

煤化工行业高含盐废水处理探讨

郭森¹ 童莉¹ 周学双¹ 刘爱萍²

(1.环境保护部环境工程评估中心,北京 100012;2.环境保护部华南环境科学研究所,广东 广州 510655)

摘要 简述了目前常用的处理高含盐废水的两种方法:膜分离技术和热浓缩工艺,并对高含盐废水处理后的浓液处理方法进行了介绍,从技术、经济和环境影响等方面分析了高含盐废水处理过程中存在的主要问题,并提出相应建议措施,可为今后高含盐废水处理技术应用提供借鉴。

关键词 煤化工 高含盐废水 水处理

文章编号:1005-9598(2011)-01-0027-04 中图分类号:X703 文献标识码:A

煤化工行业废水可根据含盐量分为两类:一类是有机废水,主要来源于煤气化工艺废水、生活污水等,其特点是含盐量低,污染物以COD为主,目前普遍采用生化工艺处理;另一类是高含盐废水,主要来源于生产过程中的煤气洗涤废水、循环水系统排水、化学水站排水等,有时还包括生化处理后的有机废水,其特点是含盐量高,污染物以总含盐量(TDS)为主,部分废水中还含有难降解的有机物。以往,煤化工废水更多只关注有机废水的达标排放,含盐废水作为清洁下水排放即可,但近年来随着社会发展和环保意识的提高,很多地区已经不仅仅关心废水的达标排放,还要求企业最大限度地回用废水,减轻对环境的污染,环境敏感地区甚至要求废水不外排。在这种情况下,企业普遍的做法是将废水分类收集、分质处理并回收利用,高含盐废水的处理也逐渐引起人们的关注。

1 高含盐废水处理工艺

煤化工高含盐废水TDS通常在500mg/L~5000mg/L,甚至更高。废水中的盐主要来自补充新鲜水、生产工艺过程产生及水处理过程添加的药剂等。目前,高含盐废水的处理通常是采用膜分离或热浓缩工艺富集废水中的杂质,清水回用于循环水系统,浓液外排。部分受环境所限的企业为实现废水不外排的目的,

还会采用多级浓缩技术,使杂质高度富集,进一步提高废水回用率,同时产生的高盐浓液废水单独处置。

1.1 膜分离技术

与热浓缩工艺相比,膜分离技术具有处理成本低、规模大、技术成熟等特点,缺点是浓缩倍数不高,通常浓缩3倍左右,虽然强化预处理后可大大提高膜分离倍数,但需要较长的预处理流程。目前膜分离技术有微滤(MF)膜分离技术、超滤(UF)膜分离技术、纳滤(NF)膜分离技术和反渗透(RO)膜分离技术等,其中用于处理高含盐废水的主要是纳滤膜分离技术和反渗透膜分离技术。

反渗透膜分离技术是利用反渗透膜进行分子过滤的方法,对废水处理得较为彻底,可截留溶解性盐及分子量大于100的有机物。通过反渗透装置,一方面得到COD、盐类等浓度很低、可回用的清水,另一方面得到含盐量更高的浓水,通常RO清水回收率在60%~80%。RO原本普遍应用于脱盐和纯水制备,近年来逐渐应用到了废水处理系统。但由于废水中污染物包括微生物、无机盐等浓度较高,会在膜表面沉积造成堵塞,降低出水流量和质量,因此,要维持正常运行,就必须提高进水的压力,经常清洗反渗透膜以去除污堵物,这样会缩短膜的使用寿命,提高废水处理的运行成本^[1]。目前,比较先进的反渗透技术为高效反渗透(HERO),该技术先通过两级软化去除硬度,再通过脱气去除水中的二氧化碳,并使RO在pH较高的条件下运行,这样可提高硅的结垢极限,控制生物和有机物的污堵,使清水的回收率大于90%,该技术目前已经应用到多家企业的工业废水处理中。但根据海德伦膜设计手册,反渗透装置进水COD应低于

收稿日期:2010-12-12

作者简介:郭森(1981—),男,2003年毕业于北京航空航天大学环境工程专业,工程师,现主要从事环境影响评价技术评估工作。

36mg/L, 而在废水处理中, 膜浓缩处理的废水进水 COD 指标一般都在 200mg/L 以上, 超负荷运行对膜寿命的影响程度目前尚无定论。

纳滤膜分离技术作为一种新的膜浓缩技术, 与反渗透膜分离技术相比, 其操作压力更低, 能耗也更低, 膜对分子的截留效果略逊于反渗透, 可截留多价离子、部分一价离子和分子量为 200~1 000 的有机物, 且对单价阴离子盐溶液的脱除率低于高价阴离子盐溶液。银玉容等研究采用纳滤技术处理电镀废水, 聂锦旭等研究采用纳滤技术处理矿井水, Capar 等研究采用纳滤技术处理防治废水都收到了良好的效果^[2], 但该技术煤化工行业废水处理的有效性方面尚待进一步研究。

1.2 热浓缩工艺

热浓缩工艺主要原理是利用热能将液体中的固体高倍浓缩, 普遍设备庞大, 能耗较高, 目前主要有多效蒸发、机械压缩蒸发、膜蒸馏等技术。多效蒸发技术成熟, 已经在海水淡化、化工行业中得到广泛应用, 通过多级蒸发器的串联, 清水回收率一般在 90% 左右。机械压缩蒸发技术利用涡轮发动机的增压原理, 采用机械压缩的方法减少蒸汽消耗, 可降低能耗, 清水回收率一般在 92% 左右。膜蒸馏利用工业废热等廉价能源, 对无机盐、大分子等不挥发组分的截留率接近 100%, 并且可处理高浓度废水, 但该工艺目前还处于研究阶段^[3]。

1.3 高盐浓液处置

高含盐废水处理产生的高盐浓液, 含盐质量分数通常在 20% 以上, 国内采用较多的处置方式有蒸发结晶、焚烧、冲灰、自然蒸发等, 国外还有深井灌注等方式。

蒸发结晶是在热浓缩的基础上, 使高盐浓液中的盐分结晶析出, 达到盐分浓缩、废水不外排的目的, 产物主要是盐类和有机物。GE 公司的专有技术——蒸汽压缩结晶系统是热效率最高的, 该技术运行能耗较低, 但设备材质要求较高, 设备投资较高。该技术目前在南非 Sasol 煤间接液化及波兰 Debiensko 煤矿等项目上已有成功运行实例, 国内仅有神华集团某煤制油项目使用该技术处理催化剂制备过程产生的少量浓液, 但试车阶段结晶器未能正常运行。

焚烧是将浓液送入焚烧炉焚烧去除水分, 焚烧炉参照危险废物焚烧炉设计, 以确保有毒有害物质被燃烧分解掉, 且不产生二恶英等有害物质, 焚烧后产生以盐类为主的残渣。该技术处理废水中的有机物较为彻底, 但需要外界燃料支持, 能耗最高, 同时为防止腐

蚀, 对设备材质要求也很高^[4]。该技术国内外的煤化工项目均没有运行实例, 仅大唐国际某煤制天然气项目提出采用这种处理方式, 目前尚处于初步设计阶段。

冲灰是将浓液送煤场喷洒或锅炉冲渣, 废水中的盐分和有机物最终进入灰渣, 是最简单的处置方案, 但该法处置的废水量有限, 目前只有一些小型煤化工项目采用该方案处置浓液。

自然蒸发需要建设面积足够大的池塘来贮存浓液, 利用自然蒸发的方式去除水分, 盐分留在塘底, 一般需要对蒸发塘采用相应的防渗措施。该方式比较适合降雨量小、蒸发量大、地广人稀地区的煤化工项目, 目前国内一些位于内蒙古、新疆等地的大型煤化工项目拟采用该技术处理浓液。

深井灌注是指通过深井将液体污染物(灌注液)注入地下多孔的岩石或土壤中的污染物处置技术, 是利用深层地质环境处理污染物的一种方式, 可以使污染物不进入生物圈的物质循环, 该技术对自然地质条件要求很高。目前美国已有 50 多年的管理经验, 并制定了一整套比较完善的法规及相关的条例, 我国尚无相关法律法规和技术标准。

2 高含盐废水处理的主要问题和对策建议

2.1 技术方面

膜分离技术的主要问题是水中污染物对膜装置的污堵。有学者认为, 膜装置的污堵主要受胶体物质、微生物及无机盐的影响, 胶体物质易在膜表面沉积、微生物易在膜表面生长、而无机盐易在膜表面结晶。此外, 高盐分对设备的腐蚀也是不容忽视的问题。虽然目前国内外研究发现, 通过投加灭菌剂、采用在线超声波振荡等手段, 可以抑制膜装置的污堵^[5], 但这将降低膜装置的使用寿命, 因此需进一步开展研究工作, 寻找提高处理效率和使用寿命、降低运行成本的途径, 并开发新型高效的处理工艺。

热浓缩工艺的主要问题是废水中的氯离子对设备的腐蚀以及钙、镁离子的结垢堵塞, 不仅维护费用高, 而且加大了企业的一次投资和运行风险。降低离子浓度和选择防腐的设备材质是保证热浓缩工艺正常运行的重要环节。

高盐浓液处置是含盐废水处理最重要的环节。选择一种运行成本合理、运行可靠的处置方式是企业的目标。自然蒸发只适用于蒸发量远大于降雨量、用地资源方便的地区, 而且在设计中, 需充分考虑气候环

境、事故状况等极端情况,合理设计蒸发面积、深度,保证蒸发效果,同时还需考虑自然蒸发塘的防渗级别、浓液管输中结晶、保温、堵塞等工程问题。冲灰处置方式在冬季低温条件下,将难以正常实施,也会影响废水回用效果。蒸发结晶器、焚烧的最大问题是喷嘴容易被腐蚀,因此其材质选择比较困难,在设计中应做好全面的技术经济论证。浓液的深井灌注、废弃矿坑灌注处置、废盐渣的综合利用等方面的研究国内尚属空白。

高含盐废水处理方法不应仅局限在末端治理上,还应从源头入手,在设计中综合考虑整个系统盐平衡,对废水处理过程中需要投加药剂的各个环节,进行工艺和药剂的比选优化,最大限度减少水系统添加的盐量,降低末端治理的压力。根据神华集团某煤制天然气项目初步设计资料核算,水处理过程通过优化设计,可以大大降低不必要的盐分带入,如预脱盐装置采用反渗透技术代替离子交换技术,可使系统总盐分下降 18%左右。

2.2 经济方面

要使高含盐废水处理系统能够真正运行下去,必须考虑其运行成本。

膜分离技术处理高浓度废水,会降低膜的使用寿命,势必提高其运行成本。而热浓缩工艺要消耗大量蒸汽,能耗较高,也限制了热浓缩技术的推广。

蒸发结晶、焚烧等装置必须采用高强度耐腐蚀材料,增加了投资成本。以鄂尔多斯 300 万 t/a 二甲醚项目为例,仅蒸发结晶需要投资约 2.4 亿元,占整个水处理投资的 40%以上,占项目总投资的 1%。此外,蒸发结晶装置还需要消耗大量的热能,据蒸汽平衡核算,煤化工工艺装置富余的低压蒸汽有限,不能作为废水浓缩结晶的主要热源,必须增加外部热源。而焚烧装置处理的浓液不具可燃性,需要外部燃料提供支持,如大唐阜新煤制天然气项目,处理 1t 废水要消耗 300m³ 的燃料气。自然蒸发则需要占用大量的土地,只有在土地资源丰富、地下水环境不敏感的地区,才能采用。

由此可见,高含盐废水处理的经济代价是巨大的,从另一个角度看,是以较多的能源消耗换取污染物的减排,因此在解决水环境污染的同时,一定要综合考虑由此带来的高能耗和高投资运行成本问题。

2.3 环境影响方面

高含盐废水处理的最后一环——浓液处置,只是把溶解在废水中的污染物浓缩出来,以固体的形式输

出,把污染物从一种形态转化为另一种形态,不可能彻底消灭污染物。虽然可减轻对地表水环境的影响,但若处置不当,则可能产生次生环境污染。

蒸发结晶处置浓液,结晶废渣产生量大,如中天合创某煤制二甲醚项目结晶废渣有 1.3 万 t/a,神华集团某煤制油项目催化剂制备含盐水结晶废渣更是高达 4.8 万 t/a,如果处置不当,废渣中的可溶性盐类(主要为 Na⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻等)和有机物在雨水淋溶作用下会造成二次污染。

焚烧处置浓液对废水处理较为彻底,产生的盐渣基本不含有机物,但仍然无法规避废盐类的处置问题,大唐国际某煤制天然气项目废水焚烧残渣有 3.6 万 t/a,建设单位拟对其综合利用,但由于残渣中的盐类种类复杂,目前国内尚无综合利用的有效途径。

冲灰处置对于成分复杂的煤化工废水,容易造成二次污染,且浓液中的有机物、杂盐等进入锅炉灰渣后,能否保证灰渣的综合利用效果,是否影响建材产品的质量,目前尚无定论。

自然蒸发将浓液集中储存,如果蒸发塘选址不当,可能造成地下水污染,但如按照危废填埋场要求进行防渗,则会大大增加投资。

由此可见,现有的几种浓液处置方式或多或少均存在环境问题,因此有关部门应采取谨慎态度,不宜硬性要求企业实现废水零排放,应因地制宜,合理制定废水排放方案。另外,企业和相关科研单位还应积极开展研究工作,寻求更好的浓液处置方式。

3 结 语

近年来,随着我国经济发展和环境保护之间的矛盾日益突出,很多环境敏感的地区都要求工业废水要做到“零排放”,但迄今为止,国内外尚无真正做到废水“零排放”的企业,因为“零排放”最大的难点在于高含盐废水的处理处置。目前,高含盐废水处理处置措施尚不成熟,大量上马废水“零排放”的工业项目令人担忧。

由于高含盐废水处理处置措施尚处在起步阶段,在技术、经济、环境保护等方面都还存在诸多问题,因此,国家首先应该制定相关政策加以引导,确定试点,积累运行经验;其次,应加强高含盐废水处理处置措施的研究工作,指导相关部门和企业加大科研力度,深入研究难点问题,或寻求高含盐废水处理处置措施的新途径。

参考文献:

[1] 张国威. 膜分离技术在电镀废水零排放上的应用 [J]. 中国环保产业, 2009(6): 44-46.

[2] 侯立安, 刘晓芳. 纳滤水处理应用研究现状与发展前景 [J]. 膜科学与应用, 2010, 30(4): 1-7.

[3] 王车礼, 钟 璟, 王 军. 膜蒸馏淡化处理油田高含盐废水的实验研究 [J]. 膜科学与技术, 2004, 24(1): 46-49.

[4] 王 伟, 刘俊杰, 张桂凤. 焚烧法处理高浓度有机、含盐废水的研究分析 [J]. 黑龙江环境通报, 2008, 32(3): 70-79.

[5] 许 骏, 王 志, 王纪孝, 等. 反渗透膜技术研究和应用进展 [J]. 化学工业与工程, 2010, 27(4): 351-357.

Investigation on the Treatment of Hypersaline Wastewater from the Coal Chemical Plants

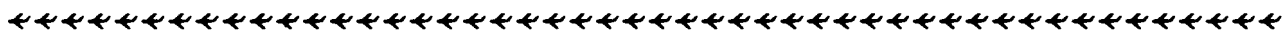
Guo Sen¹, Tong Li¹, Zhou Xueshuang¹ and Liu Aiping²

(1.Appraisal Center for Environment & Engineering, MEP, Beijing 100012, China;

2.South China Institute of Environmental Sciences, MEP, Guangzhou Guangdong 510655, China)

Abstract Recently, with social progress and raise of environmental consciousness, the treatment of hypersaline wastewater has become a great concern of the people. The treatment technology of the hypersaline wastewater, the technological economy, its environmental impact and various relative aspects concerned were put forward. Such an achievement can be drawn on for the treatment of hypersaline wastewater in the future.

Key words coal chemical industry, hypersaline wastewater, water treatment



· 简 讯 ·

商务部发布关于甲醇反倾销调查终裁的公告

国家商务部 2010 年 12 月 23 日发布公告,公布对进口甲醇反倾销调查终裁结果。公告称:经过调查,调查机关最终裁定,在本案调查期内,原产于印度尼西亚、马来西亚和新西兰的被调查产品存在倾销,中国国内甲醇产业受到了实质损害,而且倾销与实质损害之间存在因果关系。

终裁确定的各公司倾销幅度如下:

印度尼西亚公司:(1)东加里曼丹甲醇工业股份有限公司(PT Kaltim Methanol Industry),9.10%;(2)其他印度尼西亚公司,32.50%。

马来西亚公司:(1)马来西亚国家石油公司纳闽岛甲醇公司(Petronas Methanol Labuan SDN. BHD),9.10%;(2)其他马来西亚公司,37.50%。

新西兰公司:(1)梅赛尼斯新西兰有限责任公司(Methanex New Zealand Limited),8.90%;(2)其他新西兰公司,36.40%。

反倾销措施的实施期限为自 2010 年 12 月 24 日起的 5 年。鉴于本案的特殊情况,经国务院关税税则委员会同意,暂不对被调查产品实施反倾销措施,实施时间视情另行公告。

2011 年电石产业将迎来全面升级整合

2010 年,我国电石产量预计在 1 430 万 t 左右,而产能却高达 2 800 万 t,开工率仅为 50%~60%。在产能严重过剩的同时,采用节能环保大型密闭炉的产能仅占总产能的 20%。大型密闭炉电炉电耗和综合能耗分别为 3 100kWh/t 和 1t 标准煤/t,而目前国内大部分电石炉电耗和综合能耗分别为 3 440kWh/t 和 1.1t 标准煤/t。

在经历了取消优惠电价、限电限产、强制停产、价格大起大落震荡剧烈的一年之后,业界普遍认为,2011 年电石产业将迎来全面升级整合。当务之急是要提高技术装备水平,实现生产装置密闭化、大型化;同时,降低对于聚氯乙烯行业的依存度,拓宽下游应用领域。比如,可以发展电石法 1,4- 丁二醇、氯丁橡胶、醋酸乙烯、聚乙烯醇及其衍生物等产品,实现电石下游产品的多样化,使电石就地转化为高端产品,增强企业的竞争能力。