

国内主要钢厂焦化废水处理现状

范丽娜¹,冷廷双¹,刘旭明¹,林德玉²

(1. 首钢环保产业事业部,北京 100041;2. 首钢环保处,北京 100041)

摘要 我国焦化废水处理自五十年代起的发展过程,是一个从无到有、逐步提高、逐步完善的过程。国内对焦化废水的研究从 90 年代初期开始,目前处理焦化废水的技术主要有物化法、生化法以及物化—生化法等三大类,本文着重阐述了各种处理技术研究发展现状、优缺点及在国内的应用情况,旨在为钢铁行业焦化废水处理提供参考与借鉴。

关键词 焦化废水;处理技术

1 前言

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高浓度有机废水。其组成复杂,含有大量的酚类、联苯、吡啶、吡啶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,属较难生化降解的高浓度有机工业废水。因此焦化废水的处理,一直是国内外废水处理领域的一大难题。

2 焦化废水基本情况

2.1 来源

焦化废水是指在炼焦,煤气净化及焦化产品回收过程中产生的废水。其主要来源有三个部分:(1)剩余氨水。水量占焦化废水总量的一半以上,是焦化废水的主要来源。该废水含酚约 600~1200 mg/L,COD 约 3000 mg/L,含 NH₃ 约 200~300 mg/L。(2)煤气净化过程中产生的废水,如煤气终冷水和粗苯分离水等。该废水含酚约 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)焦油、粗苯等精制过程中及其他处理单元产生的废水。该废水主要含芳烃类、酸、碱、盐等。(4)化产车间跑、冒、滴、漏产生的废水。该废水较为复杂,主要为芳烃,碱、酸废水。

2.2 成分及危害

焦化废水污染物种类繁多,成分复杂。含有上百种无机和有机化合物,包括氨氮,硫氰化物,硫化物,氰化物,酚,苯胺,苯并芘等,其中易降解有机物主要是酚类化合物和苯类化合物,难降解的有机物主要有吡啶、喹啉、联苯、三联苯等,属于高污染难治理的工业废水。

大同市环保研究所的张砚琴,在“焦化废水的危害度评价”中明确了焦化废水中可检出的有机物有 139 种,其中氰化物,挥发酚,苯并(a)芘等 6 项超标。PAHs 是焦化废水中种类最丰富的成分,检出数量为 27 种,皆属于致癌或致生物活性物质。用未经处理的含酚废水直接灌溉农田,会使农作物枯死或减产,甚至可以危害到人类身体健康,2005 年底,常年生活在唐山焦化厂附近的居民成了最直接的受害者,他们中的很多人患上各种癌症,有的人已经因此去世,孩子们常常无缘无故就会流鼻血,这些有毒有害物质不经处理或处理不达标对环境及人类健康造成的影响和伤害是显而易见的。

2.3 水质水量

焦化废水的水质因各厂工艺流程和生产操作方式差异很大而不同。一般焦化厂的蒸氨废水水质如下:COD_{Cr}3000—3800 mg/L、酚 600—900 mg/L、氰 10 mg/L、油 50—70 mg/L、氨氮 300 mg/L 左右。如果

COD_{Cr} 按 3500 mg/L 计,氨氮按 280 mg/L 计,则每吨焦炭最少可产生 0.65 kgCOD_{Cr} 和 0.05 kg 氨氮,2004 年全国机焦产量为 1.2015 亿 t,则每年可产生 78100 吨 COD_{Cr} 和 6000 吨氨氮,如果污水不处理,将对环境造成严重污染。

焦化厂各排放点水质情况表

排放点	水质 (mg/L)							
	pH	挥发酚	挥发氨	氰化物	硫化物	焦油类	COD _{Cr}	氨氮
蒸氨废水	6-9	800-1200	120-350	10-25	50-70	200-500	5000-8000	200-300
粗苯分离水	6-7	300-600	100-200	100-250	1-2	微	1000-2500	--
精苯分离混合水	4-6	~350	35-85	50-750	5-30	--	350-2500	--
终冷排污水	6-7	100-300	50-100	100-200	20-50	200-500	700-1000	--
焦油精制分离水	6-7	~40	50-70	5-10	10-20	50-80	--	--
煤气水封排水	6-7	~50	~60	1-5	1-5	20-40	--	--

各排放点废水水量表

排水点	水量(t/t 焦)
剩余氨水蒸氨废水	0.16-0.35 硫酸铵工艺 ~1.0 浓氨水工艺
终冷排污水	0.55 硫酸铵工艺
粗苯分离水	0.05
苯精制分离水	0.01
焦油精制分离水	0.01
煤气水封排水	0.01
其它零星污水	~0.2
合计	~1.18 硫酸铵工艺 ~1.28 浓氨水工艺

国内各钢厂焦化废水水质水量表

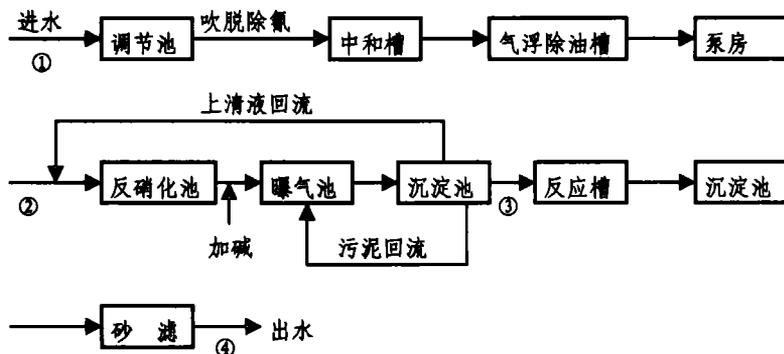
名称	焦化废水水质 (mg/L)							
	水量 m ³ /h	pH	COD	氨氮	挥发酚	氰化物	油类	SS
南京钢铁联合有限公司 炼铁新厂 2*55 孔	30-40	7.7	2650	144	523	26	53	125
包钢	--	6-9	<5000	<200	<1000	<20	50	100
南钢	55	6-9	1200-3200	200-300	200-500	<50	<50	<250
宝钢	300	--	1500-2000	150-300	50-200	5-15	--	--
首钢 160 万吨焦/年	130-180	8-8.5	1000-2000	200-300	200-400	20-40	20-30	--
迁钢 220 万吨焦/年	90-105	--	4000-6000	20-270	600-900	2	--	--
《钢铁工业水污染物排放标准》 (GB13456-92)二级标准	--	6-9	150	25	0.5	0.5	10	200
GB8978-1996 第二类污染物 最高允许排放浓度二级标准	--	6-9	60	10	0.2	0.2	4	50
北京市水污染物排放标准 DB11/307-2005 二级标准	--	6-9	60	10	0.2	0.2	4	50

3 国内钢厂焦化废水治理现状

3.1 宝钢

宝钢于 1981 年从日本引进焦化废水酚氰废水三级处理工艺设备,萃取脱酚-蒸氨-生化处理-活性炭吸附组合工艺。投产后,外排废水中的 COD、酚、氰等基本能满足国家的排放标准。但该工艺对氨氮等污染因子没有降解能力,且活性炭装置的运行费用高,活性炭再生系统的操作难度大,系统难以正常运行。为此,根据一期的生产实践,在二期工程中就没有再建第三级活性炭吸附装置,二期工程投产后,一、二两期的酚氰废水只进行了二级处理,致使外排废水中的 COD、总氰和色度等指标均出现不同程度的超标。根据原生化

装置的装备情况按 A/O 工艺进行了改造同时取消了第三级的活性炭吸附。A/O/O 法生物脱氮工艺在宝钢近 3 年的运行表明,此法处理焦化废水不仅具有降解效果好、运行可靠稳定和操作方便等优点而且充分显示出了良好的处理效果,出水 COD_{Cr}90—150 mg/L、氨氮 1—15 mg/L。



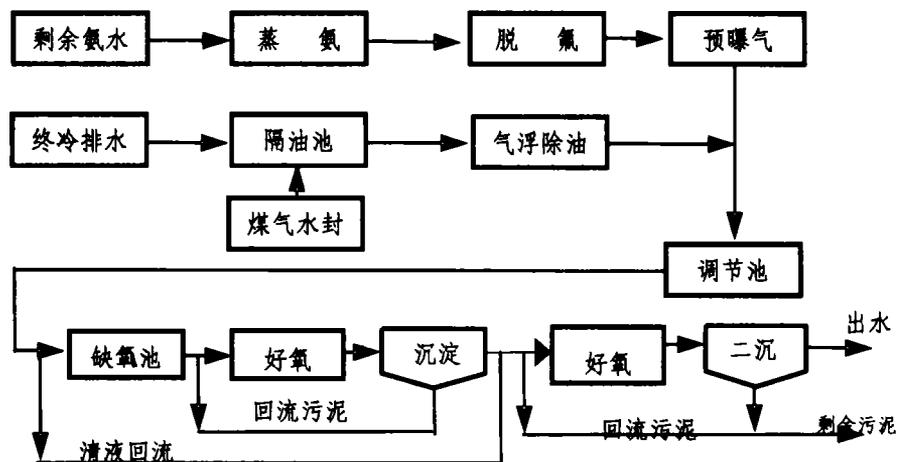
宝钢焦化废水处理工艺流程图

3.2 首钢

原焦化污水处理设施采用传统生化工艺,于 1973 年投产,污水处理量为 180 m³/h,该工艺较落后,生化处理时间不足 5 h,不具备脱除废水中氨氮的功能,处理后的焦化排水 COD 约为 300~500 mg/L,氨氮为 200~400 mg/L,无法达到北京市水污染物排放标准。

为此,首钢焦化厂采用了首钢设计院设计的 A/O/O 硝化反硝化工艺对生化处理系统进行了改造。调试期二沉池出水 COD 还在 250 mg/L 左右,仅靠投加混凝剂仍不能达到 80 mg/L 的北京市排放标准。因此在混凝处理后还设置了陶粒过滤器和活性炭吸附塔,塔内的活性炭由其生产厂家负责更换再生。虽有活性炭把关,但在运行过程中仍需要严格控制混凝,特别是生化段的出水水质,以延长活性炭的再生周期。正常情况下,经活性炭处理后出水 COD 可达 80 mg/L 以下。

采用 A/O/O 法短流程工艺,该运行方式,有利于缩短曝气时间,降低运行成本。焦化污水经除油、氟化物、氨后,进入调节池。调节池出水泵入装有填料的缺氧池。缺氧池 pH 值宜保持在 8.5 以下,缺氧池出水自流进入一级耗氧池后与回流污泥及氢氧化钠碱液共同进行硝化反应,水利停留时间约 25 小时。池内采用微孔曝气头,好氧池内溶解氧一般不超过 3 mg/L,二级好氧处理的水利停留时间少于一级,其作用是将 A/O/O 回流处理后出水中 COD 及 NO₂⁻进一步降解,其污泥由二沉池回流供应。



北京厂区焦化污水处理工艺流程示意图

首钢焦化厂水质情况见下表：

首钢北京焦化厂各排放点水质情况表

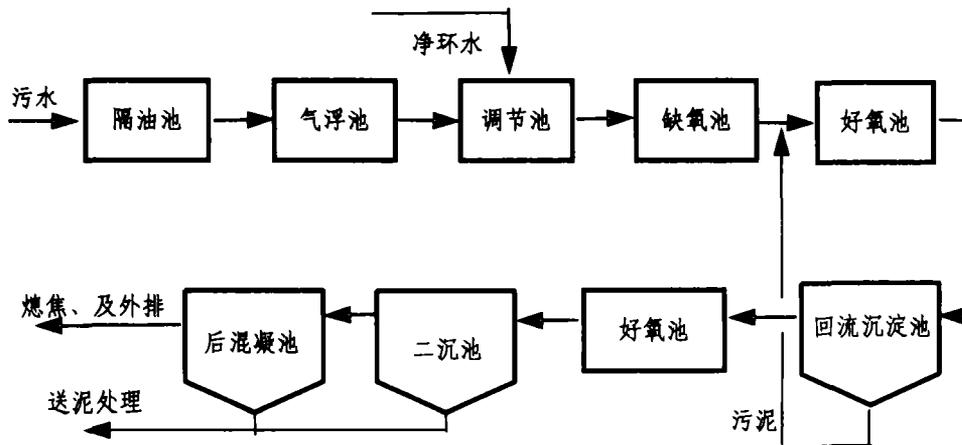
名称	焦化废水水质 (mg/L)						
	水量 m ³ /h	pH	COD _{Cr}	氨氮	挥发酚	氰化物	矿物油
蒸氨废水	50	--	2000-4000	450-600	200-800	--	--
终冷排水	75-150	--	500-1500	--	80-200	50-150	--
精苯排水	2.53	--	10000-30000	--	--	--	--
焦油污水	0.3	--	2000-5000	--	200-800	--	--
煤气水封水	2	--	200-600	--	20-50	--	--
生化进水	130-200	8-8.5	2000-3000	100-300	200-400	20-40	20-30
生化出水		7-8.5	平均 280	10-150	<0.1	<0.35	<3

首钢北京焦化废水处理存在的问题:

目前二沉池出水 COD_{Cr} 偏高,多在 230~300 mg/L, COD_{Cr}、氨氮 2005 年平均浓度分别为 282.5 mg/L 和 122.8 mg/L 且不稳定,与排放标准和设计值还有一定差距。好氧池处理效率低;该系统在调试阶段运行成本偏高,约 8 元/t(水)。主要是脱氮用 CaCl₂ 和前 1 个好氧段加入的碱源 NaOH 以及深度处理的活性炭再生的费用所占比例较高,应提高蒸氨效率,降低生物脱氮负荷及成本,可考虑改进 2 个脱氮器的运行方式,减少 CaCl₂ 的消耗,力争将处理费用降至 5 元/t 以下。

3.3 迁钢

迁钢采用 A/O/O 生物脱氮处理工艺,2007 年,迁焦二期投产后污水处理量达到设计能力的 60-70% (设计能力 150 t/h),污水处理效果不尽理想, COD_{Cr} 超标严重,外排西沙河。



迁焦污水处理工艺流程示意图

迁钢焦化厂生化进出水水质情况表

名称	焦化废水水质 (mg/L)				
	水量 m ³ /h	COD _{Cr}	氨氮	挥发酚	氰化物
生化进水	90-105	4000-6000	20-270	600-900	2
生化出水	--	100-1500	5-50	0.5-200	0.1-0.3
		平均 400	平均 <25		

3.4 国内其它钢厂

合钢焦化厂废水处理,其流程为 A/A/O,增加了厌氧段,对原水进行了水解酸化,现已建成,并在做 A/O/O 方案;

马钢焦化公司正在进行新物化法处理焦化废水的试验;

淮阴焦化厂的剩余氨水采用烟道气汽化处理也是一种新方法。

天津天铁冶金集团有限公司熄焦系统由新水熄焦改为焦化废水熄焦系统。

南京钢铁联合有限公司炼铁新厂采用 A/A/O,系统运行费用约 15 元/吨水,由于耗氧段加入 Na₂CO₃

以及深度处理活性炭再生,二沉池加入混凝剂。

4 结论

目前国内工厂焦化废水存在以下主要问题:运行成本偏高;出水达标排放很难做到,尤其是氨氮和 COD 指标难以达到国家标准;回用消纳途径亟待开发。