

## 浅析兰炭（半焦）酚氨废水恶臭处理工艺创新与实践

李萌<sup>1\*</sup> 周春云<sup>2</sup>

1.北京新林环境科技有限公司, 北京 100089

2.北京林业大学, 北京 100083

**[摘要]**兰炭（半焦）酚氨废水是煤化工行业高污染、难处理的典型废水之一，其成分复杂且恶臭物质种类繁多，对环境和人体健康危害显著。文章系统分析了兰炭酚氨废水的理化特性及恶臭来源，结合现行恶臭治理标准的演变，提出了一套集化学催化氧化、生物滤池与活性炭吸附协同的改进工艺，并通过工程案例验证了其高效性与稳定性。结果表明，该工艺对硫化氢、氨气、VOCs等恶臭物质的去除效率超过90%，排放指标优于国家标准，为兰炭行业废水恶臭治理提供了技术参考。

**[关键词]**兰炭（半焦）酚氨废水；改进工艺；废水治理

DOI: 10.33142/nsr.v2i2.16984

中图分类号: X703

文献标识码: A

### Analysis of the Innovation and Practice of Odor treatment Process of Coke (Semi-coke) Phenolic Ammonia Wastewater

LI Meng<sup>1\*</sup>, ZHOU Chunyun<sup>2</sup>

1. Beijing Synling Environmental Technology Co., Ltd., Beijing, 100089, China

2. Beijing Forestry University, Beijing, 100083, China

**Abstract:** Coke (semi-coke) phenol ammonia wastewater is one of the typical highly polluted and difficult to treat wastewater in the coal chemical industry. Its composition is complex and there are various types of odorous substances, which pose significant hazards to the environment and human health. The article systematically analyzes the physicochemical properties and odor sources of orchid charcoal phenol ammonia wastewater, and proposes an improved process that integrates chemical catalytic oxidation, biological filter, and activated carbon adsorption in conjunction with the evolution of current odor control standards. The efficiency and stability of the process are verified through engineering cases. The results showed that the removal efficiency of this process for odorous substances such as hydrogen sulfide, ammonia, VOCs exceeded 90%, and the emission indicators were better than the national standards, providing technical reference for the treatment of odorous wastewater in the orchid charcoal industry.

**Keywords:** coke (semi-coke) phenol ammonia wastewater; improvement process; wastewater treatment

#### 1 兰炭酚氨废水特点及恶臭来源

兰炭废水(酚氨废水)是煤在中低温干馏(500~650℃)过程中产生的废水,主要来源于冷却洗涤煤气的循环水和化产过程中的分离水。通常油含量高达5000~10000mg/L,酚含量高达10000~20000mg/L, COD 高达38000~65000mg/L。油较大部分为乳化油,物理方法很难处理掉,这类废水具有高浓度、高毒性、难降解等特点<sup>[1]</sup>,是煤化工行业废水处理的重点和难点之一,同时这种废水还产生强烈的刺激性气味,对周围环境和人体健康造成极大负面影响,因此,兰炭废水恶臭治理问题已经引起了有关部门的关注,并已经作为大气污染治理中的一项重要内容。

由于兰炭酚氨废水成分复杂<sup>[2]</sup>,也导致其在处理过程中排放出含量较高的挥发性有机物(VOCs)<sup>[3]</sup>和恶臭气体,给周边环境及人体造成极大负面影响,酚氨废水的恶臭来源主要有(见表1):

此外,兰炭废水中的油含量一般为1500~5000mg/L,主要成分为焦油、石脑油、乳化油<sup>[4]</sup>,这些油类物质也会

带到排放的废气中,使得废气及恶臭处理中必须考虑油类物质的去除。

从酚氨废水处理流程来看,恶臭产生的来源主要包括调节池、除氢反应池集水池、隔油池、事故池、生化池以及污泥处理等区域。在近年来越来越多的酚氨废水处理项目中,恶臭处理成为一项日益重要的工作,对确保低阶煤(兰炭)废水处理工程的整体效果具有重要意义,对恶臭治理工作在最终效果、达标排放、稳定运行以及成本控制等方面都提出了越来越高的要求。

#### 2 兰炭酚氨废水恶臭治理现状

我国目前的恶臭排放控制标准主要是依据1993年8月6日颁布的《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)<sup>[5]</sup>,该标准于1994年01月15日正式实施,该标准颁布于三十年前,早已难以适应当前的环境治理需要,2018年12月8日生态环境部发布了《恶臭污染物排放标准(征求意见稿)》,对8种恶臭污染物的排放限值和周界浓度限值进行了更加严格的限制,此外还完善了污染物排放控制要求

和监测要求，强化了恶臭污染物排放单位的主体责任等，但由于该标准一直未正式颁布，因此目前全国统一的恶臭排放标准仍然执行 93 标准，但在实际中许多地区已经参考 2018 年征求意见稿进行操作，或者制订了更为严格的地方新标准，例如天津《恶臭污染物排放标准》(DB 12/059—2018) 在保留原标准 6 个控制项目基础上，增加了 11 项恶臭污染物排放控制项目，上海 2017 年 1 月 26 日发布了《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB 31/1025—2016)，在恶臭 9 项基础上又增加了 13 项指标。北京于 2022 年 8 月 5 日发布了迄今为止最严格的《城镇污水处理厂大气污染物排放标准》(DB 11/2007—2022)，增加了非甲烷总烃和甲烷指标，臭气浓度指标降低至 600。山东省针对有机化工企业污水处理厂(站)的恶臭污染物规定了排放标准，根据《有机化工企业污水处理厂(站)挥发性有机物及恶

臭污染物排放标准》(DB 37/3161—2018)，其中除了硫化氢和氨，还针对性地对苯系物、酚类和 VOCs 进行了规定。

从上述标准的演变可以看出，当前我国随着大气污染防治攻坚战持续深入推进，恶臭治理要求日益严格，同时非甲烷总烃的监测将成为未来的重点，这也为除臭工艺的改进提供了方向。

### 3 兰炭酚氨废水恶臭治理工艺创新

#### 3.1 恶臭治理工艺概述

目前污水处理厂工程上常用恶臭气体处理技术主要有生物滤池、生物滴滤、化学除臭、活性炭吸附、植物提取液除臭、高能离子除臭、活性氧技术等<sup>[6]</sup>，对各种除臭技术也有很多文献进行过研究，各自具有不同的优缺点和用途，下面针对兰炭废水所产生的废气进行针对性的分析。

表 1 兰炭酚氨废水恶臭来源及产生原因

异味类型	主要来源化合物	产生原因
酚类异味	苯酚、甲酚、二甲酚等酚类化合物	酚类物质具有强烈的刺激性气味，易挥发，是酚氨废水的主要异味来源之一。
氨臭味	氨 (NH <sub>3</sub> )	废水中高浓度的氨氮在碱性条件下易转化为氨气，产生刺鼻的氨臭味。
硫化氢臭味	硫化氢 (H <sub>2</sub> S)	废水中的硫酸盐在厌氧条件下被还原为硫化氢，产生典型的“臭鸡蛋”气味。
硫醇类异味	甲硫醇、乙硫醇等硫醇类化合物	硫醇类物质具有强烈的恶臭，即使在低浓度下也能产生明显的异味。
挥发性有机物 (VOCs) 异味	苯、甲苯、二甲苯等苯系物，以及多环芳烃 (PAHs) 等	这些有机物易挥发，具有刺激性气味，是酚氨废水异味的重要来源。
脂肪酸类异味	乙酸、丙酸等低级脂肪酸	脂肪酸在厌氧条件下产生，具有酸臭味，尤其在废水储存或处理过程中易挥发。
胺类异味	甲胺、乙胺、二甲胺等胺类化合物	胺类物质具有鱼腥味或腐败味，是氨氮在特定条件下转化的产物。
醛类异味	甲醛、乙醛等低分子醛类	醛类物质具有强烈的刺激性气味，通常在氧化或降解过程中产生。
酮类异味	丙酮、丁酮等酮类化合物	酮类物质具有特殊的甜味或刺激性气味，是部分有机物降解的中间产物。
杂环化合物异味	吡啶、喹啉等含氮杂环化合物	这些化合物具有强烈刺激性气味，是煤热解过程中产生的典型污染物。

表 2 新旧指标对比

序号	控制项目	单位	排放限值 《恶臭污染物排放标准》GB 14554—93	排放限值 《恶臭污染物排放标准》GB 14554—201X 征求意见稿	排放限值 《城镇污水处理厂大气污染物排放标准》DB 11/2007—2022	排放限值 <sup>a</sup> 《有机化工企业污水处理厂(站)挥发性有机物及恶臭污染物排放标准》DB 37/3161—2018
1	氨	Kg/h	4.9	0.6	0.6	1.0
2	三甲胺	Kg/h	0.54	0.15	/	/
3	硫化氢	Kg/h	0.33	0.06	0.03	0.1
4	甲硫醇	Kg/h	0.04	0.006	0.006	/
5	甲硫醚	Kg/h	0.33	0.06	/	/
6	二甲二硫醚	Kg/h	0.43	0.15	/	/
7	二硫化碳	Kg/h	1.5	1.5	/	/
8	苯乙烯	Kg/h	6.5	3.0	/	/
9	臭气浓度	无量纲	2000	1000	600	800
10	非甲烷总烃	Kg/h	无要求	无要求	3.0	/
11	苯系类	Kg/h	/	/	/	1.6
12	酚类 <sup>a</sup>	Kg/h	/	/	/	0.07
13	VOC	Kg/h	/	/	/	5.0

(备注：指标为新建项目，15m 排气筒有组织排放的限值数据；<sup>a</sup>C251 精炼石油产品制造与 C252 煤炭加工行业执行该标准)

### 3.1.1 生物滤池

生物滤池主要是利用微生物将臭气组分进行分解的方法,其中微生物附着在生物箱体中的炭质填料或火山岩填料上,使得臭气得以降解。生物滤池除臭效果较好,但由于微生物的生长和代谢活动对环境条件较为敏感,兰炭废水中的油脂,以及难生物降解的恶臭物质,很难通过生物法进行分解,且生物滤池对进气浓度有一定限制,臭气浓度过高可能会抑制微生物的活性,甚至导致微生物死亡,影响处理效果,因此兰炭行业的酚氨废水臭气处理必须要进行预处理后才能进入生物滤池。

### 3.1.2 生物滴滤

生物滴滤与生物滤池一样,采用的是生物降解法,内有一层或多层填料,填料表面是由微生物附着形成的生物膜。臭气组分从塔底进入生物滴滤塔,在上升的过程中与润湿的生物膜接触而被净化,净化后的气体由塔顶排出。与生物滤池类似,生物滴滤技术很难去除高浓度难降解的恶臭物质。

### 3.1.3 化学除臭

化学除臭法是用化学介质与硫化氢、氨等物质进行中和反应,从而达到除臭目的。废气与喷淋液进行气液两相充分接触吸收,其中酸性喷淋液去除废气中的氨气及三甲胺等碱性物质,碱性喷淋液去除废气中的硫化物,如二氧化硫及硫化氢等,从而达到除臭的目的。通过调整填料的高度和厚度,以及对喷淋嘴的改进,增大水气接触面积,使气体在塔内停留时间加长,这样就能充分降解废气中的酸性、碱性及油类气体成分。此外,与生物法相比,化学喷淋塔占地面积较小,投资成本较低,是一种比较有效的除臭技术。化学喷淋塔中气体的停留时间与药液接触有效性是应重点关注的内容,因此,对喷嘴的选择、填料的选择、停留时间的计算等,都是需要着重关注的。

### 3.1.4 活性炭吸附

活性炭吸附工艺是一种应用广泛的除臭工艺,主要是利用活性炭的吸附作用,使恶臭气体通过吸附剂填充层而被去除。对多种恶臭气体都可达到较好的吸附效果。但活性炭吸附饱和后需定期更换,因此整体的运行费用比较高,因此常用于低浓度臭气和脱臭后的处理。此外,从很多工程项目的实践来看,活性炭吸附段之前的脱水是一项很容易被忽略的工作,废气从化学洗涤设备和生物除臭设备中进行处理后,由于风机抽吸压力的存在,气体会携带大量的水分,大量的水分进入活性炭设备中会导致活性炭失效,从而丧失了对臭气物质的吸附作用,因此,活性炭设备之前必须增加良好的脱水处理工艺,才能够确保废气进入活性炭设备后对臭气物质的进一步脱除。

### 3.1.5 植物提取液除臭

植物提取液除臭是通过喷洒分散在空间中的植物提取液液滴,将臭气组分吸附,在常温下发生各种反应,生

成无味无毒的分子。目前在污水厂中,植物提取液除臭剂主要应用于恶臭气体不便于收集的空间。

### 3.1.6 高能离子除臭

离子除臭是利用离子发生装置发射出高能正、负离子,离子与空气中气体分子及固体颗粒碰撞,使颗粒荷电产生聚合作用,形成较大颗粒,靠自身重力沉降下来,达到净化目的。离子除臭还能有效地破坏空气中细菌生存的环境,降低室内细菌浓度,并将其完全消除。离子除臭设备主要应用于医院、办公楼等室内空间,在污水处理厂中也有一定应用,但去除效率较低,对于高标准除臭则很难达到要求。

### 3.1.7 活性氧技术

活性氧中的离子氧有极强的氧化能力,其氧化能力是氧气的上千倍,可以将氨、硫化氢、硫醇等污染物,以及恶臭异味成分迅速氧化,活性氧技术除臭原理是在常温常压下通过高压脉冲放电将空气中氧分子电离成臭氧( $O_3$ )、原子氧( $O$ )、羟基自由基( $OH$ )等活性氧,但活性氧的寿命只有数秒。

虽然除臭技术日益发展提高,但在工程实践中,能够长期稳定运行、成本较低且能够稳定达标的除臭技术仍然比较欠缺,即使是现有使用得比较普遍的生物法、化学洗涤法、活性炭吸附法等工艺,也存在着很多实施细节上的问题,导致最终除臭效果不理想,因此不断优化现有技术工艺,提升除臭效果,同时针对不同的臭气成分进行有针对性的分类处理,在确保效果的前提下进一步降低成本,也是未来除臭工艺发展的方向。

## 3.2 目前恶臭治理工程实践中存在的缺陷

### 3.2.1 臭气收集和传输不充分

部分臭气源散发点,如垃圾处理站卸料口、卸料坑、堆肥车间、污水处理厂的格栅间、污泥处理间等,受现场设备运行方式、分布等多种因素影响,存在不能完全密闭以及臭气收集不充分的情况,臭气仍然存在较为严重的外溢情况,有很多项目即使已经全部加盖密闭,但由于未能确保密闭罩及管道内保持微负压状态,因此仍然存在臭气的外溢情况。此外,臭气收集管道的设计往往未深入计算管道阻力和气体传输效率,造成很多除臭项目臭气未能有效且充分地输送到除臭设备中,甚至外溢到空间中,也是造成除臭系统整体效果不佳的一个因素。

### 3.2.2 跨级带水问题

目前在很多项目的处理中,前一处理单元的水和药剂被连续带到下一个处理单元,例如:酸洗塔喷淋液被带到碱洗塔,一方面造成酸洗塔内酸性喷淋液浪费,另一方面碱洗塔喷淋液被中和浪费;溶液被带到后续光催化/活性炭设备中。根据系统体量不同,水耗量一般几方/小时-十几方/小时,不仅增加水耗、药耗等运行成本,而且影响整体处理效果,且加重设备腐蚀。如排水不及时,导致电气设备损坏;溶液对金属部件存在严重腐蚀现象,影响设

备使用寿命。除臭行业现阶段 80% 以上多级串联的项目存在该问题。

### 3.2.3 局部压力大

除臭系统靠近风机的设备局部承压过大。目前的除臭系统中风机后置时，容易造成设备后端负压过大，导致设备凹陷，同时由于跨级带水导致设备内积水，如无动力系统，靠常压无法自然排水；风机前置时，容易造成设备前端正压过大，导致局部凸起变形，臭气外溢，对设备密闭性要求较高。

### 3.3 兰炭酚氨废水恶臭治理工艺改进创新

根据兰炭废水的特点，在原有成熟技术的基础上，针对兰炭行业臭气的特点，提出了一套经过改进的处理工艺：首先臭气经收集风管引入二级化学除臭：酸性催化氧化塔、碱性催化氧化塔，该设备不仅具有传统的酸碱中和作用，同时填料层增加了催化剂，在催化剂作用下还可进行高级催化氧化，去除苯类物质。在酸性催化氧化塔和碱性催化氧化塔中，废气与喷淋液进行气液两相充分接触吸收，进行中和反应，酸性喷淋液可去除废气中的氨气及三甲胺等碱性物质，碱性喷淋液可去除臭气中的硫化物，如二氧化硫及硫化氢等。经改进的酸性催化氧化喷淋塔和碱性催化氧化塔，与传统的化学洗涤塔相比，气液接触面更加充分，大通量螺旋喷嘴，喷流角度可达到 60°，同时还可有效去除酚氨废水中的油类物质，臭气物质的去除率可达到 90% 以上。

经过酸、碱化学除臭处理，臭气进入新型高效除恶臭生物滤池，生物滤池将预洗段与生物处理段集成为一体化装置，采用火山岩、炭质混合填料，辅以适宜的温度、湿度、酸碱度、氧以及营养物质，使得附着在填料上的多种微生物能够共同繁殖，复合菌群中的自养菌和异养菌通过各自的氧化、还原、消化、反消化等方式来获得其所需的营养和能量，从而达到一种装置同时处理多种气态污染物的目的。

新型高效除恶臭生物滤池能针对臭气组分特性，进行高效特异性去除，可去除甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳、苯乙烯、乙苯、丙醛、丁醛、戊醛、乙酸乙酯、乙酸丁酯、2-丁酮、甲基异丁基酮、烯丙基硫醇、戊基硫醇、苯基硫醇、甲基硫醇、吡啶、乙醛、臭氧等臭气组分，除臭效率达 90% 以上。

最后是活性炭吸附除臭段。在进入活性炭吸附设备之前，臭气应经过良好的脱水处理，才能保证前端处理过程中的水分不被过多地带入活性炭，影响吸附效果。与常规工艺中不重视脱水相比，本工艺增加了单独的除雾器，采用丝网捕雾器或折流板捕雾器，大大提高了脱水效果，确保活性炭吸附设备能够保持较好的工作状态，确保达标排放。

此外，整体系统应特别关注管道与设备中局部压力不均衡的情况，由于从最远端需收集废气的密闭构筑物到末端的设备，距离往往较远，因此如设置一台后风机，有可能出现距离风机较近的设备因局部压力过大导致变形，而远端的废气仍不能充分输送的情况，特别是经过较长时间的使用，生物滤池可能存在部分堵塞的情况，会进一步加剧这种压力不均衡的情况，严重的可能导致整体除臭效果大幅降低。

### 3.4 工程案例实施情况及效果

该工艺在陕西省神木市柠条塔区兰炭酚氨废水集中处理项目除臭系统中进行了应用，该项目位于榆林地区，气候类型属中温带半干旱大陆性季风气候，极端温度为夏季 38.9℃、冬季-29℃，温差很大。该项目为当地兰炭产业重点配套项目，采用国际领先的工艺技术，解决兰炭废水处理这个世界性难题。项目占地 340 亩，总投资约 6 亿元。整体除臭系统包括加盖密闭系统、输送系统、化学除臭设备+生物除臭设备+活性炭吸附设备。最终经处理，排放指标远优于 1993 标准，甚至超过了恶臭排放 201X 征求意见稿所规定的限值。

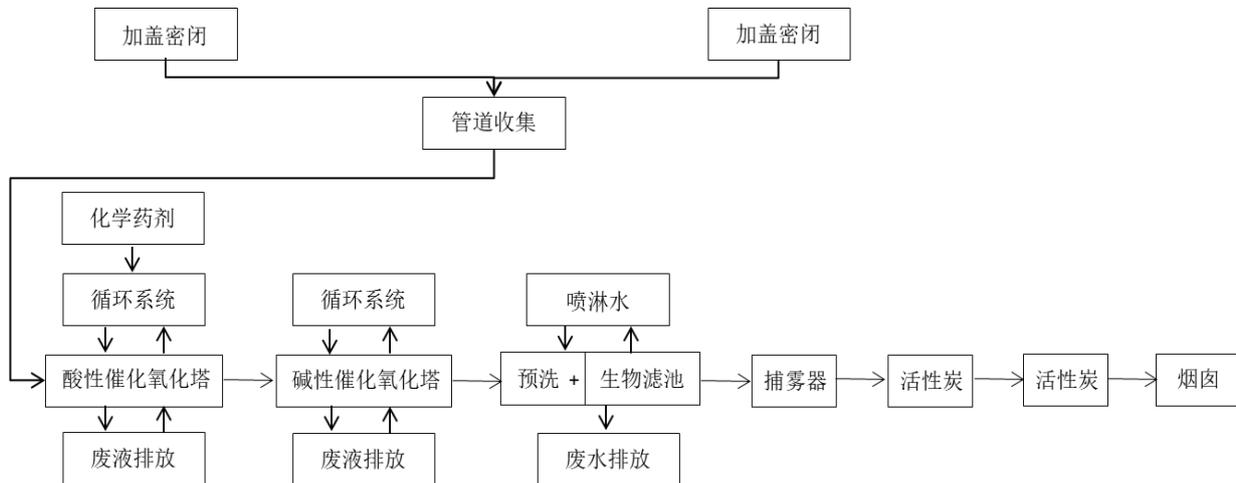


图 1 兰炭酚氨废水除臭工艺

表3 第三方检测数据

检测项目	排放浓度结果 (mg/m <sup>3</sup> )	排放速率结果 (Kg/h)
硫化氢	$2.5 \times 10^{-2}$	$5.48 \times 10^{-4}$
甲硫醇	$< 2.0 \times 10^{-4}$	$2.19 \times 10^{-6}$
甲硫醚	$< 2.0 \times 10^{-4}$	$2.19 \times 10^{-6}$
二甲二硫	$3.4 \times 10^{-3}$	$7.45 \times 10^{-5}$
二硫化碳	0.56	$1.23 \times 10^{-2}$
氨	1.92	$4.20 \times 10^{-2}$
三甲胺	$1.3 \times 10^{-2}$	$2.85 \times 10^{-4}$
苯乙烯	0.0033	$7.23 \times 10^{-5}$
臭气浓度	-	851 (无量纲)
备注	当检测项目未检出时,排放浓度表示为“<检出限”,其排放速率按检出限的1/2进行计算	

#### 4 结束语

兰炭酚氨废水因高浓度油类、氨氮、酚类及复杂有机物等污染物共存,其恶臭治理与资源化利用是煤化工行业绿色转型的关键难题。本文针对传统工艺在污染物去除效率、运行稳定性及经济性方面的不足,提出的复合工艺有效解决了兰炭酚氨废水恶臭治理难题,兼具高效性、稳定性与经济性。希望我们通过发展新型水处理技术,实现废

水达标排放和循环利用。可以使环境治理更加便捷,进而促进我们的社会 and 经济发展。

#### 5 致谢

作者对神木至臻环保科技有限公司对本项目的支持表示感谢。

#### [参考文献]

- [1]刘宁,杨思宇.煤气化废水酚氨分离回收系统的强化工艺[J].工业水处理,2019,39(5):84-87.
- [2]曲传刚.煤的气化生产含酚废水萃取回收工艺试验[J].净水技术,2020,39(12):117-121.
- [3]高剑,刘永军,童三明,等.兰炭废水中有机污染物组成及其去除特性分析[J].安全与环境学报,2014,14(6):196-201.
- [4]李俊杰.兰炭废水中乳化油萃取行为分析及工艺过程开发[D].广州:华南理工大学,2022.
- [5]孙秀莲.《恶臭污染物排放标准》(GB14554-93)在山东省实施中存在的问题及修订建议[C].山东:山东省环境监测中心站,2009.
- [6]李婷,聂志丹,熊伟.污水处理恶臭气体及处理技术研究进展[J].广东化工,2024,51(11):124-126.

作者简介:李萌,博士,毕业院校:北京交通大学,当前就职单位:北京新林环境科技有限公司,职务:副总经理