

甲醇制烯烃工艺污水处理及经济效益

康 黎 (国能榆林化工有限公司, 陕西 榆林 719300)

摘 要: 甲醇制烯烃工艺, 以甲醇为原料, 经 DMTO-I 技术转化、烯烃分离精制生产聚合级乙烯和丙烯, 乙烯、丙烯再经聚合生成低密度聚乙烯和聚丙烯产品, 副产液化气及 C₄ 以上馏分作为商品外送。化工污水是各类污水处理的一个难点, 存在物质成分复杂、难处理等特点。

关键词: 污水生化; 含盐废水膜处理; 浓盐水蒸发

以甲醇为原料制造聚乙烯、聚丙烯产品的过程中会产生 MTO 净化水、生活污水、低浓度生产污水、循环水排污水, 动力化学水单元排放的盐水等污水, 污水需要进一步深度处理才可以回用。

1 污水生化装置

污水生化处理装置主要处理 MTO 装置净化水、各装置生产污水 (低浓度生产污水)、生活污水、污染雨水等。设计处理规模: 350m³/h, 操作弹性 50~130%, 装置设计年操作 8400h。其工艺流程如下:

步骤一预处理, 低浓度生产污水和生活污水收集至格栅渠通过格栅去除水中较大的悬浮物, 保证后续系统正常运行。格栅渠集水池将污水提升至后续的曝气池入口的转鼓细格栅处, 去除水中的大的颗粒物和丝状物质, 保护后续 MBR 膜不被丝状物质缠绕和尖利物体损坏膜, 影响运行效果。经过细格栅的污水与经水解酸化处理后的污水在一起进入曝气池进行生化处理。MTO 装置工艺已经设有油水分离装置, 但难以完全分离, 其废水中难免含有油类物质。废水中的油类物质以少量浮油、乳化油或分散油等形式存在, 且后续生化处理采用 MBR 工艺, 对污水中的油含量要求较高, 因此隔油预处理阶段采用隔油池 + 两级气浮工艺。设置隔油池去除废水中的油及大比重的悬浮物、杂质, 然后重力进入气浮池。在进入两级气浮池前均加入 PAC 及 PAM, 将废水中的乳化油进行破乳, 增强气浮效果。MTO 生产污水进行隔油气浮预处理后, 经泵提升至调节罐均衡水质水量, 当有事故发生导致生产污水水量急剧增加或水质急剧恶化, 不能正常处理时则提升至事故罐暂存, 再由事故罐提升泵将污水打入隔油沉淀池, 保证后续处理的正常运行, 保证出水水质。

步骤二生化处理, 均质后的生产污水泵送至水解酸化池, 水解酸化池可提高污水的可生化性。废水在池底均匀布水 (脉冲式), 形成稳定的污泥床, 池中

设置填料, 利于活性污泥的培养。当废水中难降解有机物含量较高或需超负荷运行时, 水解酸化池内污泥可以先期吸附污染物, 采取通过排放水解酸化池污泥的办法达到降低污染物浓度, 起到污染物先分离再分解的效果。本项目废水中氨氮及总磷含量较低, 不能满足微生物营养需求, 需补充氮、磷促进微生物增值, 所以生化池不需设置脱氮除磷的厌氧段和缺氧段, 曝气池是污水处理装置的核心部分, 污水中的大部分污染物在曝气池去除, 曝气池出水进入 MBR 池, 降低了污泥负荷, MBR 池出水水质可以完全满足出水水质要求。

步骤三初级再生水回用, MBR 池出水进入回用水罐, 由回用水泵送至厂区初级再生水系统 (RWP), 当回用水质达不到回用标准时, 也由回用水泵排入调节罐重新进行处理, 如 MBR 系统运行不正常时, 也可将处理后的不合格污水暂时排入蒸发塘暂存, 待生化装置正常后可由蒸发塘返回至污水生化装置进行处理。

2 含盐废水膜处理装置工艺流程

①预处理流程是装置含盐废水通过压力管道沿管廊进入综合调节水罐均衡水质水量, 经含盐废水提升泵提升后进入高效澄清池去除硬度、胶体和悬浮物, 出水经重力变孔隙滤池过滤后自流入清水池。清水池出水经超滤给水泵送入超滤装置进一步去除浊度、胶体和悬浮物。超滤产水流入超滤水罐, 经离子交换给水泵增压输送至一级钠床、二级钠床去除所有的硬度和碱度, 离子交换系统产水进入软化水罐;

②反渗透流程通过离子交换产水经反渗透供水泵提升, 通过保安过滤器, 保证反渗透的进水水质。保安过滤器出水由高压泵增压送入反渗透系统脱盐。其中一级反渗透膜浓水通过段间增压泵送入二级反渗透膜进行处理; 产品水送至优质再生水罐, 浓水排放至废液池, 送至蒸发装置;

③优质再生水外送是反渗透产水进入优质再生水罐经优质再生水供水泵送至界区外优质再生水管网，给循环水及动力化水单元补水。本项目反渗透产生的浓水和离子交换器再生废液排入废液池，经废液泵提升外送至浓盐水蒸发装置（单元）处置。变孔隙滤池反洗排水、超滤装置反洗排水、两级钠离子交换器反洗排水和污泥脱水机上清液都收集至回收水池，经回收水泵提升送至高效澄清池进水母管回收处理。

3 浓盐水蒸发装置

主要处理含盐废水膜处理装置反渗透系统、离子交换系统等排放的浓盐水。本装置（单元）由两个系统组成：浓盐水蒸发系统的设计规模为 $60\text{m}^3/\text{h}$ ，操作弹性为 50~110%；浓盐浆结晶系统的设计规模为 $8.3\text{m}^3/\text{h}$ ，操作弹性为 50~120%。设计出水水质：浓盐水蒸发装置出水要求达到优质再生水的水质标准，回用于低盐循环水系统和化学水处理站除盐水系统作为补充水，如果指标达不到优质再生水的要求，单能够达到初级再生水的要求此部分水还可以回用至初级再生水系统。优质再生水收集于优质再生水罐，再经泵提升由优级再生水管网送至各用水点。工艺流程如下：

3.1 蒸发系统

从含盐废水膜处理装置来的浓盐水首先送至含盐废水调节罐，再经含盐废水输送泵进入蒸发进料罐，加硫酸调节 pH 约为 5.5 左右，使水中碳酸盐转换成 CO_2 ，调节后的浓盐水经蒸发进料泵送入板式换热器换热至接近沸点（约 95°C ），可以降低氧气和 CO_2 等不凝气在水中的溶解度，也可以减少除氧器的蒸汽负荷，保证除氧器运行效果。由于进料中含有一定量碱度及硅，为防止板式换热器表面产生结垢，影响系统长期稳定运行，向进料中加入阻垢剂，抑制污垢的形成；设计中充分考虑污垢系数，确保足够的换热面积，板式换热器的框架考虑 20% 的裕量。换热后的进料进入除氧器，在除氧器中去除 CO_2 、O 和其他不凝气。去除 CO_2 可以避免进料在蒸发器中浓缩时产生碳酸盐，造成结垢，通过除氧可以减少对蒸发器的腐蚀。除氧器在稍高于盐水槽的稳定压力下工作。

经除氧的浓盐水进入蒸发器的盐水槽，与循环盐水混合，循环盐水中含有足量的盐种，可以防止结垢，以达到无垢操作和防止盐类沉淀。盐水从底部经蒸发循环泵送到溢流箱，盐水溶液的循环量约为进料量 24 倍。在此处采用分配器将液流均匀分配到每个管，在管内壁形成液膜，被蒸发器壳程的蒸汽加热蒸发。降

膜蒸发生成的蒸汽和盐水一起下降到盐水槽，并停留足够时间以保证在盐水槽中形成微小晶体，并由盐种循环泵输送到旋流分离器中将盐种与浓盐水分离，盐种重新回到蒸发器。蒸汽经除雾器去除夹带液滴后排出送至蒸汽压缩机 C001，经压缩后进入蒸发器壳程，换热后的蒸汽凝液送入蒸馏液罐 D002，与结晶蒸馏液混合后，由蒸馏液泵送入板式换热器与进料换热，由于进水中含有一定量 COD，致使蒸发产品水中可能会有少量有机物，换热后的蒸发产品水送入活性炭过滤器去除微量有机物后进入含盐废水膜处理装置优质再生水罐中。

蒸发器设有消泡剂加药口，当盐水槽产生泡沫时，加入消泡剂。开工时外供蒸汽首先进入蒸发器 V001 的壳程预热盐水，接近沸点的盐水在蒸汽压缩机的抽吸下发生汽化，蒸汽压缩机在低流量时开启，使用入口导叶来调节负荷。外供蒸汽可逐渐减少，当系统运行平稳后，再调节导流叶片逐渐增加到压缩机的正常负荷。含盐废水经蒸发产生的二次蒸汽经汽液分离后，进入压缩机升压，循环进入蒸发器壳程继续换热。进入壳程的蒸汽量大于蒸发所需的流量，多余蒸汽及部分不凝气通过管线送入除氧器。当装置进水量较小时，蒸发装置进入热备状态，除了盐水循环系统正常操作外，其余设备停止运行。装置进水进入含盐废水调节罐 TK001 贮存，待满足开车条件后，装置转入正常运转。

3.2 结晶系统

蒸发器排放出的浓盐液进入带有搅拌器的结晶进料罐，由结晶进料泵输送至结晶循环泵出口处，与结晶器循环浆料进行混合，均质后进入结晶器加热器，通过界区外提供的蒸汽换热升温至沸点温度，升温后的浓盐水进入结晶器闪蒸，闪蒸蒸汽经过除雾器由结晶器顶部排出，剩余盐水从结晶器底部排出。除雾后的闪蒸蒸汽进入结晶冷凝器，经循环冷却水换热后冷凝液自流进入结晶蒸馏液罐，通过结晶蒸馏液泵输送至蒸发蒸馏液罐与蒸发产品水混合，然后送入活性炭过滤器去除微量有机物为维持结晶器内盐分不超过设计值，在结晶循环泵出口处设置排放管线，将部分浓盐水输送至浓盐浆脱水单元。当结晶器发生事故时，由事故排放泵将浓盐液输送至蒸发塘处理。

3.3 活性炭吸附

蒸发结晶蒸馏液中含量为 5.68ppm，本项目设活性炭吸附单元去除水中的有机物。活性炭更换周期

5000h; 吸附装置设有旁路连接线, 在装置进水有机物的含量不高时, 产品水也可以通过该旁路连接线直接送至除氨精制单元。经活性炭处理后 $\text{TOC} \leq 3\text{ppm}$ 。

3.4 除氨精制

蒸发、结晶装置不去除氨氮, 蒸发蒸馏液氨氮估算约为 40mg/L , 结晶蒸馏液氨氮估算约为 10mg/L , 混合蒸馏液氨氮加权平均后约为 36.5mg/L , 蒸馏液氨氮含量较高, 达不到优质再生水的水质标准, 因此活性炭过滤后的水还需进行除氨精制。活性炭过滤水排至离子交换器, 去除水中 NH_4^+ , 进水流量 $63\text{m}^3/\text{h}$ 。设计正常去除率约为 90.0% 。正常运行产水氨氮 $\leq 3.65\text{mg/L}$, 通过投加碱调节、控制产品水 pH 值, 以达回用目的。经除氨后的水进入含盐废水膜处理装置 (2232) 的优质再生水罐 D004A/B 中回用。

3.5 二氧化碳吸附技术

目前, 国内煤化工烯烃分离装置均采用碱洗塔补充碱液来脱除 DMTO 产品气中 CO_2 。碱洗塔运行中需消耗大量水、电、风等资源, 能耗大, 且带有羟基的氧化物在碱性环境下会缩合生成黄色粘稠状的醛酮聚合物, 俗称“黄油”, 黄油的产生会降低碱洗效率、造成塔盘和管道堵塞等问题, 需进行黄油抑制剂进行处理, 运行和检修成本高, 碱洗塔产生的废碱液也需采用废碱焚烧方式进行处理, 极易引发环保问题。

从物理和化学吸附角度展开研究, 对比分析不同吸附剂对于多种气体组分中不同分子大小独有吸附效果, 首次提出在传统烯烃分离装置采用固定床装填吸附剂来脱除 DMTO 产品气中 CO_2 , 可避免采用碱洗塔碱洗脱除时羰基氧化物在碱性环境下生成醛酮聚合物, 解决了长期困扰装置安全环保长周期运行的黄油处理问题, 并针对性地开发了一套采用固定床装填吸附剂的新工艺技术, 经济高效处理掉 DMTO 产品气中 CO_2 。采用该吸附方式, 每年可减少碱液消耗 1800t , 减少黄油抑制剂消耗 70t , 水、电、气、风消耗均大幅减少, 运行成本降低近 1360 万元。经新示范装置脱除后, DMTO 产品气中二氧化碳含量降低至 0.1ppm 以下, 装置可做到运行平稳, 达到预期效果。本项目实施后, 原装置除碱洗系统停用外, 其余系统设备操作流程同原流程一致。实现黄油抑制剂零消耗, 黄油和废碱液零产出, 生产的乙烯产品规格满足要求。

4 经济效益与环保效益

对比中水回用, 公司水解酸化 + 好氧 + MBR 工艺产生直接回循环水补水, 中水回用费用约为 6 元/t, 公

司生化处理 280t/h , 年节约费用约 1330.6 万; 按照中水回用 70% 的回收率, 排污费按榆林当地约 4.08 元/t, (280 中水回用) + 250 含盐废水 $\text{t/h} \times 30\% \times 4.08$ 元/t $\times 24\text{h} \times 330$ 天 = 513.8 万元。按照中水回用 30% 废水外排, 榆林公司废水全部回收利用, 年节约水费 (水费按公司用水价格 9 元/t) (280 中水回用 + 250 含盐废水) $\text{t/h} \times 30\% \times 9$ 元/t $\times 24\text{h} \times 330$ 天 = 1133.35 万元。污泥危废吨处理费用 4300 元, 污泥干化处理量 15t/d , 污泥含水率由 85% 将至 15% , 平均减量 5.67 倍, 年节约危废处理费用 $15\text{t/d} \times 4300$ 元/t $\times 330$ 天 $\times (1 - 1/5.67)$ = 1753.1 万元。回用雨水节约水费, 中水回用节约处理费, 零排放节约的排污费, 污泥危废处置费, 全年按 330 天计, 总共经济效益为 4730.85 万元。

化工废水循环利用及“零排放”安全稳定运行, 如果按废水处理达标排放, 公司每年 (按 330 天计算) 减少对自然水体的废水排放量为 277.2 万 t, 多取原水 277.2 万 t; 按中水回用含盐废水排放, 公司每年 (按 330 天计算) 减少废水排放量 142.56 万 t, 多取原水 142.56 万 t。每年 (按 330 天计算) 向自然界排放盐 (按目前“零排放”每天产杂盐 7.6t 计) 约 2494.8t 。“零排放”技术国产化的成功运行, 也将打破国外技术的垄断局面, 废水零排放完全可以实现, 为降低含盐废水零排放的投资成本和运行费用, 国产“零排放”工艺技术也将会逐渐得到优化, 带动国产新型耐腐蚀材料、蒸发结晶设备也会被研发和应用, 进一步降低“零排放”投资, 促进国内相关企业有能力实施“零排放”; 起到很好的示范作用。

5 总言

化工厂水质成分复杂, 副产物多, 反应原料常为溶剂类物质或环状结构的化合物, 增加了废水的处理难度; 化工污水在开车及检修和主工艺装置运行不正常的情况下, 污水更是处理的难点。随着我国工业化进程的飞速发展, 环境保护问题也越来越受到关注, 尤其是从 2000 年以后, 国家不断的调整提高工业废水的排放标准。以煤为原料的煤化工废水, 废水中污染物含量高, 这是由于原料反应不完全和原料、或生产中使用的大量溶剂介质进入了废水体系所引起的; 有毒有害物质多, 精细化工废水中有许多有机污染物对微生物是有毒有害的。如卤素化合物、硝基化合物等; 甲醇制烯烃行业采用此套污水处理工艺能够很好的解决化工污水和生活污水, 达到最高效率的污水处理效率。