

全过程控制装置废水污染 破解石化行业治污难点

水专项“松花江石化行业有毒有机物全过程控制关键技术与设备”课题进展

编者按

石化行业是我国支柱产业、经济命脉,是成千上万种人工合成有机化学品和合成材料的原料来源,生产链长,产品种类多,其废水组成复杂,且常含有高浓度难降解及有毒污染物,易产生水环境风险和水生态风险,威胁饮用水源安全。特别是部分石化装置废水排放量大、有毒及难降解污染物含量高,处理难度大,常对炼化一体化综合性企业(园区)综合污水处理厂产生冲击,影响出水稳定达标,长期以来是石化行业废水治理的难点。

“水体污染控制与治理”科技重大专项的“十一五”课题“松花江重污染行业有毒有机物减排关键技术与工程示范”和“十二五”课题“松花江石化行业有毒有机物全过程控制关键技术与设备”由中国环境科学研究院牵头承担。课题组通过对石化行业废水污染控制技术与模式的长期研究,认为要实现石化行业绿色发展必须首先转变污染治理理念,即从传统末端治理理念转变为全过程控制理念。

所谓废水污染全过程控制,就是在识别关键污染物和关键排放节点的基础上,

以综合成本最低为目标,统筹协调源头减量、过程资源化减排和末端治理,促进废水污染物经济高效减排,实现生产优化和达标排放,包含装置和园区两个层面的全过程控制。其中,装置层面的全过程控制是园区层面全过程控制的关键环节,常常是园区废水污染全过程控制的技术瓶颈所在。

装置层面的废水污染全过程控制,以削减装置污染物排放量为主要目标,通过原料替代、工艺改进、控制优化等源头减量措施减少生产过程中的污染物产生量,通过废水中有用物料回用或循环利用、高浓度有机废水能源回收、高毒性废水脱毒等废水过程资源化减排措施减少装置的污染物排放量,降低整个装置的污染减排成本。

课题组针对石化行业废水有机物全过程控制的技术瓶颈,经过10年的科技攻关取得重大突破与进展,攻克了多套石化装置的废水污染全过程控制技术瓶颈,并成功应用于石化装置废水污染全过程控制工程,取得了显著的经济效益和环境效益,保障了所在石化园区综合污水处理厂的稳定运行。



石化装置全过程控制关键节点现场勘察

研发石化装置废水脱毒技术,促进废水能源化预处理

对于丙烯酸丁酯生产废水,除回收丙烯酸外,还可通过能源化预处理实现污染负荷的大幅降低。丙烯酸丁酯废水中丙烯酸浓度高,生物降解性较好,如采用厌氧生物处理工艺处理产甲烷,不仅可回收能量,而且可大幅降低后续综合污水处理厂的运行成本。但丙烯酸丁酯废水对产甲烷微生物毒性较强,因此此类废水能源化预处理的关键是降低废水的生物处理毒性。

对丙烯酸丁酯废水中有毒污染物的识别结果表明,丙烯酸钠是废水中主要的产甲烷菌毒性物质,因此需要将丙烯酸钠转化为低毒性有机物。课题组研发了丙烯酸丁酯废水微氧脱毒预处理技术,在较低的运行成本下实现废水脱毒,脱毒后废水厌氧产甲烷的处理负荷(单位时间单位体积下的进水COD)较脱毒前提高了5~10倍,出水回流比大幅降低,从而可减少所需的厌氧产甲烷反应器容积,降低工程投资和运行成本。

再如,乙烯一步氧化法制乙醛生产工艺,废水水量较大,每吨乙醛产品约排放9吨废水,而废水中含有较高浓度乙酸,如能够实现能源化,不仅可大幅降低对综合污水处理厂的负荷,另一方面可回收能量。但此类废水对产甲烷菌毒性非常强,厌氧产甲烷反应器无法正常运行。

针对此问题,课题组通过废水组成解析,揭示了氯乙醛类物质是此类废水厌氧微生物毒性的主要来源。在此基础上,课题组研发了乙醛废水脱氯脱醛脱毒预处理技术,攻克了此类废水能源化回收的技术瓶颈,工程应用可大幅降低乙醛装置的废水污染负荷。



课题研发的丙烯酸丁酯废水有机酸回收设备

技术应用削减园区综合污水处理厂负荷,支撑企业减污增效

课题研发的装置废水有机物全过程控制技术应用于松花江上游大型石化园区重点装置废水源头减量和过程资源化减排工程,每年削减进入园区综合污水处理厂的化学需氧量3000吨以上,削减苯酚、取代苯、丙烯腈等特征污染物400吨以上,回收ABS树脂、腈纶等化工产品250吨以上,已产生经济效益2000多万元。

由于石化产品种类繁多,生产工艺各异,废水排放特征差异性较大。因此,还需要继续针对石化行业难点装置开展排放特征解析与装置废水污染全过程控制技术研究,从而为石化行业绿色发展提供技术支撑。

撰稿:周岳溪 宋玉栋 沈志强 蒋进元 邢飞龙

开展装置废水排放特征解析,优化装置废水污染控制策略



石化装置高浓度废水取样

分离过程同步完成,废水中常含有副产物、未进入产品的原材料、辅助材料等杂质。再加上分离效率很难达到100%,废水中也会夹带少量的产品和中间产品组分。

传统的废水末端治理模式以化学需氧量、总有机碳等综合性指标为基础,缺乏对废水组成的详细解析,导致废水治理技术选择存在盲目性。一方面,废水中具有回收价值的原料、中间产品和产品组分被作为普通污染物降解,不仅浪费资源,而且会产生处理成本;另一方面,废水中高浓度有毒及难降解污染物未得到针对性的有效控制,直接排入以生物处理单元为主体的综合污水处理厂,产生冲击负荷,造成出水难以稳定达标。

而石化装置废水污染的全过程控制模式,首先对废水的水质特征进行详细解析,确定哪些污染物具有回收价值,哪些污染物应进行源头减量,哪些污染物应进行过程资源化减排,哪些污染物需要通过强化降解或脱毒预处理去除,在此基础上确定最为经济有效的废水污染控制策略。

一是通过对石化生产过程的优化,提高原料转化率和产品收率,降低副产物生成量,或替代毒性大、难降解的辅助材料,达到污染源头减量(Reduction)目的。

二是针对装置排水中仍含有高浓度原料、产品或副产物组分进行资源回收并再回用(Reuse)到装置自身,或循环(Recycle)到其他生产装置利用。

三是对装置高浓度有机废水通过预处理实现能源回收(Recovery),或对高毒性废水通过预处理进行脱毒。

通过上述三方面措施,不仅可降低对后续综合污水处理厂的有机负荷和毒性冲击,保障综合污水处理厂稳定运行并降低其运行成本,同时提高产品收率或生产副产物,产生经济效益。因此,将污染源头减量、过程资源化减排与末端治理相结合,开展污染全过程控制,是提高石化装置生产效率、降低污染治理成本的有效途径。而真正实施石化装置废水的污染全过程控制,必须在对废水排放特征进行系统解析的基础上,有针对性地开展源头减量、过程资源化、脱毒预处理、能源化预处理等关键技术研发。

研发石化装置废水污染源头减量技术,促进生产技术革新减污增效

石化装置废水污染源头减量技术旨在通过对生产过程本身的优化,减少影响后续废水处理单元运行的难降解及有毒的辅助材料使用量,提高化学合成反应效率和分离精制环节的效率,从而提高原料利用率和产品收率,降低废水排放量及废水中副产物、原料、产品及中间产品组分的含量。

例如,ABS树脂是五大通用树脂之一,其主流生产工艺为乳液接枝-本体SAN掺混法,其废水主要采用“混凝气浮-生物处理”工艺处理,经常出现处理出水水质不稳定问题。课题组对ABS树脂废水水质特征及传统处理工艺的分析结果表明,ABS树脂废水中含有高浓度的胶乳、粉料等聚合物,聚合物含量波动大是造成处理出水不稳定的主要原因,而聚合物含量波动主要来自接枝聚合工段高浓度清釜废水的频繁排放以及溶气气浮释放器的频繁堵塞。

针对ABS树脂装置接枝聚合反应釜挂胶严重、清釜周期短、频繁排放高浓度清釜废水的问题,课题组研究发现,传统反应釜内传质传热效果差、局部热量积累导致

胶乳破乳是造成以上问题的主要原因。在此基础上,针对聚合胶乳特性,通过流场模拟和系列试验,研究开发了在低搅拌剪切力下满足反应釜传质传热要求的搅拌设备。采用此设备对工业化传统乳液聚合反应釜进行改进后,清釜周期延长3倍,清釜废水排放频率大幅下降,清釜废水及污染物排放量源头削减75%以上,减少了废水冲击负荷,实现了装置污染源头减量,保障了后续污水处理设施的稳定运行。

此外,反应釜改进还提高了ABS树脂的产品收率和产品性能,同时降低了废水处理单元的药剂投加量和运行成本,取得了显著的经济效益。按照20万吨/年ABS树脂生产装置计算,每年可增收ABS接枝聚合物约200吨,源头减排COD达400吨以上。

再例如,苯酚和丙酮是重要的基础有机化工原料,异丙苯法是生产苯酚和丙酮的主流工艺。课题组针对这一工艺废水有机物浓度高的问题,对废水产生过程和水质特征进行了分析。结果表明,苯酚和丙酮是废水中的主要有机物,而它们含量高的根本原因是装置的废水苯酚回收工段和



ABS树脂生产性试验装置

丙酮精制工段效率有待进一步提升。在问题识别的基础上,课题组针对两个工段分别研究了提高苯酚和丙酮回收率的技术,技术应用后,在不增加生产装置运行成本的情况下,提高了苯酚和丙酮收率,同时大幅降低了废水中苯酚和丙酮的含量,减少了废水治理成本,经济效益显著。按照12万吨/年苯酚丙酮装置计算,每年可增收苯酚60吨以上、丙酮15吨以上,源头减排COD达150吨以上。

研发石化装置废水过程资源化技术,促进资源回收变废为宝

石化装置废水过程资源化技术旨在对废水进行预处理,对废水中的有用物料进行回收,并降低后续综合污水处理厂的运行负荷。

例如,ABS树脂废水中含有高浓度胶乳、粉料聚合物,如进入综合污水处理厂生物处理单元,由于难以生物降解,一部分会粘附在活性污泥絮体或生物膜表面,影响污泥絮体沉降性能及传质性能,从而影响生物处理单元的稳定性;另一部分将“穿透”生物处理单元,进入出水,妨碍废水的达标排放。另一方面,ABS树脂废水中的高浓度胶乳、粉料,主要为聚丁二烯和ABS接枝聚合物,如能分离回收,可作为原料加工低端利用的再生塑料等。因此,ABS树脂废水中的聚合物应进行分离回收。

课题组攻克了ABS树脂装置废水胶乳含量高、粘性大导致气浮溶气释放器频繁堵塞的难题,研发了可长周期稳定运行的防堵塞溶气气浮设备,用于ABS树脂废水中聚合物胶乳、粉料的分离回收。在同等气浮效果下,堵塞周期延长5倍以上,可保障气浮系统长期稳定运行,进而保证了后续处理单元出水水质的稳定性。按照20万吨/年ABS树脂生产装置计算,采用此技术每年可回收低端聚合物600吨以上。

再例如,腈纶是化学纤维六大纶之一,其主流生产工艺为水相悬浮聚合工艺,排放大量高浓度难降解有毒有机废水。腈纶废水是石化废水治理领域的老大难问题,难降解有机物去除是腈纶

废水治理的关键。传统末端治理技术通过芬顿或混凝气浮等方式实现废水中难降解有机物的去除,然而药剂投加大,并产生污泥等二次污染,废水处理成本高。

课题组对腈纶废水水质特征的分析结果表明,废水中含有较高浓度的高分子腈纶聚合物,是废水中主要难降解有机物之一。课题组根据废水中高分子聚合物颗粒特性,研发了高通量、低成本截留回收技术,并实现工业化应用。通过回收高分子聚合物并回用到腈纶生产工艺,回收了有用物料,实现过程资源化减排,同时降低了废水中难降解有机物含量,提高了废水可生化性,降低了末端治理成本。此外,过滤截留出水也可部分回用到聚合生产工艺,降低了单位产品水耗,为企业带来了显著的经济效益。按照13.2万吨/年腈纶装置计算,采用此技术每年可增收腈纶产品30吨以上。

“丙烯酸酯废水也是一个废水污染过程资源化的例子。”课题负责人介绍说。丙烯酸及酯是重要的有机化工原料,其生产过程中产生高浓度有毒有机废水。其中丙烯酸丁酯废水由于高含盐、高有毒有机物,难以焚烧和生物处理,治理难度大。课题组针对丙烯酸丁酯废水有机物以丙烯酸钠为主的特点,突破了以双极膜电渗析技术为核心的有机酸回收关键技术。采用课题研发技术回收有机酸后,废水特征有毒有机物丙烯酸钠含量明显减少,废水毒性显著降低,回收的有机酸溶液具有回用到丙烯酸丁酯装置酯化工段

的潜力。按照1.5万吨/年丙烯酸丁酯生产装置计算,采用此技术每年可回收有机酸约120吨以上,减排COD达150吨以上。



课题研发的防堵塞溶气气浮技术应用工程



课题研发的腈纶废水高聚物截留成套设备