



焦化废水处理工程实例分析

张志超¹, 牛涛², 于豹², 石伟²

(1. 光大水务科技发展(南京)有限公司, 江苏南京 210000; 2. 光大水务(深圳)有限公司, 广东深圳 518033)

[摘要] 焦化废水属于典型的高氨氮难降解有毒有害工业废水, 其对传统生物处理工艺和深度处理工艺都提出了很高的挑战。以某焦化废水处理站为实例, 介绍了焦化废水的水质特点、工艺流程、构筑物参数和设备选型, 分析了运行效果、出水水质以及运营成本。工程实际运行效果表明, 采用预处理-两级 A/O-磁混凝沉淀-多相催化臭氧氧化的工艺路线对焦化废水进行处理, 废水 COD、氨氮和总氮的去除率分别为 98.4%、98.6% 和 88.5%, 出水的 COD $\leq$ 80 mg/L, 氨氮 $\leq$ 10 mg/L, 总氮 $\leq$ 20 mg/L, 达到或优于《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)的新建企业直接排放标准。磁混凝沉淀+多相催化臭氧氧化的深度处理组合工艺有效提高了生化出水中难降解有机物的去除效果, 对同行业的废水处理具有一定的参考价值。

[关键词] 焦化废水; 两级 A/O; 磁混凝沉淀; 多相催化臭氧氧化

[中图分类号] X784 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-829X(2022)07-0179-07

Case analysis of coking wastewater treatment project

ZHANG Zhichao¹, NIU Tao², YU Bao², SHI Wei²

(1. Everbright Water Technology Development(Nanjing) Co., Ltd., Nanjing 210000, China;

2. Everbright Water(Shenzhen) Co., Ltd., Shenzhen 518033, China)

Abstract: Coking wastewater is a typically refractory and toxic industrial wastewater with high ammonia nitrogen. And it poses a high challenge to both traditional biological treatment processes and advanced treatment processes. Taking a coking wastewater treatment station as an example, this paper introduced the coking wastewater quality characteristics, technological process, structure parameters, equipment selection, and analyzed the operation effect, effluent water quality and operating cost. The combined process of pretreatment-two stage A/O-magnetic coagulation precipitation-heterogeneous catalytic ozonation was adopted. The actual operation effect showed that the removal rates of COD, ammonia nitrogen and total nitrogen were 98.4%, 98.6% and 88.5%, respectively. The effluent COD $\leq$ 80 mg/L, ammonia nitrogen $\leq$ 10 mg/L, total nitrogen $\leq$ 20 mg/L. The final effluent met/was better than the direct discharge requirements of Emission Standard of Pollutants for Coking Chemical Industry(GB 16171—2012) for new enterprise. The advanced treatment combined process of magnetic coagulation precipitation+heterogeneous catalytic ozonation effectively improved the removal effect of refractory organics in biochemical effluent which had certain guiding significance for wastewater treatment in the same industry.

Key words: cooking wastewater; two stage A/O; magnetic coagulation precipitation; heterogeneous catalytic ozonation

焦化废水是焦化厂在粗煤气冷却过程产生的剩余氨水(蒸氨废水)以及焦炭炼制、化工产品回收过程中产生的工业废水, 特点是含有较多的有机物和氨氮, 以及酚、氰、苯可溶物、多环芳烃等有毒有害物质^[1-2]。目前国内外处理焦化废水的工艺有水解酸化预处理^[3]、活性污泥法、气浮法、厌氧-缺氧-好氧(AAO)法^[4]、缺

氧-好氧(AO)法、两级 A/O 串联法^[5]等, 深度处理有混凝沉淀、膜分离、芬顿氧化、臭氧催化氧化等^[6]。笔者以山东某焦化厂污水处理站为例, 通过调研该污水处理站的设计参数及运行情况, 分析污染物去除规律, 为同类焦化废水处理工艺选取、工程设计及运营维护提供一定的参考。

[基金项目] 江苏省重点研发计划(BE2019635); 深圳市战略新兴产业发展专项资金项目(SGG20170823153043998)

1 水质及工艺流程

1.1 废水来源及水质

该污水处理站待处理废水为蒸氨废水、生活废水及消泡水组成的混合废水。剩余氨水经过陶瓷膜过滤器去除小规格煤粉等杂质,通过蒸氨处理去除高浓度的铵盐,

产生蒸氨废水约 $40 \text{ m}^3/\text{h}$,其特征是含有高浓度的氨氮和挥发酚、氰化物等有毒有害物质,以及难生物降解的多环芳香族化合物、含氮硫的杂环化合物^[7];厂区生活用水约 $30 \text{ m}^3/\text{h}$,其污染物浓度相对较低;工艺处理过程中添加消泡水约 $30\sim 40 \text{ m}^3/\text{h}$ 。总水量按 $100\sim 110 \text{ m}^3/\text{h}$ 设计。废水水量、水质见表 1。

表 1 废水水量和水质

Table 1 The quantity and quality of wastewater

项目	水量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	COD/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	氨氮/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	总氮/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	色度	氰化物/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	挥发酚/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
蒸氨废水	40	3 000~5 000	100~150	120~200	200~500	20~80	500~1 500
生活废水	30	100~200	<50	<100	<20	—	—
消泡水	30~40	<30	<5	<10	<20	—	—

1.2 工艺流程简介

焦化废水处理采用预处理—两级 A/O—磁混凝沉淀—臭氧催化氧化的组合工艺,首先采用除油罐、隔油池、曝气氧化的预处理方法去除废水中的 COD、氨氮和油类、氰化物、挥发酚等有毒有害物质,接下来进入两级 A/O 生物处理工艺,利用微生物新陈代谢去除废水中的碳、氮、酚氰类物质然后进入深度处理系统。深度处理系统首先利用磁混凝沉淀工艺降低废水中的悬浮物和不溶性 COD,然后进入多相催化臭氧氧化单元,去除大部分难降解 COD,出水达标排放至下游污水处理厂。污泥经浓缩脱水处理,产生的泥饼送煤场掺入炼焦煤中焚烧。该组合工艺具有良好的适应性,能耐受较强的水质冲击,解决了出水水质频繁波动、水质不达标等问题,深度处理部分考虑了总氮及难降解有机物的深度脱除,解决了焦化废水的出水毒性问题,实现了焦化废水的稳定达标排放,工艺流程见图 1。

2 主要构筑物及设备

2.1 预处理系统

蒸氨废水中的氰化物、硫化物和石油类物质会对生化系统的微生物产生抑制性和毒性,因此预处理段主要作用是去除以上物质^[1]。 $40 \text{ m}^3/\text{h}$ 蒸氨废水进入预处理单元, $30 \text{ m}^3/\text{h}$ 生活废水直接进入预曝池,溶药和消泡水在预曝池、一级 A/O 内加入。

2.1.1 除油罐和隔油池

设置 1 台立式除油罐,利用油水密度差使污水中的油珠分离,去除污水中的重油。处理水量为 $50 \text{ m}^3/\text{h}$,停留时间为 8 min,进水含油为 $30\sim 40 \text{ mg/L}$,出水含油低于 10 mg/L 。

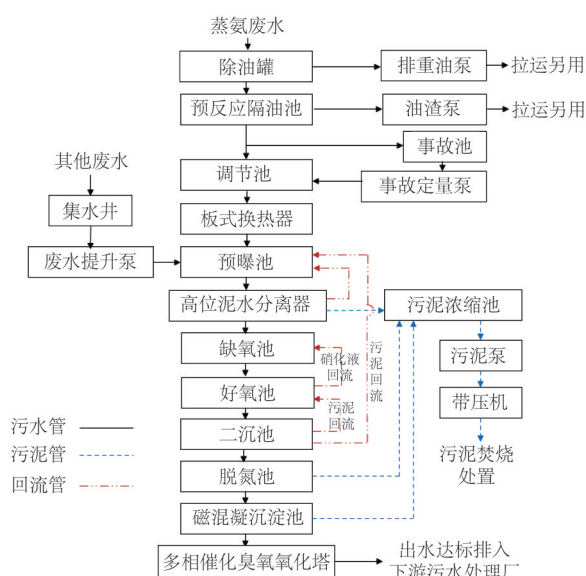


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Wastewater treatment process

隔油池共 2 个系列,每个系列包括 1 座两斗式平流隔油池、2 组刮油机和 2 组刮泥机,单座两斗式平流隔油池尺寸 $L \times B \times H = 7 \text{ m} \times 2.2 \text{ m} \times 6 \text{ m}$,表面负荷为 $1.3 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,用于分离处理废水中的乳化油、清油和浮渣。

2.1.2 调节池与事故池

废水进入调节池进行水质均和,保证后续处理单元的进水稳定性,同时设置事故池临时储存异常进水。调节池和事故池共 2 个系列,每个系列包括 2 格调节池和 1 格事故池,每格调节池尺寸 $L \times B \times H = 13 \text{ m} \times 6 \text{ m} \times 6 \text{ m}$,每格事故池尺寸 $L \times B \times H = 13 \text{ m} \times 7.5 \text{ m} \times 6 \text{ m}$ 。调节池停留时间(HRT)宜大于 20 h,事故池 HRT 宜大于 $12 \text{ h}^{[8]}$ 。本案例中调节池 HRT 约为 40 h,事故池 HRT 约为 13 h。

调节池废水温度在 $44\sim 46 \text{ }^\circ\text{C}$,不适宜生化段活

性污泥的生长代谢,因此出水先进入板式换热器,降温至 31~33℃后进入预曝池。设置 4 台板式换热器,2 用 2 备,单台换热面积 110 m²,设计温度 200℃,通道间距 251.8 mm。

2.1.3 预曝池

预曝池采用活性污泥法,以二沉池排放的剩余污泥作补充污泥,对焦化废水中的大部分有机物、氨氮以及氰化物、硫氰化物、挥发酚等有毒物质进行好氧降解,降低废水毒性以及下游处理单元的负担。

预曝池共 2 个系列,每系列包括 2 格,每格尺寸 $L \times B \times H = 29 \text{ m} \times 6.5 \text{ m} \times 6 \text{ m}$,使用悬挂、管式曝气系统,采用罗茨风机鼓风曝气, $Q = 70 \text{ m}^3/\text{min}$, $H = 80 \text{ kPa}$, $N = 132 \text{ kW}$,溶解氧(DO)约 3~6 mg/L。采用大流量汽提污泥回流系统,污泥流回预曝池,并每天定期排放剩余污泥至污泥浓缩池。预曝池污泥质量浓度(MLSS)约为 4~7 g/L,单位 MLSS 污泥负荷为 0.32 kg/(kg·d)(以 COD 计),污泥沉降比 SV_{30} 为 25%~35%。上清液自流至缺氧池集水井,经污水提升泵送至缺氧池,提升泵为离心泵, $Q = 40 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 18 \text{ m}$, $N = 4 \text{ kW}$,每个系列设置 1 用 1 备。

2.2 生化处理系统

2.2.1 缺氧池

缺氧池中的反硝化细菌利用回流液中的亚硝态氮和硝态氮进行反硝化作用将硝态氮转化为氮气,同时去除部分 BOD_5 。

缺氧池共 2 个系列,每系列包括 2 格,每格尺寸 $L \times B \times H = 19 \text{ m} \times 9.75 \text{ m} \times 6 \text{ m}$,池内设 2 台低速推流式潜水搅拌机,呈对角式布置,使整池泥水充分混合、接触。缺氧池 HRT 宜为 20~40 h^[8],本案例中缺氧池 HRT 为 37 h,MLSS 约为 4~6 g/L,DO 约 0.5 mg/L,通过外加葡萄糖或接入少量调节池内的蒸氨废水补充碳源,硝化液回流比为 200%~300%,单位活性污泥质量浓度(MLVSS)反硝化速率为 0.03 kg/(kg·d)(以 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 计)。

2.2.2 好氧池

好氧池是生物处理的核心关键单元。缺氧池出水和二沉池回流污泥混合后进入好氧池,采用曝气活性污泥法,首先有机物被微生物吸附、降解,水质得到净化,在曝气后期进行硝化反应,氨氮转化为硝态氮。经过缺氧、好氧单元的生化作用后,有机物浓

度大幅降低,好氧池出水自流至二沉池。

好氧池共 2 个系列,每系列包括 3 格,每格尺寸 $L \times B \times H = 20 \text{ m} \times 6.5 \text{ m} \times 5.85 \text{ m}$,内置悬挂式硅橡胶膜微孔曝气管,采用罗茨风机鼓风曝气, $Q = 70 \text{ m}^3/\text{min}$, $H = 80 \text{ kPa}$, $N = 132 \text{ kW}$,DO 约 5~6 mg/L。HRT 为 39 h,单位 MLVSS 中 COD 污泥负荷为 0.45~0.65 kg/(kg·d), $\text{NH}_3 - \text{N}$ 污泥负荷为 0.09~0.12 kg/(kg·d),MLSS 约为 4~6 g/L,污泥沉降比 SV_{30} 为 20%~35%,回流污泥的沉降比 SV_{30} 为 70%~80%。

2.2.3 二沉池

共 2 个系列,每系列 1 座,每座尺寸为直径 12 m,池深 5 m,沉淀时间 11 h,表面负荷为 0.45 m³/(m²·h)。配备 2 台周边传动刮泥机,周边线速度为 2.1 m/min,减速机功率为 1.5 kW;配备污泥回流离心泵 2 台, $Q = 40 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 18 \text{ m}$, $N = 4 \text{ kW}$,1 用 1 备。二沉池上清液自流进入脱氮池给水池,并由离心泵提升至脱氮池,配备离心泵 4 台, $Q = 45 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 15 \text{ m}$, $N = 4 \text{ kW}$,2 用 2 备;沉降下来的污泥分级回流,一部分回流至预曝池,另一部分回流至好氧池,以此保持预曝池和好氧池的污泥浓度。

2.2.4 脱氮池

脱氮池采用 A/O 工艺,通过在 A 池添加葡萄糖作为补充碳源提高对废水中总氮的去除能力,在 O 池曝气进一步去除废水中的 COD。脱氮池共 2 个系列,每个系列包括 1 格厌氧池、1 格好氧池和 1 座沉淀池,厌氧池尺寸 $L \times B \times H = 20 \text{ m} \times 7.5 \text{ m} \times 6 \text{ m}$,好氧池和沉淀池共建,尺寸 $L \times B \times H = 20 \text{ m} \times 12.5 \text{ m} \times 6 \text{ m}$,其中沉淀池直径为 9 m,配备 2 台周边传动刮泥机,周边线速度为 2.1 m/min,减速机功率为 1.5 kW;每格沉淀池配备污泥回流离心泵 1 台, $Q = 45 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 15 \text{ m}$, $N = 4 \text{ kW}$,定期排放老化污泥至浓缩池。

2.3 深度处理系统

焦化废水经过水力停留时间长达几十小时的生化处理后,出水中可生物降解的有机物浓度很低,可生化性很差^[5],脱氮池出水 BOD_5/COD 只有 0.052,而生化出水 COD 约 140~170 mg/L,离 COD < 80 mg/L 的排放标准还有较大距离。前期通过小试和中试实验证明投加氯化铁混凝沉淀联合臭氧催化氧化工艺对 COD 去除效果明显,因此采用氯化铁作混凝剂,PAM 作助凝剂,投加磁粉增强吸附、沉降功能,采用磁沉淀+臭氧催化氧化的组合工艺对焦化废水进行深度处理。

2.3.1 磁沉淀池

共1座,混合区尺寸 $L \times B \times H = 1.1 \text{ m} \times 1 \text{ m} \times 3.6 \text{ m}$,加载区尺寸 $L \times B \times H = 1.05 \text{ m} \times 1.05 \text{ m} \times 3.6 \text{ m}$,絮凝区尺寸 $L \times B \times H = 1.6 \text{ m} \times 1.7 \text{ m} \times 4.45 \text{ m}$,沉淀区尺寸 $L \times B \times H = 3.7 \text{ m} \times 4.9 \text{ m} \times 5.60 \text{ m}$,沉淀区表面负荷为 $13.4 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。该工艺段首先投加氢氧化钠,之后再投加絮凝剂,其中混凝剂氯化铁投加质量浓度为 $150 \sim 200 \text{ mg/L}$,助凝剂PAM投加质量浓度为 $1.5 \sim 2 \text{ mg/L}$ 。设置污泥回流系统,增强絮凝效果并减少药剂使用量,回流比控制在 $5\% \sim 8\%$ 。配置渣浆泵3台,2用1备, $Q = 5 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 20 \text{ m}$, $N = 4 \text{ kW}$,分别用于污泥回流和剩余污泥回流;磁分离机1台,处理量 $Q = 5 \text{ m}^3/\text{h}$,磁粉质量浓度约 $2 \sim 4 \text{ g/L}$,磁粉回收效率 $>98\%$ 。出水悬浮物 $\text{SS} < 20 \text{ mg/L}$ 。

2.3.2 多相催化臭氧氧化单元

多相催化氧化属于非均相催化氧化,其利用固态金属、金属氧化物或负载在载体上的金属或金属氧化物进行气固相催化反应。多相催化臭氧氧化中,臭氧及其在催化剂作用下释放出的氧化性很强的羟基自由基将污水中的大多数有机污染物矿化或分解,使其转化为低毒性的中间产物,或者彻底地转化为无害的小分子无机物^[9],因其能解决工业废水毒性大、难降解的痛点问题而在工业废水处理领域推广开来^[10]。本案例中采用碳化硅负载铁型催化剂,该催化剂以高强度碳化硅颗粒为基体,利用硅溶胶对其进行表面改性,将氧化硅涂覆其表面,再通过沉淀结晶法将铁负载到颗粒表面,催化剂成品粒径在 $300 \sim 400 \mu\text{m}$,微观形貌为直径 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 的不规则晶体颗粒的结合,比表面积 $130 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 。相较于传统催化剂,其具有比表面积大、孔道结构丰富、活性组分负载均匀等特点(如图2所示),这样有利于提高臭氧与活性组分的接触概率,提高羟基自由基的产率,使得催化剂的用量减少;同时催化剂的质量轻、粒径小,在反应过程中随臭氧曝气及水体流动形成膨胀床,在高盐废水处理中不易板结失活。

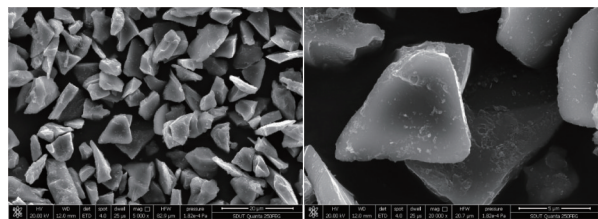


图2 催化剂的SEM表征

Fig. 2 SEM images of the catalyst

本单元由罐体、沉淀池、高效气水混合装置等部分组成,上一单元来水以上向流方式进入罐体,罐体内填充有质量分数为 1% 的催化剂,气液固三相充分接触反应后出水进入沉淀池。沉淀池设置2个内回流,1个内回流是为了使用转子泵将静沉收集的催化剂打回罐体内回收利用,另1个内回流利用回流水进行射流曝气,这种方式可以使污水在高效气水混合装置内与臭氧充分混合形成高浓度臭氧水,再通过池底的二次增压喷嘴将高浓度臭氧水均匀投加入罐体内。

采用不锈钢罐体2座, $D \times H = 4.0 \text{ m} \times 10 \text{ m}$,停留时间 2 h ;沉淀池尺寸 $L \times B \times H = 3.2 \text{ m} \times 1.2 \text{ m} \times 4.25 \text{ m}$,共4格。配备2台转子泵,1用1备, Q 为 $5 \sim 10 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 20 \text{ m}$, $N = 2.2 \text{ kW}$;3台内回流离心泵,2用1备, $Q = 150 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 30 \text{ m}$, $N = 22 \text{ kW}$;2台高效气水混合装置,即文丘里气水混合器,分别用于2个罐体;配备2台臭氧发生器,1用1备,单台臭氧产量 12 kg/h , $N = 90 \text{ kW}$ 。

沉淀池出水进入清水池,配备2台离心泵,1用1备, $Q = 150 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 22.8 \text{ m}$, $N = 15 \text{ kW}$,出水送至下游污水处理厂。

2.4 污泥处理系统

2.4.1 污泥浓缩池

共2座,每座尺寸为直径 5 m ,池深 5 m 。预曝池、脱氮池和磁沉淀池的剩余污泥进入污泥浓缩池进行泥水分离,污泥浓缩后的含水率约为 $97\% \sim 98\%$ 。配备螺杆泵3台,2用1备, $Q = 4 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 30 \text{ m}$, $N = 2.2 \text{ kW}$ 。排泥前通入压缩空气搅拌,污泥抽送至污泥脱水车间。

2.4.2 污泥脱水间

占地 $12 \text{ m} \times 7 \text{ m}$,设置2台叠螺机,每台处理量为 $50 \sim 70 \text{ kg/h}$ (以绝干污泥计), $N = 1.3 \text{ kW}$,污泥浓缩时间约 12 h ,泥饼含水率 $70\% \sim 80\%$,泥饼送至煤场掺入炼焦煤中焚烧。

3 运行效果及成本分析

3.1 运行效果

为分析废水处理系统对污染物的去除情况,对2021年8月份连续3 d的污水进行了采样分析,每天早中晚取样3次,等比例混合水样后做水质分析,最后以3 d的水质结果平均值作为监测数据。水质结果见图3~图5。

如图3所示,系统通过调节池的均质作用和板式换热器的降温作用使蒸氨废水温度降至微生物适宜生长的温度 $30 \sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$,通过在预曝池添加纯碱补充碱度使得生化处理段的pH维持在 $8.0 \sim 8.5$ 。预处

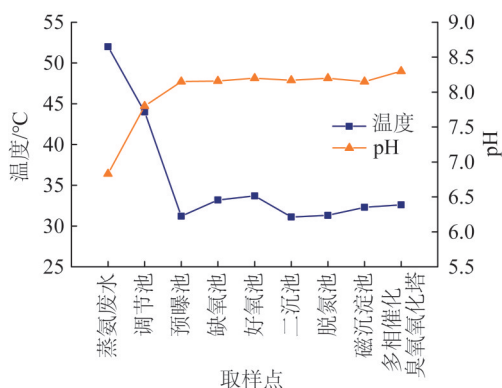


图3 系统温度、pH变化情况

Fig. 3 The changes of temperature and pH in the system

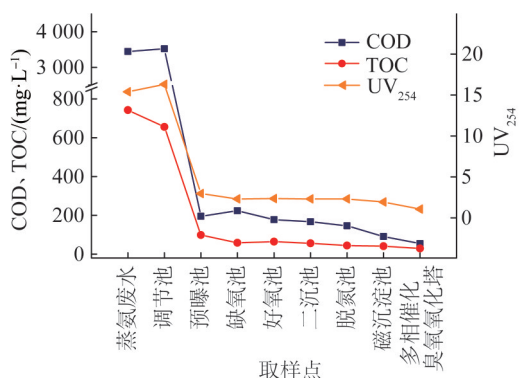
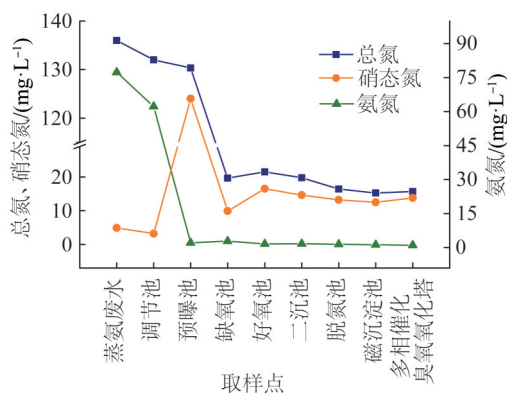
图4 系统COD、TOC及UV₂₅₄的变化情况Fig. 4 The changes of COD, TOC and UV₂₅₄ in the system

图5 系统总氮、硝态氮、氨氮的变化情况

Fig. 5 The changes of nitrate, ammonia and total nitrogen in the system

理段将污水的物理指标控制在合理范围内,为后续生化处理营造了适宜条件。

图4、图5展示了系统各取样点污染物浓度变化情况。蒸汽废水中有机物浓度较高,经过隔油处理后进入预曝池,生活废水有机物浓度相对较低,直接进入预曝池,通过充氧氧化、微生物的氧化分解,以

及在预曝池持续添加消泡水对污染物起到一定稀释作用,最终预曝池出水COD约200 mg/L,后进入生化处理阶段。生化处理阶段中,好氧池可去除40~50 mg/L COD,脱氮池可去除10~20 mg/L COD,最终将COD进一步降至140~170 mg/L。接下来磁混凝沉淀池去除40~50 mg/L COD,将COD降至90~120 mg/L。多相催化臭氧氧化单元中,臭氧和羟基自由基把废水中的苯环结构和生、助色基团(C=C、—OH、—NH₂)破坏^[11], COD降至50~60 mg/L,去除率约50%,并大幅提高了UV₂₅₄和色度的去除效果,如图4、图6所示。



图6 深度处理系统各单元污水色度变化

Fig. 6 The chromaticity change of each unit of the advanced treatment system

总氮中主要成分是氨氮和少量有机氮。在预曝池内氨氮被氧化为硝态氮,预曝池出水氨氮为2~5 mg/L,去除率为96.6%;缺氧池内硝态氮为120~125 mg/L,缺氧池利用外加葡萄糖和少量蒸汽废水中的有机物作碳源对硝态氮进行反硝化作用,出水硝态氮约10 mg/L,去除率为92.1%。由于少量蒸汽废水进入缺氧池作碳源使用,其携带的氨氮和有机氮在好氧池被氧化,故好氧池硝态氮有所升高,后端工艺流程中硝态氮维持在11~15 mg/L,氨氮在1~3 mg/L。

对调节池、预曝池和臭氧催化氧化工艺段的挥发酚和氰化物浓度做分析,结果见图7。

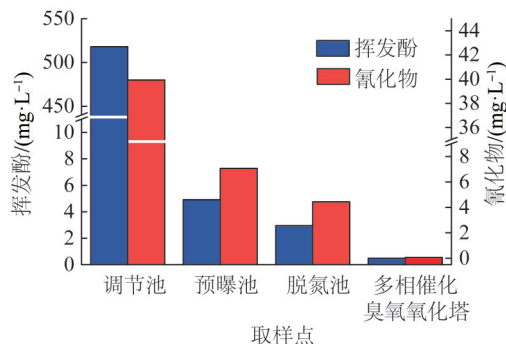


图7 系统中挥发酚和氰化物的变化情况

Fig. 7 The changes of volatile phenol and cyanide in the system

由图7可知,在预处理阶段,挥发酚质量浓度由518.013 mg/L降低至4.912 mg/L,氰化物质量浓度由39.93 mg/L降低至7.07 mg/L,预曝池去除了大部分挥发酚、氰化物等有毒有害物质,极大降低了后续处理工艺的进水毒性;脱氮池出水挥发酚和氰化物物质

量浓度分别为2.943 mg/L和4.43 mg/L;臭氧催化氧化工艺能进一步有效去除氰化物和挥发酚^[12],将挥发酚和氰化物分别降至0.3 mg/L和0.2 mg/L以下。

总结系统平均进出水水质,并与相关标准做对照,结果见表2。

表2 平均进出水水质及相关标准

Table 2 Average inlet and outlet water quality and relevant standards

项目	COD/ (mg·L ⁻¹)	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	总氮/ (mg·L ⁻¹)	色度	pH	挥发酚/ (mg·L ⁻¹)	氰化物/ (mg·L ⁻¹)	硫化物/ (mg·L ⁻¹)
原水	3 521	154.32	194.67	400	6.83	518.013	39.93	≤50
出水	54	1.06	13.69	40	8.30	0.000 8	0.062 8	≤0.1
GB 16171—2012 间接排放标准	80	10	20	—	6~9	0.30	0.20	0.50
GB/T 31962—2015 B等级	500	45	70	64	6.5~9.5	1	—	1

由表2可知,总出水满足《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)表2中新建企业水污染物直接排放浓度限值及《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015)排放标准B等级要求。

3.2 成本分析

本案例运营成本包括药剂费用和电费,具体统计结果见表3。

表3 运行成本分析

Table 3 Operating cost analysis

加药点	药剂名称	投加量/ (t·d ⁻¹)	单价/ (元·t ⁻¹)	总费用/ (元·d ⁻¹)
预曝池	聚合硫酸铁	0.025	1 000	25
	活性炭	0.05	2 000	100
	磷酸二氢钾	0.025	5 500	137.5
	纯碱	0.4	1 100	440
缺氧池	营养剂	0.7	4 600	3 220
	葡萄糖	0.9	1 900	1 710
好氧池	磷酸二氢钾	0.012 5	5 500	68.75
脱氮池	葡萄糖	0.05	3 200	160
	32%液碱	0.96	700	672
磁混凝沉淀	阴离子聚丙烯酰胺	0.006	20 000	120
	30%三氯化铁溶液	2.8	400	1 120
多相催化氧化单元	液氧	4.0	1 000	4 000
药剂费用合计				11 773.25
电费[包含设备和照明用电,单价按0.8元/(kW·h)计]				9 440
合计				21 213.25

在上述进水水质条件下,处理水量2 400 t/d,折合吨水成本为8.84元/t,其中前端处理运行成本约4.93元/t,深度处理运行成本3.91元/t。为了使生化系统污泥维持较高的活性,将污染物放在前端去除,因此药剂投加种类和使用量主要集中在生化系统,

其运行成本也略高于深度处理。

3.3 存在问题及建议

(1)水质的波动冲击是焦化废水的一个特点,水质冲击主要是指蒸氨废水的氨氮和有机物浓度波动大,而蒸氨塔的运行直接决定蒸氨废水的水质^[13]。本案例在当前未出现剧烈的水质波动,但是当前端焦化生产工艺中煤料种类发生变化,剩余氨水就会出现水质波动,若蒸氨系统无法及时调整工艺参数,蒸氨废水就会给污水处理站的运营带来不利影响,如加大药剂投加量会使生化系统的运营成本大幅上升,此外生化系统受到冲击需要较长时间来恢复,同时还伴有出水不达标等一系列风险。因此建议综合考虑蒸氨塔和生化系统的处理负荷与成本,优化蒸氨塔运行参数,根据剩余氨水水质水量对蒸氨塔实施动态控制,或寻找最合适的蒸氨塔出口氨氮指标^[14],优化全流程管理。

(2)采用罗茨鼓风机对预曝池和好氧池鼓风机曝气使得系统整体能耗较高。本案例中使用的罗茨风机电耗约占总电耗的54%,其能效较低、消耗功率高,并且产生的噪音大。从节能降噪的角度考虑可采用空气悬浮或磁悬浮鼓风机,其比罗茨风机节能25%~30%,并能降低噪音20%左右^[15-16]。

(3)建成及运营时间较长的污水处理系统存在不同程度的自动化水平不高、对人工操作和巡视的依赖程度大等问题。建议加强污水处理自动控制管理系统建设,并增加热工量检测和污染物指标检测范围,如加药量、流量、在线COD、氨氮检测等,掌握运行数据并分析运行规律,从科学角度指导生产。自动控制与人工操作互补,完善运营管理机制^[8],为污水站长期稳定运行做好保障。

4 结论

(1)本案例处理焦化废水强化了预处理工艺,通过维持预曝池的高污泥浓度和高污泥活性,使其发挥出较强的去除COD、氨氮以及有毒有害物质的能力,减小后续工艺的污染物负荷,确保后续工艺进水水质平稳,减少水质波动的冲击。

(2)采用新型的多相催化臭氧氧化深度处理工艺,大幅降低了难降解有机物浓度以及污水毒性,出水满足《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)表2的间接排放要求,确保不对下游污水处理厂造成冲击;新型粉体催化剂的用量低于常规催化剂如球型催化剂,高效且节约成本。

(3)采用“预曝+缺氧+好氧+缺氧+好氧”主体工艺处理焦化废水,工艺路线成熟,处理效果稳定可靠,抗水质冲击能力强,且运行成本相对较低。

参考文献

- [1] 任源,韦朝海,吴超飞,等.焦化废水水质组成及其环境学与生物学特性分析[J].环境科学学报,2007,27(7):1094-1100.
REN Yuan, WEI Chaohai, WU Chaofei, et al. Environmental and biological characteristics of coking wastewater [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(7): 1094-1100.
- [2] 李婷,张玉秀,祖德彪,等.红球菌(*Rhodococcus* sp.) KDPy1在焦化废水中的生物强化作用[J].工业水处理,2021,41(10):96-103.
LI Ting, ZHANG Yuxiu, ZU Debiao, et al. Bioaugmentation of *Rhodococcus* sp. KDPy1 in coking wastewater treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(10): 96-103.
- [3] 易鑫荣.焦化废水处理工程实例[J].净水技术,2021,40(S1):390-396.
YI Xinrong. Engineering design of coking wastewater treatment [J]. Water Purification Technology, 2021, 40(S1): 390-396.
- [4] 杨昌进.焦化废水处理系统提升改造的措施[J].化工管理,2021(5):43-44.
YANG Changjin. Measures for upgrading coking wastewater treatment system [J]. Chemical Enterprise Management, 2021(5): 43-44.
- [5] 程伟健.焦化废水生化及深度处理工程实例[J].煤炭加工与综合利用,2021(5):73-77.
CHENG Weijian. A engineering example of biochemical and advanced treatment of coking wastewater [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2021(5): 73-77.
- [6] 何绪文,员润,吴娟,等.焦化废水深度处理新技术及其相互耦合特征研究[J].煤炭科学技术,2021,49(1):175-182.
HE Xuwen, YUAN Run, WU Xu, et al. Research on characteristics of new technologies and intercoupling technologies for advanced treatment of coking wastewater [J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(1): 175-182.
- [7] 李欢,陶若虹,孙斌,等.焦化废水处理工程设计实例及运行效果[J].中国给水排水,2018,34(4):97-101.
LI Huan, TAO Ruohong, SUN Bin, et al. Case study on design and operation of a coking wastewater treatment project [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(4): 97-101.
- [8] 杨志超.焦化废水全流程工艺设计与调试[J].新型工业化,2021,11(3):227-229.
YANG Zhichao. Process design and commissioning of the whole process of coking wastewater [J]. The Journal of New Industrialization, 2021, 11(3): 227-229.
- [9] 李变云,武丽琴.焦化废水深度处理技术研究[J].山西化工,2020,40(5):209-210.
LI Bianyun, WU Liqin. Study on advanced treatment technology of coking wastewater [J]. Shanxi Chemical Industry, 2020, 40(5): 209-210.
- [10] 陈洋,巫先坤,杨峰,等.非均相催化臭氧氧化处理工业废水研究进展[J].山东化工,2020,49(22):68.
CHEN Yang, WU Xiankun, YANG Feng, et al. Research progress in heterogeneous catalytic ozonation of ammonia nitrogen in water [J]. Shandong Chemical Industry, 2020, 49(22): 68.
- [11] WU Muyan, KWOK Y H, ZHANG Yingguang, et al. Synergetic effect of vacuum ultraviolet photolysis and ozone catalytic oxidation for toluene degradation over MnO_2 -rGO composite catalyst [J]. Chemical Engineering Science, 2021, 231: 116288.
- [12] 马志国.工业废水处理中臭氧氧化技术的应用研究[J].皮革制作与环保科技,2020,1(23):49-53.
MA Zhiguo. Application research of ozone oxidation technology in industrial wastewater treatment [J]. Leather Manufacture and Environmental Technology, 2020, 1(23): 49-53.
- [13] 廖明森,赵月红,宁朋歌,等.焦化废水脱除氨氮过程的操作优化[J].计算机与应用化学,2014,31(6):669-674.
LIAO Mingsen, ZHAO Yuehong, NING Pengge, et al. Operation optimization of ammonia-nitrogen removal process in coking wastewater treatment [J]. Computers and Applied Chemistry, 2014, 31(6): 669-674.
- [14] 廖明森.焦化废水处理过程操作优化[D].天津:天津大学,2014.
LIAO Mingsen. The operation optimization of coking wastewater treatment process [D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
- [15] 白建庭,王志强,常卓.空气悬浮风机在节能降噪技改中的应用[J].水泥技术,2021(2):102-104.
BAI Jianting, WANG Zhiqiang, CHANG Zhuo. Application of air suspension blower in energy saving and noise reduction [J]. Cement Technology, 2021(2): 102-104.
- [16] 张海刚.磁悬浮离心鼓风机集中供风系统开发应用[J].山东冶金,2020,42(6):60-62.
ZHANG Haigang. Development and application of centralized air supply system for maglev centrifugal blower [J]. Shandong Metallurgy, 2020, 42(6): 60-62.

[作者简介] 张志超(1993—),硕士。E-mail: zhangzhch@ebwater.com。

[收稿日期] 2022-03-26(修改稿)