



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106745931 A

(43) 申请公布日 2017.05.31

(21) 申请号 201510810181.9

(22) 申请日 2015.11.19

(71) 申请人 鞍钢股份有限公司

地址 114000 辽宁省鞍山市铁西区环钢路1号

(72) 发明人 王飞

(74) 专利代理机构 鞍山嘉讯科技专利事务所

21224

代理人 张群

(51) Int. Cl.

C02F 9/04(2006.01)

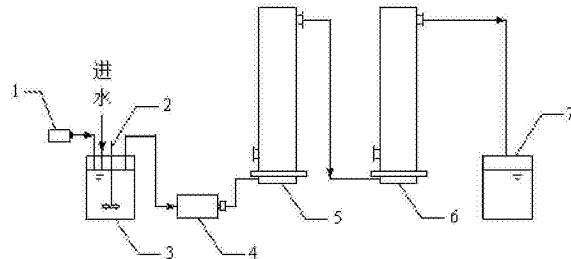
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种含油石墨废水的处理方法与系统

(57) 摘要

本发明涉及一种含油石墨废水的处理方法，采用混凝沉淀和吸附组合工艺处理含油石墨废水中的油、悬浮物质。首先向装有废水的反应池中加入混凝剂，在120～200r/min的转速下搅拌1～2min，使废水与混凝剂快速、充分混合，再加入絮凝剂，在40～80r/min的转速下慢速搅拌2～4min，静置沉淀20～50分钟，使废水中的油类、悬浮物沉淀；将反应池中上清液用流量泵送入一级吸焦粉附塔底部，经焦粉吸附处理后从顶部流出，直接经管路送入二级焦粉吸附塔底部，经焦粉处理后从顶部溢流排出，进一步除去废水中未沉降的乳化油、悬浮物，废水与焦粉的吸附接触时间为1～2小时，排出清水流入清水池。经该方法处理的废水中油类含量及悬浮物含量均小于1mg/L，且投资和运行费用比较适合实际工程的应用。



1. 一种含油石墨废水的处理方法,其特征在于,采用混凝沉淀和吸附组合工艺处理含油石墨废水中的油、悬浮物质,具体包括以下几个步骤:

A) 首先向装有废水的反应池中加入 30 ~ 50mg/L 混凝剂,所述的混凝剂为明矾、氯化钙、活化硅酸,按质量比为 1 ~ 3:2 ~ 5:1 ~ 2,在 120 ~ 200r/min 的转速下搅拌 1 ~ 2min,使废水与混凝剂快速、充分混合,再加入 0.1 ~ 0.2mg/L 的絮凝剂,所述的絮凝剂为阳离子型聚丙烯酰胺、聚二甲基二烯氯化胺,按质量比为 1 ~ 3:1,在 40 ~ 80r/min 的转速下慢速搅拌 2 ~ 4min,静置沉淀 20 ~ 50 分钟,使废水中的油类、悬浮物沉淀;

B) 将反应池中上清液用流量泵送入一级吸焦粉附塔底部,经焦粉吸附处理后从顶部流出,直接经管路送入二级焦粉吸附塔底部,经焦粉处理后从顶部溢流排出,进一步除去废水中未沉降的乳化油、悬浮物,废水与焦粉的吸附接触时间为 1 ~ 2 小时,排出清水流入清水池。

2. 一种含油石墨废水的处理系统,其特征在于,包括反应池,加药泵,流量泵,一级焦粉吸附塔,二级焦粉吸附塔及清水池;加药泵位于反应池的顶部,反应池内设置电动搅拌装置,搅动棒位于反应池中央位置液位以下,流量泵的抽水管插入反应池液面下,流量泵的出水管连接一级焦粉吸附塔底部进水口,一级焦粉吸附塔顶部出水口连接二级焦粉吸附塔底部进水口,二级焦粉吸附塔顶部出水口连接清水池。

3. 根据权利要求 1 所述的一种含油石墨废水的处理系统,其特征在于,所述加药泵是混凝剂和絮凝剂的加入装置。

4. 根据权利要求 1 所述的一种含油石墨废水的处理系统,其特征在于,所述的一级焦粉吸附塔和二级焦粉吸附塔内部装有粒径为 0.83 ~ 1.65mm 的干熄焦焦粉。

一种含油石墨废水的处理方法与系统

技术领域

[0001] 本发明涉及水处理技术领域，特别涉及一种含油石墨废水的处理方法与系统。

背景技术

[0002] 水污染是我国当前面临的主要环境问题之一，而含油废水的治理问题一直是困扰企业的难题。由于技术和经济的原因，含油废水一直很难完全实现达标排放。油污首先是污染水体，恶化水质，严重影响水资源的使用价值，使水体动植物发生畸形甚至灭绝；其次是污染大气，部分的油类和它的分解物在自然因素作用下进入大气，污染和毒化水体上空和周围的大气环境。这些污染通过食物链、生物圈最终危害人类自身的生存空间。因此，含油废水的治理问题越来越得到重视。

[0003] 在无缝厂热轧无缝钢管生产工艺中，需要加入高温水基芯棒润滑剂为无缝管穿管生产润滑，其主要成分石墨乳在轧机冷却中与喷淋水混在一起进入循环水系统，造成循环水悬浮物含量超标；在轧制冷却过程中冷却水还会带下了一定量的润滑油、液压油，在高温水基芯棒润滑剂中三聚磷酸钠、木质素磺酸钠、分散剂、防沉剂等作用下乳化，形成比较稳定的含油石墨废水，使用普通的平流沉淀池很难除去；同时，轧制过程中冲洗下来氧化铁皮、灰尘等物质，在系统运行过程中，会在水中形成油泥，如不对含石墨、油的循环水进行有效处理，油泥等会堵塞冷却喷淋头，在水管壁形成泥垢，严重降低冷却效果，影响冷却系统的正常使用，从而影响正常生产。所以，对含油石墨轧钢废水处理，分离石墨、油脂及金属氧化物是其处理工艺的关键。

[0004] 由于含油废水对环境危害大，多年来人们开发了许多治理方法，但由于油污的种类多，污染来源的性质复杂，排放量大，处理要求高，给含油废水的治理带来巨大的困难和压力。目前常用的处理方法分为物理法、化学法和生物法。物理法是利用物理作用处理油类，如沉淀法、气浮法、过滤法、膜法等；化学法通过破乳的作用处理废水中的乳化油，如混凝沉淀法、酸化法等；生物法是利用微生物的作用将废水中的胶粒状油滴和溶解油去除，如活性污泥法、生物膜法、厌氧生物处理等。在实际处理含油废水时，应根据所处理体系的特点以及处理方法的特点和适用条件选择合适的方法。

[0005] 1、专利 CN 202164193 U 公开了“一种油墨废水处理系统”。该专利将油墨废水依次通过酸化反应池、气浮和净化处理池。通过酸化反应池与气浮装置的协同作用，有效地除去油墨废水中的油墨，降低废水中的 COD。其中，酸化反应池能有效地将废水中的油墨从废水中析出，气浮向废水中释放大量微细气泡，靠浮力除去杂质。此专利对乳化油类处理效果有限，而且气浮使用设备较多、易出故障。

[0006] 2、专利 CN 202576032 U 公开了“含油废水吸附处理及循环再生系统”。该专利发明了一种含油废水吸附处理及循环再生系统。废水经过装有吸附树脂的吸附过滤塔进行吸油处理，吸附树脂饱和后，利用再生液进行吸附树脂的再生，利用碱性的再生液加热至 70 摄氏度左右，使再生液与油脂反应，之后冷却至 40 摄氏度左右，经过活性污泥的曝气处理，有效除去再生液中的油脂成分。该方法中吸附填料再生困难且过程复杂，处理成本高，反应

过程中条件不易控制。

[0007] 3、专利 CN 102718285 A 公开了“一种油田含油污水物理破乳方法”。该专利是一种油田含油污水物理破乳方法。具体为将含油污水先通过文丘里管，控制文丘里管喉部的含油污水压力低于水的饱和蒸汽压，再采用亲油材料吸附游离状态油分子，使油分子聚集形成油滴后去除。该方法能耗低、占地面积小，但也需要先曝气预处理，破乳后需要吸附剂吸附，操作复杂，运行成本高。

[0008] 4、专利 CN 103265093 A 公开了“一种含油溶液的除油方法”。该专利发明了一种含油溶液的除油方法。将含油的除油前液通过填充有羽毛的除油柱，使除油前液中的油被羽毛吸附，以降低除油后得到的除油后液中的含油量，当羽毛的吸附量达到饱和状态时，停止进料，对羽毛进行报废处理。该方法设备简单，易于操作，但处理量有限，并需要在一定酸度条件下进行，并且含油羽毛无法有效处置，造成二次污染。

[0009] 5、专利 CN 102060350 A 公开了“一种含油废水深度处理工艺方法”。该专利由吸附和再生两个系统构成：吸附系统由一系列实现并联运行的多柱串联的吸附塔组构成，交替对传统工艺的低浓度 $30 \sim 50\text{mg/L}$ 含油出水进行深度处理，吸附剂为改性粉煤灰、活性炭、膨胀石墨等吸附材料；当该组吸附塔吸附饱和后，将该组吸附塔切换至生物再生系统进行原位再生。该方法吸附效果稳定，处理效果好，但再生过程的微生物活性不稳定，吸附时间较长。

[0010] 6、专利 CN 202729850 U 公开了“一种用煤渣吸附含油废水装置”。该专利用发明了一种用煤渣吸附含油废水的装置。利用驱动装置把煤渣铺成煤渣层，使含油废水从煤渣吸附池中由下而上流入煤渣层，使含油废水的油污染物被煤渣有效吸附，煤渣可通过出渣机构自动落到出渣车送入锅炉燃烧；通过煤渣层吸附的含油废水上清水流入溢水槽，再经过沉淀排放。该方法结构简单，操作方便，运行成本低，但吸附效果不理想，需要后续深度处理。

[0011] 7、《工业用水与废水》公开了“一种组合式除油设备的设计”，作者邹芝芳，罗魁元，聂艳秋，2005, 36(2):69-71。此文章采用集成方法设计了一种组合式除油设备，它综合了竖向隔板分油法、蜂窝斜管分油法、磁性颗粒吸附过滤法的特点，结合了废油循环处理。运行结果表明，出水油的含量低于 1mg/L ，处理效果良好。但该设备占地面积大，操作复杂，运行费用高。

[0012] 8、《水处理技术》公开了“吸附一过滤工艺处理热轧浊循环水除油试验研究”，作者肖作义，闫继宁，王振江，杜晶，2010, 36(4):115-117。此篇文章针对包钢薄板厂热轧含油废水的水质特征，进行了吸附过滤组合处理技术的适用性试验。采用钢渣吸附、陶粒滤料处理时，出水含油量为 $1.8 \sim 3.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ （平均 $2.25\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ），悬浮物 (SS) 质量浓度 $1.8 \sim 5.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ （平均 $3.07\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ）。该方法仅能处理含油量较低的废水，且出水 pH 值高，需要用酸对水进行 pH 调节。

[0013] 9、《化工环保》公开了“含油废水破乳除油的试验研究及工业应用”，作者沈志刚，陈英瑞，2000, 20(3):31-33。此篇文章对 3 种含油废水进行了处理试验，验证了破乳剂的破乳除油效果，筛选出效果最佳的破乳药剂并进行了工业应用，除油率可达 90% 左右。该方法适用于原有“隔油 - 浮选 - 曝气沉淀”工艺处理效果不达标的情况，工艺复杂。

发明内容

[0014] 本发明所要解决的技术问题是提供一种含油石墨废水的处理方法与系统。此种工艺可以有效的去除含油石墨废水中的油类及悬浮物，同时作为焦化厂废物的焦粉在吸附饱和后可不经再生而直接用于烧结生产，使系统运行成本显著降低。处理后废水中油类含量及悬浮物含量均低于 1mg/L，符合《GB50050-2007 工业循环冷却水处理设计规范》及《GB13456-2012 钢铁工业水污染物排放标准》中对悬浮物和石油类的排放要求。

[0015] 为实现上述目的，本发明采用以下技术方案实现：

[0016] 一种含油石墨废水的处理方法，采用混凝沉淀和吸附组合工艺处理含油石墨废水中的油、悬浮物质，具体包括以下几个步骤：

[0017] A) 首先向装有废水的反应池中加入 30～50mg/L 混凝剂，所述的混凝剂为明矾、氯化钙、活化硅酸，按质量比为 1～3:2～5:1～2(优选 2:3:1)，在 120～200r/min 的转速下搅拌 1～2min，使废水与混凝剂快速、充分混合，再加入 0.1～0.2mg/L 的絮凝剂，所述的絮凝剂为阳离子型聚丙烯酰胺、聚二甲基二烯氯化胺，按质量比为 1～3:1(优选 2:1)，在 40～80r/min 的转速下慢速搅拌 2～4min，静置沉淀 20～50 分钟，使废水中的油类、悬浮物沉淀；

[0018] B) 将反应池中上清液用流量泵送入一级焦粉吸附塔底部，经焦粉吸附处理后从顶部流出，直接经管路送入二级焦粉吸附塔底部，经焦粉处理后从顶部溢流排出，进一步除去废水中未沉降的乳化油、悬浮物，废水与焦粉的吸附接触时间为 1～2 小时，排出清水流入清水池。

[0019] 一种含油石墨废水的处理系统，包括反应池，加药泵，流量泵，一级焦粉吸附塔，二级焦粉吸附塔及清水池；加药泵位于反应池的顶部，反应池内设置电动搅拌装置，搅动棒位于反应池中央位置液位以下，流量泵的抽水管插入反应池液面下，流量泵的出水管连接一级焦粉吸附塔底部进水口，一级焦粉吸附塔顶部出水口连接二级焦粉吸附塔底部进水口，二级焦粉吸附塔顶部出水口连接清水池。

[0020] 所述加药泵是混凝剂和絮凝剂的加入装置。

[0021] 所述的一级焦粉吸附塔和二级焦粉吸附塔内部装有粒径为 0.83～1.65mm 的干熄焦焦粉。

[0022] 与现有的技术相比，本发明的有益效果是：

[0023] 本发明提供了一种混凝沉淀和吸附组合工艺处理含油石墨废水的方法。无缝厂的含油石墨废水经过本发明处理后，废水中油类含量及悬浮物含量均小于 1mg/L，符合《GB50050-2007 工业循环冷却水处理设计规范》及《GB13456-2012 钢铁工业水污染物排放标准》中对悬浮物和石油类的排放要求。由于本发明工艺能够处理水量和污染物含量波动的含油石墨废水，且投资和运行费用比较适合实际工程的应用，吸附饱和后焦粉可不经再生而直接用于烧结生产，无二次污染，达到以废治废的目的。解决了钢铁行业生产中无缝厂含油石墨废水处理的一大难题，对于企业的可持续发展具有重要的现实意义。

附图说明

[0024] 图 1 为含油石墨废水的处理系统结构示意图。

[0025] 图中：1- 加药泵，2- 电动搅拌装置，3- 反应池，4- 流量泵，5- 一级焦粉吸附塔，

6-二级焦粉吸附塔,7-清水池

具体实施方式

[0026] 下面结合附图对本发明的具体实施方式进一步说明：

[0027] 如图 1 所示，一种含油石墨废水的处理方法，包括加药泵 1，电动搅拌装置 2，反应池 3，流量泵 4，一级焦粉吸附塔 5，二级焦粉吸附塔 6，清水池 7。其中加药泵 1 位于反应池 3 的顶部，是混凝剂和絮凝剂的加入装置；电动搅拌装置 2 带动搅拌棒进行旋转，搅拌棒置于反应池 1 中央位置液位以下，且转速可以调节，能够使得反应池内部液体充分混合；流量泵 4 是废水的输送装置，流量泵的抽水管插入反应池液面下，可以将设定流量的液体输送到一级、二级焦粉吸附塔 5、6；一级、二级焦粉吸附塔为内部装有粒径为 0.83 ~ 1.65mm 的干熄焦焦粉的装置，水流自下而上经过吸附塔内的焦粉，水中的污染物有效拦截，过滤后的清水由吸附塔顶部排出到清水池 7。

[0028] 实施例 1

[0029] 一种含油石墨废水的处理方法如下：

[0030] A. 将油类含量为 149mg/L、总悬浮物为 589mg/L 的含油石墨废水注入反应池 3 中，通过加药泵 1 加入 50mg/L 的混凝剂（明矾、氯化钙、活化硅酸质量比为 3 : 4 : 2），在电动搅拌装置 2 以 200r/min 的转速下搅拌 1min，使废水与混凝剂快速、充分混合，再通过加药泵 1 加入 0.1mg/L 的絮凝剂（阳离子型聚丙烯酰胺、聚二甲基二烯氯化胺质量比 3 : 1），在 80r/min 的转速下慢速搅拌 2min，静置沉淀 20 分钟。

[0031] B. 将沉淀后的上清液用流量泵 4 送入一级焦粉吸附塔 5 底部，经焦粉吸附和交换处理后从顶部流出，直接经管路送入二级焦粉吸附塔 6 底部，吸附塔直径为 80mm，高度 500mm，废水与吸附剂的吸附接触时间为 1.5 个小时，处理后从顶部溢流排出到清水池 7。

[0032] 实施例 2

[0033] 将油类含量为 149mg/L、总悬浮物为 589mg/L 的含油石墨废水注入反应池中，加入 40mg/L 的混凝剂（明矾、氯化钙、活化硅酸质量比为 2 : 4 : 2），在 160r/min 的转速下搅拌 1.5min，使废水与混凝剂快速、充分混合，再加入 0.2mg/L 的絮凝剂（阳离子型聚丙烯酰胺、聚二甲基二烯氯化胺质量比 3 : 1），在 60r/min 的转速下慢速搅拌 3min，静置沉淀 30 分钟。

[0034] 将沉淀后的上清液用流量泵送入一级焦粉吸附塔底部，经焦粉吸附和交换处理后从顶部流出，直接经管路送入二级焦粉吸附塔底部，使废水与吸附剂的吸附接触时间为 1.5 个小时，处理后从顶部溢流排出到清水池。

[0035] 实施例 3

[0036] 将油类含量为 149mg/L、总悬浮物为 589mg/L 的含油石墨废水注入反应池中，加入 50mg/L 的混凝剂（明矾、氯化钙、活化硅酸质量比为 3 : 5 : 1），在 140r/min 的转速下搅拌 2min，使废水与混凝剂快速、充分混合，再加入 0.1mg/L 的絮凝剂（阳离子型聚丙烯酰胺、聚二甲基二烯氯化胺质量比 3 : 1），在 40r/min 的转速下慢速搅拌 4min，静置沉淀 40 分钟。

[0037] 将沉淀后的上清液用流量泵送入一级焦粉吸附塔底部，经焦粉吸附和交换处理后从顶部流出，直接经管路送入二级焦粉吸附塔底部，使废水与吸附剂的吸附接触时间为 1 个小时，处理后从顶部溢流排出到清水池。

[0038] 实施例 4

[0039] 将油类含量为 149mg/L、总悬浮物为 589mg/L 的含油石墨废水注入反应池中,加入 30mg/L 的混凝剂(明矾、氯化钙、活化硅酸质量比为 2:3:1),在 120r/min 的转速下搅拌 2min,使废水与混凝剂快速、充分混合,再加入 0.2mg/L 的絮凝剂(阳离子型聚丙烯酰胺、聚二甲基二烯氯化胺质量比 2:1),在 60r/min 的转速下慢速搅拌 3min,静置沉淀 50 分钟。

[0040] 将沉淀后的上清液用流量泵送入一级焦粉吸附塔底部,经焦粉吸附和交换处理后从顶部流出,直接经管路送入二级焦粉吸附塔底部,使废水与吸附剂的吸附接触时间为 2 个小时,处理后从顶部溢流排出到清水池。

[0041] 实施例 5

[0042] 将油类含量为 149mg/L、总悬浮物为 589mg/L 的含油石墨废水注入反应池中,加入 50mg/L 的混凝剂(明矾、氯化钙、活化硅酸质量比为 2:3:1),在 200r/min 的转速下搅拌 1min,使废水与混凝剂快速、充分混合,再加入 0.2mg/L 的絮凝剂(阳离子型聚丙烯酰胺、聚二甲基二烯氯化胺质量比 2:1),在 60r/min 的转速下慢速搅拌 3min,静置沉淀 30 分钟。

[0043] 将沉淀后的上清液用流量泵送入一级焦粉吸附塔底部,经焦粉吸附和交换处理后从顶部流出,直接经管路送入二级焦粉吸附塔底部,使废水与吸附剂的吸附接触时间为 2 个小时,处理后从顶部溢流排出到清水池。

[0044] 上述测定结果如表 1 所示,结果表明该方法能够有效的去除废水中的油类及悬浮物,去除率均达到 98% 以上,达到《GB50050-2007 工业循环冷却水处理设计规范》及《GB13456-2012 钢铁工业水污染物排放标准》的排放要求。

[0045] 表 1 各实施例对油类及悬浮物的去除效果

[0046]

| | 含油量 (mg/L) | | | 悬浮物度 (mg/L) | | |
|--|------------|----|---------|-------------|----|---------|
| | 原水 | 出水 | 去除率 (%) | 原水 | 出水 | 去除率 (%) |
| | | | | | | |

[0047]

| 实施例 1 | 149 | 0.91 | 99.4 | 589 | 0.96 | 99.8 |
|-------|-----|------|------|-----|------|-------|
| 实施例 2 | 149 | 0.74 | 99.5 | 589 | 0.55 | 99.9 |
| 实施例 3 | 149 | 0.86 | 99.4 | 589 | 0.70 | 99.9 |
| 实施例 4 | 149 | 0.63 | 99.6 | 589 | 0.16 | 100.0 |
| 实施例 5 | 149 | 0.52 | 99.7 | 589 | 0.08 | 100.0 |

[0048] 上面所述仅是本发明的基本原理,并非对本发明作任何限制,凡是依据本发明对其进行等同变化和修饰,均在本专利技术保护方案的范畴之内。

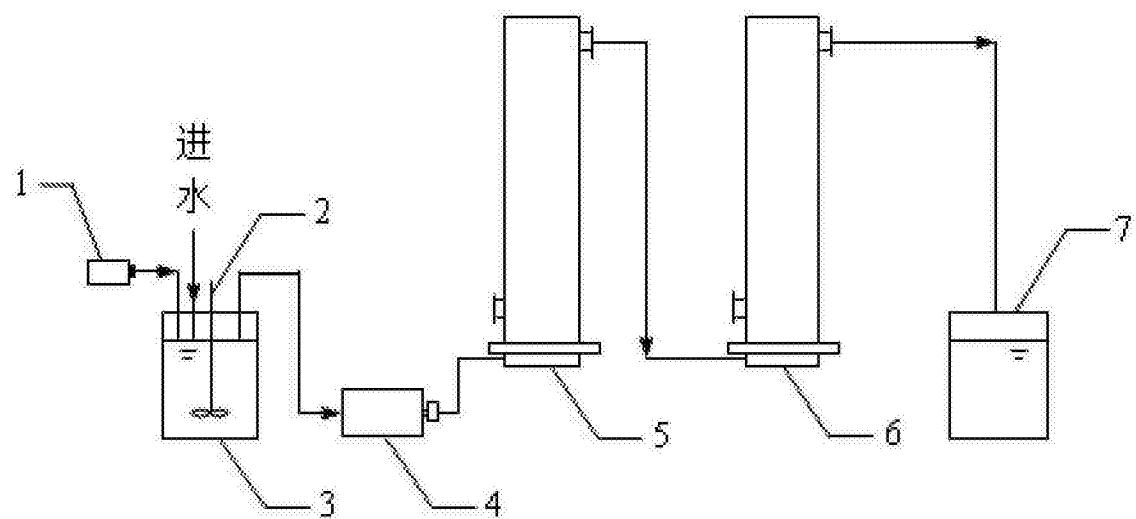


图 1