

生物法联合工艺处理丙烯酸(酯)生产废水处理站废气

曾斌¹, 宋旭^{1,2}, 祝雅杰¹, 陈志平^{2,3}, 郑理慎^{1,2,4}

(1. 广东省南方环保生物科技有限公司, 广东 广州 510000; 2. 广东省工业有机废气及恶臭控制工程技术研究中心, 广东 广州 510000; 3. 广州中洲环保科技有限公司, 广东 广州 510000; 4. 广东中洲环保实业有限公司, 广东 肇庆 526000)

摘要: 作为一种重要的化工原料,丙烯酸(酯)年产量很大,其生产过程排放的废气量不容小觑。丙烯酸(酯)生产废水是重要的废气逸散源,以丙烯酸(酯)生产废水处理站挥发产生的废气为处理对象,设计选用生物过滤+氧化喷淋+活性炭吸附(应急)的组合工艺,处理后废气中氨、硫化氢、苯、甲苯、丙烯酸、丙烯醛、甲醛、非甲烷总烃和臭气浓度的排放浓度分别降至未检出、未检出、 2.35 mg/m^3 、 9.24 mg/m^3 、 0.98 mg/m^3 、 1.12 mg/m^3 、 0.74 mg/m^3 、 12.2 mg/m^3 和295,满足上海市《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB 31/1025—2016)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)、上海市《大气污染物综合排放标准》(DB 31/933—2015)、上海市《城镇污水处理厂大气污染物排放标准》(DB 31/982—2016)要求,实现达标排放。该联合工艺运行成本为 0.0036 元/m^3 ,运行成本低,处理效率高,可为丙烯酸(酯)生产废水站废气治理工程设计和实施提供参考。

关键词: 生物过滤; 丙烯酸(酯); 废气治理; 氧化喷淋

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2020)08-0101-05

Waste Gas Treatment by Combined Biological Process in an Acrylic Acid (Ester) Wastewater Treatment Station

ZENG Bin¹, SONG Xu^{1,2}, ZHU Ya-jie¹, CHEN Zhi-ping^{2,3}, ZHENG Li-shen^{1,2,4}

(1. Guangdong Nanfang Environmental Protection Bio-Technology Co. Ltd., Guangzhou 510000, China; 2. Guangdong Industrial VOCs and Odor Control Engineering Technology Research Center, Guangzhou 510000, China; 3. Guangzhou Middle-land Environmental Protection Technology Co. Ltd., Guangzhou 510000, China; 4. Guangdong Middle-land Environmental Protection Industrial Co. Ltd., Zhaoqing 526000, China)

Abstract: As an important chemical raw material, the annual production of acrylic acid (ester) is extremely large, and the amount of exhaust gas emitted from its production process shall not be underestimated. Acrylic acid (ester) production wastewater is an important waste gas emission source. Taking the waste gas generated by the volatilization of acrylic acid production wastewater treatment station as the object, the combined process of biological filtration, oxidation spraying, and activated carbon adsorption (in emergency) was designed and selected. After treatment, the emission concentration of ammonia, hydrogen sulfide, benzene, toluene, acrylic acid, acrolein, formaldehyde, non-methane total

基金项目: 广东省科技计划项目(2017B090901049); 肇庆市引进西江创新创业领军人才计划资助项目(20190303); 肇庆市科技创新社会发展与民生领域项目(2019N011)

通信作者: 陈志平 E-mail: chen-zhiping@gdnfhh.com.cn

hydrocarbons and odor were reduced to none detected, none detected, 2.35 mg/m^3 , 9.24 mg/m^3 , 0.98 mg/m^3 , 1.12 mg/m^3 , 0.74 mg/m^3 , 12.2 mg/m^3 , and 295, respectively. The exhaust gas met the requirements of standards including *Emission Standards for Odor Pollutants* (DB 31/1025 – 2016) in Shanghai, *Emission Standard of Pollutants for Petroleum Chemistry Industry* (GB 31571 – 2015), *Integrate Emission Standards of Air Pollutants* (DB 31/933 – 2015) in Shanghai, *Emission Standard of Air Pollutants for Urban Wastewater Treatment Plant* (DB 31/982 – 2016) in Shanghai, and etc. The operation cost of the combined process was 0.0036 yuan/m^3 . With low operation cost and high treatment efficiency, the process could provide reference for the design and implementation of waste gas treatment project in acrylic acid (ester) production wastewater station.

Key words: biological filtration; acrylic acid (ester); waste gas treatment; oxidation spraying

丙烯酸是现代化工极为重要的基础原料和中间体之一,因其含有碳—碳不饱和双键及羧酸结构,使丙烯酸具有优良的聚合和酯化功能,可以衍生出很多种丙烯酸酯类化合物。据统计,2017 年全球粗制丙烯酸产能约为 $788.1 \times 10^4 \text{ t/a}$,其中我国企业装置总生产能力达到了 $306.5 \times 10^4 \text{ t/a}$,占全球丙烯酸装置产能的 38.9%。

我国丙烯酸企业多采用丙烯两步氧化法生产工艺,第一步先将丙烯氧化成丙烯醛,第二步将丙烯醛氧化为丙烯酸。在丙烯氧化过程中由于副反应的存在,会产生醋酸、丙酸、丙酮等^[1],因此需要分离提纯去除这些组分。常用的方法是先用冷水吸收冷却反应气体得到丙烯酸水溶液,再进行分离提纯,目前工业上大多采用共沸法,采用的共沸剂为甲苯。除了丙烯酸,不少丙烯酸企业还会同步生产丙烯酸衍生物,如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、聚丙烯等。

根据物料平衡,丙烯酸(酯)行业生产废水中主要含有甲苯、丙酸、丙烯酸、甲醛、正丁醇、丙烯酸酯等,故其废水处理站逸散的挥发性有机废气主要由上述成分组成^[2]。挥发性有机废气(VOCs)不仅对人体健康构成直接危害,同时也是 PM2.5 和光化学烟雾的重要前体物,丙烯酸废水处理站作为丙烯酸(酯)生产企业重要的挥发性有机废气面污染源,其废气是否得到妥善治理尤为重要。介绍生物过滤+氧化喷淋+活性炭(应急)工艺在丙烯酸行业废水处理站废气治理的实例应用及总结,可供同行参考。

1 工程概况

1.1 工程简介

本项目废气来自浙江某石化企业,其丙烯酸生

产能力为 $32 \times 10^4 \text{ t/a}$,丙烯酸丁酯生产能力为 $30 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。配套的废水处理站主要收集丙烯酸生产线上的废水及企业食堂的生活污水,处理能力为 $3000 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

该废水处理站配套废气治理设备一套,用于处理好氧池、二沉池产生的废气,总废气量为 $15000 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

1.2 污染源及其成分、浓度分析

根据现场检测结果,各收集点废气污染物浓度见表1。

表1 废气污染物浓度

Tab.1 Concentration of waste gas pollutants

收集区域	气量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	污染物浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)		
		VOCs	H ₂ S	氨气
好氧池	15 000	183.40	7.59	8.35
二沉池		25.40	6.08	6.08

1.3 排放标准

废气经收集处理后要求达到上海市《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB 31/1025—2016)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)、上海市《大气污染物综合排放标准》(DB 31/933—2015)和上海市《城镇污水处理厂大气污染物排放标准》(DB 31/982—2016)。本项目排放标准为项目环评指定,由于上海市的经济技术水平均处在全国前列,其废气治理的地方排放标准也走在全国前列,因此会在国家标准的基础上更加严格,而浙江省并无相应的地方标准,本着减少环境污染的思路,本项目环评编制时设定参考的标准就不仅限于满足国家标准、行业标准,同时还要满足上海市的地方排放标准。

具体排放指标见表2。

表2 废气排放标准

Tab.2 Emission standards

项 目	硫化氢/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	氨/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	臭气 浓度	非甲烷总 烃/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	甲苯/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)
排放标准 (15 m 排气筒)	≤ 5	≤ 30	$\leq 1\ 000$	≤ 70	≤ 10

2 废气处理工艺

2.1 工艺设计

根据检测结果,废水处理站产生的废气主要有硫化氢、氨气、甲苯、丙烯醛、丙烯酸等,其中浓度较高的为硫化氢、氨气、甲苯。生物过滤处理硫化氢、氨气效果较好,其在市政污水厂除臭领域已得到广泛的应用和验证^[3]。另外,已有大量研究^[4-5]证明生物过滤对苯系物也具有较高的去除效率,故本项目选择生物过滤作为主工艺。在生物滤池工艺前端采用预洗喷淋,主要对废气进行预加湿、预除尘和预降温等。考虑到进气成分复杂,部分污染物可生化性较差,为了进一步降低总烃浓度和臭气浓度,在生物过滤工艺后端设计了氧化塔和水洗塔用于深度处理。同时,考虑到系统检修以及非正常工况进气浓度波动较大的情况,在水洗塔后还设计了活性炭吸附装置作为应急旁通处理。

2.2 工艺流程

废气处理工艺流程见图1。

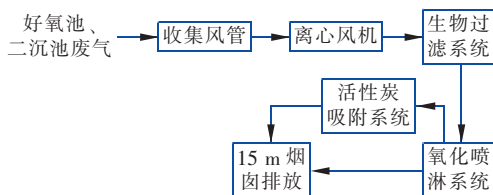


图1 废气处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of waste gas treatment process

废水处理站废气由收集系统收集后进入生物过滤系统的预洗池,在预洗池内增湿后进入生物滤池,通过滤池中湿润、多孔和充满活性微生物的滤层,滤层中的微生物将废气中的硫化氢、氨气、甲苯等主要污染物吸附、吸收,并最终降解为硫酸盐、硝酸盐、二氧化碳和水。生物过滤系统出气进入氧化喷淋系统的氧化塔,废气自下而上与氧化剂进行逆流式接触,进一步去除废气中残留的污染物,再经过水洗塔去除废气中夹带的氧化剂后通过15 m 烟囱达标排放。

当废气处理系统检修或非正常工况导致进气浓度波动较大时,水洗塔出气还需经过应急旁通的活性炭吸附系统吸附后再经烟囱排放。

3 主要处理单元

该系统废气处理能力为 $15\ 000\ \text{m}^3/\text{h}$,总运行功率为 $70\ \text{kW}$,主要由生物过滤系统、氧化喷淋系统和活性炭吸附系统三部分组成。

3.1 生物过滤系统

生物处理系统由预洗池、生物滤池、循环水箱、喷淋水泵组成。预洗池是废气进入生物滤池前经过的加湿喷淋塔,主要对进气进行预加湿、预除尘和预降温等。预洗池与生物滤池合建,外部采用不锈钢瓦楞板,内部为不锈钢骨架。其中,预洗池尺寸: $2.0\ \text{m} \times 5.0\ \text{m} \times 3.0\ \text{m}$,内部填料采用PP塑料球;生物滤池尺寸: $11.0\ \text{m} \times 5.0\ \text{m} \times 3.0\ \text{m}$,滤料是以陶粒、竹炭等为主的混合填料。生物滤池有效停留时间为 $20\ \text{s}$,采用逆向式喷淋,喷淋量为 $0.35\ \text{m}^3/\text{h}$ 。

3.2 氧化喷淋系统

氧化喷淋系统由氧化塔(配套循环液箱)、水洗塔(配套循环水箱)、循环泵、氧化剂储罐、药剂投加泵组成。氧化塔/水洗塔采用逆流式喷淋,塔体为玻璃钢材质,尺寸为 $\varnothing 2.2\ \text{m} \times 5.0\ \text{m}$,空塔风速为 $1.09\ \text{m/s}$,有效停留时间为 $1.19\ \text{s}$,喷淋密度为 $14.92\ \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。氧化剂采用次氯酸钠。氧化塔配套循环液箱内装有ORP测定仪,当ORP探头测知循环液ORP值低于预设值时,集散控制系统(DCS)将命令药剂投加泵向氧化塔配套循环液箱补充氧化剂。

3.3 活性炭吸附系统

活性炭系统由除湿机、活性炭吸附箱组成。除湿机尺寸为 $1.0\ \text{m} \times 1.3\ \text{m} \times 1.3\ \text{m}$,活性炭吸附箱尺寸为 $3.1\ \text{m} \times 3.0\ \text{m} \times 2.8\ \text{m}$,空塔风速为 $0.50\ \text{m/s}$,废气有效停留时间为 $2.02\ \text{s}$ 。采用煤质柱状活性炭,颗粒直径为 $4\ \text{mm}$ 。碘值要求大于 650 ,测定方法符合《煤质颗粒活性炭试验方法 碘吸附值的测定》(GB/T 7702.7—2008)。

4 废气治理效果

在生物过滤系统接种后第21天,测定生物滤池排水的pH值达到3。随后连续一周(接种后的第21~28天)生物过滤系统的处理效率趋于稳定,波动范围 $<10\%$ 。根据多年工程项目经验,笔者认为,在生物过滤系统接种后的第21天时,微生物已基本

培养完成。

4.1 生物过滤系统接种 30 d 后的运行效果

在生物过滤系统接种运行 30 d 后,采用便携式 VOCs 检测仪及便携式硫化氢/氨气检测仪在生物滤池进气口、氧化喷淋进气口及 15 m 烟囱出口进行取样检测,结果如图 2 所示。

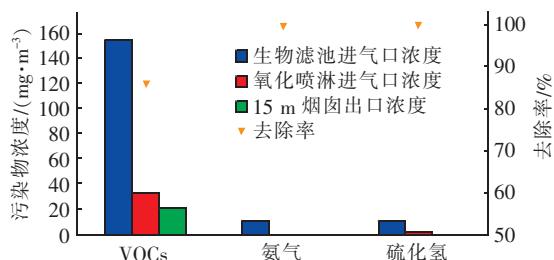


图2 各工艺段进、出口污染物浓度(运行30 d)

Fig.2 Concentration of pollutants at inlet and outlet of waste gas treatment system for 30 days

根据图2可知,生物滤池工艺段对 VOCs 的去除率为 78.71%,对硫化氢和氨气的处理效率分别为 90%、100%;经氧化喷淋深度处理后,VOCs 总去除率达到 85.97%,硫化氢、氨气已无法检出,达到了上海市《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB 31/1025—2016)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)、上海市《大气污染物综合排放标准》(DB 31/933—2015)和上海市《城镇污水处理厂大气污染物排放标准》(DB 31/982—2016)。

4.2 生物过滤系统接种 45 d 后的运行效果

在生物过滤系统接种运行 45 d 后,采用 GC-MS 气质联用仪对废气处理系统各工艺段进、出口废气浓度进行检测,同时采用《空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》(GB/T 14675—1993)对各工艺段进、出口臭气浓度进行检测,结果见图3。

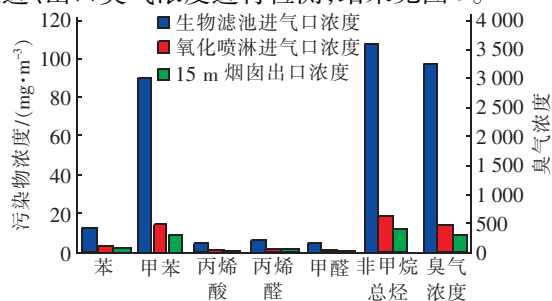


图3 各工艺段进、出口污染物浓度(运行45 d)

Fig.3 Concentration of pollutants at inlet and outlet of waste gas treatment system for 45 days

各工艺段的污染物去除效率见图4。

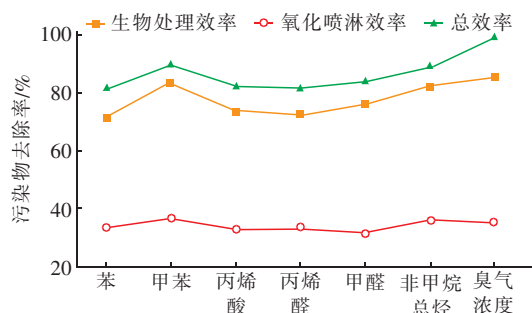


图4 各工艺段对各种挥发性有机物、非甲烷总烃、臭气浓度的去除率

Fig.4 Removal rate of pollutants of exhaust waste gas treatment system

废气治理系统稳定运行后,生物滤池工艺段对苯、甲苯、丙烯酸、丙烯醛、甲醛、非甲烷总烃、臭气浓度的去除率基本保持在 70% 以上。氧化喷淋工艺段的去除效率在 30% ~ 40%,可能的原因是经过生物滤池工艺段处理后,进入氧化喷淋工艺段的各污染物浓度已较低,导致化学反应驱动力较低,因此氧化处理效率较低。

总排放口(即 15 m 烟囱)的苯、甲苯、甲醛、非甲烷总烃、臭气浓度分别为 2.35 mg/m³、9.24 mg/m³、0.74 mg/m³、12.2 mg/m³、295,满足上海市《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB 31/1025—2016)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)、上海市《大气污染物综合排放标准》(DB 31/933—2015)、上海市《城镇污水处理厂大气污染物排放标准》(DB 31/982—2016)等排放标准所列甲苯 ≤ 10 mg/m³、非甲烷总烃 ≤ 70 mg/m³ 的要求。

上述结果表明,采用生物过滤 + 氧化喷淋 + 活性炭(应急)吸附工艺处理丙烯酸生产废水处理站废气是可行的。

5 经济效益分析

本项目总投资约 300 万元,直接运行成本如下:电费约 1 220 元/d,电价按 0.68 元/(kW·h)计,用水量约 1.6 m³/d,用水采用中水,水费可忽略不计,生物填料 10 年内无需更换,氧化剂费用为 70 元/d(氧化剂为 10% 次氯酸钠,按 1 000 元/m³ 计算),活性炭吸附作为应急旁通系统。目前,在调试过程和运行过程中,废气经生物过滤 + 氧化喷淋系统处理即可达标,未使用活性炭吸附装置,活性炭吸附工艺

段运行费用可暂时不计。因此,现阶段总运行费用合计1 290 元/d,折合单位气量运行成本为0.003 6 元/m³,运行成本较低。

6 运行管理要点

6.1 生物过滤系统

① 监测生物过滤系统填料层的压降,当填料层压降异常升高时,应分析原因并及时采取措施;

② 定期监测生物过滤系统中预洗池循环喷淋液和生物滤池填料层渗出液的pH、SS和COD值,并根据渗出液水质变化调整喷淋系统运行参数;

③ 生物过滤系统宜连续运行,否则需定期通气并喷淋,以防止填料层产生厌氧区或干燥板结;

④ 定期检查喷头堵塞情况,并及时清洗或更换堵塞的喷头。

6.2 氧化喷淋系统

对氧化剂操作(装卸、采样、清扫、放空、检修)人员进行培训,要特别注意氧化剂腐蚀问题,以免造成伤亡事故;氧化喷淋系统长时间停机时,应对设备进行清洗,保证通风。

7 结论

丙烯酸生产废水处理站废气有机成分主要为苯、甲苯、丙烯酸、丙烯醛等,采用生物过滤+氧化喷淋+活性炭(应急)联合工艺能够较好地处理该类废气,处理后的废气达到了设计标准。该项目以生物过滤作为主工艺,氧化喷淋后置作为深度处理工艺的方式,具有处理效率高、运行成本低等优势,对丙烯酸(酯)生产行业及类似行业的废气治理项目具有一定的参考意义。

参考文献:

- [1] 陈浩,郑心旭. 丙烯酸的生产工艺[J]. 化工设计通讯,2018,44(4):151.
Chen Hao,Zheng Xinxu. Acrylic production process[J]. Chemical Engineering Design Communications,2018,44(4):151(in Chinese).
- [2] 程珊影. 丙烯酸及酯行业有机废气的环评要点分析[J]. 化学工程与装备,2016(5):269-275.
Cheng Shanying. Analysis of environmental impact

assessment of organic waste gas in acrylic acid and ester industry[J]. Chemical Engineering & Equipment,2016(5):269-275(in Chinese).

- [3] 郑理慎,陈志平,王薇,等. 污水厂生物除臭设计中存在的问题探讨[J]. 中国给水排水,2011,27(12):14-17.

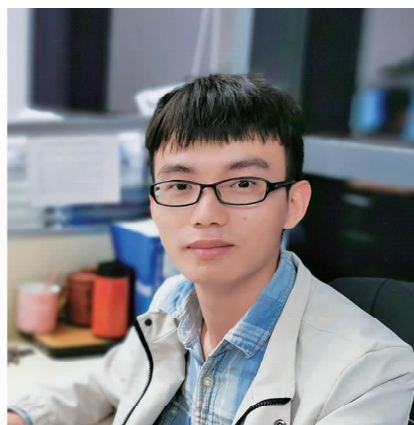
Zheng Lishen,Chen Zhiping,Wang Wei,et al. Discussion on existing problems in design of bio-deodorization system in sewage treatment plants [J]. China Water & Wastewater,2011,27(12):14-17(in Chinese).

- [4] 廖裕芬,郑理慎,陈志平,等. 生物滴滤池去除VOCs工艺参数优化研究[J]. 环境工程,2017,35(12):68-72.

Liao Yufen,Zheng Lishen,Chen Zhiping,et al. Study on optimization of technological parameters with removal of VOCs by using biotrickling filtration[J]. Environmental Engineering,2017,35(12):68-72(in Chinese).

- [5] 徐校良,王志良,吴海锁,等. 生物滴滤塔处理甲苯废气[J]. 化工环保,2013,33(3):193-197.

Xu Xiaoliang, Wang Zhiliang, Wu Haisuo, et al. Treatment of toluene waste gas in biological trickling filter [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2013,33(3):193-197(in Chinese).



作者简介:曾斌(1993-),男,江西抚州人,本科,助理工程师,主要从事恶臭与VOCs治理、污泥处理工程设计工作。

E-mail:770414729@qq.com

收稿日期:2019-12-03