

某焦化企业污水处理厂物化污泥危险特性鉴别实例分析及研究

贾彦来, 王京敏

山东省产品质量检验研究院, 山东 济南

收稿日期: 2024年2月2日; 录用日期: 2024年3月10日; 发布日期: 2024年6月13日

摘 要

以某焦化企业工业污水处理厂为例, 通过对焦化废水涉及的生产工艺、原辅材料、废水量、污泥产生情况的分析, 对板框压滤机产生的物化污泥可能具有的危险特性进行了筛选, 确定了物化污泥危险特性鉴别的检测项目和样品数量, 根据检测结果对物化污泥的危险特性进行判定, 分析焦化行业废水零排放及资源化前景, 提出陶粒窑协同处置物化资源化利用建议, 为同类型污水处理厂污泥危险特性鉴别工作提供参考。

关键词

焦化企业, 零排放, 物化污泥, 陶粒窑协同处置, 危险特性鉴别

Case Analysis and Research on Identification of Hazardous Characteristics of the Physical-Chemical Sludge in a Coking Enterprise Sewage Treatment Plant

Yanlai Jia, Jingmin Wang

Shandong Institute for Product Quality Inspection, Jinan Shandong

Received: Feb. 2nd, 2024; accepted: Mar. 10th, 2024; published: Jun. 13th, 2024

Abstract

Taking an industrial sewage treatment plant of a coking enterprise as an example, through the analysis of the production process, raw and auxiliary materials, wastewater volume and sludge

文章引用: 贾彦来, 王京敏. 某焦化企业污水处理厂物化污泥危险特性鉴别实例分析及研究[J]. 环境保护前沿, 2024, 14(3): 401-406. DOI: 10.12677/aep.2024.143055

production involved in the coking wastewater, the possible dangerous characteristics of the physical-chemical sludge produced by the plate and frame filter press are screened, and the detection items and the number of samples for the identification of the hazardous characteristics of the physical-chemical sludge are determined. According to the test results, the hazardous characteristics of the physical-chemical sludge are determined. This paper analyzes the zero discharge and resource utilization prospect of coking wastewater, and then the suggestion on the resource utilization of the physical-chemical sludge in the co-processing of Ceramsite Kiln is put forward, which provides a reference for the identification of hazardous characteristics of sludge in the same sewage treatment plant.

Keywords

Coking Enterprise, Zero Discharge, Physical-Chemical Sludge, Co-Process in Ceramsite Kiln, Identification of Hazardous Characteristics

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

焦化企业生产会产生大量的废气、废水和固废,是重污染行业,也是我国重点管控行业,随着市场竞争的日益激烈和环保观念深入人心,改变传统生产模式,达到清洁生产、实现循环经济,是焦化行业发展趋势[1] [2] [3]。某焦化企业,采用干法熄焦,相比湿法熄焦,能够实现余热的回收利用,同时引起企业废水产生量的增加,为实现生产废水零排放,企业新建设零排放系统,处置企业污水处理产生的浓水,产生的清水回用于生产,并产生硫酸钠等产品,实现了资源的循环利用,同时产生物化污泥,为实现物化污泥精细化管理,须明确物化污泥危险特性,为物化污泥的管理及科学合理处置提供参考。

2. 生产工艺

物化污泥的产生涉及焦化生产工艺及污水站处理工艺,现简介如下:

焦化生产工艺简介:焦化生产工艺主要为备煤、炼焦及煤气净化,现简介如下。

1) 备煤:将原煤经过选配、混合及破碎后,制备成质量均匀、粒度适中、能够满足炼焦要求的煤。

2) 焦化:将备煤系统的煤通过装煤车运到焦炉之中,原煤在高温条件下干馏成焦炭,再进行熄焦,熄焦后的焦炭经过粉碎、筛分后,通过带式输送带送至焦场,干馏过程产生的焦炉废气经收集后,进入回收车间,进行回收利用。

3) 煤气净化:主要是对炼焦过程中产生的荒煤气,进行净化,主要包括冷凝鼓风、脱硫、硫铵工艺、终冷洗苯、脱萘、蒸氨工段等。焦炉气体经回收及煤气净化,使原煤在炼焦过程中产生的焦炉煤气和化工原料焦油、氨等经过冷凝、分离、洗涤和冷却后分离、加工成化工产品焦油、氨、甲醇、苯、硫酸铵等,产生的废水主要为蒸氨废水。

污水站处理工艺简介:企业目前建设有2座污水站,生产废水污水站及零排放系统。生产废水污水站主要由生化系统+中水回用系统组成,企业生产废水如蒸氨废水等经生产废水污水站生化系统处理,生化系统处理工艺主要为预处理+A/O生化处理+生化流化床后处理等,生产废水经生化系统达标处理后进入中水回用系统,中水回用系统为反渗透装置,中水回用系统产生的清水回用,浓水进入零排放系统。

零排放系统工艺主要包括除硬设施+分盐设施+多效蒸发设施,浓水首先经零排放系统除硬设施,

通过添加工业碳酸钠等药剂去除浓水中的钙、镁等离子,产生的污泥经板框压滤机压滤后产生物化污泥,废水进入零排放后续分盐设施等工序,因后续工序与物化污泥产生不相关,不再赘述。

物化污泥工艺控制主要因素为废水处理环节,生产废水污水站生化系统排水须满足炼焦化学工业污染物排放标准,如氰化物低于 0.20 mg/L、多环芳烃低于 0.05 mg/L、苯低于 0.10 mg/L、苯并[a]芘低于 0.03 µg/L、石油类低于 5.0 mg/L、化学需要量低于 150 mg/L 等。零排放系统对工艺温度、压力、酸碱度、硬度等参数进行管控,企业对这些指标因素进行跟踪监测,使各个工艺稳定运行及进入板框压滤机污泥质量稳定,确保持续物化污泥稳定产生。

3. 物化污泥固废属性判定及危险废物属性初筛

物化污泥的固废属性判定:根据《固体废物鉴别标准通则》(GB 34330-2017)中“4 依据产生来源的固体废物鉴别”规定,物化污泥属于“4.3 e)水净化和废水处理产生的污泥及其他废弃物”,因此可以判定物化污泥属于固体废物。

根据《国民经济行业分类》(GB/T 4754-2017)中的行业代码,零排放系统涉及废水为生化系统达标排水经反渗透处理产生的浓水,物化污泥不属于 HW11 252-010-11 所列污泥范畴,物化污泥并未在《国家危险废物名录(2021 版)》名录中,结合《国家危险废物名录(2021 版)》第六条,对不明确是否具有危险特性的固体废物,应当按照国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法予以认定,物化污泥需进行危险特性鉴别。

4. 物化污泥危险特性初步判别

物化污泥危险特性初步判别基于危险特性理论分析及辅助检测分析。

4.1. 危险特性理论分析

与物化污泥产生相关物料主要为焦化生产涉及原辅材料及污水站处理废水所使用的药剂,焦化生产所使用的原辅材料主要为煤、焦油洗油、硫酸、氢氧化钠等,污水站药剂主要为盐酸、氢氧化钠,亚硫酸氢钠、工业碳酸钠、磷酸二氢钠, PAM、PAC、柠檬酸等,现分析如下:

1) 煤:蒸氨废水有机及金属主要来源于煤及其焦化过程,经资料查阅[4] [5] [6],煤含有硫化物、苯类、多环芳烃、氰化物、酚类、苯胺类、铅、汞、砷等重金属,可能带入的有害物质中涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的因子硫化物、苯类、多环芳烃、氰化物、酚类、苯胺类、铅、汞、砷等重金属。

2) 焦油洗油:焦油洗油来源于煤焦化,成分与煤类似,不再赘述。

3) 硫酸:根据产品标准 GB/T534-2014,硫酸呈强酸性,含有汞、砷、铅等重金属,涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的检测因子有腐蚀性 pH、汞、砷、铅等重金属。

4) 氢氧化钠:根据产品标准 GB/T209-2018,氢氧化钠呈强碱性,涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的检测因子有腐蚀性 pH。

5) 盐酸:根据产品标准 GB/T320-2006,盐酸呈强酸性,含有砷等重金属,涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的检测因子腐蚀性 pH、重金属砷。

6) 亚硫酸氢钠:根据亚硫酸氢钠产品标准 HG/T3814-2006,亚硫酸钠呈弱酸性,含有重金属铅、砷,涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的检测因子有腐蚀性 pH、砷、铅。

7) 工业碳酸钠:根据工业碳酸钠产品标准 GB10.1-2004,碳酸钠呈碱性,涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的检测因子有腐蚀性 pH。

8) 磷酸二氢钠:根据磷酸二氢钠产品标准 HG/T2767-2009,磷酸二氢钠呈弱酸性,含有氟化物、重

金属砷, 涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的检测因子有腐蚀性 pH、氟化物、砷。

9) 柠檬酸: 根据柠檬酸产品标准 GB1886.235-2016, 柠檬酸呈酸性, 含有重金属铅、砷, 涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的检测因子有腐蚀性 pH、铅、砷。

10) PAC: 根据聚合氯化铝产品标准《水处理剂聚氯化铝》(GB 15892-2003), 聚合氯化铝可能含有氧化铝、砷、铅、镉、汞、六价铬, 涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质有砷、铅、镉、汞、六价铬等。

11) PAM: 根据 PAM 产品标准(GB/T 17514-2017), 丙烯酰胺单体含量 $\leq 0.05\%$, 通过理论分析计算, 结合企业添加量、污泥产生量, 按最不利条件折算, 物化污泥中的丙烯酰胺含量远低于标准限值要求, 丙烯酰胺可不作为毒性物质含量鉴别定量分析项目。

生产工艺分析中, 焦化生产过程中, 相比原辅材料分析, 主副反应新增涉及附录物质甲醇、正丁醇、异丁醇。因废水中含有汞重金属, 污水处理中生化反应, 可能产生涉及附录物质烷基汞。结合有关焦化废水文献[7] [8] [9] [10] [11], 物化污泥可能含有的污染因子主要有腐蚀性 pH、急性毒性; 浸出毒性如无机氟化物、氰化物、烷基汞、铜、砷、铅、汞、锌、镍、苯并[a]芘、苯酚、多氯联苯、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、氯苯等; 反应性硫化氢、氰化氢; 毒性物质含量如氟化物、氰化物、Cd、Hg、Pb、As、石油溶剂、甲酚、氯酚, 2-氯苯酚、苯、苯并[a]芘等。

4.2. 危险特性初步判别

为了对理论分析进行佐证和补充, 采集物化污泥初筛样品并开展检测, 结合理论分析与初筛样品检测结果对物化污泥的危险特性进行初步判别。

物化污泥危险特性初步判断主要是基于物化污泥可能具有的危险特性, 在理论分析及初筛数据的基础上, 排除和考察物化污泥的危险特性, 排除危险特性较小的指标, 并确定危险特性鉴别重点关注指标, 使鉴别具有经济性、合理性。危险特性初步判别的标准为危险废物鉴别标准腐蚀性 GB 5085.1-2007、急性毒性 GB 5085.2-2007、浸出毒性 GB 5085.3-2007、易燃性 GB 5085.4-2007、反应性 GB 5085.5-2007、毒性物质含量 GB 5085.6-2007、危险废物鉴别标准通则 GB 5085.7-2019, 检测方法选择基于标准推荐方法或国家环境保护标准, 初筛样品须是工艺稳定产生的样品。

1) 易燃性初步鉴别

物化污泥含水率为 60%左右, 主要成分为钙盐, 在标准温度和压力下(25℃, 101.3 kPa)下性质稳定, 不可能因摩擦或自发性燃烧而起火, 也不能点燃, 物化污泥不具有易燃性。

2) 反应性初步鉴别

物化污泥产生过程中已经与水充分接触, 主要成分为钙盐, 不属于废弃氧化剂或者有机过氧化物, 可排除爆炸特性及与水反应性。根据物料分析, 物化污泥可能含有硫离子, 氰离子, 按最不利原则, 经计算遇酸反应性硫化氢、氰化氢含量远低于标准限值, 同时结合检测, 物化污泥遇酸反应性硫化氢和氰化氢均未检出, 虽然物化污泥含有硫化物和氰化物, 但理论计算和实测检测结果表明, 物化污泥遇酸反应产生硫化氢和氰化氢很小, 具有遇酸反应性危险特性很低。

综上分析, 物化污泥不具有反应性的危险特性。

3) 腐蚀性初步鉴别

物化污泥理论上呈碱性, 对初筛样品进行了 pH 检测, pH 检测结果在 10.66~11.17 之间, 不超标, 腐蚀性 pH 为物化污泥的特征指标, 需进一步分析。

4) 浸出毒性初步鉴别

对物化污泥可能涉及浸出毒性无机氟化物、氰化物、烷基汞、铜、砷、铅、苯并[a]芘、苯酚、苯、

甲苯、氯苯等 27 个检测指标进行了浸出毒性定量检测及 GC-MS、ICP-MS 定性及半定量扫描。定量检测结果表明, 氰化物最大值为 6.11 mg/L, 无机氟化物最大值为 0.45 mg/L, 铜最大值为 0.01 mg/L, 钡最大值为 0.08 mg/L, 砷最大值为 7.5×10^{-4} mg/L, 其他检出指标均未检出, 根据实测结果、理论分析及超标概率分析, 27 个定量检测项目, 选取无机氟化物、氰化物、铜、砷、铅、苯并[a]芘、苯酚、多氯联苯、苯、甲苯等 22 个定量检测指标纳入鉴别方案。除定量检测项目外, ICP-MS 金属定性及半定量扫描扫描出涉及附录物质硒, 按最不利原则进行折算, 选取硒纳入鉴别方案。气相色谱-质谱法(GC-MS)扫描出疑似氯苯, 相比定量检测分析项目, 并无新增涉及附录内物质。

综上, 物化污泥浸出毒性检测项目为无机氟化物、氰化物、铜、砷、铅、钡、镉、汞、锌、镍、硒、苯并[a]芘、苯酚、2,4-二氯苯酚、2,4,6 三氯苯酚、多氯联苯、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、氯苯、1,2-二氯苯、1,4-二氯苯。

5) 毒性物质含量初步鉴别

对物化污泥可能涉及 GB 5085.6-2007 附录物质氟化物、氰化物、Cd、Hg、石油溶剂、苯、甲酚、氯酚、苯并[a]芘等 47 项指标进行定量检测及 ICP-MS 金属定性及半定量扫描、气相色谱-质谱法(GC-MS)扫描。定量检测结果表明, 铜最大值 4.3 mg/kg、砷最大值 3.25 mg/kg、镉最大值 0.2 mg/kg、铬最大值 3.3 mg/kg、镍最大值 5.4 mg/kg、锰最大值 1000 mg/kg、氟化物最大值 5600 mg/kg、氰化物最大值 61.1 mg/kg, 石油溶剂最大值 28 mg/kg, 其他检出指标均未检出, 根据实测结果、结合理论分析、涉及附录物质类型及超标概率分析, 47 个定量检测项目, 选取无机氟化物、氰化物、Cd、Hg、Pb、As、Ni、Cu、甲酚、氯酚, 苯胺、苯乙烯、苯、苯并[a]芘、苯并[a]蒽等 40 个定量检测指标纳入鉴别方案。

除定量检测项目外, ICP-MS 金属定性及半定量还扫描出了钒、钴、硒、锶、银、锡、碲、铝等, 根据理论分析及风险最大化原则, 增加硒、钡纳入鉴别方案。气相色谱-质谱法(GC-MS)扫描出疑似氯苯, 并无新增涉及 GB 5085.6-2007 附录内物质。

综上, 物化污泥毒性物质含量检测项目为氟化物、氰化物、Cd、Hg、Pb、As、Ni、Cu、硒、钡、二甲基苯酚、2-甲基苯酚、3-甲基苯酚、4-甲基酚、甲酚、氯酚, 2-氯苯酚、3-氯苯酚, 2,3,4,6-四氯苯酚、2-硝基苯酚、3-硝基苯酚、4-硝基苯酚、苯胺、2-氯-4-硝基苯胺、2-氯苯胺、3-氯苯胺、4-氯苯胺、2,4,5-三氯苯胺、2,4,6-三氯苯胺、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、4-溴苯胺、甲醇、正丁醇、异丁醇、苯乙烯、苯、苯并[a]芘、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、二苯并[a,h]蒽。

6) 急性毒性初步鉴别

按最不利暴露途径, 对物化污泥进行口服毒性半数致死量 LD_{50} 检测, 检测 LD_{50} 值均大于 2000 mg/kg, 物化污泥不具有急性毒性的危险特性。

综上所述, 可排除物化污泥具有急性毒性、易燃性、反应性超标的可能性, 后续需对物化污泥腐蚀性 pH、浸出毒性、毒性物质含量开展进一步的鉴别检测。

5. 危险特性检测和结果分析

物化污泥为连续产生, 在物化污泥生产工艺稳定的情况下, 确定总采样个数为 50 个, 1~2 次/天, 采样周期为 1 个月, 样品份量量不少于 1000 g。

根据检测结果, 腐蚀性 pH 的检测结果为 11.06~11.34, 均不超标, 表明物化污泥不具有腐蚀性的危险特性, 浸出毒性检测指标无机氟化物、氰化物、铜、砷、铅、钡、镉、汞、锌、镍、硒、苯并[a]芘, 等均不超标, 表明物化污泥不具有浸出毒性的危险特性, 毒性物质检测指标氟化物、氰化物、Cd、Hg、Pb、As、Ni、Cu、甲酚、氯酚, 苯胺、苯乙烯、苯、苯并[a]芘、苯并[a]蒽等, 根据折算 GB 5085.6-2007 附录相关物质结果, 均不超标, 同时 GB5085.6-2007 标准附录 A 至附录 E 不同毒性物质与标准限占比和

在 0.368 至 0.864 之间, 小于限值 1, 表明物化污泥不具有毒性物质含量的危险特性。

6. 结论

该企业生产工艺及原辅材料不发生变化、生产运营稳定、生产废水污水站生化系统达标排放的情况下零排放产生的物化污泥不属于危险废物, 为一般固废。

前人对焦化废水研究多集中于焦化废水处理工艺的优化, 具体到焦化废水零排放系统产生的物化污泥危险特性鉴别研究实例极少, 本文可以为类似企业的危险特性鉴别工作及研究提供参考。

焦化企业高盐废水是焦化企业废水排放面临的难题之一, 本文可以为类似企业废水处理提供参考, 物化污泥主要成分为碳酸钙, 可通过陶粒窑协同处置技术, 与其他原料配料、造粒、高温烧结生产陶粒、陶粒砖, 可作为优良的轻质建筑材料, 在满足《固体废物再生利用污染防治技术导则》(HJ1091-2020)的要求下, 实现物化污泥无害化、资源化。

参考文献

- [1] 王晓萌, 李广宇, 刘晓宇, 等. “双碳”目标下我国焦化行业绿色低碳发展对策研究[J]. 环境保护, 2023, 51(5): 52-55.
- [2] 杨文彪. 我国炼焦产业现状及绿色发展研究[J]. 煤炭经济研究, 2019, 39(8): 4-14.
- [3] 郝雅琼, 周奇, 杨玉飞, 等. 炼焦行业危险废物精准管控关键问题与对策[J]. 环境工程技术学报, 2021, 11(5): 1004-1011. <https://doi.org/10.12153/j.issn.1674-991X.20210099>
- [4] 屈晓荣. 大同煤田北部中侏罗统煤中伴生元素分布特征及其地质意义[J]. 煤田地质与勘探, 2019, 47(1): 64-72. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1986.2019.01.009>
- [5] 黄亚继, 金保升, 仲兆平, 等. 煤气化过程中痕量元素迁移规律与气化温度的关系[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(4): 10-15. <https://doi.org/10.3321/j.issn:0258-8013.2006.04.003>
- [6] 赵珂, 彭良梅, 付建. 燃煤痕量重金属的排放与控制技术研究进展[J]. 绿色科技, 2012(11): 98-101. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-9944.2012.11.050>
- [7] 张万辉, 韦朝海. 焦化废水的污染物特征及处理技术的分析[J]. 化工环保, 2015, 35(3): 272-278. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-1878.2015.03.010>
- [8] 徐杉, 宁平. GC/MS 法分析焦化废水中的有机污染物[J]. 云南化工, 2002, 29(5): 32-34. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1004-275X.2002.05.011>
- [9] 王力, 潘家荣. 气相色谱-质谱联用仪分析焦化废水中有机污染物[J]. 安徽农学通报, 2009, 15(12): 77-78. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-7731.2009.12.044>
- [10] 时孝磊, 丁丽丽, 任洪强, 等. 厌氧-缺氧-预曝气-移动床生物膜系统对焦化废水特征有机污染物降解研究[J]. 环境科学学报, 2010, 30(6): 1149-1157.
- [11] 赵洪波. 焦化废水的污染物特征及处理技术的分析[J]. 工业 B, 2015(47): 81.