

# 煤化工高盐废水处理工艺分析

杭磊 许小岗 王红艳 裴俊彦

陕西延长青山科技工程股份有限公司 陕西西安 710054

**摘要:** 随着我国经济的快速发展,水资源匮乏、工业用水量增加,煤化工中高含盐废水的处理和回收利用俨然成为企业亟需解决的难题之一。在高盐废水的处理工艺中,按照开展环节和实现目的可以分为三个方面,分别是预处理、浓缩和结晶。基于此,本文对高盐化工废水的来源、特点、处理工艺及存在的问题进行了详细的分析。

**关键词:** 煤化工;高盐废水;预处理;浓缩;结晶

## Analysis on treatment process of high salt wastewater from coal chemical industry

Lei Hang, Xiaogang Xu, Hongyan Wang, Junyan Pei

Shaanxi Yanchang Qingshan Technology Engineering Co. LTD Xi'an, Shaanxi 710054

**Abstract:** With the rapid development of the Chinese economy, water resource is deficient, and industrial water consumption is increasing. The treatment and recycling of high-salinity wastewater in the coal chemical industry have become one of the difficult problems that enterprises need to solve. In the process of high salt wastewater treatment, it can be divided into three aspects according to the development link and the purpose of realization, which are pretreatment, concentration, and crystallization. Based on this, the source, characteristics, treatment technology, and existing problems of high-salt chemical wastewater were analyzed in detail in this paper.

**Keywords:** coal chemical industry; High salt wastewater; Pretreatment; concentration; The crystallization

### 引言:

目前,我国石油资源现状比较紧缺,煤炭资源相对而言比较丰富,大力推行煤化工产业,有利于推动石油替代战略,满足当下经济社会发展的需求。近年来现代煤化工行业高速发展,逐渐形成了以煤制天然气、煤制油、煤制二甲醚、煤制乙二醇和煤制烯烃为主线的新型能源化工产业链<sup>[1]</sup>。

随着煤化工产业的高速发展,与其相关的环境承载力、有限的地表水等矛盾也凸显出来。因此,煤化工企业陆续提出推进“废水零排放”项目,以此实现“废水”处理回用,但是在实施“废水零排放”上仍面临较多困难,受到技术、设备、工艺和成本等诸多因素的限制。煤化工产业废水通常是由工艺废水、生活以及化验废水、冲洗设备产生废水、清净废水4类组成<sup>[2-4]</sup>。其废水主要生产工艺技术虽相当成熟,但废水如何处理仍存在诸多问题,比如煤制天然气工艺中的废水,其中含有较多的有毒有害物质,并且成分相当复杂,采用单独的一种或几种方法根本无法达到回用或者排放标准。

### 1.1 煤化工高含盐废水特征

中国的煤化工产业主要分布在北方地区,如:新疆、陕西、山西和内蒙古等地,但由于这些地方长期缺水、干旱导致水资源的短缺以及水环境容量不足等问题,这一现象严重制约着煤化工产业的进一步发展。煤化工主要分为四类工艺,分别为煤气化、煤液化、煤制烯烃和煤焦化<sup>[5]</sup>。在这4类工艺生产过程中,产生的废水需经过3个阶段,分别是有机废水处理、含盐废水处理和高盐废水处理。其中高含盐量废水主要是指含有至少3.5%TDS的废水,此类废水除了总溶解固体物含量相对较高以外,同时还含有较多有机物<sup>[5]</sup>。煤化工废水根据含盐量主要可分为两类:一类是有机废水,这类废水主要含酚类、油类和难降解有机物等成分,导致其COD和氨氮含量都比较高,但是含盐量相对较低。第二类是高含盐废水,这类废水的颗粒杂质、悬浮物、有机物(COD)、总溶解性固体(总硅、可溶性盐( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )和一些结垢离子( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ ))及细菌等含量较高。煤化工高盐废水所含无机离子中

$\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量远高于其他离子,占无机离子总量的90%以上<sup>[3-5]</sup>,而且排放量较大。该类废水COD浓度相比较低,但可生化性很差,处理难度大,一般需要对水资源进行再生回收利用处理。以前相关人员主要关注的是对煤化工产业废水有机废水的处理,但伴随着水资源的日益紧缺,以及国家的环保政策的日趋严格,对煤化工废水的排放标准的要求越来越高。所以煤化工产业高含盐废水的处理已成为当前企业广泛关注热点及重点,也成为影响企业发展的主要因素之一<sup>[6-8]</sup>。

## 1.2 煤化工高含盐废水处理现状

目前,高盐废水的处理方法越来越多,主要可以分为物理法、化学法和生物法。根据相关的数据调研,处理高盐废水所采用的技术手段都具有不同的优缺点,所以处理方法的选择不仅要满足处理效果,也要将运行成本控制在合理范围以内,并且需要将不同处理工艺技术进行高效有效的结合才能够更好的实现高盐废水达标处理的目标。高盐废水的处理工艺技术,根据开展的过程以及实现的目的主要分为预处理、浓缩、蒸发、结晶等阶段。

## 2 高盐废水处理工艺分析

### 2.1 预处理工艺

#### 2.1.1 混凝沉淀

混凝一般包括凝聚和絮凝两个过程。凝聚主要原水中胶体脱稳并生成微小聚集体的过程。通过在煤化工含盐废水中加入絮凝剂,比如聚合硫酸铁(PFS)及聚合氯化铝(PAC)等,利用其在水体中发生的相关化学反应,比如絮凝剂电解、水解等反应,去除的异性带电基团相互,降低难以去除的小颗粒的电位。絮凝主要指脱稳的胶体或微小悬浮物通过助凝剂的作用聚结成大的絮凝体的过程,高盐废水处理工艺中最常用的助凝剂是聚丙烯酰胺(PAM),PAM是一种高分子聚合物,主要有阴离子和阳离子两种形式,其主要是利用架桥、网捕的作用形成大的絮凝体状物,大的絮状物密度较大易于沉淀,就会更好的达到降低原水的硬度、浊度、色度及COD等的目的<sup>[9-10]</sup>。

#### 2.1.2 生化处理

煤化工高盐废水的生化处理法有很多种,目前主要采用的方法有移动床生物膜反应器法(也称MBR)、活性污泥法、厌氧处理法、好氧处理法、从盐湖废水分离培养耐盐菌及嗜盐菌处理高盐废水等。而对含盐量较低的煤化工废水,主要采用的方法是生物处理法,利用生物处理法的特性去除含盐废水中的有机物,从而达到降低废水中COD的目的<sup>[5-6]</sup>。

#### 2.1.3 高级氧化

高级氧化法主要是利用强氧化剂(臭氧、过氧化氢)等在特定基础下,强氧化剂和含盐废水中的有机物进行结合反应产生羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),进而 $\cdot\text{OH}$ 引发一系列相关反应,可以把难以去除的有机物大分子氧化反应,生成含量低的或者没有毒的小分子物质的过程。截止目前,煤化工含盐废水预处理技术中一种非常有应用前景的技术,用不了多久,肯定会大规模应用在国内煤化工产业含盐废水预处理之中<sup>[11-12]</sup>。

#### 2.1.4 滤膜过滤

滤膜过滤主要是将压力差做为推动力,利用带有选择透过性的滤膜,可以截留高盐废水中颗粒及悬浮物等杂质,使水质较好的水有选择性的透过滤膜。一般采用无机膜或者有机高分子膜作为滤膜成为过滤介质。滤膜过滤的分类有很多种,其中根据孔径的大小分为超滤、纳滤、微滤、正渗透、反渗透等。而去除煤化工含盐废水中的悬浮物、较大胶体颗粒时主要采用膜孔径相对较大微滤或者超滤,但其因为孔径较大也有一定的缺点,基本无法去除原水中含盐组分。含盐组分一般采用孔径相对较小纳滤膜、反渗透膜和正渗透膜等膜分离方法去除<sup>[13]</sup>。

### 2.2 浓缩处理工艺

通过预处理的煤化工含盐废水,其中的一些悬浮物、污染物以及胶体等已基本被除去,同时也降低了废水中所含的色度、浊度、硬度、COD浓度等。但预处理后的废水中所含的盐分浓度还比较低,通过结晶的方法,把盐分从预处理后的废水中去除基本不可能。所以需要预处理后含盐废水进行的浓缩处理,使其在盐水中盐分浓度提高,为后续除盐工艺奠定基础。截至目前,含盐废水浓缩处理工艺主要有离子交换、电渗析、正渗透和反渗透等,这些工艺目前均比较成熟,可根据具体水质情况需求,选择合适的处理工艺,但其对水质要求比较高。

#### 2.3 热蒸发结晶除盐工艺分析

经过预处理和浓缩处理的煤化工含盐废水,仅实现了颗粒杂质、悬浮物、COD及结垢性离子等的去除和可溶盐(尤其是 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )浓缩的过程,但并未完全除去废水中所含的盐分,因此需要对其进行进一步处理,才能达到零排放工艺的排放标准。目前主要采用的蒸发结晶除盐工艺主要有两大类:一类为蒸发析出盐分产生混盐,该方法一般是以蒸汽热能为媒介,蒸发浓盐水中的水分,使浓盐水进一步浓缩,结合压滤机或者离心机使盐水中所含的盐分以固体混合物的形式从液相中分离,实现水和溶解盐的完全分离,实现结晶除盐的目的,而蒸汽冷凝水作为产水外送。另一类为分质结晶析出盐分产生纯度较高的盐,利用盐分在溶液中的物理特性。即

溶解度、沸点及熔点的不同, 结合一定的外力处理手段去除盐分, 实现真正的固液分离。

### 3 煤化工高盐废水处理技术现存在问题

传统应用的高盐废水零排放技术, 其实仅实现了“水的零排放”, 该技术产水回收利用, 得到的固体盐主要是由固体混盐组成(其中氯化钠和硫酸钠占大部分, 当然也可能含有少量重金属离子和有机物), 最终是将混盐进行填埋处理或者储存。通过查阅资料及结合本人在相关行业的实际生产运营工作经验, 零排放处理工艺过程中一直有几问题未突破:

一是预处理COD的脱除难度大。脱COD是目前零排放工艺中难度较大的分系统, 至今没有成熟的工艺。其脱除难度大主要是因为处理的煤化工高盐废水水质波动较大, 且在水处理过程中生化要求 $B/C > 0.4$ , 但在实际运行过程中发现 $B/C$ 可能低至 $0.01-0.04$ , 绝大多数生化公司都认为不可生化, 生化难度大。同时脱COD标准随零排放固废资源化回用要求的提出而提高, 允许废水排放的COD原标准为 $\leq 100\text{ppm}$ , 现标准为 $\leq 60\text{ppm}$ 。

二是蒸发系统母液COD富集, 导致蒸发系统无法长周期稳定运行。蒸发系统作为零排放系统的末端处理单元, 其在运行过程中, 是将经过浓缩处理的高含盐废水, 以生蒸汽未热能为媒介, 水分连续蒸发, 高固含量母液中的盐组分通过离心或压滤工艺排出系统, 离心清液返回系统继续蒸发, 导致蒸发系统内COD等其他可富集物含量不断累积升高, 如果不能适度排出, 不但会影响蒸发结晶晶粒形成, 还会使蒸发器设备内产生大量泡沫, 最终导致蒸发系统无法稳定运行, 蒸发效体堵塞严重, 换热效率低, 无法满足生产需求。现有人提出并使用真空转鼓干燥系统处理蒸发系统富集的母液, 该系统针对蒸发系统老化母液设计的末端去除工艺, 但真空转鼓干燥机因其本身工艺不太成熟且设备加工质量问题, 导致其运行不平稳, 母液中COD不能得到有效去除, 部分仍需要回蒸发系运行, 蒸发系统无法长周期平稳运行。

三是随着国家环境保护要求的提高, 现提出要对堆放的杂盐做回用处理, 形成循环经济, 没有能力处理的单位, 每顿放一顿杂盐, 按环保要求先行堆放, 并缴纳 $5000\text{元/t}$ 的处理费, 成本较高且未实现真正意义上的零排放。现有相关专业人员提出纳滤-分质结晶、高低温分质结晶等及BPED盐制酸碱等优化工艺, 其中纳滤-分质结晶工艺处理后的氯化钠纯度可达工业盐二级品GB/T5462-2003标准, 硫酸钠浓度也可达到工业级用品。

### 4 结论

目前, 高含盐废水的处理是制约煤化工企业发展的关键因素之一, 因此实现真正意义上的“零排放”显得

尤为重要, 目前零排放工艺预处理、浓缩除盐及蒸发结晶等相结合的工艺, 仍存在一定的缺陷。硬度离子的去除、杂质和悬浮物的去除、有机物的去除都是高含盐水的预处理技术, 根据不同的水质需要采用不同的工艺技术, 从而达到去除污染物的目的。但在选择盐与水分离的各种组合方法时, 还必须结合实际的运行情况, 如: 现有的基础设施及确保装置稳定运行以及企业成本等因素。因此, 我们可将零排放工艺延伸到回收系统中, 目前提出的方法有纳滤-分质结晶、高低温分质蒸发结晶盐和BPED盐制酸碱等工艺。其中纳滤分质的进一步优化和BPED电解盐制酸碱工艺相结合制得的酸碱可以直接回用到零排放工艺的加药处理中, 它不仅可以将零排放的运行成本降低, 达到销售到能源化工中的循环利用, 而且能够产生一定的经济效益, 使得整个零排放的运行成本下降, 将极大的促进零排放工程的全面推广。

#### 参考文献:

- [1]吴海浪. 节能降耗技术在化工工艺中的应用[J]. 中国化工贸易, 2017(35): 150.
- [2]陈莉荣. 煤化工含盐废水的处理技术应用进展[J]. 工业水处理, 2019, 39(12): 12-18.
- [3]李边云. 煤化工废水零排放技术分析[J]. 云南化工, 2020, 47(02), 167-168.
- [4]张伟伟, 煤化工废水处理研究进展[J]. 山西化工, 2019, 39(06), 25-27.
- [5]齐亚兵, 煤化工高含盐废水处理技术研究进展[J]. 应用化工, 2021: 2-6.
- [6]陈莉荣, 邬东, 谷振超, 等. 煤化工含盐废水的处理技术应用进展[J]. 工业水处理, 2019, 39(12): 12-18.
- [7]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.
- [8]Xiong R H, Wei C. Current status and technology trends of zero liquid discharge at coal chemical industry in China[J]. Journal of Water Process Engineering, 2017, 19: 346-351.
- [9]冯一伟, 柴涛. 酸化-复合絮凝法预处理煤化工废水[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3): 1310-1316.
- [10]胡佳欣, 汤洁, 谢添, 等. 混凝-芬顿联合预处理煤化工废水分析[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2015, 36(6): 96-99.
- [11]王贵. 高盐化工废水处理工艺分析[J]. 工艺与设备, 2020, 4(46): 100-101.
- [12]任明, 孙淑英, 金艳, 等. 催化臭氧氧化法处理煤化工高盐废水[J]. 环境工程, 2018, 36(8): 54-59.
- [13]陈敏恒, 丛德滋, 方图南, 等. 化工原理(第四版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.