

A²O/高压脉冲电絮凝/O₃-BAC/膜法处理焦化废水

杨少斌¹, 刘志轩²

(1. 西安航空学院 能源与建筑学院, 陕西 西安 710077; 2. 中铁第一勘察设计院集团有限公司, 陕西 西安 710043)

摘要: 吕梁三泉焦化工业园区污水处理厂率先采用 A²O/高压脉冲电絮凝/高密度澄清池/臭氧-活性炭滤池/超滤/反渗透组合工艺处理焦化废水。该组合工艺设计紧凑, 技术先进, 处理效果好。在废水处理量为 9 550 m³/d, 进水 COD、氨氮、SS、电导率、浊度、总硬度、Cl⁻ 平均浓度分别为 574 mg/L、44.2 mg/L、275 mg/L、5 600 μS/cm、146 NTU、210 mg/L 和 740 mg/L 时, 系统出水所有指标均远优于《工业循环冷却水处理设计规范》(GB/T 50050—2007) 规定的再生水水质标准, 并全部实现达标回用。本工程直接运行费用合计为 4.47 元/m³。

关键词: 高压脉冲电絮凝; 焦化废水; 再生水

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2020)06-0060-05

A²O/High Voltage Pulsed Electrocoagulation/O₃-BAC/UF/RO Process for Coking Wastewater Treatment Project

YANG Shao-bin¹, LIU Zhi-xuan²

(1. School of Energy and Architecture Engineering, Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, China; 2. China Railway First Survey and Design Institute Group Co. Ltd., Xi'an 710043, China)

Abstract: A combined process composed of A²O/high voltage pulse electrocoagulation/high density clarification/ozone-activated carbon filter/ultrafiltration/reverse osmosis was adopted in a coking wastewater treatment plant located in Lüliang Sanquan Coking Industrial Park. The combined process had advantages of compact design, advanced craft and perfect treatment effects. During operation of the combined process, the inflow wastewater was 9 550 m³/d. As the water quality parameters of the influent were as follows: COD, 574 mg/L; NH₄⁺ - N, 44.2 mg/L; SS, 275 mg/L; EC, 5 600 μS/cm; turbidity, 146 NTU; total hardness, 210 mg/L; and Cl⁻, 740 mg/L. Correspondingly, the effluent of the combined process was better than the standard of reclaimed water quality specified in the *Code for Design of Industrial Recirculating Cooling Water Treatment* (GB/T 50050 - 2007). The direct operating cost was 4.47 yuan/m³ in this project.

Key words: high voltage pulsed electrocoagulation; coking wastewater; reclaimed water

吕梁三泉焦化工业园区距吕梁市中心 20 km, 是山西省政府确定的八大焦化工业园区之一, 是集采煤、洗煤、炼焦、煤气利用和发电为一体的链式工业园区。目前已有 6 家入园企业, 落实焦化项目

350 × 10⁴ t, 其中投产达效 200 × 10⁴ t, 成为国内规模较大的能源重化工生产基地。由于企业的不断入驻, 本工业园企业生产用水量在不断加大, 园区各企业生产废水通过车间预处理后直接排放, 严重污染

了园区周边生态环境,而且造成该缺水地区水资源的浪费。因此建设工业园污水处理工程,处理后的一部分中水用作熄焦水,其余中水用作锅炉冷却水。

1 工程设计

1.1 水量、水质设计

该工业园排放废水量通常维持在 8 750 ~ 9 860 m³/d,考虑一定处理余量和工业园一期未来入驻企业规划,本项目设计处理规模为 10 000 m³/d,并按照最不利的进水水质指标进行设计;回用水水质根据《工业循环冷却水处理设计规范》(GB/T 50050—2007)规定的再生水水质标准和本工业园各焦化企业最严格的回用水质要求制定,进、出水主要特征污染物指标设计见表 1。

表 1 设计进、出水水质

Tab. 1 Design influent and effluent quality

项 目	进水	出水
pH 值	6.0 ~ 9.0	6.0 ~ 9.0
SS/(mg · L ⁻¹)	300	10
浊度/NTU	150	5
总硬度/(mg · L ⁻¹)	250	250
Cl ⁻ /(mg · L ⁻¹)	800	250
电导率/(μS · cm ⁻¹)	5 500	500
COD/(mg · L ⁻¹)	650	30
氨氮/(mg · L ⁻¹)	45	5

1.2 工艺选择分析

焦化废水成分复杂,污染物浓度高、色度高、毒性大,性质非常稳定,是一种典型的难降解有机废水^[1]。根据本工程焦化废水水质,可知浊度、硬度、电导率、Cl⁻、COD 及氨氮等指标的处理效果可否达到相应中水回用要求,是污水处理的关键,工艺流程中需要设置预处理/二级生化处理/深度处理/膜处理单元。

工程二级生化处理选用技术十分成熟的 A²O 工艺,该工艺较传统氧化沟工艺、SBR 工艺具有脱氮效果理想、抗冲击负荷能力强、受温度影响小、运行效果稳定的特点。焦化废水深度处理主要有生化法、物化法、膜分离、电絮凝、高级氧化法等技术,通过相关研究可知,传统生化处理后直接加 MBR 或 BAF 对焦化废水进行深度处理,处理效果往往并不理想;而传统电化学氧化法采用低压电流电路,存在着电耗高、电极材料消耗大等缺点,故而未能在工业上获得广泛应用^[2-3];传统 Fenton 法在对 COD 达到一定的去除率后,无法再继续去除有机物,易造成

H₂O₂ 用药的消耗;经比选,本工程深度处理选用高压脉冲电絮凝技术,该技术突破了传统低电压、大电流的电解法,通过采用高电压小电流-高压脉冲电化学法,并结合高密度沉淀工艺可进一步去除焦化废水中的 COD、重金属、SS、氨氮等污染物,同时硬度、浊度等指标浓度可以得到明显降低,从根本上解决了传统电化学法能耗高、维护频繁的缺点。高压脉冲电絮凝具有技术先进、投资少、絮凝效果好、运行费用低、维修简单等优点,但经过试验研究可知,高压脉冲电絮凝处理后的污水,COD 不能保证低于 60 mg/L,达不到进膜要求,因此还需增设一道处理工艺^[4-5]。本项目选用应用较为广泛的 O₃-BAC 组合工艺,较 O₃-BAF、两段 BAF、MBR 等深化处理工艺具有 COD 去除效果明显、自动化程度高、操作简单的特点。由于电絮凝处理后设置了加碱曝气池,进入 O₃-BAC 工艺的水质 pH 值 > 8,可使 O₃ 氧化效率提高^[6],相比 Fenton 氧化工艺,O₃-BAC 可节省药剂投加费用,无悬浮物及阴离子产生,保证了后续膜系统的安全性。为使 Cl⁻、电导率达到要求,选用技术成熟、处理效果好的超滤-反渗透设备以保证最终处理出水达到本园区中水回用要求。

1.3 工艺流程

根据以上分析,本工程最终采用以下组合工艺:格栅/调节池/A²O/二沉池/高压脉冲电絮凝系统/加碱曝气池/高密度澄清池/O₃-BAC 系统/超滤系统/一级反渗透系统,具体工艺流程见图 1。各企业生产废水先经过各自污水处理站预处理,满足本污水处理厂的接管要求后,通过园区污水管网自流进入该污水处理厂。污水处理厂进水先经过粗格栅去除较大悬浮物和颗粒物,再通过污水泵提升进入调节池。调节池出水进入 A²O 工艺去除大部分 COD、氮、磷等污染物,好氧池出水进入二沉池完成泥水分离,一部分污泥排入污泥池,另一部分污泥回流进入好氧池。二沉池出水再进入电絮凝处理装置,装置内的极板产生高压脉冲电压,使废水电解并进行氧化、还原、吸附、凝聚反应,经处理后再曝气并加碱然后进入后续高密度沉淀池进行混凝沉淀。高密度沉淀池出水进入臭氧-生物活性炭工艺,对水中有机物、氨氮做进一步降解,硬度、浊度值也有所降低。生物活性炭滤池出水进入超滤装置,去除原水中的无机和有机悬浮物、胶体物质,并降低浊度和硬度值,保证后续反渗透系统的进水水质要求。超滤出

加药设备1套,用于清洗极板及加碱曝气池,配有加药泵2台(1用1备), $Q=38\text{ L/h}$, $P=0.2\text{ MPa}$ 。⑨HCl加药设备1套,清洗极板用,配有加药泵2台(1用1备), $Q=9.25\text{ L/h}$, $P=0.2\text{ MPa}$ 。

2.4 加碱曝气池(电化学出水)

焦化废水经电絮凝工艺处理后,还含有一部分 Fe^{2+} 离子,因此需要曝气并加碱,使得剩余 Fe^{2+} 离子氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,利于后续高密度澄清池混凝沉淀。加碱曝气池为半地下式钢混结构,尺寸为 $6\text{ m}\times 8\text{ m}\times 2.5\text{ m}$,配有曝气搅拌鼓风机4台(3用1备), $Q=3.2\text{ m}^3/\text{min}$, $H=50\text{ kPa}$, $N=2.2\text{ kW}$ 。

2.5 高密度澄清池

高密度澄清池1座,半地下式钢混结构。混凝、絮凝沉淀池平面尺寸为 $10.5\text{ m}\times 8.5\text{ m}$,混凝反应区池高 7.5 m ,水深 4.5 m ,絮凝反应区池高 5.80 m ,水深 5.4 m ,斜管沉淀区面积为 60.8 m^2 ,斜管沉淀区上升流速为 2.8 mm/s ,斜管面积为 35 m^2 ,斜管内上升流速为 4.2 mm/s 。配有污泥螺杆泵3台,其中1台回流,1台排泥,1台备用, $Q=15\text{ m}^3/\text{h}$, $H=200\text{ kPa}$, $N=8.5\text{ kW}$;混凝搅拌机和絮凝搅拌机各1台, $N=4\text{ kW}$;PAC、PAM加药系统1套。

2.6 O₃-BAC工艺

臭氧氧化池1座,框架结构,完全封闭式,尺寸为 $10\text{ m}\times 8\text{ m}\times 7\text{ m}$,有效水深为 6.5 m ,停留时间为 1.2 h ;配备臭氧发生器1套,臭氧产生量为 $25\text{ kgO}_3/\text{h}$,通常运行功率为 $14\sim 17\text{ kW}\cdot\text{h/kgO}_3$;空压机2台(1用1备),为传输 O_3 提供运输动力,产气量为 $55.5\text{ m}^3/\text{min}$, $N=75\text{ kW}$;冷冻干燥系统2套(1用1备), $\text{DN}250$, $Q=300\text{ m}^3/\text{h}$, $N=15.5\text{ kW}$;臭氧曝气头500套,尾气破坏器2台(1用1备)。

生物活性炭滤池1座,半地下式钢混结构,尺寸为 $20\text{ m}\times 12\text{ m}\times 5.5\text{ m}$,含4格滤池及泵房,单格滤池尺寸为 $4\text{ m}\times 3\text{ m}\times 5.5\text{ m}$,垫层高度为 0.2 m ,活性炭高度为 2 m ,滤速 2.8 m/h ,停留时间 38 min ;卵石垫层 13 m^3 ,活性炭 36 m^3 ,长柄滤头1296个。

2.7 超滤系统

超滤装置4套,每套参数:①保安过滤器1台,配有滤芯55支,滤芯精度为 $50\text{ }\mu\text{m}$;②过滤器供水泵2台(1用1备), $Q=110\text{ m}^3/\text{h}$, $H=0.45\text{ MPa}$, $N=22\text{ kW}$;③超滤膜组件2套,外压式中空纤维膜,单套处理能力为 $55\text{ m}^3/\text{h}$,单套膜数量22支/套,膜元件产水通量 $\leq 50\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$;④超滤杀菌剂、盐酸、碱加药系统各1套;⑤反洗泵2台(1用1备), $Q=113\text{ m}^3/\text{h}$, $H=0.2\text{ MPa}$, $N=11\text{ kW}$ 。超滤系统产水池1座,地下式钢混结构,容积为 500 m^3 。

2.8 反渗透系统

从RO系统的运行和操作安全出发,保安过滤器、高压泵、RO装置都呈一对一串联设置,共设4套处理装置,每套参数:①反渗透供水泵2台(1用1备), $Q=110\text{ m}^3/\text{h}$, $H=0.3\text{ MPa}$, $N=15\text{ kW}$;②保安过滤器1台,滤芯数量24支/台,滤芯精度为 $5\text{ }\mu\text{m}$;③反渗透高压泵2台,单级端吸离心泵型式, $Q=55\text{ m}^3/\text{h}$, $H=1.57\text{ MPa}$, $N=40\text{ kW}$;④中段加压高压泵2台, $Q=55\text{ m}^3/\text{h}$, $H=0.5\text{ MPa}$, $N=5.5\text{ kW}$;⑤反渗透膜装置2套,运行时产水率维持在 $78\%\sim 80\%$,膜数量70支/套,共140支,单支膜元件脱盐率 $\geq 99.75\%$;⑥阻垢剂、还原剂加药系统各1套。

3 运行效果

本项目于2016年12月正式投产运行,各单元主要水质净化效果见表2。

表2 各阶段去除效果

Tab.2 Removal effect of each unit

项 目		COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氨氮/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	浊度/ NTU	总硬度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cl^- / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
预处理+A ² O	进水	574	275	44.2	5 600	146	210	740
	出水	135	38	13.3	5 600	31	210	740
高压脉冲电絮凝系统-高密度沉淀池出水		60	4	9.6	5 600	13	7	738
O ₃ -BAC出水		24	1.2	1.7	5 600	2.6	4	735
超滤出水		19	0.3	1.7	5 110	1.54	2	710
RO出水		—	0.1	0.8	334	1.37	1.2	13

处理水量维持在 $8\ 400\sim 9\ 900\text{ m}^3/\text{d}$ 之间,平均处理量为 $9\ 550\text{ m}^3/\text{d}$,出水pH值维持在 $7.8\sim 8.6$

的范围内。运行期间各单元设备处理效果稳定,最终出水各项指标浓度优于GB/T 50050—2007中再

生水回用于工业循环冷却循环水补充水标准。

4 经济性分析

① 投资费用

本项目总占地面积为 $1\,757.84\text{ m}^2$, 总投资为 8 076 万元, 环保投资占总投资的 100%, 其中第一部分费用包括建筑工程、电气控制系统、管道及材料防腐保温投资, 共 3 789 万元; 第二部分费用包括设计费、工艺调试技术指导费、税费, 共 4 287 万元。

② 运行费用

本项目人工成本为 0.43 元/m^3 , 电费成本为 2.14 元/m^3 , 药剂费为 1.82 元/m^3 , 材料更换费为 0.08 元/m^3 , 则直接运行成本为 4.47 元/m^3 。

5 结论

吕梁三泉焦化工业园区污水处理站采用 $\text{A}^2\text{O}/$ 高压脉冲电絮凝/高密池/ O_3 -BAC/膜法组合工艺处理焦化废水, 效果良好, 可以满足相应的再生水回用标准, 具有一定的推广价值。

参考文献:

- [1] 巴雅尔, 李子富, 张杨. A/O^2 法在大型焦化废水处理系统中的应用[J]. 工业水处理, 2012, 32(11): 87-89.
Ba Yaer, Li Zifu, Zhang Yang. Application of A/O^2 process in large-scale coking wastewater treatment system [J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(11): 87-89 (in Chinese).
- [2] 阳立平, 肖贤明. Fenton 法在焦化废水处理中的应用及研究进展[J]. 中国给水排水, 2008, 24(18): 9-13.
Yang Liping, Xiao Xianming. Application and research development of Fenton oxidation technology in coking wastewater treatment [J]. China Water & Wastewater, 2008, 24(18): 9-13 (in Chinese).
- [3] 陈辉洋, 魏宏斌, 章建科, 等. QWSTN 工艺处理焦化废水工程的设计及调试[J]. 中国给水排水, 2013, 29(20): 88-91, 99.
Chen Huiyang, Wei Hongbin, Zhang Jianke, et al. Design and commissioning of QWSTN process for coking wastewater treatment [J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(20): 88-91, 99 (in Chinese).
- [4] 欧阳曙光, 王子侃, 苏晓丽, 等. 用于焦化废水处理的 PVDF 基础膜制备及表征[J]. 现代化工, 2015, 35(9): 62-66.
Ouyang Shuguang, Wang Zikan, Su Xiaoli, et al. Preparation and characterization of PVDF membrane in treatment of coking waste water [J]. Modern Chemical Industry, 2015, 35(9): 62-66 (in Chinese).
- [5] 邢林林, 张景志, 姜安平, 等. 焦化废水深度处理技术综述[J]. 工业水处理, 2017, 37(2): 1-6, 55.
Xing Linlin, Zhang Jingzhi, Jiang Anping, et al. Summary on the advanced treatment technology of coking wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(2): 1-6, 55 (in Chinese).
- [6] 刘艳飞. 电化学法处理焦化废水的研究进展[J]. 燃料与化工, 2011, 42(4): 46-48.
Liu Yanfei. Progress of study on coking waste water treatment with electrochemical process [J]. Fuel & Chemical Processes, 2011, 42(4): 46-48 (in Chinese).



作者简介: 杨少斌 (1976 -), 男, 陕西西安人, 硕士, 副教授, 主要从事水污染防治及保护方面的研究, 先后承担陕西省教育厅、西安市科技局等科研项目多项, 获得天津市科技进步三等奖 1 项, 国家级教学成果奖 1 项, 省级教学成果奖 2 项。

E-mail: 3484323314@qq.com

收稿日期: 2019-05-16