

加压水解—生化法处理丙烯腈污水

上海高桥化工厂

岳阳化工总厂腈纶厂

北京化工研究院

前言

氢氧化法制丙烯腈生产中排出的污水,含有氢氰酸、丙烯腈、乙腈、丙烯醛及氰醇等有毒物质,不经处理直接排放,会造成严重危害。因此,开展丙烯腈污水处理的试验研究工作,对促进我国丙烯腈工业和加速合成材料工业的发展,具有重要意义。本试验研究的目的,主要是解决生产过程中所产生的含氰(腈)污水的处理方法。处理后污水应达到排放要求。

扩大试验的任务,由上海高桥化工厂、岳阳化工总厂、腈纶厂、北京化工研究院等单位组成会战组来完成。根据北京化工研究院加压水解法处理丙烯腈污水实验室研究结果^[1],在上海高桥化工厂采用加压水解—生化两级处理方法,建立每小时连续处理 15 米³丙烯腈生产污水加压水解装置。并利用原有每小时处理量为 50 米³的表面加速曝气池^[2],进行生产性扩大试验。已经有关部门鉴定,并投入了生产使用。

遵照毛主席“独立自主,自力更生”的教导,参加会战的全体同志发扬了共产主义大协作精神,团结战斗。从 1973 年 6 月至 1976 年 6 月结束了加压水解和生化进水 COD 800 毫克/升以下的试验工作。

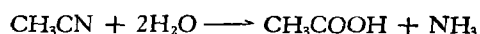
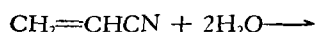
试验结果表明:丙烯腈污水,在反应温度 173—181℃(压力 $p=8-10$ 公斤/厘米²),

pH = 9—10, 反应时间 45—60 分钟,经水解后污水中 CN⁻ 可由 41—1920 毫克/升,降到 0.2—2 毫克/升。控制生化进水 COD 为 800 毫克/升以下,出水的氰化物、有机腈、COD、BOD 均可达到排放要求。

一、加压水解

(一)、试验方法概述

加压水解法处理丙烯腈污水的原理是基于氢氰酸、丙烯腈、乙腈在一定温度(压力)下起水解反应而生成相应的有机酸。



水解反应在碱性条件下进行。因此,生成的有机酸均转化为相应的盐类。

在水解反应的同时,部分氢氰酸、丙烯腈及丙烯醛在碱性条件下进行聚合。

为了确定适宜的反应条件,在试验中观察了反应温度(压力)、CN⁻的起始浓度、pH 及反应时间等各种因素对水解反应的影响。同时,为了考察加压水解法对高浓度含氰(腈)污水的处理效果,试验污水采用丙烯腈生产中萃取解吸塔余液。

在连续试验过程中,每组试验均在温度、压力、流量、pH 稳定的条件下进行取样。由于生产中排出污水水质波动较大,采用随班

累积取样方法。

(二)、工艺流程

工艺流程如图1所示。30%氢氧化钠溶液由槽车运到碱槽，借碱泵送至碱高位槽，

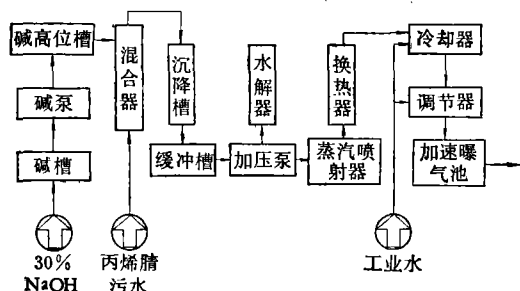


图1 工艺流程示意图

槽，在此槽中加工业水配制成10—20%氢氧化钠溶液。丙烯腈车间污水，在混合器中，用

10—20%氢氧化钠调至试验所需的 $\text{pH}=9.0$ — 10.5 ，然后经沉降槽流入缓冲槽。污水中添加的碱量，由碱调节阀或转子流量计根据 pH 指示值进行调节。

污水经过滤器，借加压泵送到换热器与反应后水解液换热，使污水温度升至 120 — 135°C ，然后进入蒸汽喷射加热器，与 12 — 16 公斤/厘米²蒸汽直接混合加热送到水解塔。控制水解塔塔底温度在 185 — 200°C ，塔顶温度 161 — 181°C ，塔顶相应的操作压力为 6 — 10 公斤/厘米²。

水解液经换热器换热后，由压力调节器减压至 0.2 ~ 0.5 公斤/厘米²，进入冷却器，使出水温度冷却到 35 — 60°C （根据冬夏季温度确定），流入调节池。最后用工业水稀释，

表1. 污水水质的变动范围 [浓度(毫克/升)]

组 成 日 期	CN ⁻	R(OH)CN	AN	ACN	ACL	备 注
75.11.25~76.1.10	210~1920	190~200	20~167	1700~2660	44~148	萃取解吸塔釜液
75.8.26~9.1	41~230	17~25	18.3~264	304~1965	40~98.9	乙腈解吸塔釜液

注：R(OH)CN——氰醇，AN——丙烯腈，ACN——乙腈，ACL——丙烯醛。

调节COD至800毫克/升左右，此时 pH 为8—9，送到表面加速曝气池进行生化处理。

(三)、试验结果

试验期间，丙烯腈生产污水的水质在较大范围内波动。在不同条件试验时，污水水质的变动范围如表1。

1. 不同温度(压力)和反应时间对处理效果的影响

试验是在固定的 $\text{pH}=10.5$ 条件下，变更系统温度为 161°C 、 173°C 、 183°C ，求得不同反应时间的处理效果。为了保证反应在液相条件下进行，故系统的操作压力略高于反应温度下相对应的饱和蒸汽压力 0.7 ~ 1.0 公斤/厘米²。试验结果如图2所示。

从图2可见，加压水解法能有效地处理 CN^- 。提高反应温度和延长反应时间，反应后污水中剩余 CN^- 量随之减少。当反应温度越高，则达到相同的除氰效果所需的反应

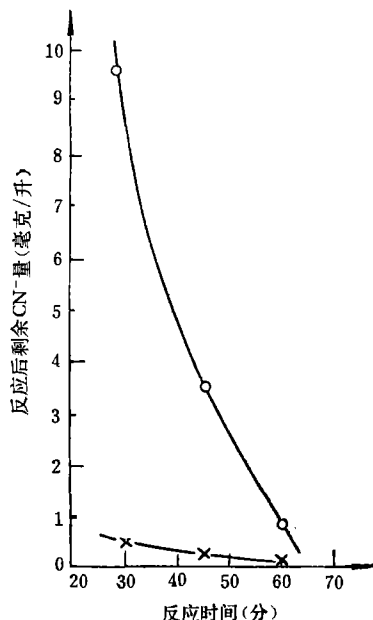


图2 不同温度和反应时间的除氰效果

反应条件： $\text{pH}=10.5$

图中：× 反应温度 181°C (压力=10公斤/厘米²)

○ 反应温度 173°C (压力=8公斤/厘米²)

时间愈短。如要求反应后剩余 CN^- 为 2 毫克/升左右, 反应温度为 173°C , 反应时间应不少于 60 分钟; 当反应温度为 181°C 时, 反应时间可远远少于 30 分钟。

试验中还对较低 CN^- 起始浓度 (41—230 毫克/升) 的乙腈解吸塔污水进行了试验。试验结果表明: 当反应温度为 161°C 及 $\text{pH} = 9.5$ 时, 仍然有很好的处理效果。在图 2 中由于水质不同, 无法进行比较。

还从上述试验结果可知, 丙烯腈较易水解, 而乙腈则较难水解。温度对 CN^- 的水解反应有较大的影响。提高温度可以缩短反应时间。故选择较高的温度可使反应器容积减小。但随着温度的升高, 设备的耐压要求和热量的供应也相应提高。因此, 适宜温度的选择, 除上述因素外, 还要考虑到因地制宜。即允许供给的蒸汽压力和对处理后有毒物浓度等要求。

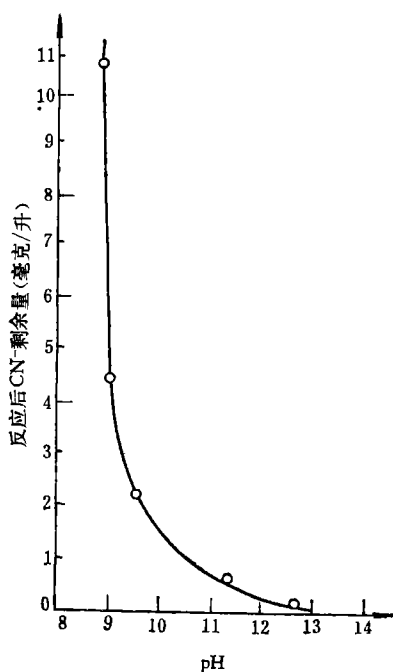


图 3 不同 pH 的除氰效果

反应温度 181°C (压力 $p = 10$ 公斤/厘米 2)

2. 不同 pH 和反应时间对处理效果的影响
加压水解是在碱性条件下处理丙烯腈生产

污水, 来自丙烯腈车间污水的 $\text{pH} = 4-5$, 根据水解的要求, 用 NaOH 调节污水的 pH 。为了验证 pH 对水解反应的影响, 并确定水解反应适宜的 pH , 试验中固定反应温度为 181°C (压力 $p = 10$ 公斤/厘米 2) 分别测定不同 pH 和反应时间对处理效果的影响。试验结果如图 3、图 4 所示。

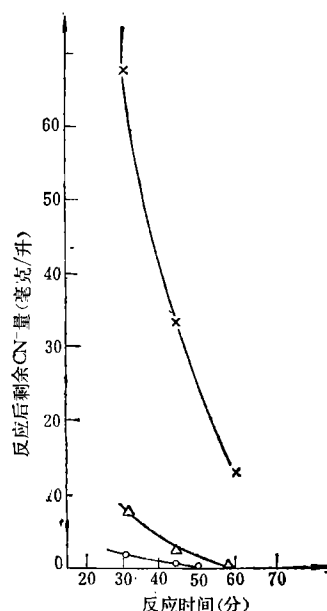


图 4 不同 pH 和反应时间的除氰效果

反应温度 181°C (压力 $p = 10$ 公斤/厘米 2)

$\times$ $\text{pH} = 8.42$ Δ $\text{pH} = 9.51$ $\circ$ $\text{pH} = 12.66$

(1) 由图 3 可知, 提高污水的 pH 能提高 CN^- 的处理效果。污水的 pH 在 9.0 以上时, 对 CN^- 就有很好的处理效果。当污水中 $\text{pH} = 10.5$ 以上时, CN^- 的处理效果变化不大。

(2) 另从图 4 结果可知, 在相同的 pH 时, 随着反应时间的延长, 除氰效果随之增加。在相同的反应时间内, CN^- 的剩余量随着 pH 的提高而减少。当反应时间为 45 分钟, pH 在 8.42, 9.51 及 12.66 时, 剩余 CN^- 量分别为 33.52, 2.25 及 0.06 毫克/升。试验结果指出, pH 在 9.0—10.5 范围内, 有较好的除 CN^- 效果。水解率可达 97—99% 以上。但 pH 在 10.5 以上时, 则对 CN^- 的水解率影响

较小,如要求处理效果相同,所需的反应时间则随着 pH 的提高而减少。若要求反应后剩余 CN^- 量为 2 毫克/升, $pH = 8.42$ 时,反应时间要远远大于 60 分钟; $pH = 9.51$ 时,反应时间需 45 分钟; $pH = 12.66$ 时,反应时间少于 30 分钟。由此可见,反应时间越短, pH 影响就越显著。随着反应时间的延长,影响逐渐减少。

(3) 由前述试验可知,温度的变化对乙腈的水解率影响较小。但从图 5 所示, pH 对乙腈的水解率有显著影响。随着 pH 的增加,乙腈水解率显著增加。当 $pH = 11.3$ 时,乙腈的水解率为 79.8%,当 $pH = 12.6$ 时,乙腈的水解率可达 99.5% 以上。

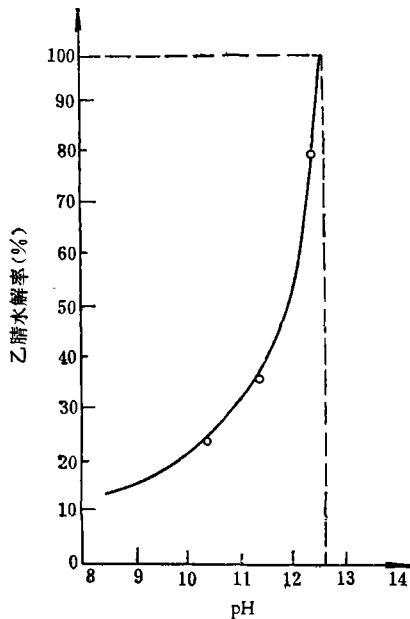


图 5 不同 pH 对乙腈的处理效果
反应温度 $181^{\circ}C$ (压力 $p = 10$ 公斤/厘米 2)

试验结果表明: 当 pH 在 12.5 以上时,才能有效地处理乙腈,水解率可达 99% 以上。另从图 6 可知,在较低 pH 时,乙腈的水解率,随着反应时间的延长而增加。当达到一定反应时间后,变化不大。当 $pH = 12.5$ 以上时,反应时间可小于 30 分钟。

(4) 由图 7 试验结果表明, pH 对氰醇的处理效果有较大影响。氰醇的含量随着

pH 的增加而降低,这是由于氰醇分解的缘故。如要求氰醇有 95% 以上的水解率, pH 不能小于 10。

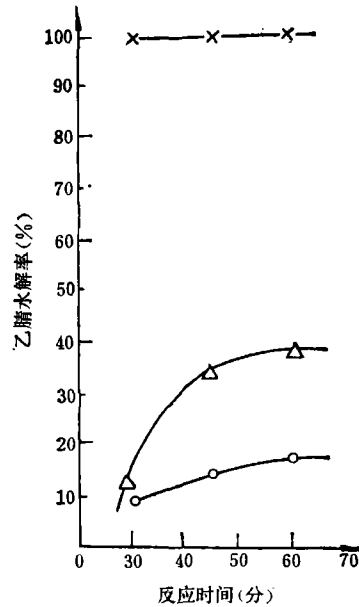


图 6 不同 pH 和反应时间的除腈效果
反应温度 $181^{\circ}C$ (压力 $p = 10$ 公斤/厘米 2)
○ $pH = 8.80$ △ $pH = 11.30$ × $pH = 12.75$

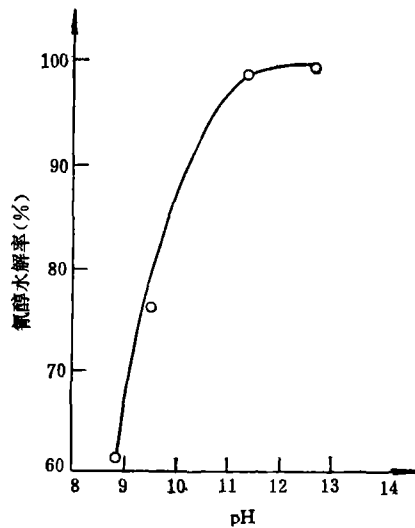


图 7 不同 pH 对氰醇的处理效果
反应温度 $181^{\circ}C$ (压力 $p = 10$ 公斤/厘米 2);
反应时间为 45 分钟。

3. 水解反应对水质的影响

加压水解法处理丙烯腈污水,能适应污

水中氰(腈)浓度的较大变化,起到分解有毒物质,稳定水质的作用,为进一步衔接生化处理创造了有利条件。

试验结果指出,加压水解后的化学耗氧量是有所降低,但降低不多(上海高桥化工厂萃取解吸塔污水的 COD 一般为 3000—5500 毫克/升。乙腈解吸塔污水的 COD 一般在 1200—2500 毫克/升)。这是因为加压水解反应将有机的氰(腈)化物转化为毒性较小的有机物。虽然降低了污水的毒性,但耗氧的有机物依然存在。故化学耗氧量变化较小。

另外,反应前污水中氨氮($\text{NH}_3\text{—N}$)含量为 16—65 毫克/升,当反应温度为 173—181℃, $\text{pH} = 8.7\text{—}10$,反应后氨氮增加到 146—300 毫克/升。当 $\text{pH} = 12.5$ 以上时,反应温度为 181℃ 条件下,由于氰醇和乙腈等物质的水解率有很大提高。反应后的污水,氨氮含量可增加到 600 毫克/升以上。

(四) 讨论

1. 通过生产性扩大试验和较长时间的稳定运行结果证明,加压水解能有效地处理氰化物,而且能适应较大的 CN^- 浓度变化范围,显示了作为丙烯腈污水预处理的优越性。不仅为我国丙烯腈污水处理提供了一个新方法,还为电镀、热处理和有机玻璃以及其他含氰(腈)污水的处理提出了新的途径。

2. 由于水解反应前后的化学耗氧量变化不大,在目前情况下,尚须采用生化或其他方法进行两级处理,水质才能达到排放要求。

3. 开车时由于用蒸汽直接加热,冷污水与加热蒸汽温差很大。在喷射器出口与水解塔入口处有冷冲击现象发生。为了避免上述现象发生,建议采用如下方法:

(1) 开车前将污水打入水解塔,用直接蒸汽缓慢加热水解塔中污水,待塔顶温度升到 130℃ 后,在连续进料的同时,加大蒸汽量。使高温的水解液在换热器中预热冷污水。当冷污水预热出口温度与加热蒸汽温差小于 90℃ 时,就可避免冷冲击现象。这是我们当前采用的方法。但此法的缺点是升温速度较慢。当温差控制不当时,亦产生冷冲击现象。

(2) 可将现有换热器作为开车污水预热器或在今后新设计流程中增设开车预热器。

4. 目前国内丙烯腈生产中污水排放量较国外相同规模装置的污水排放量为大。处理是一种消极的办法,积极的措施应是不断地改进生产工艺过程,采用新的催化体系,以减少氢氰酸和乙腈等副产物的产生。同时,工艺过程要实施污水的循环使用或部分排放,使污水减少至最小量。并要加强管理,杜绝设备和管道的跑、冒、滴、漏,这是防止污染的根本途径。

二、生化处理

(一) 试验原理

活性污泥处理水解液,主要是依靠菌胶团中的微生物群中毒的作用,将水解液的无机氰、有机腈、有机酸和羧基化合物等分解为二氧化碳、水和氨氮等。微生物从中获得所需的营养而不断增殖,水解液因而得到净化。

(二) 水质状况

试验污水采用的水解液。水解反应温度为 173℃, $\text{pH} = 8.3\text{—}10$, 停留时间为 1 小时。其水质如表 6。

表 6 水质变动范围 (浓度: 毫克/升)

组 成 日 期	CN^-	R(OH)CN	AN	ACN	ACL	$\text{NH}_3\text{—N}$	pH	COD
75.12.8—76.1.10	0.2~47	1.7~40	0.5~19	1000~2375	5~31	150~250	8.3~10	3500~5500

由表 6 可知,丙烯腈污水经水解后,虽然不少有毒物质转变为有机酸和氨氮等,但其水质仍然不能达到排放要求,必须对水解液作进一步处理。所以,我们选择了完全混合式活性污泥法作为二级处理,使其达到排放标准。

(三) 流程及设备

如图 1 所示。水解液在配水池中用工业水稀释到 COD 为 800 毫克/升左右。此时 pH 为 9.0 ± 0.3 。再送到表面加速曝气池。

试验是利用高桥化工厂原有的圆形表面加速曝气池。设计处理能力为 50 米³/时,曝气区容积 441.5 米³,曝气区停留时间 8.8 小时。

(四) 试验结果

1. 当进水 COD 小于 800 毫克/升时,出水 COD 均小于 100 毫克/升,去除率为 85—90%,达到了国家规定的工业废水排放标准。当进水 COD 为 800—1000 毫克/升,出水 COD 平均为 150 毫克/升左右,去除率达 75—85%,略高于排放标准。

2. 当进水 COD 为 800—1000 毫克/升,总氰(ΣCN^-)在 13.5 毫克/升以下时,出水总氰均小于 0.5 毫克/升,去除率在 96% 左右,达到了国家规定的工业废水排放标准。当进水乙腈为 150—409 毫克/升,出水乙腈均小于 0.4 毫克/升(多数为色谱法检不出),出水中乙腈、丙烯腈、丙烯醛等有机物均低于地面水卫生标准。

3. 当进水 BOD₅ 在 400—500 毫克/升以下时,出水 BOD₅ 均小于 60 毫克/升,达到了国家规定的排放标准。

4. 去除 COD 的污泥负荷为 0.34—0.87 公斤/公斤·天,平均为 0.6 公斤/公斤·天,即每天每公斤污泥去除 0.6 公斤的 COD。容积负荷平均为 1.76 公斤/米³·天。去除乙腈的污泥负荷为 0.12—0.37 公斤/公斤·天,平均为 0.26 公斤/公斤·天,即每天每公斤污泥去除 0.26 公斤的乙腈。

(五) 讨论

一级处理与两级处理的比较:在未采用加压水解—生化法(两级处理)的前个时期,高化是用一级处理(即直接用表面加速曝气池处理)含氰(腈)污水的。经运转一年左右的时间,并取得了一定的经验。现将两种方法的处理情况和效果作如下比较。

1. 处理效果:两级法对有毒物质的处理都达到了国家规定的工业废水排放标准。而一级处理法则对游离氰的处理效果不够稳定,有时仍高于出水标准的 3—4 倍。

2. COD 处理负荷:两级处理法比一级处理法的 COD 处理负荷大得多。两级法去除 COD 的污泥负荷平均为 0.6 公斤/公斤·天,而一级法去除 COD 污泥负荷为 0.21—0.42 公斤/公斤·天。

3. 有毒物质的处理浓度:由于污水经水解后,有毒物质的浓度,特别是游离氰浓度大大降低,两级处理法不存在游离氰的极限浓度问题而一级处理法生化进水只允许游离氰的浓度在 15—20 毫克/升。如果生产车间排放的污水是萃取解吸塔或高浓度的事故水和清洗设备的污水,一级处理法必须用大量的清水稀释,致使处理不了。

4. 大气污染:由于现场配水池是敞开的,一级处理时,配水池周围的空气中含有易挥发的有毒物质——主要是氰化物。采用两级处理法,由于水解液中的氰化物浓度已经很低,所以相应地减少了配水池周围空气的污染。同样,两级处理比一级处理减少了曝气池周围空气的污染。

三、结 论

(一) 采用水解—生化两级法处理丙烯腈生产污水的工艺路线是切实可行的。经处理后的污水达能到国家规定的工业废水排放标准。它具有处理效果稳定,能适应丙烯腈生产污水水质、水量较大波动,流程简单,占地面积少,改善环境等优点。此法已具备工

业化条件,并能作进一步放大。对不同规模丙烯腈生产污水处理装置,可因地制宜地选取最适宜的水解反应条件与生化相衔接。

(二)影响水解的因素有 pH、反应温度和 CN^- 的起始浓度等。其中 pH 是主要因素,远较其它因素为显著。当试验温度在 161—181℃(压力 6—10 公斤/厘米²)条件下, pH 对除 CN^- 效果的影响,远较温度为显著,要求水解出水满足生化要求, pH 不能小于 9—9.5。 CN^- 的起始浓度在 41—1920 毫克/升范围内对水解影响较小。

温度(压力)的变化对有机腈的影响较小, pH 变化对有机腈,特别是乙腈的处理效果有显著的影响。当 pH = 12.5 以上时,乙腈的水解率可达 99% 以上。

(三)采用高桥化工厂萃取解吸塔釜液

(上接第 31 页)

(三)用 X 光衍射检验 为进一步了解氧化铝吸附氟化氢后的生成物,将载氟氧化铝用 X 光衍射仪进行照相,照片中没有发现氟化铝晶格谱线,这说明氧化铝与氟化氢的反应属于表面作用,这时还没有形成定型结晶。当把载氟氧化铝加热至 300℃ 以上时,再用 X 光衍射仪分析,发现有氟化铝谱线,说明在高温条件下已转化为氟化铝结晶。这就给返回电解生产创造了非常有利的条件。

五、结 语

以铝电解生产的原料——氧化铝作吸附剂,用干法净化预焙电解槽烟气,工艺简单,净化效率高,还可以回收氟再用于生产,实现了有害物质的闭路循环。同时,干法不存在湿法中废水二次污染、设备腐蚀、废渣排放、北方地区净化系统防冻等问题,是铝厂烟气治理的一个新途径。

我国生产的工业氧化铝,比表面积大,孔隙率高,具备一般吸附剂的特征,可以用于

为原料,在反应温度 173℃, pH 为 9.0—9.5, 反应时间 45—60 分钟的水解条件下,控制生化进水 COD 小于 800 毫克/升,可使生化出水水质低于工业废水排放标准。其中,总氮 0.04—0.2 毫克/升,丙烯腈、乙腈可低于地面水卫生标准。 COD < 1000 毫克/升, BOD < 60 毫克/升。

参 考 资 料

- [1] 丙烯腈污水处理研究报告之二,加压水解法,北京化工研究院,1973 年。
- [2] 丙烯腈废水化学处理中型试验阶段小结,岳阳化工总厂腈纶厂,1974 年。
- [3] 活性污泥法处理丙烯腈生产污水,上海高桥化工厂,1974 年。
- [4] 丙烯腈技术会谈纪要(与日本旭化成公司),上海市石油化学研究所,1974 年 11 月。

吸附氟化氢。吸附过程在一秒以内的瞬间完成。

本试验的铝厂含氟烟气净化系统,仅用一反应管,不需要一般吸附操作的特殊反应装置,具有设备简单,动力消耗低和便于维护管理等优点。本系统吸附工艺的关键是添加氧化铝,应使氧化铝和烟气混合均匀。净化后的排尘量和排氟量均能达到国家“三废”排放标准的要求。

氧化铝吸附氟化氢气体的机理,主要是化学吸附。吸附反应属于表面作用,所生成的表面化合物——氟化铝,在温度达 300℃ 以上时,可形成氟化铝结晶。解吸情况与工业氟化铝相同。因此,载氟氧化铝不用处理即可直接用于铝电解生产,其吸附的氟可代替部分电解质。

参 考 资 料

- [1] 《含氟烟气干法净化回收试验研究》 冶金部建筑研究院 1975 年 6 月。
- [2] J. H. 席孟斯主编《氟化学》 科学出版社 1961 年。
- [3] C. N. Cochran 《铝厂废气的化学反应和回收》 “METALS” 1970 年 9 月。