

# 甲醇制烯烃装置外排 COD 超标问题 解析及解决方案

蔡 华\*

(国能包头煤化工有限责任公司, 内蒙古 包头 014060)

**摘要:** 甲醇制烯烃(MTO)单元副产水,反应产物中水分占比达 56%,单套装置水系统循环量高达 2 400 万 t/a。因水系统存在汽提系统操作条件设置不合理和系统已有设备不匹配等问题,容易造成净化水 COD 值长期偏高、急冷水外排量长期偏高,使得甲醇制烯烃装置外排 COD 超标,对污水处理造成很大的生产和环保压力。以某 MTO 装置为例,介绍了 MTO 装置的水系统工艺流程,对实际运行过程中汽提系统操作条件的优化和系统已有设备的改进做出分析,并提出几种解决方案,以便更好地保障甲醇制烯烃工业装置水系统的安全、平稳和长周期运行。

**关键词:** 甲醇制烯烃;水系统;净化水;急冷水;COD

**中图分类号:** X703;TQ221

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2023)S2-0278-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.055

## Problem analysis and solution of excessive COD in discharged water from methanol to olefin unit

CAI Hua\*

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

**Abstract:** Methanol to olefin (MTO) unit produces water as a by-product, and the water in the reaction products accounts for 56%. The circulation of water in a single unit is as high as 24 million tons/year. The water system has problems such as unreasonable operating conditions for the stripping system and mismatch of existing equipment in the system, which easily results in high COD value of the purified water and high discharge of the quench water for a long period of time, making the discharge of COD from the MTO unit exceed the standard and causing great pressure on production and environmental protection for wastewater treatment. Taking an MTO unit as an example, this paper introduces the water system process flow of MTO unit, analyzes the optimization of the operating conditions of the stripping system in the actual operation process and the improvement of the existing equipment of the system, and puts forward several solutions to better ensure the safe, stable and long-term operation of the water system in the MTO industrial unit.

**Key words:** methanol to olefin; water system; purified water; quench water; COD

甲醇制烯烃(MTO)工艺路线中的反应过程已经非常成熟,但是配套的水系统在工业化长周期运行时暴露出了很多问题。在装置正常运行期间,污水汽提塔外排净化水经常出现含油量高、COD 高且急冷水较净化水 COD 值高等问题,急冷水通过外排降低系统固含量,使得 MTO 单元所产废水进入污水处理单元时整体 COD 超标,难以满足 MTO 装置污水 COD 控制指标小于 1 500 mg/L 的要求,增大污水处理场运行负荷,冲击污水处理单元的正常运行。

本文中介绍 MTO 装置水系统工艺流程,结合实际生产过程中的情况,分析了 MTO 装置排放至污水处理单元的废水 COD 值长期偏高的原因以及危害,提出了技术改造方案和操作措施,以更好地保障

MTO 水系统的安全、平稳和长周期运行。

## 1 MTO 装置水系统工艺流程

MTO 装置水系统主要指 MTO 反应产物的冷却和洗涤系统,包括急冷水系统、水洗水系统和氧化物汽提系统, MTO 水系统工艺流程见图 1。离开反应器的高温产品气与甲醇原料换热,温度降至 270~350℃后进入急冷塔;在急冷塔中产品气与急冷水逆向接触脱过热并洗涤携带的催化剂,温度降至约 110℃后进入水洗塔;在水洗塔中产品气与水洗水逆向接触,将携带的大部分水和重组分油蜡物质冷凝下来,同时产品气的温度进一步降至约 40℃后进入烯烃分离单元。上游工艺所产生的废水进入污水汽提塔中,经汽提后的净化水从塔底流出;而塔顶的浓

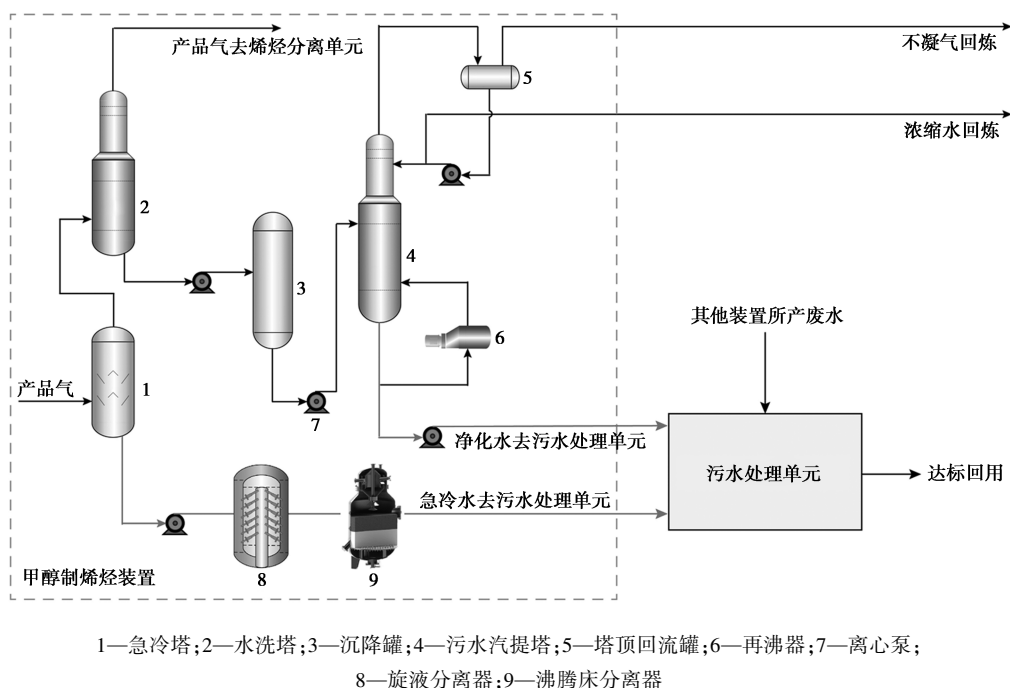


图 1 MTO 水系统工艺流程

缩水产一般返回反应器进行回炼<sup>[1-2]</sup>。此外,净化水与一部分急冷水混合后外排至污水处理单元进行后续处理。

## 2 MTO 装置水系统存在的问题及问题分析

### 2.1 存在问题

#### 2.1.1 MTO 净化水 COD 值长期偏高

根据 MTO 工艺特征,污水汽提塔处理对象为部分急冷水、水洗水和下游烯烃分离装置压缩机段间凝液,目的是汽提出未完全反应的甲醇、二甲醚以及反应中生成的醛、酮等含氧化合物,并返回反应器回炼,从而保证汽提净化水达到回用要求。实际生产过程中产品气内油类物质约占自身重量的 0.3%,且绝大部分为长链烷烃和芳烃,这些物质和原料甲醇中携带的重组分随水洗水共同送至污水汽提塔汽提,由于原始设计的缺陷,工艺水中的芳烃和重组分不能被汽提出来,故导致净化水中重质烃和芳烃不断积累,含量高于预测值,因而造成净化水 COD 值偏高<sup>[3-4]</sup>。

#### 2.1.2 MTO 急冷水外排量长期偏高

急冷水中固含量影响水系统换热器换热效果,经过装置运行总结论证认为水系统中固含量小于 4 000 mg/L,水系统换热器具有较长的运行周期,为了降低水系统中固含量,装置现通过急冷水大量外排置换,来控制急冷水的固含量。急冷水较净化水

COD 值高,急冷水与净化水混合后外排至污水处理单元,造成 MTO 单元外排污水 COD 值长期偏高。

### 2.2 问题分析

MTO 装置水系统在实际运行过程中出现的净化水 COD 值长期偏高、急冷水外排量长期偏高的根本原因在于汽提系统操作条件设置不合理和系统已有设备不匹配。

#### 2.2.1 汽提系统操作条件设置不合理

污水汽提塔塔底再沸器的作用是产生自下而上的净化水热蒸汽,并与自上而下的混合污水逆流接触,汽提其中的有机物,余下部分即为净化水。再沸器运行工况的异常波动以及自身换热效率的不足,易造成蒸汽流量的不稳定以及蒸汽温度偏低,都不利于汽提过程的正常运行,影响净化水 COD 值。污水汽提塔塔顶回流罐通过排出不凝气调节塔顶的温度,减少塔上部气相负荷,同时让一部分冷凝液回流,控制塔内部压力平衡。不合理的不凝气回炼量和塔顶回流量会加剧污水中氧化物在塔盘上的富集程度,进而影响塔盘的传质传热效果,易使净化水中重质烃和芳烃不断积累,造成净化水 COD 值偏高。

#### 2.2.2 系统已有设备不匹配

反应器中的高温产品气经三级旋风分离器回收催化剂后送往急冷塔,受旋风分离器分离精度的限制,部分粒径小于 10  $\mu\text{m}$  的微细催化剂粉末随产品

气进入急冷塔中,使得塔内的微细催化剂粉末含量逐渐增加。为了维持急冷水的固含量在较低水平,避免因催化剂微粉堆积造成急冷循环系统堵塞,影响装置的长周期运行,需在急冷塔后串联用于除去急冷水中微细颗粒物的装置<sup>[5-6]</sup>。MTO 工艺产生的粉碎状催化剂颗粒相对较小,无法使用传统重力沉降和水力旋流技术分离,膜过滤也极易发生微通道的堵塞和失效,系统被迫通过急冷水直接排放降低固含量,既浪费了水资源,也增加了污水处理厂负荷。

### 3 解决方案

为解决该问题,2021 年 5 月起进行了优化实施。

#### 3.1 优化污水汽提塔操作条件

##### 3.1.1 调控塔底再沸器蒸汽流量

污水汽提塔净化水 COD 值能否达标与塔底再沸器蒸汽流量有直接关系,蒸汽流量越高,净化水 COD 值越低,但是过量使用再沸蒸汽会造成污水汽提塔运行周期缩短,所以根据原料水、净化水 COD 值选取合适的再沸蒸汽量,既能保证污水汽提塔运行周期同时确保净化水 COD 值达标。

初始时污水汽提塔再沸蒸汽使用量 22 t/h 左右,2021 年 5 月污水汽提塔提馏段 41 层塔盘由浮阀塔盘更换为 ADV 抗污塔盘,由于该 ADV 塔盘空隙固定,所需能耗高,污水汽提塔开车后再沸蒸汽量提高至 29 t/h,再沸蒸汽使用量增加 7 t/h;针对蒸汽使用量增加的情况,逐步优化污水汽提塔再沸器蒸汽使用量。7 月开始逐步降低甲醇-汽提气换热器甲醇液位,提高汽提气冷后温度,最大量采出不凝气回炼至反应器,经优化实施后,污水汽提塔再沸器蒸汽量下降至 25 t/h,较检修后下降 4 t/h,如图 2 所示。优化后浓缩物在塔内富积减少,降低了污水汽提塔再沸蒸汽量同时净化水 COD 值达标排放。

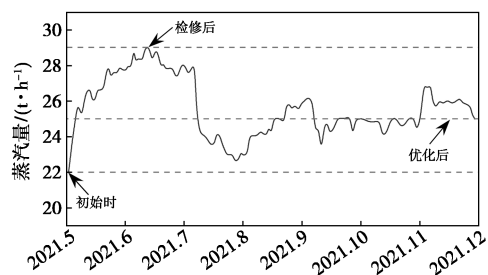


图 2 污水汽提再沸蒸汽使用量

##### 3.1.2 调控再沸器清洗频率

MTO 单元污水汽提塔塔底再沸器是污水汽提

系统中的重要设备,再沸器换热效率直接影响污水汽提塔净化水 COD 值。装置运行过程中发现污水汽提塔再沸器长时间运行后管束结垢严重,而且污垢很难清理,再沸器加热效率大幅下降。利用高压水射流清洗方式尝试清洗,但是无法将换热管外壁的结垢彻底清除,必须人工使用铁锤和钢钎等工具才能清理表层换热管的污垢,尤其靠中心的换热管,碍于遮挡无法用人工方式清理,制约污水汽提塔换热效果。

针对污水汽提塔再沸器管束阻垢挂壁严重的情况,采取主动定期清洗再沸器管束,延长污水汽提塔再沸器使用周期,提高再沸器加热效率。现再沸器运行 3 个月后主动切除清洗,实施后管束阻垢大幅下降,既保证了换热管运行寿命,同时保障换热效率。

##### 3.1.3 提高不凝气回炼量

污水汽提塔不凝气回炼量增加,有利于减少氧化物在塔盘上富积,是降低净化水 COD 值的重要措施。不凝气回炼量可通过以下 3 方面进行调控:①提高污水汽提塔塔压;②控制甲醇-汽提气换热器甲醇液位低于 10%;③控制回流罐液位在 40%~50%,保证足够的气相回蒸空间。优化实施后,污水汽提塔塔顶压力由 0.36 MPa(G) 逐步提高至 0.39 MPa(G),甲醇量由 34 t/h 逐步降低至 13 t/h,回流罐液位总体保持平稳,不凝气回炼量从 3 000 m<sup>3</sup>/h 增加至 6 200 m<sup>3</sup>/h,具体如图 3 所示。

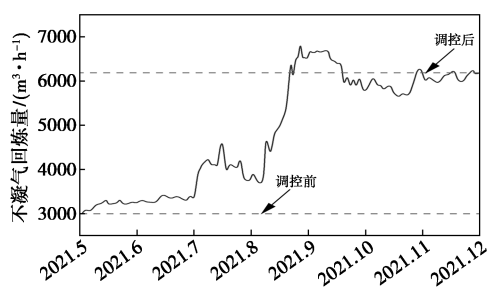


图 3 污水汽提塔不凝气回炼量

##### 3.1.4 降低塔顶回流量

污水汽提塔回流量增加,回流水中醇、酮缩合物在塔内停留时间长,塔盘上缩合物富积加快,塔盘传质传热效果变差,使得有机物汽提效率变低,增加净化水 COD 值。因此降低塔顶回流量是降低净化水 COD 值的有效措施。根据污水汽提塔运行情况,提高甲醇-汽提气换热器冷后温度,减少汽提气冷凝量,逐步降低回流水产出量,降低污水汽提塔处理负荷。如图 4 所示,回流量由调控前的 14 t/h 逐步降

低至调控后的 8 t/h, 回流量降低 42.86%, 不凝气回炼量增加 3 200 m<sup>3</sup>/h, 回流水大幅降低, 减少醇、酮缩合物在塔内富积堵塞塔盘, 提高了塔盘传质效率。其中 7 月因装置检修后平衡剂回装影响, 原料水中氧化物上涨, 回流水出现短暂上涨, 8 月开始随着高活性催化剂不断补入以及工艺参数不断优化, 回流水逐步下降。

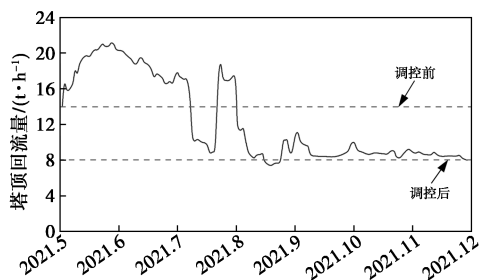


图 4 污水汽提塔塔顶回流量

### 3.2 升级系统设备

#### 3.2.1 更换高效 ADV 固阀塔盘

5 月检修期间将污水汽提塔下部 41 层普通浮阀改为新开发的 ADV<sup>®</sup> 高效固阀。该 ADV 固阀在浮阀基础上开发改进, 不但继承了 ADV<sup>®</sup> 浮阀的优点, 同时提升了自身抗堵能力, 有利于保持污水汽提塔稳定运行, 确保净化水达标排放。

#### 3.2.2 增加破乳除油装置

利用最新 FiberMem<sup>®</sup> 纤维膜破乳除油系统, 降低汽提塔进料水中油含量。破乳除油装置投入使用后, 进料水中石油类含量从投入前 431 mg/L 下降至 53.5 mg/L, 大幅降低长链烷烃和芳烃等有机物含量, 避免有机物夹杂在净化水中排出, 造成净化水 COD 值较高。

#### 3.2.3 优化急冷水除固净化设备

受限于旋流分离自身特性, 对急冷水中 2.5 μm 以下催化剂细颗粒分离效率不足, 需在旋流分离器后串联精密过滤单元或膜分离单元等。但在实际运行过程中, 由于急冷水粒径小, 并含有少量油蜡, 滤芯孔道和滤膜易被堵塞, 且难以通过在线反冲洗去除, 使得运行和维护成本较高。沸腾床分离器是一种结合深层过滤原理和颗粒旋流再生原理的新型深层过滤装备<sup>[7]</sup>, 从前期的现场小规模实验水质可以观察到进出口水样对比十分明显, 沸腾床分离器对急冷水中微细悬浮物具备很好的拦截吸附效果。

长周期测线实验数据如图 5 所示, 在进水悬浮物质量浓度为 5~600 mg/L 的情况下, 装置出口清液悬浮物平均质量浓度稳定在 49 mg/L, 表明装置

对于滤料的再生效果较好, 为装置长周期稳定运行提供了保证。基于以上实验数据, 本次技改采用旋流分离器+沸腾床分离器取代上述工艺, 上线 4 台沸腾床分离器, 单台处理量为 50 t/h。沸腾床分离器投入试运行后, 净化效果较好, 出水悬浮物基本在 50 mg/L 以下。水系统中固含量下降后, 一方面能彻底解决塔盘催化剂堵塞问题, 另一方面能够减少急冷水外排量, 降低外排水 COD 值。增设沸腾床分离器是减少外排水 COD 值的关键措施。

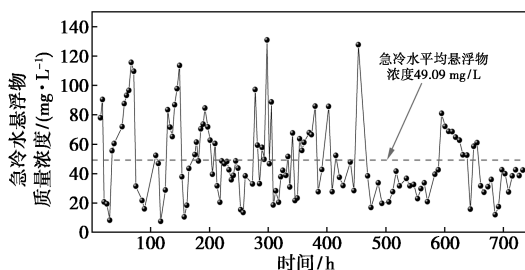


图 5 沸腾床分离器急冷水处理效果

## 4 MTO 装置水系统优化后水质分析

### 4.1 净化水水质分析

技改前后净化水 COD 值对比见图 6。由图 6 可知, 通过对现场运行工况及相应设备的优化, 净化水 COD 平均值从技改前的 776 mg/L 下降至 560 mg/L, 减量 216 mg/L, 尤其是 8 月份减量加快, 归因于塔顶回流量的降低以及不凝气回炼量的增加。

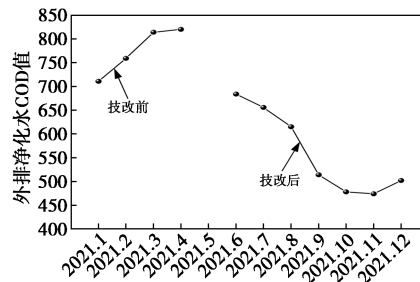


图 6 技改前后净化水 COD 值对比

### 4.2 急冷水水质分析

技改前后急冷水总固含量和外排量对比见图 7。由图 7 可知, 6 月份急冷水总固含量从 3 000 mg/L 骤降至 1 500 mg/L, 增设沸腾床分离器对于急冷水系统降低固含量效果显著。随后逐渐降低急冷水外排量, 减少外排 COD 值, 急冷水总固含量也随之逐渐升高。考虑系统稳定运行, 急冷水外排量最大下调量设为 50 t/h, 此时急冷水总固含量不超过 2 500 mg/L。

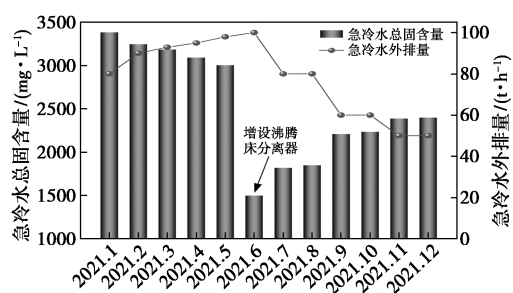


图 7 技改前后急冷水总固含量和外排量对比

### 4.3 水系统外排污水水质分析

MTO 净化水排放至污水处理单元的水量达到 150 t/h, 本次优化实施将外排净化水 COD 浓度降低 216 mg/L。水系统急冷水 COD 浓度为 2 000~4 000 mg/L, 较净化水 COD 值高, 侧重降低急冷水外排量并达到 50 t/h。以上 2 股水分别进行调控, 如图 8 所示, 最终使得水系统外排污水 COD 平均值从技改前的 1 586 mg/L 下降至 1 182 mg/L, 减量 404 mg/L, 成效十分显著, 完成了外排污水 COD 值小于 1 200 mg/L 的攻关目标。

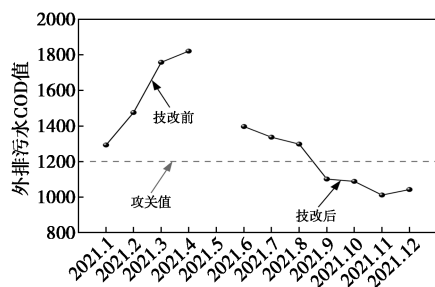


图 8 技改前后水系统外排污水 COD 值对比

## 5 结论

针对 MTO 装置水系统在实际运行过程中出现的净化水 COD 值长期偏高、急冷水外排量长期偏高的问题进行了分析, 并提出几种有效、可行的解决方案。

(1) MTO 水系统外排 COD 超标的原因是汽提系统操作条件设置不合理、与系统已有设备不匹配。通过对污水汽提塔塔底再沸器和塔顶回流罐运行工况的合理调控, 以及更换不符合现场生产条件的设备, 实现对净化水 COD 值和急冷水外排量的减量控制, 从而降低混合外排污水 COD 值。

(2) 调控塔底再沸器蒸汽流量、定期主动清洗再沸器、提高不凝气回炼量、降低塔顶回流量, 有利于汽提过程的正常运行, 减少污水中氧化物在塔盘上的富集程度, 确保污水汽提塔净化水 COD 值达标。

(3) 通过升级系统设备, 大幅降低污水汽提塔进料中污染物含量, 增强塔盘抗堵能力, 延缓塔盘堵塞。新增急冷水高效除固设备, 有效降低水系统固含量, 减少急冷水外排量。

(4) 本次优化实施后, 外排净化水 COD 浓度降低 216 mg/L, 急冷水外排量 50 t/h, 水系统外排污水 COD 平均值减量 404 mg/L, 完成了外排污水 COD 值小于 1 200 mg/L 的攻关目标。

## 参考文献

- [1] 薛晓彬, 齐欢, 陈建琦, 等. 甲醇制烯烃装置水系统运行问题及解决方案[J]. 工业水处理, 2020, 40(7): 120-124.
- [2] 林华东, 王泽予. 甲醇制低碳烯烃工业装置水系统问题及流程优化[J]. 山东化工, 2020, 49(24): 134-135, 138.
- [3] 姜海军. MTO 不停车检修污水汽提塔降低净化水 COD 措施[J]. 广州化工, 2018, 46(2): 118-119.
- [4] 许锐, 顾澜芳. 甲醇制烯烃装置污水汽提系统堵塞问题的研究[J]. 现代化工, 2018, 38(11): 192-195.
- [5] 王艳琪. 典型甲醇制烯烃装置环保措施有效性分析及补偿性建议[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2017.
- [6] 王天翔, 陈建琦, 马世浩, 等. 旋流分离技术在甲醇制烯烃工艺废水处理中的应用[J]. 化工进展, 2019, 38(11): 5165-5172.
- [7] 黄起中, 刘冰, 马红鹏, 等. 基于新型微通道分离技术的甲醇制烯烃废水处理[J]. 化工进展, 2023, 42(2): 669-676. ■
- [4] 张强. 氢燃料电池密封复合材料超弹性本构关系研究及密封结构优化[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- [5] 张圣卓, 于亮. 质子交换膜燃料电池密封结构设计方法研究[J]. 佳木斯大学学报: 自然科学版, 2018, 36(3): 475-478.
- [6] 肖文灵. 燃料电池密封结构优化设计与性能分析[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- [7] 任晓, 吴承伟, 周平. 粗糙表面的气体密封性能研究[J]. 机械工程学报, 2010, 46(16): 176-181.
- [8] 殷卓成, 王贺, 段文益, 等. 氢燃料电池汽车关键技术研究现状与前景分析[J]. 现代化工, 2022, 42(10): 18-23. ■

(上接第 277 页)

## 参考文献

- [1] 余意, 王谌, 詹志刚, 等. 质子交换膜燃料电池启停衰减的研究进展[J]. 电池工业, 2010, 15(2): 120-123.
- [2] 李新, 王一丁, 詹明. 质子交换膜燃料电池密封材料研究概述[J]. 船电技术, 2020, 40(6): 19-23.
- [3] 杨全勇, 余意, 詹志刚. 密封层厚度对国产材料燃料电池性能影响[J]. 电池工业, 2011, 16(3): 172-175.