

现代煤化工含盐废水处理技术进展及对策建议

崔璨璨^{1,2} 梁睿³ 罗霖³ 刘志学³ 丁绍峰^{1,2} 樊兆世^{1,2}

(1.南瑞集团公司(国网电力科学研究院) 江苏 南京 210000; 2.北京国电富通科技发展有限公司 北京 100070;
3.环境保护部环境工程评估中心 北京 100012)

摘要:针对煤化工废水治理的难题,通过分析现代煤化工废水中盐分来源和含盐废水水质,介绍了不同浓度含盐废水处理技术和蒸发结晶技术,对目前结晶杂盐资源化利用的技术路线进行总结。从 4 个角度提出了对高盐废水处置的管理建议。建议从源头进行污染物削减;建议对煤化工废水进行“大水管理”,提高企业运行人员管理水平;鼓励加快高盐废水处理技术研发和推广;建议国家层面尽快完善含盐废水相关标准体系,加快煤化工分质结晶盐作为产品使用的标准研究及环境风险研究。

关键词:现代煤化工;含盐废水处理;蒸发结晶;资源化;产品标准

中图分类号:X784 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2016)06-0095-06

Research progress and suggestion of coal chemical salty waste water treatment technologies

CUI Cancan^{1,2} LIANG Rui³ LUO Mu³ LIU Zhixue³ DING Shaofeng^{1,2} FAN Zhaoshi^{1,2}

(1.NARI Group Corporation State Grid Electric Power Research Institute Nanjing 210000 China; 2.Beijing Guodian Futong Science and Technology Development Co. Ltd. Beijing 100070 China; 3.Appraisal Center of Environment & Engineering Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China Beijing 100012 China)

Abstract: In order to treat coal chemical waste water efficiently, different waste water treatment technologies and evaporation crystallization technologies were introduced by analyzing the salt source and waste water quality. The salt resourcefulization from the coal chemical salty waste water was summarized. Some management suggestions were proposed from four aspects. Source control should be carried out to reduce pollution. It was necessary to improve the operating personnel management level and accelerated the research on high salinity waste water treatment technologies. It was urgent to improve the salty waste water standard system and accelerated the research about coal chemical crystalline salt product standard and relevant environment risk.

Key words: coal chemical industry; salty waste water treatment; evaporation crystallization; resourcefulization; product standard

0 引 言

现代煤化工项目主要以坑口布局为主,集中分布在西部和北部地区^[1],由于这些地区水资源承载力有限,对煤化工项目的水资源利用和废水处理技术提出了严格的要求。煤化工气化技术不同水质差异较大,其废水处理工艺主要包括酚氨回收(碎煤气化)、生化处理、废水深度处理及回用、高盐水处理几部分。经过近几年的摸索,酚氨回收技术路线

已日渐成熟,大多采用“先脱氨再萃取脱酚”的改进技术,已得到工程验证。生化处理技术种类较多,差异性较大,但处理效果基本能满足回用要求。高盐废水由于含有高浓度盐分和有机物,水质复杂、处理难度大,如何妥善地处置废水成为困扰煤化工企业的难题。纪钦洪等^[2]针对浓盐水综合利用及结晶盐处置,分析了烟气脱硫、选煤、养殖微藻以及固化/稳定化等技术途径,指出各技术的特点、适用性及存在问题。杜献亮^[3]简述了目前煤化工行业高含盐

收稿日期:2016-07-15;责任编辑:白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.06.018

基金项目:南瑞集团重大专项资助项目(FT2X201503)

作者简介:崔璨璨(1986—),女,河南新乡人,工程师,硕士,从事工业废水处理方面的咨询、研究和设计工作。E-mail: cuncanyeah@163.com

引用格式:崔璨璨,梁睿,罗霖,等.现代煤化工含盐废水处理技术进展及对策建议[J].洁净煤技术,2016,22(6):95-100.65.

CUI Cancan, LIANG Rui, LUO Mu et al. Research progress and suggestion of coal chemical salty waste water treatment technologies[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(6): 95-100. 65.

废水的处理方法主要包括电解法、离子交换法、膜分离法、生物处理法和多效蒸发结晶脱盐法,重点介绍了多效蒸发结晶脱盐法及应用。王姣^[4]以煤化工企业高含盐废水处理工艺为研究对象,阐述了热浓缩工艺和膜分离技术,从技术和经济角度分析了2种技术的优缺点。童莉等^[5]分析了煤化工废水零排放可能实现的技术途径,指出目前煤化工废水零排放存在技术经济、环境影响、规划管理等方面的制约性问题。徐春艳等^[6]介绍了煤化工废水的水质特点,并从煤化工废水处理技术的物化处理、生化处理和深度处理方面阐述了国内外煤化工废水处理的工艺,着重分析了A/O法、序批式活性污泥法(SBR)、生物膜法、物理吸附法、高级氧化法以及膜分离方法在工程运用中存在的问题。杨晔等^[7]论述了煤化工废水零排放方案面临的困境,指出废水零排放存在非正常工况废水水质波动大、中水平衡调度困难、能耗指标高、潜在二次污染转移等诸多问题。笔者从废水源头进行解析,在现有技术分析的基础上提出了相应的对策建议,为今后现代煤化工高盐废水处置提供参考。

1 现代煤化工项目含盐废水来源及特性

煤化工含盐废水盐类物质主要来自生产及生活原水、原料煤、生产工艺过程生成水和水处理过程添加的药剂(酸碱中和、絮凝、阻垢、杀菌剂等)。在生产环节中,主要来源于生产过程中煤气洗涤废水、循环水系统排水、除盐水系统排水、回用系统浓水等,有时也包括生化处理后的出水,其特点是成分复杂、含盐量高、有机物含量高^[8]。气化废水中含盐量与煤中离子的溶解特性、气化废水排放量以及循环次数有关,一般在1 000~6 000 mg/L。生化处理出水总溶解固体(TDS)为1 000~6 000 mg/L,循环排污水TDS为1 800~4 000 mg/L,化学水站排水TDS为2 500~3 500 mg/L,除盐水处理站排水TDS为5 000~20 000 mg/L。煤化工废水中盐分来源见表1,国内某煤制烯烃项目的含盐废水指标见表2。

2 煤化工含盐废水处理技术

2.1 低浓度含盐废水处理技术

煤化工项目运行中生化处理出水、循环水系统清净含盐废水、化学水处理站清净含盐废水、生产装置区锅炉清净含盐废水等中低浓度含盐废水,普遍

表1 煤化工废水中盐分来源

Table 1 Salt source of coal chemical wastewater

废水	产生位置	盐分来源	污染特性
气化废水	气化炉	原料煤	成分复杂、毒性大
低温甲醇洗废水	低温甲醇洗单元	药剂加入	特征污染物为CN ⁻ 和甲醇
工艺冷凝液废水	冷却装置	设备腐蚀、工艺泄漏	铁含量较高
透平冷凝液废水	冷却装置	设备腐蚀	铁含量较高
油循环排污水	循环水场	药剂加入	TDS和固体悬浮物浓度(SS)含量高
净循环排污水	循环水场	原水、药剂加入	TDS含量较高
脱硫污水	烟气脱硫装置	燃料煤、药剂带入	浊度、硬度和TDS含量高
煤制烯烃(MTO)污水	MTO工艺	催化剂带入	化学需氧量(COD)和SS浓度较高
费托合成污水	费托合成单元	催化剂带入	COD含量非常高,腐蚀性强
煤制油高浓度污水	煤液化、加氢精制、加氢裂化及硫磺回收等装置	催化剂带入	COD浓度高,总酚高
生活废水及分析化验废水	生活设施及化验室	原水、药剂加入	污染物浓度适中,可生化性好,含盐量低
锅炉定连排废水	锅炉	原水、药剂加入	TDS含量较高
地坪冲洗水、初期雨水	地坪冲洗水、雨水	工艺泄漏	有机物含量不高,SS较高
MTO废碱液	烯烃分离装置	药剂加入	有机物含量高
直接煤制油催化剂污水	制备催化剂过程产生	催化剂带入	COD和硫酸铵含量高
渣池废水	渣池	煤渣析出	SS及重金属离子含量高

表2 国内某煤制烯烃项目含盐废水水质指标

Table 2 Water quality index of salty wastewater in coal to olefins project in China

废水	TDS含量/(mg·L ⁻¹)
气化废水	2 570
生化出水	1 928
循环排污水	2 047
化学水站反渗透(RO)浓水	2 480
化学水站再生废液	2 300

采用“双膜法”处理^[9]。根据水质情况在膜装置前端设置化学软化澄清、多介质过滤等预处理设施,保证膜装置的稳定运行。产水达标后回用,产生的浓水去高浓盐水系统。

从已运行煤化工企业的现状来看,反渗透的成功运行有赖于合适的预处理工艺,包括酚氨回收中大分子毒性物质的去除、生化处理过程中有机物深度脱除,特别是苯系物的深度氧化脱除以及高价离子的脱除等。目前,“双膜法”技术已经较为成熟,今后应重点研究有机物对膜系统的影响,识别出“易污堵”有机物,在预处理阶段有针对性地去“易污堵”因子,最大限度地提高系统回收率。

2.2 高浓度含盐废水处理技术

高浓度含盐废水主要是指废水深度处理及回用系统的浓水,一般采用“预处理+膜浓缩”处理工艺。膜浓缩主要以反渗透为核心,将高盐水进一步浓缩,以减小后续蒸发器的规模,减少投资以及节约能源。根据实际运行经验,浓盐水膜浓缩产生的高浓盐水质量浓度以 50 000~80 000 mg/L 为宜,水量占总排水量的 5% 左右。浓度过低,会增加后续高浓盐水固化处理投资和运行成本;反之,则会造成浓盐水膜浓缩工段本身投资和运行成本升高。目前,常用的膜浓缩有高效反渗透(HERO)、膜浓缩工艺、纳滤膜浓缩工艺、优化预处理与独特分离技术(OPUS)工艺以及振动膜浓缩工艺。

1) HERO 工艺在高 pH 模式下运行。来水过滤后经软化去除水中的硬度、经脱气去除水中的 CO₂、再加碱调节 RO 进水 pH 至 8.5 以上,能够防止有机物和硅污染,降低 RO 清洗频率,RO 的水回收率能够达到 90% 以上,电耗 4~6 kWh/t。该技术前处理系统较为复杂,消耗大量碱。在内蒙古汇能煤化工 16 亿 m³/a 煤制天然气回用水处理项目和内蒙古金新化工浓盐水项目^[10]中已经应用。为解决耗碱量大的问题,已有供应商对工艺进行了改进,使其间歇的在高 pH 条件下运行,降低药剂消耗,运行费用比传统 RO 低 15%~20%,投资费用比传统 RO 低 30%。

2) 振动膜浓缩工艺是通过机械振动,在滤膜表面产生高剪切力的新型、高效的“动态”膜分离技术,可有效解决目前困扰“静态”膜分离技术的膜污染、堵塞、压力差、膜性能变化等所造成的频繁清洗和更换滤芯等问题,增加了过滤效率,减少膜的清洗周期,延长膜的使用寿命等,但是高频振动对机械设

备性能要求高,能耗偏高。根据类比高压反渗透浓缩能耗比,预计吨水能耗将达到 8~12 kWh。目前大唐克旗项目采用了振动膜纳滤技术^[11],电耗 2~4 kWh/t。振动膜相对卷式膜装填密度低,投资非常高,降低了其技术经济性。

3) 正渗透技术具有能耗低和节约运行费用的优点^[12],电耗 3~6 kWh/t,蒸汽消耗 200 kg/t,适合于有廉价蒸汽的领域。同时,该技术工艺系统流程长、汲取液与产水分离需要加强研究,距离工业化应用和代替反渗透成为主流的水处理技术还有一段路程。国内只有长兴电厂在处理脱硫废水中采用了正渗透和反渗透组合的膜浓缩技术。

上述工艺在国外的盐浓缩中均有业绩,技术成熟,但在国内煤化工行业还处于示范阶段,下一步工作重点是筛选核心技术,在试验验证的基础上优化集成,在高盐废水减量化的工程运行方面有所突破。

2.3 浓盐水蒸发、结晶技术

废水经过膜浓缩后,产生的再生水进行回用,产生的浓盐水已经不适于膜处理再次浓缩。此时,蒸发技术突显出更高的经济性,主要有自然蒸发、多效蒸发、机械压缩蒸发、膜蒸馏、蒸发结晶等方式。

1) 蒸发塘具有处置成本低、运营维护简单、使用寿命长等优势,但由于其设计尚无规范可循,大多数蒸发塘初始设计容积偏小而实际外排水量过大,甚至部分企业将蒸发塘用作废水缓冲池,导致高浓盐水蒸发效果不佳。此外蒸发塘还存在污染地下水等风险,备受非政府组织(NGO)诟病,新建企业大多不再采用蒸发塘的方案,改为新建暂存池,项目投运后限流返回系统处理异常工况下暂存的污水。

2) 多效蒸发技术能耗较高,对于有富余蒸汽的工厂,该技术可充分利用其热源,热效率高,动力消耗小,操作弹性大,淡水回收率高^[13]。该技术已被国内外大多数公司所掌握,缺点是设备数量多,流程长,设备成本较高。

3) 机械式蒸汽再压缩技术(MVR)能耗低,运行费用低,运行平稳,自动化程度高,无需原生蒸汽,在废水处理方面具有突出的优势,尤其对废水中含 NaCl 等容易结晶的高盐溶液处理应用前景好^[14]。

4) 膜蒸馏技术以蒸气压差为推动力,是膜技术与蒸馏过程相结合的膜分离过程,具有极高的截留率^[15],产水的电导率可达 0.8 μS/cm。该技术应用不是很广泛,进行商业化运行还需要解决一些技术难题,如膜组件的优化设计、膜材料的研究、膜蒸馏

机理模型等。

5) 蒸发结晶技术主要由国外的威立雅、阿奎特和GE公司掌握,技术相对成熟。近几年,国内一些公司也逐步介入蒸发结晶领域。已运行的煤化工企业中,大唐克旗、大唐多伦、中煤图克等项目已经成功结晶出杂盐,但过程中产生的蒸发母液由于高COD、高含盐、黏结性强、处理难度高,连续运行稳定性还需要提高。目前没有成熟的处理技术,一般是固化处理后送危险废物填埋场处置或送气化炉高温焚烧。另外蒸发结晶杂盐由于产生量大,含有较高有机物,如何资源化处置也是困扰煤化工发展的一大难题。

3 杂盐资源化技术

2015年12月,环保部发布了《现代煤化工建设项目环境准入条件(试行)》(下文简称“准入条件”)。根据“准入条件”规定:废水处理产生的无法资源化利用的盐泥暂按危险废物进行管理;作为副产品外售的应满足适用的产品质量标准要求,并确保作为产品使用时不产生环境问题。根据这一要求,无法资源化利用的盐泥需要作为危险废物处置,处理费用非常高(3000元/t,甚至更高),企业难以承受,危险废物刚性填埋效果也难以完全保证。

目前国内分盐技术已经在垃圾渗滤液、造纸行业拥有应用业绩,但煤化工高浓盐水中含有大量的有机物、铵盐等杂质,其分步结晶尚处于试验阶段。分盐技术一般通过预处理(前纯化)去除浓盐水中大部分有机物和重金属,再通过膜法、热法、冷法将 Na_2SO_4 和 NaCl 分质结晶,另外,威立雅公司结晶器设有淘洗腿(或盐腿)可以依靠晶粒特性不同分离 CaSO_4 、 CaF_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,同时对盐进行分离提纯。

3.1 杂盐预处理

预处理主要有高级氧化法和软化法。高级氧化法(电解、臭氧、芬顿氧化)可以使难降解物质直接无机化,或利用自由基强氧化作用将大分子物质降解为小分子易降解物质,进而使其无机化。通过高级氧化后盐水的有机物含量大大降低,色度明显改善。软化法通过投加石灰、 Na_2SO_4 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 Na_2S 、絮凝剂、助凝剂等一种或几种,发生絮凝及沉淀反应,去除活性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SiO_2 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、氟化物、重金属等,以达到软化的目的。经过预处理,有机物和致硬离子含量将大大降低,色度明显改善。

3.2 膜法分盐

目前,膜法分盐主要采用纳滤技术。采用纳滤工艺脱除盐水中的有机物和二价盐,可以使透析液中 NaCl 含量提高到95%以上,透析液可直接进入蒸发结晶器,产生高纯 NaCl ,同时富集大量 SO_4^{2-} 的浓液可以采取热法析硝和冷冻析硝结晶出高纯 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 或 Na_2SO_4 。此方式适用进水中 NaCl 和 Na_2SO_4 的比值接近相图中共晶点的情况或进水总含盐量不太高的情况。含盐量不高可以将纳滤放在反渗透前进行盐的分离。

3.3 热法分盐

热法分盐是根据 NaCl 和 Na_2SO_4 在不同温度下溶解度的差异,结合相图,采用“热法析纯盐—热法析纯硝—热法析混盐”或“热法析纯硝—热法析纯盐—热法析混盐”的工艺,使大部分 NaCl 和 Na_2SO_4 分别结晶析出,最后剩余少量母液结晶出混盐。热法分盐受水质波动影响很大,在实际工程设计和运行中较难把握。

3.4 冷法分盐

冷法分盐根据 NaCl 和 Na_2SO_4 在水中不同温度下溶解度的差异,结合相图,采取“热法析纯盐—冷法析十水硝—热法析混盐”或“冷法析十水硝—热法析纯盐—热法析混盐”的工艺,使大部分 NaCl 和 Na_2SO_4 分别结晶析出,最后剩余少量母液结晶出混盐。冷法分盐较热法分盐更稳定,但只能结出十水硝,需要进一步热熔结晶才能得到无水硫酸钠。冷法分盐在制盐行业已经较为成熟,但在煤化工行业尚无工业化应用。

3.5 淘洗

高浓盐水还可采用盐腿淘洗的方式去除有机物。随着煤化工高浓盐水有机物含量的增加,溶液密度、黏度随之升高,溶液中有有机物含量变化会引起结晶物晶型改变,且随着有机物浓度的增大,结晶物料的沉降性能变差,不易分离。采用带有盐腿(也称淘洗腿)设计的结晶器可以依靠晶粒特性不同分离 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、钙镁、有机物等杂质,同时对盐进行清洗。用温度较低的进料盐水对盐腿中的盐浆进行逆流洗涤,将浓缩过程中不断积累的杂质母液从盐浆中置换出去,可以提高成品盐的纯度。经洗涤后,排出盐浆的温度降低,减少了热损失,同时减轻对后续设备的腐蚀。采用盐腿后,从蒸发器排出的盐浆浓度增大,固液比通常达40%~50%,既减轻了离心分离机的负荷,又提高了分离效率。工程上可在后续

脱水机内部设置喷头,采用生产水、冷凝水对结晶盐进一步洗涤,结晶盐表面附着的COD、硝酸盐等杂质重新溶解进入脱水机滤液,使结晶盐得到净化。通过干燥后,可得到高纯度混合结晶盐,作为工业原盐使用,实现杂盐的资源化利用。淘洗方式、淘洗量、母液排放对于结晶盐品质有至关重要的作用。

3.6 结晶盐的处置去向

煤化工提取结晶盐主要成分是NaCl和 Na_2SO_4 ,纯度较高,其资源化利用途径包括用于氯碱行业、纯碱行业、作为融雪剂等。融雪剂需要考虑结晶盐被雨水喷淋后二次融溶的风险。制碱工业要求原盐中的主要成分NaCl含量尽可能高,钙、镁杂质越低越好。这是由于 MgCl_2 、 MgSO_4 、 CaSO_4 等杂质在盐水精制、吸氨、碳化过程中,会生成 MgCO_3 、 CaCO_3 及其他复盐等,堵塞塔器与管道,这些杂质如不能在碳化前清除,会混入纯碱中,降低产品品位。用于氯碱法的盐需要符合以下标准:NaCl含量 $\geq 90\%$;水分 $\leq 4.2\%$; Mg^{2+} 含量 $\leq 0.8\%$; SO_4^{2-} 含量 $\leq 0.8\%$ 。

若用于氯碱行业,需要对原料进行一系列预处理,除去钙、镁、 SO_4^{2-} 、氨氮、有机物、游离氯并调节pH。氨氮的存在对氯碱生产危害最大,当原盐或化盐水中存在 NH_4^+ 或有机氮的化合物时,在电解槽阳极液pH值为2~4的条件下,将会产生易爆炸的 NCl_3 气体。从安全性考虑,结晶盐更适合用于纯碱行业。纯碱行业采用氨碱法工艺,氨作为催化剂在系统中循环使用,不存在爆炸危险。从国内环保企业进行杂盐提纯的中试效果来看,提纯后结晶盐中NaCl和 Na_2SO_4 的纯度基本达到98%以上,产品符合GB/T 5462—2015《工业盐》标准,但总铵超标,NaCl能否用于下游氯碱行业需要在开展大量试验研究的基础上谨慎对待。

4 现代煤化工高盐废水处置的对策建议

4.1 加强源头控制污染物产生和排放

煤气化废水水质主要由煤质、原水水质和气化炉炉型决定。不合适的煤种和工艺对废水水质影响较大,如新疆哈密地区的富油褐煤就不适合用于煤化工,不仅会增加污水处理难度,而且无法充分利用煤中油资源。“准入条件”中指出“严格限制将加工工艺、污染防治技术或综合利用技术尚不成熟的高含铝、砷、氟、油及其他稀有元素的煤种作为原料煤和燃料煤”。

煤化工废水处理首先应从源头进行控制,从工

艺稳定运行和控制污染物产生角度,研究确定各煤炭基地煤炭优先利用方式和禁止利用方式,为确定不同地区不同煤种应用于煤化工产业发展方向提供依据,通过清洁生产工艺,减轻原料带来的有毒有害污染物的数量和浓度。

4.2 逐步推行“大水管理”

煤化工行业应逐步推行“大水管理”,将“水”作为重要要素纳入生产管理中进行统一分配和调度,强化运行管理。一方面,煤化工企业应做好全厂节水工作,在项目建设前期,可以引入第三方咨询,在完成国家政策要求的耗水指标外,帮助企业进行水平衡梳理,鼓励企业开展节水技术研发,推广“水夹点”节水技术,从过程系统工程角度实现水的充分利用。另一方面,煤化工企业应做好水的分质利用和分质回用,实现“水尽其用”。无论是节水还是用水过程,精细化管理都应贯穿始终。

4.3 鼓励高盐废水处理技术研发和推广

目前高盐废水深度处理和综合利用的技术水平整体上仍然较低,高盐废水无害化处理难度较大且成本较高,降低了企业开展高盐废水治理的积极性。为实现企业发展和高盐废水处理的协调统一,建议利用财政手段鼓励企业研发、引进、使用先进适用的节水技术、工艺和设备,鼓励企业和工业园区阶梯式循环利用高盐废水或开展高盐水深度处理,降低企业和工业园区的高盐废水治理成本。

针对目前煤化工项目的运行情况和技術瓶颈,环保企业可以联合科研院所针对下列问题展开技术攻关:开展复杂多元高浓度盐水体系的预处理技术研究,包括COD的深度脱除技术、钙镁离子和重金属的新型处理技术;开展复杂多元高浓度盐水体系的结晶热力学和动力学研究,包括热力学平衡相图、结晶动力学、重金属和有机物变化对结晶动力学影响规律;开展NaCl和 Na_2SO_4 分质结晶技术的研究;开展煤化工高含盐废水结晶盐的毒性分析与测试方法的开发。

4.4 开展煤化工分质结晶盐作为产品标准研究

“准入条件”中仅提出“在缺乏纳污水体的区域建设现代煤化工项目,应对高含盐废水采取有效处置措施”的原则性要求,但未针对具体高盐废水处置路线进行污染控制要求。蒸发塘和蒸发结晶作为目前高盐废水的出路,需要从国家层面进行规范研究。针对“蒸发塘/晾晒池”,建议从蒸发塘的使用、可容纳水体的水质、蒸发塘的施工标准和防渗性能

等方面提出蒸发塘具体的污染控制标准或技术规范;针对“蒸发结晶”,建议深入研究可行的杂盐资源化方法,研究可作为副产品使用的相应产品标准和可能的环境风险,提出具体的污染控制要求。

2016年5月1日起计划实施的GB/T 5462—2015《工业盐》标准,适用于以海水(含沿海地下水)、湖盐中采掘的盐或以盐湖卤水、岩盐或地下水为原料制成的工业用盐。对于盐的质量,感官上要求白色、微黄色或青白色晶体,无与产品有关的明显外来杂质;理化指标上,无论是精制工业盐还是日晒工业盐,均仅对NaCl、水分、水不溶物、钙镁离子总量、 SO_4^{2-} 含量作了规定,并未涉及氨氮、有机物、重金属等煤化工高盐废水中存在的水质参数,现有的标准并不适用于工业废水制盐,拟建项目将其作为产品出售可能会影响下游盐加工行业的稳定运行,或造成二次污染。建议在摸清煤化工高盐废水特征污染物的基础上,结合下游盐接受企业(氯碱行业、纯碱行业)的工艺需要,开展煤化工分质结晶盐的相关标准研究。

5 结 语

现代煤化工行业的发展离不开废水处理和处置,应从工艺选择、设计优化、新技术应用等方面着手,尽量从源头进行污染物削减,减轻废水处理负担;对煤化工废水处理进行“大水管理”,提高企业运行人员管理水平,从粗放方式向精细化管理转变;针对高盐废水的最终去向,应积极寻找资源化的出路,建议充分探索膜法(电渗析、双极膜、纳滤)、温度法(热法和冷法)、淘洗法进行分盐的技术可行性,同时提倡企业主动承担环保示范任务;针对高盐废水处置尽快完善相关标准体系,提出蒸发塘具体的污染控制标准或技术规范,同时研究煤化工高浓盐水提纯的结晶盐作为副产品使用的相应产品标准和可能的环境风险,并提出具体的污染控制要求。

参考文献(References):

- [1] 周学双,赵秋月.对我国煤炭利用与煤化工产业发展的环保思索[J].中国煤炭,2009,35(11):106-109.
Zhou Xueshuang, Zhao Qiuyue. Environmental thinking of China's coal use and coal chemical industry[J]. China Coal, 2009, 35(11): 106-109.
- [2] 纪钦洪,于广欣,张振家.煤化工含盐废水处理与综合利用探讨[J].水处理技术,2014,40(11):8-12.
Ji Qinrong, Yu Guangxin, Zhang Zhenjia. Investigation of the treatment and comprehensive utilization of saline wastewater in coal chemical industry[J]. Technology of Water Treatment, 2014, 40(11): 8-12.
- [3] 杜献亮.煤化工行业高含盐废水处理及多效蒸发结晶技术的应用[J].煤炭与化工,2014,37(12):129-142.
Du Xianliang. Treatment of high salt wastewater in coal chemical industry and application of multi-effect evaporation crystallization technology[J]. Coal and Chemical Industry, 2014, 37(12): 129-142.
- [4] 王皎.煤化工企业高含盐废水处理问题研究[J].煤炭技术,2013,32(11):229-230.
Wang Jiao. Research on coal chemical enterprises with high salinity wastewater treatment[J]. Coal Technology, 2013, 32(11): 229-230.
- [5] 童莉,郭森,周学双.煤化工废水零排放的制约性问题[J].化工环保,2010,30(5):371-375.
Tong Li, Guo Sen, Zhou Xueshuang. Conditionality of wastewater zero discharge in coal chemical industry[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2010, 30(5): 371-375.
- [6] 徐春艳,韩洪军,姚杰.煤化工废水处理关键问题解析及发展趋势[J].中国给水排水,2014,30(22):78-80.
Xu Chunyan, Han Hongjun, Yao Jie. Analysis on key problems in coal gasification wastewater treatment and its technology development tendency[J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(22): 78-80.
- [7] 杨晔,姜华.我国煤化工废水零排放的实践困境与出路[J].煤化工,2012,40(5):26-29.
Yang Ye, Jiang Hua. Dilemma of zero wastewater discharge in China's coal chemical industry and its way out[J]. Coal Chemical Industry, 2012, 40(5): 26-29.
- [8] 郭森,童莉,周学双等.煤化工行业高含盐废水处理探讨[J].煤化工,2011,39(1):27-30.
Guo Sen, Tong Li, Zhou Xueshuang et al. Investigation on the treatment of hypersaline wastewater from the coal chemical plants[J]. Coal Chemical Industry, 2011, 39(1): 27-30.
- [9] 曲凤臣.煤化工废水“零排放”技术要点及存在问题[J].化学工业,2013,31(2):18-24.
Qu Fengchen. The key technologies and problems of wastewater zero discharge in coal chemical industry[J]. Chemical Industry, 2013, 31(2): 18-24.
- [10] 卢少红,施明清.液体零排放技术在工业水处理领域的应用[J].环境科学导则,2013,32(2):78-81.
Lu Shaohong, Shi Mingqing. The application of zero liquid discharge technology in industrial wastewater treatment[J]. Environmental Science Survey, 2013, 32(2): 78-81.
- [11] 何守昭,卢清松.震动膜浓缩工艺在大型煤化工项目零排放中的应用[J].煤炭加工与综合利用,2015(4):57-61.
He Shouzhao, Lu Qingsong. The application of vibration membrane concentration process in large-scale coal chemical project zero emissions[J]. Coal Process & Comprehensive Utilization, 2015(4): 57-61.

(下转第65页)

12.1%。可见随着添加比例增加,不黏煤和预处理煤的各项异性指数差距先增后降。由于不同焦炭光学组织结构对气孔的形成及反应性能有明显影响,因此这些光学组织结构的变化是造成焦炭宏观性质的深层次变化的原因。

3 结 论

1) 与处理前相比,预处理后不黏煤结构内部分子聚集特性发生急剧变化,分子排列更趋向石墨化、紧密化,稠环芳核层片变大,预处理不黏煤的镜质组最大反射率由0.46%上升到1.20%,变质程度增加。

2) 预处理后不黏煤仍没有黏结性,但对配煤黏结性的降低程度减小,配比3%时,预处理煤的 G 下降1,而不黏煤的 G 降低4,这是由于处理后的不黏煤与配煤的相似性提高,对配煤黏结能力的破坏较小。

3) 小焦炉炼焦试验表明,添加不黏煤使焦炭的转鼓强度和反应后强度降低,相同配比下预处理不黏煤比不黏煤的降低幅度更小,在配比3%时,预处理不黏煤转鼓强度上升0.5%,反应后强度降低1%,不黏煤转鼓强度降低1%,反应后强度降低4%。

4) 添加相同比例的预处理不黏煤和不黏煤其焦炭的光学组织结构有明显差别,其中预处理不黏煤中粒镶嵌结构增加,各项异性指数增加。

参考文献 (References):

- [1] 姚昭章,郑明东.炼焦学[M].3版.北京:冶金工业出版社,2008:57-59.
- [2] Toshimasa Takanohashi,Takahiro Shishido,Kuo Saito.Effect of coal rank on coking property of hypercoal blends[J].Journal of the Japan Institute of Energy 2011,90(9):853-858.
- [3] Fahad Mir.Washability characteristics of low volatile pakistani coking coal by crushing[J].Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering 2014,2(5):502-506.
- [4] 任学延.炼焦配煤中配入长焰煤的研究[J].煤化工,2012,40(1):31-33.
Ren Xueyan.Study on long flame coal in the coking blend[J].Coal Chemical Industry 2012,40(1):31-33.
- [5] 陈勇,孔祥宝.不粘煤在大容积焦炉中的配合应用[J].山西煤炭,2011,31(11):79-80.
Chen Yong,Kong Xiangbao.Coordination application of non-caking coal in large-volume coke oven[J].Shanxi Coal,2011,31(11):79-80.
- [6] 赵俊娥,胡娟娟.不粘煤和瘦煤捣固炼焦的试验研究[J].山西焦煤科技,2010,34(8):50-52.
- Zhao June,Hu Juanjuan.Research on nonstick coal and lean coal tamping coking[J].Shanxi Coking Coal Science & Technology,2010,34(8):50-52.
- [7] 松浦慎.热态成型条件对粉煤成型的影响[J].燃料与化工,2009,40(2):64-67.
- [8] Kouichi Miura,Kenji Kato.Examination of resolidification and carbonization mechanism of coking and non-or slightly-caking coals during coke production[J].Tetsu-to-Hagane,2006,92(12):703-712.
- [9] Minkina M,Oliveira F L G,Zymly V.Coal lump devolatilization and the resulting char structure and properties[J].Fuel Processing Technology 2010,91(5):476-485.
- [10] Shui Hengfu,Zhao Wenjuan,Shan Chuanjun et al.Caking and coking properties of the thermal dissolution soluble fraction of a fat coal[J].Fuel Processing Technology 2014,118(2):64-68.
- [11] Takagi H,Maruyama K,Yoshizawa N et al.XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment[J].Fuel,2004,83(17/18):2427-2433.
- [12] 郑明东,李正秋,单海燕,等.高挥发分不黏煤的预热改质与成焦行为研究[J].燃料与化工,2010,41(2):10-14.
Zheng Mingdong,Li Zhengqiu,Shan Haiyan.Study on preheating of high volatilenon-caking coal and its coking behavior[J].Fuel & Chemical Processes 2010,41(2):10-14.
- [13] 甘恢玉,张小勇,郑明东,等.低阶不黏炼焦煤低温氧化及动力学研究[J].煤炭科学技术,2012,40(9):121-124.
Gan Huiyu,Zhang Xiaoyong,Zheng Mingdong et al.Study on low temperature oxidation and kinetics of low rank non-caking coal[J].Coal Science and Technology 2012,40(9):121-124.

(上接第100页)

- [12] 李刚,李雪梅,王铎,等.正渗透膜技术及其应用[J].化工进展,2010,29(8):1388-1398.
Li Gang,Li Xuemei,Wang Duo et al.Forward osmosis membranes and applications[J].Chemical Industry and Engineering Progress 2010,29(8):1388-1398.
- [13] 李柄缘,刘光全,王莹,等.高盐废水的形成及其处理技术进展[J].化工进展,2014,33(2):493-497.
Li Bingyuan,Liu Guangquan,Wang Ying et al.Formation and treatment of high-salt wastewater[J].Chemical Industry and Engineering Progress 2014,33(2):493-497.
- [14] 高丽丽,张琳,杜明照.MVR蒸发与多效蒸发技术的能效对比分析研究[J].现代化工,2012,32(10):84-86.
Gao Lili,Zhang Lin,Du Mingzhao.Energy efficiency comparative analysis on MVR and multi-effect evaporation technology[J].Modern Chemical Industry 2012,32(10):84-86.
- [15] 唐娜,陈明玉,袁建军.海水淡化浓盐水真空膜蒸馏研究[J].膜科学与技术,2007,27(6):93-96.
Tang Na,Chen Mingyu,Yuan Jianjun.Vacuum membrane distillation for brine from SWRO desalination process[J].Membrane Science and Technology 2007,27(6):93-96.