

膜技术在煤化工污水回用中的应用

李井峰*

(神华集团有限责任公司科技发展部,北京 100011)

摘要: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;污水

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)06-0164-04

Application of membrane technology in coal chemical industry wastewater reuse

Li Jing-feng*

(Science & Technology Development Department, Shenhua Group Corporation Limited, Beijing 100011, China)

Abstract: The source and the properties of waste water in coal chemical industry are analyzed. The major technologies for wastewater treatment, water reuse by membrane technology and the reverse osmosis concentrate treatment are introduced. A case study is also supplied to introduce the current status of the application of membrane technology in the waste water reuse in coal chemical industry.

Key words: membrane technology; coal chemical industry; waste water

煤炭是我国重要的能源,近年来占一次能源消费比例一直在 65% ~ 70%。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。发展新型煤化工是实现煤炭清洁转化,保证国家能源安全的重要途径,在我国以煤为主的能源结构中具有不可替代的重要作用。但同时应该看到,水资源是发展新型煤化工产业的重要制约因素。我国煤炭的主要产区及煤化工厂址多分布在西部缺水地区,一方面这些地区本身水资源就非常匮乏,同时对污水排放的容纳能力非常有限^[1]。而另一方面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。

膜技术是一种重要的污水回用技术。膜技术从本质上来讲也是一种过滤技术,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^[2]。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 煤化工污水特点及主要处理流程

煤化工污水根据污染物种类可分为 2 大类,一类是有机废水,一类是含盐废水。有机废水主要来源于煤气化工艺废水和其他工艺废水,其特点是含盐量低、污染物以 COD 为主;含盐废水主要来源于生产过程中煤气洗涤废水、循环水系统排水、除盐水系统排水、回用系统浓水等。由于煤化工污水涉及煤直接液化、费托合成、合成甲醇、煤制烯烃等不同的工艺流程,排放污水点多面广,涉及到气化、净化、合成、脱盐水、锅炉排水、循环水排水等装置^[3]。

总体来看,煤化工污水具有高酚氨、高盐高硬度、水质波动较大等特点。

(1) 高酚氨

由于煤炭中固有化学成分,各种煤化工工艺污水中酚氨含量较高。以气化工艺污水为例,中温气化工工艺的污水含有大量难降解的焦油、酚等,采用一般的生化工艺很难处理,预处理后有机废水的 COD 仍然高达几千 mg/L。高温气化工工艺废水成分相对简单,COD 较低,一般在 500 mg/L 左右,可生化性较好,但氨氮浓度仍然较高^[4]。其余的工艺污水,例如直接液化污水,也具有高酚氨等特点。这将给生化处理带来较大难度^[5]。

(2) 高盐高硬度

由于煤化工项目多位于西北地区, 原水本身含盐量就较高。同时催化剂制备、循环水排污等过程都将产生大量高盐高硬度污水, 故煤化工污水具有高盐、高硬度的特点, 一般盐含量在 500 ~ 5 000 mg/L, 硬度在 300 ~ 1 500 mg/L。若要实现污水回用, 必须脱盐。

(3) 水质波动大

目前, 煤化工仍属于新兴产业, 装置运行仍不能做到完全稳定。例如, 煤质影响造成气化工艺污水波动较大, 装置开停车期间污水 COD 等也会经常出现大幅度波动等。因此对于污水回用装置, 必须充分考虑留有一定处理裕量, 降低水质波动对回用系统的冲击。

目前一般的煤化工污水处理工艺包括预处理、生化处理、深度处理等流程。预处理主要是传统的隔油、气浮、调节等过程, 主要去除污水中的大粒径悬浮物和油。目前用于煤化工污水处理的生化工艺较多, 包括氧化沟、SBR、A/O 以及各种生物膜法等。由于煤化工污水可生化性较差, 一般要选择水解酸化或厌氧作为好氧生化处理的预处理环节。通过生化处理, 对 COD 有一定的去除, 同时有一定的脱氮功能。

由于煤化工污水毒性较大, 一旦上游发生污水冲击, 对生化系统冲击较大, 水质难以满足排放标准以及污水回用入水标准要求。为此, 在一般的生化处理基础上, 若要达到污水回用装置入水标准要求, 一般还需要进行深度处理。常用的深度处理工艺包括芬顿氧化、臭氧氧化、曝气生物滤池 (BAF)、生物活性炭等。深度处理可以进一步降低污水中的 COD 和氨氮。现在还有一些工艺流程中也将深度处理的工艺前置到生化处理之前, 可以提高污水的

可生化性。同时, 若污水中硬度较高, 为降低回用水装置的结垢趋势, 还需要设置除硬单元。

2 煤化工污水膜法回用装置及运行状况

由于目前煤化工项目多建在西北地区, 在西北地区若不进行脱盐, 污水处理后也无法回用至循环水或脱盐水系统, 故膜法回用装置大多采用的工艺是超(微)滤 + 反渗透。基本的流程如图 1。

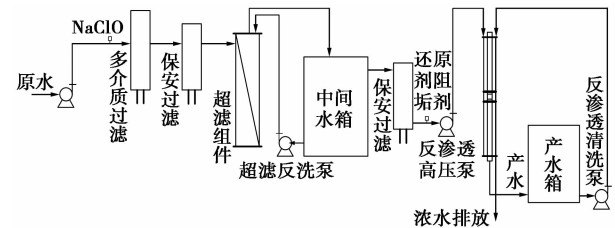


图 1 超滤 + 反渗透双膜系统流程示意图

超(微)滤 + 反渗透双膜技术已经是较为成熟的水回用技术, 但其用于污水回用体系或多或少都存在一定的问题。通过对现有的煤化工污水装置调研的结果, 在双膜装置运行中存在的主要问题和解决方案如下。

(1) 水质波动对膜系统冲击较大(特别是在开停车期间), 水质波动时膜系统污染明显加速。

解决方案: 加强上游水质监控, 在来水波动期间对不同水源来水比例进行合理调控, 强化膜前预处理单元, 增加超滤膜清洗频率, 还可以设置反渗透在线清洗。

(2) 反渗透保安过滤器污堵情况较为严重, 需要经常更换。主要是由于污水中富含营养物质, 微生物容易滋生, 通过测试反渗透进水与超滤出水中细菌含量, 前者经常要数百倍甚至数千倍于后者。

(上接第 163 页)

- [3] Li Dehao, Mao Yufeng, Liu Zhenghui, *et al.* Simultaneous removal of nitrogen, phosphorus and COD in an integrated OCO reactor[J]. *Environ Technol*, 2014, 35(17/18/19/20): 2628 - 2633.
- [4] 白洁颖. 改良型氧化沟硝化同时反硝化的临界 ORP 研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011.
- [5] 李德豪. 双侧沟式一体化 OCO 工艺处理生活污水研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [6] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 258 - 282.
- [7] Liu Zhenghui, Sun Guoping, *et al.* Water quality Index as a simple Indicator of drinking water source in the dongjiang river, China[J].

IJEP, 2012, 2(5): 16 - 21.

- [8] 马秀兰, 田娇, 曹国军. 不同 pH 和溶解氧对低碳氮比生活污水基质去除率的影响[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(31): 17629 - 17631.
- [9] 傅金祥, 韩晋英, 齐建华. 常温下低 DO 和高 pH 短程硝化过程研究[J]. *水处理技术*, 2008, 34(12): 19 - 22.
- [10] 熊振湖, 汪艳宁, 王秀朵. 溶解氧和 pH 对 CAST 工艺脱氮效果的影响[J]. *环境工程*, 2003, (6): 14 - 16 + 2.
- [11] Li Baikun, Shannon Irvin. Alkalinity and ORP changes at nitrification and denitrification in a sequencing batch reactor (SBR)[C]. *WEFTEC 2005: Session 21 through Session 30. USA: Proceedings of the Water Environment Federation*, 2005: 2103 - 2118.
- [12] 王涛, 徐跃飞, 陈贵生, 等. ORP 用于优化改良型 Carrousel 氧化沟脱氮的研究[J]. *中国给水排水*, 2012, (21): 16 - 19. ■

解决方案:优化次氯酸钠投加点和投加量,保证中间水箱出水有一定的余氯含量,抑制微生物生长。同时,反渗透前还原剂添加点需设置在保安过滤器之后。

(3)反渗透系统结垢较为严重,导致产水量和脱盐率下降。主要是煤化工废水多为高硬度废水,一般在 500 ~ 1 000 mg/L。

解决方案:对于高硬度污水,需要增加除硬装置,采用石灰软化等方式降低进入膜系统处理的污

水硬度。

3 煤化工污水回用装置反渗透浓水处理技术选择

采用双膜技术,在回收大量水资源的同时,也产生了一部分反渗透浓水。而且这部分浓水中的污染物和含盐量由于浓缩作用而进一步提高了。对于反渗透浓水的处理,需进一步降低其主要污染物含量,以达到排放标准,同时尽可能地从浓水中进一步回

表 1 主要反渗透浓水处理技术比较

技术类型	优点	缺点
活性炭吸附	充分利用了活性炭的吸附净化能力,对 COD 吸附能力强,去除率高	活性炭价格高,导致处理成本过高,活性炭再生技术还不成熟,不能除盐,仅能实现浓水达标排放
高级氧化	采用臭氧、芬顿试剂等对浓水进行处理,对 COD 有一定去除效果,成本较活性炭处理要低	很多情况下难以实现达标排放,不能除盐,仅能实现浓水达标排放
高效反渗透 (HERO)	对浓水除硬后,再进行反渗透浓缩,回收一部分水资源,特别适合零排放要求下的反渗透浓水处理	由于反渗透浓水硬度高,必须设置除硬工艺后再进行高效反渗透处理
多效蒸发	凭借该技术可将反渗透浓水浓缩 10 倍以上,最终的浓水再通过结晶、自然蒸发可实现污水零排放,且产水水质很好	处理成本过高,设备易腐蚀,对蒸发设备材质要求较高
膜蒸馏 (MD)	凭借该技术可将反渗透浓水浓缩 4 ~ 10 倍,最终的浓水再通过结晶、自然蒸发可实现污水零排放,且产水水质很好,可以使用低品位热源	对膜材料要求太高,疏水膜易污染而失去分离性能,需经常清洗
电脱盐	凭借该技术可将反渗透浓水浓缩 4 ~ 5 倍,同时对 COD 有 30% ~ 40% 的去除率,产水水质一般可满足循环水补水要求,无需预处理,成本较低	浓缩倍数较蒸发法小,电极易结垢造成效率降低

收水资源。对于反渗透浓水宜先采取膜技术、电化学处理等非蒸发的方式进行处理,最后依靠蒸发对少量浓缩后污水进行处理。表 1 列出了主要的反渗透浓水处理技术。在实际应用中,往往会根据排放标准 and 排放量的要求进行技术组合^[6]。

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 1 400 m³/h,平均进水规模在 1 200 m³/h 左右,主要回收处理厂区内净水场排泥水、循环水装置排污水、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。

该水回用装置入水的主要特点是高含盐量,污水含盐量在 2 300 mg/L 左右,硬度和碱度均较高,分别在 1 100 mg/L 和 650 mg/L 左右,同时污水中悬浮物和胶体较多。为此,回用水装置在污水进入膜系统前设置了石灰软化和絮凝沉淀池,可有效降低污水硬度和浊度,同时对污水中有机物含量有一

定去除作用。满负荷运行时中水回用装置的水平衡图见图 2。

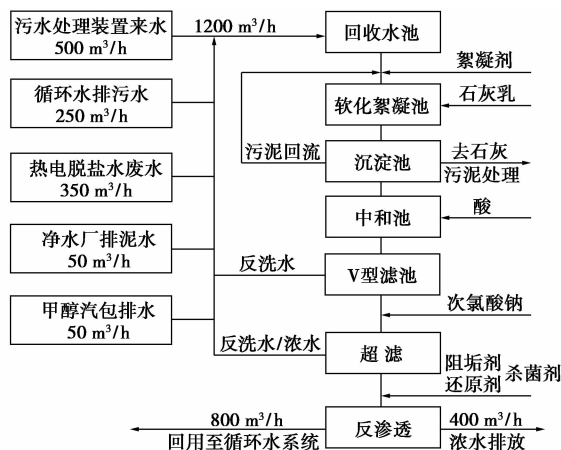


图 2 某煤化工厂中水回用装置流程图

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 ≤ 0.2 MPa,设计产水量为 1 400 m³/h。反渗透采用海德能 PROC10 反渗透膜

组件,膜组件数为1 548支,设计运行压力 ≤ 1.3 MPa,运行通量为 $800 \text{ m}^3/\text{h}$ 。主要控制工艺水质指标见表2。

表2 某煤化工工厂中水回用装置主要工艺指标

名称	主要控制水质指标
装置入水	COD _{Cr} $\leq 60 \text{ mg/L}$, BOD ₅ $\leq 20 \text{ mg/L}$, SS $\leq 70 \text{ mg/L}$, NH ₃ -N $\leq 15 \text{ mg/L}$,电导率 $\leq 4000 \text{ mg/L}$,硬度 $\leq 1500 \text{ mg/L}$
V型滤池出水	硬度 $\leq 350 \text{ mg/L}$,浊度 < 3
超滤出水	浊度 ≤ 0.5 ,SDI ≤ 3
反渗透产水	COD $\leq 2 \text{ mg/L}$,氨氮 $\leq 1 \text{ mg/L}$,电导率 $\leq 100 \text{ }\mu\text{S/cm}$, 硬度 $\leq 5 \text{ mg/L}$
反渗透浓水	COD $\leq 100 \text{ mg/L}$,氨氮 $\leq 15 \text{ mg/L}$,电导率 $\leq 8000 \text{ }\mu\text{S/cm}$, 硬度 $\leq 1000 \text{ mg/L}$

在装置运行过程中,最初也存在着保安过滤器污堵严重等问题。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 $0.3 \sim 0.5 \text{ mg/L}$ 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70 d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 $500 \sim 600 \text{ }\mu\text{S/cm}$;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 5 t/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 $5000 \sim 8000 \text{ }\mu\text{S/cm}$ 范围内波动,在回收率为85%的情况下,产水电导率稳定在 $1000 \text{ }\mu\text{S/cm}$ 以下,多数时间稳定在 $800 \text{ }\mu\text{S/cm}$ 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 kWh 。

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

(1)发展现代煤化工必须采用水回用技术,最大程度地回收水资源,降低对新鲜水的需求。而膜技术是最有效的水回用技术之一。

(2)煤化工污水来源和特征污染物种类复杂,处理难度较大。若要利用膜技术对煤化工污水进行回用,除了常规的生化处理工艺外,还需要辅以有针对性的深度处理工艺。

(3)煤化工污水膜处理系统的设计要充分考虑上游污水冲击、细菌滋生、结垢等因素,做好预处理方面的精细操作,优化膜系统操作参数,降低操作中的膜污染强度。

(4)采用膜技术进行污水回用,需妥善考虑反渗透浓水的处置方法,对技术(组合)的技术经济性进行详细评价以获得最佳的处理方式。

参考文献

- [1] 童莉,郭森,周学双. 煤化工废水零排放的制约性问题[J]. 化工环保,2010,30(5):371-375.
- [2] 全志明. 双膜工艺回用炼油废水长期稳定运行经验总结[J]. 现代化工,2007,27(4):434-436.
- [3] 黄开东,李强,汪炎. 煤化工废水“零排放”技术及工程应用现状分析[J]. 工业用水与废水,2012,43(5):1-6.
- [4] 王香莲,湛含辉,刘浩. 煤化工废水处理现状及发展方向[J]. 现代化工,2014,34(3):1-4.
- [5] 雒建中. 神华煤直接液化示范工程废水处理工艺分析[J]. 洁净煤技术,2012,18(1):82-85.
- [6] 陈海斌. 煤化工反渗透浓盐水处理和回用的探讨[J]. 神华科技,2012,10(4):86-89. ■