

典型煤制气废水处理工艺优化改造研究

王占华 苏 珊 武建军

国家能源集团宁夏煤业有限责任公司煤制油分公司气化一厂 宁夏 银川 750411

摘 要:煤制气作为我国能源发展战略的重点项目,拥有高污染的特性,导致煤制气废水处理难度大。本文先简述分析典型煤制气废水处理模式,再分析处理工艺的问题,并提供臭氧催化氧化、扩容膜装置两种废水处理工艺优化改造方案,旨在为更多煤制气企业提供参考技术,为我国能源高质量开发贡献力量。

关键词:煤制气;废水处理;工艺优化

前言:煤制气产生的废水携带大量焦油、酚类,难以通过常规方法有效降解,需要花费额外资源处理废水。而且,废水无机盐浓度高,也需要使用水资源稀释无机盐浓度。为保护自然环境,必须对煤制气废水处理工艺进行系统性研究。

1 典型煤制气废水处理工艺应用情况

1.1 处理系统工艺路线

典型煤制气废水处理工艺可以划分为生化段、深度处理段、回用段几个环节。污水在生化段需要依次通过调节池、水解酸化池、A/O池、二沉池;进入深度处理段后,需要依次通过活性焦吸附、沉淀池、两级BAF池、变孔隙滤池;进入回用段,则要通过浸没式超滤、反渗透装置。

1.2 生化段工艺

在煤制气过程中,会产生多种废水,其中气化废水产量最多。这些废水会在调节池内充分混合,再注入生化系统中。通过重铬酸钾法检测废COD,其平均值2584.43mg/L, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 平均值为131.77mg/L,含量偏高。将调节池的废水移动到水解酸化池,经过简单处理再注入到A/O池中,经过二沉池进入深度处理段。以75%处理负荷,经过生化段工艺处理后,二沉池出水的COD降低至250mg/L~300mg/L, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 则被控制在3mg/L~13mg/L,水质良好;如果将处理负荷调整为95%,COD则会上升至320mg/L~400mg/L, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 则为70mg/L~100mg/L。出现这种情况主要是在高负荷条件下,生化系统进水量和设计水量较为接近,导致进水COD偏高,携带的污泥负荷量高,在系统中并没有过多停留。而且,进水的有毒有害物质浓度偏高,会抑制微生物活性,降低生化段废水处理质量^[1]。

1.3 深度处理段工艺

深度处理段应用“活性焦吸附+BAF”模式,处理二沉池处理。主要是利用活性焦吸附功能,配合BAF池微生物降解,共同处理进水残留物。需要注意,深度处理段污水处理质量主要影响因素是二沉池的出水质量。如果是75%处理负荷条件,检测变孔隙滤池的出水可以发现,COD进一步被降低,在190mg/L~240mg/L范围内, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 也被控制在4mg/L~10mg/L区间;如果是95%处理负荷,COD则为200mg/L~300mg/L, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 则为50mg/L~85mg/L。在典型煤制气废水处理工艺中,深度处理段对污水的处理效果一般,主要有以下几点:第一、活性焦吸附功能并没有达到设计标准,实际COD去除率不足20%,也无法有效去除 $\text{NH}_3 - \text{N}$;第二、在深度处理段中,废水多会残留难降解的有机污染物,无法被微生物消化,导致BAF池功能发挥不充分^[2]。

1.4 回用段工艺

回用段通过“浸没式超滤+反渗透”处理变孔隙滤池出水。大多数煤制气企业会使用4套超滤装置与4套反渗透装置,可是膜装置在长期投入使用时,会被污水中杂质所污染,导致单套装置的污水处理能力衰减,需要频繁清洗膜装置,造成水资源浪费。如果是长时间以95%处理负荷模式工作,膜装置的处理问题会被进一步放大,严重影响煤制气废水处理效果。

2 典型煤制气废水处理工艺现存问题

2.1 在高处理负荷下,生化段去除氨氮效果较差

如果是长时间保持95%的处理负荷,会导致二沉池出水的 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 含量迅速提升,无法在短时间内有效恢复。出现 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 超标情况,主要有以下几个方面因素:第一、在95%的处理负荷下,注入系统的废水拥有较高COD含量,污泥负荷偏高,异养型碳化细菌可以在废水中大量繁殖,影响系统中硝化细菌的处理效果;第二、

在95%的处理负荷下,酚类物质含量大于400mg/L,硝化细菌无法有效降解多元酚,而多元酚拥有的生物毒性还会抑制硝化细菌繁殖、生长;第三、硝化反应最佳温度为15℃~35℃,最佳pH则在6.5~7.5之间。可是在A/O池中,运行温度基本大于35℃,如果是在炎热夏季,运行温度则超过40℃,调节池出水pH基本处于8.0~8.2之间,导致硝化反应难以发挥最大效果^[3]。

2.2 深度处理段废水处理效果一般

活性焦吸附工艺在处理废水有机物时,并不能获得理想的去除效果。如果为提高处理效果,而添加过多的活性焦,反而会生成许多废焦。处理废水获得的湿焦即使经过脱水处理,仍拥有超过50%的含水率,无法回收再利用,导致在深度处理段中产生废焦问题。同时,BAF池也会将活性焦作为填料使用,在废水处理中易发生跑焦情况,导致出水浊度偏高,加大回用段废水处理负担。而且,注入BAF池中废水携带大量的难降解有机污染物,无法被BAF池中的微生物充分吸收、利用,也会影响BAF池的废水处理效果^[4]。

2.3 回用段膜装置易发生堵塞

对于典型煤制气废水处理工艺,回用段的单套超滤装置一般会设计为210m³/h的高处理能力,但是在实际运行中,单套超滤装置的废水处理能力仅在170m³~200m³/h范围;对于单套反渗透装置,其设计处理能力有150m³/h,投入应用后实际处理能力则在100m³~130m³/h范围。在这两种因素影响下,回用段的超滤膜装置与反渗透膜装置真实废水处理能力是小于设计处理能力。而且,因为在深度处理段存在处理废水效果一般的问题,导致回用段入水水质偏差,在运行中极易污染超滤膜与反渗透膜,对回用段的废水处理效果造成进一步影响。

3 典型煤制气废水处理工艺优化改造技术

3.1 生化段工艺优化

对于典型煤制气处理工艺,生化段工艺较为成熟,废水处理效果也得到许多煤制气企业的认可。对于在95%处理负荷条件下,NH₃-N去除效果偏差,可以选择提升工艺控制程度,强化废水处理效果。比如启动备用风机,让A/O池拥有足量的溶解氧量,保证微生物快速繁殖,提升废水处理效果;如果是来水COD含量过高,也可选择提升内部回流量,避免来水对处理系统造成多大冲击。使用以上几种优化措施,基本可以让生化段获得稳定的出水效果,保证生化段出水质量。

3.2 深度处理段工艺改造

对于深度处理段废水处理效果偏差,可以进行工艺

改造。要取消原本使用的活性焦吸附工艺,更新成臭氧催化氧化工艺。同时,建设高效沉淀池,将其作为臭氧催化氧化工艺的预处理环节投入到深度处理段中,通过去除悬浮物,起到控制废水浊度效果。臭氧催化氧化工艺是现在煤化工废水处理较为先进的技术,是以臭氧作为原料,利用其自身具备的强氧化性与生成的羟基自由基,对废水中难降解有机物做氧化处理,把有机物直接分解为可以被微生物消化吸收的小分子有机物,降低废水难降解有机物含量。原本使用的吸附池,也需要改造成好氧池,增加曝气管,提高微生物的繁殖能力,将更多的微生物投入到臭氧氧化废水中,进行生化处理。可以保留两级BAF池,但是要更换BAF池中填料,原本使用的粒径偏小活性焦需要更换为粒径偏大的陶粒填料。如果有额外的废水处理需求,也可以调整曝气模式,将好氧池改造成缺氧池,让缺氧池获得反硝化脱氮功能,提升深度处理段废水处理效果^[5]。

3.3 回用段工艺改造

对于回用段膜装置处理废水能力较差的情况,可以选择扩容膜装置,将5套超滤装置与5套反渗透装置投入到回用段中。这种工艺改造不需要花费过多成本,在当前回用段工艺基础进行简单改造即可。完成新增膜装置安装作业后,扩容的膜装置可以有效缓解系统运行压力,提升系统废水处理水量。建议额外增加1套膜离线清洗装置,主要负责清洗一部分污染严重的膜,降低废水处理运营成本。

3.4 工艺改造前后废水效果比较

为进一步分析煤制气废水处理工艺的改造效果,现对比工艺改造前后,废水处理效果:对系统进行改造后,生化段的二沉池出水COD含量小于300 mg/L,基本符合系统设计标准;对于深度处理段,出水的COD含量可以控制在80mg/L~120mg/L范围内,相比于改造前,COD含量得到有效控制,出水的NH₃-N含量也可以降低至20 mg/L。同时,伴随BAF池更换填料,也让深度处理段的出水质量得到大幅度提升。通过提升前端来水水质,也有效避免低膜装置出现污堵现象。扩容超滤装置与反渗透装置后,也可以在不影响正常废水处理计划的情况下,及时清洗膜装置,让膜装置以最佳状态投入到废水处理当中,从而有效缓解系统工作压力。经过工艺改造后,系统基本保持稳定运行状态,即使将处理负荷调整到95%,也不影响正常系统运行,有效提升煤制气废水处理质量与效率。

结论:典型煤制气废水处理工艺存在较多问题,本

文提供的臭氧催化氧化、扩容膜装置两种模式,可以对现有工艺进行优化改造,极大降低煤制气企业的成本支出,更符合可持续发展经济需求。希望从业人员可以吸纳本文内容,设计更符合企业需求的煤制气废水处理工艺,推动我国煤制气行业有序发展。

参考文献

[1]蒋芹,公维恒.大型煤制气废水处理“零排放”的实践与探索[J].中国煤炭,2019,45(12):82-88.

[2]程延峰,宋军丽,张潇源,等.臭氧氧化耦合陶瓷膜过

滤处理煤制气废水研究[J].水处理技术,2019,45(02):82-86.

[3]侍亚敏,黄鑫洁,秦乐宁,等.利用嗜盐菌去除煤制气废水中有机污染物研究[J].环境科学与技术,2019,42(12):156-162.

[4]薛蛟.循环水中断对煤制气工艺的影响及措施[J].氮肥技术,2020,41(06):11-12.

[5]于东海,王伟光.生物菌酶MN与硝化菌种在煤制气废水处理系统中的应用[J].山东化工,2021,50(07):267-268.