



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106746120 A

(43)申请公布日 2017. 05. 31

(21)申请号 201611219915.7

C01F 5/24(2006.01)

(22)申请日 2016.12.26

(71)申请人 赛鼎工程有限公司

地址 030032 山西省太原市高新区晋阳街
赛鼎大厦

(72)发明人 刘航 范辉 崔晓曦 段星
马国强 郑笑彬 李志博 谢淳
宋乐

(74)专利代理机构 山西五维专利事务所(有限
公司) 14105

代理人 魏树巍

(51)Int. Cl.

C02F 9/10(2006.01)

C01D 3/04(2006.01)

C01F 11/18(2006.01)

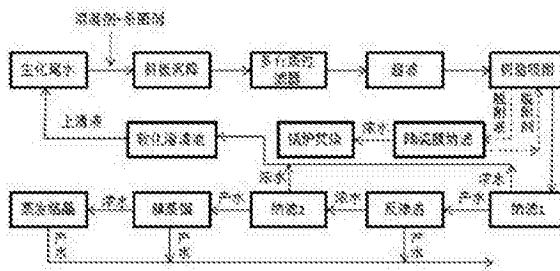
权利要求书3页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工
艺

(57)摘要

一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工
艺使用大孔树脂吸附去除COD,利用陶瓷膜纳滤
处理脱附液,将浓缩后的树脂脱附液进行焚烧处
理,解决了树脂脱附液难处理的问题;使用纳滤+
反渗透+纳滤+膜蒸馏+蒸发结晶的方法处理浓盐
水,不仅实现了零排放还能副产盐,降低了处理
成本,实现煤化工废水零排放。



1. 一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征包括如下步骤:

(1) 生化出水加入混凝剂和杀菌剂后进入斜板沉降池中,通过沉淀的方式脱除水中大颗粒的固体颗粒物和油类后,进入多介质过滤器进一步去除小颗粒悬浮物、胶体颗粒和油类后进入超滤膜组,通过超滤膜组进一步脱除大部分悬浮物和乳化物后进入树脂吸附塔;

(2) 经超滤膜组过滤后的出水自上而下进入装有树脂的树脂吸附塔中,通过树脂的吸附作用脱除水中的COD和色度后进入纳滤膜组,当树脂吸附饱和后,经由碱洗、水洗、酸洗、水洗过程对树脂进行脱附,将树脂吸附的有机物脱附,并利用陶瓷膜纳滤将其脱附液浓缩后掺入煤中焚烧,纳滤产水强碱性且COD小于100mg/L可用作下次树脂脱附的脱附剂;

(3) 树脂吸附塔出水经过纳滤1处理,产水进入反渗透中进一步浓缩,纳滤1浓水加碳酸钠进入软化沉淀池,软化沉淀池上层清液循环并入生化出水,软化沉淀池下层沉淀主要为碳酸钙和碳酸镁,回收利用;

(4) 纳滤1产水加入4-8ppm阻垢剂后进入反渗透进一步浓缩,产水直接做锅炉水,反渗透浓水中除含有大量一价盐外还含有少量的COD和多价离子,仍需将其中COD和多价离子进一步处理,得到纯净的一价盐,故将反渗透浓水通过纳滤2将其中COD和多价离子拦截,产水进入膜蒸馏,浓水并入软化沉淀池处理;

(5) 纳滤2产水使用工厂废蒸汽加热至65℃-85℃,然后进入膜蒸馏进料侧,进料液侧压力0.2-0.3MPa,渗透侧保持真空度-0.075~-0.095MPa,膜蒸馏产水做锅炉水回用;

(6) 膜蒸馏浓水进入三效蒸发结晶单元进行蒸发结晶处理,得到NaCl晶体,做为工业盐,进一步降低生产成本,蒸发结晶产水可做锅炉用水,实现回用。

2. 如权利要求1所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征包括所述的混凝剂为聚合氯化铝、聚合硫酸铝、聚合氯化铁、聚合硫酸铁中的一种或多种。

3. 如权利要求1所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征包括所述的次氯酸钠、液氯或二氧化氯中的一种。

4. 如权利要求1所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征包括所述的混凝剂加入量为10-100ppm;杀菌剂加入量为2-5ppm,生化出水在沉淀澄清池中停留时间2-4小时。

5. 如权利要求1所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征包括所述的生化出水进入沉淀澄清池前加入混凝剂与聚丙烯酰胺配合使用,其加入量为10-100ppm,聚丙烯酰胺加入量为1-5ppm生化出水在沉淀澄清池中停留时间2-4小时。

6. 如权利要求1所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征包括所述的多介质过滤器操作压力为0.2-0.6MPa。

7. 如权利要求1所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征包括所述的多介质填料分上中下三层:上层为核壳,相对密度0.8-1.3,粒度为0.8-1.6mm;中层为无烟煤,相对密度1.4-1.6,粒度为0.8-1.8mm,下层为石英砂,相对密度2.60-2.65,粒度为0.6-2.0mm;或上层为无烟煤相对密度为1.4-1.6,粒径为0.8-1.8mm,中层为石英砂,相对密度2.60-2.65,粒度为0.5-1.2mm,下层为锰砂,相对密度为4.7-5.0,粒径为0.5-4.0mm。

8. 如权利要求1所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征包括所述的超滤膜组采用CSM公司、陶氏或者GE生产的超滤膜,膜孔径为0.05 μ m的PVDF超滤膜,设计膜通量为35-45L/m²·h,设计进水压力为0.05-0.1MPa。

9. 如权利要求1所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征就在于所述树脂吸附塔内填充有大孔吸附树脂,选择南京大学开发的特种大孔吸附树脂NKA-II、沧州宝恩吸附材料科技有限公司生产的HP500、科海思公司的ASD600或H-103型树脂。

10. 如权利要求1所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征就在于所述树脂吸附塔每小时处理水量为树脂填料体积的3-10倍,废水COD脱除率达到75%以上,总处理水量达到树脂填料体积的300-800倍进行树脂脱附再生,进水压力为0.2-0.6MPa。

11. 如权利要求1所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征就在于树脂吸附饱和和后脱附的具体步骤和条件为:

在温度为40~70℃,浓度为4~6wt%的NaOH或KOH水溶液,碱溶液使用量为树脂体积的1~3倍的条件下,将碱溶液以每小时树脂体积1~3倍的流量自上而下通过树脂进行碱洗;然后在温度为40~70℃,自来水为树脂体积2~3倍的条件下,将自来水以每小时为树脂体积0.5~2倍的流量自上而下通过树脂进行水洗;然后用常温浓度为1~2wt% HCl或HNO₃溶液酸洗,酸溶液使用量为树脂体积的1~2倍,将酸溶液浸泡树脂20~100min后排出,最后通过常温的自来水进行水洗,需水总量为树脂体积的1~3倍,水洗流量为每小时为树脂体积的0.2~2倍,完成整个脱附过程,将水排空后备用。

12. 如权利要求1所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征就在于所述陶瓷膜纳滤采用江苏久吾、法国TAMI公司或者美国PALL公司的二氧化钛支撑体陶瓷膜,进口压力0.2-0.4MPa,膜通量15-25L/m²·h。

13. 如权利要求1所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征就在于所述纳滤1和纳滤2采用CSM公司、陶氏或者GE公司的卷式膜组件,纳滤膜材料为聚酰胺或磺化聚醚砜,操作压力0.5-1.0MPa,水回收率大于95%。

14. 如权利要求1所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征就在于所述反渗透膜采用CSM公司、陶氏或者GE的反渗透设备,进水压力0.8-1.2Mpa,膜通量为14-18L/m²·h,系统水回收率约为70-90%,系统脱盐率95-99%。

15. 如权利要求1所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征就在于所述的纳滤产水进入反渗透膜组前需加入有机磷酸盐系列、聚羧酸盐系列和聚丙烯酸盐系列中的一种阻垢剂,加入量4-8ppm。

16. 如权利要求15所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征就在于所述的有机磷酸盐系列阻垢剂为氨基三甲叉膦酸四钠、羟基乙叉二膦酸钾或己二胺四甲叉膦酸钾盐。

17. 如权利要求15所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征就在于聚羧酸系列阻垢剂为水解聚马来酸酐或丙烯酸-丙烯酸酯-磺酸钠。

18. 如权利要求15所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征就在于聚丙烯酸盐系列阻垢剂为聚丙烯酸钠、膦酰基聚丙烯酸钠。

19. 如权利要求1所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征就在于所述膜蒸馏单元采用CSM公司、陶氏或者GE公司的膜组件,膜材料为聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯或聚丙烯;膜孔径范围为0.15μm-0.2μm。操作条件为:pH7-8,进料液侧废水温度65℃-85℃,进料液侧压力0.2-0.3MPa,膜面流速0.6-1.2m/s,渗透液侧真空度-0.075~-0.095MPa,渗透液侧温度室温,约25℃,膜蒸馏膜通量保持在3-5L/m²·h。

20. 如权利要求1所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征在于所述三效蒸发技术为美国麦王环保工程技术公司三效蒸发技术、GE公司的三效蒸发技术、上海温和蒸发器有限公司的三效蒸发技术或神农股份有限公司的三效蒸发技术,在-0.093MPa真空度条件下蒸发。

21. 如权利要求1所述的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其特征在于所述三效蒸发器的浓水在60℃条件下进一步蒸发结晶,提纯NaCl。

一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及生化尾水回收与处理办法,更具体的说是对煤化工工艺生化尾水进行深度处理与回用,以达到零排放的处理工艺。

背景技术

[0002] 我国的煤化工项目主要分布在山西、陕西、河南、内蒙和新疆等煤炭资源丰富的地区,但这些地区往往也是水资源匮乏之地。煤化工项目耗水量大,产生大量的含有酚类、芳香烃类、杂环类、氨氮等有毒有害物质的废水。煤化工、石油化工和冶金等行业的工业废水以及生活污水普遍采用“预处理+生化处理+深度处理”工艺进行处理,将生化尾水进行深度处理并尽可能的回用,减少工业水耗量,实现零排放目标,是国家对经济和生态环境可持续发展的要求,有利于降低高耗水行业的生产成本,提高其综合竞争力,对于经济增长、社会进步和生态环境和谐发展有着重要意义。

[0003] 如何最大限度地对煤化工生产废水进行处理和回用,实现废水少排放甚至零排放,一直是国内外废水处理领域所追求的目标。目前,国内外的煤化工废水普遍采用预处理+生化处理+生化尾水深度处理工艺,经过预处理和生化处理后,废水COD可降至200mg/L左右,但剩余的这部分COD指标主要为一些多环和杂环类等难降解的有机物质,可生化性差,需进行深度处理进一步去除COD、盐类等污染物。在各类煤化工工艺生化尾水处理方法中,树脂吸附法能有效吸附有机物,去除废水中发色基团,具有吸附效率高、脱色效果好、操作简单和运行成本低等优点,因而被广泛使用。但树脂脱附液具有含盐量高、碱性强和COD高等特点,生化方法很难处理,脱附液的回收和处理问题已经成为阻碍树脂吸附法进一步发展和推广使用的关键。此外生化尾水中含有大量盐,用酸碱脱附后的脱附液中也含有大量盐类,如何处理浓盐水,实现资源的有效利用,是降低生产成本、实现零排放的必然要求。以往浓盐水处理模式是将其深井注射排入地下或稀释后排入地表水、近海,这样的处理方式不仅对设计施工的要求高而且要定期检测排放井和周围水域水质,处理成本很高,其对生态环境的危害性也正逐步显现出来,如长期排放浓盐水会造成土壤退化、土地盐碱化和水体生物减少等问题,这样的处理方法与国家提倡的“节能减排”环保政策相违背,浓盐水的再生处理已成为困扰水处理的难点,研发出低成本且高效的浓盐水处理工艺已经迫在眉睫。

[0004] 中国专利CN 103288309 A是先将煤化工废水进行生化处理,再将生化出水进行除盐,除盐工艺包括混凝沉淀、臭氧氧化、曝气生物滤池、超滤和反渗透,产生的浓盐水经过石灰澄清池、多介质过滤器中、锰砂过滤、超滤、纳滤和反渗透处理后蒸发结晶,通过蒸发器将高盐浓水中的盐类、有机物等物质进一步浓缩,蒸发后的净水可以用作锅炉补给水,蒸发得到的浓水可以用于冲灰冲渣。该方法流程复杂,设备投资大处理成本很高,而且由于煤化工废水成分复杂,经生物氧化后仍有100~300mg/L的COD,该方法没有考虑残余COD对膜系统寿命的影响。

[0005] 中国专利CN105198143 A采用纳滤+高效反渗透+膜蒸馏+蒸发结晶的方法除盐,废

水先经纳滤去除水中的硬度和部分有机物,在纳滤之后调碱至pH9-10,采用高效反渗透和膜蒸馏对含盐水深度浓缩,最后通过蒸发结晶得到结晶盐再进行集中干化处理。该方法实现了煤化工浓盐水零排放的目的,且具有较高的浓盐水回用率,但与本专利所述处理工艺相比设备投资大,需调酸碱,操作复杂处理成本高,而且其并没有考虑高浓度废水中有机物对膜寿命和处理效果的影响,浓盐水经高能耗的蒸发结晶单元后产生的结晶盐因含有机物和重金属,容易造成二次污染,只能作为危险废弃物处理,增大了水处理成本,此外该方法失活的活性炭难以再生,只能焚烧处理,增大了处理成本。

[0006] 中国专利CN104150718 A采用超滤+RO+SUPER RO+MVR工艺处理生化出水,废水经处理后满足了中水回用的要求,经MVR后的大量盐类和有机物残渣进行焚烧或者填埋处理,但该方法没有考虑生化出水中有机物对膜污染的问题,而且经多效蒸发结晶后的盐类中含有大量有机物和重金属属于危险废弃物,处理成本很高。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种无二次污染,成本低,能耗低,可长期运行的煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺。

[0008] 生化出水深度处理及回用问题是阻碍煤化工清洁发展的瓶颈,是实现煤化工废水零排放的关键。本发明使用大孔树脂吸附去除COD,利用陶瓷膜纳滤处理脱附液,将浓缩后的树脂脱附液进行焚烧处理,解决了树脂脱附液难处理的问题;使用纳滤+反渗透+纳滤+膜蒸馏+蒸发结晶的方法处理浓盐水,不仅实现了零排放还能副产盐,降低了处理成本。

[0009] 本发明公开的一种煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺,其具体的工艺路线如下:

[0010] (1)生化出水加入混凝剂和杀菌剂后进入斜板沉降池中,通过沉淀的方式脱除水中大颗粒的固体颗粒物(SS)和油类后,进入多介质过滤器进一步去除小颗粒悬浮物、胶体颗粒和油类后进入超滤膜组,通过超滤膜组进一步脱除大部分悬浮物和乳化物后进入树脂吸附塔;

[0011] (2)经超滤膜组过滤后的出水自上而下进入装有树脂的树脂吸附塔中,通过树脂的吸附作用脱除水中的COD和色度后进入纳滤膜组,当树脂吸附饱和后,经由碱洗、水洗、酸洗、水洗过程对树脂进行脱附,将树脂吸附的有机物脱附,并利用陶瓷膜纳滤将其脱附液浓缩后进掺入煤中焚烧,纳滤产水强碱性且COD小于100mg/L可用作下次树脂脱附的脱附剂;

[0012] (3)树脂吸附塔出水经过纳滤1处理,产水进入反渗透中进一步浓缩,纳滤1浓水加碳酸钠进入软化沉淀池,软化沉淀池上层清液循环并入生化出水,软化沉淀池下层沉淀主要为碳酸钙和碳酸镁,回收利用;

[0013] (4)纳滤1产水加入4-8ppm阻垢剂后进入反渗透进一步浓缩,产水直接做锅炉水,反渗透浓水中除含有大量一价盐外还含有少量的COD和多价离子,仍需将其中COD和多价离子进一步处理,得到纯净的一价盐,故将反渗透浓水通过纳滤2将其中COD和多价离子拦截,产水进入膜蒸馏,浓水并入软化沉淀池处理;

[0014] (5)纳滤2产水使用工厂废蒸汽加热至65℃-85℃,然后进入膜蒸馏进料侧,进料液侧压力0.2-0.3MPa,渗透侧保持真空度-0.075~-0.095MPa,膜蒸馏产水做锅炉水回用;

[0015] (6)膜蒸馏浓水进入三效蒸发结晶单元进行蒸发结晶处理,得到NaCl晶体,做为工

业盐,进一步降低生产成本,蒸发结晶产水可做锅炉用水,实现回用。

[0016] 所述的混凝剂为聚合氯化铝、聚合硫酸铝、聚合氯化铁、聚合硫酸铁中的一种或多种。次氯酸钠、液氯或二氧化氯中的一种。

[0017] 所述的混凝剂加入量为10-100ppm;杀菌剂加入量为2-5ppm,生化出水在沉淀澄清池中停留时间2-4小时。

[0018] 所述的生化出水进入沉淀澄清池前还可以加入混凝剂与聚丙烯酰胺配合使用,其加入量为10-100ppm,聚丙烯酰胺加入量为1-5ppm生化出水在沉淀澄清池中停留时间2-4小时。

[0019] 如上所述的多介质过滤器操作压力为0.2-0.6MPa,多介质填料分上中下三层:上层为核壳,相对密度0.8-1.3,粒度为0.8-1.6mm;中层为无烟煤,相对密度1.4-1.6,粒度为0.8-1.8mm,下层为石英砂,相对密度2.60-2.65,粒度为0.6-2.0mm;或上层为无烟煤相对密度为1.4-1.6,粒径为0.8-1.8mm,中层为石英砂,相对密度2.60-2.65,粒度为0.5-1.2mm,下层为锰砂,相对密度为4.7-5.0,粒径为0.5-4.0mm。

[0020] 如上所述超滤膜组其核心部件为膜孔径为0.05 μ m的PVDF超滤膜,采用CSM公司、陶氏或者GE生产的超滤膜。设计膜通量为35-45L/m²·h,设计进水压力为0.05-0.1MPa。

[0021] 如上所述超滤出水进入树脂吸附罐前需加入1-3ppm的亚硫酸氢钠,用来还原水中残留的少量氧化性杀菌剂。

[0022] 如上所述树脂吸附塔内填充有大孔吸附树脂,根据污水中有机物种类的不同,可以选择南京大学开发的特种大孔吸附树脂NKA-II、沧州宝恩吸附材料科技有限公司生产的HP500、科海思公司的ASD600和常见的H-103型树脂等吸附树脂,选择性吸附水中的COD物质。运行过程中,废水从塔体上方进入吸附塔,与树脂充分接触后从下部排出,在这一过程中,绝大部分COD物质被树脂通过吸附而脱除,从而有效降低水中的COD浓度和色度。通过树脂吸附可以把出水COD浓度降低到30mg/L以下。进行一个吸附周期后,可以通过碱洗、水洗、酸洗、水洗将树脂吸附的COD物质脱附,并利用陶瓷膜纳滤将其脱附液浓缩后进掺入煤中焚烧,纳滤产水强碱性且COD小于100mg/L可用作树脂下次脱附剂,大大节约了生产成本。

[0023] 如上所述树脂吸附塔每小时处理水量为树脂填料体积的3-10倍,废水COD脱除率达到75%以上,总处理水量达到树脂填料体积的300-800倍进行树脂脱附再生,进水压力为0.2-0.6MPa。

[0024] 树脂吸附饱和后脱附的具体步骤和条件为:在温度为40~70℃,质量分数(浓度为)4~6wt%的NaOH或KOH水溶液,碱溶液使用量为树脂体积的1~3倍,的条件下,将碱溶液以每小时树脂体积1~3倍的流量自上而下通过树脂进行碱洗;然后在温度为40~70℃,自来水为树脂体积2~3倍的条件下,将自来水以每小时为树脂体积0.5~2倍的流量自上而下通过树脂进行水洗;然后用常温浓度为1~2wt%HCl或HNO₃溶液酸洗,酸溶液使用量为树脂体积的1~2倍,将酸溶液浸泡树脂20~100min后排出,最后通过常温的自来水进行水洗,需水总量为树脂体积的1~3倍,水洗流量为每小时为树脂体积的0.2~2倍,完成整个脱附过程,将水排空后备用。

[0025] 如上所述陶瓷膜纳滤采用江苏久吾、法国TAMI公司或者美国PALL公司的二氧化钛支撑体陶瓷膜,进口压力0.2-0.4MPa,膜通量15-25L/m²·h。

[0026] 如上所述纳滤1和纳滤2采用CSM公司、陶氏或者GE公司的卷式膜组件,纳滤膜材料

为聚酰胺或磺化聚醚砜,操作压力0.5-1.0MPa,水回收率大于95%。

[0027] 如上所述反渗透膜采用CSM公司、陶氏或者GE的反渗透设备,进水压力0.8-1.2Mpa,膜通量为14-18L/m²·h,系统水回收率约为70-90%,系统脱盐率95-99%。

[0028] 如上所述的纳滤产水进入反渗透膜组前需加入有机磷酸盐系列、聚羧酸盐系列和聚丙烯酸盐系列中的一种阻垢剂,加入量4-8ppm。

[0029] 如上所述的有机磷酸盐系列为氨基三甲叉磷酸四钠、羟基乙叉二磷酸钾、己二胺四甲叉磷酸钾盐等;聚羧酸系列为水解聚马来酸酐、丙烯酸-丙烯酸酯-磺酸钠等;聚丙烯酸盐系列为聚丙烯酸钠、膦酰基聚丙烯酸钠等。

[0030] 如上所述膜蒸馏单元采用CSM公司、陶氏或者GE公司的膜组件,膜材料为聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯或聚丙烯;膜孔径范围为0.15μm-0.2μm。操作条件为:pH7-8,进料液侧废水温度65℃-85℃,进料液侧压力0.2-0.3MPa,膜面流速0.6-1.2m/s,渗透液侧真空度-0.075~-0.095MPa,渗透侧温度室温,约25℃,膜蒸馏膜通量保持在3-5L/m²·h,水回收率高于80%。

[0031] 如上所述三效蒸发可根据处理水质和处理量采用的多效蒸发技术为美国麦王环保工程技术公司三效蒸发技术、GE公司的三效蒸发技术、上海温和蒸发器有限公司的三效蒸发技术和神农股份有限公司的三效蒸发技术。在-0.093MPa真空度条件下蒸发,采用并流加料方式,温度相对较低,蒸发速度快,蒸发耗能低。热源采用废蒸汽加热,经过蒸发结晶水回收率可达80%。

[0032] 如上所述三效蒸发器的浓水在60℃条件下进一步蒸发结晶,提纯NaCl。

[0033] 本发明所述水处理工艺与现有工艺的实质性区别在于:针对现有水处理技术对煤化工生化尾水的难处理问题,采用本发明所述处理工艺进行处理不仅能同时去除生化尾水中的悬浮物、油、COD和盐类,还解决了树脂脱附液和浓盐水难处理的问题,最大限度的回收了水资源,真正实现零排放。

[0034] 本发明所述煤化工生化尾水深度处理的零排放工艺的优势主要在于:

[0035] 1. 本发明针对煤化工生化尾水含悬浮物、油类、盐类和有机物等多种污染物且色度高、浊度大的特点,先采用斜板沉降、多介质过滤和超滤去除其中的悬浮物和油类,通过大孔树脂吸附,将出水COD降至30mg/L以下,保证了后续处理单元出水COD指标,在采用纳滤去除废水中的硬度等多价离子和部分有机物的基础上,通过反渗透技术浓缩后,浓水再次通过纳滤去除其中硬度等多价离子和有机物,保证了后续结晶出高品质的NaCl,并降低了后续反渗透和膜蒸馏过程的膜污染,两次纳滤的浓水都进入软化澄清池,沉淀主要是碳酸钙和碳酸镁,膜蒸馏和蒸发结晶深度浓缩处理纳滤出水,所得盐类是高品质NaCl工业盐,最大限度的回收了水资源,同时还副产碳酸钙、碳酸镁和氯化钠,实现了高浓废水的深度处理和零排放。

[0036] 2. 本发明充分利用纳滤有效去除了生化尾水中的硬度和部分有机物,降低了后续反渗透和膜蒸馏过程的膜污染,不仅降低了运行成本,而且提高了反渗透和膜蒸馏系统的回收率,延长了膜组件稳定运行时间、清洗周期和使用寿命。

[0037] 3. 本发明中的膜蒸馏过程外压很小,成本低,设备简单,容易操作,而且由于膜的疏水性,原则上只允许水蒸气通过,因此本发明工艺所得膜蒸馏产水纯度很高,完全达到脱盐水标准。

[0038] 4. 本发明所述工艺不仅产生大量纯度较高的产水满足回用,而且副产碳酸钙、碳酸镁和高品质工业NaCl盐,实现资源的高效利用,创造了经济效益,降低了生产成本。

[0039] 5. 采用本发明的处理工艺,不仅可以获得大量满足回用需求的产水,同时也解决了煤化工生化尾水的难处理的问题,在最大限度回收利用水资源的同时,基本实现零排放,具有重要的环境效益和社会效益。

[0040] 6. 本发明的处理工艺有效整合了各种处理工艺的技术优势并优化了生化尾水深度处理与回用的工艺流程。本发明的方法相对于生化尾水直接进行化学氧化而言,不仅运行费用低,同时副产物多,而且最大限度回收了水资源,实现了零排放。

附图说明

[0041] 图1为本发明的工艺流程图

具体实施方式

[0042] 以下结合附图和实施例对本发明具体说明。

[0043] 实施例1

[0044] (1) 斜板沉降

[0045] 生化尾水的主要水质特征为:pH7.26,COD:100mg/L,TDS:1000mg/L,总硬度:150mg/L,悬浮物160mg/L,色度50倍,浊度:10NTU。进入斜板沉降池并投加PAC混凝剂和NaClO杀菌剂,混凝剂投加量为20ppm,杀菌剂为2ppm,斜板沉降池水力停留时间为2h。经过斜板沉降后,悬浮物去除率为20%,COD去除率10%,浊度降低20%,斜板沉降池出水进入多介质过滤器。

[0046] (2) 多介质过滤

[0047] 多介质过滤器操作压力为0.2MPa,多介质填料分上中下层,上层为核壳,相对密度1.1,粒度为1.5mm;中层为无烟煤,相对密度1.4,粒度为1.2mm,下层为石英砂,相对密度2.60,粒度为1.0mm;经过多介质过滤后悬浮物去除率为75%,COD去除率5%,浊度降低75%,油含量去除率95%。

[0048] (3) 超滤

[0049] 超滤膜采用GE公司生产的膜孔径为0.05 μ m的PVDF膜,进水压力0.05MPa,产水率85%,超滤浓水返回生化系统,产水中已经检测不到浊度和悬浮物,COD降低3%。

[0050] (4) 树脂吸附

[0051] 超滤产水加入1ppm的亚硫酸氢钠并加压后进入树脂吸附塔处理,自上而下流过树脂颗粒床层,树脂选用南京大学开发的特种大孔吸附树脂NKA-II,操作压力0.2MPa,树脂填充比70%,经处理后COD=18.5mg/L,基本无色度,当总处理水量达到树脂填料体积的800倍时,进行脱附再生,此时树脂吸附量为50kg COD/m³树脂。

[0052] 树脂吸附罐吸附饱和后脱附的具体步骤和条件为:先将温度为60 $^{\circ}$ C,质量分数4%的NaOH溶液,总溶液量为树脂体积的1倍,以每小时为树脂体积1倍的流量自上而下通过树脂进行碱洗;然后将树脂体积2倍的、温度为60 $^{\circ}$ C的自来水以每小时为树脂体积2倍的流量自上而下通过树脂进行水洗;然后用常温浓度为1wt% HCl或HNO₃溶液酸洗,酸溶液使用量为树脂体积的1倍,将酸溶液浸泡树脂0.5h后排出;最后通过常温的自来水进行水洗,需水

总量为树脂体积的1倍,水洗流量为每小时为树脂体积的2倍,完成整个脱附过程。将整个脱附过程产生的脱附液收集后测得高浓脱附液COD指标达4500mg/L,脱附液进入陶瓷膜纳滤膜组进行增稠。

[0053] 采用江苏久吾公司的陶瓷膜纳滤处理脱附液,进口压力0.2MPa,膜通量 $15\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,浓缩后的脱附液COD 32000mg/L,掺入煤中焚烧,产水COD仅有80mg/L,且碱性很强,可作为树脂脱附剂。

[0054] (5) 第一次纳滤

[0055] 树脂吸附塔出水中除含有少量有机物外,还有大量盐类,经过纳滤1去除其中的多价离子和COD,膜组件选用GE公司生产的聚酰胺卷式膜组件,进料液侧操作压力0.5MPa;膜通量保持在 $15\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,水回收率95%。纳滤1的浓水进入软化澄清池,加碳酸钠沉淀,其中碳酸钠的投加量为硬度离子:碳酸钠的摩尔比为1:1.1,软化澄清池上清液并入生化尾水再处理。

[0056] (6) 反渗透

[0057] 纳滤1产水加入4ppm聚丙烯酸钠阻垢剂后进入GE公司生产的反渗透装置,反渗透膜运行压力为0.8MPa,膜通量为 $14\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,水回收率为70%;产生的淡水回用于锅炉用水,浓水送纳滤单元处理。

[0058] (7) 第二次纳滤

[0059] 反渗透浓水含有大量多价离子,不利于后续结晶,因此用纳滤2脱除其中的硬度离子和多价离子。纳滤膜组件选用GE公司生产的聚酰胺卷式膜组件,进料液侧操作压力0.5MPa,膜通量保持在 $10\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$;水回收率95%。产水进膜蒸馏,浓水进入软化澄清池,加碳酸钠沉淀后的上清液并入生化尾水再处理。

[0060] (8) 膜蒸馏

[0061] 膜蒸馏组件采用CSM公司生产的聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维疏水膜组件,膜孔径为 $0.2\mu\text{m}$,膜蒸馏形式为内压式真空膜蒸馏。操作条件为:进料侧压力0.2MPa,pH 7.04,经加热至温度 70°C ,进料液侧膜面流速 $1.5\text{m}/\text{s}$,渗透液侧真空度-0.095MPa;在上述操作条件下,膜蒸馏膜通量保持在 $5\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,水回收率85%。

[0062] (9) 蒸发结晶

[0063] 膜蒸馏浓水进行蒸发结晶处理,技术采用GE公司的并流三效蒸发技术,在-0.093MPa真空度条件下蒸发,采用并流加料方式,蒸发热源采用废蒸汽加热,浓水在 60°C 条件下进一步蒸发结晶,得到NaCl晶体,水回收率85%,蒸发结晶产水可用作锅炉补水,所得盐类晶体是纯度较高的NaCl,可以送去食盐精制工厂进一步精制。

[0064] 实施例2

[0065] (1) 斜板沉降

[0066] 生化尾水的主要水质特征为:pH7.54,COD:200mg/L,TDS:2000mg/L,总硬度:200mg/L,悬浮物250mg/L,色度55倍,浊度:20.5NTU。进入斜板沉降池并投加聚合硫酸铁(PFS)混凝剂和液氯杀菌剂,混凝剂投加量为40ppm,杀菌剂为3ppm,斜板沉降池水力停留时间为3h。经过斜板沉降后,悬浮物去除率为22%,COD去除率12%,浊度降低22%,斜板沉降池出水进入多介质过滤器。

[0067] (2) 多介质过滤

[0068] 多介质过滤器操作压力为0.4MPa,多介质填料分上中下层,上层为核壳,相对密度1.1,粒度为1.5mm;中层为无烟煤,相对密度1.4,粒度为1.2mm,下层为石英砂,相对密度2.60,粒度为1.0mm;经过多介质过滤后悬浮物去除率为75%,COD去除率5%,浊度降低75%,油含量去除率95%。

[0069] (3) 超滤

[0070] 超滤膜采用陶氏公司生产的膜孔径为0.05 μ m的PVDF膜,进水压力0.08MPa,产水率85%,超滤浓水返回生化系统,产水中已经检测不到浊度和悬浮物,COD降低3%。

[0071] (4) 树脂吸附

[0072] 超滤产水加入2ppm的亚硫酸氢钠并加压后进入树脂吸附罐处理,自上而下流过树脂颗粒床层,树脂选用南京大学开发的特种大孔吸附树脂NKA-II,操作压力0.4MPa,树脂填充比70%,经处理后COD=22.3mg/L,基本无色度,当总处理水量达到树脂填料体积的500倍时,进行脱附再生,此时树脂吸附量为52kg COD/m³树脂。

[0073] 吸附饱和后的树脂,首先通过温度为60 $^{\circ}$ C、质量浓度5%的氢氧化钠溶液循环总溶液量为树脂体积的2倍,以每小时为树脂体积2倍的流量自上而下通过树脂进行碱洗;然后将树脂体积2倍的、温度为60 $^{\circ}$ C的自来水以每小时为树脂体积2倍的流量自上而下通过树脂进行水洗;然后用常温浓度为1.5wt% HCl或HNO₃溶液酸洗,酸溶液使用量为树脂体积的1.5倍,将酸溶液浸泡树脂1h后排出;最后通过常温的自来水进行水洗,需水总量为树脂体积的2倍,水洗流量为每小时为树脂体积的2倍,完成整个脱附过程,使树脂得到再生。高浓脱附液COD指标达5000mg/L,进入陶瓷膜纳滤膜组进行增稠。

[0074] 采用江苏久吾公司生产的陶瓷膜纳滤处理脱附液,进口压力0.3MPa,膜通量20L/m²·h,浓缩后的脱附液COD 35000mg/L,掺入煤中焚烧,产水COD仅有80mg/L,且碱性很强,可作为树脂脱附剂。

[0075] (5) 第一次纳滤

[0076] 树脂出水中除含有少量有机物外,还有大量盐类,经过纳滤去除其中的多价离子和COD,膜组件选用陶氏公司生产的磺化聚醚砜膜组件,进料液侧操作压力0.8MPa;膜通量保持在15L/m²·h,水回收率95%。纳滤浓水进入软化澄清池,加碳酸钠沉淀,其中碳酸钠的投加量为硬度离子:碳酸钠的摩尔比为1:1.1,软化澄清池上清液并入生化尾水再处理。

[0077] (6) 反渗透

[0078] 纳滤1产水加入6ppm氨基三甲叉磷酸四钠阻垢剂后进入GE公司生产的反渗透装置,反渗透膜运行压力为1.0MPa,膜通量为16L/m²·h,回收率为80%;产生的淡水回用于锅炉用水,浓水送纳滤装置处理。

[0079] (7) 第二次纳滤

[0080] 反渗透浓水含有大量多价离子,不利于后续结晶,因此用纳滤脱除其中的硬度离子和多价离子。纳滤膜组件选用GE公司生产的聚酰胺卷式膜组件,进料液侧操作压力0.8MPa,膜通量保持在10L/m²·h;水回收率95%。产水进膜蒸馏,浓水进入软化澄清池,加碳酸钠沉淀后的上清液并入生化尾水再处理。

[0081] (8) 膜蒸馏

[0082] 膜蒸馏组件采用陶氏公司生产的聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维疏水膜组件,膜孔径为0.2 μ m,膜蒸馏形式为内压式真空膜蒸馏。操作条件为:进料液侧纳滤产水pH 7.12,压力

0.25MPa,经加热至温度70℃,进料液侧膜面流速0.9m/s,渗透液侧真空度-0.095MPa;在上述操作条件下,膜蒸馏膜通量保持在 $4\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,水回收率85%。

[0083] (9) 蒸发结晶

[0084] 膜蒸馏浓水进行蒸发结晶处理,技术采用GE公司的并流三效蒸发技术,在-0.093MPa真空度条件下蒸发,采用并流加料方式,蒸发热源采用废蒸汽加热,浓水在60℃条件下进一步蒸发结晶,得到NaCl晶体,水回收率85%,蒸发结晶产水可用作锅炉补水,所得盐类晶体是纯度较高的NaCl,可以送去食盐精制工厂进一步精制。

[0085] 实施例3

[0086] (1) 斜板沉降

[0087] 生化尾水的主要水质特征为:pH7.88,COD:300mg/L,TDS:2000mg/L,总硬度:250mg/L,悬浮物350mg/L,色度60倍,浊度:30.2NTU。进入斜板沉降池并投加投加PAC和PAM混凝剂以及二氧化氯杀菌剂,PAC投加量为100ppm,PAM投加量为1ppm,杀菌剂为5ppm,斜板沉降池水力停留时间为4h。经过斜板沉降后,悬浮物去除率为25%,COD去除率12%,浊度降低25%,斜板沉降池出水进入多介质过滤器。

[0088] (2) 多介质过滤

[0089] 多介质过滤器操作压力为0.6MPa,多介质填料分上中下层,上层为核壳,相对密度1.1,粒度为1.5mm;中层为无烟煤,相对密度1.4,粒度为1.2mm,下层为石英砂,相对密度2.60,粒度为1.0mm;经过多介质过滤后悬浮物去除率为70%,COD去除率5%,浊度降低70%,油含量去除率95%。

[0090] (3) 超滤

[0091] 超滤膜采用GE公司生产的膜孔径为0.05 μm 的PVDF膜,进水压力0.1MPa,产水率85%,超滤浓水返回生化系统,产水中已经检测不到浊度和悬浮物,COD降低3%。

[0092] (4) 树脂吸附

[0093] 超滤产水加入3ppm的亚硫酸氢钠并加压后进入树脂吸附罐处理,自上而下流过树脂颗粒床层,树脂选用南京大学开发的特种大孔吸附树脂NKA-II,操作压力0.5MPa,树脂填充比70%,经处理后COD=28.5mg/L,基本无色度,当总处理水量达到树脂填料体积的400倍时,进行脱附再生,此时树脂吸附量为58kg COD/ m^3 树脂。

[0094] 吸附饱和后的树脂,首先通过温度为60℃、质量浓度6%的氢氧化钠溶液循环总液量为树脂体积的3倍,以每小时为树脂体积3倍的流量自上而下通过树脂进行碱洗;然后将树脂体积2倍的、温度为60℃的自来水以每小时为树脂体积2倍的流量自上而下通过树脂进行水洗;然后用常温浓度为2wt% HCl或HNO₃溶液酸洗,酸溶液使用量为树脂体积的2倍,将酸溶液浸泡树脂1.5h后排出;最后通过常温的自来水进行水洗,需水总量为树脂体积的3倍,水洗流量为每小时为树脂体积的2倍,完成整个脱附过程,使树脂得到再生。高浓脱附液COD指标达5500mg/L,进入陶瓷膜纳滤膜组进行增稠。

[0095] 采用江苏久吾公司生产的陶瓷膜纳滤处理脱附液,进口压力0.4MPa,膜通量 $25\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,浓缩后的脱附液COD 40000mg/L,掺入煤中焚烧,产水COD仅有90mg/L,且碱性很强,可作为树脂脱附剂。

[0096] (5) 第一次纳滤

[0097] 树脂出水中除含有少量有机物外,还有大量盐类,经过纳滤去除其中的多价离子

和COD,膜组件选用GE公司生产的聚酰胺卷式膜组件,进料液侧操作压力1.0MPa;膜通量保持在 $15\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,水回收率95%。纳滤浓水进入软化澄清池,加碳酸钠沉淀,其中碳酸钠的投加量为硬度离子:碳酸钠的摩尔比为1:1.1,软化澄清池上清液并入生化尾水再处理。

[0098] (6) 反渗透

[0099] 纳滤产水加入8ppm丙烯酸-丙烯酸酯-磺酸钠阻垢剂后进入GE公司生产的反渗透装置,反渗透膜运行压力为1.2MPa,膜通量为 $18\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,回收率为90%;产生的淡水回用于锅炉用水,浓水送纳滤装置处理。

[0100] (7) 第二次纳滤

[0101] 反渗透浓水含有大量多价离子,不利于后续结晶,因此用纳滤脱除其中的硬度离子和多价离子。纳滤膜组件选用GE公司生产的聚酰胺卷式膜组件,进料液侧操作压力1.0MPa,膜通量保持在 $10\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$;水回收率95%。产水进膜蒸馏,浓水进入软化澄清池,加碳酸钠沉淀后的软化澄清池上清液并入生化尾水再处理。

[0102] (8) 膜蒸馏

[0103] 膜蒸馏组件采用GE公司生产的聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维疏水膜组件,膜孔径为 $0.2\mu\text{m}$,膜蒸馏形式为内压式真空膜蒸馏。操作条件为:进料液侧压力0.3MPa,纳滤产水pH7.26,经加热至温度 70°C ,进料液侧膜面流速 $1.2\text{m}/\text{s}$,渗透液侧真空度 -0.095MPa ;在上述操作条件下,膜蒸馏膜通量保持在 $3\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,水回收率85%。

[0104] (9) 蒸发结晶

[0105] 膜蒸馏浓水进行蒸发结晶处理,技术采用GE公司的并流三效蒸发技术,在 -0.093MPa 真空度条件下蒸发,采用并流加料方式,蒸发热源采用废蒸汽加热,浓水在 60°C 条件下进一步蒸发结晶,得到NaCl晶体,水回收率85%,蒸发结晶产水可用作锅炉补水,所得盐类晶体是纯度较高的NaCl,可以送去食盐精制工厂进一步精制。

[0106] 以上所述仅为本发明的较佳可行实施例,并非因此局限本发明的专利范围,故凡是运用本发明说明书及附图内容所作的等效变化,均包含于本发明的保护范围。

[0107] 本说明书中未作详细描述的内容属于本领域专业技术人员公知的现有技术。

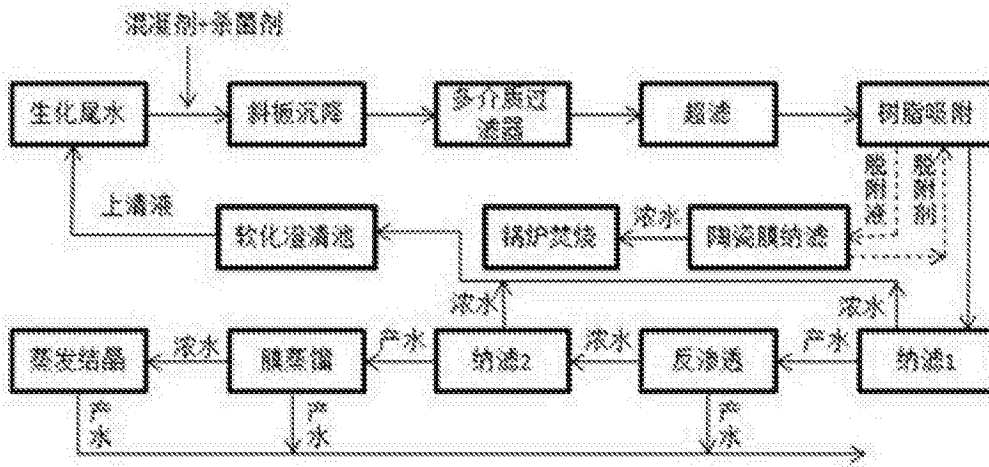


图1