

煤化工废水处理工艺技术研究

周明

云南解化清洁能源开发有限公司解化化工分公司

DOI:10.12238/eep.v8i3.2576

[摘要] 煤化工废水处理面临硬度过高、氰化物难降解、悬浮物波动大及处理效果欠佳等挑战。为解决这些问题,采用了预处理、物理处理、生物处理、化学处理及深度回用等工艺技术。预处理通过格栅、气浮和均质化调节水质,降低后续负荷;物理处理利用膜分离、蒸发结晶等技术去除盐分和难降解组分;生物处理通过活性污泥法、厌氧-好氧协同处理及特异菌群驯化降解有机污染物;化学处理采用高级氧化、Fenton反应等强化去除难降解组分。深度处理结合精密过滤、光催化和资源化技术,实现废水回用与零排放,提升了水循环利用率。

[关键词] 煤化工; 废水; 处理工艺

中图分类号: X784 文献标识码: A

Research on coal chemical wastewater treatment technology

Ming Zhou

Yunnan Jiehua Clean Energy Development Co., Ltd. Jiehua Chemical Branch

[Abstract] Coal chemical wastewater treatment faces challenges such as excessive hardness, refractory degradation of cyanide, large fluctuations in suspended solids, and poor treatment results. In order to solve these problems, pretreatment, physical treatment, biological treatment, chemical treatment and deep reuse technologies are adopted. Pretreatment regulates water quality through grating, air flotation and homogenization to reduce subsequent loads; Physical treatment uses membrane separation, evaporation crystallization and other technologies to remove salt and refractory components; Biological treatment degrades organic pollutants through activated sludge method, anaerobic-aerobic co-treatment and domestication of specific bacterial flora; Chemical treatment uses advanced oxidation, Fenton reaction and other enhanced removal of refractory components. Advanced treatment combines precision filtration, photocatalysis and resource utilization technologies to achieve wastewater reuse and zero discharge, improving the water recycling rate.

[Key words] coal chemical industry; Wastewater; Treatment process

引言

煤化工废水的排放是对环境污染最严重的工业废水之一。随着我国煤化工行业的迅速发展,煤化工废水排放量逐年增加,其处理问题已成为煤化工行业亟待解决的重要问题。因此,合理有效地对煤化工废水进行处理,是我国目前煤化工行业发展面临的主要任务。近年来,随着科技水平的不断提高和对煤化工废水处理技术不断改进,我国的煤化工废水处理技术水平已经有了较大提升,但与国外先进的技术相比还存在较大差距。因此,有必要对国内的煤化工废水处理工艺技术进行研究和分析,并结合实际情况提出科学合理的解决方案,以实现我国煤化工行业可持续发展。

1 煤化工废水处理中面临的挑战

1.1 硬度过高

煤化工废水中常含有过量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子,导致水硬度居高不下。高硬度废水经过后续浓缩或蒸发结晶处理时易形成结垢,从而引发管道堵塞、传热效率下降以及膜分离装置使用寿命缩短等问题。针对高硬度的控制成为废水预处理阶段的重要环节。

1.2 氰化物存在

氰根离子及其衍生物在煤化工废水中较为常见。这类化合物毒性强烈,对微生物处理系统有抑制效应,且难以通过简单生化降解彻底清除。因而,在处理过程中,如何有效分解或转化氰化物成为难点。如果处理不当,氰化物残留将对受纳水体生物群落与生态环境产生潜在危害。

1.3 悬浮物波动

煤化工生产工况变化频繁,进水水质往往不稳定。悬浮物浓

度的时序波动使下游处理单元面临冲击负荷,从而引发泥浆流失、膜污染速率增大、沉降性能变差以及过滤介质阻塞等运转难题。这类波动性需要在预处理环节采取措施稳定水质参数,以便后续工艺平稳运行。但传统的混凝沉淀工艺对水中悬浮物无明显去除效果,无法有效去除悬浮物。针对煤制化学品生产过程中出现的大量难降解有机物,传统的混凝沉淀工艺很难达到理想的效果,因此研发新型的混凝沉淀工艺以提升去除效果成为迫切需求。

膜分离技术具有运行费用低、操作简便、占地面积小和耐冲击负荷等特点,是解决高浓度废水问题的有效途径之一。但膜处理工艺运行过程中膜污染严重,降低了膜分离效率,导致后续生物处理单元运行不稳定。此外,膜生物反应器(MBR)作为一种高效、经济的废水处理工艺,因其在脱氮、去除SS、脱色等方面的作用而被广泛应用于煤化工废水处理中。

1.4 处理成效欠佳

尽管采用传统的物化处理、生化降解和膜分离技术,部分煤化工废水仍难以达标排放。究其原因在于废水中存在难降解有机物(如多环芳烃、杂环化合物)、持久性毒性组分以及高盐高氨环境下微生物菌群活性难以维系等问题。如果不对工艺路线进行优化与升级,则难以获得满意的净化效果。部分煤化工企业由于对废水预处理不够重视,导致后续生化系统存在大量的难降解有机物和有毒有害物质,影响了生化系统的正常运行。此外,传统生物法的工艺周期长、占地面积大,对高浓度有机废水的净化效果也不理想,难以达到预期目标。例如,采用生物法处理煤制天然气废水时,需要同时考虑脱氮和脱酚效果。而在实际操作过程中,由于投加了大量的生物脱氮除磷药剂,会导致系统内微生物菌群结构发生变化,最终使得脱氮效果大大降低。因此,只有从根本上解决废水中存在的难降解有机物和有毒有害物质等问题,才能使后续生化处理工艺获得良好的净化效果。

2 煤化工废水处理的工艺技术

2.1 预处理工艺

预处理是煤化工废水治理的起点,其目的是减少后续处理负荷、避免高浓度悬浮物和难降解组分直接冲击下游工段。常用的预处理方法包括格栅、斜板沉淀、气浮分离、砂滤以及均质调节池配置。

(1) 格栅与沉淀:在水流进入后续处理单元之前,可利用格栅截留大颗粒固体杂质和悬浮物,将固体废弃物分级取出,随后采用斜板沉淀池促使较大密度的颗粒物与泥渣快速沉降,从而初步降低污泥负荷。经过沉淀,水相中仍残留的部分细颗粒可以通过多介质过滤或微滤膜截留,以获得较为清澈的出水。

(2) 气浮与油水分离:对于含油污水和部分胶体性悬浮物,可引入气浮技术,在压力释放条件下,空气微泡附着在油滴和胶体表面,使其上浮至水面形成浮渣层,再将其撇除。这一步骤不仅降低水中油、悬浮物以及部分难生物降解有机物的浓度,还为后续处理单元创造更稳定的进水条件。

(3) 均质化与酸碱调节:为确保后续生化和化学工艺的适宜

环境,在预处理末端可配置混合调节池,通过缓慢搅拌、进水分配以及加药控制,使水质、水量趋于稳定。同时,适量投加酸碱药剂可调整pH值,降低高硬度引起的结垢风险,为后续单元提供适合的环境条件。

2.2 物理处理工艺

物理处理阶段的目标在于通过膜分离或其他浓缩分离手段,进一步降低水中难降解组分的浓度与总溶解固体含量,为后续生化降解或化学氧化创造条件。常见技术包括超滤、纳滤、反渗透、蒸发结晶及电驱动膜分离等。

(1) 膜分离技术:膜技术在煤化工废水处理中日益普及。超滤膜可有效截留胶体、悬浮颗粒和较大分子量有机物;纳滤膜则能选择性分离二价离子和部分有机污染物;反渗透膜在高压驱动下几乎可去除大部分溶解性盐分及微量毒性物质,从而大幅提高出水纯度。但膜分离过程中需平衡膜通量、截留率与膜污染控制,采用周期性清洗、预处理强化或膜材改性措施,以延长膜组件寿命。

(2) 蒸发与结晶:对于盐分含量极高、难以用膜法稳定分离的高盐废水,可采用多效蒸发与结晶工艺,将浓盐水蒸发浓缩并析出晶体盐,固化后外运处理,实现水盐分离。此类技术虽能从根本上分离盐分和水,但能耗和投资成本较大,一般只在高盐、高价值回收场景下应用。

(3) 电驱动技术:电渗析和膜电容去离子作为电驱动分离手段,可有选择性地去除离子型污染物。这一过程可通过改变电场强度与操作电压达到离子浓缩与分离,使废水中部分有价值的无机盐得以回收,为后续资源化利用创造条件。

2.3 生物处理工艺

生物处理是煤化工废水中有机污染物降解的关键环节。生物工艺利用特定微生物菌群在适宜环境中对酚类、苯系物、含氮有机物等进行代谢转化,以降低化学需氧量、总氮和有毒有害物质浓度。常用生物处理技术包括活性污泥法、生物膜法、厌氧-好氧串联处理以及特异菌群驯化培养等。

(1) 活性污泥法与生物膜法:传统活性污泥系统以混合菌群驯化建立稳定的菌相结构。当水中污染物浓度适中时,好氧微生物能将大部分易生物降解组分矿化为 CO_2 和 H_2O 。然而,针对难降解有机物,需配合生物膜技术(如生物滤池、移动床生物膜反应器MBBR、生物转盘)提高生物量停留时间和特定微生物的富集效率。在这些生物反应器中,载体或滤料为微生物提供固着生长界面,使其更有效处理高毒性或难降解组分。

(2) 厌氧-好氧协同处理:对含有耐氧性差或毒性较强物质的废水,可先进入厌氧反应器。在厌氧条件下,特定菌群通过水解、产酸和甲烷化等步骤,将部分难降解大分子物质分解为易降解的小分子有机酸和甲烷。同时,厌氧工艺产生的甲烷可回收作为能源利用。随后,好氧单元对厌氧出水中残留的可溶性COD和氮磷物质进行深度去除,达到相对清洁的出水标准。通过厌氧-好氧协同可减轻单一生物段的负荷,增强处理系统对波动性进水的适应能力。

(3) 特异性菌群驯化与基因工程微生物: 由于煤化工废水中存在氧化物、多环芳烃等难降解化合物, 可以考虑利用特殊微生物菌株对其进行选择性代谢。例如, 某些具备氧化物降解能力的菌株可将其转化为低毒物质; 富含加氧酶、脱卤酶的微生物能分解多环结构或卤代有机物。通过长期驯化、富集特定功能菌群, 并借助分子生物学手段改造菌株酶系活性, 有望强化生物降解效率。

2.4 化学处理工艺

对于生物法难以降解的顽固性组分, 可以利用高级氧化(AOPs)、化学还原、化学沉淀及Fenton氧化等技术进行化学氧化处理。化学工艺能在短时间内分解难降解有机物, 消除持久性毒性组分, 并对特定离子进行沉淀去除。

(1) AOPs: AOPs通过产生强氧化性自由基($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{SO}_4^-$)将复杂有机物彻底氧化为小分子甚至无机物。典型工艺如臭氧(O_3)/紫外(UV)、过硫酸盐(PDS)活化、臭氧-过氧化氢联合以及电化学高级氧化。在煤化工废水处理中, AOPs常用于去除生化段难降解残留, 特别适合处理高毒性、微量持久性有机污染物。

(2) 化学还原与沉淀: 对含有重金属离子或氧化物的废水, 可使用化学还原剂(如亚硫酸钠、铁粉)将有害离子转化为低毒性形态, 再通过中和、加碱沉淀、气提或离子交换去除。例如, 将氧化物转化为氰酸盐, 然后进一步氧化分解, 减少对生物单元的抑制。此外, 通过添加铁盐、钙盐使部分无机物形成不溶性沉淀, 也能有效减轻后续处理压力。

(3) Fenton及其改进体系: Fenton反应利用 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应产生羟基自由基, 能快速氧化难降解有机物。这一工艺在难处理煤化工废水的深度处理阶段应用较广。然而, 传统Fenton容易产生过量污泥和铁泥沉淀, 需通过工艺优化(如Fenton-光照组合、Fenton-电化学耦合)减少副产物并提升反应速率。

2.5 深度处理与回用技术

(1) 精密过滤与抛光: 在完成生化和化学处理后, 水中仍可能残留微量胶体颗粒和有机残渣。使用超滤、微滤膜或精密滤芯进行抛光过滤, 能够将悬浮物浓度降至极低水平。若对色度、臭味等外观指标有要求, 可采用活性炭吸附或树脂吸附进一步提升水质感官品质。

(2) 选择性离子交换与吸附回收: 针对特定离子或有价值组分(如稀有金属、硫氰酸盐)的回收, 可利用选择性树脂实现定向吸附与解附, 达到物质循环利用的目的。在此过程中, 调控离子交换树脂的种类、交联度与再生方案可增强分离效率, 降低运行成本。

(3) 光催化与膜蒸馏组合: 膜蒸馏技术利用疏水微孔膜对挥发性物质与水蒸气的选择透过性, 实现高纯度产水。与光催化氧化耦合, 可在光照条件下将残留微量难降解物质进一步矿化, 再通过膜蒸馏最终获得接近纯水标准的产水。此类集成技术为高标准回用创造可能, 使企业内部冷却水、工艺水实现大幅度循环减排。

(4) 循环利用与资源化利用: 最终出水若达到企业内部用水标准, 便可作为循环冷却水、锅炉给水或清洗用水加以再利用, 从而减少新鲜水取用量、降低生产成本并实现废水零排放的长远目标。对于从浓盐水或处理残余物中提取的盐分或有价化合物, 进一步精制可以生产副产品, 拓展经济收益途径。

(5) 深度处理与资源化利用: 针对煤化工废水中的难降解有机污染物, 可采用生物氧化或高级氧化技术对其进行处理, 提高生物降解效率, 降低运行成本。目前生物氧化工艺的研究热点主要集中在高效去除难降解有机物、改善水质感官品质等方面, 而高级氧化技术的研究与应用仍处于起步阶段。

(6) 零排放技术: 采用膜分离技术、生物处理技术、化学沉淀技术等对煤化工废水进行深度处理后, 出水再经过生化处理后的出水水质优良, 可直接用于厂区绿化、灌溉、工业或市政用水等。该类集成技术的应用有利于实现污染物零排放, 降低对环境的影响。

3 结语

煤化工废水处理是一项复杂而系统的工作, 涉及水质调控、污染物分离以及资源化回用等多方面内容。针对废水中硬度过高、氧化物存在、悬浮物波动大以及部分污染物难以达标的问题, 各类工艺的协同组合显得尤为必要。通过预处理稳定水质、物理和化学手段深度分离污染物, 以及生物处理强化有机物降解, 可以显著提升整体处理效率。

[参考文献]

- [1] 牛生越. 煤化工废水“零排放”技术要点及存在问题探究[J]. 皮革制作与环保科技, 2024, 5(09): 16-17+29.
- [2] 张雪琴, 陈树华, 付艳鹏, 等. 煤化工企业废水处理及资源化利用技术研究及应用[J]. 山西化工, 2024, 44(03): 213-216.
- [3] 班福忱, 于涵同. 水处理中超滤膜污染成因及其控制方法研究[J]. 水处理技术, 2023(02): 3.

作者简介:

周明(1987--), 男, 汉族, 云南省红河哈尼族彝族自治州建水县曲江镇人, 助理工程师, 大学专科, 主要从事化工厂含酚污水处理的工作。