



焦化废水处理相关文献

焦化厂可分为独立焦化厂（煤气厂）和钢铁、化肥等联合企业的焦化厂两种形式，其规模从几万吨、几十万吨/年到几百万吨/年大小不等。

1 焦化废水的来源、特点及处理方式

1.1 废水来源

焦化生产过程中排放出大量含酚、氰、油、氨氮等有毒、有害物质的废水。焦化废水主要来自炼焦和煤气净化过程及化工产品的精制过程，其中以蒸氨过程中产生的剩余氨水为主要来源。蒸氨废水是混合剩余氨水蒸馏后所排出的废水。剩余氨水是焦化厂最重要的酚氰废水源，是含氨的高浓度酚水，由冷凝鼓风工段循环氨水泵排出，送往剩余氨水贮槽。剩余氨水主要由三部分组成：装炉煤表面的湿存水、装炉煤干馏产生的化合水和添加入吸煤气管道和集气管循环氨水泵内的含油工艺废水。剩余氨水总量可按装炉煤 14% 计。剩余氨水在贮槽中与其它生产装置送来的工艺废水混合后，称为混合剩余氨水。混合剩余氨水的去向，有的是直接蒸氨，有的是先脱酚后蒸氨，有的是与富氨水合在一起蒸氨，还有的是与脱硫富液一起脱酸蒸氨，脱酸蒸氨前要进行过滤除油。焦化厂还含一些其它废水，其所占比例不大，污染指标也较低，这里就不介绍了。

1.2 废水特点

焦化废水所含污染物包括酚类、多环芳香族化合物及含氮、氧、硫的杂环化合物等，是一种典型的含有难降解的有机化合物的工业废水。焦化废水中的易降解有机物主要是酚类化合物和苯类化合物，吡咯、萘、呋喃、咪唑类属于可降解类有机物。难降解的有机物主要有吡啶、咔唑、联苯、三联苯等。

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—3800mg / L、酚 600—900mg / L、氰 10mg / L、油 50—70mg/L、氨氮 300mg/L 左右。如果 COD_{Cr} 按 3500mg / L 计，氨氮按 280mg/L 计，则每吨焦炭最少可产生 0.65kgCOD_{Cr} 和 0.05kg 氨氮，全国机焦产量为 7000 万吨，则每年可产生 45500 吨 COD_{Cr} 和 3500 吨氨氮，如果污水不处理，将对环境造成多么大的污染。

1.3 废水处理方式



目前焦化厂废水处理有多种方式,首要方式应将焦化废水处理综合考虑。如建厂时选择厂址就应论证废水处理方案,充分考虑厂址的上、下游及周围的情况,不要设在给水水源附近和有特殊要求的地方;能否将经处理后的水送附近洗煤厂、钢铁厂的综合废水处理厂、城市污水处理厂,使废水处理方案更趋合理也是必须考虑的问题。

其次是废水处理不能单一考虑,而应与煤气净化工艺等统一考虑设计方案。从产生废水的装置开始处理,每道工序均按要求设计,减轻最终废水处理装置的负担。如上海宝钢三期工程将蒸氨工段与废水处理合并为一个车间,使真能达标排放。

将处理后的废水尽量在厂内利用,如送作熄焦补充水、除尘补充水、煤场洒水等,从而减少外排水量,同时采取措施防止对环境及设备产生不良影响。

2 焦化废水处理的几种常规方法和其装备水平

2.1 焦化废水处理的发展概况

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。

五十、六十年代处于低水平阶段,仅有几个大型焦化厂对酚水进行简易的机械处理。如鞍钢化工总厂、包钢焦化厂等,仅设有平流沉淀池或圆形带刮泥机的沉淀池去除浮油和重油,处理后将部分酚水送去作熄焦补充水。进入七十年代后,运用了国内外的生化技术,在首钢焦化厂兴建了生物脱酚装置,同时一批大、中、小型焦化厂都相继设立了生物脱酚装置,当时的重点是脱酚,处理方式和流程也比较简单。

一九七八年改革开放到八十年代又为一个阶段。当时由于国家对环保工作的重视,使焦化废水处理水平向前推进了一大步。以宝钢一、二期焦化废水处理技术的引进为起点,各院所加大了研究开发焦化废水的力度,开展了两段生化和投加生长素的试验研究以及后混凝处理和污泥脱水的研究。在吸收宝钢焦化引进技术上的先进经验和开展试验研究的基础上,设计了一大批焦化废水处理装置。如处理水量为 $700\text{m}^3/\text{h}$ 的鞍钢化工总厂南部生物脱酚装置,获得了国家优秀设计奖,现已运行了十五年,处理效果一直比较稳定,除 CDO 略高外,酚、氰、油等指标均达标排放。与以前设计不同的是,在设计中采用了压力浮选装置,以去除乳化油;增加了污泥脱水装置,对污泥进行脱水处理,脱水后的泥饼送



煤场掺入炼焦煤中炼焦，减少了二次污染；鼓风机改用离心风机，减轻了噪声。该套装置自运行以来积累了丰富的经验，培养锻炼了一批废水处理专业人才。在石家庄焦化厂废水处理设计中，曝气池充氧采用了微孔曝气器，与以前的穿孔管暖气相比，可节能 50%，比普通曝气器节能 20—30%。同时又对部分老厂的废水处理推广采用了投加生长素的技术，如唐山市焦化厂、徐钢焦化厂都采用了该项技术，处理效果良好。

八十年代末和九十年代初，针对国家对焦化废水排放标准的更严格要求，开展了焦化废水的脱氮和进一步降低 COD 的试验研究，经过几年的艰苦努力，取得了丰硕的成果。在试验研究的基础上将宝钢焦化废水处理装置进行了改造，将其改为 A / O 脱氮工艺，并获得改造装置的开工调试成功，该装置达到了国际焦化行业的领先水平。在总结宝钢焦化废水生物脱氮经验的同时又建成了三个焦化废水生物脱氮装置，真中安钢焦化厂已达标验收，另两个在调试中。

2.2 普通生化工艺的发展和演变过程

(1) 在焦化废水处理的初始阶段，曝气池设计采用吸附再生工艺，其曝气池水力停留时间较短，一般为 4 小时，处理后酚、氰在 0.1mg/L 左右，COD_{Cr} 仍在 400-500mg/L。

(2) 两段生物脱酚曝气装置的设计，是在有关资料和两段生化试验研究的基础上开展的。两段生化是将曝气池分为两段，即废水在一段曝气池进行约 4 小时的处理后进入中间沉淀池，然后再进入二段曝气池进行约 20 小时的处理后，使其 COD_{Cr} 进一步降低的方法。通过几套装置的开工运行，有的厂认为二段曝气池负荷低，不易操作管理而将一部分原水直接进入二段曝气池，增加了二段曝气池的负荷。现在具有两段曝气池的焦化厂仍然采用以上两种方式运行着，其酚、氰、油都达标，仅 COD_{Cr} 略高于排放标准。

(3) 完全混合型曝气装置的采用，是在总结普通吸附再生曝气法和两段曝气方式的基础上，并借鉴上海宝钢焦化一期废水处理装置的经验开展的设计。一般曝气时间为 24 小时，处理的废水和回流污泥同时进入曝气池，此时的设计加强了予处理，如设有除油池和浮选池，并设有 24 小时调节池和均和池，防止水质变化对生化的影响，对生化后的出水进行了后混凝处理。此流程使出水的酚、氰、油均低于排放标准，但 COD_{Cr} 仍为 300mg / L 左右，尚高于排放标准。该流程是目前生物脱氮之外主要采用的流程，有几十



座这种装置正在运行之中，如新建成的徐钢焦化厂废水处理装置就采用了这种流程，开工调试后运转效果良好。

(4) 上海宝钢焦化厂一期废水处理装置引进了日本的三级污水处理设施，即活性炭吸附再生装置。该装置 85 年 9 月运行后还比较正常，其出水各项指标均可达标排放。运行了一段时间后，由于该装置自动化程度要求高、管理维修难度大，特别是再生炉运行不正常，需再生的炭要运往外地处理，而活性炭价格又高达 8000—10000 元/吨，因而二期设计时，活性炭过滤装置就没上。由于活性炭吸附再生装置对氮没有去除能力，而当时上海市对氨氮已有了规定，应达到 15mg / L 以下，所以开展了氨氮处理的试验研究工作。

2.3 生物脱氮试验、设计与开工调试

由于国家钢铁企业污水排放标准和地方标准中都对氨氮作了规定，焦化废水氨氮处理就势在必行了。去除水中的氨氮方法很多，有物理法、化学法和生物法。而采用硝化--反硝化是焦化废水处理最理想的处理方法。生物脱氮是硝化与反硝化反应的应用，硝化与反硝化反应是生物脱氮两个有机的组成部分。生物脱氮包括好氧和缺氧两段生化过程，也就是将硝化与反硝化反应结合起来，完成了氨氮的硝化与反硝化析出氮气的过程。它不仅使处理后水中的 $\text{NH}_3\text{—N}$ 和 $\text{NO}_x\text{—N}$ 浓度降至最小，而且同时降解了水中的有机物。在焦化废水中有相当数量的不可生化的有机物，其中多数为多环有机物，普通生化 and 延时曝气法不能降解这部分有机物，所以处理后废水的 COD_{Cr} 值一直在 300mg / L 左右。而通过缺氧和好氧结合的处理方法，废水中部分难降解的有机物在缺氧段得以开链处理，使不可生化的有机物变成可生化的。

- 基于上述理论，进行了焦化废水生物脱氮的试验研究和上海宝钢焦化二期废水处理装置的普通生化改为 A / O 生物脱氮的设计、调试工作。经过七、八年的艰苦细致工作取得了显著的效果。使宝钢焦化废水处理装置出水的 $\text{COD}_{\text{Cr}} 90\text{—}150\text{mg} / \text{L}$ 、氨氮 1-15mg / l，其它指标也均达标。

近几年根据上海宝钢的开工调试经验和成果做了几个焦化厂废水生物脱氮的各阶段设计。其中安阳钢铁公司焦化厂已在九八年十月建成进入开工调试阶段，经过近一年多的开工调试已达标验收。



刚建成的邯钢焦化厂废水脱氮装置，其流程与安钢焦化厂相似。合钢焦化厂废水处理，其流程为 A² / 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，即将 O 分为两段工作，利用 NO₂-根脱氮方法有利于减少减耗，降低处理成本。

我们的工作虽然取得了一些成绩，但仍有一些问题需解决。首要问题是焦化废水脱氮的投资较高、占地面积较大、运行费用也较高，加之对净化工段要求的严格，目前仅有上海宝钢等实力较强的企业可以承受，其它企业难度就大些。有的企业迫于环保要求上了生物脱氮，但开工运行所需的必要条件就很难得到保证。此外还有一些焦化厂正在筹备资金和寻找解决焦化废水脱氮处理的投资省、运行费用低、处理效果好的方案。这就给我们从事焦化废水处理的设计研究人员提出了一个新课题。

3 焦化废水处理的展望

3.1 提高认识、加强管理

首要问题是提高钢铁厂及焦化厂各级领导对焦化废水处理的重视程度，不要认为不创效益就无须投入，仅要焦炭、煤气，忽视环保。而应将其视为头等大事，不是一般经济问题，而是社会综合问题，是为人类造福的大事。从事环保工作的人员应增强责任心，配合各级环保部门严格执行环保法和有关规定。对目前正在运行的不同类型焦化厂废水处理装置进行严格管理，从宏观上开好、运行好国内焦化厂现有的废水处理装置，减少全国焦化废水 COD、氨氮等有害物的外排总量，从而减轻对各类水体和地下水的污染。

3.2 加强开工调试工作

将现有的占大多数的普通生化装置开好、巩固好，不断努力完善，并应努力降低成本。如不少小厂的焦炉投产后，净化车间仅开鼓冷工段，其它工段不开，直接将水送到废水处理工段，致使生化开工困难，处理装置出水不达标或运行不正常。因此应明确焦化废水处理装置开工必须保证净化工艺备工段的正常开工、运行这个重要条件。

前几年，我们为几个焦化厂普通生化处理装置进行了开工调试工作，使这些废水处理装置顺利投入运行，获得当地环保部门的验收。九九年为青岛煤气厂在蒸氨工段未开工的情况下，进行了污泥培养驯化工作，经过两个月的努力，使生化装置正常投入运行。有些厂已闲置多年的生化装置，迫于环保部门的压力，也在修复旧有设备，尽快重新



投入运行，使排水达标。

投入人力，将已建成的焦化废水脱氮装置运行好，降低运行费用，总结开工运行经验，指导和改进今后的设计。我们与安钢焦化厂、合钢焦化厂的同志们进行脱氮开工的调试工作，在工作中积累和总结了经验，从而指导了今后的设计和开工调试工作。

3.3 寻求新技术、降低处理成本

收集整理国内外焦化废水处理的新技术、新工艺，开展降投资、降运行费、减少占地的调研和试验研究工作。目前焦化废水脱氮的投资为 15—20 万元/吨水、运行费为 5-6 元 / 吨水、占地为 100—150m²/吨水。在总结宝钢、安钢焦化废水开工调试经验和有关资料的基础上，焦化厂废水生物脱氮设计采用 A / O/O 工艺，将 O 分为两段，一部分亚硝酸根水回流到 A 段进行直接脱氮，用亚硝酸根脱氮的方法，可减少碱的投加量约 20% 左右。

改进煤气净化工艺，如采用带导向塔盘的蒸氨塔，降低蒸氨塔蒸汽耗量和氨氮出口浓度，从而减少生物脱氮装置负荷。

3.4 采取综合措施，为处理好焦化废水做出新贡献

(1) 开源节流，严把审批关。对新建的小型焦化厂必须搞“三同时”，而对设在环保标准较严格的地区就不应建焦化厂，这是国外发达国家早已执行的原则。对地处环保要求严格地区的一些正在生产的小型焦化厂，因生产工艺本身不完善，经济效益又差，应限期整改，否则应停产或搬迁。国家对小焦化厂早有明确的政策，我们应认真执行，反对地方保护主义。

(2) 寻求焦化废水利用的出路，争取废水零排放。前面已提及可将焦化废水经厂内一级或二级处理后，送往附近的洗煤厂做洗煤补充水，或送往高炉做冲渣补充水，也可送往城市污水处理厂统一处理和利用。对经生物脱氮处理后的水回用于焦化，作循环水系统补充水这个课题，应抓紧试验研究，借鉴国外的先进经验，尽快实施。对于以生产焦炭为目的而煤气又相对过剩的焦化厂，可用煤气焚烧炉将剩余氨水焚烧，经计算，焚烧 1m³ 剩余氨水约需 720m³ 煤气，这种方法正在实施。对于焚烧之外的废水经处理后用作熄焦补充水、除尘及煤场喷洒等用水，力争做到废水零排放。

(3) 积极采用先进技术，开发应用新设备。近几年废水处理新设备



和新技术不断涌现,我们应积极努力将其应用到焦化废水处理中去。废水处理的用电大户是充氧设备,约占总电耗的 60—70%,如采用新的离心调速风机,根据水中 DO 的含量自动调节风机的风量;采用可调节浸设深度的表曝机,根据水中的 DO 含量和水质情况自动调节浸没深度;这些设备都可节省电耗。对于采用多年的螺旋曝气器应更新换代,可改用新型的微孔曝气器;微孔曝气器以橡胶膜为原料,由激光穿孔制成,已在鞍钢化工总厂南部生物脱酚曝气池中进行试验,并运用于焦化工程设计中,可比螺旋曝气器降低电耗 30—40%。在经济条件好的焦化厂应逐步推广采用 PLC 和自动检测仪表,这样虽然增加了建设投资,但可降低运行成本,提高处理效果,使焦化废水处理技术和设备上一个新台阶,与焦化工艺同步。

(4) 积极收集探讨国内外新的处理焦化废水信息和动态。开展 SBR 等方法用在焦化废水处理的开发研究,我们应积极了解和收集各方面资料和动态。目前台湾的厂商正在搞特种菌处理焦化厂废水的试验;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。一些著名学府的给排水专业人员和兄弟科研单位也都非常关心焦化废水处理的新工艺,研究解决处理废水的好办法,我们要与他们合作,共同搞好焦化废水处理的技术开发。而对国外技术更应努力收集、消化,一经发现,及时研究,以便应用到焦化废水处理设计中去。

(5) 实事求是根据国情和焦化废水的特点,配合有关部门修订好《焦化废水排放标准》。近几年来,从事焦化废水处理的设计、科研及生产单位曾普遍认为,《焦化废水排放标准》定的偏严, COD 和氨氮应适当调整,这些意见已被有关部门所接受。国家环保总局的科技标准司正会同全国设计、科研和主管部门的专家一起进行调研,很快要出台修订后的新标准。新标准的基本原则应是符合我国的国情,并与国际标准接轨,有针对性的制定灵活的标准,对于确实难降解的成分应适当调整,并实行行业标准,按吨焦排水量计算污染物排放总量。

总之,应根据焦化废水的特点、我国的国情和现有的 200 多个不同规模焦化厂的实际情况,采取实事求是的方针,努力搞好现有焦化废水处理的开工运行,努力开发应用新工艺、新技术,逐步改进和完善现有废水处理装置,努力降低运行费用,提高达标率,从整体上减轻焦化废水对各地水体的污染。在会后的实际工作中努力进取,探寻最佳处理焦化废水的新方法,为祖国的焦化事业,为人类的健康而不懈努力。