

焦化废水的污染物特征及处理技术的分析

焦化废水是煤在高温干馏、煤气净化以及副产品回收和精制过程中产生的一类典型工业废水，除含有大量氮化物、氰化物、硫氰化物、氟化物等无机污染物外，还有高浓度的酚类、吡啶、喹啉、多环芳烃等有机污染物。受原煤性质、炼焦工艺、化工产品回收方式和季节等因素的影响，在焦炭炼制、煤气净化及化工产品回收过程中焦化废水的水质成分有显著差异，总体性质表现为氨氮、酚类及油分浓度高，有毒及抑制性物质多，对环境构成严重污染，是一种典型的高浓度、高污染、有毒、难降解的工业废水。

2009年我国焦化废水排放量约为270Mt，占全国工业废水总排放量的0.99%。目前的各种处理工艺并不能完全矿化焦化废水中的污染物，处理后的废水中仍有大量的有机污染物随外排水进入到环境中，这不仅限制了焦化工业乃至相关产业的发展，也危害到自然生态平衡和人类健康。本课题组认为，控制焦化废水的有机污染应从认识其中有机物的组成开始，这是优化工艺、控制污染的基础，而此类研究相对较少。对于焦化废水水质认识的不足，特别是对其中典型有机污染物认识的匮乏，以及对污染物在废水处理过程中的行为和去向缺乏深入了解，导致污染控制工艺的选择带有盲目性。

本文分析了焦化废水的污染特征，综述了焦化废水的处理技术，以期为焦化行业的污染物控制提供理论支持和借鉴。

1 焦化废水的污染特征

1.1 焦化废水的水质

目前国内外关于焦化废水的研究主要集中在处理方法及不同处理工艺的比较方面，鲜见关于焦化废水污染物组成特征和

水质全面

分析的研究，而此

类研究却是选择经济、高效处理方法

和工艺的基础。以焦炭生产规模为 1.0×10^6

t/a的广东省韶关钢铁集团有限

公司(简称韶钢)焦化厂为例，产生的焦化废水量为 1800m^3

/d，废水COD为2900~4100mg/L，氨氮质量浓度为100~400mg/L，代表了焦化厂技术工艺的普遍水平。而对于少数工艺较为落后、规模较小的焦化厂，废水COD可达8000mg/L以上。本课题组调查了国内38家典型焦化厂的废水水质，详见表1。由表1可见：不同企业的废水水质差别很大，某些污染物的浓度相差10倍以上；COD、氨氮、酚类的平均浓度分别为3430，549，483mg/L；COD和BOD5数值较高，组成复杂。由于氰化物等物质的存在，废水呈碱性，部分呈强碱性。

表1 国内典型焦化企业的废水水质及规模

项目	pH	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	BOD ₅ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	ρ (氨氮) / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	ρ (酚类) / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	ρ (氰化物) / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
最大值	10.3	8 000	2 050	3 250	1 300	350.0
最小值	7.0	1 000	335	73	90	4.9
平均值	8.2	3 430	903	549	483	34.8

项目	ρ (油类) / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	ρ (硫化物) / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	生产规模/ ($10^4 \text{t} \cdot \text{a}^{-1}$)	废水量 ¹⁾ / ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	废水量 ²⁾ / ($\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$)
最大值	385	215.0	500	600	206.0	1.020
最小值	10	17.5	75	25	2.6	0.024
平均值	114	94.2	199	1 520	60.5	0.500

注：最大值和最小值分别为38家企业中该项水质指标的最高及最低排放值。

1) 以时间计。

2) 以焦炭计。

由于历史的原因和认识的局限性，早期认为焦化废水主要由酚、氰污染物组成，称焦化废水为“酚氰污水”。Zhang等采用GC-MS技术对焦化废水A/O和A2/O处理过程中有机污染物的去除和转化进行了分析，检测出25种有机物，并指出A2/O工艺有机污染物的种类和数量少于A/O工艺。Czaplicka、陈正夫等、高连存等检测出焦化废水中存在甲基茚、噻吩类、萘、菲、蒽、蒾等物质。何苗等对焦化废水进行了GC-MS分析，共检出有机物51种，全部属于芳香族

化合物及杂环化合物。任源等采用GC-MS技术对A/O₂工艺处理焦化废水的88种有机物转化规律进行了分析，发现生化进水中酚类物质的浓度最高，占有机组分总量的70%左右，完整揭示了有机污染物在生物处理阶段各单元的变化规律。

受分析技术和设备的影响，以上研究发现的有机物种类有限，不足以概括焦化废水的污染特征。对焦化废水的认识困难主要归因于其有机组分种类繁多，存在较多同分异构体，与无机物或金属离子螯合存在，技术上缺乏有效的富集、分离方法。随着技术的进步，各种富集分离复杂基质中污染物的方法不断涌现，使得全面认识焦化废水的构成、了解其污染特征成为可能。

1.2 焦化废水中的典型有机污染物

目前，废水中检测到的有机物包括苯酚、烷基苯酚、喹啉、异喹啉、苯、烷基苯、吡啶、烷基吡啶、苯胺、烷基苯胺、烷基萘、萘、烷基喹啉、联苯、烷基联苯、菲、蒽、吡啶、烷基吡啶、吡啶、烷基菲(蒽)、烷基萘并噻吩、苊、苯萘并呋喃、烷基苊、对联三苯、苯并菲(蒽)、苯并吡啶、烷基苯并菲(蒽)、吡啶、苯并苊、烷基吡啶、烷基吡啶、苯并噻吩、烷基噻吩、苯并呋喃、苊、噻吩、芴、烯炔、烷炔等。同时还含有多种持久性有机污染物，如多氯联苯、单环苯炔、多环芳炔、二噁英类。

其中，酚类、多环芳炔、有机氯化物、含氮杂环、含氧杂环广泛存在于其他工业废水中，这些物质不是某一工业废水所特有的污染物，无法反映废水的特异性。特征性有机污染物来源于特殊的工业过程，因而可成为区别工业废水的标志物，并为判断环境中有机污染物的来源提供依据。

如二氢吡啶、甲基和羟基喹啉、吡啶可作为石油化工废水的代表性有机污染物，N，N-二乙基甲苯酰胺、N-苯磺酰胺等性质稳定的有机物可作为垃圾渗滤液的特征性污染物。对于焦化废水，认识较多的就是酚类物质，张伟等采用固相萃取法测定了焦化废水中10种烷基酚、2种萘酚、7种氯酚和2种硝基酚，发现焦化废水中酚类物质以烷基取代酚为主，质量浓度可达170mg/L。

原煤中存在大量的酚羟基官能团，这些官能团的存在是煤在高温热解过程中生成酚类物质的直接原因。因此，酚类物质可作为焦化废水中的典型有机污染物。此外，根据煤的分子结构特点、焦化热解过程和焦化废水中有机污染物的种类和浓度，也可认定多环芳炔、喹啉类和有机腈类等物质为该废水的典型有机污染物。

1.3 焦化废水中的重金属物质

金属物质特别是一些重金属物质具有严重的毒性和生物危害性，这类污染物一般来源于冶金、制革、化工、采矿、电池生产等行业，而在焦化废水中鲜有报道。本课题组通过对韶钢焦化厂焦化废水的长期研究发现：在焦化废水中存在13种金属物质，其中10种为重金属物质；铝与锌的质量浓度较高，分别为2.9~5.0mg/L和3.0~6.8mg/L，其他金属质量浓度均小于1.5mg/L。目前，我国炼焦行业未对金属类物质的排放进行限定，但焦化厂废水中的锌、镉和铅的浓度高于GB18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》的限值。因此，随着未来环境法规的完善和民众对环境的重视，焦化废水中的重金属物质将受到重视。

1.4 焦化废水中污染物的来源

焦化生产过程中主要产生间接冷却水、除尘洗涤水和酚氰废水。间接冷却水主要包括焦化副产品蒸馏时冷却过程产生的废水以及苯与焦油精制时间接加热产生的废水。该类废水水温较高，但不含污染物质，可重复使用或直接排放。除尘洗涤水产生于炼焦煤储存、运输、破碎和加工过程中的除尘洗涤，焦炉装煤或出焦时的除尘洗涤，以及焦炭的转运、筛分和加工过程中的除尘洗涤。这类废水主要含有高浓度的悬浮固体(煤屑、焦炭颗粒物)，一般经澄清处理后便可重复使用。酚氰废水产生于焦油车间和化工产品回收精制车间，由于各焦化厂工艺的差别，废水种类也略有差别，主要有粗苯分离液、焦油分离液、蒸氨废水和脱硫废液等。

表2 酚类在焦化工艺过程中的含量分布 ρ , mg/L

酚类	粗苯分离	焦油分离	蒸氨	脱硫
苯酚	80.4	33.6	232.0	10.5
2-甲基酚	17.7	3.3	22.5	4.5
3-甲基酚	14.7	6.9	38.7	2.7
4-甲基酚	12.9	未检出	40.5	1.8
2,4-二甲基酚	6.9	0.9	8.4	2.4
总酚	133.0	44.7	342.0	21.9

表3 喹啉类在焦化工艺过程中的含量分布 ρ , mg/L

喹啉类	粗苯分离	焦油分离	蒸氨	脱硫
喹啉	29.1	19.3	29.0	78.5
异喹啉	23.5	14.5	28.1	73.0
2-甲基喹啉	5.6	3.6	7.0	25.3
3-甲基喹啉	1.0	0.8	2.3	10.3
4-甲基喹啉	0.9	<0.1	3.5	16.0
8-甲基喹啉	1.9	1.7	4.2	15.9
总喹啉	62.0	40.0	74.1	219.0

表4 多环芳烃在焦化工艺过程中的含量分布 ρ , $\mu\text{g/L}$

多环芳烃	粗苯分离	焦油分离	蒸氨	脱硫
萘	278	3 770	2 140	616
1-甲基萘	12.2	388.0	101.0	357.0
2-甲基萘	8.9	998.0	0.7	257.0
蒽	13.0	246.0	629.0	31.4
蒽	5.5	422.0	65.3	1 270.0
芴	3.6	671.0	140.0	645.0
菲	5.1	216.0	188.0	13.3
蒽	2.5	8.5	46.5	2.6
荧蒽	1.6	469.0	54.3	4.2
芘	1.4	320.0	32.4	2.8
苯并[a]蒽	1.6	160.0	7.7	2.3
蒽	1.1	126.0	5.9	1.8
苯并[b]荧蒽	1.4	144.0	4.4	1.7
苯并[k]荧蒽	2.8	124.8	5.6	3.1
苯并[a]芘	1.7	160.5	4.8	1.9
二苯并[a, h]蒽	1.7	19.8	1.9	1.7
茚并[1, 2, 3-c, d]芘	1.6	102.0	3.3	1.7
苯并[g, h, i]芘	1.1	83.6	2.6	1.1
总多环芳烃	345	8 710	3 430	3 220

酚类、喹啉类、多环芳烃在焦化工艺过程中的含量分布分别见表2~4。由表2可见：在蒸氨废水中检测发现18种酚类物质，其中主要为苯酚及其一甲基、二甲基物质，苯酚质量浓度高达232.0mg/L，其次为4-甲基苯酚(质量浓度为40.5mg/L)；脱硫废液中酚类物质种类较少，含有9种酚类，主要为苯酚、2-甲基酚(质量浓度分别为10.5mg/L和4.5mg/L)；焦油分离液中含有25种酚类，主要为苯酚和3-甲基苯酚(质量浓度分别为33.6mg/L和6.9mg/L)；粗苯分离液中含有14种酚类，主要为苯酚(质量浓度为80.4mg/L)。

研究发现，144种含氮杂环物质存在于焦化废水中，其中，比较典型的有喹啉类、吡啶类和吲哚类。由表3可见：喹啉及其同系物在蒸氨废水、焦油分离液、脱硫废液和粗苯分离液中所占的比例分别为17.7%，16.2%，72.3%，9.3%；喹啉类物质主要分布于脱硫废液中，喹啉和异喹啉的质量浓度分别为78.5mg/L和73.0mg/L，而在其他工艺废水中均低于30mg/L。

由表4可见：在各种工艺废水中，焦油分离液中多环芳烃的质量浓度较高(约为8.7mg/L)，其次为蒸氨废水和脱硫废液(约为3.4mg/L和3.2mg/L)，最低的为粗苯分离液(约为0.34mg/L)；各工艺废水中多环芳烃的组成差别较大，但都以2环和3环为主；在焦油分离液、蒸氨废水和粗苯分离液中萘是主要的多环芳烃，所占比例分别为43.3%，62.3%，80.6%；在脱硫废液中主要是萘和茚，二者所占比例分别为39.6%和20.0%，而在其他工艺废水中仅为1.1%~4.9%。这说明废水中多环芳烃的分布取决于焦化工艺过程。各种工艺废水中的多环芳烃主要来自于化工产品有机相与水相分离过程中有机物的相转移，而不是化学反应。

综合考虑，蒸氨废水贡献了焦化废水70%左右的水量，仍是焦化废水中典型污染物的主要来源。虽然脱硫废液和焦油分离液中喹啉类和多环芳烃的浓度较高，但该工艺废水水量较小。未来应对脱硫废液和焦油分离液单独实行分离和处理措施，即可实现喹啉类物质的回收利用，又可减轻后续焦化废水生物处理的负担。

2 焦化废水的处理技术

我国焦化废水的处理自20世纪70年代以来，逐渐形成了机械物化预处理、生物处理和深度处理有效结合的方式。现有的处理技术和工艺在运行稳定的条件下虽可将废水的宏观指标降低到满足国家标准(GB18918—2002)，但未对微观指标进行考察，以致处理后废水难以达到国家一级标准(GB18918—2002)的要求。现行的焦化废水处理工艺组合复杂、流程多、HRT长，导致工程建设造价高、运行费用昂贵、管理难度大等一系列问题。因此，焦化废水的处理技术和系统优化还有待进一步提高。

2.1 预处理技术

焦化废水在生化处理前一般要进行预处理，通常采用气浮法或隔油处理，以去除焦油等污染物，避免对生化系统中微生物的抑制和毒害。当焦化废水中的氨氮含量较高时，一般增设蒸氨塔来实现氨氮的消减和回收利用。Jiang等采用溶剂萃取法，在预处理过程中实现焦化废水中酚类物质的富集转移。Ning等采用超声波辐射、光照等新技术进行预处理，COD去除率可提高48.29%~80.54%，但尚未进入工业应用。利用Fenton催化氧化法处理好氧曝气产生的泡沫分离液，能够将其中的有毒难降解有机物转化为低毒或无毒的小分子有机物，使焦化废水的可生化性明显改善，该技术已应用到实际工程中。采用湿式催化氧化法预处理焦化废水，能够提高其可生化性，处理前后的BOD₅/COD值可从0.23升至0.84。

预处理可降低焦化废水中的酚类物质、氨氮和焦油的含量，将大分子有机物氧化成有利于微生物吸收利用的小分子物质，并实现有用化学物质的回收，确保了后续生化处理的稳定性。

2.2 生物处理技术

生物处理在焦化废水的处理过程中一般作为二级处理单元，并以普通活性污泥法为主。以碳和氮循环为核心的生物处理技术对焦化废水中的所有污染物都具有较好的去除能力。针对排放量大、有机质含量高的焦化废水，生物处理被认为是最经济的处理方法，可作为焦化废水处理的主导技术。焦化废水含有大量的酚类及含氮杂环化合物，其成分复杂、可生化性差，单独的生化法均难以实现废水处理的达标排放。为了解决这些问题，一般采用厌氧(水解)和好氧多级生物反应的工艺，以及多种工艺的组合处理。经两级好氧处理后，COD、酚类、硫氰化物、氨氮的去除率可分别达到90.7%，98.9%，98.6%，99.9%，后续添加厌氧处理后可达到99.2%的反硝化率。

国内焦化废水处理站主要采用A/O工艺，也有部分企业采用A₂/O、A/O₂、O/A/O、A/O/H/O、SBR、生物膜等工艺，处理效果略有差异。这些处理工艺主要基于微生物脱氮过程，在焦化废水的处理过程中对有机物也表现出明显的去除效果。在相近的HRT及其他运行参数下，A₂/O工艺与A/O工艺有着几乎一样的COD和氨氮去除率，但A₂/O处理工艺存在产酸阶段大分子有机氮脱除氨基的过程，能更好地脱除有机氮，同时部分难降解物质在产酸阶段分解为可在好氧段迅速降解的中间产物，故A₂/O工艺在焦化废水的处理中有更好的表现。而对于A/O₂工艺，与A/O工艺相比，可减少25%的需氧量和50%的污泥产量，且能承受较高的氨氮负荷。目前，宝钢集团有限公司焦化厂一、二期和韶钢焦化厂一期均采用A/O₂处理工艺。

研究发现，水解过程能够将大分子有机物分解为小分子物质，从而改善废水的可生化性。Ng等以含有硝基苯、联

苯和多环芳烃等有毒物质的废水为研究对象，采用水解酸化-好氧工艺进行处理，对硝基苯、联苯和多环芳烃的去除率分别为98%，97%，96%，证明此工艺可作为有毒有机废水处理的有效方法。本课题组经过韶钢焦化厂一期和二期工程的实践与数据统计分析，得到超过一定运行负荷的废水对厌氧过程会产生抑制作用，导致置于首位的厌氧工艺对去除有机物基本无效的推论。基于该推论，在金牛天铁煤焦化有限公司工程项目中于国内外首次采用了O/H/O工艺，其对酚类等难降解有机污染物的去除率达98%以上，在缩短HRT与节能降费方面取得了显著进步。

2.3深度处理技术

深度处理也称三级处理，是针对生物出水的进一步处理，包括混凝强化、吸附、脱色、高级氧化等，以解决生物出水中残留的COD和氨氮等污染物难以达标的问题。其中，高级氧化法通过产生大量的 $\cdot\text{OH}$ 可无选择性地使废水中的难降解有机污染物降解为 CO_2 和 H_2O ，具有降解彻底、无二次污染等优点，但在工程应用方面均未取得突破。

韶钢焦化厂焦化废水处理工程中的生物出水采用 $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 协同氧化，COD去除率达86%以上，该工艺可将焦化废水尾水中的污染物去除，使其达到工业循环水回用要求。曹臣等采用微滤和超滤分离技术对焦化废水处理站生化出水进行连续过滤，发现悬浮组分是焦化废水生化出水COD的主要贡献者，其贡献率为30%~38%，胶体组分(2~450nm)的贡献率为31.5%~41.7%。该研究还发现：优先采用混凝沉淀工艺对生化出水进行针对性深度处理，可使出水水质满足达标排放要求；而若要实现水质的进一步净化，则可采用微滤或超滤技术。

3结语

焦化废水是复杂的工业废水，其研究应以水质学为基础、污染控制学为手段、生态毒理学为目的。焦化废水的处理在未来中国产业革命过程中仍将是值得研究与需要技术突破的关键性领域。由于分析测试手段的进步及人们环境意识的提升，焦化废水的水质特性、污染特征及有机物种类已得到较为全面的辨析，其存在的环境风险与生态效应也普遍受到关注，但尚不清楚新发现有机物的环境效应及其在焦化废水中的复合效应。针对焦化废水的水质特征和环境安全，选择合理的处理工艺，采用简便高效的萃取、分离设备回收其中的高浓度化学成分，培养适用于焦化废水的优势菌种强化生物处理效果，合成廉价、高效的絮凝剂实现尾水处理的有效性和安全性，并关注焦化废水处理工程排放气体和固体的二次污染，是焦化废水污染控制和厂区清洁生产所需加强之处。

此外，焦化废水的污染控制应从污染源头抓起：焦化工业应采用先进的炼焦生产设备和工艺，减少废水、废气和废渣的排放，淘汰落后、高耗能的小焦化厂；应从源头将工艺废水分类处理，回收废水中高浓度的有机污染物，降低后续处理阶段对微生物的毒害。国家和各地政府应发挥政策导向作用，鼓励焦化企业配套先进的生产技术和设备、优化废水处理设施，更应加大对污染企业的处罚力度以加强企业的污染控制观念。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/126089.html>