水世界-中国城镇水网
www.Chinacitywater.org
水业焦点 | 水业手册 | 企业之窗 | 求职招聘 | 学术论坛
行业论文 | 专家咨询 | 会展信息 | 行业分析 | 下载专区

# 高浓度焦化废水处理工艺探讨

杨元林　周云龙

【摘　要】 高浓度焦化废水是一种成分复杂、比较难于处理的工业废水。本文从焦化生产过程开始，论述焦化废水的产生过程及焦化废水的处理现状，并对焦化废水焚烧处理工艺从理论上进行了论证，认为焚烧处理工艺是一种可行的方案。

【关键词】 焦化废水　焚烧工艺　可行性
【中图分类号】 X784　【文献标识码】 B　【文章编号】 1003－773X(2001)04－0041－02

## 1　炼焦及焦油加工过程

### 1.1　炼焦过程

1.1.1　煤：(1)脱水：<200℃，煤干馏并放出所含水分；(2)蒸馏：200℃－250℃，开始初馏，渐放出 $H_2O$、CO、$CO_2$，煤中含氧化合物受热分裂，开始放 $H_2S$；(3)分解：300℃－350℃，煤开始软化，煤中腐植质和沥青质被分解，放出大量气体，挥发部分冷凝成煤焦油，未冷凝部分含 CO、$CO_2$、$H_2$、$CH_4$、及其它永久性气体。

1.1.2　胶质体：350℃－500℃，煤软化、熔融、膨胀成为胶质体(固、液、气三相混合物)。

1.1.3　半焦：500℃－600℃，低温干馏，煤收缩成半焦。

1.1.4　焦炭：600℃－1000℃，高温干馏，煤气中烃类减少而氢含量增加；700℃以下，环烷烃中多半为苯和苯衍生物；700℃以上，环烷烃中萘、蒽量增加；800℃以上，甲苯、二甲苯脱落侧键成为苯。煤中硫化物成为 $H_2S$、$CS_2$；氮化物生成氨，约 30% 左右受氨水喷淋，溶于水生成挥发氨：$(NH_4)_2CO_3$、$(NH_4)_2S$；化合氨：$(NH_4)_2SO_4$、$NH_4Cl$。氨水中尚含有 $H_2S$、甲醇。

### 1.2　焦油加工过程

煤焦油入管式炉，对流段加热到 150℃进入蒸发器，除掉水蒸汽和低沸点馏分，入管式炉辐射段加热到 380℃入沥青塔，塔底分出沥青，塔中馏分入分馏塔分出下列馏分：蒽馏分（蒽）270℃～350℃；洗油馏分（酚、吡啶碱类）195℃～300℃；萘馏分(萘) 230℃～270℃；酚馏分(苯酚、甲酚类、二甲酚类) 180℃～230℃；轻油馏分($CS_2$、苯、甲苯、二甲苯等) 180℃；酚呈酸性，用 NaOH(浓度 20%)处理生成可溶性钠盐即：$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$ 上层：不含酚的油，可倾泻分离；中层：油、酚盐混合乳浊液；下层：酚盐碱溶液，用蒸汽去除残余油，在 50℃左右与 $CO_2$ 作用，使酚游离出来：

$$2C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow 2C_6H_5OH + Na_2CO_3$$

$Na_2CO_3$ 苯化后可重新使用；酚经化学处理和精馏可得不同酚的纯品。

## 2　焦化废水处理现状

焦化废水主要来自焦化厂和煤气厂。焦化废水成分十分复杂，其中含有酚、氨、氰、硫化物、氰化物、焦油等物质，尤其是采用烟煤为汽化燃料的煤气厂产生的废水水质更加恶劣，悬浮物含量可高达 2000～4000(mg/L)，挥发酚 2000～4000(mg/L)，焦油 1000～2000(mg/L)，COD：1500～4000(mg/L)，氨氮高达 1500～2000(mg/L)。此外，还含有氰化物等物质，特别是其中焦油的分散度高，乳化严重，导致这种废水处理十分困难。对此种废水目前我国通常采用以下处理方法。

### 2.1　物化处理法

这种方法是对炼焦工艺产生的废水，首先进行预处理，然后再采用其它物化方法进一步深度处理。

### 2.2　生物处理法：

传统的活性污泥法和延时曝气法；生物－铁法；两段活性污泥法。

### 2.3　多级物化处理法：

此法包括了混凝沉淀法和活性炭吸附法等。

国内绝大多数的焦化及煤气厂对这种水处理方法是将上述方法按不同的方式进行组合，理论上能够将这些焦化废水处理到排放标准，但实际上处理结果一般仅能使各种污染物浓度有所降低，而真正意义上的达标全国同行业还没有一家可以做到，因此要想彻底根治焦化煤气行业的废水，必须在上述传统的处理方式上寻求新的突破点，方可奏效。

## 3　焦化废水处理焚烧方案的探讨

高浓度焦化废水治理的总原则是处理效果好，处理后水质达到或优于国家标准规定的水质标准值，在此前提条件下，投资要省、运行费用要低，操作要简单、管理要方便。

焦化废水的治理有相当难度，国外采用的湿式氧化技术，对其 COD、$NH_3$-N 的去除率均可达到 99% 以上，但该技术的设备和安装等费用较高。不太适合我国国情。国内焦化厂广泛采用的活性泥法，普遍运行效果不理想，达不到出水水质要求，面临着后续深度处理的问题。近年来开发成功的 A/O 法，运行条件要求严格，A 法（厌氧）最佳温度 20℃—38℃；O 法(好氧)最佳温度 25℃—35℃，在北方地区冬季难以保证，这样也就很难保证出水水质。目前只有宝钢焦化厂运行的较好，其余的都不理想，正试图寻求新的技术突破。

焚烧法治理三废始于 50 年代，特别是自 70 年代以来，

水世界-中国城镇水网
www.Chinacitywater.org
水业焦点 | 水业手册 | 企业之窗 | 求职招聘 | 学术论坛
行业论文 | 专家咨询 | 会展信息 | 行业分析 | 下载专区

焚烧工艺、设备、技术又取得了很大的进展。特别适合于处理高浓度有机及无机废水，使高浓度有机废水变成 $CO_2$ 和水蒸汽的少许无机物灰分，没有二次污染，COD 去除率达 99.5% 以上，干净、彻底，不留后患。

同其它方法相比，焚烧法设备投资及运行费用较高，如 1981 年辽阳化纤厂引进法国皮亚 PILLARD 公司焚烧技术处理其废液，投资约 1366 万元人民币，处理能力 16.6T/h，年运行费用 800 万元人民币。近年来，我国的焚烧炉设计制造技术有了长足的发展，制造成本大幅度下降，设备费用明显下降，国内企业已可以承受。

由此可见，对于像焦化废水这样污染浓度高，成分复杂，用其它方法很难去除的污染物来说，采用焚烧技术进行处理应该是一个较为理想的治理方案。

焚烧技术中的焚烧炉有液体喷射焚烧炉、回转窑焚烧炉、流化床焚烧炉等多种类型。

## 4 焚烧处理工艺敏感问题的研究

$NH_3$ 在燃烧中有 NO 生成，NO 的生成量会不会造成 NO 的二次污染，这要由 $NH_3$ 的性质及燃烧时 $NH_3$ 生成 NO 的动力学模型回答。

$NH_3$ 的燃烧性质及在焚烧中的燃烧条件如下：焚烧温度：800℃ ~ 1100℃；燃料炉内停留时间：0.6 ~ 1.0(秒)；理论空气需要量：5.02 ~ 5.44($m^3/m^3$)；理论烟气量：5.72 ~ 6.14($m^3/m^3$)；有机物可完全分解，COD 几乎为零。

氨的燃烧：$NH_3$ 是可燃气，常温下较难点燃，性质稳定，高温、电火花或紫外线作用下生成 $N_2$ 和 $H_2$ 即：

$$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2 \qquad (500℃ \sim 1000℃)$$

常压和高温(500℃ ~ 1000℃)时，$NH_3$ 与 $NO_x$ 均为不稳定物质，发生下列非催化反应即：

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$$

由燃烧条件及 $NH_3$ 的燃烧性质可见，$NH_3$ 燃烧中以生成 $N_2$ 为主，NO 的生成不占主导地位。

根据动力学模型也可证实，清水丰满(日)等人根据湍流扩散与化学反应共同控制模型，推出下列动力学方程式：

(a)$NH_3$ 氧化生成 NO 动力方程式：

$$r_1 = k_1 \cdot C_{NH_3} \cdot s; \qquad k_1 = \frac{2.263 \times 10^6}{P} e^{-11710/RT}$$

(b)NO 分解成 $N_2$ 动力方程式：

$$r_2 = k_2 \cdot C_{NO}; \qquad K_2 = 5.95 \times 10^4 e^{-10840/RT}$$

(c)NO 与未反应 $NH_3$ 生成 $N_2$ 动力方程式：

$$r_3 = K_3 \cdot C_{NH_3} C_{NO}; \qquad K_3 = 9.08 \times 10^5 e^{-17720/RT}$$

以上各式中：p——绝对压力(ATM)；T——绝对温度；$K_1$、$K_2$、$K_3$——反应速率常数；$C_{NH_3}S$——燃料气中 $NH_3$ 浓度(Mol/L)；$C_{NO}$、$C_{NH_3}$—反应后气体中 NO、$NH_3$ 浓度(mol/L)。

在 900℃时，上述三式的 K 值分别为：$K_1 = 10^{53}$；$K_2 = 10^{61}$；$K_3 = 10^{67}$。

由此可以得出结论，$NH_3$ 在非催化氧化条件下主要生成物是 $N_2$，不会产生高浓度 NO 造成二次污染。

## 5 结束语

通过对废水处理焚烧方案的研究探讨，说明此处理工艺对于处理焦化厂和煤气厂产生的高浓度废水是一种切实可行的处理方法，特别适用于北方寒冷地区，尤其是焚烧工艺还可以副产蒸汽以供生产和生活使用，从而降低运行费用，对于其高浓度废液也不失是一种可行的办法。

(作者：杨元林，男，1961 年生，大专，大同市环保设备厂总工程师；周云巍，男，1962 年生，大专，大同市环保设备厂生产科长。通讯地址：山西省大同市新开南路 7 号，邮编：037006)

责编：武文堂　　武俊天
(收稿日期：2001 - 06 - 11)

# Approach to High Consistency Coking Waste Water Treatment

Yang Yuanlin　　Zhou Yunwei

〔**Abstract**〕 High consistency coking waste water is a kind of industrial waste water which is composed complexly and difficult to treatment . This paper discusses producing process , present treatment situation , expounds and proves theoretically coking waste water burning process and the plan is considered to be feasible .

〔**Key words**〕 Coking waste water　Burning porcess　Feasibility
〔**CLC number** 〕 X784　〔**Document code**〕 B　〔**Article ID**〕 1003 - 773X(2001)04 - 0041 - 02

(上接 40 页)

# Acid Bright Tinning

He Haiyan　　Zhao Furong

〔**Abstract**〕 This paper introduces composition, feature and processing of acid bright tinning and puts forward solving method of common fault and tinning liquid maintenance.

〔**Key wards**〕 Acid　Bright tinning　Electroplate
〔**CLC number**〕 TQ153.1+3　〔**Document code**〕 B　〔**Article ID**〕 1003 - 773X(2001)04 - 0040 - 02