

煤化工废水分类深度处理及回用技术的研究与应用

王银龙

内蒙古大唐国际克什克腾煤制天然气有限责任公司

[摘要]近年来,随着我国煤化工产业飞速发展,特别是国家环保产业政策调整,干熄焦生产工艺及《炼焦化学工业污染物排放标准》的强制实施,一方面企业对工业新水用量需求加剧,另一方面企业又产生大量的生产废水和焦化废水,给我国水环境可持续发展带来严峻挑战。低阶煤废水限制成为严重制约企业可持续发展的瓶颈,因此寻求高效、稳定的废水处理工艺及中水回用技术,实现废水资源化利用和废水零排放,已成为企业的自身发展需求及外在客观要求,也是其降低生产运行成本的重要措施。

[关键词]煤化工废水;分类深度处理;回用技术

【DOI】10.12252/j.issn.2096-6288.2020.04.166

我国的煤化工项目目前主要分布在西北等煤炭资源丰富对丰富的地区,新型煤化工企业规模及耗水量巨大,煤化工废水是典型的含有难降解有机化合物的生产废水煤化工废水中难降解有机化合物主要是吡啶、联苯、喹唑、三联苯等;易降解有机化合物主要是苯类、酚类化合物,比如有吡咯、咪唑、萘、咪唑等。现代煤化工项目主要以坑口布局为主,集中分布在西部和北部地区,由于这些地区水资源承载力有限,对煤化工项目的水资源利用和废水处理技术提出了严格的要求。煤化工气化技术不同水质差异较大,其废水处理也不同。

一、煤化工废水污染现状

1. 煤化工废水简介。煤化工废水指煤气化、煤直接液化和炼焦等工艺过程中产生的废水。主要包括气化废水、净化废水、生活及化验废水、循环排污水、化学水站排水、初期雨水以及污水处理及回用过程中产生的浓盐水等。气化废水是煤化工废水中水量最大、水质最复杂,也最难处理的部分。其主要特征为高酚,高氨,含大量有毒有害物质,COD波动范围大(碎煤加压气化废水 COD 波动范围高于 3 倍,煤直接液化废水 COD 波动范围甚至高达 10 倍)。某典型鲁奇炉废水(酚氨回收前)水质为:COD20000—30000mg/L, B/C 值 0.25, 氨氮5000—6000mg/L, 总酚7000—8000mg/L。含盐和高盐是煤化工废水中另一部分难处理废水,一般循环排污水、化学水站排水等含盐水的 TDS 为 3000—10000mg/L 以上,回用水站的反渗透浓水 TDS 更是高达 10000—20000mg/L 或更高。不论是蒸发塘/晾晒池、蒸发结晶杂盐或分盐、含盐地下水灌注等研究,其技术瓶颈或关键点,最终都落在含盐水中“盐”的处置问题上。

2. 废水污染现状。煤化工项目耗水量巨大,主要用水装置——气化和空分装置规模巨大,相应的蒸汽和循环水用量非常大。煤制天然气项目每千标立方米天然气新鲜水耗约 6—8 吨,煤制烯烃项目每吨烯烃新鲜水耗高达 27—30 吨;一个典型 100 万吨/年煤制油企业年耗水量超过 1000 万吨,一个典型 60 万吨/年煤制烯烃工厂、一个典型 40 亿方/年煤制天然气工厂年耗水量均超过 2000 万吨。与高水耗相对应的,是高废水产生量。目前尚无数据表明水质变化与煤化

工基地的关系权重,但笔者认为煤化工废水污染情况是比较严峻且亟待解决的。

二、煤化工废水种类

煤化工废水的主要污染来源为:生产及生活废水、污水处理及回用过程中产生的污水(多指含盐废水)。将其分为 3 类:一是工艺废水(经常性废水),含气化单元煤气水、变换单元煤气洗涤器排水、工艺冷凝液、低温甲醇洗废水、甲烷化废水、费托合成废水、甲醇合成废水、烯烃合成废水等(共 13 种);二是非经常性废水,含初期雨水、地坪冲洗水和其它特征废水(共 6 种);三是含盐废水,来源包括生活及化验废水、锅炉排污水、脱盐水处理站排水、循环冷却水排污水等。气化废水是煤化工废水的主体成分和主要污染源,其水质、水量根据气化技术、煤质不同差异较大。碎煤加压气化技术,因气化温度较低(800—1100℃),污染物分子量较大,成分复杂,酚氨回收后 COD 浓度仍可达 3000—6000mg/L 以上,高酚、高氨,含萘、蒽、噻吩、氰化物等难降解有机物或生物抑制成分,可生化性较差(B/C 值小于 0.3),是最难处理的一类煤化工废水。粉煤气化技术气化温度高(1350—1900℃),COD 浓度为 300—600mg/L 左右,可生化性好(B/C 值大于 0.5),但氰化物的浓度高,且废水含盐量很高(TDS 高于 10000mg/L),处理难度较大。水煤浆气化技术气化温度较高(1200—1400℃),污染物多被断链成下分子,COD 浓度多为 450—700mg/L,可生化性好(B/C 值大于 0.5),但废水含盐量较高(TDS 高于 3000mg/L),属于相对较好处理的一类煤化工废水。

三、煤化工废水分类深度处理及回用技术

1. 脱盐深度处理与回用煤气化废水中除了氨氮、有机物之外,还含有一定量的无机盐。传统的深度处理工艺(混凝、高级氧化等)对于无机盐没有去除作用,产水直接回用会造成无机盐在系统中的累积,对设备造成损害。因此,一般采用脱盐技术进行深度处理,才能满足工业循环冷却水回用要求。而最大限度地提高水回收率,减少浓水排放量,实现近零排放,是脱盐深度处理的重点。膜分离技术是利用膜的选择性对不同粒径组分的选择性通过,实现料液选择性分离的技术。根据膜孔径的大小可以分为微滤膜、超滤膜、纳

滤膜、反渗透膜等。膜分离过程是物理过程,不伴随有相的变化。以陶瓷球为载体,经表面挂膜、增菌处理使微生物细胞附着在陶瓷球表面形成菌膜。处理气化洗焦废水时COD去除率达90.4%,对废水中苯、萘、菲、喹啉、异喹啉和吡啶的去除率也较好。膜处理产生大量的浓盐水是实现废水“零排放”的瓶颈,浓盐水处理技术有常规处理、膜浓缩、高浓盐水蒸发、超高浓度浓盐水喷雾结晶等技术。

2. 水煤浆灰水和粉煤气化的废水处理。针对这些问题,研究人员分别针对厌氧和好氧工段进行相应的优化,开发了两级厌氧工艺、上流式厌氧污泥床反应器、序批式活性污泥床反应器、膨胀颗粒污泥床反应器、粉末活性炭-活性污泥反应器、流动床生物膜反应器等新型生化处理技术,应用于煤气化废水处理,成效显著。同时,针对煤气化废水中酚类、吡啶、喹啉等典型污染物,培育、筛选功能性细菌以及探索新型生物降解机理,也是强化煤气化废水生化处理单元效能的重要途径。将脱酚菌作为微生物添加剂添加至生物接触氧化反应器中,提高了生化处理对于典型污染物的去除,COD去除率达到78%,总酚去除率可达80%。以甲醇为共代谢基质,可以有效降低煤气化废水的毒性,提高可生化性,强化了对于COD、总酚的去除。

3. 循环水和锅炉水排污处理。锅炉运行期间排污装置不按要求安装、排污操作没有任何依据、甚至不排污是我们经常会碰到的问题。其实锅炉排污水处理的重要组成部分,是保证锅水水质达到国家水质标准要求的重要手段。实行有计划地、科学地排污,是保持锅水水质良好、减缓或防止水垢结生、保证蒸汽质量、防止锅炉金属腐蚀的重要措施。当含有各种杂质的锅水经不断蒸发、浓缩,杂质的浓度逐渐增大,当达到一定程度时就会给锅炉带来一系列不良后果,如水垢的迅速生成、锅筒内水面发泡以至产生汽水共腾、蒸汽品质恶化、锅炉金属腐蚀等。若不及时有效地排出锅外,不仅恶化锅水品质,还有可能生二次水垢,威胁锅炉安全经济运行。因此锅炉安装排污装置时必须按要求,司炉工和水质化验工应相互配合勤排、少排、均衡排以确保锅炉水质达标。对高硅含量的软化水,在保证锅水相对碱度合格的情况下,适当少量添加可防止受热面结硅垢。

4. 回用处理对于煤化工项目的重要意义在于:(1)通过水回用大幅减少新鲜水用量,绝大多数项目都通过回用来缓解水资源紧缺的问题;(2)减少废水排放量或不向外界排放废水,这对于废水“零排放”的要求来说意义重大。回用处理承接生化深度出水、循环排污水、脱盐水站排污水等盐度低于1%(10000mg/L)的含盐废水,该股水的COD含量较低(一般低于80mg/L),含盐量一般介于1000-10000mg/L。处理后清水一般作为循环水系统补充水,也有企业将回用水站出水作为制备生产用高纯水的进水。这里的预处理包含两个层面:一是进膜之前的物化预处理,二是防止反渗透膜污染的预处理。课题考察的典型企业均在“双膜”之前设置了

必要的预处理工艺。而针对煤化工含盐废水污染程度和盐度均较高的特点,为了尽量降低膜污染,使用反渗透脱盐回用时,一方面需要选用抗污染的苦咸水脱盐用反渗透膜;另一方面则必须强化预处理,因此废水进入反渗透膜之前的预处理工艺选择尤为重要。当含盐废水前端未设置高级氧化深度处理工艺或进水COD高于80mg/L时,一般需在进膜前设置高级氧化工艺,将有机物浓度降到50-80mg/L或更低。对于硬度高的含盐废水,需采用化学软化、离子交换、纳滤等工艺,将二价及以上离子浓度降至50mg/L以下。如采用化学软化法,还需要对产生的碳酸盐碱度进行酸化脱气,防止产生碳酸盐垢。实际工程已得到验证,在进行超滤预处理后,国产反渗透膜即可实现较长期的稳定运行,进一步削减了工艺投资及运行成本。

四、对策建议

1. 加强源头控制污染物产生和排放。煤气化废水水质主要由煤质、原水水质和气化炉炉型决定。不合适的煤种和工艺对废水水质影响较大,如新疆哈密地区的富油褐煤就不适合用于煤化工,不仅会增加污水处理难度,而且无法充分利用煤中油资源。准入条件中指出严格限制将加工工艺、污染防治技术或综合利用技术尚不成熟的高含铝、砷、氟、油及其他稀有元素的煤种作为原料煤和燃料煤。研究确定各煤炭基地煤炭优先利用方式和禁止利用方式,为确定不同地区不同煤种应用于煤化工产业发展方向提供依据,通过清洁生产工艺,减轻原料带来的有毒有害污染物的数量和浓度。

2. 逐步推行大水管理。煤化工行业应逐步推行大水管理,将水作为重要要素纳入生产管理中进行统一分配和调度,强化运行管理。一方面,煤化工企业应做好全厂节水工作,在项目建设前期,可以引入第三方咨询,在完成国家政策要求的耗水指标外,帮助企业进行水平衡梳理,鼓励企业开展节水技术研发,推广水夹点节水技术,从过程系统工程角度实现水的充分利用。另一方面,煤化工企业应做好水的分质利用和分质回用,实现水尽其用。无论是节水还是用水过程,精细化管理都应贯穿始终。

现代煤化工行业的发展离不开废水处理和处置,应从工艺选择、设计优化、新技术应用等方面着手,尽量从源头进行污染物削减,减轻废水处理负担。煤化工废水的达标排放或回用,不仅可以实现煤化工废液零排放,破解水资源污染的难题,也是我国煤化工产业健康发展的重要保障。

参考文献

- [1]叶瑞芳.基于零排放浓盐水处理技术的发展[J].环境工程,2019,31(S1):263-265.
- [2]晋献亮.煤化工行业高含盐废水处理及多效蒸发结晶技术的应用[J].煤炭与化工,2019,37(12):129-142.
- [3]柯竹.世界煤化工产业发展现状及趋势[J].中国石油和化工经济分析,2019,(12):28-29.