



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110182995 B

(45) 授权公告日 2021. 12. 17

(21) 申请号 201910490926.6

(22) 申请日 2019.06.06

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110182995 A

(43) 申请公布日 2019.08.30

(73) 专利权人 武汉钢铁有限公司
地址 430083 湖北省武汉市青山区厂前2号
门股份公司机关

(72) 发明人 王丽娜 张垒 段爱民 肖骏
颜斌 刘璞 刘霞

(74) 专利代理机构 武汉开元知识产权代理有限公司 42104
代理人 胡镇西 舒景景

(51) Int. Cl.
C02F 9/04 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104926034 A, 2015.09.23
CN 104926034 A, 2015.09.23
CN 104724806 A, 2015.06.24
CN 104310535 A, 2015.01.28
CN 108455717 A, 2018.08.28

审查员 张成

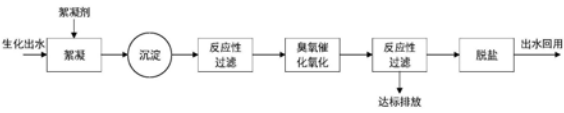
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

焦化废水深度处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种焦化废水深度处理方法，包括絮凝、沉淀、第一次反应性过滤、臭氧催化氧化和第二次反应性过滤步骤，其中，第一次反应性过滤、第二次反应性过滤分别在装填有反应性滤料的过滤器中进行。本发明突破传统的惰性滤料过滤思路，利用具有氧化性的反应性滤料，实现过滤反应一体化，在过滤的同时发挥降解有机物的作用，具有运行稳定、处理效果彻底、处理成本低的优点。



1. 一种焦化废水深度处理方法,其特征在于:包括如下步骤:

1) 絮凝:经生化处理后的焦化废水进入反应池中,投加絮凝剂,进行反应以去除废水中携带的悬浮状胶体颗粒;

2) 沉淀:反应池出水进入沉淀池中进行泥水分离,沉淀池出水悬浮物 $\leq 30\text{mg/L}$,COD $\leq 120\text{mg/L}$;

3) 第一次反应性过滤:沉淀池出水进入装填有具有氧化性的反应性滤料的过滤器中进行过滤,过滤后出水COD为 $80\sim 100\text{mg/L}$,悬浮物为 $10\sim 20\text{mg/L}$;

4) 臭氧催化氧化:第一次反应性过滤的出水送入臭氧催化氧化装置中,通过臭氧将生化出水中生物难降解的有机物质通过羟基自由基的氧化,降解成小分子或 CO_2 ,经臭氧氧化后出水COD为 $40\sim 50\text{mg/L}$,悬浮物为 $5\sim 10\text{mg/L}$;

5) 第二次反应性过滤:臭氧催化氧化的出水进入装填有反应性滤料的过滤器中进行过滤,去除废水中携带的少量悬浮物,并进一步对臭氧氧化出水中的有机物进行降解,过滤后出水COD $\leq 40\text{mg/L}$,悬浮物 $\leq 10\text{mg/L}$;

所述步骤3)和步骤5)中,反应性滤料是采用焦化焦粉、轧钢氧化铁皮和高炉除尘灰三种原料,并添加有机粘结剂,再经混合、造粒烧结成制成的铁碳过滤材料;三种原料的体积之比为焦化焦粉:轧钢氧化铁皮:高炉除尘灰 $=1:(1\sim 2):(1\sim 3)$,三种原料的体积之和与有机粘结剂的体积之比为 $1:(1\sim 3)$;所述焦化焦粉的粒径为 $0.15\sim 0.3\text{mm}$,所述高炉除尘灰的粒径为 $0.15\sim 0.3\text{mm}$,所述轧钢氧化铁皮粒径为 $0.5\sim 2\text{mm}$ 。

2. 根据权利要求1所述的焦化废水深度处理方法,其特征在于:所述步骤1)中,絮凝剂采用聚氯化铝铁絮凝剂,所述聚氯化铝铁絮凝剂由轧钢氧化铁皮、轧钢废酸及电厂粉煤灰按如下方法制得:1.1) 将轧钢废酸过滤除杂后备用;1.2) 将轧钢氧化铁皮溶于过滤除杂后废酸中,搅拌反应 $30\sim 60\text{min}$,液固比为 $(3\sim 5):1$,酸浸后取上清液备用;1.3) 将电厂粉煤灰溶于除杂过滤后的废酸中,液固比为 $(2\sim 4):1$,搅拌反应 $30\sim 60\text{min}$,酸浸后取上清液备用;1.4) 将步骤1.2)、1.3)得到的上清液混合,调整二者体积比使混合后 Al_2O_3 质量含量为 $10\sim 15\%$,全铁质量含量为 $8\sim 12\%$,然后加入 0.1mol/L NaOH溶液控制碱化度在 $8\%\sim 12\%$,在 $50\sim 80^\circ\text{C}$ 之间进行水解化合反应,从而制得聚氯化铝铁絮凝剂。

3. 根据权利要求1所述的焦化废水深度处理方法,其特征在于:所述步骤1)中,反应池搅拌反应 $1\sim 2\text{min}$,速度梯度G值为 $700\sim 1000\text{S}^{-1}$ 。

4. 根据权利要求1所述的焦化废水深度处理方法,其特征在于:所述步骤2)中,沉淀池采用中心进水周边出水的幅流式沉淀池,沉淀池水力停留时间在 30min 以上。

5. 根据权利要求1所述的焦化废水深度处理方法,其特征在于:所述步骤3)中,过滤时空塔过滤速度为 $0.2\sim 0.4\text{mm/s}$,水力停留时间为 $30\sim 60\text{min}$;所述步骤5)中,过滤时空塔过滤速度为 $0.3\sim 0.5\text{mm/s}$,水力停留时间为 $20\sim 40\text{min}$ 。

6. 根据权利要求1所述的焦化废水深度处理方法,其特征在于:所述有机粘结剂由去离子水:淀粉:木质素磺酸钙按照体积比 $1:(0.1\sim 0.2):(0.1\sim 0.2)$ 混合而成。

7. 根据权利要求1所述的焦化废水深度处理方法,其特征在于:所述反应性滤料的制备步骤如下:

①原料预处理:

a. 对轧钢氧化铁皮的处理:将经筛分后粒径为 $0.5\sim 2\text{mm}$ 的轧钢氧化铁皮经过至少两次

水洗,除去氧化铁皮中的水溶性盐类物质及杂质;再利用1~5mol/LNaOH碱液搅拌浸泡,搅拌浸泡时间不低于12h;再进行固液分离,得到的固体水洗除杂后备用;

b.对高炉除尘灰的预处理:将经筛分后粒径为0.15~0.3mm的高炉除尘灰进行水洗,除去高炉除尘灰中的水溶性盐类物质及杂质;再利用1~5mol/LNaOH碱液搅拌浸泡,搅拌浸泡时间不低于12h;再进行固液分离,得到的固体水洗除杂后备用;

c.对焦粉的预处理:取焦化工序中粒径为0.15~0.30mm的焦粉,经水洗除杂后待用;

②将上述三种经预处理后原料按照焦化焦粉:轧钢氧化铁皮:高炉除尘灰=1:(1~2):(1~3)的体积比混合均匀;

③将去离子水、淀粉、木质素磺酸钙体积比1:(0.1~0.2):(0.1~0.2)均匀混合,得到有机粘结剂,再将有机粘结剂加入步骤②得到混合料中并搅拌均匀,留待备用;去离子水、淀粉、木质素磺酸钙的体积之和与有机粘结剂的体积之比为1:(1~3);

④进行制粒:制成粒径为5~10mm的球状颗粒;

⑤进行干燥:将球状颗粒在常温下进行干燥,干燥时间不低于24h;

⑥进行烧结:在隔绝空气下进行烧结,烧结温度为1000~1200℃,烧结时间为2~4h,其烧结气氛为氮气保护还原气氛,制得反应性滤料。

8.根据权利要求1~7中任一项所述的焦化废水深度处理方法,其特征在于:所述步骤4)中,臭氧催化氧化采用氧化铁红废弃物通过小分子酸表面改性制得的催化材料,臭氧投加量为50g/h~100g/h,废水停留时间为10min~20min之间。

9.根据权利要求1~7中任一项所述的焦化废水深度处理方法,其特征在于:该方法还包括如下步骤:6)脱盐:第二次反应性过滤的出水进入脱盐单元,采用电吸附法结合膜法进行脱盐,使脱盐后出水电导率在200~500 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,出水COD在20mg/L以下。

焦化废水深度处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种废水处理方法,特别是指一种焦化废水深度处理方法。

背景技术

[0002] 在炼焦及煤气精制过程中产生大量焦化废水,含有挥发酚、多环芳烃及氧、硫、氮等杂环化合物,是一种高 COD_{Cr} 、高氨氮且难处理的工业废水。《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB16171-2012)要求排水中 $\text{COD} \leq 80\text{mg/L}$,特限区域 $\text{COD} \leq 40\text{mg/L}$;《焦化行业准入条件(2014修订)》要求焦化企业必须配套建设生产废水处理设施,严禁生产废水外排,即要求实现“零排放”。目前国内外焦化废水治理仍以生化法为主,即通过微生物作用去除水中难降解污染物。

[0003] 目前,焦化废水的治理多以生物法为主,经过几十年的发展和研究,业内人士一致认为,仅靠生物法处理后出水 COD 约在200-300mg/L之间,根本无法满足现行的《炼焦化学工业污染物排放标准》要求,除不能达标外,生化后出水中依然含有较多不能生物降解的有毒物质,排放至环境中依然存在较大风险。因此,焦化废水仅靠生物法处理远不能适应日益严苛的环保标准,对焦化废水进行深度处理并回用是实现焦化废水零排放的唯一途径。

[0004] 国内外实现焦化废水零排放的思路及方向大体相同,即在达标排放基础上强调水质提高。在前端,焦化废水普遍采用生物法处理,在后端对外排废水经深度处理使水质达到或接近同类新水。目前国内多数钢厂都采用该技术思路,如宝钢化工四期焦化废水采用A/A/O生化处理+超滤+纳滤+反渗透三膜法深度处理工艺,产水70%进入循环补充水,30%浓缩水作为烧结拌矿水,吨水处理成本约为25元/吨;昆钢采用生物脱氮—微波—双膜法工艺对焦化废水进行处理,吨水处理成本约28元/吨;武钢和鞍钢焦化废水处理采用A/A/O生化处理+臭氧催化氧化和曝气生物滤池深度处理工艺,但臭氧单元易堵塞,臭氧利用率低,出水仅能达GB16171-2012表2标准;京唐钢铁公司焦化厂采用A/O/O生化处理+电催化氧化+电絮凝+电气浮+超滤+反渗透双膜法深度处理工艺,65%作为循环水补充水,35%在钢铁厂内部循环回用;太钢焦化公司采用工艺为A/A/O生化处理+MBR处理工艺,出水进综合水处理站,最后作为循环冷却水回用全厂;中煤鄂尔多斯能源化工有限公司采用高效生化脱氮+高密度沉淀技术+高级氧化技术+BAF工艺对焦化废水进行处理,出水基本能达GB16171-2012表2标准。随着环保要求的不断提高,焦化废水深度处理后回用将成为国内外焦化企业的唯一选择。但是不论那种技术组合,都存在处理成本高、运行不稳定的问题。因此本项目结合冶金企业自身特点,利用冶金含铁废弃物强化焦化废水的深度处理与回用,寻求一种易实施、成本低廉的焦化废水深度处理及回用方式,这也是缓解焦化行业环保压力、降低环境风险的有效思路。

[0005] 另一方面,钢铁冶金流程中会产生大量含铁含碳冶金废弃物,如轧钢过程产生氧化铁皮,高炉冶炼过程产生的高炉除尘灰等。轧钢氧化铁皮是轧钢厂在轧制过程中轧件遇水急剧冷却后钢材表面产生的含铁氧化物,氧化铁皮的产生量约占所处理钢材的3%~5%,以年产1000万吨钢铁企业为例,热轧工序产生的氧化铁皮每年约9万吨,热轧铁皮中铁

(氧化物)含量高达80%~90%，是钢铁企业各种含铁废渣中铁含量最高的废渣，铁的存在形式主要是 FeO 、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 等，目前热轧铁皮的综合利用主要有返厂使用(可返回烧结、炼铁或炼钢作为原料用)、制造硅铁合金、用于化工行业制备含铁原料等。高炉除尘灰是指炼铁过程中随高炉煤气一起排出的粉尘，一般吨铁产生除尘灰的量为20~60kg。高炉除尘灰中一般含碳25%~45%，含铁15%~30%。目前除尘灰的综合利用大都采用浮选、重选、磁选的方法，主要回收其中的铁、碳等物质，但仍然会丢弃大量的废弃物。除含铁冶金废弃物外，在焦化工序也产生大量含碳废弃物，如焦化除尘灰，焦化除尘灰是焦化工序在炼焦生产过程中，对装煤、出焦及熄焦时产生的大量烟尘经过相应的除尘设备处理后得到的粉尘颗粒，其主要特点是有机物含量高，颗粒较细，比重较小，堆积容易污染周边环境。目前，对焦化除尘灰的研究和应用主要有代替精煤用于高炉喷煤、压制成型煤回配煤炼焦、在烧结矿中配加、制备活性炭等。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种易于实施、成本低廉的焦化废水深度处理方法。

[0007] 为实现上述目的，本发明所设计的焦化废水深度处理方法包括如下步骤：

[0008] 1) 絮凝：经生化处理后的焦化废水进入反应池中，投加絮凝剂，进行反应以去除废水中携带的悬浮状胶体颗粒；

[0009] 2) 沉淀：反应池出水进入沉淀池中进行泥水分离，沉淀池出水悬浮物 $\leq 30\text{mg/L}$ ， $\text{COD} \leq 120\text{mg/L}$ ；

[0010] 3) 第一次反应性过滤：沉淀池出水进入装填有具有氧化性的反应性滤料的过滤器中进行过滤，过滤后出水 COD 为80~100mg/L，悬浮物为10~20mg/L；反应性滤料在过滤去除水中细小悬浮物的同时，能够发挥氧化作用去除部分有机物或将有机物转化为易降解的小分子化合物。

[0011] 4) 臭氧催化氧化：第一次反应性过滤的出水送入臭氧催化氧化装置中，通过臭氧将生化出水中生物难降解的有机物质通过羟基自由基的氧化，降解成小分子或 CO_2 ，经臭氧氧化后出水 COD 为40~50mg/L，悬浮物为5~10mg/L；

[0012] 5) 第二次反应性过滤：臭氧催化氧化的出水进入装填有反应性滤料的过滤器中进行过滤，去除废水中携带的少量悬浮物，并进一步对臭氧氧化出水中的有机物进行降解，过滤后出水 $\text{COD} \leq 40\text{mg/L}$ ，悬浮物 $\leq 10\text{mg/L}$ ，该步骤代替常规臭氧催化氧化后的曝气生物滤池工艺，保证出水 COD 浓度达标；

[0013] 以上各步骤针对后端深度处理进行改进，至于前端生化处理则采用现有工艺，例如A/O的各种变形工艺。

[0014] 优选地，所述步骤1)中，絮凝剂采用聚氯化铝铁絮凝剂，所述聚氯化铝铁絮凝剂由轧钢氧化铁皮、轧钢废酸及电厂粉煤灰按如下方法制得：1.1) 将轧钢废酸过滤除杂后备用；1.2) 将轧钢氧化铁皮溶于过滤除杂后废酸中，搅拌反应30~60min，液固比(质量比，下同)为(3~5):1，酸浸后取上清液备用；1.3) 将电厂粉煤灰溶于除杂过滤后的废酸中，液固比为(2~4):1，搅拌反应30~60min，酸浸后取上清液备用；1.4) 将步骤1.2)、1.3)得到的上清液混合，调整二者体积比使混合后 Al_2O_3 质量含量为10~15%，全铁质量含量为8~12%，然后加入0.1mol/L NaOH溶液控制碱化度在8%~12%，在50~80℃之间进行水解化合反应，从而

制得氯化铝铁絮凝剂。

[0015] 优选地,所述步骤1)中,反应池搅拌反应1~2min,速度梯度G值为700~1000S⁻¹。

[0016] 优选地,所述步骤2)中,沉淀池采用中心进水周边出水的幅流式沉淀池,沉淀池水力停留时间在30min以上。

[0017] 优选地,所述步骤3)中,过滤时空塔过滤速度为0.2~0.4mm/s,水力停留时间为30~60min;所述步骤5)中,过滤时空塔过滤速度为0.3~0.5mm/s,水力停留时间为20~40min。

[0018] 优选地,所述步骤3)和步骤5)中,反应性滤料采用本申请人在先专利申请(申请号CN201910221564.0)中公开的反应性滤料及制备方法,其中:

[0019] 反应性滤料采用焦化焦粉、轧钢氧化铁皮和高炉除尘灰三种原料,并添加有机粘结剂,再经混合、造粒烧结成制成的铁碳过滤材料;三种原料的体积(固体体积指堆积体积,下同)之比为焦化焦粉:轧钢氧化铁皮:高炉除尘灰=1:(1~2):(1~3),三种原料的体积之和与有机粘结剂的体积之比为1:(1~3);所述焦化焦粉的粒径为0.15~0.3mm,所述高炉除尘灰的粒径为0.15~0.3mm,所述轧钢氧化铁皮粒径为0.5~2mm。所述有机粘合剂可采用焦油(焦化厂自产)、羧甲基纤维素钠、羧甲基淀粉钠、糖浆、聚丙烯酰胺、木质素磺酸钙(木钙)等,不采用盐类粘合剂。优选由去离子水:淀粉:木质素磺酸钙按照体积比1:(0.1~0.2):(0.1~0.2)混合而成。

[0020] 上述反应性滤料的制备步骤如下:

[0021] ①原料预处理:

[0022] a.对轧钢氧化铁皮的处理:将经筛分后粒径为0.5~2mm的轧钢氧化铁皮经过至少两次水洗,除去氧化铁皮中的水溶性盐类物质及杂质;再利用1~5mol/LNaOH碱液搅拌浸泡,搅拌浸泡时间不低于12h;再进行固液分离,得到的固体水洗除杂后备用;

[0023] b.对高炉除尘灰的预处理:将经筛分后粒径为0.15~0.3mm的高炉除尘灰进行水洗,除去高炉除尘灰中的水溶性盐类物质及杂质;再利用1~5mol/L NaOH碱液搅拌浸泡,搅拌浸泡时间不低于12h;再进行固液分离,得到的固体水洗除杂后备用;

[0024] c.对焦粉的预处理:取焦化工序中粒径为0.15~0.30mm的焦粉,经水洗除杂后待用;

[0025] ②将上述三种经预处理后原料按照焦化焦粉:轧钢氧化铁皮:高炉除尘灰=1:(1~2):(1~3)的体积比混合均匀;

[0026] ③将去离子水、淀粉、木质素磺酸钙体积比1:(0.1~0.2):(0.1~0.2)均匀混合,得到有机粘结剂,再将有机粘结剂加入步骤②得到混合料中并搅拌均匀,留待备用;去离子水、淀粉、木质素磺酸钙的体积之和与有机粘结剂的体积之比为1:(1~3);

[0027] ④进行制粒:制成粒径为5~10mm的球状颗粒;

[0028] ⑤进行干燥:将球状颗粒在常温下进行干燥,干燥时间不低于24h;

[0029] ⑥进行烧结:在隔绝空气下进行烧结,烧结温度为1000~1200℃,烧结时间为2~4h,其烧结气氛为氮气保护还原气氛,制得反应性滤料。

[0030] 上述反应性滤料利用冶金含铁含碳废弃物制备得到,实现过滤反应一体化;在过滤的同时发挥降解有机物的作用,不仅能降低焦化废水处理成本,同时也可达到含铁含碳废弃物的资源化利用目的,且反应后滤料可进一步返回冶金流程的烧结或炼铁系统,不存

在二次污染问题。

[0031] 优选地,所述步骤4)中,臭氧催化氧化采用氧化铁红废弃物通过草酸等小分子酸进行表面改性制得的催化材料,臭氧投加量为50g/h~100g/h,废水停留时间为10min~20min之间。臭氧催化材料的制备:取硅钢氧化铁红,其中 Fe_2O_3 质量百分比为95%以上,在草酸溶液中进行液相还原,主要利用小分子酸(草酸)通过液相还原法对氧化铁红表面改性,在铁红表面引入低价态铁离子,有效促进铁循环,增强氧活性物质的产生,强化臭氧的分解效率,并且活化分子氧,从而强化高级氧化深度处理过程。

[0032] 优选地,还包括如下步骤:6)脱盐:第二次反应性过滤的出水进入脱盐单元,采用电吸附法结合膜法进行脱盐,使脱盐后出水电导率在 $200\sim 500\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,出水COD在20mg/L以下。在电吸附过程中,不仅有盐类的去除,也存在有机物的降解作用,且电吸附在前,可降低后续膜处理的工作压力,从而可降低整套流程脱盐的成本。更优地,电吸附法作为膜法工艺的预处理步骤,采用高比容电吸附材料作为吸附电极,其孔径为10~20nm,活性炭比表面积为 $1000\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$,比电容为100~150F/g;膜法采用0.5~2.0MPa的常规低压反渗透膜。

[0033] 上述方案中,轧钢氧化铁皮是轧钢厂在轧制过程中轧件遇水急剧冷却后钢材表面产生的含铁氧化物,热轧铁皮中铁氧化物含量高达80%~90%,是钢铁企业各种含铁废渣中铁含量最高的废渣,铁的存在形式主要是 FeO 、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 等;高炉除尘灰是指炼铁过程中随高炉煤气一起排出的粉尘,一般吨铁产生除尘灰的量为20~60kg,高炉除尘灰中一般含碳25%~45%,含铁15%~30%。焦化除尘灰是焦化工序在炼焦生产过程中,对装煤、出焦及熄焦时产生的大量烟尘经过相应的除尘设备处理后得到的碳颗粒。氧化铁红是钢铁厂在进行含铁废盐酸高温焙烧再生时产生的固体铁氧化物。

[0034] 与传统的焦化废水深度处理工艺相比,本发明具有运行稳定、处理效果彻底、处理成本低的优点。具体体现在以下几个方面:

[0035] 1)突破传统的惰性滤料过滤思路,利用具有氧化性的反应性滤料,实现过滤反应一体化,在过滤的同时发挥降解有机物的作用;

[0036] 2)采用絮凝和反应性过滤组合作为臭氧催化氧化的前处理过程,并采用反应性过滤组合代替常规臭氧后BAF,大幅缩短了工艺流程,使得流程更加紧凑;且从絮凝开始,全流程都存在有机物的去除作用,保证了出水水质的稳定性;

[0037] 3)絮凝所采用的絮凝剂、过滤所采用的反应性滤料、臭氧催化氧化所采用的催化材料均可以冶金含铁废弃物作为原料进行制备,能够降低深度处理成本,减少焦化废水污染物和冶金含铁废弃物的排放量,使用后滤料、污泥等可返烧结资源化利用,无二次污染问题。

附图说明

[0038] 图1为本发明所提供的焦化废水深度处理方法的流程框图。

具体实施方式

[0039] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0040] 实施例1

[0041] 一、絮凝剂、反应性滤料的制备方法:

[0042] 1) 聚氯化铝铁絮凝剂:

[0043] 1.1) 将轧钢废酸过滤除杂后备用;

[0044] 1.2) 将轧钢氧化铁皮溶于过滤除杂后废酸,废酸中盐酸质量浓度为1% (以HCl计),搅拌反应45min,液固比为4:1,酸浸后取上清液备用;

[0045] 1.3) 将电厂粉煤灰溶于除杂过滤后的废酸中,液固比为3:1,搅拌反应45min,酸浸后取上清液备用;

[0046] 1.4) 将步骤1.2)、1.3)得到的上清液混合,调整二者体积比使混合后 Al_2O_3 质量含量为12%,全铁质量含量为10%,然后加入0.1mol/LNaOH调节溶液的碱化度为10%,在70℃进行水解化合反应,从而制得硫酸铝铁絮凝剂。

[0047] 2) 反应性滤料

[0048] 2.1) 原料预处理:

[0049] a.对轧钢氧化铁皮的处理:将经筛分后粒径为1~2mm的轧钢氧化铁皮经过至少两次水洗,除去氧化铁皮中的水溶性盐类物质及杂质;再利用3mol/LNaOH碱液搅拌浸泡,搅拌浸泡时间24h;再进行固液分离,得到的固体水洗除杂后备用;

[0050] b.对高炉除尘灰的预处理:将经筛分后粒径为0.2~0.3mm的高炉除尘灰进行水洗,除去高炉除尘灰中的水溶性盐类物质及杂质;再利用3mol/LNaOH碱液搅拌浸泡,搅拌浸泡时间24h;再进行固液分离,得到的固体水洗除杂后备用;

[0051] c.对焦粉的预处理:取焦化工序中粒径为0.15~0.20mm的焦粉,经水洗除杂后待用;

[0052] 2.2) 将上述三种经预处理后原料按照焦化焦粉:轧钢氧化铁皮:高炉除尘灰=1:2:2的体积比混合均匀;

[0053] 2.3) 将去离子水、淀粉、木质素磺酸钙体积比1:0.15:0.15均匀混合,得到有机粘结剂,再将有机粘结剂加入步骤2.2)得到混合料中并搅拌均匀,留待备用;去离子水、淀粉、木质素磺酸钙的体积之和与有机粘结剂的体积之比为1:2;

[0054] 2.4) 进行制粒:制成粒径为5mm的球状颗粒;

[0055] 2.5) 进行干燥:将球状颗粒在常温下进行干燥,干燥时间24h;

[0056] 2.6) 进行烧结:在隔绝空气下进行烧结,烧结温度为1100℃,烧结时间为3h,其烧结气氛为氮气保护还原气氛,制得反应性滤料。

[0057] 二、焦化废水深度处理方法:

[0058] 某焦化生化出水COD为220mg/L,悬浮物浓度为120mg/L,经如图1所示的工艺流程:反应池投加上述步骤制得絮凝剂,反应时间60s,投加量为0.8mL/L;反应池出水自流至中心进水周边出水幅流式沉淀池进行泥水分离,沉淀池水力停留时间30min,沉淀池出水COD为118mg/L,悬浮物浓度25mg/L;絮凝沉淀后上清液进入第一个反应性过滤装置,反应性过滤装置装填上述步骤所制备填料,水力停留时间为30min,反应性过滤组1出水中COD为95mg/L,悬浮物浓度为18mg/L,经泵打至臭氧催化氧化段,臭氧投加量为50g/h,停留时间为10min;臭氧催化氧化出水中COD为48mg/L,悬浮物浓度为10mg/L,流经第二个反应性过滤装置(同样装填上述步骤所制备填料),水力停留时间20min,经上述连续处理后出水COD为40mg/L,悬浮物为8mg/L,可直接达标排放。

[0059] 实施例2:

[0060] 一、絮凝剂、反应性滤料制备方法：

[0061] 1) 聚氯化铝铁絮凝剂：

[0062] 1.1) 将轧钢废酸过滤除杂后备用；

[0063] 1.2) 将轧钢氧化铁皮溶于过滤除杂后废酸，废酸中盐酸浓度为1.5%，搅拌反应30min，液固比为3:1，酸浸后取上清液备用；

[0064] 1.3) 将电厂粉煤灰溶于除杂过滤后的废酸中，液固比为2:1，搅拌反应30min，酸浸后取上清液备用；

[0065] 1.4) 将步骤1.2)、1.3)得到的上清液混合，调整二者体积比使混合后 Al_2O_3 质量含量为10%，全铁质量含量为8%，然后加入0.1mol/LNaOH调节溶液的碱化度为8%，在80℃进行水解化合反应，从而制得氯化铝铁絮凝剂。

[0066] 2) 反应性滤料

[0067] 2.1) 原料预处理：

[0068] a. 对轧钢氧化铁皮的处理：将经筛分后粒径为0.5~1mm的轧钢氧化铁皮经过至少两次水洗，除去氧化铁皮中的水溶性盐类物质及杂质；再利用2mol/LNaOH碱液搅拌浸泡，搅拌浸泡时间24h；再进行固液分离，得到的固体水洗除杂后备用；

[0069] b. 对高炉除尘灰的预处理：将经筛分后粒径为0.15~0.2mm的高炉除尘灰进行水洗，除去高炉除尘灰中的水溶性盐类物质及杂质；再利用2mol/LNaOH碱液搅拌浸泡，搅拌浸泡时间24h；再进行固液分离，得到的固体水洗除杂后备用；

[0070] c. 对焦粉的预处理：取焦化工序中粒径为0.15~0.20mm的焦粉，经水洗除杂后待用；

[0071] 2.2) 将上述三种经预处理后原料按照焦化焦粉：轧钢氧化铁皮：高炉除尘灰=1:2:3的体积比混合均匀；

[0072] 2.3) 将去离子水、淀粉、木质素磺酸钙体积比1:0.2:0.2均匀混合，得到有机粘结剂，再将有机粘结剂加入步骤2.2)得到混合料中并搅拌均匀，留待备用；去离子水、淀粉、木质素磺酸钙的体积之和与有机粘结剂的体积之比为1:3；

[0073] 2.4) 进行制粒：制成粒径为5mm的球状颗粒；

[0074] 2.5) 进行干燥：将球状颗粒在常温下进行干燥，干燥时间24h；

[0075] 2.6) 进行烧结：在隔绝空气下进行烧结，烧结温度为1200℃，烧结时间为4h，其烧结气氛为氮气保护还原气氛，制得反应性滤料。

[0076] 二、焦化废水深度处理方法：

[0077] 某焦化生化出水COD为220mg/L，悬浮物浓度为120mg/L，经如图1所示的工艺流程：反应池上述步骤所制备絮凝剂，反应时间120s，投加量为1.0mL/L；反应池出水自流至中心进水周边出水幅流式沉淀池进行泥水分离，沉淀池水力停留时间30min，沉淀池出水COD为110mg/L，悬浮物浓度为22mg/L；絮凝沉淀后上清液进入第一个反应性过滤装置，水力停留时间为30min，反应性过滤组1出水COD为85mg/L，悬浮物浓度为14mg/L，出水经泵打至臭氧催化氧化段，臭氧投加量为50g/h，停留时间为20min，臭氧催化氧化出水中COD为42mg/L，悬浮物浓度为10mg/L，出水流经第二个反应性过滤装置（同样装填上述步骤所制备填料），水力停留时间40min，第二个反应性过滤器出水中COD为38mg/L，悬浮物浓度为8mg/L。经电吸附脱盐后，在经低压反渗透膜脱盐处理，经上述连续处理后废水电导率 $400\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，出水

COD在20mg/L,悬浮物为4mg/L,可回用于厂区循环冷却水系统的补水。

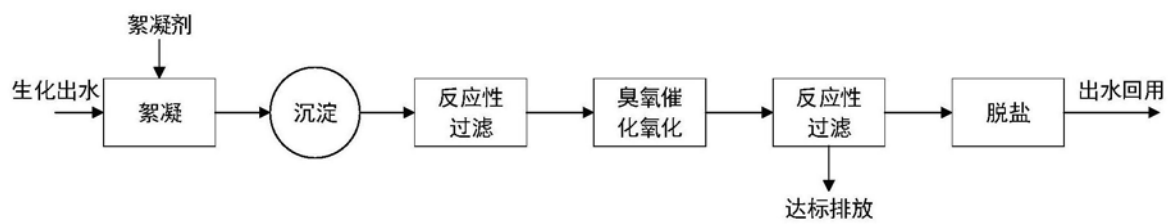


图1