

半焦污水处理技术

邱首鹏¹ 李伟² 秦志伟¹ 侯学峰¹

(1. 中化化工科学技术研究总院有限公司, 北京 100083)

(2. 中铝科学技术研究院有限公司党群工作部, 北京 102209)

摘要: 国内外并没有比较成熟的半焦废水处理工艺, 半焦废水水质恶劣、可生化性差, 不宜直接采用生物处理目前的除油-蒸氨脱酚-生化预处理-二级生化处理-深度处理技术处理后的 COD 能达到 80mg/L。

关键词: COD; 半焦化; 废水; 生化法; 高级氧化

0 引言

经过近 30 年的发展, 我国现在半焦的年产量已达 5000 万 t, 每年产生的生产废水约为 830 万立方。半焦(兰炭)废水中污染物成分复杂、水质变化幅度大, 可生化性差, 治理非常困难。

1 半焦废水的特点

半焦与焦炭都是原煤在特定温度之下干馏后得到的产品, 他们产生废水比较类似, 尤其是主要污染物组分非常相似, 故目前半焦废水的处理, 主要借鉴焦化废水的处理方法。但是半焦废水的污染物浓度比焦化废水高出近 10 倍(见表 1), 半焦废水要比焦化废水更难处理。

表 1 半焦及焦化废水水质比较

| 水质指标 | 油 / (mg·L ⁻¹) | 挥发酚 / (mg·L ⁻¹) | COD / (mg·L ⁻¹) | NH ₃ -N / (mg·L ⁻¹) | 色度 / 倍 |
|------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|-------------|
| 半焦废水 | 1000~2500 | 3000~5000 | 30000~50000 | 2500~3500 | 10000~30000 |
| 焦化废水 | 50~70 | 600~900 | 1500~4000 | 300~600 | 230~600 |

半焦生产过程中, 由于所用原料煤(长焰煤或褐煤)的不同, 其所产生的废水组成也略有不同, 张智芳等对陕北某半焦厂的废水进行了 GC-MS 分析表明(见表 2), 半焦废水中的有机污染物高达 30 多种, 主要为酚类及其衍生物, 占检测到有机物的 74.92%, 其中苯酚和甲基酚的浓度最高。

其次是烷类、酯类化合物, 占比 23.58%; 另外还含有少量的有机酸等。

表 2 榆林地区典型兰炭废水主要来源及水质 单位: mg/L

| 主要排水点 | pH 值 | 挥发酚 | 氰化物 | 石油类 | 氨氮 | COD |
|------------------|------|-----------|--------|---------|-----------|-------------|
| 油水分离排水 (剩余氨水) | 8~9 | 2000~4000 | 90~110 | 570~700 | 2650~3200 | 40000~60000 |
| 煤气水封槽排水 | | 50~100 | 10~20 | 10 | 60 | 1000~2000 |
| 泵房地平排水 | | 1500~2500 | 10 | 500 | | 1000~2000 |
| 化验室排水 | | 100~300 | 10 | 400 | | 1000~2000 |
| 循环冷却水排水 | | 10 | 0 | 20 | 10 | 50 |

2 半焦废水预处理技术

半焦废水水质恶劣、可生化性差, 不宜直接采用生物处理。半焦废水处理需要先进行预处理, 处理系统通常包括常规的两级处理除油处理与蒸氨脱酚处理。

2.1 除油处理技术

除油处理技术主要由重力除油、气浮除油和聚结器过滤除油。由于兰炭废水中油类的组成复杂, 单一处理方法都存在一定局限, 除油效果不理想, 工程应用中可考虑两种或者多种工艺组合, 例如化学除油与重力除油耦合技术、电化学除油与气浮除油耦合的方式。

现在工程应用比较成功的经验是重力除油和聚结器耦合的除油技术, 重力除油一般的停留时间为 48h, 可以出去大部分浮游和重油后, 再进入到聚结除油工艺, 经过两级处理后含油量可以降低到 500mg/L 以下。聚集除油工艺主要通过聚结除油设备来实现。聚结除油设备, 一般由壳体和填料组成。在壳体内有聚结填料腔, 在聚结填料腔内填充聚结填料, 中间为进液口, 在壳体的底部有重组分出口, 在壳体的顶部有轻组分出口。该设备比较紧凑占地面积小, 为油田除油设备在近几年才引入到煤化工, 聚结除油填料一般为轻油疏水高分子材料, 该种材料可以让污水的油珠由小变大, 最好应该密度差和体积的增大。让油克服聚结材料的附着力, 让油轻滴上浮或者让重油滴下沉, 经过顶部或者下部的出口排出。该技术的工程应用除油效率可以达到 80%~90%, 效果较好。

重力沉降与化学气浮除油耦合技术也有比较好的应用效果。重力除油一般做一级除油, 一级除油后采用化学气浮法除油, 化学除油主要是加入破乳剂, 采用气浮法将乳化油和轻质油去除。破乳剂价格较高, 添加量 200~500mg/L, 较大。同时配合投加 PAC 和 PAM 作为混凝剂和絮凝剂, 部分轻质油和絮体上浮形成浮渣层被刮除。该工艺技术存在的问题主要是破乳剂消耗量大, 成本高。

2.2 蒸氨脱酚处理技术

半焦废水预处理一般采用华南理工大学的发明专利——甲基异丁基甲酮高温萃取高浓含酚煤化工废水的方法。该技术一般采用双塔错流, 其中每一塔又是逆流

萃取的方式进行。该工艺的萃取剂一般采用 MIBK(甲基异丁基甲酮)。萃取剂的加量比一般在 1:3~5。甲基异丁基甲酮的出水指标要好,尤其体现在 COD 值和残存酚含量上,粗酚回收率较高。

3 半焦废水生化处理技术

经酚氨回收预处理后,废水中的 COD 可降低至 4500mg/L 以下,废水重的氨氮含量可降低至 350mg/L 以下,酚含量可降至 700mg/L 以下。COD 的组成主要来源为酚、有机酸、多环芳烃等,这些污染物难以被异养微生物直接利用,废水中 B/C 很低,约在 0.1~0.16,一般需要采用恰当的方法提高废水的 B/C,进行预处理。目前常用的方法是有 UASB、IC 内循环厌氧反应器、水解酸化池、EC 外循环厌氧反应器等。现行工程案例中,该段工艺运行效果差别较大,有的具有较好的运行效果能够显著降低 COD,有的运行效果上看,COD 的降低作用不明显。

一般废的 B/C 在 0.3 以上,才能进行生化反应,对于半焦化废水常采用两级生化工艺。一级生化工艺常采用 A/O 和及其衍生 A/A/O、O/A/O 或者 SBR 序批式活性污泥工艺。

该段工艺要求较长的停留时间,当总停留时间 > 150h 时,经过一级 A/O 生化处理后的半焦化出水需要进行混凝沉淀,COD 能够降低到 400~500mg/L 以下,TN 去除率达 65~80%。为了提高 COD 的去除率,工艺上可考虑在 A/O 生化池前增加生物增浓单元,在生物增浓氧化池中投加一定量的炭粉,该种工艺增加了污泥质量浓度,浓度可以达到 5000~6000mg/L,控制低溶解氧(0.3~0.5mg/L),较高的污泥浓度与低溶解氧状态不仅对难降解 COD 有较好的适应性,同时也为同步硝化反硝化脱氮创造条件,避免了大量泡沫的产生。经一级生化处理后,废水中 COD 大部分为难生化降解的大分子有机物,生化处理工艺的出水 COD 一般可以达到 200~300mg/L。为了提高二级生化处理效率,通常采用高级氧化处理技术。二级生化工艺常采 BAF 曝气生物滤池。

4 半焦废水深度处理技术

深度处理一般包括高级氧化、活性炭吸附、BAF 等,同时配合混凝絮凝、沉淀、机械过滤等工艺。目前高级氧化技术众多,Fenton 试剂氧化法、臭氧氧化法使用较多。

Fenton 试剂氧化的基本原理是在 pH 为 3~4 且水中含有 Fe^{2+} ,双氧水可以快速分解产生羟基自由基($\cdot OH$), $\cdot OH$ 具有超级强的氧化性,双氧水与 COD 的质量浓度比一般不小于 1:1,亚铁离子与双氧水的摩尔浓度比一般为 1:3,氧化时间一般为 30~40min,该技术需要调节 pH 值到中性后进行混凝絮凝,污泥产量较高,COD 的出去率可以达到 30~60%,该工艺处理后,生化出水可以达到 60~80mg/L。臭氧高级氧化与 BAF 耦合技术,臭氧氧化设备简单、使用方便、无二次污染,一般与生化

BAF 反应联用。臭氧氧化反应停留时间一般为 60min,出水 COD 可以达到 80mg/L。吸附技术,可以通过吸附剂(活性炭/焦炭等)的吸附作用,进一步去除 COD,在进水 COD 不大于 350mg/L,可以在吸附池后投机混凝、絮凝剂,COD 的去除率可以达到 50%~70%,出水 COD 一般可以达到 60~80mg/L。

以上除油-蒸氨脱酚-生化预处理-二级生化处理-深度处理技术处理后的 COD 只能达到 80mg/L,无法达到排放要求,一般为中水回用于洗煤、除尘喷洒、熄焦、无法达到排放要求。随着环保要求的提升,以后还会再增加脱盐和蒸发结晶技术,以实现污水的零排放。

参考文献:

- [1] 高剑. 兰炭废水中污染物组成及其去除特性分析 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.
- [2] 郝亚龙, 吕永涛, 苗瑞, 等. 半焦生产高浓度难降解有机废水处理技术工艺试验研究 [J]. 西安建筑科技大学学报, 2012, 44(4): 558-561.
- [3] 安路阳, 李超, 孟庆锐, 等. 半焦废水资源化回收及深度处理技术 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2014(10): 42-46.
- [4] 何斌, 王亚娥. 蒸氨-脱酚-SBR 处理兰炭废水的研究 [J]. 广东化工, 2009, 36(12): 140-141.
- [5] 郝亚龙, 吕永涛, 刘浩, 等. 兰炭废水处理方法的评述 [J]. 应用化工, 2012, 41(11): 1993-1998.
- [6] 韩洪军, 徐鹏, 贾胜勇, 等. 厌氧/生物增浓/改良 AO/BAF 工艺处理煤化工废水 [J]. 中国给水排水, 2013, 29(16): 65-67.
- [7] Correia PFMM, Carvalho JMR. Recovery of chlorophenol from aqueous solution by emulsion liquid membrane: Batch experimental studies and modeling [J]. J. Membr. Sci., 2000, 179(1-2): 175-183.
- [8] Bondy F, Gradinaru A, Hildreth J M. Phenolic wastewater treatment with ethers for removal and recovery of phenolics: US, 6071409 [P]. 2000-07-06.
- [9] 张志华, 高亚楼, 李龙家. 煤化工废水处理中萃取剂综合使用 [J]. 中国科技纵横, 2010(20): 35-36.
- [10] Lai Peng, Zhao Huazhang, Zeng Ming, et al. Study on treatment of coking wastewater by biofilm reactors combined with zero-valent iron process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2-3): 1423-1429.
- [11] 马昕, 吴云生, 寇彦德, 等. O₁/A/O₂ 工艺处理高浓度焦化废水 [J]. 工业水处理, 2012, 32(2): 89-92.
- [12] Kargi F, Uygur A. Nutrient removal performance of a sequencing batch reactor as a function of the sludge age [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2002, 31(6): 842-847.
- [13] 安路阳, 张立涛, 潘雅虹, 等. 兰炭废水处理技术的研究与进展 [J]. 煤化工, 2016(1): 27-31.
- [14] 谭晓婷, 郑化安, 张红星, 等. 兰炭废水处理现状与预处理技术进展 [J]. 工业水处理, 2014(10): 13-16+21.