

煤化工废水处理技术的研究进展

张佳蕾

陕西金泰化学神木电石有限公司, 陕西 神木 719319

DOI: 10.61369/SSSD.2025090021

摘 要 : 煤化工作为我国能源化工的支柱产业, 在生产过程中产生的高污染废水因成分复杂、毒性强、可生化性差及高盐度等特性, 成为制约行业绿色发展的关键问题。本文对煤化工废水的来源与特性进行阐述, 并从预处理、生化处理、深度处理、浓盐水处理与零排放四方面, 系统梳理其处理技术的研究进展。研究指出, 未来需聚焦高效耦合工艺开发、绿色催化材料创新及全产业链资源化, 以破解成本高、稳定性差、杂盐处置难等瓶颈, 推动煤化工废水处理向“治理 + 资源化”模式转型。

关 键 词 : 煤化工废水; 废水处理; 生化处理; 研究进展

Research Progress on Coal Chemical Wastewater Treatment Technologies

Zhang Jialei

Shaanxi Jintai Chemical Shenmu Calcium Carbide Co., Ltd., Shenmu, Shaanxi 719319

Abstract : As a pillar industry of China's energy and chemical industry, coal chemical industry generates highly polluted wastewater during production. Due to its characteristics such as complex composition, strong toxicity, poor biodegradability, and high salinity, this wastewater has become a key issue restricting the green development of the industry. This paper elaborates on the sources and characteristics of coal chemical wastewater, and systematically reviews the research progress of its treatment technologies from four aspects: pretreatment, biochemical treatment, advanced treatment, and concentrated brine treatment and zero discharge. The study points out that in the future, it is necessary to focus on the development of efficient coupling processes, innovation of green catalytic materials, and resource utilization of the entire industry chain to solve bottlenecks such as high costs, poor stability, and difficulty in disposing of miscellaneous salts, and promote the transformation of coal chemical wastewater treatment to a "treatment + resource utilization" model.

Keywords : coal chemical wastewater; wastewater treatment; biochemical treatment; research progress

一、煤化工废水的来源与特性

煤化工废水主要由气化废水（气化灰水、焦化剩余氨水等）、洗水废水、生活污水等组成, 煤化工废水主要是煤炭气化、液化、干馏、产品加工所产生的废水^[1]。“四高”（高毒、高浓度、高色度、高含盐度）的污染特征是该类污水的主要特点: 一是有机质浓度高, 包含酚类、多环芳烃、含氮杂环化合物等, CODcr 常超过 5000 ~ 30000mg/L 甚至超过 50000mg/L, 导致常规的生化方法难以直接处理这一恶劣环境条件; 二是具有强的毒性和抑制性, 包括酚类（1000 ~ 5000mg/L）、氰化物（50 ~ 200mg/L）、氨氮（500 ~ 2000mg/L）等多种物质, 其通过破坏微生物细胞膜、阻止细胞呼吸链的传电子过程或减低酶的活性以影响生物系统运行效能, 如当酚类大于 500mg/L 时, 好氧菌呼吸速率降低 40% 以上^[2]; 三是可生化性差, 通常 B/C 低于 0.3, 这是由于很多多环芳烃和含氮杂环化合物具有稳定的环结构, 需要经过高级氧化工艺将其解环断裂才能使其具有更高的生化潜力; 四是大量钠离子及无机盐, 总量为 10000 ~ 30000mg/L, 主要由 NaCl

和 Na₂SO₄ 组成, 高渗透压使得微生物活性丧失, 当盐类浓度超过 15000mg/L 时, 厌氧菌产甲烷活性可降低 60% 左右并易发生结垢及腐蚀现象, 高含盐度的水蒸发后易析出成分又可重新沉淀至水中。如此循环, 盐分会逐渐浓缩。鉴于晶浆处理因能耗较高导致难以做到零排放, 所以从技术上应通过“预处理去除毒素→生化脱毒→深度清洁→利用含盐资源”组合技术解决, 即各处理工艺技术应根据具体的污染源进行协调搭配^[3]。

二、煤化工废水处理技术研究进展

（一）预处理技术：毒性削减与可生化性提升

预处理是处理的首道屏障, 主要处理去除油、悬浮物（SS）、部分有机物及有毒有害物质, 改善废水生化性能, 实现后续的生化处理。

采用物理手段（隔油法和气浮法）有效地去除油、水分离物和悬浮颗粒已被广泛地使用: 重力作用的平流式或斜板式隔油池的分离效果高于 80%, 可有效去除大于 50 μm 的浮油; DAF（溶

气气浮)技术可通过压力高达0.3~0.5MPa产生的10~100 μ m微气泡吸附、黏附油滴和悬浮颗粒,从而使油滴和悬浮物聚集成浮渣,可去除高达90%,也是目前使用最普遍的一种技术;虽然电浮选技术去除率更高,但因为能耗太大而限制了其使用^[4]。

酚氨回收工艺一箭双雕,对生产焦炭过程中含1000~5000mg/L浓度的酚类废水利用溶剂萃取法(如用N-503煤油溶液)利用酚类化合物在有机相中的高分配系数(D值超过100)提高酚类回收率,回收率超过95%,可使萃取液残留中的酚降到小于300mg/L;对含500~2000mg/L氨氮的水质利用蒸汽抽提法,以80~100℃热风炉和100~200:1气液比,使游离态氨转化为NH₃,用水酸化生成硫酸铵纯度高于98%,实现了酚醛树脂材料及化肥的再生利用^[5]。

高级氧化预处理技术可以有效地降解难以生物降解的有机物。例如,Fenton氧化技术借助Fe₂⁺和H₂O₂形成氧化还原电位为2.8V的·OH氧化喹啉等大分子使其转化为丙酮酸,将B/C由0.2提升到0.4;Fe₃O₄/活性炭类非均相催化剂能够将适用PH范围扩大到4~9,同时降低了Fe₂⁺的释放量(70%),解决了传统工艺中铁泥含量高、PH适用范围窄的难题。另外,臭氧氧化法(O₃添加量为0.5~1.0kg/kgCOD)可以使双键加成或间接形成·OH,脱氮率超过95%,臭氧-活性炭联合工艺(BAC)也能将COD的去除率提高到40%^[6]。最后,电化学氧化法(BDD电极,电流为20~50mA/cm²)可以通过电极直接氧化和电生成H₂O₂间接氧化实现脱酚破氨90%以上的处理效果。

其他的预处理技术还包括微电解法(采用铁碳填料,反应时间在60~120min),该技术利用原电池作用产生Fe₂⁺及·H使有机物断链,从而达到褪色的目的,该工艺脱色率达80%;混凝沉淀法(采用PAC200~500mg/L+PAM1~5mg/L)能够去除70%以上的悬浮物,减轻后生化处理负荷。

(二) 生化处理技术: 有机污染物大规模降解

废水(cod为2000~5000mg/l,酚质量浓度<300mg/l,氨氮质量浓度<500mg/l)经预处理后进入生化系统,微生物通过代谢过程使有机物矿化、氮素转变^[7]。

高效厌氧生物处理技术可用于有效地降解和回收大量高浓度有机物质,如用升流式厌氧污泥床(UASB)系统在低到中等有机负荷下,可去除高达70%~80%的COD,产生含有约60%~70%甲烷的沼气(产气量可达0.3~0.5m³/kgCOD),且加入Ni离子或Co离子,能使它们耐受高达800mg/L的苯酚。而厌氧折流板反应器(ABR)通过在多个单独隔开的单元中,在阶梯性厌氧环境中使它们具有很好地抵御COD变化的能力以及稳定的工艺控制。

高效的好氧生物处理系统精确去除碳和氮元素:采用膜生物反应器(MBR)结合超滤膜分级过滤(孔径0.1~0.4 μ m)可以在污泥浓度达到8~12g/L时使泥龄(约30~60d)和水流留存时间(约8~12h)分开,使得COD和氨氮去除效率高于90%和95%,并且出水中悬浮固体小于10mg/L;采用移动床生物膜反应器(MBBR)可以通过其高达500~800m²/m³的体积使得微生物附着在聚乙烯基上形成的生物层厚度为10~20g/L,并且承受

突然增高的氨氮负荷(由200mg/L升高至500mg/L)的能力很强,因此出水的稳定性很高;通过特殊的细菌加注方法也可以进一步提高难降解有机物的清除,如鞘氨醇单胞菌就可将吡啶的去除率从原来的60%升高至85%^[8]。

新型脱氮技术着眼的是节能降耗:通过将溶解氧浓度控制在0.5~1.0mg/L且控制反应温度在30~35℃下,能显著抑制NOB活性,使80%的氨氮转化为NO₂⁻,不仅能节省25%的曝气量,且能减少40%的碳源需求量;而厌氧氨氧化(ANAMMOX)则是利用厌氧氨氧化菌把NH₄⁺及NO₂⁻氧化分解成N₂气体(NH₄⁺+NO₂⁻→N₂↑+2H₂O),其脱氮效率可达1.5kgN/m³·d,比传统方法可节省60%以上能量需求和无须使用碳源^[9]。但厌氧氨氧化菌具有11天的倍增时间且在COD大于100mg/L时其活性会受到抑制,故仅适用于高氨氮、低碳(C/N<1)的污水。

(三) 深度处理技术: 残留污染物精准去除

针对出水生化(COD100~300mg/L、色度50~100倍),需进一步深度处理达标排放(COD≤50mg/L或回用电导率≤1000 μ S/cm)。

采用高级氧化法去除难降解有机质:臭氧-钛酸盐/Al催化剂催化氧化反应OH自由基的生成量提高30%并实现了腐殖质的矿化达75%的矿化率;采用类芬顿法(Fe₃O₄@C磁性催化剂)可在中性和非极性情况下实现了磁分离过程,并保障铁泥的回收率达95%以上以避免铁泥带来的污染^[10];采用光催化氧化法(TiO₂纳米管阵列)其光电荷的分离能力提高约40%,进而实现了多环芳族化合物80%以上的矿化率^[11]。

转向更为廉价有效的吸附手段:用较便宜且碘值较高(800~1000mg/g)的活性炭进行去除酚和颜色效率较高可高达90%;这种方式回收使用的价格很高(大约800/吨)也可能由于受到无机盐的干扰造成吸附效率下降;FeCl₃改性后的硅藻土(比表面积提高至200m²/g)可以有效去除氨氮达到15mg/g并且成本仅为活性炭成本的一半^[12];用石墨烯气凝胶为吸附剂,其吸附量可以超过其本身质量的100倍,在至少50次使用周期下保持相对稳定;另外,MOFs(ZIF-8)用于吸附硝基苯时吸附速率比活性炭快3倍,且其吸附容量高达200mg/g。

采用膜分离过程实现精确捕集并再利用:采用超滤(UF)能去除>90%胶体物质与大分子,使纳滤/反渗透系统维持稳定;采用纳滤(NF)对二价盐如硫酸钠具有选择性吸附并除去>85%的腐殖酸,使其排放水质COD<50mg/L,并降低蒸发负荷;最后采用反渗透(RO)进一步去除一切盐类与绝大多数有机物^[13],所得废水电导率<100 μ S/cm,可作循环冷却水使用,且能通过在线电脉冲清洗(10~20V)来恢复膜通流效率>90%,而且亲水性聚乙烯醇(PEG)改性过的膜污染率较之也有下降约40%左右。

(四) 浓盐水处理与零排放技术: 盐分资源化的最后屏障

用“软化→蒸发→分质处理”的工艺进行反渗透浓盐水的零排放处理(盐量20000~50000mg/L),产水率为15%~25%。

使用高效的软化预处理工艺减少结垢风险:加入Ca(OH)₂-Na₂CO₃产生的化学软化处理工艺pH达到10.5~11.0,即可使钙镁

离子含量低于50mg/L，结合投加5-10mg/L 聚马来酸酐型阻垢剂，控制 LSI \leq -0.5，加上最后使用离子交换树脂作精滤处理，其交换量可达到2000mmol/L，可满足蒸发系统运行的最低要求为 < 10mg/L。即使每8-12小时需再生一次，但是能够在处理硬度超过500mg/L 的水时保证系统安全运行。

关键蒸发结晶技术的优化：选用三级至五级多效蒸发（MED）可将吨水蒸气用量降至30 ~ 50kg/t；选用机械蒸汽再压缩（MVR）作为新建项目的首选，将吨水蒸气重复利用而达到节能的作用。对奥斯陆结晶器采用精确定时控制其过饱和度（1 ~ 5g/L）可促进钠盐结晶质量（90% 纯）。

通过对 NaCl 溶解度的稳定性研究和 Na₂SO₄ 高温易溶解性，采用“冷冻析硝（0~10℃）”和“蒸发析盐（80~100℃）”的方法分离出 NaCl 及 Na₂SO₄，从实验过程中发现此方法使两者的纯度均大于95% 达到工业盐指标（GB/T5462-2015）以上，同时又可使杂盐量减少60% 左右，分离产生的盐可以作为氯碱以及造纸的原料，可大大提升经济效益。

三、面临的挑战与未来展望

（一）主要挑战

对于煤炭化工废水的处理问题，有着不同程度的经济性和效率难题。首先是高难处理及深度处理零排放的成本很高，如使用臭氧催化氧化工艺要投入8 ~ 15元 /t 的处理费用；机械蒸馏再压缩（MVR）法甚至要投入超过300万 /t 至500万 /t 的巨额资金，

许多小厂无法负担。其次，对水质的不稳定，影响系统的稳定性^[14]，如酚含量突然增加到1000mg/L 以上，就会造成生物反应器失效，需要相应的检测手段及能迅速响应的添加装置实现自动化添加等^[15]。最后，产生的污泥问题，目前最终的混合固相（含水率 >50%）为有毒有害垃圾，对应废物代码为 HW06，处置价格高达2000元 /t 掩埋，目前结晶分离式处理技术均未大规模应用于实际项目中，制约了污水中资源化潜力的发展。

（二）未来展望

未来的技术创新主要围绕高效、低碳和循环。首先建立“水解酸化-UASB-MBBR-臭氧催化氧化-RO-MVR”深度一体化处理工艺，结合 AspenPlus 等模拟软件调整参数进行优化使废水每吨耗电量从8kWh 降低到5kWh，实现在达到降低成本、降低能耗效果的同时将能源消耗及能耗同时降低。随后发展绿色新技术，采用太阳能光催化反应器（能量转化效率可达15%）及作物废弃物生物质炭（生产成本小于200元 /t）替代传统高能耗技术，并依靠微生物群落工程研究发现 Pseudomonas、Rhodococcus 等高效酚降解菌群之间的协同作用，最终通过合成生物学构建一种名为“工程菌剂包”的产品实现50% 以上酚污染物降解效果，增强生物功能。同时，我们还积极进行生产链循环，使产品中可回收的苯酚达到大于99%、产品硫酸铵含量大于21%、产品工业盐含盐量达98%，从而形成“污染物→原料→产品”的完整循环，使污水净化处理由成本变成服务，实现“水质净化→能量回收→资源再利用”，这对推动煤炭化学行业绿色可持续发展具有重要的科技支撑作用。

参考文献

- [1] 陈叶萍. 臭氧催化氧化技术在精细化工废水处理中的研究进展 [J]. 山东化工, 2024, 53(22): 253-255.
- [2] 李成. 煤化工废水难降解有机物的处理技术进展 [J]. 化工安全与环境, 2024, 37(10): 54-56+60.
- [3] 景伟. 煤化工废水深度处理与资源化利用的技术进展 [A] 第二届工程技术管理与数字化转型学术交流会论文集 [C]. 广西网络安全和信息化联合会, 广西信息化发展组织联合会, 2024: 3.
- [4] 连锦花. 榆林煤化工废水处理技术及其水质的分析方法研究进展综述 [J]. 清洗世界, 2024, 40(08): 109-111.
- [5] 陈涛, 姜钦亮, 王一雯, 邓建平, 桂双林. 电渗析技术在含盐工业废水处理中的应用研究进展 [J]. 能源研究与管理, 2024, 16(01): 67-75.
- [6] 丁晓阔. 现代煤化工废水处理技术研究及应用分析 [J]. 天津化工, 2023, 37(03): 14-16.
- [7] 马鸣, 张新妙, 章晨林. 现代煤化工高盐废水处理技术研究进展 [J]. 石油化工, 2023, 52(03): 427-432.
- [8] 张蒙蒙, 张鑫. 化工废水处理技术研究及应用现状 [J]. 炼油与化工, 2022, 33(05): 25-30.
- [9] 王丹竹. 化工废水处理技术的研究进展 [J]. 山西化工, 2022, 42(03): 336-337.
- [10] 李权. 煤化工高含盐废水处理技术的研究进展 [J]. 化学工程与装备, 2022, (06): 272-273.
- [11] 张成臣. 煤化工废水处理技术探讨 [J]. 皮革制作与环保科技, 2022, 3(08): 98-100.
- [12] 张骏驰, 薛旭. 煤化工高盐废水零排放分盐处理技术进展研究 [J]. 大氮肥, 2022, 45(01): 60-64+68.
- [13] 段聪仁. 石油化工废水处理技术研究进展 [J]. 当代化工研究, 2021, (14): 109-110.
- [14] 何娟. 石油化工废水处理技术研究进展 [J]. 节能与环保, 2021, (07): 54-55.
- [15] 吴丽丽. 化工废水处理技术研究 [J]. 化纤与纺织技术, 2021, 50(06): 38-39.