

兰炭高浓度含硫含氨废水处理工艺技术研究

王 鼎¹ 刘丽娜²

1. 榆林职业技术学院 陕西榆林 719000

2. 榆林学院化学与化工学院 陕西榆林 719000

摘 要: 针对兰炭废水处理技术难题, 通过分质、回收、利用和处理的思路, 解决了对高浓度难降解的有机废水及高含硫、含氨废水难题, 有效结合废水特性及生产工艺, 通过运行过程中采用技术改造, 生产过程水平衡, 最终实现生产废水系统零排放, 工艺流程配置合理、简捷, 废水处理成本低。处理效果: (1) 通过安装中间储罐、碱液储槽, 将废水经收集后, 当硫化氢含量超过1200mg/L时, 加0.5‰的碱液进行中和去除废水中硫化氢等酸性物质后, 再送入电厂流化床锅炉掺烧, 回收二氧化硫制取硫酸铵。(2) 通过技术改造, 化学浓盐水产量在约670t/h, 大部分用于金属镁浇渣, 剩余部分电厂脱硫补水, 少量厂区降尘, 废水达到系统平衡。

关键词: 高浓度废水; 含硫含氨; 回收利用

Study on the treatment technology of high concentration sulfur-ammonia-containing wastewater from Lanchar

Ding Wang¹, Lina liu²

1. Yulin Vocational and Technical College, Yulin, Shaanxi 719000, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University, Yulin, Shaanxi 719000, China

Abstract: For LAN charcoal wastewater treatment technical problems, through the points, recycling, utilization and treatment of train of thought, solved the high concentration of refractory organic wastewater and high sulfur and ammonia containing waste water, effectively combined with wastewater characteristics and production technology, used in the process of by running the technological transformation, production process of water balance, finally realizes the production wastewater zero discharge system, process simple and reasonable allocation, Waste water treatment is cheap. Treatment effect :(1) by installing intermediate storage tank and alkaline storage tank, the waste water is collected. When the hydrogen sulfide content exceeds 1200mg/L, 0.5‰ alkaline solution is added to neutralize and remove hydrogen sulfide and other acidic substances in the waste water, and then it is sent to the fluidized bed boiler of the power plant for blending and firing, to recover sulfur dioxide and prepare ammonium sulfate. (2) Through technical transformation, the output of chemical concentrated brine is about 670t/h, most of which is used for magnesium slag casting, the rest of the power plant desulfurization water supply, a small amount of dust removal in the plant area, and the system balance of wastewater.

Keywords: High concentration wastewater; Containing sulfur and ammonia; Recycling

陕西某兰炭化工企业生产过程中产生大量高浓度废水, 该废水含硫、含氨量大, 处理困难。兰炭废水成

分复杂, 污染物有300多种。无机污染物主要有硫化物、氰化物、氨氮和硫氰化物等; 有机污染物主要为煤焦油类物质, 还有多环芳香族化合物及含氮、氧、硫的杂环化合物等。由于废水中还含有各种生色基团和助色基团物质, 兰炭废水色度高达上万倍。废水中所含的酚类、杂环化合物及氨氮等会对人类、水产、农作物构成很大危害, 必须经过处理, 使污染物含量达到一定的标准后

基金项目: 陕西省科技计划项目(2021GY-148), 榆林高新区科技计划项目(CXY-2021-79)

作者简介: 王鼎(1983.10—), 男, 陕西省定边县人, 硕士研究生, 讲师, 研究方向: 煤化工、光催化。

才能排放^[1]。根据兰炭废水中污染物的来源与种类分析, 主要将兰炭废水分为有机废水和高盐废水, 其中有机废水是目前处理的难点, 通常采用“预处理+生化处理+深度处理”工艺^[2-3]。目前工业上兰炭废水的预处理主要采用固定床气化废水的预处理工艺, 包括脱油脱尘和酚氨回收, 针对性强的兰炭废水处理成熟工艺仍在开发。而该工艺的处理效果还不尽如人意, 出水水质亟待提高^[4]。国内外的学者对如何提高兰炭废水处理出水水质进行了大量的研究, 毕可军^[5]等研究分析了多种脱油脱尘的工艺, 包括空气气浮、重力沉降、化学沉降和电化学絮凝等工艺, 油、尘脱除效果比较明显, 但出水的油尘含量仍不理想。经脱油除尘后, 兰炭废水采用华南理工大学酚氨回收工艺进行后续预处理经汽提脱除酸性气、回收氨水及粗酚产品^[6]。然而, 由于兰炭废水组分的高毒性和复杂性等方面的限制, 该工艺的处理效果还不尽如人意。

一、含硫废水处理技术方案

1. 废水来源及特性

该部分废水是来自延迟焦化装置加热炉注水、注汽及原料油中的水分, 在分馏塔塔顶气液分离器分离出来的废水, 水量约为6t/h。该废水含硫、含油成分高, 水量较大, 常规处理工艺成本高。

表1 含硫废水水质指标

指标	COD	硫化物	挥发酚	氨氮	总油
数值	82000mg/L	800mg/L	6828mg/L	3480mg/L	12750mg/L

2. 处理方案及工艺路线选择

当硫化氢含量不超过1200mg/L时, 废水直接送入氨水池进行补水, 回收油份, 不会造成氨水池水质变化。当硫化氢含量超过1200mg/L时, 加0.5%的碱液进行中和去除废水中硫化氢等酸性物质后, 再送入电厂流化床锅炉掺烧, 回收二氧化硫制取硫酸铵。经加碱中和后的废水经泵送至中间水箱(200m³)和入口缓存水箱(60m³), 再经离心泵送入电厂流化床锅炉二次风入口进行雾化, 经高温油水分离, 油份燃烧, 水汽随烟气抽走, 因掺烧量小, 不影响流化床锅炉燃烧效率, 燃烧后水气随锅炉烟气进入脱硫装置, 实现环保达标排放。

3. 技术改造方案

制作安装储罐和碱液储槽, 管道、泵等设备之间安装若干阀门, 满足安全操作要求; 将焦化分馏含硫废水送入中间储罐, 在硫化氢含量超标时, 根据水量加入定量碱液, 通过循环泵循环使其充分中和去除硫化氢等酸性物质后, 再送至电厂中间缓存罐, 用于电厂锅炉掺烧详见下图1。

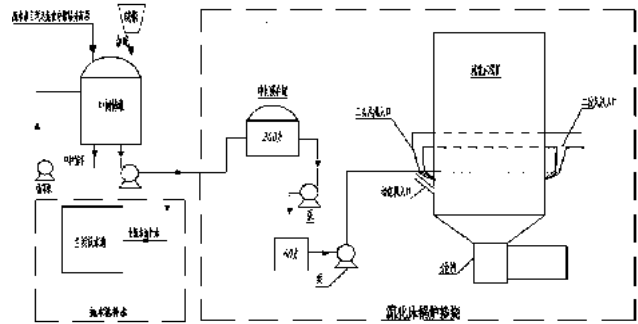


图1 焦化分馏含硫废水处理技术改造图

4. 工业试验工况及运行参数分析

(1) 炉温测试方法及分析

在采用此工艺处理含硫废水期间, 通过调节不同含量废水掺烧量, 对锅炉进行了炉温测试, 测试期间锅炉进煤量为60t/h, 入炉煤平均水分含量不超过15%, 通过不同掺烧量计算如下水分理论增加量百分比; 温度为测试期锅炉部位平均温度值。通过以下数据分析, 锅炉在含硫废水掺烧最大6t/h, 掺烧对炉温没有影响, 锅炉燃烧效率无变化, 因部分油分高温分离后参与燃烧, 能够平衡一部水分汽化热量; 同时在测试期间对烟气排放在线检测指标进行监控, 未引起排放指标变化。

(2) 废水平衡情况分析

测算期间延迟焦化装置运行负荷65%, 从以下数据分析, 含硫废水最大量在5.1t/h, 根据含硫废水硫化氢含量, 部分送至硫化床锅炉掺烧, 部分用于氨水池补水, 实现废水系统平衡。

二、含氨废水处理技术方案

1. 废水来源及水质分析

此部分废水来自制氢装置煤气压缩机入口喷淋, 经出口分离器定排的含氨废水, 以及预处理系统氨及铵盐洗涤塔水洗除盐的含氨废水和制氢装置部分重力流废水。此废水氨及铵盐含量高, 水量大, 常规处理成本高。

2. 处理方案及工艺路线选择

为了解决上述废水处理问题, 实现废水回收利用, 降低生产成本, 将煤气洗涤废水、煤气压缩机气液分离器定排废水及制氢装置部分重力流废水经过重力流管道收集至兰炭装置地下中间储罐, 经蒸氨除油后循环利用, 实现废水的综合利用, 具体工艺选择如下:

氨及铵盐洗涤塔和煤气压缩机洗涤后的10~15g/L含氨废水经地下排污管线自流回收至兰炭地下含氨废水回收槽, 含氨废水经蒸氨后含氨浓度降至0.12g/L的废水送至200m³水箱, 回用水箱废水经泵加压分别送入制氢装置补水, 通过水洗塔内循环进行洗涤, 通过气液分离器循环洗涤, 对荒煤气中的氨及铵盐组分进行水洗脱除,

当水洗含氨浓度达到一定指标后,含氨废水通过装置排污管排至地下废水管线,送至地下含氨废水回收槽,实现含氨废水循环利用;蒸氨产生的粗氨气经氨气吸收器进入氨水收集槽调配10~15%浓氨水经泵送至发电厂脱硫装置。

3. 技术改造方案

本方案利用现有两台蒸氨装置,通过自制一套地下含氨废水回收槽、氨气吸收器、粗氨水收集槽、蒸氨废水回用水箱及管道、附属等设备设施,与原有两台15t/h、6t/h蒸氨塔连接。其中含氨废水回收槽通过管道与蒸氨塔连接,蒸氨后废水送至制氢装置回用水箱,回用水箱通过管道与原除盐水管线连通,分别送入装置进行荒煤气洗涤喷淋,装置高浓含氨废水排污管道与地下排污管道连通,将含氨废水送至地下废水回收槽图2。

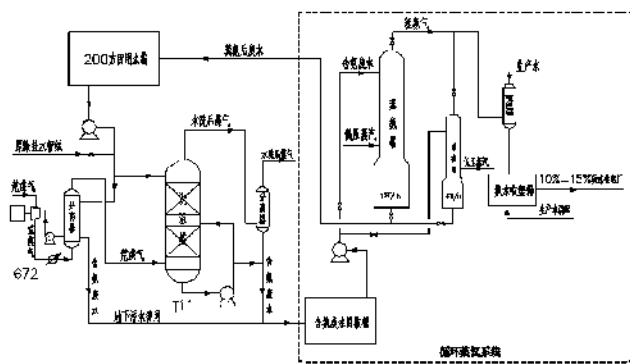


图2 荒煤气洗涤废水综合利用装置技术改造图

4. 工业试验工况及运行参数分析

(1) 蒸氨进、出水指标分析

根据下表进出水指标,通过循环蒸氨后,废水回用煤气洗涤,其中荒煤气氨含量、硫化氢含量均在安全指标之内,满足循环使用水质要求。

(2) 煤气氨含量、硫化氢含量指标分析

在使用蒸氨后废水进行荒煤气洗涤过程中,对荒煤气洗涤效果进行检测分析,根据下表氨含量、硫化氢含量检测数据分析,使用蒸氨后循环水,荒煤气洗涤效果良好,出口氨含量未超200ppm,出口硫化氢未检出,能够满足吸附塔荒煤气进气质量要求。

(3) 废水平衡情况测试及分析

通过以下运行数据分析,测试期运行工况下,废水排量在24t/h,蒸氨后废水全部回用,因目前制氢装置运行负荷60%,实际运行中循环蒸氨废水不足,需要补充脱盐水满足洗涤用水,水平衡还有部分富余量,可以满足提产后废水的系统平衡要求。(见下表2)

三、结论

运行过程中采用技术改造,生产过程水平衡,最终实现生产废水系统零排放,降低废水处理成本。此项废水处理创新之处是改变了传统废水处理工艺和思路,通过结合自身生产实际,对各类废水进行分质利用,真正实现煤化工项目的废水零排放,为煤化工循环经济项目的发展开辟了新的废水处理路线,同时为企业带来了巨

表2 含氨废水水质指标

记录时间	废水流入量 (T/h)	处理量 (T/h)				循环洗涤补水量 T/h)	
		15吨塔进水量	15吨塔出水量	6吨塔进水量	6吨塔出水量	T11补水量	672补水量
2021年11月21日	24.2	18.5	18.4	5.7	5.65	3.2	21
2021年11月22日	23.6	18	20.2	5.6	5.55	3.5	22.3
2021年11月23日	25.6	20.1	20	5.5	5.4	3.2	22.2

大的经济效益。经公司生产废水处理实践证明,此项废水处理技术的应用中设备运行可靠,技术方案可行,废水处理完全符合国家环保要求。

参考文献:

[1]方芳,韩洪军,崔立明,等.煤化工废水“近零排放”技术难点解析[J].环境影响评价,2017,39(2):9-13.
[2]ZHOU Jun. Waste water treatment technology and engineering application of coal chemical industry [J]. Environment & Development, 2020, 32(9): 93-94
[3]BAI Yinming. Problems and solutions of zero dis-

charge technology for new coal chemical wastewater [J]. Shanxi Chemical Industry, 2018, 38(6): 175-176.

[4]张相平,周秋成,马宝岐.榆林煤化工产业高端化发展路径研究[J].煤炭加工与综合利用,2017,2:21-25
[5]毕可军,王瑞,闫杰栋,等.煤化工废水除油技术探讨[J].化肥设计,2015,53(6):5-8
[6]Gai H.J., Song H.B., Xiao M., et al. Conceptual design of a modified phenol and ammonia recovery process for the treatment of coal gasification wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304: 621-628