(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104609645 A
(43)申请公布日 2015.05.13

(21)申请号 201410779950.9

(22)申请日 2014.12.17

(71)申请人 武汉钢铁(集团)公司
地址 430080 湖北省武汉市武昌区友谊大道999号

(72)发明人 王丽娜 薛改凤 盛军波 黄建阳 张垒 吴高明 刘璞 王凯军 刘尚超 刘霞

(74)专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102
代理人 段姣姣

(51)Int.Cl.
C02F 9/14(2006.01)

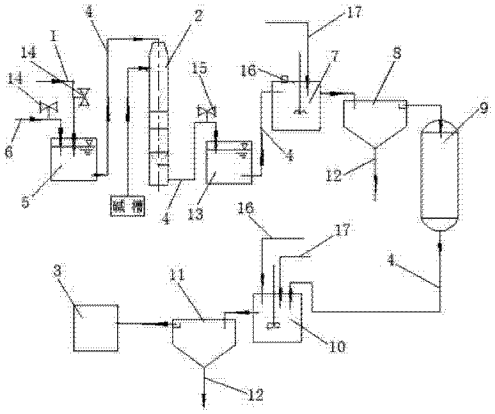
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理方法及装置

(57)摘要

焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理方法：将真空碳酸钾脱硫废液与剩余氨水混合并蒸氨；一次化学反应池初步脱硫脱氰；固液分离；过滤；二次化学反应池再次脱硫脱氰；再次固液分离；焦化生化水处理系统处理；将所沉淀的污泥处理；预处理装置，包括真空碳酸钾脱硫废液进管、蒸氨塔、焦化生化水处理系统，其在蒸氨塔与真空碳酸钾脱硫废液进管之间连接混合池，在混合池上连接剩余氨水进管；在蒸氨塔与焦化生化水处理系统之间依次连接一次化学反应池、沉淀池一、过滤槽、二次化学反应池及沉淀池二；在沉淀池一及沉淀池二底部连接排泥管。本发明经预处理后，废液中的有毒物浓度大幅下降，不会对生化处理系统的微生物有毒害，对环境无污染。



CN 104609645 A

1. 焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理方法，其步骤：

1）将真空碳酸钾脱硫废液与剩余氨水按 5~10：1 在混合池中进行混合，并送至蒸氨塔进行蒸氨；

2）对蒸氨后废液送至一次化学反应池进行初步脱硫脱氰：并在化学反应池的进口处按照 8~10g/L 废液投加硫酸亚铁盐固体，及在一次化学反应池的中间部位按照 3~6mg/L 废液投加浓度为 1‰的聚丙烯酰胺溶液并搅拌均匀；

3）经反应后的废液在沉淀池一中进行固液分离；

4）经沉淀分离后的上清液进入过滤槽，经槽内的粒度为 0.5 ～ 2mm 焦粒过滤介质进行过滤；

5）经过滤后的废液进入二次化学反应池进行再次脱硫脱氰，并按照 1.0~1.5 g/L 废液加入 $Ca(ClO)_2$，及按照 1~3mg/L 废液投加浓度为 1‰的聚丙烯酰胺溶液并搅拌均匀；并控制反应时间在 30 ~ 60 分钟；

6）经反应后的废液在沉淀池二中进行再次固液分离；

7）经分离后的上清液进入焦化生化水处理系统进行常规处理；

8）将沉淀池一中及沉淀池二中所沉淀的污泥送焦化废水污泥处理系统进行常规处理。

2. 如权利要求 1 所述的焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理方法，其特征在于：真空碳酸钾废液包括系统碱洗段废液及系统再生段废液。

3. 焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理装置，包括真空碳酸钾脱硫废液进管、蒸氨塔、焦化生化水处理系统，其特征在于：在蒸氨塔与真空碳酸钾脱硫废液进管之间连接有混合池，在混合池上连接有剩余氨水进管；在蒸氨塔与焦化生化水处理系统之间通过废液输送管依次连接有一次化学反应池、沉淀池一、过滤槽、二次化学反应池及沉淀池二；并在沉淀池一及沉淀池二的底部连接有排泥管。

4. 如权利要求 3 所述的焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理装置，其特征在于：在蒸氨塔与一次化学反应池之间的废液输送管上连接有调节池，并在进入调节池的废液输送管上安装有废液调节阀。

5. 如权利要求 3 所述的焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理装置，其特征在于：在真空碳酸钾脱硫废液进管及剩余氨水进管上分别安装有流量调节阀。

6. 如权利要求 3 所述的焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理装置，其特征在于：一次化学反应池及二次化学反应池上分别连接有硫酸亚铁盐固体加入口及聚丙烯酰胺溶液加入管。

焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理方法及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及工业污水净化处理方法及处理装置，具体地指一种焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理方法及处理装置。

背景技术

[0002] 在焦化、煤制气等煤化工行业中，焦炉煤气脱硫是煤气净化过程的重要环节之一。

[0003] 真空碳酸钾脱硫工艺使用碳酸钾溶液直接吸收焦炉煤气中的 H_2S 和 HCN（氰化氢）等酸性气体，为保证洗涤后煤气中中 H_2S 浓度，在脱硫塔上段设置一碱洗段，碱洗段采用 3%-5% 的 NaOH 溶液对煤气进行进一步的洗涤净化。在碱洗过程中会产生一股废液，该废液中包含了在碱洗过程中产生的 Na_2S、NaCN 等无机盐类以及酚等有机污染物，其中主要以 S^{2-}（硫离子）、CN^-（氰根离子）为主，此外，由于 S^{2-}、CN^- 等高浓度还原性物质导致的高含量 COD（化学需氧量）值，pH 值较高，有刺鼻难闻气味；若直接排放将会对环境产生极大危害。除碱洗段废液外，脱硫再生循环过程中也会产生部分脱硫废液，这是由于在脱硫过程中会发生副反应产生不可再生盐，为保证脱硫液质量，一般通过外排部分脱硫液来控制不可再生副盐类的含量，脱硫再生段脱硫废液中也含有高浓度的 COD、S^{2-}、CN^-、酚、油类等污染物。一般来说，一套运行正常的真空碳酸钾煤气脱硫系统碱洗段废液量占系统总废液量的 90% 以上，因此，碱洗段废液是真空碳酸钾脱硫工艺废液处理的重点。目前，采用真空碳酸钾脱硫的焦化企业普遍存在脱硫废液难处理的难题，鉴于其成分的复杂性和高毒性，其较为普遍的做法一般是送至后端生化水处理系统与蒸氨废水混合后进行生化处理。但由于废液中污染物浓度较高，尤其是硫化物、氰化物及有机物含量较高，对生化系统微生物会产生不利影响即将生化系统微生物杀死而导致排水不能达标。造成环境污染。并解决直接对脱硫废液进行处理时硫物、氰化物浓度太高而导致的泥水不易分离的现象，因此，必须对真空碳酸钾脱硫废液进行预处理后才可送至生化系统。对真空碳酸钾脱硫废液进行预处理，并满足生化系统的要求是本发明的实质性所在。

[0004] 经检索，中国专利申请号为 CN201010191744.8 的发明专利同样公开了一种真空碳酸钾脱硫废液处理工艺及装置，该方法采用亚铁盐将氰化物和硫化物同时沉淀，然后将沉淀物进行离心分离，脱氰脱硫后的废液通过 pH 调节和加药混凝后排入焦化废水生化处理系统进行处理；亚铁氰化物沉淀物与加入的碱液在高温下反应转化成黄血盐溶出，再经过离心分离得到黄血盐母液，然后冷却结晶得到黄血盐产品。该方法同样涉及沉淀、高温反应、多步离心、冷却结晶等过程，但反应流程较长，运行成本高及管理难度较大，处理效率低下，反应后废液中氰化物及硫化物等浓度依然较高。

[0005] 另一方面，2012 年国家颁布实施的《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB16171-2012)要求现有焦化企业的排放要求于 2015 年 1 月 1 日起执行，其中要求 COD 排放浓度小于 80mg/L，而国内焦化企业普遍采用的生物处理方法由于工艺局限性还不能稳定达到 80mg/L 的排放要求。若化产过程中采用真空碳酸钾煤气脱硫工艺，该工艺中产生的高毒性高浓度的废液对后端生化处理系统微生物的毒害作用不容忽视，真空碳酸钾脱硫废液

的脱硫脱氰预处理势在必行。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于解决现有技术存在流程长、处理成本高、处理后污染物浓度依然较高的问题，提出一种对环境无污染的焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理方法及装置，经该方法及装置处理后的废液污染物大幅消除，且不会对生化处理系统的微生物产生毒害的焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理方法及装置。

[0007] 实现上述目的的措施：

焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理方法，其步骤：

1）将真空碳酸钾脱硫废液与剩余氨水按 5~10 :1 在混合池中进行混合，并送至蒸氨塔进行蒸氨；

2）对蒸氨后废液送至一次化学反应池进行初步脱硫脱氰：并在化学反应池的进口处按照 8~10g/L 废液投加硫酸亚铁盐固体，及在一次化学反应池的中间部位按照 3~6mg/L 废液废液投加浓度为 1‰的聚丙烯酰胺溶液并搅拌均匀；

3）经反应后的废液在沉淀池一中进行固液分离；

4）经沉淀分离后的上清液进入过滤槽，经槽内的粒度为 0.5 ～ 2mm 焦粒过滤介质进行过滤；

5）经过滤后的废液进入二次化学反应池进行再次脱硫脱氰，并按照 1.0~1.5 g/L 废液加入 $Ca(ClO)_2$，及按照 1~3mg/L 废液投加浓度为 1‰的聚丙烯酰胺溶液并搅拌均匀；并控制反应时间在 30 ～ 60 分钟；

6）经反应后的废液在沉淀池二中进行再次固液分离；

7）经分离后的上清液进入焦化生化水处理系统进行常规处理；

8）将沉淀池一中及沉淀池二中所沉淀的污泥送焦化废水污泥处理系统进行常规处理。

[0008] 其在于：所述真空碳酸钾废液包括系统碱洗段废液及系统再生段废液。

[0009] 焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理装置，包括真空碳酸钾脱硫废液进管、蒸氨塔、焦化生化水处理系统，其在于：在蒸氨塔与真空碳酸钾脱硫废液进管之间连接有混合池，在混合池上连接有剩余氨水进管；在蒸氨塔与焦化生化水处理系统之间通过废液输送管依次连接有一次化学反应池、沉淀池一、过滤槽、二次化学反应池及沉淀池二；并在沉淀池一及沉淀池二的底部连接有排泥管。

[0010] 其在于：在蒸氨塔与一次化学反应池之间的废液输送管上连接有调节池，并在进入调节池的废液输送管上安装有废液调节阀。

[0011] 其在于：在真空碳酸钾脱硫废液进管及剩余氨水进管上分别安装有流量调节阀。

[0012] 其在于：一次化学反应池及二次化学反应池上分别连接有硫酸亚铁盐固体加入口及聚丙烯酰胺溶液加入管。

[0013] 本发明与现有技术相比：经预处理后的真空碳酸钾脱硫工艺废液中存在的有毒物浓度大幅下降，不会对生化处理系统的微生物产生毒害，对环境无污染；并解决直接对脱硫废液进行处理时硫化物、氰化物浓度太高而导致的泥水不易分离的现象；并能克服单加亚铁盐时生成物不易沉淀的缺点，可加速生成的不溶性固体沉降速度，降低沉淀池池容。

附图说明

[0014] 图 1 为本发明的装置结构示意图；

图中：1—真空碳酸钾脱硫废液进管，2—蒸氨塔，3—焦化生化水处理系统，4—废液输送管，5—混合池，6—剩余氨水进管，7—一次化学反应池，8—沉淀池一，9—过滤槽，10—二次化学反应池，11—沉淀池二，12—排泥管，13—调节池，14—废液调节阀，15—流量调节阀，16—硫酸亚铁盐固体加入口，17—聚丙烯酰胺溶液加入管。

具体实施方式

[0015] 下面对本发明予以详细描述：

各焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理方法的实施例均按照附图所述的装置中实现：

焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理装置，包括真空碳酸钾脱硫废液进管 1、蒸氨塔 2、焦化生化水处理系统 3，其在蒸氨塔 2 与真空碳酸钾脱硫废液进管 1 之间通过废液输送管 4 连接有混合池 5，在混合池 5 上连接有剩余氨水进管 6；在蒸氨塔 2 与焦化生化水处理系统 3 之间通过废液输送管 4 依次连接一次化学反应池 7、沉淀池一 8、装有粒度为 0.5 ～ 2mm 焦粒过滤介质的过滤槽 9、二次化学反应池 10 及沉淀池二 11；并在沉淀池一 8 及沉淀池二 11 的底部焊接有排泥管 12；粒度为 0.5 ～ 2mm 焦粒过滤介质的装入高度不低于过滤槽 9 高度的二分之一。

[0016] 为了保证在一次化学反应池 7 的稳定且充分反应，故还在蒸氨塔 2 与一次化学反应池 7 之间的废液输送管 4 上连接有调节池 13，并在进入调节池 13 的废液输送管 4 上安装有废液调节阀 14。

[0017] 为保证真空碳酸钾脱硫废液与剩余氨水的混合比例，在真空碳酸钾脱硫废液进管 1 及剩余氨水进管 6 上分别安装有流量调节阀 15。

[0018] 在一次化学反应池 7 及二次化学反应池 10 上分别加工或焊接连接有硫酸亚铁盐固体加入口 16 及聚丙烯酰胺溶液加入管 17。

[0019] 表 1 为本发明各实施例及对比例焦化废水污泥处理系统处理后的结果情况列表。

[0020] 实施例 1

焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理方法，其步骤

1）将系统碱洗段及系统再生段的真空碳酸钾脱硫废液与剩余氨水按 5：1 在混合池 5 中进行充分混合，后送至蒸氨塔 2 进行蒸氨；经检测来自蒸氨后废液中含氰根为 102mg/L 废液，COD 为 15500mg/L 废液，S^{2-} 为 5840 mg/L 废液；

2）对蒸氨后废液送至一次化学反应池 7 进行初步脱硫脱氰：并在一次化学反应池 7 的进口处的硫酸亚铁盐固体加入口 16 处按照 8.5g/L 废液投加硫酸亚铁盐固体，及通过化学反应池的中间部位连接的聚丙烯酰胺溶液加入管 17 按照 3.6mg/L 废液投加浓度为 1‰的聚丙烯酰胺溶液并搅拌均匀；

3）经反应后的废液在沉淀池一 8 中进行固液分离；

4）经沉淀分离后的上清液进入装有粒度为 0.5 ～ 2mm 范围的焦粒过滤介质的过滤槽 9 中进行过滤；

5）经过滤后的废液进入二次化学反应池 10 进行再次脱硫脱氰，并按照 1.2 g/L 废液加

入 Ca（ClO）$_2$，及按照 1mg/L 废液投加浓度为 1‰的聚丙烯酰胺溶液并搅拌均匀；反应时间为 38 分钟；

6）经反应后的废液在沉淀池二 11 中进行再次固液分离；

7）经分离后的上清液进入焦化生化水处理系统 3 进行常规处理；

8）将沉淀池一 8 中及沉淀池二 11 中所沉淀的污泥送焦化废水污泥处理系统进行常规处理。

[0021] 实施例 2

焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理方法，其步骤

1）将来自系统碱洗段的真空碳酸钾脱硫废液与剩余氨水按 6∶1 在混合池 5 中进行充分混合，后送至蒸氨塔 2 进行蒸氨；经检测来自系统碱洗段及系统再生段的废液中含氰根为 102mg/L 废液，COD 为 15500mg/L 废液，S^{2-}为 5840 mg/L 废液；

2）对蒸氨后废液送至一次化学反应池 7 进行初步脱硫脱氰：并在一次化学反应池 7 的进口处的硫酸亚铁盐固体加入口 16 处按照 8g/L 废液投加硫酸亚铁盐固体，及通过化学反应池的中间部位连接的聚丙烯酰胺溶液加入管 17 按照 4.2mg/L 废液投加浓度为 1‰的聚丙烯酰胺溶液并搅拌均匀；

3）经反应后的废液在沉淀池一 8 中进行固液分离；

4）经沉淀分离后的上清液进入装有粒度为 0.5 ～ 2mm 范围的焦粒过滤介质的过滤槽 9 中进行过滤；

5）经过滤后的废液进入二次化学反应池 10 进行再次脱硫脱氰，并按照 1.0 g/L 废液加入 Ca（ClO）$_2$，及按照 1.5mg/L 废液投加浓度为 1‰的聚丙烯酰胺溶液并搅拌均匀；反应时间为 32 分钟；

6）经反应后的废液在沉淀池二 11 中进行再次固液分离；

7）经分离后的上清液进入焦化生化水处理系统 3 进行常规处理；

8）将沉淀池一 8 中及沉淀池二 11 中所沉淀的污泥送焦化废水污泥处理系统进行常规处理。

[0022] 实施例 3

焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理方法，其步骤

1）将来自系统碱洗段及系统再生段的真空碳酸钾脱硫废液与剩余氨水按 7.5∶1 在混合池 5 中进行充分混合，后送至蒸氨塔 2 进行蒸氨；经检测来自系统碱洗段及系统再生段的废液中含氰根为 102mg/L 废液，COD 为 15500mg/L 废液，S^{2-}为 5840 mg/L 废液；

2）对蒸氨后废液送至一次化学反应池 7 进行初步脱硫脱氰：并在一次化学反应池 7 的进口处的硫酸亚铁盐固体加入口 16 处按照 9.2g/L 废液投加硫酸亚铁盐固体，及通过化学反应池的中间部位连接的聚丙烯酰胺溶液加入管 17 按照 5.1mg/L 废液投加浓度为 1‰的聚丙烯酰胺溶液并搅拌均匀；

3）经反应后的废液在沉淀池一 8 中进行固液分离；

4）经沉淀分离后的上清液进入装有粒度为 0.5 ～ 2mm 范围的焦粒过滤介质的过滤槽 9 中进行过滤；

5）经过滤后的废液进入二次化学反应池 10 进行再次脱硫脱氰，并按照 1.3 g/L 废液加入 Ca（ClO）$_2$，及按照 2.5mg/L 废液投加浓度为 1‰的聚丙烯酰胺溶液并搅拌均匀；反应时

间为 48 分钟；

6）经反应后的废液在沉淀池二 11 中进行再次固液分离；

7）经分离后的上清液进入焦化生化水处理系统 3 进行常规处理；

8）将沉淀池一 8 中及沉淀池二 11 中所沉淀的污泥送焦化废水污泥处理系统进行常规处理。

[0023] 实施例 4

焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理方法，其步骤

1）将来自系统碱洗段及系统再生段的真空碳酸钾脱硫废液与剩余氨水按 9∶1 在混合池 5 中进行充分混合，后送至蒸氨塔 2 进行蒸氨；经检测来自系统碱洗段及系统再生段的废液中含氰根为 102mg/L 废液，COD 为 15500mg/L 废液，S^{2-}为 5840 mg/L 废液；

2）对蒸氨后废液送至一次化学反应池 7 进行初步脱硫脱氰：并在一次化学反应池 7 的进口处的硫酸亚铁盐固体加入口 16 处按照 10g/L 废液投加硫酸亚铁盐固体，及通过化学反应池的中间部位连接的聚丙烯酰胺溶液加入管 17 按照 5.5mg/L 废液投加浓度为 1‰的聚丙烯酰胺溶液并搅拌均匀；

3）经反应后的废液在沉淀池一 8 中进行固液分离；

4）经沉淀分离后的上清液进入装有粒度为 0.5 ～ 2mm 范围的焦粒过滤介质的过滤槽 9 中进行过滤；

5）经过滤后的废液进入二次化学反应池 10 进行再次脱硫脱氰，并按照 1.5 g/L 废液加入 $Ca(ClO)_2$，及按照 2.0mg/L 废液投加浓度为 1‰的聚丙烯酰胺溶液并搅拌均匀；反应时间为 52 分钟；

6）经反应后的废液在沉淀池二 11 中进行再次固液分离；

7）经分离后的上清液进入焦化生化水处理系统 3 进行常规处理；

8）将沉淀池一 8 中及沉淀池二 11 中所沉淀的污泥送焦化废水污泥处理系统进行常规处理。

[0024] 实施例 5

焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理方法，其步骤

1）将来自系统碱洗段及系统再生段的真空碳酸钾脱硫废液与剩余氨水按 10∶1 在混合池 5 中进行充分混合，后送至蒸氨塔 2 进行蒸氨；经检测来自系统碱洗段及系统再生段的废液中含氰根为 102mg/L 废液，COD 为 15500mg/L 废液，S^{2-}为 5840 mg/L 废液；

2）对蒸氨后废液送至一次化学反应池 7 进行初步脱硫脱氰：并在一次化学反应池 7 的进口处的硫酸亚铁盐固体加入口 16 处按照 9.6g/L 废液投加硫酸亚铁盐固体，及通过化学反应池的中间部位连接的聚丙烯酰胺溶液加入管 17 按照 6mg/L 废液投加浓度为 1‰的聚丙烯酰胺溶液并搅拌均匀；

3）经反应后的废液在沉淀池一 8 中进行固液分离；

4）经沉淀分离后的上清液进入装有粒度为 0.5 ～ 2mm 范围的焦粒过滤介质的过滤槽 9 中进行过滤；

5）经过滤后的废液进入二次化学反应池 10 进行再次脱硫脱氰，并按照 1.4 g/L 废液加入 $Ca(ClO)_2$，及按照 3.0mg/L 废液投加浓度为 1‰的聚丙烯酰胺溶液并搅拌均匀；反应时间为 58 分钟；

6）经反应后的废液在沉淀池二 11 中进行再次固液分离；

7）经分离后的上清液进入焦化生化水处理系统 3 进行常规处理；

8）将沉淀池一 8 中及沉淀池二 11 中所沉淀的污泥送焦化废水污泥处理系统进行常规处理。

[0025] 表 1 本发明各实施例及对比例焦化废水污泥处理后的结果情况列表

实施例	氰根 mg/L	COD mg/L	S^{2-} mg/L
1	9.85	1145	126.8
2	9.45	1248	114.6
3	8.20	1042	94.2
4	5.8	1178	120.7
5	6.1	984.5	64.12
对比例1	35.4	4169	712.5
对比例2	45.8	8800	1024.6

注：对比例为焦化真空碳酸钾脱硫废液不与剩余氨水进行混合，直接对脱硫废液进行处理时硫化物、氰化物浓度等有害物的检测结果（硫酸亚铁盐固体和 $Ca(ClO)_2$ 投加量分别为 80g/L、7g/L 和 50g/L、5g/L）

从表中可以看出，经本发明中焦化真空碳酸钾脱硫废液脱硫脱氰的预处理方法及装置处理后的废液中氰化物和硫化物都有了大幅度的下降，较原液的去除率都在 90% 以上，不仅如此，废液中 COD 浓度也有了大幅下降。对比例中，真空碳酸钾脱硫废液未经与剩余氨水混合后蒸氨的过程，脱硫废液中含有高浓度的硫化物及氰化物，在进行化学沉淀及氧化的过程中，泥水不能有效分离，故反应所需的时间较长，处理效果下降。

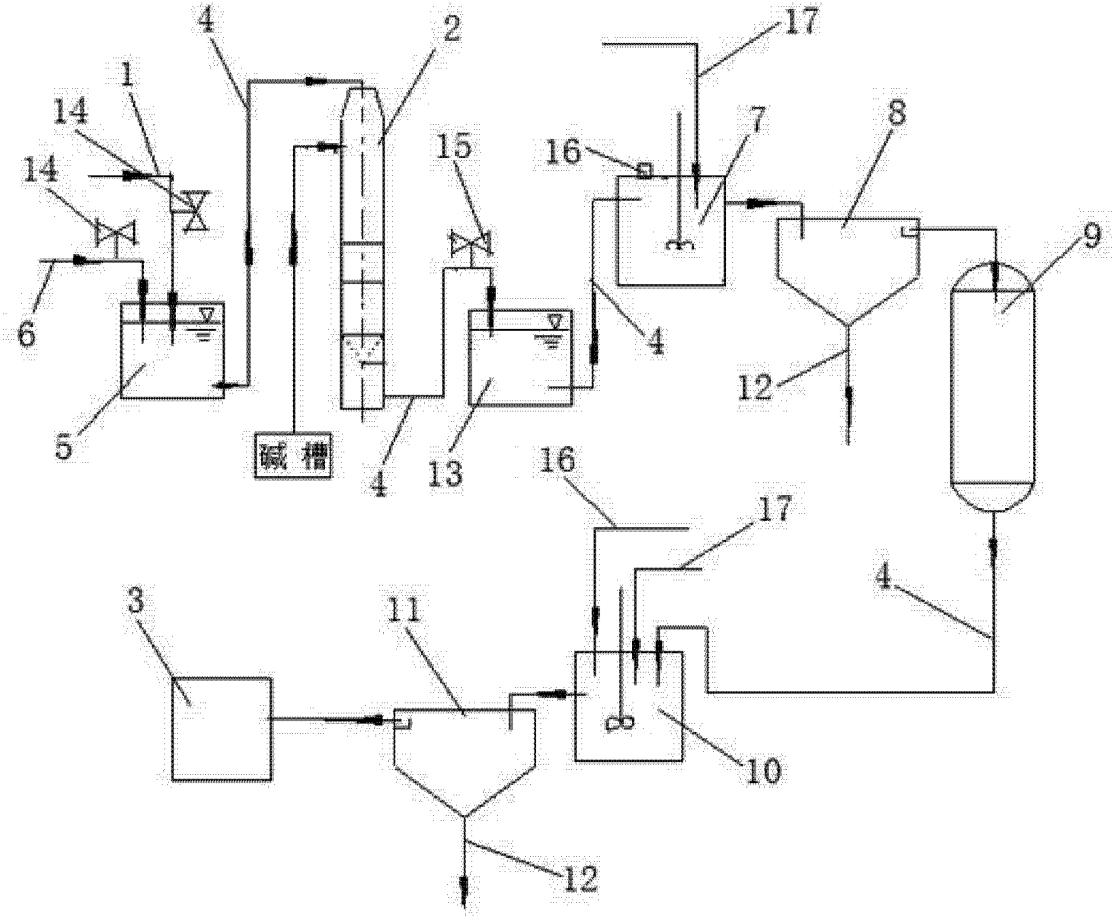


图 1