

甲醇制烯烃水洗塔含油污水净化处理 新技术开发

闫庆亮, 许锐, 黄令漫*

(国能包头煤化工有限责任公司, 内蒙古 包头 014010)

摘要:为了解决甲醇制烯烃装置含油污水处理难题,开发了甲醇制烯烃含油水综合处理技术。该技术针对装置各股含油水的特性分别处理,采用固定床过滤技术和序列式除油技术,建立了 200 t/h 急冷水除固单元和 50 t/h 含油水除油单元。该技术应用后将急冷水悬浮物脱除至 50 mg/L 以内,减少急冷水外排量 91.5%;含油水处理后石油类降至 2~5 mg/L,可作为气化磨煤用水,提高了甲醇制烯烃的综合用水能力,节能减排。

关键词:甲醇制烯烃;含油水净化;固定床过滤;序列式除油;悬浮物

中图分类号:TQ53

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)08-0228-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.042

Development of new technologies for purification and treatment of oily wastewater from water washing tower of methanol to olefin plant

YAN Qing-liang, XU Rui, HUANG Ling-man*

(China Energy Baotou Coal Chemical Co., Ltd., Baotou 014010, China)

Abstract:In order to solve the problem that oily wastewater in methanol to olefin unit is difficult to treat, China Energy Baotou Coal Chemical Co., Ltd. and Shanghai Lanke Environmental Technology Co., Ltd. jointly develops a comprehensive treatment technology for oily wastewater in methanol to olefin plant. According to the characteristics of oily wastewater in each stream of the plant, the technology adopts fixed bed filtration technology and sequential oil removal technology to establish a 200 t·h⁻¹ solids removal unit for quench water and a 50 t·h⁻¹ oil-removal unit for oily wastewater. After the application of this technology, the suspended solids in the quench water is less than 50 mg·L⁻¹, and the external discharge of the quench water is reduced by 91.5%; and the oil content in oily water drops to 2~5 mg·L⁻¹, which can be used in gasification and coal milling to improve the comprehensive water use efficiency of methanol to olefin plant, save energy and reduce emission.

Key words: methanol to olefin; oily wastewater treatment; fixed bed filtration; sequential oil removal; suspended solids

甲醇制烯烃作为煤化工的重要组成部分,起着承上启下的重要作用,消耗上游煤制甲醇装置的粗甲醇产品,生产下游聚乙烯和聚丙烯的重要原料乙烯、丙烯等。神华包头化工 180 万 t/a 甲醇制烯烃项目采用中科院大连物化所开发的 DMTO 工艺,根据流程可分为反应再生系统、急冷水洗系统、烯烃分离系统。反应再生系统主要是将甲醇转化生成乙烯丙烯等高低碳烯烃,急冷水洗系统包含急冷塔和水洗塔,主要是将产品气冷凝,脱除夹带的催化剂、氧化物、回收热量。根据 MTO 的工艺特点,反应工艺气中含有多甲基苯物质^[1-2]、长链汽油组分^[3]等油蜡类副产物,这些油蜡类物质在急冷水洗系统中冷

凝下来,与催化剂形成油泥,堵塞塔盘、换热器和空冷器,造成水洗塔压差波动、换热器换热效率下降,影响装置的长周期运行^[4]。通过急冷水外排、水洗塔汽油槽排油和沉降罐撇油,将这部分含油污水收集后排入装置污水池,然后送汽化磨煤或污水处理。由于这几股污水含油含固,采用破乳沉降手段方法除油效果较差,排入污水池的污水含有大量的悬浮油和乳化油,无法满足汽化磨煤水质要求(要求石油类≤50 mg/L),污水池水排至全厂污水处理系统,对全厂污水系统冲击过大。

目前工业上含油污水的除油方法主要有自然沉降、旋流、气浮、加反向破乳剂、膜分离、聚结等。水

收稿日期:2023-10-27;修回日期:2024-05-27

作者简介:闫庆亮(1984-),男,硕士,高级工程师,研究方向为煤制烯烃工程与工艺;黄令漫(1987-),男,硕士,高级工程师,研究方向为煤制烯烃工程与工艺,通讯联系人,380853578@qq.com。

水洗塔含油污水含油含固量高,乳化严重,自然沉降法和旋流对乳化油的脱除效果差,气浮法会将污水中的大量轻烃吹脱出来,造成安全和环保问题,膜分离和聚结处理效果较好,但是膜和聚结材料容易堵塞,需要频繁化学清洗,清洗废液较难处理,环保处理成本较高。目前国内对于油水两相的污水处理技术较为成熟,而油水固三相的污水尚无较好的处理办法。

目前,甲醇制烯烃装置的含油污水处理问题已成为行业内安全节能环保方面关注的重点,国内目前已经投产的甲醇制烯烃装置均面临相似问题。

1 甲醇制烯烃装置含油污水特点

甲醇制烯烃装置含油的污水共有2股,分别是外排急冷水,排放量30~35 t/h;水洗塔含油污水,排放量10~15 t/h。

1.1 外排急冷水

甲醇制烯烃装置急冷塔在运行过程中,通过外排一部分急冷水方式将催化剂带出,以稳定塔内的急冷水催化剂含量,这部分外排的急冷水排放到污水池中,特点是:①粒度细,急冷水中的催化剂颗粒大部分是三旋无法分离回收的小于10 μm的催化剂颗粒,由于催化剂的多孔结构,导致催化剂颗粒与急冷水之间的密度差不明显,传统旋流分离和沉降分离,很难经济有效地解决急冷水的液固分离。②反应副产的沸点较高的三苯类有机物和醛酮类小分子易聚合有机物,在酸性条件下容易聚合为低聚物。

1.2 水洗塔含油污水

水洗塔含油污水包括水洗塔汽油槽含油水和沉降罐(V1202)撇油污水,特点是:①含油量高、水质波动大,这是由于含油污水在汽油槽上部积累,下部油含量少,而汽油槽含油水排出口在下部,因此随着汽油槽的液位降低,排出的汽油槽污水含油量和乳化程度会不断增大。沉降罐(V1202)撇油固污水的情况与汽油槽污水的情况类似。②含固量高,水洗水中含有少量的细催化剂颗粒,油类物质容易黏附细催化剂颗粒,并形成油水固三相悬浮物,正常情况下含油水中的悬浮物在50 mg/L左右,由于油水固三相悬浮物的比重较低,在汽油槽中上部会出现油水固三相悬浮物富集的极端情况,导致水洗塔含油水中的油水固三相悬浮物产生较大波动,极端情况可达到4 800 mg/L(见图1)。③乳化严重,水洗塔含油污水中的油类形态以浮油、分散油、溶解油和乳

化油4种形态存在^[5-6],其中乳化油是催化剂细粉、油和水的三相混合粒团,界面张力大和乳状液稳定性强,不易破乳,而且黏度大,容易堵塞脱固过滤器和聚结器。④污水夹带大量可燃气体,水洗塔含油污水中夹带大量的工艺气,给下游污水处理单元带来较大的冲击扰动,而且工艺气具有易燃易爆的特性,对污水处理带来较大的安全隐患。



图1 水洗塔含油污水(从左至右分别为汽油槽下层、中层和上层位置的污水)

2 甲醇制烯烃含油污水净化处理技术介绍

2.1 技术路线

甲醇制烯烃装置的这几股含油污水根据特性分别处理,以达到最佳处理效果。根据各股水特点,①外排急冷水,根据固含量高、含油量少的特点,利用固定床过滤技术从源头处理,从急冷塔抽出200 t/h的急冷水,将急冷水固含量处理至50 mg/L以下后返塔,将原本35 t/h的外排急冷水减量至5 t/h以下;②将水洗塔含油污水,采用高效三相分离脱油脱气+微絮凝破乳+固定床过滤脱固的序列式除油技术,通过将悬浮油、乳化油、固体分段进行处理,回收其中的油类物质,外排水根据指标水质情况送汽化装置磨煤制浆。

2.2 技术介绍

2.2.1 固定床过滤技术

如图2所示,固定床过滤技术采用专用的LKF-FiB系列多梯度的固定床填料进行过滤分离急冷水中的催化剂,通过直接拦截、惯性拦截和吸附的作用脱除水中的催化剂颗粒杂质。过滤过程中,污水从过滤器上部进入,经过填料床层过滤后,从过滤器底部排出得到处理水。当填料床层压差或运行时间达到设定值后,在填料床层中通入气相,使床层中的催化剂颗粒与填料在水中流化,停止流化后利用催化剂颗粒与填料的沉降梯度差,催化剂颗粒在水相形成高浓度悬浮液,填料下沉,实现催化剂和填料的分离。然后再通入反洗水,将高浓度悬浮液排出过滤器,达到过滤器反洗再生的目的。过滤介质采用蓝

科专有惰性固定过滤填料,具有机械强度大、耐化学腐蚀性强、不易破碎、不溶于水的特点。通过填料的粒度配比,使填料床层在单位体积内有大的比表面积、强的截污能力,具有过滤效果好、不易堵塞、运行周期长,运行成本低的特点。

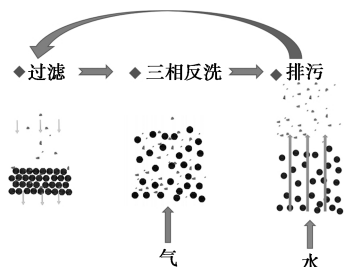


图 2 固定床过滤技术原理

2.2.2 序列式除油技术

序列式除油技术包含“三相分离+微絮凝+固定床过滤+聚结除油”多种工艺结合的除油技术,分别将油、水、固分类进行处理。

高效三相分离技术工作原理是水力旋液分离束内产生高速旋转,利用油和水的不同密度差产生不同的离心力场,利用离心力的作用对水洗塔含油污水进行预处理,液体在旋流器组合装置中可产生二次上升液流,该组合装置不但可对悬浮油和水进行分离,还可排出液体中的气相。旋流束处理过的污水进入到斜管除油区,根据“浅层沉淀”原理,将油珠颗粒聚结并上浮脱除,提高悬浮油的去除效率。

微絮凝技术的原理是利用水油固三相乳化液滴表面带负电荷,采用带正电荷的微絮凝剂进行电中和,破坏表面活性剂的作用,然后通过高分子长链活性组分吸附捕捉乳化液滴形成大絮体,从而将这部分水油固三相的乳化液通过沉降分离的方式脱除。该技术具有处理速度快、处理效果好、水质适应性强、药剂加药量少、运行成本低的特点。

上述高效三相分离和微絮凝处理后水洗塔含油污水中含有少量的悬浮物,再通过固定床过滤技术对其脱固净化,最后再通过常规的聚结滤芯进行除油。

3 技术应用情况

3.1 装置概况

以神华包头 180 万 t/a 甲醇制烯烃装置为平台,开发甲醇制烯烃含油污水综合处理技术,处理系统包括 2 个单元,除固单元:200 t/h 急冷水除固装置单元,包括 4 台固定床过滤器,1 台氮气缓冲罐;

除油单元:50 t/h 含油水处理装置单元,包括 1 台三相分离罐,1 台一体化澄清池,2 台固定床过滤器,1 台聚结器和 2 套加药装置。

3.2 工艺流程

3.2.1 除固单元工艺流程

如图 3 所示,急冷水从过滤器的上部进入固定床过滤器,将固体催化剂截留在固定床层内,脱固净化后急冷水返回甲醇制烯烃装置循环利用,当过滤器压差达到设定值或过滤时长达到设定值后,依次对 4 台固定床过滤器反洗再生。首先切断一台过滤器的急冷水进料,从固定床过滤器底部通入气体,作用是将填料内循环流化,将填料上吸附的催化剂细粉脱离并转移至水相,反洗气从固定床过滤器顶部排出,气体经过脱水后进入火炬系统。然后引入部分出水总管的水作为反洗水,将含有高浓催化剂的水相排出,反洗污水排入污水池,经过沉降后送入含油污水处理单元。该装置可最大连续工作时间为 12 h。

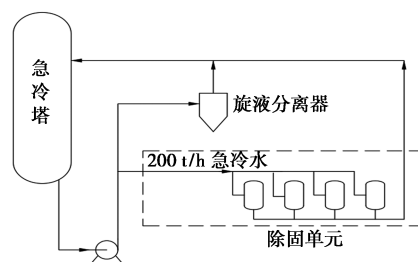


图 3 除固单元处理流程

3.2.2 除油单元工艺流程

如图 4 所示,水洗塔汽油槽含油水和沉降罐(V1202)撇油固污水首先进入三相分离罐进行脱气和除去浮油、悬浮油,然后污水通过管道混合器与微絮凝剂强化混合后进入一体化澄清池,脱除水中的油水固三相乳化油,污水与污水池外排水合并通过固定床过滤器脱除固体颗粒,最后进入聚结器脱除少量的乳化油后得到净化水。

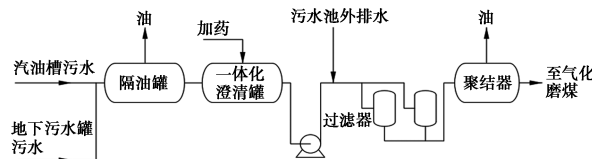


图 4 除油单元处理流程

3.3 技术应用效果

3.3.1 除固单元应用效果

除固单元于 2022 年 1 月建成投用,从表 1 检测

结果可知,1~6个月的进出水水样进行检测,进水悬浮物82~155 mg/L,平均120 mg/L,出水悬浮物23~35 mg/L,平均29.5 mg/L,平均去除效率75%。

表1 除固单元进出水悬浮物 mg/L

采样日期	进水悬浮物	出水悬浮物	采样日期	进水悬浮物	出水悬浮物
2022/1	155	23	2022/4	106	30
2022/2	82	32	2022/5	124	25
2022/3	148	32	2022/6	105	35

除固单元4台固定床过滤器达到设定时间或设定压差后轮流下线反洗,通过反洗将截留在过滤器内的催化剂颗粒排入污水池,反洗外排急冷水中的悬浮物含量5~10 g/L,与原工艺外排急冷水对比悬浮物含量提浓了10~20倍。通过目前装置外排急冷水量降低到2.5 t/h,与原工艺30 t/h的外排急冷水相比,外排量降低91.7%。因此该技术的应用显著降低了急冷水的外排量,降低系统水耗。

3.3.2 除油单元处理效果

除油单元于2022年1月建成投用,从表2检测结果可知,1~6个月的进出水水样进行检测,含油量的波动较大,含油量最低44 mg/L,最高达到28 000 mg/L左右。经过除油单元处理后,外排含油水的石油类含量稳定在2~5 mg/L,远低于汽化磨煤用水含油量<50 mg/L的要求。

表2 除油单元出水石油类 mg/L

采样日期	出水石油类	采样日期	出水石油类
2022/1	2	2022/4	3
2022/2	4	2022/5	5
2022/3	2	2022/6	5

3.4 经济环保效益

3.4.1 减少设备结垢及检修周期

除固单元处理前急冷水的固体悬浮物含量为500~1 000 mg/L,除固单元投用后降低至200 mg/L以内,显著改善了急冷水水质,减少急冷水系统的换热器、空冷器及旋流器检修频次,提高甲醇制烯烃装置的运行稳定性。

3.4.2 降低污水处理厂系统负荷,节省污水处理费用

通过本技术开发,有效脱除含油水中的油含量,

含油水处理后可送至汽化作为磨煤用水,降低污水处理厂负荷,按污水量25万t/a,每吨污水处理费用3元计算,节省污水处理费用3元/t×25万t/a=75万元/a。

3.4.3 污水综合回用效益

含油水处理后石油类≤50 mg/L,作为汽化磨煤用水,每年可节省25万t磨煤用水,按每吨磨煤用水2.3元计算。节约磨煤用水费用2.3元/t×25万t/a=57.5万元/a。

3.4.4 油回收效益

通过对含油水中的油收集回收,作为废油外售,按照年回收废油400 t,价格500元/t计算。废油回收效益500元/t×400 t/a=20万元/a。

4 结论

根据甲醇制烯烃装置各股水的特性,采用固定床过滤技术处理200 t/h急冷水,采用序列式除油技术处理汽油槽含油污水、地下污水罐污水和污水池外排水。技术应用结果表明,采用固定床过滤器可有效脱除急冷水中的固体催化剂颗粒,急冷水除固后固含量≤50 mg/L,含油污水采用序列法除油技术,将油、水、固分类分步进行处理,分离效率高,除油效果持续稳定,处理后石油类≤50 mg/L。该技术的应用有效减少急冷水外排至污水池水量,平稳水系统操作,保障装置平稳运行,提高甲醇制烯烃的综合用水能力,节能减排。

参考文献

- [1] 邢爱华,张新锋,冯琦瑶.实验室规模装置上甲醇制烯烃反应水中相中烃物种的发现及甲醇的定量[J].工业催化,2015,23(3):227-233.
- [2] 吴秀章.基于工业装置探究甲醇制烯烃反应机理[J].石化技术与应用,2013,31(5):363-369.
- [3] 兰杰.MTO装置水洗系统存在的问题分析与应对措施[J].商品与质量,2017,(11):220-222.
- [4] 刘洋,杨同华,冯鑫龙.甲醇制烯烃工业装置水洗水系统问题分析及改进措施探讨[J].天然气化工,2019,44(4):92-95.
- [5] Zeinstra-Helfrich M, Murk A J. Effects of oil properties and slick thickness on dispersant field effectiveness and oil fate [M]. Germany: Springer Cham, 2020:155-169.
- [6] Souza R S, Porto S S, Pintor M A, et al. New insights on the removal of mineral oil from oil-in-water emulsions using cork by-products: Effect of salt and surfactants content [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 285: 709-717. ■