



**JIAOHUA FEISHUI WUHAIHUA
CHULI YU HUIYONG JISHU**

焦化废水无害化 处理与回用技术

王绍文 钱 雷 秦 华 梁鸿飞 编著

冶金工业出版社

焦化废水无害化处理与 回 用 技 术

王绍文 钱 雷 编著
秦 华 梁鸿飞

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2005

内 容 简 介

全书共分六章。第一章介绍焦化废水来源及其水质、水量与特征;第二章论述焦化废水有机物种类及其 COD 组成;第三章介绍焦化废水处理技术的研究与发展状况;第四章论述焦化废水处理存在的问题与解决技术途径;第五章介绍焦化废水处理技术的研究与开发;第六章总结与论述焦化废水无害化处理技术集成与应用。

本书可供科研、设计与企业从事环保的设计人员、科研人员与管理干部使用,也可供相关专业的大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

焦化废水无害化处理与回用技术/王绍文等编著.

北京:冶金工业出版社,2005.5

ISBN 7-5024-3731-2

I. 焦… II. 王… III. ①焦化—工业废水—废水处理—无污染技术 ②焦化—工业废水—废水综合利用
IV. X784

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 035363 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 朱华英 美术编辑 李 心

责任校对 王贺兰 李文彦 责任印制 牛晓波

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2005 年 5 月第 1 版,2005 年 5 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16;9.75 印张;233 千字;147 页;1-3000 册

28.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

焦化废水是属有毒、有害、难降解的高浓度有机废水,处理难度大。对焦化废水的认识有其认识再认识的过程,初期人们认为焦化废水主要的有毒、有害成分是酚、氰等物质,酚是有毒的,氰是剧毒的,因此,人们把焦化废水称为酚氰废水。20世纪70年代初,冶金工业部建筑研究院提出生物铁法专利技术,使焦化废水的酚氰达标排放成为现实与可能。该技术沿用至今。宝钢一期工程焦化厂引进日本最先进的三级处理工艺与设备,进一步推动了国内焦化废水处理发展进程。但在1986年发现该焦化厂虽经三级处理,氨氮和氰化物仍难去除,又因该工艺的活性炭成本高,再生困难,因此,宝钢二期、三期工程不再沿用一期工程三级处理工艺。为了解决焦化废水中氨氮、COD等达标外排,降解焦化废水中酚类化合物、多环与杂环类化合物,国内外开展了A-O法、A-A-O法、A-O-O法、SBR法、HSB高效菌法、催化湿式氧化法等高新技术研究。从目前研究现状、技术成熟度和优劣性分析,应对这些技术进行深层次总结、分析、综合与集成是非常必要的。为此,国家科技部将“焦化污水新型高效处理技术集成研究”列入“十一五”国家科技攻关重点项目——水安全保障技术研究中“钢铁企业用水处理与污水回用技术集成研究与工程示范”的重点研究内容。《焦化废水无害化处理与回用技术》一书的出版,就是配合该课题研究而编著的。

本书由钱雷编写第一章,第三章第一节,第五章第二节,第六章第三节;王绍文、梁鸿飞编写第二章,第三章第二节,第四章第一节,第二节、第四节,第五章第一节,第六章第二节;秦华编写第四章第三节,第五章第三节,第六章第一节。何莉、姚剑峰、吴万林、赵锐锐、许亚男、宋华等均为本书相关章节提供和收集部分技术资料,做了大量技术工作。全书由王绍文统编、整理、增补和调整。在编著过程中得到中冶集团建筑研究总院副院长岳清瑞教授、中冶集团建筑研究总院环境保护研究设计院常务副院长、总工程师杨景玲教授、刘玉敏、王纯、戴京宪副院长等领导,以及兄弟院所、高等院校等单位的大力支持。书中引用中国金属学会冶金环保专业委员会、冶金环境保护综合利用信息网出版的会议论文集部分有关内容;引用本院多年来研究的有关成果;硕士、博士论文中部分有关内容;对一些公开出版的书刊、发表的论文,也作了相应的引用,在此一并表示感谢。

由于我们水平有限,书中有不妥之处,欢迎读者指正。

编著者

2004年12月20日于北京

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	作 者
干熄焦技术	潘立慧 魏松波 等编著
煤化学产品工艺学	肖瑞华 白金峰 主编
炭素工艺学	钱湛芬 主编
炭素材料生产问答	童芳森 等编
燃气工程	吕佐周 王光辉 主编
煤化学	虞继舜 主编
炼焦学(第2版)	姚昭章 主编
有机化学(第2版)	朱建光 成本诚 主编
炼焦生产问答	李哲浩 编
煤的综合利用基本知识问答	向英温 等编著
焦化厂化产生问答(第2版)	范伯云 等编
炼焦炉的特殊操作	
——烘炉、开工、闷炉和冷炉	向英温 李静安 编著
炼焦煤性质和高炉焦炭质量	周师庸 等著
英汉焦化炭素技术词汇	钱湛芬 等编著
高浓度有机废水处理技术与工程应用	王绍文 等编著
二氧化硫减排技术与烟气脱硫工程	杨 颢 编著
膜法水处理技术	邵 刚 编著
除尘技术手册	张殿印 等编著
环保知识400问(第3版)	张殿印 主编
现代除尘理论与技术	向晓东 著
煤焦油化学	肖瑞华 编著
材料环境学	潘应君 等编著
新型实用过滤技术(第2版)	丁启圣 王维一 等编著
环境污染控制工程	王守信 郭亚兵 编著
环境保护及其法规(第2版)	任效乾 王荣祥 等编著
城市生活垃圾管理信息化	王 华 赵 琰 著
城市生活垃圾直接气化熔融焚烧技术	王 华 胡建杭 王海瑞 编著
城市固体废弃物焚烧处理项目的技术经济评价	王 华 马媛媛 编著



第一章 焦化废水来源及其水质、水量与特征	1
第一节 焦化工业废水来源与水质、水量	1
一、焦化工业生产工艺与物料平衡	1
二、焦化工业的废水来源	3
三、废水特征与水质、水量	4
第二节 煤气发生站废水来源与水质水量	7
一、煤气发生站生产工艺与废水来源	7
二、废水特征与水质、水量	8
第三节 煤气厂废水来源与水质、水量	11
一、煤气工业生产工艺与废水来源	11
二、废水特征与水质、水量	13
第二章 焦化废水有机物种类及其 COD 组成	16
第一节 焦化废水有机物组成与类别	16
一、焦化废水有机物组成	16
二、预处理后焦化废水中有机物组成与类别	16
第二节 焦化废水的 COD 组成	18
一、废水中主要无机物 COD 组成	18
二、废水中主要有机物 COD 组成	19
三、废水中悬浮物对 COD 的影响	22
四、焦化废水的 COD 总构成与分析	23
第三章 焦化废水处理技术的研究与发展状况	25
第一节 国内外焦化废水处理现状与发展	25
一、国外焦化废水处理技术简况	25
二、我国焦化废水处理技术与发展简况	29
第二节 焦化废水处理技术概况	30
一、活性污泥法	30
二、生物铁法	31
三、炭—生物法	33
四、投加生长素强化生化法	33
五、高温好氧微生物处理焦化废水	34
六、缺氧-好氧(A-O)法处理焦化废水	34

七、利用烟道气处理焦化剩余氨水或全部焦化废水	39
八、催化湿式氧化法处理技术	41
九、焦化废水深度处理技术与试验	42
十、高新技术在焦化废水处理中的应用研究	43
第四章 焦化废水处理存在的问题与解决技术途径	46
第一节 活性污泥法处理焦化废水的效果与问题	46
一、焦化废水的复杂性与需解决的问题	46
二、活性污泥法对焦化废水中污染物去除特性	47
三、焦化废水常规活性污泥法处理效果	50
第二节 厌氧状态下难降解有机物的降解特性与效果	51
一、与葡萄糖共基质条件下难降解有机物的厌氧降解特性	51
二、单基质中易降解有机物的影响	52
三、A-A-O 工艺与 A-O 工艺处理焦化废水比较	52
第三节 焦化废水脱氮工艺及其选择	55
一、化学脱氮法	55
二、物理化学脱氮法	56
三、生物脱氮法	57
四、焦化废水脱氮工艺选择	58
第四节 焦化废水生物脱氮工艺技术条件与应用分析	59
一、硝化、反硝化反应	59
二、焦化废水生物脱氮前的预处理	59
三、A-O 法与 A-A-O 法脱氮工艺组合与分析	59
四、A-O-O 生物脱氮工艺组合与分析	61
五、SBR—A-O-O 生物脱氮工艺组合与分析	62
第五章 焦化废水处理技术的研究与开发	65
第一节 生物脱氮技术的研究与开发	65
一、A-A-O 工艺处理焦化废水	65
二、A-O-O 工艺处理焦化废水	66
三、SBR 法处理焦化废水的试验研究	69
四、生物流化床技术处理焦化废水的试验研究	74
五、应用 HSB 技术处理焦化废水的试验研究	77
第二节 生物强化技术处理焦化废水的试验研究	79
一、投加高效菌种与生物固定化技术	79
二、PACT 法技术在焦化废水中的应用	80
三、生物铁法与投加生长素法	81
四、水解酸化法的试验研究	82
五、混凝沉淀法对外排焦化废水水质的影响	84

六、光合细菌法处理焦化废水的试验研究	84
第三节 新型物化技术处理焦化废水的研究与开发	86
一、超临界水氧化法的试验研究	86
二、催化湿式氧化法的试验研究	89
三、新物化法处理焦化废水试验研究	91
四、其他物化新技术	93
第六章 焦化废水无害化处理技术集成与应用	96
第一节 实现焦化废水处理无害化、资源化的技术条件与控制要求	96
一、改进工艺与回收有用资源,减少废水量和水质污染物	96
二、酚、氰等物质脱除与回收利用	97
三、氨的脱除与回收利用	99
四、水质调节和生化条件与影响因素的控制	100
第二节 焦化废水无害化处理技术集成与工程应用	102
一、O-A-O 法焦化废水处理全面达标排放与资源化的工程实例	102
二、A-O-O 法处理焦化废水的工程实例	108
三、气浮除油 + A-O 工艺处理焦化废水的工程实例	111
四、A-A-O 法处理焦化废水的工程实例	113
五、采用深度处理实现焦化废水回用的工程实例	116
六、预处理 + 活性污泥法 + 氧化塘法处理焦化废水的工程实例	118
七、利用烟道气处理焦化剩余氨水或焦化废水的工程实例	123
第三节 焦化废水无害化处理技术的开发研究与集成应用	127
一、SBR 法处理焦化废水的开发研究与应用	127
二、HSB 技术处理焦化废水的研究与中试	134
三、湿式催化氧化法处理焦化废水的研究与中试	140
参考文献	144
缩略语中文名称	146

第一章 焦化废水来源及其水质、水量与特征

焦化废水是属有毒有害、难降解的高浓度有机废水,其中有机物以酚类化合物居多,约占总有机物的一半,有机物中还包括多环芳香族化合物和含氮、氧、碳的杂环化合物等。无机污染物主要以氰化物、硫化物、硫氰化物为主,处理难度较大,已成为现阶段环境保护领域亟待解决的一个难题。

第一节 焦化工业废水来源与水质、水量

一、焦化工业生产工艺与物料平衡

1. 焦化工业的生产工艺

焦化厂是以生产焦炭和煤气为主,还回收苯、焦油、氨、酚、氰等化工产品。在煤气洗涤、冷却、净化以及化工产品回收、精制过程中产生大量废水。焦化生产蒸氨工序可分为:硫氨工艺,即在煤气净化过程中回收氨并最终生成硫氨;氨水工艺,以浓氨水形式回收铵。其工艺流程分别如图 1-1-1、图 1-1-2 所示。

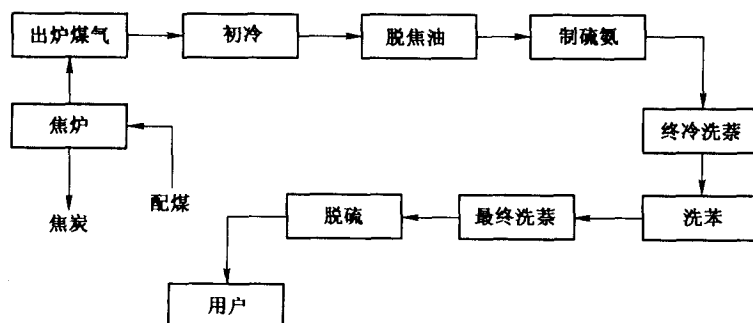


图 1-1-1 硫氨工序流程示意图

出炉煤气在集气管中用 70 ~ 75℃ 的循环氨水直接喷淋,使煤气温度从 650 ~ 700℃ 降至 80 ~ 85℃,然后在间接冷却器中再降到 25 ~ 45℃。在喷淋冷却时煤气中重焦油、煤粉、焦粉在气液分离器中分离流入氨水澄清槽,初冷下来的冷凝液也流入氨水槽,焦油和渣分离后氨水回流喷洒,多余部分进行蒸氨,蒸氨气送入制硫氨。煤气脱氨后终冷洗苯,再经洗苯、脱硫后送往用户或罐存。氨水工艺则可直接洗苯,在回收的过程中,每生产 1t 苯约产生废水 1.5 ~ 4.0m³。氨水工艺洗氨的富氨水与剩余氨水一同去蒸氨,以回收浓度为 18% ~ 20% 的浓氨水。

2. 炼焦生产的能源—物料平衡与排放污染物

焦炭在高炉中的主要作用是将氧化铁化学还原成铁金属。焦炭还充当燃料,提供骨架作用以让气体自由通过高炉料层。由于煤在熔融条件下会软化和变得不透气,所以它无法

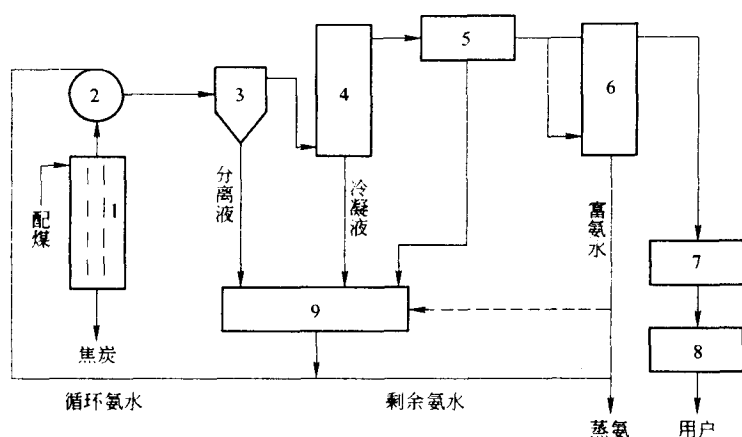


图 1-1-2 氨水工艺流程

1—焦炉;2—集气管;3—气液分离器;4—初冷塔;5—脱焦油;6—洗氨塔;7—洗苯;
8—脱硫;9—氨水澄清槽

发挥这些作用,因此,煤必须在无氧环境中加热到 1300°C 达 $15 \sim 21 \text{ h}$ 转化为焦炭。只有某些煤和焦煤或烟煤具有适当的可塑特性,才能转化为焦炭,正如铁矿石那样,可以将几种煤混合,以便提高高炉生产率,延长焦炉组的使用寿命,等等。

一个焦炉组可能拥有 40 个或更多个被加热室隔开的、带有耐火墙的炼焦室。每个炼焦室一般宽 $0.4 \sim 0.6 \text{ m}$,高 $4 \sim 7 \text{ m}$,深 $12 \sim 18 \text{ m}$,两端都装有可移动的炉门。煤通过一辆沿焦炉组顶部运行的特殊车,从每个炼焦室上方 4 个最大直径为 300 mm 的孔装填。一旦装满后,炼焦室门和装料盖即被密封,并开始加热(下部燃烧)。加热过程中干馏出的以焦油和焦炉气(COG)形式出现的蒸馏产物,被收集在焦炉组的总管中,并被送往蒸馏装置。当加热周期结束时,焦炉与总管分离开,端门被打开,固体焦炭被推入运焦车。运焦车沿焦炉组一侧行至冷却塔,在那里,将新水或循环水喷洒在炽热的焦炭上,使其温度降至 200°C 以下。一种可选择的干熄焦法是:使一种惰性气体(N_2)重复循环地通过热焦炭,回收的热以蒸汽形式利用。

炼焦厂的气体排放可能是间歇的和连续的,它们与下部燃烧、装料、推焦、冷却、运输和筛分等作业有关。气体排放物可能从很多分散口排出,例如炉门、盖、出口、下部加热烟囱等。

颗粒物排放产生于下部燃烧、装料、推焦和冷却作业。这些排放可以通过下列方法加以控制:不断维护保养焦炉耐火墙;改进装料方法;严密控制加热周期以及为某些作业安装萃取/气体净化系统。

COG 是炼焦过程中馏出的一种复杂的混合物,它含有氢、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、氮氧化物、水蒸气、氧、氮、硫化氢、氰化物、氨、苯、轻油、焦油蒸气、萘、烃、多环芳烃(PAHs)和凝聚的颗粒物。这种气体泄漏可能来自炉门、盖、罩等没有得到密封的地方,只能通过密切注意维修保养和密封作业来减少这类泄漏性污染。根据联合国环境规划署工业与环境中心的有关报告,炼焦生产的能源—物料平衡与排放物的状况,如图 1-1-3 所示。

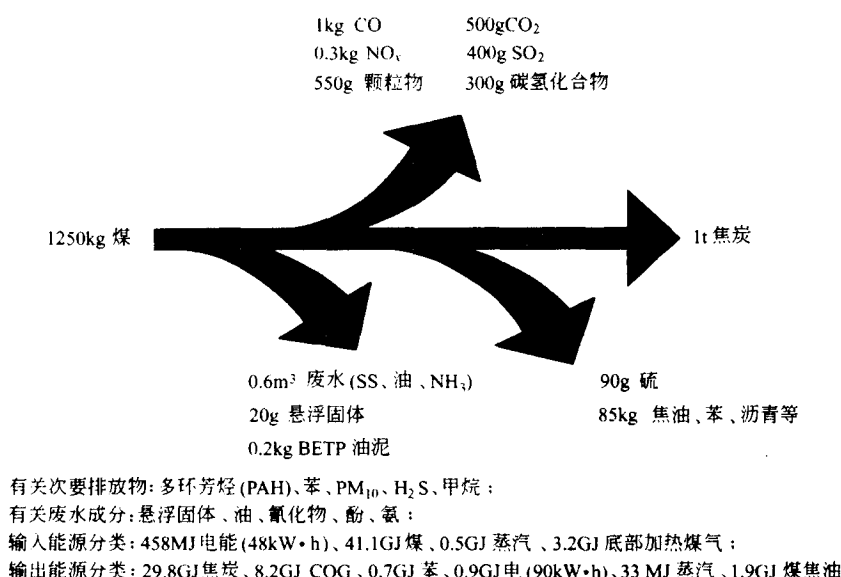


图 1-1-3 焦化厂的能源—物料平衡与排放物质

二、焦化工业的废水来源

废水来源主要是炼焦煤中水分,是煤在高温干馏过程中,随煤气逸出、冷凝形成的。煤气中有成千上万种有机物,凡能溶于水或微溶于水的物质,均在冷凝液中形成极其复杂的剩余氨水,这是焦化废水中最大一股废水。其次是煤气净化过程中,如脱硫、除氨和提取精苯、萘和粗吡啶等过程中形成的废水。再次是焦油加工和粗苯精制中产生的废水,这股废水数量不大,但成分复杂。其排放情况如图 1-1-4 所示。

1. 原料附带的水分和煤中化合水在生产过程中形成的废水

炼焦用煤一般都经过洗煤,通常炼焦时,装炉煤水分控制在 10% 左右,这部分附着水在炼焦过程中挥发逸出;同时煤料受热裂解,又析出化合水。这些水蒸气随荒煤气一起从焦炉引出,经初冷凝器冷却形成冷凝水,称剩余氨水。含有高浓度的氨、酚和氰、硫化物及油类,这是焦化工业要治理的最主要废水。若入炉炼焦煤经过煤干燥或预热煤工艺,则废水量可显著减少。

2. 生产过程中引入的生产用水和用蒸汽等形成废水

这部分水因用水用汽设备、工艺过程的不同而有许多种,按水质可分为两大类。

一类是用于设备、工艺过程的不与物料接触的用水和用汽形成的废水,如焦炉煤气和化学产品蒸馏间接冷却水,苯和焦油精制过程的间接加热用蒸汽冷凝水等。这一类水在生产过程中未被污染,当确保其不与废水混流时,可重复使用或直接排放。

另一类是在工艺过程中与各类物料接触的工艺用水和用汽形成的废水,这一类废水由于直接与物料接触,均受到不同程度的污染。按其接触物质不同,可分为 3 种。

(1) 接触煤、焦粉尘等物质的废水。主要有:炼焦煤贮存、转运、破碎和加工过程中的除尘洗涤水;焦炉装煤或出焦时的除尘洗涤水、湿法熄焦水;焦炭转运、筛分和加工过程的除尘洗涤水。

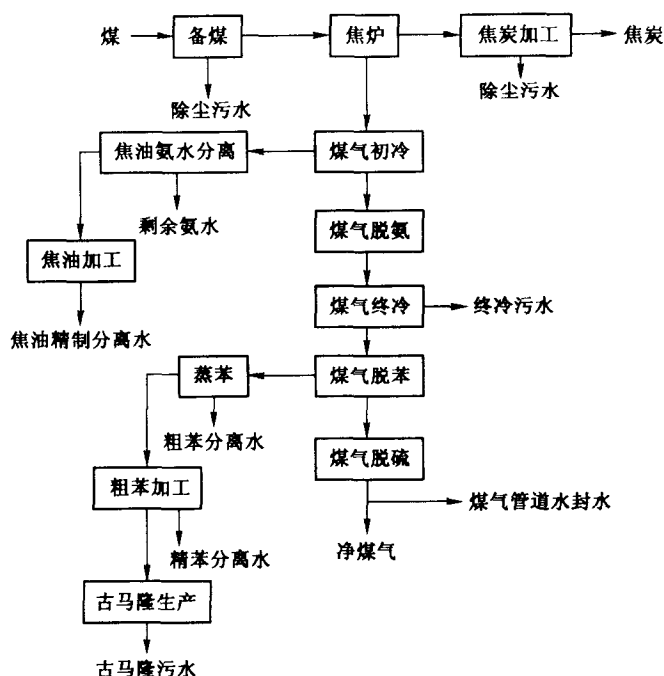


图 1-1-4 焦化生产工艺流程与废水来源

这种废水主要是含有固体悬浮物浓度高,一般经澄清处理后可重复使用。水量因采用湿式除尘器或干式除尘器的数量多少而有很大变化。

(2) 含有酚、氰、硫化物和油类的酚氰废水。主要有:煤气终冷的直接冷却水、粗苯加工的直接蒸汽冷凝分离水、精苯加工过程的直接蒸汽冷凝分离水;焦油精制加工过程的直接蒸汽冷凝分离水、洗涤水,车间地坪或设备清洗水等。

这种废水含有一定浓度的酚、氰和硫化物,与前述由煤中所含水形成剩余氨水一起称酚氰废水,该废水不仅水量大而且成分复杂。

(3) 生产古马隆树脂过程中的洗涤废水。主要是古马隆聚酯水洗废液。这种废水水量较小,且只有在少数生产古马隆产品的焦化厂中存在。这种废水一般呈白色乳化状态,除含有酚、油类物质外,还因聚合反应所用催化剂不同,而含有其他物质。

上述废水中,酚氰废水是炼焦化学工业有代表性及显著特点的废水。

三、废水特征与水质、水量

1. 废水特征

焦化废水污染物种类繁多,成分复杂,其特点是:(1)水量比较稳定,水质则因煤质不同、产品不同及加工工艺不同而异。(2)废水中有机物质多,多环芳烃多,大分子物质多。有机物质中有酚、苯类、有机氮类(吡啶、苯胺、喹啉、吡嗪、吡咯等)、萘、蒽类等。无机物中浓度比较高的物质有: $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、 SCN^- 、 Cl^- 、 S^{2-} 、 CN^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等。(3)废水中 COD 较高,可生化性差,其 BOD_5 与 COD 之比,一般为 28% ~ 32%,属可生化较难废水,一般废水可生化性评价参考值,见表 1-1-1。(4)焦化废水中含 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、TN(总氮)较高,如不增设脱氮处

理,难于达到规定排放要求。

表 1-1-1 废水处理可生化性评定参考数据

BOD ₅ /COD	>0.45	>0.30	0.30~0.20	<0.20
可生化性	生化性能好	可生化	较难生化	不宜生化

2. 废水的水质、水量

焦化废水的排放量与生产规模有关,不同生产规模其废水排放量则不相同。表 1-1-2、表 1-1-4 分别列出不同规模焦化厂外排废水量与外排水质情况。

表 1-1-2 不同规模焦化系统外排废水量

排 水 点	工 艺 流 程	废水量/m ³ ·h ⁻¹				备 注
		年产焦炭 4 万 t	年产焦炭 10 万 t	年产焦炭 20 万 t	年产焦炭 60 万 t	
蒸氨后废水	硫氨流程	—	—	—	20	
	氨水流程	5	12	24	60	
终冷排污水	硫氨流程	—	—	—	34	按 15%排废水量计算
精苯车间分离水	连续流程	—	—	—	0.8	
	间歇流程	0.24	0.5	—	—	
焦油车间分离水洗滌水	连续流程	—	—	—	0.5	
	间歇流程	0.09	0.21	0.32	—	
古马隆分离水	间歇流程	—	0.17	0.36	1.0	
化验室		3.6	3.6	3.6	3.6	
煤气水封		0.2	0.2	0.2	0.4	

根据表 1-1-2 可以估算焦化系统各排放点吨焦废水排放量,以年产焦炭 60 万 t 规模为例,其各排水点排水量大致范围见表 1-1-3。

表 1-1-3 年产 60 万 t 焦炭的焦化系统各点排水量

排 放 点	煤气净化工艺	水量/t·(h·t) ⁻¹
蒸氨废水	硫氨流程	0.33~0.35
	浓氨水流程	1.0
终冷排废水	硫氨流程	0.56(无脱硫工序)
精苯车间分离水	连续流程	0.13
	间歇流程	—
粗苯车间分离水	硫氨流程	0.05
	氨水流程	0.05
古马隆分离水	间歇流程	0.016
焦油加工		0.007~0.02
煤气水封排废水		0.006~0.017
合 计	硫氨流程	1.1~1.15
	氨水流程	1.2~1.23

表 1-1-4 焦化系统废水排放点的水质 (mg/L)

排 水 点	pH 值	挥发酚	氰化物	苯	硫化物	硫化氢	油	硫氰化物	挥发氨	吡啶	苯	COD	BOD ₅	色和嗅
蒸氨塔后(未脱酚)	8~9	1700~ 2300	5~12	—	—	21~136	610	635	108~ 255	140~ 296	—	8000~ 16000	3000~ 6000	棕色、氨味
蒸氨塔后(已脱酚)	8	300~ 450	5~12	1.2	6.4	21~136	3061	—	108~ 255	140~ 296	1.5	4000~ 8000	1200~ 2500	棕色、氨味
粗苯分离水	7~8	300~ 500	22~24	166~ 500	3.25	59~85	269~ 800	—	42~68	275~ 365	62.5	1000~ 2500	1000~ 1800	淡黄色、苯味
终冷排污水	6~7	100~ 300	100~ 200	1.66	20~50	34	25	75	50~ 100	25~75	35	700~ 1029	—	金黄色、有味
精苯车间分离水	5~6	892	75~88	200~ 400	20.48	100~ 200	51	—	42~ 240	170	—	1116	—	灰色、二硫化碳味
精苯原料分离水	5~7	400~ 1180	72	—	41~96	—	120~ 17000	—	17~60	93~ 1050	—	1315~ 39000	—	黑色、二硫化碳味
精苯蒸发器分离水	6~8	100~ 600	1~10	—	1.8	8~200	36~ 157	—	25~ 100	约 0	—	590~ 620	—	黄色、苯味
焦油一次蒸发器分离水	8~9	300~ 600	23	2.00	3.2	471	3000~ 12000	—	2125	3920	37.5	27236	—	淡黄色、焦油味
焦油原料分离水	9~10	1800~ 3400	54.3	—	72	2437	5000~ 110000	—	5750	600	—	19000~ 33485	—	棕色、苯味
焦油洗塔分离水	8~9	5700~ 8977	—	—	120	289~ 1776	370~ 13000	—	—	1075	—	33675	—	—
洗漆蒸吹塔分离水	9~10	7000~ 14000	0.325	—	10400	93~ 425	5000~ 22271	—	—	583	—	39000	—	黄色、苯味
硫酸钠废水	4~7	6000~ 12000	2~12	2.5	3.2~20	93~ 471	905~ 21932	—	42.5	87.40	37.5	21950~ 28515	—	—
黄血盐废水	6~7	337	58	—	—	10.2	116	—	85	210	—	—	—	—

注:1. COD 为高锰酸钾值。

2. 本表摘自杨丽芬等主编《环保工作者实用手册》(第二版),冶金工业出版社,2001 p. 380。

第二节 煤气发生站废水来源与水质水量

一、煤气发生站生产工艺与废水来源

煤气发生站的发生炉煤气是一种气化煤气,既是工业生产中的重要热源,也是工业生产中的重要原料,在动力、冶金、机械、建材、化工等几乎所有工业部门都建有煤气发生站。

发生站的发生炉煤气以焦炭或煤(包括无烟煤、泥煤、褐煤和烟煤)等固体燃料为气化原料,以空气和水蒸气作为汽化剂通入发生炉内制得的煤气称为发生炉煤气。

发生炉出炉的荒煤气中含有大量灰尘、水蒸气、硫化物、氮化物、氰化物、焦油蒸气、酚类化合物和其他有机物等杂质,必须经过净化后方能经过管网输送给用户。

煤气发生站按其气化原料性质与使用要求的不同,可分为热煤气发生站、无焦油回收系统的冷煤气发生站和有焦油回收系统的冷煤气发生站。

1. 热煤气发生站

发生炉煤气经除尘的初步净化后,不经任何冷却与精制过程,直接以高温状态就近送往使用车间。所用原料通常为烟煤,流程简单,基本上无废水排出。

2. 无焦油回收系统的冷煤气发生站

无焦油回收的冷煤气发生站的气化原料为无烟煤、焦炭和挥发分低的贫煤,它们在气化时基本不产生焦油。其工艺流程如图 1-2-1 所示。

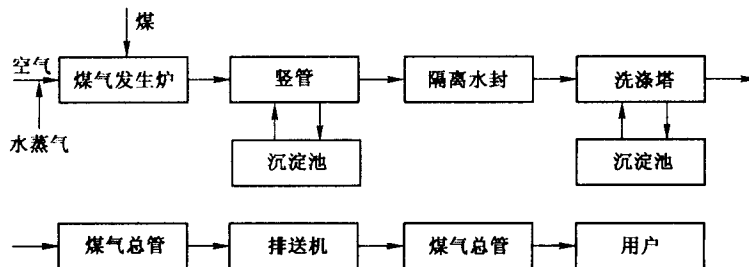


图 1-2-1 无焦油回收的冷煤气发生站工艺流程

在该系统中,发生炉煤气出炉后先进入竖管冷却器,用水喷淋可将煤气温度冷却至 80~90℃,同时去除大部分粗颗粒、粉尘,然后进入洗涤塔,用水洗涤,将煤气冷却至 35℃ 以下,同时进一步除去煤气中的粉尘。经洗涤冷却净化后的煤气由排送机经输配管道送往使用车间。竖管冷却器与洗涤塔排出的冷却水经过各自的水封与水渠分别流入竖管沉淀池与洗涤塔沉淀池,去除粉尘与极少量的焦油后再循环使用。洗涤塔沉淀池流出水需经冷却塔冷却后再送入洗涤塔重复使用。

由于该系统的气化原料为焦炭和无烟煤,基本不产生焦油,所以竖管与洗涤塔冷却水中的有毒溶解性污染物含量很低,故水的净化设备简单。

3. 有焦油回收系统的冷煤气发生站

当气化烟煤、褐煤时,气化过程产生的焦油蒸气随煤气一同排出,因而必须从煤气中将焦油除去,并予以回收。工艺流程如图 1-2-2 所示。

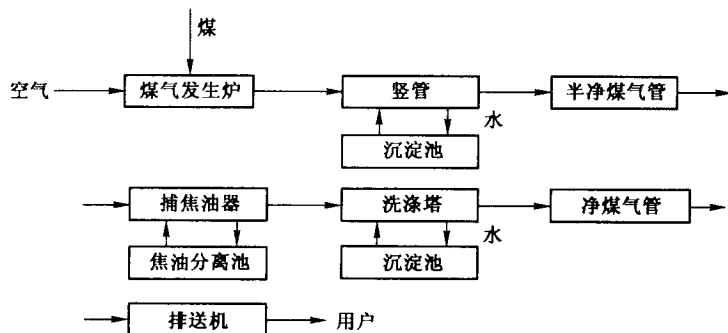


图 1-2-2 回收焦油的冷煤气发生站的工艺流程图

出炉煤气经竖管冷却器用水喷淋、冷却,再经水封、焦油回收器和洗涤塔冷却净化后送往使用车间。

竖管喷淋洗涤流出水在 75℃ 以上,经沉淀池除去粉尘与重质焦油(即焦油渣),并在液面回收轻质焦油后送回竖管循环使用。

煤气经竖管冷却至 80℃ 后,仍残存大量轻质焦油,通过焦油回收器(脱焦油机或电捕焦油器)以除去雾滴状焦油,如果用脱焦油机,必须有独立的脱焦油循环水系统。

煤气中的水蒸气在洗涤塔内冷凝而除去。洗涤塔流出水经沉淀池去除悬浮固体与少量焦油后,再经冷却塔冷却后送洗涤塔循环使用。洗涤塔有两段塔和三段塔。机械工业系统常用三段塔,上部第一段为“冷循环水”,第二段的流出水,水温高与竖管喷淋水构成“热循环水”系统,第三段为预热空气段。

二、废水特征与水质、水量

1. 废水特征

煤气发生站生产废水是一种高浓度有毒有害有机废水,或称含酚废水。其中含有固体燃料烟煤和褐煤在气化过程中产生的焦油、酚类化合物、氰化物、硫、氨等以及其他有机物和粉尘,挥发酚浓度达到 1500 mg/L 以上,COD 可达 10000 mg/L 以上。

2. 废水水质

煤气发生站采用的固体燃料的种类,对废水的水质影响很大。以焦炭,无烟煤作气化原料时,废水受污染的程度较低;但若以烟煤、褐煤,泥煤作气化原料,则废水中悬浮固体、焦油、酚类化合物及其他有机物的浓度都很高,COD 达 12000 mg/L 以上,还会有硫化物与氰化物等有毒物质,成分非常复杂。表 1-2-1 所列举的是煤气发生站不同原料气化所产生的废水的水质。

表 1-2-1 煤气发生站废水成分

(mg/L)

废 水 性 质	焦 炭	无烟煤	褐 煤	石 煤	泥 煤	木 材
颜 色	褐色	褐色	从微黄到暗棕	褐绿	红褐	暗棕
嗅 味	—	硫化氢味	硫化氢味	焦油味	焦油、酸味	焦油、酸味
pH 值	—	—	7.0~8.55	8.65	5.6~8.5	3.9~5.5
悬浮固体(SS)	<0.1	1.2	0.1~1.5	0.11~0.36	0.1~1.5	0.1~1.5

续表 1-2-1

废 水 性 质	焦 炭	无烟煤	褐 煤	石 煤	泥 煤	木 材
干 渣	5 ~ 10	5 ~ 10	1.5 ~ 11	—	10 ~ 40	1 ~ 20
高锰酸盐指数	0.3 ~ 10	5 ~ 10	1.2 ~ 26.0	1.92 ~ 23.2	10 ~ 55	1.4 ~ 20
BOD _u	—	—	6.5 ~ 13.6	5.3 ~ 6.5	—	7.3
BOD ₅	—	—	3.7 ~ 8.4	4.2 ~ 4.6	10 ~ 26	2.5 ~ 12
可溴化物	—	—	1.9 ~ 11.9	—	—	0.67
挥发酚	<0.1	0.25 ~ 1.80	0.5 ~ 6.0	0.4 ~ 3.2	3.5 ~ 10.8	0.56 ~ 5.5
不挥发酚	—	—	0.4 ~ 1.48	1.13	2 ~ 3	—
甲 醇	—	0	0.02 ~ 0.1	0.09	0.5 ~ 1.9	0.25 ~ 0.50
挥发性酸	<0.1	0	0.1 ~ 4.5	0.62	3.0 ~ 65.0	20 ~ 30
氰化物	<0.1	0.05 ~ 0.5	0.008 ~ 0.1	1.8 ~ 2.05	0.004 ~ 0.3	0
硫氰化物	<0.1	—	痕迹	1.07 ~ 1.4	0.3 ~ 18	0
吡 啶	—	—	0.01 ~ 0.7	—	0.04 ~ 2.70	—
丙 酮	—	—	—	—	0.5	0.05 ~ 1.50
总 硫	0.2 ~ 15	5 ~ 15	0.09 ~ 4.2	—	0.5 ~ 2.0	0.1 ~ 2.0
硫酸盐	—	—	—	—	0.07 ~ 0.53	0.007
硫化物与硫化氢	<0.2	<0.2	0.01 ~ 1.5	<1.6	<2.0	0.4 ~ 1.6
氯化物	—	—	0.04 ~ 1.0	—	—	—
总 氮	—	—	0.12 ~ 3.8	—	2.1 ~ 26.0	0.04 ~ 1.5
铵 盐	—	—	—	0.4 ~ 6	—	—
焦 油	0	痕迹	0.66 ~ 0.8	0.66	3 ~ 4	15 ~ 20

即使是同一煤种,不同产地煤的成分、含水率也不相同;煤气发生站工艺与运行管理上的差别也对废水的水质产生影响。表 1-2-2 列出我国不同地区的 6 座以烟煤作为原料的煤气发生站的废水水质数据,从所列数据可见它们之间的差别是明显的。

表 1-2-2 6 座不同地区的以烟煤作为气化原料的煤气发生站的废水水质 (mg/L)

废水成分	甲 厂	乙 厂	丙 厂	丁 厂	戊 厂	己 厂
pH 值	7.5	8.0 ~ 8.5	7.5 ~ 7.7	8.2	8.0 ~ 8.2	6.5 ~ 7.5
不挥发酚	493.5	—	—	—	400 ~ 1000	—
挥发酚	561.0	298 ~ 1316	1425 ~ 1650	1400	1300 ~ 2000	1500 ~ 3200
总 酚	1054.5	—	—	—	1700 ~ 3000	—
总固体	1692	3000 ~ 5444	—	4019	—	11000 ~ 15000
溶解性固体	1520	3134 ~ 4944	—	2805	—	—
悬浮固体	172	126 ~ 268	300 ~ 700	1214	2000 ~ 3000	550 ~ 1000
焦 油	5827	60 ~ 820	2700 ~ 3181	643	1000 ~ 3000	900 ~ 1200
耗氧量 (Mn)	2160	—	—	—	—	11000 ~ 18000