



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103771650 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 12

(21) 申请号 201210404170. 7

(22) 申请日 2012. 10. 23

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺
石油化工研究院

(72) 发明人 许莹 李宝忠 郭宏山 张蕾
陈中涛 朱卫 李建涛

(51) Int. Cl.

C02F 9/14(2006. 01)

C02F 1/44(2006. 01)

C02F 1/78(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101560045 A, 2009. 10. 21, 说明书第 2 页
第 4 段 - 第 8 页第 2 段。

CN 102167477 A, 2011. 08. 31, 全文。

CN 102285722 A, 2011. 12. 21, 全文。

CN 101602564 A, 2009. 12. 16, 全文。

韩洪军等. 移动生物床在煤气化废水深度
处理中的应用. 《现代化工》. 2010, 第 30 卷第
322-324 页。

审查员 李哲

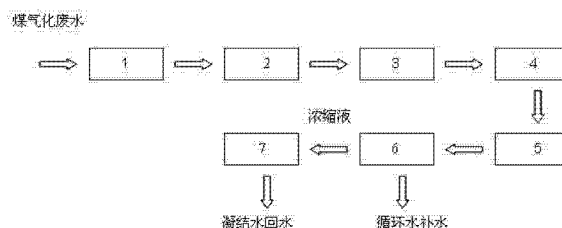
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种煤气化废水的处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种煤气化废水的处理方法, 包括:(1) 石灰软化, 首先向煤气化废水中投加石灰乳, 使废水中的钙盐、镁盐与石灰乳发生化学沉淀, 静置沉淀后过滤上清液;(2) 臭氧氧化, 步骤(1) 过滤后的废水进入臭氧氧化装置处理;(3) MBBR 处理, 经臭氧氧化的废水进入到 MBBR 处理;(4) 粗过滤;(5) 连续膜过滤或超滤;(6) 反渗透处理;(7) 多效蒸发, 对反渗透处理得到的浓缩液进行多效蒸发, 进一步对多效蒸发得到的浓缩液进行结晶处理。本发明方法既可以高效去除煤气化废水中 COD、氨氮和色度等主要污染物, 同时可以大大降低废水中的含盐量, 保证双膜的高效和长期运行, 实现煤气化废水的零排放。



1. 一种煤气化废水的处理方法,包括以下七个处理单元:

(1) 石灰软化,首先向煤气化废水中投加石灰乳,控制混合后废水的 pH 值为 8.5 ~ 10.0,使废水中的钙盐、镁盐与石灰乳发生化学沉淀,静置沉淀后过滤上清液;

(2) 臭氧氧化,步骤(1)过滤后的废水进入臭氧氧化装置处理;

(3) MBBR 处理,经臭氧氧化的废水进入到 MBBR 处理;

(4) 粗过滤处理,经 MBBR 处理后的废水进行粗过滤;

(5) 连续膜过滤或超滤,步骤(4)过滤后的废水进入连续膜过滤或超滤系统处理;

(6) 反渗透处理,步骤(5)处理后的废水进入反渗透系统处理,经反渗透处理得到的纯水用于煤气化工艺的循环水补水;

(7) 多效蒸发,对反渗透处理得到的浓缩液进行多效蒸发,进一步对多效蒸发得到的浓缩液进行结晶处理。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(1)的石灰软化中,所投入的石灰乳直接采用饱和石灰乳或者用工业生石灰配制。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(2)的臭氧氧化装置采用反应塔或者接触氧化池,臭氧氧化剂由处理装置外的臭氧发生装置提供。

4. 按照权利要求 1 或 3 所述的方法,其特征在于:臭氧氧化剂的投加量为 20 ~ 40mg/L 废水,废水在反应塔或氧化池中的水力停留时间为 10 ~ 20min。

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(3)所述的 MBBR 为移动床生物膜反应器,主要包括微孔曝气机、电磁阀、可编程控制器程序控制系统控制水和空气的进入。

6. 按照权利要求 1 或 5 所述的方法,其特征在于:步骤(3)所述的 MBBR 中填料的投加比为反应器体积的 30% ~ 50%。

7. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(4)的粗过滤处理选用多介质过滤器、砂滤器、流沙过滤器或微孔过滤器,过滤处理的反冲洗周期为 24 ~ 48h,操作压力为 0.1 ~ 0.5MPa。

8. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(6)所述的反渗透处理采用一级或多级反渗透系统。

9. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(7)所述的多效蒸发得到的凝结水回收,其浓缩液进一步进行结晶处理。

一种煤气化废水的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理领域,具体涉及一种煤气化废水的处理方法。

背景技术

[0002] 煤炭是我国的主要化石能源,近年来,煤气化行业发展迅速。但是,煤气化是高污染的行业,运行周期长、工艺复杂,产污环节多,且大多有毒有害,尤其是产生的废水水量大、污染重,难以达标排放和回用。水资源和水环境问题已成为制约煤气化产业发展的瓶颈,寻求处理效果更好、工艺稳定性更强、运行费用更低的废水处理工艺,实现废水零排放的目标,已成为煤气化行业发展的迫切要求。国家的相关政策中也明确要求在钢铁、电力、化工、煤炭等重点行业推广废水循环利用,努力实现废水少排放或零排放。

[0003] 煤高温气化工工艺产生的(水煤浆)废水主要是粉煤灰气化水,污染物种类多,且多数有机污染物难以降解。高温气化工工艺废水的含盐量为 1000 ~ 2000mg/L,含有较高浓度的钙镁离子,其中钙盐含量为 300 ~ 500mg/L,镁盐含量高于 10mg/L, pH 值为 7.0 ~ 8.0。目前,高温气化工工艺废水多采用 SBR 处理工艺,出水一般可以满足排放要求,但是存在着出水含盐量高、含有较高浓度的钙镁离子和部分重金属等,难以循环利用,腐蚀后续深度处理设备,并且难以达到排放标准,基本难以实施废水回用。

[0004] CN200910177228.7 公开了一种煤气化废水的处理方法,该法采用隔油 - 混凝 - 调节 - 一级生物接触氧化 - 生物电化学反应 - 二级生物接触氧化 - 催化氧化处理的组合工艺流程,对废水中 COD、氨氮及色度达到一定的处理效果。但是,该法对于废水中的其他污染物没有较为有效地去除,尤其是废水中含盐量高的问题没有有效解决。

[0005] CN200910143563.5 公开了一种煤化工废水处理工艺,利用气浮 - Fenton 反应 - 活性污泥法 - 超滤 - 反渗透 - 蒸发结晶组合工艺对煤气化废水进行处理,该法在活性污泥中添加活性炭粉末,提高反应效果,可以实现“零排放”的标准。但是,该法需要加入 Fenton 试剂,增加成本,同时使废水中的含盐量增加,不利于后续的双膜反应,也给后续的双膜反应增加负担。

[0006] CN201019114056.9 提供了一种活性焦处理煤气化废水的新工艺,利用活性焦进行第一段吸附处理去除大部分 COD、悬浮物和色度,吸附处理后,出水进入固定化微生物 - 厌氧生物滤池(以下简称 I-AF)和固定化微生物 - 好氧曝气生物滤池(以下简称 I-BAF)系统进行生物处理,去除废水中大部分氨氮和 COD,经过 I-AF+I-BAF 处理后的出水,再利用活性焦进行深度第二段吸附处理。该法可有效去除废水中的 COD、氨氮、色度,出水可以达到排放标准。但是该法只对 COD、氨氮、色度达到一定处理效果,对废水中的其他污染物没有较为有效地去除,尤其对煤气化废水中有机污染物复杂、难降解,含盐量高等都没有得到有效的解决,已不能满足当前的环保要求。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明提供一种煤气化废水的处理方法。本发明方法既可

以高效去除煤气化废水处理中 COD、氨氮和色度等主要污染物,同时可以大大降低废水中的含盐量,保证双膜的高效和长期运行,实现煤气化废水的零排放。

[0008] 本发明煤气化废水的处理方法包括以下七个处理单元:

[0009] (1) 石灰软化,首先向煤气化废水中投加石灰乳,使废水中的钙盐、镁盐与石灰乳发生化学沉淀,静置沉淀后过滤上清液;

[0010] (2) 臭氧氧化,步骤(1)过滤后的废水进入臭氧氧化装置处理;

[0011] (3) MBBR 处理,经臭氧氧化的废水进入到 MBBR 处理;

[0012] (4) 粗过滤处理,经 MBBR 处理后的废水进行粗过滤;

[0013] (5) 连续膜过滤或超滤,步骤(4)过滤后的废水进入连续膜过滤或超滤系统处理;

[0014] (6) 反渗透处理,步骤(5)处理后的废水进入反渗透系统处理,经反渗透处理得到的纯水用于煤气化工艺的循环水补水;

[0015] (7) 多效蒸发,,对反渗透处理得到的浓缩液进行多效蒸发,进一步对多效蒸发得到的浓缩液进行结晶处理。

[0016] 本发明中,步骤(1)的石灰软化中,所投入的石灰乳可以直接采用饱和石灰乳,也可以用工业生石灰配制;控制混合后废水的 pH 值为 8.5 ~ 10.0。在该 pH 范围内,煤气化废水中的钙盐、镁盐与石灰乳发生化学沉淀反应,有效降低水的硬度。

[0017] 本发明中,步骤(2)的臭氧氧化装置采用反应塔或者接触氧化池,臭氧氧化剂由处理装置外的臭氧发生装置提供。臭氧氧化剂的投加量为 20 ~ 40mg/L 废水;废水在反应塔或氧化池中的水力停留时间为 10 ~ 20min。臭氧氧化可以有效的去除 COD,降低色度,同时提高废水的可生化性,为后续的生化反应做较好的预处理。本发明中,煤气化废水经臭氧氧化后 COD 的去除可达到 50wt% ~ 70wt%,色度去除率可达 80wt % 以上,并且对酚类、氰等污染物也有一定的去除效果。

[0018] 本发明中,步骤(3)所述的 MBBR 为移动床生物膜反应器,主要包括微孔曝气机、电磁阀、可编程控制器程序控制系统控制水和空气的进入,填料的投加比为反应器体积的 30% ~ 50%。通过向反应器中投加一定数量的悬浮载体,提高反应器中的生物量及生物种类,从而提高反应器的处理效率。由于填料密度接近于水,所以在曝气的时候,与水呈完全混合状态,微生物生长的环境为气、液、固三相。载体在水中的碰撞和剪切作用,使空气气泡更加细小,增加了氧气的利用率。另外,每个载体内外均具有不同的生物种类,内部生长一些厌氧菌或兼氧菌,外部为好养菌,这样每个载体都为一个微型反应器,使硝化反应和反硝化反应同时存在,从而提高了处理效果。

[0019] 本发明中,步骤(4)的粗过滤处理可选用常规的过滤设备,如多介质过滤器、砂滤器、流沙过滤器、微孔过滤器等。过滤处理的反冲洗周期为 24 ~ 48h,操作压力为 0.1 ~ 0.5MPa。通过对废水进行过滤处理,满足进超滤及反渗透系统处理的要求。

[0020] 本发明中,步骤(5)所述的连续膜过滤(CMF)或超滤(UF)为本领域技术人员所熟知的的膜分离方法。CMF 是以高抗污染性中空纤维膜为中心处理单元的膜过滤技术,特殊设计的高效自动控制清洗系统可以实现对中空纤维膜的不停机在线清洗,从而做到对水不间断连续处理,保证生产的高效、连续进行,为反渗透做很好的预处理。超滤膜能去除病毒、大分子物质、胶体以及微生物。

[0021] 本发明中,步骤(6)所述的反渗透处理采用一级或多级反渗透系统。本发明中优

选采用三级反渗透,一级反渗透得到的纯水部分作为循环补水再利用,浓缩液部分进入二级反渗透,二级反渗透的纯水部分作为循环补水再利用,浓缩液部分进入三级反渗透,三级反渗透的纯水部分作为循环补水再利用,浓缩液部分进入多效蒸发。

[0022] 本发明中,步骤(7)所述的多效蒸发得到的凝结水回收,其浓缩液进一步进行结晶处理。多效蒸发可以将水中的各种挥发性有机物从液态转变成气态,并经过换热后重新转化为液态。

[0023] 本发明具有以下有益效果:

[0024] (1) 本发明采用石灰软化进行预处理,使水中的钙盐、镁盐与石灰乳发生化学沉淀反应,降低水的硬度。同时,石灰软化调节 pH 为 8.5 ~ 10.0,由于臭氧氧化在碱性条件下氧化效果更佳,有利于产生更多的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$,而石灰软化后的废水 pH 正好是在适宜的碱性条件下,不必调节 pH,即可实现高效的臭氧氧化效果,提高 COD 的去除率和废水的可生化性。pH 值在臭氧氧化过程中随氧化的进行呈下降趋势,其原因是有机物氧化成小分子有机酸醛类物质;MBBR 的最适宜运行 pH 范围为 6.0 ~ 9.0, pH 过低生物膜容易脱落, pH 过高会分解菌胶团,而经过臭氧氧化,不仅废水的可生化性提高了,同时废水的 pH 自然降到 9.0 以下,可直接进入 MBBR 反应,不需要再调节 pH。

[0025] (2) 本发明采用臭氧氧化的目的不是完全使有机物矿化,目的是在去除部分污染物的同时,提高废水的可生化性,因此氧化时间短,用量少。并且臭氧是极强的氧化剂,其不同于絮凝、fenton 等反应,短时间内可自行分解,没有二次污染,避免了向水中投加大量的氧化剂成本高,且出现二次污染及增加含盐量的问题。

[0026] (3) 本发明将臭氧氧化与 MBBR 相结合,臭氧氧化后的水 B/C 比得到提高,保证 MBBR 出水的 COD 降低到 50mg/L 以下,减少对后续双膜的负荷,延长双膜使用寿命。同时 MBBR 处理负荷高,不需要污泥回流及反冲洗设备,污泥产率低,降低了污泥处置费。

[0027] (4) 采用本发明的组合工艺流程既可以有效地去除传统煤气化废水处理中 COD、氨氮等主要污染物,同时也大大降低了出水中含盐量,达到国家关于煤气化废水零排放的标准。本发明处理后的煤气化废水的清水回收率可达 90% 以上,可作为煤气化工艺中的锅炉补水、循环水而得到再利用。

附图说明

[0028] 图 1 是本发明一种煤气化废水处理方法的工艺流程图。

[0029] 其中:1-石灰软化,2-臭氧氧化,3-MBBR 处理,4-过滤处理,5-连续膜过滤或超滤,6-反渗透处理,7-多效蒸发。

具体实施方式

[0030] 以下对本发明方法具体工艺过程进行详细说明。本发明中,wt% 为质量分数。

[0031] 实施例 1

[0032] 采用本发明方法附图 1 的组合工艺流程对某煤气化废水进行处理。废水水质如下:pH 为 7.3, COD 为 961mg/L, 氨氮为 141.49 mg/L, Ca^{2+} 为 426.23 mg/L, Mg^{2+} 为 12.52mg/L, 总含盐量为 1525.92 mg/L, B/C 比为 0.27。废水处理水量为 1000L, 各处理单元的主要试验装置构成、运行条件及处理效果见表 1。

[0033] 表 1 实施例 1 的主要处理单元构成及处理效果

[0034]

单元名称	处理装置规模及主要组成	运行条件与控制参数	出水效果
石灰软化	PVC 材质, 普通混合器, 内置搅拌器。	采用饱和石灰乳, 控制 pH 为 9.0。	出水 pH 为 9.0, Ca^{2+} 为 53.22mg/L, Mg^{2+} 为 4.56mg/L, SS 为 25mg/L。
臭氧氧化	PVC 材质折流反应池, 有效容积 0.3m ³ , 外接臭氧发生装置, 装置内含制氧机, 核心组件 OZ-10, 总功率 700W, 臭氧发生装置与反应池之间由导管连接, 反应器下端进气与水混合, 废水上进下出。	臭氧投加量为 20mg/L, 反应时间 20min。	COD 为 392mg/L, B/C 比为 0.49, pH 为 7.7。
MBBR	MBBR 材质为有机玻璃, 反应器容积 20L, 主要包括下部微孔曝气器充氧曝气, 以电磁阀和可编程控制器程序控制系统控制水和空气的进入。	间歇进水; 周期运行 12h, 进水 4h, 曝气 6h, 沉降 1h, 排水 0.5h, 闲置 0.5h; 周期处理水量 20L, 进水流速 5L/h, 填料的投加比为 30%。	COD 为 43mg/L, 氨氮为 5.33mg/L。
粗过滤	过滤装置为多介质过滤器, 采用正喇叭口型布水组织, 设有双孔排气阀, 滤料由上至下分别采用砾石 (20mm), 磁铁矿 (4mm), 石英砂 (1.8mm), 不均匀系数为 0.9, 厚度为 600mm。	压力为 0.1MPa, 反冲洗周期为 48h。	SS 为 20mg/L。
CMF	采用错流过滤, 设计通量为 50L/(m ² ·h), 数量: 2×45m ² /h, 34 支; 膜材质为中空纤维 PVDF, 膜面积 50m ² , 膜尺寸(内径/外径, mm)为 0.7/1.2, 膜过滤孔径为 0.1μm, 过滤方式为外压式, 过水通量为 50~70L/(m ² ·h), 空气反洗流量为 5Nm ³ /h, 反洗压力小于 200KPa, 操作压力小于 300KPa, 使用温度小于 45℃, pH 为 1.0~10。	运行方式采用周期性运行, 过滤 30min, 反洗并空气擦洗 1.0min, 正洗 45s。	COD 为 41mg/L, 总含盐量为 252.77mg/L。
反渗透	数量: 1×60m ² /h, 90 支, 一级两段; 膜材质为卷式复合膜, 使用温度为 5~45℃, pH 为 2~10。	过水通量为 15~25L/(m ² ·h)。	COD 为 41mg/L, 总含盐量为 31.05mg/L, Ca^{2+} 为 15.33mg/L, Mg^{2+} 为 2.98mg/L。
多效蒸发	降膜式蒸发装置, 主要包括蒸发柱、预热器、冷凝器和结晶槽。	连续操作, 饱和蒸汽 0.6MPa, 处理量 5L/h。	COD 为 40mg/L, 氨氮为 3.91mg/L, Ca^{2+} 为 6.33mg/L, Mg^{2+} 为 0.98mg/L, 总含盐量为 25mg/L。

[0035] 经处理后的出水水质: COD 为 40mg/L, 氨氮为 3.91mg/L, Ca^{2+} 为 6.33mg/L, Mg^{2+} 为 0.98mg/L, 总含盐量为 25mg/L, 回收水量 937L。

[0036] 实施例 2

[0037] 采用本发明方法附图 1 的组合工艺流程对某煤气化废水进行处理。废水水质为如下: pH 为 7.6, COD 为 3326mg/L, 氨氮为 208.19 mg/L, Ca^{2+} 为 369.83mg/L, Mg^{2+} 为 12.14mg/L, 总含盐量为 1553.6 mg/L, B/C 为 0.21。

[0038] 采用本发明的方法, 对上述废水进行组合处理试验。废水处理水量为 1000L, 各处

理单元的主要试验装置构成、运行条件及处理效果见表 1。

[0039] 表 2 实施例 2 的主要处理单元构成及处理效果

[0040]

单元名称	处理装置规模及主要组成	运行条件与控制参数	出水效果
石灰软化	PVC 材质, 普通混合器, 内置搅拌器。	采用饱和石灰乳, 控制 pH 为 10.0。	pH 为 10.0, Ca^{2+} 为 48.37mg/L, Mg^{2+} 为 2.63mg/L, SS 为 28mg/L。
臭氧氧化	PVC 材质折流反应池, 有效容积 0.3m ³ ; 外接臭氧发生装置, 装置内含制氧机, 核心组件 OZ-10, 总电功率 700W; 臭氧发生装置与反应池之间由导管连接, 反应器下端进气与水混合, 废水上进下出。	臭氧投加量为 40mg/L, 反应时间 10min。	COD 为 610mg/L, B/C 为 0.39, pH 为 8.2。
MBBR	MBBR 材质为有机玻璃, 反应器容积 20L, 主要包括下部微孔曝气器充氧曝气, 以电磁阀和可编程控制器程序控制系统控制水和空气的进入。	间歇进水, 周期运行 12h, 进水 4h、曝气 6h、沉降 1h、排水 0.5h、闲置 0.5h, 周期处理水量 20L, 进水流速 5L/h; 填料的投加比为 50%。	COD 为 47mg/L, 氨氮为 6.47mg/L。
粗过滤	过滤装置为多介质过滤器, 采用正向喇叭口型布水组织, 设有双孔排气阀, 滤料由上至下分别采用砾石(20mm)、磁铁矿(4mm)、石英砂(1.8mm); 不均匀系数为 0.9, 厚度为 600mm。	压力为 0.5MPa, 反冲洗周期为 24h。	SS 为 18mg/L。
超滤	采用中空纤维膜组件, 聚丙烯腈材质, 膜孔径为 1~5nm, 长为 1.0m, 内径为 90mm, 膜处理能力为 1000m ³ /h。	操作压力为 0.1MPa, 加压方式为内压式, 过滤方式采用恒压过滤。	COD 为 47mg/L, 总含盐量为 165.72mg/L。
反渗透	数量: 1×60m ³ /h, 90 支, 一级两段; 膜材质为卷式复合膜; 使用温度为 5~45℃, pH 为 2~10。	过水通量为 15~25L/(m ² ·h)。	出水 COD 为 46mg/L, 总含盐量为 35.21mg/L, Ca^{2+} 为 12.17mg/L, Mg^{2+} 为 1.21mg/L。
多效蒸发	降膜式蒸发装置, 主要包括蒸发柱、预热器、冷凝器和结晶槽。	连续操作, 饱和蒸汽 0.6MPa, 处理量 5L/h。	出水 COD 为 37mg/L, 氨氮为 4.28mg/L, Ca^{2+} 为 3.17mg/L, Mg^{2+} 为 0.21mg/L, 总含盐量为 15.09mg/L。

[0041] 经处理后的出水水质: COD 为 37mg/L, 氨氮为 4.28mg/L, Ca^{2+} 为 3.17mg/L, Mg^{2+} 为 0.21mg/L, 总含盐量为 15.09mg/L, 回收水量 918L。

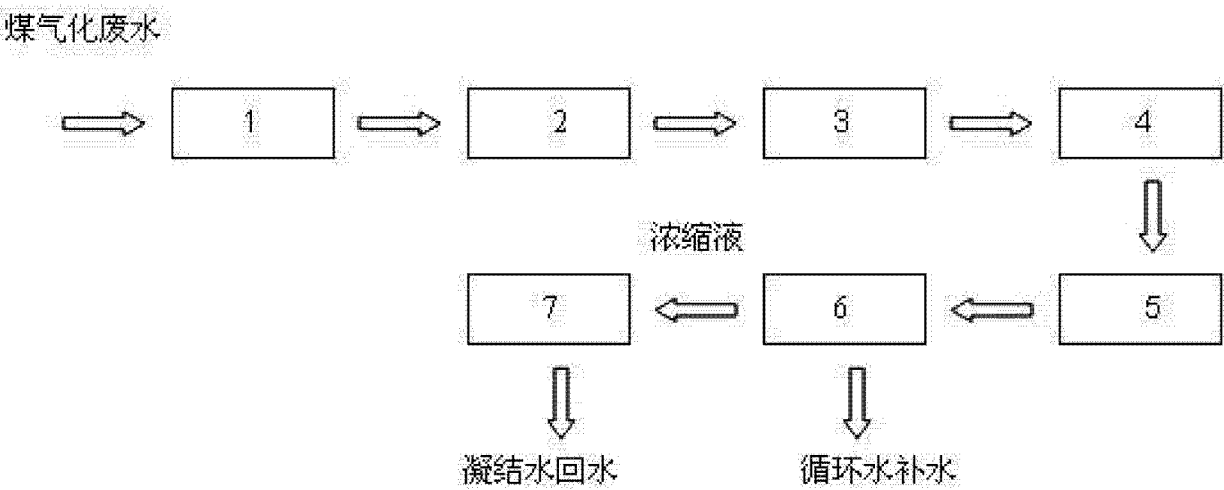


图 1