

MTO 超高浓度有机废水处理的研究

蔡兴旺¹, 毛满意², 夏明桂^{1*}, 张小刘¹, 肖进贤²

(1. 武汉纺织大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430200; 2. 湖北华邦化学有限公司, 湖北 武汉 430070)

摘 要: MTO工艺产生的超高浓度有机废水, COD高达十万mg/L。传统方法大多是将有机物氧化成CO₂和H₂O, 造成能源的浪费。本文先通过精馏的方法分离出低沸点且易溶于水的醇和酮等有机物, 轻组分回收率达90%; 然后对静置后的釜残液过滤, 去除浮油, 进一步降低COD; 再在常温下利用活性炭对滤液进行吸附。结果表明, 当馏出液质量分数达到4.2%时, 浓缩水的COD值降低97%; 当质量空速在4h⁻¹时, 浓缩水变得清澈透明, COD值降低至643mg/L, 可以排放至生化池进一步处理。

关键词: 超高浓度有机废水; 精馏; 活性炭吸附; COD

中图分类号: X131.2

文献标识码: A

文章编号: 2095 - 414X(2015)03 - 0072 - 04

MTO工艺是以甲醇为原料合成乙烯、丙烯等低碳烯烃的工艺技术, 反应产生大量的工艺废水, 其中含有未反应的甲醇及一些酮、芳烃等中间产物, 该类废水经高温空气气提而得到浓缩水, COD非常高。这种含有高浓度有机物的浓缩水目前采用回炼的形式重新进反应器进行反应来处理, 但是大分子的有机物在回炼过程中容易结焦导致MTO催化剂活性降低, 转化率下降^[1]。因此, 寻求一种高效的方法对浓缩水进行处理具有重大的现实意义。目前, 对高浓度有机废水的处理主要以物理、化学和生物方法为主^[2-5]。对于COD值大于80000mg/L的超高浓度有机废水的处理目前主要有超临界水氧化法和催化湿式氧化法, 但是处理条件苛刻、工艺复杂、运行成本高, 而且均将有机物氧化成CO₂和H₂O, 造成能源的浪费^[6,7]; 而生物法对于高浓度有机废水处理效果一般, 只适用于处理COD小于10000mg/L的有机废水。活性炭具有发达的微孔结构和巨大的比表面积, 是最有效的吸附剂之一^[8]。本文提出通过精馏的方法分离并回收浓缩水中易溶于水的醇、酮, 破坏醇、酮溶解对芳烃的增溶效果, 降低其他芳烃类有机物在废水中的溶解性能; 然后将精馏后的釜底残液中的浮油进行回收; 分离浮油后的残液通过活性炭吸附得到最终处理水样。此法不仅对废水进行了有效处理, 而且也对有机物进行回收, 绿色节能。

1 实验

1.1 实验原料

神华包头煤化工分公司 MTO 浓缩水, 有机物占 5%, 测定浓缩水的 COD 平均值为 79940mg/L。

1.2 实验仪器及药品

填料精馏塔、自制填料吸附塔、电热套、电子天平、酸式滴定管 (50mL)、三口烧瓶 (1000mL)、容量瓶 (1000mL)、球形冷凝管、锥形瓶、移液管、温度计。

药品规格及生产厂家见表 1。

表 1 药品规格及生产厂家

药品	规格	生产厂家
硫酸银	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
重铬酸钾	分析纯	天津市富强化工厂
六水合硫酸铁 (II) 铵	分析纯	广东光华化学厂
浓硫酸	98%	信阳市化学试剂厂

*通讯作者: 夏明桂 (1965-), 男, 教授, 研究方向: 炼油助剂的开发与应用。

基金项目: 武汉纺织大学创新团队项目 (201401022)。

1.3 实验步骤及工艺流程

取 700g 浓缩水样品于 1000mL 的三口烧瓶中，用电热套加热，利用填料精馏塔进行间歇精馏，分离并回收部分轻组分；待釜底残液冷却后，取样测其 COD 值；然后将釜底残液静置 24 h，滤去表面浮油，取样测滤液 COD 值；用以活性炭为填料的填料吸附塔对滤液进行吸附，测吸附后的液体 COD 值。流程示意图如图 1 所示。

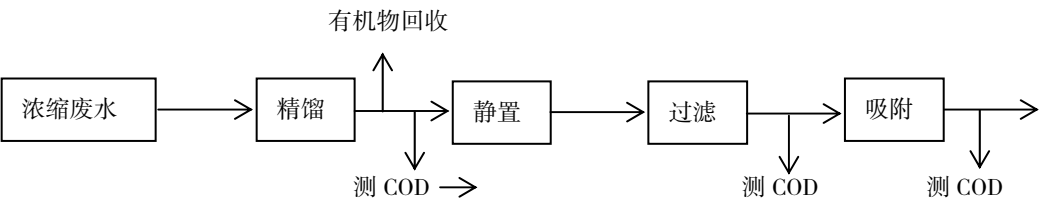


图 1 流程示意图

2 结果与讨论

2.1 有机物的回收率

精馏塔对浓缩水进行精馏，控制馏出液的质量分数分别为 3.60%、3.90%、4.20%、4.50%、5.00%，测定有机物含量，计算有机物回收率如表 2 所示。

表 2 有机物的回收率

馏出液质量分数（%）	回收率（%）
3.60	90.56
3.90	91.04
4.20	91.74
4.50	92.96
5.00	92.32

由表 2 可知，对于不同质量分数的馏出液，有机物回收率均可达 90%以上，大部分有机物得到回收。

2.2 不同馏出液的质量分数对 COD 去除率的影响

待釜底残液冷却后，取样测其 COD 值；残液静置 24 h 后，可以观察到塔釜残液上方有浮油析出，过滤并测滤液 COD 值。对于不同的馏出液质量分数，釜底残液及滤液的 COD 值及去除率见表 3。

表 3 馏出液的质量分数与 COD 去除率关系

馏出液质量分数（%）	釜底残液的 COD（mg/L）	残液 COD 去除率（%）	滤液 COD 值 mg/L	滤液 COD 去除率（%）
3.60	5446	93.47	3620	95.48
3.90	5030	93.99	2570	96.79
4.20	4705	94.41	2150	97.31
4.50	4688	94.42	2210	97.23
5.00	4635	94.54	2240	97.20

由表 3 可知，精馏出的馏出液质量分数超过 3.6%时，COD 降低至 5000mg/L 左右，釜底残液的 COD 去除率可达 93%以上，这说明轻组分的馏出，可以明显降低浓缩水的 COD 值；对比釜底残液和滤去浮油后的滤液的 COD 去除率可知，过滤使 COD 降低至 2200mg/L 左右，去除率增加 2%~3%，而且滤纸上残留有明显油污，说明轻组分的馏出使得部分重组分析出，并以浮油的形式被去除，进一步降低了浓缩水的 COD 值。

依照表 3 数据作馏出液的质量分数与滤液、釜底残液 COD 去除率的关系图, 如图 2。

由图 2 可知在馏出液的质量分数小于 4.2%时, 精馏出的轻组分越多, 釜底残液和滤液的 COD 的去除率越高; 馏出液的质量分数为 4.2%时, 釜底残液 COD 去除率为 94.41%, 过滤后 COD 去除率为 97.31%; 当馏出液总量超过 4.2%后, 增加馏出液的量, 釜底残液和滤液的 COD 去除效果不明显, 而且继续进行精馏时, 更多的水分被蒸出, 塔底的有机物浓度反而会增加, COD 增大。故在馏出液达 4.2%时, COD 去除率效果最佳。

2.3 质量空速对 COD 去除率的影响

对馏出液的质量分数为 4.2%时的滤液即 COD 值为 2150mg/L 的滤液, 在常温下以不同的质量空速通过以活性炭为填料的填料塔, 再测定滤液的 COD 值, 并计算出此过程中, 相对浓缩水原液和相对于 3 号滤液的 COD 去除率, 结果见表 4。

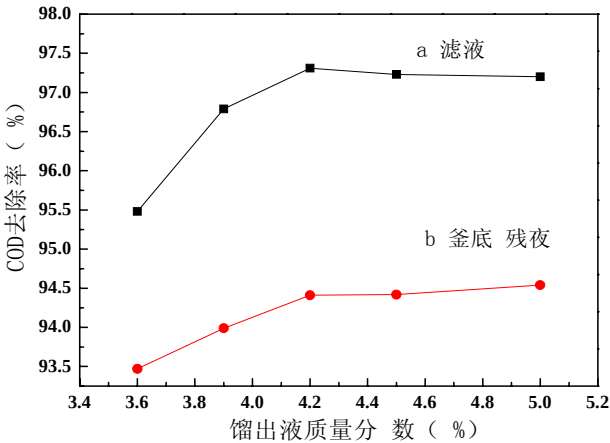


图 2 馏出液的质量分数与 COD 去除率的关系

表 4 不同质量空速下的浓缩水的净化情况

质量空速 (h ⁻¹)	吸附后 COD 值 mg/L	相对浓缩水原液 COD 去除率%	相对于 3 号滤液 COD 去除率%	滤液 颜色状态
4	643	99.2	70.1	澄清透明
5	1171	98.5	45.5	澄清透明
6	1627	98.0	24.3	澄清
7	2050	97.4	4.6	略显浑浊

结合表 4 和图 3 可知, 质量空速为 4h⁻¹时, 浓缩废水的总的 COD 去除率可达到 99.2%, 而未经吸附的 3 号滤液的去除率为 97.31%, 增加了 1.89%。随着质量空速的增加, 总的 COD 去除率下降; 当空速增加到 7h⁻¹时, 总的 COD 去除率为 97.4%, 和未经吸附的 3 号滤液的去除率 97.31%相比, 几乎没有效果。说明空速越大, 滤液在填料塔内停留时间越短, 吸附效果越差, COD 的去除效果差。

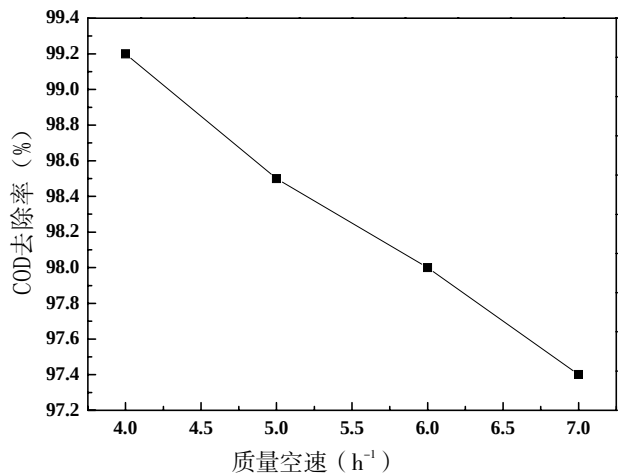


图 3 质量空速与总的 COD 去除率的关系

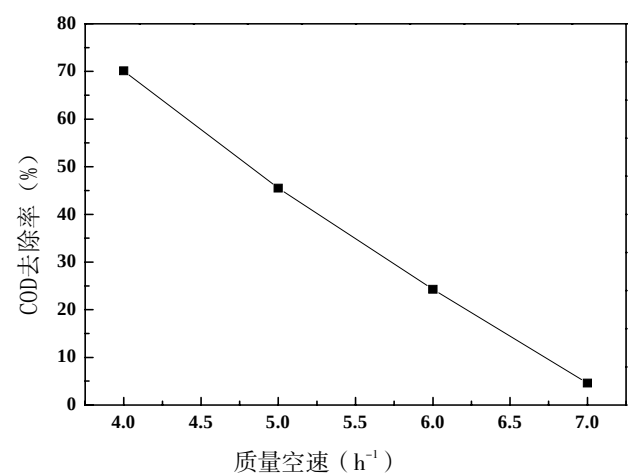


图 4 质量空速和相对于 3 号滤液 COD 去除率的关系

如果说 COD 总去除率无法明确反映吸附过程降低 COD 的效果和吸附空速对吸附效果的影响, 那么用相对吸附前 (3 号滤液) 的 COD 去除率来反映吸附过程的效果和吸附空速对吸附效果的影响。

由图 4 可知, 质量空速为 4h⁻¹时, 经吸附后的水样相对于未经吸附的 3 号滤液的 COD 去除率为 70.10%, 说明吸附这一过程对 COD 去除效果明显, 而且 COD 降低至 643mg/L, 可以进生化池做进一步处理。

3 结论

(1) 实验结果表明, 精馏法回收易溶于水的醇、酮等轻组分, 对 COD 的去除具有非常好的效果, 不仅达到处理浓缩有机废水的目标, 而且对资源进行回收利用。

(2) 轻组分的分离降低了其他芳烃类有机物在废水中的溶解性能, 以浮油形式被去除, 对提升 COD 的去除率有很好的效果。

(3) 馏出液的量越多, COD 去除效果越好, 当馏出液的质量分数超过 4.20% 时, 因蒸馏出过多的水分, 使塔底高沸点有机物浓度增大, COD 去除效果增加不明显, 而且能耗加大, 故馏出液的含量为 4.20% 较适宜。

(4) 在质量空速在 4h^{-1} 时, 精馏联合吸附可以有效地降低 MTO 高浓度有机废水的 COD 至 643mg/L , 达到入生化池的标准, 可以对废水作进一步处理。

参考文献:

- [1] 高美莹. 甲醇制烯烃的 MTO 工艺与市场前景[J]. 广东化工, 2009, 36(8): 104-104.
- [2] 王玉飞, 闫龙, 陈碧. 炼油废水处理现状及可行性研究[J]. 榆林学院学报, 2012, 22(4): 29-33.
- [3] 倪桂才, 王锐. 炼油废水处理技术进展[J]. 安全、健康和环境, 2012, 12(3): 33-35.
- [4] 赵月龙, 祁佩时, 杨云龙. 高浓度难降解有机废水处理技术综述[J]. 四川环境, 2006, 25(4): 98-103.
- [5] 陈刚, 李丹阳, 张光明. 高浓度难降解有机废水处理技术[J]. 工业水处理, 2003, 23(3): 13-16.
- [6] 韩统昌, 林洁. 超临界水氧化法在废水处理中的应用研究[J]. 交通环保, 2001, 22(6): 32-34.
- [7] 张仕立. 催化湿式氧化法研究进展[J]. 科技资讯, 2008, (15): 94.
- [8] 邓长慧, 曹敬华, 邓长莉, 等. 活性炭在高浓度有机废水处理中的应用[J]. 环境工程, 2007, (z1): 32-33.

Study of MTO Ultra-High Concentration Organic Wastewater Treatment

CAI Xing-wang¹, MAO Man-yi², XIA Ming-gui¹, ZHANG Xiao-liu¹, XIAO Jin-xian²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan Hubei 430200, China;

2. HuBei Huabang Chemical Co.Ltd., Wuhan Hubei 430070, China)

Abstract: The COD of ultra-high concentrated organic wastewater from MTO process can reach 100000mg/L . In the most traditional treatment process of wastewater, the organics are oxidized into CO_2 and H_2O , unable to be used, resulting in a waste of resources. In this article, separating the low boiling point and water-soluble components alcohols and ketones in ultra-high concentrated organic wastewater by distillation, the recovery of the organics reaches 91%. After standing for 24h, there are slick floats. The COD value of wastewater will be further reduced after filtration. Finally, purify and absorb the residual organics in water through activated carbon at room temperature. When the distillate amounts to 4.2%, the COD value of concentrated water decreases by 97%. When the WHSV is 4h^{-1} , the concentrated water becomes clear and transparent and COD value drops to 643mg/L and could be discharged in to biological pool for further treatment.

Key words: Ultra-high concentrated organic wastewater; distillation; activated carbon adsorption; COD