

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024年3月28日 (28.03.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/060693 A1

- (51) 国际专利分类号:
C02F 1/66 (2023.01) *C02F 1/04* (2023.01)
C02F 1/26 (2023.01) *C01C 1/10* (2006.01)
C02F 1/40 (2023.01) *C02F 3/34* (2023.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/099111
- (22) 国际申请日: 2023年6月8日 (08.06.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202211154511.X 2022年9月21日 (21.09.2022) CN
- (71) 申请人: 陕西煤业化工集团神木天元化工有限公司 (SHAANXI COAL AND CHEMICAL INDUSTRY GROUP SHENMU TIANYUAN CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD)

[CN/CN]; 中国陕西省榆林市神木市锦界工业园区, Shaanxi 719319 (CN)。

- (72) 发明人: 王勇 (WANG, Yong); 中国陕西省榆林市神木市锦界工业园区, Shaanxi 719319 (CN)。丁泰坤 (DING, Taikun); 中国陕西省榆林市神木市锦界工业园区, Shaanxi 719319 (CN)。刘宁 (LIU, Ning); 中国陕西省榆林市神木市锦界工业园区, Shaanxi 719319 (CN)。姬锐 (JI, Rui); 中国陕西省榆林市神木市锦界工业园区, Shaanxi 719319 (CN)。孙江江 (SUN, Jiangjiang); 中国陕西省榆林市神木市锦界工业园区, Shaanxi 719319 (CN)。郑小霞 (ZHENG, Xiaoxia); 中国陕西省榆林市神木市锦界工业园区, Shaanxi 719319 (CN)。
- (74) 代理人: 北京三聚阳光知识产权代理有限公司 (SUNSHINE INTELLECTUAL PROPERTY INTERNATIONAL CO., LTD.); 中国北京市海淀区

(54) Title: COAL CHEMICAL WASTEWATER TREATMENT METHOD AND SYSTEM

(54) 发明名称: 一种煤化工废水处理方法及系统

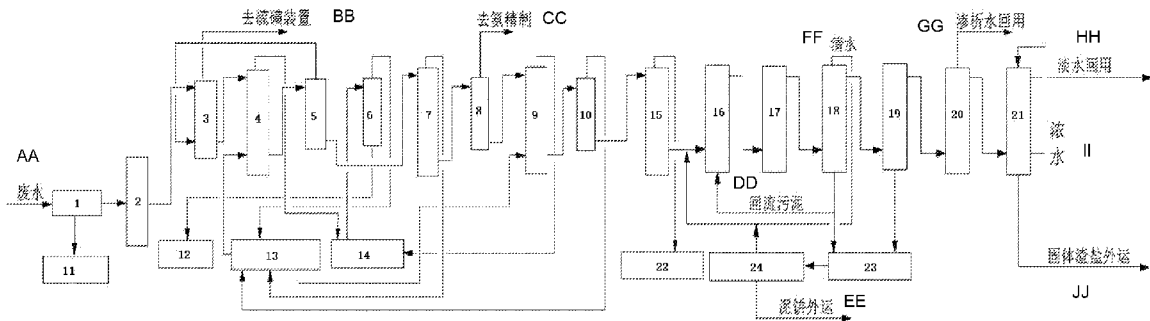


图 1

- AA Wastewater
- BB Sulfur removal device
- CC Deamination and refining
- DD Return sludge
- EE Transport sludge cake out
- FF Clear water
- GG Reuse of water after dialysis
- HH Fresh water reuse
- II Concentrated water
- JJ Transport solid residue salt out

(57) Abstract: The present application relates to the technical field of wastewater treatment, and particularly to a coal chemical wastewater treatment method and system. The coal chemical wastewater treatment method provided by the present application comprises sequentially carrying out pretreatment, biochemical treatment, advanced treatment, and evaporative crystallization processes on coal chemical wastewater. In the present application, in the pretreatment process, the pH value of the wastewater is reduced to 7 or below before deacidification and deamination, and then primary dephenolization treatment is performed, so that the dephenolization efficiency is greatly improved, and most of phenolic substances in the wastewater are removed, thereby avoiding heavy burden of subsequent ammonia refining due to high phenol and acid gas contents in an ammonia product caused by incomplete separation of ammonia and phenol



WO 2024/060693 A1

区海淀南路甲21号中关村知识产权大厦
A座5层, Beijing 100080 (CN)。

- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

during deamination. In the present application, after deamination, the pH value of the wastewater is adjusted to be 7 or below again for secondary dephenolization treatment, so as to thoroughly remove phenolic substances in the wastewater, thereby greatly reducing the burden of subsequent biochemical treatment. In addition, in the present application, after deacidification, the pH value of the wastewater is adjusted to be greater than or equal to 8, and then deamination treatment is carried out, thereby improving the deamination efficiency.

(57) 摘要: 本申请属于废水处理技术领域, 具体涉及一种煤化工废水处理方法及系统。本申请提供的煤化工废水处理方法, 包括依次对煤化工废水进行预处理、生化处理、深度处理以及蒸发结晶的工艺, 在预处理工艺中本申请在脱酸脱氨之前先将废水的pH值降低至7以下, 之后进行一级脱酚处理, 极大地提高脱酚效率, 除去废水中绝大多数的酚类物质, 避免脱氨时氨与酚分离不彻底, 导致氨产品中酚和酸性气体含量高, 加大后续氨精制的负荷; 本申请还在脱氨之后再次将废水的pH值调节至7以下进行二级脱酚处理, 以彻底除去废水中的酚类物质, 极大地减轻了后续生化处理的负荷。另外, 本申请在脱酸后将废水的pH值调节至 ≥ 8 , 之后再行脱氨处理, 有利于提升脱氨效率。

一种煤化工废水处理方法及系统

5 相关申请的交叉引用

本申请要求在 2022 年 9 月 21 日提交中国专利局、申请号为 202211154511.X、发明名称为“一种煤化工废水处理方法及系统”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用的方式并入本文中。

10 技术领域

本申请属于废水处理技术领域，具体涉及一种煤化工废水处理方法及系统。

背景技术

现代煤化工促进了煤炭的清洁和高效化开发利用，但能源生产利用的同时也会产生工业耗水及废水排放的严重问题，并且随着我国节能环保的社会发展意识和趋势的不断加强，国家和企业在污染排放方面的控制力度也随之加大，尤其重视对煤化工废水的处理。

煤化工废水成分复杂，含有大量固体悬浮颗粒、多种酚类化合物、多环芳香族化合物、含氮/氧/硫的杂环化合物等难降解污染物以及油等有毒有害的有机污染物，还有氨氮和硫化物等多种无机污染物，废水 COD 和色度都很高，属于处理难度较高的工业废水。一旦煤化工废水未经处理或处理不当排入自然环境时，废水中污染物进入受纳水体后极易造成水体富营养化，使水体出现恶臭、变质，严重破坏水源生态系统。

为此，现有技术提出了一些煤化工废水的处理工艺，由于煤化工废水中酚类和氨氮化合物的浓度较高，不适于直接进行生化处理，而单纯地用物理或化学方法又难以达到排放标准，需要对不同的处理方法进行综合考虑，所以现有的煤化工废水处理工艺主要由物化和生化工艺组合而成，即先对高浓度酚氨废水进行预处理，依次包括除油、脱酸脱氨、脱酚等步骤，以降低废水中的油和酚氨含量，再进一步通过生化处理，使水达到排放或回用标准。但从工业装置的实际运行情况来看，上述现有技术存在如下技术问题：

(1) 脱酸工艺不合理，废水中溶解的离子态的二氧化碳、硫化氢等酸性气体不能经济有效的转化为游离态，酸性气体的残存量过高，过高的酸性气体的残存量会降低后期的脱酚效率；(2) 脱氨时，氨、酚的分离不彻底，致使氨产品中酚和酸性气体含量高，加大后续氨精制的负荷；(3) 脱酚效率低，致使废水中仍含有较高浓度的酚类化合物，增大

了后续生化处理的负荷；(4) 由于废水中含有一定量的悬浮物，致使换热器等设备结垢严重，换热器换热效果差，导致污水处理能耗高，且脱氨后进行萃取的废水温度高，仍需要后续采用冷却器冷却处理，消耗大量的循环冷却水，对能源的消耗很大。

因此，开发一种脱酸脱氨及脱酚效率高且能耗小的煤化工废水处理方法及系统，使得出水达到工业循环水回用标准，最大化实现煤化工废水零污染的排放是十分必要的。

发明内容

鉴于此，本申请要解决的技术问题是克服现有的煤化工废水处理工艺所存在的脱酸不彻底、脱氨时氨与酚的分离度差、脱酚效率低、能源消耗大的缺陷。

10 本申请的目的是通过以下技术方案实现的：

一方面，本申请提供了一种煤化工废水处理方法，包括依次对煤化工废水进行预处理、生化处理、深度处理以及蒸发结晶的工艺；所述预处理工艺包括以下步骤：

S11、对所述煤化工废水进行一次除油处理；

S12、将一次除油后的废水的 pH 值调节至 ≤ 7 ，之后进行一级萃取脱酚处理；

15 S13、对一级萃取脱酚后的废水进行脱酸处理；

S14、将脱酸后的废水的 pH 值调节至 ≥ 8 ，之后进行脱氨处理；

S15、将脱氨后的废水的 pH 值调节至 ≤ 7 ，之后进行二级萃取脱酚处理；

S16、对二级萃取脱酚后的废水进行二次脱溶剂处理。

可选地，上述的煤化工废水处理方法，选自如下特征中的任意一个：

20 A.将步骤 S13 脱酸得到的酸液作为 pH 调节剂，用于步骤 S12 和/或步骤 S15。

B.在步骤 S14 中还包括一次脱溶剂步骤：先对所述脱酸后的废水进行一次脱溶剂处理，再对一次脱溶剂后的废水进行脱氨处理。

C.将步骤 S12 一级萃取脱酚得到的第一萃取物和/或步骤 S15 二级萃取脱酚得到的第二萃取物精制提酚，得到粗酚。

25 D.将步骤 S14 一次脱溶剂得到的第一溶剂、步骤 S16 二次脱溶剂得到的第二溶剂、所述精制提酚步骤得到的第三溶剂中的至少一种，作为萃取剂回用至步骤 S12 和/或步骤 S15 中。

可选地，所述生化处理工艺包括如下步骤：

对完成所述预处理工艺后的废水依次进行厌氧菌降解处理和脱氮除碳处理。

30 可选地，在进行所述厌氧菌降解处理之前还包括二次除油处理。

可选地，在进行所述脱氮除碳处理之后还包括泥水分离步骤。

可选地，将所述泥水分离步骤得到的第一污泥部分回用至所述厌氧菌降解处理步骤

中。

可选地，所述深度处理工艺包括如下步骤：对完成所述生化处理工艺后的废水依次进行混凝沉淀处理和反渗透膜处理。

5 可选地，所述蒸发结晶工艺包括如下步骤：将完成所述深度处理工艺后的废水加热，结晶分离渣盐，即得净化水。

可选地，将所述混凝沉淀处理得到的第二污泥和/或所述泥水分离步骤得到的第一污泥脱水，所得水相与所述二次除油处理后的废水混合。

10 另一方面，本申请还提供了一种煤化工废水处理系统，包括依次连接设置的预处理单元、生化处理单元、深度处理单元以及蒸发结晶单元；其特征在于，所述预处理单元包括依次连接设置的一次除油池、第一调节塔、一级萃取塔、脱酸塔、第二调节塔、脱氨塔、第三调节塔、二级萃取塔以及第二脱溶剂塔；

其中，所述一次除油池用于对煤化工废水进行一次除油处理；

所述第一调节塔用于将一次除油后的废水的 pH 值调节至 ≤ 7 ；

所述一级萃取塔用于对一次除油后 pH 值 ≤ 7 的废水进行一级萃取脱酚处理；

15 所述脱酸塔用于对一级萃取脱酚后的废水进行脱酸处理；

所述第二调节塔用于将脱酸后的废水的 pH 值调节至 ≥ 8 ；

所述脱氨塔用于对 pH 值 ≥ 8 的废水进行脱氨处理；

所述第三调节塔用于将脱氨后的废水的 pH 值调节至 ≤ 7 ；

所述二级萃取塔用于对脱氨后 pH 值 ≤ 7 的废水进行二级萃取脱酚处理；

20 所述第二脱溶剂塔用于对二级萃取脱酚后的废水进行二次脱溶剂处理。

可选地，上述的煤化工废水处理系统，选自如下特征中的任意一个：

A.所述脱酸塔的出酸口与所述第一调节塔和/或所述第二调节塔的进酸口相连。

B.在所述脱酸塔与所述第二调节塔之间还设置有第一脱溶剂塔，用于对所述脱酸后的废水进行一次脱溶剂处理。

25 C.所述预处理单元还包括依次连接设置的萃取物槽、酚塔以及粗酚槽，所述萃取物槽的进口与所述一级萃取塔和/或所述二级萃取塔的萃取物出口相连；所述酚塔用于对所述一级萃取脱酚得到的第一萃取物和/或所述二级萃取脱酚得到的第二萃取物进行精制提酚；所述粗酚槽用于容纳所述酚塔制得的粗酚。

30 D.所述预处理单元还包括溶剂循环槽，所述溶剂循环槽的进口与所述第一脱溶剂塔、所述第二脱溶剂塔、所述所述酚塔中的至少一个的溶剂出口相连，所述溶剂循环槽的出口与所述一级萃取塔和/或所述二级萃取塔的萃取剂进口相连。

可选地所述生化处理单元包括：

降解池，用于对从所述预处理单元流出的废水进行厌氧菌降解处理；以及，生化反应池，用于对所述厌氧菌降解处理后的废水进行脱氮除碳处理。

可选地，所述生化处理单元还包括二次除油池，用于对从所述第二脱溶剂塔流出的废水进行二次除油处理。

5 可选地，所述生化处理单元还包括一次沉淀池，用于对所述脱氮除碳处理后的废水进行泥水分离。

可选地，所述一次沉淀池的出泥口与所述降解池的进口相连，用于将所述泥水分离步骤得到的第一污泥部分回用至所述厌氧菌降解处理步骤中。

10 可选地，所述深度处理单元包括：混凝沉淀池，用于对从所述生化处理单元流出的废水进行混凝沉淀处理；以及膜过滤装置，用于对所述混凝沉淀处理后的废水进行反渗透膜处理。

可选地，所述深度处理单元还包括依次连接的污泥浓缩池和污泥脱水装置，所述混凝沉淀池的出泥口和/或所述一次沉淀池的出泥口与所述污泥浓缩池的进口连接，所述污泥脱水装置的出水口与所述降解池的进水口相连。

15 可选地，所述蒸发结晶单元包括 MVR 蒸发结晶装置，用于将从所述深度处理单元流出的废水加热，结晶分离渣盐，得到净化水。

可选地，所述煤化工废水处理系统还包括：原料储罐，所述原料储罐的进口连接所述一次除油池的出口，所述原料储罐的出口连接所述第一调节塔的进口；浮渣收集池，所述浮渣收集池的进口连接所述二次除油池的出渣口。

20 可选地，上述的煤化工废水处理系统，选自如下特征中的任意一种：

I.所述第一调节塔的塔釜液位为 1.3~2m，塔底压力为 50~200KPa，塔顶压力为 370~410KPa。

II.所述脱酸塔的塔顶温度为 35~50°C、压力为 0.2~0.6MPa；塔底温度为 130~145°C、压力 0.22~0.62MPa；回流比为 1~7，塔板数为 25~45。

25 III.所述脱氨塔的塔顶温度为 135~150°C、压力为 0.3~0.7MPa；塔底温度为 148~160°C、压力为 0.33~0.73MPa；回流比为 2~9，塔板数为 35~45。

IV.所述一级萃取塔的操作温度为 25~65°C、压力为 90~350KPa，溶剂比为 2:1~9:1，塔板数为 70~90；。

30 V.所述二级萃取塔的操作温度为 25~65°C、压力为 90~350KPa，溶剂比为 2:1~9:1，塔板数为 70~90。

VI.所述二次脱溶剂塔的塔顶温度为 88~105°C，塔釜温度为 95~110°C。

VII.所述酚塔的塔顶温度 95~105°C，塔釜温度为 205~215°C。

VIII.所述二次除油池的温度为 40~60°C, 溶气压力为 0.4~0.6Mpa, 气水比为 30~50%。

IX.所述降解池的水力停留时间为 15~20h, pH 为 5~7, 温度保持在 21~32°C, 溶解氧含量为 0~0.5mg/L。

X.所述生化反应池包括依次连接的一级好氧池、厌氧池和二级好氧池, 所述一级好氧池的进口与所述降解池出口相连接, 所述二级好氧池与所述一次沉淀池的进口相连接; 所述厌氧池的温度为 35~38°C, 溶解氧含量控制在 0~0.5mg/L, pH 值为 6.5~7.2, 水力停留时间 1.5~2h; 所述一级好氧池和所述二级好氧池的参数均为温度为 29~37°C, 溶解氧含量控制在 2~8mg/L, 水力停留时间 7~9h, pH 值为 8.0~8.5。

XI.所述一次沉淀池的 pH 为 6~9, 沉淀处理时间 3~5h, 污泥回流比 50%~200%。

XII.所述混凝沉淀池的水温为 20~30°C, 沉降时间 4~6h, 污泥回流比 50%~100%。

XIII.所述膜过滤装置的操作压力为 0.05Mpa。XIV.所述 MVR 蒸发结晶装置的第一次蒸发浓缩的温度为 50~150°C, 结晶温度 50~100°C; 第二次蒸发结晶时, 蒸发浓缩的温度为 50~150°C, 结晶温度为 30~50°C。

与现有技术相比, 本申请的技术方案具有如下优点:

1、本申请实施例提供的煤化工废水处理方法, 包括依次对煤化工废水进行预处理、生化处理、深度处理以及蒸发结晶的工艺, 其中预处理工艺包括对煤化工废水进行一次除油处理, 将一次除油后的废水的 pH 值调节至 ≤ 7 , 之后进行一级萃取脱酚和脱酸处理, 将脱酸后的废水的 pH 值调节至 ≥ 8 后进行脱氨处理, 再将脱氨后的废水的 pH 值调节至 ≤ 7 , 之后进行二级萃取脱酚和二次脱溶剂处理。本申请在脱酸脱氨之前先将废水的 pH 值降低至 7 以下, 之后进行一级脱酚处理, 这样能够极大地提高脱酚效率, 除去废水中绝大多数的酚类物质, 避免脱氨时氨与酚的分离不彻底, 导致氨产品中酚和酸性气体含量高, 加大后续氨精制的负荷; 并且本申请还在脱氨之后再次将废水的 pH 值调节至 7 以下进行二级脱酚处理, 以彻底除去废水中的酚类物质, 极大地减轻了后续生化处理的负荷。另外, 本申请在脱酸后将废水的 pH 值调节至 ≥ 8 , 之后再行脱氨处理, 有利于提升脱氨效率。

2、本申请实施例提供的煤化工废水处理方法, 在生化处理工艺中采用 CN 1778725A 所公开的专利技术“SH-A 节能型强化生物脱氮除碳工艺”, 以提高对废水中的有机物和氨氮的脱除率。

3、本申请实施例提供的煤化工废水处理方法, 在深度处理工艺中先将废水进行了混凝沉淀处理, 利用混凝药剂吸附废水中未被去除的有机物和悬浮物质以形成较大颗粒, 通过重力作用沉淀下来, 达到进一步去除有机物和悬浮物的目的, 一则避免堵塞后续的膜过滤装置, 二则避免换热器等设备因结垢严重而导致换热效果差, 废水处理能耗高。

并且，本申请的煤化工废水处理方法除了将二次脱溶剂后的废水送入生化处理工段外，还可以将其用于设置在预处理阶段各装置气体放空末端的尾气吸收塔顶喷淋洗涤液、第一调节塔顶洗氨、脱酸塔顶作为回流、一次脱溶剂塔作为回流、二次脱溶剂塔本身的回流，实现废水处理过程中的多级循环使用，以避免消耗大量的循环冷却水，降低整体工艺能耗。另外，本申请的煤化工废水处理方法副产的粗酚、粗氨、酸性气分别经精酚装置、氨精制装置、硫磺装置处理后皆可作为产品外售，实现了废水资源的高效、综合利用。

4、本申请实施例提供的煤化工废水处理系统，包括依次连接设置的预处理单元、生化处理单元、深度处理单元以及蒸发结晶单元，其中预处理单元包括依次连接设置的一次除油池、第一调节塔、一级萃取塔、脱酸塔、第二调节塔、脱氨塔、第三调节塔、二级萃取塔以及第二脱溶剂塔，用于对煤化工废水进行一次除油处理，将一次除油后的废水的 pH 值调节至 ≤ 7 ，之后进行一级萃取脱酚和脱酸处理，将脱酸后的废水的 pH 值调节至 ≥ 8 后进行脱氨处理，再将脱氨后的废水的 pH 值调节至 ≤ 7 ，之后进行二级萃取脱酚和二次脱溶剂处理。本申请在脱酸脱氨之前先利用第一调节塔将废水的 pH 值降低至 7 以下，之后进行一级脱酚处理，这样能够极大地提高脱酚效率，除去废水中绝大多数的酚类物质，避免脱氨时氨与酚的分离不彻底，导致氨产品中酚和酸性气体含量高，加大后续氨精制的负荷；并且本申请还在脱氨之后利用第三调节塔再次将废水的 pH 值调节至 7 以下进行二级脱酚处理，以彻底除去废水中的酚类物质，极大地减轻了后续生化处理的负荷。另外，本申请在脱酸后利用第二调节塔将废水的 pH 值调节至 ≥ 8 ，之后再继续进行脱氨处理，有利于提升脱氨效率。

5、本申请实施例提供的煤化工废水处理系统，在预处理单元中采用具有一级或多级串联的钢砼结构的一次除油池，该除油池比普通除油池耐压强度高，能有效脱除废水中的轻油、重油和部分油渣，而不引入任何溶剂。在生化处理单元的降解池内安装有组合填料，并采用自由摆动支架，依靠浮体在水中的浮力将填料直立在水体之中，且有一定幅度的摆动，同时进水采用旋转布水器，池底设有穿孔管，实现均匀布水，利用填料中的厌氧生物菌使废水中大分子、难降解的有机物开环断链转变为小分子、易生物降解的有机物，提升降解效率。

6、本申请实施例提供的煤化工废水处理系统，在深度处理单元中采用多层叠盘式震动膜高浓缩技术设备，产生的浓缩水采用先进的 MVR（机械蒸汽再压缩）加多相流蒸发结晶技术，最终达到废水全部回用的目的，实现零排放。

附图说明

为了更清楚地说明本申请具体实施方式中的技术方案，下面将对具体实施方式描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本申请的一些实施方式，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

5 图 1 为本申请实施例 1 提供的煤化工废水处理系统的结构示意图；

附图标记说明如下：1-一次除油池；2-原料储罐；3-第一调节塔；4-一级萃取塔；5-脱酸塔；6-酚塔；7 第一脱溶剂塔；8-第二调节塔、脱氨塔；9-第三调节塔、二级萃取塔；10-第二脱溶剂塔；11-油池；12-粗酚槽；13-溶剂循环槽；14-萃取物槽；15-二次除油池；16-降解池；17-生化反应池；18-一次沉淀池；19-混凝沉淀池；20-膜过滤装置；21-MVR 蒸发结晶装置；22-浮渣收集池；23-污泥浓缩池；24-污泥脱水装置；

图 2 为本申请实施例 1 提供的煤化工废水处理系统的组合填料具体结构示意图；

图 3 为本申请实施例 1 提供的煤化工废水处理系统的组合填料示意图。

具体实施方式

15 提供下述实施例是为了更好地进一步理解本申请，并不局限于所述最佳实施方式，不对本申请的内容和保护范围构成限制，任何人在本申请的启示下或是将本申请与其他现有技术的特征进行组合而得出的任何与本申请相同或相近似的产品，均落在本申请的保护范围之内。

20 实施例中未注明具体实验步骤或条件者，按照本领域内的文献所描述的常规实验步骤的操作或条件即可进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规试剂产品。

实施例 1

本实施例提供的煤化工废水处理系统包括：依次连接设置的预处理单元、生化处理单元、深度处理单元以及蒸发结晶单元；

25 其中，预处理单元包括依次连接设置的一次除油池 1、第一调节塔 3、一级萃取塔 4、脱酸塔 5、酚塔 6、第二调节塔、脱氨塔 8、第三调节塔、二级萃取塔 9 以及第二脱溶剂塔 10 和依次连接设置的粗酚槽 12、溶剂循环槽 13、萃取物槽 14；

30 一次除油池 1 用于对煤化工废水进行一次除油处理；第一调节塔 3 用于将一次除油后的废水的 pH 值调节至 ≤ 7 ；一级萃取塔 4 用于对一次除油后 pH 值 ≤ 7 的废水进行一级萃取脱酚处理；脱酸塔 5 用于对一级萃取脱酚后的废水进行脱酸处理；第二调节塔用于将脱酸后的废水的 pH 值调节至 ≥ 8 ；脱氨塔 8 用于对 pH 值 ≥ 8 的废水进行脱氨处理；第三调节塔用于将脱氨后的废水的 pH 值调节至 ≤ 7 ；二级萃取塔 9 用于对脱氨后 pH 值 ≤ 7

的废水进行二级萃取脱酚处理；第二脱溶剂塔 10 用于对二级萃取脱酚后的废水进行二次脱溶剂处理；脱酸塔 5 的出酸口与第一调节塔、第二调节塔的进酸口相连；在脱酸塔 5 与第二调节塔之间还设置有第一脱溶剂塔 7，用于对脱酸后的废水进行一次脱溶剂处理；萃取物槽 14、酚塔 6 以及粗酚槽 12 依次连接，萃取物槽 14 的进口与一级萃取塔 4、二级萃取塔 9 的萃取物出口相连；酚塔 6 用于对一级萃取脱酚得到的第一萃取物、二级萃取脱酚得到的第二萃取物进行精制提酚；粗酚槽 12 用于容纳酚塔 6 制得的粗酚；溶剂循环槽 13 的进口与第一脱溶剂塔 7、第二脱溶剂塔 10、酚塔 6 的溶剂出口相连，溶剂循环槽 13 的出口与一级萃取塔 4、二级萃取塔 9 的萃取剂进口相连。

生化处理单元包括依次连接的二次除油池 15、降解池 16、生化反应池 17、一次沉淀池 18、二次除油池 15，用于对从第二脱溶剂塔 10 流出的废水进行二次除油处理；

降解池 16，用于对从预处理单元流出的废水进行厌氧菌降解处理；以及，生化反应池 17，用于对厌氧菌降解处理后的废水进行脱氮除碳处理；

一次沉淀池 18，用于对脱氮除碳处理后的废水进行泥水分离；一次沉淀池 18 的出泥口与降解池 16 的进口相连，用于将泥水分离步骤得到的第一污泥部分回用至厌氧菌降解处理步骤中。

深度处理单元包括依次连接的混凝沉淀池 19、膜过滤装置 20 和依次连接的污泥浓缩池 23 和污泥脱水装置 24

混凝沉淀池 19，用于对从生化处理单元流出的废水进行混凝沉淀处理；以及膜过滤装置 20，用于对混凝沉淀处理后的废水进行反渗透膜处理；

污泥浓缩池 23 和污泥脱水装置 24，混凝沉淀池 19 的出泥口、一次沉淀池 18 的出泥口与污泥浓缩池 23 的进口连接，污泥脱水装置 24 的出水口与降解池 16 的进水口相连。

蒸发结晶单元包括 MVR 蒸发结晶装置 21，用于将从深度处理单元流出的废水加热，结晶分离渣盐，得到净化水；

在其他实施例中，煤化工废水处理系统还可以包括原料储罐 2；

原料储罐 2，原料储罐 2 的进口连接一次除油池 1 的出口，原料储罐 2 的出口连接第一调节塔 3 的进口；

在其他实施例中，煤化工废水处理系统还可以包括油池 11，油池 11 用于回收一次除油池 1 一次去除的油类废物；

在其他实施例中，煤化工废水处理系统还可以包括浮渣收集池 22，浮渣收集池 22 的进口连接二次除油池 15 的出渣口。

相应反应釜/塔/反应池/装置参数为：

第一调节塔 3 的塔釜液位为 1.3~2m，塔底压力为 50~200KPa，塔顶压力为

370~410KPa;

脱酸塔 5 的塔顶温度为 35~50°C、压力为 0.2~0.6MPa; 塔底温度为 130~145°C、压力 0.22~0.62MPa; 回流比为 1~7, 塔板数为 25~45;

5 脱氨塔 8 的塔顶温度为 135~150°C、压力为 0.3~0.7MPa; 塔底温度为 148~160°C、压力为 0.33~0.73MPa; 回流比为 2~9, 塔板数为 35~45;

一级萃取塔 4 的操作温度为 25~65°C、压力为 90~350KPa, 溶剂比为 2:1~9:1, 塔板数为 70~90;

二级萃取塔 9 的操作温度为 25~65°C、压力为 90~350KPa, 溶剂比为 2:1~9:1, 塔板数为 70~90;

10 二次脱溶剂塔 10 的塔顶温度为 88~105°C, 塔釜温度为 95~110°C;

酚塔 6 的塔顶温度 95~105°C, 塔釜温度为 205~215°C;

二次除油池 15 的温度为 40~60°C, 溶气压力为 0.4~0.6Mpa, 气水比为 30~50%;

降解池 16 的水力停留时间为 (HRT) 15~20h, pH 为 5~7, 温度保持在 21~32°C, 溶解氧含量为 0~0.5mg/L;

15 生化反应池 17 包括依次连接的一级好氧池、厌氧池和二级好氧池, 所述一级好氧池的进口与所述降解池 16 出口相连接, 所述二级好氧池与所述一次沉淀池 18 的进口相连接; 所述厌氧池的温度为 35~38°C, 溶解氧含量控制在 0~0.5mg/L, pH 值为 6.5~7.2, 水力停留时间 1.5~2h; 所述一级好氧池和所述二级好氧池的参数均为温度为 29~37°C, 溶解氧含量控制在 2~8mg/L, 水力停留时间 7~9h, pH 值为 8.0~8.5; ;

20 一次沉淀池 18 的 pH 为 6~9, 沉淀处理时间为 3~5h, 污泥回流比 50%~200%; 混凝沉淀池 19 的水温为 20~30°C, 沉降时间为 4~6h, 污泥回流比 50%~100%;

膜过滤装置 20 的操作压力为 0.05Mpa;

MVR 蒸发结晶装置 21 的第一次蒸发浓缩的温度为 50~150°C, 结晶温度 50~100°C; 第二次蒸发结晶时, 蒸发浓缩的温度为 50~150°C, 结晶温度为 30~50°C。

25 组合填料具体为: 其结构是将塑料圆片压扣改成双圈大塑料环, 将醛化纤维或涤纶丝压在环的环圈上, 使纤维束均匀分布; 内圈是雪花状塑料枝条, 既能挂膜, 又能有效切割气泡, 提高氧的转移速率和利用率, 组合填料具体结构如图 2~图 3 所示。使水气生物膜得到充分交换, 使水中的有机物得到处理。组合填料在强大的曝气湍激的水气流的情况下较为理想的选用填料。

30 实施例 2

本实施例提供的煤化工废水处理方法包括如下步骤:

(1) 预处理工艺

废水进入一次除油池经脱除废水中的轻油、重油和部分油渣后，送入第一调节塔上部，轻、重油作为产品回收。第一调节塔下部通入来自脱酸塔的含硫化氢酸性气体原料污水与含硫化氢气体充分接触传质后，pH 值降至 7 以下，从塔底经第一调节塔釜液泵输送进一级萃取塔，第一调节塔塔内含硫化氢的气体，经在塔顶来自第二脱溶剂塔的塔釜液淋洗后由塔顶采出，进硫磺装置。来自第一调节塔釜液的污水进入一级萃取塔顶部，底部进来自溶剂循环槽的萃取剂甲基叔戊基醚，在酸性条件下，废水中的酚油被萃取至萃取相中，萃取相从塔顶排出至酚回收塔，萃取剂进萃取物槽，废水从塔底排出至脱酸塔。脱酸塔用于脱除所述除酚油后废水中的酸性气体，塔顶气相经冷凝去第一调节塔，塔釜液进入第一脱溶剂塔，脱除废水中少量溶剂后，加氢氧化钾调节 pH 大于 8 后进入脱氨塔。脱氨塔内脱除废水中的氨，塔顶气相含水蒸气 75% 的氨气进氨精制系统，塔釜液与废水调节池内硫酸混合调节 pH 至 7 以下后进二级萃取塔。污水在二级萃取塔内与萃取剂充分接触后，剩余的油类及酚类绝大部分被萃取到溶剂中，萃取相进入萃取物槽，水相进入第二脱溶剂塔。第二脱溶剂塔釜液去尾气吸收塔顶喷淋洗涤、去第一调节塔顶洗氨、去脱酸塔顶作为回流、去第一脱溶剂塔作为回流、作为第二脱溶剂塔本身的回流、去生化处理单元，第二脱溶剂塔和第一脱溶剂塔塔顶采出萃取物全部进入萃取物槽，经分离后进入酚塔。

(2) 生化处理工艺

由于预处理单元处理后污水中的石油类含量为 180mg/L，因此，在工艺流程的前段设置了溶气二次除油池，以确保生化处理系统进水要求。溶气二次除油后污水进入降解池，通过厌氧生物菌使水中大分子、难降解的有机物开环断链，转变为小分子、易生物降解的有机物，降解池内安装组合填料，填料采用自由摆动支架，进水采用旋转布水器，池底设有穿孔管，实现均匀布水。采用专利技术“SH-A 节能型强化生物脱氮除碳工艺”依次进行好氧-厌氧-好氧处理，脱除来自降解反应池废水中的有机物和氨氮。生化反应池出水进入一次沉淀池分离泥水混合液，分离出的污泥通过静压排泥排到污泥储池，然后送往污泥浓缩池处理，废水进入混凝沉淀池。

(3) 深度处理工艺

混合反应池内投加混凝药剂聚丙烯酰胺，二沉池的出水与药剂充分混合后，出水进入混凝沉淀池，池内投加的混凝药剂能够吸附污水中未被去除的有机物和悬浮物质，结合成较大颗粒，通过重力作用沉淀下来，从而达到进一步去除有机物和悬浮物的目的。经混合沉淀池后出水进高效防堵塞的反渗透膜处理装置，得到透析水和浓缩水，透析水回用。

(4) 蒸发结晶工艺

来自反渗透膜浓缩水首先送入汽水分离器。汽水分离器与蒸发器形成强制循环蒸发器，含盐废水在蒸发器中被加热，气液在汽水分离器中分离，浓缩至 25% 的废水送到结晶罐进一步结晶分离，母液经母液预热器预热后进入汽水分离器继续蒸发。蒸发产生的蒸汽进入压缩机被压缩后，然后进入蒸发器作为加热介质。蒸发器中冷凝下来的冷凝水进入冷凝水罐，通过冷凝水泵进入母液预热器加热母液。为防止物料在蒸发器内结垢，通过添加颗粒密度为 $1200 \sim 3000 \text{kg/m}^3$ ，粒径为 $0.32 \sim 3.8 \text{mm}$ ，比热为 $0.5 \sim 1.5 \text{kJ/kg}\cdot\text{K}$ 的惰性粒子三氧化二铝和聚四氟乙烯复合材料颗粒，在设备内部形成三相流，达到防垢的目的。

相应反应釜/塔/反应池/装置的操作参数为：

- 10 第一调节塔：塔釜液位 1.3m，塔底压力 50Kpa，塔顶压力 370Kpa；
 脱酸塔：塔顶温度 35°C 、压力 0.2Mpa，塔底温度 130°C 、压力 0.22Mpa，回流比为 1，塔板数 25；
 脱氨塔：塔顶温度 135°C 、压力 0.3，塔底温度 148°C 、压力 0.33，回流比 2，塔板数 35；
- 15 一级萃取塔：操作温度 25°C 、压力 90Kpa，溶剂比 2:1，塔板数 70；
 二级萃取塔：操作温度 25°C 、压力 90Kpa，溶剂比 2:1，塔板数 70；
 二次脱溶剂塔的塔顶温度为 88°C ，塔釜温度为 95°C ；
 酚塔：塔顶温度 95°C ，塔釜温度为 205°C ；
 二次除油池：温度 40°C ，溶气压力 0.4Mpa，气水比 30%；
- 20 降解池：水力停留时间为 (HRT) 15h，pH 为 5，温度保持在 21°C ，溶解氧含量为 0mg/L ；
 生化反应池：厌氧池：温度为 35°C ，溶解氧含量控制在 0mg/L ，pH 值为 6.5，水力停留时间 1.5；一级好氧池：温度为 29°C ；溶解氧含量控制在 2mg/L ，水力停留时间 7h，pH 值为 8.0；二级好氧池：温度为 29°C ；溶解氧含量控制在 2mg/L ，水力停留时间 7h，pH 值为 8.0；
- 25 一次沉淀池：pH6，沉淀处理时间 3h，污泥回流比 50%；
 混凝沉淀池：水温 20°C ，沉降时间 4h，污泥回流比 50%；
 膜过滤装置：操作压力 0.05Mpa；
 MVR 蒸发结晶装置：蒸发浓缩的温度为 50°C ，结晶温度 50°C ，得到硫酸钠结晶；
 30 二次蒸发结晶时，蒸发浓缩的温度为 50°C ，结晶温度为 30°C ，得到氯化钠结晶。

实施例 3

除以下内容外，其余与实施例 2 相同。

萃取剂为甲基异丁基酮、混凝药剂为聚合氯化铝。

相应反应釜/塔/反应池/装置参数为：

第一调节塔：塔釜液位 1.7m，塔底压力 130Kpa，塔顶压力 400Kpa；

脱酸塔：塔顶温度 40°C、压力 0.4Mpa，塔底温度 138°C、压力 0.42Mpa，回流比 5，

5 塔板数 30；

脱氨塔：塔顶温度 140°C、压力 0.4Mpa，塔底温度 155°C、压力 0.53Mpa，回流比 5，塔板数 41；

一级萃取塔：操作温度 65°C、压力 350Kpa，溶剂比 9:1，塔板数 90；

二级萃取塔：操作温度 65°C、压力 350Kpa，溶剂比 9:1，塔板数 90；

10 二次脱溶剂塔的塔顶温度为 105°C，塔釜温度为 110°C；

酚塔的塔顶温度 105°C，塔釜温度为 215°C；

二次除油池的温度为 60°C，溶气压力为 0.6Mpa，气水比为 50%；

降解池的水力停留时间为（HRT）20h，pH 为 7，温度保持在 32°C，溶解氧含量为 0.5mg/L；

15 生化反应池：厌氧池：温度为 38°C，溶解氧含量控制在 0.5mg/L，pH 值为 7.2，水力停留时间 2h；一级好氧池：温度为 37°C；溶解氧含量控制在 8mg/L，水力停留时间 9h，pH 值为 8.5；二级好氧池：温度为 37°C；溶解氧含量控制在 8mg/L，水力停留时间 9h，pH 值为 8.5；

一次沉淀池：pH 为 9，沉淀处理时间为 5h，污泥回流比 200%；

20 混凝沉淀池：水温为 30°C，沉降时间为 6h，污泥回流比 100%；

膜过滤装置：操作压力为 0.05Mpa；

MVR 蒸发结晶装置：第一次蒸发浓缩的温度为 150°C，结晶温度 100°C，得到硫酸钠结晶；第二次蒸发结晶时，蒸发浓缩的温度为 150°C，结晶温度为 50°C，得到氯化钠结晶。

25 **实施例 4**

除以下内容外，其余与实施例 2 相同。

萃取剂为碳酸二甲酯、混凝药剂为聚合硫酸铁。

相应反应釜/塔/反应池/装置参数为：

第一调节塔：塔釜液位 2m，塔底压力 200Kpa，塔顶压力 410Kpa；

30 脱酸塔：塔顶温度 50°C、压力 0.6Mpa，塔底温度 145°C、压力 0.62Mpa，回流比 7，塔板数 45；

脱氨塔：塔顶温度 150°C、压力 0.7Mpa，塔底温度 160°C、压力 0.73Mpa，回流比 9，

塔板数 45;

一级萃取塔: 操作温度 25°C、压力 90Kpa, 溶剂比 2:1, 塔板数 70;

二级萃取塔: 操作温度 35°C、压力 200Kpa, 溶剂比 5:1, 塔板数 80;

二次脱溶剂塔: 塔顶温度为 99°C, 塔釜温度为 100°C;

5 酚塔: 塔顶温度 96°C, 塔釜温度为 210°C;

二次除油池: 温度为 45°C, 溶气压力为 0.5Mpa, 气水比为 40%;

降解池: 水力停留时间为 (HRT) 18h, pH 为 6, 温度保持在 27°C, 溶解氧含量为 0.3mg/L;

10 生化反应池: 厌氧池: 温度为 37°C, 溶解氧含量控制在 0.4mg/L, pH 值为 6.8, 水力停留时间 2h; 一级好氧池: 温度为 35°C; 溶解氧含量控制在 4mg/L, 水力停留时间 8h, pH 值为 8.3; 二级好氧池: 温度为 37°C; 溶解氧含量控制在 8mg/L, 水力停留时间 9h, pH 值为 8.5;

一次沉淀池: pH 为 7, 沉淀处理时间 4h, 污泥回流比 160%;

混凝沉淀池: 水温 15°C, 沉降时间 5h, 污泥回流比 80%。

15 膜过滤装置: 操作压力为 0.05Mpa;

MVR 蒸发结晶装置: 第一次蒸发浓缩的温度为 130°C, 结晶温度 80°C, 得到硫酸钠结晶; 第二次蒸发结晶时, 蒸发浓缩的温度为 120°C, 结晶温度为 45°C, 得到氯化钠结晶。

对比例 1

20 除以下内容外, 其余内容与实施例 2 相同。

预处理工艺包括以下步骤:

对煤化工废水依次进行一次除油处理、一级萃取脱酚处理、脱酸处理;

将脱酸后的废水的 pH 值调节至 ≥ 8 , 之后进行脱氨处理;

对脱氨后的废水依次进行二级萃取脱酚处理和二次脱溶剂处理。

25 对比例 2

除以下内容外, 其余内容与实施例 2 相同。

预处理工艺包括以下步骤: 对煤化工废水依次进行一次除油处理、脱酸处理、脱氨处理、萃取脱酚处理和二次脱溶剂处理。

实验例

30 对本申请的实施例及对比例进水及处理后指标进行检测, 结果如下:

表 1: 废水进水规格表

检测项目	单位	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2
pH	—	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
氨氮	mg/L	3618	3618	3618	3618	3618
总氮	mg/L	4465	4465	4465	4465	4465
硫化物	mg/L	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
挥发酚(总酚)	mg/L	11440	11440	11440	11440	11440
总氰化物(以 CN 计)	mg/L	23	23	23	23	23
含油量	mg/L	3160	3160	3160	3160	3160
CODCr	mg/L	41230	41230	41230	41230	41230
BOD5	mg/L	10750	10750	10750	10750	10750

表 2: 预处理出水指标

检测项目	单位	合格指标	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2
pH	—	6~9	6.8	6.2	6.5	8.5	6.5
氨氮	mg/L	≤200	88	69	72	143	162
总酚	mg/L	≤200	156	168	138	1480	1250
CODCr	mg/L	≤3000	1950	2100	1820	4850	3520
含油量	mg/L	≤200	95	102	86	245	232

表 3: 生化处理、深度处理出水指标

检测项目	单位	合格指标	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2
pH	—	6.5~8.5	6.5	6.8	6.2	7	6.2
氨氮	mg/L	≤10	6	5	6	15	21
浊度 (NTU)	mg/L	≤5	4	5	5	8	7
硫酸盐	mg/L	≤300	262	246	242	682	665
氯离子	mg/L	≤300	278	265	270	825	806
总硬度(以 CaCO ₃ 计)	mg/L	≤450	403	382	385	450	434
总碱度(以 CaCO ₃ 计)	mg/L	≤400	364	351	354	350	332

溶解性总固体	mg/L	≤1000	892	905	886	2088	1960
阴离子表面活性剂	mg/L	≤0.5	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5
含油量	mg/L	≤1	0.3	未检出	未检出	3	2
粪大肠菌群	个/L	≤2000	2000	2000	2000	3000	3000
CODCr	mg/L	≤60	50	60	50	152	128
BOD5	mg/L	≤10	8	10	8	25	19

表 4: 蒸发结晶处理产水指标

检测项目	单位	合格指标	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2
pH	—	6.5~8.5	7.0	7.2	7.0	7.1	6.8
色度 (稀释倍数)	mg/L	≤30	30	25	27	220	325
悬浮物 (SS)	mg/L	≤1	0.32	0.15	0.08	3	5
油含量	mg/L	≤0.3	未检出	未检出	未检出	1	2
总铁	mg/L	≤0.2	未检出	未检出	未检出	0.17	0.15
溶解氧	mg/L	—	—	—	—	—	—
总硬度	mg/L	3~30	6.29	4.12	4.38	18	20

显然，上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例，而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种煤化工废水处理方法，包括依次对煤化工废水进行预处理、生化处理、深度处理以及蒸发结晶的工艺；其特征在于，所述预处理工艺包括以下步骤：

- S11、对所述煤化工废水进行一次除油处理；
- S12、将一次除油后的废水的 pH 值调节至 ≤ 7 ，之后进行一级萃取脱酚处理；
- S13、对一级萃取脱酚后的废水进行脱酸处理；
- S14、将脱酸后的废水的 pH 值调节至 ≥ 8 ，之后进行脱氨处理；
- S15、将脱氨后的废水的 pH 值调节至 ≤ 7 ，之后进行二级萃取脱酚处理；
- S16、对二级萃取脱酚后的废水进行二次脱溶剂处理。

2. 根据权利要求 1 所述的煤化工废水处理方法，其特征在于，选自如下特征中的任意一个：

- A. 将步骤 S13 脱酸得到的酸液作为 pH 调节剂，用于步骤 S12 和/或步骤 S15；
- B. 在步骤 S14 中还包括一次脱溶剂步骤：先对所述脱酸后的废水进行一次脱溶剂处理，再对一次脱溶剂后的废水进行脱氨处理；
- C. 将步骤 S12 一级萃取脱酚得到的第一萃取物和/或步骤 S15 二级萃取脱酚得到的第二萃取物精制提酚，得到粗酚；
- D. 将步骤 S14 一次脱溶剂得到的第一溶剂、步骤 S16 二次脱溶剂得到的第二溶剂、所述精制提酚步骤得到的第三溶剂中的至少一种，作为萃取剂回用至步骤 S12 和/或步骤 S15 中。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的煤化工废水处理方法，其特征在于，所述生化处理工艺包括如下步骤：

- 对完成所述预处理工艺后的废水依次进行厌氧菌降解处理和脱氮除碳处理；
- 可选地，在进行所述厌氧菌降解处理之前还包括二次除油处理；
- 可选地，在进行所述脱氮除碳处理之后还包括泥水分离步骤；
- 可选地，将所述泥水分离步骤得到的第一污泥部分回用至所述厌氧菌降解处理步骤中。

4. 根据权利要求3所述的煤化工废水处理方法，其特征在于，所述深度处理工艺包括如下步骤：对完成所述生化处理工艺后的废水依次进行混凝沉淀处理和反渗透膜处理；和/或，

所述蒸发结晶工艺包括如下步骤：将完成所述深度处理工艺后的废水加热，结晶分离渣盐，即得净化水；

可选地，将所述混凝沉淀处理得到的第二污泥和/或所述泥水分离步骤得到的第一污泥脱水，所得水相与所述二次除油处理后的废水混合。

5. 一种煤化工废水处理系统，包括依次连接设置的预处理单元、生化处理单元、深度处理单元以及蒸发结晶单元；其特征在于，所述预处理单元包括依次连接设置的一次除油池（1）、第一调节塔（3）、一级萃取塔（4）、脱酸塔（5）、第二调节塔、脱氨塔（8）、第三调节塔、二级萃取塔（9）以及第二脱溶剂塔（10）；其中，

所述一次除油池（1）用于对煤化工废水进行一次除油处理；

所述第一调节塔（3）用于将一次除油后的废水的pH值调节至 ≤ 7 ；

所述一级萃取塔（4）用于对一次除油后pH值 ≤ 7 的废水进行一级萃取脱酚处理；

所述脱酸塔（5）用于对一级萃取脱酚后的废水进行脱酸处理；

所述第二调节塔用于将脱酸后的废水的pH值调节至 ≥ 8 ；

所述脱氨塔（8）用于对pH值 ≥ 8 的废水进行脱氨处理；

所述第三调节塔用于将脱氨后的废水的pH值调节至 ≤ 7 ；

所述二级萃取塔（9）用于对脱氨后pH值 ≤ 7 的废水进行二级萃取脱酚处理；

所述第二脱溶剂塔（10）用于对二级萃取脱酚后的废水进行二次脱溶剂处理。

6. 根据权利要求5所述的煤化工废水处理系统，其特征在于，选自如下特征中的任意一个：

A. 所述脱酸塔（5）的出酸口与所述第一调节塔和/或所述第二调节塔的进酸口相连；

B. 在所述脱酸塔（5）与所述第二调节塔之间还设置有第一脱溶剂塔（7），用于对所述脱酸后的废水进行一次脱溶剂处理；

C. 所述预处理单元还包括依次连接设置的萃取物槽（14）、酚塔（6）以及粗酚槽（12），所述萃取物槽（14）的进口与所述一级萃取塔（4）和/或所述二级萃取塔（9）的萃取物出口相连；所述酚塔（6）用于对所述一级萃取脱酚得到的第一萃取物和/或所述二级萃

取脱酚得到的第二萃取物进行精制提酚；所述粗酚槽（12）用于容纳所述酚塔（6）制得的粗酚；

D.所述预处理单元还包括溶剂循环槽（13），所述溶剂循环槽（13）的进口与所述第一脱溶剂塔（7）、所述第二脱溶剂塔（10）、所述所述酚塔（6）中的至少一个的溶剂出口相连，所述溶剂循环槽（13）的出口与所述一级萃取塔（4）和/或所述二级萃取塔（9）的萃取剂进口相连。

7. 根据权利要求5或6所述的煤化工废水处理系统，其特征在于，所述生化处理单元包括：

降解池（16），用于对从所述预处理单元流出的废水进行厌氧菌降解处理；以及，生化反应池（17），用于对所述厌氧菌降解处理后的废水进行脱氮除碳处理；

可选地，所述生化处理单元还包括二次除油池（15），用于对从所述第二脱溶剂塔（10）流出的废水进行二次除油处理；

可选地，所述生化处理单元还包括一次沉淀池（18），用于对所述脱氮除碳处理后的废水进行泥水分离；

可选地，所述一次沉淀池（18）的出泥口与所述降解池（16）的进口相连，用于将所述泥水分离步骤得到的第一污泥部分回用至所述厌氧菌降解处理步骤中。

8. 根据权利要求7所述的煤化工废水处理系统，其特征在于，所述深度处理单元包括：混凝沉淀池（19），用于对从所述生化处理单元流出的废水进行混凝沉淀处理；以及膜过滤装置（20），用于对所述混凝沉淀处理后的废水进行反渗透膜处理；

可选地，所述深度处理单元还包括依次连接的污泥浓缩池（23）和污泥脱水装置（24），所述混凝沉淀池（19）的出泥口和/或所述一次沉淀池（18）的出泥口与所述污泥浓缩池（23）的进口连接，所述污泥脱水装置（24）的出水口与所述降解池（16）的进水口相连。

9. 根据权利要求5所述的煤化工废水处理系统，其特征在于，所述蒸发结晶单元包括MVR蒸发结晶装置（21），用于将从所述深度处理单元流出的废水加热，结晶分离渣盐，得到净化水；

可选地，所述煤化工废水处理系统还包括：

原料储罐(2),所述原料储罐(2)的进口连接所述一次除油池(1)的出口,所述原料储罐(2)的出口连接所述第一调节塔(3)的进口;

浮渣收集池(22),所述浮渣收集池(22)的进口连接所述二次除油池(15)的出口。

10. 根据权利要求5或6所述的煤化工废水处理系统,其特征在于,选自如下特征中的任意一种:

I.所述第一调节塔(3)的塔釜液位为1.3~2m,塔底压力为50~200KPa,塔顶压力为370~410KPa;

II.所述脱酸塔(5)的塔顶温度为35~50°C、压力为0.2~0.6MPa;塔底温度为130~145°C、压力0.22~0.62MPa;回流比为1~7,塔板数为25~45;

III.所述脱氨塔(8)的塔顶温度为135~150°C、压力为0.3~0.7MPa;塔底温度为148~160°C、压力为0.33~0.73MPa;回流比为2~9,塔板数为35~45;

IV.所述一级萃取塔(4)的操作温度为25~65°C、压力为90~350KPa,溶剂比为2:1~9:1,塔板数为70~90;

V.所述二级萃取塔(9)的操作温度为25~65°C、压力为90~350KPa,溶剂比为2:1~9:1,塔板数为70~90;

VI.所述二次脱溶剂塔(10)的塔顶温度为88~105°C,塔釜温度为95~110°C;

VII.所述酚塔(6)的塔顶温度95~105°C,塔釜温度为205~215°C;

VIII.所述二次除油池(15)的温度为40~60°C,溶气压力为0.4~0.6Mpa,气水比为30~50%;

IX.所述降解池(16)的水力停留时间为15~20h,pH为5~7,温度保持在21~32°C,溶解氧含量为0~0.5mg/L;

X.所述生化反应池(17)包括依次连接的一级好氧池、厌氧池和二级好氧池,所述一级好氧池的进口与所述降解池(16)出口相连接,所述二级好氧池与所述一次沉淀池(18)的进口相连接;所述厌氧池的温度为35~38°C,溶解氧含量控制在0~0.5mg/L,pH值为6.5~7.2,水力停留时间1.5~2h;所述一级好氧池和所述二级好氧池的参数均为温度为29~37°C,溶解氧含量控制在2~8mg/L,水力停留时间7~9h,pH值为8.0~8.5;

XI.所述一次沉淀池(18)的pH为6~9,沉淀处理时间3~5h,污泥回流比50%~200%;

XII.所述混凝沉淀池(19)的水温为20~30°C,沉降时间4~6h,污泥回流比50%~100%;

XIII.所述膜过滤装置(20)的操作压力为0.05Mpa;

XIV.所述MVR蒸发结晶装置(21)第一次蒸发浓缩的温度为50~150°C,结晶温度50~100°C;第二次蒸发结晶时,蒸发浓缩的温度为50~150°C,结晶温度为30~50°C。

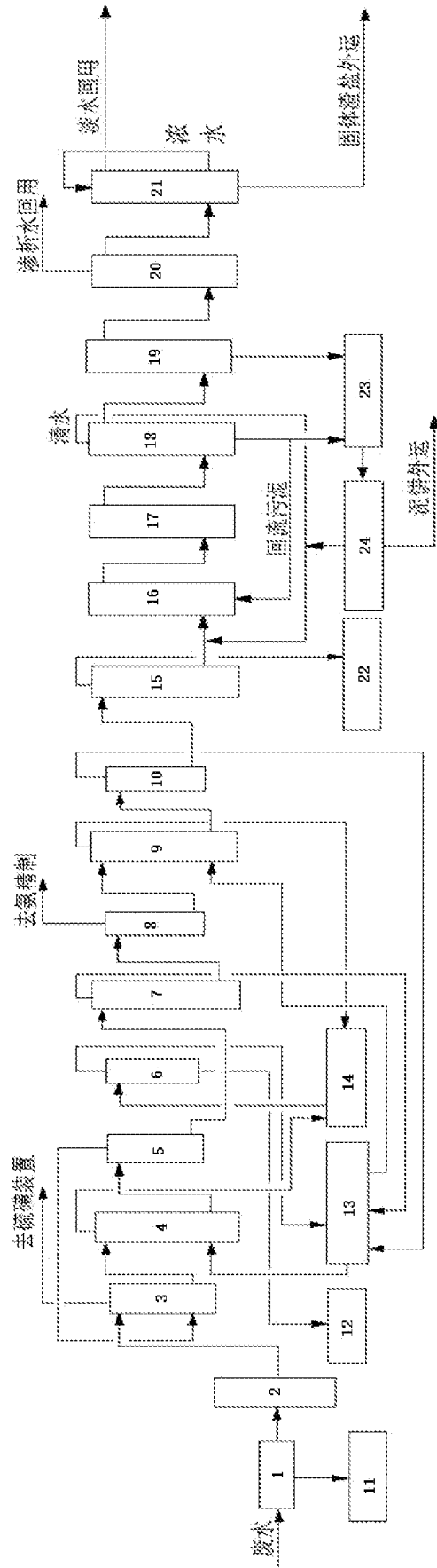


图 1

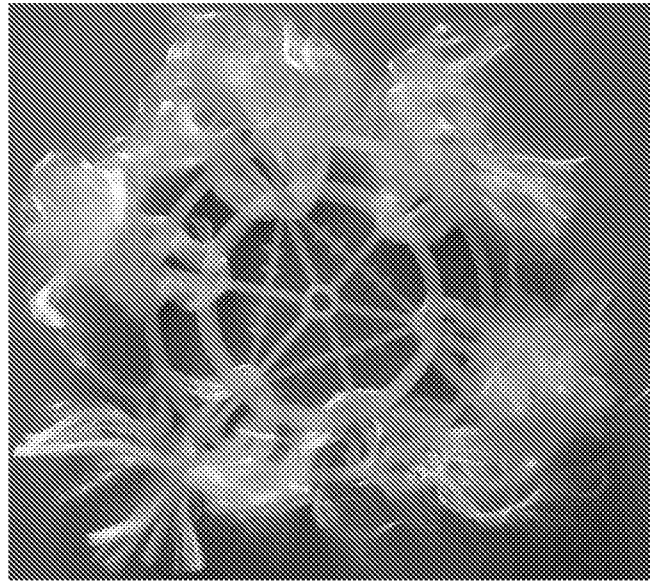


图 2

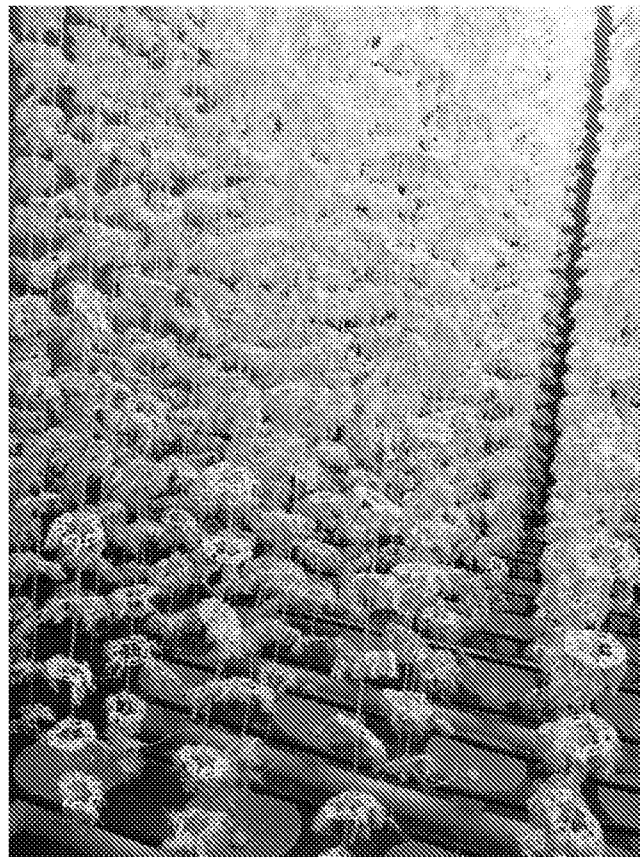


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/099111

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C02F 1/66(2023.01)i; C02F1/26(2023.01)i; C02F1/40(2023.01)i; C02F1/04(2023.01)i; C01C1/10(2006.01)i; C02F3/34(2023.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC:C02F,C01C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNTXT; CNABS; ENTXT; VEN; CNKI: 煤化工, 脱酚, 脱氨, 脱酸, 除油, 蒸发, 生化, 好氧, 厌氧, coal, chemical, dephenolization, phenol, removal, deamination, ammonia, deacidification, degreasing, oil, evaporation, biochemical, aerobic, anaerobic		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115838216 A (SHAANXI COAL AND CHEMICAL INDUSTRY GROUP SHENMU TIANYUAN CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 24 March 2023 (2023-03-24) claims 1-10	1-10
Y	CN 111732254 A (TIANJIN TONGCHUANG HENGTAI TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 October 2020 (2020-10-02) description, paragraphs 0006-0018, and figure 1	1-10
Y	CN 104926028 A (ZHANG SHIWEN) 23 September 2015 (2015-09-23) description, paragraphs 0005, 0012, and 0031, and figure 1	1-10
A	CN 205528100 U (SHAANXI HUAXIANG ENERGY TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) 31 August 2016 (2016-08-31) entire document	1-10
A	GB 733796 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 20 July 1955 (1955-07-20) entire document	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 September 2023		Date of mailing of the international search report 10 October 2023
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	杨丽历等 (YANG, Lili et al.). "固定床煤气化废水酚氨回收流程分析及新流程开发探讨 (Analysis on Recovery Process of Phenol Ammonia from Fixed-bed Coal Gasification Wastewater and Discussion on New Process Development)" 煤化工 (<i>Coal Chemical Industry</i>), Vol. 48, No. 6, 31 December 2020 (2020-12-31), ISSN: 1005-9598, pages 7-9	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2023/099111

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 115838216 A	24 March 2023	None	
CN 111732254 A	02 October 2020	None	
CN 104926028 A	23 September 2015	None	
CN 205528100 U	31 August 2016	None	
GB 733796 A	20 July 1955	GB 768830 A	20 February 1957
		DE 959729 C	28 March 1957

A. 主题的分类 C02F 1/66(2023.01)i; C02F1/26(2023.01)i; C02F1/40(2023.01)i; C02F1/04(2023.01)i; C01C1/10(2006.01)i; C02F3/34(2023.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC:C02F,C01C 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNTXT;CNABS;ENTXT;VEN;CNKI:煤化工, 脱酚, 脱氨, 脱酸, 除油, 蒸发, 生化, 好氧, 厌氧, coal, chemical, dephenolization, phenol, removal, deamination, ammonia, deacidification, degreasing, oil, evaporation, biochemical, aerobic, anaerobic		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 115838216 A (陕西煤业化工集团神木天元化工有限公司) 2023年3月24日 (2023 - 03 - 24) 权利要求1-10	1-10
Y	CN 111732254 A (天津同创恒泰科技有限公司) 2020年10月2日 (2020 - 10 - 02) 说明书第0006-0018段及附图1	1-10
Y	CN 104926028 A (张世文) 2015年9月23日 (2015 - 09 - 23) 说明书第0005、0012、0031段及附图1	1-10
A	CN 205528100 U (陕西华祥能源科技集团有限公司) 2016年8月31日 (2016 - 08 - 31) 全文	1-10
A	GB 733796 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 1955年7月20日 (1955 - 07 - 20) 全文	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2023年9月26日	国际检索报告邮寄日期 2023年10月10日	
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	授权官员 曹梦 电话号码 (+86) 010-62084995	

C. 相关文件		
类型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	杨丽历等. " '固定床煤气化废水酚氨回收流程分析及新流程开发探讨' " 《煤化工》, 第48卷, 第6期, 2020年12月31日 (2020 - 12 - 31), ISSN: 1005-9598, 第7-9页	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/099111

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	115838216	A	2023年3月24日	无	
CN	111732254	A	2020年10月2日	无	
CN	104926028	A	2015年9月23日	无	
CN	205528100	U	2016年8月31日	无	
GB	733796	A	1955年7月20日	GB	768830 A 1957年2月20日
				DE	959729 C 1957年3月28日