

# 神华煤直接液化示范工程废水处理工艺分析

雒建中

(神华集团有限责任公司 环境保护部 北京 100011)

**摘要:**神华煤直接液化示范工程中来自煤液化、加氢稳定、加氢改质和硫磺回收等装置排出的含硫、含酚等高浓度污水以及循环水场排出的含盐污水,由于废水排放量大、浓度高,国内外没有类似的处理经验可借鉴。根据污水排水的水质差异和废水回用的要求,增加了废水处理的难度。详细介绍了煤直接液化示范工程废水处理工艺流程与特点,并通过监测结果表明,煤直接液化产生的废水达到了循环冷却补充水的水质标准,充分体现了废水再生利用的原则。

**关键词:**煤直接液化;废水处理;曝气生物流化床;催化剂制备

中图分类号:X703;TD849

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2012)01-0082-04

## Technological process and characteristics of water treatment for Shenhua coal direct liquefaction demonstration project

LUO Jian-zhong

(Environmental Protection Department Shenhua Group Co., Ltd. Beijing 100011 China)

**Abstract:** There are some particular process produce waste water on Shenhua coal direct liquefaction demonstration project, involving coal liquefaction, coal hydrogenation for stability, coal hydrogenation for improving quality, sulfur recovery and the like. The waste water contains higher concentration of sulfur, phenol and salt. The amount of waste water is large and the concentration is high. There is no mature experience for reference at home and abroad. The quality of waste water varies greatly and recycling standards have been improved a lot which make it difficult to treat sewage. Introduce in detail the technological process and characteristics of sewage treatment. The monitoring results show that the quality of sewage produced by coal direct liquefaction conforms to quality standards of circulating cooling make-up water, the process represents the sewage reutilization principle.

**Key words:** coal direct liquefaction; waste water treatment; aeration biological fluidized bed; catalyst preparation

神华煤直接液化项目示范工程以神华集团所属的神东公司上湾煤为原料,将煤加工成满足国家质量标准的车用柴油及液化石油气、石脑油等。该项目是世界上第一套煤直接液化工业化装置,先期建设一条生产线(先期工程)。每年可转化约3.5 Mt煤,生产柴油、液化石油气、石脑油等产品1.08 Mt。先

期工程包括15套工艺装置以及配套的储运和公用工程系统。项目于2004年8月开始建设,并于2008年12月30日完成了全部生产流程,生产出合格的石脑油和柴油等产品。神华煤直接液化项目采用了多项工艺技术,其中煤液化技术为核心工艺技术。

收稿日期:2011-10-08 责任编辑:孙淑君

基金项目:国家“十五”计划重点项目(神华煤直接液化示范工程);国家“863计划”项目(煤直接液化关键技术研究)

作者简介:雒建中(1972—),男,甘肃靖远人,工程师,主要从事环境保护管理工作。

## 1 主要工艺装置

煤液化先期工程包括 15 套工艺装置以及配套的储运和公用工程系统,每年生产油品 1.08 Mt。项目由煤制备装置、催化剂制备装置、煤液化装置、煤液化油加氢稳定装置、加氢改质装置、煤制氢装置、空分装置、轻烃回收装置、含硫污水汽提装置、硫回收装置、气体脱硫装置、酚回收装置、油渣成型装置和火炬系统等组成。项目建设概算为 1155213 万元,其中环保总投资 64700 万元,占总投资额的 5.60%;实际总投资 1270000 万元,环保总投资 89109 万元,占总投资额的 7.02%。

## 2 废水处理工艺流程及特点

结合煤液化先期工程排水水质情况和所在地的水资源状况,为有效利用水资源和减少排污,煤液化先期工程排水治理遵循以下原则:

- (1) “清污分流”、“污污分治”、“一水多用”,以提高水的重复利用率<sup>[1]</sup>;
- (2) 在加强末端治理的同时,重视清洁生产;

(3) 保护环境、减少污染、节约用水、降低水耗,污水处理后尽量回用,以实现废水零排放。

根据污水排水的水质差异,工程污水处理场共包括 4 个污水处理系统,即低浓度含油污水处理系统、高浓度污水处理系统、含盐污水处理系统和催化剂污水处理系统。

### 2.1 低浓度污水处理系统

#### 2.1.1 污水来源

低浓度污水系统主要由各装置排出的低浓度含油污水及生活污水组成。含油污水主要包括来自装置内塔、容器等放空、冲洗排水、机泵填料函排水、围堰内收集的雨水、循环水场旁滤罐反洗水、煤制氢装置变换洗涤塔污水和低温甲醇洗污水等,自流进入污水处理场;生活污水主要来自厂区生活设施排出的污水经化粪池后的排水,自流进入污水处理场。

#### 2.1.2 污水处理流程

低浓度污水处理采用“隔油、气浮、推流鼓风机曝气、二级曝气生物流化床(3T-BAF)加过滤”工艺,具体处理流程如图 1 所示。

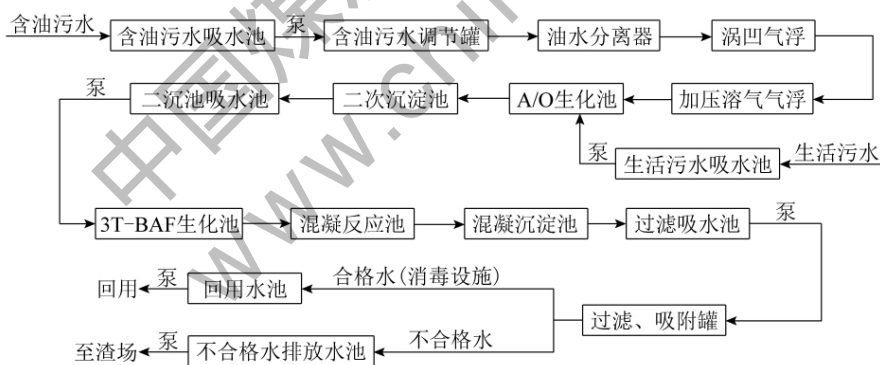


图 1 低浓度含油污水处理流程

#### 2.1.3 流程特点

(1) 处理流程充分考虑了水量、水质的变化。设有 2 个 5000 m<sup>3</sup> 调节罐,用来均衡调节水量、水质和水温等的变化,降低来水不均匀性对后续处理设施的冲击;

(2) 强化油的去除效果,确保生化进水油含量不超标。在含油污水调节罐安装浮动收油设备,可以有效收取大量浮油而减轻气浮处理设备的负荷,采用了两级气浮工艺:一级气浮采用部分回流加压溶气气浮,充分发挥气泡细微特点,可降低乳化油及溶解油的含量;二级气浮采用涡凹气浮技术,具有充

气量高,自动内回流,不设置回流泵,占地省,能耗低的特点,气浮加药充分考虑污水的特点,设置了絮凝剂、助凝剂投加设施,保证除油效果的同时,降低了 COD 值,减轻生化池负荷。

(3) 加药装置自动化程度高,可根据水量自动调整加药量。加药装置采用先进的全自动加药系统,包括干粉自动吸入系统、干粉投加机、混合装置及加药泵自动变频控制,可根据进水量自动控制药剂投加,自动化程度高。

(4) 采用先进的控制技术,有效解决生物处理及混凝沉淀过程的控制参数。

(5) 处理出水采用  $\text{ClO}_2$  杀菌消毒,具有高效、快速的杀菌效果,能有效破坏酚、硫化物、氰化物和其它有机物,安全可靠。

#### 2.1.4 低浓度废水处理站出口监测

低浓度废水处理装置出口最大日均 pH 值 8.0 ~ 8.2、COD 60 mg/L、硫化物未检出、氨氮 0.431 mg/L、氰化物未检出、石油类 0.15 mg/L、挥发酚 0.048 mg/L、氟化物 0.644 mg/L、磷酸盐(以 P 计) 0.572 mg/L、苯未检出、甲苯未检出、二甲苯未检出,均满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》表 4 一级 pH 值 6 ~ 9、COD 60 mg/L、硫化物 1.0 mg/L、氨氮 15 mg/L、氟化物 0.5 mg/L、石油类 5 mg/L、挥发酚 0.5 mg/L、氰化物 10 mg/L、磷酸盐(以 P 计) 0.5 mg/L、苯 0.1 mg/L、甲苯 0.1 mg/L、二甲苯 0.4 mg/L 的限值要求<sup>[2]</sup>。

### 2.2 高浓度污水处理系统

#### 2.2.1 污水来源

高浓度污水指经汽提、脱酚装置处理后的出水,主要包括煤液化、加氢稳定、加氢改质和硫磺回收等装置排出的含硫、含酚污水。

#### 2.2.2 污水处理流程

高浓度污水处理系统采用“两级气浮 + 调节罐 + 厌氧生物流化床(3T-AF) + 曝气生物流化床(3T-BAF) + 混凝沉淀 + 过滤”处理工艺。具体处理流程如下:

高浓度污水首先进入一级气浮(采用部分回流多级溶气释放工艺 DAF),一级气浮出水自流进入二级气浮(采用涡凹气浮工艺 CAF),实现油水分离。高浓度污水经过两级气浮后去除大部分分散油、乳化油及部分 COD 值,其出水含油量要求小于 20 mg/L, COD 总去除率在 30% 左右。二级气浮出水自流进入高浓度污水生化吸水池,用泵提升进入 5000 m<sup>3</sup> 匀质罐,停留约 20 h,匀质罐出水自流进入 3T-AF 生化池,进行厌氧处理,将污水中的难降解有机物进行酸化水解和甲烷化,提高可生化性,3T-AF 生化池出水自流进入 3T-BAF 生化池,进行好氧处理,大部分 COD 及氨氮等污染物在此去除。经两级生化处理后的出水,进入混凝反应池,投加聚丙烯酰胺(PAM)充分混合、反应,出水进入混凝沉淀池,进行泥水分离,去除大部分悬浮物及少量生物处理未能去除的 COD,以提高出水效果。混凝沉淀池出水

自流至高浓度污水过滤吸水池,由泵提升进入高浓度污水改性纤维球过滤 + 活性炭吸附设备。经过滤器处理后的出水投加  $\text{ClO}_2$ ,消毒灭菌后作为循环水场的补充水。不合格水切换进入不合格水排放水池,用泵提升送至渣场蒸发处理<sup>[3]</sup>。

#### 2.2.3 流程特点

3T-BAF 工艺全称为曝气生物流化床,是继流化床技术在化工领域广泛应用之后发展起来的。与固定床相比,该流化床具有比表面积大,接触均匀,传质速度快,压损低等许多突出优点。自 20 世纪 70 年代初在美国首次将该技术应用于废水生物处理以来,得到污水处理界的普遍重视,多种床型和操作运转方式不断出现。通常的生物流化床技术是使废水呈流化态,废水中的基质在床内均匀分散的生物膜接触而获得降解去除。在 3T-BAF 工艺中,流化介质采用了专用载体。这种载体的持水量大,空隙率为 96%,开孔采用大孔与微孔相结合的方式,大孔保持良好的气、液、固的接触条件,三相传质推动力大大增加,微孔用于固定化微生物,微孔中带有许多活性基团,可与微生物形成化学键。载体内的分子具有较多的强极性基团,因而吸附性很强。载体与微生物的结合采用的是高科技的微生物固定化技术(已申请专利),结合力牢固,并可对细菌起保护作用,摆脱了传统意义上的生物膜技术。固定化微生物后的载体平均密度与水的密度十分接近,载体在水中呈悬浮状,不需要反冲洗。载体的比表面积为  $35 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ,与常规的生物污水处理技术相比,载体上可以附着更多的生物量,3T-BAF 池中生物量为 8 ~ 40 g/L,比一般生化处理高 5 倍以上,因此废水基质的降解速度快,停留时间短。3T-BAF 工艺在运行中无不良气味,不产生任何形式的二次污染。

3T-BAF 工艺还具有在高负荷进水下水质稳定的优点,污染物去除量及去除率均随进水浓度的增加而提高,适应处理高浓度废水容积负荷达到  $3.6 \text{ kgBOD}_5/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,是一般生物处理的 7 倍以上。3T-BAF 工艺维持了生物多样性,提高了去除有机物的广泛性,尤其是在去除  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和总氮方面有其独特的优点。工艺运行表明,在 COD 较高时,能保持一定  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除率,这是其它工艺所不具备的,硝化和反硝化同时进行,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和

总氮同时下降。通过试验可以看出,3T-BAF工艺可实现氨氮与硝酸根同步下降,也是3T-BAF工艺有别于其它工艺的特点,可大大节省药剂,降低运行费用。

总之,3T-BAF工艺综合了介质流态化、吸附和生物化学过程,运行机理较为复杂,但管理方便、操作简单。特别是物理化学法与生物法相结合,同时兼顾了活性污泥法、生物膜法和固定化微生物技术的长处,已越来越受到水处理界的重视。

3T-BAF工艺占地面积小、耐冲击性好、出水稳定、操作简单、自动化程度高、易于控制。

#### 2.2.4 高浓度废水处理站出口监测数据

高浓度废水处理装置出口最大日均pH值8.0~8.4、COD 41 mg/L、硫化物 0.048 mg/L、氨氮 1.102 mg/L、氰化物未检出、石油类 0.61 mg/L、挥发酚 0.029 mg/L、氟化物 0.543 mg/L、磷酸盐(以P计) 0.360 mg/L、苯未检出、甲苯未检出、二甲苯未检出,均满足GB 8978—1996《污水综合排放标准》表4一级pH值6~9、COD 60 mg/L、硫化物 1.0 mg/L、氨氮 15 mg/L、氰化物 0.5 mg/L、石油类 5 mg/L、挥发酚 0.5 mg/L、氟化物 10 mg/L、磷酸盐(以P计) 0.5 mg/L、苯 0.1 mg/L、甲苯 0.1 mg/L、二甲苯 0.4 mg/L的限值要求<sup>[2]</sup>。

### 2.3 含盐污水处理系统

#### 2.3.1 污水来源

含盐污水主要包括循环水场排污水、煤制氢装置气化废水及水处理站排水,其中循环水场排污水占水量的50%。其污水特点为污水中COD含量不高,但盐含量达到新鲜水的5倍以上。

#### 2.3.2 污水处理流程

含盐污水(或催化剂废水)首先经反渗透系统(主要包括气浮装置、软化澄清装置、超滤装置、活性炭过滤器和反渗透装置)处理,处理后的净化水回用循环水场作补水,浓盐水则送至污水处理场内的调节罐,以保证蒸发器处理水量的相对稳定,调节罐出水自流进入pH调节罐,通过投加H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,将水的pH值调整为5.5~6.0,由泵提升进入热交换器被加热至沸点,加热后的水进入脱气塔,除去水中的不溶解气体(如CO<sub>2</sub>)。随后进入蒸发器底槽,与正在循环的盐卤混合。混合盐卤经循环泵送至蒸发器热交换管束的顶部水箱;通过顶部的盐卤分布器均

匀散布在管子内壁,呈薄膜状,受重力下降至底槽;在此过程中,部分盐卤被蒸发,蒸汽和盐卤下降至底槽。蒸汽通过除雾器进入蒸汽压缩机,压缩后进入蒸发器热交换管的外壁。压缩蒸汽的潜热传至管内温度较低且正在下降的盐卤薄膜上,将部分盐卤蒸发。压缩蒸汽释放潜热后,在管外壁凝结成蒸馏水。蒸馏水经泵提升至热交换器,将进水加热后,靠余压进入缓冲罐,加压后回用于循环水场和水处理站。部分底槽内的盐卤被送至渣场二蒸发塘。

#### 2.3.3 先期工程含盐污水处理措施

由于先期工程污水水量较少,约为150 m<sup>3</sup>/h,直接采用蒸发器处理工艺不仅可以省去复杂的反渗透预处理流程,而且蒸发器能将有机物与盐同时去除,处理后的出水水质仍可以满足回用作循环水场补水的水质要求。

#### 2.3.4 含盐废水出口监测数据

含盐污水处理装置出口最大日均pH值8.0~8.3、COD 8 mg/L、氰化物未检出、氨氮 6.355 mg/L、悬浮物 9 mg/L,均满足GB 8978—1996《污水综合排放标准》表4一级pH值6~9、COD 60 mg/L、氰化物 0.5 mg/L、氨氮 15 mg/L、悬浮物 70 mg/L的限值要求<sup>[1]</sup>。

### 2.4 催化剂制备废水处理系统

#### 2.4.1 污水来源

催化剂制备废水来自催化剂制备装置。

#### 2.4.2 污水处理流程

处理工艺流程同含盐污水处理系统。

#### 2.4.3 先期工程催化剂制备废水处理措施

由于先期工程催化剂制备废水的水量较少,约为103 m<sup>3</sup>/h,盐含量较高,在水的回收率为45%时,反渗透的操作压力达6.5~7.0 MPa,出水中TDS含量为70 mg/L,包括预处理在内的设备总投资为1200万~1400万元。从以上数据可以看出,设备的操作压力较一般海水淡化高出许多,能耗及设备投资都很大;而且在这样高的操作压力下,反渗透膜的使用寿命一般为2~3 a,即2~3 a内,所有膜组件要更换一次,运行成本较高。反渗透排出的浓盐水约60 m<sup>3</sup>/h还要进盐卤浓缩器进行蒸发处理。反渗透系统与盐卤浓缩器的整体投资约468万美元,与规模

(下转第101页)

(2) 确保抽气阀门的开度、疏水、放水阀门运行合理;

(3) 强化汽侧安全门、水侧进出口自动阀、给水旁路电动门的可靠性。

#### 4.4 降低锅炉排烟含氧量

(1) 强化锅炉本体、空气预热器、尾部严密性,降低漏风率<sup>[7]</sup>;

(2) 合理调节一、二次送风量,提高燃料完全燃烧程度。

#### 4.5 降低排烟温度

(1) 在保证炉膛不结焦的情况下,应尽量采用低氧燃烧<sup>[8]</sup>;

(2) 保持合理的磨煤机运行及磨煤机出口温度;

(3) 减少制粉系统及炉膛本体的漏风;

(4) 加强锅炉受热面的吹灰工作。

## 5 结 语

以国电太一电厂 13 号机组为例进行耗差分析,假定管道效率为定值条件,计算锅炉效率、汽机效率对该机组发电煤耗的影响程度分别为 9.66 gce/kWh、4.55 gce/kWh,同时结合该机组相关运行参数,将锅炉、汽机的影响因子进行定量化分析,测

(上接第 85 页)

为 103 m<sup>3</sup>/h 的盐卤浓缩器相比,总投资上并不占明显优势。而直接采用浓缩器处理后的出水水质中 TDS 小于 10 mg/L,水质很好,可以直接去循环水场或水处理站作补充水,而且可稳定运行 30 a 左右,这些指标都是反渗透系统无法达到的。因此先期工程直接采用蒸发器处理工艺,不仅可以省去复杂的反渗透预处理流程,而且蒸发器能将有机物与盐同时去除,处理后的出水水质仍可以满足回用作水处理站或循环水场补水的水质要求。

#### 2.4.4 催化剂废水出口监测

催化剂制备废水处理装置出口最大日均 pH 值 7.6~7.9、COD 7 mg/L、硫化物 0.131 mg/L、氨氮 0.261 mg/L、石油类 0.25 mg/L,均满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》表 4 一级 pH 值 6~9、COD 60 mg/L、硫化物 1.0 mg/L、氨氮 15 mg/L、石油类 5 mg/L 的限值要求<sup>[1]</sup>。

算出该机组可控损失造成发电煤耗的增量,明确其发电煤耗主要影响因子为:主蒸汽压力、凝汽器真空度、最终给水温度、排烟含氧量、排烟温度,并有针对性地提出合理化降耗措施。

参考文献:

- [1] 邢希东,李学斌.600MW 机组影响供电煤耗的因素分析及控制[J].华中电力,2007,20(5):71-75.
- [2] 薛润.影响供电煤耗的因素分析[J].电力设备,2007,8(3):71-74.
- [3] 蒋明昌.火电厂能耗指标分析手册[M].北京:中国电力出版社,2011:44-46.
- [4] 常晨,陈英涛.锅炉热效率变化对供电煤耗影响的定量分析[J].华北电力技术,2004(9):10-11.
- [5] 方永平,胡念芬,汪静,等.600MW 超临界汽轮机发电机组耗差分析[J].汽轮机技术,2007,49(1):8-11.
- [6] 梁满仓,李文艳.高加给水温度低的原因分析及解决对策[J].内蒙古电力技术,2006,23(6):21-22.
- [7] 范从振.锅炉原理[M].北京:中国电力出版社,1986:20-43.
- [8] 史培甫,赖光楷.工业锅炉节能减排应用技术[M].北京:化学工业出版社,2009:15-19.

## 3 结 语

对神华煤直接液化示范工程废水处理系统的工艺流程及特点进行比较全面的分析介绍。因其节水及污水回用工作起点高,采用了世界领先的节水技术,工艺水重复利用率高。通过对各类废水出口的监测结果表明,煤直接液化产生的废水实现了达标排放,对类似的工程设计提供一些参考。

参考文献:

- [1] 雷少成,张继明.煤制油产业环境影响分析[J].神华科技,2009,7(3):84-88.
- [2] 神华集团有限责任公司神华煤直接液化项目一期先期工程竣工环境保护验收监测报告[R].北京:中国环境监测总站,2010.
- [3] 郝志明,郑伟,余关龙.煤制油高浓度废水处理工程设计[J].工业用水与废水,2010,41(3):76-79.