

【技术与应用研究】

煤化工发展中的水质污染及处理^{*}

王铜源

(陕西延长石油矿业有限责任公司 陕西 西安 710075)

摘要: 煤化工是国家的工业基础,国家曾大力倡导发展煤化工产业,开发煤基液体燃料,有序推进煤炭液化示范工程建设,促进煤炭深度加工转化,这使得我国的煤化工生产有了长足进步,但随之也带来了环境的污染问题。作者就煤化工行业的发展做了概括并针对影响行业发展的水质污染问题,提出了一系列解决方案,对煤化工的健康稳定发展具有一定的指导意义。

关键词: 煤化工; 水污染; 水处理

中图分类号: X 752 文献标识码: A 文章编号: 1672 - 7312(2011)06 - 0684 - 04

The Treatment of Water Pollution in the Development of Coal Chemical Industry

WANG Tong-yuan

(Shaanxi Yanchang Petroleum Mining Co. Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: Coal chemical industry is China's industrial basis. China has strongly advocated the development of coal chemical industry, and the development of coal-based liquid fuel. The coal liquefaction demonstration projects have been orderly propelled and the deep processing and conversion of coal has been promoted, which helps coal chemical industry in China to make a great progress. However, the problems of environmental pollution came into being at the same time. The article makes a profile of the development of coal chemical industry. In view of the problems of water pollution which constraint the development of coal chemical industry, this essay puts forward a series of solutions to the problem, which is significant for the healthy and stable development of coal chemical industry.

Key words: coal chemical industry; water pollution; water treatment

煤是古代植物遗体经成煤作用后转变成的固体可燃矿产,是非常重要的能源,主要由碳、氢、氧、氮、硫和磷等元素组成,碳、氢、氧三者总和约占有机质的95%以上。其结构十分复杂。煤的有机质大分子由桥键相连,其可以大体分为两部分:一部分以芳香结构为主的稠环核形成的规则部分,另一部分为连接在核周围的烷基侧链和各种官能团。在一定的条件下,煤易发生复杂的化学反应,转化为其他的物质。

煤化工就是以煤炭为原料,经一定的化学方法将煤炭转化为气体、液体和固体产品或半产品,而后

再进一步加工成一系列化工产品或石油燃料的工业。煤化工主要包括煤的一次化学加工、二次化学加工和深度化学加工,并且煤的焦化、气化、液化、煤的合成气化工、焦油化工和电石乙炔化工等,也都属于煤化学工业的范畴。

1 煤化工的发展状况

煤的应用与发展受限于石油的开采与利用,曾经因为石油的开采与利用遭到大起大落的境遇,但依然是世界上最重要的燃料。20世纪40年代末期,石油工业开始兴起,使煤在有机化工原料中的比

* 收稿日期: 2011-08-10

作者简介: 王铜源(1964-),男,湖南桃源人,工程师,主要从事煤矿安全管理工作。

重逐年下降。二战后,西方国家首先完成了有机化学工业原料从煤到石油和天然气和转换,40年代末日本也开始了化工原料的转换。就世界范围来说,有机化工原料从煤转换成石油和天然气在60年代完成。70年代末期以来,由于石油价格猛涨,影响了世界石油化学工业的发展,使煤化工在煤气化、煤液化、碳一化学等方面取得了显著的进展。特别是20世纪90年代以来,世界石油价格时涨时落,波动很大。世界各国更是加紧了以煤为原料的化学工业的研发,出现了新型的煤气化、煤液化等工艺。

世界上典型的煤化工装置有南非萨索尔公司和美国伊斯曼公司等。通过50年的发展,萨索尔的煤化工装置每天生产相当于15万桶(1.815万吨)石油的燃料及化工原料,各种产品多达200余种,且经济效益显著。伊斯曼公司的以煤化工路线生产碳一化学品典型装置于1983年建成投产,是世界上唯一采用煤为原料生产醋酸、醋酐的大型装置,目前产量已达51万吨/年。由此可见,煤化工不但能替代石油的产业链,且能产生很高的经济效益。

我国煤化工发展速度相对较慢。同世界先进水平相比,我国的煤焦油工业较落后,主要表现为设备加工能力小,工艺水平低,产品品种少,能耗高,环境污染严重等。造成这种现象的主要原因是煤焦油分散加工,代表煤化工技术水平的煤气化技术也落后于一些发达国家。因此,国家在“十一五”规划纲要中明确指出“发展煤化工,开发煤基液体燃料,有序推进煤炭液化示范工程建设,促进煤炭深度加工转化”。中国煤化工产业正逐步从焦炭、电石、煤制化肥为传统的煤化工产业向以石油替代产品为主的新型煤化工产业进行转变。“十二五”期间,煤化工产业政策闸门收紧的信号已正式发出。国家发改委发布《关于规范煤化工产业有序发展的通知》指出,煤化工产业存在盲目扩建、无序发展的问题。如今,“煤化工”已遍地开花,国家发改于2006年、2007年7月、2008年年1月三次紧急叫停煤化工行业。煤制天然气、煤制烯烃、煤制乙醇等行业均能面临这内忧外患的境遇。甲醇、二甲醚等煤化工产品早已饱和,产出大于需求,然而各地还在继续引进、投入大型的生产线装置。中国的化工产业是逢煤必化,遍地开花。中国的煤化工产业急需调整。

2 煤化工的水污染状况

煤在加工过程中产生的污染物比碳氢化合物

(石油、天然气)要高得多。传统的煤化工是高能耗、高排放和高污染的行业。煤化工发展的重点是现代煤化工,主要是煤经气化成制气再深加工生成各种煤基能源化工品。煤气化是生产各类煤基化学品(氨、甲醇/二甲醚等)、煤基液体燃料、煤基低碳烯烃的关键技术。由于煤气化工艺各不相同,随之产生的污染物数量种类亦不相同。例如,鲁奇气化工工艺对环境的污染远大于德士古气化工工艺。与固定床相比,流化床和气流床工艺的废水水质较好^[1]。以褐煤、烟煤为原料进行气化产生的污染程度远高于以无烟煤和焦炭为原料的污染物。

有关资料显示,生产1t合成氨需耗新鲜水约12.5 m³,生产1t甲醇需耗新鲜水约15 m³,生产1t二甲醚需耗新鲜水约15 m³,直接液化1t油需耗新鲜水约7 m³,间接液化1t油需耗新鲜水约12 m³,间接液化1t油所耗的新鲜水约为12 m³。我国煤炭资源与水资源呈逆向分布,如山西、陕西、内蒙、宁夏等地区的煤炭资源占有量为国内已探明储蓄量的67%,而水资源仅占全国总量的3.85%。目前这些地区正在掀起建设煤化工基地的高潮,水资源的严重匮乏,已经成为制约煤化工行业发展的重要因素。

煤化工污染的重点和难点是污水处理问题。污水中的化学需氧量(COD)和生化需氧量(BOD)均较高,有的生化降解难度高,污水的无害化处理还需下很大地功夫,有的还需进行科研攻关。煤化工废水排放量约占全国工业废水总量的30%左右,是排废大户。目前,节能环保已成为社会经济可持续发展的必然要求,实现废水的循环利用和零排放,节约水资源,现已成为煤化工企业技术发展的必然趋势。

煤化工中的废水主要是指焦化废水,焦化废水是煤热加工过程中产生的。在煤的热加工中,高温干馏、煤气净化、以及化工产品精制过程中会产生大量的废水。这种废水主要来自洗煤、熄焦和副产品的加工和精制过程,在熄焦冷却过程中产生大量含酚废水。在脱焦油洗苯、洗煤过程中产生大量的芳烃类,含氮、含硫和含氮杂环化合物进入废水中,从而构成了含有各种有机物的焦化废水。煤化工废水内含污染物质的种类达300多种,主要有焦油、苯酚、氟化物、氨氮、硫化物等污染物,组成成分十分复杂。污水中的COD和BOD均较高,有的生化降解有难度。对污水进行无害化处理还需下大功夫,有的还需进行科研攻关。

焦化处理的工艺因进水指标的不同而不同,但

基本上都采取“进水→除油池→PH 调节池→厌氧池→好氧池→混凝反应池→斜管沉淀池→滤池→出水”的处理方式。

目前,国内设计的煤化工废水处理系统,基本沿袭以往的经验,没有区别对待或综合考虑煤化工废水中各种污染物的降解规律,不能基于达标要求确定合理的设计参数,来实现经济、有效的水处理目标。

煤化工企业排放污水以高浓度煤气洗涤污水为主。污水中 COD 一般在 5 000 mg/L 左右、氨氮在 200 ~ 500 mg/L,污水所含有机污染物包括酚类、多环芳香族化合物及含氮、氧、硫的杂环化合物等,是一种典型的含有难降解的有机化合物的工业污水。污水中的易降解有机物主要是酚类化合物和苯类化合物;砒咯、萘、呋喃、咪唑类属于可降解类有机物;难降解的有机物主要有吡啶、吡唑、联苯、三联苯等。将含氮杂环化合物喹啉、吲哚、吡啶置于缺氧的条件下,降解时间大约需 2 天 ~ 3 天,采用优势短杆菌降解浓度为 40mg/L 的菲、葱、芘时所需的时间超过了 5 天。因此,基于污染物种类、性质及目标的不同,需选择不同的工艺流程^[2]。

3 废水处理的工艺

污水经处理后出水要求达到《污水综合排放标准》(GB8978 - 1996) 的一级标准。要达到这个要求,对废水的前期预处理以及副产物分离至关重要,其处理结果将直接影响后期的生化处理法和物理法装置系统的稳定运行。

3.1 废水的预处理法

常用的预处理方法有隔油、气浮等。因过多的油类会影响后续生化处理的效果;气浮法在煤化工污水预处理中的作用是除去其中的油类并回收再利用,此外对后续的生化处理还起到预曝气的作用。

3.2 废水的生物处理法

预处理后的煤化工废水,一般采用缺氧 - 好氧生物法处理(A/O 工艺或 A²/O 工艺),但由于煤化工废水中的多环和杂环类化合物,好氧生物法处理后出水中的 COD 和氨氮指标难以稳定达标。近年来出现了一些新的生物处理技术,如生物炭法(PACT)、生物流化床处理法(PAM)等。

3.2.1 生物炭法

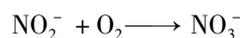
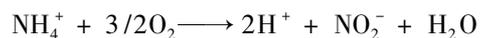
在生化进水中投加粉末的活性炭,与曝气池内和回流的含炭污泥混合,然后进入污泥脱水装置。

在曝气池内,活性污泥附着于粉末活性炭的表面,由于粉末活性炭巨大的比表面积及其很强的吸附能力,提高了污泥的吸附能力,特别在活性污泥与粉末活性炭界面之间的溶解氧和降解基质浓度有了很大幅度的提高,从而也提高了 COD 的降解去除率。PACT 法能处理难以降解的有毒有害的有机污染物质。对煤化工废水中的高浓度大分子有机物具有良好的处理效果。

3.2.2 生物流化床处理法

PAM 法实际上是一种基于特殊结构填料的生物流化床技术,该技术在同一个生物处理单元中将生物膜法与活性污泥法有机结合,污染物通过吸附和扩散作用进入生物膜内,通过在活性污泥池中投加特殊载体填料使微生物附着生长于悬浮填料表面,形成一定厚度的微生物膜层。该系统具有很强的硝化去除氨氮能力。

硝化过程:



反硝化过程:



3.2.3 固定化生物技术

固定化生物技术是近年来发展起来的新技术,可选择性地固定优势菌种,进行有针对性地处理含有难降解有机毒物的废水。

3.2.4 序批式活性污泥法

这是一种按间歇曝气方式来运行的活性污泥污水处理技术。主要特征是在运行上的有序和间歇操作,该池集均化、初沉、生物降解、二沉等功能于一池,无污泥回流系统。该方法使生化反应推动力增大,煤化工废水处理效率提高,池内厌氧、好氧处于交替状态,净化效果好,耐冲击负荷,池内有滞留的处理水,对污水有稀释、缓冲作用,有效抵抗水量和有机污物的冲击。若出水水质仍不达标,也可以在 SBR 生化池内投加少量粉末活性炭以提高处理效率。

3.3 污水的深度处理法

煤化工污水经生化处理后,出水的 COD、氨氮等浓度虽有极大的下降,但由于难降解有机物的存在使得出水的 COD、色度等指标仍未达到排放标准。因此,生化处理后的出水仍需进一步的处理。深度处理的方法主要有混凝沉淀、固定化生物技术、吸附法催化氧化法及反渗透等膜处理技术。如王俊

洁^[3]等人研究了高效混凝沉淀技术应用在煤化工的悬浮物处理中的应用,并达到了很好的处理效果。此方案采用高效混凝沉淀技术,出水浊度可达到3度以下,远远低于传统工艺中的混凝沉淀出水的指标,对后续滤池的压力大大减小,反冲洗时间延长1倍以上,上升流速增加1倍,处理水量可达到传统设计的2倍。因此,高效混凝沉淀技术在煤化工的悬浮物处理的应用中具有可观的技术、占地和投资优势。

4 结 语

随着煤化工技术的发展和国际石油形势的日趋紧张,煤化工产业已成为我国国民经济持续发展的重要保障。要发展煤化工,必需解决由此所产生的污染问题。煤化工的发展应该把污染、能耗降到最低限度,控制在生态、环境可承载的能力范围内。煤化工与石油化工、天然气化工相比较,污染程度高、效益较低,所以我们一方面必须延伸产业链,生产高附加值的有机化工产品;另一方面,必须提高资源利益效率,减少废物排放,尤其是提高高含盐废水的处理能力,以确保煤化工的经济效益和环保水平。我们应积极向世界先进的煤化工企业学习,增强产业的市场竞争能力。煤化工的发展决不能以资源、牺牲环境和破坏生态为代价。以节能降耗、减排治污为

突破口进行转变,把煤化工建设成为资源节约型、环境友好型行业。

参考文献:

- [1] 郭树才. 煤化工工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [2] 武志强, 李日强. 焦化废水处理的研究动态[J]. 科技情报开发与经济 2007(9): 56-61.
- [3] 王俊洁, 刁伟明. 高效混凝沉淀技术在煤化工废水处理中的应用[J]. 辽宁化工 2010, 39(7): 714-715.
- [4] 张荣, 陈建, 陶奇. 水处理技术研究[J]. 化工时刊 2003, 17(1): 17-21.
- [5] 潘连生. 关注煤化工的污染及防治[J]. 煤化工 2011(1): 1-6.
- [6] 张志华, 李龙家, 高亚楼. 煤化工废水预处理的工艺改进[J]. 价值工程, 115-117.
- [7] 赵秀云. 发挥资源优势优化能源结构抓住机遇促进我国煤化工产业快速发展[J]. 广东化工 2010, 34(4): 1-2.
- [8] 郭中平. 浅谈煤化工产业技术的发展方向[J]. 2010(217): 161-162.
- [9] 任庆伟, 商登峰, 刘青海, 等. 新型煤化工企业水处理工艺方案设计优化[J]. 工业水处理 2010, 30(7): 89-94.