

试验研究

生化组合工艺处理煤气化废水试验

杨雄强

(北华中清环境工程技术有限公司,北京 100025)

摘要:为验证采用生化组合工艺处理煤化工废水可行性,采用“水解+A²O生化+混凝沉淀+臭氧催化氧化+生化”组合工艺处理煤气化废水,系统出水COD≤60.00 mg/L,氨氮≤3 mg/L。通过试验确定工艺设计参数:生化处理工艺总水力停留时间90.66小时;生化处理运行负荷1.23 kgCOD/m³·d;臭氧投加量40.00 mg/L;PAC药剂投加量为400 mg/L。

关键词:煤气化废水;生化组合工艺;A²O生化;臭氧催化氧化

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2017)01-0034-04

BIOCHEMICAL EXPERIMENTAL STUDY COMBINATION TECHNOLOGY COAL GASIFICATION WASTEWATER TREATMENT

YANG Xiong-qiang

(Beijing BHZQ Environmental Engineering Technology Co.,Ltd,Beijin 100025,China)

Abstract: To verify feasibility of coal chemical industry wastewater treatment using combination of biochemical technology, adopts "Hydrolysis + A²O Biochemical + Ozone oxidation + Coagulation sedimentation + Biochemical" combination of coal gasification wastewater treatment technology, the COD of treated wastewater dropped to less than 60 mg/L, the ammonia nitrogen less than 3 mg/L. Process design parameters determined by test: biochemical treatment process 90.66 hours total hydraulic retention time; biochemical treatment operation load 1.23 kgCOD/m³·d; the ozone dosing quantity 40.00 mg/L; the PAC drug dosing quantity is 400.00 mg/L.

Key words: Coal gasification wastewater; Biochemical composition; A²O Biochemical technology; Ozone oxidation

《国务院关于煤炭行业化解过剩产能实现脱困发展的意见》(国发[2016]7号)要求加快研究制定商品煤系列标准和煤炭清洁利用标准;鼓励发展煤炭洗选加工转化,提高产品附加值,《现代煤化工建设项目环境准入条件(试行)》中对煤化工企业用水量又有严格要求,因而目前煤化工企业废水处理均要求达到零排放。为降低煤化工企业废水处理经济成本,应采用生化处理工艺作为煤化工废水污染物去除的主体工艺。

采用“水解+A²O生化+混凝沉淀+臭氧催化氧

化+生化”组合工艺,验证处理煤化工废水的可行性及获取运行参数,从而达到降低处理成本、提升运行稳定性的目的。

1 煤气化废水处理概述

1.1 煤气化废水特点

煤气化反应生成的粗煤气在洗涤冷却过程中会产生大量废水(每气化1t煤就会产0.8~1.0m³的气化废水),废水中污染物组成复杂且浓度较高^[1]。废水中含有大量酚、氰、油、氨氮等有毒、有害物质。综合废水中COD_{cr}一般在5000.0 mg/l左右、氨氮在200.0~500.0 mg/l,废水所含有机污染物包括酚类、多环芳香族化合物及含氮、氧、硫的杂环

化合物等,是一种典型的含有难降解有机化合物的工业废水。废水中的易降解有机物主要是酚类化合物和苯类化合物;砒咯、萘、咪唑、咪唑类属于可降解类有机物;难降解的有机物主要有砒啶、喹啉、联苯、三联苯等^[2]。

1.2 煤气化废水处理

煤化工废水属于高浓度难降解有机废水,根据处理深度,可分为三级,分别为一级处理即预处理,主要是为生物处理提供有利条件,回收有价值的物质。二级处理即生物法处理,主要目的是大幅度的降低 COD_{cr}、酚类物质,以及一些易生物降解有机物的浓度。三级处理即深度处理,主要是针对生化二级出水的处理,来弥补生化处理的局限性,提高出水水质,满足排放或回用的要求。

2 试验材料与方法

2.1 废水的来源与水质

于某煤气化厂污水处理单元开展本试验。取污水处理厂进水口水样分析测定,其水质参数见表 1。

表 1 废水水质指标

项目	数值	单位	项目	数值	单位
COD _{cr}	4380	mg/L	氰化物	0.17	mg/L
BOD ₅	1430	mg/L	总碱度(CaCO ₃)	2010	mg/L
氨氮	≤200	mg/L	悬浮物	20	mg/L
有机氮	71.2	mg/L	总油	≤200	mg/L
挥发酚类(以苯酚)计	470	mg/L	甲醇	未检出	mg/L
多元酚(以苯酚)计	450	mg/L	甲醛	<0.05	mg/L
pH	9.6		二异丙基醚	100	mg/L

2.2 分析检测方法

检测分析方法采用国标。

2.3 试验装置及核心处理单元简介

2.3.1 试验装置

自制一套试验设备,各单元参数见表 2。本试验装置设计水量 60 L/h,设 100%污泥回流及 300%硝化液回流。

表 2 试验装置参数

单元名称	净空尺寸(m)	有效容积(m ³)	停留时间 HRT(h)	备注
水解酸化罐	Φ0.58×3	0.74	12.3	
缺氧反硝化池	0.9×0.4×1.8	0.65	10.8	反硝化功能区
好氧脱碳池 1	0.9×0.7×1.8	1.13	18.8	充填移动填料
好氧脱碳池 2	0.9×0.9×1.8	1.46	24.3	
好氧脱氮池	0.9×0.9×1.8	1.46	24.3	充填移动填料
臭氧反应塔	Φ0.20×4	0.115	1.9	AS 载体催化剂
好氧脱碳池 3	Φ0.60×1	0.28	4.7	充填移动填料

2.3.2 核心处理单元简介

厌氧水解酸化

水解酸化技术是一种简单高效的处理工艺,能为后续好氧处理提供非常有利的条件。经水解酸化反应后,可有效提升废水可生化性、降低废水对好氧微生物的毒性。

水解酸化罐采用 UASB 设计形式,内回流维持污泥床高度。

生化处理单元(缺氧-好氧)

缺氧反硝化池一方面是利用废水中的 BOD 进行脱氮(硝化液回流);另一方面可以水解酸化段的延续,部分降解大分子有机物以进一步分解;同时还对回流污泥中的微生物菌群进行筛选和强化,提升好氧过程的降解效能^[3]。

好氧处理单元中好氧脱碳池 1、好氧脱氮池、好氧脱碳池 3 通过投加移动填料形成生物膜法。好氧脱氮池 1 可增强工艺系统抗冲击能力,好氧脱氮池内能有效富集硝化菌群加强工艺系统硝化能力,好氧脱碳池 3 能防止污泥流失、保有微生物菌群从而保证系统出水稳定性。

臭氧催化氧化

生化二级处理出水中有机组分复杂,主要含有包括一些带支链或环状物质,如酚、胺、萘或苯的衍生物等,因此通过臭氧氧化对废水中污染物实施开环断链以提升废水可生化性。

2.4 试验目的

验证“水解+A²O 生化+混凝沉淀+臭氧催化氧化+生化”工艺处理煤气化废水技术可行及寻求最佳工艺参数。

2.5 试验步骤

本试验分为两阶段开展:第一阶段验证工艺对废水 COD、氨氮的去除效果即工艺流程的可行性;第二阶段开展工艺参数优化调整试验。

3 试验数据及结果分析

经污泥接种驯化、处理负荷提升至满负荷运行后检测各项水质指标并分析讨论。

3.1 第一阶段试验-工艺流程可行性

3.1.1 各单元 COD 处理效果

厌氧水解酸化

厌氧酸化停留时间 12.33 小时,进水 COD 平均为 4 940.00 mg/L,出水 COD 平均为 4 516.00 mg/L,COD 除去率平均为 8.50%,容积负荷平均

达到 9.96 kgCOD/m³·d。根据图 1 可知,试验装置进水 COD 波动较大,导致水解酸化运行不稳定。

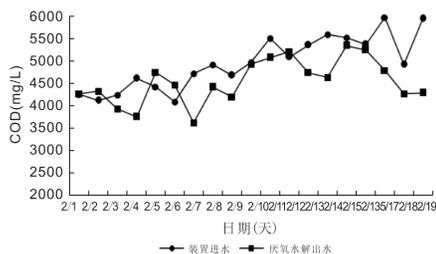


图 1 进水及厌氧水解 COD 特征

缺氧-好氧(A/O/O)生化效果

前端缺氧-好氧(A/O/O)停留时间 78.33 小时,进水 COD 平均浓度 4 516.00 mg/L,二沉出水 COD 平均为 448.30 mg/L,COD 除去率平均为 90.10 %,容积负荷平均达到 1.25 kgCOD/m³·d。高达 78.33 h 停留时间条件下,表明生化出水中 COD 难以生化或不可生化。

混凝沉淀效果

药剂 PAC 投加量 200.0 mg/L,进水 COD 平均为 448.3 mg/L;出水 COD 平均为 160.0 mg/L,COD 除去率平均为 64.3 %。

数据表明,出水 COD 中有机物为大分子物质,可以通过絮体网捕、吸附等作用去除。

臭氧催化氧化效果

臭氧平均实际消耗量 35.0 mg/L,进水 COD 平均为 160.0 mg/L,出水 COD 平均为 61.0 mg/L,COD 除去率平均为 61.8 %。

好氧脱碳池 3

停留时间 4.67 小时,进水 COD 平均为 61.00 mg/L,出水 COD 平均为 39.00 mg/L,COD 除去率平均为 36.70 %,容积负荷平均达到 0.31 kgCOD/m³·d。

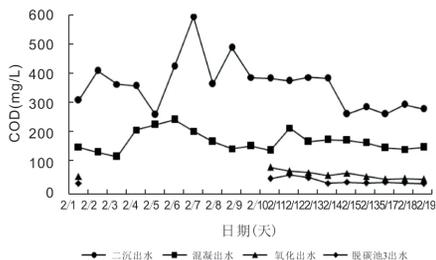


图 2 二沉、臭氧及脱碳池 3COD 特征

根据图 2 可知,缺氧-好氧(A/O/O)运行一段时间后出水 COD 趋于平稳,表明生化池内微生物初步完成驯化。

3.1.2 氨氮处理效果

氨氮主要在好氧生化 CBR2 工艺段被除去,进水氨氮平均浓度 233.00 mg/L,生化二沉出水氨氮平均浓度 3.90 mg/L,平均除去率 98.00 %,容积负荷平均达到 0.15 kgNH₄⁺-N/m³·d,见图 3。

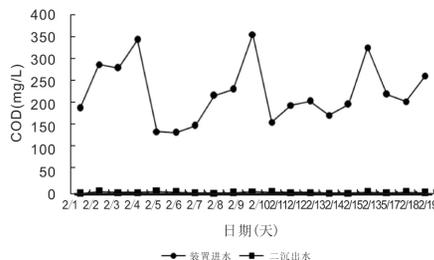


图 3 进水及二沉出水氨氮特征

3.1.3 小结

试验装置出水 COD 平均浓度为 41.00 mg/L,氨氮平均浓度为 0.37 mg/L,达到该项目试验预期目标;但是 PAC 药剂消耗量高达 800.00 ppm 导致整体运行成本偏高。

3.2 第二阶段试验-参数优化

3.2.1 优化措施

- 取消曝气调节池聚合氯化铝(PAC)投加;
- 取消好氧脱氮池纯碱投加,当偶尔进水氨氮超过 250 mg/L、硝化碱度不充足时,适当人工投加纯碱;

混凝沉淀 PAC 投加量增加到 400 g/m³。

3.2.2 优化各单元 COD 去除效果

进水 COD 平均为 5 333.0 mg/L,厌氧水解出水 COD 平均为 4 461.0 mg/L,COD 除去率平均为 16.3 %;前端缺氧-好氧(A/O²)的二沉出水 COD 平均为 378.0 mg/L,COD 除去率平均为 91.5 %;混凝沉淀出水 COD 平均为 189.0 mg/L,COD 除去率平均为 51.0 %,见图 4。

数据表明,调节池取消聚合氯化铝(PAC)投加后,厌氧出水 COD 及 COD 去除率不受影响;但是通过取消聚合氯化铝(PAC)投加降低废水处理成本。

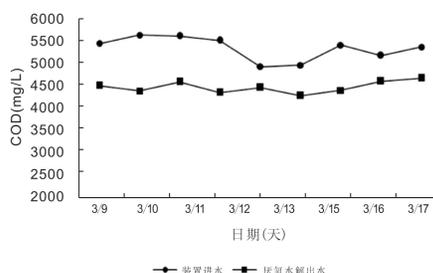


图 4 进水及厌氧水解 COD 特征

臭氧催化氧化出水 COD 平均为 57.54 mg/L, COD 除去率平均为 68.00 %; 好氧脱碳池 3 出水 COD 平均为 47.00 mg/L, COD 除去率平均为 19.00 %, 见图 5。

数据表明, 采用生化处理后出水 COD 维持在 400.00 mg/L, 大部分由不可生化降解、难生化降解物质组成; 其可通过采用投加絮凝剂(PAC)方式去除大部分有机物及降低二沉出水悬浮物, 从而保证臭氧氧化的稳定运行。

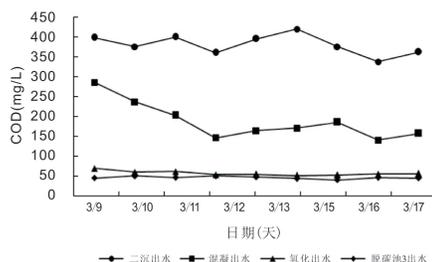


图 5 二沉、臭氧及脱碳池 3 COD 特征

3.2.3 优化前后药剂用量对比(表 3)

表 3 试验优化前后药剂消耗对比

序号	药剂种类	投加点	参数优化前	参数优化后
1	磷酸盐 (Na ₂ HPO ₄)	厌氧酸化池	120 g/m ³	120 g/m ³
2	纯碱	好氧 CBR2 池	90g/m ³	进水氨氮<200mg/L, 0 g/m ³ 进水氨氮>250mg/L, 按需补充
3	聚合氯化铝(PAC)	混凝池	200 g/m ³	400 g/m ³

3.3 工艺优化前后对比

参数优化工艺取消曝气调节池聚合氯化铝(PAC)的投加。能降低运行成本 0.9 元/m³ 污水左

右, 降低污水中氯离子浓度、铝离子浓度对回用水质的影响, 降低出水电导率, 减少化学污泥量、减少污水场污泥处理量。

参数优化工艺取消好氧脱氮池纯碱的投加。煤气化废水正常进水氨氮在 200.0 mg/L 以内, 经过同化作用后, 氨氮下降一半左右, 需要硝化的氨氮量很少, 而且污水中碱度物质充分, 几乎不需要外加碱度物质, 故取消纯碱投加设施。当偶尔进水氨氮超过 250.0 mg/L, 硝化碱度不充足时, 适当人工投加纯碱;

参数优化工艺增加混凝沉淀 PAC 投加量到 400.0 g/m³, 增加药剂成本 0.3 元/m³ 污水左右。

4 结论

试验结果验证了“水解+A²O 生化+混凝沉淀+臭氧催化氧化+生化”工艺处理煤气化废水技术可行; 系统出水 COD≤60.00 mg/L, 氨氮≤3.00 mg/L。

确定该工艺流程最佳设计参数: 生化处理工艺总水力停留时间 90.66 小时, 生化处理运行负荷 1.23 kgCOD/m³·d; 臭氧投加量 40.00 mg/L; PAC 药剂投加量为 400.00 mg/L。

参考文献

- [1] 张俊霞. 鲁奇炉煤气化废水处理[J], 中氮肥, 2014, 第 4 期: 9-12.
- [2] 张冉. 非均相臭氧催化氧化深度处理煤化工废水[D], 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [3] 丁士兵. 煤气化污水回用工艺技术[J], 石油化工安全环保技术, 2009, 25(6): 1-4.

(上接第 28 页)

来的污染, 为可持续发展和新农村建设打下良好基础, 宏观效益不可估量。

3 结语

生物质气化炉以农业废弃物为原料, 就地取材, 简易实用。优化设计后的气化炉结构合理, 气化效率高, 克服了同类产品的缺陷, 利于推广使用。随着社会发展, 生物质气化技术的逐步成熟, 生物质气化炉在我国农村使用必将前景广阔。

参考文献

- [1] 宋旭, 于钦凯, 夏利江. 生物质气化技术的发展与研究[J], 科技信息, 2010(33): 57-58.
- [2] 董玉平, 邓波, 景元琢. 中国生物质气化技术的研究和发展现状[J], 山东大学学报(工学版), 2007, 2(37): 1-7.
- [3] 张平. 发展户用生物质气化炉[J], 能源研究与利用, 2006(6): 20-21.
- [4] 郑昀, 邵岩, 李斌. 生物质气化技术原理及应用分析[J], 区域供热, 2010(3): 39-42.
- [5] 刘吉普. 多功能生物质气化炉的优化设计[J], 太阳能, 2008(2): 27-30.