



MCC 中冶南方都市环保

焦化废水处理技术探讨与统筹

高智荣

中冶南方都市环保工程技术股份有限公司
WISDRI CITY ENVIRONMENT PROTECTION ENGINEERING CO., LTD

目录

01

焦化废水特征分析

02

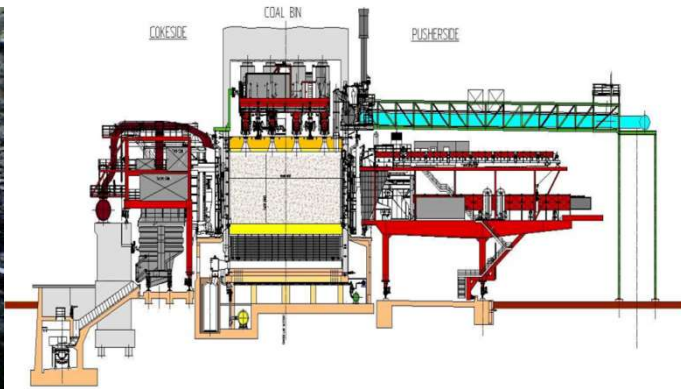
项目案例

03

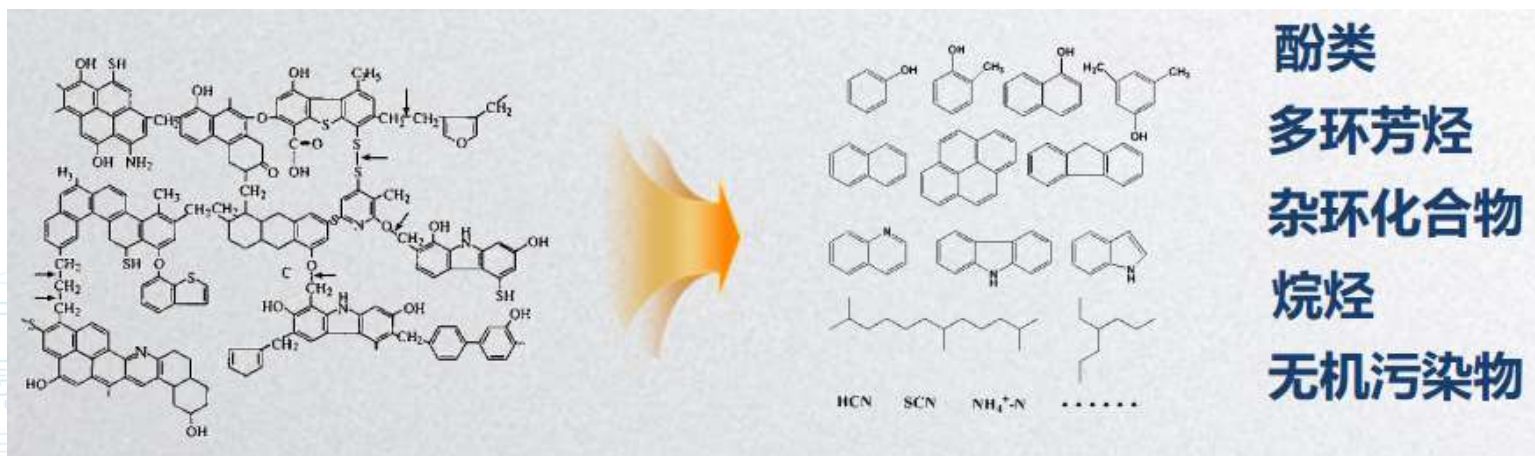
技术应用

04

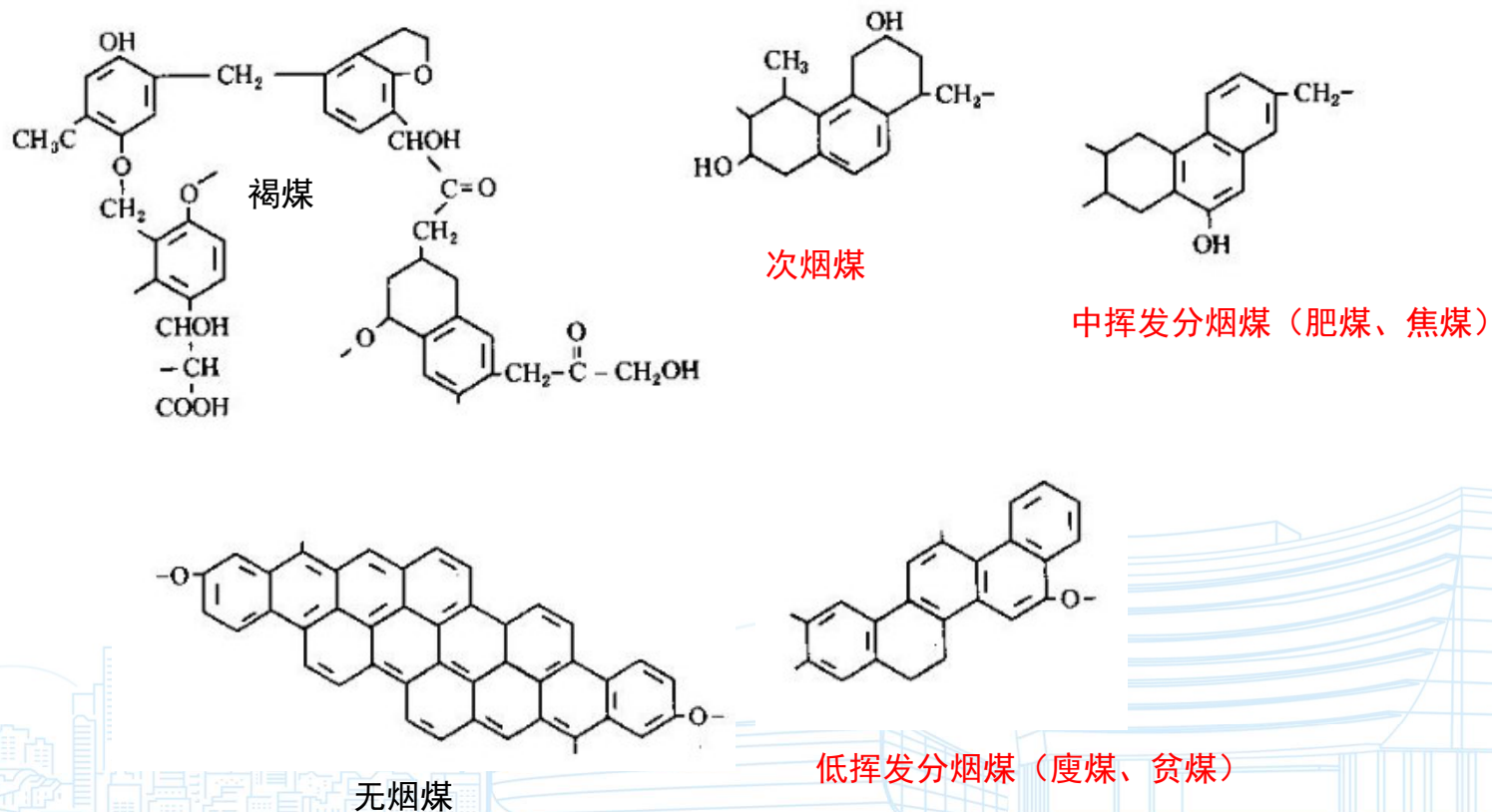
系统统筹



由于焦化技术、煤质等的不同，废水中的有机物成分复杂程度不同，主要有机物为以下几大类：



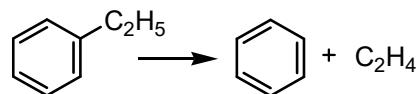
基本结构单元的核



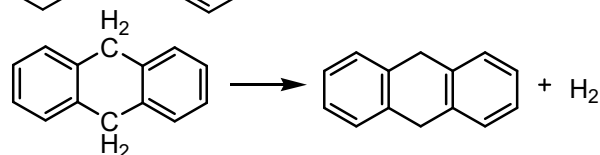
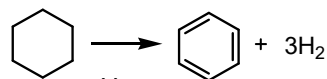
热解产物反应过程

热解产物通常称为一次分解产物，其挥发性成分在析出过程中受到更高温度的作用(如焦炉中)，就会产生二次热解反应，主要有：

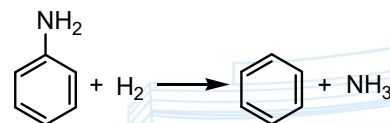
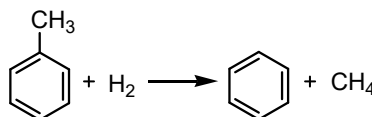
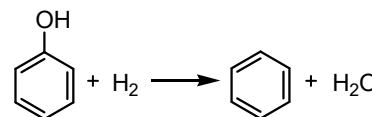
1) 裂解反应



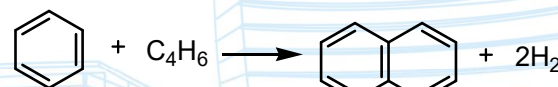
2) 脱氢反应



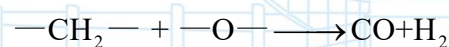
3) 加氢反应



4) 缩合反应



5) 桥键分解



01 焦化废水特征分析

成煤过程的化学组成及变化

物料		C/%	O/%	腐殖酸/% (daf)	挥发分/% (daf)	水分/% (ad)
植物	草本植物	48	39			
	木本植物	50	42			
泥炭	草本泥炭	56	34	43	70	>40
	木本泥炭	66	26	53	70	>40
褐煤	低煤化度褐煤	67	25	68	58	10~30
	典型褐煤	71	23	22	50	
	高煤化度褐煤	73	17	3	45	
烟煤	长焰煤	77	13	0	43	10
	气煤	82	10	0	41	3
	肥煤	85	5	0	33	1.5
	焦煤	88	4	0	25	0.9
	瘦煤	90	3.8	0	16	0.9
	贫煤	91	2.8	0	15	1.3
无烟煤		93	2.7	0	<10	2.3

捣固焦煤饼水份：9-12%，化合水占3%。 $1/0.9/0.74*(12\%+3\%)=0.225$ 吨水/吨焦

工艺单元物质化学组成及变化

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

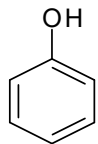
喹啉类	粗苯分离	焦油分离	蒸氨	脱硫
喹啉	29.1	19.3	29.0	78.5
异喹啉	23.5	14.5	28.1	73.0
2-甲基喹啉	5.6	3.6	7.0	25.3
3-甲基喹啉	1.0	0.8	2.3	10.3
4-甲基喹啉	0.9	<0.1	3.5	16.0
8-甲基喹啉	1.9	1.7	4.2	15.9
总喹啉	62.0	40.0	74.1	219.0

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
茚烯	13.0	246.0	629.0	31.4
茚	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
蒾	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

主要污染物的特征分析

苯酚



◆ 环境数据

COD 2.33~2.38, BOD 1.1~2.0, 当浓度>64mg/L时, 对好氧降解微生物具有抑制作用。它可以受光化学所诱发的羟基游离基所降解, 其相应的半衰期为14.6小时。在水体中, 它可以被悬浮固体及沉积物所吸附, 苯酚在好氧条件下的生物降解性能相当好, 在2星期的BOD值测定中, 可以测得其理论值的85%。用活性污泥可以在1天内将其完全去除。但同时有其它芳香族化合物如苯, 萘等存在, 对苯酚的降解有轻微的抑制作用, 但当浓度达到50ppm时, 会对降解产生部分抑制作用。在厌氧条件下, 苯酚也有良好的降解性能。

◆ 微生物适应性

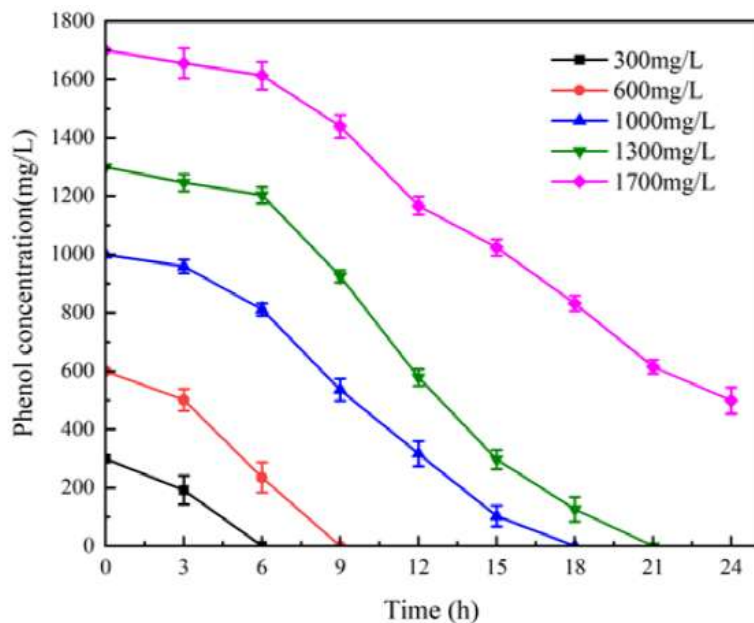
在含酚废水处理中, 氰根及硫氰酸根的共存。能降解氰根或硫氰酸根的微生物难于降解酚, 而容易降解酚的微生物则不易降解氰根或硫氰酸根。

在降解苯酚过程中常常使用混合菌种, 单一的纯菌种常常得不到好的效果。对于降解酚来说 Pseudomonadaceae 族菌落起了较大的作用。

Acinetobacter radioresistens 菌种处理苯酚, 并以苯酚为唯一的碳源和能源。经三天的驯化后, 酚的处理浓度可增加至 50~200毫克/升, 在30℃及 pH为 7~8时, 在降解时约需 2.5~3小时即可降解完全, 但在 pH 6 时约需 40小时, 在40℃时微生物不生长, 而在 20℃ (pH7~8) 完全酚降解的时间为 30℃时的二倍

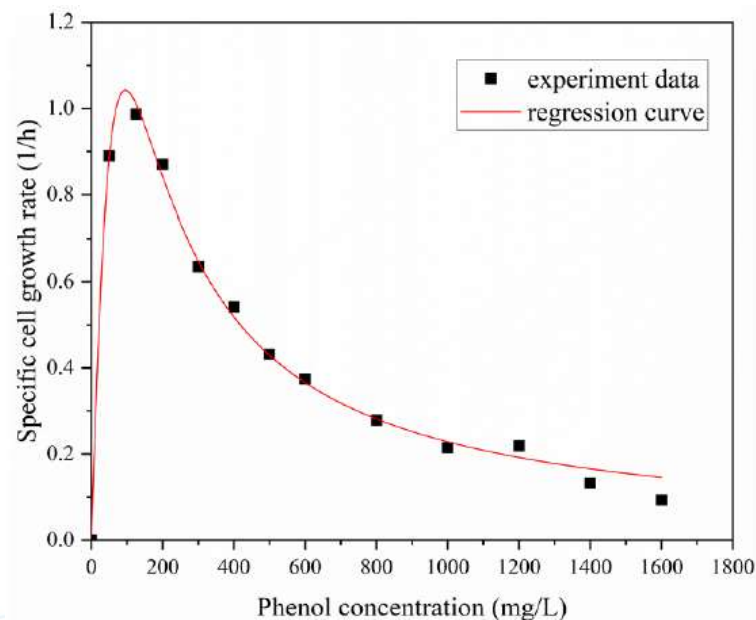
苯酚的降解

不同浓度苯酚对降解时间及比增长速率都有影响



不同浓度对苯酚降解影响

菌体在低浓度时，菌株无延滞期，可迅速将苯酚降解，随浓度增加降解时间增加

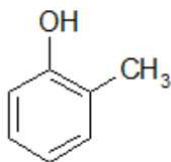


不同浓度苯酚对于底物比增长速率影响

菌体的比增长速率随苯酚浓度的增加呈现先增后减的趋势，属于典型的抑制生长模式

主要污染物的特征分析

甲基苯酚



◆ 环境数据

$COD=2.38\sim2.52$, $BOD=1.54\sim1.76$, 当浓度为33~50mg/L时, 对好氧降解微生物有抑制作用。可以受光化学所诱发的羟基游离基所降解, 可以在土壤中生物降解。在水体中, 它不易被悬浮固体及沉积物所吸附, 可以在水体中进行生物降解。生物富集性低。邻甲苯一般较易生物降解, 一般不需要进行污泥驯化, 在20℃及4℃时, 在河水中的半衰期分别为2及7天。在一焦化废水中, 它在生化处理装置中的去除可以达到76%, 在厌氧条件下, 邻甲酚较难降解, 在一厌氧反应器中, 经过29星期仍无无机化过程发生。

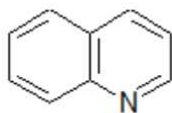
◆ 微生物适应性

不少烷基取代的酚可以用生化法处理。甲酚在用活性污泥法处理时, 其最高允许浓度为1450毫克/升, 超过这个浓度时, 其处理效果就会受到影响。甲苯酚有三个异构体, 相比定, 间甲酚的生化降解速度较慢, 而邻甲酚及对甲酚的降解速度比甲苯的降解速率略快。

2,4-二甲基苯酚可被 *Scenedesmus obliquus* 经五周驯化后所分解。

主要污染物的特征分析

喹啉



◆ 环境数据

受光化学所诱发的**羟基游离基**所降解，也可以直接进行光解反应。在水体中，它不易被悬浮固体及沉积物所吸附，在水中的生物降解相当慢，其BOD值仅为理论值的0.2%。当浓度为100ppm时，在**二星期**的测定中，可以测得<30%的理论BOD值，低浓度下，喹啉可以较好地进行**好氧生物**降解，其主要代谢产物有2-羟基喹啉，2,3-二羟基喹啉。喹啉可以在**厌氧条件**下进行降解，其主要代谢产物为喹啉酮。生物富集性低。

◆ 微生物适应性

Alcaligenes faecalis，可以使250mg/L的喹啉行到完全的降解。菌种Burkholderia pickettii W2系一个革兰氏阴性菌，在生物处理时，用固定化技术并在流化床进行处理可以提高其处理能力。

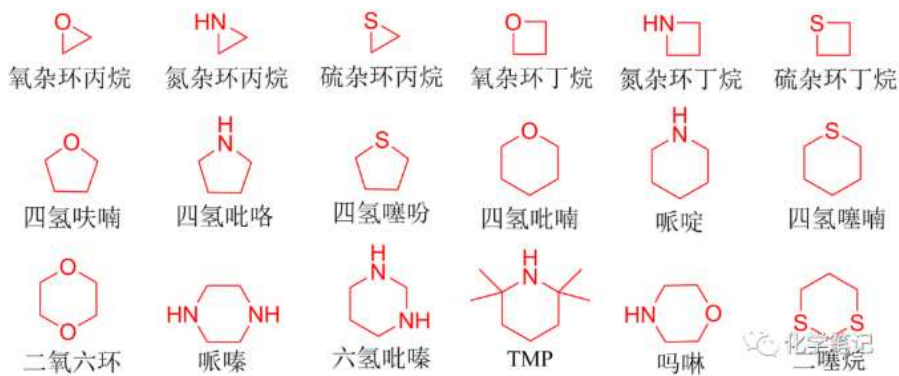
白腐菌BP降解喹啉，对喹啉具有最高的去除率为89%，白腐菌BP最适pH为6~7。

接种已驯化的 Nocardia 的完全混合式活性污泥系统可以用来处理吡啶、甲基吡啶及喹啉。当负荷为**0.08~0.12kg. COD/kg. MLSS**，经停留时间**48小时**的处理，上述杂环化合物均可充分地得到降解。

杂环化合物

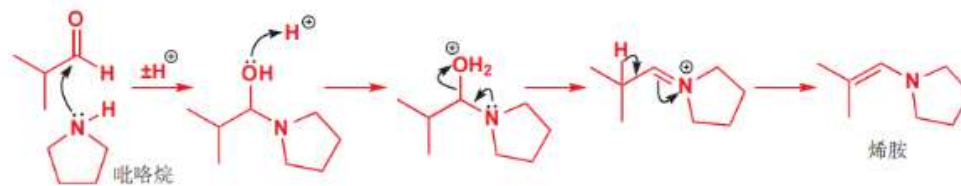
◆ 脂肪杂环

脂肪杂环的化学性质与相应的链状化合物的相似，**小环类脂杂环**由于**张力较大、易开环**，比相应的链状化合物活泼，而大环体系则相对比较惰性。



脂肪杂环物质

四氢吡咯（氮杂环）：受**光化学**所诱发的羟基游离基所降解，其相应的半衰期为5小时，在土壤中，它具有非常高的迁移性，可以从湿的或干的土壤中挥发出来，在水体中，它**不易**被悬浮固体及沉积物所吸附，生物富集性低。



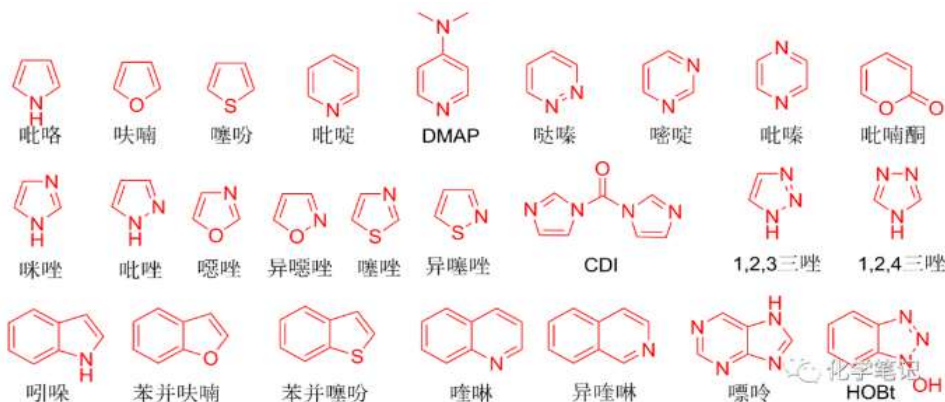
总体特性分析结论：

- 易于产生泡沫
- 混凝吸附效果不好
- 大部分生化降解在还原性条件下（厌氧、缺氧），但速度较慢
- 催化高级氧化效果较好

杂环化合物

◆ 芳香杂环

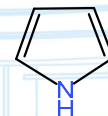
诸如呋喃、噻吩、吡咯五元杂环，杂原子的孤对电子参与了整个环系的共轭，给电子共轭效应大于吸电子诱导效应，杂环为富电子。对于六元环吡啶，氮原子上的孤对电子未参与共轭，杂环为缺电子。以上四种杂环均具有 6π 电子，具有芳香性。在上述芳香杂环中进一步将碳原子用氮原子替换时，这些新增的氮原子均为吡啶类氮原子，使得整个环系与原先的相比变得更缺电子。



芳香杂环物质

吡咯：可以受光化学所诱发的羟基游离戎所降解，其相应的半衰期为4天，在水体中，它不易被悬浮固体及沉积物所吸附，生物降解时，降解微生物需进行驯化，降解也相当慢，可以和其它有机物质通过共代谢的途径加速其降解速率，当吡咯的浓度为100-200 ug/L时，即对苯的生物降解产生抑制，在反硝化条件下，它也难进行生物降解，在厌氧条件下，它也相当难进行生物降解。

苯噻嗪、联苯、三联苯、吡啶及吡唑对酚的生化降解具有不可逆的急性毒性，具有强烈的抑制作用。



吡咯

硫氰化物

硫氰化物基本特征

硫氰化物在焦化废水中浓度达200~1000mg/L，与酚类、氰化物及氨氮等构成焦化废水的主要污染物。对焦化废水的控制过程表现出多重效应。SCN⁻是典型的类卤素离子，还原性次序为 F⁻<Cl⁻<Br⁻<CN⁻<SCN⁻<I⁻；1mgSCN⁻对COD值的贡献约为1.10 mg，是仅次于酚类的第二大COD来源；采用化学或生物处理，SCN⁻的转化需要大量的氧化剂或溶解氧，且中间产物可能生成CN⁻，使废水毒性增高。SCN⁻还具有很强的配位性，在水体中容易与Fe³⁺、Cu²⁺等金属离子发生络合反应。例如生成[Fe(SCN)]²⁺、[Fe(SCN)]₃

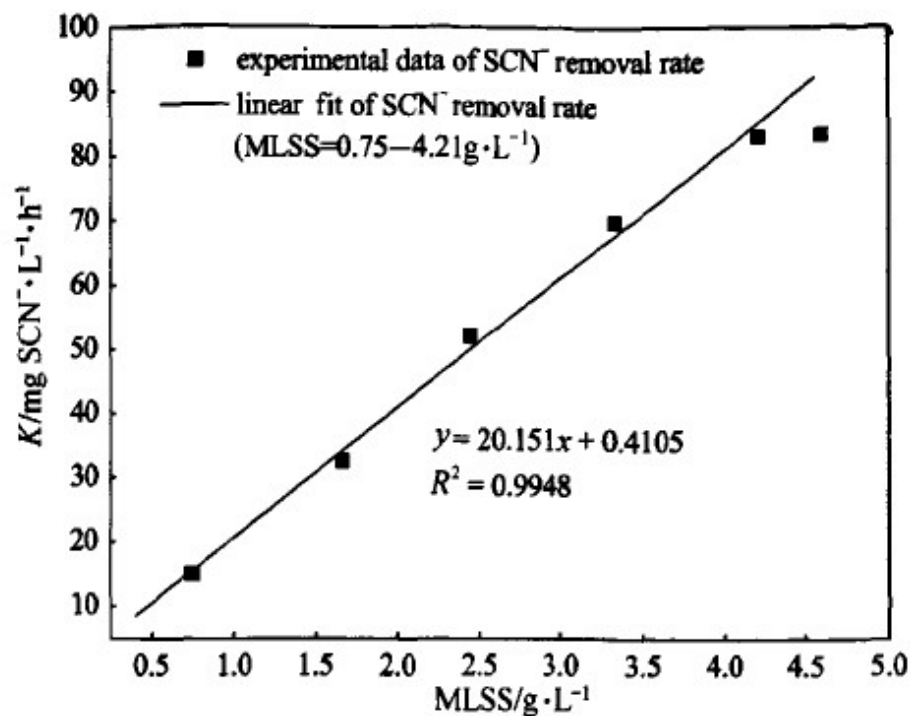
环境生物特性：

SCN⁻可结合蛋白质，是一种非竞争性抑制剂，能抑制多种酶学反应过程，低浓度(1-2mmol)的SCN⁻可以毒害多种生物。活性污泥中含有多种微生物，其中一些微生物可以以SCN⁻作为其碳源、氮源或硫源，将其代谢为SO₄²⁻、CO₂和NH₄⁺，SCN⁻主要在A/A/O工艺的好氧单元中降解去除；在常温(25℃)下活性污泥对SCN⁻降解的动力学过程符合米氏方程，V_{max}为11.15mgSCN⁻/(gMLSS)·h，其中的N和S元素相应地生成了NH₃、NO₂⁻和S²⁻等中间代谢产物，并最终转化为产物NO₃⁻和SO₄²⁻。

SCN⁻与酚类和NH₃之间存在交互影响作用，高浓度苯酚严重抑制SCN⁻的降解，而SCN⁻抑制苯酚和NH₃生物降解。

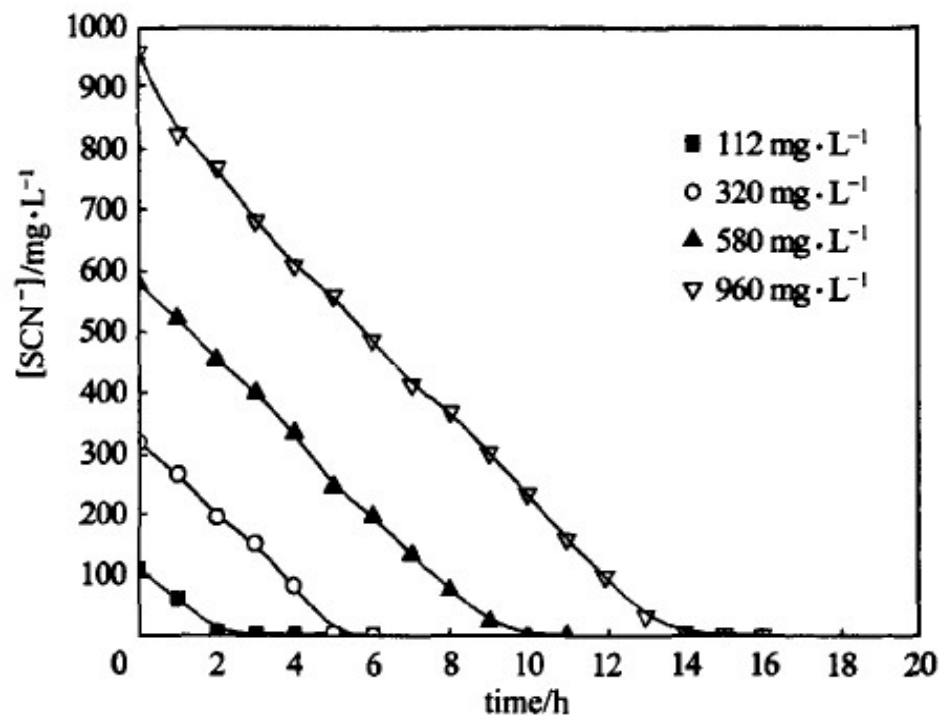
硫氰化物降解及关联影响

单一 SCN^- 污染物降解表现为良好的生物降解性



SCN⁻降解速率与污泥浓度关系曲线

在一定污泥浓度范围内， SCN^- 降解速率与污泥浓度线性相关，过高浓度受营养物和氧气供给影响，则不再表现为线性相关

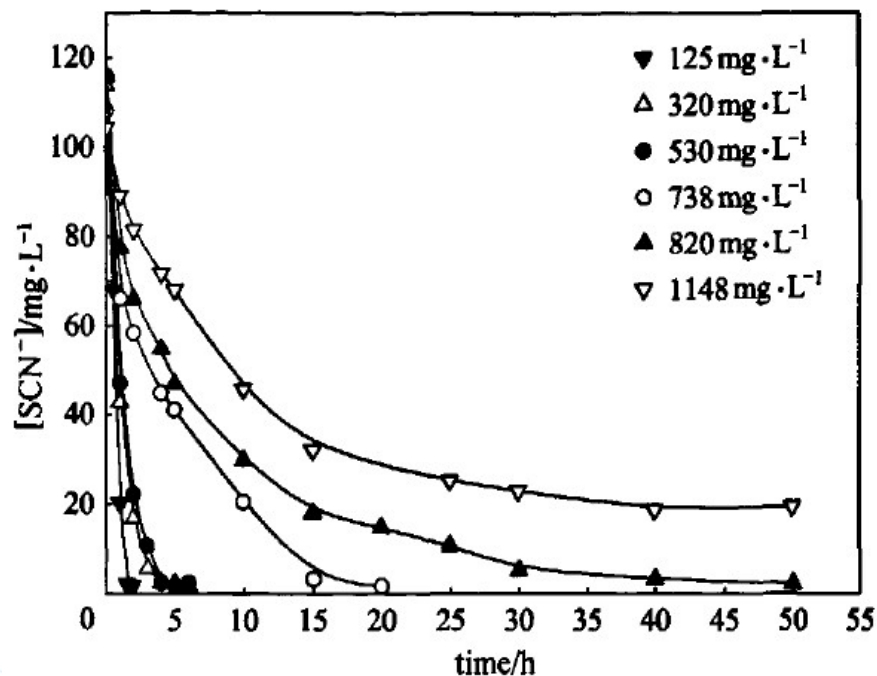


SCN⁻初始浓度对降解效果的影响

在溶解氧及停留时间足够条件下， SCN^- 可以在好氧区完全降解，平均速率比较接近，第五浓度变化影响不明显。

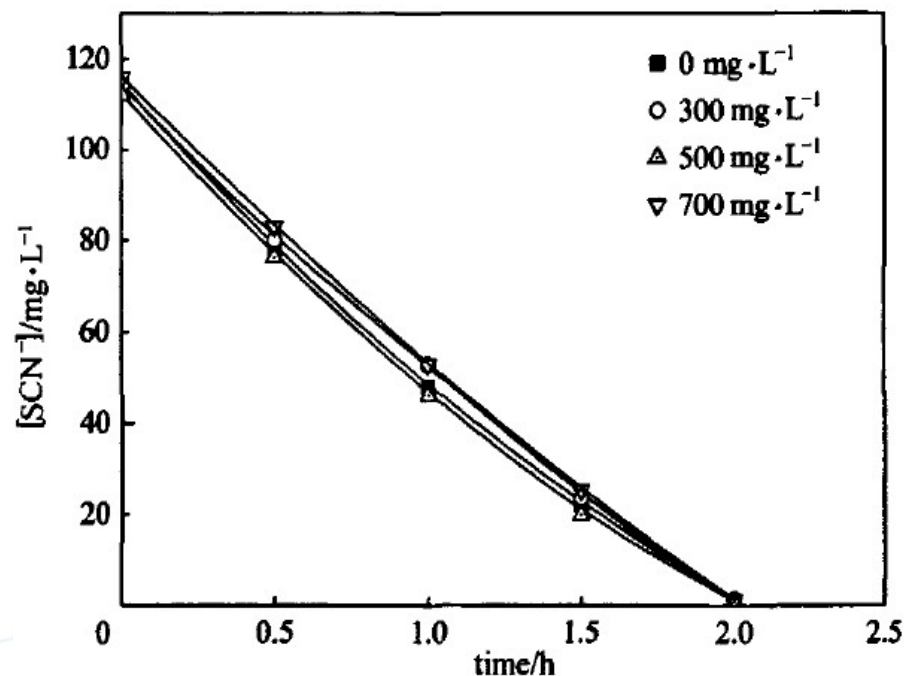
硫氰化物降解及关联影响

苯酚对SCN-污染物降解表现为较大的抑制毒性



苯酚对SCN-降解效果的影响

苯酚对SCN-降解菌活性的影响不仅表现为降解速率的下降，而且表现为对污泥中微生物的生长代谢的干扰抑制，延长降解时间。高浓度的苯酚可以使SCN-降解菌失去活性。

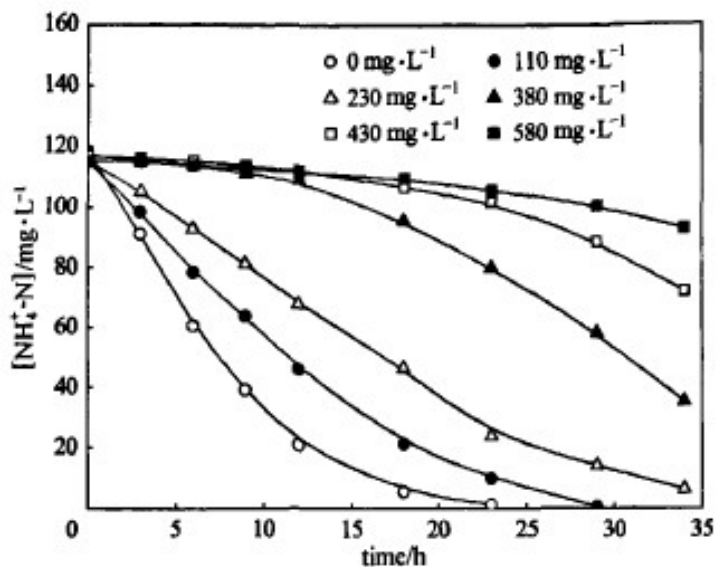


葡萄糖对SCN-降解效果的影响

容易被微生物所利用的葡萄糖对SCN-的降解速率影响甚微。苯酚对SCN-的降解抑制作用不表现为碳源竞争作用。

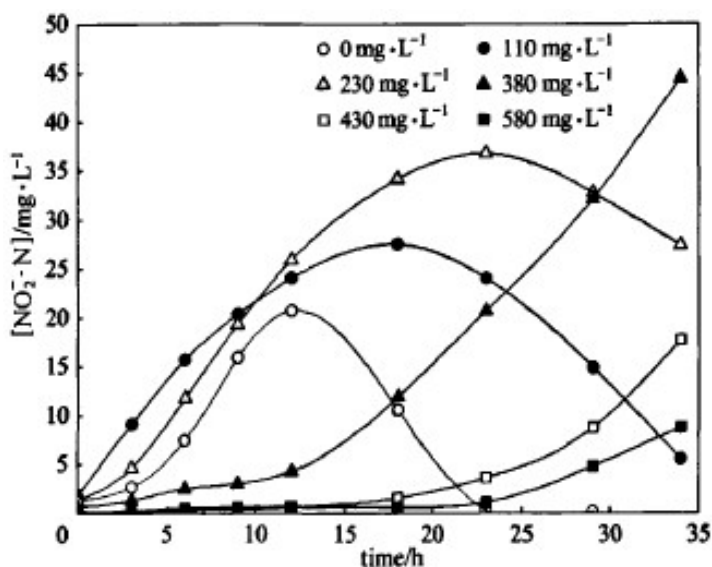
硫氰化物降解及关联影响

SCN⁻对氨氮硝化作用的两个阶段均有抑制作用



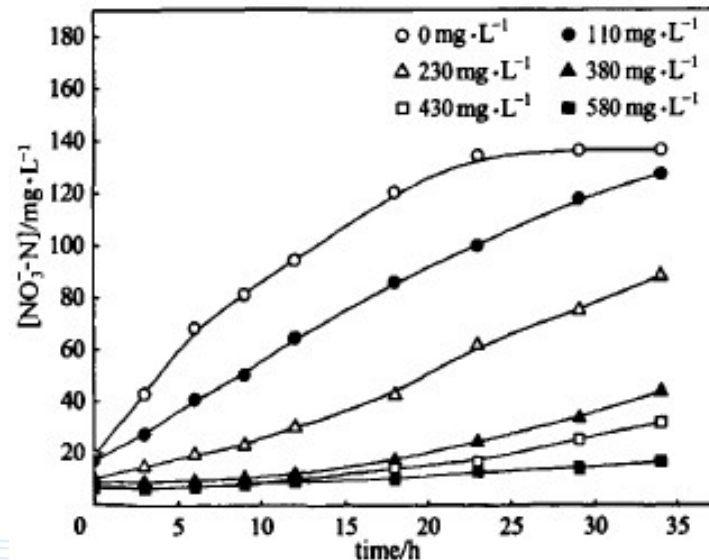
SCN⁻对氨氮去除的影响

110mg/L浓度的SCN⁻即可明显降低NH₄⁺转化速度，380mg/L浓度的SCN⁻出现硝化延迟期，硝化速率降低为3.28mg/L.h。



SCN⁻对NO₂⁻转化的影响

中间产物NO₂⁻浓度变化受SCN⁻的影响强烈，SCN⁻浓度越高，NO₂⁻的浓度峰值越高，NO₂⁻完全转化为NO₃⁻的时间越长，出现NO₂⁻累积现象。

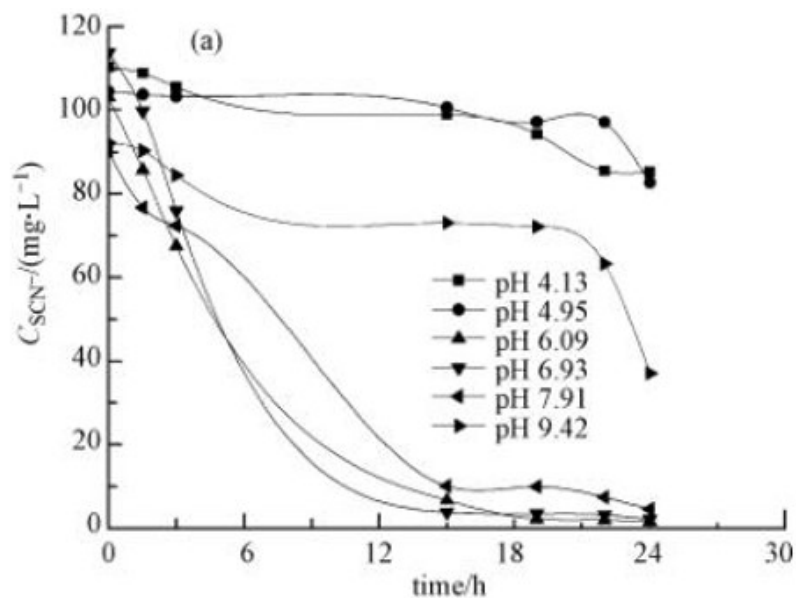


SCN⁻对NO₃⁻生成的影响

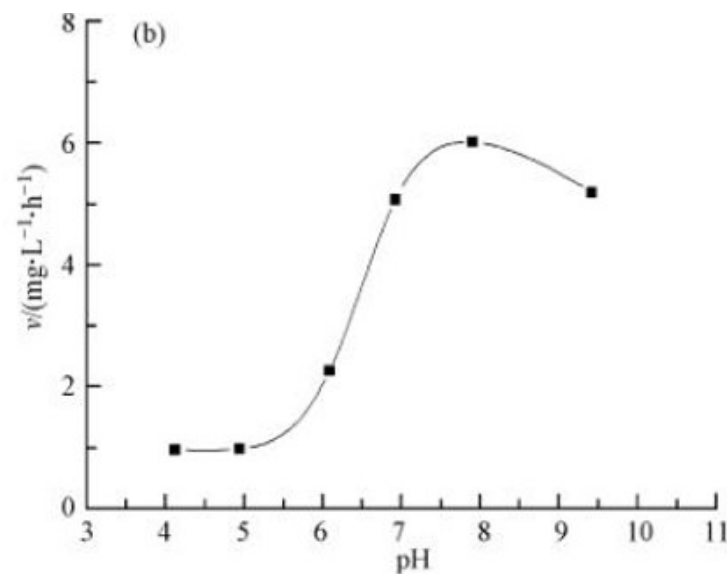
NO₃⁻生成速率受SCN⁻的影响比一阶段硬性更为强烈，SCN⁻浓度大于380mg/L时，NO₃⁻的生成速率仅为0.85mg/L.h。

硫氰化物降解及关联影响

pH条件对SCN⁻降解存在影响



不同pH条件SCN⁻浓度变化

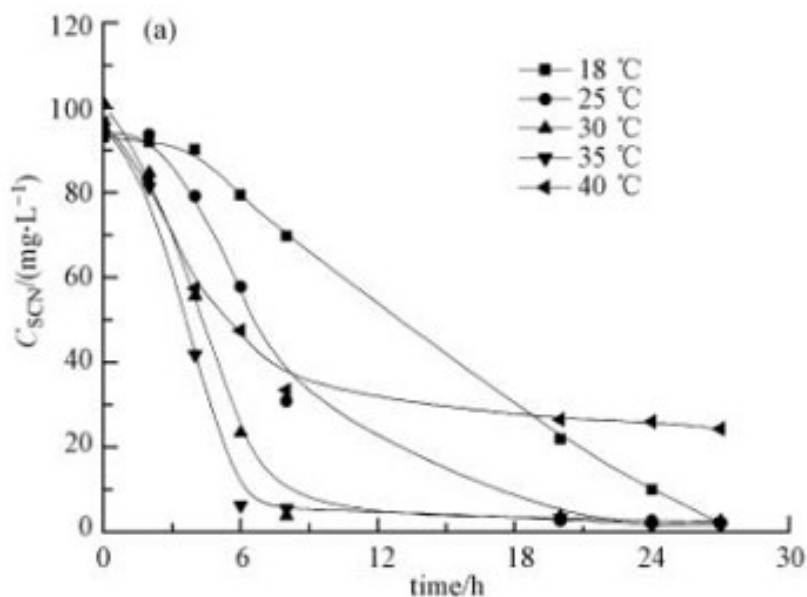


不同pH条件SCN⁻降解速率

pH值在4-5.5时, SCN⁻降解缓慢;而当pH6-7时降解速率迅速提高, pH8时达到最大;然后其降解速率随着pH值增加而降低. 因此, SCN⁻的最佳降解pH为7-9, 即中性或偏碱性范围。

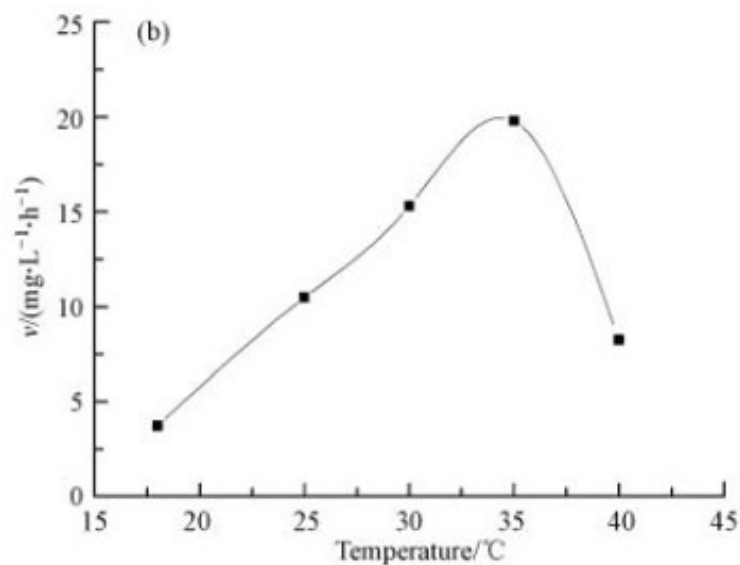
硫氰化物降解及关联影响

温度对SCN⁻降解存在影响



不同温度条件SCN⁻浓度变化

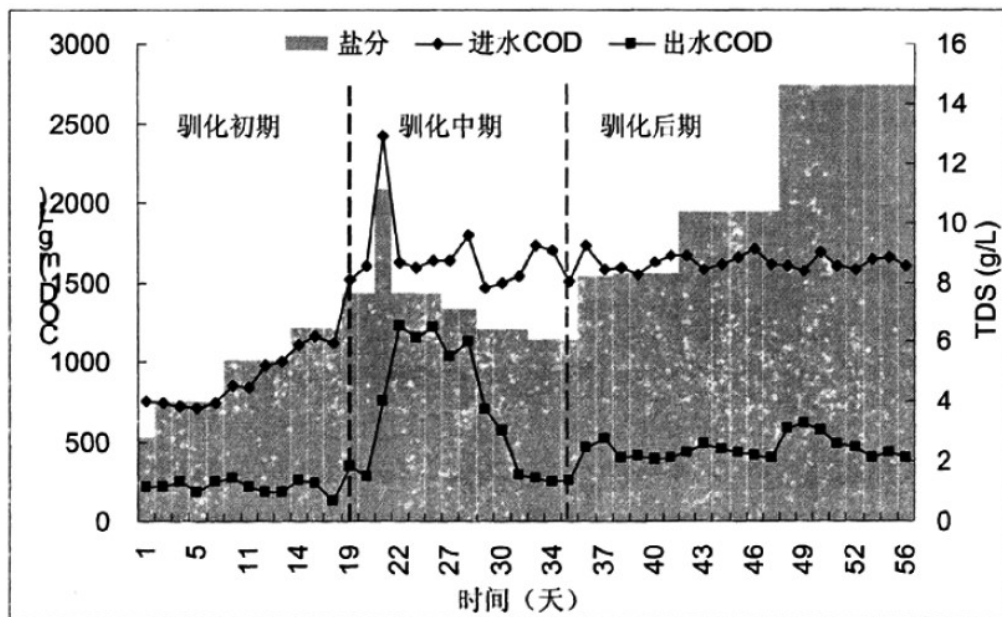
温度从18℃逐渐增加到35℃时，活性污泥对SCN⁻的降解速率也随之升高，35℃时SCN⁻的降解速率是18℃时的6倍；当温度超过35℃到达40℃时，SCN⁻的降解速率迅速降低。30—37℃可能是活性污泥微生物生长和SCN⁻生物降解的最佳温度范围，在工程实践中应该尽可能维持最佳的温度范围



不同温度条件SCN⁻降解速率

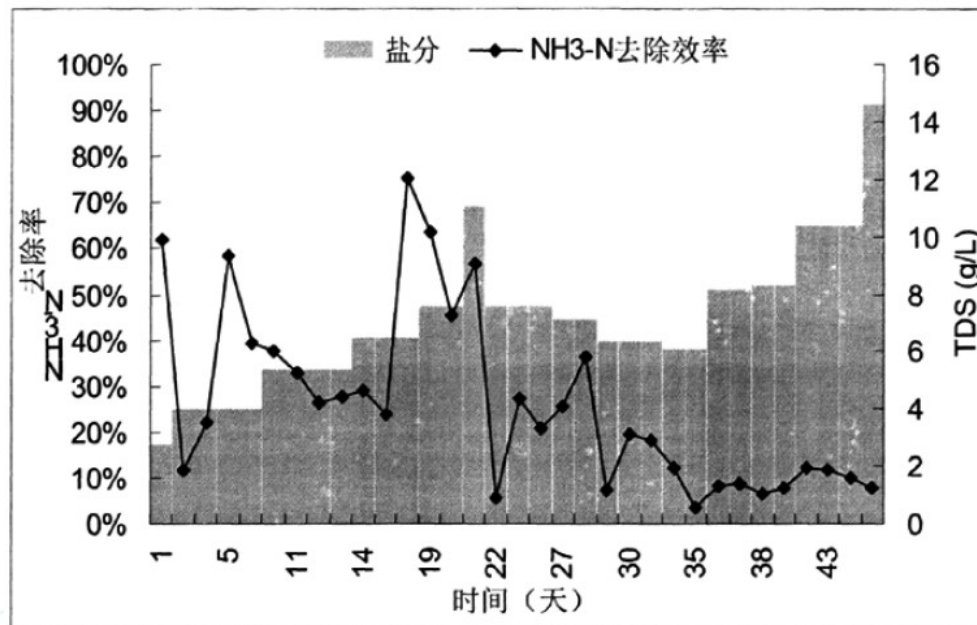
盐度对生化系统的影响

较高浓度的盐会延长培菌时间降低污染物去除效率



TDS与COD去除率关系

进水盐度较低时（TDS<8g/L）系统微生物适应新的环境能力较强，COD去除率保持较高水平；随盐度升高，COD去除率逐步降低。

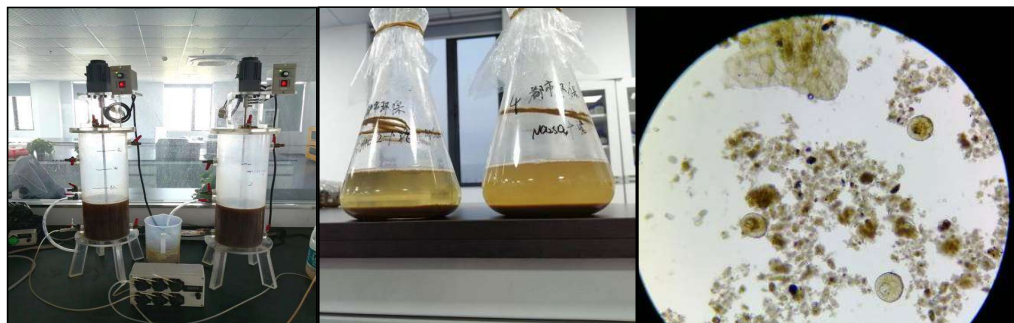
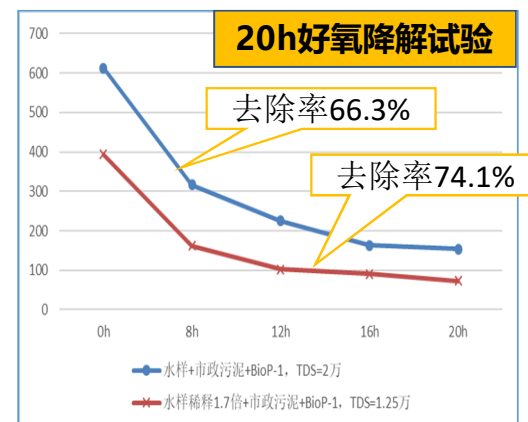
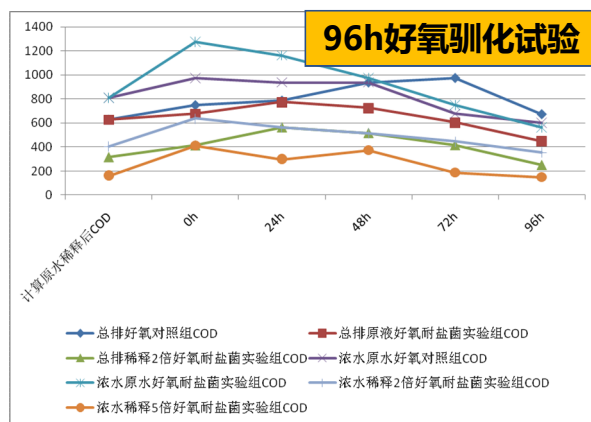
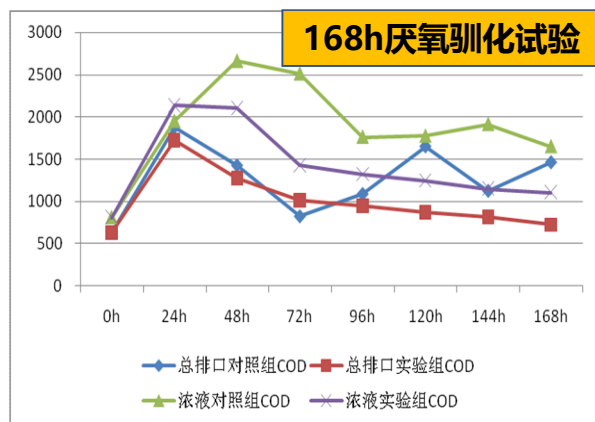


TDS与氨氮去除率关系

进水盐分较低时（TDS<8g/L）硝化菌可以生存，硝化率可以达到75%，但随盐度上升硝化率总体呈现下降趋势。

盐度对耐盐菌的影响

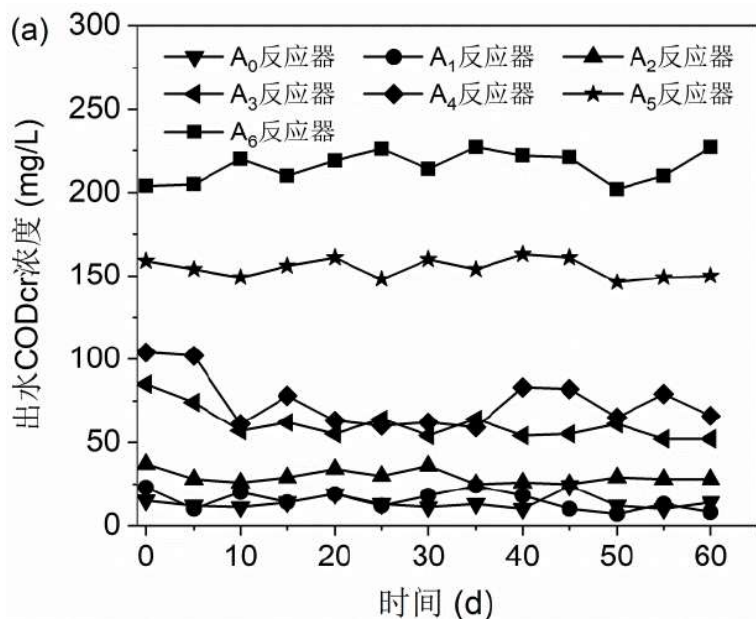
较高浓度的盐度对耐盐菌处理效率同样会降低



厌氧驯化实验组先升后降（水解释放），对照组反复波动；好氧驯化整体波动，对照组最终略高初始值，实验组略低初始值（稀释倍数越大，降低越多）；好氧降解效率稳定，斜率拐点在12h，含盐1.25万的去除率74.1%。

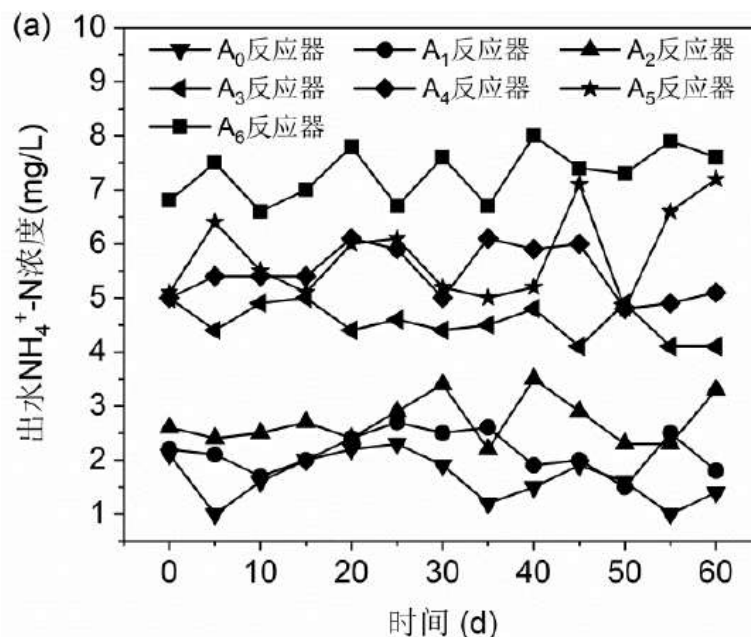
硫化物对生化系统的影响

进水硫化物含量越高，都将降低COD去除率及氨氮硝化效率



进水硫化物含量与COD去除关系

在进水COD含量为320mg/L时，随进水中硫化物含量0mg/L、5mg/L、10mg/L、20mg/L、40mg/L、80mg/L、100mg/L变化条件下COD去除率逐步降低。



进水硫化物含量与氨氮去除关系

在进水氨氮含量为30mg/L时，随进水中硫化物含量0mg/L、5mg/L、10mg/L、20mg/L、40mg/L、80mg/L、100mg/L变化条件下氨氮去除率逐步降低。

研究发现，水中6.2mg/L的硫化物会使NOB菌群的活性降低约50%，而40mg/L的硫化物使AOB菌群活性受到40%抑制影响，当硫化物浓度达到200mg/L时污水生物处理系统就会被彻底破坏，各类污染物质均不能得到有效去除。

污染物成分复杂、种类繁多

COD、氨氮、硫化物、氰化物、硫氰化物、盐、电导率含量较高

综合毒性强

焦化 废水

生产原料更换，操作管理水平不同，造成水质波动

工况调整周期长

焦化废水治理工程技术规范

Technical specifications for coking wastewater treatment

表 A7 几种典型蒸氨废水水质和水量表参照表

序号	项 目	CODcr (mg/L)	挥发酚 (mg/L)	总氰 (mg/L)	硫氰酸根 (mg/L)	氨氮 (mg/L)	石油类 (mg/L)	废水量 [m³/(t 焦)]	备 注
1	脱酚脱固定氨	1750~2700	90~200	5~40	300~700	60~300	30~200	0.25~0.35	蒸氨耗蒸汽量为： 120kg~170kg/(m³ 废水)
2	不脱酚脱固定氨	2500~6500	250~1250	5~40	300~700	60~300	30~200	0.250.35	
3	不脱酚脱挥发氨	2500~6500	250~1250	5~40	300~700	600~1000	30~200	0.25~0.35	
说明	废水水质与原废水组成有关；废水量指标中未包括化学产品精制部分的废水，若有化学产品精制废水送蒸氨，应根据送来其水量及水质对相关的指标进行调整；蒸氨后废水中氨氮与蒸氨操作条件有关，控制在 80~200mg/L 之间为好								

焦化废水处理厂		厂一	厂二	厂三	厂四	厂五	厂六
焦化废水处理站处理量 (m ³ /h)		120	110	150	250	140	120
蒸氨废水处理量 (m ³ /h)		50	50	65	130	60	42-45
蒸氨废水进水指标	COD (mg/L)	4600	4500	4850	3000	7000	6009
	氨氮 (mg/L)	70	200	21	192	100	164
	硫氰化物 (mg/L)	400	400	400	350	450	720
	电导率 (μs/cm)	11450	12000	8000	7500	9000	12269
	油 (mg/L)	20	50	0.34	27	20	136
焦炉煤气脱硫工艺		HPF脱硫工艺 (氨法)	HPF脱硫工艺 (氨法)	真空碳酸钾法 (钾法)	HPF脱硫工艺 (氨法)	HPF脱硫工艺 (氨法)	真空碳酸钾法 (钾法)
脱硫废液是否排入蒸氨废水处理系统		否	否	否	否	否	是
脱硫废液去处		废盐制酸	配煤升级改造为废盐制酸	配煤	配煤	废盐制酸	排入蒸氨废水处理系统
焦化工艺段是否加破乳剂		是	是	是	是	是	否
备注:		脱硫废液列入《国家危险废物名录》，废物类别：HW11精（蒸）馏残渣，废物代码：252-013-11，危险特性：T（毒性）					

水质指标	COD (mg/L)	氨氮 (mg/L)	总氮 (mg/L)	氰化物 (mg/L)	硫化物 (mg/L)	硫氰化物 (mg/L)	电导率 (us/cm)
脱硫废液平均水质	13500	1540	2510	650	2560	12210	146333

14项污染
因子

2012 年 10 月 1 日颁布实施新的《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2012)

表 2 新建企业水污染物排放浓度限值及单位产品基准排水量

单位: mg/L (pH 值除外)

序号	污染物项目	限值		污染物排放监控位置
		直接排放	间接排放	
1	pH 值	6~9	6~9	独立焦化企业废水总排放口或钢铁联合企业焦化分厂废水排放口
2	悬浮物	50	70	
3	化学需氧量 (COD _{Cr})	80	150	
4	氨氮	10	25	
5	五日生化需氧量 (BOD ₅)	20	30	
6	总氮	20	50	
7	总磷	1.0	3.0	
8	石油类	2.5	2.5	
9	挥发酚	0.30	0.30	
10	硫化物	0.50	0.50	
11	苯	0.10	0.10	
12	氰化物	0.20	0.20	
13	多环芳烃 (PAHs)	0.05	0.05	车间或生产设施废水排放口
14	苯并 (a) 芘	0.03μg/L	0.03μg/L	
单位产品基准排水量 (m ³ /t 焦)		0.40		排水量计量位置与污染物排放监控位置相同

- 对焦化废水处理利用的指标做了规定：用于洗煤、熄焦和高炉冲渣等，水质 pH、SS、COD_{Cr}、氨氮、挥发酚及氰化物应满足表 1 中相应的间接排放限值要求。

表 1 现有企业水污染物排放浓度限值及单位产品基准排水量

单位：mg/L (pH 值除外)

序号	污染物项目	限值		污染物排放监控位置
		直接排放	间接排放	
1	pH 值	6~9	6~9	独立焦化企业废水总排放口或钢铁联合企业焦化分厂废水排放口
2	悬浮物	70	70	
3	化学需氧量 (COD _{Cr})	100	150	
4	氨氮	15	25	
5	五日生化需氧量 (BOD ₅)	25	30	
6	总氮	30	50	
7	总磷	1.5	3.0	
8	石油类	5.0	5.0	
9	挥发酚	0.50	0.50	
10	硫化物	1.0	1.0	
11	苯	0.10	0.10	
12	氰化物	0.20	0.20	
13	多环芳烃 (PAHs)	0.05	0.05	车间或生产设施废水排放口
14	苯并 (a) 芘	0.03μg/L	0.03μg/L	
单位产品基准排水量 (m ³ /t 焦)		1.0		排水量计量位置与污染物排放监控位置相同

- **规定了特别排放限值：**在国土开发密度较高、环境承载能力开始减弱，或水环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重水环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区，执行表3规定的水污染物**特别排放限值**。

表3 水污染物特别排放限值

单位：mg/L（pH 值除外）

序号	污染物项目	限值		污染物排放监控位置
		直接排放	间接排放	
1	pH 值	6~9	6~9	独立焦化企业废水总排放口或钢铁联合企业焦化分厂废水排放口
2	悬浮物（SS）	25	50	
3	化学需氧量（COD _{Cr} ）	40	80	
4	氨氮	5.0	10	
5	五日生化需氧量（BOD ₅ ）	10	20	
6	总氮	10	25	
7	总磷	0.5	1.0	
8	石油类	1.0	1.0	
9	挥发酚	0.10	0.10	
10	硫化物	0.20	0.20	
11	苯	0.10	0.10	
12	氰化物	0.20	0.20	
13	多环芳烃（PAHs）	0.05	0.05	车间或生产设施废水排放口
14	苯并（a）芘	0.03μg/L	0.03μg/L	
单位产品基准排水量（m ³ /t 焦）		0.30		排水量计量位置与污染物排放监控位置相同

2019年8月生态环境部修改
《炼焦化学工业污染物排放标准
GB16171-2012》增加萘排放控制
要求。

为贯彻落实《中华人民共和国水污染防治法》，加强对炼焦化学工业企业水污染物排放管理，我部决定修改《炼焦化学工业污染物排放标准》（GB 16171-2012）。修改内容如下：

一、调整表 1、表 2、表 3 中多环芳烃、苯并（a）芘的排放控制要求，增加萘排放控制要求：

序号	污染物项目	限值		污染物排放控制位置
		直接排放	间接排放	
13	多环芳烃（PAHs）	0.05mg/L（0.04mg/L） ¹⁾		酚氰废水处理站废水排放口
14	苯并（a）芘	0.03μg/L（0.02μg/L） ¹⁾		
15	萘	6ug/L（5ug/L） ¹⁾		

二、表 1、表 2、表 3 中增加表注“注 1）：酚氰废水单独处理，执行括号外排放限值；酚氰废水与生活污水等其他废水混合处理，执行括号内排放限值。”

国外：

1960年

熄焦和部分外排

1980年

生化法、活性炭吸附法、离子交换法、强化剂氧化法、萃取法

脱氮研究，提出前置反硝化A/O生物脱氮工艺

杜邦：粉末活性炭强化全活性污泥反硝化/硝化工艺法

日本：湿式催化氧化法

国内：

1960年

物化+生化
主要生物脱酚

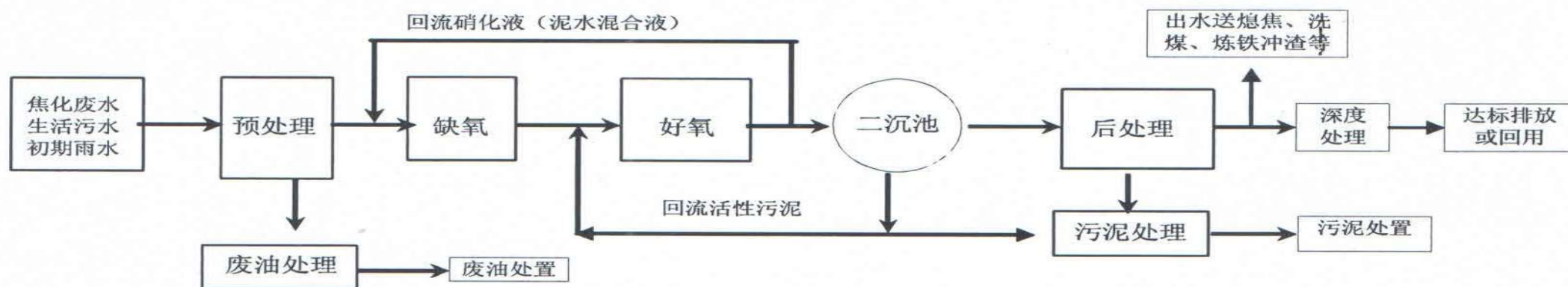
1985年

酚氰废水处理阶段
宝钢引进“普通生化+活性炭过滤”技术

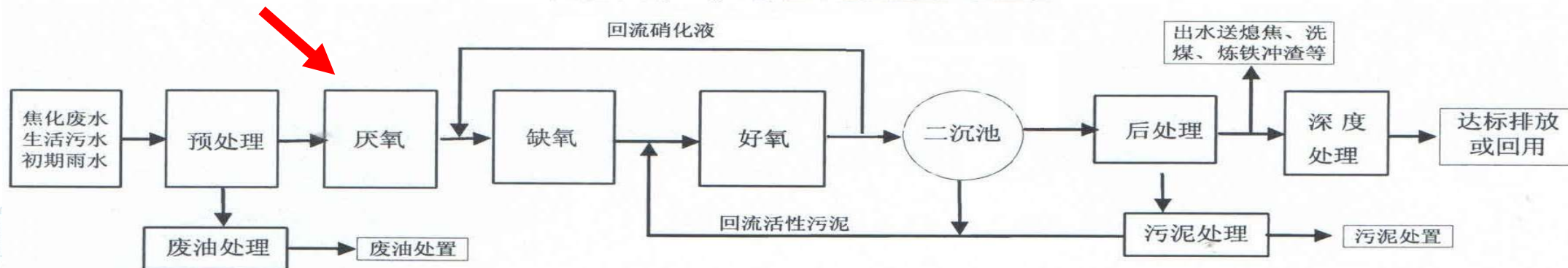
1995年

采用预处理（蒸氨、脱酚、除油）+生化处理（A/O、A/A/O）+深度处理（混凝、活性炭吸附、高级氧化、膜分离）工艺

□ 典型处理工艺流程



“缺氧/好氧(A/O)” 活性污泥法脱氮工艺流程



“厌氧/缺氧/好氧(A/A/O)生物脱氮工艺流程

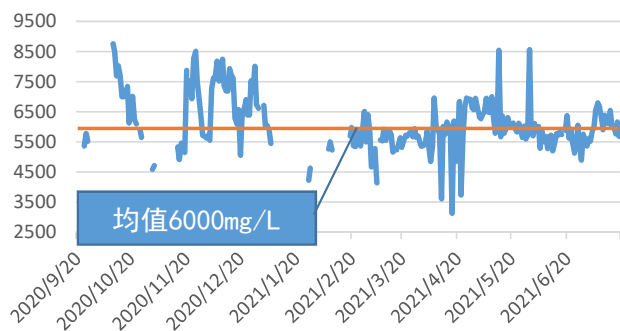


MCC 中冶南方都市环保

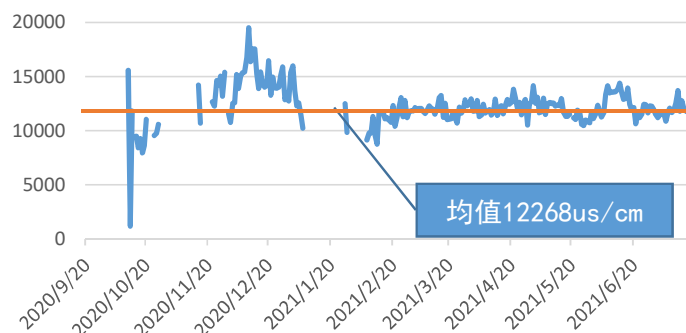
02 项目案例

废水进水水质

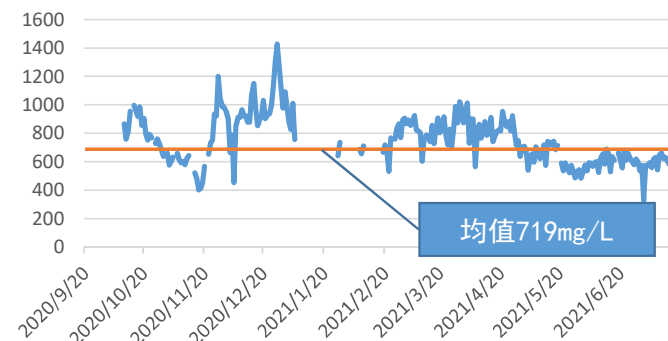
COD (mg/L)



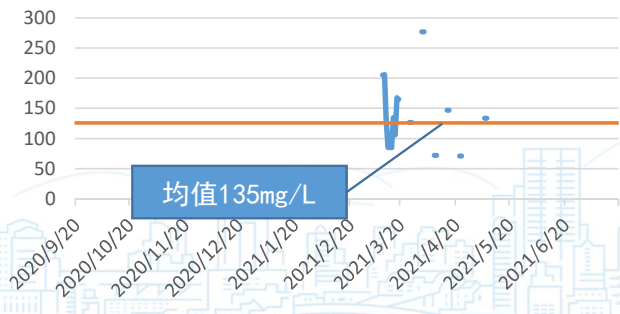
电导率(us/cm²)



硫氰化物 (mg/L)

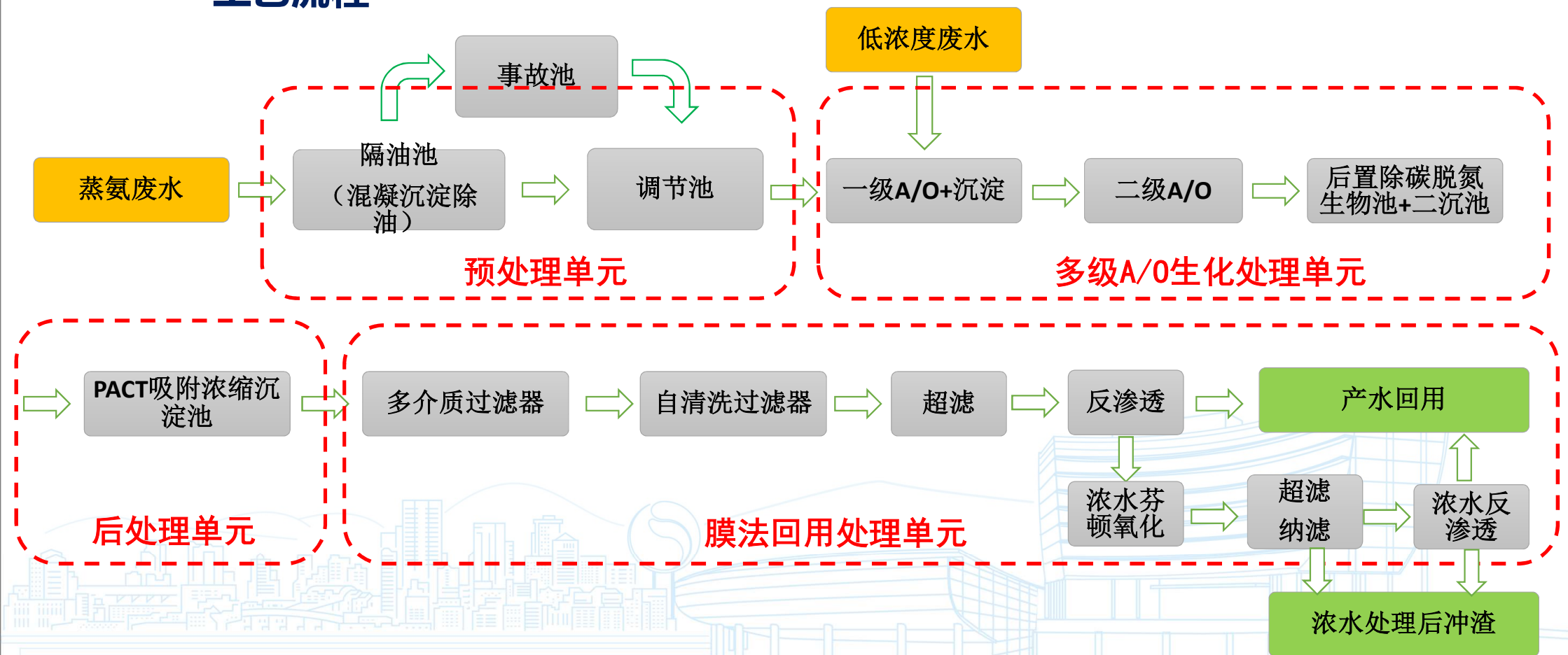


石油类 (mg/L)



监测指标	最大值	最小值	平均值	前95%阈值	后5%阈值
COD (mg/L)	8760	3133	6009.74	7664.50	4893.20
氨氮 (mg/L)	1453.5	21.1	163.89	352.88	55.68
总氮 (mg/L)	957.3	21.6	366.98	463.58	275.34
电导率 (us/cm)	19500	1190	12268.73	15182.50	9780.00
石油类 (mg/L)	277	71	135.73	266.35	71.22
氰化物 (mg/L)	293.7	1.49	46.17	101.25	15.95
硫化物 (mg/L)	618.8	22.4	250.58	353.63	167.15
硫氰化物 (mg/L)	1426.3	327.4	719.69	991.56	529.84
挥发酚 (mg/L)	685.2	218.2	440.20	565.55	300.32

工艺流程



进水污染物限值

碳源要求

硝化液回流

停留时间

溶解氧 (DO)

水温 / pH 等

缺氧池 控制参数

污泥浓度、SVI等

污泥负荷

水温

溶解氧 (DO)

HRT与SRT

pH/碱度等

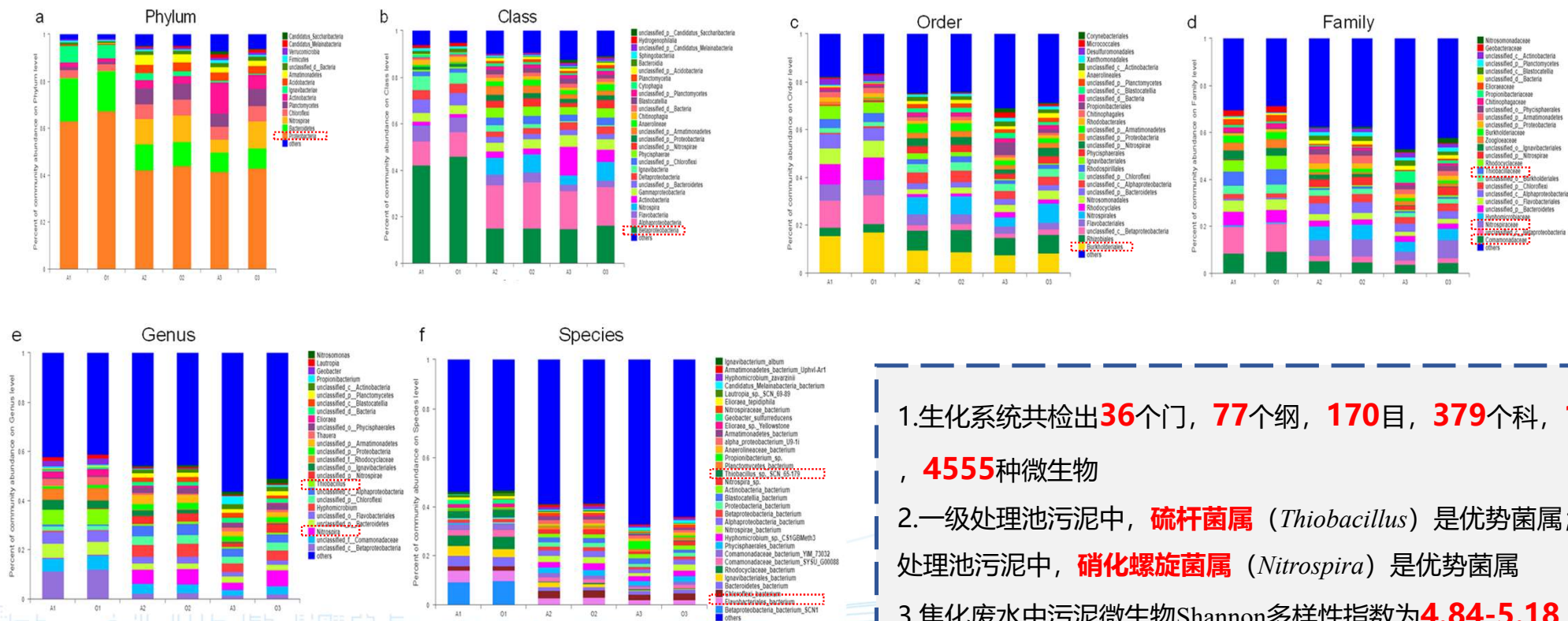
好氧池 主要工艺参数

02 项目案例



MCC 中冶南方都市环保

焦化污泥微生物群落及功能酶分析



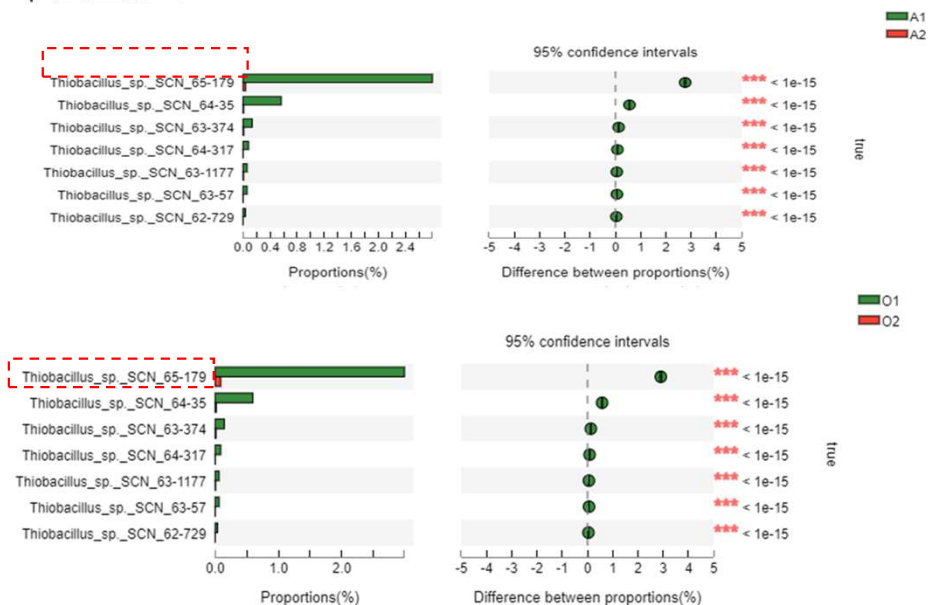
焦化废水处理系统污泥微生物群落结构

a-f分别为门纲目科属种, A1, O1, A2, O2, A3, O3分别为一级缺氧、一级好氧、二级缺氧、二级好氧、三级缺氧和三级好氧池

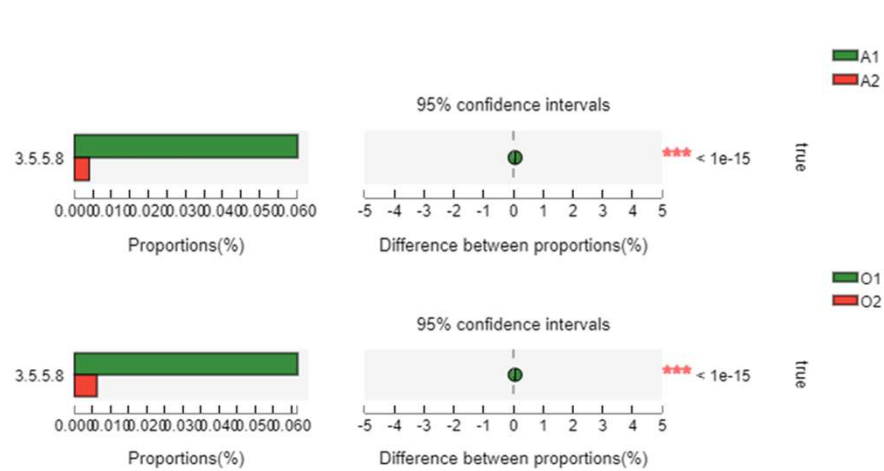
- 1.生化系统共检出**36**个门, **77**个纲, **170**目, **379**个科, **1318**个属, **4555**种微生物
- 2.一级处理池污泥中, **硫杆菌属** (*Thiobacillus*) 是优势菌属; 二、三级处理池污泥中, **硝化螺旋菌属** (*Nitrospira*) 是优势菌属
- 3.焦化废水中污泥微生物Shannon多样性指数为**4.84-5.18**

专业 / 专注 / 致恒 / 致远

中冶南方都市环保工程技术股份有限公司
WISDRI CITY ENVIRONMENT PROTECTION ENGINEERING CO., LTD



污泥中SCN⁻降解菌含量及差异



污泥中SCN⁻水解酶含量及差异

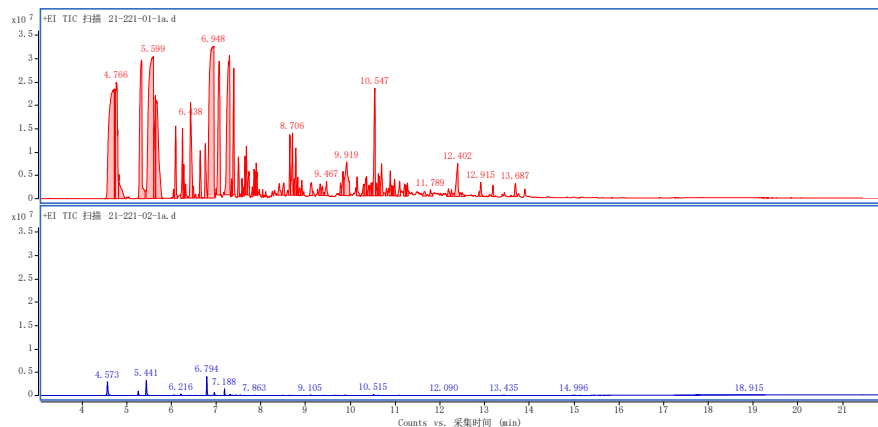
SCN⁻及相关中间代谢产物含量

水质	进水	一级沉淀池	二级沉淀池
pH	8.9	7.6	7.4
SCN ⁻ (mg/L)	330	28.4	ND
NH ₃ -N (mg/L)	62.7	106	1.95
NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	ND	ND	ND
NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	ND	ND	75.3
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	334	1.09×10 ³	1.20×10 ³
S ²⁻ (mg/L)	ND	ND	ND
挥发酚 (mg/L)	509	0.289	0.293
急性毒性 (mg/L HgCl ₂ 毒性当量)	0.17	0.06	0.01

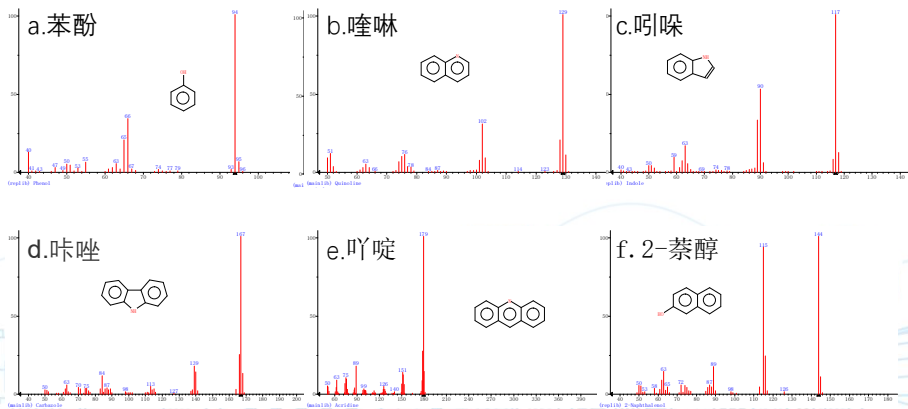
1. SCN⁻在一级处理系统中被去除, 经过一级系统后, 挥发酚急性毒性均显著下降
2. 硫杆菌(*Thiobacillus sp.* SCN_65-179)是系统中降解硫氰酸盐的主要菌种
3. 硫氰酸盐水解酶 (*thiocyanate hydrolase, EC3.5.5.8*) 是硫氰酸盐最主要的降解酶



进出水特征污染物分析



蒸氨废水（上）与出水（下）色谱图

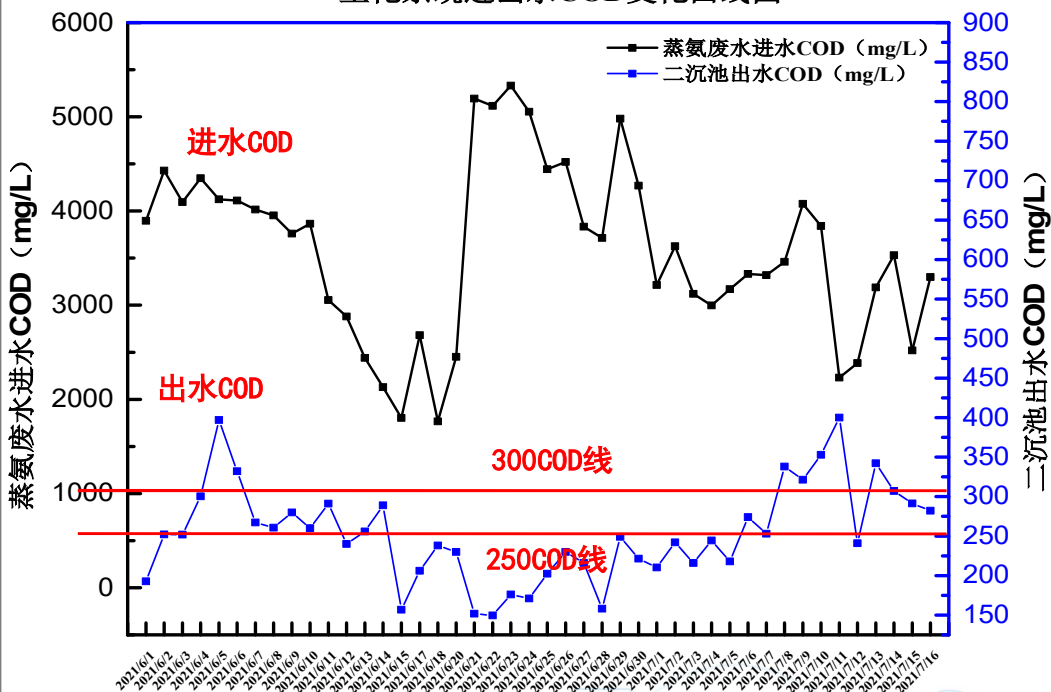


焦化废水中难降解有机污染物质谱图

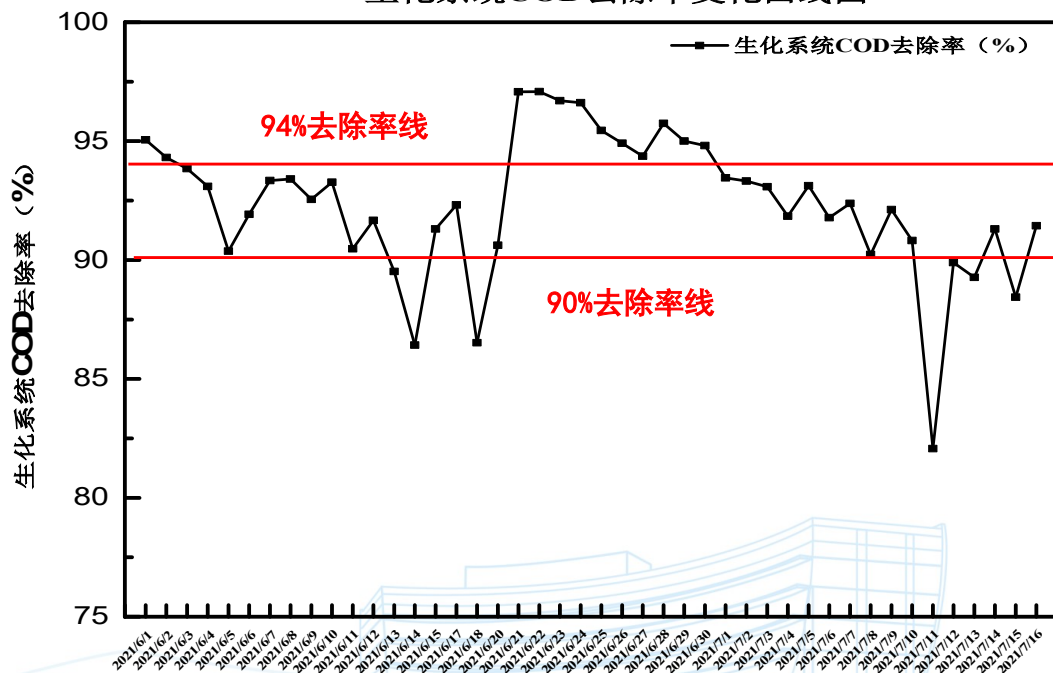
污染物名称	化学式	进水检出率 (%) (n=8)	出水检出率 (%) (n=8)	平均去除率 (%)
吡啶	C_5H_7N	100.0	100.0	99.4
2-甲基-1H-吡啶	C_8H_9N	75.0	0.0	100.0
4-甲基-1H-吡啶	C_8H_9N	75.0	0.0	100.0
N-甲基-1H-吡啶-3-乙胺	$C_{11}H_{14}N_2$	87.5	0.0	100.0
1-萘醇	$C_{10}H_8O$	37.5	12.5	99.6
2-甲基萘醇	$C_{11}H_{10}O$	62.5	0.0	100.0
2-二苯并呋喃醇	$C_{12}H_8O_2$	87.5	12.5	99.3
2-萘胺	$C_{10}H_9N$	100.0	0.0	100.0
2-萘醇	$C_{10}H_8O$	100.0	0.0	100.0
3-吡啶醇	$C_{13}H_9NO$	87.5	12.5	99.3
4H-苯并[def]吡啶	$C_{14}H_9N$	62.5	0.0	100.0
5-(4H)-吡啶酮	$C_{15}H_9NO$	62.5	0.0	100.0
苯胺	$C_6H_5NH_2$	37.5	0.0	100.0
3-甲基苯胺	C_7H_9N	37.5	0.0	100.0
苯并[h]喹啉	$C_{13}H_9N$	62.5	0.0	100.0
2,3-二氢苯并呋喃	C_8H_8O	87.5	12.5	99.8
2-甲基苯并呋喃	C_9H_8O	100.0	0.0	100.0
苯甲腈	C_7H_5N	87.5	0.0	100.0
吡啶	$C_{12}H_9N$	87.5	0.0	100.0
对氨基甲苯	C_7H_9N	50.0	0.0	100.0
苯酚	C_6H_6O	100.0	100.0	98.8
2-甲基苯酚	C_7H_8O	100.0	87.5	99.6
3-甲基苯酚	C_7H_8O	100.0	100.0	99.3
2,4-二甲基苯酚	$C_8H_{10}O$	37.5	12.5	98.3
2,5-二甲基苯酚	$C_8H_{10}O$	100.0	12.5	100.0
3,4-二甲基苯酚	$C_8H_{10}O$	100.0	0.0	100.0
3,5-二甲基苯酚	$C_8H_{10}O$	100.0	50.0	99.8
喹啉	C_9H_7N	100.0	100.0	99.2
2-甲基喹啉	$C_{10}H_9N$	100.0	50.0	99.7
4-甲基喹啉	$C_{10}H_9N$	62.5	12.5	99.0
8-甲基喹啉	$C_{10}H_9N$	100.0	12.5	99.7

生化系统进出水COD分析

生化系统进出水COD变化曲线图



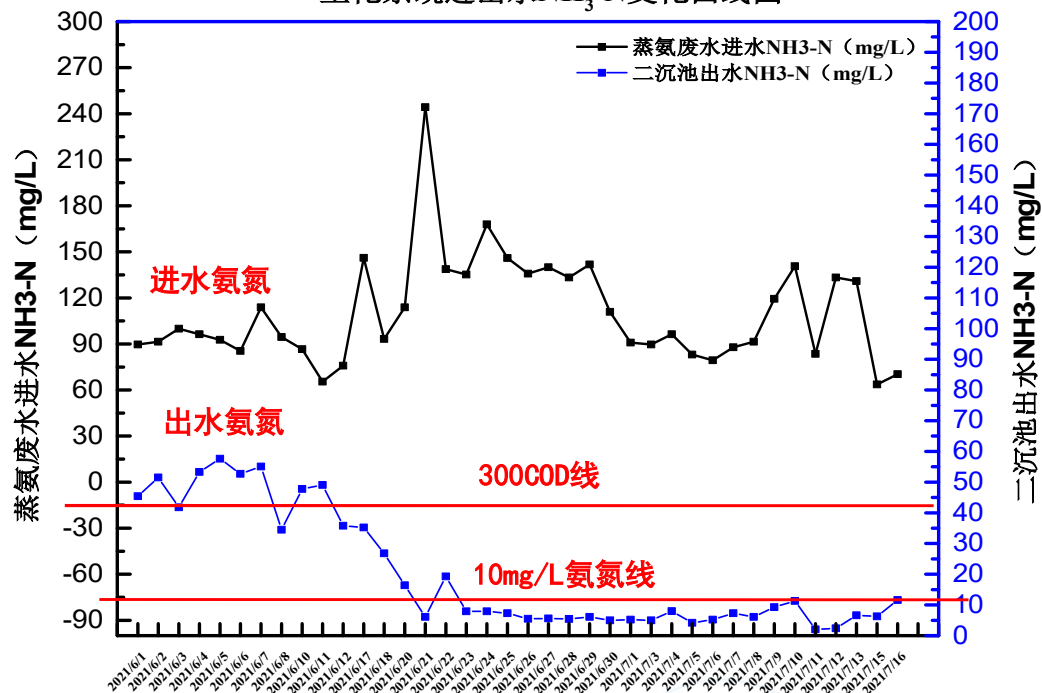
生化系统COD去除率变化曲线图



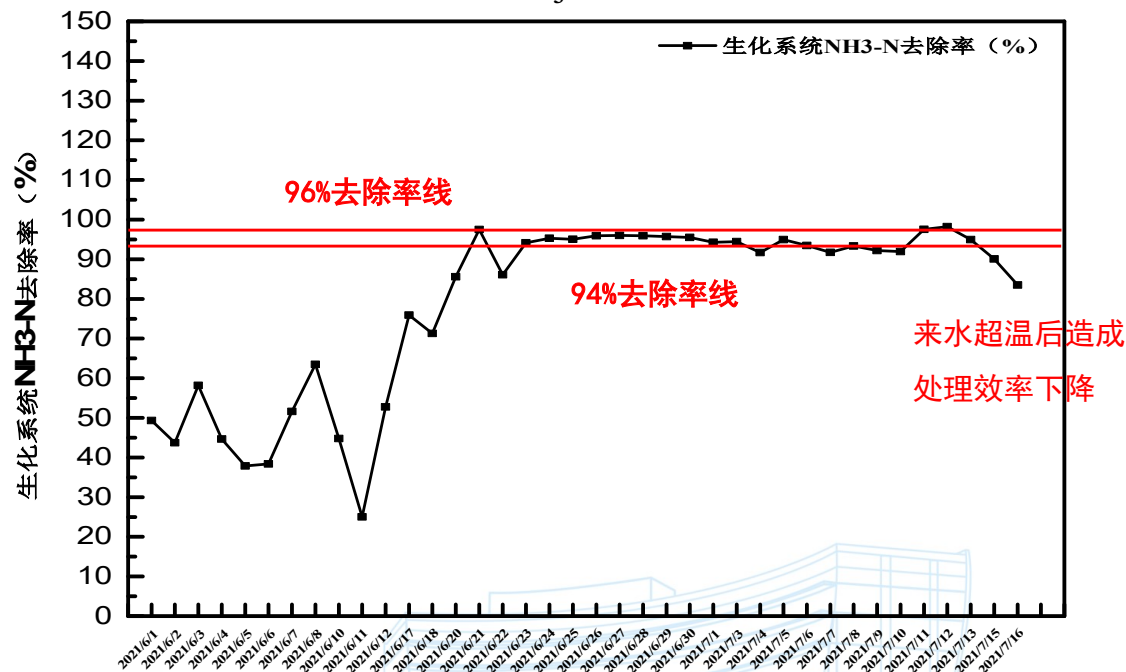
- 1、二沉池出水95%频次的COD低于300mg/L，80%频次COD低于250mg/L；
- 2、二沉池出水COD有95%去除率超过90%，有约30%的时间去除率超过《炼焦化学工业污染防治可行技术指南》HJ2306-2018中高值94%，最高达到97%去除率。
- 3、出水随进水水质波动影响，调节池设计要考虑充足的时间，白班、夜班波动较大。调节池运行都需保证水质平稳，以调节水质为主。

生化系统进出水氨氮分析

生化系统进出水NH₃-N变化曲线图



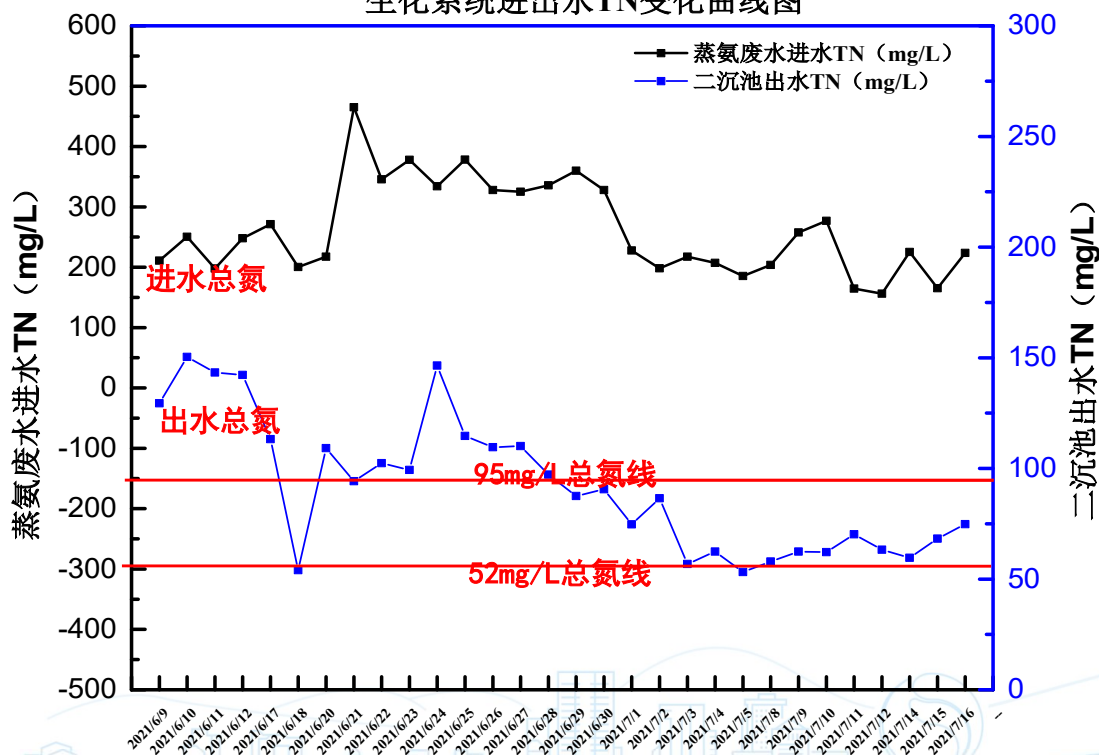
生化系统NH₃-N去除率变化曲线图



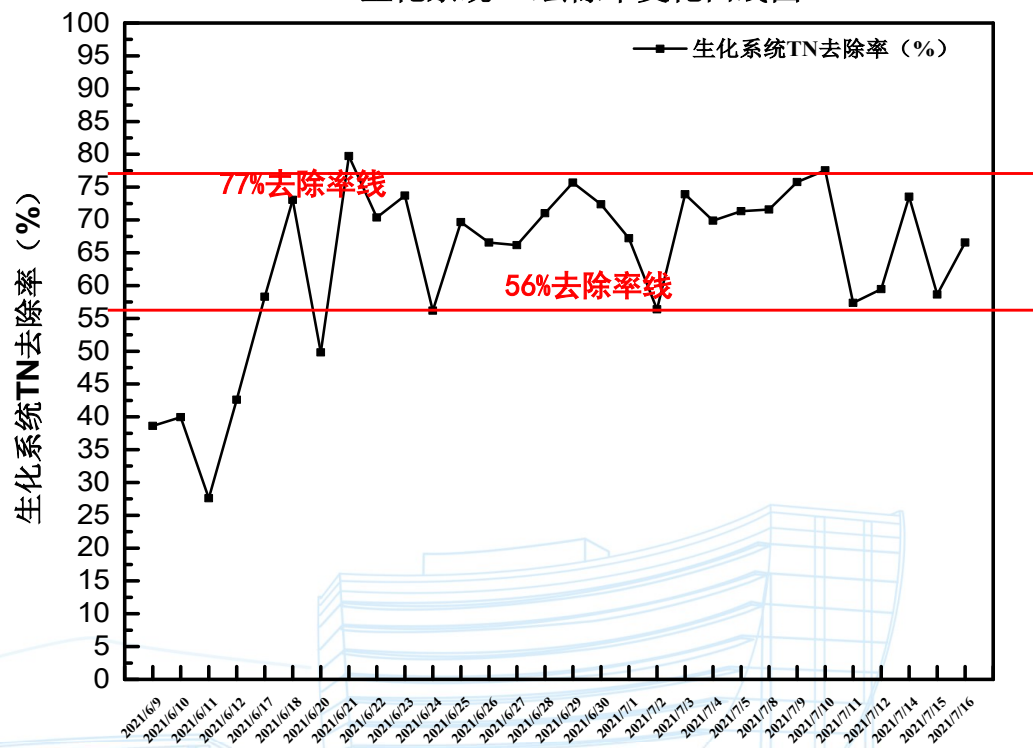
1、二沉池出水基本可以保证的氨氮低于10mg/L，氨氮去除率94~96%，去除率超过《炼焦化学工业污染防治可行技术指南》HJ2306-2018中高值95%。

生化系统进出水总氮分析

生化系统进出水TN变化曲线图

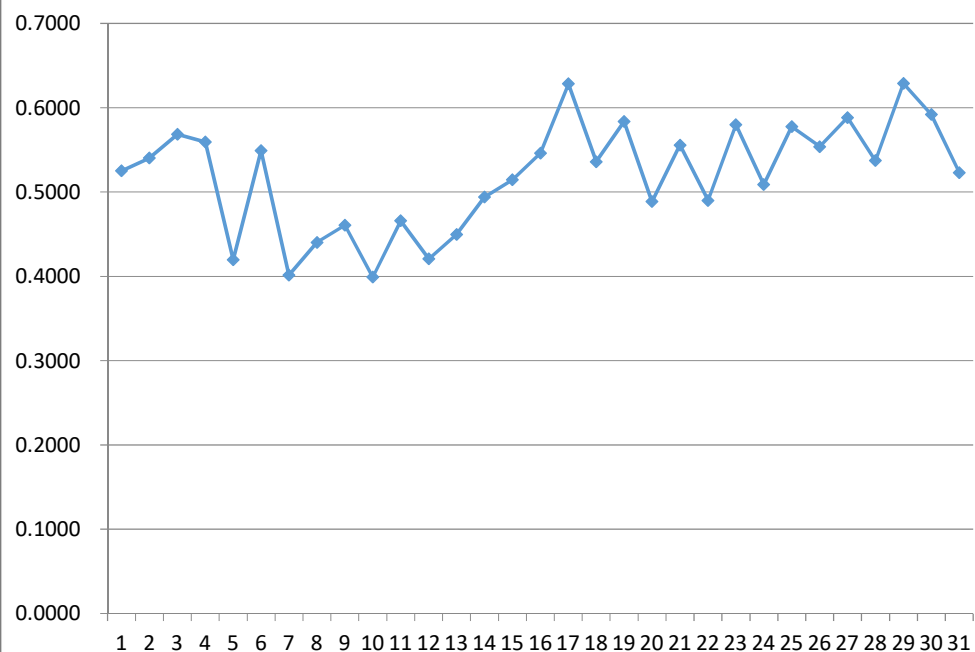


生化系统TN去除率变化曲线图

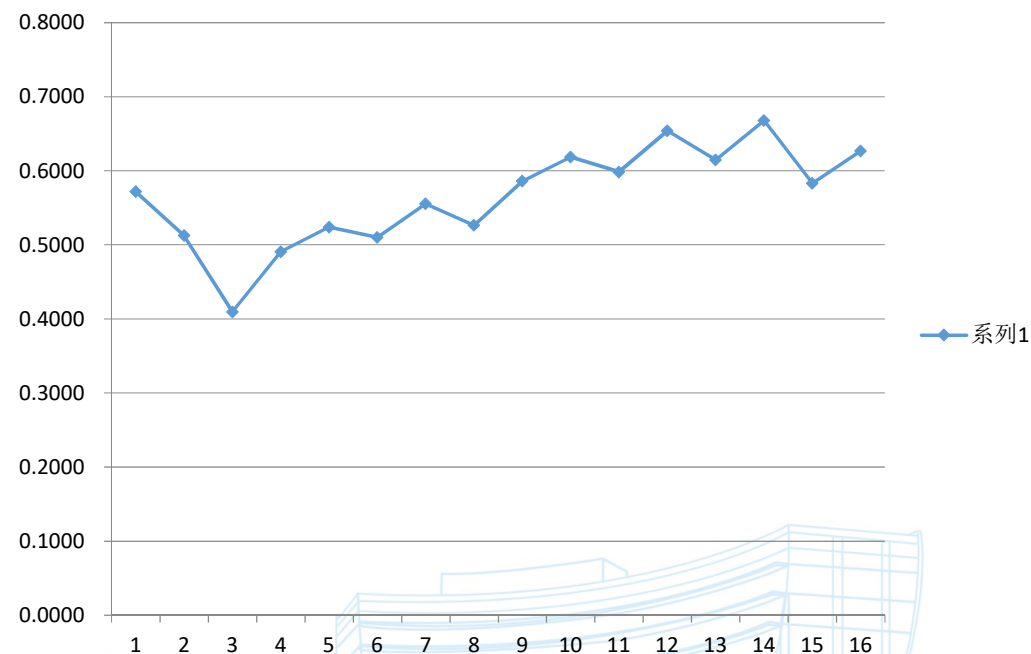


- 1、二沉池出水基本可以保证的总氮50~100mg/L，总氮去除率56~77%，目前从节约碳源方面尚未足量投加碳源，目前碳源投加量2吨/天，C:N比为2:1。
- 2、反渗透系统在总氮50mg/L时，反渗透产水总氮指标为10mg/L，在膜系统选择时务必注意膜对总氮的去除率。

系统产水回收率分析



系统6月回收率统计



系统7月回收率统计

1、膜系统用于污水处理时清洗频率高，最好效果**2周**就要进行一次酸、碱洗，清洗周期长达**24h**，情况恶劣时**每2天清洗1次**，在膜系统设计时，要考虑清洗频次高的影响带来的膜数量变化及相应成本增加。

实际及实验单元去除率

处理单元	COD _{Cr} (%)	氨氮 (%)	总氮 (%)	硫化 物 (%)	挥发 酚 (%)	油 (%)	浊度 (%)	脱盐率 (%)	脱氮 率 (%)	备注
气浮	/	/	/	20	0	50	/	/		
生化(一级A/O)	94	95	70	/	99.8	95	/	/		
生化(二级A/O)	94	95	95	/	99.8	95	/	/		
PACT池	40~60	/	0	0	/	/	/	/		吸附时间1.5h, 活性炭 投加量500~800mg/L。
多介质过滤器	/	/	/	/	/	/	10~20	/		
反渗透	90	/	85	/	/	/	/	95%		
PACT出水臭氧催化氧化	40~55	/	/	/	/	/	/	/		停留时间大于1h, 取值 50%
一级反渗透浓水臭氧催 化氧化	4	0	0	/	/	/	/	/		基本无效
一级反渗透浓水活性炭	22~52	/	/	/	/	/	/	/		活性炭投加量 800~2000mg/L
一级反渗透浓水芬顿	22~42	0	0	/	/	/	/	/		去除率20%时, 运行经 济尚可
一级反渗透浓水芬顿活 性碳联用	52~69	/	/	/	/	/	/	/		一般取50%

3.1 进水水质超标特征污染物毒性敏感性及运行措施

污染特征污染物	进水要求极值 (mg/L)	生化毒性敏感性 (mg/L)	驯化后生化可承受值 (mg/L)	采用措施
COD (mg/L)	5000	/	/	调节池稀释
氨氮 (mg/L)	300	50	75	事故池稀释、增大硝化液回流、提高污泥浓度、延长污泥龄、硝化专用菌
总氮 (mg/L)	无规定	/	/	增大硝化液回流、提高污泥浓度、延长污泥龄
电导率 (us/cm)	无规定	7000	10000	事故池稀释、耐盐菌
石油类 (mg/L)	50	50	100	事故池稀释
氰化物 (mg/L)	15	2	5	暂未控制
硫化物 (mg/L)	30	15	200	增大硫酸亚铁投加量
硫氰化物 (mg/L)	无规定	35	200	事故池稀释、增大硝化液回流、提高污泥浓度、延长污泥龄
挥发酚 (mg/L)	800	/	/	暂未控制

1、进水控制极限数据来源于《炼焦化学工业污染防治可行技术指南》HJ2306-2018。

2、生化毒性敏感性数据来源于《环境手册》。

3、驯化后生化可承受值来源于运行实践（多次系统大波动统计）。

4、涉及到措施中包括回流措施的，按照每一项的回流的最大数据选择回流设备，同时必须变频调控。

3.2 预处理单元



气浮装置



焦化废水运行气浮装置

- 1、 $K_3[Fe(CN)_6] + Fe^{2+} = 2K + KFe[Fe(CN)_6]$ (蓝色沉淀)，过量硫氰根则形成络合物而溶解。
- 2、 $KSCN + FeSO_4 = K_2SO_4 + Fe(SCN)_3$ 硫氰化铁，红色络合物，并非沉淀。
- 3、蒸氨废水来水中的油一般为乳化态，加硫酸析出。
- 4、 $FeSO_4 + XS \rightarrow FeS + XS O_4$ ，在焦化废水实验验证过程中发现硫化物的去除率不足20%，而且可造成pH值降低到6以下，需要投碱才能进入生化。



除硫化物实验



除硫氰化物实验



破乳实验

- 1、只有蒸氨、脱硫、硫氨、粗苯四个化产单元的焦化废水设置气浮装置可以提高生化系统的稳定性。
- 2、气浮去除对象：油、硫化物、硫氰化物。渣量考虑油、硫化物、硫氰化物共同产生的渣，但药剂量要考虑气浮出水pH不低于7。
- 3、投加药剂：破乳剂、硫酸亚铁。
- 4、气浮渣不得混入生化污泥，必须单独设置脱水设备。含油浮渣采用碟螺脱水。（按照危废管理目录：生化污泥不属于危废，但把其他泥混入生化泥，则需要鉴定）

3. 3生化处理单元



一级A/O



二级A/O



可提升曝气系统

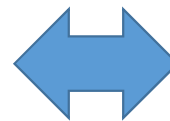


维修曝气系统

1、一级A/O原设计MLSS浓度3500mg/L（考察的6个焦化厂MLSS都约3000mg/L），按照目前的进水COD计算一级A/O的BOD负荷高值为 $(4200 \times 0.35 \times 65 \times 24 / 1000) / (3240 \times 3.5) = 0.202 \text{ kg/kgMLSS} \cdot \text{d}$ 。要达到具有硝化功能的F/M值 $0.15 \text{ kg/kgMLSS} \cdot \text{d}$ 的基本条件，一级A/O的MLSS需要提高到5000mg/L以上。

2、从调节池到二级A/O设置有多点进水系统，可缩短调试时间10天，但二级A/O泡沫量大，转为正常运行在低负荷条件下，泡沫量减少。

A/O+A/O工艺



O+A/O+A/O工艺

进水COD、氨氮、硫氰化物、硫化物高工艺选择上增加O段，《炼焦化学工业污染防治可行技术指南》HJ2306-2018中采用工艺，而目前实际运行已经把一级A/O作为O段功能应用。

进水COD、氨氮、硫氰化物、硫化物正常，选用A/O+A/O则有投资省的优势。

减少泡沫，提高抗冲击

缩短调试时间

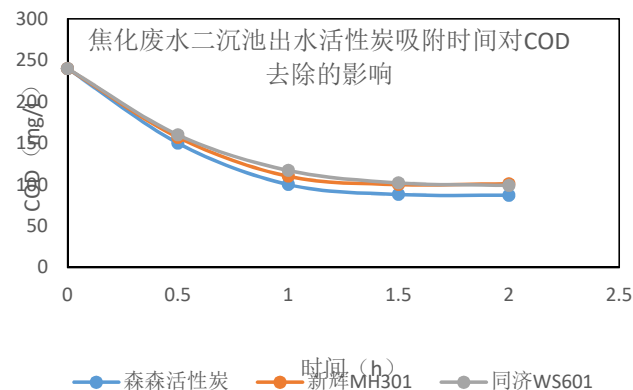
3.4 PACT处理单元



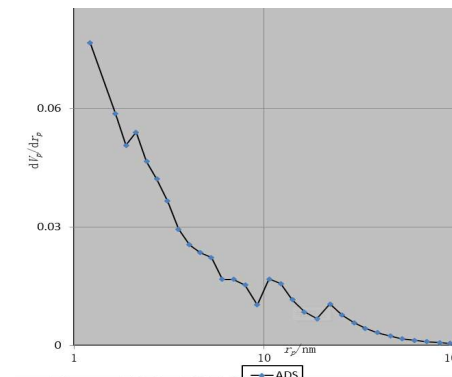
PACT



进入沉淀池状态



停留时间验证



活性炭孔径ADS分析

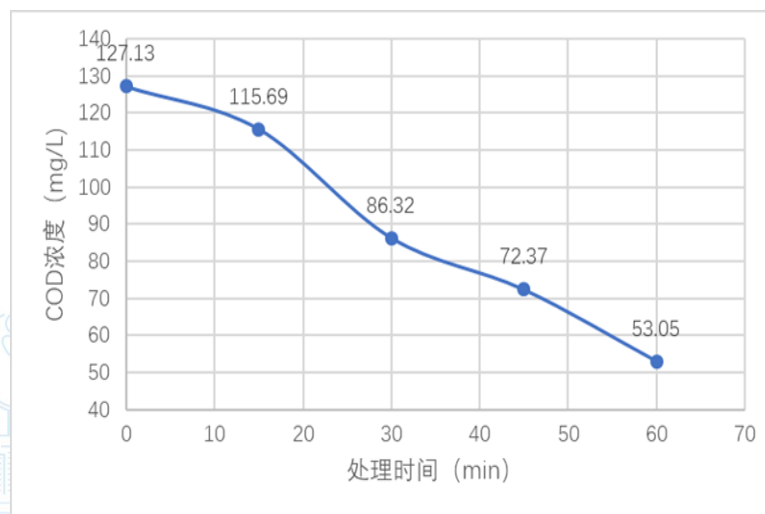
PAC
成
份
检
测
结
果

检测数据				
项目	单位	检出限	PAC	PACT产水
总磷	mg/L	0.01	29.3	0.09
总铁	mg/L	0.82μg/L	2960	0.45
钙	mg/L	0.007μg/L	28600	97.8
镁	mg/L	0.002μg/L	1740	11.6
硅	%	0.1	2.3	0.3
铝	mg/L	1.15μg/L	31300	/
二价铁	mg/L	0.03	/	0.08
N	%	0.1	/	ND
氨氮	mg/L	0.025	/	1.06
氟离子	mg/L	0.006	/	32.2
硝酸根离子	mg/L	0.016	/	247

- 1、活性炭吸附时间要达到**1.5h**，才能充分发挥其吸附性能。
- 2、活性炭投加量与去除COD的比值一般为**3:1**，同时二沉池出水高值配套活性炭投加系统。活性炭碘吸附值**700~900mg/g**，亚甲基蓝吸附值**120~180mg/g**。
- 3、回流进入生化系统的活性炭不得投加PAC。（造成严重的生化污泥絮凝沉淀）
- 4、沉淀池停留时间要达到**1.5h**，表面负荷低于**5m³/m²·h**，同时要考虑膜处理系统排水进入时的表面负荷。

3.5 臭氧处理单元（长流程）

组别	条件	臭氧浓度 (mg/L)	COD去除率%
1	二沉池+臭氧	61	33.94
2	RO浓水+臭氧	63	4.3
3	二沉池+臭氧	112	61.61
4	二沉池+臭氧	148	43.94
1	二沉池+臭氧	62	36.59
2	二沉池+玻璃珠+臭氧	67.8-70.5	35.64
3	二沉池+臭氧+ML催化剂	66.3-67.5	61.75
4	二沉池+臭氧+HH-00C2	57-58	62.50
5	二沉池+臭氧+HH-00C20	58	50.00
6	二沉池+臭氧+HH-00C49	60.8-63.8	48.28
7	二沉池+臭氧+HH-00C39	67.7	11.01
8	二沉池+臭氧+XHY- 三氧化二铝	63	28.41
9	二沉池+臭氧+XHY- 硅铝基	66.1-68	40.95
10	二沉池+臭氧+HL-001	66.9	-6.12
11	二沉池+臭氧+HL-A001	67-72.7	49.02
12	二沉池+臭氧+HZY	50.5-52.4	55.85
13	二沉池+臭氧+XG	48-47.5	55.47
14	二沉池+臭氧+TL	54	39.69
15	二沉池+臭氧+SR	54.2-52.4	17.20
16	二沉池+臭氧+LAT-红色	50.2-51.4	46.53
17	二沉池+臭氧+LAT-黑色	53.1-53.8	43.56



- 1、臭氧+催化剂在臭氧浓度为60-70mg/L，投加时间为60 min条件下。可以保证COD去除率达到50%以上。臭氧对浓水处理COD去除率仅4.3%，几乎没有去除效果。
- 2、臭氧用于膜前段，微生物滋生较少，减少目前膜前次氯酸钠投加

3.6 多介质过滤单元



多介质过滤器



反洗出水



超滤保安过滤器



反渗透碱洗絮状物

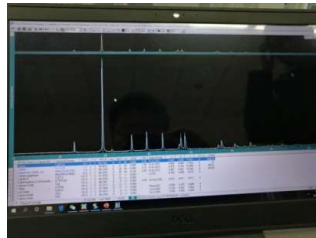
滤料	粒径 (mm)	不均匀系数 (kg)	厚度 (mm)	密度 (g/cm ³)
无烟煤	$d_{\text{max}}=1.8; d_{\text{min}}=0.8$	<2.0	800~1000	1.47~1.88
石英砂	$d_{\text{max}}=1.2; d_{\text{min}}=0.5$	<2.0	400~600	2.65

- 1、活性炭为200目粉末，部分粉末在滤层较深处。
- 2、在PACT池投加聚铝后，沉淀不能完全消除 AlCl_3 在后续单元继续水解。水解后的絮状物进入滤层深层也易于穿透滤层
- 3、用于焦化废水的多介质过滤器考虑更厚的滤料和更细的滤料粒径。
- 4、气洗强度 $12 \sim 13 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{S})$ ，气洗时间**15分钟**，水洗强度 $11 \sim 12 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{S})$ ，时间**10~15分钟**。

3.7 膜系统单元



超滤产水端面污堵情况



污堵物分析情况



保安过滤器解剖

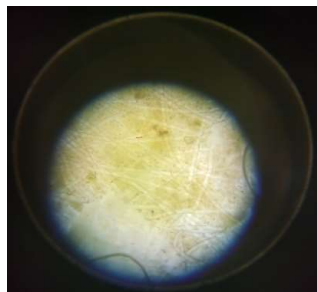


保安过滤器清洗对比

名称	配置情况	设备设计产水率	化学清洗时间 对产水率的影响	实际设备 产水率	备注
超滤系统	2用0备	90%	10%	81%	无备用系统产水率: 68% 有备用系统产水率: 76%
	2用1备	90%	无	90%	
反渗透系统	2用0备	80%	10%	72%	
	2用1备	80%	无	80%	



堵塞物盐酸溶解情况



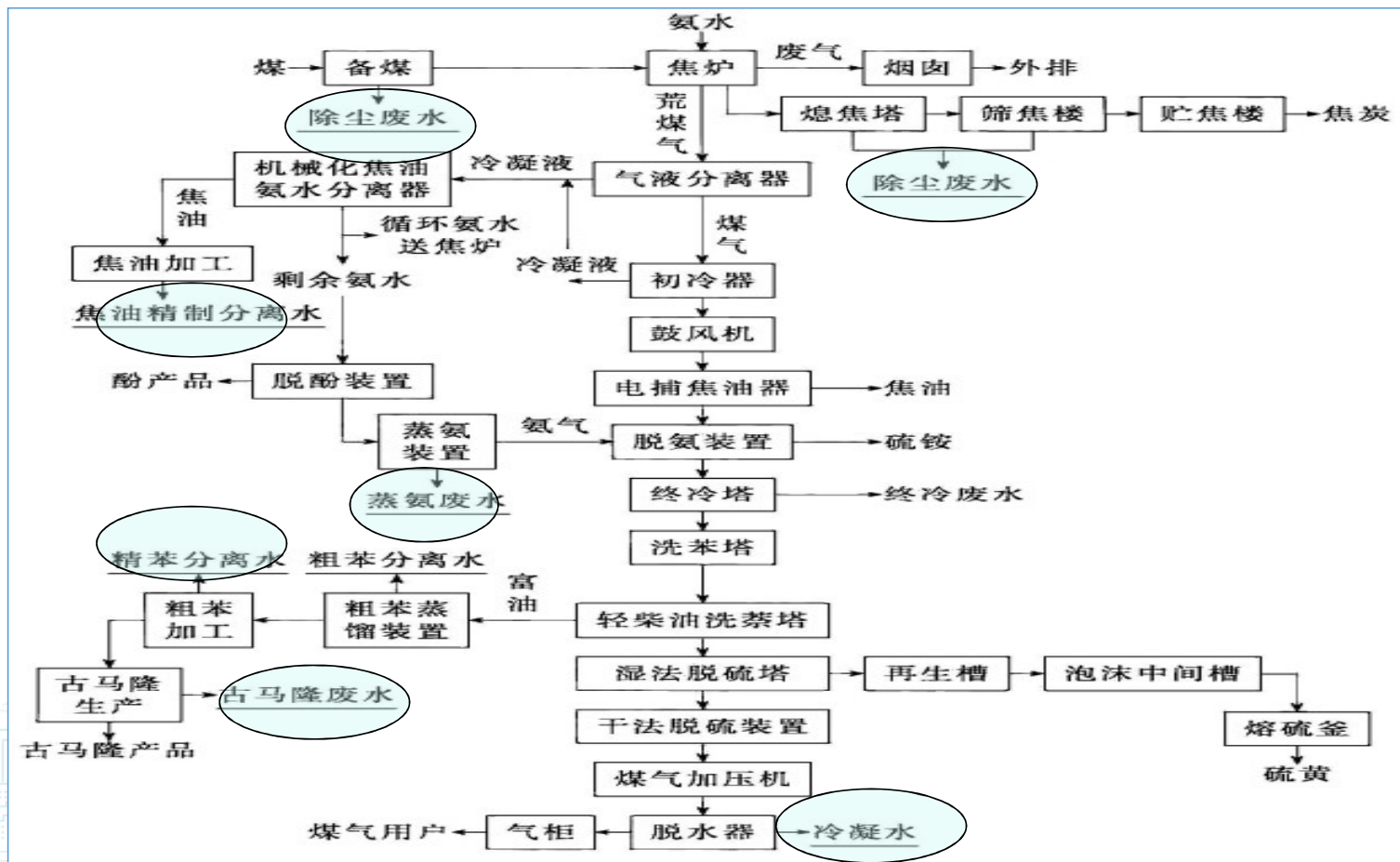
盐酸清洗前



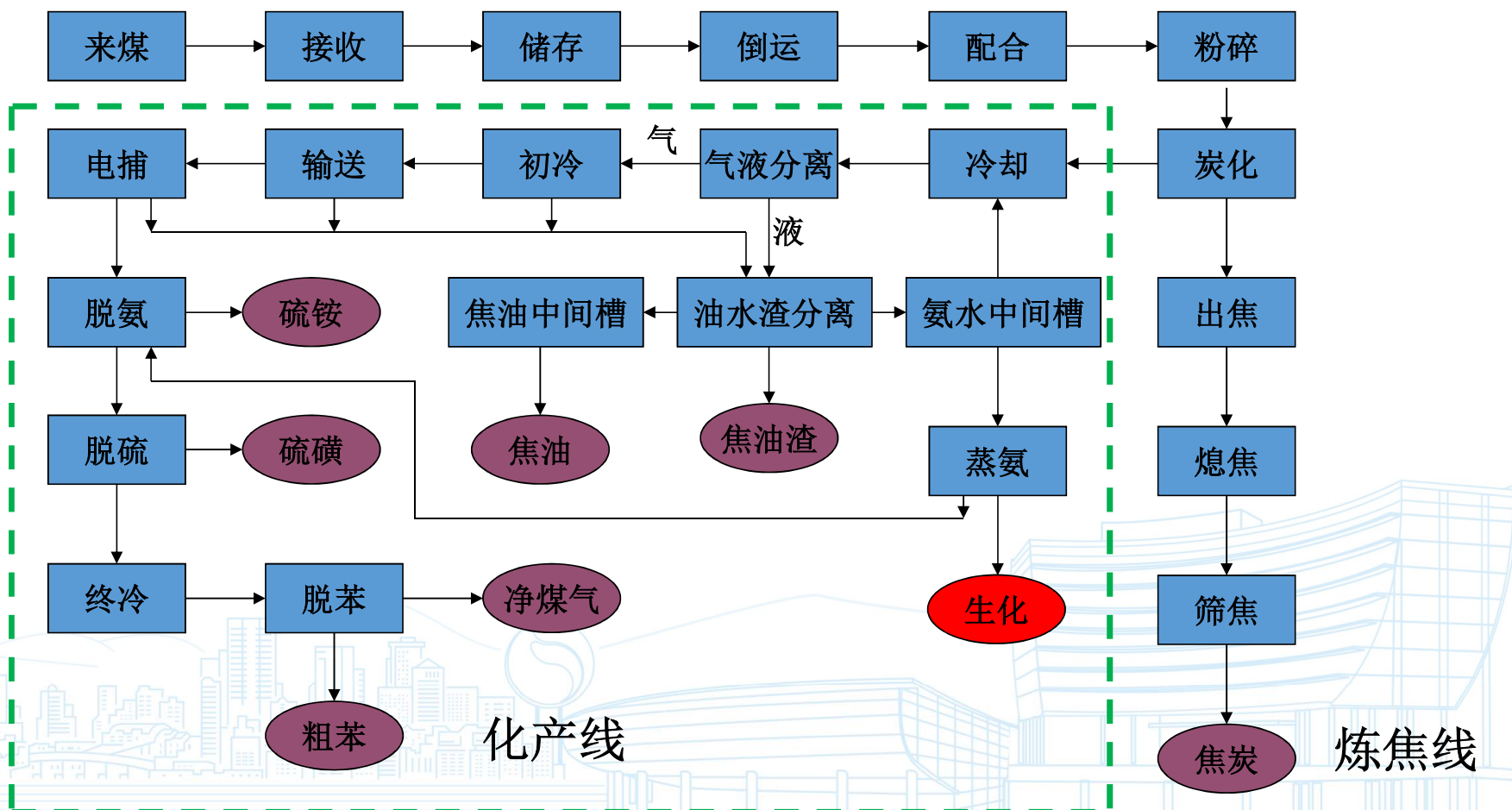
盐酸清洗后

- 1、系统有碳酸钙、磷酸钙、三氧化二铝、微生物、氢氧化铝胶体多种堵塞情况，三氧化二铝、氢氧化铝胶体堵塞采用盐酸清洗，pH高于2效果不显著，清洗时长大于24h，在pH低于1时，放置一天后，堵塞物大部分溶解。
- 2、反渗透系统清洗周期一般不大于4~8周，每次清洗时长为长；PAC质量不稳时，反渗透系统清洗周期变短；
- 3、系统研究焦化废水膜系统阻垢剂、杀菌剂与PAC的兼容性 & 膜系统胶体污堵防止措施。

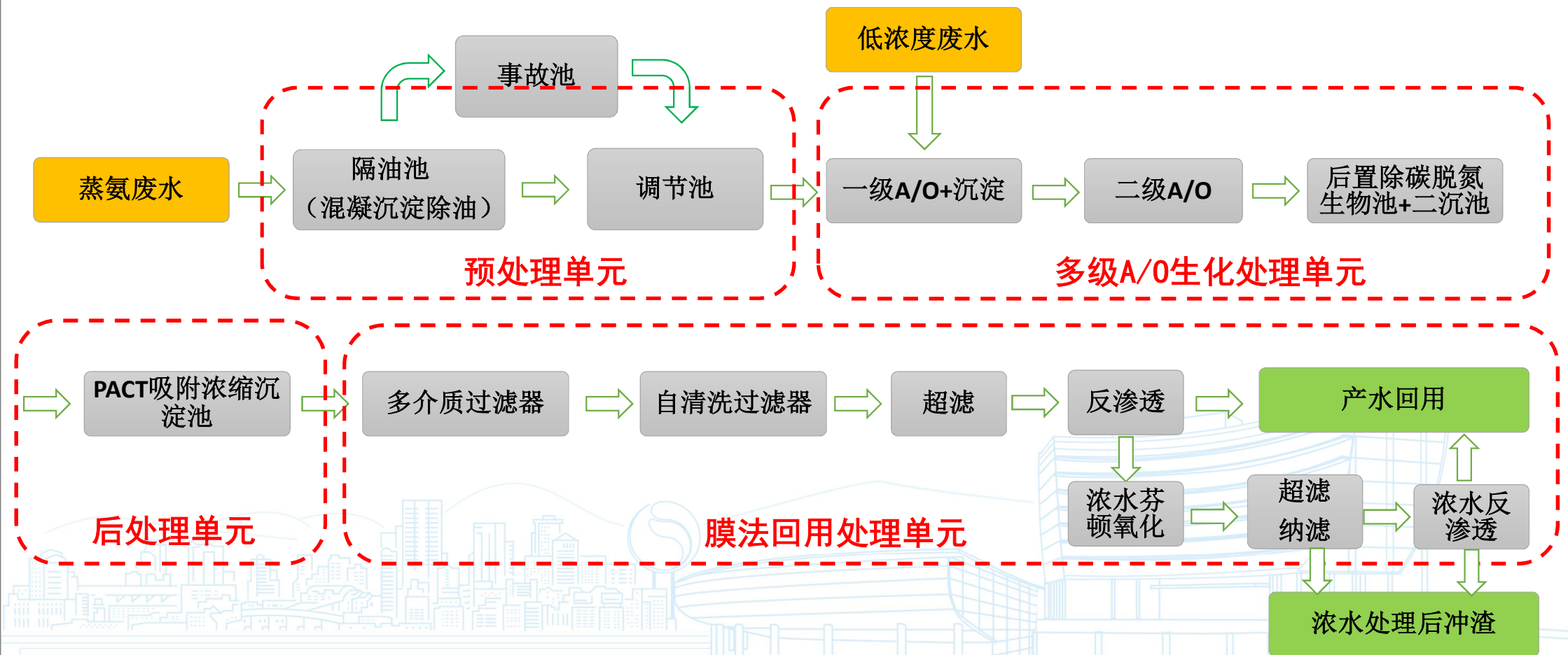
4.1 系统总体统筹



4.2 系统上下游统筹



4.3 系统内统筹





MCC 中冶南方都市环保

欢迎批评指正



专业 / 专注 / 致恒 / 致远

中冶南方都市环保工程技术股份有限公司
WISDRI CITY ENVIRONMENT PROTECTION ENGINEERING CO., LTD