

# 精细化工行业高盐、高浓度有机废水无害化处理现状及发展趋势

袁婧<sup>1,2</sup>, 常风民<sup>1,2</sup>, 鞠雪敏<sup>2</sup>, 高宏洲<sup>1,2</sup>, 戴建军<sup>3</sup>, 张琴<sup>2</sup>

1. 北京国环清华环境工程设计研究院有限公司, 北京 100084

2. 清控环境(北京)有限公司, 北京 100084

3. 南京大学盐城环保技术与工程研究院, 盐城 224000

**摘要** 精细化工行业高盐、高浓度有机废水的治理问题已成为制约精细化工行业绿色可持续发展的瓶颈问题。针对精细化工行业废水具有排放量大, 污染物成分复杂, 高盐、高毒、可生化性差, 治理难度大及成本高, 结晶废盐无处处置去向等瓶颈问题, 综述了精细化工行业高盐、高浓度有机废水无害化处理技术, 包括有机物无害化处理技术、脱盐技术及相关集成技术, 预测了精细化工行业高盐、高浓度有机废水无害化处理技术发展趋势。

**关键词** 精细化工废水; 废水处理技术; 集成技术; 无害化

精细化工行业是中国经济实现跨越发展、走向国际市场的重要产业之一。但精细化工行业高盐、高浓有机废水由于排放量大, 污染物成分复杂, 高盐、高毒、可生化性差, 治理难度大、成本高, 其处理已成为制约精细化工行业可持续发展的瓶颈问题。部分精细化工企业为降低治理成本恶意偷排, 引发了多起严重的环境污染事件, 在社会上造成了恶劣影响, 已严重威胁到太湖、淮河、海河、黄河等重点流域的水环境安全与水资源安全利用。2015年4

月, 国务院正式发布《水污染防治行动计划》(简称“水十条”), 旨在切实加大水污染防治力度, 保障国家水安全, 其中明确要求对印染、农药及染料等精细化行业进行专项整治。

“十一五”和“十二五”期间, 国家水体污染控制与治理科技重大专项针对单一目标的高盐有机废水处理单项技术的研发, 取得了诸多成果。但针对精细化工行业高盐、高浓有机废水无害化处理的产业化标志性成果不显著。为此, “十三五”水专项流

收稿日期: 2021-03-09; 修回日期: 2021-07-01

基金项目: “十三五”水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07402005)

作者简介: 袁婧, 工程师, 研究方向为废水处理、固废处理处置, 电子信箱: ninoyuan@tsinghua.edu.cn

引用格式: 袁婧, 常风民, 鞠雪敏, 等. 精细化工行业高盐、高浓度有机废水无害化处理现状及发展趋势[J]. 科技导报, 2021, 39(17): 24-31;

doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2021.17.003

域水污染治理技术体系集成与应用版块设立了“精细化工行业高盐、高浓有机废水无害化处理与废盐资源化集成技术工程示范及产业化推广”项目,以目标性、高效性和协同性为导向,根据精细化工行业高盐、高浓有机废水特征,集成多项关键单元技术,形成精细化工行业高盐、高浓有机废水无害化处理集成技术与成套设备,并进行工程示范和推广,从而解决制约国内精细化工行业高盐、高浓度有机废水难处理与废盐缺乏资源化技术的瓶颈问题,有力提升区域控源减排能力,支撑“水十条”治理目标实现。研究结合“十三五”水专项相关课题研究成果,对目前精细化工行业高盐、高浓有机废水有机物无害化处理技术、脱盐技术及相关集成技术进行综述。

## 1 精细化工行业废水特征

化工产品一般分为两大类,通用化学品(大宗化学品)和精细化学品。与通用化学品相比,精细化学品是指经过深度加工、技术含量高、批量小、附加值高、具有特定应用性能的化学品。1986年,原化学工业部颁布了一个暂行规定,将精细化学品分为农药、染料、涂料(包括油漆和油墨)、颜料、试剂和高纯物、信息用化学品(包括感光材料和磁性记录材料)、食品和饲料添加剂、黏合剂、催化剂和各种助剂、化学药品和日用化学品、功能高分子材料等11个大类。精细化工行业高盐、高浓有机废水排放量大。据统计分析,2015年中国石油和化工行业总取水量为75.16亿t,占全国工业总取水量(386.96亿t)的19.42%,排名第二;总用水量为991.15亿t,占全国工业总用水量(3724.7亿t)的26.6%,排名第二;废水排放量为39.74亿t,占全国工业废水排量总量(199.5亿t)的19.92%,排名第一。其中,精细化工行业废水排放量在5亿t以上,占石油和化工行业废水排放总量的约12.5%,而农药、染料等精细化工行业产生的高污染负荷废水在精细化工行业所占的比重较大,每年的产生量在3亿t以上<sup>[1]</sup>。根据不完全统计,农药制造业废水排放量占精细化工行业废水排放总量的20%,而高浓

度含盐有机废水治理达标率仅为7%<sup>[2]</sup>。染料制造业每年排放废水约1亿t,其中高含酸、含盐、高化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)的废水占60%以上。无机精细化学品制造业每年排放废水量约2亿t,其中高盐高浓有机废水占15%以上。

精细化工行业高盐、高浓有机废水主要来源于农药、染料及中间体、无机精细化学品的生产,主要产生于酸、碱条件下的化学反应,盐析、固色处理和其他化学反应及分离过程。这些废水中通常含有较多的原料和中间体,如卤化物、硝基物、苯胺类、酚类及无机盐等,具有排放量大、毒性大、浓度高、含盐高、色度深、难降解等特点<sup>[3-4]</sup>。

农药制造业化学合成反应路线通常涉及多种无机/有机原料、溶剂与催化剂,而不同生产工段又产生不同的中间体,且生产过程中会产生各种易挥发、毒性大的有机物,因此其生产过程中会伴随大量的高盐、高有机废水产生<sup>[3,5]</sup>。以农药大宗产品草甘膦为例,其污染物成分复杂,草甘膦废水中通常含有草甘膦(约0.7%~1.2%)、甘氨酸、双甘膦、增甘膦、三乙胺及其他十余种其他高分子有机物,pH值>13, COD为 $4.5 \times 10^4 \sim 5.2 \times 10^4$  mg/L,氯化钠含量10%~16%,固形物20%,有机磷 $2.2 \times 10^4 \sim 2.3 \times 10^4$  mg/L、有机胺(以氮计) $1.2 \times 10^4 \sim 1.4 \times 10^4$  mg/L。

染料废水的高浓度有机废水主要产生于中间体工段的反应以及产品的缩合母液、缩合洗水。染料生产过程中使用的基本原料多为水溶性化合物,如蒽醌系、苯类、萘类等,因此所产生的废水COD可高达 $10^4 \sim 10^5$  mg/L。如弱酸黑BR产生的废水,pH值>13, COD约 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$  mg/L,氯化钠含量可达10%;分散染料种类繁多,产物环节多, COD为 $5 \times 10^2 \sim 2 \times 10^5$  mg/L; H酸废水, COD约 $6.5 \times 10^3 \sim 4.5 \times 10^5$  mg/L,部分产污环节含有 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ <sup>[4]</sup>。

无机化工行业主要包括烧碱、纯碱、无机酸、无机盐、合成氨和化肥等化工产品生产的工业<sup>[6]</sup>。以镍钴无机材料行业为例,其生产过程中需要消耗大量酸碱等化学品,会引入 $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 或 $\text{Cl}^-$ 等盐分,提纯分离过程中采用的溶剂萃取工艺,会产生大量的有机废水,成分复杂, COD主要在 $10^3 \sim 10^4$  mg/L,盐含量通常在 $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$  mg/L。

由于高盐、高浓有机废水成分复杂、可生化性差,治理难度大、成本高,废水未经有效处理后蒸发结晶产生盐往往含有大量有机物,这部分废盐通常没有较好的消纳途径,可能造成较大的环境和安全隐患,这也是其治理问题已成为制约精细化工行业可持续发展瓶颈的主要原因。因此需去除这些高盐、高浓有机废水中的有机成分后,再经脱盐技术,提高副产盐品质,从而实现副产盐的资源化。

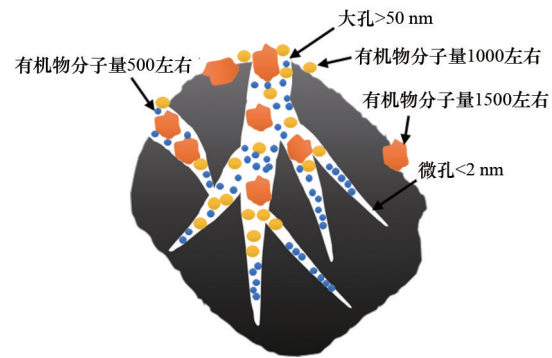


图1 颗粒活性炭吸附原理示意

## 2 精细化工行业高盐、高浓有机废水处理现状

### 2.1 有机物无害化处理技术

有机物无害化处理技术较多,针对高浓度有机物无害化技术可以简单分为物理化学法、生物法。主要介绍目前应用较为广泛技术。

#### 2.1.1 物理化学法

1) 活性炭吸附法。自20世纪60年代开始,欧美各国将活性炭应用于饮用水以及废水处理,目前活性炭吸附法已经成为中国废水处理中最常见的方法之一<sup>[7]</sup>。活性炭吸附的原理是利用固液界面的吸附作用去除废水中的有机物<sup>[8-9]</sup>。根据形态,活性炭分为粉末活性炭和颗粒活性炭。

粉末活性炭因其表面积大、孔隙丰富而实现了较好的吸附性能<sup>[10-11]</sup>,但由于其再生难度大,因此将吸附饱和的粉末活性炭作为危险废物处理,大大增加了处理成本。而由于吸附性能好且容易再生,颗粒活性炭逐渐成为目前较为广泛应用的吸附剂(图1)。张云辉<sup>[12]</sup>介绍了采用活性炭吸附工艺处理

高盐废水,工程运行结果显示进水含盐量4%~5%,总有机碳(total organic carbon, TOC)平均去除率达到52.5%。张志辉等<sup>[13]</sup>采用活性炭吸附法对北方某锂电池厂产生的含酯废水进行预处理,结果显示废水的COD去除率达到69.5%;同时使用微波法对吸附饱和的活性炭进行再生处理,结果显示活性炭的再生效率高达98%。

2) 树脂吸附法。树脂吸附法是利用树脂中的离子与废水中离子发生交换反应从而去除废水中的有机物(图2)<sup>[14]</sup>。该技术对于无机盐含量高的废水处理中具有显著的优势,并且能够实现部分目标物的资源化回收。李备战等<sup>[15]</sup>通过优化树脂吸附技术,对苯甲醇生产废水进行处理,结果显示废水中的苯甲醇去除率接近100%,同时采用减压蒸馏法回收纯度为85%的苯甲醇回收率达到75%。王国平等<sup>[16]</sup>采用大孔吸附树脂对含氟芳香烃废水进行处理,结果显示树脂吸附法对于目标物(3-氯-2-甲基苯酚、2-氯-6-氟苯甲醛和2-氯-6-氟苯甲酸)的吸附率达到了98.1%以上,可去除氟离子100~

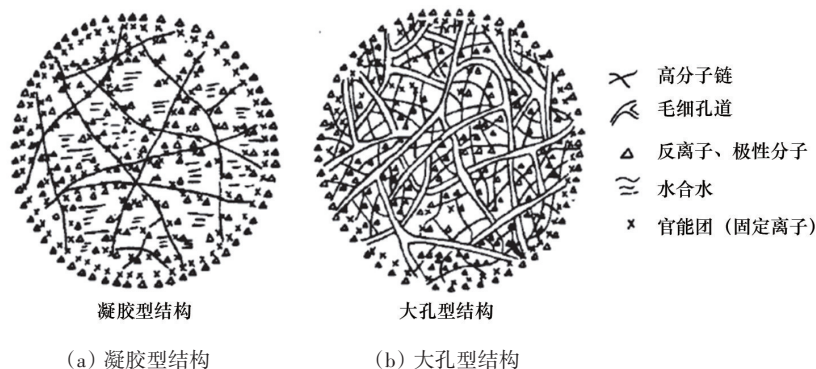


图2 树脂吸附结构示意图

120 mg/L;通过对吸附饱和的树脂进行解吸,所得洗脱液经处理后产品纯度可达99%以上。

3) 萃取法。萃取法是利用有机物在水中和在某种有机溶剂中有不同的溶解度,而水与该有机溶剂不互溶,从而利用该有机溶剂将有机物与水分离<sup>[17]</sup>。温度对萃取过程有重要的影响<sup>[18]</sup>。一般来说,随着温度升高,溶质在废水及萃取剂中的溶解度也会随之增大,但与此同时萃取剂在废水中的溶解度也会增大,因此需根据废水的性质及所选取的萃取剂,通过实验确定萃取和再生时的操作温度。为了回收兰炭废水中的高浓度挥发酚类物质,杨义普等<sup>[19]</sup>通过实验研究了甲基异丁酮溶剂在不同条件下对兰炭废水中挥发酚的萃取及回收效果;结果表明,在一定条件下,经过萃取废水中挥发酚去除率达到了96.4%;萃取剂经过蒸馏法处理后,挥发酚的回收率达到95%以上,且萃取剂(甲基异丁酮)的损耗率为0.18%~0.2%。薛香菊<sup>[20]</sup>通过络合萃取法处理了促进剂二苯基硫脲生产废水,最终实现废水苯胺去除率达到99.5%以上,萃取出的苯胺

经酸洗后生成苯胺盐酸盐以用于防老剂RD生产,并且实现了络合剂的重复使用。

4) 催化湿式氧化法。催化湿式氧化技术是一种高级氧化技术,其原理是在高温高压、催化剂等反应条件下,产生具有强氧化能力的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),从而使大分子难降解有机物氧化成低毒或无毒的小分子物质<sup>[21-22]</sup>。催化湿式氧化法具有适用范围广、处理效率高的特点,是目前处理高浓高盐废水最有效的方法之一<sup>[23-25]</sup>。通过催化湿式氧化法技术,陶海祥等<sup>[24]</sup>对H酸废水、环氧氯丙烷废水和三氯蔗糖废水3种化工废水进行处理,TOC去除率均达到85%以上,说明催化湿式氧化技术对高浓度难降解工业有机废水具有良好的处理效果,具有较好的工程可行性及应用价值。陈伟生<sup>[26]</sup>利用湿式氧化法处理氰化物含量459 mg/L废水,结果显示催化湿式氧化法能够有效地降解废水中的氰化物,通过控制反应温度和反应时间,总氰化物的去除率可高达99.99%,废水的可生化性同时得到了大幅提升。有机物无害化技术比较见表1。

表1 精细化工废水有机物无害化技术比较

| 工艺        | 优点                                                          | 缺点                                   |
|-----------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 颗粒活性炭吸附技术 | 吸附效果好,无二次污染,对废水具有相当好的脱色、脱臭效果;工艺简单、操作方便 <sup>[9,11,27]</sup> | 吸附剂再生一次性投资大 <sup>[28]</sup>          |
| 树脂吸附      | 工艺简单、成本低、稳定性高,可回收部分有机物 <sup>[15,29-30]</sup>                | 树脂具有选择性,价格较高;一次性投资高                  |
| 萃取法       | 工艺简单,操作方便,可回收部分有机物 <sup>[17,31]</sup>                       | 受温度影响大,回收费用受萃取剂影响大                   |
| 催化湿式氧化法   | 适用范围广,处理效率高,流程简单,占地面积小 <sup>[21,24,32-34]</sup>             | 催化剂价格高,易引起二次污染,投资成本高 <sup>[24]</sup> |

### 2.1.2 生物法

生物处理法就是通过微生物自身的新陈代谢,吸附、降解废水中的有机污染物,将废水中呈溶解、胶体及微细悬浮状态的有机物、有毒物等污染物质,转化为稳定、无害的物质的废水处理方法<sup>[35]</sup>。生物法是一种传统的废水处理方法,可以根据需氧量分为好氧生物法、厌氧生物法,好氧生物法是指利用好氧微生物将废水中的有机污染分解,从而实现废水无害化的方法;厌氧法是指利用是利用产甲烷细菌、产乙酸细菌、产酸细菌等厌氧生物的水解

作用,使废水中的有机物分解并转化成甲烷、二氧化碳等,从而达净化废水的处理目标<sup>[36-37]</sup>。由于精细化工行业的高浓度、高盐有机废水来水波动大,且常伴有有毒物质,因此微生物较难驯化,工艺选择也更有应针对其合理性和安全性进行筛选<sup>[35]</sup>。

## 2.2 脱盐技术

针对盐分的处理,目前使用较多的物理化学处理方法主要有热力法除盐、化学法除盐等。

### 2.2.1 热力学技术

1) 多效蒸发(multiple-effect distillation, MED)

技术。由于早期直接蒸发能耗巨大,没有利用从物料蒸发出的二次蒸汽的能量,研究学者以此为研究点,研究出了多效蒸发<sup>[38]</sup>。MED充分地利用了该余热,第一效蒸发产生的二次蒸汽并未直接冷凝排放,而是作为下一效的加热热源,以此类推,最终实现节约能源的目的<sup>[39]</sup>。目前MED应用较多,伊犁新天煤制天然气项目、中电投伊南煤制天然气项目、内蒙古蒙大新能源化工基地50万t/a工程塑料项目和神华煤直接液化项目均成功运用MED工艺完成废水回用<sup>[40]</sup>。

2) 机械蒸汽再压缩(mechanical vapor recompression, MVR)技术。MVR技术属于热力学脱盐技术,其原理是重复利用自身产生的二次蒸汽的能量,从而减少对外界能源需求的一项节能技术<sup>[39]</sup>。蒸发器工作过程是将低温位的蒸汽经压缩机压缩,温度、压力提高,热焓增加,然后进入换热器冷凝,从而充分利用蒸汽的潜热。除开车启动外,蒸发的整个过程中无需补充蒸汽。MVR因其低能耗、低运行费用、占地小、自动化程度高等优势,实现了大量推广应用。浙江华友钴业股份有限公司、江苏迪安化工有限公司、江苏剑牌农化股份有限公司等多家企业均在废水处理过程中采用MVR技术实现废

水中盐的资源化。

### 2.2.2 化学法

1) 反渗透(reverse osmosis, RO)。水通过膜由稀溶液进入浓溶液的过程称为自然渗透;在浓溶液一侧施加压力,使浓溶液中的水通过膜进入稀溶液的过程称为反渗透<sup>[41]</sup>。RO具有能耗较少、操作简单、适用性强等特点,但由于RO脱盐工艺会伴随一定量的浓水产生,因此常结合其他工艺进行使用<sup>[42]</sup>。大唐多伦煤基烯烃项目、伊犁新天煤制天然气项目、中煤图克煤质尿素项目中均采用RO作为除盐系统中的一环<sup>[40]</sup>。

2) 电吸附(electro adsorption technology, EST)。EST技术是利用带电电极表面吸附水中离子及带电离子的现象,使水中物质在电极表面浓缩富集而实现高效、节能的低盐或中盐水淡化技术<sup>[43]</sup>。EST技术具有吸附量大、成本较低、无二次污染、操作灵活、耐受性强等特点,在废水处理具有良好的发展前景<sup>[43-45]</sup>。徐永清等<sup>[44]</sup>使用EST技术处理焦化废水,除盐率为57.8%,有机物去除率为60.7%,经处理后的Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、NH<sub>3</sub>-N等均可达到国家再生水作为循环冷却补充水的标准要求。废水脱盐技术比较如表2所示。

表2 废水脱盐技术比较

| 工艺  | 优点                                                                                                           | 缺点                                                             |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| MED | 热效率高、动力消耗小、操作弹性大 <sup>[38-40]</sup>                                                                          | 设备的体积较大,因此设备的投入较高                                              |
| MVR | 有低能耗、低运行费用;占地面积小;公用工程配套少,工程总投资少;运行平稳,自动化程度高 <sup>[39]</sup>                                                  | 价格昂贵,主要用在中小型项目中                                                |
| RO  | 可连续运行,产品水水质稳定;操作方便,无需用酸碱再生;无再生污水,不需建污水处理设施;能耐受化学或生化作用的影响;受pH值、温度等因素影响较小;设备简单,占地少,运行维护成本较低 <sup>[41-42]</sup> | 对进水水质有一定要求,需对原水进行预处理;反渗透膜需定期清洗,以保证水处理效果;运行成本较大 <sup>[41]</sup> |
| EST | 去除率高、周期短、效率高,能耗低,无二次污染,操作简单,维护方便 <sup>[44,46]</sup>                                                          | 吸附材料仍需进一步研究 <sup>[47]</sup>                                    |

### 2.3 精细化工行业废水集成处理技术

中国废水处理技术发展迅速,“十一五”到“十三五”期间形成了许多高效的技术成果。工业废水由于废水中有机物成分复杂,单一技术难以实现废水的无害化处理,因此多采用2~3种技术组合进行处理,实际工程中也多选用集成处理技术。

赵博<sup>[48]</sup>介绍了采用树脂回用+MVR蒸发工艺处理喷涂废水的工程案例,项目实施后可以实现生产废水零排放。王监宗等<sup>[49]</sup>使用树脂吸附+MVR的技术处理江苏某化工厂合成环氧产品过程中产生含高浓度硫酸钾盐废水,研究了高温条件下对工艺的影响;结果显示再生后的COD去除量每批次

能稳定在 17000 mg/L, 废水稳定达标排放, 出盐品质高, MVR 清理周期得到延长。李梅彤等<sup>[50]</sup>采用了萃取结晶+MVR+高温回转氧化工艺对 2-萘酚高盐有机废水的资源化处理进行了应用研究, 废水中的 COD 由 45000 mg/L 降至 500 mg/L 以下, 含盐量由 12000~16000 mg/L 降至 140~190 mg/L, 实现了低成本高盐有机废水的资源化利用及污染物的零排放。

亿利资源某煤化工废水零排放项目中采取了离子交换-碟管式反渗透(disk-tube reverse osmosis, DTRO)-MVR 的工艺产出了高纯度工业硫酸钠和工业氯化钠; 延长石油集团榆林某项目高浓盐水处理单元采用了混凝澄清、两级离子交换、活性炭

吸附、膜法分盐等工艺, 最终得到氯化钠和硫酸钠产品盐, 氯化钠得到资源化回用, 硫酸钠则因销路问题, 暂时作为危废处置<sup>[51]</sup>。

精细化工废水成分尤为复杂, 且存在生产线多样的特征, 因此需要根据废水特征进行集成技术的筛选及优化。通过对目前技术产业化研究的过程中也对精细化工各行业典型企业调研发现, “萃取+MVR”“树脂吸附+MVR”“颗粒活性炭吸附再生+MVR”技术均有精细化工行业典型龙头企业采用, 说明上述集成技术可行且应用推广前景良好。相关集成技术对比见表 3。

表 3 精细化工废水集成技术对比

| 工艺            | 适用范围       | 处理效果                                                                    | 技术可行性                                      |
|---------------|------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 树脂吸附+MVR      | 中高浓度含盐有机废水 | 可实现废水无害化, 根据需要可回收废水中的有机物, 树脂可以再生使用, 结晶盐纯度达到工业盐相关质量标准 <sup>[48-49]</sup> | 浙江某无机精细化工企业、江苏某园区 <sup>[48]</sup> 已有成功应用项目 |
| 萃取结晶+MVR      | 中高浓度含盐有机废水 | 可实现废水无害化, 根据需要可回收废水中的有机物, 结晶盐纯度达到工业盐相关质量标准                              | 江苏某化工企业、深圳某公司 <sup>[50]</sup> 已有成功应用项目     |
| 颗粒活性炭吸附再生+MVR | 中高浓度含盐有机废水 | 可实现废水无害化, 颗粒活性炭可再生回用, 结晶盐纯度达到工业盐相关质量标准                                  | 江苏、浙江等地的染料企业已有成功应用项目                       |

### 3 结论

1) 精细化工行业高盐、高浓有机废水成分复杂、可生化性差, 治理难度大、成本高, 具有较大的环境和安全隐患, 是制约精细化工行业可持续发展的瓶颈问题, 因此亟需对废水进行无害化处理后对废水中的盐进行资源化利用。

2) 精细化工行业与传统化工行业相比, 生产规模偏小、原料种类繁多、生产流程多样、产生废水盐份及有机物含量过高且成分特性复杂, 因此对处理技术的废水适应性、灵活性及集成程度提出了新的挑战, 也是未来精细化工行业高盐、高浓有机废水无害化处理的发展趋势。目前通过“萃取+MVR”“树脂吸附+MVR”“颗粒活性炭吸附再生+MVR”等集成技术, 能够实现精细化工废水的无害化处理及废水中盐的资源化。

3) 高盐、高浓有机废水是精细化工行业废水

处理的瓶颈问题, 在寻求适用于行业废水处理的集成技术的同时, 各企业应完善清洁生产制度, 做到精准化运行管理; 在进行行业废水无害化的同时, 行业废盐资源化利用的法规、制度仍需完善。

### 参考文献 (References)

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 中国环境统计年报(2015) [M]. 北京: 中国环境出版社, 2016.
- [2] 王娜. 高盐农药有机废水清洁处理技术[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2016.
- [3] 姜延雄, 张悦, 陈亚平, 等. 草甘膦生产废水治理技术探讨[J]. 环境科技, 2015(4): 76-80.
- [4] 周宁, 宇秉勇, 宋红, 等. 染料工业废水产污情况分析[J]. 染料与染色, 2018, 55(1): 54-61.
- [5] 程鸣, 何文英, 彭光明, 等. 农药草甘膦生产废水处理的研究[J]. 工业用水与废水, 2003, 34(1): 30-32.
- [6] 董梦妮. 探究无机化工行业高盐废水排放的政策与发展[J]. 环境与发展, 2020, 32(3): 216-217.

- [7] 李淑杰. 水厂饱和生物活性炭再生试验研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2016.
- [8] 陆朝阳, 沈莉莉, 张全兴. 吸附法处理染料废水的工艺及其机理研究进展[J]. 工业水处理, 2004(3): 12-16.
- [9] Yasuda S H. Dye adsorption on mesoporous activated carbon fiber obtained from pitch containing yttrium complex [J]. Carbon, 1999, doi: 10.1016/S0008-6223(98)00294-2.
- [10] 赵振业, 章诗芳, 孙伟, 等. 粉末活性炭吸附性能对比研究[J]. 水处理技术, 2005(8): 18-20.
- [11] Walker G M, Weatherley L R. Adsorption of dyes from aqueous solution—The effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation[J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 83(3): 201-206.
- [12] 张云辉. 活性炭吸附工艺处理高盐废水[J]. 广东化工, 2020, 47(19): 102-103.
- [13] 张志辉, 郑天龙, 王孝强, 等. 活性炭吸附处理锂电池厂含酯废水及微波再生实验[J]. 中国环境科学, 2014, 34(3): 644-649.
- [14] 李树美. 嗜酸性  $Fe^{2+}$  供能菌对重金属吸附效能及对钢铁盐酸洗废液的可生物氧化性研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2013.
- [15] 李备战, 臧涵, 胡永锋. 树脂吸附法在处理苯甲醇生产废水中的应用研究[J]. 当代化工研究, 2020(20): 113-114.
- [16] 王国平, 曾邵平, 关国栋, 等. 树脂吸附法处理高浓度含氟芳香烃废水及其资源化[J]. 工业水处理, 2011, 31(11): 49-53.
- [17] 王赏. 萃取法处理模拟活性染料染色废水的研究[D]. 上海: 东华大学, 2018.
- [18] 王吉坤. 固定床气化废水中酚的络合萃取研究[D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2016.
- [19] 杨义普, 刘永军, 童三明, 等. 兰炭废水中酚类物质萃取及回收效果[J]. 环境工程学报, 2014, 8(12): 5339-5344.
- [20] 薛香菊. 络合萃取法处理促进剂二苯基硫脲生产废水[J]. 橡胶科技, 2019, 17(11): 641-644.
- [21] 张彩凤. 催化湿式氧化处理兰炭废水的研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2011.
- [22] 杨忠敏. 工业废水高级氧化处理技术综述[J]. 上海节能, 2016(11): 617-624.
- [23] Levec J, Pintar A. Catalytic wet-air oxidation processes: A review[J]. Catalysis Today, 2007, 124(3-4): 172-184.
- [24] 陶海洋, 何靖锋, 吴昭, 等. 催化湿式氧化技术在工业废水中的应用研究[J]. 染料与染色, 2020, 57(6): 57-60.
- [25] 张小平, 黄纯钦, 覃理嘉, 等. 催化氧化技术处理高浓度有机废水的研究进展[J]. 大众科技, 2020, 22(4): 28-31.
- [26] 陈伟生. 湿式氧化法处理含氰废水实验研究[J]. 科技与创新, 2020(16): 40-41.
- [27] Walker G M, Weatherley L R. Fixed bed adsorption of acid dyes onto activated carbon[J]. Environmental Pollution, 1998, 99(1): 133-136.
- [28] 伏晓林, 贾彪, 王占鑫, 等. 活性炭再生方法及其在水处理中的应用研究进展[J]. 工业用水与废水, 2020, 51(3): 1-5.
- [29] 王淑莉, 田磊. 树脂在能源化工零排放及资源化中去除 COD 的应用研究[J]. 吉林化工学院学报, 2016, 33(9): 1-3.
- [30] 陈晓康, 宁培森, 丁著明. 树脂吸附法处理有机废水的研究进展[J]. 热固性树脂, 2015, 30(6): 55-64.
- [31] 贾凡, 桂澄, 王赏, 等. 萃取法处理模拟拼色染料染色废水的研究[J]. 印染, 2018, 44(16): 14-18.
- [32] 孟伟康. 催化湿式氧化法处理染料废水的研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2020.
- [33] 靳承煜, 文传选, 孙文静, 等. 贵金属催化剂活性组分分布对催化湿式氧化处理非达霉素提炼废水的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(5): 32-39.
- [34] 郭鹏飞, 曾旭, 姚国栋, 等. 催化湿式氧化技术用于抗生素废水处理的研究进展[J]. 河南化工, 2020, 37(2): 4-6.
- [35] 董瑞仙. 高浓度含盐废水生物处理技术分析[J]. 山西化工, 2019, 39(3): 207-208, 211.
- [36] 徐扬, 彭举威. 我国村镇污水处理技术研究[J]. 中国资源综合利用, 2013(10): 22-24.
- [37] 吕后鲁, 刘德启. 工业废水处理技术综述[J]. 石油化工环境保护, 2006(4): 15-19, 67.
- [38] 周文生. 基于热泵原理的低温蒸发器设计研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2010.
- [39] 梁林. 处理高浓度含盐废水的机械蒸汽再压缩系统设计及性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2013.
- [40] 刘文. 煤化工浓盐水“零排放”处理技术进展[J]. 化工管理, 2016(30): 150.
- [41] 彭宇琼. 反渗透工艺在废水处理中的实际应用[J]. 中国资源综合利用, 2017, 35(9): 48-49, 54.
- [42] 段志栋. 反渗透法和全离子交换法除盐技术初步比较[J]. 山西化工, 2017, 37(4): 64-66, 97.
- [43] 孙晓慰, 朱国富. 电吸附水处理技术及设备[J]. 工业水处理, 2002(8): 1-3, 40.
- [44] 徐永清, 周北海, 张鸿涛, 等. 电吸附工艺用于焦化废水深度处理的中试[J]. 环境科学研究, 2014, 27(6): 663-669.

- [45] 骆青虎, 武福平, 李锡锋, 等. 碱改性活性炭纤维电吸附处理RO浓水效果及除盐动力学特性[J]. 环境工程学报, 2019, 13(11): 2545-2552.
- [46] 王进, 王亚雄. 电吸附除盐技术研究进展[J]. 化工管理, 2019(10): 97-98.
- [47] 许勇毅, 杨定畅, 王峰, 等. 电吸附技术在电力行业废水处理中的应用[J/OL]. 洁净煤技术, [2021-06-09]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.TD.20200730.1652.002.html>.
- [48] 赵博. 树脂回用+MVR蒸发工艺处理喷涂废水中镍的工程应用[J]. 绿色科技, 2020(2): 90-92, 94.
- [49] 王监宗, 王亚东, 郭鹏, 等. 树脂高温吸附高盐度有机废水及其盐精制[J]. 广东化工, 2020, 47(3): 43-45, 35.
- [50] 李梅彤, 徐瑾, 于志昊, 等. 2-萘酚高盐有机废水的资源化处理应用研究[J]. 中国给水排水, 2017, 33(21): 91-93.
- [51] 施武斌, 周厚方, 丁志刚, 等. 煤化工高浓盐水分质资源化利用[J]. 给水排水, 2018, 54(增刊2): 167-169.

## Status quo of high-salt high-concentration organic wastewater treatment in fine chemical industry and its development trend

YUAN Jing<sup>1,2</sup>, CHANG Fengmin<sup>1,2</sup>, JU Xuemin<sup>2</sup>, GAO Hongzhou<sup>1,2</sup>, DAI Jianjun<sup>3</sup>, ZHANG Qin<sup>2</sup>

1. Beijing Guohuan Tsinghua Environmental Engineering Design & Research Institute, Beijing 100084, China

2. TSING Holding Environment Co., Ltd., Beijing 100084, China

3. Nanjing University & Yancheng Academy of Environmental Technology and Engineering, Yancheng 224000, China

**Abstract** Treatment of high-salt and high-concentration organic wastewater has become a bottleneck restricting green and sustainable development of the fine chemical industry. Aimed at the problems of wastewater treatment, such as large discharge, complex pollutant composition, high salt, high toxicity, poor biodegradability, difficult treatment and high cost, and difficulty in disposing of crystalline waste salt, this paper summarizes the harmless treatment technologies for high-salt and high-concentration organic wastewater, including the harmless treatment technology for organic matter, desalination technology, and related integrated technology, and predicts the development trend of the harmless treatment technology for high-salt and high-concentration organic wastewater in the fine chemical industry.

**Keywords** fine chemical wastewater; wastewater treatment technology; integrated technology; harmless ●



(责任编辑 刘志远)