

煤基甲醇制烯烃浓缩水处理技术研究

李 民*, 孙高攀, 刘尚清

(国能包头煤化工有限责任公司, 内蒙古 包头 014060)

摘要:针对甲醇制烯烃 MTO 装置浓缩水处理过程中存在的回炼结焦和外排影响污水装置生化系统的难题,通过对 MTO 装置浓缩水组分分析、处理技术的机理分析和小试试验,并结合 MTO 装置运行和布局特点,研究出一套环保达标性高、经济性能好、能耗利用率高的浓缩水工业处理技术。经工业化应用表明,深度处理后的浓缩水 COD 由 359 000 mg/L 降至 3 000 mg/L 以下,既满足了生产安稳长满优运行的生产管理原则,又保障了“节能减排”、“能耗双控”、“环保零排放”的能源管理要求。

关键词: MTO; 浓缩水; 处理技术; COD; 环保

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)10-0223-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.043

Study on treatment measures for concentrated water from coal-based methanol to olefins

LI Min*, SUN Gao-pan, LIU Shang-qing

(China Energy Baotou Coal Chemical Co., Ltd., Baotou 014060, China)

Abstract: During the concentrated water treatment process in the methanol to olefins (MTO) unit, there exist problems such as refining coking, and efflux affecting the biochemical system of the sewage plant. Through analyzing the components of concentrated water, analyzing the mechanism of treatment technology and the small-scale test, as well as combining with the operation and layout characteristics of the MTO unit, a set of concentrated water industrial treatment technology with high environmental protection compliance, good economic performance, and high energy consumption utilization rate is developed. It is shown through industrial application that the content of COD in the concentrated water after advanced treatment is reduced from 359 000 mg·L⁻¹ to below 3 000 mg·L⁻¹, which can meet the company's stable, long-term and optimal operation production management principles, and also guarantees energy management requirements like “energy saving and emission reduction”, “control of energy consumption and energy intensity”, “zero emission”.

Key words: MTO; concentrated water; treatment technology; COD; environmental protection

甲醇制烯烃工艺(MTO)是甲醇在催化剂的作用下反应生成低碳烯烃的工艺过程。该反应过程中除生成以低碳烯烃为主的产物外,还副产少量高碳烃、含氧化合物、芳烃、水等。这些水随反应气通过冷凝和洗涤后进入汽提塔,经汽提塔提取部分有机物后进行外排的工艺废水成为浓缩水。该浓缩水以有机物为主,成分非常复杂,COD_{Cr}的质量浓度可达 350 000 mg/L 以上,含部分难生物降解和有毒有害物质,成为 MTO 装置在“绿色发展”和“节能降耗”发展上的瓶颈问题,给企业在环保和水耗上带来了巨大的压力。随着“十四五”规划的出台,国家明确指出将继续保持“创新、协调、绿色、开放、共享”的发展理念,并提出将“清洁低碳、安全高效”作为现代煤化工发展的基本遵循,这就要求煤制烯烃企业在废水治理方面要大力开发和工业化应用新型环保处理技术,解决生产过程存在的环保和节水的双重难题,为资源再利用和循环经济的发展提供方向和思路。

混合高级氧化技术一直是研究的热门课题,通

过耦合各种高级氧化技术的优点来弥补单独工艺的不足,是应用于实际废水处理的一种高效的氧化新技术^[1]。为提高 MTO 装置浓缩水的可生化性和环保排放要求,探索最佳高级氧化组合深度处理工艺路线,通过对浓缩水组分分析、处理技术的机理分析和小试试验,结合 MTO 装置运行和布局特点,研究出一套环保达标性高、经济性能好、能耗利用率高的浓缩水工业处理技术,为“能耗双控”和“循环利用”提供解决方案,为国家煤制烯烃项目的清洁、高效、绿色发展提供技术思路。

1 MTO 浓缩水概述

1.1 MTO 水系统工艺流程

从 MTO 装置反应系统出来的反应气经急冷塔降温、洗涤和除酸后进入水洗塔中,与水洗水逆流接触后,进入水洗塔继续冷凝和脱除部分重质烃及油类物质后送至烯烃分离装置。MTO 水洗塔隔油槽内的含油水洗水、烯烃分离压缩机段间凝液、烯烃分离水洗水进入污水汽提塔中,汽提塔的汽提效果受

续表		
分类	主要组成成分	总质量分数/%
酮	丙酮、2-丁酮、戊酮、戊烯酮、己酮、己烯酮、庚酮、庚烯酮、3,4,4-三甲基-2-环戊烯-1-酮	63.52
芳香族	二甲苯、苯甲醇、苯甲酚、二甲基苯酚、三甲基苯酚、3-甲基-5-乙基苯酚、3-乙基-5-甲基苯酚、四甲基苯酚、六甲苯、2-叔丁基-6-甲基苯酚	14.37

由表2中分析数据可知,汽提出来的有机化合物组分非常复杂,主要是醛、酮和芳香族类物质,其中酮类化合物质量分数高达63.52%,醛类化合物质量分数为14.87%,芳香族类化合物质量分数为14.37%。因MTO装置汽提塔原设计作用是提取未反应的少量甲醇和二甲醚,而反应中产生的丁烯醛、戊烯醛、己酮以及油类等物质进入汽提塔后,导致大部分油类物质无法脱除^[4],致使这部分有机物质散于MTO浓缩水中。

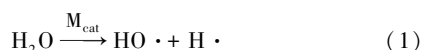
2 MTO 浓缩水小试工艺处理研究

2.1 湿式催化氧化反应(CWAO)机理研究

湿式催化氧化处理高浓度难降解MTO浓缩水反应是指在高温、高压下,以富氧气体或氧气为氧化剂,在催化剂及强氧化剂的作用下,加快浓缩水中有有机物与氧化剂间的呼吸反应,使浓缩水中的难降解有机物“矿化”成CO₂、N₂、SO₂、H₂O等达到净化之目的。

CWAO去除有机物所发生的氧化反应主要属于自由基的链式反应。生成的HO·、RO·、ROO·引发一系列的链反应,生成其他低分子酸和二氧化碳。CWAO反应过程^[5]如下。

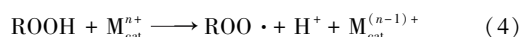
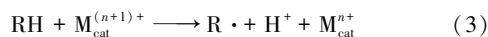
自由基的产生:



还原,降解:



氧化,链的增殖:



链的终止:



式中,R代表有机物分子;M_{cat}指催化剂金属离子。

2.2 CWAO 催化剂的选择

CWAO工艺中催化剂的选择是重中之重,因非均相催化剂具有催化活性高、稳定性高、催化剂与废水的分离简便等优点被广泛应用^[6];根据活性成分

不同可分为3类:贵金属催化剂、过渡金属催化剂和稀土催化剂。贵金属催化剂(含活性Ru、Pt、Pd等)由于活性高、使用寿命长、适应性强等优点而广泛应用于CWAO技术中,但由于贵金属负载在γ-Al₂O₃载体上组成的单组分催化剂存在一定的局限性,在高温和煅烧条件下,贵金属氧化物会渗入γ-Al₂O₃晶格并生成复合氧化物,降低催化活性,需要消耗更多的贵金属^[7]。过渡金属催化剂以Fe、Cu、Mn系催化剂居多,该类催化剂活性高、价格低廉,但活性成分稳定性差,溶解难度大。MTO装置浓缩水处理技术根据各催化剂催化性能,结合经济性等因素,选用Fe、Cu系催化剂作为反应催化剂。

2.3 MTO 浓缩水工艺处理小试研究过程

2.3.1 浓缩水预处理工艺的研究

取浓缩水(经存放稳定后的原水,测其COD值为359 000 mg/L)300 mL,通过改性的PP棉过滤布对浓缩水进行脱油处理,COD值由359 000 mg/L降至194 933 mg/L,去除效率(COD值)达到45.7%。

取浓缩水(经存放稳定后的原水,测其COD值为359 000 mg/L)300 mL,在臭氧发生器内与臭氧进行反应,COD随反应时间变化见图2。

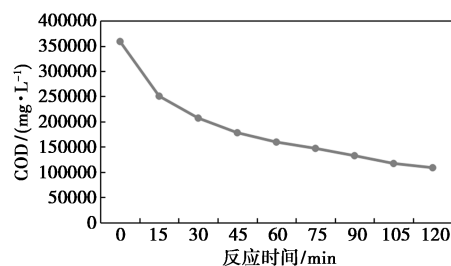


图2 臭氧反应COD随反应时间变化

从图2可以看出,臭氧对MTO浓缩水中有有机污染物的氧化分解能力比较强,这是因为MTO浓缩水中含有大量的不饱和长分子键,这些分子键通过吸收臭氧能量断裂分解,生成了短碳链的有机物,进而最终生成CO₂和水。如此,原水通过臭氧处理2 h后,COD值由初始的360 000 mg/L降至近110 000 mg/L,去除率达到70%。

取浓缩水(经存放稳定后的原水,测其COD值为359 000 mg/L)300 mL,先经除油过滤后COD从原水的359 000 mg/L下降到194 933 mg/L,将此样水通过臭氧氧化分解1 h,每30 min取样一次,结果分别为182 867、134 580 mg/L。试验结果表明,过滤除油+臭氧氧化工艺能高效地分离和分解废水中部分有机大分子物质,作为后续湿式催化氧化工艺的预处理能有效减轻工作负荷,从而降低湿式催

化氧化工艺的能耗。

2.3.2 湿式催化氧化组合工艺的研究

取浓缩水 100 mL (经存放稳定后的浓缩水, 测其 COD 值为 359 000 mg/L), 催化剂: 浓缩水 = 1:2 (体积比), 反应温度 220℃, 双氧水添加量 2% (2 mL), 采用 Fe 系+Cu 系催化剂。①取脱油毡布对原水进行脱油处理, COD 值由 359 000 mg/L 降至 194 933 mg/L; ②将除油处理后的废水进入臭氧接触皿, 臭氧氧化反应 60 min 后 COD 值为 134 580 mg/L; ③经臭氧处理后的废水进入 Fe 系催化剂+双氧水反应器, 至温度升至 220℃ 后 40 min 反应终止取样, 反应后 COD 值为 80 510 mg/L; ④经 Fe 系催化剂+双氧水反应后的废水, 更换 Cu 系催化剂+氧的反应, 实验分为 4 个阶段, 每个阶段在 220℃ 条件下反应 40 min 冷却后取样, 并重新充入新鲜氧气, 反应后 COD 值为 46 000 mg/L; ⑤经 Cu 系催化剂+氧的反应后的废水, 进入 Fe 系催化剂+活性炭 (AC)+臭氧反应皿, 试验进行 2 h, 每 1 h 取样, 反应后 COD 值降至 5 910 mg/L。COD 在各阶段反应变化曲线见图 3。

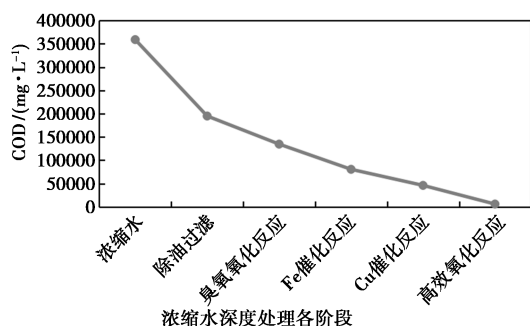


图 3 COD 在各阶段反应后的变化曲线

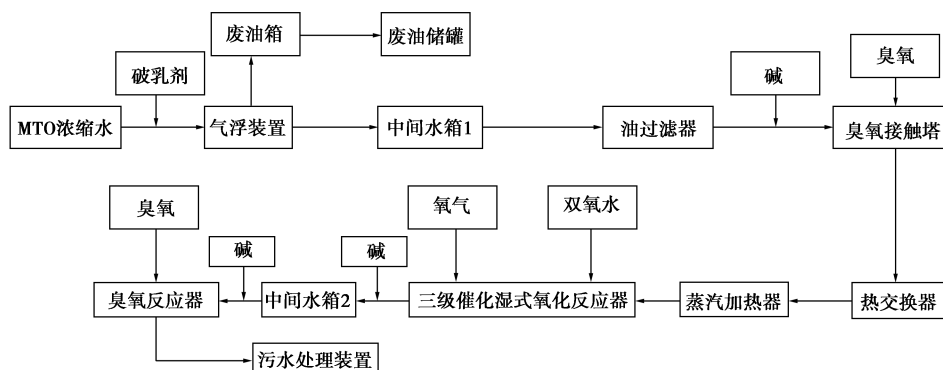


图 4 MTO 浓缩水处理工艺流程简图

3.2 工艺运行情况分析

通过 MTO 装置技术改造项目建设了 5 m³/h 浓缩水处理单元, 设计弹性 80%~120%, 针对 COD 高达 1 000 000 mg/L 以上的浓缩水, 稀释至 COD 为

小试实验表明, 通过采用过滤除油+臭氧氧化+ CWAO 组合工艺, 可满足 MTO 浓缩水深度处理和进一步生化处理的要求。通过小试研究确定了经济性好、可操作性强的反应温度和压力运行条件, 为进一步开展工业化试验奠定了基础。

3 MTO 浓缩水工业化运行研究

3.1 工艺路线简介

MTO 浓缩水通过高效气浮装置回收其中的油组分, 气浮除油后的废水 (10~40℃、0.1 MPa、5 m³/h) 先经过滤芯除油过滤后进入臭氧接触塔, 废水停留时间为 2 h, 使废水中的有机物充分接触臭氧, 再与湿式氧化后的热废水经换热器逆流换热后, 经电加热器加热到 200~250℃, 进入一级湿式催化氧化反应器。在催化剂作用下, 废水中有机物与 35% 的 H₂O₂、O₂ 发生湿式催化氧化反应, 反应时间 40 min, 反应压力 4.0 MPa 左右。反应后的汽水混合物在催化剂的作用下继续进入二级、三级湿式催化氧化反应器, 将一级反应器未反应完全的有机物继续在二级、三级反应器中反应, 尽可能使废水中的有机物反应完全。

三级湿式催化氧化反应后的热废水经两级换热器与进料的浓缩水换热降温后, 再进入高效臭氧反应器与臭氧进行反应, 在活性炭与 Fe 系催化剂 1:1 作用下, 废水中的有机物与臭氧进行氧化反应, COD 的去除效率达到 98.35% (原水 COD 值由 359 000 mg/L 降至 5 910 mg/L), 处理后的废水残余有机物易于生物降解, 送至污水处理装置进行生化处理后达标排放。MTO 浓缩水处理工艺流程简图见图 4。

300 000 mg/L 左右, 经浓缩水单元处理后 COD 小于 3 000 mg/L, 处理后出水水质达到污水装置生化处理要求, 装置浓缩水进料量达到 5 m³/h, 连续 3 d 对浓缩水处理工艺运行情况进行分析, 分析数据见表 3。

表3 MTO浓缩水处理工艺运行情况分析

序号	浓缩水量/ (t·h ⁻¹)	浓缩水COD/ (mg·h ⁻¹)	稀释后进料量/ (t·h ⁻¹)	出水量/ (t·h ⁻¹)	出油量/ (t·h ⁻¹)	出水COD/ (mg·h ⁻¹)
1	1.5	1001500	5.2	4.0	1.2	1080
2	1.5	1002000	5.3	4.0	1.3	1728
3	1.5	1218000	5.6	4.6	1.0	2960

浓缩水处理工艺原始设计要求入水COD为300 000 mg/L时,出水满足COD≤3 000 mg/L,而实际生产过程中,因入水COD达到1 000 000 mg/L以上,平均COD为1 073 800 mg/L,需对浓缩水进行稀释至COD 300 000 mg/L,则得到入水量约为5.3 t/h。

3.3 经济效益分析

MTO浓缩水处理单元总投资为750万元,占地面积119 m²,处理浓缩水约40 000 t/a,原辅料中双氧水消耗约2 400 t/a,碱量消耗约400 t/a,破乳剂约400 t/a,湿式氧化催化剂约3 t/a,臭氧催化剂约2 t/a,原辅料年均成本约548万元;公用工程消耗年均成本约400万元。MTO浓缩水经深度处理后,COD降至3 000 mg/L以下,既解决了MTO装置因回炼导致生产不稳定的影响,避免了MTO装置因回炼结焦导致的生产停车,提高了MTO装置生产平稳率和产率,又避免了高COD送至污水,影响到生化系统的运行状态,降低处理能力和废水回收利用率。

4 结论

(1)通过对MTO装置浓缩水深度处理技术的工业化应用,既满足了污水装置接收污水的要求,又避免了浓缩水回炼带来的生焦率高的问题,最终实现长周期稳定高负荷运行和能源管理要求。对已建设和新建的同类型MTO装置,建议可通过技术改造

或项目建设期增加浓缩水深度处理技术。

(2)针对MTO装置浓缩水毒性大、常规方法难降解的特点,采用浓缩水预处理、湿式氧化处理工艺、高效臭氧反应的组合处理工艺,改变了传统的浓缩水处理方式。该工艺温度控制在200~250℃和压力控制在4.0 MPa条件下,COD处理效率可达到90%以上,并且工艺氧化速度快,大部分的反应停留时间在30~60 min。

(3)该MTO浓缩水处理工艺二次污染较少,C被转化为CO₂,N被转化为NH₃、NO₃⁻、N₂,卤化物和硫化物被氧化为相应的无机卤化物和硫化物,在反应过程中没有NO_x、SO₂、HCl、CO等有害物质产生。

(4)采用技术先进的、低能耗的气浮装置对进料水中可回收的含油组分进行回收,作为废油外售提高经济效益,同时也减轻了反应系统的运行负荷和生产成本。

参考文献

(上接第222页)

- [7] 邢少铭.太湖流域水安全问题及对策研究[D].长春:吉林大学,2008.
- [8] 窦勇,尚金沛,邵蓬,等.2000—2016年渤海赤潮发生规律及影响因素研究[J].水生生态学杂志,2020,41(6):141-148.
- [9] McNulty R, Kuchi N, Xu E, et al. Food-induced methemoglobinemia: A systematic review[J]. Journal of Food Science, 2022, 87(4): 1423-1448.
- [10] 唐朝春,许荣明.吸附法处理氨氮废水研究进展[J].应用化工,2019,48(1):156-160.
- [11] 丁鑫,高克昌,郝二国,等.超重力强化折点氯化法处理低浓度氨氮废水[J].化工进展,2021,40(7):4083-4090.
- [12] 黄稳水,王继徽,刘小澜,等.化学沉淀法预处理高浓度氨氮废水的研究[J].湖南大学学报:自然科学版,2003,(S1):96-98.
- [13] 陈红霞,罗旭,杜天悦.汽提法处理高浓度氨氮废水实现氨再生的

- [1] 王长青,张西华,宁鹏哥,等.含油废水处理工艺研究进展及展望[J].化工进展,2021,40(1):451-462.
- [2] 魏志明,金光.MTO废水净化的研究[J].河南化工,2018,35(3):35-40.
- [3] 吴秀章.煤制低碳烯烃工艺与工程[M].北京:化学工业出版社,2014.
- [4] 张巍,魏江波.甲醇制烯烃污水生化处理工程设计实例[J].工业用水与废水,2016,47(2):58-61.
- [5] 李宁.非均相催化湿式氧化处理高浓度有机废水研究[D].上海:同济大学,2005.
- [6] 王文元.湿式催化氧化处理含酚工业废水的研究[D].成都:西华大学,2014.
- [7] Zhang Y L, Wei C H, Shi C, et al. Preparation, Characterization and mechanism of Cu-Fe-Ru-La/-Al₂O₃ catalysts for wastewater wet oxidation[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2013, 42(7): 1457-1469. ■
- [8] 实验室研究[J].聚酯工业,2019,32(5):25-26.
- [14] 冯正坤,周永松.类蒸汽汽提法预处理变换单元高氨氮酸性冷凝液[J].石油石化绿色低碳,2018,3(1):36-39.
- [15] 唐家毅,刘丽,杜建大,等.垃圾渗滤液浓缩液焚烧处理技术的研究进展[J].现代化工,2022,42(6):83-87.
- [16] 丁晶,舒欣,赵庆良.电化学氧化法处理氨氮废水的影响因素[J].浙江大学学报:工学版,2013,47(5):889-894.
- [17] 吴天.Fenton-电氧化工艺处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液的中试研究[J].现代化工,2022,42(2):25-30.
- [18] 程盼,迟媛媛,刘青,等.生物脱氮技术在处理氨氮废水的最新研究进展[J].广东化工,2016,43(3):84-85.
- [19] 李长海,张雅潇,普建国,等.生物法+膜法工艺处理垃圾焚烧电厂渗滤液[J].中国给水排水,2022,38(2):104-109.
- [20] 张星.气提法处理高氨氮浓度污水研究[D].大连:大连理工大学,2011. ■