

高含油煤气化废水除油预处理的工艺研究

刘峰, 乔瑞平, 李海涛, 熊键, 杨映, 韩芳, 张伦梁, 蒋玮
(博天环境集团股份有限公司研发中心, 北京 100082)

摘要:对高含油煤气化废水的预处理工艺包括酸析、强化混凝、络合萃取技术及相互组合工艺等进行了研究。结果表明, 酸析-混凝工艺对原水进行处理的最佳条件为: pH 为 4.50, 聚合氯化铝(PAC)和阴离子聚丙烯酰胺(PAM)的质量浓度分别为 3 000 mg/L 和 2.0 mg/L, 处理后, COD_{Cr} 和油类的去除效率分别为 11.9% 和 19.0%。酸析-络合萃取-强化混凝组合实验最优条件为: pH 为 4.07, 有机相和水相的体积比(O/A)为 1:1, 萃取温度为 20℃, 强化混凝 PAC 质量浓度为 1 500 mg/L。经酸析-络合萃取-强化混凝组合工艺处理后, COD_{Cr} 和含油量分别降至 4 277 mg/L 和 44 mg/L, 去除率分别达到 88.14% 和 97.57%。酸析-络合萃取-强化混凝组合工艺是一种有效的煤气化废水预处理技术, 既回收了资源, 同时也有利于进一步的生物氧化工艺处理。

关键词:煤气化废水; 含油率; 络合萃取; 强化混凝; 工业废水

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)01-0115-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.01.028

Oil removal pretreatment process of high oil-containing coal gasification wastewater

LIU Feng, QIAO Rui-ping, LI Hai-tao, XIONG Jian, YANG Ying, HAN Fang,
ZHANG Lun-liang, JIANG Wei

(Poten Environment Group Co., Ltd., R&D Center, Beijing 100082, China)

Abstract: The pretreatment processes for oil-containing coal gasification wastewater are studied, including acid precipitation, coagulation, coordination extraction and the coupled technologies. For the effluent treated by coupled acid precipitation-coagulation process, the COD_{Cr} removal rate and oil removal rate are 11.9% and 19.0%, respectively, with 4.50 of pH, 3000 mg/L of polyaluminium chloride and 2.0 mg/L of anionic flocculant (PAM). In comparison, the integrated acid precipitation-coagulation-coordination extraction process has better COD_{Cr} removal rate and oil removal rate (88.14% and 97.57%, respectively) under the following conditions: 4.07 of pH, 1:1 of O/A rate, 20℃ of the extraction temperature and 1 500 mg/L of PAC. It suggests that the integrated acid precipitation-coagulation-coordination extraction process is an efficient technology to pretreat the high oil-containing coal gasification wastewater, which both recycles the resources and is helpful to the further biological oxidation.

Key words: coal chemistry wastewater; oil content; coordination extraction; enhanced coagulation; industrial wastewater

高含油煤气化废水具有成分复杂, 污染物浓度高, 色度高, 毒性大, 性质稳定的特点, 是世界公认的难处理的工业废水之一^[1-3]。石油烃类是高含油煤化工废水中的主要污染物之一, 属于难降解的有害物质, 是煤化工企业水处理系统出水中 COD_{Cr} 的重要组成部分。高含油煤化工废水除含有高浓度的酚、氰、油、氨氮、硫化物等污染物外, 悬浮固体含量(SS)和溶解固体含量(TDS)也很高^[4-5], 尤其是乳化态油和溶解态油的大量存在增加了除油的难度^[6-7]。如果不对废水进行脱油预处理, 将严重影响后续生物氧化工艺的处理效果。同时, 石油烃类

污染物进入水体和土壤之后, 会造成严重的环境污染, 对人和动植物的健康造成重大威胁^[8]。

针对废水中油含量、 COD_{Cr} 、SS 较高的情况, 一般采用隔油^[9]、气浮^[10]或混凝^[11-12]的方式进行处理。首先采用聚结除油器等去除悬浮油、分散油等, 再进行破乳后除油, 或使用吸附^[13-14]、絮凝^[15]等方式去除乳化油和部分溶解油。另外, 对于废水中难以去除的溶解油, 可以采用溶剂萃取或络合萃取的方式进行。萃取法具有设备投资少, 操作简便, 能耗低等优点, 而且主要污染物如油、酚类物质能有效地回收利用^[16]。同时, 还降低了污染负荷, 有利于

后续的生物氧化等工序进一步处理。

针对水样的水质情况及特性,笔者探讨和摸索了一套低成本、有效的、技术可行的含油废水预处理工艺,使处理后出水的含油量小于 50 mg/L,从而满足后续的生物氧化水处理工序进水指标要求,保障最后出水水质达标。

1 实验材料与方法

1.1 仪器和试剂

实验所需仪器如表 1 所示。

表 1 实验所用仪器

仪器名称	型号	厂家
电子天平	AL 104-1C	梅特勒-托利多
恒温磁力搅拌器	ZNCL-TS1000	北京瑞成伟业
恒温振荡器	SHZ-82A	金坛瑞华
COD _{Cr} 速测仪	CTL-12A	承德华通环保
紫外分光光度计	SPECORD200 Plus	德国耶拿
便携式浊度仪	1900C	上海世禄
鼓风干燥箱	DH-101	天津中环
数控超声波清洗器	KQ5200DE	昆山超声
红外分光测油仪	OIL480	北京华夏科创

实验所用药剂:硫酸(98%)、氢氧化钠,分析纯;聚合硫酸铁(PFS)、聚合氯化铝(PAC),工业级;博天环境研发的专有混凝药剂 Poten1312、Poten1366、Poten1370;博天环境研发的专有萃取体系 Poten-CFE-11。

1.2 分析方法

实验中所采用的分析方法如表 2 所示。

表 2 实验中采用的分析方法

测试指标	测试方法	国标
COD _{Cr}	《水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法》	GB 11914—1989
色度	《水质 色度的测定 稀释倍数法》	GB 11903—1989
总悬浮物	《水质 悬浮物的测定 重量法》	GB 11901—1989
pH	《水质 pH 的测定 玻璃电极法》	GB 6920—1986
浊度	《水质 浊度的测定 目视比浊法》	GB 13200—1991
含油率	《油田污水中含油量测定方法 分光光度法》	SY-T 0530—1993
氨氮	《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》	HJ 535—2009

1.3 废水水质

废水取自新疆某煤气化项目现场,水质指标如

表 3 所示。

表 3 原水水质情况

	COD _{Cr} / (mg·L ⁻¹)	含油率/ (mg·L ⁻¹)	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	浊度/ NTU	色度/ 倍	SS/ (mg·L ⁻¹)
原水	36060	1808	1470	98	160000	3088

2 实验结果与分析

2.1 酸析+强化混凝对高含油废水的预处理

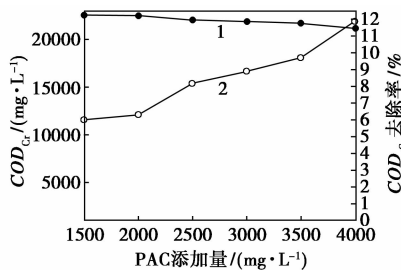
2.1.1 反应 pH 对废水处理效果的影响

在常温条件下,调节原水的 pH 分别至 8.03、6.68、6.07、4.62、4.50、3.98 和 3.30,搅拌 10 min 后静沉 30 min。从实验现象可知,酸析可以使废水破乳,产生分层现象,当 pH 达到 4.50 时,酸析效果明显,有较清晰的固、液、油分层界面,沉淀颗粒细小。继续增加酸的投加量,对促进酸析分离效果改善不明显。因此,确定酸析较优的 pH 为 4.50。

2.1.2 强化混凝对废水处理效果的影响

分别取 100 mL 原水,并将 pH 调节至 4.50,分别投加 1 500、2 000、2 500、3 000、3 500、4 000 mg/L 的 PAC,然后分别滴加 2 mg/L 阴离子 PAM 絮凝剂 Poten1312。实验结果发现,随着混凝剂添加量的增加,过滤后废水的澄清度随之增加,即浊度和色度均有所降低。

通过考察阴离子絮凝剂对混凝的影响可确定酸析-混凝组合处理工艺,pH 为 4.50 时,无机混凝剂 PAC 最优投加量为 4 000 mg/L,有机絮凝剂为阴离子有机絮凝剂(Poten1366、Poten1370 或 Poten1312),投加量为 2.0 mg/L。混凝剂用量对高含油废水中 COD_{Cr} 去除效果的影响如图 1 所示。由图 1 可以看出,酸析-混凝处理工艺对高含油煤化工废水 COD_{Cr} 的去除率较低,COD_{Cr} 去除率最高仅达 11.9%,同时废水中油的质量浓度为 1 464.5 mg/L,去除率仅为 19.0%,远未达到出水要求。此外,PAC



1—COD_{Cr}; 2—COD_{Cr} 去除率

图 1 混凝剂质量浓度对高含油废水中 COD_{Cr} 去除效果的影响

的添加量增加会增大处理成本,可将无机混凝剂 PAC 的最佳添加量定为 3 000 mg/L。

2.2 萃取对废水的处理研究

2.2.1 pH 对萃取的影响

设定有机相和水相体积比 O/A 为 1:1,萃取温度为 20℃,调节原水 pH 分别至 2.89、4.07、5.05 和 6.04,过滤后分别进行萃取,摇床震荡混合 5 min,然后通过分液漏斗将水相和有机相分离,其水相颜色随着 pH 的增加而加深,从透明的浅黄色逐渐变为半透明的棕褐色。测定萃取后水相的 COD_{Cr} ,结果如表 4 所示。

表 4 pH 对络合萃取效果的影响

pH	2.89	4.07	5.05	6.04
$COD_{Cr}/(mg \cdot L^{-1})$	6637	4362	5641	6778
去除率/%	81.59	87.90	84.36	81.20

由表 4 可以看出,当 pH 为 4.07 时萃取效果最好,其 COD_{Cr} 值可以降到 4 362 mg/L,去除率为 87.90%。随着 pH 的增加或降低, COD_{Cr} 值均有不同程度的升高。

2.2.2 酸析 + 络合萃取级数对原水的处理效果

在室温条件下,调节原水的 pH 至 4.07,进行酸析沉淀并过滤。然后用 Poten-CFE-11 作为复配萃取剂对其进行三级萃取处理,以降低原水中的 COD_{Cr} ,有机相和水相的体积比(O/A)为 1:1,萃取温度为 20℃,实验结果如表 5 所示。

表 5 萃取级数对原水 COD_{Cr} 的处理效果

萃取级数	一级	二级	三级
$COD_{Cr}/(mg \cdot L^{-1})$	4362	4168	3616
去除率/%	87.90	88.44	89.97

从表 5 可以看出,一级萃取就可以将原水中的 COD_{Cr} 降低到原来的 1/6,二级萃取和三级萃取虽然也能够继续降低原水中的 COD_{Cr} ,但是 COD_{Cr} 去除率增加并不是很明显。当 pH 为 4.07 时,三级萃取可将 COD_{Cr} 降低到 3 616 mg/L,去除率为 89.97%,仅比一级萃取的 COD_{Cr} 去除率增加 2.07%。因此,从经济成本角度考虑,络合萃取选择一级萃取即可。

2.2.3 温度对萃取的影响

取 50 mL 原水置于锥形瓶中,将 pH 调至 4.07,设定 O/A 为 1:1,萃取温度分别为 15、20、30℃ 和 40℃,摇床震荡混合 5 min,然后通过分液漏斗将水相和有机相分离,其水相颜色变化不大,其中 20℃

和 30℃ 时颜色较其他温度的萃余液澄清,测定水相的 COD_{Cr} ,结果如表 6 所示。由表 6 可以看出,当温度为 20℃ 时,萃取效果最好,其 COD_{Cr} 值可以降到 4 362 mg/L;当温度为 30℃ 时,萃取后的水样 COD_{Cr} 为 4 414 mg/L。由于温度对萃取的影响不是很大,因此,萃取温度可选择在室温(20~30℃),最优温度为 20℃。

表 6 温度对络合萃取效果的影响

温度/℃	15	20	30	40
$COD_{Cr}/(mg \cdot L^{-1})$	4612	4362	4414	4562
去除率/%	87.21	87.90	87.76	87.35

2.2.4 相比对萃取的影响

取 50 mL 原水置于锥形瓶中,将 pH 调至 4.07,改变 O/A 分别为 1:5、1:2 和 1:1,萃取温度为 20℃,摇床震荡混合 5 min,然后通过分液漏斗将水相和有机相分离,水相颜色随有机相和水相的比例增加而变浅,从浅黄色逐渐加深到棕黄色,测定水相的 COD_{Cr} ,结果如表 7 所示。由表 7 可以看出,萃取效果随着 O/A 的增加而改善,当 O/A 为 1:1 时萃取效果最好,其 COD_{Cr} 值可以降到 4 362 mg/L,去除率达 87.90%。

表 7 萃取级数对原水 COD_{Cr} 的处理效果

相比	1:5	1:2	1:1
$COD_{Cr}/(mg \cdot L^{-1})$	9678	5198	4362
去除率/%	73.16	85.59	87.90

络合萃取的最优条件:pH 为 4.07,O/A 为 1:1,萃取温度为 20℃,萃取时间为 5 min,进行一级络合萃取。按照该最优条件进行高含油煤化工废水酸析-萃取处理后,经多次平行试验分析,其水样中含油量为 87.5 mg/L,油的去除率达到 95.2%。

2.3 酸析 + 络合萃取 + 强化混凝对原水的处理效果

取最优条件酸析-萃取处理后的水样,分别加入 500、800、1 100、1 500 mg/L 和 1 800 mg/L PAC,再加入 2 mg/L 的阴离子絮凝助剂 Poten1312,发现产生的絮渣明显低于未萃取前的水样。分别取水样进行 COD_{Cr} 分析,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着 PAC 添加量的增加, COD_{Cr} 逐渐下降。当 PAC 添加量达到 1 500 mg/L 时,经此组合工艺处理后的 COD_{Cr} 降至 4 277 mg/L。

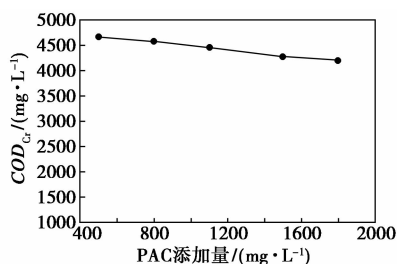


图2 PAC添加量对酸析-萃取处理后废水 COD_{Cr} 去除率的影响

经多种指标测定,“酸析+络合萃取+强化混凝”组合工艺处理后出水水质情况如表8所示。由表8可以看出,出水的氨氮、浊度、色度和SS均有不同程度的降低,尤其是含油量降至44 mg/L,达到预期的处理要求。

表8 原水处理前后水质情况比较

	$COD_{Cr}/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	含油率/ ($mg \cdot L^{-1}$)	氨氮/ ($mg \cdot L^{-1}$)	浊度/ NTU	色度/ 倍	SS/ ($mg \cdot L^{-1}$)
原水	36060	1808	1470	98	160000	3088
出水	4277	44	950	9	100	164

3 结论

(1)“酸析+络合萃取+强化混凝”组合工艺是一种经济有效的煤气化废水预处理工艺,不仅可以资源化回收废水中的有用物质,而且可以降低混凝剂量,减少泥渣的二次污染。

(2)经“酸析+络合萃取+强化混凝”组合工艺处理, COD_{Cr} 降至4 277 mg/L,去除率达到88.14%,含油量降低到44 mg/L,去除率达到97.57%,大幅度降低了污染负荷,有利于进一步的生物氧化处理。

参考文献

[1] 杜亦然,张曙澎,杨文忠. Shell 煤气化废水处理及回用[J]. 工

业用水与废水,2014,45(5):10-18.

- [2] 张悦,张卫东,王晓辉. 国内典型煤化工废水处理工艺分析[J]. 能源化工,2014,35(6):5-8.
- [3] 季惠良. 煤化工污染及治理措施探讨[J]. 化工设计,2009,19(6):24-27.
- [4] Huang Liping, Yang Xianhai, Quan Xie, et al. A microbial fuel cell-electro-oxidation system for coking wastewater treatment and bioelectricity generation[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2009, 85(5):621-627.
- [5] Han Ming, Li Guangke, Sang Nan, et al. Investigating the bio-toxicity of coking wastewater using *Zea Mays* L. assay[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2011, 74(4):1050-1056.
- [6] 任源,韦朝海,吴超飞,等. 焦化废水水质组成及其环境学与生物学特性分析[J]. 环境科学学报,2007,27(7):1094-1100.
- [7] 史作磊,孟冬,闫卫林,等. 混凝法预处理煤气化废水实验研究[J]. 煤化工,2012,6:30-32.
- [8] 吕任生,陈平,张晓亮,等. 新疆煤化工产业开发中的环保问题分析[J]. 新疆环境保护,2009,31(3):22-25.
- [9] 岳璐. 炼油厂储运系统隔油池的完善与改进[J]. 辽宁化工,2014,43(10):1328-1330.
- [10] 刘增超,刘文辉,等. 电凝聚-气浮法对印染废水脱色的实验研究[J]. 工业安全与环保,2007,33(4):10-15.
- [11] 刘海军,王龙,尹倩倩,等. 电絮凝处理含油废水试验研究[J]. 水科学与工程,2008,(1):30-32.
- [12] 王俊洁,刁伟明. 高效混凝沉淀技术在煤化工废水处理中的应用[J]. 辽宁化工,2010,39(7):714-715.
- [13] 范明霞,皮科武,龙毅,等. 吸附法处理焦化废水的研究进展[J]. 环境科学与技术,2009,32(4):102-105.
- [14] 滕济林,姜艳,曹效鑫,等. 粉末活性焦强化A/A/O工艺处理煤气化废水的中试研究[J]. 环境科学学报,2014,34(5):1249-1255.
- [15] Lai Peng, Zhao Huazhang, Wang Chao, et al. Advanced treatment of coking wastewater by coagulation and zero-valent iron processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(1):232-239.
- [16] 王成,叶枫,季东. 基于 ASPEN 软件对比两种萃取剂在煤气化废水酚回收中的应用[J]. 当代化工,2014,43(2):270-273. ■

阿克苏诺贝尔携手江淮汽车首创车身粉末涂装技术

随着中国对环境保护的力度不断加大,有效推行清洁生产并实现可持续性发展已成为政府和社会日益关注的议题。在汽车涂装领域,以阿克苏诺贝尔和江淮汽车为代表的企业已在中国首次实现将不含挥发性有机化合物(VOC)的粉末涂料运用于车身涂装,为车身提供了革新性的可持续性涂装方案。2015年12月9日,在中国表面工程协会涂装分会主办的车身涂装论坛上,两家企业首次分享了用粉末涂装带动清洁生产的技术创新。

自2006年国家对于汽车制造业清洁生产和涂装标准的监管更加严格,许多汽车厂商都在寻求创新涂料解决方案以满足长远发展。粉末涂料具有高利用率、无“三废”排放的特性,在中国已被列入清洁生产推荐原料,但由于其特殊的喷涂工艺一直未被量产使用于车身。江淮汽车和阿克苏诺贝尔运用 Interpon A 特种粉末涂料,开启了中国首条卡客车箱体粉末涂料涂装线-江淮汽车蒙城箱体喷粉线。经过历时1年的稳定量产,各项性能指标均达到并部分超越了车身涂装的要求。(杜佳玉)