

文章编号:1674-2869(2011)08-0040-05

关于膜组合工艺技术对焦化废水的深度处理

王林博¹,李庆新¹,李国华²,邓 麟³,叶士杰³,余训民^{1*}

(1. 武汉工程大学,湖北 武汉 430074;2. 武汉集萃科技有限公司,湖北 武汉 430073;
3. 上海集萃净化技术有限公司,上海 200240)

摘 要:针对焦化废水为高浓度难降解的有毒有机废水,经生物-混凝法处理,废水中的 COD、SS、Cl⁻、色度、硬度等仍难达标,必须经过深度处理方能中水回用的问题.本研究以唐山某焦化厂二沉池出水作为超滤-纳滤组合工艺的进水,对焦化废水进行深度处理,探讨了影响焦化废水深度处理的因素.实验结果表明,本工艺的出水:COD≤50 mg/L、Cl⁻≤250 mg/L、硬度≤50 mg/L、TDS≤1 000 mg/L、SS 和色度为 0,符合《污水再生利用工程设计规范》(GB50335-2002)中再生水作为循环冷却系统补充水的水质标准.在实验过程中,通过对超滤膜和纳滤膜的产水量和压差的分析、冲洗和反冲洗后产水量变化的分析,得出本工艺的可行性和浓水的处置方法.

关键词:焦化废水;超滤;纳滤;膜产水量;膜压差;深度处理

中图分类号:X703.1;X784;TQ028.8 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.08.010

0 引 言

我国焦化废水的处理技术主要是 A/O 法、A²/O 或 A²/O 和混凝沉淀法联合处理,处理后的废水 COD、悬浮物、硬度、氯离子浓度等污染因子含量仍然偏高,达不到废水再利用的标准.随着国家对污水排放标准的提高,低运行成本和绿色环保型循环经济的需求,焦化厂面临着焦化废水深度处理再生回用的难题.我国深度处理焦化废水的主要技术是 fenton 氧化、光催化氧化和湿式催化氧化等,而这些技术运行费用太高或者仅处于研究阶段,尚未投入到生产中.膜处理技术由于占地面积小、运行费用低、流程简单、操作方便等优点,现广泛应用于化工、电子、炼钢、食品等废水处理领域.本次实验采用超滤-纳滤组合工艺对焦化废水进行深度处理,并对处理结果进行讨论和对工艺运行过程中所出现的问题提出解决方案.

1 超滤膜+纳滤膜工艺处理焦化废水实验

1.1 焦化废水的来源、特点

焦化废水主要来自煤炭炼焦、煤气净化过程及化工产品的精制过程,其中以蒸氨废水为主要

来源.它属于高浓度有机废水,有害物质浓度高,污染物种类繁多,成分复杂.其中无机化合物主要是大量氨盐、硫氰化物、硫化物、氰化物等,有机化合物有酚类、单环及多环的芳香族化合物、含氮、硫、氧的杂环化合物等.

1.2 实验进水水质

实验采用超滤-纳滤膜组合工艺,对唐山某焦化厂二沉池出水进行深度处理,该厂焦化废水、二沉池出水(实验进水)和排放标准见表 1.

表 1 实验进水水质一览表

Table 1 Water quality of coking waster-water

成分	项目	焦化废水	超滤进水	标准
	pH	6.5~7.5	7.9~8.3	6.0~9.0
	COD/(mg/L)	6 000~7 000	150~280	100
	NH ₃ -N/(mg/L)	300~900	1.20~1.56	1.0
	Fe/(mg/L)	—	1.56~1.81	0.3
	Cl ⁻ /(mg/L)	300~600	217~460	250
	SS/(mg/L)	—	70~85	100
	酚类/(mg/L)	200~250	0.5~1.0	20
	苯类/(mg/L)	200~400	0.9~1.5	—
	焦油/(mg/L)	200~500	—	—
	氰化物/(mg/L)	100~500	0.5	0.5

注:焦化废水排放标准执行 GB8978-1996《污水综合排放标准》一级标准.

收稿日期:2011-03-07

基金项目:武汉集萃科技有限公司资助项目

作者简介:王林博(1985-),男,陕西蒲城县人,硕士研究生.研究方向:水处理新技术.

指导老师:余训民,教授.研究方向:水污染控制化学、废物无害化资源化技术和环境新材料.*通信联系人

1.3 实验设备

原水箱:Ø1 m×1.5 m;超滤水箱:Ø0.8 m×1 m;纳滤水箱:0.2×0.8×1.2 m³;保安过滤器:JML-230/5;超滤实验装置;纳滤实验装置;超滤膜:sachan 公司生产,型号 UF4040,材质 PVDF,过滤孔径 0.1 μm,产水量 1 000 L/h,工作压力 0.1 MP、跨膜压差 0.1 MP,产水回收率 90%;纳滤膜:sachan 公司生产,型号 NF4040,材质 PA,过滤孔径 1 nm,产水量 80 L/h,工作压力 0.6 MP,跨膜压差 0.04 MP,产水回收率 90%.

1.4 实验原理

在超滤-纳滤组合工艺中,焦化废水首先通过超滤膜错流过滤,从超滤膜出来的水分浓水和产水,浓水中含有大量的悬浮物、胶体、蛋白质和微生物等大分子物质,产水中仅含无机盐和小分子物质.超滤产水作为纳滤膜的进水,超滤浓水直接返回厌氧池继续生化处理.超滤产水通过高压泵送入纳滤膜,经过纳滤膜的分离后也分为浓水和产水,浓水返回厌氧池继续生化处理或者做焚烧处理.纳滤膜可以将分子量为 200~1 000 的小分子截留,和 99% 的二价阴离子截留,所以纳滤产水仅含有很少量的小分子有机物和少量的无机盐,可以达到《污水再生利用工程设计规范》(GB50335-2002)中再生水作为循环冷却系统补充水水质标准.

1.5 实验过程

焦化废水实验流程如图 1 所示.

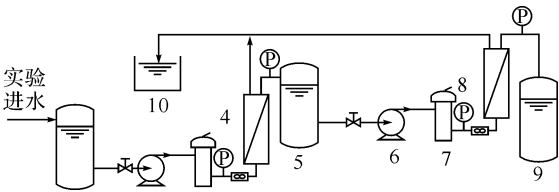


图 1 超滤-纳滤组合工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of UF - NF treatment process

实验采用连续运行的方式,每天定时采样分析,采集样品为进水和产水,分析内容为 COD、NH₃-N、硬度、碱度、Cl⁻ 等,分析方法见表 2.

表 2 焦化废水水质测定方法

Table 2 Determination of quality of coking waster - water

编号	项目	检测方法	检测标准
1	pH	玻璃电极法	GB/6920-86
2	COD	重铬酸钾法	11914-89
3	Cl ⁻	硝酸银滴定法	GB11891-89
4	SS	重量法	GB11901-89
5	氨氮	纳氏试剂比色法	GB 7479-1987
6	硬度	EDTA 滴定法	GB1576-2001
7	TDS	重量法	GB/T5750-2006
8	色度	铂钴比色法	GB11903-89

另外,每天定时记录设备运行压差和产水量.定时对设备冲洗和加药冲洗(超滤、纳滤膜冲洗每天一次,加药冲洗每 10 d 一次).连续运行 20 d.

2 试验结果与讨论

2.1 产水水质及去处效率

实验期间进、出水 COD 的浓度变化情况见图 2. 由图 2 可知,进水水质波动很大,COD 在 180~240 mg/L,超滤产水水质随着进水的变化而变化,而纳滤产水水质稳定,COD 维持在 30~50 mg/L 左右,COD 去除率为 80%~90%.

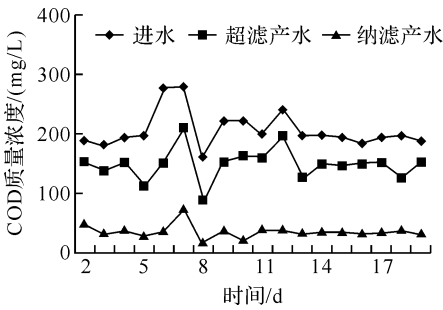


图 2 进水、产水 COD 质量浓度变化

Fig. 2 Change of COD of raw water and yielding water

实验期间进、产水的硬度变化情况见图 3. 由图 3 可知,实验进水总硬度为 150~180 mg/L,超滤产水总硬度为 100~150 mg/L,而纳滤产水硬度维持在 40~50 mg/L 左右,实验对硬度的去除率为 70%~75%.

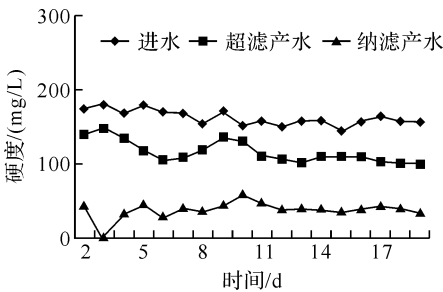


图 3 进水、产水硬度变化

Fig. 3 Change of hardness of raw water and yielding water

实验期间 Cl⁻ 的质量浓度变化情况见图 4. 由图 4 可知,进水 Cl⁻ 质量浓度为 340~450 mg/L,超滤产水 Cl⁻ 质量浓度为 250~360 mg/L,纳滤产水 Cl⁻ 质量浓度为 170~250 mg/L,Cl⁻ 去除率为 40%~50%.

实验期间进、出水总溶解性固体(TDS)的变化情况见图 5. 由图 5 可知,进水中 TDS 为 1 900~2 700 mg/L,超滤产水中总溶解性固体(TDS)为 1 600~2 400 产水 mg/L,纳滤产水中 TDS 为 650~1 000 mg/L,TDS 脱除率为 57%~68%. 另外,在实验产水中,悬浮物和色度未检出,即去除率为 100%.

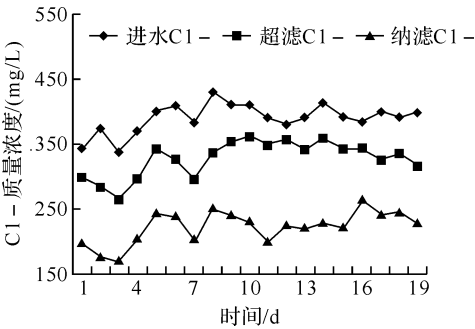


图 4 进、产水 Cl⁻ 的质量浓度变化

Fig. 4 Change of Cl⁻ of raw water and yielding water

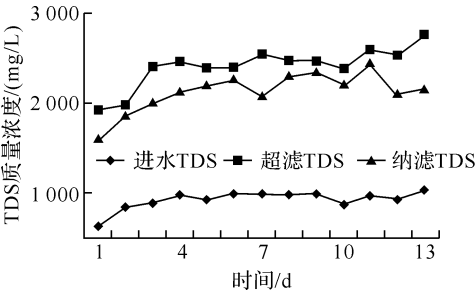


图 5 进、产水中 TDS 含量的变化

Fig. 5 Change of TDS of raw water and yielding water

总的来说,超滤-纳滤组合工艺对焦化废水中的 COD、硬度、悬浮物、色度、TDS 等污染因子的去除率很高,对氯离子的去除率较低。其中,产水中 COD 质量浓度稳定在 50 mg/L 以下,去除率为 80%~90%,硬度稳定在 40~50 mg/L,去除率为 70%~75%,TDS 质量含量为 650~1 000 mg/L,去除率为 57%~68%、悬浮物和色度脱除率为 100%,而 Cl⁻ 去除率为 40%~50%。

2.2 产水和循环水标准水质对比

实验产水水质和《污水再生利用工程设计规范》(GB50335-2002)中再生水作为循环冷却系统补充水水质标准见表 3。

表 3 实验进出水水质与补充水标准的对比

Table 3 Comparison of water quality of influent and influent with circulation water quality standards

项目 成分	进水	产水	标准
pH	7.9~8.3	7.9~8.2	6.0~9.0
COD/(mg/L)	180~240	30~50	≤60
NH ₃ -N/(mg/L)	1.20~1.56	0.26~0.30	≤10
Fe/(mg/L)	1.56~1.81	0.12~0.16	≤0.3
Cl ⁻ /(mg/L)	340~450	170~250	≤250
TDS/(mg/L)	1 900~2 700	650~1 000	≤1 000
碱度/(mg/L)	—	6.14~6.77	≤350
硬度/(mg/L)	150~180	40~50	≤450

由表 3 可知,产水中 Cl⁻ 的浓度和 TDS 值与标准限值接近,其余各项均在标准值范围内,实验产水符合《污水再生利用工程设计规范》(GB50335

-2002)中再生水作为循环冷却系统补充水水质标准。所以,焦化废水经本工艺处理后,可以作为工厂循环冷却水使用。

2.3 设备运行的稳定性

2.3.1 超滤压差、产水量的变化 实验期间超滤膜压力维持在 0.9 kg/cm²,压差变化较小,维持在 0.1 kg/cm² 左右。

超滤膜产水量变化情况见图 6。

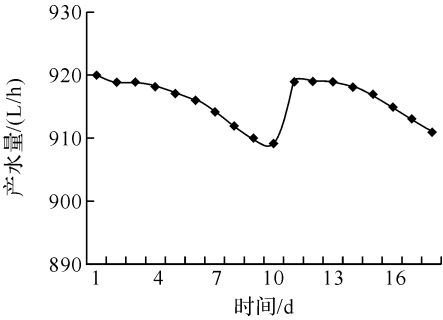


图 6 超滤膜产水量变化情况

Fig. 6 Change of water production rate of UF

由图 6 可知,初始运行时,超滤膜的产水量为 920 L/h,实验装置连续运行 10 d 后,产水量下降到 909 L/h,产水量衰减度在 1%左右。经过化学清洗后,产水量可以恢复到初始值。实验装置继续运行到第 20 天的时候,超滤膜的产水量又从原来的 920 L/h 下降到 909 L/h,通过第二次化学清洗,产水量依然可以恢复到初始值。通过对超滤清洗后排出水的分析,得出造成超滤膜污染的主要物质是焦化废水中的悬浮物和有机物胶体,通过清洗,可以很容易去除。

由此可见,实验设备运行期间,超滤膜压差很稳定,产水量变化较小,即使膜表面有污染,通过清洗很容易去除。

2.3.2 纳滤压差、产水量的变化 实验期间纳滤膜压力维持在 6.0 kg/cm²,压差变化较小,维持在 1.8 kg/cm² 左右。

纳滤膜产水量变化情况见图 7。

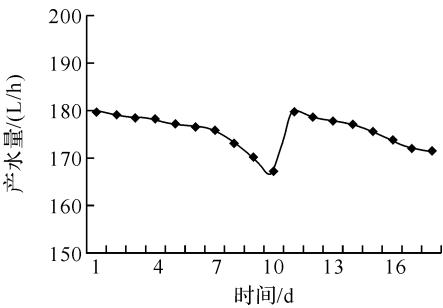


图 7 纳滤膜产水量变化情况

Fig. 7 Change of water production rate of NF

由图 7 可知,纳滤膜在运行期间,初始产水量

为 180 L/h,连续运行 10 d 后,产水量衰减到 165 L/h,衰减幅度为 8%。经过化学清洗后,产水量可以恢复到初始值。实验装置继续运行到第 20 d 的时候,纳滤膜的产水量又从原来的 180 L/h 下降到 163 L/h,进行第二次化学清洗。化学清洗后,产水量依然可以恢复到初始值。通过对纳滤清洗后排出水的分析,得出造成纳滤膜污染的主要物质是废水中的有机物胶体和无机盐。

由此可见,纳滤膜运行过程中,产水量变化较小,说明膜表面污染较少,膜的抗污染能力较强,并且膜表面污染物容易通过冲洗去除,纳滤膜运行稳定,即选用的工艺可行。

2.4 清洗及清洗水的处理

实验过程中膜的清洗分为日常清洗和化学清洗。

日常清洗用纳滤产水作为膜的清洗水,超滤清洗包括正冲洗和反冲洗,纳滤只有正冲洗,每次清洗时间为 30 min,清洗水循环使用。经过计算日常清洗水水量很小,约占进水量体积分数 2%,污染物含量少,可以返回到废水生物处理调节池,用来调节厌氧池进水水质。

在实验过程中,膜化学清洗过 2 次,每 10 d 一次。清洗药剂为 NaOH 和柠檬酸。在清洗过程中,首先向注满清洗水的原水箱中加入 NaOH,调节 pH 到 12,启动离心泵分别清洗超滤膜和纳滤膜 30 min,浸泡 20 min,排水;然后用柠檬酸调节清洗水的 pH 到 2,启动离心泵分别清洗超滤膜和纳滤膜 30 min,浸泡 20 min,排水;清洗完成。化学清洗后,分别测定超滤、纳滤产水量,其产水量可以恢复到初始值。由于化学清洗间隔时间很长,并且清洗水水量不大,可以直接回流到厌氧池调节水质。清洗药剂很廉价,可以减少运行开支。

2.5 浓水去向

用超滤-纳滤组合工艺产生的浓水占体积分数 10% 左右,COD 质量浓度为 1 600~1 800 mg/L,主要是生物无法降解的多环类有机物。这种难降解、成分复杂的废水常用的处理方法有高级氧化法、湿式氧化法和焚烧法等,而高级氧化法处理这种浓度很高的有机废水很不划算,因为氧化剂的消耗随着污染物浓度的增加而增加,湿式氧化技术适合处理的废水 COD 质量含量在 20~150 mg/L,焚烧法适合处理废水中 COD 含量在 100 mg/L 以上。总结后,超滤-纳滤组合工艺产生的浓水采用焚烧法处理。

该法是将废水呈雾状喷入高温燃烧炉中,使水雾完全汽化,让废水中的有机物在炉内氧化,分

解成为完全燃烧产物 CO_2 和 H_2O 及少许无机物灰分。浓水中含有大量有机物和少量的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 物质,氨氮在燃烧中是有否生成 NO 造成二次污染是焚烧法处理焦化废水的敏感问题。通过研究发现,氨氮在非催化氧化条件下主要生成物是 N_2 ,不会产生造成二次污染的 NO。从而说明,焚烧法处理超滤-纳滤组合工艺产生的浓水是切实可行的^[12]。

3 结 语

a. 膜组合工艺深度处理焦化废水,出水 COD ≤ 50 mg/L,其硬度 ≤ 50 mg/L, Cl^- 质量浓度 ≤ 250 mg/L,TDS $\leq 1\ 000$ mg/L、悬浮物和色度为 0,符合《污水再生利用工程设计规范》(GB50335-2002)中-再生水作为循环冷却系统补充水水质标准。

b. 在实验过程中,超滤、纳滤膜产水量和膜压差均在正常范围内,并且通过定期对膜的冲洗和反冲洗,可以恢复膜产水量和膜压差。由此可见,用超滤-纳滤工艺深度处理焦化废水是可行的。

c. 超滤-纳滤组合工艺产生的浓水可以通过焚烧法处理,膜冲洗水可以返回废水生物处理调节池调节进水水质。

参考文献:

- [1] 王业耀,袁彦肖,田仁生. 焦化废水处理技术研究进展[J]. 天津:工业水处理,2002,22(7):1-5.
- [2] 桂玉明,徐君. 化学沉淀法-臭氧氧化法处理焦化废水[J]. 化工环保,2008,28(5):424-426.
- [3] 赵建夫,钱易,顾夏声. 用厌氧酸化预处理焦化废水的研究[J]. 环境科学,1990(3):261-265.
- [4] 许俊强,郭芳,金学军,等. 焦化废水中的杂环化合物及多环芳烃降解的研究进展[J]. 化工进展,2008,27(7):973-976.
- [5] 肖俊霞,吴贤格. 焦化废水外排水的 TiO_2 光催化氧化深度处理及有机物组分分析[A]. 北京:环境科学研究,2009,22(9):1049-1055.
- [6] 奚旦立,孙裕生,刘秀英. 环境监测[M]. 3 版. 北京:高等教育出版社,2004:50-108.
- [7] 吉春红. 双膜法深度处理回用有机废水的实验研究[J]. 中国氯碱,2009(8):38-41.
- [8] 李平,马晓鸥. 膜法在电镀漂洗废水处理中的应用[J]. 广东化工,2010,37(1):101-104.
- [9] 杨晓奔,蒋展鹏,潘咸峰. 膜法处理高浓度氨氮废水的研究[J]. 水处理技术,2003,29(2):85-88.
- [10] Rautenbach R. 膜工艺-组建和装置设计基础[M]. 北京:化学工业出版社,1997:190-212.
- [11] 丑明,窦吉平,李念慈,等. 焚烧处理焦化污水的生

产应用[J]. 冶金能源,2001,20(6):56-59.

[12] 马静颖. 高浓度有机含盐废液焚烧技术[J]. 能源工程,2005(1):45-48.

[13] 杨元林,周云巍. 高浓度焦化废水处理工艺探讨[J]. 机械管理开发,2001(4):41-42.

Advanced treatment of coking wastewater by UF – NF technology

WANG Lin –bo¹, LI Qing –xin¹, LI Guo –hua², DENG Lin³, YE Shi –jie³, YU Xun –min¹

(1. Wuhan Institute of Technology,Wuhan 430074;2. Highlights Technology Co. , Ltd. Wuhan 430074, China;
3. Highlights purification technics Co. , Ltd. , Shanghai 200240,China)

Abstract: Coking wastewater was a high concentration refractory organic wastewater. The COD, suspended solids, hardness and chloride ion concentration in the wastewater couldn’t reach the standard even after treatment by biological methods, coagulation and sedimentation. Therefore, they couldn’t recycle until it was treated by advanced technology. A coking wastewater from a plant in Tangshan secondary sedimentation tank was studied by UF – NF combined technology for advanced treatment of coking wastewater, and the factors which influenced the treatment efficiency were also discussed. The results indicated that after treatment, COD≤50 mg/L, hardness ≤40 mg/L, the concentration of chloride ion was 300—400 mg/L, suspended solids and color was 0 in the water, the water was up to GB50335 – 2002 Standard. During the experiment, through the ultrafiltration membrane and nanofiltration membrane flux and the pressure of the analysis, recovery after washing and backwashing flux analysis, the technology for treatment of coking wastewater was feasible and available.

Key words: coking waster – water; ultrafiltration; nanofiltration; water production ratea; differential pressure

本文编辑:张瑞



(上接第 39 页)

Factors influening determination of graft yield in grafting of MAH onto EPDM

ZHOU Yi , ZHOU Ya –Zhou

(Faculty of Chemistry and Materials Science, Xiaogan University, Xiaogan 432000, China)

Abstract: Since there was big errors when determining graft yield in the grafting MAH onto EPDM, all kinds of factors of determining graft yield were studied, for example, precipitant and its dosage, the kind of solvents and its dosage, the time of circumfluence and illumination,etc. The result showed that the optimum condition of determining graft yield in the grafting of MAH onto EPDM was: The precipitant as acetone and fourfold graft copolymer, the solvent when determination graft yield as toluene and the dosage as 1 g:200 mL,the circumfluence time as 2~3 h, the dosage of KOH-ethanol as 1 g:100 mL.

Key words: influence factors; determination; graft yield; EPDM-g-MAH

本文编辑:邹礼平