

焦化废水零排放处理

郑文华, 尹君贤, 张一红

(中冶焦耐工程技术有限公司, 辽宁 鞍山 114002)

摘要:焦化废水是一种较难处理的工业废水,按国内现有处理工艺很难达到一级排放标准。若根据不同的工业水质要求,将生化处理后废水直接回用,或进行深度处理后回用,既解决了废水外排造成的环境污染问题,又提高了水的重复利用率,进而为焦化废水的零排放创造了有利条件。

关键词:焦化废水;废水处理;深度处理;回用;零排放

中图分类号:X703 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-9356(2006)03-0004-04

Discussion on Disposal Technology for Coking Effluent Zero Discharge

ZHEN G Wen-hua, YIN Jun-xian, ZHANG Yi-hong

(Coking and Refractory Engineering Consulting Corporation, MCC, Anshan 114002, Liaoning, China)

Abstract: Coking effluent is an industrial effluent that is difficult to be disposed. According to the existing process in China it is difficult to dispose it to reach Grade I of the national standard. If according to different industrial water quality requirements the biologically disposed effluent can be directly recovered and reused after deep handling, this not only solves the environmental pollution problem caused by external effluent discharge, but also improves the reusing rate of water, so as to create favorable condition for no coking effluent external discharge.

Key words: coking effluent; effluent treatment; further disposal; reuse; zero discharge

多年来,焦化废水处理及排放问题一直是困扰焦化厂设计、建设、运行管理的一大难题。为减少外排水量,降低外排水污染指标,提高污水的回用率,许多科研部门及生产厂为此做了大量工作,但效果均不理想。废水处理和达标排放是基本要求,而废水回用、减少外排或零排放和实现资源的再利用才是最终目的。

中国是水资源短缺的国家,人均水资源量为 $1\ 760\ \text{m}^3$,仅为世界平均水平的 $1/4$,接近水资源低于人均 $1\ 700\ \text{m}^3$ 严重缺水国家的标准,是世界上最缺水的 13 个国家之一。

工业取水量占全国取水量的 20%,其中钢铁工业总取水量约占全国工业用水量的 2.1%;在石油、纺织、造纸、钢铁、有色金属、啤酒、酒精等高耗水工业中,钢铁工业耗水量名列第 5 位。据统计,2003 年,中国钢铁工业吨钢耗水量由 2001 年的 $17.78\ \text{m}^3$ 降到 $13.37\ \text{m}^3$;全国重点统计的钢铁企业用水量低于全国平均值,2003 年为吨钢耗水 $12.9\ \text{m}^3$,外排废水为 $7.94\ \text{m}^3/\text{t}$ 。国外工业发达国家的钢铁工业吨钢耗新水的先进值是 $2.4\ \text{m}^3$,吨钢外排废水先进值

是 $2.0\ \text{m}^3$ 。这说明中国钢铁工业整体用新水和外排废水值与国外先进水平相比,尚存在较大的差距。为加快提高水资源的利用率,国家已将“焦化废水达标排放与回用技术”列入“国家重大技术装备研制和重大产业技术开发专项规划”的开发课题。

1 废水的来源及水质特点

炼焦、煤气净化和化工产品精制过程中,要产生剩余氨水和工艺废水。剩余氨水主要由装炉煤表面的湿存水和装炉煤干馏产生的化合水组成。剩余氨水是从冷凝鼓风机工段的循环氨水泵排出,送往剩余氨水储槽,与槽中来自其他生产过程中的粗苯分离水、焦油处理水、精苯酚水等工艺废水混合,形成混合剩余氨水。混合剩余氨水有的是直接蒸氨,有的是先脱酚后蒸氨,有的是与富氨水合在一起蒸氨,还有的是与脱硫富液一起脱酸蒸氨。蒸氨过程产生的蒸氨废水作为焦化废水,送生物脱氮装置处理。对于焦化废水生物脱氮处理工艺,要求焦化废水须经蒸氨处理,并要求脱固定氮。

焦化废水所含污染物包括酚类、多环芳香族化

合物及含氮、氧、硫的杂环化合物等,是一种典型的含有难降解的有机化合物的工业废水。焦化废水中的易降解有机物主要是酚类化合物,吡咯、萘、呋喃、咪唑类属于可降解类有机物,而吡啶、呋喃、联苯、三联苯等为难降解的有机物。

焦化废水的水质因煤气净化工艺的不同而差异很大。一般焦化厂的蒸氨废水水质为:COD_{Cr} 3500~4500 mg/L、酚 700~1400 mg/L、氰 7~20 mg/L、油小于 30 mg/L、氨氮 150 mg/L 左右、TKN 300 mg/L 左右。如果 COD_{Cr} 按 3500 mg/L 计、氨氮按 150 mg/L 计,则每吨焦炭至少可产生 0.65 kg 的 COD_{Cr} 和 0.027 kg 氨氮。2004 年中国生产机焦 17733 万 t,则其在焦化废水中产生的 COD_{Cr} 高达 115264.5 t、产生的氨氮高达 4787.91 t,若处理不当则将对环境造成极其严重的污染。

2 焦化废水处理现状

2.1 基本工艺

焦化废水脱氮主要采用化学法、物理化学法和生物化学法等。化学法主要有湿式催化氧化法和折点加氯法;物理化学方法主要有吹脱法和离子交换法。近几年,许多科研部门开发了诸如 PT 法、新物化法、H·S·B 微生物(特种菌法)等处理技术。经多年生产实践和综合各项技术经济指标发现,生物化学法用于焦化污水处理是一种较为理想的处理工艺,目前已在各焦化厂废水处理中广泛采用。

在焦化废水处理过程中,生物化学法是经济、实效、无污染转移、易操作的典型工艺技术,而硝化和反硝化是去除焦化废水中氨氮的主要手段。目前,国内焦化废水处理主要采用硝化—反硝化(A/O)工艺及在此基础上开发的 O₁/A/O₂ 工艺、A/O-O 工艺。A/O 工艺按污泥和污水回流形式的不同又分为内循环和外循环两种。

2.2 A/O 工艺处理效果

目前,焦化废水处理主要采用的是 A/O 内循环生物脱氮工艺。污水处理过程中,需加 1 倍稀释水,稀释水主要来源于循环水排污水或生产新水。污水处理后的出水可达到:COD_{Cr} 100~150 mg/L;酚 0.5 mg/L 以下;CN 0.5 mg/L 以下;油 5 mg/L 以下;氨氮 15 mg/L 以下。

处理后焦化废水指标如何满足国家相关标准或回用水用户的要求,将直接影响污水处理站的建设规模、投资和运行成本。首先,国家综合废水排放标准的取样口为焦化厂总排口,而焦化厂工程设计中

废水处理取样口要求为污水处理站装置排口;其次,处理后的焦化废水主要回用于熄焦补充水、除尘循环水补充水和高炉冲渣补充水,而这些用水单位对水质要求并不严格。若处理后焦化废水能达到二级排放标准,则完全可以满足上述补充水的水质要求。

2.3 处理后废水的回用现状

本着少排或不排污水的原则,现在的焦化厂尽可能将处理后废水在厂内回用。主要是用作焦化厂的湿法熄焦补充水、除尘补充水和煤场洒水等。对独立焦化厂,处理后废水的回用率为 66%左右,其余的需外排,而外排的处理后废水须达到国家综合排放 1 级或 2 级标准。以年产 100 万 t 焦炭的焦化厂为例,焦化废水量约 45 m³/h,要达到国家 1 级或 2 级标准,生化过程需加稀释水 55 m³/h,生化处理规模达 100 m³/h,生化装置的工程总投资约 1400 万元,运行成本约 5 元/m³。湿法熄焦补充水约 60 m³/h,除尘补充水和煤场洒水等约 6 m³/h,因此处理后废水的外排量约为 34 m³/h。对有洗煤厂的独立焦化厂,部分处理后废水可送往洗煤厂,用作洗煤补充水。

对钢铁联合企业,其余的处理后废水可送炼铁厂用作高炉冲渣水、泡渣水,或送炼钢厂用作浊循环水补充水,基本上可全部消耗掉而不外排。但是,近几年随着中国钢铁工业的飞速发展和人们节能环保意识的增强,许多焦化厂,尤其是大型钢铁联合企业的焦化厂,都在建设干熄焦装置来代替湿法熄焦装置。现在,中国已有 24 套干熄焦装置在生产,正在施工建设和设计的还有近 30 套。湿法熄焦装置被替代,大量的处理后废水须寻找新的出路,否则只能外排。

3 焦化废水回用的新出路

由于环保要求越来越严格,使得焦化厂废水零排放的呼声越来越高,人们也在想方设法寻求处理后废水回用的新出路。

3.1 处理后废水用于浊循环水系统

3.1.1 不加稀释水的处理后废水用于熄焦

焦化污水采用生化处理,其中最难处理的是 COD。为此,在生产中不得不掺加总量超过焦化污水量的稀释水,以使处理后废水的 COD 达标。然而,加稀释水却使装置的处理规模加大、投资增加、占地增多、成本提高。

如果生化处理不加稀释水,处理后废水指标除 COD 约 300 mg/L 左右外,其他指标均能达到一级标准,就可全部用于湿法熄焦补充水、除尘用水、煤

场喷洒用水等用户。而生化反应池、二沉池、回流水泵、回流泥泵均显著减小,不但减少了投资、占地,降低了运行成本,同时达到废水的零排放。生化处理不加稀释水,污水处理后出水可达到:COD_{Cr} 250~300 mg/L 以下;酚 0.5 mg/L 以下;CN 0.5 mg/L 以下;油 5 mg/L 以下;氨氮 15 mg/L 以下。

3.1.2 处理后废水用于浊循环水系统

对于钢铁企业,处理后焦化废水除了可用于焦化厂外,还可用于钢铁企业浊循环水系统中。因炼钢厂、炼铁厂炉渣处理浊循环水系统、炉缸喷水浊循环水系统、高炉煤气洗涤浊循环水系统、炼钢厂转炉烟气净化浊循环水系统等,对水质要求较低,处理后的焦化废水完全可满足其对水质的要求。

有的企业对此已做了大量工作,并取得了很好效果。如济钢焦化厂、沙钢焦化厂,建设了回用水池,收集并储存处理后的焦化废水、生产净废水,并将这部分水回用于钢铁企业浊循环水系统中。欧洲有的焦化厂将处理后废水直接用于轧钢循环冷却水系统中,使处理后废水得到充分利用,实现了废水的零排放。

2003 年,邢钢焦化厂已实现废水的“零排放”。该厂循环水系统的排污水(高盐水)和生活污水(洗澡水和厕所水)作为稀释水,与蒸氨废水一块进入生物脱酚装置处理。处理后废水全部作为补充水加入至湿熄焦水系统中尚不够,还需补充一些炼铁排污水、焦炉除尘水和新水。

济钢焦化厂对不同浓度的废水实施优化分级处理工艺,即剩余氨水、焦油分离水等高浓酚水集合后经除油去溶剂脱酚,然后去蒸氨;粗苯分离水、精苯分离水、煤气水封水等低浓酚水集合后去除油,之后去蒸氨。两股水进蒸氨后,蒸氨塔底得到的蒸氨废水主要去终冷喷洒、脱硫预冷塔和炼铁厂渣池等,实现了废水的零排放。

目前,国内少数焦化厂设有溶剂脱酚装置,设溶剂脱酚的蒸氨废水含酚量在 500~700 mg/L 左右,COD 约为 1000~2000 mg/L;没设溶剂脱酚的蒸氨废水含酚量在 1000~1400 mg/L 左右,COD 约为 3500~4500 mg/L。

新建或改扩建的焦化厂蒸氨塔均加碱脱固定氨,蒸氨废水含氨量一般小于 100 mg/L,TKN 仍在 300 mg/L 左右。如此高浓度废水直接回用将对环境造成污染,增加设备的腐蚀速度。因此建议,对于焦化废水要考虑采用 A/O 生化处理工艺去除废水中的有机物和氨氮,使其达到钢铁企业废水综合排

放的 1 级、2 级标准后再回用。

3.2 用于生产净水

生化处理后废水回用的另一出路是用作循环水补充水。杭钢焦化厂从 2003 年 11 月起,将全厂的工艺废水送蒸氨,蒸氨废水送生物脱氨氮装置处理,处理后废水(约 40 t/h)作为补充水,最终送入焦化厂循环水系统中。

目前,石化行业已将大量的生化处理后废水深度处理,并回用于净循环水系统。为防止工艺冷却设备、管道结垢、腐蚀和菌藻类生长,保证冷却器效果和循环水系统的正常运行,对净循环水水质有较严格的要求,而对循环水补充水水质则要求更严。处理后污水中所含有机污染物和悬浮物是影响循环水水质的主要因素。因为循环水中有有机物和悬浮物是水中菌藻类滋生的营养源和载体,在温度适宜条件下易在管壁和容器壁上生长粘泥,不但影响换热器的换热效果,且易形成垢下腐蚀,故处理后焦化废水若用作循环水系统补充水须深度处理。

由于焦化废水有机物含量大、成分复杂、部分有机物不可生化,使其经 A/O 生物脱氮工艺处理后仍有 8%左右的溶解性有机物难以生化去除。为满足净循环水系统对补充水的要求,深度处理宜采用混凝沉淀、过滤、臭氧氧化、活性炭过滤及超滤等工艺。近几年膜处理工艺在污水处理、深度处理回用、软化水处理中得到广泛应用,处理后水可达到工业新水水质标准。

为达到焦化废水零排放,将处理后废水回用于循环水,废水深度处理也可采用膜处理工艺。

对于没有建设污水处理装置的焦化厂,可采用 MBR 工艺;对于已建成 A/O 生物脱氮工艺的焦化厂也可采用 UF 超滤膜工艺。

3.2.1 MBR 污水处理工艺

MBR 处理工艺是在原 A/O 内循环生物脱氮工艺的基础上,在好氧池内增设膜池,用超滤膜进行泥水分离,同时取消二沉池、混凝处理。

采用 MBR 工艺可提高生化的污泥浓度,提高生化反应池的容积负荷,节省占地。超滤出水可达到生产水水质标准,直接回用于净循环水系统。其工艺流程见图 1。

3.2.2 UF 超滤膜深度处理工艺

UF 超滤膜处理工艺是在原 A/O 内循环生物脱氮工艺处理后的基础上,采用超滤对生化处理后废水深度处理,出水直接回用于净循环水系统。其工艺流程见图 2。

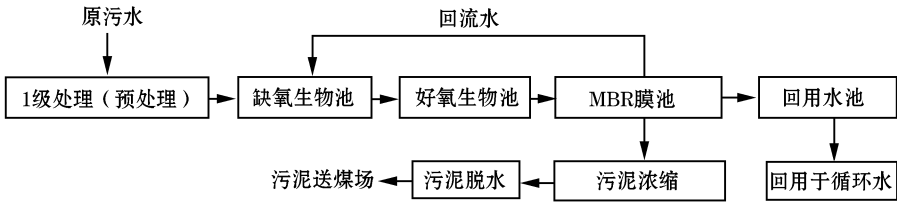


图 1 MBR 污水处理工艺
Fig. 1 MBR waste water treatment process

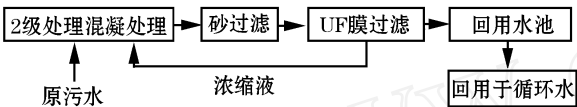


图 2 UF 超滤膜深度处理工艺
Fig. 2 UF membrane further treatment process

4 结 语

要实现焦化废水的零排放,需根据企业性质,对不同的回用户采用相应的处理工艺,使处理后焦化废水资源得到最大限度地合理使用。钢铁企业焦化废水经生化处理后可全部回用于焦化厂、钢铁厂

浊循环水系统,实现废水的零排放;采用湿法熄焦的独立焦化厂,可减少稀释水量,减少处理水量,使处理后的废水全部在焦化厂内消耗掉,实现废水的零排放;采用干法熄焦的独立焦化厂,应采用深度处理工艺,将处理后废水回用于净循环水系统,实现废水的零排放。废水回用是防止污染、实现废水零排放和资源再利用的最佳选择。废水处理回用已明确写入“十五”规划纲要中,对污染治理和水资源持续利用已是势在必行,刻不容缓。因此,每个科研工作者及企业的管理者均应高度重视,更新观念,确保企业健康和持续发展。

(上接第 3 页)

总结近年来邯钢发展循环经济的经验和教训,看到了资源循环利用给企业带来的经济效益增长,同时,也看到了明显的环境改善和无法估量的社会效益,这更加坚定了邯钢大力发展循环经济,建设资源节约型企业的信念,它是建设国际水平现代化钢铁企业集团伟大战略目标的主要内容之一,不仅符合“国家钢铁产业发展政策”,更是提升企业综合竞争力和企业形象的重要保证,必将一以贯之地按照循环经济理念,构建其精锐邯钢、绿色邯钢。

参考文献:

[1] 殷瑞钰. 节能、清洁生产绿色制造与钢铁工业的可持续发展[J]. 钢铁, 2002, 37 (8): 1-8. (YIN Rui-yu. Energy-Saving, Clean Production, Green Manufacturing and Sustainable Development of Steel Industry[J]. Iron and Steel, 2002, 37 (8): 1-8.).

[2] 殷瑞钰, 张春霞. 钢铁企业功能拓展是实现循环经济的有效途径[J]. 钢铁, 2005, 40 (7): 1-8. (YIN Rui-yu, ZHANG Chun-xia. Developing Functions of Steel Enterprises is an Effective Way for Realizing Circular Economy[J]. Iron and Steel, 2005, 40 (7): 1-8.).