

强化旋流气浮/萃取脱酚/蒸氨工艺预处理兰炭废水

李俊生¹, 吴家瑞¹, 车春波¹, 谭冲², 夏至¹, 徐美艳¹, 左金龙¹

(1. 哈尔滨商业大学 食品工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150076; 2. 哈尔滨商业大学 药学院, 黑龙江 哈尔滨 150076)

摘要: 为了提高兰炭废水的可生化性, 针对兰炭废水中 COD、氨氮、油和酚类污染物浓度高的特点, 采用强化旋流气浮/萃取脱酚/蒸氨组合工艺预处理兰炭废水。试验结果表明, 调酸破乳除油效率高, 去除率达到 97.5%; 苯、甲基异丁基甲酮(MIBK)和 DF 脱酚萃取剂萃取脱酚的效果表明, DF 脱酚萃取剂对 COD、TOC、总酚和挥发酚的去除率较高, 其中对挥发酚的去除率高达 99%; 当采用蒸氨工艺, 且馏分比为 4% 时, 对氨氮的去除率高达 97.3%。采用强化旋流气浮/萃取脱酚/蒸氨组合工艺提高了兰炭废水的可生化性, BOD₅/COD 值由 0.12 提升至 0.28, 可满足后续生化处理工艺的要求。

关键词: 兰炭废水; 强化旋流气浮; 萃取脱酚; 蒸氨; 预处理

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)17-0099-06

Pretreatment of Semi-coking Wastewater by Combined Process of Enhanced Swirling Air Flotation/Extraction Dephenolation/Ammonia Distillation

LI Jun-sheng¹, WU Jia-rui¹, CHE Chun-bo¹, TAN Chong², XIA Zhi¹,
XU Mei-yan¹, ZUO Jin-long¹

(1. College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China;
2. College of Pharmacy, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

Abstract: In order to improve the biodegradability of semi-coking wastewater, the combined process of enhanced swirling air flotation/extraction dephenolation/ammonia distillation was used to treat semi-coking wastewater containing of high concentration of COD, ammonia nitrogen, oil and phenolic pollutants. The results showed that the oil removal rate by acid-regulation and demulsification were as high as 97.5%. The phenol removal by benzene, MIBK and DF extractant was compared, which indicated that the DF extractant had high removal rates of COD, TOC, total phenol and volatile phenol, and the removal rate of volatile phenol could reach 99%. When the ammonia distillation process was used and the fraction ratio was 4%, the ammonia nitrogen removal rate could reach 97.3%. The combined process of enhanced swirling air flotation/extraction dephenolation/ammonia distillation improved the biodegradability of the semi-coking wastewater, and the BOD₅/COD ratio was increased from 0.12 to

基金项目: 哈尔滨商业大学校级科研项目(17XN070); 哈尔滨市应用技术与开发项目(2017RAXXJ025); 黑龙江省自然科学基金资助项目(E2017056)

通信作者: 左金龙 E-mail: mdjzjl@163.com

达到酸性体系 DF 萃取剂所需的最佳条件,利用旋流气浮出水为酸性的特点,可高效去除兰炭废水中的单元酚和多元酚。萃取塔由不锈钢加工而成,内部添加瓷环填料,进水与萃取剂通过射流混合器混合,中部进水,下部出水,上部出萃取剂。再生塔的材质为不锈钢,萃取剂与氢氧化钠采用射流器混合后从中部进入,萃取剂从上部出,酚钠盐从下部排出。该装置的处理量为 $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$,由 1 个萃取塔($\varnothing 500 \text{ mm} \times 2\,000 \text{ mm}$)、1 个再生塔($\varnothing 300 \text{ mm} \times 1\,500 \text{ mm}$)、2 台高压泵($Q=1 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=39 \text{ m}$, $N=0.37 \text{ kW}$)、2 台玻璃转子流量计、2 台射流器、1 台加萃取剂泵($Q=1 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=39 \text{ m}$, $N=0.37 \text{ kW}$)、1 台加碱泵($Q=100 \text{ L/h}$, $H=60 \text{ m}$, $N=0.2 \text{ kW}$)、4 个 200 L 桶组成。

1.2.3 蒸氨装置

蒸氨塔采用玻璃加工而成,内部装有惰性填料,并配有自然冷却、水冷却及放空系统。废水在蒸馏塔内的停留时间为 2 h。该装置的处理量为 1 L/h ,由 1 个蒸馏塔($\varnothing 30 \text{ mm} \times 800 \text{ mm}$)、1 台加热套、2 台计量泵($Q=2 \text{ L/h}$, $H=60 \text{ m}$, $N=0.2 \text{ kW}$)、1 个 200 L 桶、3 个 50 L 塑料桶组成。

1.3 试验条件

旋流气浮除油装置中,旋流桶的径高比为 1:4,罐内水力停留时间为 15 min,进水向心加速度为 $50g$;进萃取塔时,废水与萃取剂的体积比为 2:1。甲基异丁基甲酮(以下简称 MIBK)萃取出水,采用常压蒸馏回收 MIBK;DF 萃取剂再生液采用浓度为 20% 的氢氧化钠,DF 萃取剂与氢氧化钠的体积比为 5:1。萃取停留时间为 20~30 min,再生停留时间为 30~40 min。向萃取出水中加入氢氧化钠,废水的 pH 值调为 12~13,废水在蒸馏塔内的停留时间为 2 h,温度为 95°C 。蒸氨后的废水 pH 值为 8~9,温度 $<35^\circ\text{C}$ 。

1.4 分析项目及方法

COD 采用重铬酸盐法测定, BOD_5 采用 BOD 测定仪测定, TOC 采用 TOC 测定仪测定, SS 采用重量法测定, 氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定, 总氮采用总氮测定仪测定, 总磷采用钼酸铵分光光度法测定, 石油类浓度采用红外分光光度法测定, 挥发酚采用溴化容量法测定, pH 值采用玻璃电极法测定。总酚采用未经蒸馏溴化容量法测定, 即在预先去除废水中的干扰性组分(油类、氧化剂、硫化物、苯胺类

和其他有机或无机还原性物质)后,直接与过量溴进行反应,无需进行蒸馏。

2 结果与讨论

2.1 不同破乳剂对油和 TOC 的去除效果

2.1.1 聚合氯化铝对油和 TOC 的去除效果

在温度为 18°C 、pH 值为 8.5 的条件下,聚合氯化铝(PAC)对油和 TOC 的去除效果如图 2 所示。PAC 可以中和废水中胶体颗粒所带的电荷,破坏胶体的稳定性,使废水中的微小悬浮颗粒和胶体颗粒互相产生凝聚作用,从而成为大颗粒发生沉淀,以去除油和 TOC。从图 2 可以看出,油和 TOC 的去除率均随着 PAC 投加量的增加而增大,当 PAC 投加量为 0.7 g/L 后去除率趋缓。因此, PAC 的最佳投加量为 0.7 mg/L ,此时对油的去除率为 40.1%,对 TOC 的去除率为 20.6%。

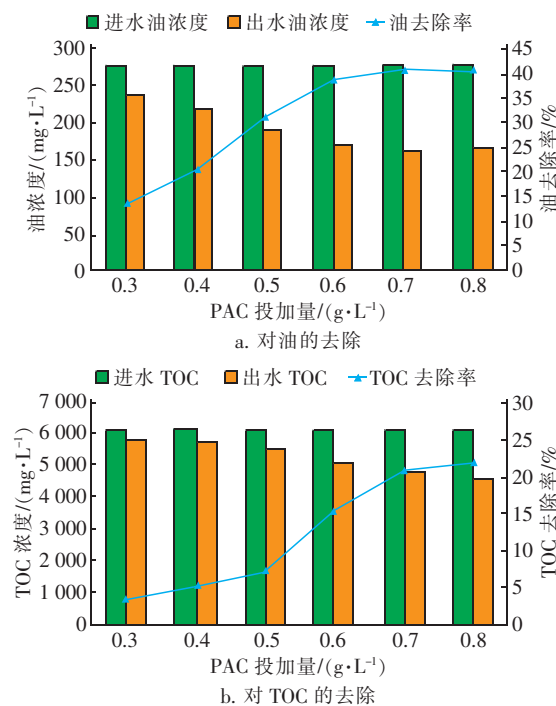


图2 PAC对油和TOC的去除效果

Fig. 2 Removal efficiency of oil and TOC by PAC

2.1.2 浓硫酸对油和 TOC 的去除效果

用浓硫酸调节废水的 pH 值,考察 pH 值对去除油和 TOC 的影响,结果如图 3 所示。硫酸可与废水中的碳酸盐和碳酸氢盐反应,从而产生大量的二氧化碳纳米级微气泡,微气泡与废水充分混合,附着微小气泡的油滴聚集变大,并吸附微小悬浮状态的颗粒,能够通过离心去除。由图 3 可知, pH 值越低,对油和 TOC 的去除率越高,且 pH 值为 2 时去除效果

较好,此时对 TOC 的去除率为 23.3%,对油的去除率为 97.5%。

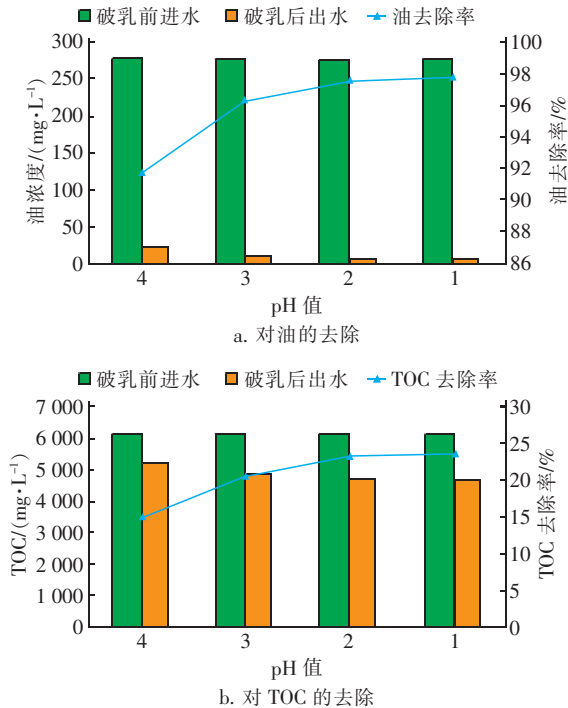


图3 pH 值对去除油和 TOC 的影响

Fig. 3 Effect of pH on oil and TOC removal

综上所述,投加浓硫酸的破乳效果较好,对 TOC 的去除率达到了 23.3%,对油的去除率达到了 97.5%。因后续萃取工艺在酸性条件下进行,调节 pH 值后可直接进行萃取,不仅除油率高,还可节省药剂费,所以本试验采用浓硫酸作为破乳剂除油。

2.2 不同萃取剂的脱酚效果

除油后的废水中 COD 为 14 693 mg/L 、TOC 为 4 650 mg/L 、总酚为 5 727 mg/L 、挥发酚为 4 423 mg/L 、pH 值为 2。对于高浓度含酚废水萃取脱酚,常用的有苯、甲基异丁基甲酮、磷酸三丁酯、乙酸异丙酯、异丙醚及其他络合萃取剂等^[13-15]。本试验分别采用苯、甲基异丁基甲酮和自主研发的酸性体系 DF 萃取剂进行脱酚,对 COD、TOC、总酚和挥发酚的去除效果如图 4 所示。可以看出,采用 DF 进行萃取后对 COD、TOC、总酚和挥发酚的去除率均高于苯和 MIBK,对挥发酚的去除率接近 100%。DF 萃取剂为复配型络合萃取剂,具有长碳链取代基磷氧类萃取剂和胺类萃取剂的性能,通过氢键缔合,辅以添加剂,提高了快速萃取的效果。因为兰炭废水成分复杂,含有多种官能团化合物,相较于苯及 MIBK 这种单一物理萃取剂来说,DF 络合萃取剂的萃取效果

较好,所以本试验选用 DF 络合萃取剂。

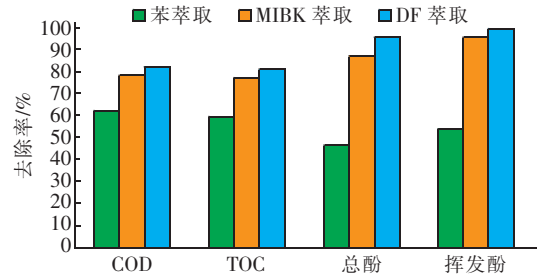


图4 不同萃取剂去除污染物的效果

Fig. 4 Removal efficiency of pollutants by different extractant

2.3 蒸氨塔的脱氨效果

目前脱氨工艺大多采用吹脱法,氨氮去除率一般在 80% 以上^[16-17]。但在实际生产中,部分企业采用的吹脱工艺对氨氮的去除率并不高,常会对后续生化系统造成冲击。本试验采用蒸氨工艺,对于萃取后的废水,加入氢氧化钠调节 pH 值为 13。萃取后的废水中 TOC 为 769.8 mg/L 、TN 为 3 465 mg/L 、氨氮为 2 918 mg/L 。控制塔顶温度为 95 $^{\circ}\text{C}$,考察馏分比($k = \text{馏分}/\text{原液}$)为 2%、4%、6% 时对 TOC、总氮和氨氮的去除效果,结果如图 5 所示。可以看出,馏分比为 6% 时,对氨氮的去除效果最好,但结合后续处理工艺的情况,综合考虑生化系统的承受能力和能耗指标等多方面因素,选择馏分比为 4% 即可满足后续生化处理工艺的要求。

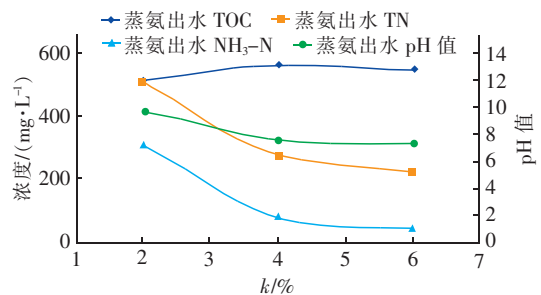


图5 馏分比对去除 TOC、TN 和氨氮的影响

Fig. 5 Effect of fraction ratio on TOC, TN and ammonia nitrogen removal

2.4 连续运行试验效果

采用强化旋流气浮/萃取脱酚/蒸氨组合工艺连续预处理兰炭废水,对污染物的去除效果见表 1。可以看出,采用强化旋流气浮/萃取脱酚/蒸氨组合工艺预处理兰炭废水后,出水水质较好,除了 pH 值和 BOD_5 之外,对 SS、COD、TOC、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、石油类、总酚和挥发酚等指标的去除率基本达到 90% 以上。尤其是原水经过预处理后, BOD_5/COD 值由

0.12 提高到 0.28,可满足后续生化处理工艺的要求。

表 1 进出水水质平均值

Tab.1 Average of influent and effluent water quality

| 项 目 | 原水 | 调酸破乳除油 | 萃取脱酚 | 蒸氨 |
|--|----------|----------|----------|----------|
| pH 值 | 9.17 | 2 | 2 | 7.53 |
| SS/(mg·L ⁻¹) | 1 151.67 | 23.6 | 34.67 | 47.5 |
| COD/(mg·L ⁻¹) | 18 815 | 11 617 | 2 461.67 | 1 938.33 |
| BOD ₅ /(mg·L ⁻¹) | 374.33 | 367 | 405 | 546 |
| TOC/(mg·L ⁻¹) | 6 125 | 3 945.33 | 827.33 | 656.67 |
| NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹) | 2 920 | 2 920.33 | 2 740.33 | 51 |
| TN/(mg·L ⁻¹) | 3 848.33 | 3 837.33 | 3 856 | 377.3 |
| 石油类/(mg·L ⁻¹) | 274.47 | 7.57 | 10.5 | 4.1 |
| 总酚/(mg·L ⁻¹) | 5 768.33 | 5 734 | 244 | 233.5 |
| 挥发酚/(mg·L ⁻¹) | 4 460 | 4 460 | 5.2 | 4.73 |
| 注: 各污染物指标均为 3 批次样品的平均值。 | | | | |

3 结论

① 处理兰炭废水过程中,一般采用混凝气浮作为预处理除油,但是混凝除油率低,原水中的重油与灰渣结块沉积池底排不出,造成设备不能正常运行。采用调节 pH 值破乳强化旋流气浮装置除油效果较好,对油的去除率可达 97.5%,可将浮油和油渣排走。

② 通过对比苯、MIBK 和 DF 萃取剂的萃取效果发现,DF 萃取剂对 COD、TOC、总酚和挥发酚的去除率较高,其中对挥发酚的去除率达到 99%。

③ 本试验中,废水的氨氮浓度高,在馏分比为 4% 的条件下,采用蒸氨工艺对氨氮的去除率达到 97.3%,出水水质满足后续生化处理工艺的要求。

④ 采用强化旋流气浮/萃取脱酚/蒸氨组合工艺预处理后,BOD₅/COD 值由 0.12 提高到 0.28,可满足后续生化处理工艺的要求。

参考文献:

[1] 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,2014,34(10):13-16,21.
Tan Xiaoting, Zheng Hua'an, Zhang Hongxing, et al. Progress in the pretreatment methods for semi-coking wastewater and its current treatment conditions [J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34(10): 13-16, 21 (in Chinese).

[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:自然科学版,2012,44(4):558-562.

Hao Yalong, Lü Yongtao, Miao Rui, et al. Experiment on treatment of high concentration of undegradable organic wastewater in semi coke production [J]. Journal of Xi'an University of Architecture Technology: Natural Science Edition, 2012, 44(4): 558-562 (in Chinese).

[3] 罗金华,盛凯. 兰炭废水处理工艺技术评述[J]. 工业水处理,2017,37(8):15-19.
Luo Jinhua, Sheng Kai. Comments on the treatment technologies of semi-coking wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(8): 15-19 (in Chinese).

[4] 李德生,黄利. 化学预处理与生化组合处理兰炭生产污水[J]. 中国环境科学,2012,32(7):1196-1202.
Li Desheng, Huang Li. Advanced treatment of the semi-coking wastewater by the combination of chemical pretreatment and biochemical treatment [J]. China Environmental Science, 2012, 32(7): 1196-1202 (in Chinese).

[5] 李佳欣,陈野,韩洪军,等. 钛基 PbO₂ 电极制备及其电催化处理煤化工废水[J]. 中国给水排水,2019,35(3):111-116.
Li Jiaxin, Chen Ye, Han Hongjun, et al. Preparation of Ti-based PbO₂ electrode and electrocatalytic oxidation of coal chemical wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(3): 111-116 (in Chinese).

[6] 郑俊,陈明高,张德伟,等. Fe⁰/GAC-Fenton 工艺对煤化工废水的深度处理研究[J]. 中国给水排水,2018,34(7):94-98.
Zheng Jun, Chen Minggao, Zhang Dewei, et al. Advanced treatment of coal-chemical industry wastewater by Fe⁰/GAC-Fenton process [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(7): 94-98 (in Chinese).

[7] 吴限,韩洪军,方芳. 高酚氨煤化工废水处理创新技术分析[J]. 中国给水排水,2017,33(4):26-32.
Wu Xian, Han Hongjun, Fang Fang. Analysis on innovative technology for high phenol and ammonia treatment of wastewater from coal chemical industry [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(4): 26-32 (in Chinese).

[8] 聂水源,祝群力,朱明魏. 两级 A/O 融合工艺处理高氨氮煤化工废水[J]. 中国给水排水,2015,31(20):68-70.
Nie Shuiyuan, Zhu Qunli, Zhu Mingwei. Two-stage A/O hybrid process for treatment of coal chemical wastewater with high ammonia nitrogen [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(20): 68-70 (in Chinese).

- [9] 高晋生,鲁军,王杰. 煤化工过程中的污染与控制[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
Gao Jinsheng, Lu Jun, Wang Jie. Pollution and Control in Coal Chemical Process [M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2010 (in Chinese).
- [10] 丁玲,梁玉河,刘鹏. 焦化废水处理技术及其应用研究进展[J]. 工业水处理, 2011, 31(3): 6-10.
Ding Ling, Liang Yuhe, Liu Peng. New progress in the technology of coking wastewater treatment and its application [J]. Industrial Water Treatment, 2011, 31(3): 6-10 (in Chinese).
- [11] 孟庆锐,李超,安路阳,等. 兰炭废水处理工艺的试验研究[J]. 工业水处理, 2013, 33(12): 35-38.
Meng Qingrui, Li Chao, An Luyang, *et al.* Experimental study on semi-coking wastewater treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2013, 33(12): 35-38 (in Chinese).
- [12] Chen T H, Huang X M, Pan M, *et al.* Treatment of coking wastewater by using manganese and magnesium ores[J]. J Hazard Mater, 2009, 168(2/3): 843-847.
- [13] 钱宇,杨思宇,马东辉,等. 煤气化高浓酚氨废水处理技术研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(6): 1884-1893.
Qian Yu, Yang Siyu, Ma Donghui, *et al.* Research advances in treatment of coal gasification wastewater with high phenol and ammonia [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(6): 1884-1893 (in Chinese).
- [14] 张红涛,刘永军,张云鹏,等. 高酚焦化废水萃取脱酚预处理[J]. 环境工程学报, 2013, 7(11): 4427-4430.
Zhang Hongtao, Liu Yongjun, Zhang Yunpeng, *et al.* Pretreatment of coking wastewater containing phenols by extraction method [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(11): 4427-4430 (in Chinese).
- [15] 安路阳,刘睿,王钟欧,等. 含酚废水离心萃取脱酚技术研究[J]. 环境工程, 2016, 34(S1): 62-65, 150.
An Luyang, Liu Rui, Wang Zhong'ou, *et al.* Research on the technology of centrifugal extraction of phenol from wastewater with high concentration phenol by using centrifuge [J]. Environmental Engineering, 2016, 34(S1): 62-65, 150 (in Chinese).
- [16] 吕永涛,王磊,陈祯,等. Fenton 氧化-吹脱处理法处理兰炭废水的研究[J]. 工业水处理, 2010, 30(11): 56-58.
Lü Yongtao, Wang Lei, Chen Zhen, *et al.* Research on the pretreatment of semi-coking wastewater by Fenton oxidation combined with ammonia stripping [J]. Industrial Water Treatment, 2010, 30(11): 56-58 (in Chinese).
- [17] 童三明,刘永军,杨义普,等. 兰炭废水中氨氮去除效果现场试验研究[J]. 工业水处理, 2014, 34(11): 48-50.
Tong Sanming, Liu Yongjun, Yang Yipu, *et al.* Field tests on ammonia nitrogen removing effect in semi-coke wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34(11): 48-50 (in Chinese).



作者简介:李俊生(1973-),男,吉林公主岭人,硕士,副教授,主要研究方向为废水处理技术及工艺。

E-mail: shengjunli731@126.com

收稿日期:2019-03-18