

BDO 生产过程中废水处理技术研究

马元刚

(中国石化长城能源化工(宁夏)有限公司, 宁夏 银川 751400)

摘要 BDO 是在化工领域中应用的丁二醇二元醇有机化合物, 炔醛法 BDO 装置利用 Cu/Bi 和 Ni/Al 催化剂生产 BDO, 生产过程中的废水具有大量重金属离子和有机物, 严重威胁生态环境。所以, 有效处理 BDO 催化剂废水具有很大的环保意义。本文首先简单介绍了 BDO 催化剂废水的特点; 其次详细分析了 BDO 催化剂废水处理的问题, 并提出了切实可行的改造方法; 最后论证了 BOD 催化剂废水处理的效果, 旨在找到一种或多种综合性的废水处理方案, 为确保 BDO 生产的环境友好性和可持续性提供参考。

关键词 BDO 催化剂; 污水处理; 物理沉淀

中图分类号: X78

文献标志码: A

文章编号: 2097-3365(2024)06-0049-03

在人们生活水平不断提高的背景下, 也促进了现代工业的发展。但是, 生活污水、工业废水中的磷含量不断增高, 对周围水质造成了影响。所以, 对污水、废水的有效处理和排放研究是重点内容。化学法、净化法、吸附法等都能够除磷, 在除磷过程中使用药剂的不同量、搅拌时间等都会对废水处理效果造成影响。所以, 要对废水处理的机理进行明确, 从而优化废水处理技术^[1]。

1 BDO 催化剂废水的特点

BDO 炔化含醛废水中的重金属离子和有机物比较多, BDO 合成催化剂活化废水 pH 偏高, 带有大量偏铝酸钠和氢氧化铝, 严重影响环境生态, 主要特点包括:

1. 生物降解困难。BOD 废水中的有机物降解比较困难, 也提高了废水处理的难度。

2. 重金属离子含量比较高。因为 BOD 催化剂废水中的重金属离子量比较大, 包括 Cu、Fe 和 Ni 等, 严重影响了环境。

所以, 就要优化 BOD 催化剂废水的处理措施, 避免对环境造成危害^[2]。

2 BDO 催化剂废水的处理问题和改造

2.1 项目分析

某公司的 1,4 丁二醇项目污水处理工艺设计存在问题, 导致加氢催化剂活化废水与炔化废水混合, 废水中有大量的催化剂、甲醛和 B3D, 并且没有通过处理, 污水处理不满足标准。与实际现场结合, 利用有机混凝剂聚丙烯酰胺 (PAM) 对重金属催化剂处理。通过稀释的方式解决 B3D 问题, 将甲醛处理作为重点。原本

设计污水的质量和实际排放水质存在差别, 无法满足污水处理的需求。

BDO 活化废水的污染物主要包括 SS、pH 值偏高等, 项目中的系统进水水质通过化学工艺结合实际情况所提出。对生化污水处理系统接收能力充分考虑, 与国内其他废水处理项目实际运行情况结合, 对出水水质指标进行确定^[3]。

2.2 原本设计的问题

化工装置上游排污水的种类比较多, 污水处理不达标。原本设计的水质条件和实际不同, 导致生化污泥死亡, 影响了生化系统的运行。上游化工装置在同一个管线中混合了含醛废水和催化剂废水, 大量的排放污水, 通过水解酸化进水池和厌氧生化系统进行处理。因为厌氧水池设计问题, 反应填料层出现坍塌, 无法对污水开展厌氧生化处理, 导致水池中的污水漫出来。

设计的生化反应系统不合理, 压滤系统要同时运行物化处理和污泥压滤两个系统。污水在通过压滤之后进入好氧生化系统中, 系统运行存在问题, 限制了污水处理, 污水处理之后的色度、浊度都超标。

2.3 废水处理技术的优化

对原本构筑物对废水处理技术进行改造, 保持原本设计工艺对废水处置装置进行改造。充分考虑废水处理过程中的进水不稳定性, BDO 压力凉水会进入废水调节池中, 之后通过搅拌机进入隔油池中。CPU 出水在混凝槽中流入, 加药搅拌之后将悬浮物和浮油去除, 使出水水质能够满足进水需求。利用中间水池实现出水, 潜水搅拌机混合后能够在高效厌氧反应器中设置布水器, 通过厌氧和水解微生物的作用, 能够将废水

转变成为短链有机物,使废水可生化性提高。高效厌氧反应器的出水分别在监测水池和中间水池中,利用在线监测仪对水池进行监测,满足出水需求之后能够进入废水集中处理系统调节池中进行处理。如果不满足出水需求,那么就要利用废水调节池进行处理^[4]。

具体改造后的工艺流程如下述:

1. 设置好氧内回流管线,更换原本的碳钢材质管线为不锈钢,改造设备之后能够解决管线的腐蚀问题。另外,使用加药系统设备优化工艺,设置专用有机型生化絮凝剂,使好氧生化的停留时间能够延长,并且使系统的污泥浓度提高,从而提升微生物脱除率。

2. 分开设置真空冷凝液和重金属催化剂废水的管线,改造为一级氧化反应池,设置蒸汽加热管线实现预加热处理。通过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节废水的 pH 值,之后利用 KMnO_4 氧化。结束反应之后进入氧化反应池中加入阳离子型聚丙烯酰胺和 FeSO_4 絮凝沉降,催化剂废水在氧化处理之后能够去除有害物质,包括重金属催化剂、甲醛等,满足进水需求。

3. 重金属催化剂在氧化反应池中沉降,利用底部排污阀将重金属催化剂去除,在原本除油溶气气浮系统中输入分离上清液,并且添加聚丙烯酰胺。在高浓度均质水池中投放分离之后的二次固液,然后开展生化处理。在污泥浓缩池中排放沉淀物,通过压滤机进行处理。

4. 因为原本的化工混合有机废水中是没有油类物质的,所以不需要对其除油。可以改造除油溶气气浮管线,使其能够对重金属催化剂废水进行处理。在高浓度均值水池中排放有机废水,这些废水都是无毒的,曝气均值混合之后处理^[5]。

5. 通过两套混凝槽实现 CPI 隔油装置的出水,混凝槽为二级设计。将混凝剂 PAC 添加在一级混凝槽中,乳化油破乳之后存在浮油,并且使悬浮物脱稳后构成固体颗粒;将絮凝剂 PAM 添加到二级混凝槽中,提高浮油的颗粒度,通过气浮机将絮体去除。使用环氧防腐和钢结构设计混凝槽,并且投放两台搅拌机。

6. 高效厌氧反应器。使用 USAB 的方式设计高效厌氧反应器,聚酯维纶类填料设置在池内,使转性和兼性的厌氧菌生物化学反应得到加强,从而降解有机物。设置四个反应器,通过钢筋混凝土设计。将插入式 pH/温度计和超声波液位计设置到厌氧池中,在中控室中传输仪表信号。利用厌氧反应器能够产生沼气,利用压力变送器、引风管、烟囱、沼气引风机排放沼气。

7. 在中间水池中流入气浮机的产水,混合厌氧回流水之后在厌氧反应器中流入。将蒸汽加热装置设置

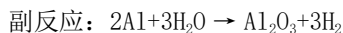
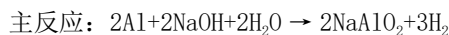
到中间水池中,能够加热混合废水,从而满足进水需求。设置中间水池,水力的停留时间设置四个小时,利用半地下式的钢筋混凝土结构进行设计。在水池中安装潜水搅拌机,避免出现沉淀的悬浮物,在中控室中传输相关信号。

8. 在混凝槽设置过程中,要求设置对应的气浮机,将大颗粒、细小的悬浮物或者浮油进行去除。利用混凝加药气浮分离,使水中的油类、悬浮物、胶体物质进行去除,对生化处理效果进行保证。气浮装置配套设备包括 PAC 加药系统、PAM 全自动溶解配置装置、浮渣池、浮渣配方泵等,在污水集中池中输送浮渣,对废污进行统一处理^[6]。

3 BOD 催化剂废水的处理效果

3.1 样品来源和情况

由 1,4-丁炔二醇 (BYD) 加氢反应生产 1,4-丁二醇 (BDO) 过程中,需在雷尼镍催化剂 (42% 镍和 58% 铝组成的合金) 作用下完成反应,而雷尼镍催化剂使用前需进行活化,活化过程主要使用 0.5% ~ 2.5% NaOH 溶液对催化剂进行活化,去除催化剂中约 25% 的铝。活化原理为:



反应器催化剂活化大约需要 8 ~ 10 h,活化完后,需洗涤 4 h 或 pH 值降至 8 及以下,在铝的去除率达到要求之后,用水洗除催化剂床层残留的碱液和反应生成的 NaAlO_2 ,产生含偏铝酸钠废水,共计排放约 14 h,最大排放量 170 m^3/h ,单台反应器排放量约 2 400 m^3 ,合计约 5 000 m^3 。

3.2 试验材料

在开展试验的过程中,主要材料包括天平、滤纸、量筒、硫酸亚铁、漏斗等;配置硫酸亚铁 1 mol/L 备用,0.2 mol/L 的 PAM、PAC 溶液。

3.3 试验方法

选择 500 ml 的样本和烧杯,分别添加 PAC、PAM、硫酸亚铁,通过玻璃棒搅拌,静止 30 分钟后过滤,并且烘干称重。

3.4 试验结果

3.4.1 实验数据

使用分析纯对甲醛废水进行模拟,因为高浓度甲醛催化剂的废水水样具有复杂的成本,所以要加热后分析,表 1 为数据结果。通过试验可以看出,主要是因为水样中的沉淀物提高了甲醛含量,降低了沉降速度。

表 1 数据结果

样品	药剂	反应条件	甲醛 /%
1 号	氢氧化钠	70 ~ 75 °C pH11-12	0.1
2 号	硫酸亚铁、 氢氧化钙	70 ~ 75 °C pH11-12	0.24
3 号	PAC、氢氧化钙	85 °C pH11-12	0.01
4 号	硫酸亚铁、 氢氧化钙	70 ~ 75 °C pH11-12	0.02
5 号	氢氧化钙	85 °C	0.06
6 号	氢氧化钙	85 °C	0.21

3.4.2 不同温度的影响

在不同温度下的甲醛反应不同,表 2 为影响结果。在相同反应时间时,温度越高,那么就能够彻底反应。在 70 ~ 75 °C 的时候,甲醛的脱除率为 98%。之后,随着温度的升高,絮凝剂对于甲醛并没有太大的影响。在分析误差的时候,可能是因为杂质会影响到测定甲醛的结果。为了避免杂质影响到测定甲醛过程,在结束反应后添加 PAM 絮凝剂和 PAC 聚合氯化铝,表示会干扰到甲醛的测定,PAM 絮凝剂并没有太大的影响^[7]。

表 2 影响结果

样品	药剂	反应条件	甲醛 /%
7 号	氢氧化钙	40 °C pH11-12	0.29
8 号	氢氧化钙	65 °C pH11-12	0.13
9 号	氢氧化钙	70 °C pH11-12	0.1
10 号	氢氧化钙	85 °C pH11-12	0.01

3.4.3 反应器控制温度的优化

BOD 属于放热反应,利用冷却循环流量控制反应器的温度,在此过程中对反应器的温度设置为 130 ~ 145 °C。针对装置的日常运行情况,假如 BOD 合成反应器的温度比较高,就会导致丁醇含量过高,降低了催化剂的应用周期。在 BDO 合成反应器催化剂活化之后,控制反应器的床层温度为 125 °C。在催化剂使用时间越来越长时,反应器的温度也会不断提高,从而促进反应效果,避免杂质太多,图 1 为优化前后甲醛含量对比。

3.4.4 降低甲醛含量

甲醛循环塔能够将甲醇、甲醛等杂质去除,提高产品的精度。不改变其他的工艺条件,使甲醛循环塔塔底的温度得到提高,使甲醛含量降低。如果只是将甲醛循环塔温度提高,使甲醛含量降低,这种方式会提高产品的能耗,还会浪费蒸汽。另外,导致浓度提高会对正常操作造成影响。那么,如何使甲醛进料降低是重点。

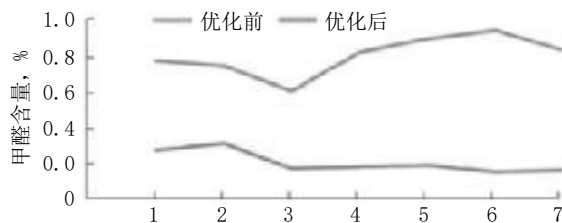


图 1 优化前后甲醛含量对比

利用反应器采出是通过过滤之后使其能够成为甲醛循环塔进料,在工作过程中的甲醛浓度不能够超过 12%,避免对催化剂的应用寿命造成影响。使反应器操作温度得到提高,能够使反应器中甲醛含量得到降低。在工艺包中,控制反应器温度为 80 ~ 90 °C。在优化前,系统温度为 89 ~ 90 °C,甲醛含量为 11%。为了使甲醛浓度降低,可以提高反应器温度为 92 °C,并不会增加副产物,也不会降低催化剂寿命,但是会降低甲醛含量^[8]。

4 结束语

在处理 BDO 催化剂废水的过程中,要求综合多种处理技术,为重要环保工作。虽然物理化学法具有良好处理效果,但是应用成本比较高,会导致出现二次污染。生物降解法环保,但是处理比较困难。所以,要综合多种方法,提高 BDO 催化剂废水处理效果。在实际应用过程中,要求能够根据具体情况对处理技术选择,并且充分二次利用处理之后的废水,保证生态环境的发展。

参考文献

- [1] 曾科,刘玉莎,林达,等. γ -FeOOH 催化臭氧微气泡联合 BAF 工艺深度处理造纸废水[J]. 净水技术,2023,42(02):117-124.
- [2] 林欣,李学艳,陈永泽. 负载型金属催化剂的制备技术及其在废水处理中的应用研究进展[J]. 合成树脂及塑料,2023,40(04):57-64.
- [3] 朱伟. 石油化工催化剂生产废水处理清洁生产技术研究[J]. 中国化工贸易,2020,12(26):107-108.
- [4] 李庆远,王超,许世佩,等. PBS 前体 1,4-丁二醇合成的反应工艺和催化剂研究进展[J]. 化工进展,2022,41(11):5771-5782.
- [5] 彭峥,吴佳朋,郭伟. 非均相臭氧催化剂处理偏二甲胍废水技术研究[J]. 化工设计通讯,2022,48(08):183-185.
- [6] 刘博扬. 石油化工催化剂生产废水处理清洁技术探讨[J]. 化纤与纺织技术,2021,50(07):33-34.
- [7] 贾琼. 基于稳定生产下甲醛催化剂使用寿命延长的应用研究[J]. 聚酯工业,2023,36(03):64-66.
- [8] 孙超. 炔醛法 BDO 生产工艺铜钼催化剂提质增效方案[J]. 聚酯工业,2022,35(05):57-59.