

焦化废水总氮脱除工艺改进

韩冰 陈亮 刘子立

(中钢集团鞍山热能研究院有限公司)

摘要: 焦化废水主要由焦炉煤气洗涤、炼焦、煤气净化、煤气冷凝、废水处理等工序产生的混合废水组成,其中含有大量氨氮和总氮。目前国内焦化废水处理工艺一般采用生化处理为主的工艺,如生物法(活性污泥法、生物膜法等)。生化处理工艺受水温、碳源和营养物的影响,对氨氮的去除效果不理想,出水往往不能达到排放标准。在焦化废水生化处理过程中,总氮的去除是关键。总氮的去除主要有两种途径:一是通过反硝化作用将氨氮转化为氮气并从水中去除;二是通过好氧硝化作用将亚硝酸盐转化为硝酸盐并从水中去除。目前,对焦化废水总氮去除的研究较少。

关键词: 焦化废水;脱氮原理

1 焦化废水特点

焦化废水中氨氮和总氮的含量较高,是一般废水处理工艺难以去除的。焦化废水中氨氮来源于焦化厂炼焦、配煤、制气、煤气净化、煤气冷凝等工序,其来源主要包括焦化工艺的洗水、焦炉煤气净化、煤气中温脱色产生的废水等。根据国家规定,焦化废水中氨氮含量不能超过 200 mg/L,否则需要进行生化处理。

在生化处理阶段,焦化废水中的氨氮主要以 $\text{NH}_3\text{-N}$ 形式存在,其中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量通常在 2000 mg/L 以上。在微生物的作用下,氨氮可通过反硝化作用转化为氮气,或者通过硝化作用转化为亚硝酸盐氮而被去除。当废水中含有大量有机碳源时,硝化和反硝化效果会更好。但是在实际应用中,焦化废水中的有机碳源往往很难满足上述要求。焦化废水中的氨氮和总氮含量高的主要原因是:

1.1 废水中存在大量难降解有机物,特别是含有大量芳香族化合物,例如酚类物质。

1.2 焦化废水中氨氮含量高。由于焦化厂工艺流程长、设备多、生产工艺复杂、自动化程度高、操作管理难度大等因素,在炼焦过程中不可避免地会产生大量难降解的有机物和氨。

1.3 在焦化过程中,焦油、焦炭等有机物在高温下裂解生成多种芳香烃化合物,其中一些芳香烃化合物是有毒的。在焦化生产过程中,这些有毒物质通过焦炉煤气洗涤过程排放到废水中。

1.4 在焦化过程中,一些有机物转化为焦油和焦炭等物质并进入废水中,其中大部分是不可降解的有机物。

1.5 焦化废水经过脱氨处理后生成氨气和硫化氢等无机化合物,这些化合物对微生物有毒害作用。此外,一些含硫化合物在焦化生产过程中会形成硫氰酸盐等物质并进入废水中。

1.6 部分焦化废水含有酚、氰等有毒物质,对微生物有毒害作用。

1.7 由于焦炉煤气中焦油含量较高,部分焦油会混入废水中而增加废水的毒性。

2 脱氮原理

反硝化作用是指在厌氧条件下,缺氧环境下,利用有机氮化合物或无机氮化合物的自养反硝化作用,将氨氮转化为氮气的过程。其主要步骤是在缺氧条件下,以硝态氮或硝酸盐为电子受体的反硝化作用将氨氮还原为氮气。

反硝化作用可分为两个阶段:第一阶段是反硝化细菌与底物接触并将硝酸盐转化为氮气的过程,第二阶段是将氮气从底物中还原出来。反硝化反应在厌氧条件下进行,该过程依赖于硝酸盐氮的还原酶(如硝酸盐还原酶)。

在缺氧条件下,亚硝酸盐作为电子受体被还原,产生氮气;在好氧条件下,亚硝酸根作为电子受体被氧化。在好氧条件下,亚硝酸盐被转化为硝酸盐,从而减少了氮的损失。好氧条件下反硝化反应所需的电子受体为硝酸盐或亚硝酸盐。不同种类的反硝化细菌对电子受体的要求不同。常见的反硝化细菌有两种:

一种是硝化细菌,它是使硝酸盐氮转化为氮气的细菌。硝化细菌可分为三种类型:异养菌、自养菌和兼性厌氧菌。异养硝化菌利用氧气作为碳源进行好氧呼吸;自养硝化菌通过发酵作用获得氮源并将其转化为氮气;兼性厌氧菌利用有机物作为碳源进行好氧呼吸。反硝化细菌和硝化细菌都可以利用有机氮化合物作为碳源进行好氧呼吸。

这类细菌可以通过分解有机物或使用有机氮化合物作为碳源来获得氮源,将亚硝酸盐转化为氮气。

2.1 废水特点

焦化废水中的 COD 浓度较高,其主要来自煤的加工、运输、焦化等环节,因此,有机物含量很高。COD 的组成除含有有机物外,还含有酚类化合物、硫化物、氰化物以及氮、磷等元素。

一般 COD 在 200-1000 mg/L 左右,它是焦化废水的一个重要特征指标。此外,焦化废水中还含有大量的有毒物质,如酚、氰等。因此,焦化废水具有毒性,不能直接排放。

焦化废水中的氨氮浓度一般为 500-1000 mg/L 左右,其主要来自焦炉煤气和化产精制气的脱硫、脱酚及脱氰产生的氰化物。在此基

基础上, 焦化废水中还含有大量的硫化物和氮磷等元素, 它们在厌氧条件下会生成硫化氢和氨等有毒物质。因此, 焦化废水属于典型的有毒有害难处理废水。

由于焦化废水中含有大量的难降解物质, 因此焦化废水的处理是一个世界性难题。目前国内外常用的脱氮技术主要有: 生物脱氮技术和物化脱氮技术等。生物脱氮技术在国内外已得到广泛应用; 物化脱氮技术已在国外应用较多, 但我国目前尚处于研究阶段; 目前应用较多的是生物与物化相结合的方法。

2.2 工艺流程

焦化废水采用生化处理后, 出水水质达到《炼焦化学工业污染物排放标准》的要求, 同时考虑到生化系统脱氮效率低的问题, 对生化系统进行改造, 增加反硝化脱氮工艺。

改造后的工艺流程: 焦化废水经过生化处理后出水进入调节池, 调节池的调节容量为 200m³/d, 以保证系统正常运行。调节池出水进入接触氧化池, 在那里经过曝气处理后进入反硝化反应池, 在反硝化反应池内通过生物吸附作用去除氨氮及其他污染物。最后, 出水进入二沉池进行泥水分离。

二沉池出水进入沉淀池进一步处理。最后的污泥进行脱水处理后外运或综合利用。整个工艺分为以下几个处理单元:

3 技术路线

反硝化和硝化过程是一对竞争反应, 且反硝化过程中亚硝酸盐被还原成硝酸盐, 而硝化过程中亚硝酸盐被还原成硝酸盐。传统生物法一般在厌氧池(缺氧池)、好氧池(好氧生物接触氧化池)中进行。在厌氧池中, 微生物利用厌氧氨氧化的反硝化作用将氨氮转化为氮气; 在好氧池中, 微生物利用好氧硝化作用将亚硝酸盐转化为硝酸盐, 并从水中去除。

在焦化废水处理中, 氨氮、亚硝态氮和硝态氮之间的转化关系非常复杂。

一方面, 反硝化过程是一个从硝酸盐氮向氮气转化的过程。另一方面, 反硝化过程与硝化过程的竞争反应发生在厌氧池和好氧池。如果厌氧反应阶段的 pH 值低于氨氮和亚硝态氮之间的平衡 pH 值, 则氨氧化细菌将处于优势地位, 从而使硝态氮被还原成氮气。在好氧反应阶段, 硝酸盐和亚硝酸盐之间的平衡 pH 值大于硝态氮和氨氮之间的平衡 pH 值, 导致亚硝态氮被还原为硝酸盐。因此, 好氧阶段的 pH 值是反硝化过程中氮素转化关系的决定性因素。由于厌氧池和好氧池对总氮的去除率不相同, 因此在好氧池中实现氨氮和亚硝态氮之间的转化具有很大的难度。

在好氧硝化过程中, 硝酸盐、亚硝酸盐和亚硝态氮之间存在转化关系。如果亚硝态氮被还原为硝酸盐而被氧化为亚硝酸盐, 则氨氮和亚硝酸盐之间存在转化关系。针对焦化废水生化处理系统中氨氮、亚硝态氮和硝态氮之间转化关系不明确这一问题, 本研究采用化学沉淀法处理焦化废水生化处理系统中氨氮和亚硝态氮非平衡

关系进行解决。在焦化废水生化处理系统中添加化学沉淀剂去除焦化废水中氨氮和亚硝酸盐非平衡关系, 使氨氮、亚硝酸盐非平衡关系转化为平衡关系, 提高反硝化过程对氨氮、亚硝酸盐非平衡关系的去除效果。实验结果表明: 在焦化废水生化处理系统中添加化学沉淀剂对焦化废水中总氮有明显去除效果。

在化学沉淀法处理焦化废水生化处理系统中添加化学沉淀剂可以有效地去除焦化废水生化处理系统中氨氮、亚硝态氮和硝态氮之间的非平衡关系, 降低总氮负荷(TN)并提高处理效果。化学沉淀剂主要由氢氧化钠、氢氧化钾等无机碱组成。实验结果表明: 在 pH 值为 5~6 时添加氢氧化钠可以有效地去除焦化废水生化处理系统中氨氮和亚硝态氮非平衡关系并降低 TN 负荷(TN)。但是添加氢氧化钠的最佳 pH 值没有确定, 可能存在最佳 pH 值。

4 改进措施

4.1 采用“水解酸化+A/O”工艺, 将焦化废水经厌氧处理后, 一部分废水进入 A/O 生化池, 另一部分进入水解酸化池, 在好氧条件下利用聚磷菌的作用将污水中的溶解性磷转化为聚磷酸盐, 再与含氮有机物反应, 产生氮气将其从废水中脱除。

4.2 在水解酸化池中加入 PAC (聚丙烯酰胺) 絮凝剂, 利用其絮凝作用降低废水中的悬浮物含量和水中的有机污染物浓度。

4.3 在水解酸化池前增加 VFA 预脱色系统, 在厌氧和好氧过程中使 VFA 预脱色, 使其达到排放标准。

4.4 在 A/O 池内投加 PAM (聚丙烯酰胺) 絮凝剂, 增加污泥絮体密度和吸附能力, 提高污泥沉降性能, 降低污泥含水率。

4.5 在 A/O 池后增加曝气系统, 提高好氧区溶解氧浓度。同时适当增加回流污泥量, 使反硝化脱氮效果达到最佳。

4.6 在 A/O 池后增加好氧区曝气系统, 使反硝化效果得到改善。

4.7 通过以上工艺改进后, 对焦化废水进行现场中试试验, 并取得了较好的处理效果。出水水质达到《炼焦化学工业污染物排放标准》。

结束语

焦化废水中的氨氮主要是硝化作用和反硝化作用产生的, 其中反硝化作用主要是在好氧条件下, 以氨态氮为电子受体的自养型硝化过程; 而反硝化作用主要是在缺氧条件下, 以硝酸盐氮为电子受体的异养型硝化过程。实际生产中可以通过控制 pH 值、溶解氧浓度、温度等工艺参数来调整反硝化和好氧硝化的比例, 以达到最好的脱氮效果。因此, 在实际生产中要综合考虑废水中氨氮浓度、总氮浓度、pH 值以及温度等因素, 选择适宜的工艺参数进行处理。

参考文献:

- [1]刘俊, 王雷, 李雪松, 等.磷酸铵镁沉淀法处理高浓度氨氮废水实验研究[J].油气田环境保护, 2022, 23 (6): 68-70, 87.
- [2]同亚茹.去除工业废水中氮含量方法的探讨[J].轻工科技, 2021 (8): 101-102.