

煤炭气化液化新工艺

新技术与质量检验检测 标准规范实务全书

MEITAN QIHUA YEHUA XINGONGYI XINJISHU YU
ZHILIANG JIANYAN JIANCE BIAOZHUN GUIFAN
SHIWU QUANSHU

宁夏大地出版社

TF546
G-858
3

煤炭气化液化新工艺新技术 与质量检验检测标准 规范实务全书

(第三卷)

主编： 顾文卿

宁夏大地出版社

第一节 煤气站废水的处理

当煤气需要进行冷却时,常用的煤气净化工艺鉴于煤气中杂质的性质,一般采用比较简单的冷却水直接喷淋降温的方法,设备有单竖管、双竖管等。水在直接喷淋煤气产生降温作用的同时也有洗涤除尘的作用。这样的直接传热、传质过程,使煤气中的有害杂质不可避免地混杂于循环冷却水中。为了控制污染物的影响范围,煤气站首先应实施冷却水封闭循环,并且将煤气站非生产性排水,雨水以及不含酚和焦油的一般生产性用水和煤气循环冷却水严格分流,使受污染的循环冷却水总量限制在一定的水平。但是循环冷却水周而复始的运转,水质必定会不断下降;另一方面,煤气冷却净化工艺使得煤气站的循环冷却水系统在某些条件下成为盈水系统,这就要求循环冷却废水必须适时处理,以改善水质,防止设备、管路堵塞。必要时对外排放。废水处理无疑成为煤气站环境保护工作的重点。

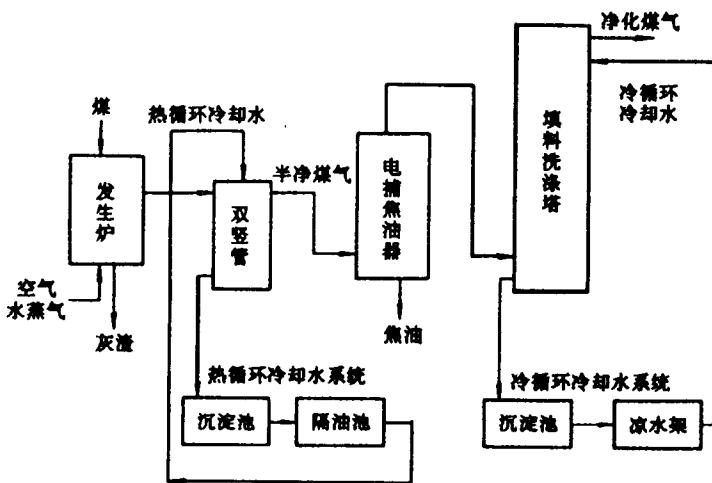


图 8-7-1 烟煤冷煤气站热循环冷却水系统和冷循环冷却水系统

一、煤气站废水水质

煤气站废水的数量和废水中有害物质的组成随原料煤、操作条件和循环冷却水系统的不同而变化。图

所示是一个烟煤冷煤气站典型的热循环冷却水系统和冷循环冷却水系统。

来自实际煤气生产单位的废水水质报告表明,各个煤气站废水水质数据的差异是相当大的。表 8-7-1 是其中一份冷煤气站废水水质报表。

冷煤气发生站废水水质 8-7-1(单位:mg/L)

从表8-7-1可以看出,在用烟煤和褐煤作原料时,废水的水质相当差,含有大量的酚、焦油和氨等,这主要和煤种的挥发分有关。

移动床、流化床和气流床三种不同的气化工艺对煤气站废水水质的影响结果可见表8-7-1。

表8-7-2 三种气化工艺的废水水质 (单位:mg/L)

| 污染物质 量浓度 | 无 烟 煤 | | 烟 煤 | | 褐 煤 |
|-------------|---------|------------|----------|------------|------------|
| | 水 不 循 环 | 水 循 环 | 水 不 循 环 | 水 循 环 | |
| 悬浮物 | — | 1200 | <100 | 200~3000 | 400~1500 |
| 总固体 | 150~500 | 5000~10000 | 700~1000 | 1700~15000 | 1500~11000 |
| 酚类 | 10~100 | 250~1800 | 90~3500 | 1300~6300 | 500~8000 |
| 焦油 | — | 痕迹 | 70~300 | 200~3200 | 多 |
| 氨 | 5~250 | 50~500 | 10~480 | 500~2600 | 700~10000 |
| 硫化物 | 20~40 | <200 | — | — | 少量 |
| 氧化物和硫 | 5~10 | 50~500 | <10 | <25 | <10 |
| COD | 20~150 | 500~3500 | 400~700 | 2800~20000 | 120~23000 |

①不粘结至弱粘结形烟煤。

从表8-7-1可以看出,在用烟煤和褐煤作原料时,废水的水质相妆差,含有大量的酚、焦油和氨等,这主要和煤种的挥发分有关。

移动床、流化床和气流床三处不同的气化工艺对煤气站废水水质的影响结果可见表8-7-2。

表8-7-2 三种气化工艺的废水水质 (单位:mg/L)

| 废水中所含杂质的质量浓度 | 移动床 ^① (鲁奇炉) | 流化床(温克勒炉) | 气流床(德士古炉) |
|--------------|------------------------|-----------|-----------|
| 焦油 | <500 | 10~20 | 无 |
| 苯酚 | 1500~3500 | 20 | <10 |
| 甲酸化合物 | 无 | 无 | 100~1200 |
| 氨 | 3500~9000 | 9000 | 1300~2700 |
| 氧化物 | 1~40 | 5 | 10~30 |
| COD | 3500~23000 | 200~300 | 200~760 |

由表9-4可见,气化工艺不同,废水中杂质的质量浓度大不相同。与移动床工艺相比,流化床和气流床工艺的废水水质比较好,原因前面已经叙述了,焦油是一个重要的因素。

二、水质分析

水质分析的指标可以分为物理指标、化学指标和生物指标等。

煤气站废水水质的常规分析项目有悬浮物、总固体、油分、色度、生化需氧量、化学需氧量、总需氧量、pH值、酚类物质、氯化物、氯、硫化物等。这里介绍主要的几项指标。

1. 固体物质

废水中的固体物质实际上包括悬浮固体和溶解固体两类。悬浮固体是指悬浮于水中的固体。在水质分析中,将水样过滤,凡不能通过滤器的固体颗粒物称为悬浮固体。悬浮固体也称悬浮物,通常用 SS 表示,它是反映废水中固体物质含量的一个常用重要水质指标,单位为 mg/L。

溶解固体也称溶解物,是指溶于水的各种无机物质和有机物质的总和。在水质分析中,它是指将水样过滤后,将滤液蒸干所得到的固体物质。

悬浮固体与溶解固体两者之和称为总固体。在水质分析中,总固体是将水样在一定温度下蒸干后所残余的固体物质总量,也称蒸发残余物。

2. 生化需氧量

生化需氧量(全称生物化学需氧量,习惯上用英文缩写 BOD 表示)是指在温度、时间都一定的条件下,微生物在分解、氧化水中有机物的过程中,所消耗的溶解氧量,其单位为 mg/L 或 kgs/m³。

微生物在分解有机物的过程中,由于不同有机化合物的稳定性不同,分解作用的速度和程度与温度、时间有直接关系。有机物在好氧微生物的作用下由有机物降解并转化为 CO₂、H₂O 及 NH₃的过程,在 20℃ 条件下,一般需要 10~20 天才能完成。为了使测定的 BOD 值有可比性,在水质分析中,规定在 20℃ 条件下,将水样培养五天后测定水中溶解氧的消耗量作为标准方法,测定结果称为五日生化需氧量,以 BOD₅ 表示。如果测定时间是 20 天,则结果称作 20 天生化需氧量(也称完全生化需氧量),以 BOD₂₀ 表示。BOD 反映了水中可被微生物分解的有机物总量。BOD 值越大,则说明水中有机物含量越高,受污染的程度越大。所以,BOD 是反映水中有机物含量的最主要水质指标。BOD 小于 1mg/L 表示水体清洁,大于 3~4mg/L 则表示水已受到有机物的污染。煤气站废水的 BOD 值远远超出了清洁水体的数值。

3. 化学需氧量

化学需氧量(也称化学耗氧量,习惯上用英文缩写 COD 表示)是指在一定条件下,用强氧化剂氧化废水中的有机物质所消耗的氧量。常用的氧化剂有重铬酸钾和高锰酸钾。我国规定的废水检验标准采用重铬酸钾作为氧化剂,在酸性条件下进行测定。所以有时记作 COD_{cr},单位为 mg/L。

测定 COD 采用的是强氧化剂,对大多数有机物可以氧化到 85%~95% 以上,所以,同一种水质的 COD 一般高于 BOD,其间的差值能够粗略地表示不能为微生物所降解的有机物。一般地, COD > BOD₂₀ > BOD₅。

化学需氧量的测定方法简便、速度快,而且不受水质限制,因此是一项重要的水质指标。表 9-3、表 9-4 都列出了煤气站废水特别是烟煤、褐煤常压冷煤气生产时的 COD 数值。

4. 总需氧量

总需氧量(英文缩写 TOD)是指在特殊的燃烧器中,以铂为催化剂,在 900~C 下使一定量水样气化,其中的有机物燃烧,再测定气体载体中氧的减少量,作为有机物完全氧化所需要的氧量。此指标的测定,与 BOD、COD 的测定相比,更为快速简便,其结果也比 COD 更接近于理论需氧量。

5. pH 值

pH 值是指水中氢离子浓度的大小,在数值上等于氢离子浓度的负对数,即

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

pH 值是废水的重要水质指标之一。废水呈酸性或呈碱性,一般都是用 pH 值来表示。当 pH 值=7 时,水呈中性;当 pH 值<7 时,水呈酸性;当 pH 值>7 时,水呈碱性。pH 值的测定通常根据电化学原理采用玻璃电极法,也可以用比色法。

应该指出,pH 值不是一个定量的指标,不能说明废水中呈酸性(或呈碱性)的物质的量。

6. 有毒物质

有毒物质是指废水中含有的某些物质在达到一定的浓度后,能够危害人体健康、危害水体中的水生生物,或者影响废水生物处理过程中的微生物等。

有毒物质可分为无机毒物和有机毒物。对人体健康危害较大的有毒物,质有氯化物、甲基汞、砷化物、镉、铅、六价铬和酚等。其中酚是烟煤冷煤气站循环废水主要的有机毒物之一,它是芳香烃苯环上的氢原子被羟基(-OH)取代而生成的化合物,按照苯环上羟基数目不同,分为一元酚、二元酚、多元酚等。也可按照能否与水蒸气一起挥发而分为挥发酚和不挥发酚。煤气站废水中酚含量高,其中有不少挥发酚。在无烟煤或焦炭气化的煤气站循环冷却水中主要的有害物质是氯化物和硫化物。它们在循环水中易挥发,大约有 50%~90% 会扩散到大气中。特别是冷循环系统,循环冷却水采用凉水塔进一步降低水温时,有毒气体漂散,污染影响可想而知了。

三、煤气站含酚废水的处理工艺

既然煤气站废水的特点是水中含有大量的固体悬浮物、焦油、酚类以及氯化物、氨、硫化物等杂质,那么整个废水处理工艺重点将是针对固体悬浮物、焦油、酚类和氯化物等的分离处理。

1. 废水处理的基本方法

工业废水可以按废水的不同性质、特点分别进行处理。现代废水处理的基本方法可以分为三类:

(1)物理处理法 通过物理分离作用、回收废水中不溶解的悬浮状态污染物(包括油膜和油珠)的方法。物理处理法一般又可分为重力分离法、离心分离法和筛滤截留法等。重力分离法煤气站采用的较多。重力分离法的处理单元有沉淀、上浮(气浮)等,相应使用的处理设备有沉淀池、隔油池、气浮池及其附属装置等。

(2)化学处理法 通过化学反应处理废水的方法,包括分离、去除废水中呈溶解、胶体状态的污染物或将之转化为无害物质的方法。在化学处理法中,以投加药剂产生化学反应为基础的处理单元有混凝、中和、氧化还原等。

(3)生物处理法 通过微生物的生命代谢作用,使废水中呈溶解、胶体以及微细悬浮等状态的有机污染物转化为稳定、无害物质的方法。根据微生物的不同,生物处理法又可分为好氧生物处理和厌氧生物处理两种类型。

煤气站废水生物处理工艺好氧生物处理法应用较多。按传统,好氧生物处理法又分为活性污泥法和生物膜法两类。活性污泥法本身就是一种处理单元,它有多种运行方式。属于生物膜法的处理设备有生物滤池、生物转盘、生物接触氧化池以及最近发展起来的生物流化床等。

厌氧生物处理法又名生物还原处理法,主要用于处理高浓度有机废水和污泥。使用的处理设备主要有消化池。

表 8-7-3 所示为一些污染物可以采用的相应处理单元。

表 8-7-3 些污染物可以采用的处理单元

| 处理对象 | 可以采用的处理单元 | 处理对象 | 可以采用处理单元 |
|------|--------------------------|------|-----------------|
| pH 值 | 中和 | 油类物质 | 重力分离、混凝沉淀、上浮 |
| BOD | 好氧生物处理、厌氧消化、混凝沉淀 | 酚 | 生物处理、化学氧化、萃取、吸附 |
| COD | 好氧生物处理、厌氧消化、化学氧化、混凝沉淀,吸附 | 氧化物 | 生物处理、化学氧化、电解氧化 |
| 固体物质 | 自然沉淀、混凝沉淀、上浮、过滤、离心分离 | 硫化物 | 好氧生物处理、化学氧化 |

2. 工业废水处理过程

废水所含的有害杂质是多种多样的,实际的废水处理过程,常常是将上述几种方法混合使用,并形成多级处理流程。根据处理深度的不同,废水处理一般又可分为三级处理过程:

(1)一级处理 一级处理作为基本处理过程,也是二级处理(生物处理)前需要的预处理过程。一级处理主要是除去废水中的固体悬浮物和油类等污染物,并调节其酸碱度。一般一级处理后悬浮物的去除率为 70 尸 d ~ 80 尸 d,生化需氧量(BOD)的去除率为 25% ~ 40% 左右。

(2)二级处理 是废水处理中重要的处理阶段,一般都用生物处理的方法。当废水 $BOD_5 / COD > 0.3$ 时,属于可生化处理,当 $BOD_5 / COD > 0.4$ 时,属于生化性较好的范围。煤气站的循环冷却水水质分析表明,煤气站的废水是可以生化处理的。通常情况下,二级处理后,废水中的 BOD 可去除 80% ~ 90%。进入生物处理单元的废水中酚类、氰化物和氨等杂质浓度不宜太高,当这些有害杂质较高时,应先前进行针对性的预处理。

(3)三级处理 废水的深度处理,主要是用来处理那些微生物难以降解的污染物,从而使水质达到回用或排放的要求。深度处理时活性炭吸附法应用较多,当废水量不大时也可用臭氧化等方法。

3. 煤气站废水处理工艺

煤气站废水的处理包括循环冷却水系统运行时的一般净化处理和为改善水质或为了达到排放水标准而对部分废水进行的较为彻底的净化处理。一般的净化处理有沉淀分离—混凝等过程,而较为彻底的净化处理通常依照沉淀分离—混凝—生化处理等基本工艺步骤进行。下面分别介绍几个主要的处理单元。

(1)沉淀分离 煤气站循环冷却水直接喷淋煤气时,煤气中的有害杂质被大量冲刷下来,

并且混杂、溶解在水中。要分离循环冷却水携带的悬浮物以及一些焦油等油类物质,可以依靠水密度与悬浮物等密度不同进行分离,比较简单有效的物理自然沉降、气浮方法被广泛采用。通常,循环冷却水在沉淀池进行沉降分离后,可以去掉大部分杂质。

废水中悬浮物沉降和上浮的速度,是废水处理设计中对沉降分离设备(如沉淀池)、上浮设备(如隔油池)要求的主要依据,是对分离效果有决定性作用的参数,其值可定性地用斯托克斯公式来分析。

$$u = \frac{g}{18\mu} (\rho_s - \rho_l) d^2$$

式中 u —颗粒的沉浮速度,单位为 cm/s;

g —重力加速度,单位为 cm/s²;

ρ_s —颗粒密度,单位为 g/cm³;

ρ_l —液体密度,单位为 g/cm³;

d —颗粒直径,单位为 cm;

μ —废水的动力粘度,单位为 10⁻¹Pa · s。

从斯托克斯公式可以看出,影响颗粒分离的首要因素是颗粒与废水的密度差($\rho_s - \rho_l$),当 $\rho_s > \rho_l$ 时, u 为正值,表示颗粒下沉, u 值表示沉降速度。当 $\rho_s < \rho_l$ 时, u 为负值,表示颗粒上浮,“ u ”值的绝对值表示上浮速度。当 $\rho_s = \rho_l$ 时, u 值为零,表示颗粒既不下沉,也不上浮,说明这种颗粒不能用重力分离法去除。

其次,从上式可知,沉浮速度 u 与颗粒直径 d 的平方成正比,加大颗粒的粒径有助于提高沉淀效率。

废水的动力粘滞系数 μ 与颗粒的沉速呈反比关系,而 μ 值则与废水本身的性质有关,水温是其主要决定因素,一般说来,水温上升, μ 值下降,因此,较高的水温有较好的颗粒沉淀效果。

图 8-7-2、图 8-7-3 表示发生,炉煤气站两个循环水系统沉降时间和去除率的关系。热循环水系统,水中的飞灰、油渣颗粒大,水温也高,沉降较快;而冷循环水系统,由于是二级除尘冷却阶段,杂质颗粒小,水温也低,沉降自然净化能力较差。

沉淀池的形式根据水流方向分为平流式、辐流式和竖流式。煤气站用得比较多的还是结构简单的平流式,沉淀物采用抓斗式起重机定期抓取清理。一般沉淀池悬浮物的去除率在 40% ~ 60% 之间,很少有超过 80% 的。改进和强化沉淀工艺及设备可以提高悬浮物的去除率。

沉淀池的分离功能是多方面的,除了上述普通一级处理过程中的应用外,当废水进行二级处理生化处理后也需采用沉淀池,这时它的作用是分离生物污泥,澄清处理后的水。

循环冷却水中的浮油通过隔油池去除。隔油池的形式一般采用平流式。其它隔油池的形式还有平行板式、波纹板式和倾斜板式等。如果需要进行二级废水处理,油类的分离去除预处理对生化处理是非常必要的。

(2) 混凝 混凝技术在给水、废水处理都有极为广泛的应用,它主要是在外加混凝剂的条件下除去细小悬浮物,溶解固体以及多种有机和无机杂质,降低废水的浊度和色度,属于化学处理法。主要的混凝剂有硫酸铝、硫酸亚铁、聚合氯化铝等。

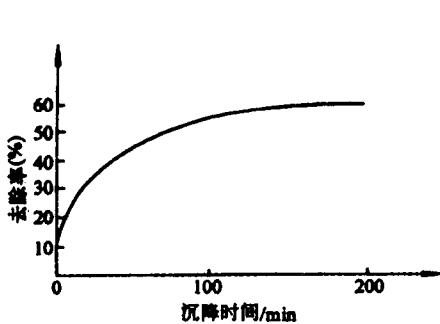


图 8-7-2 热循环冷却水系统自然沉降曲线

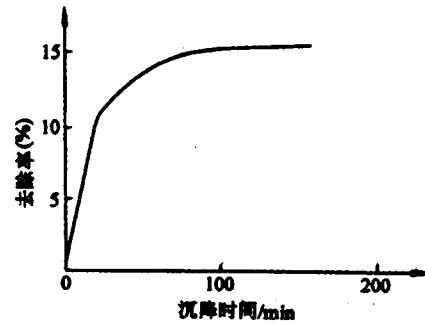


图 8-7-3 生循环冷却水系统自然沉降曲线

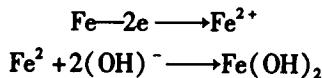
煤气站在对应用混凝法改善循环冷却水水质都很重视。循环冷却水中除了颗粒较大的不溶解固体悬浮物外,还有颗粒很小的悬浮物、溶解固体,呈极细小粒子存在且非常稳定的胶体就是其中之一。当达到某一数量时胶体能自动析出,阻塞设备与管道。

胶体非常稳定,原因在于细小的胶体微粒本身带电,彼此之间存在静电排斥现象,互不靠近,难以结成较大的颗粒而沉降。而胶体带电是由于胶体与液体作相对运动时产生的界面动电位所致。因此,要使胶体颗粒沉降,就必须打破胶体的稳定条件,这可以通过降低界面动电位来实现,例如加入混凝剂,低分子电解质对胶体微粒产生电中和作用,消除静电斥力,当胶体微粒再次碰撞时即凝聚结合成为较大的颗粒而沉淀。

此外,废水中加入少量的高分子聚合物后,胶体微粒对高分子物质具有强烈的吸附作用,聚合物分子即被迅速吸附在胶体微粒表面,其中聚合物分子链节的一端吸附在一个微粒表面,另一端就伸展到液相空间中,当这一端被其它微粒所吸附,不断地延伸扩大就可能形成某种聚集体,结合为絮状物,最后达到分离的目的。如果投入的高分子聚合物过量的话,胶体微粒将被所吸附的聚合物包围,会减少甚至失去前述的架桥结合成絮状物的条件。

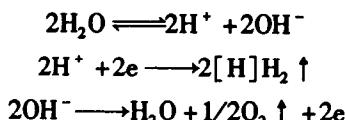
国内有在酸化条件($\text{pH} 3 \sim 4$)下,加入硫酸亚铁 FeSO_4 ,机械搅拌,最后采用焦油渣吸附混凝的大颗粒矾花达到净化水质目的,并已成功运行九年的实例。

化学处理法——电解法也应用到混凝水处理工艺中。其原理为铁阳极电解反应,形成氢氧化亚铁。



氢氧化亚铁和进一步水解的高铁是良好的化学混凝剂,凝聚作用使废水得到净化。

同时,电解法处理过程还有氧化、浮选的作用。当电压达到水的分解电压时,产生的初生态氧和氢对污染物能起氧化或还原作用,而阳极处产生的氧气泡和阴极处产生的氢气泡能吸附前面所述的混凝絮体,发生上浮过程,浮选分离杂质。



电解法中一些没有上浮的较大絮体则依靠沉淀池进一步分离清除。图

所示为一竖流式电解槽。

(3) 浮选 在一般的自然沉降、上浮过程中,乳化油或相对密度接近于1的微小悬浮颗粒是较难分离清除的。混凝是一种处理的方法;浮选是另外一种处理方法。浮选法的基本原理是向废水中通入空气,并以微小气泡形式从水中析出,成为载体,使废水中的乳化油、微小悬浮颗粒等污染物质粘附在气泡上,随气泡一起上浮到水面,形成泡沫——气、水、颗粒(油)三相混合体,通过收集泡沫或浮渣达到分离杂质、净化废液的目的。例如,含油废水经隔油池处理,只能去除颗粒大于 $30\sim50\mu\text{m}$ 的油珠。小于这个粒径的乳化油则具有很大的稳定性,不易聚合变大而上浮分离。当浮选处理时乳化油易粘附于气泡上,乳化油上浮速度增加。以粒径为 $1.5\mu\text{m}$ 的油珠为例,先前的上浮速度不大于 0.001mm/s ,粘附在气泡上后,上浮速度可达 0.9mm/s ,速度增加900倍。因此,在含油废水处理中常把浮选处理单元置于隔油池之后,作为进一步去除乳化油的措施。

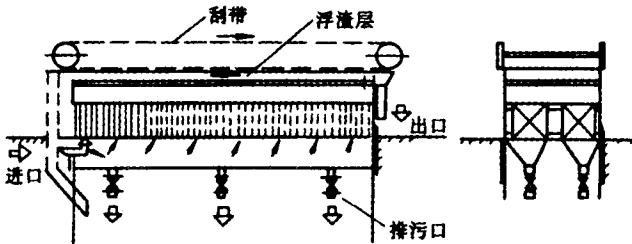


图 8-7-4 竖流式电解槽

浮选的方法按水中气泡产生的方法可分为溶气浮选法、布气浮选法和电解浮选法等。

溶气浮选法是使空气在一定压力的作用下溶解于水中,并达到过饱和状态,然后再突然减压,这时溶解在水里的空气便以小气泡的形式从水中逸出,进行浮选进程。

布气浮选是利用机械剪切力将混合于水中的空气切割成细小气泡,进行浮选的方法。射流浮选就是其中的一种。高压水流通过引射器将空气吸入、溶解在水中,并在随后的浮选池中水气分离,气泡成为载体,污染杂质粘附在气泡上,上浮至水面。图 8-7-5 所示就是射流法引射器的构造示意图。

射流浮选法对循环冷却水中的悬浮物焦油、挥发酚具有较高的去除能力,工艺流程简单,投资省,占地少。此外有些浮选法处理工艺为了增加水中悬浮颗粒的可浮性,提高浮选效果,还向废水中加投能改变颗粒表面亲水性能的浮选剂(絮凝剂)。

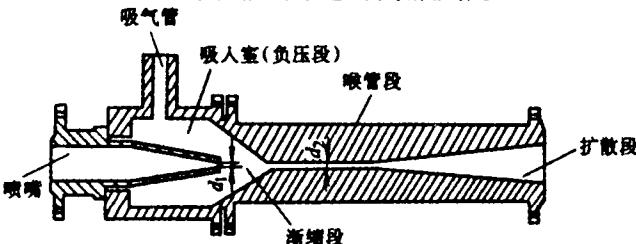


图 8-7-5 射流法引射器构造示意图

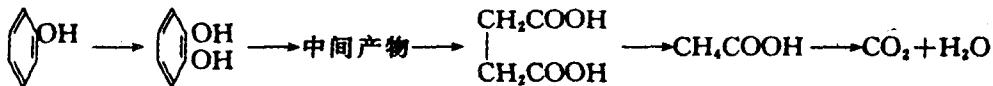
某煤气站废水处理过程采用射流浮选法,热循环冷却水系统水中悬浮物 6000 ~ 11000mg/L,乳化焦油 2000 ~ 2100mg/L,挥发酚 1500 ~ 2500mg/L。投入絮凝剂 300mg/L 以上,处理结果为悬浮物去除率达到 90 尔 d 以上,焦油去除率 50% ~ 60%,挥发酚去除率达 40% 左右。

电解法浮选的作用原理在混凝处理工艺介绍中已有描述,不再重复。

(4) 脱酚处理 工业上含酚废水的处理可以采取物理溶剂萃取脱酚一级处理,生化脱酚二级处理的工艺流程。

溶剂萃取脱酚国内采用重苯为萃取剂,主要设备是脉冲筛板萃取塔。脉冲筛板塔筛板的上下脉冲运动改善了废水和萃取相重苯的接触,废水中的酚被重苯溶解吸收,水、酚分离,溶解在萃取相中的酚再和碱液反应生成酚钠盐,萃取相重苯得到再生,循环使用。这一溶剂萃取脱酚技术在焦化厂焦化、煤气化废水处理中应用广泛,并且相当成功。但在工业动力煤气站的废水处理中使用得不很理想。图 8-7-5 所示为脉冲萃取一脱酚工艺流程。

萃取脱酚后废水中酚含量大幅度下降,为进一步采用生化脱酚工艺创造了有利条件。生化脱酚处理是靠微生物的作用,消化分解水中的有机物,达到净化水质的目的。其中苯酚的分解途径大致如下:



生化脱酚工艺常见的有曝气池活性污泥法。活性污泥法依靠有氧环境,繁殖形成栖息在污泥絮状凝聚物上的以菌胶团为主的好氧性微生物群,通过微生物的生命代谢运动,处理消化废水中的有机物。在处理过程中,活性污泥会不断地增长,一部分剩余污泥需要从系统中排除。污泥絮状凝聚物易于沉淀分离,活性污泥法的工艺流程见图

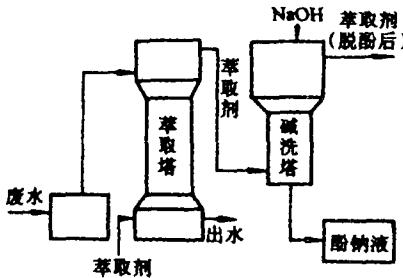


图 8-7-6 脉冲萃取脱酚工艺流程

活性污泥处理废水工艺利用微生物处理废水杂质,它和一般物理、化学水处理方法相比更需要严格的操作管理,一定要保证微生物繁殖生长的必要条件。这些条件包括:

- 1) 保证氧气供应,满足微生物生命运动的需要。通常采用旋转叶片机械曝气或鼓风曝气的方式增加水中的溶解氧。
- 2) 废水中有机物浓度不能太高,一般 BOD 不宜超过 500 ~ 1000mg/L。否则会造成水中缺

氧。

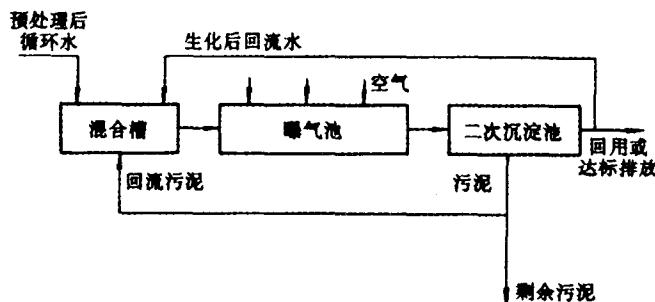


图 8-7-7 活性污泥法基本工艺流程

- 3) 控制水中有毒物质的质量浓度在允许范围内,例如苯酚~300mg/L,氯化氢~20mg/L等。稀释是调节质量浓度的常用方法。
- 4) pH 值在 6~9 之间,最好在 7~8 之间。
- 5) 操作温度保持在 20~30℃ 效果比较好,当温度低于 10℃ 或高于 35℃ 以上时,处理过程会受到影响。

含酚废水的另外一个比较有效的处理方法是废水焚烧。焚烧是在高温条件下利用空气处理废水中有害杂质。焚烧时废水呈雾状喷入高温($t > 800^{\circ}\text{C}$)燃烧炉中,使水雾完全气化,让废水中的有机物在炉内氧化、分解成完全燃烧产物—— CO_2 和 H_2O ,而废水中的矿物质、无机盐则生成固体或熔融的粒子。

废水焚烧处理工艺使用的设备是焚烧炉。显然,焚烧处理工艺需要消耗大量的燃料。两段炉煤气站采用上段煤气净化脱除下来的焦油作为焚烧燃料,综合利用效果较好,废水处理工艺也大大简化。

(5) 塔式生物膜法处理有害杂质 生物膜法是好氧生物处理法的一种,塔式生物膜法是采用高负荷的生物滤塔,在处理塔填料中培养好氧微生物,形成生物膜,废水喷淋时经微生物作用,有机物被吸附和氧化分解,达到净化目的。

塔式生物膜法和曝气池活性污泥法相比,占地面积小,操作方便。无烟煤或焦炭气化煤气站废水中氯化物含量高,常采用塔式生物膜法处理循环冷却水中的有害物质。由于无烟煤或焦炭气化煤气的循环冷却水中的营养物质偏低,运行中有时要人工投加营养物,以保证生物膜的生长发育。

图 8-7-8 示为塔式生物滤池的构造简图。

(6) 深度处理 废水经过生化处理后,达到了一定的净化指标。若要进一步提高净化程度,往往采取活性炭吸附的方法。图 9-37 所示为一焦化厂含酚废水深度处理的工艺流程。

二级生化处理后的废水流经装填活性炭的吸附塔进一步处理可达到较高的净化程度。如图 8-7-9 所示,废水在吸附塔的停留时间为 48min,活性炭对 COD 的吸附量为 11%,活性炭再生炉为流化床炉,再生温度为 850℃。

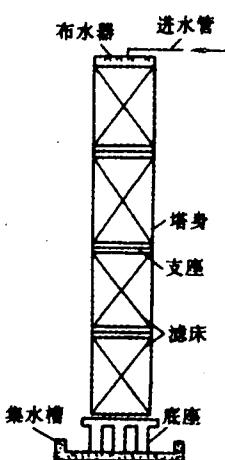


图 8-7-8 塔式生物滤池

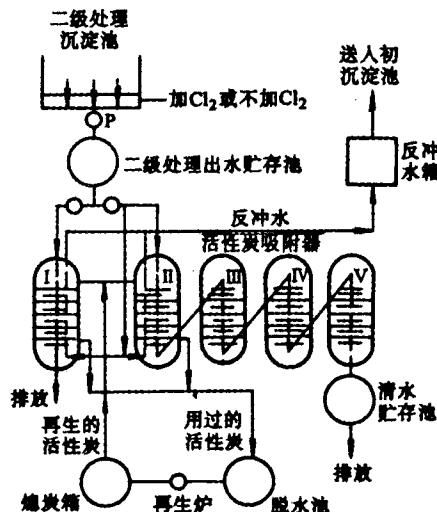


图 8-7-9 固定床吸附净化工艺流程

前面提到的臭氧氧化也用于废水的深度处理。它是利用氧的同素异构体——臭氧(O_3)在水中会很快分解，并与废水中大多数有机物及微生物迅速作用，达到除酚、除氰、除臭、脱色、降低 COD 和 BOD 等净化目的。臭氧氧化法处理能力强，臭氧制取只需空气或氧气和电力，操作管理也比较简便，但缺点是电耗大，处理成本高，因此适用于量小要求深度处理的废水处理工程。

(7) 污泥处理 沉淀、浮选以及生化处理都有污泥排出，这些污泥含水率很高，一级处理沉淀池污泥还含有相当多的有害物质。避免二次污染是废水处理的重要环节之一。处理污泥首先需要解决脱水问题。干化场脱水，方法简单，但占地面积大，脱水时间长，而且易受气候条件的影响。机械脱水，压滤法比较普遍。脱水后污泥的进一步处理是比较复杂的，在煤气工业应用比较多的还是高温焚烧或回炉气化处理。

第二章 煤气站有害气体污染的防治

煤气站有害气体的污染主要有煤气的泄漏、放散和废水蒸发污染。煤气站站区、车间的空气中有害气体污染是一个应该重视的问题。煤气炉加煤装置的煤气泄漏较为突出，防治措施是采取蒸气封堵设备活动件部分，局部负压排风，并通过加强平时的保养来控制气体泄漏污染。煤气炉开炉启动、热备鼓风、设备检修放空以及事故时的放散操作都直接向大气放散了不少煤气，包括一些有害物质。但由于放散气流量的大小多变和不连续性，目前国内基本上尚未进行治理。

煤气站循环冷却水中的有害物质随着水分蒸发而逸出是另一个比较突出的污染问题，逸

出气体中主要的有害物质有酚、氯化物等。这些有害物质飘逸在循环冷却水沉淀池、凉水塔周围。对于这样的气体污染控制,一方面可以通过降低循环水水中的有害物质的含量来减少污染,其次可以改进凉水塔设计,例如塔顶设置更为有效的捕滴层来控制漂散的水雾及携带的有害物质。

除了积极控制煤气站有害气体的污染源外,被动地加强生产场所的通风换气也是防治措施不可缺少的一个部分。

第三节 煤气站噪声污染防治

煤气站较大的噪声源有空气鼓风机、煤气加压机、循环水泵、煤料破碎机和筛分机等。为了适应生产的调节,这几年鼓风机、加压机调节技术有不少改进,噪声有所减少。另一方面,人机隔离措施也是噪声控制不可缺少的组成部分,即将操作人员及控制室和设备运行场所进行有效地分割,并在设备运行场所采取吸音消声措施,达到噪声治理的效果。

第四节 煤气站粉尘及固体残渣的治理

煤气站的粉尘和固体残渣主要涉及细小煤颗粒和煤气化生产过程的固体废弃物。

一、粉尘污染治理

煤气站的粉尘污染主要是煤场仓储煤堆表面粉尘颗粒的飘散,气化原料准备工艺煤破碎、筛分加工现场飞扬粉尘的危害以及烟尘颗粒的影响。

一般认为,煤尘量的大小和煤含粉尘量及煤干湿度有很大的关系。露天煤场的粉尘治理常用煤料增湿的方法,有较为显著的防尘效果,但是煤增湿会明显降低煤筛分效率。现在,城市煤气厂、焦化厂的建设都增强了环保意识,室内煤仓被广泛采用,但工业煤气站室内煤仓相对就比较少。主要原因是缺乏资金,室内煤仓造价远高于露天煤场的造价。

煤准备工艺中的加工、筛选、运输煤料时,运动中的煤可能会造成粉尘飞扬,有效的处理方案是密封设备单体,使系统负压操作。这样的系统技术上没有问题。

水煤气站的烟尘问题主要是水煤气间歇法生产工艺排放吹风气时,如何收集夹带的飞灰颗粒。在这一方面,离心式旋风除尘器是非常有效的分离设备,运行上也是成功的。

二、固体废弃物治理

煤气站固体废弃物有气化残渣、焦油渣等。当气化生产正常时气化残渣的含炭量是很低

的,处理的方法类似于煤燃烧残渣的处理,人们关心的主要还是残渣中重金属的固化,在采用常见的填埋法处理时它们是否会对地下水有污染。

焦油渣是煤气发生炉煤气出炉时的携带物,初冷洗涤下来后沉淀,它含大量半焦化粉煤和重质气化焦油。由于重质气化焦油的存在使得焦油渣燃烧不完全、致癌物质不能很好分解,对环境污染是相当严重的。目前,对焦油渣综合利用途径已有不少的开发研究,气化焦油渣与煤粉混合冷压成型氧化热处理制成煤球,入炉气化是成功的一例。这一研究开发成果不仅实现了废弃气化焦油渣处理的目的,同时也开拓了粉煤资源利用领域。

第九篇

F – T 合成新工艺新技术