

附件：

研究开发项目研究报告

项目名称：煤炭行业生产端废水无害化处理方式研究
报告时间：2018年12月

北京桑德环境工程有限公司

目录

一、 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究目的、意义	1
1.3 国内外现状、水平和发展趋势分析	2
1.4 项目的研究内容和目标	6
1.4.1 项目研究内容	6
1.4.2 项目目标	6
二、 试验与试验设计	6
2.1 试验废水来源及水质分析	6
2.2 试验方案	7
三、 试验结果与分析	8
3.1 原水水质变化	8
3.2 不同水质来源的Fenton处理效果	9
3.3 改变Fenton反应pH值的实验结果	9
3.4 改变Fenton试剂投加量的影响	10
3.5 水质中所含的氯离子浓度影响情况	11
四、 生产性试验结果与分析	12
4.1 生产性试验概述	12
4.1.1 项目背景	12
4.1.2 项目工艺介绍	12
4.1.3 焦化废水处理工艺设计	14
4.2 试验系统运行效果分析	17
五、 结论与建议	18

一、绪论

1.1 研究背景

近几年来，由于工业生产的快速扩张，诸如酸雨、雾霾等恶劣的环境问题相继爆发，我国的生态环境面临着前所未有的打击，而在此之中，煤化工产业对环境造成的破坏更是尤为严重。近几年来，煤化工产业发展迅猛，对生态环境造成了巨大的破坏，其中对水资源造成的破坏更是重中之重，这就要求我们不得不重视煤化工生产的污水排放问题。同时由于国内的煤化工产地主要集中在西北地区，这一地区水资源相对匮乏，而由于煤化工造成的水资源污染，更是加剧了该地区的水资源短缺问题，因而对于现代煤化工生产过程中产生的污水进行合理的回收处理，实现废水的零排放对于缓解水资源短缺、保护环境、推进现代煤化工的可持续发展都是非常重要的。

煤化工行业主要由传统煤化工行业以及现代化煤化工行业两种形式构成。现代化煤化工行业主要是指以煤气化等为主要生产原理的企业，通过煤的气化来生产天然气等污染性较小的产物。传统煤化工则主要是通过煤的焦化来进行生产，总结来说，传统煤化工产业的发展在一定程度上产生的废水以及污染物要远远的高于现代化煤化工产业。而且当前大部分的煤化工产业发展都逐渐由传统煤化工行业转为现代化的煤化工行业，因为现代化煤化工行业不仅在生产效率上要高于传统煤化工产业生产，同时在废水的排放和回收再利用上也要远远高于传统煤化工产业。现阶段中国工业的发展决定了这两种煤化工行业在接下来的十年内共生共存。这给煤炭行业生产端废水无害化处理技术带来一定挑战，处理工艺需要考虑现代化煤化工污水水质特征，处理出水满足工业回用标准，也要兼容传统煤化工水处理工艺，以经济有效的改造工程助其追上日益严格的排放要求。

1.2 研究目的、意义

芬顿氧化技术是通过 Fe^{2+} 与 H_2O_2 之间发生反应产生 $\cdot\text{OH}$ 来降解水中的有机污染物。此高级氧化反应应用较为广泛，芬顿氧化法具有吸附性好，反应简单快速、可与杂质物质絮凝等特点，对芳烃类、酚类、芳胺类等难降解的有机废水效果较好。 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 体系氧化主要依靠链反应催化生成的羟基自由基，在当前污水处理中，已知应用最强的氧化剂是 $\text{OH}\cdot$ 。芬顿试剂反应产生的 $\text{OH}\cdot$ 自由基具有重要性质， $\text{OH}\cdot$ 自由基反应氧化性强， $\text{OH}\cdot$ 自由基反应选择性小， H_2O_2 分解成 $\text{OH}\cdot$ 自由基的反应极为迅速，可以氧化多数有机物。与传统污水处理方法相比， $\text{OH}\cdot$ 自由基能够氧化绝大多数有机物，并且可

以使整个链反应顺利进行，因此芬顿氧化法对去除传统煤化工废水中难以去除的难降解有机物具有明显的优势。此外芬顿试剂也是十分常见的试剂，因此更易操作从而良好的经济效益。芬顿氧化法具有独特优势， $\text{OH}\cdot$ 自由基同时还可以发生加成反应。反应机理复杂，羟基自由基与有机物反应生成游离基，并进一步氧化生成 CO_2 和 H_2O ，煤化工污水中的 COD 含量可以得到有效的降低。芬顿试剂一般在酸性条件下使用，所以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 以胶体形态存在，故具有较好的吸附与凝聚的能力，因而对去除水中部分悬浮物及杂质有良好的效果。结合国内外对煤化工废水深度处理的方法以及我国煤化工废水生化出水的特点，经过比较混凝沉淀法、芬顿氧化法等对煤化工废水的处理效果，芬顿氧化对于煤化工污水中 COD 有更为显著的作用和良好的去除效果。芬顿试剂在深度处理煤化工废水物的实际工程应用中有待于进一步的详细深入的研究反应机理，芬顿氧化对废水的处理仍需进一步实验。

本课题拟探索强化芬顿氧化技术在煤炭行业生产端废水无害化处理技术中的应用，在保证出水水质合格的前提下，对芬顿氧化技术的工艺参数进行优化，摸索出成套化设备的设计方法，为煤炭行业生产端废水无害化处理技术提供可行的解决方案，从而为芬顿氧化技术的工程化应用提供途径。

1.3 国内外现状、水平和发展趋势分析

煤的气化技术主要是指煤在高温环境之下，发生一定的化学反应，其内部化学性质发生变化，最终形成一氧化碳及氢气等物质，煤的气化技术在煤化工产业发展过程中是非常关键并且重要的。大部分的煤化工产业发展都离不开煤的气化。煤的气化技术分类根据不同的原理以及因素划分为不同的类型。[1]根据燃料的具体运动状态和形式可以将煤的气化分为流化床煤气化方式、气流床煤的气化方式；根据进料方式则可以分为水煤浆气化方式，粉煤气化方式；根据温度的不同分为高温气化和低温气化；根据气化压力分为高压气化、常压气化以及低压气化等。总之，不同形式的气化有不同的分类标准。

(1) 煤化工废水的来源以及特点简述

一般来说，煤化工废水分为多种不同的形式，按照常规分类方式可以将煤化工废水分为焦化废水、气化废水以及液化废水。焦化废水一般在传统煤化工生产过程中会产生，焦化废水一般都是由废物混合物以及水构成，在煤的焦化过程中，由杂质提炼之后所产生的废水等组成。煤的焦化废水其中含有的杂质和废弃物质含量和种类非常

复杂，一般来说含有的氨氮元素较高，对环境会产生巨大的影响和危害。[2]除此之外，也含有大量的含苯等多环有机物，这些有机物内部性质极其稳定，长时间留在土壤中也不会被微生物分解，在一定程度上大大增加了环境的危害，而且这些多环有机物在一定程度上被人体吸收之后会致癌。焦化废水在现代化的煤化工生产加工过程中所产生的量较低，相比于传统煤化工生产来说，其对环境所产生的影响不高，这也是为什么当前大多数的传统煤化工产业逐渐向现代化煤化工产业转型的原因。

其次，气化废水主要构成物质为清洗煤炭过程中所产生的废水、预处理之后留下的杂质废水以及最终的蒸馏废水等。气化废水相比于焦化废水来说，虽然对环境产生的影响没有焦化废水高，但是其内部也含有大量的有害化合物，如油类物质。煤的气化废水如果没有经过深度处理之后排放到环境当中会严重影响到微生物的分解作用，其内部所含有的有机物会限制微生物的分解效果，进而降低土壤的利用效率。最后为煤的液化所产生废弃物质称之为液化废水。液化废水中也含有大量的污染物质，并且其中所含有的化学物质化学稳定性较好，传统的生化处理方式对其起不到有效作用。总而言之，煤化工产业发展和生产过程中会产生大量的污染物质，这些污染物质在一定程度上严重影响了我国经济的可持续发展，并且对生态环境会产生巨大的危害。煤的焦化废水、气化废水以及液化废水这三部分物质如果没有经过深度处理而直接排放到环境当中，会对水源会产生严重污染，这部分被严重污染的水源一旦进入到牲畜或者人的体内，将会造成不可估量的损失，甚至危害人的生命。而且当前来看，我国水源并不是非常丰富，如果对煤化工产业发展不加以有效的调节和控制，探索有效的废水处理技术，那么将对我国生态环境产生极大的损害。[3]

（2）国内外煤化工废水的处理现状

煤化工生产过程中所产生的工业废水的杂质含量非常高，并且所含有的杂质成分化学性质相对较稳定，在处理和清除的过程中需要多阶段多步骤共同进行才能够有效清除。当前国内外在煤化工生产废水的处理上有物理化学工艺，微生物处理、深度处理工艺等多种方式

①物理化学工艺

物理化学工艺主要是指借助物理方式和化学方式的共同作用来去除工业废水中的杂质。当前在煤化工废水处理中混凝法有广泛的应用。对于煤化工的焦化废水、气化废水以及液化废水的混凝剂的选择有氯化铝、聚合硫酸铁等物质，除了加入相应的混凝剂之外，还应当加入辅助物质来提高混凝沉降的效率。具体的实验步骤为首先有关

工作人员提前测量煤化工生产过程中产生的废水水量，大体确定废水中所含有杂质的含量以及种类等，然后确定具体的混凝剂，确定混凝剂加入的含量，废水中加入一定的混凝剂反应之后，运用物理方式加快反应的效率，物理方式可以通过搅拌、离心等方式达到。在废水中加入大量的混凝剂并且进行物理方式加快反应速度之后，大量溶于水的物质会与混凝剂形成较大的絮状物，这些颗粒较大的絮状物会在水中分离，以不溶于水的物质出现，这些杂质通过过滤的方式就能够被去除。[4]混凝法的核心原理就是依靠混凝剂的凝絮作用，结合物理方式达到充分反应并去除的效果。混凝法在当前煤化工废水处理中有着比较广泛的应用，但是煤化工废水不能单纯依靠混凝法来进行杂质清除，很容易遗漏废水中不与混凝剂反应的物质。第二种物理化学工艺为吹脱法，吹脱法主要原理为借助空气的作用来达到清除杂质的效果。当废水中相关杂质的含量较高时，超过气液平衡状态，那么可以通过向废水中通入空气，使液体中的杂质借助空气的作用进行清除。在实际的煤化工工业废水处理中，采用混凝法要显著高于吹脱法，其主要的原因因为混凝法消除杂质的效率较高，并且杂质清除更加彻底。

②微生物处理方式

微生物处理方式在进行煤化工废水处理当中有着广泛的应用，并且有着良好的应用前景，微生物处理分为厌氧型处理方式及好氧型处理方式。大部分的微生物在进行废水杂质的处理过程中需要在无氧环境下进行，这也是为什么当前厌氧型水解酸化在废水处理中有着广泛的应用前景。微生物处理原理主要是借助微生物的作用，将废水中难以分解的杂质经过酶的作用分解成无害的物质，部分微生物能够将工业废水中的杂质分解为无害的物质；部分微生物则会将工业废水中杂质分解为易降解物质，后续再进行二次工艺深度处理。[5]在当前来看，煤化工的焦化废水中大量的难以降解物质通过厌氧水解酸化能够有效去除，而且通过厌氧水解酸化之后，杂质被去除的基础上，溶液的酸碱性达到平衡，废水中的其他物质为厌氧水解酸化菌种提供了一定的营养，提高了废水处理的效率。[6]

③深度处理工艺

第三种处理工艺为煤化工废水的深度处理方式，很多情况下大量的煤化工工业废水如焦化废水、气化废水等都无法经过简单的处理之后就达到排放标准，而需要进行深度处理，将其中大量的难以降解的物质以及对环境产生损害的物质进行进一步处理。深度处理方式包括氧化还原处理、吸附处理、离子交换处理等。氧化处理方式主要借助氧化剂氧化作用或还原剂的还原作用，对废水中一些难降解物质进行氧化或还原，

降低煤化工工业废水的污染性。[7]需要注意的是在进行氧化剂或还原剂的选择过程中需要防止二次污染现象出现，因为氧化还原反应会将氧化剂或还原剂中的离子进行置换，如果氧化剂或还原剂中离子含有一定的污染性，那么被置换之后进入到废水当中依然会对环境产生极大的损害，得不偿失。根据当前调查研究显示，采用臭氧作为煤化工工业废水的氧化剂能够起到非常好的效果，不仅能够将废水中的杂质清除，同时也降低了引入二次污染的概率。其次，活性炭吸附方式，活性炭具有良好的吸附作用，不仅能够将废水中的杂质有效的吸附，同时也会吸收废水中难以处理的气味，杂质去除的效率非常高。但是目前国内在煤化工废水中的处理技术应用并不多见，主要是由于当前活性炭的价格和成本较高，不利于企业的经济效益。另一方面大部分的企业忽视煤化工废水的深度处理作用，直接将工业废水排放到自然界当中，影响了生态环境。W最后一种方式为膜分离技术，膜分离技术的分离原理为通过在废水中加入半透明的分离膜，将废水中大颗粒杂质进行处理，未经过处理的煤化工工业废水在经过半透膜之后，直径比半透膜通透性大的杂质会留在半透膜上，然而离子直径或分子直径小于半透膜通透性的物质则会穿过半透膜，这些穿过半透膜的物质最终形成的溶液在一定程度上对环境产生的影响要远远低于未经处理的废水溶液。而且通过半透膜分离技术，煤化工焦化废水、气化废水和液化废水产生的杂质也能够很好的利用起来，为企业的废物利用奠定良好的基础，提升企业的经济效益。[8]

④我国煤化工废水回用技术探究

回用技术对于煤化工废水不仅能够有效的进行处理，而且还能够废物再利用，大大提高了企业的可持续发展，促进了资源的回收利用效果。经过优化工厂的回用技术之后，废水当中的有害物质被提取出来，能够应用于其他工业生产。

a. 石灰软化水技术

煤化工废水中硬度主要是根据碳酸盐离子的含量决定，溶液中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 会形成碳酸盐，进而提高溶液的硬度。通过石灰软化技术能够有效的降低溶液废水的硬度，提升溶液的软性，进而为后续的深度处理奠定良好的基础。将石灰乳加入到煤化工废水当中，其会与溶液中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 形成不溶于溶液的杂质，进而可以通过物理方式去除。[9]

b. 反渗透技术

反渗透技术能够有效的将煤化工废水当中所含有大量微生物、有害有机物以及难以降解的物质区分开来。主要利用的结构为低压复合膜，低压复合膜主要是通过多

层膜片相叠加的方式形成，当工业废水流经低压复合膜时，废水会在膜片表面横向运动，然后既可以人工施加一定的压力，也可以借助废水自身的压力作用，一段时间之后，能够穿过低压复合膜的物质会经过膜进入到下侧，而分子颗粒较大的杂质和有害物质则停留在膜表面。最终的结果为流出低压复合膜为淡水，而留在低压复合膜以上的为浓度盐水，这些浓盐水经过工业的回收和处理之后应用在其他物质的生产上，实现了煤化工废水的回用效果。[10]

1.4 项目的研究内容和目标

1.4.1 项目研究内容

本试验所用废水来自安徽铜陵城北污水处理厂中的焦化进水，该处理厂处理量8万吨/天，焦化废水3500吨/天。焦化废水可生化性差、色度高，需处理后方能和其他污水混合。因此，本课题的研究内容如下：

进行试验，分别考察以下几个方面：

- ①搭建芬顿试验装置，考察装置对安徽铜陵城北污水处理厂中焦化废水的降解效果，并确定反应的影响因素；
- ②对芬顿氧化技术运行参数进行优化，并提出最佳运行参数及运行控制方法；
- ③形成一套针对煤炭行业生产端废水无害化处理技术的芬顿氧化处理装置设计思路。

1.4.2 项目目标

本课题将达到如下目标：

- (1) 安徽铜陵城北污水处理厂出水COD满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)中的一级A标准，即 $COD < 50mg/L$ 。
- (2) 形成一套针对煤炭行业生产端废水无害化处理技术的芬顿处理装置设计书；
- (3) 运行成本较传统工艺降低近30%以上。

二、试验与试验设计

2.1 试验废水来源及水质分析

项目水源来自安徽铜陵城北污水处理厂的焦化废水进水。城北污水处理厂位于滨

江大道和经三路交叉口西南片，远期占地约210亩，根据《城北污水处理厂初步设计说明书》其远期污水处理服务范围是针对循环经济试验园72家企业进行工业废水处理。根据项目批复和建设计划近期（2010年）处理规模8万m³/d，远期（2020年）日处理规模16万m³/d。园区内有7家企业的工业废水多年以来一直由企业自行处理达到一定的标准经由二冶大沟排入长江，目前政府正对其排污管网进行改造，预计在2017年11月30日完成，改造完成以后，其工业废水即将纳入城北污水处理厂，其中包括铜陵泰富排放的焦化废水。项目前期取焦化废水做生化处理后，进出水水质如表1所示。

表 1 水处理工艺进出水水质情况 单位(mg/L)

序号	水样来源	COD	NH ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	TP	SS	pH	BOD
1	进水	244	4.31	0.033	0.03	0.423	298	7.67	68.1
2	出水	187	7.23	0.027	0.15	0.325	26.4	7.58	10.7

可以看出，除COD外，其他各项指标均满足污水综合排放标准。由于出水COD在180mg/L左右，达不到一级指标中要求的低于50mg/L。为达标排放，亟需进行深度处理以满足污水排放要求。需要对其单独进行高级氧化处理后，方能保证出水达标。

2.2 试验方案

本次试验废水设计进水水质COD_{Cr}=200mg/L，BOD₅=40mg/L，BOD/COD=0.20属于不可生化的污水。其中，总氮，总磷，氨氮等指标进水即符合排放标准，因此重点去除项目主要为SS和COD。

（1）去SS

要求出水SS浓度小于20mg/L，去除率为90%，要求的去除率很高。根据国内外现有资料，煤层气采出水去除悬浮物的方法大多采用物理方法或物化方法去除。混凝、沉淀、过滤是含悬浮物采出水净化过程中必不可少的单元过程，混凝、沉淀操作不仅可去除原水中95%以上的悬浮物和90%左右的细菌，还能保证未能沉淀的细小矾花在后续的过滤操作中能被滤料截留。这种处理方式，不仅流程简单，处理效果也较好。

（2）除COD

要求出水COD浓度小于50mg/L，去除率为66.7%，要求的去除率非常高。由于废水的生化性较差，无法采用常规生化方法处理，要达到COD66.7%的去除效果，需要进行高级氧化处理打断有机大分子间的C-C键，提高可生化效率，做到出水达标。

综上分析可知，既有混凝效果又能氧化有机污染物的芬顿工艺满足水质处理需求是煤化工废水合理有效的处理手段。本试验的主体工艺采用高效Fenton氧化+混凝沉淀。工艺段包括酸碱调节段、Fenton氧化段、中和及混凝沉淀段。试验步骤如下：

(1) 将废水pH调节至Fenton反应所需的最佳pH条件，保证Fenton反应的处理效果。

(2) 采用Fenton系统对废水进行深度氧化处理，该技术的主要原理是外加的H₂O₂氧化剂与Fe²⁺催化剂，即所谓的Fenton药剂，两者在适当的pH下会反应产生氢氧自由基(OH·)，而氢氧自由基的高氧化能力与废水中的有机物反应，可分解氧化有机物，进而降低废水中难以被混凝沉淀的COD。

(3) Fenton出水中含有大量的亚铁及铁离子，且废水为酸性，经加入液碱后调节废水pH至中性使废水pH达到排放标准，同时投加混凝剂及助凝剂PAC、PAM去除废水较高的悬浮物。

三、试验结果与分析

试验开始后，分配操作员一名，化验一名。其中操作员主要负责试验用化学药剂配制，电气操作，定期排泥等事项，实验室化验员负责每天检测来水水质及出水情况。

3.1 原水水质变化

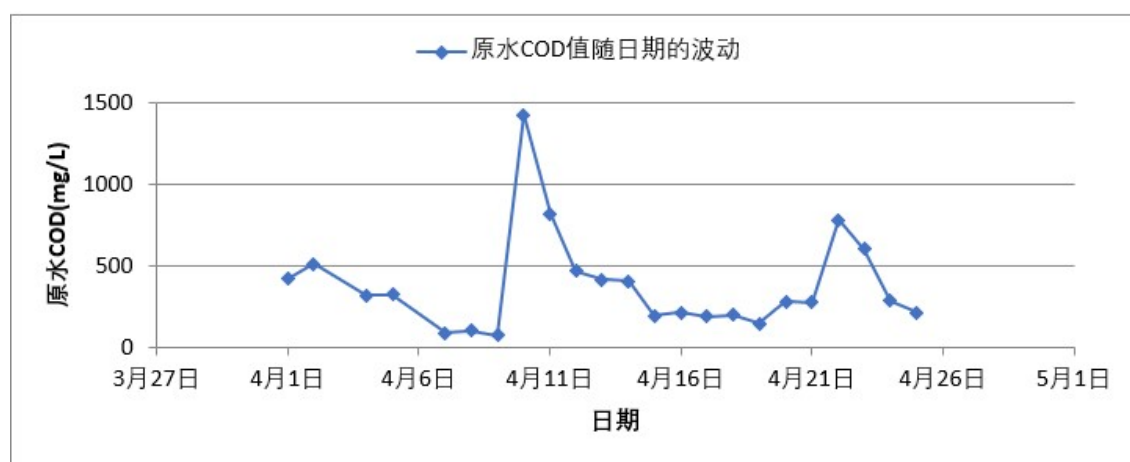


图 1 原水水质波动曲线

由图1可以看出，试验期间，取得的焦化进水水质波动非常大，4月10日下午排入的焦化废水从71mg/L飙升至1422.23mg/L。完全超出了实验装置的进水标准。在波动渐渐平息后，废水进入一段稳定时期，原水COD在150左右波动。但是仍仍有逐步涨高的

趋势，如图1所示，22日水质突然上升至779mg/L。远超普通水质。

经现场观察，焦化厂废水因生产工艺不同可分为三类，包括黑色、白色和无色透明。其中白色及无色透明类离子浓度高，黑色废水中含有大量煤泥，以悬浮物为主要去除目标。

3.2 不同水质来源的Fenton处理效果

因废水水质波动问题，我们选取从拉水车的水单独处理，逐个排查每种水质的降解难易程度。具体实验结果如下：

表 2 不同水质的Fenton+混凝后的出水结果

编号	性状	双氧水ml	硫酸亚铁g	PAMml	原水COD	出水COD	混凝COD
1	黑水	0.2	0.075	1	135.15	155.14	99.16
2	黑水	0.2	0.112	1	134.52	144.34	75.21
3	白水	0.2	0.112	1	97.96	63.17	6
4	白水	0.3	0.168	1	95.12	65.97	12
5	透明	0.2	0.112	1	105.96	119.15	NA
6	透明	0.3	0.112	1	101.5	175.13	NA

以上实验结果证实，白色水质，经Fenton处理后，COD反而增加，经混凝后基本达标。黑色水质Fenton处理后同样上涨，混凝后COD降至100以下；透明水质因悬浮物含量极少，也出现上涨情况。其中混凝投加剂量为黑水(PAC100mg/L,PAM1mg/L)，白水(PAC50mg/L，PAM1mg/L)。混凝后各种出水色度基本一致，透明澄清。

3.3 改变Fenton反应pH值的实验结果

后期改变Fenton反应的控制条件，发现反应pH对Fenton反应有较大影响，具体操作条件及实验结果如下：以黑色废水作为研究对象，芬顿试剂用量以各试剂与废水COD比值进行计算，如 $\rho \text{H}_2\text{O}_2$ ： ρCOD =1、2、3、4等计算。亚铁以 ρFe^{2+} ： ρCOD =0.2等。计COD=200mg/L。反应时间1h。

表 3 pH值对Fenton反应的出水效果的影响

编号	pH值	双氧水ml	fenton出水COD
1	7	0.4	226.8
2	7	0.3	158.8
3	7	0.2	162.8
4	3	0.3	236.8
5	5	0.3	173.2

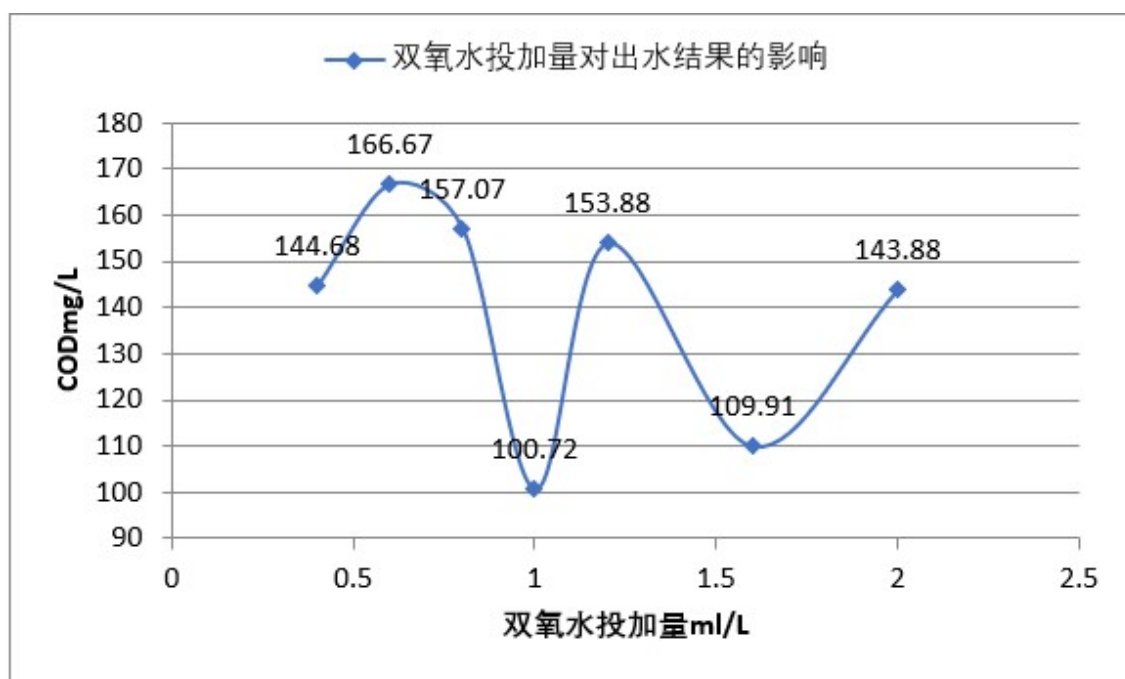


图 2 双氧水投加量的影响

反应中1、2、3组反应前不调pH，pH为7.5 8。第4组调pH至3，第5组调pH至4.7。反应后调PH至7。其中前三组仅加入2 4滴液碱。此处考察PH的影响，见2/4/5三组；以及双氧水投加量的影响，见1/2/3组。因此，最佳条件是双氧水投加量为0.3ml，PH为7时较好，即不需投加酸改变废水pH值，直接反应即可。

3.4 改变Fenton试剂投加量的影响

经上述实验后验证，Fenton反应前不需调节废水pH值，对该水质有一定处理效果，反应以白水为研究对象，硫酸亚铁控制在150mg/L，PAM 2mg/L，反应时间2h，继续调整Fenton试剂的投加量，具体实验结果及操作条件如下表：

表 4 改变Fenton试剂投加量对出水结果的影响

编号	双氧水ml	碱用量ml	原水COD	fenton出水COD
1	0.2	0.6	137.09	144.68
2	0.3	0.45	137.09	166.67
3	0.4	0.4	137.09	157.07
4	0.5	0.3	137.09	100.72
5	0.6	0.4	170.66	153.88
6	0.8	0.4	170.66	109.91
7	1	0.3	170.66	143.88

在硫酸亚铁投加量一定的条件下，逐渐增加双氧水的投加量，出水COD值逐渐降低，继续提高加药量对出水结果无正面影响。本实验中，前后两组实验所用水质相同，但检测原水值有差异，此时有两个峰值点即1ml/L和1.6ml/L，为确保出水效果稳定，因此确定该类废水中双氧水投加量为1.6ml/L。

3.5 水质中所含的氯离子浓度影响情况

由上述结果可见，在不调节酸碱度的情况下，反涨现象有所下降，但仍与常规芬顿法处理后，废水中COD大幅下降有差别。因出水结果一直处于异常的不降反升的态势，我们随机检测了几组进水水样及5月20日当天试验装置的进出水水质情况。几乎所有水质中氯离子浓度全部超过一千，因而出水检测结果波动非常大。水质化验前，化验方法按照常规化验，未进行特别处理，因此所测COD值包含了氯离子被氧化所产生的COD值。

经实际检测，原水中COD居高不下的原因是因为检测过程中未考虑氯离子对检测结果的影响。因此类废水属高盐低COD废水（氯离子高于1000，COD低于50）可采用低浓度测定法，消除氯离子的影响。正常检测后出水结果如下表所示：

表 5 试验设备正常出水数据

双氧水(ml)	硫酸亚铁(g)	氯离子(mg/L)	PAM(mg/L)	COD出水(mg/L)
0.8	0.1	2586.43	2	24.78

由此说明，试验出水水质满足当地排放标准。在不加酸碱的情况下，投加Fenton试剂，可以对水中所含的重金属以及还原性物质如硫化物等进行沉淀，当水中有机性COD升高的情况下，再进行调节废水pH值进行反应。

四、生产性试验结果与分析

4.1 生产性试验概述

4.1.1 项目背景

安徽铜陵城北污水处理厂位于滨江大道和经三路交叉口西南片，远期占地约210亩，根据《城北污水处理厂初步设计说明书》其远期污水处理服务范围是针对循环经济试验园72家企业进行工业废水处理。根据项目批复和建设计划近期（2010年）处理规模8万m³/d，远期（2020年）日处理规模16万m³/d。近期工程分两个阶段实施，第一阶段实施4万m³/d，第二阶段实施4万m³/d规模。第一阶段实际竣工时间为2015年9月，目前厂区实际进水量约为15000m³/d，还未开始第二阶段建设实施。

园区内有7家企业的工业废水多年以来一直由企业自行处理达到一定的标准经由二冶大沟排入长江，目前政府正对其排污管网进行改造，预计在2017年11月30日完成，改造完成以后，其工业废水即将纳入城北污水处理厂。此部分废水非城北污水处理厂一期一阶段工程设计的设计范围，为确保改造后污水厂出水达标排放，需要对该厂进行设计改造。其中包括的铜陵泰富排放的焦化废水生化性差、盐度、色度高，需要重点关注。

其二，根据《“十三五”重点流域水环境综合治理建设规划》要求，园区内工业企业排水必须经过园区内集中污水厂处理后才能排入环境水体，不允许自行处理直接排放，同时，城北污水厂原设计出水水质执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB18918-2002）中的一级B标准已经不能满足国家现行标准要求，需要提高至一级A标准。

铜陵城北污水处理厂近期处理规模8万m³/d，远期处理规模16万m³/d。近期工程分两个阶段实施，第一阶段实施4万m³/d，第二阶段实施4万m³/d规模，已建成近期一阶段处理规模4万m³/d。

提标改造工程在已建成的近期一阶段工程基础上实施，建设规模为4万m³/d。

4.1.2 项目工艺介绍

改造后项目工艺流程如下图所示：

4.1.3 焦化废水处理工艺设计

A. 焦化进水监测站（1）构筑物功能

在线检测焦化废水进水水质，设计规模3500m³/d。主要检测指标：pH、CODCr、氨氮、硫化物。

结构形式：构筑物为半地下钢砼结构，建筑物为框架结构。

（2）建（构）筑物

焦化进水监测站：6×4.5m；1座；

焦化缓冲池：6×4.5×4.5m；1座。

（3）配套主要设备

1) pH在线监测仪

数量:1套;

参数:测量范围0~14; 精度0.1;

2) COD在线监测仪

数量:1套;

3) 氨氮在线监测仪

数量:1套;

4) 硫化物在线监测仪

数量:1套;

5) 电磁流量计

数量:1台;

参数:DN250, PN1.0.

6) 对夹式电动蝶阀

数量:2台;

参数:DN250, PN1.0。

7) 轴流风机

数量：1台；

参数：Q=1224m³/h， $\alpha=15^\circ$ ，P=155KPa，N=0.12kW。

8) 提升泵

数量：2台，离心泵，1用1备；

参数：Q=146.0m³/h，H=17.0m，N=15.0kw。

9) 电动葫芦：配套滑触线、配套开关等；

数量：1台；

参数：CD1型，T=1t，H=9m，N=1.7KW，轨道长6m。

B. 高效催化氧化系统（1）构筑物功能：

在催化剂作用下，利用铁盐、双氧水等强氧化剂氧化降解水中难降解有机物，使出水COD达到排放标准，并通过絮凝沉淀去除水中大部分SS、TP等污染物。

设计规模3500m³/d，仅处理铜陵泰富（焦化厂）排水，出水进入氧化沟，进一步去除废水中的氨氮和总氮处理。

（2）结构形式：构筑物为半地下钢砼结构，建筑物为框架结构；

（3）设计参数：

设计规模：Q=3500m³/d；

氧化接触时间：HRT=0.5hr

（4）建（构）筑物：

氧化絮凝池：7.0×6.0×4.5m；1座；

氧化沉淀池：D16×3.5m；1座；

鼓风机房：6.0×4.0m；1座。

（5）配套设备

1) 高效催化氧化反应器

数量：1套；

参数：2205双相不锈钢材质。

2) 专用曝气管

数量：1套；

参数：ABS材质。

3) 罗茨风机

数量：2台，1用1备；

参数：Q=11.2m³/min，H=49.0kpa，N=15.0kw。

4) 电动葫芦

数量：1套；

参数：T=2t，H=6m，N=3.4kW，导轨长6m。

5) 单周边式刮泥机

数量：1套；

参数：D=16m，N=1.1kw。

6) 无堵塞排泥泵

数量：2台，1用1备；

参数：Q=30m³/h，H=20m，N=5.5kw。

C. 加药间（1）构筑物功能

布置加药设备，为高效絮凝沉淀池和高效催化氧化提供药液。

（2）结构形式：构筑物为钢砼结构，建筑物为框架结构；

（3）建（构）筑物：

加药间：30×16m；1座；

溶药池：2.5×2.5×4.0m;2座；加药间内；

储药池：2.5×2.5×4.0m;2座;加药间内。

（4）配套设备

1) 特殊混凝剂溶药罐

数量:3套，2用1备；

参数:V=3.0m， ϕ 1600X2080mm，N=1.1kW。

2) 特殊混凝剂加药计量泵

数量：3套，2用1备；

参数：Q=500L/h，5bar，N=0.25kW。

3) 絮凝剂制备系统PAM-

数量：1套；

参数：N=0.75kW，投加能力1000L/h，配置浓度0.1%。

4) PAM-加药螺杆泵

数量：2台，1用1备，变频调速；

参数：Q=1000L/h，P=0.3MPa，N=1.1kW。

5) PAM加药螺杆泵

数量：2台，1用1备；

参数：Q=2.0m³/h，H=20m，1.1kW。

6) 硫酸亚铁加药系统

数量：1套；

参数：含药液提升泵、加药泵、搅拌器、超声液位计等。

7) 双氧水加药系统

数量：1套；

参数：含药液提升泵、加药泵、搅拌器、超声液位计等。

8) 液碱加药系统

数量：1套；

参数：含储药罐、加药泵、卸料泵、超声液位计等。

9) 双氧水自动配药系统

数量：1套；

参数：含储药罐、加药泵、卸料泵、磁翻板液位计等。

10) 硫酸自动配药系统

数量：1套；

参数：含储药罐、加药泵、卸料泵、磁翻板液位计等。

11) 电动葫芦：配套滑触线、配套开关等；

数量：1台；

参数：T=1t，H=9m，N=1.7kW，导轨长40m。

4.2 试验系统运行效果分析

对建成后的高级催化氧化单元进行进水验证，持续跟踪试验8天。得到的检测结果及操作条件如下：

表 6 生产性试验检测数据

日	硫酸亚铁(g/L)	双氧水(g/L)	反应时间min	原水COD(mg/L)	出水COD(mg/L)
1	1.635	0.8	120	81.5	263
2	1.09	0.8	120	90.2	291
3	1.635	2.67	120	54.5	73.5
4	1.09	2.67	120	36.5	68
5	0.65	1.067	120	37.1	91.5
6	0.43	1.067	120	60.6	109
7	0.818	2.67	120	35.7	87.5
8	0.654	2.67	120	54.6	77.8

现场得到的结果和前期试验结果类似，焦化废水COD经过高级催化氧化单元可以处理至100mg/L以下，与其他工业水混合生化处理后出水满足当地达标排放标准。因工艺方案与运行参数及设备细节方面的改进，运行成本的吨水处理费用为12元，比按Fenton设计要求理论计算出的22元要降低50%以上。这主要因为实施中针对废水进水SS较高的情况，优化了混凝剂的最佳投加量，改变搅拌桨的外形与安装角度设计，强化了反应液的湍动与混合效果，确保出水悬浮物含量较低；另一方面，进一步优化了Fenton氧化的工艺参数，调整了氧化剂的投加比例、投加剂量及反应前后溶液的pH，同时从机械设计角度对反应设备进行了优化，减少设备死角，增强催化剂、氧化剂与水中有机污染物的接触与反应，使催化剂、氧化剂的使用效率得到较大提高，从而大幅减少了化学药剂的投加量(处理一吨水，双氧水投加量由13L降低至6L，硫酸亚铁投加量由5.45kg降低至2.45kg)，整体运行费用降至12元。

五、结论与建议

经过生产性实验，总结有以下几点：

1) 铜陵福泰焦化废水水质水量波动大：焦化废水水质随日时变化有很大区别，导致废水的COD有部分偏高现象，而另有部分时间段，COD基本达到出水标准，仅SS一项不达标。此外，不同时间段SS含量区别很大，经现场统计，水质可分为黑色浑浊水、白色浑浊水，无色透明水质，尤其以黑色水质的影响最大，该类废水对工艺段的运行主要影响在需随时跟进调节混凝段加药量。

2) 反应pH值对Fenton反应的影响较大：经对比不同pH条件下，Fenton工艺处理白色透明水质，酸度越低，处理效果越差，因此后续实验中采取不加酸碱的条件下投加Fenton试剂，降低了运行费用及操作难度和危险性。运行费用中的药剂费也由设计之初因设备设计为常规Fenton工艺，因此当来水水质波动较大时，采用正常的Fenton处理工艺可达到一定的处理效果。

3) 浮泥问题源于水质中TDS极高，不同于常规的市政废水或工业废水，由于TDS过高导致废水密度大，因而混凝沉淀处理效果差，需降低沉淀池表面负荷，延长沉淀池的停留时间，后续解决办法只能是减小进水量；

4) 在调试过程中Fenton处理后COD不降反升，出现该问题的主要原因未发现氯离子浓度过高的问题，影响了检测结果的准确性，问题经发现后，采用高氯法检测原水COD,检测值已经低于出水标准，因此，仅需调整Fenton工艺方式，除去废水中高浓

度的硫化物，防止废水长期储存导致的发臭问题。改变Fenton工艺的运行条件后，不加酸碱的条件下，直接投加硫酸亚铁，可将废水中的硫化物转化为硫化亚铁，经双氧水进一步氧化后变为沉淀絮体，经沉淀与水分离，去除了水中的硫化物及少部分的还原性物质。

5) 工艺设计方面存在的问题为：混凝池采用二级絮凝，絮凝效果低于三级絮凝；沉淀池的设计以普通水质考虑，未考虑高盐废水密度大，絮体难以沉降，易造成浮泥的问题；Fenton加药系统考虑设计两级加药，减少钢结构件的支出；Fenton中和池后接提升泵，也直接影响了后续沉淀性较差的问题。需在以后的设计中进行改进。

6) Fenton加药池设为两级加药，一级为硫酸和硫酸亚铁，二级为双氧水；中和混凝池改为三级中和，一级为液碱，二级液碱，三级为PAM；去掉提升改为自流，提升泵应改为管道泵加在Fenton反应器出水管道上。

参考文献

- [1] 黄慧君. 煤化工水处理新技术、新工艺介绍[J]. 煤炭加工与综合利用, 2016(10):8-12.
- [2] 鲁明, 陈爱春, 姚桂莹. 煤化工废水生物综合处理试验研究[J]. 天津化工, 2016, 30(3):45-47.
- [3] 荣俊锋, 陈明功, 曹晶晶, 等. 高浓度煤化工有机废水净化研究进展[J]. 广州化工, 2015(4):14-16.
- [4] 王春旭, 刘睿, 安路阳, 等. 煤化工废水生化处理技术进展[J]. 燃料与化工, 2016, 47(4):4-7.
- [5] 姚硕, 刘杰, 孔祥西, 等. 煤化工废水处理工艺技术的研究及应用进展[J]. 工业水处理, 2016, 36(3):16-21.
- [6] 于海, 孙继涛, 唐峰. 新型煤化工废水处理技术研究进展[J]. 工业用水与废水, 2014, 45(3):1-5.
- [7] 张冬, 陈晓峰. 煤化工废水的处理技术及应用[J]. 当代化工, 2016, 45(1):70-72.
- [8] 曾思源. 煤化工废水的传统处理技术及新型联合技术的运用[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2016, 0(12):112.
- [9] 张志伟. 臭氧氧化深度处理煤化工废水的应用研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2013.
- [10] 庄海峰, 韩洪军, 单胜道, 等. 缺氧/好氧移动床生物膜反应器短程脱氮工艺深度处理煤化工废水性能[J]. 化工学报, 2016, 67(09):3919-3926.