



# 焦化废水处理工艺探究

王瑞珂, 杨云龙

( 太原理工大学环境科学与工程学院, 山西太原, 030024)

**摘要:** 阐述了焦化废水的产生、组成及危害, 并对焦化废水处理技术的发展及近年来出现的新技术作了介绍。

**关键词:** 焦化废水; 物化法; 生化法

**中图分类号:** X703

**文献标识码:** A

焦化废水是焦炭、煤气净化及焦化产品回收过程中产生的废水, 其有机物成分复杂, 组分种类繁多, 且污染物浓度高, 主要成分为酚类化合物、多环芳香族化合物、含氮氧硫的杂环化合物及脂肪族化合物, 属难生物降解有机废水。因此焦化废水的处理一直是国内外废水处理的一大难题。

GB 8978—96 污水综合排放标准对焦化废水的排放规定如下: 一级标准是  $\text{NH}_3\text{-N}$  15 mg/L, COD 100 mg/L; 二级标准是  $\text{NH}_3\text{-N}$  25 mg/L, COD 150 mg/L。过去, 国内外去除焦化废水中的  $\text{NH}_3\text{-N}$  和 COD 主要依靠活性污泥法, 该方法可有效去除焦化废水中的有毒物质(酚、氰等), 但对于难降解的有机物和  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除率则很低, 达不到排放标准要求。鉴于此, 国内外学者对焦化废水中有机物和  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除做了大量的研究, 研制成功了许多切实可行的处理工艺, 提高了 COD 和  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除率。

## 1 焦化废水的产生

(1) 煤高温裂解和荒煤气冷却产生的剩余氨水废液。这是焦化废水的主要来源, 其水质复杂, 组分种类繁多, 且污染物浓度较高。

(2) 煤气净化过程中煤气终冷器和粗苯分离槽排水等, 此种来源废水含污染物浓度相对较低。

(3) 煤焦油的分馏、苯的精制及其他工艺过程的排水, 废水量较小, 污染物浓度较低。

## 2 焦化废水的组成与危害

焦化废水中的无机物质一般以氨盐的形式存在, 主要有  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CN}$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{NH}_4^+$  (COD)  $\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  (CN)<sub>3</sub> 和  $\text{NH}_3\text{-N}$ , 是一种不稳定的物质, 在微生物作用下发生硝化反应, 生成  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  是一种致癌物质, 并可引起胎儿畸形;  $\text{NO}_3^-$  会破坏血液结合氧的能

力。若饮用  $\text{NH}_3\text{-N}$  质量浓度超过 10 mg/L 的水会引起高铁血红蛋白症, 甚至发生窒息现象。大量的氨氮排入水体体会造成水体富营养化, 其中一些藻类蛋白质毒素可富集在水产生物体内, 并通过食物链使人中毒。

焦化废水中的有机物以酚类化合物为主, 其质量分数占总有机物的 85% 左右。主要成分有苯酚、邻甲酚、对甲酚、二甲酚、邻苯二酚及其同系物等; 杂环类化合物包括二氮杂苯、氮杂联苯、吡啶、喹啉、咪唑、吡咯等; 多环类有机物包括萘、蒽、菲、芘等。酚类化合物会引起蛋白质变性沉淀, 对生物细胞直接产生毒害作用, 使生物细胞失去活力, 蛋白质凝固, 引起深部组织损伤、坏死, 而多环与杂环类化合物多数也是致癌物质。

## 3 焦化废水的处理方法

### 3.1 物化处理法

#### 3.1.1 蒸氨法

焦化废水中氨氮主要来源于剩余氨水, 采用蒸氨法可大大降低水中氨的浓度。其不足之处是蒸氨后剩余氨水仍高达 300 mg/L, 不能满足排放标准。

#### 3.1.2 焚烧法

用高温焚烧使焦化废水变成  $\text{CO}_2$  和水蒸气的少许无机物灰分, 没有二次污染, COD 去除率高达 99.5%。缺点是设备投资及运行成本高。

#### 3.1.3 混凝沉淀法

向废水中加入混凝剂并使之水解产生水合配离子及氢氧化物胶体, 中和废水中某些物质表面所带的电荷, 使这些带电物质发生凝聚。此方法关键是混凝剂, 常采用聚合硫酸铁。

#### 3.1.4 膜分离法

利用一种特殊的半渗透膜分离水中离子和分子的技术, 主要包括反渗透 (RO)、纳滤 (NF)、超滤 (UF)、微滤 (MF) 等。液膜法除酚技术在我国发展较快, 是一项快速、高效、节能的新型分离技术。

### 3.1.5 萃取法

用络合萃取法处理含酚废水技术,已有高效萃取剂,除酚效果良好。

### 3.1.6 吸附法

利用多孔性吸附剂吸附废水中的一种或几种溶质,使废水得到净化。它常与其他方法连用。缺点是处理成本高,吸附剂再生困难,不利于处理高浓度废水。

### 3.2 生物处理法

#### 3.2.1 普通活性污泥法

该法能将焦化废水中的酚、氨有效地去除,两项指标均能达到国家排放标准。但对  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除效果极差,出水口的  $\text{NH}_3\text{-N}$  在 200 mg/L 左右, COD 在 300 mg/L 左右,离国家污水排放标准还有一定距离。

#### 3.2.2 A—O 与 A—A—O 工艺

目前国内主要采用 A—O (缺氧—好氧) 与 A—A—O (厌氧—缺氧—好氧) 工艺及其变型脱氮工艺进行焦化废水的脱氮处理,脱氮效果较好。实验表明: A—A—O 工艺在  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除和反硝化方面均优于 A—O 工艺,特别是反硝化率方面 A—A—O 工艺是 A—O 工艺的两倍。

#### 3.2.3 传统 SBR 法处理工艺

SBR 工艺是集生物降解和脱氮除磷于一体的新技术, SBR 反应池生化反应能力强,处理效果好,用它来处理焦化废水,  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除率为 60%。缺点是传统 SBR 法对焦化废水降解效率不够高。

#### 3.2.4 连续流 SBR 法 TCBS 反应器

该工艺总 HRT 为 10 h。容积负荷为 0.55 kg COD( kgMLSS·d)<sup>-1</sup> 0.9 kg COD( kgMLSS·d)<sup>-1</sup>,主曝气区污泥负荷为 0.5 kg COD( kgMLSS·d)<sup>-1</sup> 0.7 kg COD( kgMLSS·d)<sup>-1</sup> 时,控制主曝气区的 DO 在 1.0 mg/L ~2.0 mg/L,回流到厌氧区的浓缩污泥不超过 0.5Q (Q 为处理水的流量),  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除率为 90% 以上,出水  $\text{NH}_3\text{-N}$  达我国一级排放标准。该工艺处理流程简单,克服了间歇进出水问题。

#### 3.2.5 厌氧酸化 A—SBR 法

酸化作为一种预处理手段,利用有机物厌氧分解过程中酸性发酵的特点,将某些大分子的难降解有机物转化为易微生物降解的小分子有机物,从而改善废水的可生化性。然后再采用传统的 SBR 法处理该污水,便可达国家排放标准。

#### 3.2.6 聚合物载体生物流化床系统

流化床生物脱氮 A—A—O 工艺处理焦化废水具有较好的  $\text{NH}_3\text{-N}$ 、COD 及酚的去除效果。

#### 3.2.7 三相气提升循环流化床处理焦化废水

实验研究证明用三相气提升循环流化床反应器 (AZLR) 处理焦化废水,比活性污泥法处理效果好。该方法对于酚、氰等污染物有良好的耐受力,去除效果好,可有效降低曝气能耗。出水 COD 的去除率为 54.4% ~76%; 酚和氰的去除率均可达 95.0% ~99.2%。

### 3.3 焦化废水处理新技术

#### 3.3.1 催化湿式氧化技术

催化湿式氧化技术指在一定温度、压力和催化剂作用下,经空气氧化使污水中的有机物、氨分别氧化成为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$  等无害物质。催化湿式氧化分为均相氧化和非均相氧化。均相氧化中的芬顿 (Fenton) 试剂技术,是利用可溶性的亚铁盐和双氧水按一定的比例混合并在系统不需要高温高压条件下氧化有机分子的处理技术。非均相催化湿式氧化技术中催化剂以固态存在,与均相催化湿式氧化技术相比具有处理流程简单、催化剂活性较高、易分离、稳定性好等优点。催化剂主要有贵金属系列、

铜系列和稀土系列三大类。

#### 3.3.2 粉煤灰处理焦化废水

粉煤灰的主要成分是  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NaAlSiO}_4$  等,将粉煤灰作为吸附剂深度处理焦化废水,脱色效果好, COD、挥发酚去除率高,可对焦化废水进行深度处理。

#### 3.3.3 催化铁内电解方法

该方法针对难降解工业废水中存在的难降解物质、生化反应抑制物质以及染料和化工废水中存在的显色物质,利用单质铁催化还原,从而使其转化为无色、可生化降解的物质,在此过程中产生的新生态铁离子同时起混凝作用去除部分污染物。该方法还可以去除水中的重金属、磷酸根,有效地解决了废水处理中的许多难题。该方法反应速率快,作用有机污染物质范围广,适用 pH 范围宽,运行成本极低,运行管理方便, COD 除率高。

## 4 结语

现在新建的焦化废水处理设施采用 A—O 处理工艺的较多。其中宝钢一期、二期焦化废水通过对 A—O 工艺优化,采用了 A—A—O 工艺,但其处理成本相对较高,且目前其厌氧反应速度较慢。提高生物浓度和生物活性是该工艺的发展方向。

相对而言, SBR 是一种灵活、廉价而有效的处理焦化废水的方法。现在的许多研究表明,运用 SBR 技术处理焦化废水,其 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$  均可达标排放。因此 SBR 技术是一种日趋成熟的具有巨大潜力的焦化废水处理技术。

近年来国内外学者对焦化废水的处理及在实践中存在的问题做了大量的理论和实验研究,并提出了许多新的观点和处理方法,由于这些工艺大多处于实验阶段或因其运行、处理费用太高,还有待于在未来的生产实践中不断地改进、提高。我们只有在不断提高现有处理技术的基础上,增强新技术的经济可行性,将各种方法有机地结合起来,取长补短,才可能找到焦化废水的最佳处理方法,最终实现水资源的循环再利用,改善我们的生存环境。

#### 参考文献

- [1] 尹承龙. 我国焦化废水处理技术的现状、进展及适用技术的选择 (上) [J]. 环境工程, 1992, 10(4): 54-56.
- [2] 杨平. 聚合物载体生物流化床反应器生物颗粒特性及焦化废水流化床系统生物脱氮研究 [D]. 成都: 四川大学, 2002.
- [3] 蔡建安. 三相气提升循环流化床处理焦化废水 [J]. 水处理技术, 1997, 23(2): 110-114.
- [4] 张昌鸣, 余长舜, 杨福寿, 等. 焦化废水中  $\text{NH}_3\text{-N}$  脱除研究 [J]. 工业水处理, 1999, 19(1): 16-19.
- [5] 汪大翠, 雷乐成. 水处理新技术及工程设计 [M]. 北京: 环境科学与工程出版中心, 2001.
- [6] 巩志坚. 利用芬顿试剂处理焦化废水 [J]. 工业水处理, 1997, 17(6): 4-6.
- [7] 张兆春. 长焰煤吸附焦化废水污染物的研究 [J]. 山东矿业学院学报, 1996, 15(2): 205-209.

(责任编辑: 王雅利)

第一作者简介: 王瑞珂, 女, 1980 年 6 月生, 现为太原理工大学 2003 级在读研究生, 山西省太原市迎泽西大街 79 号, 030024.

## Study on the Processes of Coking Wastewater Treatment

WANG Rui-ke, YANG Yun-long

ABSTRACT: This paper expounds the generation, components and harms of the coking wastewater, and introduces the development of the processes of coking wastewater treatment and the new techniques in recent years.

KEY WORDS: coking wastewater; physical and chemical methods; biological and chemical methods