

煤液化催化剂生产废水处理工艺设计和运行

张蔚

(中国神华煤制油化工有限责任公司北京工程分公司, 100011)

摘要:采用斜板沉降-流砂过滤-蒸发器-结晶器工艺来处理煤液化催化剂生产废水。本文对该项目的催化剂生产废水处理工艺路线进行了详细介绍,并对实际生产期间的运行数据做了总结分析。通过运行数据表明:该工艺线路技术可靠,产品水的各项指标均能稳定达到再生水用作工业用水水源的水质标准,满足了生产回用的目的,且能够实现长期连续稳定运行。

关键词:煤液化;催化剂生产废水;蒸发器

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8719(2012)-03-0042-03

DESIGN AND OPERATION OF CATALYST PRODUCTION WASTEWATER TREATMENT PROCESS FROM COAL LIQUEFACTION PROJECT

ZHANG Wei

(China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Beijing Engineering Company, 100011, China)

Abstract: The combination of inclined plate sedimentation, sand filter, evaporation and crystallizer was used to treat wastewater from coal liquefaction process. The treatment process of catalyst production wastewater was introduced and the operation data of the trial production were analyzed. Results showed that all indexes of products reached the quality standards of recycled water used for industrial water, which could satisfy the production purpose. Moreover, the long-term continuous operation was stably achieved.

Keywords: Coal liquefaction; Catalyst production wastewater; Evaporator

1 概述

煤液化催化剂一般为铁系催化剂或镍、钼和钴类催化剂,其中铁系催化剂以其高效、廉价和低污染的优势成为当前研究的重点。以铁系催化剂为例,它们的制备方法主要是由煤粉或煤浆、铁化合物等原料经过充分混合反应后、洗涤、过滤和干燥等工序制得催化剂产品^{[2][3]}。在煤液化催化剂的生产过程中产生了大量废水,由于生产中的原材料以及煤种的特点,使得排放的污水具有高硫酸铵含量,高溶解固体(TDS),低有机物,污水成分比例不确定的特点。其水质范围为: NH_4^+ :1.3-

1.8%; SO_4^{2-} :2-4.5%,TDS:3.5-7%。此类高盐高氨氮废水大多可生化性差、污染物浓度高、难降解,是煤制油的一大难点^{[1][4]}。

本文根据某煤液化项目催化剂废水处理系统的设计与运行情况,详细介绍了该项目的催化剂废水处理工艺的设计路线,并对试生产期间的运行数据进行总结分析,本处理系统自投产以来,设备、设施运行稳定,出水指标达到设计要求,回用率高达85%以上。

2 处理工艺及工艺说明

2.1 设计废水水量和水质

催化剂废水约103 m³/h经调节罐直接进入蒸

发器处理,回收 92 m³/h 的蒸馏水并排出约 9 m³/h 的浓水,占总水量约 1~2%的废水通过脱气塔排出。

原水水质指标如下表 1:

参数	值	成分	浓度	成分	浓度
PH	5.5	钠	210 mg/l	TOC	167 mg/l
TDS	45 756 mg/l	钾	6 mg/l	SO ₄ ²⁻	33 000 mg/l
COD	120 mg/l	钙	474mg/l	HCO ₃ ⁻	215 mg/l
NH ₄ ⁺	11787 mg/l	镁	44 mg/l	SiO ₂	0.2mg/l
TSS	200 mg/l				

2.2 工艺流程简述

催化剂废水由外部泵压力送至预处理装置进口,经电磁流量计后进入两台并联的斜板沉降设备,出水自流汇集到流砂过滤系统,砂滤产生的反洗水经过高速旋流分离器进行泥水分离,浓水排

放至泥水池,清水送到砂滤进口,经过砂滤过滤后的出水自流进入清水池,再由三台外排水泵排至调节罐;调节罐出水先泵入混合罐,在罐中用硫酸将 PH 降到约 5.5,将水中的碱转化成二氧化碳,并与其它气体在脱气塔中去除;混合罐出水经过预热进入蒸发器,产生的蒸馏水回用,同时产生的浓盐水进入催化剂浓水罐;浓盐水经提升后进入结晶器系统处理,产生的高浓度含有硫酸铵的浆料泵入离心机脱水后形成湿结晶盐,汽车外运回收利用,。同时产生的二次蒸汽经冷凝后作为生产用水,如图 1 所示。

2.3 工艺说明

2.3.1 斜板沉降设备

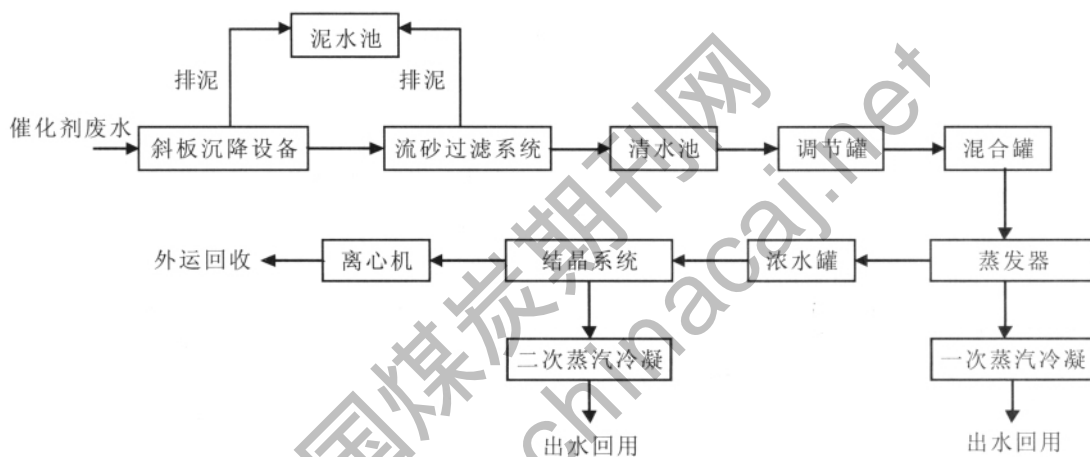


图 1 工艺流程图

催化剂废水进水经电磁流量计进行流量计量后进入两台并联的斜板沉降设备。悬浮物大颗粒先通过斜板沉降设备,利用浅层沉降原理予以去除。斜板沉降设备为中部进水,上部出水,底部排泥。斜板沉降设备为敞开式设备,上部出水经由出水堰后汇集由出水管排出。两台并联斜板沉降设备各自的排水自流汇集进入流砂过滤系统。斜板沉降设备底部排泥设有电动球阀,由区域自控系统 PLC 控制电动球阀的开启。为保持装置运行稳定,排泥交替多次完成。排泥进入泥水池。

2.3.2 流砂过滤系统

斜板沉降设备出水自流汇集到流砂过滤系统的进水总管,而后平均进入三台流砂过滤器。流砂过滤器也为敞开式设备,为上部进水、上部出水,反洗水也在上部排出。

砂滤反洗水自流汇集反洗水总管,而后进入

集水箱。反洗水设计流量为进水流量的 10%,为减小装置失水率,装置配置高速旋流器以提浓反洗水排放浓度,减少排水量;旋流器由高压水泵自集水箱取砂滤反洗水,经高速旋流提浓后,旋流浓水自旋流器设备底部压力排放至泥水池;旋流清水压力送到流沙过滤系统总进水管。集水箱余下的反洗水自流进入泥水池。

2.3.3 蒸发器

调节罐出水先泵入混合罐,在罐中用硫酸将 pH 降到大约 5.5,将水中的碳酸氢盐转化成二氧化碳,并与其它气体在脱气塔中去除,以降低产生碳酸钙结垢及锈蚀的可能性。在混合罐中加防垢剂,用来阻止热交换器和除氧器中的硫酸钙造成的污垢。盐种法工艺可以去除蒸发器中的污垢,但在热交换器中仍存在结垢的机会。进料中必须含有足够的硫酸钙,以便盐水浓缩器的有效操作。考

虑到热交换器内轻微结垢的情况,因此,设置备用的热交换器和现场清洗系统(CIP),而且还采用特别类型的防污垢除氧器(盘式和环形)。热交换器采用板框式换热器。

盐水浓缩器产生的热蒸馏水将进料预热到接近沸腾的温度,预热的进料进入蒸发器并浓缩大约6倍,通过循环泵保持循环浓水中硫酸钙的适当含量。本系统采用外部的蒸汽来蒸发,由于管上是T形道,每次循环的蒸发量很低;另外再考虑盐种的加入,这些设计因素使清洗的间隔延长。碱和硫酸均可加到蒸发器中,以尽可能减少氨挥发,操作运行的pH约为3~4。蒸发后产生的蒸汽进入第一级冷却器冷却后排入热水箱,经泵提升进热交换器预热催化剂进料水。冷凝器及热水箱均由放空系统控制在微负压下工作。

2.3.4 结晶系统

来自蒸发工序的浓缩液(~90℃左右)进入浓缩结晶罐的上部闪发。蒸发罐内料液温度控制在60~65℃,经加热室加热、蒸发、结晶,无机盐全部以固形物的形式析出,用转料泵将高浓度浆料泵入给料器再到离心机脱水。脱水后的固形物含水率约为5%,由汽车运出厂外回收利用。

离心母液返回浓缩结晶系统,继续蒸发、浓缩、结晶,无母液外排。二次蒸汽经水冷却器冷凝,产生的冷凝水可作本系统生产用水,多余部分接入管网,可供其它系统作生产用水。

3 运行情况

煤液化催化剂生产废水的水质平均值为: NH_4^+ 浓度为11 787 mg/L、COD浓度为120 mg/L、TSS浓度为200 mg/L。上述污水先经过斜板沉降设备和流砂过滤系统进行预处理,去除部分TSS,降至110 mg/L;然后经过混合罐调节PH至5.5左右,进入蒸发器,出水COD浓度为87 mg/L, NH_4^+ 浓度为39.1 mg/L, TSS浓度为7 mg/L;浓缩液再进入结晶器,脱水后外运。具体进出水指标如下表:

从上表可以看出,经过处理后,水中氨氮含量由10 000 mg/L以上降到小于50 mg/L, COD小于

表2 进、出水水质

项目	PH	COD (mg/L)	NH_4^+ (mg/L)	TDS (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	TSS (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)
进水	5.5	120	11787	45756	44	200	33000
出水	5.5	87	39.1	<10	<1	7	7.2

100 mg/L, TSS小于10 mg/L, TDS浓度小于10 mg/L, 出水经后续工艺进一步精制后可作为初级除盐水回收利用,从而做到无废水外排。产品水中的COD和 NH_4^+ 仍有残留,主要因为进入蒸发器系统中的这两种成分较高,而蒸发器的原理是通过外部提供的低压蒸汽的热能换热将浓水在微负压状态下蒸发,必定导致浓水中小部分COD和 NH_4^+ 会随水蒸气带走,但浓度均低于回用水标准;其他水质指标如 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 产水浓度也较低,符合回用要求。

4 结论

国内煤制油项目尚处于起步阶段,对于这种催化剂废水的回用处理还未有十分成熟的技术。本项目采用的斜板沉降-流砂过滤-蒸发器-结晶器工艺处理方法,经过长期的生产运行,实践表明:该系统设计合理,技术路线可行,处理效果理想,能够满足废水处理达标、生产回用的目的;产品水的各项指标均可稳定达到再生水用作工业用水水源的水质标准,且能够连续稳定运行;高效的废水回收利用,创造了较好的经济效益、社会效益和环保效益,节约了水资源并避免了环境污染。

参考文献

- [1] 韩建华. 催化剂生产废水铵离子选择交换处理工艺. 化工环保[J] 2002, 22(6).
- [2] 范立明, 高俊文等. 煤直接液化催化剂研究进展. 工业催化[J] 2006, 14(11).
- [3] Taghiei MM, Huggins FE, Ganguly Betal. Liquefaction of Lignite Containing Cation-Exchanged Iron [J]. Energy & Fuels, 1993, (7): 399~405.
- [4] 傅红. 气升式三相环流生物反应器处理催化剂生产废水的研究. [D] 2007.
- [5] 张自杰. 环境工程手册-水污染防治卷[M]. 北京高等教育出版社. 1996.