- d) 进水 COD： $< 100 \text{ mg/L}$ ，反渗透产水 COD_{Mn} ： $< 3 \text{ mg/L}$ 。
- e) 纳滤装置的水回收率宜为 80%~90%；第一级反渗透装置的水回收率宜为 60%~80%；第二级反渗透装置的水回收率宜为 80%~90%。

5.3.4 膜清洗

膜清洗应符合以下规定。

- a) 化学清洗周期一般 1 月/次~3 月/次。
- b) 轻度污染使用物理清洗：低压大流量水流冲洗出膜元件中的污染物。
- c) 重度污染使用化学清洗的条件：标准化条件下的产水量下降 10%~15%；进水和浓水之间的

系统压差升高到初始值的 1.5 倍；产水水质下降 10%~15%。

d) 常规清洗液：柠檬酸，Na-EDTA 混合液，Na-DDBS 混合液，连二亚硫酸钠液等。

5.4 深度处理单元

5.4.1 一般规定

膜浓缩出水经 pH 调节后进入深度处理单元，处理后废水经 pH 调节、混凝、沉淀后，用于后续处理单元。

5.4.2 工艺流程

深度处理单元适用于高盐浓度下的有机物深度去除，结合实际工况，建议选择但不限于电催化氧化-芬顿工艺、电化学催化工艺、芬顿流化床工艺的一种或多种方式的组合。工艺流程如图 2。

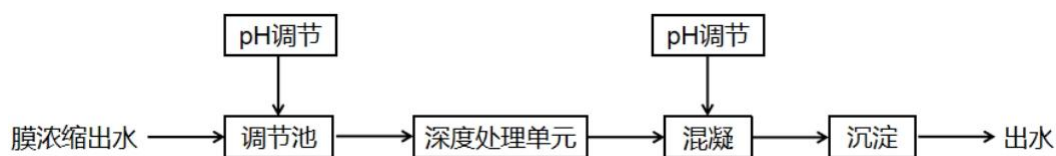


图 2 深度处理单元工艺流程

5.4.3 电催化氧化-芬顿工艺

采用电催化氧化-芬顿工艺，技术要求如下。

a) 水质条件：

- 1) 进水 COD 浓度宜小于 500 mg/L；
- 2) 出水 COD 浓度小于 100 mg/L。

b) 工艺控制条件：

- 1) 调节池控制 pH 介于 3~5；
- 2) Fe^{2+} 、 H_2O_2 投加量和投加比例应经试验确定，在缺乏数据的情况下，投加比例宜为 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{mg/L})$ ： $\text{COD}(\text{mg/L})=1:1-2:1$ ， $\text{H}_2\text{O}_2(\text{mg/L})$ ： $\text{Fe}^{2+}(\text{mg/L})=1:1-10:1$ ；
- 3) 电流密度 $5 \text{ mA/cm}^2 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ ；
- 4) 混凝单元调整 pH 至中性，投加混凝剂、助凝剂完成固液分离，混凝剂采用聚合氯化铝，PAM、PAC 投加量根据实际工况确定。

5.4.4 电化学催化工艺

采用电化学催化工艺，技术要求如下。

a) 水质条件：

- 1) 进水 COD 浓度 $500 \text{ mg/L} \sim 800 \text{ mg/L}$ ；
- 2) 出水 COD 浓度小于 150 mg/L 。

b) 工艺控制条件：

- 1) 水量按调节池均量后的最大时水量设计；
- 2) 控制 pH 介于 3~5；
- 3) 电化学催化氧化单元电流密度 $10 \text{ mA/cm}^2 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ 。

5.4.5 芬顿流化床工艺

采用芬顿流化床工艺，技术要求如下：

a) 水质条件：

- 1) 进水 COD 浓度 500 mg/L~800 mg/L;
- 2) 出水 COD 浓度小于 200 mg/L。
- b) 工艺控制条件:
 - 1) 水量按调节池均量后的最大时水量设计;
 - 2) 控制 pH 介于 3~4;
 - 3) Fe^{2+} 、 H_2O_2 投加量和投加比例应经试验确定,在缺乏数据的情况下,投加比例宜为 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{mg/L})$:
 $\text{COD}(\text{mg/L})=1:1-2:1$, $\text{H}_2\text{O}_2(\text{mg/L})$: $\text{Fe}^{2+}(\text{mg/L})=1:1-10:1$;
 - 4) 中和单元投加碱液调整 pH 至中性;
 - 5) 沉淀单元投加混凝剂、助凝剂完成固液分离,混凝剂采用聚合氯化铝 PAM、PAC 投加量根据实际工况确定。

5.5 蒸发结晶单元

5.5.1 工艺流程

根据全盐量、盐种类等实际生产情况,可选择膜蒸馏、电渗析等技术进行盐的进一步浓缩,宜通过蒸发结晶或冷冻结晶进行的盐的结晶固化。工艺流程见图 3。

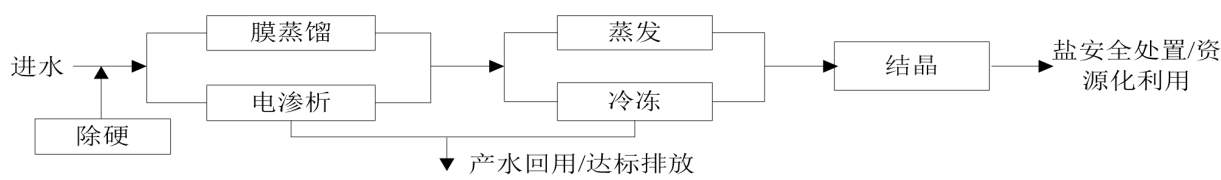


图 3 蒸发结晶单元工艺流程

5.5.2 控制条件

- 控制条件应符合以下规定。
- a) 适用于进水盐分 $\leq 3\%$; 进水总硬度 $\leq 40 \text{ mg/L}$ 。
 - b) 当浓水全盐量 $\geq 100 \text{ g/L}$ 时,可直接进行蒸发或冷冻结晶处理。
 - c) 日均处理量宜达到设计规模的 $75\% \sim 100\%$ 。
 - d) 工业硫酸钠结晶盐指标宜符合 GB/T 6009 的相关规定。
 - e) 工业氯化钠结晶盐指标宜符合 GB/T 5462 的相关规定。
 - f) 蒸发结晶可采用多效蒸发、机械蒸汽再压缩 (MVR) 等节能技术,宜利用建设单位自身或周边余热资源进行加热。

6 排放及再生回用

- 6.1 处理后的废水作为回用水优先补充所在工厂或园区内企业用水水源,外排时应符合 GB 8978 及所属行业废水的排放要求。
- 6.2 再生水水质应满足 SL 368 的规定。
- 6.3 盐的指标测定符合下列规定:
 - a) 对一价盐的各理化指标测定采用 GB/T 5462 中的方法与标准;
 - b) 对二价盐的各理化指标测定采用 GB/T 6009 中的方法与标准。
- 6.4 水回用符合下列规定:
 - a) 反渗透膜产水用作冷却用水 (包括直流冷却水和敞开式循环冷却水系统补充水) 时,应达到 GB/T 50050 的要求;
 - b) 反渗透膜出水用作低压锅炉补给水时,水质应达到 GB/T 1576 的要求;

c) 反渗透膜出水用作其他用途时, 应达到相关供水水质指标要求。

6.5 处理工艺采用的各种材料与设备, 其品种、规格、质量、性能应符合设计文件要求以及国家有关环保、卫生、防火、防水、防冻、防爆、防腐蚀等相关标准的规定。

7 二次污染物控制

7.1 高盐有机废水深度处理及回用工程产生的失活催化剂、废弃电极和污泥应根据《国家危险废物名录》和 GB 5085.7、HJ 298 等判定是否属于危险废物, 应按照 GB 18599 的规定处理处置, 危险废物的处置应符合 GB 18597 的规定。

7.2 污泥处理与处置符合下列规定:

- a) 应对污泥进行收集、处理及处置;
- b) 软化污泥宜采用板框式压滤机或箱式压滤机, 过滤周期应根据系统排泥量和压滤机设计参数计算选取, 过滤周期不宜大于 4 h;
- c) 剩余活性污泥、含油污泥和黏度大的污泥, 宜采用叠螺式脱水机或离心脱水机, 设计参数宜通过试验或类似污泥脱水经验确定;
- d) 当采用叠螺式脱水机或离心脱水机时, 污泥在脱水前应投加助凝剂, 助凝剂的种类应根据污泥的性质和出路确定, 投加量宜根据试验数据或类似运行经验确定;
- e) 污泥脱水间应设置通风设施, 通风设计应符合 GB 50019 的规定, 污泥处理过程中产生的臭气排放应符合 DB11/501 的相关规定。

7.3 母液资源化利用应符合 DB11/T 1766 和 HJ 1091 的规定。

8 安全环保管理

8.1 安全管理应符合 GB 12801 的有关规定。

8.2 电催化氧化-芬顿用电安全应符合 GB 19517 和 GB/T 13869 的相关规定。

8.3 高级氧化单元的臭氧发生器技术要求应符合 GB/T 37894 相关要求。

9 监测与控制

9.1 高盐有机废水深度处理与回用的监测与控制应符合 HJ 91.1 的相关规定。

参 考 文 献

- [1] GB 1629 大气污染物综合排放标准
- [2] GB 14554 恶臭污染物排放标准
- [3] GB/T 18920 城市污水再生利用 城市杂用水水质