

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.16.022

分级氧化-絮凝耦合工艺同步降解焦化废水

郭诺玮¹, 余太平², 谭斌³, 何延召², 蔡洪², 李孟¹

(1. 武汉理工大学 土木工程与建筑学院, 湖北 武汉 430070; 2. 湖北省城市建设设计研究院股份有限公司, 湖北 武汉 430051; 3. 成都基准方中建筑设计有限公司 武汉分公司, 湖北 武汉 430061)

摘要: 针对湖北某焦化废水处理厂出水水质不稳定的现象,对该厂深度处理工艺进行改造。将原有混凝反应池改为氧化反应池,投加高铁酸盐-次氯酸钠-碳酸钠的复合氧化药剂,充分利用反应过程中的中间产物、最终产物以及药剂间的协同作用。通过对复合药剂配比、碳酸钠浓度和投加量的优化,以及不同阶段 pH 值的调试,在同一池体内实现分级氧化-絮凝耦合,从而同步去除 COD、氨氮、氰化物、硫氰化物以及挥发酚等多重污染物。结果表明,经改造后的处理系统具有较强的抗冲击负荷能力,出水 COD、氨氮、氰化物、挥发酚稳定达到《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)表 2 中的直接排放限值。

关键词: 焦化废水; 氧化-絮凝; 深度处理

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2020)16-0116-06

Simultaneous Degradation of Coking Wastewater by Fractional Oxidation – Flocculation Coupling Process

GUO Nuo-wei¹, YU Tai-ping², TAN Bin³, HE Yan-zhao², CAI Hong², LI Meng¹

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Hubei Urban Construction Design Institute Co. Ltd., Wuhan 430051, China; 3. Wuhan Branch, Chengdu Jizhun Fangzhong Architectural Design Co. Ltd., Wuhan 430061, China)

Abstract: Due to the unstable effluent quality of a coking wastewater treatment plant in Hubei Province, the original advanced treatment process was modified. The original coagulation tank was transformed into an oxidation tank, and the composite oxidant containing ferrate, NaClO and Na₂CO₃ was added to make full use of the intermediate products, the final products and the synergistic effect between agents in the reaction process. By optimizing the ratio of compound agents, the concentration and dosage of Na₂CO₃, and the adjustment of pH at different stages, the fractional oxidization-flocculation coupling was realized in the same tank, so as to remove multiple pollutants such as COD, NH₃-N, cyanide, thiocyanide, and volatile phenol simultaneously. The operation result showed that the modified treatment process had a strong impact load resistance capability, and the effluent COD, NH₃-N, cyanide, and volatile phenols reached the direct discharge limits in table 2 of the *Emission Standard of Pollutants for Coking Chemical Industry* (GB 16171-2012).

Key words: coking wastewater; oxidation-flocculation; advanced treatment

焦化废水含有高浓度的 COD、氨氮、挥发酚、油类和多种难降解的有机物以及大量的氨盐、硫氰化物、氰化物等有毒有害物质^[1],属于难生物降解、难处理的工业废水之一。目前使用较多的厌氧好氧相结合的处理工艺,均能有效去除焦化废水中的氨氮、酚、氰等物质,但效果一般且不稳定,经生化处理后的出水 COD、氨氮含量仍较高,且含有氰化物、硫氰化物等高毒害污染物,不仅对水体生态环境和人类健康造成严重的危害,还对焦化废水 COD、色度等指标产生直接或间接的影响,同时制约了焦化废水安全排放和回用。随着《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)的全面实施^[2],国家对炼焦行业污染物的排放浓度和监控范围越来越严格。因此,必须通过深度处理降低废水污染物含量,提高系统的抗冲击负荷能力,使出水水质稳定达标。

1 工程概况

1.1 水量及水质

湖北某焦化废水处理厂生化出水氨氮、氰化物、硫氰化物等浓度偏高,出水水质不稳定,但由于厂区生化系统已满负荷运行且场地受限等原因,生化系统不宜改造,因此只对深度处理系统改造,将原有两阶段混凝反应池改为两级氧化反应池,向第一级投加高铁酸盐-次氯酸钠-碳酸钠的复合氧化药剂,通过对复合药剂配比、投加量等因素的优化,以及不同阶段 pH 值的调试,实现分级氧化-絮凝耦合,同步去除残余 COD、氨氮、氰化物、硫氰化物以及挥发酚毒害物质,使焦化废水稳定达标排放。

设计最大废水处理量为 100 m³/h,主要处理回收车间的蒸氨废水,主要污染物为氨氮、酚、氰等大量有毒物质,具有浓度高、毒性大和难降解的特性。工艺改造以生化系统出水为研究对象,以氧化絮凝耦合为技术核心,出水水质严格执行《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)表 2 规定的直接排放限值。设计进、出水水质见表 1。

表 1 设计进、出水水质

Tab. 1 Design influent and effluent quality

| 项 目 | 生化系统出水 | | | 设计出水 |
|-----|--------|-------|------|------|
| | 低负荷 | 高负荷 | 均值 | |
| 悬浮物 | 20.6 | 59.9 | 35.8 | 50 |
| COD | 100 | 346.7 | 220 | 80 |
| 氨氮 | 9 | 40 | 23.5 | 10 |
| 石油类 | 0.6 | 5.5 | 3.1 | 2.5 |
| 挥发酚 | 0.7 | 5.7 | 1.0 | 0.30 |
| 硫化物 | 4.5 | 10.2 | 5.3 | 0.50 |
| 氰化物 | 4.0 | 12.8 | 6.7 | 0.20 |

尽管 GB 16171—2012 没有规定硫氰化物的排放标准,但在实际检测时发现生化系统出水硫氰化物含量较高,波动范围为 3.8 ~ 15.4 mg/L,均值为 5.2 mg/L。由于硫氰化物会造成废水 COD 和氨氮浓度升高^[3],因此,应企业要求,增加硫氰化物指标,并规定出水以 0.2 mg/L 为考核标准。

1.2 改造前工艺及存在的问题

该厂处理工艺由预处理、生化处理、深度处理以及污泥处理组成,工艺流程见图 1。

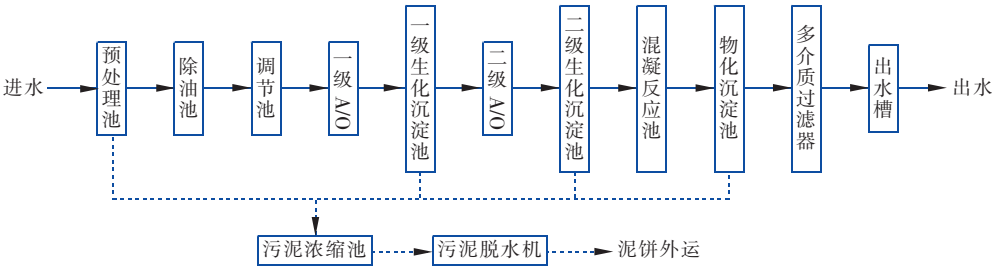


图 1 改造前工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process before upgrading

当蒸氨系统不稳定或在焦化厂区检修期间,原水水量水质波动较大,各项污染物浓度远高于设计进水水质,经生化系统处理后的废水 COD、氨氮、酚、氰等物质浓度仍较高,尤其是氨氮以及毒害作用

极大的氰化物和硫氰化物,浓度均远高于排放限值,最高值分别为 40、12.8、15.4 mg/L。而原工艺为聚合硫酸铁混凝法,其不具备氧化能力,对氨氮、氰化物、硫氰化物混凝去除效果甚微,且处理效果不稳

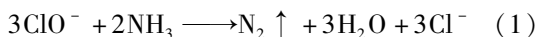
定、污泥量较大。由于污染物成分复杂,单一的氧化剂难以有效去除,若针对不同种类的污染物分别投加不同的氧化剂,则 pH 值、氧化剂投加量等反应条件难以控制,处理效率低。因此,有必要采用一种复合氧化剂,同步降解多重污染物质,使出水污染物稳定达标且提高处理效率。

2 改造方案

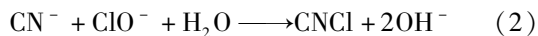
针对原工艺存在的主要问题,将深度处理系统的两阶段混凝反应池改造为两级氧化反应池,并向第一级氧化池投加复合氧化药剂。复合氧化剂主要由高铁酸盐、次氯酸钠以及稳定剂碳酸钠组成,利用药剂自身的特性和对相关参数的优化,实现分级氧化絮凝耦合工艺。

第一级氧化池主要用于次氯酸钠和高铁酸盐协同氧化去除残余氨氮、COD 以及氰化物。主要反应方程式如下:

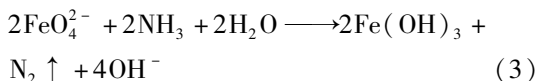
次氯酸钠与氨氮反应:



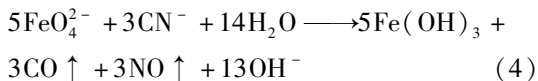
次氯酸钠破氰实际过程为两步处理,在第一级池体内进行第一步反应:



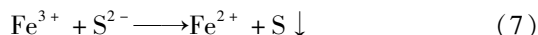
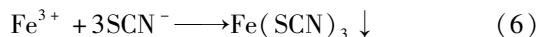
高铁酸盐与氨氮反应:



高铁酸盐与氰化物反应:



在第二级氧化池内,次氯酸钠与氰化物进行第二步反应,即在碱性条件下将第一步产生的剧毒 CNCl 继续氧化成微毒的 CNO^- ($\text{CNCl} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{CNO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$)。另外,高铁酸盐在氧化反应过程中, FeO_4^{2-} 被还原生成 Fe^{3+} 最终生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,在这个过程中铁离子经历了由六价到三价不同电荷离子的中间形态的转变,形成的 Fe^{5+} 、 Fe^{4+} 等水解中间产物具有较高的电荷和较大的网状结构,可压缩并电中和水中的胶态杂质扩散层,各种中间产物在转变过程中产生聚合作用,最终生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 作为絮凝剂^[4],去除水体胶体和悬浮颗粒物,其絮凝效果通常优于传统的无机混凝剂^[5],同时在碱性条件下, Fe^{3+} 与废水中的 S^{2-} 、 CN^- 、 SCN^- 形成络合沉淀物,一系列反应方程式如下:



产物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 发挥电中和作用,并以较高聚合度的无机高分子胶态在杂质间黏结搭桥,促进杂质的凝聚沉降,从而去除水中多重污染物质。

主要构筑物及设计参数见表 2。

表 2 主要构筑物及设计参数

Tab.2 Design parameters of main structures

| 项 目 | 规格尺寸 | 数量/座 | 有效容积/ m^3 | 水力停留时间 |
|--------|-----------------------|------|--------------------|--------|
| 预处理池 | 4 m × 4 m × 5.5 m | 1 | 80 | 48 min |
| 一级 A/O | 35 m × 12 m × 6 m | 2 | 2 000 | 42 h |
| 二级 A/O | 37.5 m × 10 m × 6 m | 2 | 1 800 | 37.5 h |
| 生化沉淀池 | Ø12.5 m × 3.9 m | 1 | 250 | 2.8 h |
| 氧化反应池 | 3.2 m × 6.6 m × 4.5 m | 1 | 68 | 44 min |
| 物化沉淀池 | Ø12.5 m × 3.9 m | 1 | 250 | 2.8 h |

3 调试与运行效果

3.1 调试运行

以焦化生化系统出水为处理对象,优化复合氧化剂高铁酸盐和次氯酸钠溶液的配比、稳定剂碳酸钠的浓度以及复合氧化剂的投加量。在此基础上,连续监测工艺对污染物的去除状况,调试工艺参数以彻底解决出水水质不稳定的问题。

3.1.1 复合氧化剂配比优化

对于原水中氨氮、氰化物的去除,复合氧化剂中高铁酸盐和次氯酸钠的配比至关重要。次氯酸钠可有效氧化 COD、氨氮以及氰化物,但其除氰投药量较大,残余次氯酸根可能带来二次污染,且次氯酸钠对酚类有机物降解效果甚微。而高铁酸盐的强氧化性可以彻底氧化氰化物、硫氰化物和酚类物质,但对低浓度氨氮废水的去除效果不佳。将两种氧化剂结合,互促增进两者的氧化作用,结果如图 2 所示。

高铁酸盐和次氯酸钠配比分别为 1:1、1:3 和 1:5 时,对 COD 和氨氮的去除效果均较好,低于排放限值。但随着高铁酸盐溶液占比的减少,即比例为 1:5 时,出水氰化物、硫氰化物含量略微升高,甚至高于排放限值(0.2 mg/L)。这可能是因为,高铁酸盐占比较少时,复合药剂的氧化性减弱,难以破除络合态氰化物,且反应后生成的 Fe^{3+} 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 较少,故 SCN^- 难以与 Fe^{3+} 形成络合沉淀物。

$\text{Fe}(\text{SCN})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 含量较少时絮凝作用差,胶体颗粒不易脱稳,对污染物的去除效果差。由于高铁酸盐价格远高于次氯酸钠溶液,从药剂成本角度考虑,确定复合氧化剂配比为1:3。

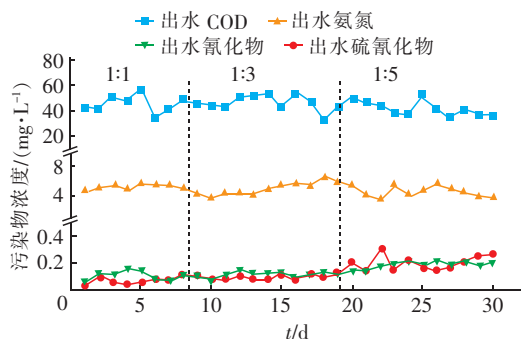


图2 不同配比对污染物去除效果的影响

Fig. 2 Influence of different ratios on pollutants removal effect

3.1.2 稳定剂(碳酸钠)浓度优化

稳定剂浓度对污染物去除效果的影响见图3。

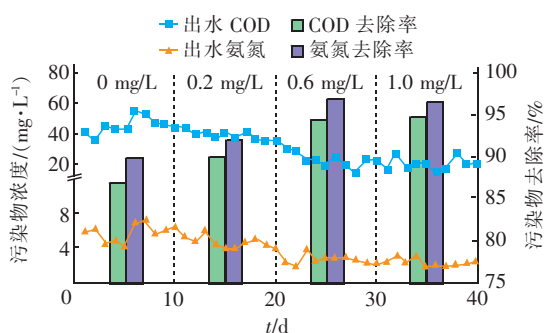


图3 稳定剂浓度对污染物去除效果的影响

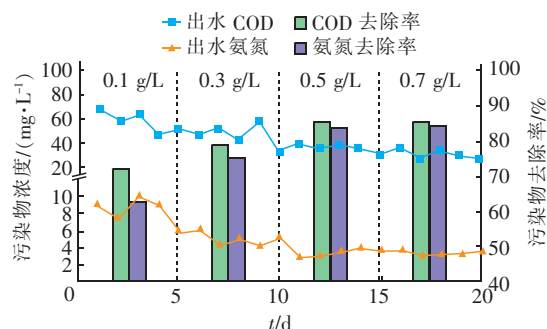
Fig. 3 Influence of stabilizer concentration on pollutants removal effect

向高铁酸盐和次氯酸钠的复合氧化药剂中投加适量的稳定剂碳酸钠,可以显著提高 COD、氨氮的去除效率。一方面碳酸钠的加入可以保持溶液的总碱度,抑制高铁酸盐和次氯酸钠溶液自身的分解^[4],使更多的药剂参与到反应中,从而延长反应的进行;另一方面碳酸钠水解显碱性,为复合氧化剂第一阶段破氧提供碱性环境,节省了第一阶段反应的 pH 值调节设备。由图3可知,当向复合药剂投加 0.2 mg/L 的碳酸钠时,对 COD、氨氮的去除效果无明显变化;当加入 0.6 mg/L 的碳酸钠时,溶液 pH 值约 9.1,对 COD、氨氮的平均去除率比不加入碳酸钠时分别增加了 7.5% 和 7%,出水 COD、氨氮平均

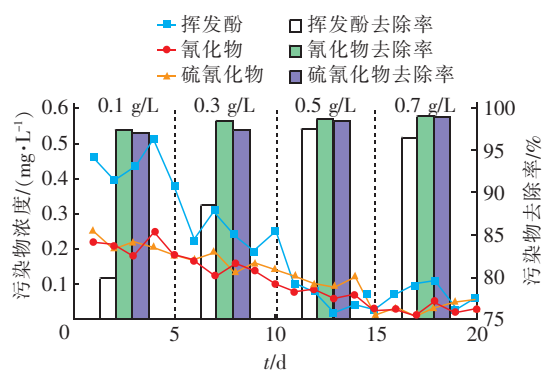
浓度分别为 32.8、3.3 mg/L;继续增加碳酸钠浓度至 1.0 mg/L,对 COD、氨氮的平均去除率分别为 94.8% 和 96.6%,影响效果并不大。

3.1.3 复合氧化剂投量优化

复合氧化剂投量对污染物去除效果的影响见图4。



a. 对 COD、氨氮的去除效果



b. 对挥发酚、氰化物和硫氰化物的去除效果

图4 复合氧化剂不同投加量对污染物去除效果的影响

Fig. 4 Influence of different composite oxidant dosages on pollutant removal effect

图4(a)表明,投加量分别为 0.1、0.3、0.5、0.7 g/L 时对应的 COD 平均去除率为 72%、79%、85.4%、85.8%,氨氮平均去除率为 62.5%、75%、83.5%、84%。由于药剂的强氧化性,即使在低投加量下也能去除大部分 COD、氨氮且基本达标。根据图4(b)可知,药剂的投加量对挥发酚、氰化物以及硫氰化物的去除效果有显著的影响,投加量 < 0.3 g/L 时,出水挥发酚、氰化物以及硫氰化物的浓度均大于排放限值。继续增大投加量至 0.5 g/L,出水挥发酚、氰化物以及硫氰化物平均浓度分别为 0.07、0.12、0.12 mg/L。对于含杂环结构的酚类物质和含有高能碳氮键的氰化物而言,在低投加量下很难将其降解,因为在低投加量下氧化能力不足以去除酚类等难降解物质,且水解后产生的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体少,絮凝作用弱,难以与悬浮颗粒碰撞形成大而密实

的絮体。继续增大投加量至 0.5 g/L,出水 COD、氨氮平均浓度分别为 32、2.9 mg/L,在此投加量下体现出显著的氧化效果,因此当投加量增至 0.7 g/L 时,污染物的去除效果无明显变化,说明在投加量为 0.5 g/L 时对污染物的去除效果几乎达到限值,因此以 0.5 g/L 作为最适宜投加量。

3.1.4 连续监测工艺运行效果

在高铁酸盐和次氯酸钠配比为 1:3、稳定剂浓度为 0.6 mg/L、复合氧化剂投加量为 0.5 g/L 的条件下连续运行,出水 COD、氨氮、氰化物以及挥发酚的含量基本达标(见图 5)。但在第 4~6 天原水波动,系统进水污染物负荷增大,生化处理系统受到影响,出水污染物浓度均有所增加,尤其对氰化物的去除效果极差,主要是因为生化处理系统对 CN^- 有较好的去除效果,但难以去除残余的络合氰化物。

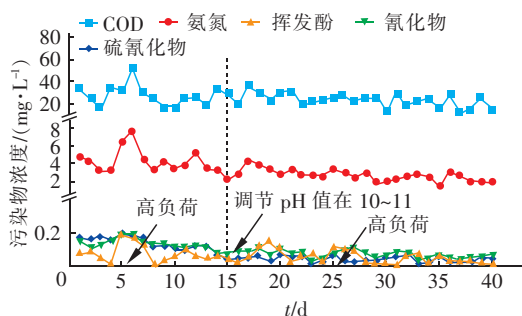


图5 工艺调试运行效果

Fig.5 Effect of process commissioning

由图 5 可知,经氧化反应池处理后,各项污染物指标显著降低,但出水水质不稳定,出水氨氮受前端生化影响较大,而氰化物和硫氰化物则存在超标的风险。

据此在运行的第 15 天,在氧化反应池第二阶段增加 pH 值调节设备和实时监测设备,使第二阶段的废水 pH 值保持在 10~11,以加快次氯酸钠与氰化物第二阶段反应的进行,使氰化物和第一阶段反应生成的氯化氰快速被分解氧化,同时促进高铁酸盐的氧化和絮凝作用,以去除难降解的络合氰化物和硫氰化物。调试完成后,连续监测出水 COD、氨氮、氰化物、硫氰化物以及挥发酚的含量。在进水高负荷下(第 25~27 天),出水 COD、氨氮、氰化物、硫氰化物以及挥发酚的平均含量分别为 26、3.4、0.1、0.07、0.05 mg/L,远低于排放限值,不受前端出水水质的影响,具有较强的抗冲击负荷能力。

3.2 试运行出水水质

调试完成后,进入试运行阶段,进行为期 1 个月的监测。监测数据显示,改造后的工艺处理效果稳定,具有较强抗污染物负荷的能力,出水水质稳定达标。表 3 所示为试运行期间多次检测主要进、出水水质。

表 3 改造后进、出水水质

Tab.3 Influent and effluent quality after reconstruction

| 项目 | 原水浓度 | 生化出水浓度 | mg · L ⁻¹ | |
|------|---------------|-------------|----------------------|------|
| | | | 出水浓度 | 出水标准 |
| 悬浮物 | 234.3 ~ 563.8 | 18 ~ 58.9 | ≤5 | 50 |
| COD | 2 732 ~ 5 184 | 98.7 ~ 350 | ≤30 | 80 |
| 氨氮 | 237.7 ~ 576 | 10.2 ~ 39.8 | ≤3 | 10 |
| 石油类 | 60 ~ 83.4 | 0.4 ~ 5.0 | ≤0.5 | 2.5 |
| 挥发酚 | 632 ~ 732 | 0.72 ~ 5.3 | ≤0.1 | 0.30 |
| 硫化物 | 200 ~ 476.3 | 4.5 ~ 10 | ≤0.20 | 0.50 |
| 氰化物 | 18.6 ~ 32.6 | 3.4 ~ 12.7 | ≤0.1 | 0.20 |
| 硫氰化物 | 15 ~ 33 | 3 ~ 14.8 | ≤0.1 | 0.2 |

4 经济效益分析

该改造工程总费用为 22.5 万元(包括基建费、设备费、安装工程费、调试费等),改造后主要减少了深度处理阶段的药剂费,与常规深度处理工艺相比,如芬顿氧化法(3~5 元/m³)、臭氧氧化法(2.2~3 元/m³)、电化学氧化(4~7 元/m³)等,此工艺处理费用较低,仅为 2.13 元/m³。改造后的出水水质稳定达标,出水污染物浓度远低于排放限值。

5 结论

① 在高铁酸盐与次氯酸钠配比为 1:3、稳定剂浓度为 0.6 mg/L、复合氧化剂投加量为 0.5 g/L 条件下,对焦化生化出水处理效果最佳,出水 COD、氨氮、氰化物、硫氰化物以及挥发酚的平均去除率分别为 85.4%、83.5%、97.5%、98.8%、98.6%。

② 通过对氧化反应池不同反应阶段 pH 值的调试,实现了氧化-絮凝耦合处理,不仅对焦化生化出水具有极好的处理效果,还增强了工艺的抗冲击负荷能力。最终出水 SS、COD、石油类、氨氮、挥发酚以及氰化物含量分别低于 5、30、0.5、3、0.1、0.1 mg/L,满足《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)表 2 的直接排放限值。

参考文献:

[1] 马洋. 乌焦废水处理系统中污染物去除规律及削减技

(下转第 125 页)