

# 焦化废水零排放的可能性探讨

尹君贤 张一红 (鞍山焦化耐火材料设计研究总院, 鞍山 114002)

**摘要:** 焦化废水为了达标排放, 处理过程中加入了稀释水, 如果不加稀释水, 可以满足熄焦等用水的需要, 而处理水量大大降低, 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 零废水排放

中图分类号: TQ520.9

文献标识码: B

文章编号: 1001-3709(2004)06-0041-03

## Discussion on Possibility of No Coking Effluent Discharge

Yin Junxian Zhang Yihong

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

**Abstract:** In order to reach discharge standard for coking effluent, dilution water is added to it during its disposal. If dilution water is not added, coking effluent can meet the requirement of coke quenching water etc. and the amount of effluent to be disposed is reduced greatly, which creates the favorable conditions for no coking effluent discharge.

**Key words:** Coking effluent Effluent disposal No effluent discharge

多年来, 焦化废水处理及排放问题, 一直是焦化厂的一大难题。对于废水处理, 达标排放是最基本的要求, 废水回用, 减少外排, 实现资源的再利用, 才是最终目的。

焦化废水主要来自炼焦和煤气净化过程及焦化产品的精制过程, 其中以蒸氨过程中产生的剩余氨水为废水的主要来源。对于焦化废水生物脱氮处理工艺, 要求废水必须进行蒸氨处理, 并要求脱固定氮。

### 1 焦化废水特点

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, 是一种典型的难处理工业废水。焦化废水中易降解的有机物主要是酚类化合物。砒咯、萘、呋喃、咪唑类属于可降解类有机物。难降解的有机物主要有砒啶、呋唑、联苯、三联苯等。

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中 COD<sub>Cr</sub> 为 3 500 ~ 4 500 mg/L、酚为 500 ~ 700 mg/L、氰为 7 mg/L、油为 30 mg/L、氨氮为 150 mg/L 左右, TKN 为

300 mg/L。如果 COD<sub>Cr</sub> 按 3 500 mg/L 计, 氨氮按 150 mg/L 计, 则每吨焦炭至少可产生 0.65 kg COD<sub>Cr</sub> 和 0.027 kg 氨氮, 若处理不当, 则将对环境造成严重污染。

### 2 焦化废水处理工艺

#### 2.1 基本工艺

焦化污水脱氮主要采用的方法有化学法、物理化学法和生物化学法等。化学法主要有湿式催化剂和折点加氯法; 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对焦化废水作了大量研究, 也开发了诸如 PT 法、新物化法、HSB 微生物(特种菌法)等处理技术。

经过多年的生产实践, 综合各项技术指标和经济指标, 生物化学法与化学法、物化法等技术相比, 是一种较理想的处理工艺, 目前在各焦化厂废水处理中被广泛采用。

#### 2.2 生物化学工艺

生物化学法是焦化废水处理过程中经济、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采用的主要工艺为 A/O 工艺及在此基础上开发的 O<sub>1</sub>/A/O<sub>2</sub> 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。

### 2.2.1 O<sub>1</sub>/A/O<sub>2</sub> 工艺

O<sub>1</sub> 处理系统由预曝气系统、曝气系统、曝气鼓风系统和沉淀池等组成。在预曝气和曝气系统中, 蒸氨废水将完全被硝化, 然后在沉淀池中进行泥水分离, 分离水进入脱氮系统, 沉淀池底部活性污泥通过污泥回流装置进入预曝气池和曝气池内。

A/O<sub>2</sub> 脱氮系统由脱氮供给系统和脱氮过滤系统组成。脱氮供给系统有脱氮给水槽和给水泵等, 脱氮过滤系统有脱氮滤池、脱氮鼓风机、脱氮循环水槽、反硝化污泥槽及再曝气池等。经硝化的废水进入脱氮滤池, 并在反硝化细菌作用下, 被还原成氮气从水中溢出。但该工艺需要向脱氮滤池投加碳源甲醇, 致使运行成本增加, 且该工艺流程长、一次性投资较大、操作管理复杂, 因此尚未得到广泛推广。

### 2.2.2 A/O 工艺

A/O 工艺即缺氧—好氧处理工艺, 已被国内各焦化厂广泛采用。缺氧池进行的是反硝化反应, 好氧池进行的是硝化反应。焦化废水首先进入缺氧池, 在这里反硝化细菌利用原水中的酚等有机物作为电子供体而将回流水中的 NO<sub>3</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N 还原成为气态氮化物(N<sub>2</sub> 或 N<sub>2</sub>O), 反硝化出水流入好氧池。在好氧池内, 缺氧池出水残留的有机物被进一步氧化, 氨和含氮化合物被氧化成为 NO<sub>3</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N。污泥回流的目的在于维持反应器中一定的污泥浓度, 即微生物量, 防止污泥流失。回流液旨在为反硝化提供电子供体(NO<sub>3</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N), 从而达到去除硝态氮的目的。该工艺为前置反硝化, 在缺氧池以废水中的有机物作为反硝化的碳源和能源, 无需补充碳源; 废水中的部分有机物通过反硝化反应得以去除, 减轻了后续好氧池负荷, 减少了动力消耗; 反硝化反应产生的碱度可部分满足硝化反应对碱度的要求, 因而降低了化学药剂的消耗。

### 2.2.3 A/O-O 工艺

A/O-O 工艺是 A/O 工艺的延伸, 同属于以缺氧—好氧为基本流程的生物脱氮处理工艺。A/O-O 工艺初步设想是短流程脱氮, 因为从氮的微生物转化过程来看, 氨被氧化成硝酸是由两类独立的细菌

催化完成的两个不同反应, 应该可以分开。对于反硝化菌, 无论是 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 还是 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 均可以作为最终受氢体, 因而整个生物脱氮过程也可以经 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> → HNO<sub>2</sub> → HNO<sub>3</sub> 这样的途径完成。短流程脱氮就是将硝化过程控制在 HNO<sub>2</sub> 阶段而终止, 随后进行反硝化。如果硝化不完全, 形成的亚硝化产物 HNO<sub>2</sub> 是“三致”物质, 对受纳水体和人是不安全的, 所以尽量避免出现 HNO<sub>2</sub>; 另外 HNO<sub>2</sub> 具有一定耗氧性, 影响出水 COD 和受纳水体的 DO; 因此在 A/O 工艺后增加 O<sub>2</sub> 段, 将 O<sub>1</sub> 段出水中的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 进一步氧化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 外排。由于亚硝酸菌和硝酸菌虽是两类独立细菌, 但在开放体系中这两类菌普遍存在, 并生活在一起, 彼此有利, 因此难以单独存在; 氨自然生物氧化过程中, 亚硝酸菌获得高于硝酸菌 4~5 倍的能量, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 氧化成 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的反应是急速反应, 在溶解氧和碱度充足的条件下, 很快氧化成 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 但 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 并不稳定, 会渐渐被氧化成 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 因而在稳态下不会有 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 稳定的积累, 在 O<sub>1</sub> 段氨会被氧化成硝酸。所以通常硝化产物为硝酸, 亚硝酸浓度很低。

## 3 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。生化处理加 1 倍稀释水, 污水处理后出水可达如下效果: COD<sub>Cr</sub> 在 100~150mg/L 以下; 酚在 0.5mg/L 以下; 油在 5mg/L 以下; CN<sup>-</sup> 在 0.5mg/L 以下; 氨氮在 15mg/L 以下。

生化处理不加稀释水, 污水处理后出水可达如下效果: COD<sub>Cr</sub> 在 250~300mg/L 以下; 酚在 0.5mg/L 以下; CN<sup>-</sup> 在 0.5mg/L 以下; 油在 5mg/L 以下; 氨氮在 15mg/L 以下。

处理后的焦化废水能否达到国家相关标准, 直接影响污水处理站的建设规模、投资和运行成本。处理后的焦化废水再次利用主要用于熄焦补充水、除尘补充水和高炉冲渣补充水, 如果处理后的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要求, 从而减少外排水量。

## 4 处理后废水零排放的可能性

尽管焦化废水经处理后得到充分的回用, 仍有部分废水需外排, 这就要求处理后废水必须达到国家综合排放一级或二级标准。以 100 万 t/a 焦化厂为例, 综合废水量约 45m<sup>3</sup>/h, 要达到一级或二

级排放标准,生化过程须加稀释水,生化处理规模达 $100\text{m}^3/\text{h}$ ,工程总投资约2000万元,运行成本约5元/ $\text{m}^3$ 。对于湿法熄焦工艺,熄焦补充水约 $60\text{m}^3/\text{h}$ ,仍然有 $40\text{m}^3/\text{h}$ 处理后废水外排。如果生化处理不加稀释水,处理后废水COD约在 $250\text{mg}/\text{L}$ ,其他指标均能达到一级标准,完全可以全部用于熄焦补充水等用途,而生化反应池、二沉池、回流水泵、回流泥泵均大大减小,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。

处理后焦化废水的回用受到企业性质、焦化工艺等客观因素的限制。对于钢铁联合企业,处理后焦化废水可用于高炉冲渣、泡渣;对于有洗煤的焦化厂,可以用于洗煤循环水补充水;对于湿法熄焦的焦化厂,可以用作熄焦补充水。随着环保要求越来越严格,各大、中型焦化厂逐渐开始采用干法熄焦,处理后焦化废水用作熄焦补充水的出路已行不通,要达到废水的零排放,必须寻求新的出路。

处理后废水回用的另一出路是用作循环水补充水。目前石化行业已将废水深度处理并回用于循环水系统。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

水补充水水质要求则更严。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,循环水中有机物和悬浮物是水中菌藻类滋生的营养源和载体,在温度比较适宜的条件下,容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。若将处理后的焦化废水用作循环水系统补充水,必须进行深度处理。

由于焦化废水有机物含量高,成分复杂,部分有机物不可生化,经过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。

## 5 结语

在水资源严重短缺的今天,大量污水外排,不但造成环境污染,也造成水资源的浪费,而污水回用是实现污水零排放和资源再利用的最佳选择。污水处理回用已明确写入“国民经济和社会发展第十个五年规划纲要”中,对污染治理和水资源持续利用已是势在必行,刻不容缓。

甘李军 编辑

# 蒸氨工序中工艺管道的改进

王 剑 黄文鑫 (邯郸钢铁集团焦化厂,邯郸 056003)

## 1 存在问题

我厂蒸氨系统自2000年10月投产以来,运转基本正常,但2002年以后,因其它工序的氨水并入系统,使处理水量不断增加,逐渐显露出下列问题。

(1) 蒸氨塔的塔压持续增长,蒸汽耗量也逐渐增加,蒸馏效率显著下降。

(2) 换热器的换热效果不佳,已不能满足后续工序的要求。

(3) 换热器及废水管道阻力增大,动力损耗大,且废水外排不畅。

## 2 原因分析

如图1所示,蒸氨系统原有2个氨水槽,同

时沉降分离氨水中的焦油。当氨水处理量较小时,除油效果还不错,但随着氨水处理量的增大,氨水在槽中的停留时间缩短,难以充分分离掉氨水中的焦油,致使蒸氨塔内积聚的焦油量大增,造成塔压上升和蒸汽耗量增加。蒸氨废水中夹带的焦油逐渐沉积在废水换热器和废水管道内,既降低了换热器的冷却效果,又增大了废水的外排阻力。

虽然,我们更换了大功率的原料氨水泵和废水泵,但因塔底的蒸氨废水温度高达 $108\sim 110^\circ\text{C}$ ,因废水泵吸入管内的气阻,废水泵难以正常运行。再加上废水泵后串联的4台螺旋板换热器阻力较大,过多的动力损耗给废水外排造成很大困难。

## 3 改进措施