

# 甲醇制烯烃(MTO)含油废水处理及回用

李玉林, 杜善明, 吴国祥, 肖杰, 刘义, 贺飞, 朱德汉  
(神华新疆化工有限公司, 新疆 乌鲁木齐 831404)

**摘要:** 新疆某煤制烯烃项目采用预处理+生物处理+深度处理组合工艺处理含油废水,其中预处理采用平流隔油、涡凹(CAF)气浮、溶气(DAF)气浮,生物处理采用A/O工艺,深度处理采用曝气生物滤池(BAF)。运行结果表明,该组合工艺运行稳定可靠,对油类及悬浮物去除率>99%,对COD和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率>95%,处理后的水可回用于冲刷地面、洗车、绿化、景观,同时浮油回收利用,可供同类废水处理工程参考。

**关键词:** 含油废水; 平流隔油池; 气浮; 曝气生物滤池

**中图分类号:** TU993 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)18-0086-05

## Treatment and Reuse of Methanol to Olefin (MTO) Wastewater

LI Yu-lin, DU Shan-ming, WU Guo-xiang, XIAO Jie, LIU Yi, HE Fei,  
ZHU De-han

(Shenhua Xinjiang Chemical Co. Ltd., Urumqi 831404, China)

**Abstract:** A MTO project in Xinjiang adopts the combined process of horizontal flow oil separation, cavitation air flotation (CAF) and dissolved air flotation (DAF) for pretreatment, A/O for biological treatment and biological aeration filter (BAF) for advanced treatment to treat oily wastewater. The operation results showed that the combined process was stable and reliable, the removal rates of oil and suspended solids were more than 99%, and the removal rates of COD and  $\text{NH}_3\text{-N}$  were more than 95%. The treated water can be used for ground washing, car washing, greening, landscape, while the oil was recovered, which provides a reference for coal chemical MTO wastewater treatment.

**Key words:** oily wastewater; horizontal flow oil separation tank; air flotation; BAF

### 1 项目背景

中游甲醇制烯烃(MTO)项目因其排放废水具有水量大、水质不稳定、物质成分复杂等特点,而且废水中含有大量难以生物降解的石油类物质,一直以来是煤化工废水处理的难点和重点。

常规含油废水处理主要有物理法、化学法、物理化学法等,物理法又分为重力分离法、离心分离法、粗粒化法、膜分离法等,化学法主要有凝聚法和盐析法。物理化学法主要有浮选法<sup>[1]</sup>。

新疆某煤制烯烃项目是以煤为原料生产甲醇 $180 \times 10^4 \text{ t/a}$ ,并以MTO装置为核心进一步加工成烯烃及其聚合物的上下游一体化项目。该项目

MTO装置取样冷却器、水洗塔排放生产废水中含大量石油类物质,最高达到 $200 \text{ mg/L}$ ,为此该项目配套建设了MTO废水预处理系统,配合生物处理系统和深度处理系统去除石油类物质,其中预处理系统包括平流隔油、涡凹气浮、溶气气浮技术。

考虑到其他废水的处理问题,本项目处理能力为 $800 \text{ m}^3/\text{h}$ ,水量变化范围为50%~120%。

此外,针对废水处理过程中产生的有机污泥和恶臭气体,该项目分别设置了污泥脱水干化系统和臭气集中收集处理装置。

### 2 设计进、出水水质

根据MTO装置来水条件的统计,经过比较和核

算,并结合同类项目的经验,考虑实际运行水质变化的影响,该项目生化处理装置设计进、出水水质如表1所示。出水水质执行《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准。

表1 设计进、出水水质

Tab.1 Design influent and effluent quality

项 目	设计进水	设计出水
COD/(mg · L <sup>-1</sup> )	1 200	60
BOD <sub>5</sub> /(mg · L <sup>-1</sup> )	450	5
NH <sub>3</sub> - N/(mg · L <sup>-1</sup> )	200	5
pH 值	6 ~ 9	6 ~ 9
SS/(mg · L <sup>-1</sup> )	100	20
石油类/(mg · L <sup>-1</sup> )	20 ~ 200	5

### 3 工艺流程

#### 3.1 工艺比选

从进水水质分析来看,MTO装置废水COD、NH<sub>3</sub> - N和油含量均较高,NH<sub>3</sub> - N浓度远高于微生物代谢过程所需要的NH<sub>3</sub> - N,因此,本工程要选择既能有效去除碳源污染物(BOD<sub>5</sub>、COD等),又能有效去除NH<sub>3</sub> - N的处理工艺,而MTO装置废水通常含有较高的油类物质,因此需要进行隔油沉淀和气浮预处理。

该项目采用预处理+生物处理+深度处理组合工艺,其中预处理采用平流隔油、涡凹(CAF)气浮、溶气(DAF)气浮,生物处理采用A/O工艺,深度处理采用曝气生物滤池(BAF)。为使操作灵活和稳定,生化处理按三条线进行设计,每条线设计处理能力为267 m<sup>3</sup>/h。

装置产生的污泥包括预处理隔油沉淀油泥、气浮的浮渣、A/O生化处理产生的剩余污泥。生化污泥的脱水采用卧式螺旋离心沉降脱水成套设备,处理过程基本全封闭,操作环境清洁,脱水污泥含水率可达80%~85%。脱水后的污泥进一步送至污泥干化处理单元。污泥干化采用成熟的薄层干化技术,以蒸汽为热源,干化后含水率<20%的污泥送至上游装置焚烧。

装置在收集和处理各种有机废水时会产生和散发气体,主要来源有隔油池、气浮池、事故废水调节罐、集水池、综合污水调节罐、碱液调节罐、A/O生化处理池(包括缺氧池)、污泥脱水间、污泥干燥间等,在这些水池或处理罐设置废气收集系统,然后通过主管线送至废气除臭装置分别进行处理,尾气达标排放。

MTO废水处理工艺流程如图1所示。

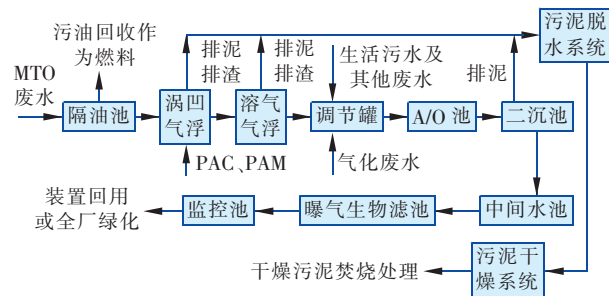


图1 MTO废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of MTO wastewater treatment process

#### 3.2 工艺特点

① 各分段单元处理工艺成熟,对污染物具有较高的降解效率。

② 流程简单,投资省,操作费用低。

③ 容积负荷高。由于硝化阶段采用了强化生化,反硝化阶段又采用了高浓度硝化液回流技术,有效地提高了硝化及反硝化的污泥浓度,与同类工艺相比,具有较高的容积负荷。

④ 组合工艺的耐负荷和抗冲击能力强,可适应复杂来水水质。

#### 3.3 主要构筑物及关键设备

① 平流隔油池。用于去除MTO装置来水中的浮油及悬浮物。2座,表面负荷为0.6 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup> · h),有效容积为337.2 m<sup>3</sup>,钢筋混凝土结构。主要配套设备:2台刮油刮泥机(L=24 m,W=6 m,N=2.2 kW),集油管(DN250)。

② 气浮间。设两套涡凹气浮机、两套溶气气浮机、PAC溶药槽、PAM自动溶药槽、磷酸二氢钠配制槽、MTO装置污水提升井、浮渣池和污泥池。

涡凹气浮机(成套)用于进一步去除来水中的浮油,通过投加絮凝剂和助凝剂加强油水分离。涡凹气浮机包括曝气机、刮渣机、螺旋排渣机、一级搅拌机和二级搅拌机,2台,Q=125 m<sup>3</sup>/h。

溶气气浮机(成套)用于进一步去除浮油,通过投加絮凝剂和助凝剂,并通过溶气向水中释放的微小气泡将废水中的污油带出水面去除。每套溶气气浮机包括溶气泵、刮渣机、搅拌机和空压机,可实现就地控制和DCS监控。2台,Q=125 m<sup>3</sup>/h,回流比为30%,功率为24.95 kW。

③ A/O生化池。按3个序列设置,每个序列由混合选择池、缺氧池、好氧池和脱气池组成。

a. 混合选择池。生化池进水与生化处理的回流污泥在此进行充分接触混合,使活性污泥快速适应进水水质,HRT为0.5 h。布置在缺氧池内,但与缺氧池分开。钢筋混凝土结构,3座,单池有效容积为136 m<sup>3</sup>。

b. 缺氧池。在缺氧条件下去除COD、BOD<sub>5</sub>、硝酸盐和氨氮等。根据现有同类污水处理经验,HRT为25 h。钢筋混凝土结构,3座,6格,每座对应1座混合选择池,有效容积为6 666.7 m<sup>3</sup>/格,有效水深为7 m。

c. 好氧池。曝气时间约50 h。钢筋混凝土结构,3座,6格,有效容积为13 333 m<sup>3</sup>/格,有效水深为6.8 m。污泥负荷为0.05 kgBOD<sub>5</sub>/(kgMLSS·d),MLSS为4 000 mg/L,MLVSS为2 800 mg/L,污泥内源呼吸率为0.045 d<sup>-1</sup>,污泥龄为82.4 d。

④ 二沉池。用于泥水分离,设计表面负荷为0.5 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h)。尺寸:Ø30 m×6.8 m,钢筋混凝土结构,设置3台全桥式周边传动刮泥机。

⑤ 曝气生物滤池。主要对A/O处理出水进行深度处理,进一步去除BOD<sub>5</sub>、COD、NH<sub>3</sub>-N、浮油。由于处理有机物难度较大,以及出水氨氮要求高,设计采用低水力负荷和低污染物负荷运行。共2座10格,设计处理水量为1 000 m<sup>3</sup>/h,方型立式,上向流,空池水力负荷取1.8 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h),空池HRT取2.3 h,设计气水比为(3~6):1,设计冲洗周期为24~48 h,水冲洗强度为7.0 L/(m<sup>2</sup>·s),气冲洗强度为17 L/(m<sup>2</sup>·s),滤池填料高度为4.2 m,配水区高度为1.5 m,承托层高度为300 mm,清水区高度为1 000 mm,池体保护高为500 mm,池体总高度为7.5 m,每格尺寸:7 500 mm×7 500 mm×7 500 mm,单池尺寸:1 500 mm×1 500 mm×7 300 mm,填料高度为4 200 mm,陶粒填料,池体为钢筋混凝土结构。

配套BAF轻质陶粒滤料,粒径为3~6 mm,堆积密度为0.89 g/cm<sup>3</sup>,陶粒密度为1.56 g/cm<sup>3</sup>,比表面积为4.11 m<sup>2</sup>/g,内部孔隙率为0.09,外部孔隙率为0.339。

配套BAF高精度滤板,规格:1 000 mm×1 000 mm×100 mm,混凝土材质。

配套BAFØ21 mm塔形专用长柄滤头18 480个,带配套滤头滤帽;滤头总长(含防堵型滤帽):355 mm;滤帽缝隙:(2.2±0.03) mm;滤帽缝隙条

数:12条;滤杆长:260 mm;ABS材质。

## 4 项目调试

### 4.1 调试方案及计划

根据项目情况以及同类化工项目的经验,甲醇制烯烃装置在投料试车期间,出水水量以及水质均不稳定,来水COD、NH<sub>3</sub>-N会出现大幅波动,因此需制定现场处置方案。

当来水水质比方案预期的低时,在保证B系列运行正常的情况下,合理降低A系列的处理量,以达到经济运行的目的。

当进水水质恶化,比预期值高时,采取C系列投运的方式,尽可能地增加系统的处理能力,减少来水的存储量,降低存储的压力。

当进水水质、水量连续5天超出预期的50%时,启动应急方案,加紧C系列的投产工作,C系列投入运行要求投加污泥量为200 t,同时将B系列的剩余污泥回流到C系列,保证C系列投料时污泥浓度≥3 000 mg/L。C系列投料启动负荷参照A组执行。

### 4.2 系统调试控制要点

本套系统调试的重点是A/O池的污泥驯化和曝气生物滤池的微生物挂膜培养,这也是该套系统调试的难点所在。

#### 4.2.1 A/O系统的调试

第一阶段:污泥接种培养。该阶段主要处理生活污水,培养污泥,提高污泥活性和浓度。调试合格的标准为A/O池MLSS达到1 000 mg/L,驯化恢复污泥活性,同时COD去除率达到80%,出水COD≤60 mg/L、氨氮≤5 mg/L。

第二阶段:保持污泥活性。在本阶段的主要任务是保持污泥活性,维持1 000 mg/L的污泥浓度,等待生产废水进入。调试合格标准:COD<60 mg/L、氨氮<5 mg/L。

第三阶段:污泥增长。为生产来水做准备,提升MLSS至4 000 mg/L。还可以直接投放污泥至MLSS为4 000 mg/L。经过30天左右的恢复,进生产废水调试。

第四阶段:驯化。MTO废水进入系统,生活污水全部进A/O系统,逐步提升A/O系统的氨氮负荷,直到出水达标。该阶段调试合格标准:COD<60 mg/L、氨氮<5 mg/L。

第四阶段进水指标如表2所示。

表 2 第四阶段进水指标

Tab. 2 Influent quality of the fourth stage

项 目	水量/ ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	COD/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	BOD <sub>5</sub> / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	NH <sub>3</sub> - N/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	TP/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	SS/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	石油类/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
MTO 净化水	366	1 500	600	5	0	100	200
生活污水	44	400	220	40	4.0	200	10
其他生产废水	30	600	300	20	4.0	500	200
调试期间(未计 MTO 来水)加权平均	340	766	319	154	1.7	78	13
MTO 进水之后加权平均	620	977	399	103	1.3	95	43
设计取值	800	1 200	450	200	1.0	100	50

4. 2. 2 曝气生物滤池调试

曝气生物滤池调试主要是生物膜的培养和驯化过程。影响生物膜活性的最主要因素有:进水底物浓度、营养物质、溶解氧、酸碱度、温度、毒性抑制、负荷等,因此在调试过程中,一定要控制好进水水质,避免水质水量出现大的波动,进而影响调试效果。

系统调试运行稳定后,出水 BOD<sub>5</sub> 为 2.8 mg/L, COD 为 12 mg/L,SS 为 19.3 mg/L,氨氮为 2 mg/L,石油类为 0.46 mg/L,TP 为 0.84 mg/L,pH 值为 7.15,完全优于设计出水水质。

5 运行效果

该系统于 2015 年 7 月调试成功并投入运行,两年来系统运行稳定,出水水质良好,而且系统耐冲击性能优越,经受住了 MTO 装置、气化装置高氨氮、悬浮物、COD 和石油类物质的冲击,未出现过水质超标情况。装置不同阶段平均运行数据如表 3 所示。

表 3 装置不同阶段平均出水数据

Tab. 3 Operational data of effluent at different stage

项 目	2015 年 下半年	2016 年 上半年	2016 年 下半年	2017 年 上半年	2017 年 下半年	加权 平均
pH 值	7.92	7.85	8.66	8.80	8.35	8.32
氨氮/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	1.32	1.98	0.16	0.56	0.15	0.83
悬浮物/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	15	18	13	18	16	16
COD/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	12	17	14	15	20	16
石油类/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.21	0.11	0.18	0.09	0.07	0.13
挥发酚/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	未检出	0.001 1	0.000 5	未检出	0.000 6	0.000 4
溶解性总 固体/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	386	1 449	1 001	1 348	1 255	1 087

表 3 表明,采用平流隔油池 + 涡凹 + 溶气气浮 + A/O + BAF 工艺处理 MTO 含油废水效果很好,COD、NH<sub>3</sub> - N、石油类分解彻底且对各种污染物质去除率较高,出水水质达到《污水再生利用工程设计规范》(GB 50335—2002)和《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级排放标准。

对系统两年多来的平均进、出水水质进行加权处理,得到该系统各单元废水处理效率如表 4 所示。

表 4 各单元处理效率

Tab. 4 Treatment efficiency of each unit

项 目		进水/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	出水/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	处理效率/%
SS	平流隔油池	20.0	18.4	8.0
	气浮单元	18.4	15.0	18.5
	生化单元	200.0	45.6	77.2
	BAF 单元	45.6	16.0	65.0
COD	平流隔油池	1 000.0	950	5.0
	气浮单元	950.0	760	20.0
	生化单元	800.0	30.5	96.2
	BAF 单元	30.5	16.0	48.0
氨氮	平流隔油池	10.0	8.7	13.0
	气浮单元	8.7	7.5	13.8
	生化单元	200.0	3.0	98.5
	BAF 单元	3.0	0.83	72.0
石油类	平流隔油池	200.0	84.0	58.0
	气浮单元	84.0	34.2	59.3
	生化单元	34.2	3.4	90.2
	BAF 单元	3.4	0.13	96.0

6 技术经济分析

① 该项目共投资 2 亿多元,占地面积为 70 306 m<sup>2</sup>。

② 处理成本为 1.046 元/m<sup>3</sup>,其中药剂费为 0.24 元/m<sup>3</sup>,电费为 0.546 元/m<sup>3</sup>,人工费为 0.06 元/m<sup>3</sup>,其他费用为 0.20 元/m<sup>3</sup>。

③ 本项目实施后,处理水全部回用于地面冲  
(下转第 122 页)