

综述与专论

# 煤气化废水处理技术现状及发展趋势

蒋芹<sup>1</sup>, 郑彭生<sup>2</sup>, 张显景<sup>1</sup>, 郭中权<sup>2</sup>

(1. 兖矿国宏化工有限责任公司, 山东 邹城 273500; 2. 煤科集团杭州环保研究院, 浙江 杭州 311201)

**摘要:**介绍了国内煤气化企业在废水处理上的困境和煤气化废水的水质特点,从预处理、生化处理、深度处理三个方面总结了国内煤气化废水的研究和应用现状,分析了各处理技术对污染物的去除效果和潜在的应用问题,指出目前煤气化废水处理技术的研究大多局限于小型试验并且缺乏对耦合工艺的总体分析,认为物化技术与生化技术的优化组合是未来研究的主题。

**关键词:**煤气化废水;物化处理;生物处理

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2014)05-0009-04

## SITUATION AND TRENDS IN TREATMENT TECHNOLOGY OF GASIFICATION WASTEWATER

JIANG Qin<sup>1</sup>, ZHENG Peng-sheng<sup>2</sup>, ZHANG Xian-jing<sup>1</sup>, GUO Zhong-quan<sup>2</sup>

(1. Yankuang Guohong Chemical Co., Ltd, Zoucheng Shandong 273500, China; 2. CCTEG Hangzhou Environmental Research Institute, Hangzhou Zhejiang 311201, China)

**Abstract:** The effluent disposal difficulty of internal coal gas enterprises and quality characteristics of coal gasification wastewater were introduced. The situation of researches and applications was summarized from three aspects including pretreatment, biological treatment and advanced treatment. The removal efficiency and potential application problems of each technology were analyzed. Current researches on coal gasification wastewater treatments are mostly limited to small-scale tests and short of general analysis to coupling technique. However, optimization of physico-chemical and biological treatment technology is considered as the future research topic.

**Key words:** Coal gasification wastewater; Physico-chemical treatment; Biological treatment

煤气化企业在我国已经初具规模,其生产废水处理问题已成为制约该产业发展的瓶颈。我国煤气化项目主要分布在缺水地区或南水北调重点流域,一些煤气化企业由于废水排放问题而无法扩大生产规模,有些企业甚至面临着停产整顿的噩运。

在我国应用的煤气化技术主要有德士古工

艺、壳牌工艺和鲁奇工艺。德士古工艺有机污染程度较低,但氨氮浓度较高;壳牌工艺废水水质相对洁净,但氨氮及氰化物浓度较高;鲁奇工艺气化温度低,但废水污染物高且成分复杂,COD、氨氮和酚的含量均较高,含有大量的有毒有害物质,处理难度很大<sup>[1]</sup>。针对煤气化废水水质特性,国内外在处理工艺路线选择上重点考虑难降解有机污染物、酚、氨氮等污染物的去除,一般采用物化与生化相结合的综合强化处理工艺<sup>[2]</sup>,主要由预处理、生化处理和深度处理三个阶段组成。已应用于煤

收稿日期:2014-01-18

第一作者简介:蒋芹(1971-),男,工程硕士,高级工程师,主要从事工业废水处理项目的管理与研究工作。

气化废水的处理技术较多,但在处理效果、投资成本、操作管理及运行成本上存在诸多问题<sup>[3]</sup>,通过对研究现状的分析,可以进一步明确煤气化废水处理技术的发展趋势和研究方向。

## 1 预处理技术现状

煤气化废水中高浓度酚、氨及油类物质的存在都会对后续生化处理产生不利影响。在预处理阶段,油类物质一般可以通过气浮法或隔油池得到有效去除,而酚、氨的去除一直是煤气化废水预处理技术的研究重点。

### 1.1 萃取脱酚法

鲁奇气化废水含单元酚及多元酚,总酚质量浓度可达 5 000~6 000 mg/L,脱酚是这类废水处理过程中的关键环节。国内外普遍采用溶剂萃取法进行脱酚<sup>[4]</sup>,萃取剂的选取是萃取脱酚技术的主要研究方向,目前常用的萃取剂有重苯、粗苯、N-503 煤油、二异丙醚等,这些萃取剂对单元酚有较大的分配系数,但对多元酚的萃取效果较差。络合萃取剂由于其较高的分配系数和萃取能力而逐渐成为研究热点,王心乐等<sup>[5]</sup>、任小花等<sup>[6]</sup>采用 TBP-煤油溶液络合萃取剂处理煤气化高浓度含酚废水,通过试验证明 TBP-煤油溶液是一种可以长期循环使用的工业萃取剂,萃取脱酚率在 90% 以上,选用一定浓度的 NaOH 溶液为反萃取剂可使反萃取回收酚率达到 80% 以上。钱宇等<sup>[7]</sup>采用甲基异丁基甲酮(MIBK)替代原有的二异丙醚萃取剂,显著提高了对多元酚的分配系数,出水总酚从 1 200  $\mu\text{g/g}$  降低至 350  $\mu\text{g/g}$ ,总酚萃取率从 76% 提升到 93%,该技术已在哈尔滨气化厂顺利实施并实现平稳运行。

### 1.2 蒸氨法

氨氮浓度过高会抑制微生物的生长与代谢,所以在二级生化处理之前,高氨氮煤气化废水一般通过水蒸汽汽提工艺对氨类物质进行回收,水蒸汽汽提又可分为单塔和双塔两种工艺。双塔工艺由于装置占地面积大、设备多、流程复杂、能耗高、投资大等缺点,现在已逐步被单塔加压侧线汽提工艺取代。单塔加压侧线抽出汽提法流程简单、可同时回收氨和硫化氢等酸性物质、操作平稳且灵活,适用于中等浓度的含酸、氨污水的处理。中煤龙化化工公司单塔加压侧线抽提对原污水处理工艺进行改造,提高了  $\text{CO}_2$  和氨的脱出率,缓解了

原有流程中铵盐结晶和结垢问题,减少了设备投资和运行费用<sup>[8]</sup>。冯大春等<sup>[9]</sup>采用流程模拟软件考察当气相侧线抽出位置、抽出量、三级冷凝器温度等发生变化时,氨、 $\text{CO}_2$  等主要过程变量的变化,将气相中氨质量分数最大位置确定为最佳侧线抽出位置,并确定抽出质量为进料质量的 9% 以上。

## 2 生化处理技术现状

经过预处理后的煤气化废水主要污染物为氨氮和 COD,难降解有机物的存在会对生化处理效果产生不利影响。由于常规活性污泥法脱氮能力差,目前国内外应用较多的生化工艺是 A/O、 $\text{A}^2/\text{O}$  及 SBR。为了进一步提高处理效果,降低运行成本,近年来国内学者对改型 SBR、改型 A/O 及多级生物膜法等新工艺进行了广泛研究。

### 2.1 A/O 法及 $\text{A}^2/\text{O}$ 法

A/O 工艺虽然对有机物及氨氮有一定的去除效果,但污泥浓度低,抗冲击负荷能力差,出水水质不稳定,随着煤气化废水排放标准的不断提高,A/O 工艺的应用受到很大限制。与 A/O 工艺相比, $\text{A}^2/\text{O}$  工艺对总氮的去除效果更好,但抗冲击负荷能力也比较差,运行管理复杂。赵维电等<sup>[10]</sup>在传统 A/O 工艺好氧池中投加填料组成 A/O-生物膜复合工艺,提高了系统的抗冲击负荷能力,出水 COD 和氨氮浓度可稳定在 60 mg/L 和 10 mg/L 以下。赖鹏等<sup>[11]</sup>采用具有特定载体的生物滤池 A/O 工艺处理焦化废水,在水力停留时间为 60 h 时,系统对 COD 和氨氮的去除率分别为 87% 和 91.6%。张君波等<sup>[12]</sup>通过中试将粉末活性炭加入常规 A/O 工艺的好氧池形成 PACT 工艺,结果表明 PACT 对 COD 和氨氮的去除率可以达到 98% 和 91%。需要注意的是,虽然粉末活性炭的吸附作用可以提高系统对难降解有机物的去除能力,但活性炭的加入会使剩余污泥和出水带有 PAC 颗粒,给 PACT 工艺的运行管理带来一些困难<sup>[13]</sup>。李雪平等<sup>[14]</sup>通过中试研究了生物倍增(BioDopp)工艺对鲁奇气化废水的处理效果,生物倍增工艺利用  $\text{A}^2/\text{O}$  的不同功能分区形式,以 0.15~0.35 mg/L 的溶解氧浓度实施曝气,辅以高倍比回流,对 COD、氨氮和总氮的平均去除率分别为 98.45%、99.3% 和 71.5%,具有能耗低和抗冲击负荷能力强的优点。

### 2.2 SBR 法

SBR 以时间分割的操作方式替代空间分割的

操作方式,集均化、初沉、生物降解、二沉等功能于一体,运行灵活,但设备闲置率高,操作管理复杂,易产生浮渣。某煤制甲醇厂采用 SBR 处理煤制甲醇废水,出水 COD 和氨氮浓度可稳定在 100 mg/L 和 15 mg/L 以下,对 COD 和氨氮的平均去除率为 95.46% 和 96.45%<sup>[15]</sup>。谢康等<sup>[16]</sup>采用 SBR 对河南某煤制气厂废水进行中试试验,发现 SBR 对 COD、氨氮、挥发酚及色度的相对去除率均可以达到 90% 以上。药宝宝等<sup>[17]</sup>在设计中采用碟式射流曝气技术改良 SBR 工艺处理德士古煤气化废水,对碳源投加、碱度投加、磷投加、反硝化消氧等问题进行了综合考虑,系统对氨氮的去除率达到了 98%,出水氨氮浓度小于 10 mg/L。

### 2.3 多级生物膜法

生物膜法所提供的附着生长方式可以有效减少优势菌群的流失,将系统中的优势菌群维持在较高的水平,从而保证难降解有机物及氨氮的高效去除。叶正芳等<sup>[18]</sup>通过中试研究了曝气生物流化床对兰州煤气厂废水的处理效果,该工艺对 COD、挥发酚、氨氮和 SS 的去除率分别为 98.3%、99.7%、99.9% 和 54.2%。东北某气化厂采用两级生物氧化池及装有改性生物填料的生化池处理煤化工废水,证明该工艺运行稳定,抗冲击负荷能力强<sup>[19]</sup>。

## 3 深度处理技术现状

煤气化废水经过预处理及生化处理后,氨氮及大部分有机物得到有效去除,但废水中仍含有一定的难降解有机物及悬浮物,需要通过深度处理才能达到排放和回用要求。在国内已应用的深度处理技术有高级氧化法、吸附法、混凝沉淀法及膜分离技术。

### 3.1 高级氧化法

应用在煤气化废水深度处理的高级氧化法包括 Fenton 氧化法、臭氧氧化法及多相催化氧化法。马可为等<sup>[20]</sup>探讨了 Fenton 氧化阶段主要操作参数对 COD 去除率的影响,结果表明当 pH 在 7~7.6 范围内,温度 30 °C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量 70 mL, Fe<sup>2+</sup> 投加量 30 mL, 搅拌 60 min 时, COD 去除率在 80% 以上。姚立忱等<sup>[21]</sup>通过试验考察了臭氧氧化法对鲁奇气化废水的深度处理效果:当反应时间 > 30 min, pH 在 9~12 时,臭氧有较高的氧化效率。李生敏等<sup>[22]</sup>探讨了臭氧对煤气化废水生化处理出水的处理效果:pH 值较小的条件脱色效果好,臭氧有效

投量为 120 mg/L 时,吸光度的去除率为 95%,每毫克臭氧可去除 0.44~0.64 mg 的 COD,而对氨氮基本没有去除效果。李鹏程等<sup>[23]</sup>以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体,采用三种负载型催化剂,以臭氧为氧化剂,考察了多相催化氧化法对苯酚和氰的处理效果:对苯酚和氰的去除率可达 90% 以上。

### 3.2 吸附法

吸附法利用吸附剂的多孔性吸附分离水中污染物,吸附剂的选择一直是吸附法的研究重点。活性炭具有良好的吸附性能和稳定的化学性质,在煤气化废水的深度处理中主要用在膜分离回用工艺超滤装置前的过滤器内,可有效去除水中的有机物、悬浮物、游离氯等物质<sup>[24]</sup>。普煜等<sup>[25]</sup>通过研究发现鲁奇炉渣对苯酚的吸附符合 Langmuir 等温式,炉渣对煤气废水中酚、COD 的去除率分别达到了 71.2% 和 41.9%。

### 3.3 混凝沉淀法

煤气化废水在经过生化处理后仍存在一定的难降解有机物和悬浮物,这些污染物可以通过混凝沉淀得到进一步去除。李志远等<sup>[26]</sup>采用芬顿氧化-混凝沉淀技术对中煤龙化哈尔滨煤化公司生化出水进行了试验研究,结果表明混凝阶段 PAM 的投加可明显提高系统对 COD 和色度的去除效果。赵庆良等<sup>[27]</sup>比较了不同混凝剂对哈尔滨气化厂废水的处理效果,从处理效果和成本两方面考虑确定 PFS 为最佳混凝剂,在加药量为 400 mg/L 时,PFS 对 COD、浊度、色度的去除率分别为 62%、96% 和 66%。

### 3.4 膜分离法

近年来,越来越多的煤气化企业试图通过煤气化废水的再生回用解决企业生产上的缺水问题,而膜分离技术早已成功应用于工业废水的再生处理,将其应用于煤气化废水的深度处理具有技术上的可行性。马孟等<sup>[28]</sup>采用以浸没式超滤和反渗透为核心的双膜工艺对煤气化废水进行了深度处理试验,其中,浸没式超滤出水浊度为 0.55 NTU,出水 SDI 在 3~5,对 COD 及色度的去除率均为 10~20%,反渗透对 COD 和氨氮的去除率都在 80% 以上,脱盐率大于 97%。为解决超滤应用于煤气化废水深度处理的膜污染问题,燕飞等<sup>[29]</sup>研究了不同清洗剂对膜污染的清洗效果,结果说明 0.25% 的 NaClO 溶液对膜组件的清洗效率可达到 97%。邹雪等<sup>[30]</sup>通过考察膜通量 J<sub>v</sub> 衰减、

目标污染物去除率、 $J_v$  随时间  $t$  的模型拟合及膜表面污染物质,探究超滤膜污染规律,模型拟合结果显示滤饼层沉积模型可以很好描述滤饼层形成的两个阶段,膜丝内表面污染物质主要应为邻苯二甲酸酯类和长链烯烃类。

## 4 发展趋势

高浓度的氨氮和酚是煤气化废水水处理的重点和难点,国内已投入应用的煤气化废水处理技术在出水效果及运行成本上仍存在很多问题。目前对煤气化废水处理技术的研究大多停留在小型试验阶段,大部分学者都只是在针对单一技术进行应用研究,对物化处理与生化处理的耦合工艺研究很少。

面临着煤气化废水零排放的发展趋势,煤气化企业需要在预处理、生化处理和深度处理三个方面都寻求全面的技术突破,通过物化技术与生化技术的优化组合,在提高处理效果的同时降低处理工艺的建设和运行成本。脱酚及蒸氨工艺的优化可以减轻生化处理阶段对 COD 和氨氮的处理难度;脱氮主要在生化阶段完成,而同步硝化反硝化及短程硝化反硝化作用可以有效提高氨氮及总氮的处理效果,缩短反应时间,降低碳源、氧气及碱度的消耗;在深度处理方面,高级氧化技术及膜分离技术仍将是研究的重点,高级氧化技术可以有效去除难降解有机物,双膜工艺产水可以满足煤气化企业循环冷却水的水质要求。

## 参考文献

- [1]高晋生,鲁军,王杰.煤化工过程中的污染与控制[M].北京:化学工业出版社,2010.
- [2]贾永强,李伟,王丽梅,等.新型组合工艺对高浓度煤气化废水处理的试验研究[J].工业水处理,2013,33(11):64~67.
- [3]谷力彬,姜成旭,郑朋.浅谈煤化工废水处理存在的问题及对策[J].化工进展,2012,31(增):258~260.
- [4]杨楚芬,杨时颖,郭建维.煤气化废水萃取脱酚单元模拟计算与设计[J].现代化工,2012,32(7):102~104.
- [5]王心乐,李明玉,宋琳,等.络合萃取法对煤制气高浓度含酚废水的资源化处理[J].工业水处理,2008,28(12):29~32.
- [6]任小花,崔兆杰.煤气化高浓度含酚废水萃取/反萃取脱酚技术研究[J].山东大学学报(工学版),2010,40(1):93~97.
- [7]钱宇,周志远,陈赞,等.煤气化废水酚氨分离回收系统的流程改造和工业实施[J].化工学报,2010,61(7):1822~1828.
- [8]孟祥清.单塔加压侧线抽提工艺处理鲁奇加压气化污水[J].化学工业,2010,28(9):43~45.
- [9]冯大春,鲁红,余振江.煤气化污水单塔加压处理脱酸脱氨的研究[J].化学工程,2010,38(9):86~90.
- [10]赵维电,王新华,高宝玉.A/O-生物膜系统处理煤化工废水[J].环境工程学报,2012,6(10):3481~3484.
- [11]赖鹏,赵华章,叶正芳,等.生物滤池 A/O 工艺处理焦化废水处理[J].环境科学,2007,28(12):2727~2733.
- [12]张君波,武强,田楠.PACT 在煤气化废水中的应用[J].中国高新技术企业,2010,(36):74~76.
- [13]蓝梅,顾国维,王欣,等.PACT 工艺研究进展及应用中应注意的问题[J].工业水处理,2000,20(1):10~12.
- [14]李雪平,蔡少华,苗建林.BioDopp 工艺在鲁奇气化炉废水处理上的应用研究[J].河南化工,2012,29:46~49.
- [15]代伟娜,贺延龄,李恒.SBR 法处理煤制甲醇废水工程实例[J].水处理技术,2011,37(10):128~130.
- [16]谢康,王磊,王欣,等.煤制气废水处理中试试验研究[J].环境污染与防治,2010,32(8):28~31.
- [17]药宝宝,高莺.改良 SBR 工艺处理德士古煤气化废水[J].能源环境保护,2009,23(6):4~7.
- [18]叶正芳,李彦锋,李贤真,等.曝气生物流化床(ABFB)处理煤气化废水的研究[J].中国环境科学,2002,22(1):32~35.
- [19]韩洪军,李慧强,杜茂安,等.厌氧/好氧/生物脱氮工艺处理煤化工废水[J].中国给水排水,2010,26(6):75~77.
- [20]马可为,王凯,王成丽.Fenton 法处理煤气化废水的动态实验研究[J].工业安全与环保,2007,33(12):16~17.
- [21]姚立忱,王艺林,刘伟,等.臭氧催化氧化技术深度处理煤气化废水的实验研究[J].工业水处理,2013,33(5):50~52.
- [22]李生敏,阎常群,张文启,等.臭氧预氧化对煤气化废水生物处理出水功效的研究[J].煤化工,2005(2):53~55.
- [23]李鹏程,刘雷,胡九成.多相催化氧化法处理酚氰废水的研究[J].南昌大学学报(工科版),2002,24(3):80~86.
- [24]靳树彬.活性炭在煤气化废水处理中的应用[J].资源节约与环保,2013,(5):131.
- [25]普煜,马永成,陈樑,等.鲁奇炉渣在废水净化中的应用研究[J].工业水处理,2007,27(5):59~62.
- [26]李志远,韩洪军.芬顿氧化-混凝处理煤化工废水生化出水试验研究[J].给水排水,2013,39(增):316~319.
- [27]赵庆良,管凤伟.不同混凝剂处理煤气化废水生物出水的研究[J].黑龙江大学自然科学学报,2010,27(2):233~236.
- [28]马孟,靖大为.煤气化废水回用的浸没式超滤-反渗透的组合工艺[J].天津城市建设学院学报,2009,15(4):280~284.
- [29]燕飞,邹雪.超滤膜深度处理煤制气废水的化学清洗研究[J].环境科学与管理,2013,38(12):101~104.
- [30]邹雪,李进.煤制气废水处理超滤膜污染研究[J].北京交通大学学报,2014,38(1):43~48.