

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.24.024

宁夏某煤制甲醇生产废水处理工程实例

赵宁华

(上海中耀环保实业有限公司, 上海 200092)

摘要: 煤制甲醇废水具有氨氮高、总氮高、硬度高、悬浮物高、碳氮比低等特点,对其进行处理并实现中水回用的工程实例尚少。宁夏某煤制甲醇生产废水处理工程采用一级高效软化沉淀池/QWSTN强化生物脱氮降碳反应器/二沉池/二级高效软化沉淀池/V型滤池处理工艺,总投资为6 500万元。实际运行结果表明,该工艺对煤制甲醇生产废水具有显著的处理效果,系统出水水质可稳定满足设计要求。该系统平均处理水量为418 m³/h,进水COD及氨氮平均值分别为798.03、111.06 mg/L时,系统出水COD、氨氮平均值分别为22.52、0.41 mg/L;一级高效软化沉淀池进水总硬度(以CaCO₃计)平均值为1 842.53 mg/L时,系统出水总硬度平均值为113.37 mg/L。该阶段系统的电费及药剂费折算运行成本为4.09元/m³。

关键词: 煤制甲醇废水; 高效软化沉淀池; 强化生物脱氮降碳反应器

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)24-0140-05

Case of a WWTP for Coal-to-Methanol Production in Ningxia

ZHAO Ning-hua

(Shanghai Zhongyao Environmental Protection Industry Co. Ltd., Shanghai 200092, China)

Abstract: The wastewater from coal-to-methanol production has the characteristics of high ammonia nitrogen, high total nitrogen, high hardness, high suspended matter and low carbon to nitrogen ratio, which has few engineering cases for its treatment and water reuse. A coal-to-methanol production wastewater treatment plant (WWTP) in Ningxia adopts the treatment process of first-stage high-efficiency softening sedimentation tank, QWSTN enhanced biological nitrogen and carbon removal reactor, secondary sedimentation tank, second-stage high-efficiency softening sedimentation tank, and V-type filter tank. The total investment of the project is 65 million yuan. The operation results show that the process has a significant effect on the treatment of wastewater from coal-to-methanol production, and the effluent quality of the system can meet the design requirements stably. When the average treatment water quantity of the system is 418 m³/h and the average influent COD and ammonia nitrogen are 798.03 mg/L and 111.06 mg/L respectively, the average effluent COD and ammonia nitrogen are 22.52 mg/L and 0.41 mg/L respectively. When the average influent total hardness (CaCO₃) of the first-stage high-efficiency softening sedimentation tank is 1 842.53 mg/L, the average effluent total hardness of the system is 113.37 mg/L. At this stage, the system's electricity and chemical operating cost is 4.09 yuan/m³.

Key words: coal-to-methanol wastewater; high-efficiency softening sedimentation tank; enhanced biological nitrogen and carbon removal reactor

宁夏某煤化工企业以焦炭为原料,通过固定床 加压气化技术生产粗煤气,再经变换、净化、合成、精

馏等工艺制甲醇。该项目的生产废水钙硬度高、氨氮高、总氮高、悬浮物高、碳氮比低、水质波动大。目前针对煤制甲醇废水的高氨氮、低碳氮比难题,采用SBR为主体的生化处理工艺予以解决的研究及工程案例较多^[1-5],但以A³/O²工艺为主体处理煤制甲醇废水的案例尚少。煤制甲醇废水中的高硬度,一方面会使生化段中的填料结垢,进而影响其

挂膜效果;另一方面会使微孔曝气器结垢、堵塞微孔,进而降低曝气释放效率,而综合考虑该问题的煤制甲醇废水处理工艺尚少。

1 设计水量及进、出水水质

该企业煤制甲醇生产废水包括气化废水、低温甲醇洗废水、设备冲洗废水、生活污水、初期雨水及废碱液。各股废水水质及水量见表1。

表1 各股废水水质及水量

Tab.1 Wastewater quality and quantity of each strand

废水种类	水量/ (m ³ ·h ⁻¹)	pH	COD/ (mg·L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg·L ⁻¹)	SS/ (mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/ (mg·L ⁻¹)	Ca ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	Mg ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	CO ₃ ²⁻ / (mg·L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ / (mg·L ⁻¹)
气化废水	300	7~9	1 200	500	150	200	880	12	150	300
低温甲醇洗废水	20	7	1 500	400	100	30				
全厂设备冲洗废水	10	7	500	100	100	30	24	10	19	186
生活污水	10	8	400	200	150	50	24	10	19	186
初期雨水	10	7.5	150	80	200	0	24	10	19	186
废碱液	2	13.5								

该工程设计处理规模为450 m³/h,设计进废水水质见表2。

表2 设计进废水水质

Tab.2 Design influent quality mg·L⁻¹

项目	COD	BOD ₅	SS	NH ₃ -N	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	总氮
数值	≤1 200	≤500	≤150	≤180	≤760	≤11	≤130	≤270	≤200

废水经过处理后进入中水回用装置,再经预处理+一级反渗透+浓水反渗透处理后回用,设计回收率>85%。

设计出水水质见表3。

表3 设计出水水质

Tab.3 Design effluent quality

项目	pH	COD/ (mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/ (mg·L ⁻¹)	总氮/ (mg·L ⁻¹)	浊度/ NTU	总硬度(以 CaCO ₃ 计)/ (mg·L ⁻¹)
数值	6~9	≤30	≤2	≤20	≤5	≤150

2 工艺设计

2.1 工艺流程

该工程采用一级高效软化沉淀池/QWSTN强化生物脱氮降碳反应器/二沉池/二级高效软化沉淀池/V型滤池为主体的处理工艺。气化废水和废碱液经过缓冲水池均质均量后,进入一级高效软化沉淀池,降低废水中的硬度、悬浮物,沉淀池出水进入调节池。若一级高效软化沉淀池处理效果异常则出水进入事故池。低温甲醇洗废水、全厂设备冲洗废

水及初期雨水进入调节池均质均量,若水质异常则切换进入事故池。调节池废水经换热器换热后进入QWSTN强化生物脱氮降碳反应器(AHCR厌氧水解反应器、一级DNCR缺氧脱氮反应器、一级OHCR好氧降碳反应器、二级DNCR缺氧脱氮反应器、二级OHCR好氧降碳反应器),通过强化缺氧反硝化、好氧硝化、好氧降碳等作用去除废水中大部分总氮及有机物。一级OHCR好氧降碳反应器末端的硝化液回流至一级DNCR缺氧脱氮反应器起端。二级OHCR好氧降碳反应器的混合液进入二沉池,通过重力作用实现固液分离,二沉池上清液进入二级高效软化沉淀池进一步降低硬度、浊度,沉淀池出水进入V型滤池。V型滤池进一步降低废水浊度,其出水进入后续中水回用装置。生活污水经格栅拦截大颗粒物后进入一级DNCR缺氧脱氮反应器。

一级高效软化沉淀池及二级高效软化沉淀池污泥经重力浓缩、高压隔膜板框脱水后外运处置。二沉池剩余污泥经重力浓缩、一级带式污泥脱水机脱水、污泥深度脱水机脱水后外运处置。

该工程对缓冲水池、一级高效软化沉淀池、调节池、事故池、AHCR厌氧水解反应器、一级DNCR缺氧脱氮反应器、集水井/格栅间、有机污泥浓缩池、无机污泥浓缩池及脱水机房的臭气进行收集、处理达标后排放。

该废水处理工程设计工艺流程见图1。

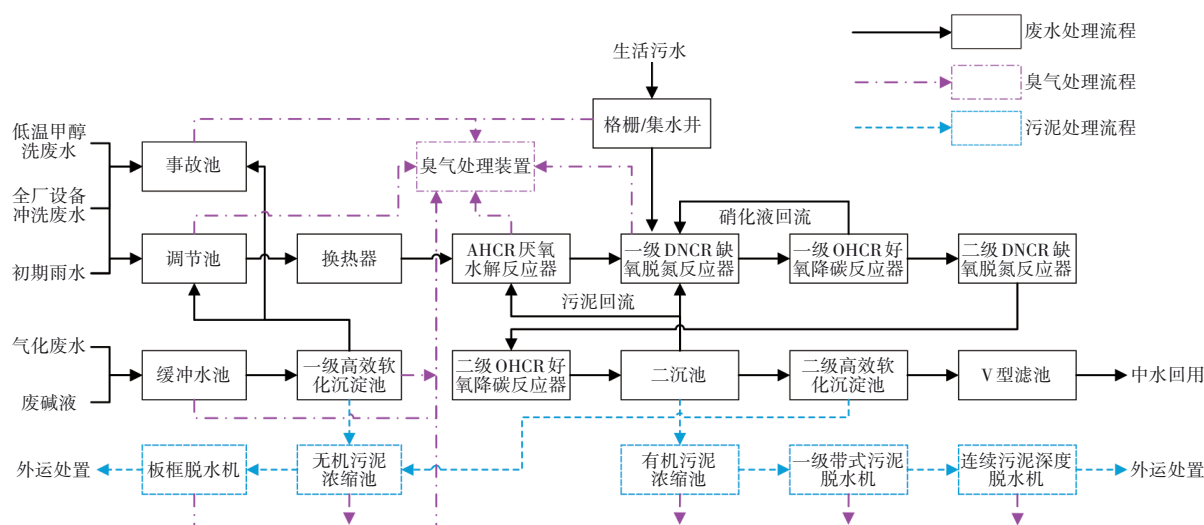


图1 煤制甲醇废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of coal-to-methanol wastewater treatment process

2.2 主要构筑物及设备参数

① 一级高效软化沉淀池。1座2格,半地下式钢筋混凝土结构,总尺寸为 $19.2\text{ m}\times 14\text{ m}\times 5.9\text{ m}$,每格反应池分3区,单区反应时间为 20 min ,第一区设1台 2.2 kW 桨式反应搅拌机,设计投加 Na_2CO_3 (1700 mg/L)、 NaOH ,第二区设1台 2.2 kW 框式反应搅拌机,设计投加 PFS (100 mg/L),第三区设1台 1.5 kW 框式反应搅拌机,设计投加 PAM (5 mg/L),每格沉淀池设1台 $\varnothing 9\text{ m}$ 的刮泥机,pH回调区投加 H_2SO_4 ,反应时间 20 min ,控制反应pH为 8.8 ,设计出水总硬度(以 CaCO_3 计) $<300\text{ mg/L}$ 。

② 调节池。1座,半地下式钢筋混凝土结构,尺寸为 $66\text{ m}\times 20\text{ m}\times 7.3\text{ m}$,池内设9台混合式潜水搅拌机,单台推力 2360 N 、功率 10 kW 。

③ QWSTN强化生物脱氮降碳反应器。1座2格,半地下式钢筋混凝土结构,总尺寸为 $121.7\text{ m}\times 42.1\text{ m}\times 7.5\text{ m}$ 。单格AHCR厌氧水解反应器尺寸为 $40\text{ m}\times 6.4\text{ m}\times 7.5\text{ m}$,水力停留时间 8 h ,内部悬挂高 3.3 m 的高比表面积叠片展开式微生物载体,池内设2台推流式潜水搅拌机,单台推力 2360 N 、功率 10 kW ;单格一级DNCR缺氧脱氮反应器尺寸为 $68.3\text{ m}\times 6.4\text{ m}\times 7.5\text{ m}$,水力停留时间 13.4 h ,内部悬挂高 3.3 m 的高比表面积叠片展开式微生物载体,设3台推流式潜水搅拌机,单台推力 2360 N 、功率 10 kW ,外部间断投加粗甲醇作为缺氧反硝化碳源,反硝化负荷为 $0.072\text{ kgNO}_3^--\text{N}/(\text{kgMLSS}\cdot\text{d})$;单格一级OHCR好氧降碳反应器尺寸为 $108.3\text{ m}\times 13.4$

$\text{m}\times 7.5\text{ m}$,水力停留时间 43.1 h ,设1652套倒伞型免堵塞微孔曝气器,硝化负荷为 $0.028\text{ kgNH}_4^+-\text{N}/(\text{kgMLSS}\cdot\text{d})$,有机负荷为 $0.109\text{ kgBOD}_5/(\text{kgMLSS}\cdot\text{d})$,一级OHCR好氧降碳反应器末端设置2台潜水回流泵,将硝化液回流至一级DNCR缺氧脱氮反应器起端,单台潜水回流泵流量 $450\text{ m}^3/\text{h}$ 、扬程 10 kPa 、功率 4 kW ;单格二级DNCR缺氧脱氮反应器尺寸为 $15.1\text{ m}\times 11.9\text{ m}\times 7.5\text{ m}$,水力停留时间 5.3 h ,设2台混合式潜水搅拌机,单台推力 1420 N 、功率 5 kW ,外部间断投加粗甲醇作为碳源;单格二级OHCR好氧降碳反应器尺寸为 $4.7\text{ m}\times 11.9\text{ m}\times 7.5\text{ m}$,水力停留时间 1.6 h ,设162套倒伞型免堵塞微孔曝气器,降解二级DNCR缺氧脱氮反应器出水残存的有机物。

④ 二沉池。2座,半地下式钢筋混凝土结构,尺寸为 $\varnothing 20\text{ m}\times 6.7\text{ m}$,沉淀时间 4 h ,单座设中心传动刮泥机1台。

⑤ 二级高效软化沉淀池。1座2格,半地下式钢筋混凝土结构,总尺寸为 $19.2\text{ m}\times 14\text{ m}\times 5.9\text{ m}$,每格反应池分3个区,单区反应时间为 20 min 。第一区设1台 2.2 kW 桨式反应搅拌机,设计投加 Na_2CO_3 (200 mg/L)、 NaOH ,控制反应pH为 10.3 ;第二区设1台 2.2 kW 框式反应搅拌机,设计投加 PFS (100 mg/L);第三区设1台 1.5 kW 框式反应搅拌机,设计投加 PAM (5 mg/L),每格沉淀池设1台直径 9 m 的刮泥机,pH回调区投加 H_2SO_4 ,反应时间 20 min ,控制反应pH为 8 ,设计出水总硬度(以 CaCO_3 计) <150

mg/L。

⑥ V型滤池。1座3格,半地下式钢筋混凝土结构,总尺寸为23 m×8.7 m×4.2 m,滤速6 m/h,表面扫洗强度3 L/(m²·s);单独气反洗强度15 L/(m²·s)、反洗时间2 min,气水同时反洗时气反洗强度15 L/(m²·s)、水反洗强度3 L/(m²·s)、反洗时间4 min,单独水反洗强度6 L/(m²·s)、反洗时间8 min。

⑦ 无机污泥浓缩池。1座,半地下式钢筋混凝土结构,尺寸为Ø21 m×5.5 m,浓缩时间16 h,设中心传动污泥浓缩机1台,功率0.18 kW。

⑧ 板框脱水机。1台,高压隔膜厢式压滤机,调理剂PAM投加量为绝干泥量的0.4%,过滤面积400 m²,设计脱水后污泥含水率<55%。

⑨ 有机污泥浓缩池。1座,半地下式钢筋混凝土结构,尺寸为Ø8 m×5.5 m,浓缩时间24 h,设中心传动污泥浓缩机1台,功率0.18 kW。

⑩ 一级带式污泥脱水机。1台,调理剂(PAM)投加量为绝干泥量的0.4%,带宽1.5 m,设计脱水后污泥含水率<82%。

⑪ 连续污泥深度脱水机。1台,高压带式,改性剂投加量为一次脱水污泥量的5%、固化剂投加量为一次脱水污泥量的1%,带宽1.0 m,设计脱水后污泥含水率<60%。

⑫ 臭气处理装置。1套,设计臭气处理规模40 000 m³/h,含1座碱洗塔(Ø3.4 m×7.5 m,FRP材质)、1套生物除臭装置(17.2 m×10 m×3.5 m,FRP材质)、1座活性炭吸附塔(5 m×3.1 m×3.5 m,FRP材质)、1台引风机(Q=40 000 m³/h,P=5 kPa,FRP材质)及1个排气筒(Ø1 m×15 m,FRP材质)。经处理后,设计恶臭浓度≤1 000,非甲烷总烃≤120 mg/m³,氨≤30 mg/m³(排放速率≤1.0 kg/h),硫化氢≤5 mg/m³(排放速率≤0.1 kg/h)。

3 实际运行效果及经济分析

3.1 实际运行效果

① 本工程总投资6 500万元,于2020年1月机械竣工、5月投入调试运行。调试运行3个月后,系统稳定运行。2021年5月该工程经过连续3 d的第三方验收检测,出水水质、脱水污泥含水率及处理后臭气均满足设计要求,顺利通过了竣工验收。本工程废水处理站每日00:00、08:00及16:00分别对系统主要工段水质进行检测,2022年1月—7月

每日08:00进出水COD、氨氮及总硬度(以CaCO₃计)检测结果见图2。

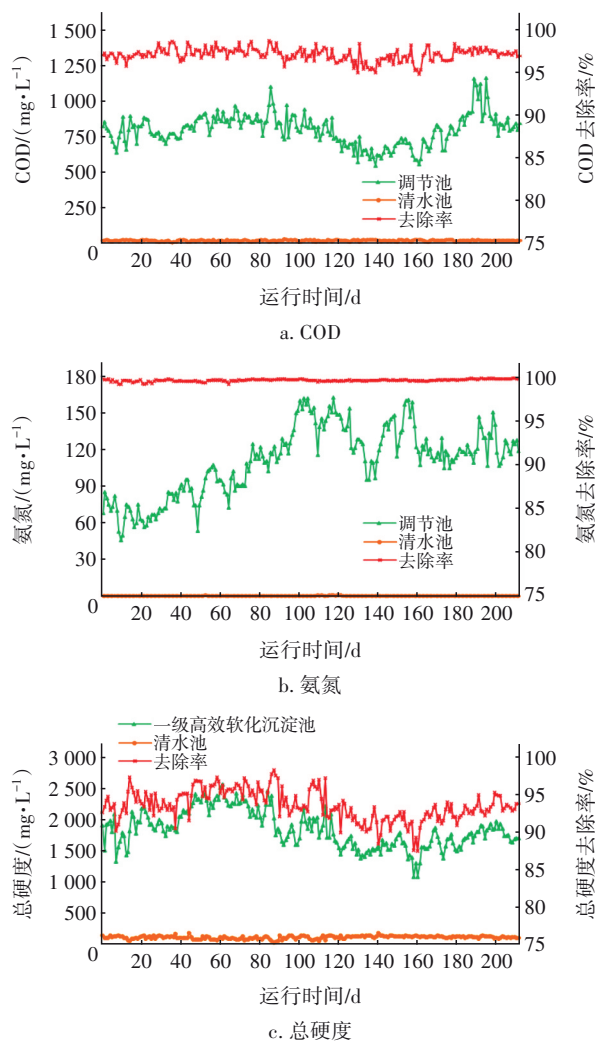


图2 2022年1月—7月系统进出水COD、氨氮和总硬度及去除效果

Fig.2 COD, ammonia nitrogen and total hardness of influent and effluent of the system and their removal effect from January to July in 2022

该阶段系统进水COD为547.66~1 164.62 mg/L,平均值为798.03 mg/L,系统出水COD稳定小于30 mg/L,平均值为22.52 mg/L,COD平均去除率为97.18%。该阶段进水氨氮为46.32~163.25 mg/L,平均值为111.06 mg/L,系统出水氨氮稳定小于2 mg/L,平均值为0.41 mg/L,氨氮平均去除率为99.63%。该阶段一级高效软化沉淀池进水总硬度为1 081.42~2 565.37 mg/L,平均值为1 842.53 mg/L,系统出水总硬度稳定小于150 mg/L,平均值为113.37 mg/L。由图2可见,该煤制甲醇废

水水质波动较大,但经该废水处理工程处理后,系统出水水质可稳定满足设计出水水质要求。

② 气化废水总碱度(以 CaCO_3 计)约 1 000 mg/L,采用双碱法软化处理时,出水总碱度(以 CaCO_3 计)仍约 1 000 mg/L。气化废水中的碱度难以利用的原因可能是原水中存在分散剂。采用双碱法软化处理气化废水时,宜按不考虑气化废水中的碱度设计双碱投加量,pH 回调时应充分考虑出水中剩余碳酸根对酸投加量的影响。

③ 煤制甲醇废水处理设计时应充分考虑水质波动问题,宜采取增大调节池及事故池池容、原水进水管设置水质监测仪表、加药管道设置流量计量仪表等应对措施。

3.2 主要运行费用

本工程 2022 年 1 月—7 月平均处理水量为 418 m^3/h ,动力费为 1.20 元/ m^3 ,药剂费为 2.89 元/ m^3 ,折算运行费用为 4.09 元/ m^3 ,如表 4 所示。

表 4 主要运行费用核算

Tab.4 Accounting statement of main operating costs

耗品	吨水消耗量	单价	折算运行费用/(元· m^3)
电	2.23 $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$	0.54 元/($\text{kW} \cdot \text{h}$)	1.20
PFS	109 g/m^3	920 元/t	0.10
碳酸钠	1 700 g/m^3	1 400 元/t	2.38
氢氧化钠	10 g/m^3	1 800 元/t	0.02
粗甲醇	16 g/m^3	1 000 元/t	0.02
硫酸	522 g/m^3	220 元/t	0.11
阴离子 PAM	10 g/m^3	13 300 元/t	0.13
阳离子 PAM	5.4 g/m^3	17 600 元/t	0.10
污泥改性剂	25 g/m^3	500 元/t	0.01
污泥固化剂	5 g/m^3	3 500 元/t	0.02

4 结语

煤制甲醇废水为典型的高硬、高氨氮、低碳氮比废水。采用一级高效软化沉淀池/QWSTN 强化生物脱氮降碳反应器/二沉池/二级高效软化沉淀池/V 型滤池工艺处理煤制甲醇生产废水,系统平均处理水量为 418 m^3/h 、进水 COD 及氨氮平均值分别为 798.03、111.06 mg/L 时,系统出水 COD、氨氮平均值分别为 22.52、0.41 mg/L;一级高效软化沉淀池进水总硬度平均值为 1 842.53 mg/L 时,系统出水总硬度

平均值为 113.37 mg/L。该工艺对煤制甲醇生产废水具有显著的处理效果,系统出水水质可稳定满足设计要求。

参考文献:

- [1] 张刚,张颖琛,黄海鹏,等. 煤制甲醇废水处理及回用工程的设计与调试[J]. 中国给水排水,2021,37(10): 142-146.
ZHANG Gang, ZHANG Haochen, HUANG Haipeng, et al. Design and commissioning of a coal-to-methanol wastewater treatment and reuse project[J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(10): 142-146(in Chinese).
- [2] 尹翠霞,韦兆庆,张晓春,等. SBR 处理高氨氮煤制甲醇及系列深加工废水[J]. 中国给水排水,2016,32(24):108-111.
YIN Cuixia, WEI Zhaoqing, ZHANG Xiaochun, et al. Design and operation effect of SBR for treatment of high ammonia nitrogen wastewater from production of methanol and its derivatives [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(24): 108-111(in Chinese).
- [3] 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.
DAI Weina, HE Yanling, LI Heng. SBR (sequencing batch reactor) method in wastewater treatment of coal methanol system and examples[J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(10): 128-130(in Chinese).
- [4] 张楠,魏建勋. 高氨氮煤气化废水处理工艺设计应用实例[J]. 辽宁化工,2021,50(7):1038-1040.
ZHANG Nan, WEI Jianxun. Application example of treatment process design of high ammonia nitrogen coal gasification wastewater [J]. Liaoning Chemical Industry, 2021, 50(7): 1038-1040(in Chinese).
- [5] 赵利霞. SBR 工艺处理煤制甲醇污水的研究[J]. 河南化工,2010,27(11):42-44.
ZHAO Lixia. Study on the treatment of coal-to-methanol wastewater by SBR process [J]. Henan Chemical Industry, 2010, 27(11): 42-44(in Chinese).

作者简介:赵宁华(1990—),男,河南周口人,硕士,主要研究方向为水和废水处理技术。

E-mail: 18301952260@163.com

收稿日期:2022-12-11

修回日期:2023-01-30

(编辑:衣春敏)