

## 环保与安全

# 利用过剩煤气焚烧处理中小型焦化厂的 酚氰废水

丁一慧<sup>1,2</sup> 周建明<sup>1,3</sup> 王永刚<sup>1</sup>

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 太原理工大学矿物加工工程系, 山西 太原 030024; 3. 大同煤炭气化总公司, 山西 大同 037000)

**摘要:**针对中小焦化厂环保投入不足和焦炉煤气相对过剩的实际情况, 提出利用焚烧焦炉煤气来处理焦化废水的新方法。阐述了该方法的原理与工艺流程。对废水处理前后的主要参数指标的检测和对该工艺技术、经济与环境等综合效益的评估及实际运行结果表明, 该方法“以废治废”原理可靠, 工艺简单, 吨水处理成本约为 2.55 元, 可实现焦化废水“零排放”, 废热回收后尾气可达 GB16297—1996 一级排放标准。建议在有过剩焦炉煤气的中小焦化厂推广。

**关键词:**过剩煤气; 酚氰废水; 焚烧处理

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)09-0055-03

## Treatment of coking effluents by incineration of coal gas surplus

DING Yi-hui<sup>1,2</sup>, ZHOU Jian-ming<sup>1,3</sup>, WANG Yong-gang<sup>1</sup>

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining Technology, Beijing 100083, China;

2. Department of Mineral Processing Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

3. Datong Coal Gasification General Corporation, Datong 037000, China)

**Abstract:** The conventional bio-chemical treatment of coking effluents, such as activated sludge method, A/O or A<sup>2</sup>/O one, all are proved to be some incompetent to reach the standard of ammonia nitrogen and chemical oxygen demand. In allusion to the fund shortage for environmental protection and a coal gas surplus in medium and small coking plants, coal gas incineration for coking effluents treatment was set forth. The principle and technological process were illustrated for converting effluent toxicants to harmless ones and recovering waste heat for the by-product steam generation. Furthermore, the detection of chief parameters of the waste before and after the treatment and the general evaluation have shown that this incineration method came along with the following features: reliable principle, simple technology, less investment and zero discharge of waste water. The treatment cost of coking effluents is approximately 2.55 yuan per ton. And the exhaust gas going through a heat recovery boiler reached the national integrated emission standard of air pollutants GB16297—1996. Therefore this incineration method can be expected to extend over medium and small coking plants with superfluous coal gas.

**Key words:** superfluous coal gas; phenolic-cyanic coking effluent; incineration

焦化废水组成复杂, 水量大, 污染严重。目前, 国内普遍采用生化法处理焦化废水, 但存在投资高、占地面积大、运行费用较高等问题, 再加上废水中的多元酚类、吡啶、喹啉、联苯和三联苯等有机物很难生化, 处理后废水的氨氮(NH<sub>3</sub>-N)和化学需氧量(COD)很难达标。

笔者曾对国内多家焦化厂污染源进行调查发现, 众多中小焦化厂的废水水量和水质波动大, 废水处理设施的投入严重不足, 开工率低, 运行不稳, 导致废水处理效果较差; 而所产焦炉煤气普遍过剩, 多

燃烧放散, 加剧了焦炭生产基地的环境污染。为此, 结合上述生产实际, 提出“以废治废”来处理焦化废水方法。即利用焚烧过剩煤气产生的高温, 使废水中的污染物发生分解, 从而达到废水达标排放和煤气有效利用的目的。该方法已在大同某焦化厂试验运行, 效果良好。

## 1 焚烧处理原理与工艺流程

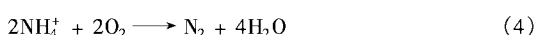
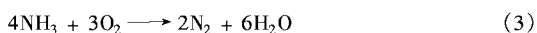
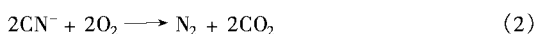
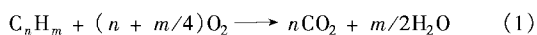
### 1.1 基本原理

利用焚烧过剩煤气产生的高温, 使废水中的各

收稿日期: 2004-04-27; 修回日期: 2004-07-31

作者简介: 丁一慧(1971-), 女, 博士生, 讲师; 王永刚(1960-), 男, 教授, 博士生导师, 中国煤炭学会煤化工专业委员会委员, 主要从事煤化工与新型环境材料研究, 通讯联系人, 010-62391145, wangyg@cumtb.edu.cn。

种碳氢化合物、酚氰和氨等污染物发生化学和物理化学变化,转化为无毒的高温气态无机物。此高温气体经废热回收后达标排放,从而达到废水处理和利用过剩煤气的目的。由废水成分可推知,废水中的污染物在焚烧炉内可能发生以下主要反应:



从上述反应可看出,焚烧过程中,有机污染物在高温下主要转化成  $CO_2$  和  $H_2O$ ;  $CN^-$ 、 $NH_3$  ( $NH_4^+$ ) 等无机污染物转化成  $CO_2$ 、 $N_2$  和  $H_2O$  等;水全部汽化。焚烧过程不产生二次有毒污染物;高温尾气与废热锅炉换热后排空,从而使废水对环境的危害程度大大降低。

## 1.2 工艺流程

炼焦产生的高浓度焦化废水首先通过隔油池,使其中含量较高的煤焦油得以脱除与回收,一般停留时间为 48 h。经简单预处理后的废水,通过泵加压后与压缩空气混合进入焚烧炉内喷雾器,进行雾化喷淋。焦炉过剩煤气与空气以一定比例混合鼓入焚烧炉进行燃烧,产生高温气体(约 1 200℃),废水雾滴在此高温下发生反应。由此,废水中的  $COD$ 、 $NH_3-N$  等有害物转化为无毒的高温气体,经过废热锅炉回收热量后可实现达标排放,同时废热锅炉可生产蒸汽。其工艺流程见图 1。

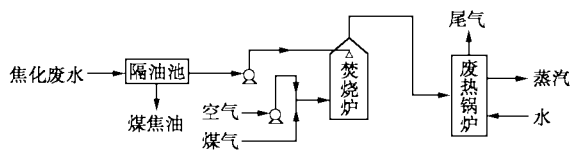


图 1 焚烧处理焦化废水的工艺流程示意图

## 2 焚烧处理效果

焦化废水组成复杂,水量大,危害严重,是最难处理的污水之一。中小型焦化厂的水量水质波动大,更增加了处理的难度。这里,以在大同地区年产 20 万 t 铁合金焦炭的焦化厂的运行结果为例,来说明利用焚烧过剩焦炉煤气处理焦化废水的实际效果。

### 2.1 处理前废水的主要参数指标

#### (1) 水量

山西大同与陕-蒙交界的神府地区是我国主要

的优质铁合金焦生产基地。目前仅大同一地的铁合金焦年产量约为 200 万 t,每年高浓度焦化废水量达 21 万 t,如直接外排对环境的影响将是极为恶劣的。年产 20 万 t 铁合金焦炭的焦化厂,以吨煤含水 7% 计,该厂每年产生高浓度焦化废水量达 2.1 万 t。

#### (2) 水质

该厂铁合金焦生产中的废水主要为剩余氨水,亦称酚氰废水,其水质检测结果见表 1 和表 2。由表 1 可见,不经处理的焦化废水,其主要水质指标严重超标。就 GB 8978—1996<sup>[1]</sup> 规定的污染物最高允许排放浓度的二级标准来讲, $COD_{Cr}$  超标达 172 倍, $BOD_5$  超标约 365 倍,酚类超标近 8 000 倍,油类超标 44 倍, $NH_3-N$  超标 127 倍。并且由于焦化废水组成复杂,也使其  $COD$  的组成相当复杂。检测数据(见表 2)表明,废水中含有多元酚类、吡啶等很难生化降解的成分,因此采用常规生化处理后的  $COD$  指标很难达标。

表 1 铁合金焦焦化厂废水水质分析 mg/l

项目	$COD$	$BOD_5$	酚	CN	油类	$NH_3-N$
剩余氨水	26000	11000	4000	0.45	450	3200

表 2 废水中各有机污染物相当  $COD_{Cr}$  数 mg/mg

有机污染物	酚	邻甲酚	二甲酚	吡啶	苯	萘	喹啉	吡啶	萘
相当 $COD_{Cr}$ 数	2.04	2.62	2.45	0.075	0.75	2.97	2.31	0.62	3.08

### 2.2 运行效果

#### 2.2.1 国内常规生化处理焦化废水的基本状况

以国内部分大型焦化厂采用常规生化处理废水的处理效果作为比较,如表 3 所示,其中上海焦化厂和太原化工焦化厂采用生物滤塔加活性污泥曝气法,宝钢焦化厂采用活性污泥加铁盐法,其余均为活性污泥法<sup>[2]</sup>。

表 3 国内部分焦化厂废水处理状况<sup>[2]</sup> mg/l

厂名	$COD_{Cr}$		$NH_3-N$		酚		氰	
	进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水
首钢焦化厂	1500	400	300	280	200	1.0	20	1.0
唐山焦化厂	1812	474	600	100	276	0.56	11	2.6
上海焦化厂	600	300	250	200	10	0.5	3.0	<1.0
宝钢焦化厂	885	233			178	0.04	15	0.08
太化焦化厂	3400	544	994	204	60	0.75	13	0.5
韶钢焦化厂	2000	450	4000	>1000	300	1.5	70	1.0

由表 3 可见,就 GB 8978—1996 污水综合排放二级标准而言,各焦化厂出水的  $COD_{Cr}$  及  $NH_3-N$  分

别为最高允许排放浓度的1.5~3.6倍和4~40倍;出水酚、氰排放浓度,除宝钢焦化厂达标外,大多厂家均有不同程度超标。究其原因,投资高,运行费用大,再加上脱酚与蒸氨装置停置是各焦化厂废水超标的主要影响因素。对小型焦化厂而言,超标就更为严重。除上述原因之外,对环境保护的重视程度不够,环保设施不完善,也是主要原因。

### 2.2.2 焦化废水焚烧处理结果

采用该焦化厂大量的过剩煤气对焦化废水进行雾化焚烧处理,污染物在高温下氧化分解为无毒害的气体,从而实现焦化废水零排放,所排放尾气也达到了国家GB 16297—1996<sup>[3]</sup>一级排放标准。尾气排放检测结果见表4。

表4 焦化厂废水焚烧后废气中污染物检测结果

污染物	排放污染物检测结果		GB16297—1996 <sup>[3]</sup>	
	排放浓度/ mg·m <sup>-3</sup>	排放速率/ kg·h <sup>-1</sup>	最高允许 排放浓度/ mg·m <sup>-3</sup>	最高允许 排放速率/ kg·h <sup>-1</sup>
SO <sub>2</sub>	500	2.85	550	15
NO <sub>x</sub> (NO <sub>2</sub> 计)	200	3.50	240	4.6
酚类	30	0.25	100	0.58
HCN	0.2	0.03	1.9	0.26
苯并芘	—	—	0.3 × 10 <sup>-3</sup>	0.29 × 10 <sup>-3</sup>
烟尘 <sup>①</sup>	50	5.00	120	23

注:烟囱高度为45 m;①烟尘林格曼黑度≤1级。

## 3 经济技术指标与综合效果比较

### 3.1 经济技术指标

仍以年产20万t焦炭的焦化厂为例,对焚烧处理焦化废水工艺的主要经济技术指标进行评估可得,本工艺处理废水的成本为2.55元/t(见表5)。

表5 本工艺主要经济技术指标

项目	数量	经济指 标/元	说 明
电耗量/kW·h·a <sup>-1</sup>	43200	19440	单价0.45元
维修费/元·a <sup>-1</sup>		3000	按设备价值的5%计
折旧费/元·a <sup>-1</sup>		25000	设计服务期限按10年计
定员/人	1	6000	每人每年6000元
总投资/元		250000	
废水处理量/t·a <sup>-1</sup>	21000		
废水处理成本/元·t <sup>-1</sup>		2.55	

若考虑所回收的焦炉煤气、部分煤焦油和生产蒸汽的价值和废水未达标的排污费等,以及未经处

理高浓度废水不容许外排的环保要求在内,可以预见,本工艺的经济、环境和能源等综合效益将是十分可观的。

### 3.2 与常规处理方法的综合效果比较

目前,焦化废水的处理技术可分为三大类方法:物化法、生化法、以及物化-生化法<sup>[4-13]</sup>。与本处理方法相近的有烟道气处理焦化剩余氨水法<sup>[14]</sup>。生化法是目前焦化废水处理技术的主流。由生化法<sup>[15]</sup>、烟道气法、焚烧法处理焦化废水的对照比较可见(见表6):本工艺与传统大中型焦化厂采用的生化法相比,具有投资省,成本低,占地面积小,工艺简单,操作方便,净化效果显著,无废水外排等突出特点;与烟道气处理法相比,污染物在焚烧炉内直接焚烧,工艺及操作更加简单,且成本更低,同时通过废热锅炉还能产生蒸汽,具有更好的经济效益,更加适合于煤气过剩的中小型焦化厂。

表6 生化法<sup>[15]</sup>、烟道气法<sup>[14]</sup>及本工艺用焚烧法处理焦化废水的综合效果比较

指标	生化法 (A/O)	烟道气法	焚烧法
总投资/万元	700	70	25
处理量/t·h <sup>-1</sup>	15	2.2~2.7	2.9~3.5
吨水处理成本/元	5	4.4~5.4	2.55
占地面积	占地较大	占地很小	占地很小
操作难易程度	操作复杂 控制较难	操作简单	操作简单
处理效果	超标严重	无废水排放, 废气达标,污染 物需进行再处理	无废水排放, 废气达标,污染 物一次性处理
运行稳定性	不稳定	稳定	稳定
对环境的影响	严重	较轻	较轻
经济及社会效益	处理费用高	有一定的经济 和社会效益	综合效益较好

## 4 结论

以过剩煤气为热源的焦化废水焚烧处理技术,现已在生产上得到应用。几年来的实际运行证明,该技术“以废治废”,原理可靠,工艺简单,投资省,每吨废水处理成本仅为2.55元左右,综合效益较好。焦化废水经处理后可实现废水零排放和废气达标排放,在解决焦化厂废水问题的同时,也解决了过剩煤气的有效利用问题。此外,废热锅炉产生的蒸汽,还

(下转第65页)

淀粉微球还可以用于酶的固定化、免疫测定、细胞分离、基因重组、DNA分离和层析等领域。

## 5 结语

纳米淀粉微球是一类极具开发潜力的新型药物载体,越来越受到医药学界的重视。目前,纳米淀粉微球作为药物载体在生物医药领域的应用已进行到动物实验阶段,而用反相微乳液法来制备纳米淀粉微球的研究还局限于实验室阶段,研究人员对于反应过程的模型研究得很少,因此如何建立机理明确、简单实用的数学模型,是研究纳米淀粉微球值得深入的课题,也是实现纳米淀粉微球工业化生产的迫切需要。随着生物工程产品的日益增多,将纳米淀粉微球用于包载蛋白多肽类药物也将越来越多。

### 参考文献

- [1] 朱盛山. 药物新剂型[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2003. 348 - 360.  
[2] 胡飞, 陈玲, 温其标, 等. [J]. 郑州工程学院学报, 2001, 22(2):

74 - 77.

- [3] Adler J, Baldwin P M, Melia C D. [J]. Starch, 1994, 46(7): 1541 - 1546.  
[4] 郑文杰, 何燕岭, 黄宁兴. [J]. 中国药理学杂志, 1996, 31(11): 664 - 667.  
[5] 麦振洪, 赵永男. [J]. 物理, 2001, 30(2): 106 - 110.  
[6] 崔正刚, 殷福娜. 微乳化技术及应用[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1999. 348 - 386.  
[7] Morgan J D, Lusvardi K M, Kaler E W. [J]. Macromolecules, 1997, 30(7): 1897 - 1905.  
[8] 李晓, 张卫英, 袁惠根. [J]. 中国工程科学, 2003, 5(1): 69 - 73.  
[9] 王普. 淀粉纳米粒的合成、性能与载药研究[R]. 北京:军事医学科学院放射医学研究所, 2001. 28 - 46.  
[10] Hamdi G, Ponchel G, Duchêne D. [J]. Journal of Controlled Release, 1998, 55(2 - 3): 193 - 201.  
[11] 马利敏, 张强, 李玉珍, 等. [J]. 药学学报, 2000, 35(11): 850 - 853.  
[12] Song C X, Labhasetwar V, Murphy H, et al. [J]. Journal of Controlled Release, 1997, 43(2 - 3): 197 - 212.  
[13] 马利敏, 张强, 李玉珍, 等. [J]. 中国药理学杂志, 2000, 35(7): 437 - 440.  
[14] Bjork E, Edman P. [J]. Int J Pharm, 1990, 62(5): 187 - 188. ■

(上接第 57 页)

会给企业带来一定的经济效益,因而建议在有过剩焦炉煤气的中小焦化厂推广使用。

### 参考文献

- [1] GB 8978—1996 污水综合排放标准[S].  
[2] 严熙世. 水和废水技术研究[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 1992. 669 - 670.  
[3] GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准[S].  
[4] 杨云龙, 谢朝霞. [J]. 科技情报开发与经济, 2002, 12(4): 141 - 142.  
[5] 宋蔚, 王艳. [J]. 天津理工学院学报, 2001, 17(4): 97 - 99.  
[6] 王业耀, 袁彦肖, 田仁生, 等. [J]. 工业水处理, 2002, 22(7): 1 - 5

- [7] 裴业生, 许涛, 李莉, 等. [J]. 山西能源与节能, 2002, 26(3): 43 - 44.  
[8] 李荣林. [J]. 煤化工, 2003, 106(3): 23 - 25.  
[9] 乔庆霞, 温桂照, 仇惠琼, 等. [J]. 能源环境保护, 2003, 17(1): 17 - 20.  
[10] 杨云龙, 白晓平. [J]. 工业用水与废水, 2001, 32(3): 8 - 10.  
[11] 樊丽华, 梁英华, 陈学青, 等. [J]. 环境科学与技术, 2002, 25(6): 40 - 42.  
[12] 魏国瑞, 李国良. [J]. 燃料与化工, 2001, 32(1): 34 - 36.  
[13] 巩志坚. [J]. 工业水处理, 1997, 17(6): 4 - 6.  
[14] 程志久, 殷广瑾, 杨丽琴, 等. [J]. 环境科学学报, 2000, (5): 639 - 641.  
[15] 尹承龙, 单忠健, 计中坚, 等. [J]. 给水排水, 2000, 126(10): 43 - 45. ■

## 《现代化工》网站介绍

《现代化工》网站网址为: <http://www.xdhg.com.cn>、<http://journals.cheminfo.gov.cn/indexdd.asp>, 欢迎广大读者访问。从网上,您可以查到近年《现代化工》文章目录,了解对稿件的要求及投稿注意事项,也可以在网上了解我们的广告联系办法、期刊订阅方法以及近期授权和申请的中国化工专利。另外,如果您对本刊有什么建议和意见,也可以在网上留言。