

丙烯酸及其酯类生产废水处理工程实例

刘 玮¹, 张 滔², 张爱东³, 郭志军², 俞金全¹, 武 警¹

(1. 北京建工金源环保发展股份有限公司, 北京 100101; 2. 北京中科国益环保工程有限公司, 北京 100080; 3. 山东开泰石化丙烯酸有限公司, 山东 淄博 256300)

摘 要: 丙烯酸及其酯类废水具有浓度高、成分复杂、含盐量高、对微生物有毒副作用等特点。山东某污水处理厂采用 EGSB 和好氧组合工艺处理此类废水。调试运行结果表明,在进水 COD 为 50 000 ~ 70 000 mg/L、甲醛为 8 000 ~ 10 000 mg/L 时,污水处理厂出水 COD、甲醛浓度可分别控制在 300、2 mg/L 以内。经过长周期的驯化后,微生物未受到明显抑制,出水水质满足园区污水处理接管标准。

关键词: 丙烯酸; 甲醛; 生化处理; EGSB; 好氧处理

中图分类号: TU993 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2019)02-0088-04

Case Study on Acrylic Acid and Its Esters Production Wastewater Treatment Project

LIU Wei¹, ZHANG Tao², ZHANG Ai-dong³, GUO Zhi-jun², YU Jin-quan¹, WU Jing¹

(1. Beijing BEEG Golden Sources Environmental Protection Development Corporation, Beijing 100101, China; 2. Beijing China Science Environment Protection Co. Ltd., Beijing 100080, China; 3. Shandong Kaitai Petrochemical Acrylic Acid Co. Ltd., Zibo 256300, China)

Abstract: Acrylic acid and its esters production wastewater had the characteristics of high concentration, complex composition, high salt content, microbial toxicity and so on. The combined process of EGSB and aerobic tank was used in a sewage treatment plant in Shandong Province. The results of commissioning and operation showed that the effluent COD and formaldehyde concentrations could be controlled below 300 mg/L and 2 mg/L respectively, when the influent COD and formaldehyde concentrations were 50 000 – 70 000 mg/L and 8 000 – 10 000 mg/L respectively. After a long period of domestication, the microorganism was not inhibited obviously, and the effluent water quality indexes met the takeover standards of the sewage treatment plant in the industrial park.

Key words: acrylic acid; formaldehyde; biological treatment; EGSB; aerobic treatment

丙烯酸及其酯类生产废水中含有高浓度的有机酸、甲醛和其他难生化降解类有机物,对微生物具有较强的抑制性和毒副作用^[1]。目前对该类废水的工业化处理主要为焚烧法^[2],个别采用催化湿式氧化法^[3],生化法^[4-11]也已经得到越来越多的研究和应用。

厌氧+好氧处理工艺在制药、味精、垃圾渗滤液等高浓度、难降解废水处理领域上应用广泛,该组合

工艺已在正和集团的丙烯酸和丙烯酸丁酯生产废水处理工程得到应用,处理效果明显^[12]。根据相关文献,丙烯酸及其酯类废水采用焚烧法的处理成本约 200 ~ 300 元/m³,催化湿式氧化法处理费用为 100 ~ 200 元/m³,生化法的综合处理成本为 30 ~ 50 元/m³^[13],相较于其他处理工艺,生化法具有运行效果好、处理成本低、无二次污染等优点,同时还可以回收沼气,产生一定的经济效益。

山东某丙烯酸及其酯类生产企业设计生产能力为 8×10^4 t/a 丙烯酸、 8×10^4 t/a 丙烯酸丁酯、 2×10^4 t/a 冰晶级丙烯酸。废水水质、水量如表 1 所示。

表 1 废水水质及水量

Tab. 1 Wastewater quality and quantity

项目	水量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	pH 值	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	乙酸/%	丙烯酸/%	甲醛/%	丙烯 醛/%	丙烯酸 丁酯/%	对甲苯 磺酸/%
丙烯酸废水	350	2~4	71 400	4.653 1	0.247 4	0.7	0.010 7	—	—
丙烯酸丁酯废水	110	10~12	71 400	—	1.228 0	—	—	0.043 8	0.330 1
丙烯酸单元清洗废水	24	5~6	110 000	—	0.900 0	—	—	—	—
丙烯酸丁酯单元清洗废水	16	10~12	6 900	—	—	—	—	0.010 0	0.300 0

1 技术路线与途径

根据丙烯酸及其酯类生产废水高浓度、强生物

抑制性的特点,采用了出水回流稀释的处理方式。废水处理工艺流程如图 1 所示。

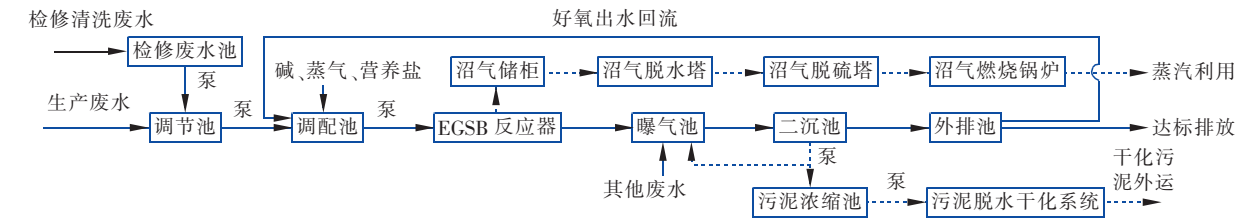


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

① 检修清洗废水池。有效容积为 540 m^3 , 满足生产装置单次检修清洗排水量的要求。

② 调节池。有效容积为 $1\,500 \text{ m}^3$, 水力停留时间为 72 h。

③ 调配池。有效容积为 $1\,000 \text{ m}^3$, 水力停留时间为 4.8 h。

④ 膨胀颗粒污泥床(EGSB)厌氧反应器。4 座,单座有效容积为 $3\,300 \text{ m}^3$,水力停留时间为 66 h,设计进水 COD $\leq 7\,000 \text{ mg/L}$ 、出水 COD $\leq 1\,500 \text{ mg/L}$ 。单座处理流量为 $50 \text{ m}^3/\text{h}$,循环水量为 $250 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

⑤ 曝气池。共 2 座,并联运行,单座有效容积为 $4\,400 \text{ m}^3$,水力停留时间为 36 h,设计进水 COD $\leq 1\,500 \text{ mg/L}$ 、出水 COD $\leq 300 \text{ mg/L}$ 。运行时污泥浓度维持在 $2\,000 \sim 4\,000 \text{ mg/L}$ 。

⑥ 双膜储气柜。1 座,容积为 200 m^3 。沼气经除水、脱硫处理后送至沼气燃烧锅炉,其额定蒸发量 $>4\,000 \text{ kg}$ 蒸汽/h。

2 运行数据

经过近 6 个月的调试,污水处理厂达到满负荷稳定运行,处理出水 COD $\leq 300 \text{ mg/L}$ 。污水处理厂调试及运行期间进水 COD、甲醛和出水 COD 的情况

见图 2。

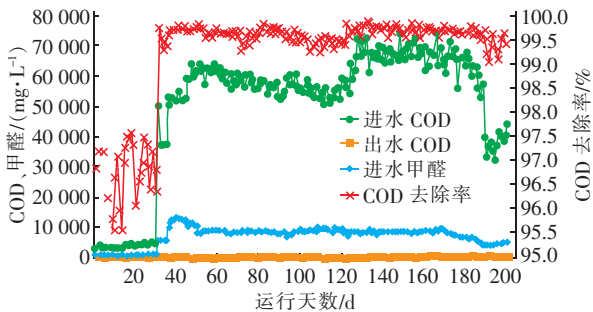


图 2 污水处理厂调试及运行期间 COD 去除效果

Fig. 2 COD removal effect during commissioning and operation of wastewater treatment plant

前 30 天试生产期间,排放废水浓度较低,COD 平均浓度为 $3\,000 \sim 6\,000 \text{ mg/L}$,甲醛平均浓度为 $500 \sim 1\,000 \text{ mg/L}$;第 30 ~ 192 天,生产装置进入正常生产阶段,原水 COD 维持在 $50\,000 \sim 70\,000 \text{ mg/L}$,甲醛平均浓度为 $8\,000 \sim 10\,000 \text{ mg/L}$;第 38 ~ 46 天,原水甲醛浓度出现波动,达到 $12\,000 \sim 13\,000 \text{ mg/L}$;第 193 天后生产装置进入满负荷生产阶段,排水量达到设计值,原水浓度有所降低,COD 浓度约为 $33\,000 \sim 45\,000 \text{ mg/L}$,甲醛浓度约为 $4\,000 \sim 5\,500 \text{ mg/L}$ 。污水处理厂最终出水平均

COD 浓度为 207 mg/L, COD 去除率 >99.5%, 出水 COD 完全满足园区污水处理厂的接管标准。

2.1 EGSB 反应器的启动与运行

通过好氧系统出水回流,在调配池内调配厌氧进水 COD 浓度为 5 000 ~ 7 000 mg/L, 经过 EGSB 反应器处理后,出水 COD 控制在 800 ~ 1 200 mg/L, COD 去除率达到 75% ~ 85%。

EGSB 反应器的运行情况如图 3 所示。

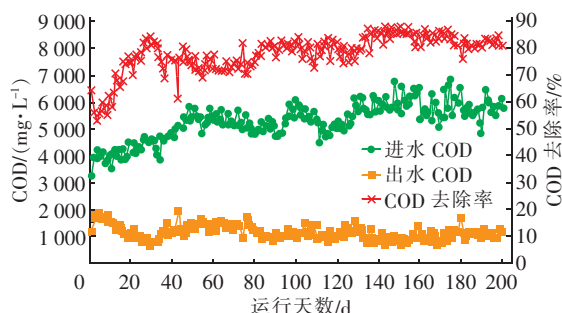


图3 EGSB 反应器的运行情况

Fig. 3 Operating conditions of EGSB reactor

EGSB 反应器的启动负荷为 0.5 kgCOD/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)。系统运行末期,EGSB 反应器的负荷为 2.3 ~ 2.8 kgCOD/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$),甲醛负荷为 0.30 ~ 0.35 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$),进水甲醛浓度为 600 ~ 800 mg/L,出水甲醛浓度 <5 mg/L。

EGSB 反应器的 COD 负荷与甲醛负荷的关系如图 4 所示。

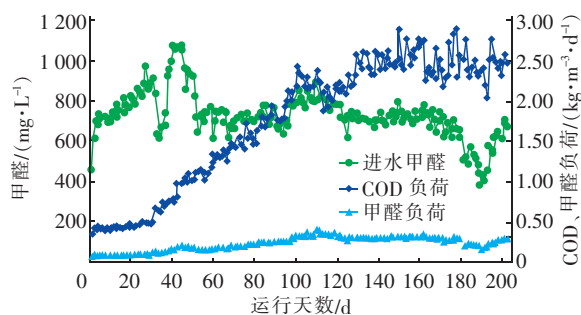


图4 EGSB 反应器的 COD 负荷与甲醛负荷的关系

Fig. 4 Relationship between COD load and formaldehyde load in EGSB reactor

2.2 曝气池的启动与运行

曝气池启动时投入 100 t 城市污水处理厂脱水污泥,折合接种污泥浓度 >2 000 mg/L,调试及运行期间曝气池出水 COD 为 100 ~ 300 mg/L,平均值为 207 mg/L,出水甲醛浓度 <2 mg/L,能够稳定达到园区污水处理厂的接管标准。

曝气池运行情况见图 5。

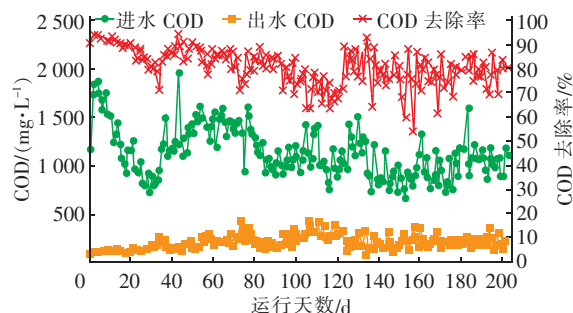


图5 曝气池的运行情况

Fig. 5 Operating conditions of aeration tank

3 技术经济分析

本项目总投资为 5 000 万元,占地 8 640 m^2 。废水处理成本包括电费、蒸汽费、药剂费、人工费等。其中电费为 10 元/ m^3 ,蒸汽费为 3 元/ m^3 ,药剂费为 6 元/ m^3 ,人工费为 2 元/ m^3 ,合计为 21 元/ m^3 。相比于热力焚烧、催化焚烧和湿式氧化法等工艺,生化法在处理成本上具有较高的经济优势。

满负荷运行时沼气产量为 16 800 m^3/d ,甲烷含量为 50% ~ 60%,沼气的热值约为 21 000 ~ 23 100 kJ/ m^3 ,在沼气锅炉中燃烧放出热量,0.5 MPa 的低温饱和蒸汽产生量为 4 150 kg/h。

4 结论

采用 EGSB + 曝气池组合工艺处理丙烯酸及其酯类废水,通过大比例回流,在进水 COD 浓度为 50 000 ~ 70 000 mg/L、甲醛浓度为 8 000 ~ 10 000 mg/L、pH 值为 5.5 ~ 6.5 时,污水处理厂出水 COD、甲醛浓度可分别控制在 300、2 mg/L 以内,处理系统对 COD 的整体去除率达到 99.5% 以上,出水水质指标满足园区污水处理厂接管标准。

参考文献:

- [1] 袁霞光. 丙烯酸废水湿式催化氧化催化剂及工艺研究[D]. 北京:北京化工大学,2003.
Yuan Xianguang. Study on Catalyst and Process of Wet Catalytic Oxidation of Acrylic Acid Wastewater [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2003 (in Chinese).
- [2] 徐俊. 高浓度丙烯酸及酯类废水处理方法的探讨[J]. 丙烯酸化工与应用,2006,19(2):16-21.
Xu Jun. Discussion on treatment methods of high concentration acrylic acid and its ester wastewater[J]. Acrylics, 2006, 19(2): 16-21 (in Chinese).
- [3] 李万海,黄江丽,王红,等. 催化湿式氧化处理丙烯酸

- 废水[J]. 吉林化工学院学报,2007,24(3):2-6.
- Li Wanhai, Huang Jiangli, Wang Hong, *et al.* Treatment of acrylic acid wastewater by catalytic wet oxidation[J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2007, 24(3):2-6(in Chinese).
- [4] 苏本生, 乔壮明, 李鱼. EGSB 反应器处理丙烯酸废水的试验研究[J]. 环境工程学报, 2007, 1(12):83-87.
- Su Bensheng, Qiao Zhuangming, Li Yu. Experimental study on treatment of acrylic acid wastewater by EGSB[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 1(12):83-87(in Chinese).
- [5] 汤晓艳, 梅凯, 陆曦, 等. 内循环 UASB 处理高浓度丙烯酸废水[J]. 南京工业大学学报, 2008, 30(5):94-99.
- Tang Xiaoyan, Mei Kai, Lu Xi, *et al.* Treatment of high concentration acrylic acid wastewater by UASB with internal circulation[J]. Journal of Nanjing University of Technology, 2008, 30(5):94-99(in Chinese).
- [6] 郑盛之, 宋玉栋, 周岳溪, 等. 厌氧接触式反应器预处理高浓度丙烯酸废水[J]. 环境工程学报, 2011, 5(3):533-536.
- Zheng Shengzhi, Song Yudong, Zhou Yuexi, *et al.* Pretreatment of high-concentration acrylic acid wastewater by anaerobic contact reactor[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(3):533-536(in Chinese).
- [7] 李莎, 郑盛之, 宋玉栋, 等. 多级微氧生物流化床预处理高浓度丙烯酸废水[J]. 环境科学, 2012, 33(9):3167-3171.
- Li Sha, Zheng Shengzhi, Song Yudong, *et al.* Pretreatment of high-concentration acrylic acid wastewater by the multi-stage microaerobic biological fluidized bed reactor[J]. Environmental Science, 2012, 33(9):3167-3171(in Chinese).
- [8] 李松杰, 卫强, 陆新跃, 等. UASB 厌氧处理丙烯酸废水[J]. 广东化工, 2017, 44(3):119-122.
- Li Songjie, Wei Qiang, Lu Xinyue, *et al.* UASB anaerobic treatment of acid wastewater[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(3):119-122(in Chinese).
- [9] 余甜甜, 郭辉, 吕荣湖, 等. 丙烯酸化工废水处理研究进展[J]. 广州化工, 2014, 42(5):20-23.
- Yu Tiantian, Guo Hui, Lü Ronghu, *et al.* Advances in acrylic acid wastewater treatment [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(5):20-23(in Chinese).
- [10] 王佳, 李安峰, 潘涛, 等. 两相厌氧工艺处理高浓度丙烯酸生产废水[J]. 化工环保, 2014, 34(4):352-355.
- Wang Jia, Li Anfeng, Pan Tao, *et al.* Treatment of high-concentration wastewater in acrylic acid production by two-phase anaerobic process [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2014, 34(4):352-355(in Chinese).
- [11] 李海燕, 肖华飞, 马林, 等. 丙烯酸及丙烯酸酯生产废水处理工程[J]. 给水排水, 2010, 36(3):58-61.
- Li Haiyan, Xiao Huafei, Ma Lin, *et al.* Production of acrylic acid and acrylic ester wastewater treatment project[J]. Water & Wastewater Engineering, 2010, 36(3):58-61(in Chinese).
- [12] 徐金文, 王春光. 浅析丙烯酸及丙烯酸丁酯生产废水之处理[J]. 天津化工, 2012, 26(1):49-50.
- Xu Jinwen, Wang Chunguang. Discussion on the treatment of acrylic acid and butyl acrylate production wastewater[J]. Tianjin Chemical Industry, 2012, 26(1):49-50(in Chinese).
- [13] 张永伟, 滕厚开, 顾锡慧. 丙烯酸及其酯类废水处理方法研究进展[J]. 工业水处理, 2012, 32(4):17-20.
- Zhang Yongwei, Teng Houkai, Gu Xihui. Research progress in the treatment of wastewater containing acrylic acid and acrylic ester[J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(4):17-20(in Chinese).



作者简介:刘玮(1986-),男,江西南昌人,大学本科,注册环保工程师,主要从事工业废水处理技术与应用工作。

E-mail:liu_zicong@163.com

收稿日期:2018-07-02