



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103145285 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201310069654. 5

(22) 申请日 2013. 03. 05

(73) 专利权人 中国科学院生态环境研究中心
地址 100085 北京市海淀区双清路 18 号环境技术楼 227 室

专利权人 江苏金山环保科技股份有限公司

(72) 发明人 王军 徐莉莉 钱盘生 侯得印
刘立忠 栾兆坤

(74) 专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司 11212

代理人 杨立

(51) Int. Cl.

C02F 9/10(2006. 01)

C02F 1/52(2006. 01)

C02F 1/28(2006. 01)

C02F 1/44(2006. 01)

C02F 1/08(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101857331 A, 2010. 10. 13, 说明书第 0004-0053 段 .

JP 2007175582 A, 2007. 07. 12, 全文 .

CN 102942270 A, 2013. 02. 27, 全文 .

CN 101723551 A, 2010. 06. 09, 全文 .

CN 102115287 A, 2011. 07. 06, 全文 .

CN 101973651 A, 2011. 02. 16, 全文 .

审查员 李哲

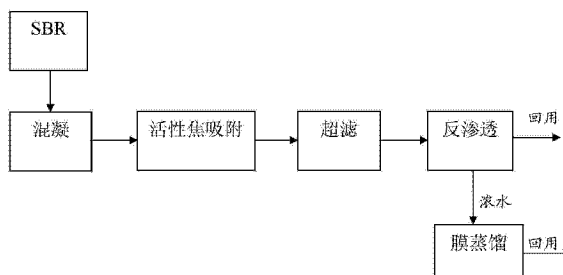
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种煤化工废水的集成膜深度处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种煤化工废水的集成膜深度处理方法,将经过生化处理后的废水经混凝沉淀处理后去除大部分的胶体、悬浮物以及部分大分子有机物,再通过活性焦吸附去除大部分难降解的有机物;对经过活性焦吸附后的废水采用超滤处理去除细小的悬浮物,经超滤后的出水经高压泵加压后采用反渗透处理去除无机盐离子及残留的有机物;最后对经过反渗透处理后的浓水采用膜蒸馏浓缩。该方法采用集成膜技术深度处理煤化工废水,并将活性焦吸附首次用于膜系统的前处理,可有效缓解膜污染,并提高产水水质,而且反渗透浓水采用膜蒸馏技术进行处理,可提高水的回收率,实现水资源的再利用及近“零排放”的目标,具有一定的应用前景。



1. 一种煤化工废水的集成膜深度处理方法,其特征在於,将经过生化处理后的废水经混凝沉淀处理后去除大部分的胶体、悬浮物以及部分大分子有机物,再通过活性焦吸附去除上清液中的大部分难降解的有机物;对经过活性焦吸附后的出水采用超滤处理去除水中的细小悬浮物;经超滤后的出水经高压泵加压后采用反渗透处理去除无机盐离子及残留的有机物;最后对经过反渗透处理后的浓水采用膜蒸馏浓缩;

所述混凝沉淀处理去除 85% 以上的悬浮物及 >30,000Da 的溶解性有机物;所述活性焦吸附去除 <10,000Da 的溶解性有机物,出水中有机物浓度较低分子量范围主要 <650Da;超滤膜截留分子量 >20,000Da 的细小悬浮物;所述混凝沉淀处理中使用的混凝剂为聚合氯化铝 PAC,助凝剂为聚丙烯酰胺 PAM,混凝剂 PAC 的投加量为 150-250ppm,助凝剂 PAM 的投加量为 0.5-1.0ppm;活性焦吸附中所使用的活性焦粒径范围为 0.03-1.0mm,吸附时间为 1-6h,投加量为 5-15g/L;所述超滤处理采用的超滤膜为中空纤维膜,操作方式为错流过滤,工作压力为 0.05-0.20MPa,运行温度在 20-40℃;所述反渗透处理采用的反渗透膜脱盐率为 95% -98%,操作方式为错流过滤,工作压力 1.0-2.0Mpa,反渗透处理后得到的浓水占处理水量的 20% -30%;所述膜蒸馏操作方式为直接接触式,热侧温度为 55-65℃,冷侧温度为 20-25℃。

一种煤化工废水的集成膜深度处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种煤化工废水处理方法,尤其涉及一种煤化工废水的集成膜深度处理方法,属于废水处理和再利用领域。

背景技术

[0002] 煤化工废水是在原煤的高温干馏、煤气净化等过程中产生的一种难处理工业废水,不仅含有大量的酚类、多环芳烃、吡啶、喹啉等难降解有机污染物,还含有氨、氰化物、硫氰酸盐、氟等有毒有害物质,是一种高 COD_{Cr}、高色度的难降解有毒有害废水。煤化工废水经过传统的生物处理工艺后一般难以达到回用标准,因此有必要对煤化工废水进行深度处理。

[0003] 传统的深度处理方法主要有电化学法、高级氧化法、混凝沉淀法、吸附法以及膜分离法等。电化学法和高级氧化法虽然效果显著,但操作复杂、成本耗能高;混凝沉淀法可有效去除悬浮物,但对溶解性有机物的去除效果不明显;吸附法操作简单、可有效去除多种有机物,但常用的活性炭价格昂贵、再生困难;膜分离法对 COD_{Cr} 具有较高的去除率,出水水质好,但膜污染问题严重影响系统的稳定性及处理效果。煤化工废水水质成分复杂,从实际运行效果看,上述单一的处理技术只能在一定程度上解决废水深度处理过程中某一方面的问题,但很难保证废水处理的全面达标和稳定运行。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种煤化工废水的集成膜深度处理方法,克服单一的处理技术处理成分复杂的废水导致设备运行不稳定及处理水质难以达标的缺陷。

[0005] 本发明解决上述问题的技术方案如下:一种煤化工废水的集成膜深度处理方法,包括以下步骤,将经过生化处理后的废水经混凝沉淀处理后去除大部分的胶体、悬浮物以及部分大分子有机物,再通过活性焦吸附去除所述上清液中的大部分难降解的有机物;对经过活性焦吸附后的废水采用超滤处理去除细小的悬浮物,经超滤后的出水经高压泵加压后采用反渗透处理去除无机盐离子及残留的有机物;最后对经过反渗透处理后的浓水采用膜蒸馏浓缩。

[0006] 本发明所用的煤化工废水水质分析表明,废水中含有大量的悬浮物和溶解性有机物,也具有一定的含盐量,其中溶解性有机物的分子量主要在 >30,000Da 和 <10,000Da。

[0007] 混凝沉淀可去除绝大部分的悬浮物及 >30,000Da 的溶解性有机物,对 <10,000Da 的溶解性有机物去除率极低;

[0008] 活性焦吸附对 <10,000Da 的溶解性有机物具有很好的去除效果,出水中有机物浓度较低,且分子量范围主要 <650Da,初步较好的除去溶解性有机物。

[0009] 超滤膜截留分子量较大(20,000Da-30,000Da),主要去除活性焦吸附出水中的细小悬浮物,保证反渗透进水的浊度要求。

[0010] 反渗透主要去除废水中的无机盐离子,同时去除残留的有机物。

[0011] 膜蒸馏主要对反渗透的浓水进一步浓缩,明显提高水的回收率,实现近“零排放”。

[0012] 本发明的有益效果是:采用集成膜技术深度处理煤化工废水,并将活性焦吸附作为膜系统的前处理,可有效缓解膜污染,并提高产水水质,而且反渗透浓水采用膜蒸馏技术进行处理,提高水的回收率,实现水资源的再利用及近“零排放”的目标,具有一定的应用前景。

[0013] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以做如下改进。

[0014] 进一步,所述混凝沉淀处理中使用的混凝剂为聚合氯化铝 PAC,助凝剂为聚丙烯酰胺 PAM,混凝剂 PAC 的投加量为 150-250ppm,助凝剂 PAM 的投加量为 0.5-1.0ppm。

[0015] 采用上述进一步方案的有益效果是:采用上述混合沉淀处理工艺后,可去除绝大部分的悬浮物及 >30,000Da 的溶解性有机物,混凝沉淀后的上清液水质指标为 $COD_{cr} < 250\text{mg/L}$, $TOC < 100\text{mg/L}$, 浊度 $< 15\text{NTU}$, 电导率 $< 1850\text{us/cm}$ 。

[0016] 进一步,活性焦吸附中所使用的活性焦粒径范围为 0.03-1.0mm,吸附时间为 1-6h,投加量为 5-15g/L。

[0017] 采用上述进一步方案的有益效果是:投加量为 5-15g/L、粒径范围为 0.03-1.0mm 活性焦吸附 1-6h 后,活性焦吸附对 $< 10,000\text{Da}$ 的溶解性有机物具有很好的去除效果,出水中有机物浓度较低,且分子量范围主要 $< 650\text{Da}$,出水水质指标为 $COD_{cr} < 120\text{mg/L}$, $TOC < 50\text{mg/L}$, 浊度 $< 7\text{NTU}$, 电导率 $< 1850\text{us/cm}$ 。

[0018] 进一步,所述超滤处理采用的超滤膜为中空纤维膜,操作方式为错流过滤,工作压力为 0.05-0.20MPa,运行温度在 20-40℃。优选聚砜(PS)中空纤维超滤膜,可截留分子量 $> 20,000\text{Da}$ 的细小悬浮物。

[0019] 采用上述进一步方案的有益效果是:超滤出水的水质指标为 $COD_{cr} < 100\text{mg/L}$, $TOC < 45\text{mg/L}$, 浊度 $< 1\text{NTU}$, 电导率 $< 1800\text{us/cm}$ 。

[0020] 进一步,所述反渗透处理采用的反渗透膜脱盐率为 95%-98%,操作方式为错流过滤,工作压力 1.0-2.0Mpa,反渗透处理后的浓水占处理水量的 20%-30%。优选为 BW30-4040 反渗透膜。

[0021] 采用上述进一步方案的有益效果是:反渗透出水的水质指标为 $COD_{cr} < 5\text{mg/L}$, $TOC < 2\text{mg/L}$, 电导率 $< 80\text{us/cm}$, 浊度检测不到。

[0022] 进一步,所述膜蒸馏操作方式为直接接触式,热侧温度为 55-65℃,冷侧温度为 20-25℃。膜蒸馏用膜采用 PDVF、PTFE 等中空纤维膜。

[0023] 采用上述进一步方案的有益效果是:膜蒸馏出水的水质指标为 $COD_{cr} < 10\text{mg/L}$, $TOC < 5\text{mg/L}$, 电导率 $< 120\text{us/cm}$ 。

附图说明

[0024] 图 1 为本发明一种煤化工废水的集成膜深度处理方法流程图;

具体实施方式

[0025] 以下结合附图对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0026] 实施例 1

[0027] 1) 废水中含有大量的悬浮物和溶解性有机物,也具有一定的含盐量,其中溶解性有机物的分子量主要在 >30,000Da 和 <10,000Da,向 SBR (生化处理) 出水中加入混凝剂 PAC250ppm,快搅 1min,然后加入助凝剂 PAM1.0ppm,中搅 1min,再慢搅 15min,最后静置 20min,可去除 90% 的悬浮物及 >30,000Da 的溶解性有机物。经混凝沉淀后上清液水质指标为 $COD_{cr} < 250\text{mg/L}$, $TOC < 100\text{mg/L}$, 浊度 $< 15\text{NTU}$, 电导率 $< 1850\text{us/cm}$ 。

[0028] 2) 混凝后的上清液采用活性焦吸附,活性焦的投加量为 5g/L,粒径范围为 0.03-0.15 μm ,吸附 2h 后进行固液分离,活性焦吸附可以除去 <10,000Da 的溶解性有机物。经活性焦吸附后出水的水质指标为 $COD_{cr} < 120\text{mg/L}$, $TOC < 50\text{mg/L}$, 浊度 $< 8\text{NTU}$, 电导率 $< 1850\text{us/cm}$ 。

[0029] 3) 活性焦吸附后的出水进入超滤膜系统,运行压力为 0.05MPa,温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,pH 值为 8.5,超滤膜采用聚砜(PS)中空纤维超滤膜,可截留分子量 >20,000Da 的细小悬浮物。超滤产水的水质指标为 $COD_{cr} < 100\text{mg/L}$, $TOC < 45\text{mg/L}$, 浊度 $< 1\text{NTU}$, 电导率 $< 1800\text{us/cm}$ 。

[0030] 4) 超滤产水经高压泵加压后进入反渗透膜系统,运行压力为 1.0Mpa,温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,pH 值为 8,反渗透产水的水质指标为 $COD_{cr} < 5\text{mg/L}$, $TOC < 2\text{mg/L}$, 电导率 $< 80\text{us/cm}$,反渗透浓液的水质指标为 $COD_{cr} < 280\text{mg/L}$, $TOC < 200\text{mg/L}$, 电导率 $< 4600\text{us/cm}$ 。

[0031] 5) 反渗透浓液采用膜蒸馏进一步浓缩,热侧温度为 50 $^{\circ}\text{C}$,冷侧温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,膜蒸馏产水的水质指标为 $COD_{cr} < 10\text{mg/L}$, $TOC < 5\text{mg/L}$, 电导率 $< 120\text{us/cm}$ 。实施例 2

[0032] 1) 废水中含有大量的悬浮物和溶解性有机物,也具有一定的含盐量,其中溶解性有机物的分子量主要在 >30,000Da 和 <10,000Da,向废水经 SBR (生化处理) 后的出水中加入混凝剂 PAC250ppm,快搅 1min,然后加入助凝剂 PAM1.0ppm,中搅 1min,再慢搅 15min,最后静置 20min,可去除 95% 的悬浮物及 >30,000Da 的溶解性有机物。经混凝后上清液水质指标为 $COD_{cr} < 250\text{mg/L}$, $TOC < 100\text{mg/L}$, 浊度 $< 15\text{NTU}$, 电导率 $< 1850\text{us/cm}$ 。

[0033] 2) 混凝后的上清液采用活性焦吸附,活性焦的投加量为 15g/L,粒径范围为 0.20-0.35 μm ,吸附 2h 后进行固液分离,活性焦吸附可以除去大部分 <10,000Da 的溶解性有机物。经活性焦吸附后出水的水质指标为 $COD_{cr} < 35\text{mg/L}$, $TOC < 12\text{mg/L}$, 浊度 $< 7\text{NTU}$, 电导率 $< 1850\text{us/cm}$ 。

[0034] 3) 活性焦吸附后的出水进入超滤膜系统,运行压力为 0.05MPa,温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,pH 值为 8.5,超滤膜采用聚砜(PS)中空纤维超滤膜,可截留分子量 >20,000Da 的细小悬浮物。超滤产水的水质指标为 $COD_{cr} < 30\text{mg/L}$, $TOC < 10\text{mg/L}$, 浊度 $< 1\text{NTU}$, 电导率 $< 1800\text{us/cm}$ 。

[0035] 4) 超滤产水经高压泵加压后进入反渗透膜系统,运行压力为 1.0Mpa,温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,pH 值为 8,反渗透产水的水质指标为 $COD_{cr} < 5\text{mg/L}$, $TOC < 1\text{mg/L}$, 电导率 $< 80\text{us/cm}$,反渗透浓液的水质指标为 $COD_{cr} < 80\text{mg/L}$, $TOC < 40\text{mg/L}$, 电导率 $< 4600\text{us/cm}$ 。

[0036] 5) 反渗透浓液采用膜蒸馏进一步浓缩,热侧温度为 50 $^{\circ}\text{C}$,冷侧温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,膜蒸馏产水的水质指标为 $COD_{cr} < 7\text{mg/L}$, $TOC < 3\text{mg/L}$, 电导率 $< 120\text{us/cm}$ 。

[0037] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

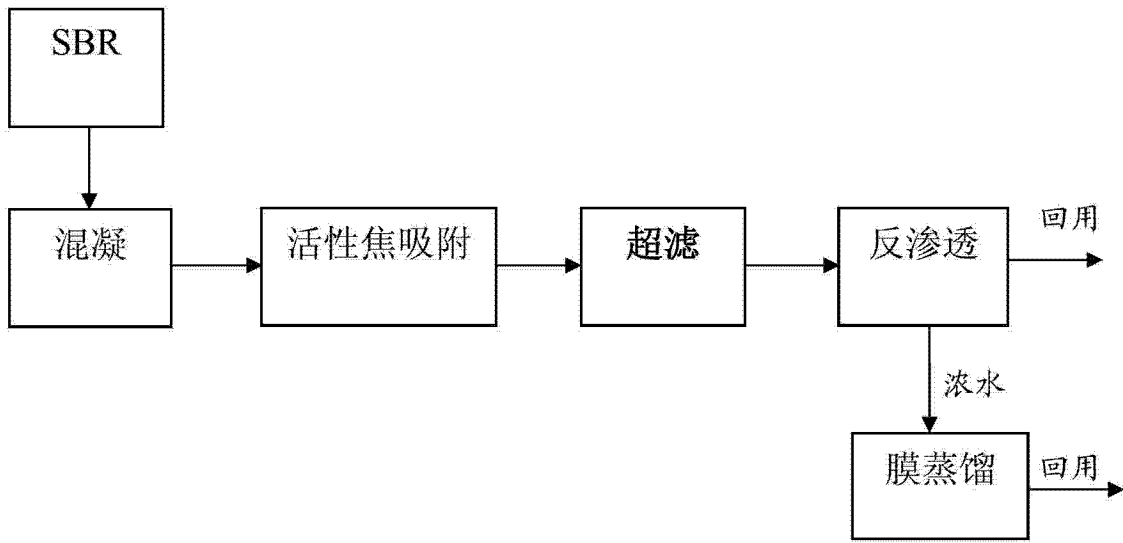


图 1