

煤化工行业高含盐废水处理探讨

曹永刚

盛虹炼化(连云港)有限公司 江苏连云港 222000

摘要:我国的煤炭资源很好地解决了我国目前我国石油天然气储量短缺的现状,而随着我国煤化工行业的迅速发展,废水的排放问题也越来越引起人们的关注。从技术角度看,目前国内煤化工生产的废水以有机和咸两种废水为主,其处理方式和方法也不尽相同,因此,对发展煤化工行业高含盐废水的治理技术进行了论述。

关键词:煤化工;高含盐废水;处理

Discussion on Treatment of High-Salinity Wastewater in Coal Chemical Industry

Cao Yonggang

Shenghong Refinery (Lianyungang) Co., Ltd. Lianyungang, Jiangsu 222000

Abstract: my country's coal resources have well solved the current shortage of oil and natural gas reserves in my country. With the rapid development of my country's coal chemical industry, the problem of wastewater discharge has also attracted more and more attention. From a technical point of view, the wastewater produced by domestic coal chemical industry is mainly organic and salty wastewater, and the treatment methods and methods are also different. Therefore, the development of treatment technology for high-salt wastewater in coal chemical industry is discussed.

Keywords: coal chemical industry; high-salt wastewater; treatment

中国能源消费构成为64%,山西、陕西、宁夏;内蒙古和新疆五大省的煤化工资源十分丰富,煤炭资源占全国总量的76%,但水资源仅占全国的6.14%。近十年来,我国煤化工行业示范项目的建设和运行取得了明显成效,但高能耗、高水耗依然是制约现代煤化工行业发展的主要障碍,而煤化工行业所处区域大都缺乏纳废水体。在2017年2月份,国家能源局发布的《煤炭深加工产业示范“十三五”规划》中,明确提出了以示范为主的煤化工示范项目,并对各个行业的节能减排要求进行进一步的加强,既使示范项目的能耗得到了进一步的压缩;并提出了一项无钠废水体示范项目,即采用结晶盐法等工艺回收高含盐废水,实现不排放。本文就目前国内高含盐废水的资源化技术及工程应用进行了论述,并讨论了高含盐废水的资源化工艺。

一、高含盐废水处理工艺

在处理高含盐量的废水时,已经形成了膜分离、生物处理、多效蒸发结晶等多种处理技术。虽然在处理高含盐废水方面取得了一些效果,但其应用前景仍然很广阔。

1.膜分离工艺

膜分离技术是利用膜的选择性渗透特性,将废水中的活性组分进行分离。膜分离技术主要有:超过滤、反渗透、纳滤;采用超滤技术处理高含盐量的废水,可以对胶体COD及悬浮物质进行有效的拦截,但对海水淡化效果不佳。反渗透技术在高含盐量的工业废水中得到了广泛的应用,但是它的浓度对其有很大的影响。膜分离技术具有良好的处理效果,且不会产生二次污染,但膜的酸碱值、污染物浓度、膜特性等因素对膜的影响,尤其是当废水中污染物浓度高时,膜发生堵塞的几率更大;这样,生产成本就会大幅增加。

2.生物处理工艺

生物处理是一种以微生物为主要原料,通过氧化、还原等手段对废水进行净化的工艺。该技术具有代谢速度快,种类多,比表面积大,没有二次污染等优点。在工业废水中,由于废水的酸碱度、温度、溶氧量等因素,对废水的处理有很大的影响,尤其是当废水中的盐含量较高时,会对其的生长、增殖产生不利影响。因此,对高盐废水进行生物处理时,应将其浓度控制在1%以内,

不仅要消耗大量的水资源, 而且还要增加设备的投入。

3. 多效蒸发结晶脱盐工艺

蒸发技术是当前工业生产中的一个关键技术, 在高盐废水中得到了广泛应用, 尤其是多效蒸发结晶技术。按废水成分分类, 可选用刮板式蒸发、自动循环、升压、降膜发生器等。实践表明, 该技术在处理高含盐废水的过程中, 取得了较好的效果。本文提出了一种利用多效蒸发结晶技术对废水进行处理的方法。然后, 利用多效蒸发的方法对其进行了结晶。多效蒸发器是由多个蒸发器构成, 在工艺过程中, 将原料蒸气送入一次加热室内, 再在一次加热炉内进行同样的工艺。多效蒸发结晶法是一种非常有效的方法, 它具有广泛的应用前景, 如: 盐浓缩结晶法、海水淡化法、镁法烟气脱硫法。

4. 热浓缩技术

热浓缩技术是利用热能设备的热能, 对液体中的固态物质进行浓缩, 使其汽化, 实现对液体的分离和提纯。80年代以前, 热浓缩技术在工业生产中得到了广泛的应用, 如海水脱盐、石化等。尽管热浓缩技术原理简单, 但要实现高效率的浓缩, 需要大量的机械设备, 并且需要耗费大量的能量; 同时, 公司的经济效率也非常低下。由于多效率蒸发和机械压缩蒸发技术的改进, 现有的生产流程多为多级串联, 产量总量超过90%。根据煤化工工业的特点, 将废水的治理分为两个主要阶段: 第一个阶段是促进废水的生成, 第二个阶段是处理后的高含盐废水。含盐工业废水的残余物中含有大量的有毒杂质, 如结晶、颗粒等, 可以通过焚烧、自然蒸发、深井注入等方法去除。

5. 煤化工高含盐废水预处理技术

煤化工生产废水有多种类型, 除生产中的气化废水外, 还包括脱盐系统的排水、循环水系统的废水、回水系统的废水、锅炉排放的废水。为了进一步加强节能减排, 公司在循环废水、脱盐水厂废水的同时, 对蒸发废水进行了生物化学处理, 再进行深度处理。目前, 国内废水回用采用的是预处理+双膜法。高含盐废水的主要污染物为COD、TDS和硬度; 二氧化硅等杂质含量高, 必须对其进行预处理。

①高浓度难降解COD的去除

高含盐废水中, COD的含量一般较高, 一般在500-5000mg/L之间, 这主要是因为连续连续浓缩过程。传统的混凝沉淀法、生化法处理COD是目前应用最广泛的一种新型氧化法, 即芬顿氧化法、臭氧催化氧化法、光催化氧化法; 目前, 在国内外已经有了许多关于电催化氧化的研究。采用先进的氧化工艺对高含盐废水进行了处理, 其COD去除效果良好, 但其运行成本较高。

②硬度、二氧化硅的去除

高含盐废水一般硬度较高, 一般在500-2000毫克

/升左右, 来水中的二氧化硅含量也较高。一般采用化学药剂进行预处理, 根据水质特点, 选择氢氧化钙, 氢氧化钠, 纯碱, 镁剂等。目前国内普遍采用的处理工艺是将化学药剂倒入高效的澄清槽或高浓度槽, 主要是脱硬, 而且处理效果比较稳定。对于硬度高(1000毫克/升以上)的高含盐废水, 可以采用第二阶段的硬脱工艺。另外, 它也可以用化学试剂和离子交换树脂(将硬度降至5毫克/升)进行深度处理。TDS在选择树脂时, 应充分考虑TDS对树脂交换性能的影响。根据陶氏树脂的特性, 建议在TDS值为5000~50000mg/L时, 采用钠型弱酸树脂, 而TDS》20000mg/L时, 其交换性能会明显下降。当TDS》为50000mg/L时, 用弱酸的树脂是不合适的, 应该选择螯合的。但是, 螯合型树脂的初始交换性能较差, 其最大的优势是耐高含盐量, TDS含量可达100,000mg/L, 其应用环境也有其特殊性。

6. 高含盐废水资源化末端处理技术

①混盐零排放

高含盐废水的含盐量大, 离子成分复杂, 其中以 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- , 是造成“近零排放”的重要因素。在煤化工高含盐量废水的开发早期, 由于缺乏分质结晶技术和处理工艺, 投资和运行费用较高, 因此, 目前大部分的工艺都是蒸发结晶法、蒸发浓缩法+蒸发塘法。蒸发塘目前已无法作为末端处理。由于混合盐中的有机成分很难识别, 而且具有一定的毒性, 所以必须把混合盐当作一种有害的废弃物来处理。近年来, 由于一些大型煤化工项目周边可容纳有害垃圾的能力有所下降, 致使其处置费用逐年增加, 有些地区甚至达到了5000—7000元/吨。

②分盐零排放

目前, 国内对高含盐废水的处理主要有两种, 一是膜法分盐, 二是热法分盐。膜法分盐主要是以纳滤膜为主, 利用纳滤膜的道南和孔径过滤原理, 对一价盐(主要是氯化钠)和二价盐(主要是硫酸钠)进行了初步的分离。热法分盐是通过调整硫酸钠与硫酸钠的共饱和溶解度之间的关系, 将硫酸钠在100℃结晶, 75℃则可以获得氯化钠。煤化工高含盐废水零排放的主要工艺选择与其原料的水质特性密切相关。二是采用纳滤分盐技术, 将粗盐与热法分盐相结合。纳滤浓水中的硫酸钠通过脱杂、浓缩、浓缩、冻结结晶等方法进行分离, 要么进行蒸发结晶。2种盐法均有其优缺点, 应综合考虑进水水质、分质结晶盐纯度、杂盐率, 以及投入和运营成本。

二、高含盐废水处理对策

从上述结果可以看出, 我国高含盐废水处理技术存在着一些缺陷。要加强对高含盐废水的治理, 以提高其处理的质量和效益。

1. 采取相关优化措施

本文就高含盐废水的处理技术进行了深入的分析,探讨了其影响因素,并提出了一些改善方案。若采用隔膜技术,则采用超声波振动技术防止废水中的杂质堵塞膜层,从而造成膜的损坏。同时,在废水中添加杀菌剂或灭菌灯,可有效地防止有害微生物对膜的破坏,延长膜的使用寿命。同时,要根据具体情况制定严格的工作管理制度,督促主管单位加强对高含盐废水的处理;对废水处理过程中出现的问题进行及时的调查和解决;根据高含盐废水的实际情况,建议通过增加冲洗次数,使其达到最佳操作条件。总之,对于高含盐废水,应引起各主要煤化工企业的重视,并在其处理工艺上加大投入;在分析了各影响因素的基础上,提出了相应的优化处理方案,确保了高含盐废水的处理效果。

2. 探索废水利用技术

另外,对于高含盐废水,应持续开展废水处理技术的研究,以达到降低高含盐废水的目的;既可以提高废水的回用率,也可以降低水资源的浪费。目前,在洗煤厂中,由于煤泥表面的负电荷、煤泥的沉淀作用,需要添加硫酸铝、氯化钙等无机电解质凝固剂,煤化工烟气的水盐分与无机絮凝剂的性质相似;采用一种简便的工艺,将高含盐废水用作洗煤水。但是,在实际使用中,要对废水中的含盐量进行评估,并分析其对环境的影响。另外,由于微生物的生长需要氮源、水和氮源,而煤化工废水中含有氨、氮等元素,因此将其与微生物养殖相结合,可以降低对环境的污染;如何有效地提高废水资源化利用,必须勇于探索,不断地寻找新的途径和新的思路。因此,在采取相应的高含盐率治理技术的同时,要积极开发和拓展高含盐废水利用方式;在处理高含盐废水时,应尽可能地降低投入,以达到高含盐废水的最佳利用。

3. 注重运用复合工艺

煤化工行业的废水成分复杂, NH_4^+ 和 COD 含量高,有机物含量高,传统的处理方法很难达到对废水的再利用。在含 NH_4C 18% 或更高的废水中,可以采用多效蒸发结晶法,当含盐量低于 8% 时,用薄膜法将其浓缩至 15%,再利用多效蒸发结晶法将盐与水分离。当废水排放量较大时,应考虑采取其他处理方法,确保废水的再循环。结果表明,应用此技术治理高含盐工业废水,取得了显著的经济效益。以某煤化工公司为例,其废水中亚硝酸钠含量仅为 5%,用蒸发法进行,投资较大,因此,采用膜工艺进行预处理;当含盐率达到 16% 时,采用三次蒸发结晶方法对盐份进行脱盐处理。经试验,亚硝酸钠经综合处理后,可达到 20,000 吨左右;利用生物化学技术对废水进行了处理,使其达到了排放标准。同时,通过对含盐废水进行治理,使公司在社会上的地位得到显著提高,为公司长远发展奠定了坚实的基础。

4. 电渗析在煤化工废水处理中的应用

煤化工是一种以煤为原料,生产化学制品的工业。其中无机盐、氯化物、硫酸盐等无机污染物质含量较高;酚类,酰胺类,脂类等。特点:COD 浓度高,盐度高,有毒,直接排放不仅造成水资源和无机盐的浪费,而且严重损害了生态环境。因此,废水处理常常和“零排放”方法结合起来,不仅可以获得大量的水资源,而且可以有效地回收氯化钠和硫酸钠结晶,达到“零排放”。传统的方法是:预处理+生物处理+深度处理。膜技术在废水深度处理中得到了广泛的应用,为了进一步提高废水的含盐率,在深度处理的最后使用 RO 浓缩液。靖阳等地采用超滤-反渗透-电渗析技术,对焦化废水进行深度处理,并对其进行了处理。实验证明,采用这种方法可以达到预期的处理效果。张华等就 RO 浓缩液电渗析技术的可行性进行了讨论,并提出了减少盐分和提高回收率的建议,以及利用渗透水来补充地下水。研究发现,利用电渗析技术处理 RO 浓缩剂,不仅能提高 RO 的脱盐性能,而且能显著提高 RO 的含水率。综合分析结果表明,电渗析技术是一种适用于浓缩、脱盐的工艺。研究表明,采用电渗析法处理 RO 浓缩液是一种较好的工艺。

三、结论

煤化工在提高煤炭品质、提高能源利用率、提高能源利用率等方面具有重要意义。满足废水处理与循环利用的需求,降低环境污染,已经引起了煤化工行业及国家环保部门的重视。针对高浓度工业废水的处理,得出以下结论:1) 国内现有处理高含盐废水的方法主要有膜分离、生物处理、多蒸发结晶等技术,这些技术可以使废水处理的效果有所提高,但在一些工艺过程中出现了一些问题,需增加投入;这将对其在行业中的推广与应用带来一定的影响。2) 在高含盐废水处理中,要仔细分析影响其处理的各种因素,并有针对性地进行优化。在此基础上,应加强对废水处理技术的研究,以提高废水的利用率,降低水资源的浪费。在此基础上,应注重综合工艺的应用,充分利用各种工艺的优点,提高废水的处理水平和水质;满足废水治理要求,降低环境污染。

参考文献:

- [1] 虞素飞. 薄膜蒸发在精细化工含盐废水处理中的应用[J]. 广东化工, 2022, 49(12): 113-116+112.
- [2] 李团结, 于鹏飞, 赵宗祺, 王超, 李宝丰, 纪延钰. 活性炭吸附联合 Fenton 氧化处理高含盐有机废水的研究[J]. 工业用水与废水, 2022, 53(02): 23-27.
- [3] 刘平, 郭旭涛, 齐云龙, 陈雪, 赵焰. 纳滤技术在煤化工高盐废水资源化中的工程应用研究[J]. 山东化工, 2022, 51(08): 146-148.
- [4] 马晶. 基于煤化工含盐废水处理技术的应用分析[J]. 内蒙古煤炭经济, 2021, (22): 44-46.