



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109775939 A
(43)申请公布日 2019.05.21

(21)申请号 201910208369.4

(22)申请日 2019.03.19

(71)申请人 中海油山西能源投资有限责任公司
地址 037000 山西省大同市开发区

(72)发明人 张志东 张文博 刘彦强 李耀武
刘侃 许贵彦 安文忠 李耀智
乔英存 贾兴国 王浩飞 汤中文
王京立 方长传

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋

(51)Int.Cl.

C02F 9/14(2006.01)

C02F 101/30(2006.01)

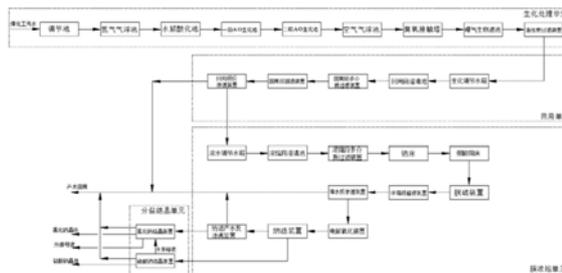
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

一种煤化工污水零排放和分盐结晶系统及方法

(57)摘要

本发明提供了一种煤化工污水零排放和分盐结晶系统及方法,所述系统包括顺次连接的生化处理单元、回用单元、膜浓缩单元和分盐结晶单元;所述膜浓缩单元包括顺次连接的预浓缩装置、纳滤装置和纳滤产水反渗透装置;所述的分盐结晶单元包括硫酸钠结晶装置和氯化钠结晶装置,所述的硫酸钠结晶装置连接所述纳滤装置的浓水出口,所述的氯化钠结晶装置连接所述纳滤产水反渗透装置的浓水出口。本发明将污水处理系统与分盐结晶单元进行有机结合,在确保各单元装置进出水水质满足工艺系统运行要求的基础上,也满足了结晶分盐对于水质的要求,从而得到了纯度较高的硫酸钠晶体和氯化钠晶体。



1. 一种煤化工污水零排放处理和分盐结晶系统,其特征在于,所述系统包括顺次连接的生化处理单元、回用单元、膜浓缩单元和分盐结晶单元;

所述膜浓缩单元包括顺次连接的预浓缩装置、纳滤装置和纳滤产水反渗透装置;

所述的分盐结晶单元包括硫酸钠结晶装置和氯化钠结晶装置,所述的硫酸钠结晶装置连接所述纳滤装置的浓水出口,所述的氯化钠结晶装置连接所述纳滤产水反渗透装置的浓水出口。

2. 根据权利要求1所述的系统,其特征在于,所述的硫酸钠结晶装置包括顺次连接的热法结晶器和冷冻结晶器;

所述的热法结晶器设置有进料口、固体出料口、液体出料口和回料口;

所述的冷冻结晶器设置有进料口、母液出料口和固体出料口;

所述热法结晶器的进料口连接所述纳滤装置的浓水出口,所述热法结晶器的液体出料口连接所述冷冻结晶器的进料口,所述冷冻结晶器的固体出料口连接所述热法结晶器的回料口。

3. 根据权利要求1或2所述的系统,其特征在于,所述氯化钠结晶装置包括强制循环蒸发结晶器;

所述的强制循环蒸发结晶器设置有出料口和液体进料口,所述液体进料口连接所述纳滤产水反渗透装置的浓水出口;

优选地,所述的强制循环蒸发结晶器还设置有母液进料口,所述母液进料口连接所述冷冻结晶器的母液出料口。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的系统,其特征在于,所述生化处理单元用于对煤化工污水进行生化处理以除去其中的有机物、COD和氨氮;

优选地,所述的生化处理单元包括顺次连接的调节池、氮气气浮池、水解酸化池、一级A/O生化池、二级A/O生化池、空气气浮池、臭氧接触塔、曝气生物滤池和活性炭过滤装置。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的系统,其特征在于,所述回用单元用于浓缩所述生化处理单元处理后的化工废水,并回收其中的淡水;

优选地,所述的回用单元包括顺次连接的生化调节水箱、回用段澄清池、回用段多介质过滤装置、回用段超滤装置和回用段反渗透装置。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的系统,其特征在于,所述膜浓缩单元用于对回用单元产生的浓水进行膜浓缩处理并分离得到氯化钠原液和硫酸钠原液;

优选地,所述膜浓缩单元包括顺次连接的预浓缩装置、纳滤装置和纳滤产水反渗透装置;

优选地,所述预浓缩装置包括顺次连接的浓水调节水箱、浓缩段澄清池、浓缩段多介质过滤装置、钠床、弱酸阳床、脱碳装置、浓缩段超滤装置、海水反渗透装置和电解氧化装置。

7. 一种煤化工污水零排放和分盐结晶方法,其特征在于,所述方法在权利要求1-6任一项所述的系统中进行,所述方法包括:

(I) 煤化工污水经过生化处理得到生化产水;

(II) 所述生化产水通过回用单元回收其中的淡水,并得到回用段浓水;

(III) 所述回用段浓水进入膜浓缩单元,经过纳滤装置分离得到第一浓水和第一淡水,第一淡水通过纳滤产水反渗透装置分离得到第二浓水和第二淡水;

(IV) 所述第一浓水在硫酸钠结晶装置中采用热法冷冻结晶析出硫酸钠晶体,所述第二浓水在氯化钠结晶装置中采用蒸发结晶析出氯化钠晶体。

8. 根据权利要求7所述的系统,其特征在于,所述的煤化工污水中 COD_{Cr} 为3371~3597mg/L,氨氮含量为189~212mg/L,总酚含量为659~730mg/L;

优选地,进入所述纳滤装置的浓水中 $\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 650\text{mg/L}$,氯离子含量 $\leq 18000\text{mg/L}$,硫酸盐含量 $\leq 2500\text{mg/L}$ 。

9. 根据权利要求7或8所述的方法,其特征在于,所述的热法冷冻结晶包括:

第一浓水进入热法结晶器,采用热法结晶析出其中的硫酸钠晶体,产生的热法母液进入冷冻结晶器,在冷冻结晶器中析出芒硝,芒硝回流至热法结晶器中用于调节料液盐硝比并保证硫酸钠纯度,冷冻结晶器产生的冷冻母液定期排放;

优选地,所述的冷冻母液通入所述的氯化钠结晶装置中进一步回收其中的氯化钠。

10. 根据权利要求7-9任一项所述的方法,其特征在于,所述硫酸钠晶体中硫酸钠含量 $\geq 97.0\%$,水分含量 $\leq 1.0\%$,氯化物含量 $\leq 0.9\%$,钙镁离子含量 $\leq 0.4\%$;

所述氯化钠晶体中氯化钠含量 $\geq 92\%$,水分含量 $\leq 6.0\%$,硫酸根离子含量 $\leq 1.0\%$,钙镁离子含量 $\leq 0.6\%$ 。

一种煤化工污水零排放和分盐结晶系统及方法

技术领域

[0001] 本发明属于污水处理领域,涉及一种污水处理系统和方法,尤其涉及一种一种煤化工污水零排放和分盐结晶系统及方法。

背景技术

[0002] 在现代煤气化工艺中,煤气化废水是处理难度最大的废水之一,该类废水经酚氨回收后,仍具有含油、高氨氮、高酚、高COD、污染成分复杂、可生化性差、生物毒性较大等特点。

[0003] CN103382072A提供了一种煤气化废水的处理方法,该处理方法包括将待处理的煤气化废水依次进行预处理和生化处理,其中,该处理方法还包括将生化处理后的煤气化废水进行深度处理,所述深度处理的方法包括先将生化处理后的煤气化废水与臭氧接触,并将接触后的废水进行进一步的好氧生物处理。

[0004] CN101503267B提供了一种煤化工废水处理方法,涉及一种化工废水处理方法。针对现有的煤化工废水处理工艺存在出水水质差、运行成本高的问题。该发明先将待处理煤化工废水进行预处理,之后经过水解酸化处理、外循环厌氧处理、厌氧沉降处理、调节水解酸化处理、接触氧化处理、沉淀处理、A/O处理、沉淀处理、脱氨处理、混凝沉淀处理和曝气生物滤池处理。

[0005] 在已投产运行的煤气化废水零排放处理工程实践中,气化废水的生化处理、回用处理、膜浓缩工艺已较为成熟、稳定,但末端的蒸发结晶产物基本只能做到杂盐,难以获得工业级的结晶分盐,且在运行过程中存在较多的问题。因此,亟需对现有的污水处理系统进行改进以解决上述技术问题。

发明内容

[0006] 针对现有技术存在的不足,本发明的目的在于提供一种煤化工污水零排放和分盐结晶系统及方法,本发明将污水处理系统与分盐结晶单元进行有机结合,在满足出水水质要求的基础上,实现了稳定高效的分盐结晶。

[0007] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0008] 第一方面,本发明提供了一种煤化工污水处理系统,所述系统包括顺次连接的生化处理单元、回用单元、膜浓缩单元和分盐结晶单元。

[0009] 所述膜浓缩单元包括顺次连接的预浓缩装置、纳滤装置和纳滤产水反渗透装置。

[0010] 所述的分盐结晶单元包括硫酸钠结晶装置和氯化钠结晶装置,所述的硫酸钠结晶装置连接所述纳滤装置的浓水出口,所述的氯化钠结晶装置连接所述纳滤产水反渗透装置的浓水出口。

[0011] 本发明将污水处理系统与分盐结晶单元进行了有机的结合,在满足出水水质要求的基础上,实现了稳定高效的分盐结晶。

[0012] 目前,常见的典型污水,例如:生活污水中COD含量为250~1000mg/L,悬浮物含量

为200~350mg/L,总氮含量为20~85mg/L,总磷含量为4~15mg/L;含盐含油污水中COD≤800mg/L,氨氮含量≤80mg/L,石油类≤500mg/L。

[0013] 与上述例举的典型污水水质指标相比,煤化工污水中COD、氨氮和酚的含量更高,处理难度更高且生物毒性更大,因此,对于其中的污水处理系统而言,本发明针对水质状况较差的煤化工污水,从全流程角度对现有的污水处理系统中的各单元进行调整,并妥善处理好各类污染影响因子,使上下游单元之间的衔接更为紧密;对于其中的分盐结晶单元,本发明将全流程的污水处理系统与分盐结晶单元进行了整合,在确保各单元装置进出水水质满足工艺系统运行要求的基础上,也满足了结晶分盐操作对进水水质的要求,从而得到了纯度较高的硫酸钠晶体和氯化钠晶体。

[0014] 作为本发明优选的技术方案,所述的硫酸钠结晶装置包括顺次连接的热法结晶器和冷冻结晶器。

[0015] 所述的热法结晶器设置有进料口、固体出料口、液体出料口和回料口。

[0016] 所述的冷冻结晶器设置有进料口、母液出料口和固体出料口。

[0017] 所述热法结晶器的进料口连接所述纳滤装置的浓水出口,所述热法结晶器的液体出料口连接所述冷冻结晶器的进料口,所述冷冻结晶器的固体出料口连接所述热法结晶器的回料口。

[0018] 作为本发明优选的技术方案,所述氯化钠结晶装置包括强制循环蒸发结晶器。

[0019] 所述的强制循环蒸发结晶器设置有出料口和液体进料口,所述液体进料口连接所述纳滤产水反渗透装置的浓水出口。

[0020] 优选地,所述的强制循环蒸发结晶器还设置有母液进料口,所述母液进料口连接所述冷冻结晶器的母液出料口。

[0021] 作为本发明优选的技术方案,所述生化处理单元用于对煤化工污水进行生化处理以除去其中的有机物、COD和氨氮。

[0022] 优选地,所述的生化处理单元包括顺次连接的调节池、氮气气浮池、水解酸化池、一级A/O生化池、二级A/O生化池、空气气浮池、臭氧接触塔、曝气生物滤池和活性炭过滤装置。

[0023] 煤化工污水在本发明提供的生化处理单元中依次经过如下工艺路线:

[0024] (1) 上游来的煤化工废水,进入调节池进行匀质与配水;

[0025] (2) 经氮气气浮池除去污水中的浮油和悬浮物;

[0026] (3) 氮气气浮处理后的污水,经提升泵,由池底的布水管进入水解酸化池,在厌氧条件下,利用水解酸化细菌,将水中的大分子有机物开环、断链,以提高污水的可生化性。水池布置填料,出水设置沉淀池。水解酸化细菌接种已有废水处理厂活性污泥,通过控制温度、pH和食微比等条件,培养细菌的水解酸化能力;

[0027] (4) 水解酸化出水进入一、二级A/O系统,依次通过缺氧池、好氧池、沉淀池。充分利用细菌的反硝化、硝化作用,去除污水中的有机物、氨氮,一、二级A/O生化池,根据实际运行状况,设置适合的混合液回流、污泥回流;

[0028] (5) 污水经一级A/O生化池和二级A/O生化池处理后,泵入空气气浮池,进一步去除其中的悬浮物和胶体;

[0029] (6) 空气气浮出水进入臭氧接触塔,在催化剂的作用下,利用臭氧的强氧化性,改

性污水中剩余的难降解有机物,提高污水的可生化性;

[0030] (7) 污水经臭氧处理后,消解、去除过量臭氧,泵入曝气生物滤池,去除残余的COD和氨氮;

[0031] (8) 曝气生物滤池处理后的污水进入活性炭过滤装置,进一步去除COD和悬浮物等,之后进入回用单元。

[0032] 作为本发明优选的技术方案,所述回用单元用于浓缩所述生化处理单元处理后的化工废水,并回收其中的淡水。

[0033] 优选地,所述的回用单元包括顺次连接的生化调节水箱、回用段澄清池、回用段多介质过滤装置、回用段超滤装置和回用段反渗透装置。

[0034] 经过生化处理后的污水在本发明提供的回用单元中依次经过如下工艺路线:

[0035] (1) 来自生化处理后的污水,泵入回用段澄清池,依次加入氢氧化钠、氧化镁、聚合硫酸铁和聚丙烯酰胺,澄清沉淀,上层清液用盐酸中和后去清水箱;

[0036] (2) 经回用段澄清池处理后的污水,进入装有石英砂和木炭的回用段多介质过滤装置进行初步过滤。

[0037] (3) 初步过滤后的污水用泵打入回用段超滤装置进行深度过滤;

[0038] (4) 超滤产水泵入保安过滤器,由高压泵加压后通入回用段反渗透装置进行脱盐处理,反渗透排出的浓水进入膜浓缩单元。

[0039] 作为本发明优选的技术方案,所述膜浓缩单元用于对回用单元产生的浓水进行膜浓缩处理并分离得到氯化钠原液和硫酸钠原液,为后续的蒸发结晶提供条件。

[0040] 优选地,所述膜浓缩单元包括顺次连接的预浓缩装置、纳滤装置和纳滤产水反渗透装置。

[0041] 优选地,所述预浓缩装置包括顺次连接的浓水调节水箱、浓缩段澄清池、浓缩段多介质过滤装置、钠床、弱酸阳床、脱碳装置、浓缩段超滤装置、海水反渗透装置和电解氧化装置。

[0042] 经过回用单元产生的浓水在本发明提供的膜浓缩单元中依次经过如下工艺路线:

[0043] (1) 浓水调节水箱出水进入浓缩段澄清池,依次加入氢氧化钠、氧化镁、聚合氯化铝和聚丙烯酰胺,澄清沉淀,除去钙镁硬度、硅和悬浮物,上层清液用盐酸中和后去清水箱;

[0044] (2) 经浓缩段澄清池处理后的废水,进入装有石英砂和木炭的浓缩段多介质过滤装置进行初步过滤,过滤后的废水依次进入钠床、弱酸阳床和脱碳装置,进一步降低悬浮物、硬度、硅,并去除水中的碱度,处理后的废水进入中间水箱;

[0045] (3) 中间水箱中的水用泵打入浓缩段超滤装置进行深度过滤;

[0046] (4) 超滤产水泵入保安过滤器,由高压泵加压后进入海水反渗透装置进行脱盐处理,海水反渗透采用浓水大流量循环,保证反渗透的回收率在66%以上,淡水收集至产水箱,排出的浓水由电解氧化装置收集,电解氧化装置可以进一步降低海水反渗透浓水的COD、氨氮和色度;

[0047] (5) 电解氧化后的废水经泵纳滤装置,纳滤装置采用浓水循环,保证纳滤的回收率>80%,纳滤分离得到第一浓水和第一淡水,其中第一浓水进入硫酸钠结晶装置中;电解氧化装置可以放在纳滤装置之前也可以放在纳滤第一浓水(硫酸钠原液或浓水)出口,优先放在纳滤第一浓水(硫酸钠原液或浓水)出口;

[0048] (6) 纳滤分离得到的第一淡水经提升泵送入保安过滤器,由纳滤产水高压泵加压后进入纳滤产水反渗透装置进一步除盐,反渗透采用浓水循环,回收率达到75%,经反渗透除盐后分离得到第二浓水,第二浓水进入氯化钠结晶装置。

[0049] 第二方面,本发明提供了一种煤化工污水处理方法,所述方法在第一方面所述的系统中进行,所述方法包括:

[0050] (I) 煤化工污水经过生化处理得到生化产水;

[0051] (II) 所述生化产水通过回用单元回收其中的淡水,并得到回用段浓水;

[0052] (III) 所述回用段浓水进入膜浓缩单元,经过纳滤装置分离得到第一浓水和第一淡水,第一淡水通过纳滤产水反渗透装置分离得到第二浓水和第二淡水;

[0053] (IV) 所述第一浓水在硫酸钠结晶装置中采用热法冷冻结晶析出硫酸钠晶体,所述第二浓水在氯化钠结晶装置中采用蒸发结晶析出氯化钠晶体。

[0054] 作为本发明优选的技术方案,所述的煤化工污水中 COD_{Cr} 为3371~3597mg/L,例如可以是3400mg/L、3420mg/L、3440mg/L、3460mg/L、3480mg/L、3500mg/L、3520mg/L、3540mg/L、3560mg/L或3580mg/L;氨氮含量为189~212mg/L,例如可以是190mg/L、192mg/L、194mg/L、196mg/L、198mg/L、200mg/L、202mg/L、204mg/L、206mg/L、208mg/L或210mg/L;总酚含量为659~730mg/L,例如可以是660mg/L、670mg/L、680mg/L、690mg/L、700mg/L、710mg/L或720mg/L。

[0055] 本领域技术人员需要了解的是,上述所列数值为煤化工污水的平均水质指标,在所述系统的实际运行过程中,COD、氨氮、总酚波动较大,比如 COD_{Cr} 含量,可低至1500mg/L,或高至4500mg/L,但最终的出水指标仍能达到设计要求,这也说明了生化系统具有较强的抗冲击能力。因此,对煤化工污水中各类指标的限定并非本发明实际需要保护的发明点,不同化工厂产生的煤化工污水水质不同,本领域的技术人员需要根据不同的水质对系统的各类操作参数进行调整,而本发明的发明点在于无论煤化工污水中 COD_{Cr} 、氨氮、总酚等污染物指标极高或相对较低,采用本发明提供的处理系统均可以达到出水水质要求。

[0056] 优选地,进入所述纳滤装置的回用段浓水中 $\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 650\text{mg/L}$,例如可以是50mg/L、100mg/L、150mg/L、250mg/L、350mg/L、450mg/L、550mg/L或650mg/L,氯离子含量 $\leq 18000\text{mg/L}$,例如可以是2000mg/L、4000mg/L、6000mg/L、8000mg/L、10000mg/L、12000mg/L、14000mg/L、16000mg/L或18000mg/L,硫酸盐含量 $\leq 2500\text{mg/L}$,例如可以是500mg/L、1000mg/L、1500mg/L、2000mg/L或2500mg/L。

[0057] 作为本发明优选的技术方案,所述的热法冷冻结晶包括:

[0058] 第一浓水进入热法结晶器,采用热法结晶析出其中的硫酸钠晶体,产生的热法母液进入冷冻结晶器,在冷冻结晶器中析出芒硝,芒硝回流至热法结晶器中用于调节料液盐硝比并保证硫酸钠纯度,冷冻结晶器产生的冷冻母液定期排放。

[0059] 优选地,所述的冷冻母液通入所述的氯化钠结晶装置中进一步回收其中的氯化钠。

[0060] 作为本发明优选的技术方案,所述硫酸钠晶体中硫酸钠含量 $\geq 97.0\%$,例如可以是97%、97.5%、98%、98.5%、99%或99.5%;水分含量 $\leq 1.0\%$,例如可以是0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%或0.9%;氯化物含量 $\leq 0.9\%$,例如可以是0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%或0.8%;钙镁离子含量 $\leq 0.4\%$,例如可以是

0.1%、0.2%或0.3%。

[0061] 所述氯化钠晶体中氯化钠含量 $\geq 92\%$ ，例如可以是92.5%、93%、93.5%、94%、94.5%、95%、95.5%、96%、97.5%、98%、98.5%、99%或99.5%；水分含量 $\leq 6.0\%$ ，例如可以是1%、2%、3%、4%、5%或6%；硫酸根离子含量 $\leq 1.0\%$ ，例如可以是0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%或0.9%；钙镁离子含量 $\leq 0.6\%$ ，例如可以是0.1%、0.2%、0.3%、0.4%或0.5%。

[0062] 本发明所述的数值范围不仅包括上述例举的点值，还包括没有例举出的上述数值范围之间的任意的点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0063] 与现有技术相比，本发明的有益效果为：

[0064] 本发明将污水处理系统与分盐结晶单元进行了有机的结合，在满足出水水质要求的基础上，实现了稳定高效的分盐结晶。

[0065] 对污水处理系统而言，本发明针对高COD和高氨氮含量的煤化工污水，从全流程角度对现有的污水处理系统中的各单元进行调整，细化了各单元中的具体处理装置，并妥善处理好各类污染影响因子，使上下游单元之间的衔接更为紧密，从而确保出水水质满足工艺系统运行要求和出水回用要求。

[0066] 对分盐结晶单元而言，本发明将全流程的污水处理系统与分盐结晶单元进行了整合，在确保各单元装置进出水水质满足工艺系统运行要求的基础上，也满足了结晶分盐操作对进水水质的要求，从而得到了纯度较高的硫酸钠晶体和氯化钠晶体。

附图说明

[0067] 图1为本发明一个具体实施方式提供的煤化工污水处理系统的工艺流程图；

[0068] 图2为本发明一个具体实施方式提供的全流程煤化工污水处理系统的工艺流程图；

[0069] 图3为本发明一个具体实施方式提供的热法冷冻结晶工艺路线图。

具体实施方式

[0070] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0071] 在一个具体实施方式中，本发明提供了一种煤化工污水零排放的分盐结晶处理系统，所述系统如图1所示的工艺流程图中包括的顺次连接的生化处理单元、回用单元、膜浓缩单元和分盐结晶单元。

[0072] 所述膜浓缩单元包括顺次连接的预浓缩装置、纳滤装置和纳滤产水反渗透装置。

[0073] 所述的分盐结晶单元包括硫酸钠结晶装置和氯化钠结晶装置，所述的硫酸钠结晶装置连接所述纳滤装置的浓水出口，所述的氯化钠结晶装置连接所述纳滤产水反渗透装置的浓水出口。

[0074] 在另一个具体实施方式中，本发明提供了一种全流程式煤化工污水零排放的分盐结晶处理系统，所述系统如图2所示的工艺流程图中包括的顺次连接的生化处理单元、回用单元、膜浓缩单元和分盐结晶单元。

[0075] 所述膜浓缩单元包括顺次连接的预浓缩装置、纳滤装置和纳滤产水反渗透装置。

[0076] 所述的分盐结晶单元包括硫酸钠结晶装置和氯化钠结晶装置,所述的硫酸钠结晶装置连接所述纳滤装置的浓水出口,所述的氯化钠结晶装置连接所述纳滤产水反渗透装置的浓水出口。所述硫酸钠结晶装置和氯化钠结晶装置产出的淡水均进入回用水池。

[0077] 所述的硫酸钠结晶装置包括顺次连接的热法结晶器和冻结结晶器;其中,热法结晶器设置有进料口、固体出料口、液体出料口和回料口;冻结结晶器设置有进料口、母液出料口和固体出料口。所述热法结晶器的进料口连接所述纳滤装置的浓水出口,所述热法结晶器的液体出料口连接所述冻结结晶器的进料口,所述冻结结晶器的固体出料口连接所述热法结晶器的回料口。

[0078] 所述氯化钠结晶装置包括强制循环蒸发结晶器;强制循环蒸发结晶器设置有出料口和液体进料口,所述液体进料口连接所述纳滤产水反渗透装置的浓水出口;所述的强制循环蒸发结晶器还设置有母液进料口,所述母液进料口连接所述冻结结晶器的母液出料口。

[0079] 所述生化处理单元用于对煤化工污水进行生化处理以除去其中的有机物、COD和氨氮;包括顺次连接的调节池、氮气气浮池、水解酸化池、一级A/O生化池、二级A/O生化池、空气气浮池、臭氧接触塔、曝气生物滤池和活性炭过滤装置。

[0080] 所述回用单元用于回收生化处理单元处理后的化工废水中的淡水;包括顺次连接的生化调节水箱、回用段澄清池、回用段多介质过滤装置、回用段超滤装置和回用段反渗透装置,所述回用段反渗透装置产出的淡水进入回用水池。

[0081] 所述膜浓缩单元用于对回收单元产生的浓水进行膜浓缩处理;包括顺次连接的浓水调节水箱、浓缩段澄清池、浓缩段多介质过滤装置、钠床、弱酸阳床、脱碳装置、浓缩段超滤装置、海水反渗透装置、电解氧化装置、纳滤装置和纳滤产水反渗透装置。所述海水反渗透装置和纳滤产水反渗透装置产出的淡水进入回用水池。

[0082] 应用实施例

[0083] 采用具体实施方式提供的处理系统对高COD、高氨氮和高酚含量的煤化工污水进行处理,所述方法包括:

[0084] (I) 煤化工污水经过生化处理得到生化产水;

[0085] (II) 所述生化产水通过回用单元回收其中的淡水,并得到回用段浓水;

[0086] (III) 所述回用段浓水进入膜浓缩单元,经过纳滤装置分离得到第一浓水和第一淡水,第一淡水通过纳滤产水反渗透装置分离得到第二浓水和第二淡水;

[0087] (IV) 所述第一浓水在硫酸钠结晶装置中采用热法冻结结晶析出硫酸钠晶体,第二浓水在氯化钠结晶装置中采用蒸发结晶析出氯化钠晶体。

[0088] 其中,所述的热法冻结结晶工艺路线如图3所示,包括:

[0089] 第一浓水进入热法结晶器,采用热法结晶析出其中的硫酸钠晶体,产生的热法母液进入冻结结晶器,在冻结结晶器中析出芒硝,芒硝回流至热法结晶器中用于调节料液盐硝比并保证硫酸钠纯度,冻结结晶器产生的冷冻母液定期排放。

[0090] 本发明的目的之一在于,针对水质状况较差的煤化工污水,从全流程角度对现有的污水处理系统中的各单元进行调整,并妥善处理好各类污染影响因子,使上下游单元之间的衔接更为紧密,以获得满足国家标准的出水水质。

[0091] 其中,步骤(I)所述的煤化工污水的水质指标如下:

[0092]

指标	设计值	实测值	
		平均值	波动范围
COD _{Cr} (mg/L)	4500	3465	3371~3597

[0093]

NH ₃ -N (mg/L)	300	205	189~212
总酚 (mg/L)	500	694	659~730
B/C	0.3	0.23	

[0094] 经过各单元处理后的出水水质指标如下：

[0095] (1) 生化处理单元有机物降解情况(日均值)

[0096]

	COD _{cr} (mg/L)		NH ₃ -N (mg/L)		TN (mg/L)		总酚 (mg/L)	
	预期	实际	预期	实际	预期	实际	预期	实际
水解酸化出口	3848	3238	300	206	200	/	350	606
一级 O 池出口	308	354	15	8	50	17.5	35	56
二级 O 池出口	139	307	5	6.9	15	10.6	10	33

[0097] (2) 生化处理单元产水水质

[0098]

项目	单位	保证值
COD _{Cr}	mg/L	≤55
NH ₃ -N	mg/L	≤5
总酚	mg/L	≤5
TN	mg/L	≤15
SS	mg/L	≤10

[0099] (3) 回用段反渗透产水水质

[0100]

项目	单位	保证值
pH (25℃)	无量纲	6-9
浊度	NTU	≤0.5

[0101]

总溶解固体 (TDS)	mg/L	≤200
总硬度 (CaCO ₃ 计)	mg/L	≤10
COD _{Cr}	mg/L	≤5
氯离子	mg/L	≤50
氨氮	mg/L	≤0.5
总有机碳 (TOC)	mg/L	≤2

[0102] (4) 海水反渗透浓水水质

[0103]

	单位	设计值
COD	mg/L	637
总溶解固体 (TDS)	mg/L	36431
Cl ⁻	mg/L	20882
SO ₄ ²⁻	mg/L	1227

[0104] (5) 纳滤浓水 (第一浓水) 水质

[0105]

	单位	设计值
COD	mg/L	1190
总溶解固体 (TDS)	mg/L	43499
Cl ⁻	mg/L	20987
SO ₄ ²⁻	mg/L	5896
硬度	mg/L	138

[0106] (6) 纳滤产水反渗透浓水 (第二浓水) 水质

[0107]

	单位	设计值
COD	mg/L	280

[0108]

总溶解固体 (TDS)	mg/L	69272
Cl ⁻	mg/L	41712
SO ₄ ²⁻	mg/L	113
硬度	mg/L	4

[0109] 通过上述表格数据可以看出,本发明针对高COD、高氨氮含量的煤化工污水具有较为理想高效的净化效果,各单元的出水水质均满足了国家制定的废水综合排放标准DB21/1627-2008(即COD<50mg/L,氨氮<8(10)mg/L,总氮<15mg/L,总磷<0.5mg/L)。

[0110] 本发明的目的之二在于将全流程的污水处理系统与分盐结晶单元进行了整合,在确保各单元装置进出水水质满足工艺系统运行要求的基础上,也满足了结晶分盐操作对进水水质的要求,从而得到了纯度较高的硫酸钠晶体和氯化钠晶体。

[0111] 本应用实施例提供了分盐结晶的产品指标

[0112] 1、氯化钠晶体

[0113]

基本控制项目 (折干基)	单位	保证值	期望值
氯化钠	%	≥92	≥97.5
水	%	≤6.0	≤0.8
水不溶物	%	≤0.4	≤0.2
钙、镁离子	%	≤0.6	≤0.6
硫酸根离子	%	≤1	≤0.9

[0114] 2、硫酸钠晶体

[0115]

基本控制项目	单位	期望值	保证值
硫酸钠 (Na ₂ SO ₄)	%	≥97.0	≥97.0
水分	%	≤1.0	≤1.0
水不溶物	%	≤0.2	≤0.2
钙和镁 (以镁计)	%	≤0.4	≤0.4
氯化物 (以Cl计)	%	≤0.9	≤0.9
铁 (Fe)	%	≤0.040	≤0.040

[0116] 为了实现稳定高效的分盐结晶工艺并得到满足生产需要的硫酸钠晶体和氯化钠

晶体,经过生化处理单元、回用单元和膜浓缩单元得到的浓水应满足 $\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 650\text{mg/L}$,氯离子含量 $\leq 18000\text{mg/L}$,硫酸盐含量 $\leq 2500\text{mg/L}$ 的水质要求。因此本发明对处理系统中的各单元进行了全流程调整,丰富了各单元中设备之间的衔接关系,以得到满足上述要求的回用段浓水。

[0117] 本发明对所述生化处理单元、回用单元和膜浓缩单元中各装置的工艺参数和操作条件不作具体限定,本领域的技术人员可结合专业知识,并根据实际生产需要和工况条件对相关单元的工艺指标进行合理调整,只要可以得到符合上述回用段浓水水质要求的其他工艺指标均可用于本发明提供的煤化工处理系统中。

[0118] 为了得到上述符合要求的回用段浓水,本实施例提供了一组可选的中试工艺指标,所述中试工艺指标如下:

[0119] 一、流量控制

[0120] (1) 生化处理单元进水 $3 \pm 0.2\text{m}^3/\text{h}$ 。

[0121] (2) 回用单元进水 $6 \pm 0.2\text{m}^3/\text{h}$,其中生化出水 $3 \pm 0.1\text{m}^3/\text{h}$,配盐水 $3 \pm 0.1\text{m}^3/\text{h}$ 。

[0122] (3) 膜浓缩单元进水 $3 \pm 0.2\text{m}^3/\text{h}$ 。

[0123] (4) 氯化钠结晶装置和硫酸钠结晶装置各进水 $0.5 \pm 0.1\text{m}^3/\text{h}$ 。

[0124] 二、液位控制

[0125] (1) 生化调节池液位控制在 $1/2 \sim 2/3$ 之间。

[0126] (2) 氮气气浮池和空气气浮池液位控制在保持溢渣口微溢流。

[0127] (3) 各装置液位按自溢流设计液位运行。

[0128] (4) 各加药箱低限按报警控制,高限不高于 $2/3$ 。

[0129] (5) 脱盐车站浓盐水箱配盐时的液位(配盐水箱)在溢流管下沿,不得溢流(每次水箱液位空后加水10立方,再按规定投加氯化钠和硫酸钠)。

[0130] (6) 各装置产水箱液位原则上控制在 $1/2 \sim 2/3$ 之间。

[0131] (7) 废水池保持低液位。

[0132] (8) 回用水池保持低液位,回用水回流至系统(要求生化处理单元排水不得进入回用浓缩回收水池)。

[0133] 三、回流量控制

[0134] (1) 水解酸化池:混合液回流量控制进水总酚小于 500mg/L ;污泥回流量 $1Q$;

[0135] (2) 一级A/O生化池:混合液回流量控制 $2 \sim 3Q$;污泥回流量 $1Q$;

[0136] (3) 二级A/O生化池:混合液回流量控制 $2 \sim 3Q$;污泥回流量 $1Q$;

[0137] (4) 氮气气浮池和空气气浮池:内回流比(溶气水泵流量为进水量 $30 \sim 50\%$);

[0138] (5) 高密:污泥回流量为进水量的 5% 左右。

[0139] 四、膜处理回收率控制

[0140] (1) 回用段反渗透: 50% ;

[0141] (2) 海水反渗透: 50% ;

[0142] (3) 纳滤: 60% (性能考核期间 80%);

[0143] (4) 纳滤产水反渗透: 80% 。

[0144] 五、工艺参数

[0145] 1、一、空气气浮

- [0146] (1) 气水比:一般气体流量为进水量10%;
- [0147] (2) 出水SS:去除率50~80%。
- [0148] 2、一、二级A/O
- [0149] (1) pH值:6.5~8.5;
- [0150] (2) 温度:10~40℃,最佳温度在20~30℃;
- [0151] (3) 一级A/O MLSS:3000-6000mg/L,SV30:15~30%;
- [0152] (4) 二级A/O MLSS:2000-3000mg/L,SV30:15~30%;
- [0153] (5) 二沉池出水:碱度:70mg/L左右,总磷:0.5mg/L左右;
- [0154] (6) 乙酸钠投加保证二级A/O进水C/N:4~8。
- [0155] 3、臭氧氧化:
- [0156] (1) 臭氧发生器空气流量:20m³/h;
- [0157] (2) 臭氧在线分析仪浓度:15mg/L;
- [0158] (3) 臭氧接触塔出水变差或阻力增大时,相应的塔应及时反洗。
- [0159] 4、活性炭过滤装置出水COD低于入口含量;否则反洗。
- [0160] 5、高密
- [0161] (1) 出水浊度:小于5;
- [0162] (2) 浓缩段出水硬度:小于200mg/L。
- [0163] 6、多介质过滤装置出水浊度≤25NTU,否则擦洗。
- [0164] 7、超滤
- [0165] (1) 最高运行压力:0.25Mpa;
- [0166] (2) 清洗给水pH:1.0~12.0;
- [0167] (3) 超滤进气压力:1bar;
- [0168] (4) 出水SDI小于3,或浊度小于1NTU。
- [0169] 8、保安过滤器压差为0.07~0.1Mpa,否则更换。
- [0170] 9、各膜压差比初始值增加15%时,或出水量比初始值减少15%时,需要化学清洗。
- [0171] 10、钠床出水硬度≤10~20mg/L(以碳酸钙计),否则再生。
- [0172] 11、弱酸阳床出水硬度≤5~10mg/L(以碳酸钙计),否则再生。
- [0173] 对比例
- [0174] CN106116002A公开了一种提取煤化工高含盐废水中高纯度硫酸钠及氯化钠产品的方法,本对比例采用CN106116002A中公开的方法对本发明所述的煤化工污水进行处理,所述方法包括:
- [0175] (1) 煤化工污水经预处理组装置脱除杂质及预浓缩后,送入纳滤系统;
- [0176] (2) 经纳滤系统处理后,纳滤浓水侧水量约35m³/h,总盐含量约为93000mg/L,盐硝比约为0.14,COD含量约为760mg/L;经电解氧化后,COD含量降至100mg/L左右;进入结晶装置,最终得到产品硫酸钠约2.8t/h;
- [0177] (3) 纳滤产水经反渗透及电渗析装置两级浓缩后,水量约9m³/h,经热法结晶后得到盐含量约0.8t/h。
- [0178] 本对比例与应用实施例提供的煤化工污水处理方法的区别在于,对比例中并未公开预处理中的具体处理装置。

[0179] 对比例在电解氧化后的产水中COD含量降至100mg/L左右,而本申请应用实施例中生化处理单元产水、回用段反渗透产水和纳滤产水反渗透产水中的COD含量均低于对比例中的。因此可以认为,本发明针对水质状况较差的煤化工污水,从全流程角度对现有的污水处理系统中的各单元进行调整,并妥善处理好各类污染影响因子,使上下游单元之间的衔接更为紧密;对于其中的分盐结晶单元,本发明将全流程的污水处理系统与分盐结晶单元进行了整合,在确保各单元装置进出水水质满足工艺系统运行要求的基础上,也满足了结晶分盐操作对进水水质的要求,从而得到了纯度较高的硫酸钠晶体和氯化钠晶体。

[0180] 申请人声明,以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

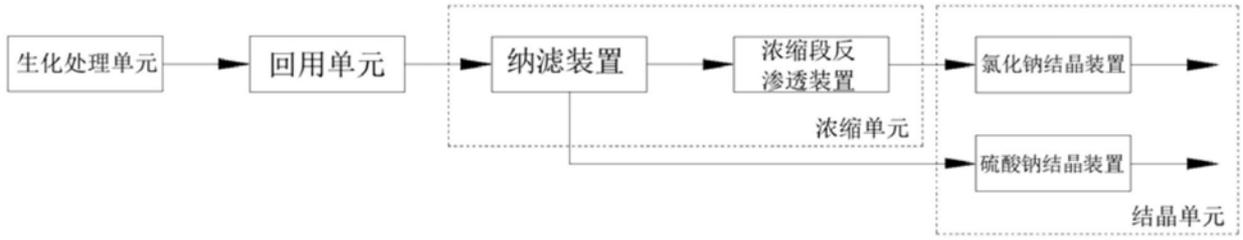


图1

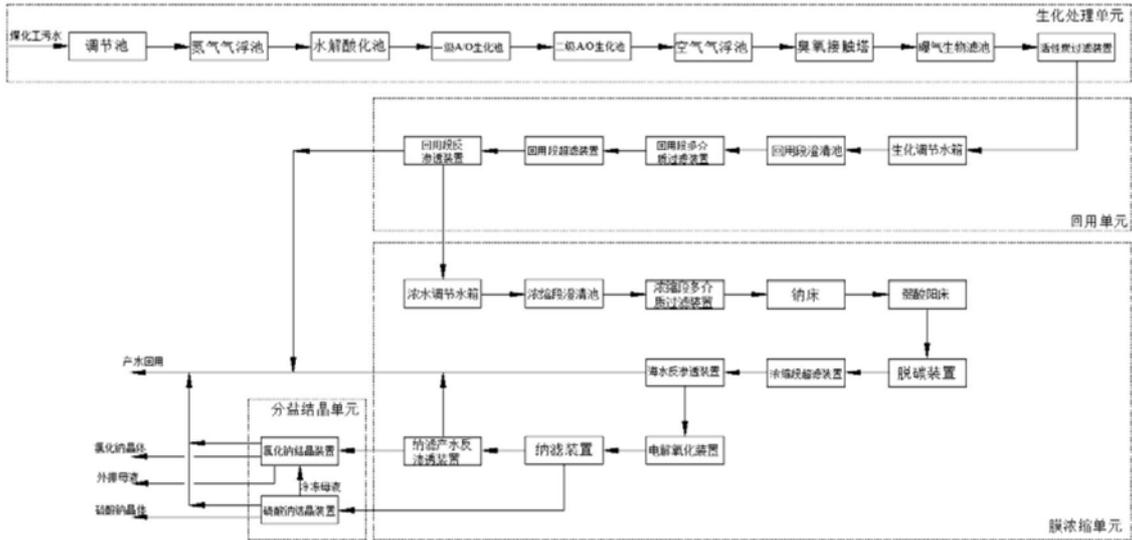


图2

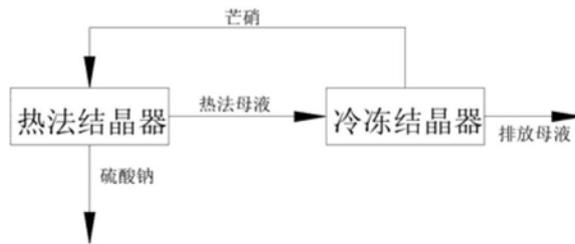


图3