

发生炉煤气洗涤废水封闭循环后污染物增长的平衡规律研究*

刘精今 陈竹新 李彩亭

(湖南大学环境保护研究所, 长沙 410012)

摘要 大量的实验及环境监测数据表明, 烟煤煤气站发生炉煤气洗涤废水长期完全封闭循环运行后, 废水中以挥发酚为主的污染物浓度不会无限增长, 存在着动态平衡. 在平衡范围内, 挥发酚浓度为 1300—2000 mg/L, 氰化物为 4—20 mg/L, 硫化物为 35—70 mg/L. 研究结果表明, 对发生炉煤气洗涤废水采取以预处理除去废水中悬浮物和焦油的封闭循环回用的治理技术路线是完全可行的.

关键词 发生炉煤气洗涤废水, 封闭循环, 动态平衡.

烟煤冷煤气站是当前广泛应用于我国冶金、机械等工业企业的能源装置. 该装置在运转过程中排放的煤气洗涤废水含有大量酚、氰和其他污染物.

笔者于 1982 年至 1992 年对发生炉煤气洗涤废水长期封闭循环后的运行规律进行了大量试验和监测分析, 以揭示发生炉烟气洗涤废水长期封闭循环后废水中各种污染物浓度的增长

平衡及其在大气中的迁移和分布规律, 为煤气洗涤废水的长期封闭循环治理提供比较完整、可靠的科学依据.

1 烟煤冷煤气站煤气洗涤废水的水质特征

发生炉煤气洗涤废水水质复杂, 包含许多有机和无机污染物质, 废水中焦油和悬浮物具有极高的稳定性. 表 1 为封闭循环前的煤气洗涤

表 1 封闭前的煤气洗涤废水水质/mg·L⁻¹

项目	挥发酚	悬浮物	焦油	BOD ₅	COD _{Cr}	可溶性固体	硫化物	硫酸盐	氰化物	pH
浓度	600	300—700	500—700	1800—2200	7000—10000	1400—1700	22—32	300—330	0.7—3.7	8.2—8.4

废水水质.

2 试验及监测数据统计

从 1982 年至 1992 年, 在西安高压电瓷厂(简称西瓷厂)煤气站进行了发生炉煤气洗涤废水中有毒污染物及各种盐类增长平衡规律的试验, 并对西瓷厂和其他几个工厂煤气站煤气洗涤废水封闭循环后的水质及其煤气站周围大气中的污染物浓度进行了长期监测.

2.1 煤气洗涤废水封闭循环后污染物增长试验

试验在西瓷厂煤气站进行. 试验前将原有煤气洗涤废水排空, 全部换上干净自来水, 然

后堵死废水排放口, 从封闭循环开始进行循环废水水质测试, 连续 2 周每隔 4 h 测 1 次循环水中挥发酚、可溶性固体、硫酸盐和悬浮物的浓度, 测试结果见图 1 和图 2.

2.2 封闭循环后污染物增长的动态平衡试验

在进行循环洗涤废水污染物增长试验后, 又连续进行了约 1.5 a 的循环洗涤废水中污染物的动态平衡规律试验. 每天测试 1 次循环废水中各种污染物的浓度. 其中挥发酚、悬浮物、可溶性盐类、硫酸盐的动态平衡曲线见图 3.

* 机械部科学技术进步三等奖

收稿日期: 1995-09-06

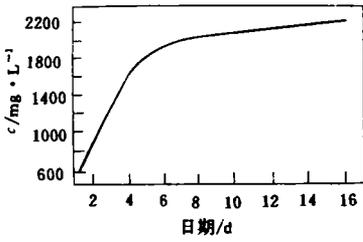


图 1 废水封闭循环后水中挥发酚增长曲线

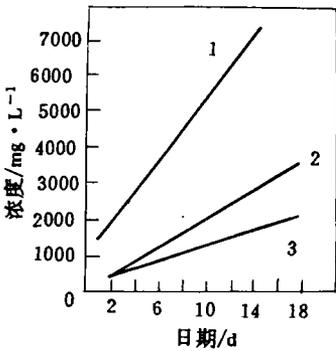


图 2 废水封闭循环后水中盐类增长曲线
1. 可溶性固体 2. 悬浮物 3. 碳酸盐

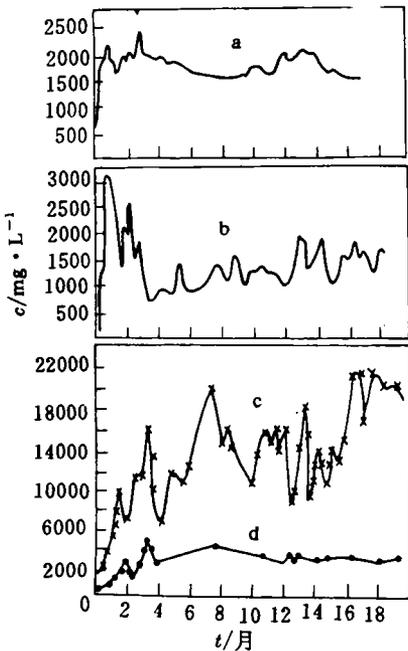


图 3 封闭 18 个月后废水污染物动态平衡曲线
a. 挥发酚 b. 悬浮物 c. 可溶性固体 d. 硫酸盐

2.3 废水封闭前后煤气中酚含量测试

测试结果见表 2. 从表 2 可见, 煤气洗涤废水封闭前后, 煤气中挥发酚含量确有增加.

表 2 废水封闭前后煤气中挥发酚的含量/mg · Nm⁻³

测定次数	封闭前挥发酚	封闭后挥发酚
1	0.48	0.77
2	0.43	0.89
3	0.56	0.97
4	0.69	1.16

2.4 煤气站周围大气中挥发酚浓度测试

在监测循环废水污染物增长平衡情况的同时, 连续监测了西瓷厂煤气站煤气洗涤废水封闭前后几个有代表性的大气中挥发酚、氰化物的浓度. 其中氰化物浓度很低. 远低于国家环保部门规定的工厂车间空气中有害物允许浓度. 表 3 为 1982 年至 1992 年西瓷厂煤气站大气中挥发酚浓度测试结果.

2.5 煤气洗涤废水长期封闭循环后的水质情况

西瓷厂发生炉煤气洗涤废水自 1982 年封闭循环运行后, 其厂区总排口各种污染物都未超标. 其水质变化监测结果见表 4.

3 分析与讨论

3.1 废水完全封闭后水中酚的含量及其转化

发生炉煤气洗涤废水完全封闭循环后, 循环水质急剧下降, 废水中 BOD、COD 的浓度分别增加 4 倍和 25 倍, 主要原因是由于煤气中大量酚溶于洗涤水中. 从图 1 挥发酚浓度曲线看, 当废水中挥发酚浓度低于 1000 mg/L 时, 用此废水洗涤煤气, 煤气中的酚能较大量地溶于水中, 造成废水中挥发酚含量成直线增长. 由于此时废水中酚的溶解度远未达到饱和程度, 可以粗略的看成此时煤气中的挥发酚在洗涤过程中是全部溶解于水中的. 由此根据洗涤煤气的循环水量、气化煤量, 可计算出每气化 1 t 烟煤在废水中溶解的挥发酚量. 当废水中挥发酚浓度超过 1000 mg/L 后, 其增长速度变慢, 说明发生炉煤气中的挥发酚在废水中的溶解度变小. 一部分酚没有洗涤下来滞留在煤气中输送给用户, 这可从表 2 洗涤水封闭前后煤气中挥发酚的

表 3 1982—1992 年西安高压电瓷厂煤气站内大气中挥发酚含量/mg·Nm⁻³

采样地点	1982 年	1983 年	1984 年	1985 年	1986 年	1987 年	1988 年	1989 年	1990 年	1991 年	1992 年
煤气炉平台	0.085	0.1— 0.3	0.09— 0.272	1.872	0.291	0.4— 0.51	0.54— 0.72	0.31— 0.69	0.981— 1.20	0.32— 0.53	0.22— 1.32
煤气炉竖管	0.36— 0.59	0.52	0.009— 1.021		1.373— 1.379	1.41— 1.72	2.11	1.91— 3.70	1.51— 2.92	0.97— 1.87	1.32— 2.42
冷却管	0.22— 0.25	0.12	0.141— 0.189	0.34	0.168— 0.275	0.25— 0.35	0.21— 0.42	0.17— 0.31	0.25— 0.41	0.27— 0.59	0.24— 0.7
沉淀池	0.66— 1.29	0.067— 0.436	0.339— 1.396	0.524	0.226— 0.240	0.42— 0.51	0.23— 0.45	0.43— 0.72	0.37— 0.72	0.21— 0.64	0.24— 0.41
工厂大门	0.17— 0.28	0.11— 0.18	0.035— 0.085	0.181	0.079	0.087	0.10	0.12— 0.17	0.06— 0.15	0.12— 0.15	0.02— 0.13

表 4 1982 年—1992 年西瓷厂煤气循环洗涤废水水质/mg·L⁻¹

测试项目	1982 年 (封闭前)	1983 年	1985 年	1987 年	1988 年	1989 年	1990 年	1991 年	1992 年
挥发酚	600	1500— 2000	1400— 2000	1400— 1800	1254— 1795	1392— 1867	1310— 1927	1295— 1875	1230— 1520
悬浮物	300— 700	900— 1700	400— 1200	300 左右 (焦炭过滤)	356— 495	415— 762	374— 493	313— 572	250— 542
焦油	500— 700	800— 900	500— 1000	500— 1100	310— 923	520— 836	454— 763	436— 970	500— 630
BOD ₅	1800— 2200	5000— 6500		6000— 8000	6756— 7893	5961— 8101	4333— 7141	6390— 8761	5200— 7600
COD	7000— 10000	12000— 17000		15000— 25000	14670— 19620	15609— 24170	16008— 21450	16101— 26023	13990
可溶性固体	1400— 1700	8000— 21000	15000— 24000	20900	16750— 21010	15980— 19430			11080— 13990
硫化物	22— 32				40— 60	35— 49	41— 69		
酸硫酸盐	300— 330	2000— 5000	1000— 4000		3100— 3762		4100— 5590		6308
氰化物	0.79— 3.7	2.8— 20.6	3.4— 12.5	2—10	5.7— 8.2	7.9— 9.5			6.7
pH 值	8.2— 8.4	7.8— 8.2		7—7.5	7.1— 7.4	6.9— 7.2	6.8— 7.3	7.0— 7.4	7.7

含量看出。除此以外，废水中的挥发酚向空气中自然散发的量也随废水中挥发酚浓度的增高而加大。当废水中挥发酚浓度上升到一定量后，浓度值达到平衡状态。如西安高压电瓷厂煤气站一般夏季为 1300—1700 mg/L，冬季为 1600—2000 mg/L。不同的煤气站由于循环水池大小、循环水泵工艺流程、补充水量多少及自然状况的不同，其循环洗涤废水中挥发酚的浓度都有各自不同的相对平衡值。

3.2 循环洗涤废水中各种盐类浓度变化

可溶性固体从平均 1600 mg/L 增加到 20000 mg/L，硫酸盐从平均 300 mg/L 增加到 6000 mg/L。硫化物增加约 1 倍，氰化物增加 4—20 倍，盐类不挥发，仅从清理焦油渣时随水带走一部分。从西瓷厂 10 年来废水封闭循环运

行后水中可溶性盐类增长情况看，也存在一个动态平衡状态，如可溶性固体浓度范围 8000—24000 mg/L，硫酸盐浓度范围在 3000—6000 mg/L。

3.3 煤气循环洗涤水中悬浮物、焦油增长情况

更换新的焦碳过滤废水，并采用高速射流气浮装置进行混凝气浮，废水中悬浮物浓度大大减少，一直维持在 300—600 mg/L。这期间废水中焦油浓度增加仅 1 倍，并一直维持在 300—900 mg/L 范围内。可行的技术措施是每天用吊车抓斗及时从焦油沉淀池内抓出沉淀焦油并运走以及采用混凝-气浮技术处理焦油。对煤气循环洗涤废水采取预处理，把废水中悬浮物和焦油从废水中分离出去很有必要。

(下转第 43 页)

提高蒸馏速度、提高水解温度的前提下,适当延长蒸馏时间,使蒸馏釜中液体蒸干,以提高出醛率,降低渣的酸度,防止醛进一步发生副反应。

2.5 与其他水解方法的比较

测定的其他水解方法渣的 pH 值,结果如表 2 所示。

表 2 各种糠醛水解方法渣的 pH 值

水解方法	硫酸法	盐酸法	磷酸法	过磷酸钙法	重钙法	复合添加法
渣的 pH 值	1.5	2.4	3.2	3.5	6.5	6.7

由表 2 可见,其他水解方法与改良硫酸法相比,渣的酸度较大,而改良硫酸法中又以重钙添加法和复合添加法渣的酸度最小。

2.6 水解后渣中有效磷和钾的含量

以稻草为原料,用硫酸作催化剂,分别加入过磷酸钙、重钙和复合添加剂水解后渣中有效磷和钾的含量,结果如表 3 所示。

由表 3 可见,水解后渣中有效磷(折合为 P_2O_5)含量均大于 10%(W/W), K_2O 含量也均

大于 0.5%(W/W),且稻草及小麦秸秆用作肥料腐化后,还可进一步提高肥效。渣对土壤无害,同时,对环境也无污染。

表 3 渣的有效磷、钾含量/%

成分	过磷酸钙法	重钙法	复合添加法
P_2O_5	10	18	12
K_2O	0.60	0.55	0.65

3 结论

(1) 采用添加重钙或加入复合添加剂,以稻草(麦秆或其他农林作物茎秆)为原料,用硫酸催化水解,工艺简单、设备要求不高,常压操作,能耗较低、出醛率高,特别是废渣全部转变为高效有机复合磷钾肥,消除了大量废渣对环境的污染,具有明显的社会效益和经济效益。

(2) 本工艺主要操作参数为:水解平均温度 $110^{\circ}C-140^{\circ}C$,液固比 3:1—4:1(W/W),重钙或复合添加剂添加量 30%—50%(W/W),水解时间 2—3 h,此时出醛率 $\geq 9\%$ (以干稻草计),渣的 $pH \geq 6$ 。

(上接第 40 页)

3.4 煤气站周围大气中污染物浓度变化

根据对西安高压电瓷厂、兰州石油化工机器厂和陕西重型机器厂等几个实行煤气洗涤废水封闭循环的工厂煤气站的大气长期监测表明,虽然煤气站周围大气中挥发酚的浓度封闭后较封闭前有些增加,个别地方(如煤气站竖管附近)大气中挥发酚浓度增加 5—8 倍,达到 $3 \text{ mg}/\text{Nm}^3$,但均未超出国家规定的工厂车间空气中有害物质最高允许酚浓度 $5 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ 的规定。另外煤气站周围大气中氰化物浓度也极低,不对厂区环境造成危害。

4 小结

(1) 发生炉煤气洗涤废水长期封闭循环后,废水中挥发酚、可溶性盐类不会无限累积增加,存在各自的动态平衡浓度范围。

(2) 煤气洗涤废水在完全封闭循环运行后,只要完善废水管理,煤气站建有较有效的大型冷却塔,煤气站内大气中酚、氰化物等有毒污染物浓度均低于国家规定的“车间空气有害物质的最高允许范围”。

(3) 煤气洗涤废水封闭循环运行后,必须进行预处理除去废水中不断增加的悬浮物和焦油含量以保证封闭循环系统的正常运行。

(4) 发生炉煤气洗涤废水在目前尚无理想的治理技术情况下,建议采用以悬浮物和焦油为物料衡算,实行封闭循环回用的技术。

参 考 文 献

- 1 章福民. 环境工程, 1986, 4(15): 5
- 2 陈常州. 化工给排水设计, 1990, 9(1): 28
- 3 朱浚黄等. 中国环境科学, 1988, 8(3): 67
- 4 北京市环境保护科学研究所. 水污染防治手册. 上海: 上海科学技术出版社, 1989: 724—735

15%. At the conditions of the residence time of 5.9 s for the flue gas in reactor and specific energy of 4 Wh/Nm³, the removal efficiency of NO and NO_x are 42% and 29% respectively.

Key words: pulsed corona discharge, denitrification, flyash, NO, NO_x.

Calculation of Effective Refractive Index of Atmospheric Aerosol and the Effect of Relative Humidity on It. Tian Wenshou et al. (Dept. of Atmospheric Science of Lanzhou Univ., Lanzhou 730000); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(3), 1996, pp. 31–34

Based on the scattering and absorbing characteristic of aerosol, an effective medium approximative method was given, and the effective refractive index of aerosol was calculated. The calculated effective refractive index of the winter aerosol of Beijing is $1.561 - 0.057i$, which is agreed with the observational value ($1.550 - 0.057i$). Using this method, the effects of soot content contained in atmospheric aerosol and the relative humidity on the effective refractive index were further discussed, and some useful conclusions were obtained.

Key words: aerosol, effective refractive index, relative humidity.

Study on Allocating Permissible Pollutants Discharge Based on Axioms System. Lin Wei et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(3), 1996, pp. 35–37

In this paper the unfairness hidden in the previous fair allocation of permissible pollutant discharge was pointed out, the axioms system about fair allocation was established and a new allocation rule subject to the axioms system was designed using environmental conflict analysis theory. The fruit of this research is practical significant to resolve environmental conflict fairly and improve the traditional environmental planning and management.

Key words: fair allocation, total quantity control of pollutant discharge, environmental conflict analysis.

Study on the Balance of Increasing Pollutants after Closed-Looped Circulation of Wastewater of Coal Gas. Liu Jingjin et al. (Environ. Protection Research Institute, Hunan University, Changsha 410012); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(3), 1996, pp. 38–40

A large amount of experiments and monitoring data showed that after circulation of coal gas washwater, the concentration of pollutants (mainly volatile phenol) does not increase unlimitedly, but reaches a dynamic equilibrium. The concentration of phenol is 1300–2000 mg/L, cyanide is 4–20 mg/L, sulfide is 35–70 mg/L at the range of equilibrium. The result showed that it is completely feasible to use the routine technological treatment of closed-looped circulation of pretreatment of coal gas washwater removing suspended solids and tar.

Key words: closed-looped circulation, washwater of coal gas, dynamic equilibrium.

A Study on the Conversion of Waste Settlings from the Production of Furfural into Complex Fertilizer. Liu Junfeng et al. (Xiang Tan Mineral Institute, Hunan 411201); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(3), 1996, pp. 41–43

The results showed that the waste settlings is almost neutral and contains effective phosphorus and potassium, which are all satisfied to the quality standard for the complex fertilizer in furfural formation from straw of rice (or straw of wheat), and the yield of furfural exceeded 9% (as abs dry raw material) by the addition of the materials under the conditions of hydrolysis which showed as following: the temperature 110°C–140°C, the ratio of the additions to straw: 1 : 2–1 : 3 by weight, the ratio of the liquid to the solid: 3 : 1–4 : 1 by weight, time of hydrolysis: 2–3 h, and 1 atm.

Key words: modification of sulfuric acid catalysis, production of furfural, conversion of waste settlings, complex fertilizer containing phosphate and potassium.

Organic Acid Changes in Two-phase Thermophilic/Mesophilic Anaerobic Digestion Process. Qingliang Zhao and Baozhen Wang (Harbin University of Architecture & Engineering, Harbin 150001), G. Kugel (Niersverband, 41747 Viersen, F. R. Germany); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(3), 1996, pp. 44–47

In order to investigate the changes of organic acids in the two-phase thermophilic/mesophilic anaerobic digestion which was designed for the treatment of mixed substrates from sewage sludge and other high-concentration organic waste, distillation-titration method was adopted for the analyses of volatile organic acids, and GC-MS for