



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108059281 A

(43)申请公布日 2018.05.22

(21)申请号 201711414516.0

(22)申请日 2017.12.25

(71)申请人 南京工业大学

地址 211800 江苏省南京市浦口区浦珠南路30号

(72)发明人 李卫星 刘茂春 邢卫红

(74)专利代理机构 南京瑞弘专利商标事务所
(普通合伙) 32249

代理人 冯慧

(51) Int. Cl.

C02F 9/06(2006.01)

C02F 103/34(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

煤化工废水膜法零排放处理技术

(57)摘要

本发明涉及煤化工废水膜法零排放处理技术,将煤化工废水进行吸附,经吸附后的废水进行吹脱后进入电催化氧化系统,电催化氧化后的废水进入超滤反渗透集成系统,膜过滤后产生的反渗透浓水进入双极膜电渗析系统对废水进一步进行处理,反渗透及电渗析产水送至分质供水系统。本发明采用电催化氧化技术耦合先进的膜法集成技术,不仅提高废水的回收利用率,同时也实现了废水的零排放、资源重复利用,具有工艺先进、效率高和效果稳定可靠的优点。

1. 一种煤化工废水膜法零排放处理技术,其特征在于,包括步骤如下:

- 1) 对煤化工废水进行吸附处理,降低COD值、色度、浊度及吸附油性物质;
- 2) 吸附后的废水进行沉降,沉降后产生的固渣进行后处理,固渣处理产生的固渣废液返回到沉降池沉降,沉降池上清液进入pH调节池;
- 3) 对步骤2)产生的废水进行吹脱处理,降低氨氮值,吹脱后的废水进入pH调节池;
- 4) 对步骤3)产生的废水进行电催化氧化,进一步降低COD值;
- 5) 电催化氧化后的废水依次进入多段超滤反渗透集成系统,去除少量固体悬浮物和降低废水COD值,产水去分质供水系统,浓水进入双极膜电渗析系统;
- 6) 浓水经双极膜电渗析进一步除盐,产生的酸碱进入pH调节系统,产水去分质供水系统。

2. 根据权利要求1所述一种煤化工废水膜法零排放技术,其特征在于,煤化工废水的总溶解固体含量TDS为2000~6000 mg/L,COD为1000~5000 mg/L;经吸附后的浓水的TDS为2000~6000 mg/L,COD为700~4000 mg/L。

3. 根据权利要求1所述的一种煤化工废水膜法零排放处理技术,其特征在于,步骤1)中,吸附剂为活性氧化铝、活性炭、分子筛、活性焦中的一种或任意几种的组合,吸附剂用量为0.5 wt.%~2.5 wt.%,吸附停留时间为30~120分钟。

4. 根据权利要求1所述的一种煤化工废水膜法零排放处理技术,其特征在于,步骤2)中,pH调节值在12~14,采用双极膜电渗析产生的碱液调节pH,额外补充的碱液优选为NaOH。

5. 根据权利要求1所述的一种煤化工废水膜法零排放处理技术,其特征在于,步骤3)中,气液比为200~300,吹脱温度为50℃~80℃,吹脱时间为1 h~2 h;吹脱后pH调节值在7~8,采用双极膜电渗析产生的酸液调节pH,额外补充的酸液优选为H₂SO₄。

6. 根据权利要求1所述的一种煤化工废水膜法零排放处理技术,其特征在于,步骤4)中,电催化氧化反应单元的电流密度为20~100mA/cm²,催化剂为负载锰、锡或铈的金属氧化物的氧化铝粉末,催化剂加入量为反应体系总质量的1 wt.%~5 wt.%,待处理水在反应器中的停留时间为60~200分钟。

7. 根据权利要求1所述的一种煤化工废水膜法零排放处理技术,其特征在于,步骤5)中,多段超滤反渗透集成系统中超滤过程分为两段,第一段截留催化剂,第二段截留污染物,操作压力为0.03~0.4 MPa,超滤膜平均孔径为10~200 nm,经超滤处理后渗透液的COD为60~100 mg/L;多段超滤反渗透集成系统中反渗过程分为低压、中压和高压三段,反渗透系统操作压力为0.5~5 MPa,最终产水TDS为10~200 mg/L,COD为0~20 mg/L。

8. 根据权利要求1所述的一种煤化工废水膜法零排放处理技术,其特征在于,步骤6)中,双极膜电渗析单元操作电压为30~100 V直流电;最终产水TDS为10~50 mg/L,COD为0~20 mg/L。

煤化工废水膜法零排放处理技术

技术领域

[0001] 本发明属于环保水处理技术领域,特别涉及煤化工废水膜法集成技术,在有效处理煤化工废水的同时实现水资源及无机盐的资源化再利用以减少资源浪费并回收成本。

背景技术

[0002] 煤化工废水具有产水量大,污染物浓度较高,不易处理成分较多,包含有毒有害成分的水质特征,属于不易处理的高污染有机废水。煤化工废水若未经处理直接排放,不但污染水资源,对人体和水生生物也将产生毒害作用,一旦被人畜饮用,将危及生命。而且,大量的煤化工废水未经有效利用直接排放会造成水资源的浪费,尤其在一些缺水的地区,既不经济也不合理。因此,研究开发煤化工废水处理及回用技术,不仅促进煤化工产业的发展,减少环境污染,也能使水资源得到充分地利用,有利于实现可持续发展的目标。

[0003] 膜法水技术已被越来越广泛地应用于工业废水处理领域,废水经超滤处理后去除废水中的固体及部分COD,再经反渗透处理后,在得到大部分初级纯水的同时也产生出了大量的高盐度浓水。回用反渗透浓水成为水处理应用的趋势,也是一个迄今难以有效解决的技术难点,通过使用双极膜电渗析处理反渗透浓水可以合理利用废水中的盐分,使废水变废为宝。运用合理的工艺技术处理浓水,进一步提高浓水回收率,将会产生巨大的社会效益和经济效益。

[0004] 目前针对煤化工废水已经有相关技术的报告。中国专利(申请号201410526655.2)公开了一种煤化工零排放工艺及其专用设备,采用包括厌氧、多级A/O、MBR、RO等工艺处理煤化工废水,实现煤化工废水零排放、淡水高倍回收、资源回收利用的目标。中国专利(申请号201310069654.5)公开了一种煤化工废水的集成膜深度处理方法,将生化处理后的煤化工废水进行混凝与活性炭吸附处理,之后废水进入超滤、反渗透、膜蒸馏的集成膜处理系统,提高产水水质实现水资源的再利用及近零排放的目标。中国专利(申请号201410796750.4)公开了一种煤化工企业废水处理及资源化集成处理工艺,工艺中包括预处理、生化处理、深度处理、除臭处理、污泥处理、副产物处理六个处理系统。这些技术都促进了煤化工废水的处理及资源化利用工艺的进步。

发明内容

[0005] 本发明的目的是针对煤化工废水处理过程中污染物含量高、不易处理成分多,有毒有害成分多的水质特点,提出膜法集成技术。通过吸附、吹脱及电催化氧化耦合超滤、反渗透和电渗析的膜法集成组合工艺以提高COD的去除率及处理产水回用率,最终实现煤化工废水零排放。

[0006] 本发明的技术方案提出一整套煤化工废零排放水处理的膜法集成工艺,其具体步骤如下:

- 1) 对煤化工废水进行吸附处理,降低COD值、色度、浊度及吸附油性物质;
- 2) 对吸附后的废水进行沉降,沉降后产生的固渣进行后处理,固渣处理产生的固渣废

液返回到沉降池沉降,沉降池上清液进入pH调节池;

3) 对步骤2)产生的废水进行吹脱处理,降低氨氮值,吹脱后的废水进入pH调节池;

4) 对步骤3)产生的废水进行电催化氧化,进一步降低COD值;

5) 电催化氧化后的废水依次进入多段超滤反渗透集成系统,在超滤系统,去除少量固体悬浮物,超滤截留液返回到沉降池沉降;采用高压泵将超滤产水输送至反渗透系统进行浓缩处理,产水去分质供水系统,浓水进入双极膜电渗析系统;

6) 双极膜电渗析对反渗透浓水进一步除盐,产生的酸碱进入pH调节系统,产水进入分质供水系统。

[0007] 上述的煤化工废水集成处理工艺中,煤化工废水的总溶解固体含量(TDS)为2000~6000 mg/L,COD为1000~5000 mg/L;经吸附后的浓水的TDS为2000~6000 mg/L,COD为700~4000 mg/L。

[0008] 上述的煤化工废水集成处理工艺步骤1)中,吸附剂为硅胶、活性氧化铝、活性炭、分子筛、活性焦中的一种或任意几种的组合,吸附剂用量为0.5 wt.%~2.5 wt.%,吸附停留时间为30~120分钟。

[0009] 上述的煤化工废水集成处理工艺步骤2)中, pH调节值在12~14,采用双极膜电渗析产生的碱液调节pH,额外补充的碱液优选为NaOH。

[0010] 上述的煤化工废水集成处理工艺步骤3)中,气液比为200~300,吹脱温度为50℃~80℃,吹脱时间为1h~2h。吹脱后pH调节值在7~8,采用双极膜电渗析产生的酸液调节pH,额外补充的酸液优选为H₂SO₄。

[0011] 上述的煤化工废水集成处理工艺步骤4)中,采用电催化氧化,电流密度为20~100mA/cm²。优选采用氧化铝粉末负载型金属氧化物催化剂,包括Mn、Sn、Ce的金属氧化物,催化剂加入量为反应体系总质量的1 wt.%~5 wt.%。待处理水在反应器中的停留时间优选60~200分钟。

[0012] 上述的煤化工废水集成处理工艺步骤5)中,多段超滤反渗透集成系统中超滤过程分为两段,第一段截留催化剂,第二段截留污染物,超滤过程操作压力为0.03~0.4 MPa,超滤膜平均孔径为10~200 nm;经超滤处理后渗透液的COD为60~100 mg/L;多段超滤反渗透集成系统中反渗透过程分为低压、中压和高压三段,反渗透系统操作压力为0.5~5 MPa,最终产水TDS为10~200mg/L,COD为0~20 mg/L。

[0013] 上述的煤化工废水集成处理工艺步骤6)中,双极膜电渗析单元操作电压为30~100V直流电,最终产水TDS为10~50 mg/L,COD为0~20 mg/L。

[0014] 有益效果:

本发明提出的膜法集成技术耦合电催化氧化处理中煤化工废水,可以高效去除煤化工废水中难降解处理的COD物质,采用的反渗透等膜技术处理,提高中水回用的水回收率,减少废水排放。同时,采用双极膜电渗析技术对高浓盐水进行产酸碱处理,提高资源重复利用率。

附图说明

[0015] 图1是煤化工废水膜法零排放处理技术工艺流程图。

具体实施方式

[0016] 实施例1

某煤化工企业废水, TDS为2000 mg/L, COD为1000 mg/L, 采用本发明技术工艺进行处理。废水先用0.5 wt.%活性炭吸附, 吸附停留时间30分钟, 吸附后出水TDS为2000 mg/L, COD为700 mg/L, 吸附后废水上清液进入缓冲池, 使用NaOH调节pH为12, 随后进入吹脱单元, 控制气液比为200, 吹脱温度为50℃, 吹脱时间1 h, 吹脱后出水TDS为2100 mg/L, COD为580 mg/L。吹脱后废水上清液进入缓冲池, 使用硫酸调节pH为7, 随后进入电催化氧化单元, 电流密度为20mA/cm², 催化剂为粉末氧化铝负载氧化锰, 催化剂投加量为1 wt.%, 反应停留时间60分钟, 反应后反应出水TDS为2100 mg/L, COD为150 mg/L, 随后进入超滤单元, 第一段超滤过程操作压力为0.03 MPa, 所选用管式陶瓷超滤膜孔径为200 nm; 第二段超滤过程操作压力为0.3MPa, 所选用聚砜超滤膜孔径为10 nm, 膜组件为卷式。超滤产水COD为80 mg/L, 进入反渗透系统, 反渗透包括三段, 一段反渗透选用低压反渗透膜卷式组件, 操作压力0.5 MPa, 二段反渗透优选中压反渗透膜卷式组件, 操作压力1.5 MPa, 三段反渗透优选高压反渗透膜卷式组件, 操作压力5 MPa。一段反渗透浓缩液TDS为4000 mg/L, 二段反渗透浓缩液TDS为8000 mg/L, 三段反渗透浓缩液TDS为12000 mg/L, 最终产水TDS为10 mg/L, COD为0 mg/L。反渗透产水进入回用单元。反渗透浓水进入双极膜电渗析单元操作电压为30 V直流电, 电渗析产酸碱进酸碱存储罐调节pH使用, 电渗析产水TDS为10 mg/L, COD为0 mg/L, 产水进入回用系统。

[0017] 实施例2

某煤化工企业废水, TDS为3000 mg/L, COD为4000 mg/L, 采用本发明技术工艺进行处理。废水先用1 wt.%分子筛吸附, 吸附停留时间60分钟, 吸附后出水TDS为3000 mg/L, COD为3450 mg/L, 吸附后废水上清液进入缓冲池, 使用NaOH调节pH为14, 随后进入吹脱单元, 控制气液比为250, 吹脱温度为60℃, 吹脱时间2h, 吹脱后出水TDS为3300 mg/L, COD为2800 mg/L。吹脱后废水上清液进入缓冲池, 使用硫酸调节pH为8, 随后进入电催化氧化单元, 电流密度为60mA/cm², 催化剂为粉末氧化铝负载氧化锡, 催化剂投加量为3 wt.%, 反应停留时间120分钟, 反应后反应出水TDS为3500 mg/L, COD为200 mg/L, 随后废水进入超滤单元, 第一段超滤过程操作压力为0.03 MPa, 所选用管式陶瓷超滤膜孔径为200 nm, 第二段超滤过程操作压力为0.2 MPa, 所选用聚偏氟乙烯超滤膜孔径为50 nm, 膜组件为中空纤维膜。超滤产水COD为100 mg/L, 进入反渗透系统, 反渗透包括三段, 一段反渗透选用低压反渗透膜卷式组件, 操作压力0.7 MPa, 二段反渗透优选中压反渗透膜卷式组件, 操作压力2.0 MPa, 三段反渗透优选高压反渗透膜卷式组件, 操作压力3.8 MPa。一段反渗透浓缩液TDS为8000 mg/L, 二段反渗透浓缩液TDS为16000 mg/L, 三段反渗透浓缩液TDS为40000 mg/L, 最终产水TDS为100 mg/L, COD为20 mg/L。反渗透产水进入回用单元。反渗透浓水进入电渗析单元, 操作电压为60 V直流电, 电渗析产酸碱进酸碱存储罐调节pH使用, 电渗析产水TDS为50 mg/L, COD为20 mg/L, 产水进入回用系统。

[0018] 实施例3

某煤化工企业废水, TDS为5000 mg/L, COD为2000 mg/L, 采用本发明技术工艺进行处理。废水先用2 wt.%活性氧化铝吸附, 吸附停留时间60分钟, 吸附后出水TDS为5000 mg/L,

COD为1800 mg/L,吸附后废水上清液进入缓冲池,使用NaOH调节pH为13,随后进入吹脱单元,控制气液比为250,吹脱温度为65℃,吹脱时间1.5 h,吹脱后出水TDS为5200 mg/L,COD为1600 mg/L。吹脱后废水上清液进入缓冲池,使用H₂SO₄调节pH为7,随后进入电催化氧化单元,流密度为50mA/cm²,催化剂为粉末氧化铝负载氧化锰氧化铈,催化剂投加量为3 wt.%,反应停留时间120分钟,反应后反应出水TDS为5000 mg/L,COD为150 mg/L,随后废水进入超滤单元,第一段超滤过程操作压力为0.03 MPa,所选用管式陶瓷超滤膜孔径为200 nm,第二段超滤过程操作压力为0.1 MPa,所选用聚氯乙烯超滤膜孔径为100 nm,膜组件为中空纤维膜。超滤产水COD为60 mg/L,进入反渗透系统,反渗透包括三段,一段反渗透选用低压反渗透膜卷式组件,操作压力0.5 MPa,二段反渗透优选中压反渗透膜卷式组件,操作压力1.5 MPa,三段反渗透优选高压反渗透膜卷式组件,操作压力4 MPa。一段反渗透浓缩液TDS为15000 mg/L,二段反渗透浓缩液TDS为40000 mg/L,三段反渗透浓缩液TDS为80000 mg/L,最终产水TDS为100 mg/L,COD为0 mg/L。反渗透产水进入回用单元。反渗透浓水进入电渗析单元,操作电压为70 V直流电,电渗析产酸碱进酸碱存储罐调节pH使用,电渗析电渗析产水TDS为30 mg/L,COD为20 mg/L,产水进入回用系统。

[0019] 实施例4

某煤化工企业废水,TDS为6000 mg/L,COD为5000 mg/L,采用本发明技术工艺进行处理。废水先用2.5 wt.%活性焦吸附,吸附停留时间120分钟,吸附后出水TDS为6000 mg/L,COD为4000 mg/L,吸附后废水上清液进入缓冲池,使用NaOH调节pH为14,随后进入吹脱单元,控制气液比为300,吹脱温度为80℃,吹脱时间2 h,吹脱后出水TDS为6200 mg/L,COD为3500mg/L。吹脱后废水上清液进入缓冲池,使用硫酸调节pH为8,随后进入电催化氧化单元,电流密度为100mA/cm²,催化剂为粉末氧化铝负载氧化锰氧化铈,催化剂投加量为5 wt.%,反应停留时间200分钟,反应后反应出水TDS为6100 mg/L,COD为600 mg/L,随后进入超滤单元,第一段超滤过程操作压力为0.03 MPa,所选用管式陶瓷超滤膜孔径为200 nm;第二段超滤过程操作压力为0.4MPa,所选用聚偏氟乙烯超滤膜孔径为10 nm,膜组件为中空纤维。超滤产水COD为100 mg/L,进入反渗透系统,反渗透包括三段,一段反渗透选用低压反渗透膜卷式组件,操作压力0.5 MPa,二段反渗透优选中压反渗透膜卷式组件,操作压力1.5 MPa,三段反渗透优选高压反渗透膜卷式组件,操作压力5 MPa。一段反渗透浓缩液TDS为10000 mg/L,二段反渗透浓缩液TDS为40000 mg/L,三段反渗透浓缩液TDS为100000 mg/L,最终产水TDS为200 mg/L,COD为20 mg/L。反渗透产水进入回用单元。反渗透浓水进入双极膜电渗析单元操作电压为100 V直流电,电渗析产酸碱进酸碱存储罐调节pH使用,电渗析产水TDS为50 mg/L,COD为20 mg/L,产水进入回用系统。

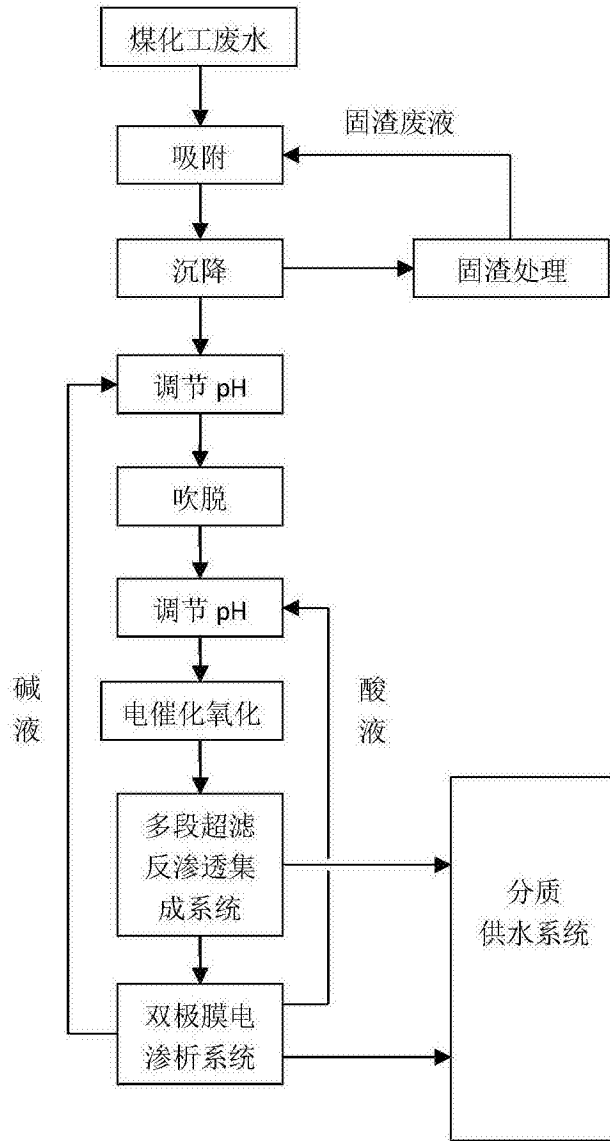


图1