

华西冶金论坛成都第十八届会议
成都全国焦化学术研讨暨信息发布会

CHENGDU QUANGUO JIAOHUA XUESHU YANTAO J I XINXI FABU HUI

焦化学术论文集

JIAOHUA XUESHU LUNWENJI

(焦化废水处理与除尘)

冶金信息情报网 YEJIN XINXI QINGBAO WANG
四川省金属学会 SICHUANSHENG JINSHU XUEHUI
重庆金属学会 CHONGQING JINSHU XUEHUI
重庆大学材料学院 CHONGQING DAXUE CAILIAO XUEYUAN
四川省金属学会炼焦 SICHUANSHENG JINSHU XUEHUI LIANJIAO
化学学术委员会 HUAXUE XUESHU WEIYUANHUI
成都华冶信息研究所 CHENGDU HUAYE XINXI YANJIUSUO

攀钢煤化工厂协办

(PANGANG MEIHUA GONGCHANG XIEBAN)

中国·成都 ZHONGGUO CHENGDU

2005·5

焦化废水处理与除尘技术目录

钢铁工业焦化废水治理技术研究	张瑜	江白茹(1)
现代焦化环保技术的应用	戴成武	孟祥荣 程兆源(4)
焦化废水处理技术的新进展	宫磊	徐晓军(7)
复合高铁酸盐脱除焦化废水中氨氮的研究	张丽霞	摘(10)
焦化废水治理技术进展	樊丽华	梁英华 陈学青(11)
关于《炼焦炉大气污染物排放标准》修订必要性的探讨	李莉	裴亚生(14)
亚硝酸型消化—反硝化工艺处理焦化废水中试研究	任勇翔	彭党聪 王志盈等(20)
酸活化粉煤灰处理焦化废水的研究	徐革联	李成林 熊楚安等(24)
超声辐照—活性污泥法处理焦化废水中 COD 的研究	马晓利	陈亚雄 宁平等(27)
超声波处理焦化废水中氨氮的研究	胡学伟	宁平 陈玉保 黄东宾(30)
复合高铁酸盐脱除焦化废水中氨氮的研究	冉春玲	樊耀亭 董张法 马英歌等(33)
纳米 TiO ₂ 光催化氧化苯酚水溶液的研究	张丙怀	刘仁龙(36)
超声、电解 Fenton 试剂处理焦化废水的试验研究	许海燕	刘亚菲 唐文伟等(48)
沸石联合生物作用处理焦化废水的研究	罗鹏安	吴志超(51)
焦化废水中有机物在 A ₁ —A ₂ —O 生物膜系统中的降解机理研究	李咏梅	彭永臻 顾国维等(55)
超声空化效应降解焦化废水中有机物的研究	徐金球	贾金平 徐晓军等(62)
复合斜孔塔盘在焦化氨水处理中模拟与应用	李德瑾	(69)
MAP 法处理焦化废水中氨氮的 PH 值影响	刘大鹏	王继微 刘晓澜等(73)
焦化工艺综合利用新技术		(76)
提高焦化水处理设施出水水质的措施	尚建波	(77)
焦化污水生化处理系统的改造	黄琼	朱学初(79)
用萃取法处理含酚废水	王晓军	(83)
脉冲电晕放电下用焦化废水脱硫的研究	邵瑰伟	李劲 王乃林 李胜利(85)
白腐真菌降解焦化废水的试验研究	王业耀	袁彦肖 田仁生(88)
焦化污水处理的日常技术管理	刘淑艳	辛秀梅(91)
焦化废水处理利用的复合生态工程系统实验	许为义	(94)
利用 Rank 氧电极筛选焦化废水功能菌的探索	刘爽	周琪 荆泉 赵树杰(97)
复合高铁酸盐在焦化废水脱色中的应用研究	樊耀亭	张峻 林琳等(100)
焦化废水催化氧化处理的工艺条件实验	朱静	曾祥钦(103)
浅谈 A ² /O 法处理焦化废水	史小林	戎兴方 李 晓(106)
A/A/O/O 工艺在包钢焦化废水处理中的应用	巴维尔	(108)
气浮除油在焦油车间废水处理中的应用	肖建军	蔡健(110)
废脱硫剂高温焙烧制酸技术的应用	杨文刚	(112)
燃气型制冷机在焦化循环水系统中的应用实践	张荣德	梁荣华(113)
浅谈焦化水系综合利用的几种方法	刘兆峰	辛国璋 姜莉(115)
焦化废水中有机污染物的特性及处理工艺方法的研究	王俊岭	崔建国(117)
A—O 法焦化废水处理装置的开工与调试	毛云海	曹吉良(120)
吸附—氧化法处理焦化废水的研究	刘红	张林霞 吴克明(124)
焦化废水处理技术探讨	何晨燕	赵玉新(127)

酒钢焦化厂工业废水治理技术现状及展望	程 昌	(130)
化学沉淀法脱除焦化废水中的氨氮	史世庄 王香平 乔国强 雷新红	(134)
过滤—树脂吸附法处理焦化废水的研究	刘俊峰 易平贵 胡爱国	(137)
焦化废水生物脱氮工艺浅析	刘 军	(140)
用氧气活性污泥法处理焦化废水	(日本)根本佳和	(143)
氨水处理工艺的清洁生产研究	王方东	(145)
焦化废水中难降解有机污染物降解特性	张志杰 孙光锋 曹启国等	(147)
焦化废水生物处理技术	王克科 杨昌柱	(150)
载银活性炭催化氧化焦化废水的应用研究	朱 静 曾祥钦 李 蕾	(154)
逐项治理 优化工艺结构实现排水达标排放	何 鑫	(157)
微电解—SBR 活性污泥法处理焦化废水	张文艺	(162)
固定化光合细菌处理焦化废水中难降解有机物成分的鉴定	李香兰	(168)
厌氧序批式反应器预处理焦化废水研究	李亚新 李玉瑛	(170)
强酸性阳离子交换树脂对焦化废水中氨氮的去除作用	刘宝敏 林 钰 樊耀亭 侯红卫等	(174)
关于焦化企业含酚废水好氧生化的处理	徐海林 陈喜东 刘宗钢 张 燕	(178)
管状多孔炭膜处理焦化废水的研究	李韶峰 白金锋 戴 伟 吴诗勇等	(180)
超声辐照—活性污泥联合处理焦化废水	宋 平 徐金球 黄东宾等	(184)
焦化废水中氨氮及 COD 降解技术的研究	王喜全	(189)
A/O—气浮法处理焦化废水研究	嵇小玲 凌 琪	(193)
高浓度焦化废水硝化/反硝化系统的操作经验	美国 Sam E. Shelby Jr. 孙可编译	(197)
影响曝气池中溶解氧测定的因素分析	张兰君 常爱泽	(201)
生物强化技术在焦化污水处理中的应用	秦振清	(203)
焦化废水脱氮处理技术进展	张文成 安立超	(207)
生物脱酚系统的工艺改进	刘 民 朱 炜 时 晶	(212)
用电浮选法净化污水	何玉秀编译 李连洲校	(214)
6m 焦炉装煤烟尘控制探讨	何腾蛟 王 福 蔡 勇	(216)
硫铵尾气粉尘的治理	侯 伟	(219)
用水膜除尘解决熄焦污染	高 健	(222)
化肥焦化行业废水处理难题攻克		(223)
4460m ² 大型脉冲袋式除尘器在干熄焦除尘系统的设计和应用实践	胡学毅	(224)
攀钢热浮力罩式出焦除尘效果分析	张初永 奉友云 周 彦	(229)
大容积焦炉环保措施简介	高艳菊 田秀林	(234)
浅谈我厂对生物脱酚工艺的几点改进	何鑫	(237)
硫铵干燥炉除尘改造	赵育春	(240)
煤气净化车间的环境治理	王丽华	(242)
絮凝气浮法处理高浓度焦化废水的试验研究	徐晓军 魏在山 官 磊	(244)
脉冲电晕放电下焦化废水脱硫的研究	邵瑰玮 李 劲 王万林 李胜利	(249)
生物优势菌种在焦化废水处理中的应用	黄德锋 孙力平	(253)
推行清洁生产、建设绿色工厂——谈煤化工环境文化建设	吴洪英	(256)
H. S. B 应用于焦化废水处理中试研究	杨天旺 吴洪英 林齐枢	(260)

钢铁工业焦化废水治理技术研究

张瑜 江白茹

(华中科技大学资源与环境学院 武汉 430074)

摘要 简述了钢铁工业焦化废水的处理现状。指出焦化废水传统处理方法的缺点,提出焦化废水处理的新技术。

关键词 焦化 废水 处理

Research on the technique of coking wastewater treatment in metallurgical industries

Zhang Yu Jiang Baiyu

(The Resource & Environment College of Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract The author briefly describes the current status of coking wastewater treatment in metallurgical industries. The shortcomings of these traditional coking sewage disposal processes are pointed out and the new techniques for the treatment of coking wastewater are put forward in the paper.

Keywords coking wastewater treatment

1 概述

钢铁工业炼焦工艺是以煤为原料,在隔绝空气的条件下,将煤加热到 950~1000℃,得到焦炭及一些化工产品,同时生产过程中产生含有大量大分子难降解有机物的废水。废水的成分非常复杂,主要有酚、氰化物、氨氮、有机盐、芳烃、有机油及硫化物等污染物,这些污染物如果未经处理或处理不当随废水外排,将对水体产生严重污染。目前无论是国际还是国内对钢铁工业炼焦废水的处理都没有一个很好的方法,废水中大量的大分子难降解有机物难以用常规方法处理,这些大分子有机物和氨氮等物质的存在也影响其它易处理成分的处理效果。

为了保护有限的水资源,必须对焦化废水的治理技术进行研究。一方面可以采用新技术处理焦化废水,使废水中的大分子有机物转化为小分子有机物和无机物,从而增加废水的生物可降解性、降低废水的毒性。另一方面也可以直接利用焦化废水治理低浓度 SO₂ 等气态污染物,达到以废治废的目的。

2 焦化废水的来源、组成及治理现状

2.1 焦化废水的来源

焦化生产是用经过洗选,含水约 10%的炼焦煤,粉碎到规定的细度,从焦炉顶部装入炭化室,经高温干馏得到焦炭。焦化废水来自于各个生产工艺过程中产生的污水,焦化生产工艺流程及废水来源见图 1。

2.2 焦化废水的组成

焦化生产工艺过程表明:焦化废水由 4 部分生产污水汇

合而成。

(1) 剩余氨水(或经蒸氨后的废水)。由装炉煤中的外在水分、煤在炼焦过程中形成的化合水以及焦炉上升管喷射的蒸汽中的水分组成。该污水含酚约 600~1200 mg/L, COD 约 3000 mg/L, 含 NH₃ 约 200~300 mg/L。

(2) 煤气终冷循环水排污水(或经黄血盐脱氰后污水)。在进行煤气的最终冷却时,煤气中一定数量的酚、萘、氰化物、硫化物及吡啶盐基等进入冷却水中。为保证煤气的终冷温度和减轻脱苯蒸馏设备的腐蚀,终冷循环水须部分用新水更换,而排出一定量的含酚、氰化物污水。该污水含酚约 150 mg/L, 氰化物约 80~150 mg/L, COD 约 1500 mg/L, 油约 200 mg/L, 并有少量硫化物。

(3) 化产品分离水:在化产品粗、精制加工过程中的水蒸气冷凝水和化产品沉降分离产物,以及各种贮槽定期和事故排出的污水。该废水主要含芳烃类、酸、碱、盐等。

(4) 化产车间跑、冒、滴、漏产生的污水。该污水较为复杂,主要为芳烃、碱、酸污水, COD 含量高。

2.3 焦化废水治理现状

目前焦化废水一般按常规方法进行两级处理。第一级处理包括:隔油,过滤(或一次沉降),溶剂萃取脱酚,蒸氨,黄血盐脱氰等。第二级处理包括:浮选,生物脱酚,混凝沉淀等。焦化废水经上述两级处理后,外排废水中酚的含量可达到 GB13456-92 标准,但氰化物、COD 及氨氮很难达标。因此,研究开发一种理想的焦化污水处理技术是钢铁工业环境治理工作中的一项重要课题。

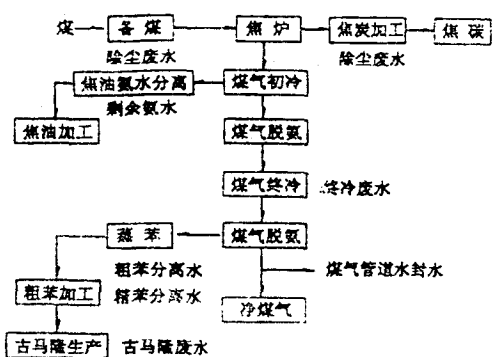


图1 焦化生产工艺流程

3 目前国内外焦化废水处理方法概况

3.1 活性污泥法

活性污泥法是一种应用最广泛的焦化废水好氧生化处理技术,常用为废水处理系统中的第二级处理工艺。主要由曝气池、二次沉淀池、曝气系统以及污泥回流系统等组成(见图2)。焦化废水经初次沉淀后与二次沉淀池底部回流的活性污泥同时进入曝气池,通过曝气,活性污泥呈悬浮状态,并与废水充分接触。废水中的悬浮固体和胶状物质被活性污泥吸附,而废水中的可溶性有机物被活性污泥中的微生物用作自身繁殖的营养,代谢转化为生物细胞,并氧化成为最终产物(主要是 CO_2)。非溶解性有机物需先转化成溶解性有机物,而后才被代谢和利用,废水由此得到净化^[1]。

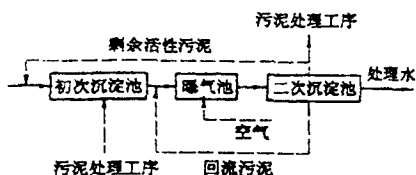


图2 活性污泥法工艺基本流程

用活性污泥法处理焦化废水时,对废水中酚类污染物的处理效果较好,处理后的废水中酚的浓度一般低于 0.5 mg/L ,对氰化物、氨氮等污染物的处理效果较差。而且当废水中氰化物、氨氮等污染物的浓度较高时,会破坏活性污泥中微生物的活动,使微生物死亡,影响活性污泥对酚的处理效果。

3.2 臭氧氧化法

近年来人们研究开发了臭氧氧化法处理焦化废水,一般作为废水处理系统中的第二级或末级处理工艺(见图3)。臭氧是一种强氧化剂,在水处理中可用于除臭、脱色、杀菌、除铁、除氰化物、除有机物等。

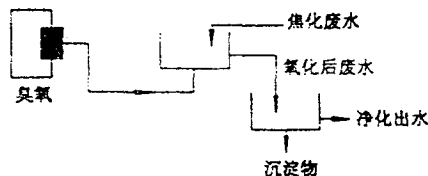


图3 臭氧氧化法程序

用臭氧氧化法处理焦化废水可以同时脱除废水中的酚、氰化物及其他有机物。其反应机理为:废水中的酚与臭氧反应,首先被氧化成邻苯二酚,接着邻苯二酚继续氧化成邻醌。如果在处理过程中有足够的臭氧,则氧化反应将继续进行下去。但反应中只有少量的酚能完全氧化为 CO_2 和水。废水中的氰 CN^- 与臭氧反应,首先被臭氧氧化为 CNO^- ,然后 CNO^- 继续被臭氧氧化为 N_2 。

美国的炼焦厂已开始应用臭氧氧化法处理焦化废水。废水中的酚浓度可以由 $0.16\sim 0.39\text{ mg/L}$ 降到 0.003 mg/L ;在铜催化条件下,氰化物浓度可以由 20 mg/L 降至 0.1 mg/L 以下^[2]。影响臭氧氧化的因素,主要是废水中杂质的性质、浓度、pH值、温度、臭氧的浓度和用量、臭氧的投加方式等。

用臭氧氧化法处理焦化废水的结果表明,臭氧对去除废水中的酚、氰化物等污染物有显著效果;残留于废水中的臭氧易分解,一般不会产生二次污染,并且能增加水中的溶解氧;操作管理方便。但是此法在工业应用中还存在一些问题,如臭氧发生器耗电量大、运行及投资费用高;由于臭氧的强氧化性,在操作过程中控制不当易对周围的生物造成危害,因此目前未能广泛推广。

3.3 离子交换法

离子交换法是一种借助于离子交换剂上的离子和废水中的离子进行交换反应而除去废水中有害离子的方法^[3]。离子交换法的优点是离子的去除效率高,设备简单,易于操作控制。缺点是对废水的预处理要求较高,离子交换剂的再生及再生液的处理难度较大、费用较高。离子交换法可以用来处理氰化物浓度较低的焦化废水^[4],已有报道用Lewatil M-600阴离子交换树脂处理焦化废水,以甲醇或异丙醚再生^[5]。但离子交换法不能用于处理含高浓度氰化物的焦化废水,原因在于树脂再生时会析出高毒氰化氢气体,高浓度氰化物会严重损坏离子交换树脂^[2]。

从目前研究情况来看,离子交换法只能作为焦化废水处理系统中的末级处理工艺用以脱除低浓度的酚、氰化物及其他有机物,不适合用于工业焦化废水处理系统中的第二级废水处理工艺。

3.4 活性炭吸附法

活性炭是一种由含碳为主的物质作原料,经高温炭化活化制得的疏水性非极性吸附剂。它具有良好的吸附性能和稳定的化学性质,可以耐强酸、强碱,耐高温、高压作用,不易破碎。与其他吸附剂相比较,活性炭具有巨大的比表面积,

一般可以达 $500 \sim 1700 \text{ m}^2/\text{g}$, 因而形成了强大的吸附能力。

活性炭是目前废水处理中普遍采用的吸附剂, 可用于各类废水的处理。用活性炭吸附法处理焦化废水效果较好, 可作为焦化废水处理系统中的第二级或末级处理工艺。经活性炭吸附法处理过的焦化废水其色度、酚及氰化物等污染物的浓度均能达到国家排放标准, 其中酚浓度降至 $0.001 \sim 0.05 \text{ mg/L}$, 氰化物浓度降至 0.1 mg/L 以下。但由于活性炭再生困难, 该法运行费用较高, 因此在焦化废水处理中没有得到广泛的推广应用。

4 焦化废水处理新技术

从目前国内外的研究趋势看, 传统废水处理方法对含有难生物降解有机物焦化废水的处理效率较低, 运行费用高, 必须采用新方法解决该问题。

4.1 等离子体处理技术

我国科技工作者从 90 年代初就开始了用高压毫微秒脉冲放电等离子体技术对难生物降解有机废水进行处理的研究工作, 曾经研究过印染废水、含苯和硝基苯废水的处理效果。利用毫微秒级脉冲放电处理废水的原理是: 在毫微秒级高压脉冲作用下, 气体间隙产生放电等离子体, 放电等离子体中存在大量高能电子 ($5 \sim 20 \text{ eV}$), 这些高能电子作用于水分子产生大量的水合电子、 $\text{OH}\cdot$ 、 O 等强氧化基团来氧化水中有机物, 从而达到降解有机物的目的。目前利用脉冲放电等离子体技术对炼焦废水进行处理, 现阶段结果表明: 焦化废水经脉冲放电处理后, 有机物大分子被破坏成小分子, 废水的生物可降解性大为提高, 进一步用活性污泥法处理后, 出水中酚、氰化物及 COD 浓度均有所降低。用高压毫微秒脉冲放电等离子体技术对焦化废水进行处理与臭氧氧化法相比较, 具有投资及运行费用低、操作简单、易于控制等特点。

4.2 焦化废水循环工艺

提高废水循环率, 减少污水外排, 降低新水消耗量, 已成

为钢铁工业企业广泛采用的清洁生产工艺之一。焦化废水可以代替工业冷却循环系统的水, 这样将减少 60%~80% 的焦化废水外排, 在节约污水处理系统运行费用、排污费用及新水费用的同时减轻对水体的污染。焦化废水循环工艺具有明显的经济效益和环境效益。

4.3 用含低浓度 SO_2 的烟气治理焦化废水

用含低浓度 SO_2 的烟气治理焦化废水, 可以在脱除 SO_2 的同时脱除废水中的酚、氰化物、氨氮及苯等污染物, 从而达到以废治废的目的。烟气处理焦化废水实质上是利用烟气的热量, 在反应塔内通过传热传质反应起到汽化废水水分的作用。废水中的有机物除了氧化分解外, 几乎被烟气中的粉煤灰或粉尘吸附, 排入大气中的污染物占废水中污染物总量的比例大约分别是: 氨氮 1%、酚类 3.6%、氰化物 3%。该方法投资省, 总投资约 70 万元; 运行费用低, 每 m^3 废水的处理费用是活性污泥法的 1/5; 不产生二次污染; 处理后的烟气达标排放; 具有可观的经济效益和社会效益。

5 结语

焦化废水处理新技术与传统的处理技术相比, 投资少, 运行费用少, 处理效果好等优点。基于我国经济实力薄弱的国情, 研究开发处理效果好、投资省、运行费用低、操作简单、易于控制的焦化废水处理新技术, 才有广阔的应用前景。

参考文献

- 1 北京水环境技术与设备研究中心. 三废处理工程手册. 北京: 化学工业出版社
- 2 徐新华. 工业废水中专项污染物处理手册. 北京: 化学工业出版社
- 3 唐受印. 废水处理工程. 北京: 化学工业出版社
- 4 乌锡康. 有机化工废水治理技术. 北京: 化学工业出版社
- 5 Gopalakri shnamoorthy H S, Shanmugam T Indian J. Environ. Prot. 1987: 7 (5)

现代焦化环保技术的应用

戴成武 孟祥荣

程兆源

(鞍山焦化耐火材料设计研究总院, 鞍山, 114002) (新余钢铁公司焦化厂, 新余, 336500)

摘要:介绍了国内开发的焦炉装煤、出焦烟尘的治理和焦化污水深度净化方面的多项实用技术及其优缺点。
关键词:焦化厂 环保技术 应用

Application of Environmental Technology on Modern Coking Industry

Dai Chengwu Meng Xiangrong

(Anshan Coking & Refractory Engineering Consulting Corp., Anshan 114002, China)

Cheng Zhaoyuan (Coking Plant of Xinyu Iron & Steel Company, Xinyu 336500, China)

Abstract: Many practical technologies and their advantages and disadvantages in the aspects of coke oven charging and pushing emission control and coking waste water further treatment which were domestically developed were described.

Key words: Coking plant Environmental protection technology Application

随着焦化工业的发展,对焦化环保的要求也越来越高,国内焦化企业中,在焦炉的装煤和出焦时的除尘及焦化污水深度处理等技术,取得了多项实用技术及成果。

1 焦炉装煤和出焦烟尘的治理技术

1.1 焦炉烟尘污染的特点

焦炉在装煤和出焦操作期间的烟尘污染的主要特点是点多、面广、分散;连续性、阵发性与偶发性并存;污染物种类较多,危害性大;烟尘量大,尘源点不固定,含有焦油,粉尘粘度大,温度高,且带有明火,处理难度大。特别是焦炉烟尘中的苯并[a]芘等有害物,早在1987年被国家列为致癌物质。

1.2 焦炉烟尘治理的现状

目前,世界上的主要焦炉烟尘控制技术有高压氨水喷射控制装煤烟尘、双集气管及跨越管式消烟、夏尔克(Schalke)装煤烟尘净化、湿式地面站烟尘净化、车载式湿法洗涤烟尘净化、燃烧法干式

地面站烟尘净化、非燃烧法干式地面站烟尘净化、车载式干法烟尘净化、捣固焦炉装煤烟尘净化以及上述各种技术的组合方式。

早在20世纪80年代,我院对焦炉烟尘的排放量开展了较大规模的监测工作。在弄清总体污染控制水平的基础上,逐步对焦炉采取了若干污染控制措施,使吨焦污染物的排放量逐年有所减少。除全面掌握具有国际先进水平的各种焦炉烟尘治理技术外,又开发成功了干式除尘装煤车、螺旋机械加煤、装煤套筒球面密封、预喷涂吸附、接口阀对接、装煤与出焦除尘二合一等多项技术。并组成了如下的优化组合技术:

(1) 装煤烟尘净化技术。干式地面站除尘、燃烧法干式地面站除尘、适用于双集管焦炉的非燃烧法干式除尘装煤车、非燃烧法湿式除尘装煤车、燃烧法湿式地面站除尘、装煤与出焦二合一干式地面站除尘等技术。

(2) 出焦烟尘地面站净化技术。采用反吸风袋式除尘器过滤法和脉冲袋式除尘器全在线过滤、全

离线清灰法。

(3) 出焦烟尘与地面站的导通技术。接口翻板阀对接导通法和移动小车胶带密封导通法。

烟尘净化系统全部采用了 PLC 自动控制, 除尘系统与对应的生产车辆联锁。当有烟尘产生时,

除尘风机高速运转; 无烟尘时, 除尘风机低速运转。

1.3 治理方案的综合比较

焦炉装煤和出焦烟尘净化方案的综合比较结果见表 1、2。

表 1 焦炉装煤烟尘净化方案比较结果

项 目	跨越管	夏尔克	湿 式 地面站	湿式车 载除尘	燃烧干式 地面站	非燃烧干 式地面站	干式车 载除尘
烟尘捕集率/%	65~80	70~90	93~97	85~90	93~97	93~97	85~90
烟尘净化效率/%			>99.5	>99	>99.5	>99.5	>99.5
排放口浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$			10~50	<120	10~50	10~50	10~50
吨焦耗电/ kWh	可忽略	可忽略	5.9	0.41	0.68	0.68	0.16
用水量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$	无	无	100	50	无	无	无

表 2 焦炉出焦烟尘净化方案的比较结果

项 目	热浮力罩	独立地面站	二合一除尘
烟尘捕集率/%	75~85	≥ 90	≥ 90
烟尘净化率/%	75~80	≥ 90	≥ 90
排放口浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	<200	10~50	10~50
用水量/ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	110	无	无
吨焦耗电/ kWh	0.35	1.94	1.98

2 焦化污水的处理技术

因焦化污水的污染物浓度高、组成复杂和危害性大, 故属于难处理的工业污水之一。目前, 经生化处理后的焦化污水中的酚、氰、油、悬浮物和硫化物等污染物虽可达标排放, 但大多数焦化厂外排废水中的 COD_{Cr} 和氨氮含量仍难以做到达标排放。针对焦化污水的脱氮问题, 我国相继开发成功了焦化污水的生物脱氮和催化湿式氧化等处理技术。

2.1 焦化污水的生物脱氮

根据生物脱氮工艺中好氧、厌氧、缺氧等反应装置的不同配置, 焦化污水的生物脱氮工艺可分为 A/O、A/OO 及 SBR-A/OO 等 3 种。

(1) A/O 生物脱氮工艺。该工艺是最早的焦化污水生物脱氮工艺, 也称全程硝化-反硝化生物脱氮或硝酸型反硝化工艺。目前, 已成功地应用于国内几家焦化厂, 其出水水质基本达到地方或国家的污水排放标准, 基建投资较普通生化处理装置约增加 30% 左右, 操作费用较普通生化处理的增幅较大。该工艺具有如下特点:

1) 利用污水中的碳作为反硝化时的电子供体, 无需外加碳源;

2) 该工艺属于硝酸型反硝化脱氮, 即污水中的氨氮在 O 段被直接氧化为硝酸盐氮后, 回流到 A 段进行反硝化, 故工艺流程短;

3) 运行稳定, 管理方便。

表 3 用 A/OO 和 A/O 工艺处理焦化污水的结果

项 目	A/OO 工艺	A/O 工艺
反硝化碳源	利用污水中的碳	利用污水中的碳
反硝化类型	利用 NO_3^- -N 反硝化	利用 NO_3^- -N 反硝化
反硝化率/%	>90	50 左右
系统总氮去除率/%	60~70	40 左右
硝化时耗碱量	0.8	1.0
系统耗氧量	0.75	1.0
运行成本	0.8	1.0

(2) A/OO 生物脱氮工艺。A/O 生物脱氮工艺的成功运行表明, 该工艺在技术上是稳定可靠的, 出水水质可达到地方或国家的污水排放标准。但仍存在处理构筑物较大、投资高、操作费用高等问题, 尤其是处理每立方米焦化污水的费用高达 5~6 元, 其中碱耗约占 60%。分析其主要原因是污水的碳氮比(C/N)低, 使反硝化的效果较差, 反硝化段的产碱率偏低, 迫使硝化段增加投碱量。而在 A/O 工艺基础上开发的 A/OO 工艺, 即短程硝化-反硝化工艺或亚硝酸型反硝化生物脱氮工艺, 也称节能型生物脱氮工艺。宝钢化工公司将 A/O 工艺改为 A/OO 工艺后, 不但提高了污水的处理效果, 而且降低了运行成本。两种处理工艺的比较结果见表 3, A/OO 工艺还具有如下特点:

1) 将亚硝化过程与硝化过程分开进行, 并用经亚硝化后的硝化液进行反硝化脱氮;

2) 反硝化仍利用原污水中的碳, 但和 A/O 工艺相比, 反硝化时可节碳 40%, 在 C/N 比一定的情况下可提高总氮的去除率;

3) 需氧量可减少 25% 左右, 动力消耗低;

4) 碱耗可降低 20% 左右, 降低了处理成本;

5) 可缩短水力停留时间, 反应器容积也可相应减少;

6) 污泥量可减少 50% 左右。

(3) SBR-A/OO(序批式)生物脱氮工艺。在稳态情况下硝酸菌和亚硝酸菌是同时存在的, 对于连续流 A/OO 生物脱氮工艺, 由于亚硝化过程受诸多因素的影响, 要使硝化过程只进行到亚硝酸盐阶段而不再进入硝酸盐阶段, 并达到较高的亚硝化率, 其要求的控制条件较高, 若控制不当, 则难以实现亚硝化脱氮。试验结果表明, 在间歇曝气反应器中, 亚硝化反应和硝化反应过程是先后进行的, 即只有当大部分氨氮被转化为亚硝酸后, 硝化反应才开始进行。因此, 为控制亚硝化率, 将 A/OO 工艺中的亚硝化阶段在 SBR 操作方式下运行, 故称为 SBR-A/OO 工艺。试验结果表明, 当亚硝化阶段以 SBR 方式运行时, 可有效控制亚硝化率, 并且可简化控制过程。因此, 该工艺除具有 A/OO 工艺的特点外, 同时还具有下列特点:

1) 将亚硝化过程与硝化过程分开进行, 并用经亚硝化后的硝化液进行反硝化脱氮;

2) 反硝化仍利用污水中的碳, 但和 A/O 工艺相比, 反硝化时可节碳 40%, 在 C/N 比一定的情况下可提高总氮的去除率;

3) 需氧量可减少 25% 左右, 动力消耗低;

4) 可降低碱耗 20% 左右, 降低了处理成本;

5) 水力停留时间可缩短, 反应器容积也可相应减少;

6) 污泥量可减少 50% 左右。

7) 由于 SBR 工艺具有运行灵活的特点, 其亚硝化过程和反硝化过程可在同一个反应池内进行, 因此工艺流程短, 处理构筑物的数量少, 而且在亚

硝段内可不设置污泥、污水回流设备及沉淀池等, 故占地少, 基建投资省, 动力消耗少;

8) 操作简单灵活, 可任意调整反应运行时间来控制处理负荷;

9) 可实现高污泥浓度运行, 耐冲击负荷强, 处理效果好;

10) 可完全实现计算机的自动化程序控制。

表 4 SBR-A/OO 工艺处理焦化污水的试验结果

COD _{Cr}			NH ₃ -N			总氮去除率 %
进水 mg/L	出水 mg/L	去除率 %	进水 mg/L	出水 mg/L	去除率 %	
1573	180	88.6	420	未检出	100	57.9

2.2 催化湿式氧化技术

该法是污水在高温、高压的液相状态和催化剂的作用下, 通入空气将污染物进行较彻底的氧化分解, 使之转化为无害物质, 使污水得到深度净化。同时, 又可使污水达到脱色、除臭、杀菌的目的。试验表明, 剩余氨水及古马隆废水经一次催化湿式氧化后, 出水各项指标均可达到排放标准, 并符合回用水要求, 试验结果见表 5。

表 5 催化湿式氧化法处理焦化污水的试验结果(mg/L)

项目	pH	COD _{Cr}	酚	氰化物	氨氮	总氮
原水	10.5	5870	1700	15	3080	3750
处理后水	6.4	<10	未检出	未检出	<3	160

由于催化湿式氧化处理的是高浓度污水, 故与传统处理工艺相比, 其操作费用大致相当, 但比活性炭处理低 40% 左右。对于古马隆等工序产生的高 COD 值(10~15g/L)及高氨氮(4~6g/L)的污水和难生物降解的污水, 宜采用催化湿式氧化法, 一步处理即可达到深度净化。同时可彻底氧化分解水中的 BaP 等多环芳烃, 但对其工艺设备要求较严, 投资较高。

焦化废水处理技术的新进展

官磊, 徐晓军

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南昆明 650093)

[摘要] 焦化废水是煤制焦炭、煤气净化及焦化产品回收过程中产生的废水, 受原煤性质、炼焦工艺、焦化产品回收等诸多因素的影响, 其成分复杂多变, 属于难处理的工业废水。利用传统的方法和工艺处理焦化废水不能达到令人满意的效果。近年来, 不断有新的方法和新技术用于处理焦化废水。作者介绍了焦化废水的预处理、生化处理、深度处理过程中所用的新技术和新方法, 以及这些技术和方法的研究应用情况, 并对焦化废水处理的前景进行了展望。

[关键词] 焦化废水; 预处理; 生化处理; 深度处理

Technologies of coke plant wastewater treatment

Gong Lei, Xu Xiaojun

(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Coke plant wastewater is a kind of intractable wastewater which are from the process of making coke, purifying coal gas and recovering the coke products. The component of this wastewater is complicated and is influenced by all kinds of factors such as the properties of raw coal, the technology of coking and recovery of coke products, etc. Because of the defects of the traditional method and technology, the new methods and technologies are used to treat coke plant wastewater. These new methods and technologies, which are used to treat coke plant wastewater for preliminary treatment, biochemical treatment and advanced treatment, are introduced. At the end of this paper the prospect of the methods and technologies used in coke plant wastewater are predicted.

Key words: coke plant wastewater; preliminary treatment; biochemical treatment; advanced treatment

钢铁工业的焦化厂、城市煤气厂等在炼焦和煤气发生过程中产生的污水称为焦化废水^[1], 该废水中含许多高污染、难降解有机物, 特别是酚类化合物, 可使蛋白质凝固, 对人类、水产及农作物都有极大危害。焦化废水一般要通过预处理、生化处理和深度处理才能实现达标排放。笔者就以上三个过程中所用的技术和方法进行了分析综述。

1 预处理

预处理常用的方法: 稀释和气提、混凝沉淀、气浮和高级氧化技术等。

1.1 稀释和气提

焦化废水中含有的高浓度氨氮物质以及微量高毒性的 CN⁻ 等对微生物有抑制作用。因此这些污染物应尽可能在生化处理前降低其浓度。通常采用稀释和气提的方法。气提是利用蒸馏对挥发性物质进行提取的方法, 在气提过程中, 被处理的挥发性物质由液相传递到气相^[2]。气提法在焦化废水的预处理

中用于提取其中的氨氮。

1.2 混凝沉淀

沉淀法是利用水中悬浮物的可沉降性能, 在重力作用下沉, 以达到固液分离的过程。其目的是除去悬浮的有机物, 以降低后续生物处理的有机负荷。在生产中通常加入混凝剂如铝盐、铁盐、聚铝、聚铁和聚丙烯酰胺等来强化沉淀效果。此法的影响因素有废水的 pH、混凝剂的种类和用量等。魏在山利用自制的 PFASSi 絮凝剂对焦化废水进行了混凝沉淀研究, 并与常规絮凝剂的处理效果进行了比较, 结果表明: PFASSi 在用量低的同时, 效果也优于其他絮凝剂^[3]。

1.3 气浮法

气浮是将空气以微小气泡的形式通入水中, 使微小气泡与在水中悬浮的颗粒或油滴粘附, 形成水-气-颗粒(油滴)三相混合体系, 颗粒粘附于气泡上浮至水面, 从水中分离出去, 形成浮渣^[4]。因过多

的油类会影响后续生化处理的效果^[5],气浮法焦化废水预处理的作用是除去其中的油类并回收再利用。此外还起到预曝气的作用。影响气浮除油效果的因素主要有气浮时间、分离时间、气浮药剂以及水中油类或悬浮物的疏水性等等。笔者详细研究了上述因素对气浮处理焦化废水效果的影响,研究发现,在气浮时间为 3.0 min,分离时间为 18 min 时,使用组合气浮药剂对焦化废水的原水 COD_C 的去除率达 56.5%,对油类的去除率达 95%以上^[6]。

1.4 高级氧化技术

由于焦化废水中的有机物复杂多样,其中酚类、多环芳烃、含氮有机物等难降解的有机物占多数,这些难降解有机物的存在严重影响了后续生化处理的效果,高级氧化技术是在废水中产生大量的 HO· 自由基,HO· 自由基能够无选择性地使废水中的有机污染物降解为二氧化碳和水。高级氧化技术可以分为均相催化氧化法、光催化氧化法、多相湿式催化氧化法以及其他催化氧化法。

徐金球利用超声空化技术预处理焦化废水后,再经过湿式催化氧化处理,焦化废水的 COD_C 去除率达 95.7%,比单独用活性污泥法处理焦化废水的 COD_C 去除率提高了 63.49%^[7]。张秋波等利用湿式催化氧化法对煤气化废水的研究表明,在合理的处理时间内酚、氰和硫化物的去除率接近 100%,COD_C 去除率达 65%~90%^[8]。佐藤利雄用高级氧化技术处理焦化废水,将废水的 COD_C 质量浓度从 8 200 mg/L 降至 800 mg/L,NH₄⁺ 质量浓度从 6 920 mg/L 降至 100 mg/L,SCN⁻ 质量浓度从 820 mg/L 降至 0^[9]。曹曼等用光催化氧化法处理焦化废水,并研究了催化剂、pH、温度和时间对处理效果的影响,研究发现,加入催化剂后,经过紫外光照射 1 h,可将废水中所有的有机毒物和颜色全部除去^[10]。

2 生化处理

对于预处理后的焦化废水,国内外一般采用好氧、厌氧生物法处理,但由于焦化废水中的多环和杂环类化合物,如萘、喹啉、吡啶等难以生物降解。好氧生物法处理后出水中的 COD_C、氨氮等指标远远不能达标。为了解决上述问题,近年来出现了一些新的处理方法,如 PACT 法、生物铁法、PSB(光合细菌菌体)活性污泥法、厌氧生物法、厌氧-好氧生物法等。

2.1 改进的好氧生物法

2.1.1 PACT 法

PACT 法是在活性污泥曝气池中投加活性炭粉

末,利用活性炭粉末对有机物和溶解氧的吸附作用,为微生物的生长提供食物,从而加速对有机物的氧化分解能力,活性炭用湿空气氧化法再生^[11]。国外的研究及应用表明,该法去除效果好,投资费和运行费低^[12]。葛文准等研究了活性炭添加量、水力停留时间、曝气时间和温度等因素对处理效果的影响^[14]。

2.1.2 生物铁法

铁的化合物对悬浮物、胶体物质和微生物的吸附作用能够生成易于沉淀的絮团,同时铁还是微生物生长的必要元素^[15]。因此在活性污泥中加入一定量的铁化合物后,可使活性污泥变得密实,提高曝气池的污泥浓度,加速生物氧化,而且在铁化合物和微生物的协同作用下,使吸附作用和絮团作用更加有效地进行。此法具有较强的适应能力和抗冲击能力,能够耐受较大的毒物冲击,对氰化物有较高的分解能力,而且在活性污泥法基础上的改造也比较简便、经济。该工艺在国内外均有产业化应用。

2.1.3 PSB 活性污泥法

PSB 活性污泥法是将光合细菌菌体固定在活性污泥上,对焦化废水进行处理。张铭等的研究表明,PSB 活性污泥法对温度、pH 的适应范围较广,用于处理含酚较高的焦化废水有较高的酚去除率,而且可减少菌体的流失。但其缺点是 COD_C、BOD 的去除率不理想,出水需作进一步的处理^[16]。

2.2 厌氧生物法

一种被称为上流式厌氧污泥床(UASB)的技术用于处理焦化废水^[17]。该法所用的反应器是由荷兰的 G. Lettinga 等于 1977 年开发成功的,废水自下而上通过底部带有污泥层的反应器,大部分的有机物在此被微生物转化为 CH₄ 和 CO₂。在反应器的上部设有三相分离器,完成气、液、固三相的分离^[18]。陈常洲确定了该法处理焦化废水的工艺参数:进水 COD_C 质量浓度为 2 000 mg/L 以上,pH 6.0~7.6,温度 30~35℃,COD_C 负荷 10~15 kg/(m³·d),停留时间 3~12 h^[19]。在此条件下,COD_C 的去除率为 80%~85%,最高达到 90%以上。另外,活性炭厌氧膨胀床技术也被用于处理焦化废水,该技术可有效地去除废水中的酚类和杂环类化合物。

2.3 厌氧-好氧联合生物法

单独采用好氧或厌氧技术处理焦化废水并不能够达到令人满意的效果,厌氧和好氧的联合生物处理法逐渐受到研究者的重视。赵建夫等采用厌氧酸

化-好氧法处理焦化废水的研究发现,焦化废水经过厌氧酸化处理后,废水中有机物的生物降解性能显著提高,使后续的好氧生物处理 COD_C 的去除率达 90% 以上^[20]。其中较难降解的有机物喹、喹啉和吡啶的去除率分别为 67.6%、55.6% 和 70.9%,而一般的好氧处理这些有机物的去除率不到 20%。鞍山焦耐院和一些单位合作,采用厌氧固定膜-好氧生物法处理焦化废水,也得到了比较满意的效果。

3 深度处理

焦化废水经生化处理后,出水的 COD_C、氨氮等浓度虽有极大的下降,但由于难降解有机物的存在,使得出水的 COD_C、氨氮等指标仍未达到排放标准,因此,生化处理后的出水仍需进一步的处理。深度处理的方法主要有固定化生物技术、氧化塘法、吸附法和光催化氧化法等。

3.1 固定化生物技术

固定化生物技术是近年来发展起来的新技术,可选择性地固定优势菌种,有针对性地处理含有难降解有机毒物的废水^[21,22]。黄霞等的研究表明,经过驯化的优势菌种对喹、喹啉、吡啶的降解能力比普通污泥高 2-5 倍,而且优势菌种的降解效率较高,经其处理 8 h,可将喹、喹啉、吡啶降解 90% 以上^[23]。

3.2 氧化塘法

氧化塘法对污水的净化过程与自然水体的自净过程类似,是一种利用天然净化能力处理污水的生物处理法。污水进入塘中,水中的污染物与塘中的细菌、藻类和原生动物等发生一系列复杂的生物、物理、物理化学变化,从而达到去除污染物的目的。吴红伟等用氧化塘法处理焦化废水,在 pH 6-8,温度 25-60 °C 的条件下, COD_C 和氨氮均可达标排放,而且该研究还发现,若在焦化废水中混入生活污水, COD_C 和氨氮的去除率均有所提高^[24]。

3.3 吸附法

由于固体表面有吸附水中溶质及胶质的能力,当废水通过比表面积很大的固体颗粒时,水中的污染物被吸附到固体颗粒(吸附剂)上,从而去除污染物。白玉兴等用焦炭-活性炭双级吸附法深度处理济南钢铁公司某焦化厂的生化车间出水,其结果表明,本法对 COD_C 和悬浮物的去除效果较好,对硬度、氨氮的去除率较低^[25]。张昌鸣等用粉煤灰作为吸附剂处理山西焦化厂的生化车间出水,处理后的最终出水水质良好,除氨氮偏高外,其余指标达到了国

家对一级新厂的标准要求,而且水质符合农田灌溉水质标准^[26]。

4 结束语

随着我国对环境管理的加强,出水水质不能达标已成为焦化废水处理的一大难题。如何提高出水指标也就成为目前研究的重点,近年来,不断有新的方法和技术用于处理焦化废水,但各有利弊,如生物氧化法出水的 COD_C 和氨氮浓度较高,不能达到排放标准;吸附法虽能较好地除去 COD_C,但出水中氨氮的浓度偏高,而且存在吸附剂的再生和二次污染的问题;光催化氧化法虽能降解难以生物降解的有机物,但离实际的工业应用仍有较大的距离,若能用太阳光代替紫外光将是巨大的突破。采用厌氧-好氧联合处理焦化废水具有广阔的应用前景。可以预见,利用多种方法联合处理焦化废水是焦化废水处理技术的发展方向。

[参考文献]

- [1] 汤鸿霄. 用水废水化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1978. 87
- [2] 佟玉衡. 实用废水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 146-148
- [3] 魏在山. 新型高效气浮絮凝剂及设备的开发应用研究[D]. 昆明理工大学博士学位论文, 2002
- [4] 高廷耀, 顾国维. 水污染控制工程(下册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999. 44-45
- [5] 李秀林. 焦化厂的环境保护和污染控制[J]. 炼焦化学, 1982, 13(2): 1-7
- [6] 宫磊. 新型 CAF 气浮设备的开发与应用研究[D]. 昆明理工大学硕士学位论文, 2002
- [7] 徐金球. 超声空化及其组合技术降解焦化废水的研究[D]. 昆明理工大学博士学位论文, 2002
- [8] 张秋波, 等. 湿式催化氧化法处理煤气化废水的研究[J]. 环境科学学报, 1988, 8(1): 98
- [9] 佐藤利雄, 等. 接触酸化反应によるガス液中の COD とマンモニアの同时除去[J]. 用水と废水, 1983, 25(5): 53
- [10] 曹曼, 等. 光催化氧化法处理焦化废水中难降解有机毒物的研究[J]. 中国环境科学, 1991, 11(3): 235-238
- [11] 靳茂霞. 提高焦化废水处理效果的途径[J]. 上海环境科学, 1997, 16(2): 14
- [12] James C. Biological Nitrogen Removal from Coke Plant Wastewater with External Carbon Addition[C]. Proc. 37th Ind. Waste Conf., 1982. 497-505
- [13] MyrIR. Preliminary Study on Application of Bioaugmentation to Refractory Compounds in Coke-plant Wastewater Treatment[C]. Proc. 35th Ind. Waste Conf., 1980. 343-353
- [14] 葛文准, 等. 炼焦废水的处理研究[J]. 上海环境科学, 1989, 8(8): 14-16

- [15] 张自杰. 活性污泥生物学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1978. 35-44, 191-197
- [16] 张铭, 等. 含酚工业废水的处理研究[J]. 环境保护科学, 1999, 25(2): 6-7
- [17] 郑笑彬. 焦化废水厌氧-好氧生物处理[J]. 化工环保, 1993, 13(4): 203-205
- [18] Lettinga G, et al. Course on Anaerobic and Low Cost Treatment of Wastewater[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1980, (12): 543-548
- [19] 陈常洲. 外排煤气废水的处理工艺[J]. 化工给排水设计, 1989, (2): 11
- [20] 赵建夫, 等. 焦化废水中难降解有机物在厌氧酸化-好氧生物处理过程中的降解机理研究[J]. 中国环境科学, 1991, 11(4): 261-265
- [21] Ferschl A, et al. Continuous Degradation of 3-Chloraniline by Calcium-Alginate-Entrapped Cells of Pseudomonas Acidovorans[J]. Microbiol. Biotechnol., 1991, 35: 544-549
- [22] 黄霞, 等. 固定化细胞技术在废水处理中的应用[J]. 环境科学, 1993, 14(1): 41-48
- [23] 黄霞, 等. 固定化优势菌种处理焦化废水中几种难降解有机物的试验研究[J]. 中国环境科学, 1995, 15(1): 1-4
- [24] 吴红伟, 等. 氧化塘深度处理焦化废水的初步研究[J]. 环境污染与防治, 1998, 20(2): 1-4
- [25] 白玉兴, 等. 焦化生物脱酚水深度综合治理的工业试验研究[J]. 工业水处理, 1997, 17(11): 24-27
- [26] 张昌鸣, 等. 焦化废水净化及回用技术研究[J]. 环境工程, 1999, 17(1): 16-19

复合高铁酸盐脱除焦化废水中氨氮的研究

郑州大学冉春玲等人研究了复合高铁酸盐对焦化废水中氨氮的去除作用及不同环境因素对氨氮脱除的影响。试验结果表明,当溶液中铁酸根质量浓度为 60.14 mg/L,温度为 71℃时,焦化废水原始水样中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度可由 3493.8 mg/L 降至 1653.9 mg/L,氨氮脱除率为 56%;对于经生化处理后的氨氮质量浓度为 2.706 mg/L 的焦化废水,当溶液中铁酸根质量浓度为 13.278 mg/L 时, $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度可降至 0.0345 mg/L, N 去除率大于 98.7%,系统排放水中氨氮指标远低于国家排放标准。

[张丽霞 摘自《工业水处理》2002, 28(6): 360-362]

焦化废水治理技术进展

樊丽华¹, 梁英华¹, 陈学青

(1. 河北理工学院化工系, 唐山 063000; 2. 邢台钢铁公司焦化厂, 邢台 054000)

摘要: 概括了我国焦化废水治理技术在生物化学转化法、化学处理法和物理化学法方面的研究进展, 介绍了各法的工艺特点及存在的问题。

关键词: 焦化废水; COD; 氨氮; 废水处理

焦化废水是有机污染物工业废水, 其组成复杂, 含有大量的酚类、联苯、吡啶、吡咯和喹啉等有机污染物, 还含有氰、无机氟离子和氨氮等有毒有害物质, 污染物色度高, 而且在水中以真溶液和胶体形式存在, 性质稳定, 废水中的 COD 值和色度较难除去。目前处理焦化废水的技术主要有生物化学转化法、化学氧化法和物理化学法等三大类。

1 生物化学转化法

生化处理法是利用微生物代谢有机物的作用, 处理废水中呈溶解或胶体状的有机物。废水中含酚浓度在 50~500mg/L 时, 适用于生化法处理。该法目前已成为焦化废水治理的主要方法, 其优点是设备简单, 处理效果好, 受气候影响小。缺点是预处理要求高, 运行开支较大。

1.1 好氧活性污泥法

好氧活性污泥法就是在氧气充足的曝气池中, 生长在活性污泥中的好氧菌将废水中的酚、氰及部分有机物氧化成二氧化碳和水, 活性污泥再生后循环使用。由于焦化废水的水质复杂, 有毒和难生物降解有机物含量高, 因此经上述流程处理后, 虽然出水的酚、氰、BOD₅ 基本达到排放标准, 但其 NH₃-N 和 COD 值一般难以达标, 由厌氧-好氧生物处理法弥补。

1.2 厌氧-好氧法

厌氧-好氧法(A-O法)是利用自氧型硝化菌在好氧条件下将废水中的氨氮转化为硝态氮(硝化阶段); 异氧型反硝化菌在厌氧的条件下将硝态氮转化为 N₂ 而放入大气(反硝化阶段), 从而解决氨氮的污染问题, 使废水中的难降解有机物也得到有效的去除。宝钢焦化厂^[1]采用 A-O 工艺后发现, 系统对氨氮的硝化和反硝化效果明显, 对 COD 的降解效果也比原系统有显著提高。为进一步提高处理系统对污染物降解的

效果, 与清华大学共同开发了 A-O-O 生物处理工艺。运行表明, 该法处理焦化废水具有降解效果好、运行稳定、操作方便的优点。安阳钢铁公司焦化厂^[2]对废水进行加碱蒸氨预处理后再采用 A-O 法处理也收到良好效果。

厌氧-好氧生物脱氮工艺中, 无论硝化菌还是反硝化菌, 都有一段处于受抑制状态, 不能高效地发挥作用。针对这一问题并结合焦化废水的特点, 刘俊新等^[3]又开发了膜法 A-O 工艺。膜法 A-O 工艺与普通 A-O 工艺相比, 在回流方面作了改进。在缺氧段内加入半软性填料, 好氧污泥采用内循环, 以使硝化和反硝化菌都处于各自的最佳活性状态。山东薛城焦化厂的生产试验显示, 该工艺对氨氮和其它有机污染物都具有很好的去除效果。

1.3 短程硝化-反硝化生物脱氮工艺^[4]

A-O 法焦化废水脱氮过程中经常出现 NO₂ 积累和反硝化过程碳源不足的现象, 而对反硝化菌, 无论是 NO₂⁻ 还是 NO₃⁻ 均可以作为最终受氢体, 因此整个生物脱氮过程也可经 NH₄⁺ → HNO₂ → N₂ 这样的途径来完成, 为短程硝化-反硝化生物脱氮。与传统 A-O 法相比, 采用短程硝化-反硝化生物脱氮工艺可减少耗氧 25%, 减少碳源消耗 40%, 减少污泥生成量 50%, 因此这是一条极富吸引力的生物脱氮途径。

短程硝化-反硝化生物脱氮的关键是控制硝化停止在 HNO₂ 阶段, 但目前对此现象的理论解释还不充分, 长久稳定地维持 HNO₂ 积累的途径还有待探索。

2 化学处理法

2.1 催化湿式氧化法

催化湿式氧化法是在高温高压条件及催化剂的作用下, 用空气或氧气将污水中高浓度的 COD、TOC、氨及氰等污染物经催化氧化转变成 CO₂、N₂ 和 H₂O 等无害成分以达到净化的目的^[5]。

2.2 光催化氧化法

光催化氧化法^[6]是目前催化氧化法中研究较多的

作者简介: 樊丽华(1971-), 女, 讲师, 从事环境化学研究, 发表论文 5 篇。

一项技术。它是用光敏化半导体为催化剂,以 H_2O_2 和 O_3 为氧化剂,在化学氧化和紫外光辐射的共同作用下,使有机物氧化降解。该法包括 UV- O_3 、UV- H_2O_2 、UV- $H_2O_2-O_3$ 等工艺,特别适合不饱和有机化合物、芳烃和芳香化合物的降解,且反应条件温和,无二次污染,人工光源(如汞灯、氙灯系列)或日光均可用于光解。朱春娟等人^[7]的试验证明,用该法处理焦化废水,挥发酚的去除率可达 99.6%。

3 物理化学法

3.1 萃取法^[8]

杨义燕等^[9]根据可逆络合反应萃取分离提出了用络合萃取法处理含酚废水技术,开发了高效 QH 混合型络合剂,单级萃取即可使废水达标,同时它对含酚废水有普适性特点。葛宜掌等人^[10]进一步提出了用协同-络合萃取法回收含酚废水中的酚类,并开发了 4 种 HC 新型萃取剂。其中使用 HC-3 和 HC-4 萃取剂单级萃取可使废水中的酚含量降至 10mg/L 以下,除酚率可达 99% 以上。

余蜀宜^[11]研究用松香胺萃取处理含酚废水。结果表明,用松香胺萃取酚选择性好,酚去除率达 99.9% 以上;萃取液用 NaOH 溶液反萃,回收酚,分离出的萃取剂可循环使用,值得进一步研究推广。

3.2 吸附法^[12]

吸附法处理废水,就是利用多孔性吸附剂吸附废水中的一种或几种溶质,使废水得到净化。常用吸附剂有活性炭、磺化煤、矿渣、硅藻土等。这种方法处理成本高,吸附剂再生困难,不利于处理高浓度的废水。吴健等人^[13]在原生物脱酚设备的基础上,用向二沉池中投加絮凝剂和新增焦炭、活性炭吸附塔等设备的方法对焦化废水进行深度处理,使废水中的 COD 去除率达 80%~90%。

吸附剂还可与其他方法连用。徐革联等人^[14]分别对粉煤、焦粉、活性炭、粉煤灰吸附处理焦化废水的性能进行了研究,发现在生化处理的同时投放少量吸附性物质,可提高不能被生物降解的有机物的脱除效率,污染物的脱除率随吸附性物质吸附能力的大小在 20%~80% 之间变化。蓝梅等人^[15]撰文对粉末活性炭-活性污泥法(PACT)的研究进展进行了介绍。PACT 法优于活性污泥法,提高了不可降解 COD 的去除率,出水水质得到较大改善。初荣等人^[16]进行了膨胀石墨吸附焦化废水中煤焦油的实验。结果表明,膨胀石墨作为处理焦化废水的一种新型有效的吸附材料具有良好的应用前景。

3.3 膜分离法

膜分离法是利用一种特殊的半渗透膜分离水中离子和分子的技术,主要包括反渗透(RO)、纳滤(NF)、超滤(UF)、微滤(MF)等。膜分离过程具有节能、高效的优点,是一种发展较快的高新污水处理技术^[17]。

液膜法除酚技术在我国发展迅速,目前该法主要用于焦化废水、双酚 A 废水等的治理上^[18],是一项快速、高效和节能的新型分离技术。液膜法处理含酚废水常用的表面活性剂有 Span-80、LMS-2、兰-113 等^[19]。采用 Span-80 时,酚去除率可达 99% 以上。

3.4 混凝法

混凝法是向废水中加入混凝剂并使之水解产生水合配离子及氢氧化物胶体,中和废水中某些物质表面所带的电荷,使这些带电物质发生凝聚。

混凝法的关键在于混凝剂,目前国内焦化厂家一般采用聚合硫酸铁。上海焦化总厂^[20]选用厌氧-好氧生物脱氮结合聚铁絮凝剂加速澄清法对焦化废水进行综合治理,使出水中 COD<158mg/L, NH_3-N <15mg/L。卢建杭等人^[21]开发了一种专用混凝剂 M180,该药剂可有效去除焦化废水中的 COD_{Cr}、色度、F 和总 CN 等污染物,使废水出水指标达到国家排放标准。夏畅斌等人^[22]用热电厂粉煤灰制得了集物理吸附和化学混凝为一体的混凝剂,使废水中 SS、COD、色度和酚的去除率分别为 95%、86%、96% 和 92%。

4 结语

(1) A-O 法是一种能有效去除焦化废水中氨氮和 COD 的处理方法,并以此为基础开发多种新型生化处理工艺。

(2) 短程硝化-反硝化生物脱氮工艺具有能耗低的优点,应探索长久稳定维持 HNO_2 积累的途径。

(3) 化学氧化法具有去除率高,占地面积小、无二次污染的特点,是焦化废水处理的发展趋势。

(4) 吸附法和混凝法是焦化废水深度处理的可靠方法,应着力进行新型吸附剂和混凝剂的开发。

[参考文献]

- [1] 魏国瑞,李国良.宝钢焦化废水处理新工艺探索[J].燃料与化工,2001,32(1):34~35.
- [2] 刘军,崔保华,李洁.用生物脱氮技术处理焦化废水[J].燃料与化工,2000,31(4):202~203.
- [3] 刘俊新,李伟光.生物膜-活性污泥工艺处理焦化废水[J].哈尔滨建筑大学学报,1997,30(3):50~53.1994,15(6):51~53.
- [4] 袁林江,彭党聪,王志彦.短程硝化-反硝化生物脱氮[J].中国给水排水,2000,16(2):29~31.
- [5] 孙佩石.高浓度有机废水的催化湿式氧化处理实验研究

- [J]. 环境污染与防治, 1999, 21(1):4~6.
- [6] 李田. 光化学氧化法的类型及研究进展[J]. 环境污染与防治, 1993, 15(1):32~34.
- [7] 朱春媚, 陈双全, 杨曦, 等. 几种难降解有机废水的光化学处理研究[J]. 环境科学, 1997, 18(6):27~30.
- [8] 王莉莉, 杨孙楷. 我国高浓度含酚废水的治理技术近况[J]. 环境污染与防治, 1995, 17(5):29
- [9] 杨义燕, 李丙丽, 党广悦, 等. 络合萃取法处理工业含酚废水[J]. 环境科学, 1995, 16(2):35~38.
- [10] 葛宜掌, 金红. 协同-络合萃取法回收含酚废水中的酚类[J]. 环境化学, 1996, 15(2):112~117.
- [11] 余蜀宜. 用松香胺萃取处理含酚废水的研究[J]. 化工环保, 1999, 19(2):80~83.
- [12] 张勇, 万金泉. 工业废水污染控制方法的新进展[J]. 工业水处理, 2001, 21(1):9~12.
- [13] 吴健, 辛国章. 焦化废水深度处理的工业实验[J]. 燃料与化工, 1996, 27(6):318~319.
- [14] 徐草联, 熊楚安, 邵景景, 等. 利用生物与吸附性物质联合处理焦化废水的研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2000, (4):27~29.
- [15] 蓝梅, 顾国雄. PACT工艺研究进展及应用中应注意的问题[J]. 工业水处理, 2000, 20(1):10~12.
- [16] 初荣, 任守政. 利用膨胀石墨处理焦化废水的研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 1999, (5):19~20.
- [17] 张敬东. 污水处理技术的新发展[J]. 环境技术, 1997, (6):35.
- [18] 黄志勇, 陈国祜. 含酚废水的治理方法及其进展[J]. 环境与开发, 1997, 12(2):32~34.
- [19] 盖新杰, 朱丹, 高山, 等. 乳液膜法处理化工废水的进展[J]. 化工环保, 1996, 16(2):85~87.
- [20] 刘鹤年. 厌氧/好氧生物脱氮—絮凝法处理焦化废水[J]. 化工环保, 1995, 15(6):343~346.
- [21] 卢建抗, 王红斌, 刘维屏. 焦化废水中有机污染物的混凝去除作用机理探讨[J]. 工业水处理, 2000, 20(6):20~22.
- [22] 夏朝斌, 何湘柱. 酸浸粉煤灰对焦化厂含酚废水处理的研究[J]. 工业水处理, 2000, 20(4):20~24.

关于《炼焦炉大气污染物排放标准》修订必要性的探讨

李莉

裴亚生

(山西省环境科学研究院) (山西省经济委员会)

摘要 笔者通过多年来在实际工作中对焦化行业主要生产工艺、各排污环节的控制技术水平现状的了解,结合国内外焦化行业发展趋势和目前焦化污染控制技术的发展水平,提出了《炼焦炉大气污染物排放标准》在实际环境管理应用中存在的一些问题,认为应本着切实“以人为本”的原则,对重污染的焦化行业从严环境管理要求,对现行排放标准应尽快进行修订,并提出了修订中应考虑的一些原则性建议。

关键词 炼焦炉 大气污染物 排放标准 修订

1 引言

中国是世界最大的焦炭生产国和消费国,据中国炼焦行业协会调研初步统计,截至2004年2月底,全国约有700多家炼焦企业,有大、中、小各类焦炉1900多座,产量达1.78亿吨之多。目前还有在建大中型机焦炉78座、产量3147万吨;拟建(2004~2006年)焦炉55座,产量约2730万吨。

国际上,美国于1993年颁布的《清洁空气法》推荐无回收焦炉,明令规定不准新建机械化炼焦炉,并逐步拆除已有机焦炉。2002年国际焦化年会也形成共识:今后焦化发展的方向就是无(热)回收工艺。

现行的《炼焦炉大气污染物排放标准》GB16171-1996是经国家环境保护总局1996年3月7日批准,于1997年1月1日起颁布实施的。该标准规定的机焦炉大气污染物最高允许排放浓度是以监测的19座焦炉中B类焦炉为参照物(包括部分C类焦炉),