

树脂吸附法深度处理焦化废水生化尾水

杨文澜¹, 潘丙才², 张炜铭², 吕路², 张莉莉³

(1. 扬州大学 环境科学与工程学院, 江苏 扬州 225127; 2. 南京大学环境学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏 南京 210023; 3. 淮阴师范学院 化学化工学院, 江苏 淮安 223300)

摘要: 以氨基化超高交联吸附树脂 NDA-802 吸附技术为核心, 以焦化厂污水处理站的生化尾水为处理对象, 开发了“混凝沉淀+砂滤+NDA-802 树脂吸附”深度处理工艺, 并实现了工程化应用。在控制树脂吸附流速为 6 BV/h 的条件下, 以 4% 的 HCl 和 6% 的 NaOH 为脱附液, 该工艺可将焦化废水生化尾水中的 COD、SS、色度分别从 120~150 mg/L、30~50 mg/L、100~150 倍稳定降至 80 mg/L、5 mg/L、20 倍以下, 达到了《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012), 并实现了部分处理出水的回用。

关键词: 焦化废水生化尾水; 深度处理; 混凝沉淀; 砂滤; 树脂吸附

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)11-0012-05

Development and Application of Resin Adsorption Technology for Advanced Treatment of Bio-treated Coking Wastewater

YANG Wen-lan¹, PAN Bing-cai², ZHANG Wei-ming², LYU Lu², ZHANG Li-li³

(1. School of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huaiyin Normal University, Huai'an 223300, China)

Abstract: A combined process of “coagulation – sedimentation/sand filtration/resin adsorption” was developed for advanced treatment of the bio-treated coking wastewater, and the optimized adsorption resin was aminated hyper-cross-linked polymeric adsorbent NDA-802. The resin adsorption was performed at a flow velocity of 6 bed volumes (BV) per hour, using 4% HCl and 6% NaOH as the regeneration reagent. The combined process could effectively reduce COD, SS and chromaticity in the bio-treated sewage from 120 – 150 mg/L, 30 – 50 mg/L and 100 – 150 degrees to less than 80 mg/L, 5 mg/L, and 20 degrees, respectively. The effluent not only met the *Emission Standard of Pollutants for Coking Chemical Industry* (GB 16171 – 2012), but also could be partially used as recycled water in production.

Key words: bio-treated coking wastewater; advanced treatment; coagulation – sedimentation; sand filtration; resin adsorption

焦化废水成分非常复杂,属于高浓度、难降解的有机废水。据相关文献报道,2009 年我国焦化废水

排放总量约为 $2.07 \times 10^8 \text{ m}^3$, 占全国工业废水排放总量的 0.99%, COD 排放量占全国排放总量的 1.26%, 如何削减炼焦化学工业废水的污染问题一直是制约焦化行业可持续发展的重要因素之一。虽然各地成规模的焦化厂已相继建成焦化废水处理设施, 但目前广泛采用的 A/O 和 A/A/O 等生化处理工艺对焦化废水中的长链烃、苯系物、多环芳香族化合物及含氮、氧、硫的杂环化合物等难降解有机物的去除效果并不理想, 出水 COD 和色度普遍超标, 对受纳水体造成了极大的污染^[1,2]。

《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)于2012年10月1日颁布实施, 要求自2015年1月1日起现有焦化企业执行新标准中规定的污染物排放限值, 其中 COD 排放限值由原来的 150 mg/L 提升至 80 mg/L。这使得焦化企业废水达标排放的压力进一步加大, 必须尽快实施焦化废水生化尾水深度处理工程, 提高处理能力和处理效果, 确保处理出水水质满足新标准的要求。

1 原水水质及工艺选择

本项目以广西某钢铁集团公司焦化厂污水处理站(生化系统采用 A/A/O 工艺)的生化出水为处理对象, 设计处理能力按 $10\,000 \text{ m}^3/\text{d}$ 计。该污水处理站生化出水中氨氮、BOD₅、挥发酚、氰化物等指标已达到排放要求, 但 COD ($\leq 150 \text{ mg/L}$)、SS ($\leq 150 \text{ mg/L}$)、色度 (≤ 150 倍) 等尚未能满足排放标准, 根据企业自身发展和环保部门的要求, 需对生化尾水进行深度处理, 从而实现达标排放和部分回用。

根据焦化废水的水质特点, 生化尾水中所含有有机物浓度较低且可生化性较差, 很难用常规的生化 and 物化方法进行深度去除^[3,4]。近年来, 具有纳米孔结构的吸附树脂引起了人们的广泛关注。多数商品化的吸附树脂以交联聚苯乙烯为骨架, 如 Amberlite XAD-4 和 NDA-701^[5,6], 比表面积能够接近甚至超过传统的活性炭。此外, 吸附树脂拥有较高的机械强度, 可调控的表面性质以及优良的孔径分布, 对不同化学性质的有机污染物均有较高的吸附容量, 且吸附饱和的树脂能够在相对温和的条件下进行原位再生, 再生后吸附性能没有明显的下降, 在污水处理中具有很大的应用潜力^[6-9]。为此选择“混凝沉淀 + 过滤除悬浮物 + 树脂吸附除微量有机物”的工艺思路, 并通过小试研究进行吸附树脂选型, 通过中试对工艺参数进行优化, 最后进行工程

验证, 确保整套处理工艺可靠, 出水水质稳定。

2 小试研究

2.1 试验方案

量取 5 mL 湿态吸附树脂, 装入带有水浴夹套的吸附柱(内径为 12 mm, 高为 120 mm)。吸附柱进水为焦化废水生化尾水经混凝沉淀后的滤液, 使用蠕动泵控制吸附流速为 10 BV/h。每隔一段时间取样, 测定出水的 DOC 浓度。

DOC 采用总有机碳分析仪测定; COD 采用重铬酸钾法测定; SS 采用重量法测定; 色度采用稀释倍数法测定; 阳离子浓度由等离子光谱质谱仪测定。

2.2 结果与讨论

选取 XAD-4、XAD-7、D-301 和 NDA-802 四种具有典型特性的吸附树脂进行柱吸附对比试验。四种树脂的理化性质如表 1 所示, 四种树脂对生化尾水中 DOC 的去除效果如图 1 所示。

表 1 吸附树脂的基本特性

Tab. 1 Properties of polymer adsorbents

项 目	XAD-4	XAD-7	D-301	NDA-802
外貌	白	白	白	棕
骨架	聚苯乙烯	聚丙烯酸	聚苯乙烯	聚苯乙烯
功能基团			$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
交换容量/ (mmol · g ⁻¹)			4.5	2.1
交联度/%	>35	>35	~8	>35
粒径/mm	0.5~0.7	0.5~0.7	0.4~0.8	0.4~0.8
比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	752	429	28.2	599
平均孔径/nm	5.37	8.29	25.1	4.71
孔容/ (cm ³ · g ⁻¹)	1.12	0.422	0.283	1.12

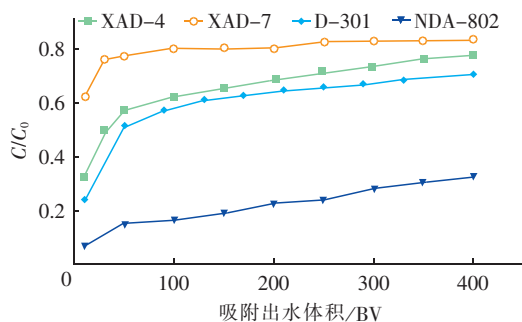


图 1 不同吸附材料对焦化废水中 DOC 的去除曲线

Fig. 1 Removal of DOC by four polymeric adsorbents

NDA-802 对焦化废水中 DOC 的去除性能明显优于其他三种吸附树脂。由树脂的基本特性可知, 由于 NDA-802 具有聚苯乙烯骨架、丰富的纳米孔

结构和氨基官能团,使其能够通过酸碱作用^[10]、 $\pi-\pi$ 作用和微孔填充,协同吸附去除焦化废水生化尾水中的剩余有机物,从而获得优于其他吸附树脂的处理性能。因此在后续中试和工程应用中,均选用 NDA-802 作为优选的吸附树脂。

3 中试研究

3.1 工艺流程

中试工艺流程见图2。

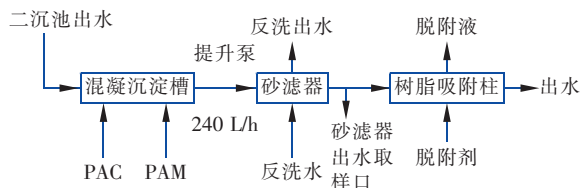


图2 焦化废水生化尾水深度处理中试工艺流程

Fig.2 Pilot test process for advanced treatment of bio-treated coking wastewater

对树脂吸附柱进水进行分析后发现,进水中含有一定量的 Ca (22.3 mg/L)、 Mg (8.7 mg/L)、 Fe (0.9 mg/L)、 Al (4.3 mg/L) 等金属阳离子,若直接使用 NaOH 溶液对吸附饱和的树脂进行再生,将可能在 NDA-802 孔道内生成金属氢氧化物沉淀,引起孔道堵塞,降低树脂的比表面积,导致再生后吸附容量下降。为了消除金属阳离子的影响,树脂再生时先使用 1 BV 的 HCl (4%) 溶液淋洗树脂孔道内的阳离子,再使用 NaOH 溶液进行脱附再生。

中试 NDA-802 树脂的用量为 40 L,吸附流速控制为 240 L/h (6 BV/h),每批次污水处理量约 40 m^3 。脱附流程为:40 L HCl (4%) + 40 L 水 + 80 L NaOH (6%) + 240 L 水,流速为 40 L/h。结果表明,采用“酸洗+碱洗”的脱附方法能有效再生吸附饱和的 NDA-802,再生后树脂无明显累积现象。

3.2 结果与讨论

中试连续进行 6 批次吸附-再生,每批次处理水量约 40 m^3 。“混凝沉淀+砂滤”工艺对悬浮物的去除效果较为明显,能保证树脂吸附柱进水的 SS 浓度低于 5 mg/L,确保树脂吸附柱不被悬浮物堵塞。中试对 COD 的去除效果如图3所示。“混凝沉淀+砂滤”工艺能够去除约 30% 的 COD,一定程度上降低了树脂吸附柱的有机负荷;NDA-802 吸附工艺处理焦化厂生化尾水的效果比较稳定,6 批次试验的树脂吸附柱进水 COD 平均为 99~116 mg/L,出水 COD 平均为 58~73 mg/L。整个深度处理系统

对 COD 的去除率在 60% 左右,其中树脂吸附柱对 COD 的平均去除率保持在 40% 左右,出水色度低于 20 倍,树脂无明显累积现象。中试处理费用约 0.35 元/ m^3 ,与其他深度处理工艺相比有较大优势,在技术和经济上具有可行性,可进行工程应用。

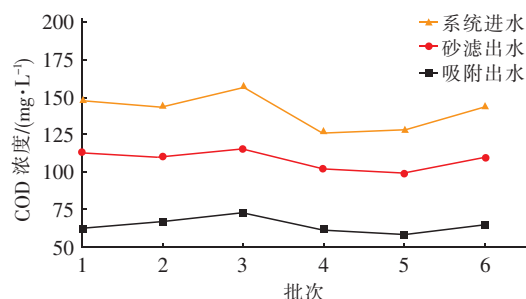


图3 每批次吸附试验进出水 COD 平均浓度

Fig.3 Average COD concentration of influent and effluent in each adsorption cycle

4 技术应用

4.1 工艺流程

生产性工艺流程见图4。生化尾水经混凝反应和斜板沉淀后,经泵提升进入浅层介质过滤器,去除原水中的微细颗粒和胶体物质,保证树脂吸附塔的稳定运行。树脂吸附塔的填料为氨基化超高交联吸附树脂 NDA-802,采用多个吸附塔并联运行的方式,树脂吸附与脱附循环交替进行。斜板沉淀池的污泥和浅层介质过滤器产生的反洗水进入污泥收集池,收集后经泵提升至原系统污泥浓缩池。

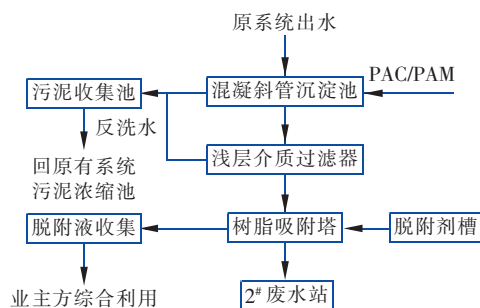


图4 焦化废水生化尾水深度处理工艺流程

Fig.4 Process for advanced treatment of bio-treated coking wastewater

4.2 主要设施

主要处理设施如图5所示。树脂吸附塔为本工艺的核心,共设9台,单塔有效吸附容积为 10 m^3 ,设计污水处理流量为 60 m^3/h ,吸附与脱附循环交替进行。配套设施有酸碱储槽、脱附剂槽、脱附液收集

池、空压机等。脱附使用“ $10\text{ m}^3\text{ HCl}(4\%) + 10\text{ m}^3\text{ 水} + 20\text{ m}^3\text{ NaOH}(6\%) + 60\text{ m}^3\text{ 水}$ ”,以 $10\text{ m}^3/\text{h}$ 的流速依次通过吸附塔。高浓度脱附液经收集池收集后进入蒸氨系统进行综合利用。吸附、脱附系统等操作采用PLC系统进行现场控制,分别根据进水流量、液位等调整运行状态,降低管理操作难度。



图5 主要处理设施

Fig. 5 Main treatment facilities

4.3 运行效果

深度处理系统每月进水平均COD浓度及树脂吸附柱进出水色度变化情况如图6和图7所示。

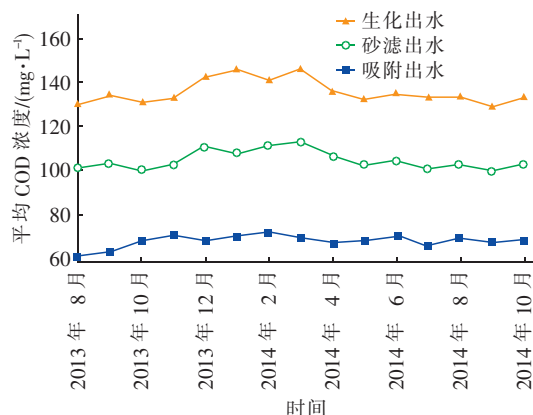


图6 焦化废水深度处理系统进出水平均COD浓度

Fig. 6 Average COD concentration in influent and effluent of coking wastewater advanced treatment system

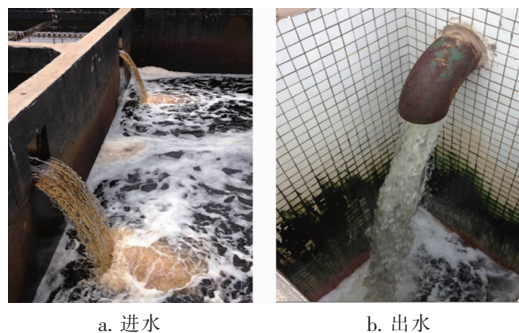


图7 树脂吸附柱进出水色度

Fig. 7 Chromaticity of bio-treated coking wastewater before and after adsorption

一年多的连续运行结果表明,深度处理工艺对COD的去除性能稳定,且能有效降低出水色度,在NDA-802树脂柱吸附流速为 6 BV/h ($60\text{ m}^3/\text{h}$)的条件下,处理后出水COD浓度低于 80 mg/L ,SS低于 5 mg/L ,色度低于20倍,达到《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)的要求。

5 结论

① 小试研究表明,由于NDA-802具有聚苯乙烯骨架、丰富的纳米孔结构和氨基官能团,使其能够通过 $\pi-\pi$ 作用、微孔填充和酸碱作用协同去除焦化废水生化尾水中的溶解性有机物,从而获得优于其他树脂的吸附性能。

② 中试研究表明,采用“酸洗+碱洗”的树脂脱附方法,能有效再生吸附饱和的NDA-802,再生后树脂无明显累积现象。以NDA-802吸附技术为核心的组合工艺深度处理焦化废水生化尾水,在技术和经济上具有可行性。

③ 工程实践表明,采用“混凝沉淀+砂滤+NDA-802吸附”组合工艺深度处理焦化废水生化尾水,可将COD、SS、色度分别稳定降至 80 mg/L 、 5 mg/L 、20倍以下,达到了规定的排放标准,并实现了部分处理出水的回用。

参考文献:

- [1] Wei X X, Zhang Z Y, Fan Q L, et al. The effect of treatment stages on the coking wastewater hazardous compounds and their toxicity [J]. J Hazard Mater, 2012, 239:135-141.
- [2] 金涛,陈迪勤,冯卫强. 焦化废水处理工程优化改造及运行[J]. 中国给水排水, 2015, 31(16):85-87.
- [3] Zhang W H, Wei C H, Feng C H, et al. Coking wastewater treatment plant as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to the atmosphere and health-risk assessment for workers [J]. Sci Total Environ, 2012, 432:396-403.
- [4] 吴锦峰,潘碌亭. 铁炭内电解/两级生物滤池深度处理焦化废水[J]. 中国给水排水, 2013, 29(9):105-108.
- [5] Hong C H, Zhang W M, Pan B C, et al. Adsorption and desorption hysteresis of 4-nitrophenol on a hyper-cross-linked polymer resin NDA-701 [J]. J Hazard Mater, 2009, 168(2/3):1217-1222.

(下转第21页)