



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104163539 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201310182930. 9

(22) 申请日 2013. 05. 17

(71) 申请人 中国科学院生态环境研究中心

地址 北京市海淀区双清路 18 号

(72) 发明人 高迎新 李良杰 杨敏 焦思明

(74) 专利代理机构 北京元本知识产权代理事务

所 11308

代理人 叶凡

(51) Int. Cl.

C02F 9/14 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种煤化工废水的处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种煤化工废水深度处理方法,包括以下顺序进行的步骤:对煤化工废水二级生化处理出水依次进行化学氧化处理和生物氧化处理,即得。本发明方法采用以化学氧化与生物化学氧化相组合的处理工艺,既克服了化学氧化工艺运行成本高的缺点,又克服了生化处理工艺 COD 去除率低的缺点,实现了对废水中部分有机污染物的降解,处理后的废水达到排放或回用标准、减少了对环境的污染,本发明方法处理效率高,运行成本低,对煤化工废水处理具有很强的适应性,达到了国家规定的环保要求,可以取得较好的经济和社会效益。

1. 一种煤化工废水的处理方法,包括对煤化工废水依次进行化学氧化处理和生物氧化处理。
2. 如权利要求 1 所述的处理方法,其特征是所述煤化工废水的 BOD_5/COD 为 0.05 ~ 0.2。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的处理方法,其特征是所述化学氧化处理包括如下顺序进行的步骤:
 - 1) 向原水煤化工废水中加入氧化剂,进行氧化反应,氧化分解废水中的有机物;
 - 2) 向废水中加入碱性溶液,进行中和反应并调节废水的 pH 值至 7-9;
 - 3) 向废水中加入絮凝剂后再进行固液分离处理,去除废水中的悬浮物。
4. 如权利要求 3 所述的处理方法,其特征是步骤 1) 中所述氧化剂为过硫酸钠、过硫酸钾或单过硫酸氢钾中的一种或多种。
5. 如权利要求 3 所述的处理方法,其特征是步骤 1) 中使得加入到原水中的所述氧化剂的质量浓度与原水的 COD 的之比为 1-5:1。
6. 如权利要求 3 所述的处理方法,其特征是步骤 1) 中还包括向原水中加入引发剂,所述引发剂为亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾、氯化亚铁或硫酸亚铁中的一种或多种。
7. 如权利要求 6 所述的处理方法,其特征是步骤 1) 中所述氧化剂与引发剂的摩尔之比为 1 ~ 5:1。
8. 如权利要求 3 所述的处理方法,其特征是步骤 2) 中所述碱性溶液选自氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或多种。
9. 如权利要求 3 所述的处理方法,其特征是步骤 3) 中所述絮凝剂为聚丙烯酰胺、聚合氯化铝或聚合氯化铝铁中的一种或多种。
10. 如权利要求 1 或 2 所述的处理方法,其特征是所述生物氧化处理为将经过化学氧化处理后的废水送入曝气生物滤池,生物滤池内的微生物降解废水中的有机物。

一种煤化工废水的处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于废水处理领域,具体地说是涉及一种用于煤化工为主的废水的处理工艺。

背景技术

[0002] 对于煤化工废水的处理,处理系统基本都遵循“一级物化预处理-二级生化处理-三级深度处理”的工艺路线。

[0003] (1) 一级物化预处理

[0004] 煤化工废水中含有一定量的油份,常采用隔油和气浮法,将煤化工废水中的油类去除并加以回收利用,减少油类物质对后续生化处理过程的不良影响。新型的煤化工废水预处理方法,例如臭氧氧化、芬顿(Fenton)氧化、焦炭吸附、离子膜辅助电催化氧化、锰矿石氧化-磷酸铵镁沉淀、Cu/Fe 内电解法仅停留在试验研究阶段。

[0005] (2) 二级生化处理

[0006] 煤化工废水中含有大量易生物降解有机物(如酚类和苯类),采用生物化学氧化法进行处理,如采用完全混合式活性污泥工艺和缺氧/好氧(A/O)活性污泥工艺,也有采用序批式活性污泥工艺进行处理。完全混合式活性污泥工艺的脱氮效果有限,而缺氧/好氧(A/O)活性污泥工艺和序批式活性污泥工艺则兼顾了去除有机物和脱氮的功能。由于煤化工废水中存在某些含氧、氮、硫的杂环化合物、多环芳烃和长链烷烃等有机污染物,这些物质难以生物降解,部分物质还具有潜在的生物抑制性,使得生化处理过程中的硝化/反硝化作用有限,导致生化处理出水的色度、氨氮、COD 等指标难以达到排放要求。有研究者指出厌氧工艺中的水解酸化过程可去除煤化工废水中的部分氮杂环类等难生物降解有机物,同时,新建或改建的煤化工废水处理系统也多采用厌氧/缺氧/好氧(A/A/O)活性污泥工艺,以期提高废水生化处理效果,降低生化出水的COD。但是,实际运行结果表明,厌氧单元处理效果甚微,二级生化出水的色度、氨氮、COD 仍不能达标。同时,一些研究者试验了其他的生化处理工艺,包括厌氧/缺氧/好氧/好氧生物膜、厌氧(生物膜)/缺氧(活性污泥)/(生物膜)、厌氧/好氧/好氧生物流化床、厌氧(活性污泥)/序批式生物膜反应器(SBBR)、生物滤池/生物流化床(BF/BFB)、微氧两级膨胀颗粒污泥反应器(EGSB)工艺、移动床生物膜反应器(MBBR)等工艺,通过综合利用厌氧、兼氧和好氧微生物的代谢特性和提高微生物密度来提高煤化工废水的处理效果,但上述工艺仅停留在试验研究阶段。

[0007] (3) 三级深度处理

[0008] 由于煤化工废水二级生化处理出水不能达标排放,需要进行三级深度处理。深度处理方法可分为生化法、物化法和物化/生化组合法。

[0009] 1) 生化法

[0010] 煤化工废水深度处理研究中采用的生化法有氧化塘法和曝气生物滤池(BAF)法。其中,氧化塘法通过塘中的细菌、藻类和原生动物等生物与污染物之间的生物化学过程来去除污染物,使废水得到净化。氧化塘法受温度影响大,水力停留时间长,占地面积大,仅停

留在试验研究阶段。曝气生物滤池(BAF)法集生物吸附、生物化学氧化和过滤于一体,具有工艺简单、占地面积小,处理负荷高,抗冲击强和易于操作管理等优点,可有效去除废水中的氨氮,对废水中难降解有机污染物也有一定的去除效果。此法已有工程应用,用于煤化工废水的回用。

[0011] 2) 物化法

[0012] 煤化工废水物化深度处理方法中研究较多的为吸附法、混凝沉淀法、高级氧化技术和膜技术以及上述方法组合后的物化组合法。其中,(1)吸附法通过向废水中加入多孔性吸附剂将有机污染物吸附而使废水得到净化,煤化工废水深度处理研究中多采用活性炭、活性焦、粉煤灰、膨润土、矿渣等吸附剂。吸附法可有效降低废水的COD,但是,使废水达标排放所需的吸附剂量大、费用高,而且吸附剂再生困难,还可能产生二次污染的问题。(2)混凝沉淀法通过向废水中加入混凝剂以去除细小悬浮物及胶体微粒,降低浊度,研究中多使用铝盐、铁盐、聚铝、聚铁和聚丙烯酰胺等混凝剂。此法不能去除可溶性有机物,且受pH、混凝剂种类及用量的影响较大,对废水色度和COD的去除效果有限。(3)高级氧化技术利用在光、声、电、高温、高压或催化剂等作用下产生的羟基自由基($\text{HO}\cdot$)等氧化剂,将废水中难生物降解有机物氧化分解成易生物降解物质或矿化。按氧化剂来源和产生条件的不同,煤化工废水深度处理研究中采用的高级氧化技术主要包括臭氧(O_3)氧化、芬顿(Fenton)氧化、光催化氧化、湿式催化氧化、电化学氧化和超声波氧化等方法。(4)膜技术主要用于煤化工废水的零排放,实际工程中应用较为广泛的是超滤/反渗透(UF/RO)法,先通过超滤膜去除废水中的大多数浊度物质和有机物,再通过反渗透膜进一步去除废水中的有机物以降低COD,同时去除盐分和色度,此方法处理后的出水可作为生产循环水。但是,此法前期投资和运行成本较高,而且膜会因来水水质波动而需频繁清洗,由此产生大量浓水,其处理成本也较高。

[0013] 而高级氧化技术中的臭氧(O_3)氧化法是通过臭氧直接氧化或以过渡金属离子、金属氧化物、金属载体等催化臭氧氧化,以臭氧分子(O_3)和生成的羟基自由基($\text{HO}\cdot$)氧化分解废水中的有机物。煤化工废水深度处理研究中多采用臭氧直接氧化和UV/ O_3 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 等臭氧组合氧化方法。臭氧氧化法具有良好的脱色、杀菌功能,但对废水有机物的矿化作用有限,运行成本较高;芬顿(Fenton)氧化法利用催化剂、光辐射和电化学作用使过氧化氢(H_2O_2)产生羟基自由基($\text{HO}\cdot$)以氧化分解废水中的有机物。煤化工废水深度处理研究中多采用 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、UV/ H_2O_2 、UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、电芬顿(electro-Fenton)等方法。芬顿(Fenton)氧化法具有反应迅速、处理效果好的优点,但处理成本较高;光催化氧化法通过一定强度的光照射添加到废水中的催化剂而产生羟基自由基($\text{HO}\cdot$)来氧化分解废水中的有机物。煤化工废水深度处理研究中多采用二氧化钛/紫外(TiO_2/UV)氧化法。光催化氧化法特别适合不饱和有机物、芳烃和芳香化合物的降解,反应条件温和,但是,有机物降解不够彻底,且催化剂可能产生二次污染;湿式催化氧化法是在高温、高压和催化剂作用下,用空气或氧气将废水中的氨氮和有机污染物氧化分解为氮气和二氧化碳。此法氧化速度快、处理效率高、流程简单和占地面积少,但反应条件苛刻、处理成本高;电化学氧化法通过使污染物和电极直接发生氧化还原反应或由电极表面产生的自由基、氯气、次氯酸盐和过氧化物等强氧化剂来氧化分解有机物。煤化工废水深度处理研究中多采用铁炭内电解和三维电极法。电化学氧化法氧化能力强、工艺简单、不产生二次污染,但电耗大,处理成本高。

[0014] 物化组合法是将前述的各种物化法进行特定组合后形成的方法,煤化工废水深度处理研究中采用的物化组合法主要有混凝/气浮、混凝/吸附、混凝/臭氧(O₃)氧化、混凝/紫外/臭氧氧化、混凝/铁炭内电解、粉煤灰吸附/芬顿(Fenton)氧化、芬顿(Fenton)氧化/混凝、铁炭内电解/混凝等方法,主要是对吸附、混凝沉淀或高级氧化技术三者的组合利用。物化组合法实现了废水处理效果的优势互补,对废水的处理更具针对性和科学性,废水处理效果良好,但是,仍无法避免各单一物化法的缺点,只是在一定程度上使其有所削弱,仍存在运行成本高的问题。

[0015] 3) 物化/生化组合法

[0016] 物化/生化组合法是将煤化工废水深度处理的物化法和生化法组合后形成的方法。研究较多的物化/生化组合法为臭氧氧化/生物活性炭法,该方法从提高废水可生化性的角度出发,先利用臭氧将废水中部分难生物降解有机物氧化分解为易生物降解有机物,再供附着于活性炭表面的生物膜上的密集微生物降解利用,从而降低废水 COD,同时进一步脱除氨氮。相比物化组合法,该方法进一步实现了废水中有机污染物的安全高效的化学与生物化学转化和最终矿化。但是,为显著提高废水的可生化性,所需臭氧量较大,废水处理成本较高。

[0017] 煤化工废水通常先进行一级物化预处理,再进行二级生物化学氧化处理。一级物化预处理多采用气浮法,二级生物化学氧化处理多采用完全混合式活性污泥工艺、缺氧/好氧(A/O)或厌氧/缺氧/好氧(A/A/O)活性污泥工艺或序批式活性污泥工艺等工艺。煤化工废水二级生化出水水质指标见表 1。

[0018] 表 1 煤化工废水二级生化出水水质

[0019]	项目	COD (mg/l)	NH ₃ -N (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	pH
	范围	200~250	5~30	20~30	6~9

[0020] 随着排污减排活动的开展,煤化工废水的升级达标排放是很多煤化工企业亟待解决的难题。煤化工废水二级生物化学氧化处理出水可生化性较差, COD 值高于 100mg/L,无法达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)规定的废水排放要求。目前,还没有成熟的深度处理工艺使煤化工废水达标排放。

发明内容

[0021] 本发明的目的是针对上述现有技术存在的问题,提供一种煤化工废水的处理方法,本发明方法采用以化学氧化处理和生物化学氧化处理相组合的处理工艺,处理后的废水达到排放或回用标准、减少了对环境的污染,本发明方法处理效率高,对煤化工废水处理具有很强的适应性。

[0022] 为实现上述目的,本发明一方面提供一种煤化工废水处理方法,包括对煤化工废水依次进行化学氧化处理和生物氧化处理。

[0023] 其中,所述煤化工废水为煤化工企业废水处理站的二级生化处理出水。

[0024] 特别是,所述煤化工废水的 BOD₅ (五日生化需氧量)/COD 为 0.05 ~ 0.2,优选为 0.06 ~ 0.1,进一步优选为 0.08-0.09。

[0025] 尤其是,所述煤化工废水的特性如下:

- [0026] COD :200 ~ 250mg/l NH₃-N :5 ~ 30mg/L
- [0027] BOD₅ :20 ~ 30mg/L pH :6 ~ 9
- [0028] 特别是,所述化学氧化处理包括如下顺序进行的步骤:
- [0029] 1) 向煤化工废水中加入氧化剂,进行氧化反应,氧化分解废水中的有机物;
- [0030] 2) 向废水中加入碱性溶液,进行中和反应并调节废水的 pH 值至 7-9;
- [0031] 3) 向废水中加入絮凝剂后再进行固液分离处理,去除废水中的悬浮物。
- [0032] 其中,步骤 1) 中所述氧化剂为过硫酸钠、过硫酸钾或单过硫酸氢钾中的一种或多种。
- [0033] 特别是,步骤 1) 中使得废水中的所述氧化剂的质量浓度与原水的 COD 之比为 1 ~ 5:1,优选为 1 ~ 1.5:1,进一步优选为 1.4-1.5:1。
- [0034] 特别是,还包括向废水中加入引发剂,促进氧化剂对废水中有机物的氧化分解。
- [0035] 其中,所述引发剂为亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾、氯化亚铁或硫酸亚铁中的一种或多种。
- [0036] 特别是,加入到废水中的所述氧化剂与引发剂的摩尔之比为 1 ~ 5:1,优选为 2 ~ 3:1。
- [0037] 特别是,步骤 1) 中所述氧化反应的时间为 1 ~ 4h,即废水进行氧化反应过程中的水力停留时间为 1-4h,优选为 1 ~ 2h。
- [0038] 特别是,步骤 1) 中将煤化工废水加入到氧化反应池中,进行所述的氧化反应。
- [0039] 特别是,所述氧化反应池选择平流式隔板氧化池、回流式隔板氧化池或翻腾式隔板氧化池。
- [0040] 其中,步骤 2) 中所述碱性溶液选自氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或多种。
- [0041] 特别是,步骤 2) 中进行中和反应的时间为 0.5 ~ 2h,即废水进行中和反应的过程中水力停留时间为 0.5-2h,优选为 0.5 ~ 1h。
- [0042] 特别是,步骤 2) 中所述废水的 pH 值优选为 7-8。
- [0043] 其中,步骤 3) 中所述絮凝剂为聚丙烯酰胺、聚合氯化铝或聚合氯化铝铁中的一种或多种。
- [0044] 特别是,步骤 3) 中所述絮凝剂的用量为每 1 升废水中加入絮凝剂 2 ~ 8mg,即废水中絮凝剂的浓度为 2-8mg/L,优选为每 1 升废水中加入絮凝剂 3 ~ 5mg。
- [0045] 其中,步骤 3) 中采用重力沉降法或气浮法进行所述的固液分离处理。
- [0046] 特别是,所述重力沉降法是将加入絮凝剂后的废水送入沉淀池,废水中的悬浮物与絮凝剂形成絮体,经沉淀后得以从废水中分离去除。
- [0047] 尤其是,沉淀池的表面负荷为 0.5 ~ 2m/h,优选为 0.6 ~ 1m/h。
- [0048] 特别是,所述的气浮法选择加压溶气气浮法进行所述的固液分离处理。
- [0049] 尤其是,气浮法处理过程中水力停留时间为 10 ~ 60min,优选为 10-30min。
- [0050] 其中,所述加压溶气气浮法是将部分废水进行加压溶气处理,形成溶气水,然后将溶气水和剩余部分的废水进行气浮处理,溶气水因减压而释放出微气泡,粘附废水中的悬浮物上浮至液面形成浮渣,从而将悬浮物从废水中分离去除。
- [0051] 特别是,进行加压溶气处理的废水量与废水总量的比例为 5-30 :100,优选为 10 ~ 20 :100。

[0052] 特别是,所述加压溶气气浮法是将部分废水送入溶气罐进行加压溶气,形成溶气水,然后将溶气水、剩余的废水直接送入气浮池,溶气罐排出的溶气水因减压而释放出微气泡,粘附废水中的悬浮物上浮至液面形成浮渣,从而将悬浮物从废水中分离去除。

[0053] 尤其是,进入溶气罐的废水量占废水总量的比例为 5 ~ 30%,优选为 10 ~ 20%;溶气罐压力为 0.2 ~ 0.4MPa,优选为 0.25 ~ 0.3MPa;所述气浮池为平流式气浮池或竖流式气浮池;气浮池水力停留时间为 10 ~ 60min,优选为 10-30min。

[0054] 特别是,还包括首先向煤化工废水中加入酸性溶液,调节废水的 pH 至 3.5 ~ 5.5 后,再进行所述化学氧化处理。

[0055] 其中,所述酸性溶液选自硫酸溶液、盐酸溶液、硝酸溶液或钢铁酸洗废液中的一种或多种。

[0056] 特别是,所述废水的 pH 值优选为 4.5 ~ 5。

[0057] 其中,所述钢铁酸洗废液是钢铁热轧过程中所产生的酸性废液,其中 H^+ 的浓度为 0.05 ~ 5g/L, Fe^{2+} 的浓度为 60 ~ 250g/L。

[0058] 特别是,煤化工废水加入酸性溶液,调节废水 pH 值的过程中水力停留时间为 5-30min。

[0059] 其中,所述生物氧化处理为将经过化学氧化处理后的废水送入曝气生物滤池,生物滤池内的微生物降解废水中的有机物。

[0060] 特别是,所述曝气生物滤池内填料表面覆盖有生物膜,生物膜上存在大量微生物,主要为异养菌,废水流经生物膜表面,有机物被生物膜吸附,其中易于被微生物利用的有机物在微生物细胞内进行一系列的生物化学反应,最终生成二氧化碳和水,从而去除废水中部分有机物,降低废水 COD,使废水得到净化。

[0061] 特别是,所述生物氧化处理过程中废水在曝气生物滤池中的停留时间为 2-12h,优选为 4 ~ 8h。

[0062] 其中,所述曝气生物滤池内的溶解氧浓度为 2-6mg/L,优选为 3-4mg/L;所述曝气生物滤池内的填料为生物陶粒或火山岩生物滤料,填料粒径为 2 ~ 10mm,优选为 3 ~ 5mm。

[0063] 本发明方法采用化学氧化和生化化学氧化相结合的处理工艺,先利用化学氧化技术将煤化工废水二级生化处理出水中的难生物降解有机物(例如酚类、杂环化合物、胺类、苯系物、多环芳烃、长链烷烃、卤代物和酯类等)高效地氧化分解为易生物降解的有机物(例如乙酸、丙酸等),提高废水的可生化性(即废水的可生物降解性),再利用生物化学氧化技术去除这些易生物降解的有机物,并进一步脱除氨氮,从而降低废水的 COD,实现煤化工废水的达标排放。

[0064] 本发明具有如下优点:

[0065] 1、本发明处理的煤化工废水出水中 COD 值低,仅为 80 ~ 85mg/L; NH_3-N 值降低至 10 ~ 12mg/L, BOD 降低至 15mg/L,出水 pH 为 7.0 ~ 8.0,处理后的出水达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)的一级排放标准。

[0066] 2、本发明方法处理煤化工废水二级生化处理出水,首先采用化学氧化处理将废水中酚类、含氮杂环化合物、胺类、苯系物、多环芳烃、长链烷烃、卤代物和酯类等难以被微生物利用的有机污染物降解为乙酸、丙酸等易于被微生物利用的有机物,再利用微生物对这些有机物进行生物化学氧化,最终实现废水中部分有机污染物的降解,从而降低废水 COD。

[0067] 3、本发明方法对煤化工废水的处理效率高,废水净化效果好,COD 除去率达到 33% ~ 35%,化学氧化处理的效率高,可显著去除废水中部分难以被微生物利用的有机物;生物化学氧化处理运行成本低,降低了废水的处理成本。

[0068] 4、本发明的煤化工废水处理方法,工艺操作简单,废水处理效率高,耗能低,环保,操作工艺条件容易控制,出水质量可控性强。

附图说明

[0069] 图 1 是本发明煤化工废水的处理工艺的流程圖。

具体实施方式

[0070] 本发明实施例以某煤化工企业废水处理站的二级生化出水为处理原水,煤化工废水二级生化处理出水中含有酚类、杂环化合物、胺类、苯系物、多环芳烃、长链烷烃、卤代物和酯类等有机污染物,其分子结构稳定,且多环芳烃、长链烷烃等有机物分子量较大,使得这些有机物难以被煤化工废水处理站的二级生物化学氧化处理阶段的厌氧、兼氧和好氧微生物所利用,从而在生物降解方面表现为惰性,难于被去除,出水中 COD 值高。

[0071] 原水水质如下:

[0072] COD :240 ~ 250mg/l NH₃-N :25 ~ 30mg/L

[0073] BOD₅ :20 ~ 22mg/L pH 值 :7 ~ 8

[0074] 本发明实施例中处理的煤化工废水处理站的二级生化出水(本发明方法处理原水)的 BOD₅/COD 为 0.08 ~ 0.09,可生化性较差,原水中的有机污染物难以被厌氧、兼氧和好氧微生物利用,废水 COD 高。

[0075] 实施例 1

[0076] 1、酸化处理

[0077] 将煤化工废水处理站处理后的二级生物化学氧化出水通入水质调节池,向废水中加入工业硫酸,以压缩空气对废水进行搅拌,混合均匀,调节废水的 pH 值至 5.0,水质调节池的水力停留时间为 30min。

[0078] 本发明中酸化处理阶段向废水中加入的酸性溶液除了硫酸之外,酸性溶液还可以选择盐酸、硝酸或钢铁酸洗废液,其中,所述的钢铁酸洗废液是钢铁热轧过程中所产生的酸性废液,其中 H⁺ 的浓度为 0.05 ~ 5g/L,Fe²⁺ 的浓度为 60 ~ 250g/L。选择钢铁酸洗废液在调节废水 pH 值的同时,可向废水中引入引发剂 Fe²⁺,无论化学氧化阶段是否选用 Fe²⁺ 作为引发剂,都可减少引发剂的加入量,从而节省成本。

[0079] 2、化学氧化处理

[0080] 2-1) 用泵将调节池出水经管道混合器送入翻腾式隔板氧化池,同时采用计量泵向调节池出水中加入氧化剂过硫酸钠溶液和引发剂硫酸亚铁溶液,使废水中过硫酸钠的质量浓度为 360mg/L (摩尔浓度为 1.51mmol/L),废水中过硫酸钠的质量浓度与原水的 COD 的比值为 1.5:1;使废水中硫酸亚铁的摩尔浓度为 0.76mmol/L,加入到废水中的氧化剂与引发剂的摩尔比为 2:1;废水在氧化池内的水力停留时间为 1h。

[0081] 本发明实施例中加入引发剂硫酸亚铁,与废水中的氧化剂过硫酸钠反应,促使氧化剂过硫酸钠释放出硫酸根自由基,硫酸根自由基的强氧化性将废水中难以被微生物利用

的有机物氧化降解为乙酸、丙酸等易于被微生物利用的有机物。

[0082] 由于调节了煤化工废水的 pH 值,使废水呈酸性,使加入到废水中的氧化剂能达到最佳的氧化效果。

[0083] 本发明中氧化剂在引发剂作用下产生具有强氧化能力的硫酸根自由基,将废水中部分难于被微生物利用的有机物(例如酚类、杂环化合物、胺类、苯系物、多环芳烃、长链烷烃、卤代物和酯类等)降解为易于被微生物利用的有机物(例如乙酸、丙酸等)。本发明中的引发剂通过氧化还原反应使氧化剂释放出硫酸根自由基,当引发剂为亚硫酸氢钠或亚硫酸氢钾时,引发剂自身也可释放出亚硫酸氢根自由基,但本发明主要是利用氧化剂释放的硫酸根自由基来进行氧化反应,本发明所用引发剂属于氧化还原引发剂。

[0084] 2-2) 将氧化池出水通入中和池,用压缩空气对废水进行搅拌,并采用计量泵向中和池中加入碱性溶液工业氢氧化钠溶液,使用 pH 计控制加入到中和池中的工业氢氧化钠溶液的用量,调节废水的 pH 至 8.0,混匀,废水在中和池中进行中和反应的时间为 0.5h。

[0085] 向废水中加入碱性溶液调节废水的 pH 值至 7-9,碱液将氧化分解后的废水中的酸进行中和反应,从而将废水 pH 调至适合微生物生长最佳生长代谢的范围(7~9),以利于废水后续的生物化学氧化。

[0086] 2-3) 用泵将中和池出水经管道加入到平流沉淀池中,采用计量泵向中和反应池出水管中加入质量百分比浓度为 0.02% 的聚丙烯酰胺(PAM,分子量 400×10^4)溶液,使废水中 PAM 的质量浓度为 3.0mg/L,采用压缩空气对沉淀池内的废水进行搅拌,沉淀池表面负荷为 0.6m³/h。

[0087] 由于中和池出水中存在一定量的悬浮物,为防止悬浮物堵塞后续曝气生物滤池,进行固液分离,固液分离去除废水中的悬浮物,保证后续曝气生物滤池正常运行。

[0088] 本发明中向废水中加入絮凝剂(PAM 等),强化沉淀效果,促进沉淀池中悬浮物的沉淀分离。

[0089] 3、生物氧化处理

[0090] 用泵将沉淀池出水自曝气生物滤池(BAF)的上部送入曝气生物滤池中,进行生物化学氧化,滤池内的填料为生物陶粒(北京淇方天生物滤料厂),粒径为 3~4mm,池内溶解氧维持在 4mg/L,水力停留时间为 6h。

[0091] 本发明利用微生物对废水化学氧化过程中产生的乙酸、丙酸等易生物降解有机物进行降解,从而降低废水的 COD。生物氧化处理利用微生物代谢将废水中有机污染物降解,降低废水处理成本。

[0092] 本发明实施例使用的曝气生物滤池是一种典型的固定床生物滤池,集生物化学氧化和截留吸附功能于一体,具有容积负荷高,水力停留时间短,剩余污泥少,出水水质好,基建投资省,能耗低的特点,为近年来研究较多的污水处理工艺。BAF 中沿水流方向存在污染物的浓度梯度,并且曝气生物滤池内的滤料比表面积大,易于被各种微生物附着而形成生物膜,硝化菌等增殖缓慢的细菌也能在其上富集,废水和微生物能够充分接触,从而提高处理效果。

[0093] 经上述工艺处理后的出水,采用《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中规定的方法进行检测,测定结果如表 2。

[0094] 实施例 2

[0095] 1、酸化处理

[0096] 将煤化工废水处理站处理后的二级生物化学氧化出水通入水质调节池,向废水中加入盐酸,采用搅拌机对废水进行搅拌、混合均匀,调节废水的 pH 值至 4.5,控制废水在水质调节池内的水力停留时间为 20min。

[0097] 2、化学氧化处理

[0098] 2-1) 用泵将调节池出水经两个串联的管道混合器送入平流式隔板氧化池,在第一个混合器前用计量泵加入氧化剂过硫酸钾溶液,在第二个混合器前用计量泵加入引发剂氯化亚铁溶液,使废水中过硫酸钾的质量浓度为 343mg/L (摩尔浓度为 1.27mmol/L),废水中过硫酸钾的质量浓度与原水中的 COD 的比值为 1.4:1;使废水中氯化亚铁的摩尔浓度为 0.42mmol/L,加入废水的氧化剂与引发剂的摩尔比为 3:1;废水在氧化池内的水力停留时间为 2h。

[0099] 2-2) 氧化池出水进入中和池,用压缩空气对废水进行搅拌,并采用计量泵向中和池中加入碱性溶液工业碳酸氢钠溶液,使用 pH 计控制加入到中和池中的工业碳酸氢钠溶液的用量,调节废水的 pH 至 7.0,混匀,废水在中和池中进行中和反应时间为 0.5h。

[0100] 2-3) 用计量泵向中和池出水管道中加入质量百分比浓度为 5% 的聚合氯化铝 (PAC) 溶液,混合均匀,使废水中 PAC 的质量浓度为 4.0mg/L;采用加压溶气法对中和池出水进行气浮处理,将废水水量的 10% 送入溶气罐进行加压溶气,溶气罐压力为 0.3MPa,剩余废水则直接送入气浮池,利用溶气水进入气浮池因减压释放的微气泡对废水中的悬浮物进行气浮分离,并用刮渣机除去浮渣,气浮池水力停留时间为 30min。

[0101] 本发明中送入溶气罐进行加压溶气的废水水量与废水总量之比除了为 10:100 之外,其他 5-30:100 的比例也适用于本发明。气浮处理过程中水力停留时间除了 30min 之外,其他时间 10-60min 也适用于本发明。

[0102] 3、生物氧化处理

[0103] 用泵将沉淀池出水自曝气生物滤池 (BAF) 的上部送入曝气生物滤池中,进行生物化学氧化,滤池内填火山岩滤料,粒径为 4~5mm,池内溶解氧维持在 3mg/L,水力停留时间为 8h。

[0104] 经上述工艺处理后的出水,采用《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 中规定的方法进行检测,测定结果如表 2。

[0105] 实施例 3

[0106] 1、酸化处理

[0107] 将煤化工废水处理站处理后的二级生物化学氧化出水通入水质调节池,向废水中加入硝酸,以压缩空气或搅拌机对废水进行搅拌、混合均匀,调节废水的 pH 值至 4.75,控制废水在水质调节池内的水力停留时间为 25min。

[0108] 2、化学氧化处理

[0109] 2-1) 用泵将调节池出水经两个串联的管道混合器送入回流式隔板氧化池,在第一个混合器前用计量泵加入氧化剂单过硫酸氢钾溶液,在第二个混合器前用计量泵加入引发剂亚硫酸钠溶液,使废水中单过硫酸氢钾的质量浓度为 375mg/L (摩尔浓度为 2.46mmol/L),废水中单过硫酸氢钾的质量浓度与原水的 COD 的比值为 1.5:1;使废水中亚硫酸钠的摩尔浓度为 0.82mmol/L,加入到废水中的氧化剂与引发剂的摩尔比为 3:1;氧化反应时间为

1.5h。

[0110] 2-2) 氧化池出水通入中和池中,用压缩空气对废水进行搅拌,并采用计量泵向中和池中加入碱性溶液工业碳酸钠溶液,使用 pH 计控制加入中和池中的工业碳酸钠溶液的用量,调节废水的 pH 至 8.0,混匀,废水在中和池中进行中和反应的时间为 0.5h。

[0111] 2-3) 用泵将中和池出水经管道加入到平流沉淀池中,采用计量泵向中和反应池出水管中加入质量百分比浓度为 5% 的聚合氯化铝铁(PAFC)溶液,使废水中 PAFC 的质量浓度为 5.0mg/L,采用压缩空气对沉淀池内的废水进行搅拌,沉淀池表面负荷为 1.0m/h。

[0112] 3、生物氧化处理

[0113] 用泵将沉淀池出水自曝气生物滤池的上部送入曝气生物滤池中,进行生物化学氧化,滤池内填陶粒,粒径为 3~4mm,池内溶解氧维持在 3.5mg/L,水力停留时间为 4h。

[0114] 经上述工艺处理后的出水,采用《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中规定的方法进行检测,测定结果如表 2。

[0115] 表 2 国内某煤化工废水处理出水水质检测结果

项目		COD (mg/L)	NH ₃ -N(mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	pH
实施 例 1	原水	240	25	20	7.5
	终水	80	10	15	8.0
实施 例 2	原水	245	28	22	8.0
	终水	82	11	15	7.0
实施 例 3	原水	250	30	20	7.0
	终水	85	12	15	8.0

[0117] 表 2 的检测结果表明,煤化工废水二级生化处理出水经本发明所述工艺处理后,COD 由原来的 240~250mg/L 降至 80~85mg/L, NH₃-N 由原来的 25~30mg/L 降至 10~12mg/L, BOD₅ 由原来的 20~22mg/L 降至 15mg/L, 出水 pH 为 7.0~8.0, 以上各项指标均符合《污水综合排放标准》(GB8978-1996)的一级排放标准。

[0118] 本发明为化学氧化和生化化学氧化的组合工艺,先利用化学氧化技术将煤化工废水二级生化处理出水中的难生物降解有机物高效地氧化分解为易生物降解的有机物,提高废水的可生化性,再利用生物化学氧化技术去除这些易生物降解的有机物,并进一步脱除氨氮,从而降低废水的 COD,实现煤化工废水的达标排放。

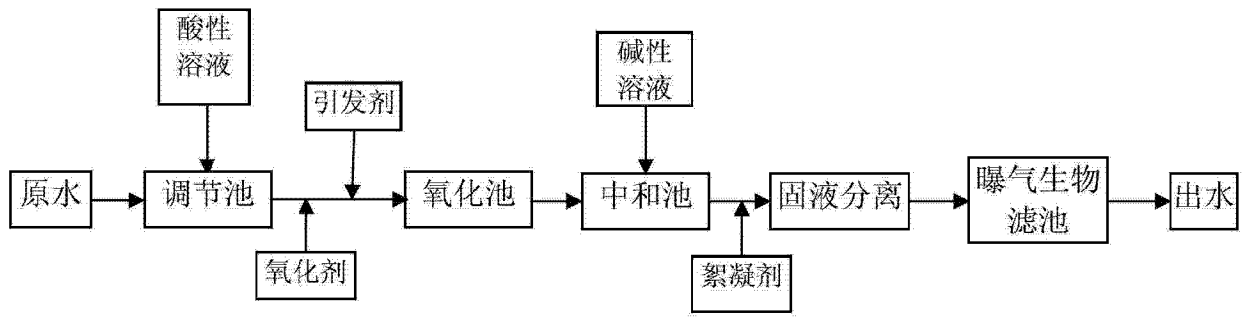


图 1