

一种碎煤加压气化高浓酚氨废水生化技术应用

张文博, 张志东*, 汤中文

(中国海洋石油集团有限公司大同煤制天然气项目组, 山西 大同 037100)

摘要:为实现高浓盐水杂盐纯化和结晶盐分离技术应用示范,验证工艺稳定性、经济可行性,以内蒙古某煤制天然气碎煤加压气化废水为对象,开展了生化、回用、浓盐分离和结晶技术应用全流程示范中试研究。介绍了中试装置生化单元的设计参数、运行情况和出水水质。试验表明,在生化进水 COD_{Cr} 含量在 3 000~4 500 mg/L、氨氮含量在 200~300 mg/L、总酚含量在 600~750 mg/L 的情况下,生化单元出水各项指标优于所在煤制气工厂同期指标,并满足下游中水回用、膜浓缩和结晶盐分离结晶的要求。

关键词:碎煤加压气化;高浓酚氨废水;生化技术;应用

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)09-0218-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.09.046

Application of biochemical technology for high concentration phenolic ammonia wastewater from crushed coal pressurized gasification

ZHANG Wen-bo, ZHANG Zhi-dong*, TANG Zhong-wen

(Datong SNG Project Team, China National Offshore Oil Corporation, Datong 037100, China)

Abstract:The purpose of the pilot test is to realize the demonstration task for impurity salt purification and crystalline salt separation from high concentration wastewater, to verify the stability and economic feasibility of the process. Taking the high concentration phenolic ammonia wastewater from a coal-to-natural gas crushing plant in Inner Mongolia as the research object, the pilot scale study on the whole process demonstration of biochemical, reuse, concentrated salt separation and crystallization technology is carried out. The design parameters, operation status and effluent quality of biochemical unit in the pilot plant are introduced. It is shown by pilot result that various indexes of the effluent from the biochemical unit are better than that in the plant in the same time when the contents of COD_{Cr}, ammonical nitrogen and total phenols in wastewater at input of the biochemical unit is 3 000~4 500 mg·L⁻¹, 200~300 mg·L⁻¹ and 600~750 mg·L⁻¹, respectively. It meets the requirements of downstream reclaimed water reuse, membrane concentration and crystallization of crystalline salt separation.

Key words:crushed coal pressurized gasification; high concentration of phenolic ammonia wastewater; biochemical technology; application

碎煤加压气化废水是煤制天然气项目废水中水量最大、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。国内碎煤加压气化废水通过煤气水分离、酚氨回收等工段预处理后进生化单元的酚氨水总酚含量普遍高于 500~600 mg/L, COD_{Cr}、氨氮含量分别在 3 000~4 500 mg/L 和 200~300 mg/L。多数企业生化处理效果不稳定,深度处理后的出水 COD_{Cr}、氨氮分别介于 100~200、15~20 mg/L,甚至更高^[1-3]。围绕煤化工高盐废水处理过程中结晶盐的资源化利用,近几年国内开展了大量研究^[4-11],虽然生化、回用、蒸发

结晶各单元工艺是成熟的,但是流程是全新的^[12],工业应用少,针对碎煤加压气化高盐废水的分盐结晶中试或工业应用的全流程研究报道更少^[3]。研究发现,严格控制进入回用单元的水质指标,是分盐结晶成功的关键,因此,生化处理的高效性和稳定性是保证煤化工废水处理设施正常运行的核心环节^[13-17]。

2018年,中试项目组以内蒙古某煤制天然气碎煤加压气化产高浓度酚氨水为对象,进行了生化、中水回用、膜浓缩及氯化钠和硫酸钠分盐结晶的污水全流程中试试验。生化单元采用常规的水解酸化、

收稿日期:2019-11-01;修回日期:2020-07-03

作者简介:张文博(1985-),男,硕士,工程师,研究方向为煤化工项目管理,0352-3896147, zhangwb19@cnooc.com.cn;张志东(1971-),男,硕士,高级工程师,研究方向为煤化工项目管理,通讯联系人,0352-3896024, zhangzhd7@cnooc.com.cn。

二级 A/O 和深度处理工艺,出水指标优于所在煤制气工厂同期指标,成功实现了分盐结晶并通过专家评审^[18-19],为煤化工高浓度酚氨水的生化处理工艺及废水资源化利用提供了设计依据及工业化借鉴。

1 中试生化工艺介绍

本中试装置生化单元采用“调节池+前气浮+水解酸化+两级 A/O+后气浮+臭氧氧化+BAF/PMBR+活性炭吸附(未启用)”工艺,设计规模为 3 m³/h。单元流程见图 1。

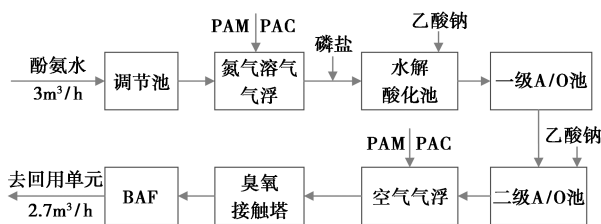


图 1 生化处理装置流程示意图

主要装置设计参数如下。

水解酸化:设计停留时间 26 h。

A/O 系统:采用二级 A/O 系统,设计总停留时间 114 h,一级 O 池污泥负荷为 0.11、0.045 kg/(m³·d);二级 O 池污泥负荷为 0.084 kg/(m³·d);DO 在 2~4 mg/L;混合液回流比 3:1。

臭氧接触塔:采用臭氧催化氧化工艺,臭氧接触时间 3 h。设计臭氧投加量 40~80 mg/L,可串联、可并联。

曝气生物滤池(BAF):滤料区空塔停留时间 3.14 h,COD 容积负荷 0.42 kg/(m³·d)。

实际运行参数:生化进水 3.5 m³/h;水解酸化回流量 8~9 m³/h,保证进水总酚含量小于 500 mg/L。

一级 A/O 池 DO 在 4~6 mg/L,混合液回流量 5.5~9 m³/h,污泥浓度 3 000~5 000 mg/L,SV30 30%~50%;二级 DO 在 8~9 mg/L,混合液回流量 5~7 m³/h,污泥浓度 2 000~3 000 mg/L,SV30 20%~30%。

臭氧投加量 80 mg/L。

2 生化运行结果与分析

2.1 进水水质

进水水质如表 1 所示。本文中所用数据均为试验运行期间现场 1 个月采集分析所得。

表 1 生化单元进水水质

	设计值	实测值	
		平均值	波动范围
COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	4500	3465	3371~3597
NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	300	205	189~212
总酚/(mg·L ⁻¹)	500	694	659~730
B/C	0.3	0.23	

酚氨水实际的 COD_{Cr} 平均值虽然比设计值低了 23%,但总酚含量比设计值高出 39%,这说明中试装置运行期间,实际水质远比设计水质差。从实际水质 B/C=0.23 也可以看出,此水属不宜生化处理水质,而设计是按难生化降解水质(B/C=0.3)来考虑的,这就给生化出水指标合格提出了更高要求。

2.2 生化综合处理效果

生化系统预期值与实际工况对比如表 2 所示。生化工段总出水主要监控指标中的 NH₃-N 和 TN 已达标,COD_{Cr} 虽然优于煤制气公司同期运行指标(≤200 mg/L),但没有达到预期值。可能的原因一是难以生化降解的总酚含量超过设计值 39%,酚氨偶合物对细菌的抑制作用会严重影响活性污泥对 COD、氨氮的降解能力^[20]。二是水解酸化细菌培养时间不足,细菌代谢能力不高,出水 B/C 比偏低。三是臭氧装置选型出现问题,臭氧量达不到要求。四是空气气浮不能满足工艺要求,试验后期改造后气浮采用絮凝沉淀池,生化出水取得了良好效果。

表 2 生化系统预期值与实际工况对比表 mg/L

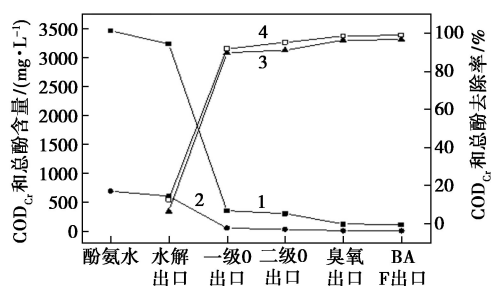
	COD _{Cr}		NH ₃ -N		TN		总酚	
	预期	实际	预期	实际	预期	实际	预期	实际
酚氨水	4500	3465	300	205	350	—	500	694
水解酸化出口	3848	3238	300	206	200	—	350	606
一级 O 池出口	308	354	15	8	50	17.5	35	56
二级 O 池出口	139	307	5	6.9	15	10.6	10	33
臭氧出口	—	126	—	—	—	—	—	9.8
BAF 出口	55	114	5	1.3	15	7.9	4	6.6

酚氨水有机物降解情况如表 3、图 2 所示。酚氨水进水 COD_{Cr} 约 3 465 mg/L,总酚 694 mg/L,经中试项目一般生化和深度处理后,出水 COD_{Cr} 平均 114 mg/L,总酚 6.6 mg/L,总酚对于 COD_{Cr} 的贡献值仅 10%左右,说明污水中存在比酚类更难降解的有机物,这种难降解有机物有可能来自于原料褐煤中

的未完全煤化的有机物。也有可能是生化好氧池曝气过量产生了萘、醌等难以降解的物质。

表 3 酚氨水有机物降解情况

	COD _{Cr} / (mg·L ⁻¹)	COD 去除率/%	总酚/ (mg·L ⁻¹)	总酚 去除率/%
酚氨水	3465	—	694	—
水解出口	3238	6.5	606	12.7
一级 O 出口	354	89.8	56	91.9
二级 O 出口	307	91.1	33	95.2
臭氧出口	126	96.4	9.8	98.6
BAF 出口	114	96.7	6.6	99



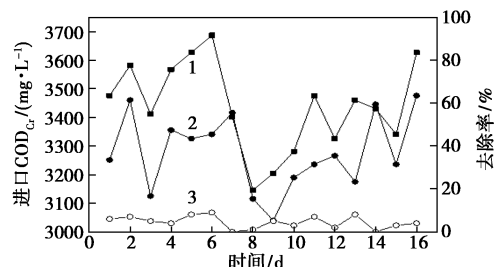
1—COD_{Cr}; 2—总酚; 3—COD 去除率; 4—总酚去除率

图 2 酚氨水有机物降解情况

2.3 生化各单元处理效果

(1) 水解酸化单元

水解酸化 COD_{Cr} 降解情况如图 3 所示, 该单元 COD_{Cr} 平均去除率约 6.5%, 说明水解酸化单元具有一定的 COD_{Cr} 去除能力。进口 B/C 为 0.23, 出口为 0.25, 说明水解酸化可以提高污水的可生化性。水解酸化单元的细菌培养了不足 3 个月, 随着细菌培养时间的增加, 水解酸化单元的功能将会逐步提升。



1—进口 COD_{Cr}; 2—出口 COD_{Cr}; 3—去除率

图 3 水解酸化 COD_{Cr} 降解情况

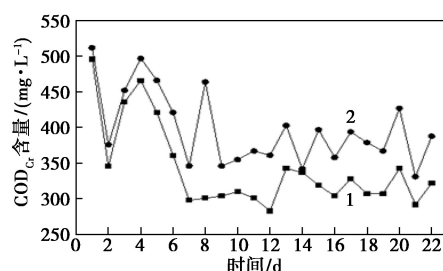
(2) A/O 单元

A/O 生化池对有机物降解情况如表 4 所示, 有物监测情况如图 4 所示。满负荷工况下, 二级生化池出水 COD_{Cr} 约 307 mg/L, 比预期值偏高。NH₃-

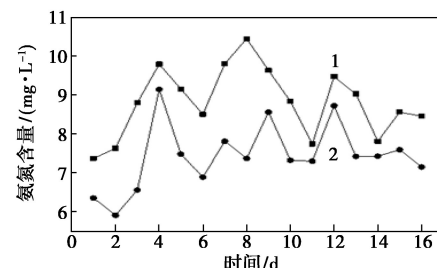
N 约 6.9 mg/L, TN 约 10.6 mg/L, 均达到预期值, 且优于所在煤制气工厂同期运行指标。从数据看, 二级 A/O 对于进一步降低 COD_{Cr}、NH₃-N 的作用有限, 但去除 TN 和总酚的作用相对明显。后期对二级系统投加适量有机物(乙酸钠)后出水水质好转, 污泥浓度也能维持在 2 000 ~ 3 000 mg/L, 出水 COD_{Cr} 能控制在 250 mg/L 左右, 说明二级进水中多为难降解的有机物, 生物可利用率较低, 在 B/C 比偏低的情况下, 容易造成二级 A/O 污泥自嗜, 引发出水胶体 COD 增加。

表 4 A/O 生化池有机物降解情况

	一级 A/O	二级 A/O
COD _{Cr}		
进口均值/(mg·L ⁻¹)	3238	354
出口均值/(mg·L ⁻¹)	354	307
去除率/%	89.1	13.3
NH ₃ -N		
进口均值/(mg·L ⁻¹)	206	8.1
出口均值/(mg·L ⁻¹)	8.1	6.9
去除率/%	96.1	14.8
TN		
进口均值/(mg·L ⁻¹)	102	17.5
出口均值/(mg·L ⁻¹)	17.5	10.6
去除率/%	82.8	39.4
总酚		
进口均值/(mg·L ⁻¹)	606	56.2
出口均值/(mg·L ⁻¹)	56.2	33.1
去除率/%	90.7	41.1



(a) COD_{Cr} 含量



(b) 氨氮含量

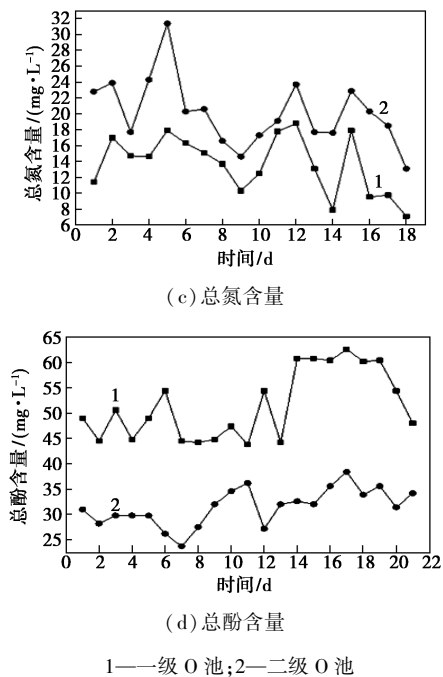


图4 A/O生化池有机物监测情况

(3) 臭氧

试验表明,只要臭氧投加量足够或反应时间足够,臭氧接触塔出水可以变得无色澄清。中试装置在运行中,综合考虑了去除效果与运行费用2方面因素,控制臭氧接触塔水中臭氧含量达到50~80 mg/L,色度去除效果也比较明显。臭氧对有机物的降解情况如表5所示。分析数据表明,臭氧对COD_{Cr}和总酚有明显去除效果。在试验过程中,臭氧接触塔由并联改为串联,臭氧投加量增加到100~150 mg/L,出水色度基本为白色,COD_{Cr}去除率能达到40%。

表5 臭氧对有机物的降解情况

	COD _{Cr}	总酚
进口/(mg·L ⁻¹)	171	33.1
出口/(mg·L ⁻¹)	126	9.8
去除率/%	26.3	70

运行中暴露出的问题,臭氧发生器功率选择过小,停留时间不足,均会造成出水效果不理想。臭氧接触塔易污堵,反洗强度较大,当污水中SS超过50 mg/L或臭氧接触塔污堵时,系统出水水质、色度和浑浊度明显变差。

(4) 曝气生物滤池 BAF

曝气生物滤池BAF设置在高级氧化单元末端,是污水处理设计上的常规做法。BAF对有机物的

降解情况如表6所示,可以看出,BAF对氨氮、总氮和总酚的去除效果相对明显,但去除COD_{Cr}的效果有限。原因可能是该厂酚氨污水中含有比酚更难降解的有机物,可考虑采用物理方法进一步去除,如膜过滤法。

表6 BAF对有机物的降解情况

	COD _{Cr}	氨氮	总氮	总酚
进口/(mg·L ⁻¹)	126	6.9	10.6	9.8
出口/(mg·L ⁻¹)	114	1.3	7.9	6.6
平均去除率/%	9.5	81	25.5	32.7

3 结论与建议

(1)中试装置所在煤气化工厂运行不稳定,来水水质波动较大,成分复杂,对生化运行影响较大。后期工艺设计时要考虑冲击负荷对装置运行影响,应优选或优化上游煤气水分离、酚氨回收和污水水解酸化工艺。

(2)水解酸化是生化处理的关键环节,特别是处理碎煤气化高酚、高杂环有机废水,水解酸化运行效果决定了生化出水COD的去除效果。水解酸化污泥培养驯化要提前准备,一般水解酸化污泥培养驯化时间要在6个月以上。

(3)A/O运行O池DO较高,特别是二级A/O需要投加营养物质才能保持住污泥浓度,控制不好会造成污泥自嗜现象,引发出水胶体COD_{Cr}偏高。在设计时适当调整A/O污水停留时间或两级A/O负荷分配,提高生化处理效果,降低臭氧深度处理负担。

(4)臭氧系统是生化深度处理的关键设备,建议臭氧发生器要选择可靠,否则选型要有余量或设置备用;臭氧浓度和臭氧接触塔进水含SS量对COD去除影响较大,要从设计和经济运行角度比选优化深度处理工艺,提高生化单元出水水质。

参考文献

- [1] 吴限.煤化工废水处理技术面临的问题与技术优化研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.
- [2] 姜玥.煤化工污水处理及回用[D].西安:西北大学,2016.
- [3] 崔哲哲.固定床煤气化高浓有机废水近零排放处理流程技术研究[D].上海:华东理工大学,2017.
- [4] 乔英存,纪钦洪,成学礼,等.碎煤加压气化高盐废水分盐结晶中试研究[J].现代化工,2019,39(10):186-189.

(下转第226页)

表 5 工业化装置的收率

时间/h	0~100	100~200	200~300	300~400
收率/%	98.1	98.5	98.0	98.3

表 6 工业化装置产品分析结果 %

物质	测定值	一等品合格要求值	优等品合格要求值
CH ₅ N	40.9	40.0	40
C ₂ H ₇ N	0.012	0.25	0.20
C ₃ H ₉ N	0.11	0.15	0.10
NH ₃	0.05	0.08	0.02

5 结语

通过对二次迈奇化学二次甲胺溶液组成进行分析,与天津大学精馏技术中心合作提出了二次甲胺回收的加压精馏-冷凝吸收连续工艺,脱除甲胺水溶液中的杂质,实现了一甲胺的回收利用。通过流程模拟优化设计、小试试验验证以及工业化生产,证明了该工艺的可行性和实用性。迈奇化学工业化二次甲胺回收净化系统目前已在 2 套 GBL/NMP 联合装置中配套运行,经过多年优化脱胺及净化

操作,目前精制后的甲胺达到新鲜甲胺的标准(HG/T 2972—1999),甲胺回收率可达到 98% 以上,且运行稳定。

该技术的开发成功可以大幅减少甲胺废气对环境的污染,同时提高了企业的经济效益,对胺化制备 *N*-甲基吡咯烷酮行业二次甲胺溶液再利用及其工业化具有重要意义。

参考文献

- [1] 李晶,张军. γ -丁内酯制备 *N*-甲基吡咯烷酮的研究[J].合成技术及应用,2014,29(1):10-14.
- [2] 贾太轩,姜雄华,冯世宏.*N*-甲基吡咯烷酮的最近研究进展[J].辽宁化工,2004,3(1):642-644.
- [3] 颜海龙,李言信,刘洪润.杂环化合物 *N*-甲基吡咯烷酮的合成研究[J].曲阜师范大学学报,2009,35(1):79-81.
- [4] 陈永生,孙春辉,李佳.*N*-甲基吡咯烷酮的制备研究[J].化工中间体,2008,(8):19-20.
- [5] 宋国全,刘俊广.*N*-甲基吡咯烷酮生产工艺影响因素分析[J].河南化工,2006,23(9):24-25.
- [6] 沈宸,周维友,陈群.ZSM-5 分子筛气相催化合成 *N*-甲基吡咯烷酮[J].石油炼制与化工,2013,44(1):51-55.
- [7] 隋红,宋国全,韩帆等.回收甲胺溶液的再生工艺方法及装置:CN,102942488B[P].2014-10-15. ■
- [8] 纪钦洪,熊亮,于广欣,等.煤化工高盐废水处理技术现状及对策建议[J].现代化工,2017,37(12):1-4.
- [9] 崔黎黎,梁睿,罗霖,等.现代煤化工含盐废水处理技术进展及对策建议[J].洁净煤技术,2016,22(6):95-100.
- [10] 段锋,董卫果,田陆峰,等.煤化工高含盐废水去除有机物研究[J].煤炭加工与综合利用,2016,(4):21-24.
- [11] 王亮,蒋佩娟,刘华杰,等.煤化工高含盐废水中有机物去除方法探究[J].工业用水与废水,2017,48(2):24-27.
- [12] 牟伟腾,刘宁,卢清松,等.煤化工含盐废水“近零排放”技术进展[J].煤炭加工与综合利用,2018,(6):42-48.
- [13] 杨帅.宁东煤化工项目含盐废水零排放技术探讨[J].水处理技术,2015,41(7):121-123.
- [14] 俞彬,陈朝峰,赵亮,等.煤制油废水深度处理及回用工程案例[J].中国给水排水,2017,33(20):113-116.
- [15] 刘艳梅,苏志峰.煤制油含盐废水分质结晶技术的探索与建议[J].煤炭加工与综合利用,2017,(6):21-25.
- [16] 王彦飞,杨静,王婧莹,等.煤化工高浓盐废水蒸发处理工艺进展[J].无机盐工业,2017,49(1):10-14.
- [17] 方芳,吴刚,韩洪军,等.我国煤化工废水处理关键工艺解析[J].水处理技术,2017,(6):37-40,52.
- [18] 刘丹妮,吴越,侯文华.煤化工废水生物处理工艺研究进展[J].煤化工,2016,(5):33-37.
- [19] 韩洪军,李琨,徐春艳,等.现代煤化工废水近零排放技术难点及展望[J].工业水处理,2019,39(8):1-5.
- [20] 韩洪军,麻微微,方芳,等.煤制烯烃废水处理与回用技术解析[J].环境工程,2017,(2):24-27.
- [21] 张志东,张文博.煤制天然气碎煤气化高浓废水零排放及分盐结晶技术探索[J].煤化工,2019,(4):6-11.
- [22] 王浩飞,李耀武,刘侃.一种煤化工污水处理、分质结晶工艺的中试研究[J].化学工程,2019,47(8):66-71.
- [23] Xu Chunyan, Han Hongjun, Jia Shengyong, et al. Influence of phenol on ammonia removal in an intermittent aeration bioreactor treating biologically pretreated coal gasification wastewater[J].Acta Scientiae Circumstantiae, 2016,(5):99-105. ■

(上接第 221 页)