

# 丙烯腈装置废气污水处理技术与设备改进

杨郁满<sup>1</sup>, 孙 铁<sup>1\*</sup>, 张素香<sup>1</sup>, 许幸发<sup>2</sup>

(1. 辽宁石油化工大学机械工程学院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 抚顺石化公司腈纶化工厂, 辽宁 抚顺 113009)

**摘要:**采用日本巴布柯克-日立公司工艺技术,对废水焚烧炉进行改造;优化废水处理方式,对低质量浓度污水进行处理后进行回用;与环境工程公司合作,共同研究开发废水处理工艺,对污水处理场进行改扩建。技术与装置改进后,废气中非甲烷烃痕量排放,废水外排量和新鲜用水量明显减少,污水处理场出水达标排放,产生良好的经济效益和环境效益。

**关键词:**丙烯腈废气;丙烯腈污水;废水焚烧炉;污水处理场

中图分类号:TQ09

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)01-0126-03

## Improvement of exhaust & sewage treatment technology and equipment for acrylonitrile plant

YANG Yu-man<sup>1</sup>, SUN Tie<sup>1\*</sup>, ZHANG Su-xiang<sup>1</sup>, XU Xing-fa<sup>2</sup>

(1. Mechanical Engineering Department, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. Fushun Petrochemical Co. Acrylic Fiber Chemical Plant, Fushun 113009, China)

**Abstract:** The waste water incinerator is modified with Japanese Papua Kirk-Hitachi technology. The low concentration wastewater is treated for reuse by optimizing the wastewater treatment methods. New wastewater treatment process is studied with environmental engineering company to reconstruct the sewage farm. After the improvement of technology and equipment, the trace emission of NMHC is achieved. Wastewater emission load and fresh water use load reduce significantly. Sewage treatment effluent is up-to-standard release, which produces good economic benefits and environmental benefits.

**Key words:** acrylonitrile exhaust; acrylonitrile wastewater; waste water incinerator; sewage farm

辽宁某腈纶化工厂是我国大型石油化化纤企业,现有1套丙烯腈、腈纶联合生产装置。该厂丙烯腈装置1990年建成,工艺路线采用美国BP公司的丙烯氨氧化法专利技术。技改前丙烯腈废气来源于2处,一是吸收塔废气,污染物含AN(丙烯腈)、非甲烷烃和CO<sub>2</sub>;二是丙烯腈废水焚烧炉尾气,含SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>和CO<sub>2</sub>。丙烯腈污水(包括生产废水和清净下水)中主要污染物为COD<sub>Cr</sub>、石油类、氰化物、氨氮和SS。丙烯腈污水依次经过四效蒸发系统、废水焚烧炉、污水处理场处理后外排或回用。丙烯腈装置在2004年和2006年进行了2轮扩能改造,生产能力由最初的5万t/a达到9.2万t/a,污染物产生量相应增加。该厂针对污染物处理瓶颈问题,改进处理技术,改造处理装置,提高了处理能力,改善了处理效果。

## 1 改进前存在的问题

### 1.1 吸收塔尾气非甲烷烃超标排放

丙烯腈装置扩能改造后吸收塔尾气中非甲烷烃的排放质量浓度为4 330 mg/m<sup>3</sup>,超过国家《大气污

染物综合排放标准》二级标准限值(120 mg/m<sup>3</sup>)<sup>[1]</sup>。

### 1.2 清洁下水直排问题

丙烯腈装置在生产过程中产生2股废水:一是生产废水和生活污水经污水处理场处理后排出;二是脱盐水处理站、净化水站、空分站产生的假定净水(COD<sub>Cr</sub> < 60 mg/L)直接排出,扩能改造后这部分废水量可达到170.76 m<sup>3</sup>/h,既不符合环保原则,也浪费了大量的水资源。可以采取一定措施,将这部分水进行再处理后回用。

### 1.3 污水处理场排放超标

由于国内丙烯腈生产废水的处理存在技术难关,污水处理问题一直是瓶颈问题<sup>[2]</sup>。化工厂原有1座处理能力为250 m<sup>3</sup>/h的污水处理场,处理工艺为厌氧/好氧/生物碳三级处理工艺,主要处理含丙烯腈、DMF(二甲基酰胺)等污染物的生产废水。

由表1中数据相比较可以看出,污水处理场出水部分污染物质量浓度不能满足《辽宁省污水与废气排放标准》(DB 21-60-1989)二级标准的要求,主要包括COD<sub>Cr</sub>和氨氮等。

收稿日期:2013-08-30

基金项目:抚顺市科技攻关项目(201227)

作者简介:杨郁满(1987-),男,硕士生;孙铁(1964-),男,教授,研究方向为高效节能石化装备的研究与开发,通讯联系人,024-56863389, yangyumanyym@sina.com。

表1 技改前污水处理场出口水质

项目	pH	COD <sub>Cr</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	石油类/ (mg·L <sup>-1</sup> )	氨氮/ (mg·L <sup>-1</sup> )	SS/ (mg·L <sup>-1</sup> )	氰化物/ (mg·L <sup>-1</sup> )
出口	6.37	229.65	2.54	21.22	88.26	0.26
标准	6~9	100	8	15	100	0.5

## 2 技术与装置改进方案

### 2.1 废水焚烧炉改造

丙烯腈废水焚烧炉是焚烧含丙烯腈、乙腈、氢氰酸及硫胺等高浓度有机废水的装置,炉膛温度950℃,正常焚烧废水量为5.5 t/h左右。该装置于1990年11月与丙烯腈装置同时投用。腈纶厂采用日本巴布柯克-日立公司工艺技术对废水焚烧炉进行改造,将吸收塔尾气和装置废液采用多级分级焚烧法进行焚烧处理。将丙烯腈装置的2个废气排放源减少为1个,使排放的非甲烷烃类为痕量。该技术的工艺流程为:丙烯腈装置吸收塔尾气进入水封罐后,再进入AOG加热器进行预热,然后分3股进入焚烧炉喷嘴;丙烯腈及辅助装置的废水也分3股进入焚烧炉喷嘴;助燃空气用鼓风机升压,再进入空气加热器用蒸汽预热至170℃,导入焚烧炉;焚烧炉烟气经余热炉回收热量后,从烟囱排入大气;二级脱

盐水经脱氧后,利用烟气预热,进入废热锅炉产生4.0 MPa 过热蒸汽。

### 2.2 低质量浓度污水回用技术改进

腈纶厂对低质量浓度污水处理至COD<sub>Cr</sub> < 30 mg/L后,用于循环系统补充水和厂区绿化用水。处理工艺为:假定净水—调节池—气浮池—精密过滤罐—臭氧发生器—活性炭滤罐—回用。具体参数为:1座1 000 m<sup>3</sup>的调节池,1座100 m<sup>3</sup>/h的气浮池,2台50 m<sup>3</sup>/h的精密过滤罐,2台臭氧发生器,2台活性炭滤罐。此改造总投资250万元,其中建筑工程投资70万元,设备投资180万元。

### 2.3 污水处理场装置改进

腈纶厂与上海工大科技园环境工程有限公司合作,共同研究开发丙烯腈废水处理工艺(化学氧化混凝沉淀、缺氧、生物流化、硝化、生物碳工艺路线),对原有污水处理装置进行改扩建,新增污水处理单元,调整污水处理流程。该套污水处理方案的工艺流程见图1。由于该污水处理流程为国内首例,腈纶厂为首家采用单位,存在一定风险,工程按照“一次整体设计、二期分步建设”,即一次完成整体工程设计,第一期建设规模为总体设计规模的50%(125 m<sup>3</sup>/h),待实际运行验证后,再进行第二期(125 m<sup>3</sup>/h)的建设。项目总投资1 570万元,一期投资1 127万元。

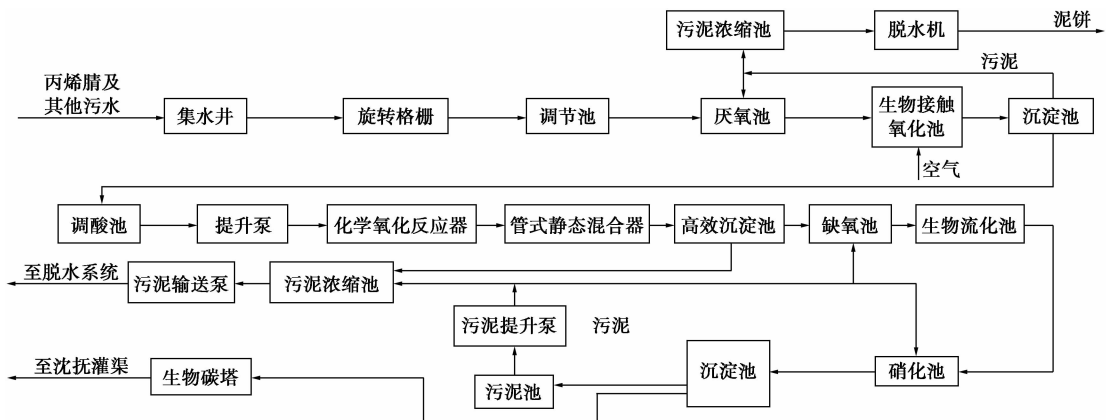


图1 污水处理改进方案工艺流程图

#### 2.3.1 污水处理场改造建设

增建1座10 m×5 m×3.5 m的调酸池,并配3台污水提升泵;增加8台化学氧化反应器;增建4座6 m×6 m×8.7 m的高效沉淀池;增建2座18 m×13 m×6.5 m的缺氧池;增建12座6 m×6 m×6.5 m的生物流化池;增建2座18 m×22 m×6.5 m的硝化池;增建4座6 m×6 m×6 m的污泥沉淀池;增建1座5 m×4 m×2.5 m的集泥池及2台污泥提升泵;原污水处理场的8台活性炭塔移位;增建2座储罐(总容积250 m<sup>3</sup>)作为事故罐;增设污

水处理装置的加药系统;拆除原污水处理设施中的中和塔。

#### 2.3.2 工艺各部分具体设计原理、参数

##### (1) 化学氧化混凝沉淀

来自沉淀池的污水和30%来自调节池的污水,在调酸池中混合,调节pH达到3~4。调酸池中加入一定量的聚铝铁溶液,以增加絮凝效果,再将污水送入化学反应器的底部进水口。反应器内有铁屑、焦炭及铁钒催化剂组合材料。反应器内通入压缩空气进行曝气。污水进入反应器后,反应器内填料本

身发生了氧化还原反应,铁是阳极,碳是阴极,污水是电解质,构成无数个微电池电路。污水从化学氧化反应器出水后靠重力流入管式静态器,加入 NaOH 调节 pH 为 8.0~8.5,碱性的污水中生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  活性胶性絮凝剂,以及聚铝铁溶液,具有较强的絮凝沉淀效果。它使污水中的悬浮物、低聚合物和微电池反应中产生的不溶物共沉而去除。高效沉淀池的沉淀污泥由底部排泥管排入污泥浓缩池,上清液通过流水堰流入缺氧池。在化学氧化混凝沉淀过程中需要加入浓硫酸、聚铝铁溶液和 NaOH。

### (2) 缺氧反应

污水从高效沉淀池出来流入缺氧池。池上部安装 1.5 m 高的半软性组合材料,底部设置曝气管,污水呈 S 型流动,缺氧池中大量微生物将污水中颗粒物和胶体物质截流并吸收,将大分子物质、难于降解的物质转化为易于生物降解的小分子物质,进一步去除  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 。

### (3) 生物流化反应

生物流化反应池采用液气并流向上的流动方式,依靠空气的升液作用,使载体粒子和污水在容器内翻动,在供养充分的情况下进行良好的生化处理。生物流化反应池对流体混合性能好、生物浓度高、传热传质效果好,生物膜颗粒的剧烈运动和碰撞使生物膜表面不断更新,生物膜表面的微生物处理效率高,不需要污泥回流,耐负荷变化能力较强。

### (4) 硝化反应

污水从生物流化反应池出来流入硝化池,污水在池内呈 S 形流动,池内安装半软性组合填料高 3 m,底部用可变量微孔曝气头进行曝气。生物硝化包括 2 个步骤,第一步是由亚硝酸菌将氨氮转化为亚硝酸盐,第二步则由硝酸菌将亚硝酸盐进一步氧化为硝酸盐。硝化反应适宜的 pH 为 7.0~8.0,亚硝酸菌适宜的生长温度为 35℃,硝酸菌适宜的生长温度为 35~45℃。

### (5) 沉淀、污泥回流和生物碳塔

硝化反应处理后的污水进入沉淀池,沉淀池底部沉淀污泥排入集泥池,上清液流入生物碳塔。

### (6) 曝气量

缺氧池为 0.125  $\text{m}^3/\text{min}$ ,生物流化反应池为 58.3  $\text{m}^3/\text{min}$ ,硝化池为 92.7  $\text{m}^3/\text{min}$ 。

## 3 技术与装置改进效果

### 3.1 废水焚烧炉改进效果

由表 2 中数据对比看出,该设施改造后废气中非甲烷烃已基本处理至微量,解决了丙烯腈装置吸收塔尾气排放的非甲烷烃超标问题,对丙烯腈装置

产生明显的环境效益。

表 2 废水焚烧炉改造前后废气污染物情况

污染源	废气量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	污染物	排放量/ $(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$
改造前			
吸收塔	47337	AN	0.8
		非甲烷烃	205.0
		$\text{CO}_2$	1786.0
		$\text{SO}_2$	5.95
废水焚烧炉	34000	$\text{NO}_x$	17.0
		$\text{CO}_2$	8287.8
		改造后	
		焚烧炉	99460
$\text{NO}_x$	20.8		

### 3.2 低质量浓度污水回用效果

此改造项目建成实施后,废水外排量及新鲜水用量减少了 100  $\text{m}^3/\text{h}$ ,中水回用于循环水系统 70  $\text{m}^3/\text{h}$ ,用于厂区绿化、道路冲洒等 30  $\text{m}^3/\text{h}$ 。

### 3.3 污水处理场装置改进效果

从污水处理场扩建工程实施前后的情况来看,污水处理场改扩建一期工程完成后, $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 排放浓度由原来的 <500  $\text{mg}/\text{L}$  降至 <300  $\text{mg}/\text{L}$ , $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 排放量削减接近一半;二期工程试运行期间  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 降至 <200  $\text{mg}/\text{L}$ ,正式运行后,从监测点测试数据来看,由丙烯腈装置排出的废水,在经过四效蒸发系统、废水焚烧炉和改进后的污水处理场后,污水中的主要污染物含量大大降低, $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 降至设计指标 <100  $\text{mg}/\text{L}$ ,氨氮降至设计指标 <15  $\text{mg}/\text{L}$ ,排放量大幅度削减。使得排入沈抚灌渠的处理后废水外排污染物浓度满足 DB 21-60—1989 二级标准的要求。

## 4 结语

采用日本巴布柯克-日立公司工艺技术,对废水焚烧炉进行改造,将吸收塔尾气通入其中处理,使非甲烷烃痕量排放;建设新装置处理低质量浓度污染物废水回用,大大减少废水外排量和新鲜用水量;改扩建污水处理场,研发新工艺,使原本  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 和氨氮超标的处理后污水达标排放。通过 3 方面的技术和装置的改进与实施,既使废气和污水达标排放,又节约了用水量,降低了能耗和物耗,提高了经济效益和环境效益。

### 参考文献

- [1] 国家环境保护局. GB 16297—1996. 大气污染物综合排放标准[S]. 北京:中国标准出版社,1997.
- [2] 何学萍. 丙烯腈装置废水综合治理探讨[J]. 化学工程与装备, 2011, (9): 222-224. ■