

煤制气污泥的来源和性质概述

于航*, 于广欣, 纪钦洪, 徐庆虎, 肖钢, 金阳
(中海油研究总院新能源研究中心, 北京 100018)

摘要:介绍了国内外煤制气废水处理工艺的主要流程和可选的工艺技术,对煤制气污泥的来源和性质进行系统地梳理和总结,以期对此类污泥合理处理处置和有效利用。

关键词:煤气化;污泥;废水

中图分类号:X784;X743

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)08-0155-05

Overview of the sources and properties of sludge in the coal to natural gas process

YU Hang*, YU Guang-xin, JI Qin-hong, XU Qing-hu, XIAO Gang, JIN Yang
(New Energy Research Center, CNOOC Research Institute, Beijing 100018, China)

Abstract: The treating process and technologies at home and abroad for waste water from coal to natural gas industry are introduced. The sources and properties of sludge are classified and analyzed. It is helpful to promote more reasonable treatment and more effective use of the sludge.

Key words: coal to natural gas; sludge; waste water

中国是一个“富煤、贫油、少气”的国家,能源消费以煤为主。天然气能源的发展是中国加快能源结构调整、加大清洁能源供应的重点,而煤制气为中国能源发展方式的转型提供了关键途径。近年来,伴随着国家煤制天然气发展规划规模增大,产业项目推进加快,相关的废物处理、排放和利用等环保问题成为人们关注的焦点。目前,相关的文献报道和研究重点集中在煤制气废水的处理和利用领域^[1-3],而对于废水处理过程中产生的污泥等废固的相关研究较少,特别是针对煤制气污泥的研究几乎未见相关报道。

严格来说,煤制气污泥并不是单一来源的污泥,整个煤制气废水的处理过程很复杂,其中如除油、生化、混凝等多个工艺单元都会产生污泥,这些污泥统称“煤制气污泥”。这些污泥因其来源不同,性质差别非常大。目前,相关企业对于这些污泥没有合理有效的处理方法,大都统一进行干化预处理后,采用锅炉掺烧、填埋或委托处理等处置手段,这些方法针对性差,不环保,处理成本高,并且浪费资源。

污泥处理处置是污水处理得以最终实施的保障,随着污泥对环境污染程度的加重,污泥未经处理处置所导致的环境污染问题渐渐为人们所认识并重视。近年来,政府有关部门陆续围绕污泥处理处置出台了一系列产业、行业和技术政策,并完善相关的标准体系,国家“重污水处理、轻污泥处理处置”格局正逐步扭转,污泥处理处置与利用相关技术的研

究和应用正在快速发展。在这样的大环境下,有必要对煤制气污泥的来源和性质进行系统地梳理和了解,为此类污泥的合理处理处置和有效利用奠定基础。

1 煤制气废水处理工艺技术

污泥是废水处理的产物,污泥的来源与性质是由废水的性质特点和处理工艺技术直接决定的。因此,有必要了解煤制气废水的性质特点和主要的废水处理工艺技术。

按主要污染物类型划分,煤制气废水一般分为有机废水和含盐废水。有机废水主要包括气化废水、化工装置废水、生活污水等,特点是污染物浓度极高,溶解或悬浮有粗煤气中的多种成分(无机类如氰化物、硫氰化物、硫化物、铵盐等,有机类如多环芳香族化合物和含氮、氧、硫的杂环化合物及焦油等),总体性质表现为酚类及油分浓度高、有毒及抑制性物质多、生化处理过程中难以实现有机污染物的完全降解、对环境构成严重污染,是一种典型的高浓度、高污染、有毒、难降解的工业有机废水。含盐废水主要包括循环排污水、化学水站排水等,该种废水悬浮固体和总溶解固体浓度较高,而氨氮和COD浓度相对较低^[4-7]。

目前,煤化工行业有机废水处理一般按照“预处理+生化处理+深度处理”的模式。预处理常用隔油、气浮等方法,防止油类影响后续生化处理的效

果,并回收再利用,同时对后续的生化处理还起到预曝气的作用。有机废水经预处理后,将通过缺氧-好氧生物法处理(A/O 工艺或 AA/O 工艺),降低废水中的 COD 及氨氮指标,但由于煤化工废水中的多环和杂环类化合物,好氧生物法处理后出水中的 COD 和氨氮指标难以稳定达标。因此,将采用深度处理的方法对生化处理后的出水做进一步的处理,其方法主要有混凝沉淀、固定化生物技术、吸附法、催化氧化法及反渗透等膜处理技术。有机废水经预处理 + 生化处理 + 深度处理后,进入含盐废水处理系统。

含盐废水处理工艺大多采用超滤 + 反渗透处理工艺。超滤处理工艺一般作为反渗透工艺的预处理系统,主要去除废水中的悬浮物 SS(suspended substance),为后续双膜反渗透处理创造条件。反渗透技术是在外加压力的作用下,使水溶液中的某些成分选择性通过,从而达到淡化、净化或浓缩分离的目的。

图 1 是国内外废水处理的主要流程和可选的工艺技术^[8-22]。

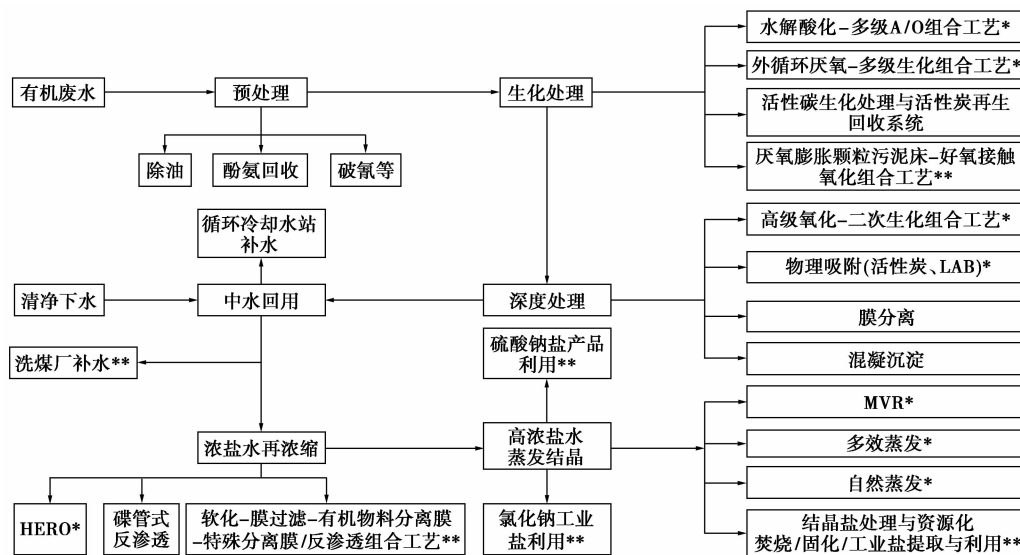


图 1 国内外废水处理的主要流程和可选的工艺技术

(上接第 154 页)

表 6 一期装置启动消耗能源表

机组或机泵名称	功率/ kW	消耗电能/ kWh	消耗燃气/ ($\text{万 m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	产出 轻烃
5-K ₁	58	638		0
1-GT ₁ /1-K ₁ 及辅助系统	22	242	1.66	0
3-K ₁ 及辅助系统	1517	16687		0
2-TK ₁ 及辅助系统	7.5	82.5		0
机泵及空冷器	218.9	2407.9		0
合计		20057.4	1.66	0

调整后装置启机时消耗电量约为 20 057.4 kWh,调整前是 34 644.6 kWh,节约 14 587.2 kWh;消耗天然气 1.66 万 m³/d,调整前是 3.6 万 m³/d,节约 1.94 万 m³/d。

3.3 经济效益分析

电价是 0.95 元/kWh,天然气是 1 元/m³,可节约经济效益约 14 587.2 × 0.95 + 1.94 × 1 = 3.3 万元。

调整操作方法后提高了待停机装置的轻烃收

率,一次可增产轻烃约 8 t,按照 6 000 元/t 计算,增收 4.8 万元。

1 年装置至少切换 4 次,合计经济效益为 (3.3 万元 + 4.8 万元) × 4 = 32.4 万元。

4 结语

通过分析制约装置切换的时机和影响能耗的重要因素,对各机组运行过程进行量化分析,对装置切换的时机进行数字化并总结成作业指导文件,是对生产管理工作的一次创新,提高了生产管理的有效性,同时确保装置运行安全、稳定和长周期运行,将 2 套装置的启机和停机顺序绘制成横道图,能够清楚地表达活动的开始时间、结束时间和持续时间,并能够合理安排时间,还大大降低了能耗。

参考文献

[1] 2BCL-408 型离心式进气压缩机说明书(卷一)[Z].
 [2] 魏龙,袁强.离心式压缩机的喘振及控制[M].北京:机械工业出版社,1990.
 [3] 2BCL-408 型离心式进气压缩机说明书-特性曲线图(卷一)[Z]. ■

2 煤制气污泥的来源和性质

梳理煤制气废水处理的全流程,煤制气污泥的来源主要有以下几个工艺单元。

2.1 预处理

2.1.1 除油工艺-油泥

除油工艺通常在煤制气废水的预处理工段,主要是隔油沉淀池,基本原理是利用废水中悬浮物和水的密度不同来实现分离。常用于去除污水中的悬浮物、重油和部分浮油,以降低石油类含量,保证后续生化系统稳定正常运行。隔油沉淀池中分离出的液体按照其密度不同可分为浮油和重油,上层浮油可回收利用;下层沉淀油属于重油,混有悬浮物和油渣等较多杂质,具有一定固含量,也称油泥,通常跟厂区内其他工艺段产生的污泥混合后按照固废的处理方法统一处理。

油泥的性质与所处理的煤气化废水有很大关系,总体上,油泥是由油、泥沙及其他部分悬浮物组成。密度 $1.03 \sim 1.10 \text{ kg/m}^3$;含水质量分数较高, $>97\%$;含油质量分数较低, $<20\%$;有一定热值。邹大宁^[23]对炼油厂的隔油沉淀池底泥性质进行分析,结果表明,油泥的含水质量分数较高,为 $95\% \sim 97\%$,密度 $1.000 \sim 1.003 \text{ kg/m}^3$ 。经转鼓真空过滤机和离心机脱水后,含水质量分数降至 $80\% \sim 85\%$,含油质量分数在 $7\% \sim 10\%$,呈半固态,干基的热值约为 14 kJ/kg 。

2.1.2 气浮工艺-浮渣

在煤气化废水的处理工艺中,气浮技术应用广泛,通常在预处理阶段,主要去除废水中的悬浮颗粒、油珠、絮凝体和菌团等,气浮过程中由于悬浮物的去除可使废水中的 COD_{Cr} 在一定程度下降。气浮技术通常配合以加药絮凝,可提高对油、悬浮物及大分子有机物的去除效果,工程上投加药剂多为无机高分子絮凝剂与有机高分子助凝剂的复配物,其中絮凝剂以铝基无机高分子药剂为主,可以根据需要复配部分铁基絮凝剂及硫酸盐絮凝剂,助凝剂为有机高分子助凝剂。

气浮单元形成的含固废弃物称为浮渣,也是煤气化污泥的一个重要来源。这些浮渣为各种颗粒、水和气泡形成的混凝团,呈半固体状态,有流动性,主要成分为各种化学药剂、各种表面活性剂和絮凝剂、乳化油、分散油、重质油成分、细砂及大量的次生黏土矿物,各种物质凝聚在一起,乳化絮凝严重,沉降性能极差,难于分离和清洗。

邹大宁^[23]对炼油厂的浮渣性质进行分析,含水质量分数为 $98\% \sim 99.5\%$,密度为 $0.97 \sim 0.99 \text{ kg/m}^3$,含固质量分数 $1\% \sim 2\%$,干基热值为 10.25 kJ/kg 。韩萍芳等^[24]提到某炼油厂的含油浮渣滤饼,其组成(质量分数)为含水 $80\% \sim 85\%$,含油 $5\% \sim 15\%$,固体含量 $5\% \sim 7\%$,在固体含量中主要成分是铝盐无机混凝剂的水解产物,主要为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。孙小燕等^[25]对某含油浮渣的理化性质进行了研究,得出结论,含油浮渣含水质量分数高,在 96% 以上,可高达 99% ;含油质量分数相对较低,一般在 $0.5\% \sim 5.0\%$ 。含油浮渣中悬浮颗粒细小,自然沉降速度慢,难通过重力浓缩脱水。

2.2 生化工艺-生化污泥

生化工艺是煤制气废水处理的主工艺单元,随着环保要求的提高和水处理技术的发展,结合煤气化废水本身难处理的特点,国内外针对煤化工废水生化处理进行了大量研究与工业实践,从传统 A/O 工艺为主,逐渐衍生发展出一批组合新工艺,如水解酸化-多级强化 A/O 组合工艺、外循环厌氧-多级生化组合工艺等。这些工艺单元中产生的污泥都称为生化污泥,是煤气化污泥的重要来源,也是最常见的一种污泥形式。

生化污泥是废水生化处理过程中产生的沉淀物质,是一种以有机成分为主、组分复杂的混合物,其中包含有潜在利用价值的有机质、氮(N)、磷(P)、钾(K)以及植物生长必需的各种微量元素,同时也含有大量的病原体、寄生虫(卵)、重金属和多种有毒有害有机污染物,如果不能妥善安全地对其进行处理处置,将会给生态环境带来巨大的危害。其性质主要有以下几点。

(1) 含水率高(液态污泥含水质量分数为 97% 左右,脱水污泥含水质量分数为 80% 左右)。生化污泥由水中悬浮固体经不同方式胶结凝聚而成,结构松散,形状不规则,比表面积与孔隙率极高,其特点是含水率高、脱水性差、易腐败、产生恶臭、相对密度较小、颗粒较细。

(2) 污泥中含大量的细菌、病毒和蠕虫卵等病原体,极易造成传染病的传播,可污染土壤、空气、水源,并通过皮肤接触、呼吸和食物链危及人畜健康,也能在一定程度上加速植物病害的传播。

(3) 含有多种有机污染物,主要有多氯二苯并呋喃和多氯二苯并二噁英(PCDD/PCDF)、多环芳烃、邻苯二甲酸酯类、多氯联苯(PCBs)、氯苯、氯芬等。污泥中含有的有机污染物不易被降解,毒性残

留时间长,部分有致癌、致畸、致突变作用,这些有毒有害物质进入水体与土壤中将造成环境污染。

(4) 含有多种重金属。污水处理过程中,70%~90%的重金属元素会通过吸附或沉淀转到污泥中。污泥中重金属主要有 Cu、Pb、Zn、Ni、Cr、Hg、Cd、Mn 等,有研究表明,污泥中的重金属主要以氧化物、氢氧化物、硅酸盐和不可溶盐等无机沉淀物和有机配合物形态存在,其次为硫化物,而以自由粒子形态存在的比例较少^[26]。如将这种污泥直接用于填埋或农用,势必会对土壤、地表水体环境产生污染,存在严重的卫生与环境污染隐患。

2.3 深度处理工艺-化学污泥

常规生化处理达不到项目水回用的指标要求,深度处理工艺是影响后续中水回用、膜再生系统稳定运行的关键环节。深度处理工艺多种多样,主要是物理法(吸附、絮凝、膜分离等)、化学强氧化(臭氧氧化、芬顿氧化、铁-碳微电解等)以及化学氧化与生化组合(如臭氧氧化-BAF)等。其中很多工艺技术,在实现废水处理的同时会产生大量的污泥,一般称为化学污泥,较有代表性的工艺有以下几种。

2.3.1 混凝沉淀工艺

混凝沉淀是废水处理的常用工艺,主要通过投加混凝剂、絮凝剂等,如 PAC(碱式氯化铝)和 PAM(聚丙烯酰胺),使废水中的胶体和细微悬浮物凝聚成絮凝体,然后予以分离除去。它既可以降低原水的浊度、色度等水质的感观指标,又可以去除多种有毒有害污染物,但处理过程投加大量药剂会增加废水中的 TDS,同时产生大量污泥。污泥的性质取决于采用的混凝剂种类,数量则由原污水中的悬浮物量和投加的药剂剂量决定。

王蓉^[27]对经 PAC、PAM 混凝沉淀的化学污泥性质进行了研究,并将其性质与其他几种污泥进行了比较,结果表明,化学混凝污泥的 pH 呈弱酸性,有机物含量在几种污泥中是最低的,固体颗粒密度在几种污泥中最高,可见,化学混凝污泥的组成不同于前面几种类型的污泥,是以无机物为主的污泥。

2.3.2 活性炭/活性焦吸附工艺

活性炭颗粒有非常多的微孔和巨大的比表面积,具有很强的物理吸附能力。国内开发了以廉价的活性焦为吸附介质的活性焦吸附工艺(LAB 工艺),并在大唐克旗煤制气项目上得到应用。相关研究及工程实例表明,活性焦因结构上中孔发达,从而能吸附大分子、长链有机物的特性,投加量越大 COD 去除效率越高,且对色度有很大的去除率。

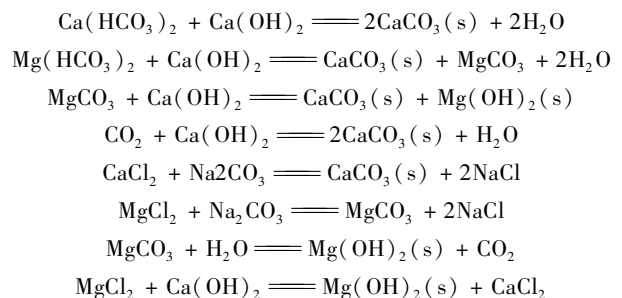
但是,这种工艺中投加的活性炭/活性焦将产生大量饱和活性炭/活性焦污泥,这部分污泥产量大,热值较高,脱水相对容易,如果作为危险废弃物处理,则处置成本高。

2.4 含盐废水处理-碱渣/化学污泥

含盐废水的处理又可分为中水回用单元和浓盐水处理单元。中水回用单元主要是对生化处理达标废水、清净下水(开式循环水系统、密闭循环水系统、除盐站的排放水和工艺装置废锅排水)进行处理回用,提高全厂的水利用率,产品水主要作为开式循环水系统的补充水,以再生水代替新鲜水。清净下水和生化出水回用后的浓盐水,送再浓缩单元进一步处理回收水,产生的高浓盐水送蒸发装置处理,产品水水质要求达到回用水水质指标要求。

2.4.1 脱/除硬

含盐废水处理单元中,硬度、COD、SS 和盐是主要脱除的污染物。针对硬度脱除,一般通过投加石灰乳等化学药剂(纯碱和/或镁剂)加入反应池中,与废水中的重碳酸盐、碳酸盐、硬度离子和/或硅酸盐发生反应,降低水中的暂时硬度、碱度和/或永久硬度,生成 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,辅以混凝剂和絮凝剂的投加,形成具有巨大表面积的新生态 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀物与泥渣絮体的混合物,它们在沉淀过程中大量吸附原水中的悬浮物、胶体(胶体硅、铝、铁)、硅酸盐等,最终软化和净化废水。主要反应如下:



可见,这一处理工艺产生的污泥主要是 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,以及吸附的水中的悬浮物、胶体(胶体硅、铝、铁)、硅酸盐等,这部分污泥主要由无机物构成,可称为碱渣,也可称化学污泥。

2.4.2 絮凝沉淀-过滤

SS 和浊度的脱除多采用“絮凝沉淀+过滤”工艺,作为膜脱盐的预处理工艺,使出水浊度和 SDI 满足要求。絮凝机理与之前深度处理单元的混凝沉淀相似,污泥的性质取决于采用的混凝剂种类,数量由原污水中的悬浮物量和投加的药剂剂量决定。由于这一工艺单元污水中有机物含量较少,因此絮凝沉淀

出的污泥有机物含量较低,属于无机污泥。

综上所述,煤制气废水处理全流程中产生污泥的工艺单元主要有以下几个:隔油工艺、气浮工艺、生化工艺、混凝沉淀工艺、活性炭吸附工艺、除硬工艺,其中隔油工艺、气浮工艺、生化工艺和活性炭吸附工艺中产生的污泥有机质含量较高,属于典型的有机污泥;而深度处理及含盐废水处理工段中的混凝沉淀工艺和除硬工艺产生的污泥无机质含量较高,属于无机污泥。

3 结论与展望

近年来,煤制气产业发展速度放缓,环境问题始终是关键的制约因素。在我国,污泥的处理处置起步较晚,基础相对薄弱,相关技术研究较少。针对煤制气污泥的不同来源和性质,对污泥进行分类处理是合理的思路,既节省成本,又能更好地将废弃物资源化利用。同时,对于同一种废水,不同的水处理工艺,污泥产出量差距也很大。因此,解决污泥等固体废弃物的危害首要从源头上入手,选择污泥产出量较少的水处理技术。

参考文献

- [1] 朱蒙佳,吴文华,纪钦洪,等. 厌氧-好氧间歇工艺处理煤气化废水的小试研究[J]. 水处理技术,2014,40(7):89-93.
- [2] 贾永强,李伟,王丽梅,等. 新型组合工艺对高浓度煤气化废水处理的试验研究[J]. 工业水处理,2013,33(11):64-66.
- [3] 思华英. 煤气化工艺技术比较及产生废水水质分析[J]. 化工管理,2013,(10):231.
- [4] 刘兰燕. 煤气化废水处理研究进展[J]. 宁波化工,2014,138(1):10-13.
- [5] 赵婧,孙体昌,刘雪梅,等. 煤气化废水处理工艺的现状与发展方向[J]. 工业用水与废水,2012,43(4):1-6.
- [6] 张蔚. 煤气化废水处理技术的现状及发展[J]. 污染防治技术,2012,25(3):18-20.
- [7] 蒋芹,郑鹏生,张显景,等. 煤气化废水处理技术现状及发展趋势[J]. 能源环境保护,2014,28(5):9-12.
- [8] 陈雪峰,刘志辉,潘建通,等. O₃-BAC 工艺深度处理煤气化废

- 水试验研究[J]. 给水排水,2011,37(9):138-142.
- [9] 邵阳,杨耀. 内蒙古煤化工废水零排放中浓盐废水处理技术及存在的问题讨论[J]. 北方环境,2012,24(2):87-90.
- [10] 滕济林,姜艳,曹效新,等. 粉末活性炭强化 A/A/O 工艺处理煤气化废水的中试研究[J]. 环境科学学报,2014,34(5):1249-1255.
- [11] 黄明珠,董燕珊,苏锡波,等. 石灰软化法处理地下水源水硬度试验研究[J]. 给水排水,2012,38(3):26-29.
- [12] 张叶来,张玉先,何辉,等. RO 浓水回用的处理技术研究[J]. 中国给水排水,2010,26(1):70-73.
- [13] 顾平,崔航宇,赵春霞,等. 粉末活性炭处理反渗透浓水的吸附模型[J]. 土木建筑与环境工程,2011,33(6):129-134.
- [14] 李亮,阮晓磊,滕厚开,等. 臭氧催化氧化处理炼油废水反渗透浓水的研究[J]. 工业水处理,2011,31(4):43-45.
- [15] 张晓娟,刘发强,王树勋,等. Fenton 试剂处理污水回用装置反渗透单元浓水的研究[J]. 广东化工,2011,38(4):156-157.
- [16] 杜亦然,张曙澎,杨文忠,等. Shell 煤气化废水处理及回用[J]. 工业用水与废水,2014,45(5):10-13.
- [17] 李海松,董亚勇,王敏,等. 鲁奇工艺煤气化冷凝废水处理工程实例[J]. 工业用水与废水,2014,45(4):68-70.
- [18] 焦伟堂. 酚氧萃取回收工艺在煤气化废水处理中的应用[J]. 积水排水,2014,40(1):54-57.
- [19] 贾永强,李伟,王丽梅,等. 新型组合工艺对高浓度煤气化废水处理的试验研究[J]. 工业水处理,2013,33(11):64-66.
- [20] 张健,常飞,谢运超,等. 煤气化及煤焦化过程中含酚废水的处理方法研究[J]. 广州化工,2013,41(21):10-13.
- [21] 王晓平,秦昊. 德士古煤气化高氨氮废水处理浅析[J]. 大氮肥,2012,35(1):63-65.
- [22] 庄会栋. 混凝-SBR 工艺处理煤气化废水的生产性试验研究[D]. 南京:南京理工大学,2006.
- [23] 邹大宁. 炼油厂“三泥”处理技术与应用研究[D]. 大庆:东北石油大学,2011.
- [24] 韩萍芳,周寅飞,吕效平,等. 炼油厂含油浮渣絮凝脱水的研究[J]. 环境科学与技术,2006,29(11):91-93.
- [25] 孙小燕,尹大亮. 含油浮渣反絮凝处理方法的研究与资源综合利用[J]. 资源开发与市场,2009,25(4):294-297.
- [26] 吴启堂,蒋成爱,林毅,等. 利用剩余活性污泥的生物吸附降低城市污水污泥重金属含量[J]. 环境科学学报,2000,20(5):141-143.
- [27] 王蓉. 化学混凝污泥脱水性能研究[D]. 广州:广东工业大学,2008. ■

阿克苏诺贝尔面向中国汽车修补漆市场推出 2015 电子解决方案

阿克苏诺贝尔 2015 年 7 月 14 日宣布中国汽车修补漆市场正式推出 2015 电子解决方案,旨在通过互联网电子技术为客户提供更高效便捷的服务。其核心线上订购平台“车易涂”能为客户提供涵盖数据分析、订单处理、仓储管理、物流运输等全程服务。

阿克苏诺贝尔的数字化配色系统只需通过简单的车身扫描,便能立刻对车身任何区域的原有颜色进行精

准测量和配色。“优化站点管理流程是阿克苏诺贝尔‘全景云’的强大功能之一。”“全景云”完全突破了传统的管理模式,实现了车间进程可视化,能够生动直观地通过各类数据报表来准确地进行跟踪管理。其服务平台运用也十分便捷,只需要 1 台能够连接网络的设备,例如台式或平板电脑、手机等,便能轻松进行车间流程管理。(李坤)