

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.16.016

油系针状焦生产废水处理工程设计及运行效果

洪卫, 梁世华, 张增国, 洪光波, 谭心, 庄会栋
(山东省资源环境建设集团有限公司, 山东 济南 250100)

摘要: 针对油系针状焦废水含油高、含硫高、水质波动大、可生化性差的特点,采用“隔油+调节+脱硫+气浮+A/O生化+改良型Fenton”组合工艺,设计了处理规模为1 920 m³/d的废水处理工程,介绍了工艺流程、主要设计参数及对主要污染物的去除效果。实际运行结果表明,该组合工艺处理油系针状焦废水具有处理效果好、抗冲击能力强、运行稳定性好的特点。在进水COD、NH₃-N、TN、TP平均浓度分别为4 360、75、186、12 mg/L的情况下,处理出水平均浓度相应为65、2.5、12、0.5 mg/L,稳定达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级标准及园区综合污水厂协议标准。

关键词: 油系针状焦废水; 隔油; 气浮; 生化处理; 芬顿氧化

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)16-0094-05

Process Design and Operation Effect of Oil-based Needle Coke Wastewater Treatment Project

HONG Wei, LIANG Shi-hua, ZHANG Zeng-guo, HONG Guang-bo, TAN Xin,
ZHUANG Hui-dong

(Shandong Resources and Environment Construction Group Co. Ltd., Jinan 250100, China)

Abstract: Aiming at the characteristics of high oil and sulfur content, high quality fluctuation and poor biodegradability of oil-based needle coke wastewater, a combined process of oil separation, regulation, desulfurization, air flotation, A/O biochemical treatment, and modified Fenton oxidation is used to design a wastewater treatment project with 1 920 m³/d. The process flow, main process design parameters and the removal effect of main pollutants are introduced. The operation results show that the combined process has high efficiency, strong impact resistance and good operation stability. When the average influent concentrations of COD, NH₃-N, TN, TP are 4 360 mg/L, 75 mg/L, 186 mg/L and 12 mg/L, the average effluent concentrations of those are 65 mg/L, 2.5 mg/L, 12 mg/L and 0.5 mg/L, respectively, which stably meet the level III criteria of *Integrated Wastewater Discharge Standard* (GB 8978-1996) and the comprehensive sewage plant agreement standard requirements in the industrial park.

Key words: oil-based needle coke wastewater; oil separation; air flotation; biochemical treatment; Fenton oxidation

针状焦是近年来炭素材料中快速发展的一个优质品种,具有低热膨胀系数(CTE)、低空隙度、低硫、

基金项目: 山东省技术创新项目计划项目(202250100160)

通信作者: 庄会栋 E-mail: zhuang829@163.com

低灰分、低金属含量、高导电率及易石墨化等一系列优点,是生产超高功率电极、特种炭素材料、碳纤维及其复合材料等高端炭素制品的原料^[1]。近年来,受下游新能源汽车行业爆发的影响,用于生产锂电池负极材料的针状焦需求量快速增长^[2-3]。根据生产原料的不同,针状焦可分为油系针状焦和煤系针状焦。油系针状焦较煤系针状焦具有CTE低、比电阻低等显著优势,因此被广泛应用。未来,在环保政策、煤炭资源不足及原油重质化劣质化影响下,以热裂化渣油和催化裂化澄清油等石油加工厂重质馏分油为原料生产的油系针状焦将得到快速发展^[4-5],由此而带来的油系针状焦生产废水的排放量将大幅增加,如不妥善处理,将对接纳水体产生较大污染。油系针状焦生产废水具有含油高、含硫高、水质波动大、可生化性差等特点^[6],在废水处理过程中具有一定的难度。以山东某企业年产 7×10^4 t油系针状焦项目产生的废水处理为例,详细介绍废水处理工程的工艺设计及运行效果,可为同类工程的设计及运行提供参考。

1 设计规模及进、出水水质

根据企业生产规划,确定本工程处理规模为 $1\ 920\ \text{m}^3/\text{d}$,即 $80\ \text{m}^3/\text{h}$,其中生产废水为 $70\ \text{m}^3/\text{h}$ 、厂区生活污水为 $10\ \text{m}^3/\text{h}$ 。

根据项目所在地要求,企业废水经处理后,排入园区综合污水处理厂进一步处理,企业排水需满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级标准及园区综合污水厂协议标准,参照国内同类型企业废水水质情况,确定工程设计进、出水水质如表1所示。

表1 设计进、出水水质

Tab.1 Design influent and effluent quality

项目	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$							
	COD	SS	BOD ₅	NH ₃ -N	TN	TP	硫化物	石油类
设计进水水质	$\leq 5\ 000$	≤ 200	$\leq 1\ 000$	≤ 100	≤ 200	≤ 20	≤ 800	≤ 500
设计出水水质	≤ 300	≤ 100	≤ 100	≤ 30	≤ 50	≤ 4	≤ 1.0	≤ 15

2 废水处理工艺流程

油系针状焦生产废水中硫化物浓度较高,石油类污染物浓度高,水质波动范围大,污染物浓度增高时毒性物质及难降解石油类污染物增加,进入生

化池后会影后续生化处理效果。针对油系针状焦废水的污染物组分特点,设计并优化了“隔油+脱硫+气浮”三级串联的预处理单元,通过强化预处理降低废水中硫化物及油含量,对提高废水处理系统效率、满足生化处理要求、降低废水处理运行费用具有重要的作用^[7]。同时,利用改良型Fenton单元,与生化处理单元形成互补,深度去除COD、色度、TP、F、SS等,进一步提高污染物去除率,确保出水水质稳定达标。油系针状焦生产废水处理工艺流程如图1所示。

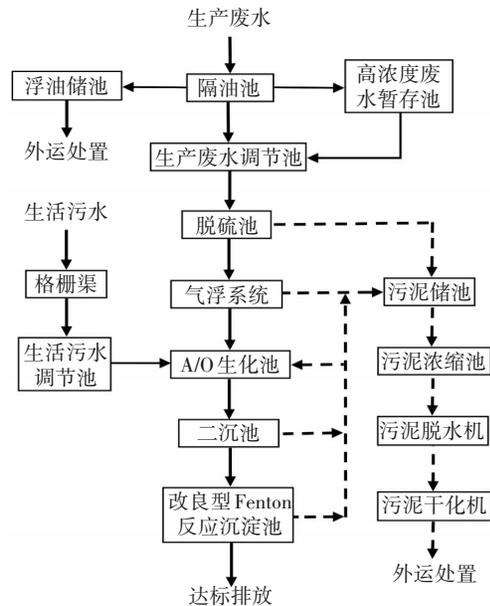


图1 废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of wastewater treatment process

生产废水进入隔油池,利用密度差将浮油、重油与废水分离,利用撇油机将表层浮油撇至浮油储池,底层重油利用排油泵抽送至浮油储池。当检测到隔油池出水污染物浓度超过设计指标时,立即将出水切换排至高浓度废水暂存池暂存,并根据生化系统处理能力逐步排入生产废水调节池。隔油池出水自流进入生产废水调节池,实现废水水质、水量的均衡调节,调节池出水泵送至脱硫池。采用加入亚铁盐与硫离子发生反应生成沉淀物的方式去除硫化物。脱硫池出水进入气浮系统,通过向废水中加入除油剂、PAC和PAM,进一步去除悬浮物和油类物质。气浮系统出水自流进入A/O生化池。

生活污水先经格栅渠去除大粒径物质后进入生活污水调节池,在调节池内进行水质水量均衡调节后,由泵提升至A/O生化池进一步处理。

生化池采用A/O工艺,前段缺氧段(A段)和后段好氧段(O段)串联,控制A段溶解氧(DO)为0.4 mg/L以下,控制O段DO为2~5 mg/L。通过A/O生化池内微生物的综合作用,将废水中各种污染物高效去除。A/O生化池出水进入二沉池,在二沉池内实现固液分离,底部污泥经泵提升回流至A池。二沉池出水进入改良型Fenton处理反应沉淀池,通过改良型Fenton反应进一步去除COD、色度、TP、F⁻、SS等污染物,实现对废水的深度处理。改良型Fenton反应沉淀池出水达标排放。

浮油储池存储的浮油和重油,委托有资质的单位定期外运处置。

脱硫池、气浮系统、二沉池、改良型Fenton反应沉淀池产生的污泥定期排放至污泥储池,再通过泵送至污泥浓缩池浓缩后,进入叠螺式脱水机进行脱水处理,脱水后含水率约为80%的脱水污泥再通过耙式干燥机干燥至含水率约30%后,委托有资质的机构外运处置。

3 主要工艺设计参数

① 隔油池。地上钢筋混凝土结构,有效容积300 m³。配套设备:撇油机2台, $N=0.75$ kW;排油泵共2台(1用1备), $Q=10$ m³/h, $N=0.75$ kW。

② 浮油储池。地上钢筋混凝土结构,有效容积65 m³。

③ 高浓度废水暂存池。地上钢筋混凝土结构,有效容积670 m³。配套设备:暂存池提升泵2台(1用1备), $Q=30$ m³/h, $N=1.5$ kW。

④ 生产废水调节池。地上钢筋混凝土结构,有效容积670 m³。配套设备:双曲面搅拌机1台, $N=4$ kW,叶轮直径2 000 mm,转速20~42 r/min;提升泵2台(1用1备), $Q=75$ m³/h, $N=3.7$ kW。

⑤ 脱硫池。半地上钢筋混凝土结构,尺寸8.8 m×6.5 m×5.0 m,有效容积250 m³。配套设备:反应搅拌机2台,双曲面式, $N=2.2$ kW,叶轮直径1 000 mm;混凝搅拌机1台,框式, $N=0.75$ kW,桨板直径1 250 mm;絮凝搅拌机1台,框式, $N=0.37$ kW,桨板直径1 250 mm;非金属链条刮泥机1台, $N=0.37$ kW;斜管填料24 m²,DN80,玻璃钢材质;硫酸亚铁、PAM配加药系统1套。

⑥ 气浮系统。一体化钢制设备,1台,处理能力70 m³/h,总装机功率7.4 kW。配套设备:PAC、

PAM、除油剂配加药系统1套。控制参数:出水表观无浮油,SS低于100 mg/L。

⑦ 生活污水调节池。地下钢筋混凝土结构,有效容积100 m³。配套设备:机械格栅1台, $N=0.55$ kW,栅宽400 mm;提升泵2台(1用1备), $Q=10$ m³/h, $N=0.75$ kW。

⑧ A/O生化池。半地上钢筋混凝土结构,尺寸35.0 m×30.0 m×6.0 m,有效容积5 775 m³。配套设备:潜水推流器2套, $N=3$ kW,叶轮直径1 600 mm,转速52 r/min;罗茨风机3台(2用1备), $Q=27.82$ m³/min, $N=45$ kW;循环水泵4台(2用2备), $Q=600$ m³/h, $N=18.5$ kW;射流曝气器84套,玻璃钢材质,单套曝气量40 m³/h;硝化液回流泵1台, $Q=180$ m³/h, $N=1.5$ kW;污泥回流泵2台(1用1备), $Q=75$ m³/h, $N=3.7$ kW。控制参数:生化池总停留时间72 h,A池DO为0.5 mg/L以内,O池DO为2~5 mg/L,污泥浓度控制在5 500~6 500 mg/L,污泥回流比90%,硝化液回流比200%。

⑨ 二沉池。地上钢筋混凝土结构,尺寸16.0 m×6.0 m×3.0 m,表面负荷0.83 m³/(m²·h)。配套设备:非金属链条刮泥机1台, $N=0.55$ kW。

⑩ 改良型Fenton反应沉淀池。地上钢筋混凝土结构,尺寸19.0 m×6.0 m×3.0 m,表面负荷0.83 m³/(m²·h)。配套设备:反应搅拌机1台,框式, $N=0.75$ kW,桨板直径2 600 mm;絮凝搅拌机1台,框式, $N=0.37$ kW,桨板直径2 600 mm;非金属链条刮泥机1台, $N=0.55$ kW;盐酸、硫酸亚铁、双氧水、火碱、PAM配加药系统1套。控制参数:Fenton反应区停留时间60 min,中和絮凝区停留时间30 min。

⑪ 污泥储池。地上钢筋混凝土结构,有效容积145 m³。配套设备:污泥提升泵2台(1用1备), $Q=10$ m³/h, $N=0.75$ kW。

⑫ 污泥浓缩池。地上钢筋混凝土结构,尺寸 $\varnothing 8.0$ m×4.5 m,有效容积200 m³。配套设备:污泥浓缩机1台, $N=0.55$ kW,材质SUS304;叠螺脱水机2台,处理能力720~1 200 kg/d, $N=0.77$ kW;污泥耙式干燥机1台, $N=49$ kW,仓容积6 m³。控制参数:脱水机出泥含水率为80%~83%,干燥机出泥含水率为28%~33%。

⑬ 综合房屋。砖混结构,平面尺寸27.5 m×6.0 m,包括配加药间、风机房、脱水机房、办公室、化验间等。

4 工程运行效果及经济分析

4.1 工程处理效果

该工程自投运以来,已连续稳定运行一年多时间,保障了企业的稳定生产。取2021年7月—12月连续6个月企业例行检测数据进行统计分析,此期间平均进水量为65 m³/h。各工段对废水主要污染物的去除效果如表2所示。

表2 各工段对废水主要污染物的去除效果

Tab.2 Removal effect of main pollutants from wastewater in each section of the project mg·L⁻¹

项 目		COD	NH ₃ -N	TN	TP
生产废水	浓度范围	3 220 ~ 5 890	48 ~ 92	145 ~ 212	8 ~ 18
	均值	4 360	75	186	12
	“隔油池+调节池+脱硫池+气浮系统”出水	浓度范围 2 960 ~ 5 130	39 ~ 85	142 ~ 206	7 ~ 16
“A/O生化池+二沉池”出水	均值	3 720	68	167	10
	浓度范围	118 ~ 226	0.7 ~ 5.8	8.5 ~ 18.7	3.6 ~ 5.7
	均值	165	2.5	12	4.8
“改良型Fenton反应沉淀池”出水	浓度范围	48 ~ 75	0.7 ~ 5.8	8.5 ~ 18.7	0.2 ~ 0.8
	均值	65	2.5	12	0.5

由表2可知,实际进水负荷为设计负荷的81%时,整体工艺对COD、NH₃-N、TN、TP的去除率分别为98.8%、96.7%、93.5%、95.8%,出水主要污染物指标稳定达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级标准及园区综合污水厂协议标准。

4.2 技术经济分析及运行管理

该工程总投资约为1 200万元。根据2021年7月—12月连续6个月的企业月度成本统计报表统计数据,工程运行直接处理费用为5.4元/m³,其中电费1.6元/m³,药剂费(含PAC、PAM、盐酸、硫酸亚铁、双氧水、火碱、碳源等)3.8元/m³。

该工程实施后,减排COD为2 447.3 t/a,减排NH₃-N为41.3 t/a,减排TN为99.1 t/a,减排TP为6.5 t/a,保障了企业的稳定生产,促进了当地的就业和区域经济发展,环境效益和社会效益显著。

在实际运行过程中,废水中石油类污染物的预处理效果对后续生化处理具有显著影响。在生产废水排放异常、预处理效果不太稳定时,石油类污染物进入A/O生化池内,生化池内会出现大量泡沫,活性污泥系统的耗氧量降低,对污染物去除率下

降,特别是生化系统内的硝化细菌活性极易受到冲击,导致生化池出水氨氮波动。本工艺通过设置隔油、脱硫、气浮三级串联的预处理设施,显著提高了预处理系统运行的稳定性,有效降低了生产废水水质波动对生化处理系统造成的影响。

改良型Fenton工段对废水中的COD、色度、TP、F⁻、SS等污染物具有良好的处理效果,可有效弥补A/O生化处理工段的不足。在生产废水发生较大波动、对A/O生化池产生较大影响从而导致二沉池出水指标较高时,可通过优化反应条件、提高药剂投加量等方式,提高该工段对污染物的去除率,从而保障出水稳定达标排放。改良型Fenton工段的设置,显著增强了组合工艺的抗冲击能力,保障了组合工艺出水主要污染物指标显著优于设计标准。

因本项目产生的污泥按照危险废物管理,外委处置费用较高,故实现污泥减量是降低废水处理运行费用的关键。本工程实际运行过程中,采取了一系列污泥减量措施,取得了良好的污泥减量效果:一是根据实际水质情况及时优化药剂投加量,有效避免了药剂投加过量造成的化学污泥产量增加;二是通过延长生化池内活性污泥的污泥龄,进一步减少生化处理工段剩余污泥的产生量;三是通过“污泥脱水+污泥干化”组合工艺,最大限度降低外委处置污泥的含水率,从而进一步削减污泥的产生量。

5 结论

① 针对油系针状焦废水含油高、含硫高、水质波动大、生化性能差的特点,采用“隔油+调节+脱硫+气浮+A/O生化+改良型Fenton”组合工艺处理该废水,实际运行结果表明,该组合工艺具有处理效果好、抗冲击能力强、运行稳定性好的特点。

② 该工程在实际进水负荷为设计负荷的81%工况下,整体工艺对COD、NH₃-N、TN、TP的去除效率分别为98.8%、96.7%、93.5%、95.8%,出水主要污染物指标稳定达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级标准及园区综合污水厂协议标准,直接运行费用为5.4元/m³。

参考文献:

- [1] 黄友生. 针状焦产业链分析及市场开拓措施[J]. 石油炼制与化工, 2022, 53(2): 1-5.
HUANG Yousheng. Industry chain analysis of needle coke and its market development measures [J].

- Petroleum Processing and Petrochemicals, 2022, 53 (2): 1-5(in Chinese).
- [2] 王永邦. 中国针状焦市场分析与展望[J]. 齐鲁石油化工, 2020, 48(4): 339-342.
WANG Yongbang. Analysis and prospect of Chinese needle coke market [J]. Qilu Petrochemical Technology, 2020, 48(4): 339-342(in Chinese).
- [3] 罗望群, 王永邦, 姚思涵. 浅议石油焦对锂电池负极材料发展的重要作用[J]. 当代石油化工, 2023, 31 (1): 26-30, 37.
LUO Wangqun, WANG Yongbang, YAO Sihan. Analysis of petroleum coke's important role in anode materials for lithium battery [J]. Petroleum & Petrochemical Today, 2023, 31 (1): 26-30, 37 (in Chinese).
- [4] NATALIA K K, VIACHESLAV A R, MAXIM Y N, *et al.* Influence of parameters of delayed coking process and subsequent calculation on the properties and morphology of petroleum needle coke from decant oil mixture of West Siberian oil [J]. Energy Fuels, 2019, 33(7): 6373-6379.
- [5] JIAO S H, GUO A J, WANG F, *et al.* Sequential pretreatments of an FCC slurry oil sample for preparation of feed stocks for high-value solid carbon materials [J]. Fuel, 2021, 285(1): 119169-119180.
- [6] 张立涛, 安路阳, 刘硕, 等. 针状焦废水处理工程实例[J]. 工业水处理, 2019, 39(7): 94-97.
ZHANG Litao, AN Luyang, LIU Shuo, *et al.* Engineering example of needle coke wastewater treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(7): 94-97 (in Chinese).
- [7] 武恒平. 焦化废水预处理单元特征及生物出水COD分质的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
WU Hengping. The Study of Pretreatment in Coking Wastewater and COD Fractionation in Biotreated Effluent [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017(in Chinese).

作者简介: 洪卫(1982-), 男, 山东济南人, 硕士, 高级工程师, 主要从事水污染防治、绿色低碳技术研究与推广工作。

E-mail: honw@163.com

收稿日期: 2022-06-13

修回日期: 2022-07-22

(编辑: 衣春敏)

· 信息 ·

《水利水电工程球墨铸铁管道技术导则》标准修订编制组成立暨第一次工作会议在福州市成功召开

2023年7月24—26日,《水利水电工程球墨铸铁管道技术导则》标准修订编制组成立暨第一次工作会议在福州顺利召开。共有来自中国水利水电勘测设计协会、水利部水利水电规划设计总院、黄河勘测规划设计院、长江勘测规划设计院、北京市水务规划院、云南省水利设计院、福建省水利设计院、安徽省水利设计院、新兴铸管股份有限公司等主编和参编单位约20人出席会议。

会议首先由福建省水利设计院何文兴院长致欢迎辞,并介绍了该院的基本情况、综合实力、业务发展、未来规划等内容,同时表示此次会议的举办对福建省水利行业球墨铸铁管的应用具有重要意义。

新兴铸管销售总公司党委书记黄跃明也发表致辞,并介绍了多年来大口径球墨铸铁管在福建省以及全国重大水利民生工程应用的典型案例,希望通过此次导则修编会议的召开及成功实施,使该导则成为水利行业规范球墨铸铁管道的设计、施工及验收的重要依据,达到国际同类标准先进水平。

接着,水利部水利水电规划设计总院李现社副总工介绍了该导则修编的重要意义,并对编制组提出了工作指导意见和具体要求。最后,编制组讨论了导则修订工作大纲,确定了分工和工作计划进度以及修订编写题纲等。本次会议的成功召开,标志着该导则进入了实质性修编阶段。

(新兴铸管股份有限公司 王庆彬 供稿)