



(21) 申请号 202111325993.6

(22) 申请日 2021.11.10

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114149100 A

(43) 申请公布日 2022.03.08

(73) 专利权人 中冶南方都市环保工程技术股份  
有限公司

地址 430205 湖北省武汉市东湖新技术开  
发区流芳路59号

(72) 发明人 冯驰 孙勇 高智荣 吴朝阳  
龚浩 陈涛 胡正茂 张春杰

(74) 专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务  
所(特殊普通合伙) 42222  
专利代理师 兰岚

(51) Int. Cl.

G02F 1/52 (2023.01)

G02F 1/28 (2023.01)

G02F 103/34 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102336486 A, 2012.02.01

CN 102491505 A, 2012.06.13

CN 104023808 A, 2014.09.03

CN 104370418 A, 2015.02.25

CN 105481146 A, 2016.04.13

CN 105817143 A, 2016.08.03

CN 111559805 A, 2020.08.21

CN 103922452 A, 2014.07.16

CN 102701496 A, 2012.10.03

CN 111807490 A, 2020.10.23

审查员 袁子悦

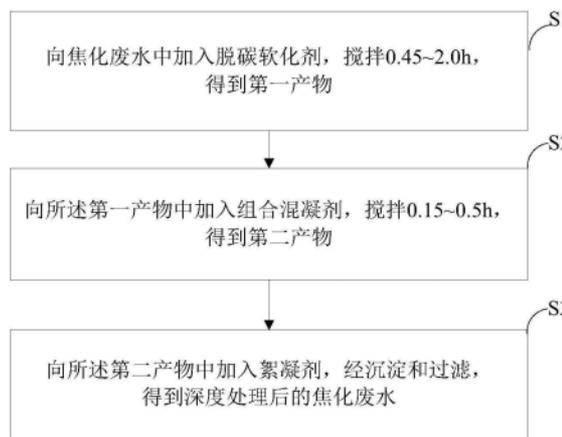
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

#### (54) 发明名称

一种焦化废水深度处理复合药剂及其应用

#### (57) 摘要

本发明提供了一种焦化废水深度处理复合药剂,包括脱碳软化剂和组合混凝剂。其中,所述脱碳软化剂由粉末活性炭和熟石灰按1~5:1的质量比混合而成,所述组合混凝剂由铝盐和铁盐按6~50:1的质量比混合而成。利用该复合药剂对焦化废水进行处理,能够发挥脱碳软化剂和组合混凝剂的协同作用,在低药剂配比量的前提下,获得更好的絮凝效果,确保了出水COD及浊度稳定。使用该复合药剂对焦化废水膜系统前端进水进行处理,水质可达以下指标:COD稳定小于100mg/L,硬度稳定小于100mg/L,浊度稳定小于1NTU。此外,工程实际运行情况显示,膜污堵现象明显改善,膜污染清洗周期延长至3个月以上,清洗频次下降90%,延长了膜系统的使用寿命,降低了膜系统的运行费用。



1. 一种焦化废水深度处理复合药剂在处理焦化废水膜系统前端进水中的应用,其特征

在于,  
所述焦化废水深度处理复合药剂由脱碳软化剂和组合混凝剂组成;  
所述脱碳软化剂由粉末活性炭和熟石灰按1~5:1的质量比混合而成;  
所述组合混凝剂由铝盐和铁盐按6~50:1的质量比混合而成;

所述脱碳软化剂中,粉末活性炭的碘吸附值为700~950mg/g,粉末活性炭的亚甲基蓝吸附值为120~200 mg/g;

所述铝盐为聚合氧化铝,聚合氧化铝中氧化铝含量大于26%,聚合氧化铝的盐基度为50%~70%;

所述铁盐为聚合硫酸铁、聚合磷酸铁、聚合硫酸铝铁、聚合氯化铝铁中的一种或多种的组合;

所述应用包括以下步骤:

S1、向焦化废水中加入脱碳软化剂,脱碳软化剂与焦化废水的质量体积比为0.6~1.2mg/L,搅拌0.45~2.0h,得到第一产物;

S2、向所述第一产物中加入组合混凝剂,脱碳软化剂的加入量与组合混凝剂的加入量的质量比为1:0.7~1.2,搅拌0.15~0.5h,得到第二产物;

S3、向所述第二产物中加入絮凝剂,絮凝剂为阴离子型聚丙烯酰胺,其加入量为1.2mg/L,经沉淀和过滤,得到深度处理后的焦化废水;

所述焦化废水为生化处理后的二沉淀池出水;

深度处理后的焦化废水的水质在三个月内COD稳定小于100mg/L,硬度稳定小于100mg/L,浊度稳定小于1NTU;

所述焦化废水深度处理复合药剂用于对膜系统前端进水进行处理,膜污染清洗周期达3个月以上。

## 一种焦化废水深度处理复合药剂及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于工业废水处理技术领域,具体涉及一种焦化废水深度处理复合药剂及其应用。

### 背景技术

[0002] 焦化废水是煤焦化过程中产生的一种成分复杂、毒性大、可生化性差、水质波动大,含有高浓度的酚类、苯系物、杂环化合物、多环化合物等有机污染物及高盐、高氨氮的工业废水。随着国家对焦化行业水资源化深度利用要求的日益提高,提高焦化废水回用率成为阻碍钢焦联合企业实现废水深度资源化利用的关键环节。

[0003] 近些年,随着膜分离技术的研究和制造业的不断发展,膜分离技术在海水淡化、食品加工、城市供水及城市污水的深度处理回用等多领域都得到了广泛的应用,因此膜分离技术也成为焦化废水回用的可选方案。然而,由于焦化废水的高污染性,导致膜系统污染严重,严重制约膜分离技术在焦化废水处理领域的运用。

[0004] 基于此,如何利用深度处理技术有效控制进入膜系统的污染物浓度、降低膜污染,成为膜工艺成功运用的关键,这也对焦化废水深度处理技术提出了更高要求,成为当前膜污染控制问题应用研究的重点。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的之一在于提供一种焦化废水深度处理复合药剂,该药剂能够去除出水硬度、降低出水COD值和浊度、减少悬浮物,且有利于混凝沉淀。

[0006] 本发明的目的之二在于提供一种上述焦化废水深度处理复合药剂在在处理焦化废水膜系统前端进水中的应用,能够减轻膜污染、提高膜分离出水效果、延长膜系统的使用寿命。

[0007] 本发明实现目的之一采用的技术方案是:一种焦化废水深度处理复合药剂,包括脱碳软化剂和组合混凝剂;

[0008] 所述脱碳软化剂由粉末活性炭和熟石灰按1~5:1的质量比混合而成;所述组合混凝剂由铝盐和铁盐按6~50:1的质量比混合而成。

[0009] 在上述焦化废水深度处理复合药剂中,脱碳软化剂中的粉末活性炭对难降解的有机物具有强吸附特性,熟石灰用于去除水中的碳酸盐等硬度,并降低出水COD值、减少悬浮物,有利于混凝沉淀;组合混凝剂中的铁盐和铝盐在水中水解形成层状双氢氧化物(氢氧化铝铁),得到共沉淀。本发明的复合药剂将脱碳软化剂和组合混凝剂配合使用,发挥两者的协同作用,能够在低药剂配比量的前提下,获得更好的絮凝效果,确保了出水COD及浊度稳定。

[0010] 在脱碳软化剂中,粉末活性炭与熟石灰质量比为1~5:1,这样设置的能够最大程度的降低焦化废水的COD值,并去除废水的硬度。在组合混凝剂中,铝盐和铁盐的质量比为6~50:1,相对于使用纯铁盐或高铁盐含量的混凝剂,本发明中,铁盐的含量明显更低,这样

能够减少处理过程中铁盐产生的胶体物质,同时保证沉淀池在高负荷运行工况下,出水浊度更低,既能避免混凝剂的使用对膜系统造成污染,又能延长膜系统的使用寿命。优选地,粉末活性炭与熟石灰质量比为1~1.5:1,铝盐和铁盐的质量比为30~35:1。

[0011] 在上述技术方案的基础上,所述脱碳软化剂中,粉末活性炭的碘吸附值为700~950mg/g,粉末活性炭的亚甲基蓝吸附值为120~200mg/g。上述原料选择能够在成本控制范围内,获得更好的COD吸附效率。

[0012] 在上述技术方案的基础上,所述铝盐为聚合氧化铝,其氧化铝含量大于26%,其盐基度为50~70%。组合混凝剂中的铝盐能够保证絮凝沉淀效果,并降低膜的清洗频次,延长膜系统的使用寿命。

[0013] 在上述技术方案的基础上,所述铁盐为聚合硫酸铁、聚合磷酸铁、聚合硫酸铝铁、聚合氯化铝铁中的一种或多种的组合。

[0014] 本发明实现目的之二采用的技术方案是:提供一种上述焦化废水深度处理复合药剂在处理焦化废水膜系统前端进水中的应用。具体地,该应用包括以下步骤:

[0015] S1、向焦化废水中加入所述脱碳软化剂,搅拌0.45~2.0h,得到第一产物;

[0016] S2、向所述第一产物中加入所述组合混凝剂,搅拌0.15~0.5h,得到第二产物;

[0017] S3、向所述第二产物中加入絮凝剂,经沉淀和过滤,得到深度处理后的焦化废水。

[0018] 在本发明中,先将脱碳软化剂加入焦化废水中,使其中的熟石灰和粉末活性炭在搅拌作用下,与废水充分接触并反应形成沉淀;再投入组合混凝剂,利用铝盐和铁盐的配合作用,稳定水的浊度,进一步降低膜污染率。本发明将两种药剂以先后顺序加入焦化废水中,能够确保每种药剂与焦化废水充分接触和反应,提高处理效果。一般而言,在步骤S1和S2中,焦化废水与脱碳软化剂和组合混凝剂的接触时间越久,搅拌越充分,则处理效果越好。在实际工程运行中,需要兼顾建设成本、运行成本,并控制废水处理时间,因此,本发明限定了步骤S1和S2的搅拌时间分别为0.45~2.0h和0.15~0.5h,这样既能确保废水的吸附处理效果,又能降低施工和运行成本。

[0019] 在上述技术方案的基础上,所述步骤S1中,脱碳软化剂与焦化废水的质量体积比为0.6~1.2mg/L。

[0020] 在上述技术方案的基础上,所述脱碳软化剂的加入量与所述组合混凝剂的加入量的质量比为1:0.7~1.2。在该范围内,能够使脱碳软化剂和组合混凝剂更好的发挥配合效果,产生协同作用。

[0021] 在上述技术方案的基础上,所述步骤S3中,絮凝剂为阴离子型聚丙烯酰胺,其投加量为1.2mg/L。

[0022] 在上述技术方案的基础上,所述焦化废水为生化处理后的二沉淀池出水。

[0023] 进一步的,所述步骤S3之后,还包括:对深度处理后的焦化废水进行超滤和反渗透处理。

[0024] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0025] (1) 本发明提供一种焦化废水深度处理复合药剂,包括脱碳软化剂和组合混凝剂组成的复合药剂。其中,脱碳软化剂中的粉末活性炭对难降解的有机物具有强吸附特性,熟石灰用于去除水中的碳酸盐等硬度,并降低出水COD值、减少悬浮物,有利于混凝沉淀;组合混凝剂中的铁盐和铝盐在水中水解形成层状双氢氧化物,得到共沉淀。本发明将脱碳软

化剂和组合混凝剂配合使用,发挥两者的协同作用,能够在低药剂配比量的前提下,获得更好的絮凝效果,确保了出水COD及浊度稳定。

[0026] (2) 本发明提供的一种焦化废水深度处理复合药剂用于处理焦化废水膜系统前端进水,处理后的水质在三个月内均可达到以下指标:COD稳定小于100mg/L,硬度稳定小于100mg/L,浊度稳定小于1NTU。

[0027] (3) 本发明提供的复合药剂的使用中不会造成对膜造成额外的污染或堵塞,经过本发明提供的焦化废水深度处理复合药剂对膜系统前端进水处理后,膜污堵现象明显改善,膜污染清洗周期延长至3个月以上,清洗频次下降90%,有效延长了膜系统的使用寿命,降低了膜系统的运行费用。

[0028] (4) 本发明提供的焦化废水的深度处理方法,能够在一套处理单元中完成投加操作,不需要增加特殊设备和构筑物。同时,由于组合混凝剂较强的混凝絮凝效果,可增加沉淀池的设计上升流速,减少沉淀池沉淀容积,从而使基建投资降低。此外,该处理方法不需要采用高能耗动力系统,系统的维护和运行更方便,且费用更低。

## 附图说明

[0029] 图1为本发明提供的一种焦化废水深度处理复合药剂的应用的流程示意图。

## 具体实施方式

[0030] 下面将结合实施例对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0031] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本发明中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0032] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但不作为本发明的限定。

[0033] 实施例1

[0034] (一) 复合药剂的配置:

[0035] 脱碳软化剂:由粉末活性炭与熟石灰按照1.5:1的质量比混合而成;

[0036] 组合混凝剂:由聚合氯化铝和聚合硫酸铁按照30:1的质量比混合而成。

[0037] (二) 应用:本实施案例为工程直接运行实施情况,二沉池出水依次进入脱碳软化剂接触反应单元、组合混凝剂反应单元、絮凝单元、污泥沉淀单元及出水池。其中,脱碳软化剂接触反应单元中停留时间为0.45h,组合混凝剂反应单元的停留时间为0.15h,絮凝单元和污泥沉淀单元的停留时间分别为0.25h和0.85h。

[0038] 脱碳软化剂投加量为600mg/L,组合混凝剂投加量为420mg/L,阴离子型聚丙烯酰胺(PAM-)投加量为1.2mg/L,形成的矾花大,沉淀迅速,无破碎小絮体,出水进入超滤、反渗透系统。膜前系统出水主要指标如表1所示。

[0039] 表1膜前处理系统处理前后的水质情况

[0040]

| 项目        | 进水  | 出水 | 去除率(%) |
|-----------|-----|----|--------|
| COD(mg/L) | 220 | 95 | 56.8   |

|           |      |     |      |
|-----------|------|-----|------|
| 硬度 (mg/L) | 198  | 64  | 67.7 |
| 浊度 (NTU)  | 25.5 | 0.8 | —    |

[0041] 注:表1进出水检测指标为3个月平均值。

[0042] 实施例2

[0043] (一)复合药剂的配置:

[0044] 脱碳软化剂:由粉末活性炭与熟石灰按照1:1的质量比混合而成;

[0045] 组合混凝剂:由聚合氯化铝和聚合硫酸铁按照6:1的质量比混合而成。

[0046] (二)应用:本实施案例为工程直接运行实施情况,二沉池出水依次进入脱碳软化剂接触反应单元、组合混凝剂反应单元、絮凝单元、污泥沉淀单元及出水池。其中,脱碳软化剂接触反应单元中停留时间为0.4h,组合混凝剂反应单元的停留时间为0.15h,絮凝单元和污泥沉淀单元的停留时间分别为0.25h和0.85h。

[0047] 脱碳软化剂投加量为1200mg/L,组合混凝剂投加量为1200mg/L,阴离子型聚丙烯酰胺(PAM-)投加量为1.2mg/L,形成的矾花大,沉淀迅速,无破碎小絮体,出水进入超滤、反渗透系统。膜前系统出水主要指标如表2所示。

[0048] 表2膜前处理系统处理前后的水质情况

| 项目         | 进水   | 出水   | 去除率 (%) |
|------------|------|------|---------|
| COD (mg/L) | 230  | 72   | 68.7    |
| 硬度 (mg/L)  | 264  | 90.1 | 65.9    |
| 浊度 (NTU)   | 23.1 | 0.5  | —       |

[0050] 注:表2进出水检测指标为3个月平均值。

[0051] 实施例3

[0052] (一)复合药剂的配置:

[0053] 脱碳软化剂:由粉末活性炭与熟石灰按照5:1的质量比混合而成;

[0054] 组合混凝剂:由聚合氯化铝和聚合硫酸铁按照50:1的质量比混合而成。

[0055] (二)应用:本实施案例为工程直接运行实施情况,二沉池出水依次进入脱碳软化剂接触反应单元、组合混凝剂反应单元、絮凝单元、污泥沉淀单元及出水池。其中,脱碳软化剂接触反应单元中停留时间为2h,组合混凝剂反应单元的停留时间为0.5h,絮凝单元和污泥沉淀单元的停留时间分别为0.25h和0.85h。

[0056] 脱碳软化剂投加量为800mg/L,组合混凝剂投加量为960mg/L,阴离子型聚丙烯酰胺(PAM-)投加量为1.2mg/L,形成的矾花大,沉淀迅速,无破碎小絮体,出水进入超滤、反渗透系统。膜前系统出水主要指标如表3所示。

[0057] 表3膜前处理系统处理前后的水质情况

| 项目         | 进水  | 出水 | 去除率 (%) |
|------------|-----|----|---------|
| COD (mg/L) | 196 | 71 | 63.7    |

|           |     |     |      |
|-----------|-----|-----|------|
| 硬度 (mg/L) | 211 | 96  | 54.5 |
| 浊度 (NTU)  | 28  | 0.5 | —    |

[0060] 注:表3进出水检测指标为3个月平均值。

[0061] 对比例1

[0062] (一)按照实施例1(一)中复合药剂的配置方法配置复合药剂。

[0063] (二)应用:二沉池出水依次进入复合药剂接触反应单元、絮凝单元、污泥沉淀单元及出水池。其中,复合药剂接触反应单元中停留时间为0.6h,絮凝单元和污泥沉淀单元的停留时间分别为0.25h和0.85h。

[0064] 其中,复合药剂接触反应单元中,脱碳软化剂投加量为600mg/L,组合混凝剂投加量为420mg/L,将上述两种药剂同时投入复合药剂接触反应单元中。阴离子型聚丙烯酰胺(PAM-)投加量为1.2mg/L。出水进入超滤、反渗透系统。膜前系统出水主要指标如表4所示。

[0065] 表4膜前处理系统处理前后的水质情况

| 项目        | 进水  | 出水  | 去除率(%) |
|-----------|-----|-----|--------|
| COD(mg/L) | 212 | 125 | 41     |
| 硬度(mg/L)  | 203 | 131 | 35.5   |
| 浊度(NTU)   | 26  | 0.6 | —      |

[0067] 对比例2

[0068] (一)复合药剂的配置:

[0069] 脱碳软化剂:由粉末活性炭与熟石灰按照1.5:1的质量比混合而成;

[0070] 混凝剂:仅含有实施例1中的聚合氯化铝。

[0071] (二)应用:二沉池出水依次进入脱碳软化剂接触反应单元、组合混凝剂反应单元、絮凝单元、污泥沉淀单元及出水池。其中,脱碳软化剂接触反应单元中停留时间为0.45h,混凝剂反应单元的停留时间为0.15h,絮凝单元和污泥沉淀单元的停留时间分别为0.25h和0.85h。

[0072] 脱碳软化剂投加量为600mg/L,混凝剂(聚合氯化铝)投加量为420mg/L,阴离子型聚丙烯酰胺(PAM-)投加量为1.2mg/L,出水进入超滤、反渗透系统。膜前系统出水主要指标如表5所示。

[0073] 表5膜前处理系统处理前后的水质情况

| 项目        | 进水  | 出水 | 去除率(%) |
|-----------|-----|----|--------|
| COD(mg/L) | 210 | 86 | 59     |
| 硬度(mg/L)  | 198 | 90 | 54.5   |
| 浊度(NTU)   | 26  | 7  | —      |

[0076] 由表1-4的检测结果可知:

[0077] 对比例1中,将与实施例1相同投加量的脱碳软化剂和组合混凝剂采取一次性加入的方式对焦化废水进行处理,处理后的出水的COD和硬度明显高于实施例1-3的检测结果。这说明,本发明将复合药剂中的脱碳软化剂和组合混凝剂以先后的顺序进行投加,能够确保每种药剂与焦化废水的充分接触,取得更好的深度处理效果。

[0078] 对比例2中,将实施例1中的组合絮凝剂替换为单一的絮凝剂(聚合氯化铝)。检测结果显示,出水的浊度为7NTU,明显高于实施例1中浊度为0.8NTU的处理结果。这说明,本发明采取质量比为6~50:1的铝盐和铁盐配合制备组合絮凝剂,能够显著降低焦化废水的浊

度。

[0079] 实施例1-3的检测结果显示,采用本发明的复合药剂及应用方法对焦化废水进行深度处理后,三个月内水质指标的平均值均可达到以下指标:COD稳定小于100mg/L,硬度稳定小于100mg/L,浊度稳定小于1NTU。

[0080] 此外,实施例1-3的处理工程实际运行情况结果显示,采用本发明提供的焦化废水深度处理复合药剂对膜系统前端进水处理,膜污堵现象明显改善,膜污染清洗周期延长至3个月以上,清洗频次下降90%。这说明,将本发明提供的复合药剂应用于焦化废水膜系统前端进水处理中,能够有效延长了膜系统的使用寿命,进行降低了膜系统的运行费用。

[0081] 以上仅为本发明较佳的实施例,并非因此限制本发明的实施方式及保护范围,对于本领域技术人员而言,应当能够意识到凡运用本发明说明书内容所作出的等同替换和显而易见的变化所得到的方案,均应当包含在本发明的保护范围内。

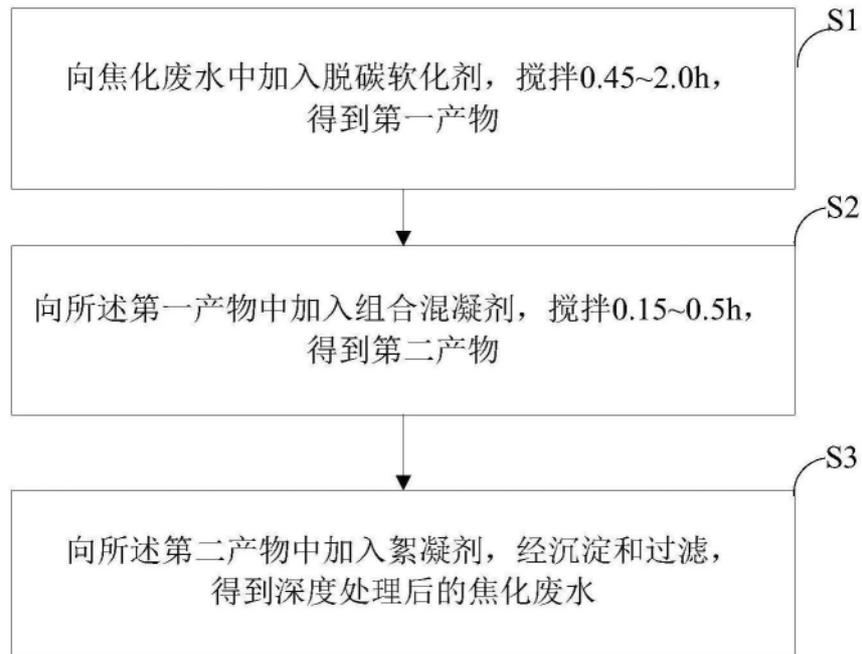


图1