

酚氰废水处理工程实践

金玉涛¹, 史大勇¹, 郭利华¹, 尹晓峰²

(1. 河北钢铁集团邯钢邯宝公司焦化厂, 河北邯郸 056015; 2. 天津派瑞环境工程技术有限公司, 天津 300400)

[摘要] 介绍了某钢铁企业焦化厂酚氰废水处理站的工艺设计、特点与运行效果。废水站设计进水量为 150 m³/h, 采用重力除油+加压溶气气浮+SDN(A/OO+二沉池)+混凝沉淀的核心处理工艺, 出水水质稳定达到《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)中的新建企业间接排放标准的要求, 其可回用于高炉冲渣等低水质要求工序, 节水效果显著。废水站所产的剩余污泥、含油泥渣废物回用于配煤炼焦, 站区无废物外排。

[关键词] 酚氰废水; 气浮; 同步硝化反硝化; 工程实践

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-829X(2021)10-0133-04

Engineering practice of phenol cyanide wastewater treatment

JIN Yutao¹, SHI Dayong¹, GUO Lihua¹, YIN Xiaofeng²

(1. Hebei Iron & Steel Group Handan Hanbao Iron and Steel Company Coking Plant, Handan 056015, China;

2. TJPR Environmental Engineering Technology Co., Ltd., Tianjin 300400, China)

Abstract: This paper introduced the process design, characteristics and operation effects of phenol cyanide wastewater treatment in a coking plant of a steel enterprise. Design water inflow of the wastewater treatment station was 150 m³/h. The core treatment process was gravity degreasing+pressurized dissolved air flotation+ SDN(A/OO+secondary sedimentation tank)+coagulation sedimentation. The effluent quality was stable and met the requirements of the indirect emission standard for newly-built enterprises in the 'Emission Standards for Pollutants from the Coking Chemical Industry' (GB 16171—2012). The effluent could be reused in processes with low water quality requirements, such as blast furnace slag flushing to achieve obvious saving water effect. The sludge and oil sludge of wastewater station were mixed with coal for reuse, no waste efflux.

Key word: phenol cyanide wastewater; air flotation; simultaneous nitrification and denitrification(SND); engineering practice

河北某钢铁公司焦化厂为高炉炼铁生产冶金焦炭, 并为轧钢加热炉等工序供应净化后的焦炉煤气。在焦炉煤气净化过程中, 在回收了苯、焦油、硫铵等化工产品的同时, 还产生了一定量的废水。该废水含有高浓度的 COD、氨氮、挥发酚, 并含有氰化物、硫氰及硫化物等污染物, 以酚、氰污染物为特征, 被称为酚氰废水^[1]。该废水水质波动大、污染物浓度高且可生化性差, 属于冶金污水及煤化工废水中最难处理的废水范畴^[2]。对酚氰废水进行有效处理, 对于冶金焦化行业的绿色发展与区域的环境保护具有突

出的价值与意义。

1 工艺设计进出水水质

河北某钢铁公司焦化厂酚氰废水处理站设计进水量为 150 m³/h, 其包括: 有压废水, 其中化产工序蒸氨废水 70 m³/h、焦炉煤气水封水 30 m³/h; 无压废水, 其中区域生活污水 30 m³/h、区域降雨初期雨水 10 m³/h、其他废水 10 m³/h。

废水站处理出水水质需满足《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)中的新建企业间

接排放标准要求。设计进出水水质见表 1。

表 1 废水站设计进出水水质
Table 1 Design inlet and outlet water
quality of wastewater station

项目	设计进水	设计出水
pH	7~8	6~9
COD	<4 000	≤150
BOD ₅	<1 000	≤30
氨氮	<300	≤25
挥发酚	<700	≤0.3
氰化物	<20	≤0.2
油	<300	≤2.5
硫化物	<50	≤0.5
SS	<250	≤70

注:除 pH 外,其余项目单位均为 mg/L。

2 处理工艺选择

根据酚氰废水的水质特征,确定采用重力除油+加压溶气气浮+SDN(A/OO+二沉池)+混凝沉淀的核心工艺对其进行处理,工艺流程如图 1 所示。

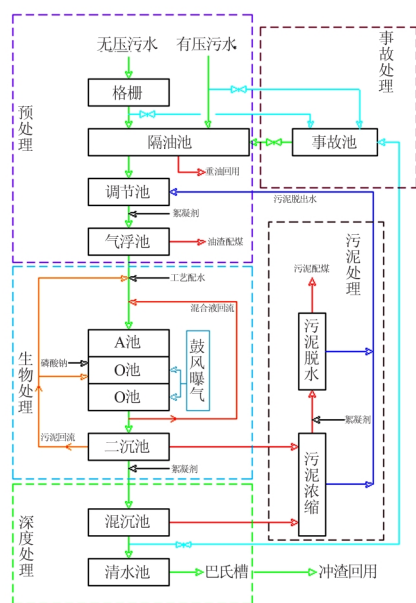


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Process flow of wastewater treatment

酚氰废水处理分为 3 段:(1)预处理段,由格栅、隔油沉淀池、调节池、事故池及气浮设施组成,以去除进水中的悬浮物、油及 S^2 为主要目标;(2)生化处理段,采用 SDN 工艺(强化硝化、反硝化的 A/O 工艺)与二沉池结合,即由缺氧池与两级好氧池、二沉池组成,通过污泥配比回流,降解废水中的 COD、氨氮、酚、氰等污染物;(3)深度处理段,设有混凝沉淀

池,去除废水中的悬浮污泥,兼有一定的脱色、去除 COD 的效果。废水站出水全部送往炼铁冲渣消纳,可显著降低新水的消耗。生化系统的剩余污泥采用污泥浓缩池+带式压滤脱水,脱水后的污泥以及分离出的油泥作为原料配煤回焦炉。

3 工艺原理与流程介绍

3.1 预处理段

无压废水先通过格栅机械分离大颗粒杂质,再经泵提升与有压废水一起进入隔油沉淀池,分离水中的重质油,如焦油。隔油沉淀池内设有导流筒和蒸汽加热装置,底部设有旋流泵,可将池底的沉淀油泥抽送至油水分离设备,分离水送调节池,油泥上配煤皮带送焦炉炼焦。隔油沉淀池出水自流进入调节池,均化进水水质和水量,为后续处理稳定负荷。

调节池出水投加聚合硫酸铁(PFS)和聚合氯化铝(PAC)后进入加压溶气气浮进一步除油、除悬浮物。加压气浮装置在 0.35~0.4 MPa 压力下送出 20~30 m³/h“溶气水”,“溶气水”进入常压环境,释放出大量微小气泡,其与进水充分混合接触,并与进水中的杂质颗粒、油滴黏附,形成密度小于水的泥渣上浮至液面,由刮渣机刮入渣箱去除。含油浮渣配煤送焦炉再炼制。气浮设施出水含油质量浓度<2.0 mg/L,悬浮物质量浓度<15 mg/L。

3.2 生化处理段

SDN 工艺由 2 部分组成:缺氧反应和好氧反应。气浮出水首先进入缺氧池,缺氧池控制 $DO \leq 0.5$ mg/L, $P > 1.0$ mg/L, pH 7~9,水温 25~35 ℃。在此条件下,反硝化菌较为活跃,其以废水中的有机物作为反硝化碳源和能源,以酚等有机物作为电子供体,将回流混合液中的 NO_2^- 和 NO_3^- 还原成气态氮化物(N_2 、 N_2O)逸散至大气实现脱氮^[3]。废水中的部分有机物随着反硝化得到降解,减轻了后续好氧段 COD 负荷。该过程产生的碱度可部分弥补后续好氧硝化过程中碱度的消耗,减少好氧池的碱(Na_3PO_4)补充量。

反硝化出水流经两级好氧池,好氧池采用硅橡胶膜管式曝气器充氧,保持好氧池 DO 在 3.0~5.5 mg/L,沿出水方向渐减曝气,以节约动力消耗。池内污泥负荷为 0.1~0.2 kg/(kg·d)(即单位质量活性污泥在单位时间内所承受的 COD 质量),MLSS 为 3.5~4.5 g/L,借助好氧菌的吸附与硝化能力,水中

COD 与氨氮显著降低。

好氧池出水(混合液)部分回流到缺氧池,回流比 200%~300%,为反硝化提供电子受体(NO_2^- 和 NO_3^-),以去除硝态氮。其余出水进入二沉池进行泥水分离,二沉池设置污泥回流,分别回流至缺氧池与好氧池,以维持系统污泥浓度。回流污泥含水率 99.2%~99.6%,回流比 100%~150%,污泥停留时间在 20~35 d。

3.3 深度处理段

为进一步改善出水水质,二沉池出水进入混凝沉淀池对残余悬浮物进行强化去除,同时进一步降低出水 COD 与色度。

3.4 污泥处理段

二沉池产生的剩余污泥和混凝沉淀池产生的化学污泥的含水率在 99.5%左右,先一起进入污泥浓缩池进行泥水分离,上清液回调节池;浓缩后污泥含水率在 95%左右,投加聚丙烯酰胺(PAM)后送入带式压滤机脱水。污泥脱水水回调节池,脱水泥饼的含水率在 40%~60%,其中含有大量有机物,送至煤场配煤入焦炉再炼制。

3.5 事故处理段

鉴于酚酞废水来水波动大以及污染物浓度高、难降解的特征,设置了 1 座 2 格事故水池,用于收集、存储超标来水与不达标的产水,减缓废水处理站的负荷冲击,保持稳定的处理与产水达标。

4 主要构筑物参数

酚酞废水处理站主要构筑物参数如表 2 所示。

5 系统调试与运行

酚酞废水处理站建成后开始系统调试,经设备调试(单机调试)、清水联动调试后,进行负荷联动调试,启动生化系统。具体过程如下:

污泥接种前,将池内废水量保持在 1/3~1/2 液位。投菌接种,缺氧池间断曝气,控制 $\text{DO} \leq 0.5 \text{ mg/L}$,好氧池连续曝气,控制 $\text{DO} \geq 2 \text{ mg/L}$ 。

为减少接种污泥流失,先采用闷曝方式,保持好氧池 DO 为 2~4 mg/L,每天对废水 COD 等指标进行检测,观察废水生物相,以判断闷曝进程。当废水中各污染指标出现明显下降时,进行换水,并补充营养剂。首次换水量控制在池容的 15%,随后根据检测

表 2 废水处理站主要构筑物参数

Table 2 Parameters of main structures of wastewater treatment station

序号	设施名称	数量	规格
1	格栅间及废水提泵房	1	长 10.2 m, 宽 4.5 m, 高 8.5 m
2	隔油沉淀池	3	长 7.0 m, 宽 7.0 m, 高 7.5 m
3	油水分离器操作台	1	长 3.6 m, 宽 3.6 m
4	调节池	1	长 31.0 m, 宽 21.0 m, 高 6.0 m
5	事故池	1	长 31.0 m, 宽 18.0 m, 高 6.0 m
6	集油集渣池	1	长 3.0 m, 宽 2.5 m, 高 6.0 m
7	气浮与加药工房	1	长 31.0 m, 宽 18.0 m, 高 6.0 m
8	A/O 池	2	长 90.0 m, 宽 25.0 m, 高 7.0 m
9	二沉池	1	D 24.0 m, 高 3.8 m
10	混凝反应池	1	长 12.0 m, 宽 4.0 m, 高 5.4 m
11	混凝沉淀池	1	D 22.0 m, 高 3.8 m
12	中间水池	1	长 5.0 m, 宽 2.5 m, 高 4.6 m
13	集泥池 1	1	长 4.5 m, 宽 2.5 m, 高 5.9 m
14	集泥池 2	1	长 2.5 m, 宽 2.5 m, 高 4.6 m
15	污泥回流工房	1	长 19.3 m, 宽 4.5 m, 高 5.7 m
16	综合泵房	1	长 12.6 m, 宽 4.5 m, 高 7.0 m
17	鼓风机房及配电室	1	长 19.5 m, 宽 7.5 m, 高 7.5 m
18	污泥浓缩池	1	D 14.0 m, 高 3.5 m
19	污泥脱水工房	1	长 27.6 m, 宽 12.0 m, 高 9.0 m

数据调整换水量,以保证池内活性污泥结构及生物相的稳定。

当污泥活性恢复形成较大的絮凝颗粒,同时每次换水 10 h 后 COD 去除率高于 40%时,进入低负荷联动驯化阶段。

低负荷联动驯化期间出水水质不稳定,废水中营养物质相对充分,微生物迅速增殖。在初期,进水负荷控制为设计负荷的 20%,连续运行。当微生物适应性良好,COD 去除率稳定高于 50%时,可逐步提高进水负荷。

提负荷驯化过程中活性污泥量连续增长,COD 去除率稳定。提负荷阶段,根据具体情况,将生产负荷按阶段提高到 100%。

废水处理系统达到设计负荷运行时,活性污泥菌胶团成熟,原生动物和后生动物出现并能活跃生存,活性污泥絮凝沉淀良好,SV 在 20%以上,生化处理单元具有较高的 COD 去除率,出水清澈,此时,微生物的培养和驯化结束,全系统可正常运行。

6 问题与讨论

(1)实际运行中,废水水量一般在 50 m³/h 左右,但在废水处理站投运初期,曾连续几天来水量超过 70 m³/h,超过日常处理量的 44%。由于废水污染物的高浓度特征,水量增加导致了处理负荷的显著波

动,带来产水超标风险。

针对此问题,解决方案有2个:一是将超量来水引入事故水池,根据出水水质检测结果缓慢提高处理水量,消纳事故水池中的存水;二是来水全部进系统处理,产水超标后将超标水送回事故水池,重复处理,直至出水达标。为避免超量进水对生物系统造成不可逆的冲击,决定采用第1个方案,事故水池接纳超量进水,废水站每24 h增加3~5 m³进水,增加水质检测频次,特别是排泥量的调整,以保证系统的负荷平衡。经过上述措施,废水站出水逐步稳定达标。

(2)上游的炼焦工序、化产回收工序的原料配比与工艺参数的改变对酚氰废水站进水水质波动的影响显著,其中以蒸氨废水水质波动最为突出。实际运行中调节池进水COD最高达到6 500 mg/L、氨氮最高达200 mg/L,超出了废水站的设计进水水质。针对此情况,废水处理站及时降低进水水量,将多余废水适量引入事故池,同时尽快调整上游配煤与回收的工艺参数,在增加水质检测频次、稳定进水水质基础上,逐步恢复正常的处理水量,并消纳富余废水,以实现在进水水质波动情况下的出水稳定达标。

(3)废水处理站污泥接种驯化期间,系统间歇排泥,但排泥量偏少,造成管道淤积堵塞,从而影响排泥。为疏通管道,接引高压水反冲淤塞,同时为废水站所有的污泥管路增加高压水冲洗。在污泥管路停运前后进行彻底冲洗清理,以保证管路不堵塞。

(4)废水站运行初期,好氧池表面泡沫较多,蔓延到池边的走道板上,影响了巡检与检修;同时,混有泡沫的混合液进入二沉池,在二沉池表面形成浮渣,影响了二沉池出水水质。为控制好氧池泡沫,调整消泡水的喷洒面积,适当投配消泡剂,同时调整气浮的运行,增大气浮的回流比和投药量,提高除油效果。通过上述措施,好氧池泡沫问题得到改善。

7 运行效果与经济分析

酚氰废水处理站正常投运后,出水水质稳定达标,其出水水质如表3所示。

酚氰废水处理站处理系统总装机功率1 300 kW,运行功率约900~1 000 kW。水处理成本主要包括:运行耗电费3.5元/m³,水/蒸汽消耗费1.0元/m³,药剂消耗费1.5元/m³,设备维护费1.0元/m³,水质化验检测费0.5元/m³,以及包括人工等其他杂费1.5元/m³,

表3 废水处理站出水水质

Table 3 Effluent quality of wastewater treatment station	
项目	数值
pH	7.4~8.8
COD	55~75
氨氮	≤4.6
挥发酚	≤0.2
氰化物	≤0.1
油	≤1
硫化物	≤0.1
SS	≤20

注:除pH外,其余项目单位均为mg/L。

合计吨水处理成本约9.0元/m³。

8 建议与结论

(1)酚氰废水水质、水量的波动与上游煤气精制工序的运行状态密切相关,稳定上游工序运行状态、稳定来水水质及水量是废水处理系统稳定运行与产水达标的先决条件。

(2)本项目在设计规范内尽量增大水处理构筑物的容积,以保证水力停留时间的相对富余;同时在异常状况下,及时投运事故池,避免系统超标超量进水,这对于酚氰废水的长期稳定、高效处理十分有利。

(3)废水处理站的运行调控需要及时准确的水质检测数据,因此必须重视对各工艺段进出水水质的检测,确保系统稳定、高效地运行。

(4)生化系统的污泥浓度、污泥沉降比、溶解氧浓度是生化系统的重要控制指标,在此基础上通过改变污泥回流比和剩余污泥的排放量,可以实现系统的长期稳定运行,并随着经验的积累,在季节、工况发生改变时,仍能实现出水水质的稳定达标。

(5)工艺流程中各环节的设计处理负荷不同,应根据实际生产运行情况进行负荷调整,在达标排水的基础上优化工艺运行,降低运行成本。

参考文献

- [1] 韦朝海. 煤化工中焦化废水的污染、控制原理与技术应用[J]. 环境化学, 2012, 31(10): 1465-1472.
- [2] 范天一. 强化A/O工艺处理焦化废水的实验研究[J]. 科技传播, 2016, 8(10): 144-150.
- [3] 宋涛, 王玉雷, 吴玉红, 等. A/O生物脱氮工艺在焦化废水处理中的应用[J]. 山东冶金, 2017, 39(2): 57-58.

[作者简介] 金玉涛(1983—), 工学硕士, 高级工程师。通讯作者: 尹晓峰, 电话: 0310-7189371, E-mail: 83639232@qq.com。

[收稿日期] 2021-08-13(修改稿)