

# 膜技术在现代煤化工水处理实际应用的问题探析

王利锋 周栋攀 李萍

新疆天智辰业化工有限公司 新疆 石河子 832000

**[摘要]**近年来,随着煤制油、煤制烯烃、煤制天然气、煤制乙二醇等一批新型煤化工技术开发成功并相继进行工程示范,煤化工受到了更大的关注。但同时应该看到,煤化工产业本身又是高耗水行业,这就要求在发展现代煤化工的同时必须大力发展节水技术。本文分析了煤化工污水的来源和主要特点,介绍了煤化工污水处理、膜技术回用及反渗透浓水处理的主要方法和技术要点。并通过具体回用装置的实例,分析介绍了目前膜技术在煤化工污水回用中的现状。

**[关键词]**膜技术;煤化工;优化措施

**【DOI】**10.12252/j.issn.2096-6288.2020.03.573

膜技术是一种重要的污水回用技术。膜技术从本质上来说也是一种过滤技术,利用不同的孔径范围,可实现不同程度的精密过滤。近年来,膜技术(以超/微滤+反渗透双膜技术为主)开始在石油化工等工业污水回用中得到广泛应用,取得了非常显著的节水效果。其他行业的膜法污水回用对煤化工污水回用有积极的借鉴意义,但由于水质差别较大,以往的经验也不可照搬。本文中以内现有已投运的污水回用工艺与装置为研究对象,分析了膜技术在煤化工污水回用中的应用现状及主要存在问题。

## 1 煤化工水处理中膜技术的具体应用

### 1.1 全膜法深度处理

砂滤产水经过自清洗过滤器进入超滤设备去除胶体等污染物,在超滤产水的同时投加还原剂、阻垢剂、非氧化性杀菌剂,经过泵增压进入纳滤系统去除硬度、二价盐离子等污染物,最后进入反渗透系统进一步去除离子等污染物,反渗透产水进入回用水池待用。

“超滤+纳滤+反渗透”法适合用COD、硬度、含盐量比较高的生化处理出水的深度处理。在整个流程中,超滤能够去除胶体等较大颗粒的污染物,纳滤在去除水中的二价盐和硬度方面有一定的优势,经过两次膜分离后的出水经高压泵增压后进入反渗透系统进一步去除离子等污染物,使得出水水质最终达到回用水标准。具体可以在某一焦化企业采用“超滤+纳滤+反渗透”为核心的全膜法对煤化工水进行了深度处理,出水的各项污染物去除率均超过了95%,并且运行成本低于当地工业用水价格的41.5%,具有良好的应用价值。

### 1.2 组合分离技术深度处理

近年来,在煤化工水深度处理领域,单一处理工艺较为成熟,但出水无法满足要求。采用多种处理工艺联合处理,可以综合各项处理技术的优势,从而达到更好的出水效果。

山西某焦化厂对经过AAO工艺处理后的焦化蒸氨废水采用超滤、反渗透等组合膜工艺处理,发现出水中COD、氨氮、CN<sup>-</sup>离子的含量明显降低。唐山某焦化厂为保证纳滤系统进水水质达到要求,设置了包括多介质过滤器和超滤系统的处理系统。生化处理后的煤化工水经过多介质过滤器、超滤系统等预处理,再经过纳滤膜系统处理,其出水可回用作循环冷却水。可以将催化氧化法与膜分离技术相结合,对A/O生化处理后的煤化工水进行处理。该工艺能够大幅度降低废水中COD

和悬浮物等各类污染物的含量,一次性投资较少,处理效果稳定,并且产水率相对提高。

## 2 半焦废水深度处理中膜技术的应用

煤化工半焦废水的生产过程主要是以不黏煤和弱黏煤为原料,采用中低温(约600℃~800℃)干馏处理,同时副产煤焦油和焦炉煤气。相较于煤化工水,半焦废水中污染物的浓度更高,成分也更复杂。其产生的废水中含有大量苯系物、酚类、多环芳烃、氮氧杂环化合物等有机污染物以及重金属等无机污染物,是一种典型的高污染、高毒性工业废水。

由于半焦行业兴起较晚,半焦废水的处理工艺不够成熟。煤化工水处理工艺,即“物化处理+生化处理+深度处理+浓盐水处理”,如图2所示,其中膜处理技术主要应用于脱盐处理工艺和浓盐水处理工艺中。

### 2.1 脱盐处理工艺

半焦废水中的脱盐处理一般采用组合膜工艺处理,处理工艺位于生化处理之后。在脱盐废水常结合超滤或纳滤(UF/NF)和反渗透(RO)工艺进行处理生化出水。因为UF可进一步去除水中悬浮物、胶体、有机物等杂质,而RO工艺主要通过反渗透膜脱除全部二价及以上离子和绝大部分一价离子,使得水中的离子浓度得到极大的下降,其出水完全可用于工业循环冷却用水。

### 2.2 浓盐水膜浓缩处理工艺

浓盐水的膜浓缩工艺,目前常用的有高效反渗透膜浓缩(HERO)、碟管式反渗透(DTRO)以及震动膜浓缩等。

HERO是一种主要用于预浓缩的热力蒸发系统的设施,其过程主要是先对来水进行软化除硬、脱气、加碱后,在高pH环境中,进入RO膜进行膜浓缩[9]。运行过程中,RO膜处于连续清洗状态。碟管式反渗透(DTRO)是一种特种分离膜,其反渗透膜片和水力导流盘叠放在一起,相比于传统的反渗透,DTRO具有更宽的通道、更短的流程和高速湍流的特点,它可以延缓膜堵塞问题的出现,提高膜的使用寿命。震动膜浓缩采用平板反渗透膜进行浓缩处理,外加机械高频率震动在滤膜表面产生高剪切力的新型、高效的“动态”膜分离技术。根据大唐克旗项目投产一年后的工程实例,该技术相比于常规RO浓缩具有更好的过滤效率,因为高频振动,更有效的防止了膜面结晶,延长了膜的使用寿命。

### 3 煤气化废水深度处理中膜技术的应用

煤气化是以煤或煤焦为原料,在一定的温度和压力条件下,将煤或煤焦与氧气、水蒸气等气化剂反应转化为水煤气的过程,应用较多的主要有碎煤加压气化、粉煤气化和水煤浆气化工工艺。一般的气化废水需要经过预处理、生化处理、深度处理三个阶段。在生化处理后的出水中,难降解物质、COD、色度等指标往往很难达到排放标准,此时通过膜技术的处理,能够其满足回用水水质,因此膜技术成为了煤气化废水深度处理办法之一。目前常用的技术有膜生物反应器(MBR)、纳滤(NF)、超滤(UF)、反渗透(RO)等。

#### 4 煤化工污水膜法回用及反渗透浓水处理案例

某煤化工公司的主要产品是煤基聚烯烃,其中水回用装置设计进水规模1400m<sup>3</sup>/h,平均进水规模在1 200 m<sup>3</sup>/h左右,主要回收处理厂区内净水场排泥水、循环水装置排水、热化学水装置浓盐水、甲醇气包排水和污水处理装置排出的处理合格的化工污水,设计回收率67%。产品水作为循环水装置补充水,水质符合《污水再生利用工程设计规范》(GB 50335—2002)规定的指标。

其中,软化絮凝池由高密度沉淀池、中和池、V型滤池3部分组成,可有效降低来水硬度,并去除部分COD。双膜法采用超滤和反渗透系统组合工艺,超滤膜采用陶氏化学公司DOW2860超滤组件,膜组件数为504支,材质为聚偏氟乙烯(PVDF),采用外压式操作,设计运行压力≤0.2MPa,设计产水量为1400m<sup>3</sup>/h。反渗透采用海德能PROC10反渗透膜组件,膜组件数为1548支,设计运行压力≤1.3MPa,运行通量为800m<sup>3</sup>/h。

在装置运行过程中,最初也存在着保安过滤器堵严重等问题。通过分析,改造了次氯酸钠连续投加系统投用,在超滤产水罐出口保持0.3~0.5mg/L的余氯含量,利用氧化性杀菌剂抑制微生物的滋生。目前使用保安过滤器的压差保持平稳,没有快速上升,滤芯寿命基本可达到70d以上。每年可节约滤芯更换费用50万元左右。装置运行到第三年时,发现6套反渗透系统进水压力和系统运行压差较运行之初已经有较大增加,系统脱盐率已经低于设计系统脱盐率97%,经过分段测试产水电导,发现二段产水电导率500~600us/cm;判断系统二段膜元件存在结垢污堵的情况,部分膜元件清洗后,产水电导率不能完全恢复,但其他膜元件通过处理可以继续使用,这样节约了大量采购费用。通过这样的诊断,在系统已运行3年情况下仅更换了1/3的反渗透膜组件,系统脱盐率恢复至98%以上,节约了大量采购费用。

由于回用水装置对于上游来水较为精细的操作,同时设置的石灰除硬系统较好地降低了污水硬度。装置投运4年以来,运行情况良好。反渗透膜的化学清洗周期可以达到3~6个月,大部分反渗透膜使用寿命超过了3年。

由于反渗透膜对于污水的处理是一个浓缩过程,在获得高质量产水的同时,原有污水被浓缩了3倍左右。为探索浓水处理方案,进行了5t/h的高效电渗析(EDR)处理反渗透浓水

的中试研究。在高效电渗析运行过程中,电极与淡水、浓水每小时都会自动反转2~4次。产生的离子反向运动可以“电冲洗”的形式将膜表面上沉积离子或胶体物质除去。这种“电冲洗”可控制膜的污染与沉积,并能减少对原水的预处理工序,采用较宽松的进水水质。同时还能极大地减少用于清洗的停工时间和抑制结垢的化学用品用量。

在试验期间,反渗透浓水的电导率在5000~8000us/cm范围内波动,在回收率为85%的情况下,产水电导率稳定在1000us/cm以下,多数时间稳定在800us/cm左右,脱盐率大于80%。同时,高效电渗析对于COD有一定去除效果,在试验期间,平均COD去除率可达到40%左右。EDR脱除COD的原理是进水中的部分COD在电场的作用下进入浓水侧,产水中的COD从而得以降低。采用该技术,反渗透浓水的吨处理能耗仅为1.8 kW·h。

由本案例可见,通过有效的预处理技术和膜系统的优化,可实现煤化工污水膜回用系统的较稳定运行,结合高效电渗析等浓水处理技术,可以最大程度地实现经济的水资源回收和污水减量。

### 5 结论

5.1通过膜分离和膜浓缩组合集成工艺技术,对煤化工高盐废水进行预分盐及高效浓缩处理,大幅减少蒸发量,降低蒸发器投资,同时大幅降低了结晶分盐的难度,实现氯化钠和硫酸钠等盐分的分别回收利用,结晶盐的品质较好。双极膜技术可以作为蒸发结晶技术的一种替代,将液体盐转化为酸碱,回收利用。

5.2煤化工高盐废水的资源化零液排放工艺的选择必须从废水的水质特性入手,并结合企业自身的需求和实际情况,针对各企业的不同水质,采用不同的膜处理技术和其他处理技术相组合,并优化工艺过程,从而获得经济、节能、运行可靠的废水资源化处理工艺技术。杭水已成功将反渗透、纳滤、电离子膜浓缩分离组合工艺应用于各类高盐废水项目中,达到了零液排放与资源化。

### 参考文献

- [1]张万辉,韦朝海,晏波.焦化废水中溶解性有机物组成的特征分析[J].环境化学,31(5):702-707.
- [2]穆明明,左青.全膜法在焦化废水回用的应用[J].工业水处理,2015(01):97-100.
- [3]陆小泉.煤化工废水处理技术进展及发展方向[J].洁净煤技术,2016(04):126-131.
- [4]安路阳,李超,孟庆锐,等.半焦废水资源化回收及深度处理技术[J].煤炭加工与综合利用,2014(10):42-46.
- [5]吴雅琴,申屠勋玉,杨波,等.膜集成技术在煤化工高盐废水资源化中的应用[J].煤化工,2016(04):6-9.
- [6]何守昭,卢清松.震动膜浓缩工艺在大型煤化工项目零排放中的应用[J].煤炭加工与综合利用,2015(04):57-61.