

煤气化高氨氮废水处理优化措施

赵相会* 郭强 蒙海翔 史玉军 王耀辉

华亭华煤清能煤化工有限责任公司 甘肃平凉 744100

摘要: 文章从煤制甲醇工艺废水氨氮产生的机理和各装置氨氮主要去除设备着手,从而从根本上分析氨氮超标原因,以及对污水处理装置造成的影响。在此基础上提出氨氮指标异常时废水处理的优化措施,旨在尽快恢复污水 SBR 池处理能力,确保生产装置能够稳定运行。

关键词: 煤气化废水; 高氨氮; SBR

Optimization measures for treatment of high ammonia nitrogen wastewater from coal gasification

Xianghui Zhao*, Qiang Guo, Haixiang Meng, Yujun Shi, Yaohui Wang

Huating Hua Coal Qingneng Coal Chemical Co., LTD., Pingliang, Gansu, 744100, China

Abstract: This paper starts with the mechanism of ammonia nitrogen production in the wastewater of coal methanol process and the main ammonia nitrogen removal equipment of each unit to fundamentally analyze the reasons for exceeding the standard of ammonia nitrogen and the impact on the wastewater treatment unit. On this basis, the optimization measures for wastewater treatment when the ammonia nitrogen index is abnormal are put forward, aiming at restoring the treatment capacity of the sewage SBR tank as soon as possible and ensuring the stable operation of the production plant.

Key words: Coal gasification wastewater, High ammonia nitrogen, SBR

引言

煤化工是以煤为基本原料,经过一系列的化学反应转化为气体或固体燃料。作为煤气化生产过程中的主要污染物,会产生大量的废水。这些废水特点主要表现为:高温、高盐、有机污染物浓度高、油类及氨氮浓度高、水质相对复杂、杂质种类多、含有大量的有毒污染物,在生化处理过程中难以实现有机污染物的完全分解^[1,2]。煤气化废水处理,特别是针对高氨氮废水的处理问题上存在一定的局限性和弊端问题,高氨氮废水处理的效果直接决定煤气化生产企业的生产效率和经济效益。但是高氨氮废水处理过程中受经济条件的局限性较大、处理困难^[3]。

华亭华煤清能煤化工有限责任公司自 2021 年集中消缺后,因甲醇装置气化、合成车间产生的废水氨氮指标发生异常波动,导致污水处理装置 SBR 池活性污泥受到冲击,脱氮能力下降,污水处理量减少。污水处理装置设计进水氨氮指标 $\leq 300\text{mg/l}$,而从气化装置外送废水氨氮含量平均 334.55mg/l 。本文通过对废水氨氮产生的机理和各装置氨氮主要去除设备着手,从根本上分析氨氮超标原因,以及对污水处理装置造成的影响。在此基础上采取了氨氮指标异常时废水处理的优化措施,旨在尽快恢复污水 SBR 池处理能力,确保生产装置能够稳定运行。

一、氨氮的产生机理

华亭华煤清能煤化工有限责任公司气化装置采用西北化工研究院设计的多元料浆气化专利技术生产合成甲醇原料气(水煤浆加压气化),灰水处理工段采用高压闪蒸(0.75Mpa(G))、低压闪蒸(0.1Mpa(G))及真空闪蒸(-0.083Mpa(G))三级闪蒸工艺浓缩黑水,回收灰水、脱除酸性气体;变换工段采用宽温耐硫变换技术。气化装置氨氮产生的主要来源有以下几点:(1)原料煤中的氮含量。原料煤经磨煤机研磨制浆后输送至气化炉进行燃烧,燃烧后的工艺气、气化炉黑水、碳洗塔黑水中含有部分氮,灰水处理装置三级闪蒸将溶解在黑水中的氮变成闪蒸汽。(2)气化装置制浆水由原始设计的生产水变更为合成装置变换工段第五水分离器 V-2107 液相、硫回收酸水、低温甲醇洗废液、火炬污水(富氢凝液)、异丁基油、气化装置灰水,以上污水混合(高碱、高油、高 COD)富含大量氨氮,作为制降水制浆后导致煤浆水本身含有大量含氮物质。(3)气化装置气化炉在运行过程中,炉头煤浆管线和氧气管线吹扫高压氮阀门处于常开状态,若阀门有内漏情况时,工艺气及气化炉黑水中含有大量的含氮物质。

二、各装置主要除氨氮设备作用

合成装置变换工段汽提塔主要作用:对气化装置高压闪蒸汽及排污冷凝液进行氨氮解析处理,其中含氨气

体自气相管线送至火炬燃烧,液相冷凝液返回气化装置循环使用,避免氨在系统中累积,导致铵盐结晶。

合成装置变换工段放空气冷却器 E-2018 主要作用:对来自汽提塔气相的含氨废气进行冷却降温,降低汽提塔塔顶气相压力提高汽提效果,同时使气相气体中水分冷凝回收。

三、氨氮超标原因分析

3.1 自 2021 年 10 月份合成装置变换工段放空气冷却器 E-2108 因内漏隔离加盲板未投用,造成汽提塔顶部气相压力高,闪蒸效果不佳,导致系统内氨氮累积。

3.2 由于变换工段放空气冷却器 E-2108 隔离,气化装置送至变换工段的高压闪蒸汽量受到限制,气化车间大量高闪汽经 E-1408 冷却后,冷凝液(含有大量氨氮)进入灰水槽循环使用,造成气化装置水系统内氨氮大量累积。

3.3 合成装置变换工段第五水分离器 V2107 气相管线进火炬封液罐手阀内漏,造成火炬封液罐内氨氮超标严重(最高 3315mg/l),火炬封液罐内排水返回至煤浆制备工段,导致系统内氨氮循环富集。

四、污水处理工艺

华亭华煤清能煤化工有限责任公司的污水处理装置采用 SBR+BAF 生化处理工艺,主要装置有均质池、综合池、4 座 SBR 池以及曝气生物滤池等。主要处理生活污水、生产废水。合成装置的废水:变换废锅废水、硫回收废水、低温甲醇洗废液、火炬污水汇至气化煤浆制浆水槽中,进入气化炉焚烧后剩余部分通过气化废水管线排水至污水装置均质池。SBR 法处理污水具有工艺简单、运行操作灵活、耐冲击负荷、脱氮除磷效果好等特点^[4]。SBR 生物脱氮是利用硝化细菌将废水中的氮通过硝化、反硝化作用,将废水中各种形态的氮转换成氮气去除。通过研究表明氨氮浓度在 50mg/l 时,COD 的平均去除率为 86.79-87.2%;氨氮浓度在 350mg/l 时,COD 的平均去除率为 46.26-71.27%。高浓度氨氮废水对有机物降解菌和硝化菌的活性都有一定的抑制作用^[5]。硝化菌一旦大量消失,较难自然恢复,导致污水处理装置出水氨氮指标超标。

五、对污水处理装置的影响

2021 年集中消缺结束 8 月份主装置开车,自 8 月 5 日开始至 2022 年 4 月 5 日,气化污水管线进污水处理装置均质池氨氮(氨氮 < 300mg/l)指标共分析 247 次,超标 212 次,合格 35 次,合格率 14%,平均值 334.55mg/l,最大值为 511.31mg/l。

2021 年气化装置外送废水氨氮超标,直接排入均质池,但一般废水池氨氮未超标,在一般废水池废水进入均质池后,对高氨氮废水起到一定的稀释作用,综合池氨氮偶尔超标。2022 年气化车间将灰水通过地沟排入一般废水池,导致一般废水池氨氮指标(氨氮 < 30mg/l)

长期超标,自 1 月 2 日至 4 月 1 日氨氮共分析 92 次,超标 78 次,合格 14 次,合格率 15%,平均值 159.59mg/l,最大值为 408.25mg/l。一般废水池氨氮超标后,综合池氨氮从 1 月 9 日开始超标,至 4 月 4 日共分析 105 次,其中超标 55 次,合格 50 次,合格率 47%,最大值为 387.29mg/l。

2022 年以来,污水处理岗位长时间受高氨氮废水的冲击,2 月 12 日污水处理装置 3#SBR 池出水氨氮指标连续超标,最大值达到 282.39mg/l,远高于出水指标(氨氮 < 2mg/l),造成 3#SBR 池活性污泥失活。其余 3 个 SBR 池废水处理时间延长、处理量下降,均质池、综合池都处于高液位状态,经过一般废水池溢流至公司事故池。

六、各装置优化措施

6.1 气化装置

6.1.1 双炉运行时,控制外送废水排水量 ≤ 60m³/h,脱盐水量控制 24m³/h,严禁使用消防水带将灰水排入一般废水池。

6.1.2 除氧水槽开旁路放空,压力控制在 0.05-0.08Mpa(G)。

6.1.3 对于工艺介质压力低于循环水压力的换热器进行查漏堵漏。减小循环水进入系统,导致水系统外排水量超标。根据需要对运行系统 V1401 凝液、火炬废水进行氨氮定量分析。

6.1.4 低压冷凝液在保证 V1402 液位正常情况下尽量用做高压闪蒸塔盘供水。

6.1.5 实施气化废水外送管线技术改造。

6.2 合成装置

6.2.1 严格系统用排水管理:

①对 E2110 锅炉水流量 21FICA010 进行长期管理,除车间指令外该流量控制在 4400 ~ 4800Kg/h。

②对 C2204 脱盐水流量 22FICA034 进行长期管理,除液位工况调整外该流量控制在 1800 ~ 2100Kg/h。

③对 E2106 洗氨水(防碳铵结晶的高压冷凝液)进行临时管控,暂停 E2106 洗氨水,E2108 洗氨水(防碳铵结晶的低压锅炉给水)长期停用。

④对变换 E2102、E2103、E2104 排污进行临时管控,暂停连续排污,定排严格按照规定正常进行,期间加强加药系统巡检(注意加药泵出口压力,做好加药),根据污水调整情况恢复正常连续排污,最长不超过 2 天。

加强硫回收酸水、精馏及低洗甲醇废水排放指标、各地沟水管理,确保问题发生时有效处置,严禁无组织排放。

6.2.2 变换工段第五水分离器 V-2107 气相去火炬人孔切换阀前加临时盲板隔离,防止凝液进入分液罐返回煤浆制备工段造成氨氮在系统内富集。

6.3 污水处理装置工艺调整

6.3.1 工艺调整

污水处理系统运行正常期间, 4 个 SBR 池每班至少进一次水, 每次进水 30-35cm (240-280m³), 一天污水处理量至少 3840m³, 曝气时间大约 3-4 小时。2 月下旬组织对 3#SBR 池污泥活性恢复进行调整, 将失活污泥经压泥机排出处理, 然后将其余 3 个 SBR 池内活性污泥倒入 3#SBR 池, 逐步恢复污泥活性。

在受到高氨氮废水受到冲击后, 污泥活性恢复期间第一阶段每次进水 5cm (40m³), 待指标变化后 (pH 逐渐升高、溶解氧、ORP 升高时)再继续进水 5cm (40m³), 曝气时间延长至 8 小时以上 (2 号池恢复缓慢曝气时间约 12 小时), 造成 406 工段污水处理量明显下降。在污水处理系统恢复期间持续关注 SBR 池指标, 并逐步增加进水量 (目前 15cm/次), 直至活性恢复处理水量达标。

①污水处理装置 SBR 池运行调整: 污水 4 个 SBR 池采取分次进水方式, 每次进水不超过 10cm, 并搅拌 1 小时, 曝气至参数正常后 (约 3-4 小时)第二次进水 10cm 并搅拌 0.5 小时, 曝气至参数正常后 (约 3-4 小时)沉淀 0.5 小时后滗水, 在曝气过程中根据在线表计 pH 下降情况投加碱液补充硝化反应消耗的碱度, 加快曝气进度。运行过程中若出水氨氮指标下降则逐渐增加 SBR 池进水量。

②污水处理装置综合池运行方式调整: 一方面通过气化、合成车间的工艺调整, 降低废水氨氮指标, 减少气化车间 431 沉渣池排往 4 水处理装置一般废水池的水量, 降低一般废水池氨氮指标; 另一方面通过将水处理装置均质池出水切到 408 污水均质池, 降低水处理装置各调节池液位, 减轻岗位运行压力。

6.3.2 运行管控

①污水处理装置要严格管控一般废水池进水流量 < 100m³/h (两台泵运行流量 120m³/h 时, 一般废水池不允许液位上涨或溢流), 综合池指标 COD500-800mg/l, 氨氮 200-300mg/l。各项指标超标时立即汇报调度室进行调整, SBR 池按照 pH、ORP 和溶解氧等运行参数指标和出水指标严格控制运行周期, 保证正常处理水量和出水指标。

②按照设备日常巡检维护规定, 做好污水处理装置设备维护, 发现设备运行异常情况及时汇报检修, 确保各设备完好备用。

经过 20-30 天左右的运行调整, SBR 池出水氨氮达到指标控制值, 恢复处理能力。

七、结语

高浓度的含氮废水通常都会对生化处理设施造成冲击。SBR 污水处理工艺可结合煤化工污水的特征和排放量等情况对沉淀、降解和曝气时间、以及充水时间和充水量进行有效调节, 并对浓度高的冲击污水进行分割负担。合理安排好每个周期的时间, 可将各处理设施的功能发挥到最佳。在实际运行过程中, 逐渐总结经验教训, 加强对废水生产运行状况监控, 落实防范措施, 出现异常时及时处置, 降低冲击程度和减少恢复时间, 在此基础上加大对污泥的驯化、提高污泥活性。当然, 首先从源头上就采取相应的措施, 对废水氨氮指标进行控制, 这样就能够保证生化系统不受冲击稳定运行, 从而高效的降低企业的废水排放。其次对废水进行资源化的治理, 论证调研高氨氮废水制氨水项目, 根本上处理解决氨氮在系统中留存问题, 变废为宝, 氨水用于锅炉脱销, 节约生产成本, 能够更好的实现经济效益与环境效益两者的双赢。

参考文献:

- [1] 王勇. 试论煤气化工艺中高氨氮废水处理方法 [J]. 中国化工贸易, 2019 (20): 68.
- [2] 李得第, 刘建忠, 吴红丽等. 煤气化废水组分特征分析 [J]. 煤炭技术, 2017, 36 (9): 289-291.
- [3] 袁冰. 煤气化工艺中高氨氮废水的处理方案 [J]. 化工管理, 2022 (11): 65-68.
- [4] 金熙, 项成林, 齐冬子. 工业水处理技术问答 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 448
- [5] 王庆, 丁原红, 任洪强, 韩承辉等. 高浓度氨氮废水对活性污泥性能的影响 [J]. 工业用水与废水, 2012: 13-16.