

煤制乙二醇技术高盐废水处理方案选择

孙建堂*

(黔西县黔希煤化工投资有限责任公司, 贵州 黔西 551500)

摘要:从废水的盐分组成及水量进行市场调研和技术研讨,最终确定废水处理方案为反渗透+多效蒸发工艺,为煤制乙二醇的废水处理难题,煤制乙二醇项目的环评提供可行性方案。

关键词:煤制乙二醇技术;废水处理;反渗透;多效蒸发;效益核算

中图分类号:TQ085.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)04-0164-02

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.04.040

Selection of high-salt wastewater treatment scheme for coal-made ethylene glycol technology

SUN Jian-tang*

(Qianxi Qian and Coal Chemical Industry Investment Co., Ltd., Qianxi 551500, China)

Abstract: From the aspects of the salt composition and water content in the high-salt wastewater from coal-made ethylene glycol technology, the market research and technical research are performed and discussed. The combination of reverse osmosis and multi-effect evaporation process is ultimately determined as the wastewater treatment program. It provides the feasible solution for treatment of the wastewater from coal-to-ethylene glycol process.

Key words: coal to EG technology; wastewater treatment; reverse osmosis; multi-effect evaporation; benefits of accounting

随着全球经济下滑,国内新环保法的实施,国内的煤化工行业也进入到了前所未有的寒冬,许多煤化工项目缓建或停建,但煤制乙二醇项目却逆流而上,在全国多处开花,乙二醇作为重要的化工原料和战略物资具有很好的市场前景和显著的竞争优势,但随之带来的环保问题也同样制约着煤制乙二醇技术的发展,近期作者从媒体了解到,多个煤制乙二醇项目因废水处理问题被环保部门勒令停业整顿,本文中从废水浓度、成分等方面进行分析,对国内的含盐废水工艺进行了调研,最终确定煤制乙二醇废水的处理方案。

1 工艺现状

目前来看,煤制乙二醇技术主要分为直接合成法和间接合成法。直接合成法是将合成气中的CO及H₂一步合成为乙二醇,该方法简单有效,也最符合原子经济性,是理论价值最高的一条工艺路线,但该工艺需采用昂贵的铑或钌作为催化剂,且反应压力高,乙二醇选择性较低。间接合成法则包括甲醇甲醛合成法以及草酸酯加氢法。相对而言,前者的研究还不深入,离工业化距离远;而草酸酯加氢合成法的实用性较强,适宜进行工业生产。目前我国已投产及规划中的煤制乙二醇均采用此法。某公司的年产30万t煤制乙二醇项目是以煤为原料,通过气

化、变换、净化及低温分离提纯后,分别得到CO和H₂,其中CO通过催化偶联合成草酸二甲酯,草酸二甲酯再与H₂进行加氢反应获得乙二醇;在用CO偶联合成草酸二甲酯的过程中,该工艺产生40~60 t/h的含盐废水,盐的主要成分为NaNO₃、Na₂CO₃以及其他少量杂盐和微量CH₃OH等,质量分数高达1%~4%不等。

国家环保排放标准对有机物的排放浓度有严格要求,但对盐分没有要求,大部分乙二醇项目均采用将高盐废水与其他装置的废水混合后,直接进行生化处理,达到国家排放标准后外排。采用生化法处理含盐废水中的有机物的技术存在一定瓶颈,当废水中的含盐质量分数超过2%或盐浓度不稳定时,淡水中的微生物将很难生存,造成生化能力下降,虽然混合后的废水盐浓度可以满足微生物生存需求,但盐浓度的变化也会导致微生物难以生存,最终导致生化处理系统崩溃,影响污水生化处理的整体处理效果,导致外排污水超标。

另外,国家排放标准中虽然没有对废水中含有的硝酸盐和亚硝酸盐有明确要求,但如果大量的硝酸盐和亚硝酸盐长期进入饮用水源,则会在人体内积累,最终对人体健康造成危害。随着国家对环保要求的日益提高,同时作为一个对社会负责的化工企业,不能以牺牲周围环境为代价来进行化工

生产。

2 技术选择

为了彻底解决废水排放的问题,查阅了大量的文献资料,进行了多次考察和技术探讨,了解到目前国内处理含盐废水最有效、最彻底的方法只有蒸发结晶技术,从节能的角度考虑,大多数厂家采用多效蒸发技术,此技术可以使用蒸汽将盐分和水分进行蒸发分离,水分送回装置回用,蒸出的固体盐送相应厂家进行回收加工利用。但此技术存在能耗较高的缺点,即使采用多效蒸发的节能技术,蒸汽的消耗量也在正常耗量的70%~80%,处理废水的成本为70~80元/t,这是任何一个厂家都无法接受的。为了降低废水处理成本,使方案具备可行性,经过进一步考察和咨询,最终决定用两级高压反渗透+多效蒸发工艺代替单纯的多效蒸发工艺,利用反渗透工艺对来自前系统的污水进行预处理,将高盐废水的质量分数从1%~4%提高至16%~20%,含盐废水量从40~60 t/h降低至8~12 t/h,浓缩后盐水送入多效蒸发系统进行固液分离,高压反渗透和多效蒸发装置产生的净水和冷凝液送至前系统回用,蒸出的固体混合盐可送至相应厂家作为原材料使用,最终达到生产零排放的目的。这种方案的废水处理成本可降低至20~30元/t。

2.1 高压反渗透系统(按40 m³/h废水量计)

反渗透系统采用的处理流程如下:含盐废水→换热系统→预过滤系统→9 MPa反渗透系统→16 MPa反渗透系统→浓水回用+产水回用。

(1)换热系统:对来自系统的高盐废水进行降温后送至原水池。

(2)预过滤系统:由盘片过滤器和超滤系统组成,经过超滤系统去除颗粒后的原水,进入第一级9 MPa反渗透系统。

(3)第一级9 MPa反渗透系统:来自前系统的进水为40 m³/h,总盐质量分数约为4%,回收率为55%,产水为22 m³/h,总盐质量分数提至8%~9%。9 MPa一级反渗透系统的浓水18 m³/h进入高压反渗透系统进行再次过滤。

(4)16 MPa反渗透系统:高压反渗透回收率55%,产水10 m³/h,和一级9 MPa反渗透系统产水合并进入后续处理,高压反渗透的浓水量为8~10 m³/h,总盐质量分数为16%~20%进入后续的双效蒸汽结晶处理系统。回收产水32 m³/h,总盐质量浓度小于2 500 mg/L,可供系统回用。

2.2 双效蒸汽结晶工艺

采用了双效逆流蒸发加闪蒸真空结晶相结合的工艺流程来实现盐与水的分离。

2.2.1 多效蒸发

蒸发可以使溶剂水与溶质盐分离,但蒸发是一个能耗较高的单元操作,而多效蒸发是可以大大降低蒸发能耗的一种方式。

在多效蒸发中,将二次蒸汽当作加热蒸汽,引入另一个蒸发器,只要后者蒸发室压力和溶液沸点均较原来蒸发器中的低,则引入的二次蒸汽即能起加热热源的作用。同理,第二个蒸发器新产生的新的二次蒸汽又可作为第三蒸发器的加热蒸汽。这样,每一个蒸发器即称为一效,将多个蒸发器连接起来一同操作,即组成一个多效蒸发系统。加入生蒸汽的蒸发器称为第一效,利用第一效二次蒸汽加热的称为第二效,依次类推。这样大大降低了成本,也增加了效率。

2.2.2 闪蒸真空结晶

让高浓度温度较高的物料进入减压环境从而使其中水分闪蒸出去,并带走热量使物料温度降低,水分减少,并且由于物料本身的溶解度随温度变化较大而析出结晶。

最终得到约6 t/h的含微量甲醇的蒸发冷凝液,可送回前系统回收利用;同时产生约1~2 t/h的混合盐,可送至相关厂家作为原材料使用,从技术上实现装置零排放。

3 经济、社会效益评估

3.1 经济效益估算

3.1.1 消耗(按年运行8 000 h计)

(1)蒸汽

装置正常运行期间会消耗约6 t/h低压蒸汽,蒸汽吨成本按120元计,理论情况下每小时的运行成本为720元,年运行成本约576万元。

(2)电

电费按0.5元/kWh计算,反渗透与多效蒸发装置年耗电量约为300万kWh,合计费用约为150万元。

(3)循环水

循环水消耗约为240 t/h,循环水成本按0.18元/t计,年合计费用约为34.56万元。

(4)化学品

化学品见表1。

(下转第167页)

由表1可以看出乙酯能带出的水质量占反应生成水质量的52%,带水能力有限。表2为常压20℃下乙酸乙酯-乙醇-水三元体系液液平衡数据^[6],从表2中看出,随着乙醇浓度的增加两相互溶度增大,将不利于分层。分相后的粗酯含水5.1%与表1共沸物数据对比可以得到此种粗酯回流只能带出4%~5%的水,带水能力有限,因此不能将反应生成的水以共沸物的形式从塔顶全部蒸出,这就需要大量粗酯回流继续带水,造成乙酸乙酯生产能耗高。

表2 常压20℃下乙酸乙酯-乙醇-水三元体系液液平衡数据(质量分数) %

酯相组成			水相组成		
EtAc	EtOH	H ₂ O	EtAc	EtOH	H ₂ O
97.63	0	2.37	2.74	0	97.26
89.84	5.02	5.14	5.98	8.08	85.94
79.54	10.77	9.69	10.12	13.55	76.33

前人对醋酸为过量反应物的工艺方案进行了研究^[7],采用塔釜釜酸不采出的工艺,塔釜含60%~80%的醋酸,对塔釜材质要求高,塔釜温度达到100℃以上,由于醋酸的沸点为118℃,落入釜液后需要消耗额外的能量再蒸发至催化精馏段参与反应,若操作不当醋酸极易被带进塔顶与粗酯一起进入精制塔影响后续的分选过程。

本文中介绍了以强酸型阳离子交换树脂^[8]为

催化剂,醋酸既为反应物又为萃取剂,打破三元共沸物组成,乙醇为过量反应物的催化萃取精馏合成乙酸乙酯的新工艺。此工艺节省大量气化乙酸所耗的水蒸汽量,降低塔釜温度。移出反应生成的水,改进了乙酸过量塔釜不采出的工艺。与乙酸过量的工艺中将水以乙酯共沸物的形式带出精馏塔相比节约了使水气化从塔顶移出反应体系所需的能量。

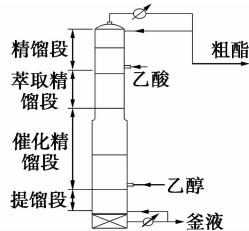


图1 催化萃取精馏装置图

图1为催化萃取精馏合成塔。醋酸在塔的上部进料,乙醇在塔的下部进料,2股物料在塔内逆流接触,醋酸既为萃取剂也为反应物,将合成塔人为地分为4部分:醋酸进料位置以上为精馏段,主要分离乙酸乙酯和重组分醋酸、水,提高塔顶粗酯中乙酸乙酯的纯度;催化精馏板上端与醋酸进料位置之间为萃取段,萃取段主要为醋酸和三元共沸物充分接触,改变混合物的相对挥发度,打破共沸组成,促进乙酸乙酯与水 and 乙醇的分离;萃取段以下至乙醇进料位置之间为催化精馏段,该段是完成反应的核心,乙醇进料位置以下为提馏段,增加提馏段有利于低沸点的

(上接第165页)

表1 化学品

序号	项目	清洗单次 耗量/kg	年清 洗次数	年费用/ 万元
1	CLEANER A(主要成分 C ₆ H ₈ O ₇)	40	4	3.2
2	CLEANER C(主要成分 NaOH)	40	4	3.2
3	CLEANER D(膜元件保护液)			忽略
小计				6.4

3.1.2 设备折旧(按15年计)

(1)反渗透设备折旧

反渗透膜的寿命按照5年计算,更换膜的费用约为800万元;其他动静设备的投资为1800万元,两项合计为280万元/a。

(2)多效蒸发设备折旧

多效蒸发装置设备总投资约为650万元,故每年的运行成本约为43万元。

(3)土建费用折旧

土建总费用约为400万元,每年的运行成本约为24万元。

3.1.3 利润

装置正常运行时产生约38 t/h的净水,可以代替脱盐水送回前系统使用,脱盐水成本按2.2元/t计,则每年节省费用为66.88万元。

装置每年产生废盐约13600 t,可作为相关生产厂家的原料出售,在此暂不核算。

则装置运行每年的成本约为:576+150+34.56+6.4+280+43+24-66.88=1047.08万元。

3.2 社会效益估算

虽然技改后装置每年的运行费用高达1047.08万元,但作为一套环保设施,可以避免废水直接排放对环境造成的巨大危害,对于一个负责任的企业来说,保护当地环境同时也是一个大企业对社会应尽的义务,也是最大的效益。■