

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.16.016

煤化工含氟废水的分质预处理+深度处理工程实践

刘魁

(商丘市生态环境安全技术中心, 河南 商丘 476000)

摘要: 河南某大型煤化工企业位于地下水高氟区,生产废水含氟量较高。因地处淮河流域,当地环保要求较严。该企业根据不同废水含氟量采取分质处理方式。对于煤气化废水(氟化物为30~45 mg/L),采用投加钙盐和除氟剂的二级混凝沉淀处理工艺,出水氟化物浓度 ≤ 3 mg/L后,进入后续处理工段;对于循环排污水(氟化物浓度为3~5 mg/L),采用混凝气浮+砂滤处理工艺,出水氟化物浓度 ≤ 1.5 mg/L后,进入后续处理工段。上述废水和其他废水一起通过活性氧化铝吸附罐进行深度处理,出水氟化物浓度 ≤ 1 mg/L。由4年多的运行实践可知,该除氟设施运行基本稳定,总排口氟化物在线监测月均值为0.49~1.07 mg/L(总均值为0.83 mg/L),满足环保要求。

关键词: 分质预处理; 深度处理; 煤化工; 含氟废水

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2025)16-0103-05

Engineering Application of Fractionation Pretreatment and Advanced Treatment for Fluoride-containing Wastewater in Coal Chemical Industry

LIU Kui

(Shangqiu Ecological Environment Safety Technology Center, Shangqiu 476000, China)

Abstract: A large-scale coal chemical enterprise located in eastern Henan Province is situated in a high-fluoride groundwater area, where some of the production wastewater contains high fluoride concentrations. The region is part of the Huaihe River basin and has stringent environmental protection requirements. To address different fluoride concentrations in wastewater, the enterprise adopts fractionation pretreatment methods. The fluoride concentration in coal gasification ash wastewater is relatively high at 30–45 mg/L. It is treated using a two-step coagulation–precipitation process with calcium salt and defluorinating agents, resulting in an effluent fluoride concentration less than 3 mg/L, which is then subjected to subsequent treatment processes. The fluoride concentration in circulating water discharge ranges from 3 mg/L to 5 mg/L, and it is treated using coagulation–flocculation and sand filtration processes, achieving an effluent fluoride concentration less than 1.5 mg/L, which enters the subsequent treatment section. The aforementioned wastewater, together with other wastewater, undergoes advanced treatment using an activated alumina adsorption tank, resulting in an effluent fluoride concentration less than 1 mg/L. After more than four years of operation, the average monthly fluoride concentration at the total discharge outlet ranges from 0.49 mg/L to 1.07 mg/L (with a total mean value of 0.83 mg/L). The defluorination facilities operate steadily and meet the environmental requirements.

Key words: fractionation pretreatment; advanced treatment; coal chemical industry; fluoride-containing wastewater

河南某大型煤化工企业主要产品包括年产 50×10^4 t 甲醇、 20×10^4 t 二甲醚、 40×10^4 t 醋酸及 40×10^4 t 乙二醇,其他副产品包括硫磺、液氧、液氮等。该企业地处淮河流域涡河水系的浍河区域,为地下水高氟区,氟化物环境容量小、环保要求严(外排水氟化物浓度不超过 1 mg/L)。为解决外排废水氟化物超标问题,新建或改造除氟装置,根据不同类型废水的氟化物浓度,采用二级混凝沉淀和气浮+砂滤进行预处理,再与反渗透浓盐水混合进行吸附净化深度处理,实现出水达标排放。

1 设计水质、水量

该企业产生氟化物的装置和单元主要有:①醋酸生产线配套建设2台煤气化装置,采用五环炉WHG干粉煤气化工艺将原料煤转化为合成气,生产废水氟化物浓度为 $30 \sim 45 \text{ mg/L}$;②富余合成气制乙二醇生产线循环排污水氟化物浓度为 $3 \sim 5 \text{ mg/L}$;③反渗透浓盐水的氟化物浓度约为 6 mg/L 。前两项治理后的排水与反渗透浓盐水混合,氟化物浓度为 3 mg/L 以下。设计进、出水水质和水量见表1。

表1 设计进、出水水质和水量

Tab.1 Design influent and effluent quality and quantity

废水种类	设计水量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	进水 F/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	出水 F/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
煤气化废水	300	$30 \sim 45$	≤ 3
循环排污水	350	$3 \sim 5$	≤ 1.5
反渗透浓盐水	30	6	6
总排水	700	≤ 3	≤ 1

其他含氟浓度不高的废水约 $300 \text{ m}^3/\text{h}$,进入该企业另一座SBR工艺污水处理站处理。根据验收监测报告,进水水质均值:COD为 335 mg/L 、 BOD_5 为 94 mg/L 、氨氮为 9.21 mg/L 、总氮为 227 mg/L 、氟化物为 1.73 mg/L 、SS为 531 mg/L ;出水水质均值:COD为 21 mg/L 、 BOD_5 为 4.5 mg/L 、氨氮为 4.49 mg/L 、总氮为 16 mg/L 、氟化物为 1.37 mg/L 、SS为 131 mg/L 。污水处理站出水汇入当地化工园区污水处理厂(设计规模为 $1.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,处理工艺为水解酸化+CASS+二沉池)进一步处理后,一部分(冬季约 $100 \text{ m}^3/\text{h}$,夏季约 $200 \text{ m}^3/\text{h}$)回用为该煤化工企业冷却水(回用水质:COD为 $12 \sim 17 \text{ mg/L}$ 、 BOD_5 为 $2.7 \sim 3.9 \text{ mg/L}$ 、氨氮为 $0.24 \sim 0.29 \text{ mg/L}$ 、总氮为 $8.3 \sim 9.1 \text{ mg/L}$ 、氟化物为 $0.95 \sim 0.98 \text{ mg/L}$ 、SS为 $7 \sim 10 \text{ mg/L}$,不会对循

环排污水水质造成影响),剩余出水达标排放。

2 工艺选择及流程

含氟废水处理办法主要包括沉淀法、吸附法、离子交换树脂法、膜分离法等^[1]。对于高浓度含氟废水($\text{F}^- \geq 20 \text{ mg/L}$),一般采用化学沉淀法,即投加钙盐或石灰,利用钙离子与氟离子生成氟化钙沉淀去除氟化物。对于中低浓度含氟废水($\text{F}^- \leq 20 \text{ mg/L}$),一般采用混凝沉淀法,即投加铝盐混凝剂,利用混凝剂在水中形成带正电的胶粒吸附水中的 F^- ,使胶粒相互聚集,形成较大的絮状物沉淀,以达到除氟的目的。沉淀法原理简单、处理方便、成本低、效果好,但存在占地面积大、调控参数多、沉淀沉降缓慢等缺点。吸附法利用填充基质与废水中污染物进行离子交换或表面化学反应,从而去除氟化物。该方法操作简便,处理低浓度含氟废水效果稳定,但吸附剂有时会出现板结,需要繁琐的再生处理。常用的除氟吸附剂主要有活性氧化铝、沸石、活性炭、羟基磷灰石等。在一定条件下,吸附法均能实现氟深度净化。该企业针对不同含氟废水的浓度和性质选择不同的处理方法,先进行分质预处理,再混合进行深度处理。含氟废水处理工艺流程见图1。

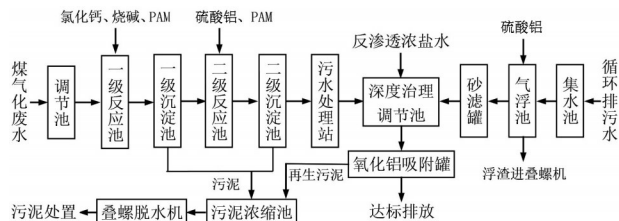


图1 煤化工含氟废水处理工艺流程

Fig.1 Process flow chart of fluoride-containing wastewater treatment in coal chemical industry

关于煤化工废水系统性除氟的报道不多,且基本采用混凝沉淀法。何伏牛等^[2]煤化工废水处理出水氟化物浓度为 $2 \sim 5 \text{ mg/L}$,不能满足环保要求较高地区的需要;张元勇等^[3]对全水量进行混凝沉淀处理,虽可实现氟化物达标排放,但总运行费用较高。

2.1 煤气化废水

煤气化废水属于高浓度含氟废水,仅采用化学沉淀法处理,出水 $\text{F}^- \leq 3 \text{ mg/L}$ 。常规的化学沉淀法投加石灰,由于氟化钙的理论最大溶解度约 8 mg/L ,氟化物的残留浓度一般仍有 $15 \sim 20 \text{ mg/L}$,还需要采用专用药剂进行二次除氟反应,保证出水 $\text{F}^- \leq 3 \text{ mg/L}$ 。

煤气化废水进入调节池经均质调节后,进入一

级反应池(3格)与氯化钙进行搅拌反应,在反应池中段投加碱液(烧碱)调节pH,后段投加絮凝剂(PAM)后,进入一级沉淀池进行固液分离。经过一级沉淀后的废水进入二级反应池(3格),前段投加除氟剂(硫酸铝投加量1200 mg/L,pH控制在7左右)进行搅拌反应,后段投加PAM后进入二级沉淀池进行固液分离,出水进入企业污水处理站进行生化处理(水解酸化+SBR),再进入总排水的氟化物深度处理系统处理。一级沉淀池、二级沉淀池底部污泥送至污泥浓缩池浓缩,再通过污泥泵送至叠螺脱水机,污泥产量为2.5 t/d,含水率约80%,脱水污泥外运处置。

主要构筑物及设计参数:

① 调节池:1座,半地埋钢筋混凝土结构,水力停留时间为2 h,有效容积为600 m³。

② 一级反应池:碳钢防腐结构,1座3格,串联运行,1格和3格水流下进上出,上升流速为0.6 m/min,2格上进下出,内设搅拌器;反应时间为9 min;有效容积为45 m³。

③ 一级沉淀池:1座,碳钢防腐结构,竖流式,直径×高(含泥斗高度)为8.5 m×10.6 m。

④ 二级反应池:碳钢防腐结构,1座3格,串联运行,1格和3格水流下进上出,上升流速为0.6 m/min,2格上进下出,内设搅拌器;反应时间为9 min;有效容积为45 m³。

⑤ 二级沉淀池:碳钢防腐结构,1座,竖流式,直径×高(含泥斗高度)为4.2 m×9.0 m。

2.2 循环排污水

该企业富余合成气制乙二醇生产线的循环排污水含氟浓度相对不高,但需进行针对性除氟。通常沉淀法适于处理含氟浓度较高的废水,且占地面积大、运行调控参数多。该股废水选用硫酸铝作为除氟剂,产生的絮体较小,适于气浮去除。虽然气浮法的电耗、药耗大,但处理效果好且稳定、占地省、池容小、污泥产量少。因此,选择混凝气浮+砂滤处理工艺,可确保处理后出水氟化物达到1.5 mg/L以下。

污水经集水池泵入气浮池,气浮池前段为反应区,后段为接触区,除氟剂(硫酸铝,投加量为120 mg/L,pH控制在7左右)加入反应区第1格,絮凝剂加入反应区第3格,絮凝后流至气浮池接触区进行固液分离,清液溢流至气浮池后段清水区,再经砂

滤系统处理,保证进入活性氧化铝吸附罐的浊度≤1 NTU,避免活性氧化铝污堵导致处理效果下降,以及降低活性氧化铝的使用寿命。气浮装置浮渣送至浮渣池,通过污泥泵送至叠螺脱水机,污泥产量为0.5 t/d,含水率约为80%,脱水污泥外运处置。

主要构筑物及设计参数:

① 气浮装置:碳钢防腐结构,2套,单套设计规模175 m³/h;采用平流式溶气气浮,溶气水回流比为30%,配套释放器32只;反应区停留时间为40 min;反应池尺寸(长×宽×高)为8.5 m×3.5 m×4.0 m;气浮接触区表面负荷率为3.3 m³/(m²·h);气浮池尺寸(长×宽×高)为15.0 m×3.5 m×3.0 m;配套溶气罐为两泵式,直径×高为1.2 m×5.0 m,压力为0.35 MPa。

② 砂滤罐:碳钢防腐结构,共10台,单台设计规模为40 m³/h;直径×高为2.6 m×6.7 m。采用强制过滤,设计滤速7.5 m/h;罐内配有填料(粒径为16~32 mm卵石垫层0.5 m厚,粒径为1~2 mm石英砂2 m);内置反冲洗水泵1台,流量为75 m³/h,扬程为200 kPa,功率为7.5 kW;采用砂滤罐出水进行反冲洗,反冲洗周期约为5 d,反冲洗时间为8~10 min,空床停留时间为40 min。

2.3 总排水

总排水包括前述已进行预处理的煤气化废水(F⁻≤3 mg/L)、循环排污水(F⁻≤1.5 mg/L)以及反渗透浓盐水(F⁻约为6 mg/L)等,全部进入总排水深度处理调节池,混合后水中F⁻≤3 mg/L,采用活性氧化铝吸附除氟工艺,装置处理能力为700 m³/h,出水F⁻≤1 mg/L,满足当地环保要求。煤气化废水经过除氟预处理后进入厂内污水处理站进行生化处理,设计规模为300 m³/h,主要处理工艺为水解酸化+三格式SBR,交替运行。根据验收监测报告,进水水质均值:COD为1114 mg/L、BOD₅为545 mg/L、氨氮为26.3 mg/L、氰化物为0.149 mg/L、氟化物为2.93 mg/L、SS为51 mg/L;出水水质均值:COD为27 mg/L、BOD₅为12.7 mg/L、氨氮为0.57 mg/L、氰化物为0.062 mg/L、氟化物为2.57 mg/L、SS为67 mg/L。生化处理出水进入总排水深度处理系统进一步降低氟化物含量,实现达标排放。

设活性氧化铝吸附罐10台,碳钢防腐结构,内装粒径3 mm、厚度为1.5 m的活性氧化铝,每年更换1次。单台设计规模为80 m³/h,尺寸(直径×高)为

4 m×6 m, 滤速为6.4 m/h, 反冲洗间隔时间为48 h。

活性氧化铝为白色颗粒状多孔吸附剂, 具有较大的比表面积, 为两性物质, 在中性及酸性溶液中为阴离子交换剂, 对F⁻有极大的选择性。活性氧化铝作用一段时间后吸附能力变差, 需通过硫酸铝溶液进行再生。再生周期为2~3 d, 硫酸铝再生剂的浓度为3%, 浸泡4~6 h, 每浸泡2 h曝气15 min(气量一般控制在15 m³/min, 压力为0.06 MPa), 使再生剂和活性氧化铝充分混合接触, 浸泡结束后将再生液排入再生废液池, 利用原水对吸附罐进行反冲洗, 反冲至出水pH呈中性, 排空备用, 反冲洗水排至再生废液池。再生后的废液含有大量白色悬浮物, 通过提升泵送至气化厂脱水, 废水进入煤气化废水处理系统(水量为1 840 m³/d, F⁻为350 mg/L), 因水量小, 不会对煤气化废水除氟产生影响。脱水污泥(产量为0.2 t/d, 含水率约为80%)与其他污泥一同处置。

3 实际运行效果

2018年6月—2019年10月, 该企业先后建设3套除氟装置, 稳定运行至今。

3.1 煤气化废水

经实测, 处理系统进水F⁻为25.1~45.9 mg/L, 出水F⁻为0.7~3.3 mg/L, 去除率为92.3%, 基本满足设计要求。

3.2 循环排污水

经实测, 处理系统进水F⁻为3.2~4.8 mg/L, 出水F⁻为0.8~1.5 mg/L, 去除率为66.7%, 满足设计要求。

3.3 总排水

在总排口安装氟化物自动在线监测设备。2022年1月—2023年8月连续20个月的氟化物在线监测数据统计见图2。

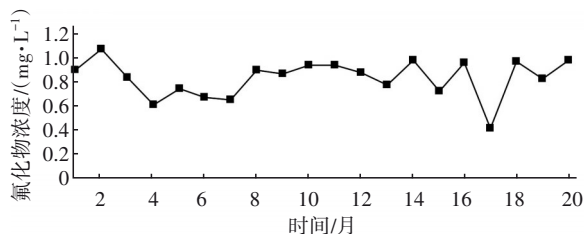


图2 总排口氟化物在线监测月均值曲线

Fig.2 Monthly average value of online monitoring fluoride in the entire output at total outfall

总排水除氟设施进水未安装氟化物在线监测设备。根据20个月的人工监测数据, 氟化物月均值

为1.68~2.93 mg/L, 总均值为2.57 mg/L。总排口氟化物在线监测数据显示, 20个月的氟化物月均值为0.49~1.07 mg/L, 总均值为0.83 mg/L, 氟化物去除率达到66.7%。除氟设施运行基本稳定, 满足当地环保要求。

该工程4年多的联动运行取得明显成效, 针对运行中出现的问题也进行了一些改进。

① 运行初期, 根据不同水质进行了大量药剂种类和适用条件的试验, 从中筛选出最佳药剂和最佳适用条件。优选后除氟剂的投加量通过二级反应池的pH计显示值与除氟剂计量泵进行控制。目前分析数据表明, 二级反应池的pH为7左右, 除氟效果较好, 运行费用也有下降。

② 在早期运行过程中发现, 煤气化废水除氟处理中石灰需配制成乳化液投加, 但其配药难度大且流动性较差, 加药管道及一级反应出水管道易结垢堵塞, 每月需对加药管道疏通1次, 增加了维修工作量。后经过试验采用NaOH调节废水pH, 以CaCl₂作为钙盐, 溶解投加均方便, 处理效果更优, 且没有出现管道结垢现象。

③ 煤气化废水二级沉淀法除氟的关键是pH控制, 一级混合反应池投加的NaOH使煤气化废水pH升至11左右; 二级投加的除氟剂呈酸性, 处理后的废水pH为6~7, 这也是除氟剂的最佳反应pH范围。一级混合反应池过量投加NaOH会导致pH过高, 影响二级除氟效果。二级混合反应池过量投加除氟剂, 会因pH过低造成设备及管道腐蚀, 同时也影响处理效果。出现上述情况应第一时间查看反应池的pH, 出现异常及时调整。同时需定期清洗在线pH计探头, 提高测试的准确性。取5%~10%的稀硫酸用软毛刷轻轻刷洗探头直至干净, 清洗频率为1次/周。

④ 为缩短煤气化废水二级沉淀法的除氟反应时间、强化沉淀效果, 早期均投加磁粉并进行磁粉回收、循环利用, 经过1年多的实际运行发现, 一级、二级沉淀效果均较好, 不再添加磁粉对运行效果基本没有影响, 因此近3年未再使用磁粉, 降低了运行费用。

⑤ 气浮法处理循环排污水的关键是溶气泵供气流量, 当溶气泵供气量小时, 微气泡不能附着在絮体上, 使絮体无法上浮并向沉淀至池底造成出水浑浊, 气浮池呈现上清下浊。当溶气泵供气量

过大时,会造成气体将已形成的絮体冲散的情况,所以需控制溶气泵气量。该设施供气量宜控制在 $2\text{ m}^3/\text{h}$ 左右。

⑥ 因为自清洗砂滤罐的反洗水回收到集水池再处理,会造成集水池 pH 降低的情况,所以需要加碱调节集水池出水 pH 为 6~9,以保证气浮处理中混凝沉淀合适的 pH 范围,确保氟化物处理效果。

⑦ 活性氧化铝作为两性物质,在不同 pH 下具有明显的吸附特异性。实践证明,进水 pH 高于 8.5 时,氧化铝的除氟效果明显降低;进水 pH 呈中性或偏酸性,除氟效果最佳。总排水深度处理系统的 pH 一般控制在 7.5~8.5,以便保持较佳的除氟效果。活性氧化铝吸附罐再生液长期使用硫酸铝易导致活性氧化铝板结,吸附量逐渐下降,硫酸铝还会与水中的氟化物反应形成黏附性絮体,气、水洗强度过低,絮体将黏附在填料上。通过大强度反洗可有效松动填料,将反应产生的絮体冲出,延长填料的使用寿命。

4 投资及运行成本

煤气化废水二级沉淀法除氟设施投资约 400 万元,运行费用为 $1.4\text{ 元}/\text{m}^3$;循环排污水气浮法除氟装置投资约 1 000 万元,运行费用为 $0.6\text{ 元}/\text{m}^3$;总排水活性氧化铝吸附装置投资约 1 000 万元,运行费用为 $0.5\text{ 元}/\text{m}^3$ 。3 套除氟设施共投资 2 400 万元。氯化钙、烧碱、除氟剂、PAM、活性氧化铝等药剂费约为 $2.5\text{ 元}/\text{m}^3$ 。

5 结论

① 该大型煤化工企业处于地下水高氟区、淮河流域,环保要求严,3 套除氟设施根据水质不同,分别采用二级混凝沉淀、气浮和活性氧化铝吸附等主体工艺,经过 4 年多的实际运行,总排口连续 20 个月的在线监测数据表明,出水氟化物月均值基本在 1 mg/L 以下(去除率为 66.7%),总均值为 0.83 mg/L ,满足当地环保要求。该系统稳定可靠,可实现自动化操作和监控。

② 煤气化废水 F^- 为 $23.4\sim 47.3\text{ mg/L}$,采用二级混凝沉淀法进行处理,出水 F^- 基本在 3 mg/L 以下,去除率为 92.3%。但该方法运行调控参数多、

设备维修量大,需要在实际运行中不断试验、摸索,逐步使各个工序的参数稳定,才能取得满意的效果。

③ 循环排污水中 F^- 为 $3\sim 5\text{ mg/L}$,采用气浮+砂滤处理工艺,出水 F^- 稳定在 1.5 mg/L 以下,去除率为 66.7%。该方法设备运行稳定、维修量不大,下一步需要找到更适合气浮法的除氟药剂。

④ 化学沉淀法特别是二级沉淀法,影响出水水质的因素众多,应不断提高运行的稳定性,降低 F^- 日均值的超标率,寻找更加经济实用的除氟剂和除氟技术。

参考文献:

- [1] 卢永,汪林,张炜铭,等. 集成电路企业含氟废水深度处理示范工程分析[J]. 中国给水排水, 2023, 39(12): 141-144.
- LU Yong, WANG Lin, ZHANG Weiming, *et al.* Analysis on a demonstration project of advanced treatment of fluoride wastewater from integrated circuit enterprises [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(12): 141-144(in Chinese).
- [2] 何伏牛,蔡中兴,马乾凯,等. 除氟剂在煤化工污水处理中的应用[J]. 中氮肥, 2021(2): 64-68.
- HE Funiu, CAI Zhongxing, MA Qiankai, *et al.* Transportation of defluorinating agent in wastewater treatment of coal chemical industry [J]. M-sized Nitrogenous Fertilizer Progress, 2021(2): 64-68 (in Chinese).
- [3] 张元勇,徐红秋,张运宝. 煤化工废水氟化物治理的探讨与应用[J]. 中氮肥, 2020(2): 78-80.
- ZHANG Yuanyong, XU Hongqiu, ZHANG Yunbao. Discussion and application of fluoride treatment in coal chemical wastewater [J]. M-sized Nitrogenous Fertilizer Progress, 2020(2): 78-80 (in Chinese).

作者简介:刘魁(1981-),女,河南商丘人,本科,副高级工程师,研究方向为工业废水治理。

E-mail: qglk_521@163.com

收稿日期:2024-04-01

修回日期:2025-03-14

(编辑:衣春敏)