

焦化废水处理与 运行管理

PERFORMANCE MANAGEMENT OF COKING
WASTEWATER TREATMENT

杨红霞 著

中国环境科学出版社

焦化废水处理与运行管理

杨红霞 著

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

焦化废水处理与运行管理/杨红霞著. —北京: 中国环境
科学出版社, 2011.8

ISBN 978-7-5111-0654-4

I. ①焦… II. ①杨… III. ①焦化厂废水—工业废水
处理 IV. ①X784

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 145586 号

责任编辑 黄晓燕
文字编辑 王天一
责任校对 尹芳
封面设计 玄石至上

出版发行 中国环境科学出版社
(100062 北京东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
联系电话: 010-67112735
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店
版 次 2011 年 8 月第 1 版
印 次 2011 年 8 月第 1 次印刷
开 本 880×1230 1/32
印 张 6
字 数 200 千字
定 价 21.00 元

【版权所有。未经许可请勿翻印、转载，侵权必究】
如有缺页、破损、倒装等印装质量问题，请寄回本社更换

前 言

焦化废水是煤在高温干馏过程中以及煤气净化、化工产品精制过程中形成的废水，其中含有酚、氨氮、氰、苯、吡啶、喹啉和喹啉等几十种污染物，有些污染物是致癌物或促癌物。焦化废水成分复杂，污染物浓度高、色度高、毒性大，性质非常稳定，是一种典型的难降解有机废水。它的超标排放对人类、水产、农作物都构成了很大危害。如何改善和解决焦化废水对环境的污染问题，已成为摆在人们面前的一个迫切需要解决的课题。

为了适应我国污染控制工作的需要，作者根据多年的教学、科研、工程实践经验，查阅大量国内外相关资料，编写了本书，力求比较全面、系统地介绍焦化废水的治理技术、运行管理经验及回用方法。

全书共分五部分：第一部分介绍了焦化生产的工艺概况；第二部分介绍了焦化废水的产生及危害；第三部分介绍了焦化废水的处理技术；第四部分介绍典型焦化废水处理实例及废水回用实例；第五部分介绍了焦化废水处理设施的运行管理与维护方法。

本书可供环境保护、劳动卫生、厂矿企业等有关专业及部门的工人、科技人员、管理人员及高等院校的有关师生参考。由于作者水平有限，书中难免有欠妥及错误之处，敬请广大读者批评指正。

目 录

| | |
|--|-----|
| 1 概述..... | 1 |
| 1.1 炼焦生产工艺..... | 1 |
| 1.2 炼焦化学产品的回收与精制..... | 6 |
| 2 焦化废水处理概述..... | 17 |
| 2.1 焦化废水来源、特点、水质水量..... | 17 |
| 2.2 焦化废水处理国内外现状..... | 23 |
| 3 焦化废水处理技术..... | 25 |
| 3.1 物理技术..... | 26 |
| 3.2 生物化学处理技术..... | 27 |
| 3.3 物理化学处理技术..... | 65 |
| 3.4 其他技术..... | 70 |
| 3.5 焦化废水处理存在的问题..... | 89 |
| 4 焦化废水处理及回用工程实例..... | 93 |
| 4.1 A ² /O 法处理焦化废水工程实例..... | 93 |
| 4.2 采用物化处理与生物处理结合工程实例..... | 102 |
| 4.3 焦化废水零排放工程实例..... | 106 |
| 4.4 三级气浮+A/O 工艺工程实例..... | 117 |
| 5 焦化废水的运行管理..... | 120 |
| 5.1 污水处理建设工程的验收..... | 120 |

| | |
|-------------------------|------------|
| 5.2 污水处理设施调试..... | 122 |
| 5.3 污泥的培养与驯化..... | 123 |
| 5.4 焦化废水处理系统的运行与管理..... | 131 |
| 5.5 焦化废水处理设备的运行与维护..... | 160 |
| 附 录 | 176 |
| 附录一 活性污泥生物相观察..... | 176 |
| 附录二 第二类污染物最高允许排放浓度..... | 179 |
| 附录三 部分行业最高允许排水量..... | 180 |
| 参考文献 | 181 |

1 概述

在煤化工生产技术中，炼焦是应用最早的工艺之一，并且至今仍然是煤化工的重要组成部分。中国焦化工业已伴随钢铁工业发展成为煤化工领域中较大的行业，达到较高的水平。中国目前是世界第一大焦炭生产国和出口国，从1993年起中国焦炭产量居世界第一位。但是，焦炉大型化的装备仍低于发达国家水平。近一百年来，世界各国出现了不同形式的炼焦炉，其中以欧洲最为发达。

1.1 炼焦生产工艺

1.1.1 概述

煤在焦炉内隔绝空气加热到1000℃左右，经过干燥、热解、熔融、黏结、固化、收缩等阶段最终制得焦炭，这一过程叫高温炼焦（高温干馏），简称炼焦。由炼焦可获得焦炭、化学产品和煤气。焦炭可用于高炉冶炼、铸造、气化和化工等工业部门作为燃料或原料，炼焦过程中得到的干馏煤气经回收、精制得到各种芳香烃和杂环化合物，经净化后的焦炉煤气是高热值的燃料。

煤气可以用来合成氨，生产化学肥料或用做加热燃料。炼焦所得到的化学产品种类很多，特别是含有多种芳香族化合物，主要有硫酸铵、吡啶碱、苯、甲苯、二甲苯、酚、萘、蒽和沥青等。炼焦化学工业能提供农业需要的化学肥料和农药，生产合成纤维的原料苯、塑料，制备炸药的原料酚以及医药的原料吡啶碱等。炼焦化学工业可生产很多种产品是煤综合利用行之有效的方法之一。

1.1.2 炼焦工艺

1.1.2.1 炼焦用煤

炼焦用煤主要是由焦煤、肥煤、气煤、瘦煤以及中间过渡型牌号煤类构成。从原料煤带到焦炭中的灰分、硫和磷等杂质对于炼铁是极为有害的。为了除去这些杂质，就需要对原煤进行洗选，洗选后所得净煤称为洗煤或精煤。各种煤的性质不同在配煤中的作用也不同，合理配合后可以获得好的结焦性配煤，炼出好的焦炭。焦煤受热能形成热稳定性好的胶质体，能够单独炼成块度大、裂纹少、耐磨性好的焦炭。有的煤种本身虽不能单独炼成焦炭，但能与其他煤种配合炼成焦炭。这样，将不同煤种按适当比例配合、混匀后的煤料称为配合煤。配煤炼焦扩大了炼焦的煤资源，把不能单独炼成合格焦炭的煤，经过几种煤的配合可炼出优质焦炭，还可以降低煤料的膨胀压力，增加收缩，利于推焦，并可以提高化学产品产率，降低生产焦炭成本。

1.1.2.2 炼焦原理

炼焦生产的基本原料是炼焦煤。将炼焦煤在密闭的焦炉内隔绝空气高温加热，放出水分和吸附气体，随后分解产生煤气和焦油等，剩下以碳为主体的焦炭。这种煤热解过程通常称为煤的干馏。煤的干馏分为低温干馏、中温干馏和高温干馏三种。它们的主要区别在于干馏的加热终温不同，低温干馏在 500~600℃进行，中温干馏在 700~800℃进行，高温干馏在 900~1 000℃进行。目前的炼焦炉绝大多数属于高温炼焦炉，主要生产冶金焦、炼焦煤气和炼焦化学产品。

炼焦煤的成焦过程是：当煤被加热到 400℃左右时，就开始形成熔融的胶质体，并不断地裂解产生出油气，这类油气经过冷凝、冷却及回收工艺，得到各种化工产品和净化的焦炉煤气。随着温度的不断升高，油气不断放出，胶质体进一步分解，部分气体析出，而胶质体逐渐固化成半焦，同时产生出一些小气泡，成为固定的疏孔。温度继续升高，半焦收缩，放出一些油气，最后生成焦炭。

焦炭主要用于炼铁，焦炭质量的好坏对高炉生产有重要作用。为了提高高炉生产效率，要求焦炭的可燃性好、发热值高、化学成分稳定、灰分低、硫和磷等杂质少、粒度均匀、机械强度高、耐磨性好以及要有足够的气孔率等。

1.1.3 炼焦方法

(1) 机械化焦炉炼焦

机械化焦炉有多种形式，其结构主要由炭化室、蓄热室和燃烧室三个部分组成，此外还有加煤车、推焦车、导焦车和熄焦车等机械结构。

配好的煤料从焦炉顶部的装煤孔或机侧（捣固焦）装入炭化室，由两侧燃烧室传来的热量将煤料在隔绝空气的条件下加热至高温。加热过程中，煤料熔融分解所生成的气态产物由炭化室顶部的上升管逸出，导入煤气净化处理系统，可得到化学产品及煤气；残留在炭化室内的半焦固化形成焦炭。煤料分解固化过程完成后，将炭化室两侧的炉门打开，用推焦机将焦炭推出，落入熄焦车（或干法熄焦装置）。赤热的焦炭可用水熄灭，或用惰性气体将余热回收而冷却，即可得到焦炭。现代化机械焦炉火道温度较高、炭化室墙面积较大，加热均匀，焦炭成熟均匀质量好，含挥发份比较一致，环境污染较轻。

(2) 土法炼焦

炼焦煤（多为单种焦煤、焦肥煤等）在普通黏土砖窑炉内，以土法炼焦工艺生产可燃固体产物的过程称为土法炼焦。

在炉窑内不隔绝空气的条件下，借助窑炉边墙的点火孔人工点火，将堆放在窑内的炼焦煤点燃，靠炼焦煤自身燃烧热量逐层将煤加热；煤燃烧产生的废气与未燃尽的大量煤裂解产物形成的热气流经窑室侧壁的导火道继续燃烧，并将部分热传入窑内。高温燃气流（800℃）夹带着未燃尽的煤裂解物排入大气。这个过程延续 8~11 天，焦炭成熟，最后从人工点火孔注水熄焦、冷炉、扒焦。土法炼焦结焦周期长，成焦率低，煤耗高，焦炭灰分高。炼焦产生的化学产品被烧掉或随高温废气流排入大气，不仅不能综合利用，还对大

气造成严重污染。

(3) 型焦

中国炼焦煤资源虽然丰富，但其中高挥发份气煤占 50%以上，而且多数炼焦煤灰分含量高，影响焦炭的质量。人们为了利用非炼焦煤为主体的煤料生产焦炭，采用了型焦工艺。

型焦是由煤粉等型焦用料加压成型煤，再经炭化处理制成的，也有把型煤经氧化热处理、型焦炭化炉氧化处理或自热硬化处理成型块。根据处理的工艺方式，可分为冷压型焦和热压型焦。型焦的生产是连续生产，设备是密闭的，因此能有效地控制环境污染。

1.1.4 焦化生产的工艺流程

焦化生产是在生产冶金焦或铸造焦的同时，回收焦炉煤气及焦炉煤气中的化工产品。焦化生产工艺流程有多种，目前，国内大型焦化行业的生产工艺大同小异，基本包含配煤、炼焦、煤气净化和化工产品回收系统。一般焦化厂的工艺流程如图 1-1 所示。

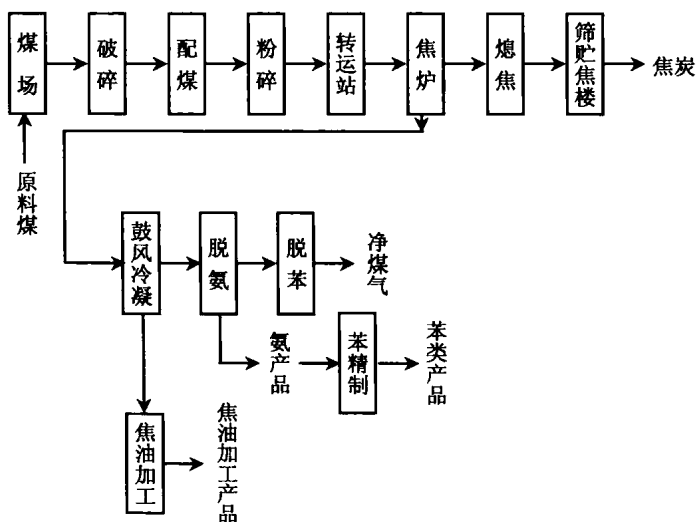


图 1-1 焦化厂生产工艺流程

(1) 备煤

备煤的任务是将外来炼焦煤进行贮存、加工成符合焦炉生产要求的装炉煤。外购洗精煤卸入贮煤场，按不同煤种分别打垛，各煤种按配煤要求比例，由堆取料机送入配煤槽，经破碎机破碎后由带式输送机送至贮煤塔。

(2) 炼焦

由备煤车间送来的配合煤装入煤塔，装煤车按计划从煤塔中取煤，经计量后入炭化室内。煤料在炭化室内经过一个结焦周期的高温干馏炼成焦炭和粗煤气。炭化室内的焦炭成熟后，用推焦机推出，经熄焦后送往筛贮焦工段。煤在炭化室干馏过程中产生的粗煤气温度为 $650\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，在桥管内被热循环氨水喷洒冷却至 80°C 左右。煤气和冷凝下来的焦油同氨水一起经吸煤气管道送入回收系统。

(3) 筛焦

筛焦的任务是将熄焦后的焦炭进行充分冷却，由凉焦台经带式输送机送往切焦机。焦炭经切焦，并按要求筛分成不同粒级贮存，等待外运。由焦台、贮焦场、筛贮焦楼、焦制样室以及相应的带式输送机通廊和各转运站等设施组成。

(4) 煤气净化系统

从焦炉出来的粗煤气温度为 $650\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，经上升管到桥管，然后到集气管。用循环氨水进行喷洒，使煤气温度降低，大部分的水和焦油被冷凝下来，同时，煤气中夹带的煤尘、焦粉也被捕集下来，煤气中的水溶性成分也溶入氨水中。焦油、氨水以及粉尘和焦油渣一起流入机械化焦油氨水分离槽，分离后氨水循环使用，焦油送去集中加工，焦油渣可回配到煤料中。炼焦煤气进入初冷器被直接冷却或间接冷却至常温，此时，残留在煤气中的水分和焦油被进一步除去。出初冷器后的煤气依次经鼓风机、电捕焦油器、洗萘塔、脱硫塔、洗氨塔、终冷塔和洗苯塔，分别将焦油雾、萘、硫化氢、氨、苯系物等回收。与此同时有机硫化物也被除去。

(5) 化工产品精制系统

① 焦油加工。回收系统产生的焦油送至焦油加工车间，经脱水后进行蒸馏，生产化工产品如脱晶萘油、粗萘、粗酚、工业萘、精萘、洗油、菲、咔唑、改制沥青等。

② 精苯加工。各回收系统产生的苯类产品以及焦油车间产生的粗苯产品送精苯工段精制，生产化工产品如苯、甲苯、二甲苯等。

1.2 炼焦化学产品的回收与精制

1.2.1 粗煤气的组成

炼焦过程析出的挥发性产物，简称粗煤气。粗煤气的产率、组成与原料煤性质和炼焦热工条件有关。粗煤气中含有许多化合物，包括常温下的气态物质，如氢气、甲烷、一氧化碳和二氧化碳等；烃类；含氧化合物，如酚类；含氮化合物，如氨、氰化氢、吡啶类和喹啉类等；含硫化合物，如硫化氢、二氧化硫和噻吩等。

粗煤气组成复杂，其组成和产率主要影响因素为炼焦温度和二次热解作用。提高炼焦温度和增加粗煤气在高温区的停留时间，都会增加粗煤气中气态产物产率及氢的含量，也会增加芳烃的含量和杂环化合物的含量。已知碳与杂原子之间的键强度顺序为： $C-O < C-S < C-N$ ，因此在低温（400~500℃）进行煤热解，生成含氧化合物较多，氨、吡啶和喹啉等化合物只有在高于 600℃时才会出现。

煤热解温度对化学产品的影响可用低温干馏和高温炼焦的数据加以表明。以烟煤为原料炼焦时，其化学产品产率和组成比较见表 1-1。

不同焦化厂焦炉生产的粗煤气组分没有什么差别，这是由于二次热解作用强烈，导致组分中主要为热稳定的化合物，故其中几乎无酮类、醇类、羧酸类和二元酚类物质。

表 1-1 化学产品产率与组成^[1]

| 产品产率 | 低温炼焦 | 高温炼焦 |
|--------------------------|---------|---------|
| 煤气(质量分数) /% | 6~8 | 13~15 |
| 煤气 / (m ³ /t) | 80~120 | 330~380 |
| 焦油(质量分数) /% | 7~10 | 3~5 |
| 粗苯(质量分数) /% | 0.4~0.6 | 0.8~1.1 |
| 煤气中含量(体积分数) /% | | |
| H ₂ | 26~30 | 55~60 |
| CH ₄ | 40~55 | 25~28 |
| 焦油中含量(质量分数) /% | | |
| 酚类 | 20~35 | 1~3 |
| 碱类 | 1~2 | 3~4 |
| 萘 | 痕量 | 7~12 |
| 粗苯中含烃(质量分数) /% | | |
| 不饱和烃 | 40~60 | 10~15 |
| 脂肪烃或环烷烃 | 15~20 | 2~5 |
| 芳烃 | 30~40 | 80~88 |

1.2.2 化学产品回收与精制方法

煤气中含有少量杂质，对煤气的输送和利用产生危害。其中所含的萘能以固态析出，堵塞管路；所含的焦油蒸气对氨和粗苯的回收操作产生危害；所含的硫化物和氨，不仅腐蚀设备，而且在燃烧过程中产生二氧化硫和氮氧化物，严重污染大气；所含的不饱和烃类物质在加热过程中易形成聚合物，能引起管路和设备故障。

多数焦化厂需对煤气进行净化，并从粗煤气中回收化学产品，如回收氨、吡啶碱、硫化物、氰化物及粗苯等，并采用冷凝的方式析出焦油和水。这样既获得了用途广泛的化工原料及产品，又避免了这些物质排入环境造成的危害。常见粗煤气的回收与精制流程见图 1-2。

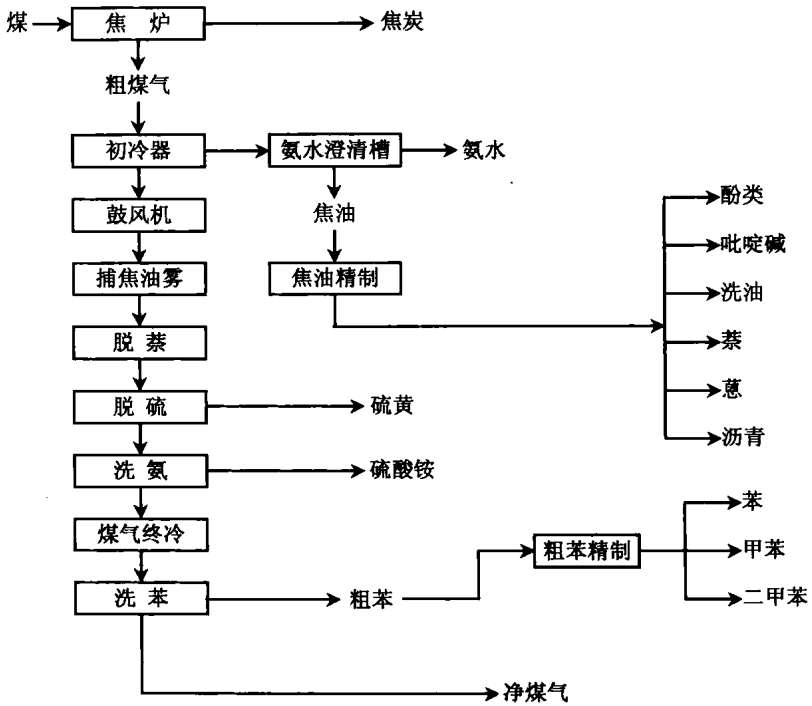


图 1-2 粗煤气回收与精制流程

煤气中所含物质在回收和净化前后的含量见表 1-2。

表 1-2 煤气所含物质的含量

| 物质组分 | 回收前/ (g/m ³) | 回收后/ (g/m ³) |
|------|--------------------------|--------------------------|
| 氨 | 8~12 | 0.03~0.3 |
| 吡啶碱 | 0.45~0.55 | 0.05 |
| 粗苯 | 30~40 | 2~5 |
| 硫化氢 | 4~20 | 0.2~2 |
| 氰化氢 | 1~2.5 | 0.05~0.5 |

为了简化工艺和降低能耗，原西德采用了全负压炼焦化学产品回收与净化技术，其流程见图 1-3。对比图 1-2 和图 1-3，可见后者比前者少了一道终冷工序，流程缩短，煤气系统阻力损失减少。此外，鼓风机置于流程后，机前处于负压，避免了冷却后又加热、加热后又冷却造成的温度起伏。

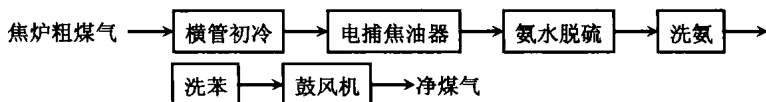


图 1-3 全负压回收与净化流程

(1) 粗煤气的初冷

为了回收化学产品和净化煤气，便于加工利用，需要对粗煤气进行分离（流程见图 1-2）。

自焦炉来的粗煤气温度为 $650\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，经上升管到桥管，然后到集气管，在此用 $70\sim 75^{\circ}\text{C}$ 的循环氨水进行喷洒，冷却到 $80\sim 85^{\circ}\text{C}$ ，有 60% 左右的焦油（重质焦油）蒸气冷凝下来，所形成的焦油和氨水的混合物自集气管和气液分离器进入澄清槽。

煤气由分离器进入初冷器进行冷却，残余焦油和大部分水汽冷凝下来。煤气被冷却到 $25\sim 35^{\circ}\text{C}$ ，经鼓风机增压，通过绝热压缩升温 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 后进入下一道工序。初冷后的煤气含有焦油和水的雾滴，在鼓风机的离心力作用下大部分呈液态析出，剩余的焦油和水在电捕焦油器的电场作用下沉降下来，进入澄清槽。在澄清槽中，根据密度不同进行焦油和氨水分离，氨水在上，焦油在下，底部沉降物是焦油渣。焦油渣由煤尘和焦粉构成，用刮板由槽底取出，送回配煤工序中去。为防止焦油槽底沉积焦油渣，可采用泵搅拌方法代替人工清渣。

氨水分两部分：一部分是集气管喷洒用循环氨水；另一部分是初冷器冷凝氨水。氨水中含有铵盐及少量酚类物质，其中氨含量为 $4\sim 5\text{ g/m}^3$ 。循环氨水中氯化铵含量为 70%~80%，为难分解物质，加热时也不分解，称为固定铵。初冷器的冷凝氨水中，所含铵盐有

80%~90%为极易水解的碳酸氢铵，加热可分解，称挥发氨。为了防止氯化铵在循环水中积累，部分循环氨水外排入剩余氨水中，并补充一部分冷凝氨水进入循环氨水中。

在初冷器中焦油被冷凝下来，其中含有萘。萘的沸点较低，为218℃；熔点高，为80℃，并能升华，形成雾状和尘粒（悬浮于气体中的萘晶粒）。因此，煤气在冷却管的表面上有萘结晶析出，导致传热系数降低，萘还能堵塞导管。为了防止萘在管道和设备中凝结，应充分脱除焦油和萘。

（2）煤气脱焦油雾

煤气经冷却器冷却后，其中还残存2~5g/m³的焦油，尽管在鼓风机的离心作用下又除掉大部分，但鼓风机煤气中仍含有0.3~0.5g/m³的焦油。这部分焦油在回收车间后续工序中会析出，特别是在硫铵工序会污染溶液和设备，使产品质量恶化，并形成难以处理的酸性焦油。清除煤气中焦油雾的方法有多种，目前广泛采用的是电捕焦油器，小厂则利用离心、碰撞等原理的旋风式、钟罩式及转筒式电捕焦油器，但效率不高。

（3）煤气除萘

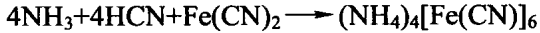
煤高温热解形成萘，焦炉粗煤气中含萘8~12g/m³，大部分萘在初冷器中与焦油一起从煤气中析出。由于萘的挥发性很大，初冷后的煤气中含萘量仍很高，其量主要取决于煤气温度。当初冷器后煤气温度为25~35℃时，煤气中萘含量为1.1~2.5g/m³。由于鼓风机后煤气升高温度，萘含量增大，其值为1.3~2.8g/m³。萘沉积于管道和设备，会对生产造成不利影响，需要除去。

煤气除萘方法有多种，主要采用冷却冲洗法和油吸收法。油吸收法可将煤气中的萘含量降至0.5g/m³。

（4）氨和吡啶回收

煤热解温度高于500℃时形成氨，高温炼焦煤中的氮有20%~25%转化为氨，粗煤气中氨含量为8~11g/m³（体积比为1.0%~1.5%），其中有8%~16%在煤气冷却时溶于凝缩液中。焦炉气中还含有0.35~0.6g/m³的吡啶碱。

回收氨的原理为：



此外，煤气中的氨在燃烧时会生成有毒、有腐蚀性的氮氧化物，氨在粗苯回收中能使油和水形成稳定的乳化液，妨碍油水分离。因此，煤气中氨含量不允许超过 0.03 g/m^3 。

吡啶碱的重要用途是作为医药原料，如生产磺胺药类、维生素、雷米封、口服避孕药等。此外，吡啶碱类产品还可作合成纤维的高级溶剂。

(5) 粗苯回收

脱氨后的焦炉煤气中含有苯系化合物，其中以苯为主，称为粗苯。目前我国焦化工业生产的粗苯仍是苯类产品的重要来源。一般粗苯产率是炼焦煤的 $0.9\% \sim 1.1\%$ ，在焦炉煤气中含粗苯为 $30 \sim 40 \text{ g/m}^3$ 。粗苯的沸点低于 200°C ，其组成如表 1-3 所示。

表 1-3 粗苯的组成

| 组成 | | 含量/% | 组成 | | 含量/% |
|------------|-------|---------|-----------|------|---------|
| 苯 | | 55~75 | 饱和化合物 | | 0.6~1.5 |
| 甲苯 | | 11~22 | 三甲苯和乙基甲苯 | | 1~2 |
| 不饱和 化合物 | 环戊二烯 | 0.6~1.0 | 二甲苯(含乙基苯) | | 2.5~6 |
| | 苯乙烯 | 0.5~1.0 | 硫化物 | 二硫化碳 | 0.3~1.4 |
| | 苯并呋喃类 | 1.0~2.0 | | 噻吩 | 0.2~1.6 |
| | 茚类 | 1.5~2.5 | | | |

从煤气中回收粗苯或由低温干馏煤气中回收汽油，最常用的方法是洗油吸收法。为了回收粗苯，吸收温度不高于 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 。自硫铵工段来的煤气温度为 $55 \sim 60^\circ\text{C}$ ，在回收粗苯之前需要冷却。故粗苯回收工段由煤气最终冷却、粗苯吸收和吸收油脱出粗苯等过程组成。