



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105016445 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 04

(21) 申请号 201510461577. 7

(22) 申请日 2015. 07. 31

(71) 申请人 石家庄开发区德赛化工有限公司

地址 050000 河北省石家庄市循环化工园区
石炼中街6号

(72) 发明人 芦云红 王欣 李欢欢 次新波
张斐斐

(74) 专利代理机构 石家庄旭昌知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 13126

代理人 彭随丽

(51) Int. Cl.

C02F 1/52(2006. 01)

C02F 1/28(2006. 01)

B01J 20/20(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

焦化废水混凝吸附剂及其用途

(57) 摘要

本发明涉及一种焦化废水混凝吸附剂,其组分按质量份数计包括铝盐混凝剂 50-115 份、活性炭 10-35 份,所述铝盐混凝剂为包括聚合氯化铝亚铁的至少两种铝盐混凝剂,所述聚合氯化铝亚铁按质量份数计为 5-30 份。获得的焦化废水混凝吸附剂能够有效去除焦化废水生化出水的残留 COD 和色度,达到直接或间接(熄焦)排放标准,解决了焦化废水生化出水 COD、色度难去除,难以达到排放标准要求的问题。

1. 一种焦化废水混凝吸附剂,其特征在于:其组分按质量份数计包括铝盐混凝剂 50-115 份、活性炭 10-35 份,所述铝盐混凝剂为包括聚合氯化铝亚铁的至少两种铝盐混凝剂,所述聚合氯化铝亚铁按质量份数计为 5-30 份。

2. 根据权利要求 1 所述的焦化废水混凝吸附剂,其特征在于:所述铝盐混凝剂除包括聚合氯化铝亚铁外还包括硫酸铝、硫酸铝钾、氯化铝、硅酸铝、碱式氯化铝、聚合氯化铝中的至少一种。

3. 根据权利要求 2 所述的焦化废水混凝吸附剂,其特征在于,其组分按质量份数计包括:硫酸铝 45-80 份、聚合氯化铝亚铁 10-30 份、活性炭 10-30 份。

4. 根据权利要求 3 所述的焦化废水混凝吸附剂,其特征在于,其组分按质量份数计包括:硫酸铝 60 份、聚合氯化铝亚铁 15 份、活性炭 25 份。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的焦化废水混凝吸附剂,其特征在于:所述活性炭为木质活性炭,所述活性炭粒度为 200 目。

6. 根据权利要求 5 所述的焦化废水混凝吸附剂,其特征在于:所述活性炭的亚甲基兰吸附值 $\geq 200\text{mg/g}$,碘吸附值 $\geq 900\text{mg/g}$ 。

7. 一种如权利要求 1 所述的焦化废水混凝吸附剂的用途,其特征在于:所述焦化废水混凝吸附剂用于焦化废水的生化出水的处理。

8. 根据权利要求 7 所述的焦化废水混凝吸附剂的用途,其特征在于:所述焦化废水的生化出水 COD 为 200~500mg/L,所述焦化废水混凝吸附剂的使用量为 1000-2500ppm。

焦化废水混凝吸附剂及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种混凝吸附剂,尤其涉及一种焦化废水混凝吸附剂,同时,本发明还涉及该焦化废水混凝吸附剂的用途。

背景技术

[0002] 焦化废水是煤热加工过程产生的,来自炼焦过程中的洗煤、熄焦、副产品加工和精制等环节,同时在煤气净化和化工产品回收过程中也有部分废水产生。焦化废水来源有:(1)煤高温裂解和荒煤气冷却产生的剩余氨水废液,此为焦化厂主要排放源,所排废水量占全厂排放量的一半以上,其水质复杂,组分种类繁多且污染物浓度较高,除含有氨、氰、硫氰根等无机污染物外,还含有酚、油类、萘、吡啶、喹啉、蒽和其它稠环芳烃化合物等,是目前较难处理的废水之一;(2)煤气净化过程中煤气终冷器和粗苯分离槽排水等,所含污染物为酚、氰及其它 COD 组分等,不含氨且污染物浓度相对较低;(3)煤焦油、精苯及其它工艺过程的排水,所含污染物为酚、氰及其它 COD 组分等,水量较少,污染物浓度较低。焦化废水因煤质不同、产品不同、生产工艺不同造成废水性质差异大,且成分复杂,含有大量难降解无机物、有机物和有毒有害物质,其中无机物主要以铵盐的形式存在,包括 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4HCO_3 、 NH_4HS 、 NH_4CN 、 $\text{NH}_4(\text{COO})\text{NH}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4SCN 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{CN})_3$ 等;有机物以酚类化合物为主,包括苯酚、酚的同系物及萘、蒽等多环类化合物,另外还有二氮杂苯、氮杂茈、吡啶、喹啉、吲哚等杂环类化合物。焦化废水经生化处理后,虽然出水中酚、氰、BOD 基本能达到排放标准,可是出水仍然含有大量有机化合物,而且生化出水中的 COD 都是大分子难降解物质,主要是多环芳烃、杂环芳烃,B/C 比由生化前 0.5-0.6 降低至 0.3 以下,而 B/C 比在 0.3 以下就认为是不可生物降解的;除烷烃类外,许多有机物含有烯键、羧基、酰胺基、磺酰胺基和硝基等生色团,并且含有 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{SH}$ 等助色团,它们相互作用造成生化出水色度仍然很高;此外,这些基团又都是极性的,使出水中有机物易溶于水,在水中发生高度的分散作用,从而生成难于脱色的水溶液或胶体溶液,致使色度及 COD 含量一般难以满足排放要求。目前焦化厂执行炼焦化学工业污染物排放标准 GB16171-2012 要求直接排放 COD 小于 100mg/L,间接排放 COD 小于 150mg/L,但是一般焦化厂正常情况下二级生化处理通常 COD 在 200~500mg/L,不能达到直接或间接(熄焦)排放要求,必须进行深度处理。

发明内容

[0003] 为解决现有技术中存在的不足,本发明提供了一种用于处理焦化废水生化出水的焦化废水混凝吸附剂。

[0004] 为实现上述目的,本发明的焦化废水混凝吸附剂,其组分按质量份数计包括铝盐混凝剂 50-115 份、活性炭 10-35 份,所述铝盐混凝剂为包括聚合氯化铝亚铁的至少两种铝盐混凝剂,所述聚合氯化铝亚铁按质量份数计为 5-30 份。

[0005] 本发明的焦化废水混凝吸附剂由包括聚合氯化铝亚铁的至少两种铝盐混凝剂和

活性炭构成,其中铝盐混凝剂中的聚合氯化铝亚铁用于络合废水中的硫化物、氰化物,其它的铝盐混凝剂用于吸附、交联废水中的大分子物质如苯系物、苯并芘、多环芳烃等,活性炭用于吸附废水中 1.5nm 以下的悬浮颗粒和显色因子,上述组分在焦化废水中吸附、络合各种杂质的同时,因聚合氯化铝亚铁中的 Fe^{2+} 具有与 Al^{3+} 共聚的特性会不断与其它铝盐混凝剂中的 Al^{3+} 进行吸附、碰撞,破坏焦化废水在吸附处理过程中的价电平衡,利于铝盐混凝剂的沉降,再加之聚合氯化铝亚铁因 Fe^{2+} 与 Al^{3+} 形成的共聚物具有枝杈粗短紧实且规整的形态,使得铝盐混凝剂在沉降过程易形成紧实的块状絮体,加快沉降速度,而且在沉降过程极易网捕悬浮的活性炭颗粒,从而有效去除焦化废水的 COD,降低色度。混凝吸附剂中各组分对杂质的作用充分结合,实现对焦化废水的快速、高效处理。

[0006] 作为对上述方式的限定,所述铝盐混凝剂除包括聚合氯化铝亚铁外还包括硫酸铝、硫酸铝钾、氯化铝、硅酸铝、碱式氯化铝、聚合氯化铝中的至少一种。

[0007] 作为对上述方式的限定,所述焦化废水混凝吸附剂的组分按质量份数计包括:硫酸铝 45-80 份、聚合氯化铝亚铁 10-30 份、活性炭 10-30 份。

[0008] 作为对上述方式的限定,所述焦化废水混凝吸附剂的组分按质量份数计包括:硫酸铝 60 份、聚合氯化铝亚铁 15 份、活性炭 25 份。

[0009] 作为对上述方式的限定,所述活性炭为木质活性炭,活性炭粒度为 200 目。

[0010] 活性炭粒度过大,吸附性能差;粒度过小,沉降性能差;限定活性炭粒度,要求活性炭颗粒至少 90% 达到 200 目,使混凝吸附剂的处理效果最优。

[0011] 作为对上述方式的限定,所述活性炭的亚甲基兰吸附值 $\geq 200\text{mg/g}$,碘吸附值 $\geq 900\text{mg/g}$ 。

[0012] 亚甲基兰吸附值越高活性炭的脱色能力越强,碘吸附值越高活性炭对小分子物质的吸附去除能力越强。

[0013] 同时,本发明的焦化废水混凝吸附剂的用途是用于焦化废水的生化出水的处理。

[0014] 将本发明的焦化废水混凝吸附剂加入到焦化废水的生化出水中,在 pH7.0-9.0 的水质环境下,除聚合氯化铝亚铁外的其它铝盐混凝剂会水解形成以 $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ 为主的结构形态,通过价电配位结合及静电吸附作用,交联生化出水中的苯系物、苯并芘、多环芳烃等大分子杂质;活性炭吸附生化出水中轻质、细小的悬浮颗粒及显色因子;聚合氯化铝亚铁水解形成 Fe-OH-Al 结构,一方面络合焦化废水中难降解的硫化物、氰化物形成胶束团,另一方面 Fe^{2+} 因电荷特性,与其它铝盐混凝剂的 Al^{3+} 相互吸引、碰撞,破坏体系的电荷平衡,使铝盐混凝剂利于沉降,沉降的同时由于聚合氯化铝亚铁的共聚物结构特性即共聚物枝杈粗短紧实且形态规整,使得铝盐混凝剂在沉降过程易形成紧实的块状絮体,加快沉降速度,而且在沉降过程极易网捕悬浮的活性炭颗粒,从而有效去除焦化废水中的 COD,降低色度。混凝吸附剂中各组分对杂质的作用充分结合,实现了对生化出水中难降解、难沉降污染物的高效去除,处理后的生化出水,能够快速澄清,满足直接或间接(熄焦)排放标准。

[0015] 作为对上述方式的限定,所述焦化废水的生化出水 COD 为 200~500mg/L,所述焦化废水混凝吸附剂的使用量为 1000-2500ppm。

[0016] 综上所述,采用本发明的技术方案,获得的焦化废水混凝吸附剂能够有效去除焦化废水生化出水的残留 COD 和色度,在使用 1000-2500ppm 时便能将焦化废水生化出水的 COD 降至 100mg/L 或 150mg/L 以内,达到直接或间接(熄焦)排放标准,色度降至 50 倍或 80

倍以内,满足一级或二级排放标准,解决了焦化废水的生化出水 COD、色度难去除,难以达到直接排放或熄焦标准要求的问题。

具体实施方式

[0017] 实施例一

本实施例涉及一组焦化废水混凝吸附剂,其组分配方如下表所示:

	组分		
实施例 1.1	硫酸铝 60g	聚合氯化铝亚铁 15g	活性炭 25g
实施例 1.2	聚合氯化铝 60g	聚合氯化铝亚铁 15g	活性炭 25g
实施例 1.3	硫酸铝钾 60g	聚合氯化铝亚铁 15g	活性炭 25g
实施例 1.4	氧化铝 60g	聚合氯化铝亚铁 15g	活性炭 25g
实施例 1.5	碱式氯化铝 60g	聚合氯化铝亚铁 15g	活性炭 25g
实施例 1.6	硅酸铝 60g	聚合氯化铝亚铁 15g	活性炭 25g
实施例 1.7	硫酸铝 40g, 聚合氯化铝 20g	聚合氯化铝亚铁 15g	活性炭 25g
实施例 1.8	硫酸铝 20g, 硅酸铝 20g, 聚合氯化铝 20g	聚合氯化铝亚铁 15g	活性炭 25g
实施例 1.9	硫酸铝 70g	——	活性炭 30g

实施例 1.1-1.8 为本发明所述的焦化废水混凝吸附剂,实施例 1.9 为组分配比不在本发明范围内的混凝吸附剂,用于与实施例 1.1-1.8 进行效果对比。本发明所述的焦化废水混凝吸附剂为固体产品,将各组分物质称取后,混匀,即得焦化废水混凝吸附剂。

[0018] 实施例二

本实施例涉及实施例一的混凝吸附剂用于焦化废水生化出水的处理效果实验。实验操作如下:取某焦化厂的生化出水(其 COD:320mg/L,色度 120 倍),在搅拌或曝气状态下加入 1000-2500ppm 的焦化废水混凝吸附剂,保持搅拌或曝气 15-20min 后,静置沉降 1h,取上清液测定 COD 及色度,结果如下表:

	焦化废水混凝	使用量(ppm)	COD(mg/L)	色度(倍)
实施例 2.1	实施例 1.1	1000	121	59
		1800	102	41
		2500	84	28
实施例 2.2	实施例 1.2	1000	142	65
		1800	125	53
		2500	122	42
实施例 2.3	实施例 1.3	1000	138	76
		1800	120	59
		2500	105	45
实施例 2.4	实施例 1.4	1000	135	71
		1800	120	62
		2500	109	46
实施例 2.5	实施例 1.5	1000	136	74
		1800	118	59
		2500	103	40
实施例 2.6	实施例 1.6	1000	146	69
		1800	129	57
		2500	109	46
实施例 2.7	实施例 1.7	1000	133	72
		1800	109	56
		2500	96	42
实施例 2.8	实施例 1.8	1000	130	70
		1800	106	53
		2500	95	41
实施例 2.9	实施例 1.9	1000	204	94
		1800	184	86
		2500	168	78

由上表实验结果可见,焦化废水的生化出水经本发明的混凝吸附剂深度处理后 COD 降至 100mg/L 或 150mg/L 以内,可以直接排放或熄焦,色度降至 50 倍或 80 倍以内,满足一级或二级排放标准。本发明的焦化废水混凝吸附剂中以硫酸铝、聚合氯化铝亚铁、活性炭构

成的混凝吸附剂最佳,对焦化废水生化出水的处理效果最好。

[0019] 实施例三

本实施例涉及以硫酸铝、聚合氯化铝亚铁和活性炭为组分的焦化废水混凝吸附剂中各组分的质量配比及活性炭性能对焦化废水混凝吸附剂使用效果的影响,如下表所示:

	焦化废水混凝吸附剂组分	活性炭性能		使用量 ppm	COD mg/L	色度 (倍)	
		粒度	亚甲基蓝吸附值 mg/g				碘吸附值 mg/g
实施例 2.1	硫酸铝 60g 聚合氯化铝亚铁 15g 活性炭 25g	200 目	200	900	1000	121	39
					1800	102	41
					2500	84	28
实施例 2.2	硫酸铝 50g 聚合氯化铝亚铁 30g 活性炭 20g	150 目	200	900	1000	135	65
					1800	110	49
					2500	95	36
实施例 2.3	硫酸铝 75g 聚合氯化铝亚铁 10g 活性炭 15g	300 目	200	900	1000	129	63
					1800	108	47
					2500	93	35
实施例 2.4	硫酸铝 60g 聚合氯化铝亚铁 15g 活性炭 25g	200 目	300	1000	1000	116	55
					1800	92	37
					2500	76	25
实施例 2.5	硫酸铝 60g 聚合氯化铝亚铁 15g 活性炭 25g	200 目	120	800	1000	146	79
					1800	132	65
					2500	120	49

由上表实验结果可见,以硫酸铝 60g、聚合氯化铝亚铁 15g、200 目活性炭 25g 构成的混凝吸附剂最佳,对焦化废水生化出水的处理效果最好,可使 COD 降至 85mg/L 以下,色度降至 30 倍以内。混凝吸附剂对 COD 和色度的去除效果除受活性炭粒度影响外还受活性炭吸附性能的影响,当活性炭亚甲基蓝吸附值低于 200 mg/g,碘吸附值低于 900 mg/g 时,对 COD 和色度的去除效果稍差;当亚甲基蓝吸附值高于 200mg/g,碘吸附值高于 900mg/g 时,处理效果有所增加,但经济成本也相应增加,因此根据实际处理情况选择亚甲基蓝吸附值 ≥ 200mg/g,碘吸附值 ≥ 900mg/g。