

浅谈矿井水和煤化工废水零排放处理技术及社会效应

胡浩明 李满学

国家能源宁夏煤业集团有限责任公司煤制油化工公用设施管理分公司, 宁夏 灵武 750411

[摘要]文中通过对矿井水和煤化工废水零排放工艺处理技术、经济、社会效益的综合评估,对零排放技术的推广应用,得以实现水与无机盐的整体回收利用,产品水回用至化工园区循环冷却水站,产品无机盐通过市场销售,获得较好的经济效益,杜绝环境污染。公司通过商业化运营把矿井水和煤化工废水零排放打造为全国含盐废水处理示范项目,公司也将成为废水处理零排放领域的“领头羊”。

[关键词]预处理;分盐;蒸发结晶;冷冻结晶;零排放;环境保护;社会效应

DOI: 10.33142/ec.v4i6.3868

中图分类号: X71;F29

文献标识码: A

Brief Discussion on Zero Discharge Treatment Technology and Social Effect of Mine Water and Coal Chemical Wastewater

HU Haoming, LI Manxue

Coal to Liquid Chemical Utility Management Branch of China Energy Ningxia Coal Industry Group Co., Ltd., Lingwu, Ningxia, 750411, China

Abstract: Based on the comprehensive evaluation of the zero discharge technology, economic and social benefits of mine water and coal chemical wastewater, the promotion and application of zero discharge technology can realize the overall recycling of water and inorganic salts and the product water can be reused to the circulating cooling water station of the chemical industry park. The inorganic salts can be sold in the market to obtain better economic benefits and eliminate environmental pollution. Through commercial operation, the company has built the zero discharge of mine water and coal chemical wastewater into a national demonstration project of saline wastewater treatment and the company will also become a "leader" in the field of zero discharge of wastewater treatment.

Keywords: pretreatment; salt separation; evaporation crystallization; freezing crystallization; zero discharge; environmental protection; social effects

1 煤化工废水和矿井尾水零排放的背景与意义

1.1 项目背景

为了响应国家的相关环保政策,国家能源宁夏煤业集团有限责任公司宁夏宁东煤化工基地建设宁东矿区矿井水及煤化工废水处理利用项目,集中处理宁东矿区矿井水及化工园区的煤化工废水。

宁东矿区矿井水及煤化工废水处理利用项目来水经过预处理及膜脱盐单元处理,产品水回用,膜脱盐浓水经达标排放处理单元进一步处理,满足《污水综合排放标准》(GB8978 最新版)一级标准 A 标准。矿井尾水和煤化工废水浓盐水,经过化学软化、脱盐、纳滤分盐、氯化钠热法结晶、硫酸钠冷冻结晶的工艺方案,产水回用,产品盐外售,杂盐外送处置,“零排放”项目试运行成功,最终整个项目实现工业废水“零排放”。

1.2 项目规模

矿井尾水和煤化工废水设计进水量共 $3000\text{m}^3/\text{h}$,矿井尾水分盐及蒸发结晶单元设计能力为 $375\text{m}^3/\text{h}$,煤化工废水分盐及蒸发结晶单元设计能力为 $195\text{m}^3/\text{h}$ 。全年回收产品水 2409 万吨。蒸发结晶单元年产氯化钠 3.99 万吨、无水硫酸钠 4.32 万吨、杂盐 1.44 万吨。

1.3 项目建设的必要性及意义

目前,煤化工行业水资源问题突出,大部分煤化工企业为耗水大户,而煤化工项目均处于贫水地区,如能利用回用水来代替地表水,不仅解决了环境污染问题,同时减小了项目的地表水消耗,具有一定的社会效益和经济效益。本项目通过处理煤矿尾水和煤化工园区的污水来代替新鲜水,不仅减小了污水对环境的污染,同时也减小了水资源的消耗。

废水零排放是宁东煤化工基地环保和可持续发展的要求。项目通过零排放技术的推广应用,得以实现水与无机盐

的整体回收利用,通过项目产品水回用至化工园区循环冷却水站,产品无机盐通过市场销售,获得较好的经济效益。公司通过商业化运营把矿井水和煤化工废水零排放打造为全国含盐废水处理示范项目,公司也将成为废水处理零排放领域的“领头羊”。

2 矿井水和煤化工废水零排放工艺技术分析

2.1 废水零排放预处理技术原理

预处理单元主要包括“反应池+微涡流沉淀池+中和池+纤维滤池,以及反应池配套的混凝加药装置、中和池浓硫酸投加装置及纤维滤池反洗鼓风机”。废水经调质后输送至原水反应池、微涡流沉淀池,通过投加石灰、碳酸钠、PAM及WBD在原水微涡流沉淀池中降低硬度、SS及浊度等指标后自流入原水纤维滤池,通过纤维滤池进一步降低浊度,使其满足进入超滤工艺水质要求。原水纤维滤池产水收集至滤后水池,通过提升进入自清洗过滤器截留微细颗粒物质,避免超滤膜被大颗粒物质堵塞或划伤;自清洗过滤器出水进入原水超滤膜,去除SS、胶体及大部分细菌后产水汇集至原水超滤产水箱。原水超滤产水箱通过反渗透进水泵提升后依次通过保安滤器、高压泵后进入原水反渗透装置,进行脱盐处理后进入产品水箱。反渗透浓水进入一级膜脱盐浓水箱输送至浓水微涡流沉淀池,同样通过投加石灰、碳酸钠、PAM及WBD在浓水微涡流沉淀池中降低硬度、SS及浊度等指标,同时投加镁剂,降低硅含量后自流入浓水纤维滤池,通过纤维滤池进一步降低浊度,浓水纤维滤池产水收集至滤后水池。

滤后水至达标排放处理单元,经处理后输送至弱酸阳离子交换器,进一步去除浓水中的硬度。经处理后的浓水经除碳后提升自清洗过滤器截留微细颗粒物质,避免超滤膜被大颗粒物质堵塞或划伤;自清洗过滤器出水进入浓水超滤膜,去除SS、胶体及大部分细菌后产水汇集至浓水超滤产水箱。浓水超滤产水箱通过反渗透进水泵提升后依次通过保安滤器、高压泵后进入浓水反渗透装置,进行脱盐处理后进入产品水箱。浓水反渗透浓水进入二级膜脱盐浓水箱,二级膜脱盐浓水通过提升输送至下一工段。

微涡流沉淀池、生化处理系统产生的污泥经收集后由泵输送至污泥板框脱水机进行处理,泥饼外运进行固废处理。

2.1.1 专利技术在预处理阶段的应用和效果

(1) WBD 高效絮凝药剂

该种絮凝载体以高比重、非膨胀型灰钙土类矿物质为主要成分,作为理想的替代晶核,在碰撞、表面吸附、范德华力等作用下,使钙镁离子稳定吸附在外加载体上,诱导结晶生长,从而使絮体颗粒变大,在重介质或外力的协同作用下,快速从水体中沉降下来,形成密实、稳定的絮体,提高废水处理絮凝效果。

(2) 微涡流沉淀池

微涡流沉淀池由反应区和分离区组成,在一个单元内集合了软化、混凝沉淀、液/固分离和自动排泥等功能。水自微涡流沉淀池第一反应区底部进入,由第二反应区下部流出,进入沉淀区,完成微涡流絮凝反应过程。经过充分反应的水进入斜管沉淀区进行泥水分离,在分离区里,污泥重力沉淀至池底进入浓缩区,经刮泥机向中心重力流输送,清水经出水堰进入下级单元。微涡流沉淀池长时间使用后仍能进行高效、稳定的工作,有效解决了现有技术中存在的问题。从整体上具有结构精巧、稳定性好且使用寿命长的特点。

(3) 高盐生化处理在水处理中的应用

纤维滤池产水通过提升泵提升进水到一级臭氧催化反应池,通过臭氧和催化剂联合作用,对来水有机物进行氧化断链,去除部分COD,并提高废水生化性。一级臭氧催化反应池出水经一级臭氧催化产水池脱氧后自流进入高盐生化处理系统。

高盐生化处理系统由两级A0工艺组成(A1-01-脱气-A2-02),在A1池通过反硝化将大量的 NO_3^- 还原为 N_2 ,同时A1池还具备水解酸化的功能,可以将废水中的大分子物质断链为小分子物质,提高其生化性。在01池通过硝化作用去除氨氮并降解COD。在一级A0中将 $\text{NH}_3\text{-N}$ 全部转化为硝态氮(NO_3^-),并通过回流将硝化液返回A1池进行反硝化脱氮。由于单级A0不能实现总氮达标的目的,因此,01产水还需进行再次反硝化,01产水在进入A2反硝化池之前,先进入脱气池脱除废水中氧气,以提高效率。脱气池产水进入A2池进一步反硝化,去除剩余的总氮,产水总氮含量达标。A2产水进入02进一步去除废水中的COD。

根据废水特征,在各生化池中均加入了填料,以增强废水的处理效果,所选填料为大比表面积的悬浮填料,可为微生物提供良好的栖息场所,在同一生化池中同时实现厌氧、兼氧及好氧的微生物生存环境,以提高生化处理的效率

及达标排放率。高盐生化去除 COD 和氨氮解决了煤化工废水成份复杂，难降解的难题。

2.2 废水零排放分盐及蒸发结晶技术原理

2.1.1 纳滤分盐单元

废水首先进入调节池缓存，然后进入整套纳滤系统进行分盐处理，主要利用纳滤膜的道南效应使得氯离子尽可能地进入纳滤产水侧，硫酸根离子截留到浓水侧，单套纳滤系统的回收率仅为 70~80%，硫酸根截留率仅为 90~93%，有机物截留率仅为 65%左右，但整体纳滤系统的回收率>87%，硫酸根截留率>99%，有机物截留率>80%。在该项目中利用了抗污染能力强、分盐性能好、机械强度高、化学稳定性好的分离复合高压纳滤膜，最高耐受压力≤42bar，采用两级两段的排列组合方式，系统的 SO₄²⁻的截留率>98%，Cl⁻截留率<0%，有机物截留率≥80%，整体回收率>85%。

经过纳滤系统的高效分离后，纳滤产水侧的氯化钠含量高达 95%以上（占总 TDS 的比例），且占总进水 90%以上比例的 Cl⁻进入了纳滤产水侧；相比之下，纳滤浓水侧的硫酸钠含量高达 92%以上（占总 TDS 的比例），且占总进水 99%以上比例的 SO₄²⁻被截留在纳滤浓水侧。由此可见，纳滤系统具有十分显著的分盐效果，经纳滤分盐后，浓盐水中的氯化钠和硫酸钠基本得到了较为彻底的分离。

在项目中使用了高压反渗透膜，运行压力高达 100bar，提高了浓水 TDS 值保证了蒸发结晶系统用水水质要求，为保护后续高压反渗透、MVR 和氯化钠蒸发结晶系统免受二氧化硅结垢的风险，增加了除硅处理系统，确保了系统运行的稳定性和可靠性。

最后，在硫酸钠结晶单元增加了高级氧化系统，将冷冻母液中的有机物进行去除。由于本标段煤化工废水有机物浓度较高，外加上纳滤 II 系统的产水、浓水回流导致有机物在系统内部得到积累，影响了纳滤 II 的稳定运行以及硫酸钠结晶盐的纯度，故而增加高级氧化系统，以最大程度地降低有机物对膜系统稳定性和结晶盐纯度的不利影响。

2.1.2 氯化钠结晶单元

纳滤分盐后的淡水经过浓缩后进入本单元，本单元采用：MVR 降膜蒸发+强制循环蒸发结晶系统。先通过降膜浓缩得到氯化钠接近饱和的溶液。这个接近饱和的溶液再经结晶、离心、干燥得到合格的氯化钠结晶盐。结晶器内少量母液进入杂盐结晶单元以处理无法回收的盐份和杂质。

MVR 的基本原理是将蒸发器原本需要用冷却水冷凝的二次蒸汽，经压缩机压缩后提高其压力和饱和温度，再送入蒸发加热器作为热源来加热料液。二次蒸汽的潜热得到了充分利用，从而达到了节能的目的。和传统的蒸发器相比较，MVR 蒸发器具有以下优点：压缩比高，热效率高，节省能源，比能耗低，蒸发 1 吨清水的能耗大约是传统蒸发器的 1/6~1/5（物料不同时能耗有所改变），运行成本大大降低。

2.1.3 硫酸钠冷冻结晶单元

废水经过纳滤处理后的得到的纳滤浓水，水质中主要以硫酸钠为主，还含有氯化钠和少量其他杂质。根据硫酸钠的溶解度随温度的降低而减小，而氯化钠盐溶解度随温度变化不明显的特点，采用了“冷冻结晶+熔融结晶+MVR 强制循环结晶”的处理工艺，由于硫酸钠对温度的敏感性，可先通过冷冻结晶法析出芒硝（Na₂SO₄·10H₂O），芒硝经过离心分离后进入熔融结晶，熔融结晶产生的硫酸钠浆液进入 MVR 强制循环结晶器，进行蒸发结晶，得到无水硫酸钠晶体。冷冻结晶器的母液进入纳滤单元，经过纳滤分离后的产品水回到氯化钠结晶单元的前处理工艺段；纳滤分离后的浓水一部分回到冷冻结晶的前处理工艺段再次进入冷冻结晶系统进一步产生硫酸钠，纳滤分离后的浓水的另外一部分进入杂盐结晶单元。

2.1.4 杂盐蒸发结晶单元

杂盐蒸发系统进料为氯化钠结晶单元和硫酸钠结晶单元排出的母液混合液，富集了系统内的绝大多数杂质，杂质的富集直接影响到溶液蒸发的沸点升高参数，综合考虑杂质情况，以及考虑到高浓盐水的波动情况，杂盐蒸发结晶器设计为单效强制循环蒸发结晶，避免因水质波动或溶液沸点升变化而造成系统不能正常运行。

3 矿井水和煤化工废水零排放产品品质与经济效益

3.1 回用水水质及效益

设计回用水水质达到初级再生水水质指标，回收率达到 81%，送至化工装置区用作循环水，每年节约使用地下水 2409 万吨，节约水资源，保证国民经济建设，减少污染源，减轻供水及污水废水处理基础设施的负担。主要控制指标如下表：

表 1 设计回用水水质

序号	检测项目	单位	指标限值	备注
1	pH 值	无量纲	6-9	
2	总硬度	mg/l	≤200	
3	TDS	mg/l	≤500	
4	CODcr	mg/l	≤25	
5	氨氮	mg/l	≤3	
6	电导率	μs/cm	≤700	
7	氯离子	mg/l	≤100	
8	浊度	NTU	≤5	
9	悬浮物	mg/l	≤10	
10	产品水温度	℃	≤40	

3.2 副产结晶盐品质及效益

氯化钠品质不低于“GB/T 5462-2015 工业盐”标准中的精制工业盐一级标准要求。每年产出 3.99 万吨盐，接近两千万人民币的收入，变废为宝，为工业制造盐酸、氯酸盐、次氯酸盐、金属钠，以及供盐析肥皂等提供了资源。具体控制指标限值如下表所列。

表 2 氯化钠产品质量要求

项目	单位	标准限值	备注
氯化钠	%	≥98.5	
水分	%	≤0.5	
水不溶物	%	≤0.1	
钙、镁离子	%	≤0.4	
硫酸根离子	%	≤0.5	
白度 (R457)	%	≥75	
总有机碳 (TOC)	mg/kg	≤30	
总铵 (以 N 计)	mg/kg	≤10	
Al ³⁺	%	≤0.3	
Sr ²⁺	%	≤0.3	
Fe ³⁺	%	≤3.0	

硫酸钠品质应不低于“GB/T 6009-2014 工业无水硫酸钠”标准中的 I 类一等品标准要求。每年产出 4.32 万吨盐，接近三千万人民币的收入，变废为宝，为工业制造制水玻璃、玻璃、瓷釉、纸浆、致冷混合剂、染料稀释剂、分析化学试剂、医药品等提供了资源。具体控制指标限值如下表所列。

表 3 硫酸钠产品质量要求

项目	单位	标准限值	备注
硫酸钠 (Na ₂ SO ₄)	%	≥99.0	
水分	%	≤0.2	
水不溶物	%	≤0.05	
钙和镁 (以镁计)	%	≤0.15	
氯化物 (以 Cl 计)	%	≤0.35	
铁 (Fe)	%	≤0.002	
白度 (R457)	%	≥82	
总有机碳 (TOC)	mg/kg	≤50	

4 矿井水和煤化工废水零排放社会效应

4.1 零排放的引领作用

宁东矿井水和煤化工废水零排放作为国家最大的水处理零排放项目,通过项目使用两级生化降解 COD、氨氮等专利技术,冷冻结晶技术首次大规模工业化的成功应用,锻炼出了一批具有丰富的工程经验和零排放领域的优秀人才,为国家水处理零排放领域发展和技术的探索培养了一批水处理前沿人物,为国家零排放项目提供示范。

4.2 零排放社会效应

在该项目实施过程中,公司水处理团队充分发挥在工业废水深度处理方面的特长,采用“两级生化处理”解决了煤化工废水 COD 和氨氮难降解难题,实现了煤化工废水的多级浓缩,提高了废水回收率,减少浓水量,减小了分盐及蒸发结晶系统的规模,节省了投资成本及运行费用。项目中成功运用了纳滤膜分盐技术,把一价盐和二价盐分开,利用蒸发结晶产出氯化钠工业盐,依据硫酸钠受温度的敏感性,利用冷冻结晶技术产出硫酸钠工业盐,将氯化钠和硫酸钠母液混合蒸发成杂盐,解决了废水外排难题,保护了环境被污染,杜绝了地下水的污染,减轻了环境负担,给企业带来了良好的经济效益。

该项目的成功试运行,标志着矿井水和煤化工废水零排放技术的成功,为国家“零排放”环保政策的落地实施提供了技术保障,具有里程碑的意义;对煤化工和煤炭企业处理化工废水和矿井水、保护环境具有良好的示范带动效应和推广价值;减少了水资源的浪费,杜绝了排放污水对环境的污染,为祖国的碧水蓝天做出了最大贡献。

[参考文献]

[1]汪大翟,徐新华,宋爽.工业废水中专项污染物处理手册[M].北京:化学工业出版社,2000.

[2]何绪文,王春荣.新型煤化工废水零排放技术问题与解决思路[J].煤炭科学技术,2015,43(1):120-124.

作者简介:胡浩明(1985.-),男,宁夏回族自治区固原人,汉族,大学本科学历,工程师,研究方向为煤化工废水和矿井尾水零排放处理利用。