

某煤制乙二醇项目污水零排放工艺关键点及处理对策

王江伟 李卿

陕煤集团榆林化学有限责任公司

摘要: 根据项目各装置工艺包排水水质条件, 结合同类项目实际运行经验, 对乙二醇废水处理难点进行分析, 对工艺路线确定提供依据。

关键词: 煤制乙二醇; 污水零排放工艺; 关键点

一、概述

陕西某180万吨/年煤制乙二醇项目, 气化装置炉型采用科林粉煤炉, 乙二醇工艺包采用的日本宇部兴产及高化学技术, 粉煤热解装置采用上海胜邦自主研发技术, 现从各工段排水水质条件入手, 分析研究水处理难点和关键点。

二、工艺关键点及处理对策

关键点1: 乙二醇含醇、高含盐废水、含铜废水处理

乙二醇装置生产污水COD高达20530mg/l, BOD: 9971mg/l, TN: 2192mg/l, 开车硝酸钠含量高达11.9%mg/l, 正常产水硝酸钠在6000mg/l至12000mg/l, COD、硝酸根对后续膜系统、蒸发结晶影响巨大。结晶器母液排放量和硝酸根浓度、COD有直接关系, COD高容易造成后续膜生物污堵和产品盐的质量不合格; 硝酸根的积累会对结晶器溶液沸点和蒸发量造成很大的影响, 影响结晶盐的品质。

处理对策: 该股污水单独进入污水处理装置, 在进入综合调节池前利用自身碳源进行反硝化单独预处理后, 在通过“两级A/O+BAF”组合工艺将TN控制在30 mg/l以下, COD控制在50mg/l以下。

关键点2: 煤气化高硬度废水的预处理

本项目采用科林粉煤气化炉, 灰水SS高达200mg/l, 总硬度高达1200mg/l, 氨氮约300mg/l, 高硬度废水会对后续曝气头、沉淀设备、膜系统、蒸发结晶造成结垢污堵, 按照零排放蒸发结晶要求, 进入蒸发结晶器最好做到“0”硬度, 要求在整个处理工艺中, 分级将硬度降低至各个工段需要的范围。

处理对策: 在进入综合调节池前利用高效沉淀池将总硬度控制在200mg/l以下, SS将至50mg/l。

关键点3: 粉煤热解装置含油、含酚废水处理

粉煤热解装置含油、含酚废水处理是经过该装置生化处理后排水, 来水油含量≤100PPm, 含挥发性酚≤50PPm, 据分析, 此股含油成分并非普通的浮油或分散油, 用常规除油设施将100ppm将至20ppm以下, 处理难度较大, 另外含酚废水是经过生化法处理过剩余难降解物质, 处理难度较大。

应对措施: 采用高效溶气气浮+臭氧催化氧化

关键点4: 生化单元

生化系统是整个污水处理的核心和难点, 生物法处理工艺受上游装置排水水质影响大, 来水水质要求苛刻, 负荷冲击后恢复周期长, 去除氨氮的硝化细菌恢复周期更长, 对后续出水水质影响大。

生化污泥法A/O和SBR是近年来煤化工污水标准配置, 也是去除COD、NH₃-N最经济的方法。A/O法是连续进水工艺, 可根据进水水质灵活调整缺氧池和好氧池组合, 需要设置污泥回流设备和混合液回流设备, 后续得设置二沉池保证出水水质。

SBR属于间歇性进水, 不需污泥回流设备及混合液回流设备, 各工序的运行时间可根据进水水质调整, 运行方式灵活, 自动化运行程度高, 对设备和仪表的性能要求较高。

考虑到SBR对总氮去除率偏低, 我们采用A/O法进行生化处理。

关键点5: 污水生化出水保障措施

经过前段生化处理以后, 污水中可生化的COD绝大部分被细菌摄取, 剩下的基本都是难降解、带有苯环(酚类)COD, 中间设置臭氧氧化单元, 将大分子COD开环断链, 提高B/C比, 再通过反硝化滤池+BAF曝气生物滤池去除总氮、氨氮、COD达到后续中水会回用进水要求。

关键点6: 零排放装置预处理单元:

目前零排放除硬度、除二氧化硅、除悬浮物设备相对成熟, 技术难点在于COD去除, COD对后续膜运行、收率、产品盐的品质有非常大的影响, 目前常用技术有: 活性炭吸附处理、臭氧高级氧化处理、芬顿氧化处理。

活性炭吸附利用活性炭巨大的比表面积, 物理吸附水中COD, 优点一次投资小, 运行简单、有效, 但是存在后续运行费用高, 活性炭饱和后也是新的危废, 处理成本较高。

生物法去除COD采用作为经济, 但是微生物高含盐废水在往往难以培养、存活, 及时培养出微生物, 在实际运行过程中难以抵抗系统冲击, 采用生化法风险巨大, 不建议采用;

芬顿氧化处理要投加氢氧化钠、亚铁离子、双氧水、硫酸等至少5种药剂, 投加新的盐, 对后续蒸发结晶不利;

臭氧高级氧化由于效率高, 不对水体贡献新的物质, 是目前水处理采用较多的一种去除COD方法。

关键点7: 零排放高盐废水提浓

浓缩系统直接关系到整个零排放装置的投资及运行成本, 目前提浓技术有普通RO、ED、DTRO、MVR和多效蒸发。

采用RO海淡膜能将TDS提浓至6万~7万mg/L, HERO或DTED提浓10万mg/L至12万mg/L, ED离子交换膜甚至提浓至20万mg/L。

稳妥的方案是: 采用常规海淡膜RO将TDS浓缩至6万~7万mg/L后进入MVR或者多效蒸发。

关键点8: 多效蒸发和MVR选择

(1) 多效蒸发结晶工艺

多效蒸发是依据一定压力等级(如0.5MPaG)的低压蒸汽作为首效热源, 继而将几个蒸发器串联运行的蒸发操作, 使蒸汽热能得到多次利用, 从而提高热能的利用率, 降低热能消耗。

(2) MVR蒸发结晶工艺

MVR是重新利用它自身产生的二次蒸汽的能量, 从而减少对外界能源的需求的一项节能技术。蒸发器其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, 以充分利用蒸汽的潜热。除开车启动外, 整个蒸发过程中无须生蒸汽。溶液在一个蒸发器里, 通过物料循环泵在加热管内循环。初始蒸汽用新鲜蒸汽在管外给热, 将溶液加热沸腾产生二次汽, 产生的二次汽由涡轮增压风机吸入, 经增压后, 二次汽温度提高, 作为加热热源进入加热室循环蒸发。正常启动后, 涡轮增压机将二次蒸汽吸入, 经增压后变为加热蒸汽, 再进行循环蒸发。

以某项目蒸发进水水量62.5m³/h、进水水质TDS含量为68700ppm为例, 其多效蒸发结晶工艺与MVR蒸发结晶工艺对比如下:

多效蒸发结晶与MVR蒸发结晶工艺能耗对比

项目	单位	多效蒸发	MVR
蒸汽	T/h	19.375	5
电	Kwh	680	3070
冷却水	m ³ /h	2577.5	40

多效蒸发结晶与MVR蒸发结晶工艺费用对比

项目	单价	多效蒸发	MVR
蒸汽	50元/吨	968.75	250
水	0.1元/吨	257.75	4
电	0.5元/吨	476	1535
合计	元/吨	1625	1789

虽然MVR生蒸汽的使用量相当于25%左右的多效蒸发,但对于提供蒸汽供应的水处理系统来说,蒸汽价格相对便宜,其降低的蒸汽费用并不客观。反倒是MVR蒸发工艺的用电量是多效蒸发的4-5倍左右,加之在设备投资方面,由于加装造价昂贵的压缩机,MVR装置的设备投资可为多效蒸发的2-3倍,由此估算,多效蒸发装置在提供蒸汽补给的化工行业,其经济效益相比MVR蒸发更划算。

关键点9: 分盐工艺选择

目前行业典型的分盐工艺有:

热法分盐:

原理“高温析硝、低温析盐、热母液循环”。

优点: 工艺紧凑, 能耗较低, 工艺投资略低, 运行费用低

缺点: 最终产品盐纯度容易受来料影响明显, 在高含盐量条件下, 盐的溶解度会受到其他离子影响, 从而改变溶解度, 甚至形成较难析出的共混盐, 从而降低硫酸钠、氯化钠的纯度和产量。氯化钠结晶盐纯度可能达不到标准中的精制工业盐一级品标准, 硫酸钠结晶盐纯度可能达不到 I 类一等品标准;

冷法分盐原理是“高温析盐、低温析硝、冷母液循环”, 冷法分盐工艺流程较长, 能耗较热法高, 但工艺范围较宽, 便于控制, 产品盐纯度高, 适用于两盐的比例相差较大的废水体系。冷冻法的优缺点:

优点:

(1) 冷冻生成的十水硫酸钠品质可以保证, 不携带溶液中COD, 尽管压力转移至后续氯化钠, 但通过氯化钠重结晶后, 氯化钠的品质是可以保证。冷冻的杂盐率低, 可以降低到10%以下。

(2) 冷冻工艺链条比较简洁, 工艺链相对短, 便于控制操作。

缺点:

(上接第179页)

2. 激光导向仪使用过程控制

由于隧洞断面小, 洞内来往的机械设备较多可能会对激光导向仪的位置产生一定的干扰, 激光偏位后偏位误差会一直累积, 偏位误差会对隧洞的平面位置和高程造成较大的影响, 为了防止激光导向仪偏位, 确保我们隧洞正确贯通, 激光导向仪使用过程控制是我们的关键, 具体的过程控制方法及要求如下:

(1) 由施工班组长负责在激光导向仪附近做好醒目标识、加强保护、发现激光光束偏位后立马通知测量人员进行复核;

(2) 测量技术人员每7天组织用全站仪对激光光束的位置进行测量复核工作, 发现偏位及时进行调整;

(3) 激光导向仪根据隧洞的掘进速度, 每150米整体移动一次, 有效的减弱偏位误差的累积。

四、全站仪与激光导向仪组合应用成果

全站仪与激光导向仪组合方法对污水隧洞各工序进行施工测量放样工作大大的减少了测量人员的劳动强度, 大大提高了工作效率, 减少了隧洞内各工序施工的衔接时间, 保证了本项目目标节点工期顺利实现。

(1) 冷冻法运行成本较高。建议直接用多效蒸发进行浓缩, 将5万mg/1TDS的母液浓缩5-6倍到25-30万mg/l, 冷冻的进料量将大大减少, 运行费用将大量的减少。

(2) 冷冻换热器容易堵塞, 效率降低

纳滤膜法分盐利用纳滤膜将一价离子和二价离子分离, 但也存在着纳滤膜性能衰减快、回收率低等一系列问题, 分盐纯度没法保证。

纳滤法的优缺点:

优点:

相较于纯热法工艺, 纳滤后增大了盐硝的比例, 增加了分盐的稳定性和操作的稳定性:

(1) 纳滤对前端预处理要求高, 不耐化学清洗, 尤其不耐碱洗, 而到纳滤段有机物的进水COD普遍大于500mg/l, 有机污染发生快, 碱清洗频繁, 清洗pH一般控制在3-10, 容易将膜洗漏; 纳滤膜分盐效果衰减速度快。

(2) 根据盐平衡分析, 如果由纳滤膜90%的硫酸钠脱除率下降到80%的脱除率后, 产水侧氯化钠结晶时将会出现盐硝共析, 不能实现分盐。如果每年更换纳滤膜可以考虑采用。

(3) 纳滤的脓水侧还有约小于15%的氯化钠存在, 全热法分盐成本较低, 但是母液中仍有部分硫酸钠, 需要再上冷冻进行彻底分离; 如果不再进行冷冻分离, 杂盐率将接近20%。

(4) 纳滤膜在水质盐硝比不确定情况也有局限性, 纳滤膜浓水侧SO₄最高能浓缩至80000mg/l。

三、小结

通过对各股生产污水准确分析, 选择科学、合理的工艺流程对整个项目的影 响不言而喻。另外煤化工污水来水成分复杂, 水质水量不稳定, 有些项目设计阶段对进水水质把控不准确, 实际进水和设计进水CL⁻、SO₄²⁻比例相差巨大, 甚至比例颠覆, 不得不进行技改, 目前分盐比较成功的案例, 均是在产出杂盐或者分盐失败后, 通过技改才达到分盐成功。所以来水水质组分的确 定, 是选用分盐工艺及规模的首要任务。

参考文献

[1]刘维锐.谈煤制甲醇项目节水措施及污水零排放[J].环境与发展, 2019, 31(04):38-39.
[2]董瑞华.蒸发技术在煤化工浓盐污水零排放中的应用研究[J].化工管理, 2019(05):164-165.

结束语

贵安新区核心区污水处理厂尾水排放通道工程1合同段1号隧洞于2017年8月24日在K1+125桩号顺利贯通, 经现场实测隧洞纵向贯通误差32mm, 横向贯通误差13mm, 高程贯通误差12mm, 贯通面连接平顺, 贯通误差符合测量规范要求。实践证明全站仪与激光导向仪组合测量方法在本项目得到了较好的应用。

参考文献

[1]王化光,梁明学.激光指向仪在隧道施工中的应用[J].测绘通报, 2005
[2]杨柳.长大隧道控制网设计及横向贯通误差预计[J].北京测绘, 2012年04期
[3]王瑞峰.全站仪及贯通误差预计在矿山测量中的应用[J].测绘通报, 2008年10期
[4]戴树青,李卓.浅谈工程测量过程中精度的影响因素及控制[J].黑龙江科学, 2014(8), 272-272.

作者简介:

陈瑶,男,汉族,贯籍:湖南省新邵县,助理工程师,主要从事工程测量工作。