



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104609632 B

(45)授权公告日 2017.01.04

(21)申请号 201510073468.8

审查员 杨子

(22)申请日 2015.02.11

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104609632 A

(43)申请公布日 2015.05.13

(73)专利权人 上海三夫工程技术有限公司

地址 200127 上海市浦东新区峨山路613号
6幢13615室

(72)发明人 张国兴 金鸣林 刘景霞 李俊

(74)专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 杨元焱

(51)Int.Cl.

C02F 9/10(2006.01)

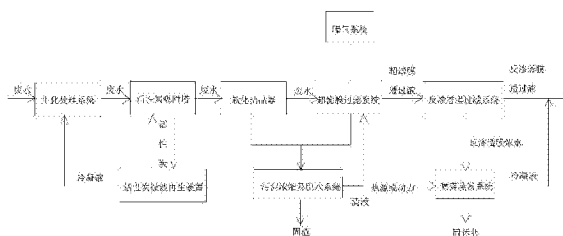
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

焦化废水零排放处理工艺

(57)摘要

一种焦化废水零排放处理工艺,包括生化处理、活性炭吸附、软化结晶、超滤膜过滤、反渗透膜过滤、喷雾蒸发等步骤。本发明工艺过程简单、操作管理方便、自动化程度高、运行费用较低、无二次污染,可以有效治理焦化废水,基本实现废水零排放,彻底消除废水中的有机物、氨氮和盐分等对环境的破坏,同时将所有废水进行高品质回用。既可以作为新建焦化企业的废水处理全流程工艺,也可以与现有焦化企业废水处理工艺进行对接。



1. 一种焦化废水零排放处理工艺,包括生化处理,其特征在于,还包括以下后续步骤:

A、活性炭吸附

将经过生化处理后的废水导入活性炭吸附塔,对废水中的残余有机物进行吸附脱除;

B、软化结晶

将经过活性炭吸附塔脱除残余有机物后的废水导入软化结晶器,加入除硬药剂,去除水体的Ca、Mg硬度;

C、超滤膜过滤

将经过软化结晶后的废水导入超滤膜过滤系统,进行固液分离,固体悬浮物被截留,超滤透过液进入下一步骤;

D、反渗透膜过滤

将超滤透过液导入反渗透膜过滤系统,反渗透透过液作为纯水回用,反渗透浓水进入下一步骤;

E、喷雾蒸发

将反渗透浓水导入喷雾蒸发系统进行蒸发,冷凝液与反渗透透过液合并作为纯水回用,蒸发得到的固体盐作为副产品回用或外售;

还包括活性炭微波再生装置,该活性炭微波再生装置连接活性炭吸附塔;当活性炭吸附塔内的活性炭吸附饱和后,将其导入活性炭微波再生装置,利用微波能使活性炭吸附的有机物从活性炭微孔中释放出来,使活性炭恢复活性,同时难降解的大分子有机物经微波作用被高温分解转化为易降解的小分子有机物,冷凝后回流至生化处理系统;

所述软化结晶器是将反应、澄清分离有机结合的设备,底部为反应区,上部为澄清区;反应区内的液体上升流速为35mm/s以上;

所述喷雾蒸发系统采用单效蒸发或多效蒸发;

还包括曝气系统,该曝气系统连接超滤膜过滤系统,实现对超滤膜过滤系统的间歇式曝气清洗;

还包括污泥浓缩及脱水系统,该污泥浓缩及脱水系统连接软化结晶器和超滤膜过滤系统,收集软化结晶器和超滤膜过滤系统产生的污泥,经浓缩后采用板框压滤机、带式过滤机、螺旋挤压脱水机或离心脱水机进行脱水,脱水后的固渣排放,清液回送到超滤膜过滤系统。

2. 根据权利要求1所述的焦化废水零排放处理工艺,其特征在于:所述活性炭吸附塔采用悬流床形式,所述活性炭的比表面为 $300\sim 1000\text{m}^2/\text{克}$;所述活性炭微波再生装置的加热温度控制在 $150\sim 650^\circ\text{C}$ 。

3. 根据权利要求1所述的焦化废水零排放处理工艺,其特征在于:所述超滤膜过滤系统采用浸没式超滤,超滤膜的孔径为 $0.002\sim 0.1\mu\text{m}$;超滤膜的过滤形式采用外压式过滤,过滤压力为 $0.01\text{MPaG}\sim 0.1\text{MPaG}$ 。

4. 根据权利要求1所述的焦化废水零排放处理工艺,其特征在于:所述反渗透膜过滤系统采用一级反渗透膜或多级反渗透膜串联或多段反渗透膜串联,反渗透膜的脱盐率为 $90\%\sim 99.7\%$;反渗透膜过滤系统的高压泵采用变频控制,根据进水水质和反渗透膜的污染情况进行调节。

焦化废水零排放处理工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理,特别涉及一种焦化废水零排放处理工艺。

背景技术

[0002] 焦化废水是在煤制焦炭、煤气净化及焦化产品回收过程中产生的含大量芳香族及稠环化合物和杂环化合物(酚\氰类)的废水,具有排放量大、含盐份浓度高、硬度较高、有机物及氨氮浓度高、可生化性差、有机物成份复杂、处理难度大等特点,属于难生物降解的高含盐有机废水。

[0003] 目前,焦化废水处理途径主要包括稀释生化法、化学药剂处理法和直接用于湿法熄焦等。由于焦化废水本身的含盐分较高,为了满足生化条件必须消耗大量工艺水进行稀释,另外废水中的酚类、萘、氰、吡啶、喹啉等杂环及多环芳香族化合物都很难生物降解,因此稀释生化法不仅浪费水资源,且处理效果差,出水往往不能稳定达标。化学药剂法通过添加大量化学药剂去除废水中的悬浮杂质和有机污染物,这种方法的出水水质不稳定、药剂成本高、会引入二次污染,同时添加药剂也会增加后续脱盐处理的难度,目前已逐步淘汰或必须协同其它工艺手段进行运用。而焦化废水直接用于湿法熄焦则仅仅是污染物转移,并没有得到有效处理;另一方面焦化废水水量通常远远高于配套的湿法熄焦用水,实际并不可行。

[0004] 随着国人对环境保护意识的提高和相关环保法规和行业准入条件的逐渐严苛,将废水进行粗放式处理后直接排放的模式在焦化行业已经行不通。近年来,寻求高效、节能的焦化废水处理,尤其是废水回用技术正成为行业内的研究热点。由于膜技术的迅速发展和广泛工业应用,采用MBR膜、超滤膜和反渗透膜等结合传统生化、物化组合工艺正逐渐成为焦化废水处理和回用领域的应用趋势。

[0005] 中国专利CN103112991A公开了一种焦化废水处理系统和焦化废水处理方法,包括焦化废水煤焦油处理、焦化废水氧化及生化处理及焦化废水深度处理三大单元。其中焦化废水煤焦油处理单元包括隔油、气浮和酸析步骤,主要用以去除不同颗粒大小和不同性质的煤焦油;焦化废水氧化及生化处理单元包括一级电催化氧化、一级沉淀、厌氧、缺氧、好氧、二级电催化氧化、二级沉淀、曝气生物滤池和膜生物反应等步骤,主要目的是降解焦化废水中的有机物;焦化废水深度处理单元包括一级粗滤、二级粗滤、一级保安过滤、纳滤过滤、二级保安过滤和反渗过滤等步骤。采用此公开方法可以有效的去除焦化废水中的煤焦油、悬浮物、有机物及氨氮,最终输出的处理过的焦化废水COD值较低,可以达到排放标准。但此公开方法具有如下缺点:(1)工艺复杂、流程冗长,操作繁琐、管理难度大,实际的工程投资和运行费用巨大令企业难以承受;(2)纳滤和反渗透在浓缩过程中除了受有机污染的影响,也常常受总盐分和硬度等无机因素的限制,而此方法中却没有设置相应的有效除硬预处理措施;(3)所述的纳滤浓水和反渗透浓水均回流至前端调节池,这是不可行的,因为这会导致系统内的总盐分、硬度和未降解有机物在系统内循环并迅速富集,最终导致纳滤和反渗透膜系统由于渗透压过高或膜污染、结垢严重而瘫痪停运;(4)没有考虑现有焦化

厂已投产运行的废水处理设施的利用。

[0006] 中国专利CN103466890A公开了一种焦化废水深度处理及回用装置及其应用方法,中国专利CN102976511A公开了焦化废水膜滤浓缩液的回收利用方法,中国专利CN102874990A公开了三膜法焦化废水深度处理工艺及其设备,以上三个公开方法均采用各种预处理手段降解有机物,防止膜的有机污染,利用膜法对焦化废水进行深度回用处理,回收一部分高品质的水资源。但它们存在共同的问题:(1)没有考虑防止膜系统结垢的预处理措施,而焦化废水高盐分、高硬度,在膜浓缩、过滤过程中势必会造成膜的结垢和污染,从而导致通量衰减、寿命缩短等问题;(2)没有交代反渗透或纳滤浓水这股污染物富集液的出路或将其用于高炉炉渣冷却、冲渣用水、煤场抑尘等。这股污染物富集液含有未降解的有机物和高浓度的盐分(TDS:10000~20000mg/L),且结垢倾向非常明显,直接排放会造成极恶劣的环境破坏,而简单回用又会使回用的设备、管道造成腐蚀、结垢和损坏。

[0007] 中国专利CN101851046A公开了一种焦化废水深度处理及全回用装置及其应用方法,采用生化、氧化加上膜分离技术及蒸发相结合的方法对焦化废水进行深度处理并达到零排放,是一种将焦化废水中各类污染物进行降解,并将处理后水完全回用的新处理方法。但采用此方法,会消耗大量氧化剂,药剂成本高、蒸发能耗高,没有关于焦化废水中的高硬度去除措施以防止反渗透膜和蒸发器结垢、污堵,且未考虑残余有机物对蒸发的结焦影响。

发明内容

[0008] 本发明的目的,就在于提供一种焦化废水零排放处理工艺。

[0009] 本发明的目的是这样实现的:一种焦化废水零排放处理工艺,包括生化处理,还包括以下后续步骤:

[0010] A、活性炭吸附

[0011] 将经过生化处理后的废水导入活性炭吸附塔,对废水中的残余有机物进行吸附脱除;

[0012] B、软化结晶

[0013] 将经过活性炭吸附塔脱除残余有机物后的废水导入软化结晶器,加入除硬药剂,去除水体的Ca、Mg硬度;

[0014] C、超滤膜过滤

[0015] 将经过软化结晶后的废水导入超滤膜过滤系统,进行固液分离,固体悬浮物被截留,超滤透过液进入下一步骤;

[0016] D、反渗透膜过滤

[0017] 将超滤透过液导入反渗透膜过滤系统,反渗透透过液作为纯水回用,反渗透浓水进入下一步骤;

[0018] E、喷雾蒸发

[0019] 将反渗透浓水导入喷雾蒸发系统进行蒸发,冷凝液与反渗透透过液合并作为纯水回用,蒸发得到的固体盐作为副产品回用或外售。

[0020] 还包括活性炭微波再生装置,该活性炭微波再生装置连接活性炭吸附塔;当活性炭吸附塔内的活性炭吸附饱和后,将其导入活性炭微波再生装置,利用微波能使活性炭吸附的有机物从活性炭微孔中释放出来,使活性炭恢复活性,同时难降解的大分子有机物经

微波作用被高温分解转化为易降解的小分子有机物,冷凝后回流至生化处理系统。

[0021] 还包括曝气系统,该曝气系统连接超滤膜过滤系统,实现对超滤膜过滤系统的间歇式曝气清洗。

[0022] 还包括污泥浓缩及脱水系统,该污泥浓缩及脱水系统连接软化结晶器和超滤膜过滤系统,收集软化结晶器和超滤膜过滤系统产生的污泥,经浓缩后采用板框压滤机、带式过滤机、螺旋挤压脱水机或离心脱水机进行脱水,脱水后的固渣排放,清液回送到超滤膜过滤系统。

[0023] 所述活性炭吸附塔采用悬流床形式,所述活性炭的比表面为 $300\sim 1000\text{m}^2/\text{克}$;所述活性炭微波再生装置的加热温度控制在 $150\sim 650^\circ\text{C}$ 。

[0024] 所述软化结晶器是将反应、澄清分离有机结合的设备,底部为反应区,上部为澄清区;反应区内的液体上升流速为 $35\text{mm}/\text{s}$ 以上。

[0025] 所述超滤膜过滤系统采用浸没式超滤,超滤膜的孔径为 $0.002\sim 0.1\mu\text{m}$;超滤膜的过滤形式采用外压式过滤,过滤压力为 $0.01\text{MPaG}\sim 0.1\text{MPaG}$ 。

[0026] 所述反渗透膜过滤系统采用一级反渗透膜或多级反渗透膜串联或多段反渗透膜串联,反渗透膜的脱盐率为 $90\%\sim 99.7\%$;反渗透膜过滤系统的高压泵采用变频控制,可根据进水水质和反渗透膜的污染情况进行调节。

[0027] 所述喷雾蒸发系统采用单效蒸发或多效蒸发;蒸发热源或动力采用蒸汽或机械压缩机或 85°C 以上的热水。

[0028] 本发明由于采用了以上技术方案,使其与现有技术相比,具有以下优点和特点:

[0029] 1、本发明工艺过程简单、操作管理方便、自动化程度高、运行费用较低、无二次污染,可以有效治理焦化废水,基本实现焦化废水零排放,彻底消除废水中的有机物、氨氮和盐分等对环境的破坏,同时将所有废水进行高品质回用。

[0030] 2、本发明提供了完善的预处理系统,尤其是活性炭吸附和微波活性炭再生可进一步去除水体中的有机物、降解生化不能处理的大分子有机物,软化结晶器可去除水体中的硬度消除结垢因子,双管齐下解决有机物、SS、硬度等对超滤膜、反渗透膜和喷雾蒸发运行中的结垢、结焦影响,极大地提高了双膜法在焦化废水处理和回收领域实现工业化推广的可能性。

[0031] 3、蒸发采用真空喷雾蒸发,使水的蒸发由传统的表面蒸发为立体空间蒸发,其蒸发强度是传统的 $10\sim 50$ 倍,可使蒸发设备规格缩小,并可使用低品位 85°C 以上的热水作为加热介质,既降低能耗,实现节能降耗,又能有效消除蒸发过程中的泡沫问题,保证系统平稳运行。

[0032] 本发明既可以作为新建焦化企业的废水处理全流程工艺,也可以与现有焦化企业废水处理工艺进行对接。

附图说明

[0033] 图1为本发明焦化废水零排放处理工艺的流程图。

具体实施方式

[0034] 实施例1

[0035] 取经过蒸氨和除油处理后的焦化废水作为待处理原料水,水量 $100\text{m}^3/\text{h}$,焦化废水水质如表1所示:

[0036] 表1

[0037]

项目	单位	数值
pH		9~11
色度	倍	105
SS	mg/L	65
NH_4^+	mg/L	274
COD	mg/L	3880
BOD	mg/L	1050
Ca^{2+}	mg/L	70
TDS	mg/L	3670
油类	mg/L	0.5
TOC	mg/L	1233

[0038] 焦化废水首先与沉淀池的回流污泥一并进入厌氧反应器,其主要功能是释放磷,同时对部分有机物进行氨化;厌氧反应器的出水进入缺氧反应器进行脱氮处理,其中的硝态氮是通过内循环由好氧反应器送来的;将脱氮后的废水引入好氧反应器,在此进行COD/BOD的去除、硝化和吸收磷,一部分混合液回流至缺氧反应器;好氧反应后的出水被引入沉淀池,进行泥水分离,污泥的一部分回流至厌氧反应器,上清液作为产水进入后续处理单元。经过上述生化处理系统处理后,废水中的COD和氨氮浓度大幅度降低,去除率分别达到90%和95%,即废水中的COD $<100\text{mg/L}$,氨氮 $<25\text{mg/L}$ 。

[0039] 生化出水进入活性炭吸附塔,对废水中残余的难降解有机物进行进一步吸附脱除,使废水中的COD $<50\text{mg/L}$,氨氮 $<15\text{mg/L}$,满足后续超滤膜、反渗透膜系统进水对有机物和氨氮的要求。

[0040] 活性炭吸附一定时间后吸附容量逐渐饱和,吸附效率降低或丧失,此时将吸附饱和的活性炭在线导入活性炭微波再生装置。由于含有一定水分的饱和活性炭是吸波材料,利用微波加热时其内部的水分汽化膨胀将吸附在微孔内有机物剥离、吹出,同时微波加热产生的局部高温可将生化难降解的大分子有机物转化为易降解的小分子有机物,由此产生的少量汽化冷凝再生废液回流至厌氧反应器循环生化处理。

[0041] 经过活性炭吸附塔进一步脱除有机物的废水被引入软化结晶器,加入除硬药剂,利用具有特殊结构的软化结晶器去除水体中的Ca、Mg硬度,结晶器产水中的 $\text{Ca}^{2+}<20\text{mg/L}$, $\text{Mg}^{2+}<50\text{mg/L}$,彻底消除Ca、Mg结垢倾向,使后续反渗透膜即使浓缩4~5倍也没有结垢污堵风险。结晶器产水自流入浸没式超滤膜过滤系统,通过抽吸泵将透过液收集在超滤产水箱内,而废水中的固体悬浮物被截留,即在膜分离池内富集浓缩。超滤膜采用死端过滤形式,水回收率几乎100%。定期在膜池底部进行排泥,维持膜池内的固体悬浮物浓度为3%左右。

[0042] 进入反渗透膜过滤系统之前需要将超滤产水的pH调节至6,超滤膜透过液通过泵打入反渗透膜过滤系统,反渗透膜透过液作为工业纯水回用,产水水质如表2所示。反渗透膜的产水率为80%,即产水量为 $80\text{m}^3/\text{h}$,过滤压力为 $2.0\sim 3.5\text{MPa}$ 。反渗透浓水进入蒸发器

处理。

[0043] 表2

[0044]

项目	单位	数值
pH		6~9
SS	mg/L	<1
NH ₄ ⁺	mg/L	10
COD	mg/L	10
TDS	mg/L	<100

[0045] 进入喷雾蒸发系统的反渗透膜浓水约20m³/h,喷雾蒸发采用二效MVR蒸发。MVR蒸发是将二次蒸汽经过机械压缩机的压缩,压力和温度得以升高,热焓随之增加,被送到蒸发器的加热室当作加热蒸汽使用,使料液维持蒸发状态,而加热蒸汽本身将热量传递给物料本身冷凝成水。这样,原来要废弃的二次蒸汽就得到了充分的利用,回收了潜热,又提高了热效率。采用MVR蒸发1m³水仅消耗约40度电,运行费用仅为采用生蒸汽蒸发的1/3。同时,采用喷雾蒸发,具有较大的蒸发比表面,蒸发效率大大提高,水中残余的有机物在蒸发液面形成的泡沫对蒸发造成的抑制也得以消除。蒸发得到的约20m³/h蒸发冷凝液与反渗透膜透过液一并作为回用水,蒸发得到的固体盐作为副产品回用或外售。

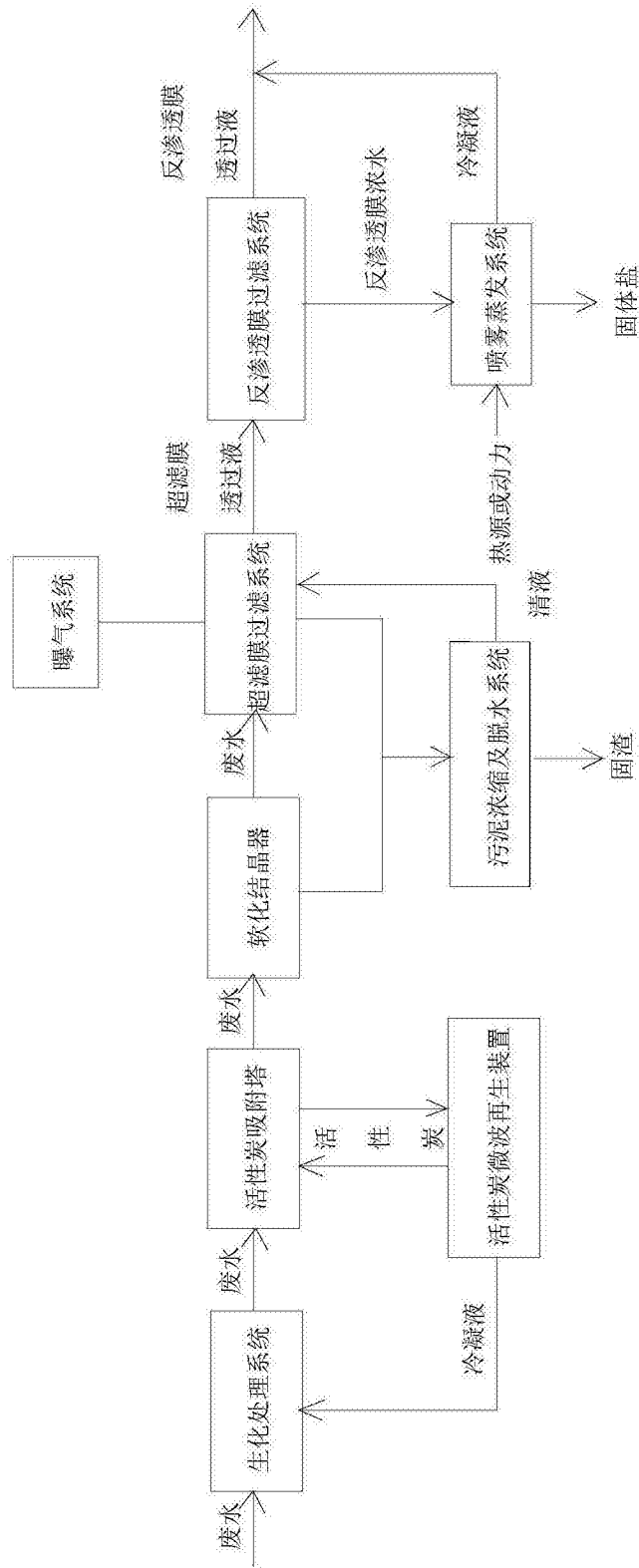


图1