

# 煤化工高浓度有机废水处理技术及工程实例

王建兵 段学娇 王春荣 何绪文 编著



冶金工业出版社  
Metallurgical Industry Press

# 煤化工高浓度有机废水 处理技术及工程实例

王建兵 段学娇 王春荣 何绪文 编著



北京  
冶金工业出版社  
2015

## 内 容 提 要

本书以煤化工行业中产生的焦化废水、煤气化废水和煤液化废水为对象,分析了煤化工废水水质特征及水质分析方法,系统介绍了煤化工主要处理技术,包括预处理技术、生化处理技术和深度处理及回用技术等。同时,依据一些治理技术的实际应用情况,选取典型的焦化废水处理工程实例进行了分析,全面概括、总结了目前焦化废水治理技术及应用现状,提出了煤化工废水处理的一般原则、方法及典型工艺技术。

本书可供普通高等院校环境科学与工程学科本科生和研究生教学使用,也可供相关专业科研人员、工程技术人员、管理人员,以及政府、煤化工企业负责环境保护工作的人员阅读与参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

煤化工高浓度有机废水处理技术及工程实例/王建兵  
等编著. —北京:冶金工业出版社, 2015. 7

ISBN 978-7-5024-6929-0

I. ①煤… II. ①王… III. ①煤化工—有机废水处理—研究 IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 123884 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp. com. cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp. com. cn

责任编辑 常国平 唐晶晶 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6929-0

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;北京百善印刷厂印刷

2015 年 7 月第 1 版, 2015 年 7 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 13.25 印张; 322 千字; 204 页

52.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp. com. cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs. tmall. com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

# 前 言

我国煤炭资源相对比较丰富，煤化工行业一直蓬勃发展。然而在煤化工行业发展的同时，高浓度煤化工有机废水所带来的环境问题也日益严重。

煤化工有机废水主要来源于焦化、气化、液化三种生产工艺，水质复杂多变，不仅含有高浓度的酚和氨氮，还含有较高浓度的多环芳烃和杂环化合物，如苯并芘、联苯、吡啶、喹啉和喹啉等，属于典型的高浓度有机废水，如果不经过处理直接排放，或者处理程度不够而排放，势必给环境和人类健康带来较高的风险。

由于水质水量多变、可生化性较差，煤化工高浓度有机废水处理一直是一项世界性难题。目前普遍采用预处理、生化处理和深度处理三级模式。预处理主要包括蒸氨、除油、脱酚等工序，存在运行费用高、可生化性提高不明显的缺点。生化处理主要采用不同形式的 A/O 工艺，存在水力停留时间较长，出水 COD 不能达标的缺点。深度处理包括混凝沉淀-过滤、吸附、化学氧化、曝气生物滤池和膜处理等工艺，存在运行费用高的缺点。

针对煤化工高浓度有机废水处理技术，本书编者查阅了大量国内外资料，并根据多年的教学、科研与工程实践经验编撰本书，分析了煤化工废水水质特征和水质研究方法，总结了蒸氨、脱酚、除油等预处理技术的现状，研究了 A/O、A<sup>2</sup>/O、O/A/O、A/O<sup>2</sup> 等生化处理工艺的优缺点，探讨了混凝沉淀-过滤、高级氧化和膜分离等深度处理技术的可行性，介绍了煤化工废水处理技术的应用现状，系统地阐述了煤化工高浓度有机废水处理技术特点，提出了处理的一般原则、方法及典型工艺技术。全书共分 6 章：第 1 章论述了煤化工生产工艺对废水水质的影响；第 2 章论述了煤化工高浓度有机废水的水质特征；第 3 章论述了煤化工废水的预处理技术；第 4 章论述了煤化工高浓度有机废水的生化处理技术；第 5 章论述了煤化工废水的深度处理及回用技术；第 6 章论述了煤化工废水处理的工程实例。

本书由王建兵主持编写，参加编写的人员还有段学娇、王春荣；另外王国庆、王灿、杨春丽等也参与了部分资料和文字的整理工作。在本书的编写过程

中，得到了中国矿业大学（北京）的何绪文教授、北京师范大学牛军峰教授、中国科学院过程工程研究所李玉平研究员、中国科学院生态环境研究中心王军副研究员的大力支持，在此一并表示感谢。

由于编者水平所限，书中缺点和不妥之处敬请专家、读者予以批评指正。

编 者

2015年3月于中国矿业大学（北京）

# 目 录

<b>1 煤化工生产工艺对废水水质的影响</b> .....	1
1.1 煤化工生产企业废水的分类 .....	1
1.1.1 煤化工生产分类 .....	1
1.1.2 煤化工废水的分类 .....	3
1.1.3 煤化工高浓度有机废水的思路概述 .....	7
1.2 煤焦化生产工艺及产排污 .....	8
1.2.1 炼焦过程 .....	9
1.2.2 煤气净化过程 .....	10
1.3 煤气化生产工艺及产排污 .....	14
1.3.1 煤气化技术 .....	14
1.3.2 煤制甲醇工艺的废水产排节点 .....	17
1.3.3 煤气化合成氨工艺的废水产排节点 .....	21
1.3.4 其他煤气化生产工艺及废水产排节点 .....	22
1.4 煤液化生产工艺及产排污 .....	24
1.4.1 煤液化生产工艺 .....	24
1.4.2 煤液化生产的排污节点 .....	25
1.5 煤化工废水处理要求及行业产业政策 .....	26
<b>2 煤化工高浓度有机废水水质特征</b> .....	27
2.1 煤化工高浓度有机废水排放特征概述 .....	27
2.1.1 煤化工废水排放特征 .....	27
2.1.2 煤气化废水排放特征 .....	33
2.1.3 煤液化废水排放特征 .....	34
2.1.4 煤化工废水水质比较分析 .....	35
2.2 煤化工有机废水的主要水质指标 .....	36
2.3 煤化工废水中典型有机物分析 .....	37
2.4 煤化工废水中溶解性有机质分子量分布 .....	40
2.5 煤化工废水水质水量对处理的影响分析 .....	41
<b>3 煤化工废水预处理技术</b> .....	44
3.1 煤化工废水预处理概述 .....	44
3.1.1 脱氨预处理分析 .....	44

3.1.2	煤化工废水除油预处理分析	45
3.1.3	煤化工废水脱酚预处理分析	45
3.1.4	煤化工废水除浊预处理	46
3.1.5	煤化工废水化学氧化预处理	47
3.1.6	煤化工废水吸附预处理	49
3.2	煤化工废水的蒸氨预处理	50
3.2.1	蒸氨工艺	50
3.2.2	焦化厂蒸氨塔及传统蒸氨工艺	52
3.3	煤化工废水的脱酚预处理	54
3.4	煤化工废水除油技术	55
3.4.1	煤化工废水除油概述	55
3.4.2	隔油池隔油	56
3.4.3	浮选除油池	56
4	煤化工高浓度有机废水生化处理技术	58
4.1	煤化工高浓度有机废水生化处理基本想法	58
4.2	单级完全混合式活性污泥法处理煤化工废水	58
4.3	两级完全混合式活性污泥法处理煤化工废水	68
4.3.1	硫氰酸的去除	70
4.3.2	COD 的去除	71
4.3.3	酚类的去除	72
4.3.4	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除	72
4.4	煤化工废水 A/O 处理工艺	77
4.4.1	工艺概述	77
4.4.2	煤化工废水 A/O 工艺处理研究	79
4.4.3	主要处理构筑物及设计	87
4.5	煤化工废水 A/O/O 处理工艺	90
4.5.1	工艺概述	90
4.5.2	A/O/O 工艺处理煤化工废水研究	91
4.6	煤化工废水 O/A/O 处理工艺	97
4.6.1	工艺概述	97
4.6.2	O/A/O 工艺处理煤化工废水研究	98
4.7	煤化工废水 A/A/O 处理工艺	119
4.7.1	工艺概述	119
4.7.2	主要处理构筑物及设计	120
4.8	煤化工废水 $\text{A}^2/\text{O}^2$ 工艺处理技术	122
4.9	生物强化技术处理煤化工废水	124
4.9.1	生物流化床法	124

4.9.2	MBBR 处理技术	126
4.9.3	投加优势菌法	126
4.9.4	MBR 工艺	129
5	煤化工废水深度处理技术及回用	132
5.1	煤化工废水深度处理与回用概述	132
5.2	煤化工废水混凝沉淀深度处理技术	134
5.2.1	废水混凝沉淀深度处理技术概述	134
5.2.2	煤化工有机废水混凝沉淀深度处理	135
5.3	煤化工废水过滤深度处理技术	140
5.3.1	过滤技术的概述	140
5.3.2	煤化工废水过滤深度处理设计要点	143
5.4	煤化工废水 Fenton 试剂氧化深度处理技术	144
5.4.1	Fenton 试剂氧化技术概述	144
5.4.2	Fenton 氧化深度处理煤化工废水研究	146
5.5	异相催化 Fenton 氧化深度处理煤化工废水研究	155
5.5.1	异相 Fenton 试剂氧化技术概述	155
5.5.2	异相 Fenton 试剂氧化深度处理煤化工废水研究	156
5.6	光催化氧化	161
5.7	臭氧氧化及催化臭氧氧化	161
5.7.1	臭氧氧化技术概述	161
5.7.2	臭氧氧化主要工艺设备	164
5.7.3	臭氧氧化深度处理煤化工废水	165
5.7.4	催化臭氧氧化深度处理煤化工废水	167
5.8	电化学氧化工艺	168
5.8.1	电化学氧化技术概述	168
5.8.2	电化学氧化深度处理煤化工废水	168
5.9	煤化工废水活性炭吸附深度处理技术	175
5.9.1	吸附技术概述	175
5.9.2	活性炭吸附技术深度处理煤化工废水	177
5.9.3	活性炭吸附实验	178
5.10	煤化工废水曝气生物滤池深度处理技术	179
5.10.1	曝气生物滤池概述	179
5.10.2	曝气生物滤池设计	180
5.11	煤化工废水膜处理技术	180
5.11.1	不同膜分离技术概述	180
5.11.2	超滤和反渗透的设计	183



<b>6 煤化工废水处理的工程实例</b> .....	186
6.1 煤化工废水 A/O 工艺处理工程实例 .....	186
6.2 煤化工废水 A <sup>2</sup> /O 工艺处理工程实例 .....	187
6.3 煤化工废水 A/O <sup>2</sup> 工艺处理工程实例 .....	189
6.4 煤化工废水 O/A/O 工艺处理工程实例 .....	190
6.5 煤化工废水 SBR 工艺处理工程实例 .....	193
6.6 神华煤液化废水处理工程实例 .....	195
6.7 宁东煤化工基地污水深度处理回用工程 .....	197
<b>参考文献</b> .....	200

## 1.1 煤化工生产企业废水的分类

### 1.1.1 煤化工生产分类

我国的石油、天然气资源短缺，煤炭资源相对丰富。从长期来看，国内的石油、天然气资源难以满足未来经济发展和人民生活水平提高的需求。煤是以芳香族为主的稠环为单元核心，由桥键互相连接，并带有各种官能团的大分子结构，通过热加工和催化加工，可以使煤转化为各种燃料和化工产品，弥补我国能源的不足，这就产生了煤化工。

煤化工是以煤为原料，经过化学加工，使煤转化为气体、液体、固体燃料以及其他化学品的工业，根据生产工艺与产品的不同可以分为煤焦化、煤气化、煤直接液化、煤间接液化等主要生产链。发展煤化工产业，还可促进后石油时代化学工业的可持续发展。

煤化工生产技术中，炼焦是应用最早的工艺，并且至今仍然是化学工业的重要组成部分。煤的气化在煤化工中占有重要地位，用于生产各种气体燃料，是洁净的能源，有利于提高人民生活水平和加强环境保护；煤气化生产的合成气是合成液体燃料、化工原料等多种产品的原料。煤直接液化，即煤高压加氢液化，可以生产人造石油和化学产品。在石油短缺时，煤的液化产品将替代天然石油。

我国煤化工开始于18世纪后半叶，19世纪形成了完整的煤化工体系。进入20世纪，许多以农林产品为原料的有机化学品多改为以煤为原料生产，煤化工成为化学工业的重要组成部分。随着国内石油、天然气供应的日益紧张，国内化工行业出现了向煤化工倾斜的趋势。国家在内蒙古、山西、宁夏、河南等地开展了一系列示范工程项目，支持新型煤化工的发展。

新型煤化工是指以洁净能源和化学品为目标产品，应用煤转化高新技术，建成未来新兴煤炭-能源化产业。新型煤化工是煤炭工业调整产业结构，走新型工业化道路的战略方向。新型煤化工通常指煤制油、煤制甲醇、煤制二甲醚、煤制烯烃、煤制乙二醇等。传统煤化工涉及焦炭、电石、合成氨等领域。

煤化工涉及的子行业众多，主要包括以下行业：

(1) 煤制油。煤制油是指将煤炭转化为汽油、柴油、石脑油等产品的工艺，其转化过程分为直接液化和间接液化。煤直接液化是在粉煤浆中加入气态氢，通过催化剂作用，提高氢碳比，将固态的煤变成液态的直链烷烃燃料和化工原料。煤间接液化是指先把煤炭气化，生成合成气，然后合成油（F-T工艺）；或者由合成气先合成甲醇，再由甲醇转化为汽油（Mobil工艺）。

世界上第一座商业化的煤炭直接液化工厂是1927年在德国建立的，后来受到中东低成本石油的冲击而停产。我国一度掀起煤制油热。不过这股“热火”很快被国家发展与改

革委员会（以下简称“发改委”）以限制文件浇灭。2006年7月7日，国家发改委发出《关于加强煤化工项目建设管理促进产业健康发展的通知》，要求各级投资主管部门在国家煤炭液化发展规划编制完成前，暂停煤炭液化项目核准。同时指出，一般不应批准年产规模在300万吨以下的煤制油项目。目前，得到国家批准试点的主要有神华320万吨、兖矿100万吨、山西潞安和内蒙古伊泰两家16万吨的煤制油项目。但是还有若干属于地方或企业规划的项目，在建和规划中的煤制油项目产能总规模高达4017万吨。

神华集团在内蒙古神东煤田的直接液化项目试验已成功，作为世界上首个煤直接液化项目，按照计划，其一期工程年产各种油品320万吨，二期工程年产各种油品280万吨。另外，神华集团与南非沙索公司就引进后者的煤间接液化技术进行谈判，规划未来几年将在新疆建设820万吨规模的煤变油项目，要把新疆建设成为国内最大的煤制油基地。除了在建项目，神华集团还正在规划宁夏、新疆、内蒙古呼伦贝尔的煤液化项目，油品总产能达到3000万吨。

山东兖矿集团榆林煤变油项目规划最终达到年产1000万吨的能力，其中一期工程为500万吨；在起步阶段的产能则设定为100万吨，总投资约109亿元。

伊泰煤制油项目采用的是中科院自主研发的技术，建设规模为年产煤基合成油48万吨。项目分两期建设，一期年产16万吨。潞安煤制油项目和伊泰煤制油项目一样运用的都是中国科学院自主研发的技术，2008年建成投产，到2015年产能将达到每年520万吨。

(2) 煤制烯烃。煤制烯烃是近年发展起来的煤化工技术，其过程分为煤气化制合成气、合成气制取甲醇、甲醇制烯烃三个步骤。目前的几种工艺如环球石油公司（UOP）的MTO技术、德国鲁奇公司的MTP技术和中国科学院大连化学物理研究所的DMTO技术都完成中试，但大规模商业应用的案例不多。尼日利亚和伊朗都准备建设一座甲醇制烯烃工厂，产能分别为40万吨和10万吨。而我国目前共有6个大型的甲醇制烯烃在建项目，烯烃产能合计325万吨，累计将消耗甲醇达996万吨。

(3) 醇醚行业。醇醚行业是新型煤化工的代表，其工艺是先煤气化，生成合成气，再制取甲醇，然后转化为二甲醚、烯烃等产品，用来替代传统的石化产品如汽油、柴油、乙烯等。甲醇和二甲醚（DME）都属于基础化工产品，生产工艺比较成熟，进入门槛低。甲醇的传统用途是用来生产甲醛、醋酸、甲基叔丁基醚（MTBE）、甲胺等，而二甲醚则主要作为气雾剂的抛射剂、麻醉剂、塑料产品发泡剂以及代替氟利昂作制冷剂，部分用做精细化工原料。

在国际能源价格一路高涨的今天，甲醇和二甲醚还有另一项新的应用，那就是替代汽油、柴油以及LPG作为清洁燃料使用。

(4) 焦化行业。煤焦化是将煤炭在隔绝条件下加热分解为焦炭、煤焦油、粗苯和焦炉气，其中焦炭主要用于冶炼、燃料和生产电石。

作为传统的煤化工，煤焦化、电石行业的技术含量低、能耗高、环境污染严重，在节能减排力度逐步加大的大环境下，必须要走技术升级、延长产业链的道路。通过精炼煤焦油和粗苯，焦炉气合成甲醇、制氢，提高产品的附加值。

煤焦油是煤焦化的产物之一，常温下呈黑色黏稠液状，其产量占装炉煤量的3%~4%。煤焦油中含有多种有用的化学物品，如萘、酚、蒽、菲、咔唑、沥青等，这些产品具有很好的经济价值，被广泛运用在工程塑料、染料、油漆、涂料、合成纤维、农药、医

药等领域。而粗苯也是煤在焦化过程中的产物之一，提纯后可以得到苯、甲苯、二甲苯等产品。我国目前煤焦油加工企业有 100 多家，总加工能力约 720 万吨，煤焦油产量在 840 万吨左右。

焦炉气的主要成分是  $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$  等，其中  $H_2$  含量为 55% ~ 57%。焦炉气可以直接做燃料使用，也可以用来合成甲醇、化肥、制氢和发电。一般生产 1t 焦炭大约能产生  $200m^3$  的焦炉气，以全国 3.35 亿吨的焦炭产量计算，焦炉气产量应该在 670 亿立方米以上。

目前我国利用焦炉气来合成甲醇和制氢较少，大多是直接当做燃料使用或者放空，未来化学利用的市场空间还是很大的。但由于国内焦化企业数量众多、平均产能很小，难以达到规模效应。

(5) 氮肥行业。煤气化制氮肥也属于传统煤化工，其基本工艺路线就是先将煤气化，将煤炭在缺氧情况下不完全燃烧形成合成气（ $CO$ 、 $H_2$  为主），然后合成氨，再制取尿素、硝酸铵等产品。在国内氮肥生产企业中，以煤炭为原料的约占 64%，天然气占 21%，剩余的 15% 是渣油和石脑油。

### 1.1.2 煤化工废水的分类

在上述煤转化工艺过程中将有大量生产废水产生，一般生产 1t 油需要 4 ~ 5t 煤，但要消耗 10 ~ 12t 水，而生产 1t 甲醇要消耗 15 ~ 17t 水。我国煤炭资源 67% 集中在山西、陕西、内蒙古和宁夏一带，但这几个地区的水资源只占全国的 3.85%，大规模发展煤化工必将受到水资源的限制。

目前我国地表水环境不容乐观，《2011 年中国环境状况公报》显示，2011 年我国地表水水质总体为轻度污染。为缓解水污染形势，《节能减排“十二五”规划》和《国家环境保护“十二五”规划》均提出了 COD、氨氮等主要水体污染物减排 8% 的目标。2012 年国务院发布了《关于实行最严格水资源管理制度的意见》，划出了至 2030 年前全国用水总量红线、用水效率红线和区域纳污红线等 3 条不可逾越的红线，从国家层面实行最严格的水资源管理。一些地方也相继颁布了严格的废水排放标准，黄河、淮河等水污染严重的敏感流域、区域和省份甚至不允许工业、企业废水排放到地表水体。国家对新建煤化工项目的用水和水污染物的排放也提出了严格的指标要求。在上述背景下，水资源和水环境问题已成为制约煤化工产业发展的瓶颈。

煤化工厂的废水主要包括初期雨水、生活污水和生产废水。综合考虑煤化工厂的废水的产生环节、废水水质和处理方法，可以将煤化工厂的废水分为三种：

(1) 煤化工厂一般有机废水。煤化工厂一般有机废水主要是包括初期雨水和生活污水。初期雨水主要是受污染区域在降雨过程中前 10min 收集的雨水，这部分废水水量较小，有机物含量较低。生活污水主要来源于厂区职工产生的生活污水，这部分主要是有机废水，但是其有机物浓度并不高，其 COD 值一般不超过 500mg/L，可生化性也较好， $BOD_5/COD$  一般均在 0.3 以上。

煤化工厂一般有机废水的处理工艺与我国一般城镇生活污水处理工艺相同，大量的研究文献、设计导则及设计规范都对城镇生活污水处理工艺进行报道，不属于本书的讨论范畴。

(2) 高浓度煤化工有机废水。煤化工行业生产废水主要来源于焦化、气化、液化三种

生产工艺。煤焦化的产排污节点及各节点排放特征在下面的章节会详细阐述。煤气化的产品链较多(图1-1),不同的产品生产过程中废水排放节点不同。首先,气化炉冷凝水是煤气化生产过程中产生的一类重要的废水,尤其是鲁奇炉冷凝水,是典型的高浓度难降解有毒、有害废水,由于其含有高浓度酚和氰化物,又称为酚氰废水。煤气化产生的合成气能进一步被利用,后续产业链可以分为F-T合成制液体燃料(煤间接液化)、煤气化合成氨、煤气化制甲醇、煤气化制羰基合成气及下游产业链等四大类型,其中煤气化制羰基合成气及下游产业链不产生高浓度有机废水。煤气化制甲醇生产过程中,除气化炉冷凝水是高浓度难降解有毒、有害废水外,其他生产环节也会产生有机废水(具体产生环节详见1.3.4节),有的废水中有机物浓度也较高,但是这些废水中含有的有机物大部分易降解,这类废水的处理可以采用普通的生物处理工艺进行设计,本书不详细叙述,只是在1.3.4节详细讨论煤制甲醇的废水排放节点及基本特征。煤气化合成氨生产中主要产生酚氰废水和稀氨水,本书重点讨论酚氰废水,稀氨水处理不在本书讨论范畴。煤气化产生的一氧化碳及后续产业链不产生高浓度有机废水。

总体来说,煤化工生产的三种工艺(焦化、气化和液化)都会产生高浓度有机废水,三种工艺产生的废水既有共同点,也有不同点。

第一个共同点是三种工艺的废水水量均较大,平均来看,煤转化新鲜水耗一般在2.5t/t以上,煤转化废水产生量在1t/t以上。第二个共同点是废水水质复杂、含大量有机污染物,酚、硫和氨的浓度较高,并且含有大量的联苯、吡啶、吡啶和喹啉等有毒污染物,毒性大,是典型的高浓度难降解有毒有害有机废水。

不同点是具体工艺不同,废水水质水量存在较大的不同。例如焦化、气化和液化的炉型不同,对产生的有机废水水质影响较大。焦化工艺产生的废水中酚氰、多环芳烃和氨氮浓度较高,固定床中碎煤加压机气化生产甲醇工艺中鲁奇炉造气产生的废水中酚氰、多环芳烃和氨氮浓度较高,废水可生化性较差;流化床工艺和气流床工艺生产甲醇时产生的废水中酚氰、多环芳烃和氨氮浓度较低,醇类物质浓度较高,废水可生化性并不差。

(3) 煤化工含盐废水。清净下水主要来自循环冷却水系统的排污水和脱盐水站的浓盐水,其有机物含量也较低,但是盐含量较高,统称为含盐废水。目前,煤化工行业含盐废水处理工艺路线多采用预处理+双膜法两段式(即超滤-反渗透)处理工艺。双膜法作为循环排污水和化学水站排水的脱盐主体工艺已在石化、电厂、化工等领域得到广泛应用,技术比较成熟。

煤化工行业废水的除盐并不是本书的讨论范畴,在这里仅做简单的概述。含盐废水一般先要进行预处理,预处理一般为絮凝沉淀和过滤工艺,主要去除废水中的SS,为后续双膜处理创造条件。

反渗透膜作为一种高分子膜,应严格控制进水COD含量。经验数据表明:如COD浓度超过60mg/L长期运行,会积累某些难以冲洗的污垢,造成膜性能下降,影响正常运行。此外,也应严格控制BOD和氨氮浓度。BOD和氨氮浓度偏高容易造成微生物在膜上的滋生。根据运行经验,当含盐废水COD和氨的进水质量浓度超过80mg/L和15mg/L时,建议在预处理之前增加生化处理段,进一步去除氨氮和COD,为后续膜处理创造良好的条件。考虑BAF工艺适合处理微污染废水并能有效去除氨氮、铁、锰等污染物,生化处理可采用BAF工艺。

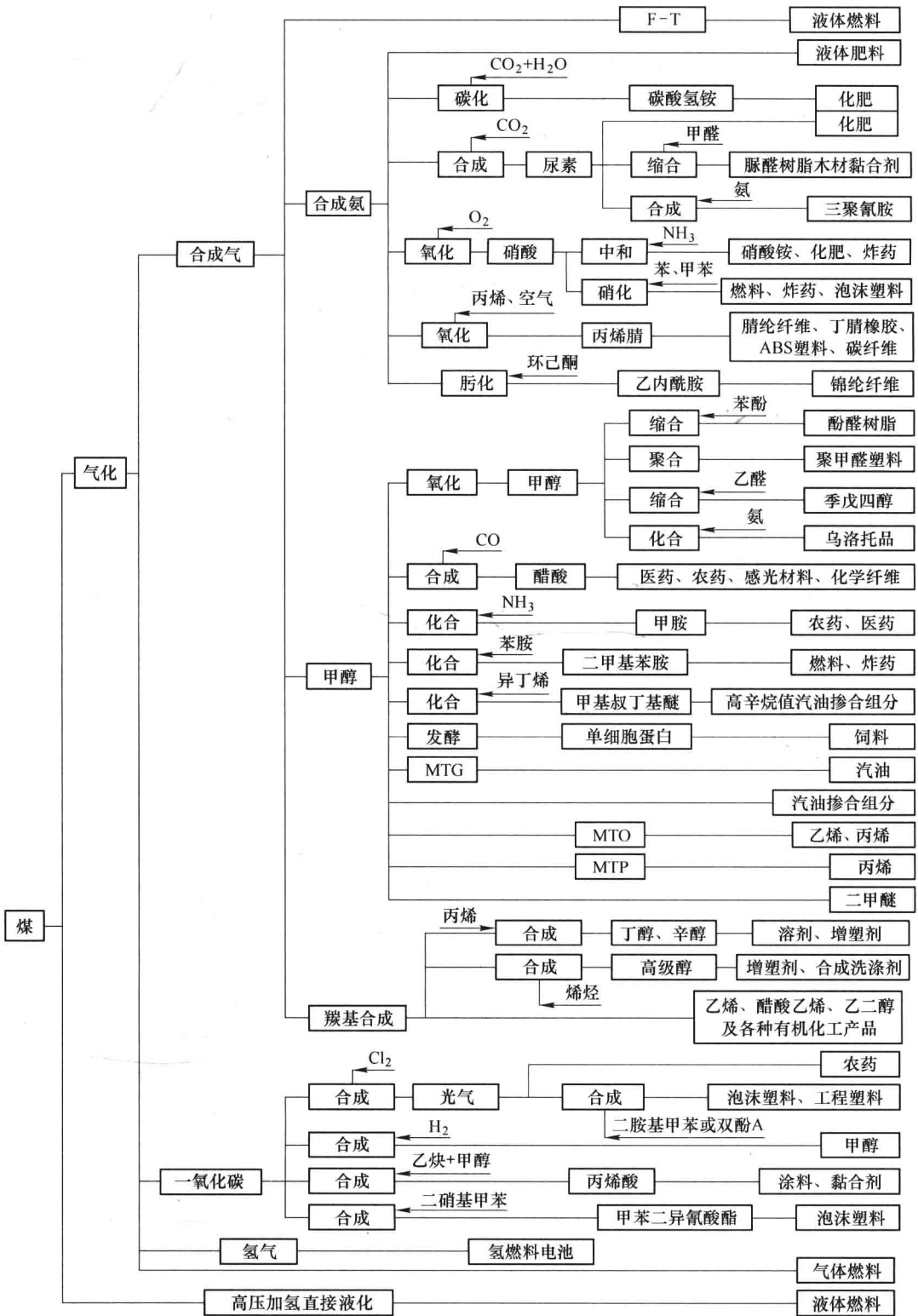


图 1-1 煤气化工艺和煤液化工艺的产品链



一般,反渗透装置的系统脱盐率不小于 98%,水的回收率不小于 75%。由于煤化工含盐废水水质相对较差,反渗透系统水的回收率多在 60%~65%之间,回收率取值过高将会大大降低反渗透膜的使用寿命,提高处理成本。反渗透系统还将产生 35%左右的浓盐水。浓盐水的 TDS 浓度一般在 10000mg/L 左右,需进入浓盐水处理系统进一步处理。

反渗透浓盐水的成分复杂,含无机盐、有机物,也有预处理、脱盐等过程使用的少量化学品,如阻垢剂、酸和其他反应产物。对于浓盐水的处理,国内很多企业将浓盐水作为煤堆场及灰渣场的除尘洒水。但目前渣场或煤场大多要求封闭式,通过调湿消纳的水量有限。另外,浓盐水中氯离子浓度高,进入原料煤容易腐蚀气化设备。浓盐水进入灰渣场容易造成二次污染,也会影响灰渣综合利用产品的质量。因此,将浓盐水作为煤堆场及灰渣场的除尘洒水已不被行业所接受。

若直接将浓盐水进行蒸发,由于其处理规模大,需要消耗大量的能源,非常不经济。目前一般采用预处理+膜浓缩处理工艺,将浓盐水进行进一步浓缩,使 TDS 质量浓度达到 50000~80000mg/L,尽可能将废水中盐分提高,减小后续蒸发器的规模,减少投资以及节约能源。

影响膜系统正常运行和提高回收率的主要因素是胶体、悬浮物和结垢离子。胶体和悬浮物通过砂滤、超滤等方式较容易去除。浓盐水中再生为可利用的水,必须去除浓盐水中的结垢离子(主要是  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ )。去除浓盐水中的结垢离子,可采用石灰-纯碱软化法。在浓盐水中加熟石灰可去除碳酸盐硬度,加入纯碱可去除非碳酸盐硬度。石灰-纯碱软化处理除了能够去除水中大多数结垢离子外,还可降低  $\text{SiO}_2$  和有机物含量。

浓盐水的膜浓缩工艺,目前常用的有 HERO 膜浓缩工艺、纳滤膜浓缩工艺、OPUS 工艺以及震动膜浓缩工艺。上述工艺在国外的盐浓缩中均有业绩,技术本身都是成熟的。浓盐水处理系统的高回收率对于减少高浓盐水固化处理的能源消耗和成本是必要的,因此要尽可能地提高回收率。水回收率也不宜过高。因为设备和膜性能等因素,提高水回收率则需要增加驱动力以提供渗透压。这意味着更高的浓度梯度和浓差极化,也意味着膜和泵装置磨损增加,相应的建设、运行和维护的材料和成本也会增加。根据实际运行经验,浓盐水膜浓缩产生的高浓盐水质量浓度以 50000~80000mg/L 为宜,水量占总排水量的 5%左右。浓度过低,会造成高浓盐水量增大,增加后续高浓盐水固化处理投资和运行成本;反之,则会造成浓盐水膜浓缩工段本身投资和运行成本升高。

目前,国内外对高浓盐水的处理一般采用自然蒸发固化和机械蒸发固化两种处理方式:(1)自然蒸发。自然蒸发就是通过建设蒸发塘(也称蒸发晾晒池),在合适的气候条件下,有效利用充足的太阳能,将高浓盐水逐渐蒸发,结晶后填埋。现阶段,国内蒸发塘的前期研究较少,尚无设计规范可循,但从已有的几个蒸发塘运行效果来看,运行情况并不理想,高浓盐水蒸发不掉,蒸发塘面积和容积偏小,蒸发塘不断扩建,最终蒸发塘变成污水库。(2)机械蒸发。浓盐水蒸发工艺总体上分为 3 种,即蒸汽压缩蒸发工艺(MVR)、多效蒸发工艺(MED)、多效闪蒸工艺(MSF)。MVR 的综合能耗最低(约 400MJ/t),仅为 MED(约 1200MJ/t)、MSF(约 1700MJ/t)的 20%~30%。MVR 代表了今后蒸发工艺的发展方向,尤其是对无蒸汽来源的厂家更宜采用。国外现有的项目大多采用 MVR 技术。我国第一套煤化工废水高浓盐水蒸发装置也采用 MVR 技术,但动力采用蒸汽,MVR 技术能耗低的优势没有体现。对于副产大量低压蒸汽的煤化工项目,虽然 MED 工艺本身能耗较高,

但从全厂能量平衡考虑,使用 MED 工艺可有效利用厂区目前富余的低压蒸汽,使全厂能量利用更为合理,更有利于提高全厂能效。

一般考虑将煤化工的生产废水、生活污水、初期雨水等(统称为有机废水)进行分类收集、分质处理利用。煤化工行业废水的除盐并不是本书的讨论范畴,在本书仅做简单的概述,下面的章节会介绍两段式(即超滤-反渗透)处理工艺,对于深入的讨论和设计请参考其他相关的文献。

### 1.1.3 煤化工高浓度有机废水的思路概述

目前,煤化工行业高浓度有机废水处理工艺路线基本遵循预处理+生化处理+深度处理的三段式处理工艺。

预处理工段包括蒸氨、脱酚、隔油等,生化处理工段可根据水质及场地情况选择 A/O、A<sup>2</sup>/O、SBR、氧化沟、膜生物反应器等工艺。高浓度有机废水采用上述处理工艺,如果设计、运行和管理得当,经混凝沉淀-过滤处理后,出水 COD 值基本可降到 200mg/L 以下,但要回用于市政杂用还有一定的差距,需进行深度处理。

深度处理工段在设计时应注意两点:(1)深度处理工艺一般采用曝气生物滤池工艺(BAF)。但有机废水经过生化处理后,可生化性变差,BOD<sub>5</sub>/COD 值一般小于 0.3。若直接采用 BAF 工艺,对废水中有机污染物基本没有去除效果,因此需要在 BAF 前端设高级氧化处理,如可采用臭氧氧化工艺,提高废水可生化性。(2)为保证出水稳定性和可靠性,防止出水水质波动对后续处理的冲击,可考虑在深度处理末端增加活性炭吸附工艺。为降低运行成本,活性炭吸附池设旁路系统,当出水水质良好时可不经吸附直接进入后续工段。

有机废水经预处理+生化处理+深度处理的三段式处理工艺处理后,可进行回用(如浇洒绿地等),也可进入含盐废水处理系统进一步除盐。

煤化工行业高浓度有机废水三段式处理(即预处理+生化处理+深度处理)是本书主要的讨论范畴。另外,为了形成较完整的系统,本书也会讨论高浓度有机废水深度处理中的除盐,但仅限于两段式(即超滤-反渗透)处理工艺的讨论,并不涉及高含盐废水的处理。

煤化工高浓度有机废水的处理必须从废水性质、处理工艺以及排放标准三个方面综合考虑处理费用-处理效果(即 cost-effective)之间的平衡。

首先要明确指出,煤化工高浓度有机废水的处理就是要找到一种合理的工艺,实现 cost-effective 的平衡,即在处理费用最低的情况下实现废水的达标排放或安全回用,这里的 effective 实际上是对应着某种废水排放标准或者是回用标准。过去很长时间里,处理工艺普遍强调 cost(即处理费用),而没有相对应的 effective(即处理效果),因而造成不少概念和工程上的混淆。在这里要特别指出,单独强调处理费用较低,而不提出出水水质标准是没有意义的,出水达标排放和安全回用所涉及的处理费用是有巨大差别的,不同的回用等级所涉及的处理费用也是有很大差别的。也要指出,单独指出出水水质好而不考虑处理成本也是没有意义的,将煤化工废水燃烧后冷凝得到的水质肯定是非常好的,但是其处理成本非常高。

其次要指出的是,废水水质对于废水的处理至关重要,废水水质是废水处理工艺及出



水水质的第一决定要素，脱离水质而谈废水处理是没有意义的。煤化工生产工艺对煤化工有机废水水质有着重要的影响，而废水水质对废水处理有着非常重要的影响，生产工艺不同，煤化工工厂排放的废水水质水量会存在非常大的区别；即便是同一工艺，如果清洁生产水平不同，排放的废水水质、水量也可能相差甚远。生产工艺中所采用的设备（焦炉）和工序（主要是煤气净化及化学产品回收）对煤化工过程的污染物排放特征，尤其是煤化工废水排放特征具有重要的影响。

最后要指出的是，一些处理工艺存在较多的相通点，很难比较。比如煤化工有机废水处理的主体工艺中 A/O 工艺和 SBR 工艺，本质原理是一样的，只是侧重点不同，SBR 工艺能够达到的除碳脱氮效果，A/O 工艺通常也能够获得。笔者更愿意将 A/O 工艺归结为工业废水处理常用的工艺，而 SBR 为生活废水处理常用的工艺，这主要是因为笔者考虑工业废水可生化性往往不太好，污泥沉降性能很难稳定在一个较好的水平，采用单独建设的二沉池，往往能够获得较好的效果，这个时候采用 SBR 工艺，有时并不能很好发挥其自动控制的优点。尽管我国在煤化工废水处理的实际工程中有不少 SBR 工艺，这些工艺也能实现出水达标的目的。但据笔者观察，这些 SBR 工艺并没有达到它的最佳运行状态，实际上在处理工业废水方面，SBR 工艺也很难达到工艺的最佳运行状态。基于这些考虑，要想比较煤化工有机废水处理工艺的优缺点，通常是非常困难的。即便是处理费用，由于统计的口径不同，也很难得出不同工艺的优劣。

正是基于这些考虑，本书先介绍煤化工工艺，在介绍煤化工工艺时，并不会重点介绍煤化工工艺原理，而是将重点放在煤化工生产的废水排放节点，以及不同工艺及工艺参数对煤化工废水水质产生的影响。然后介绍煤化工高浓度有机废水处理会涉及的排放标准以及回用水标准。接着再介绍目前对煤化工废水水质研究的一些方法以及取得的一些成果。最后再重点讨论煤化工高浓度有机废水处理可能会涉及的主要工艺，并结合笔者的科研成果，对目前一些处理工艺研究和工艺设计中存在的问题进行探讨。这样介绍的目的是让读者先对煤化工有机废水这个对象有较深入了解，然后在明白处理目标的前提下开展处理工艺的研究和设计。

## 1.2 煤焦化生产工艺及产排污

焦化工艺是指将配比好的煤粉碎为合格煤粒，装入焦炉炭化室高温干馏生成焦炭，再经熄焦、筛焦得到合格冶金焦，并对荒煤气进行净化的生产过程。焦化工艺过程由备煤、炼焦、化产（煤气净化及化学产品回收）三部分组成，所用的原料、辅料和燃料包括煤、化学品（洗油、脱硫剂、硫酸和碱）和煤气。

我国焦化企业普遍采用的是带化产回收的机械化炼焦炉，此外还有热回收焦炉（主要分布于山西境内）、直立炭化炉（多分布于山西大同和朔州、内蒙古、江苏连云港、陕西神木和府谷等地），生产企业分布较少。钢铁行业炼焦工艺所用的机械化炼焦炉主要有顶装焦炉和捣固焦炉，其中顶装焦炉占实际生产焦炉数量的 90% 以上。

目前我国化产品回收品种相对较少，与先进国家差距很大，先进国家目前从煤气净化中可以提取的化产品多达 100 多种，而我国目前仅可回收化产品 50 种左右。同时，我国焦化行业在煤气净化、煤焦油深加工等工艺普遍技术装备水平落后，存在着很大的发展空间，无疑会成为今后焦化行业清洁生产技术的发展方向。