

编 号: 0093

内 部

科学技术成果报告

加压水解—生化法处理丙烯腈污水

科学技术文献出版社

科学技术成果报告

加压水解—生化法处理丙烯腈污水

(内部发行)

编辑者：中国科学技术情报研究所

出版者：科学技术文献出版社

印刷者：中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 2.75印张 70千字

统一书号：15176·276 定价：0.35元

1978年4月出版

目 录

第一部分 技术总结

一、加压水解	(1)
(一) 试验部分	(1)
(二) 讨论	(12)
(三) 技术经济分析	(12)
(四) 生产性扩大试验工艺流程分析	(15)
(五) 小结	(18)
二、生化处理	(18)
(一) 试验原理及方法	(18)
(二) 生化流程及设备	(19)
(三) 污泥的培养与驯化	(20)
(四) 试验内容及结果	(20)
(五) 微生物相	(21)
(六) 讨论	(21)
三、投资和处理费用	(29)
四、结论	(29)
五、参考文献	(30)

第二部分 分析方法

一、游离氰及氰醇的测定	(30)
(一) 硝酸银容量法	(30)
(二) 异菸酸——吡唑啉酮比色法	(32)
二、微量丙烯醛、丙烯腈、乙腈的气相色谱法	(34)
三、化学耗氧量的测定	(35)
四、氨氮的测定	(36)
五、溶解氧的测定	(38)
六、生化需氧量的测定	(39)
七、磷酸盐的测定	(41)
八、污泥性质的测定	(42)
九、参考文献	(43)

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

第一部份 技术总结

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，未经妥善处理而直接排放，就会造成严重危害。因此，开展丙烯腈污水处理的研究工作，对促进我国丙烯腈工业和加速合成材料工业的发展，为人民兴利除害，具有重要意义。本试验研究的目的，主要是解决丙烯腈生产中的开车、停车及事故所产生的含氰（腈）污水的处理方法。处理后污水应达到排放标准。

1. 确定工业化流程和适宜的工艺操作条件；
2. 提供工业化主要设备的结构形式，测定有关化工设计数据；
3. 测定水、电、汽、碱等各项技术经济指标；
4. 解决有关生化衔接问题。

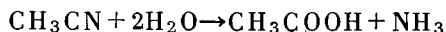
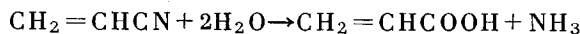
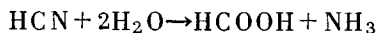
结果表明：丙烯腈污水，在反应温度 173°C （压力 $P=8$ 公斤/厘米 2 ），pH在9—10，反应时间45—60分钟，经过水解后污水中 CN^- 可由41—1920毫克/升，降至0.2—2毫克/升。控制生化进水化学耗氧量（COD）为800毫克/升，出水的氰化物、有机腈、COD、BOD均可达到排放要求。

一、加 压 水 解

（一）试验部分

1. 原理

加压水解处理丙烯腈污水的基本原理是氢氰酸、丙烯腈、乙腈均发生水解反应而转化为相应的有机酸。



.....

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、丙烯腈及丙烯醛等在碱性条件下进行聚合。加压水解的详细反应机理，有待今后进一步研究清楚。

为了确定适宜的反应条件，在条件试验中考察了反应温度（压力）、 CN^- 的起始浓度、

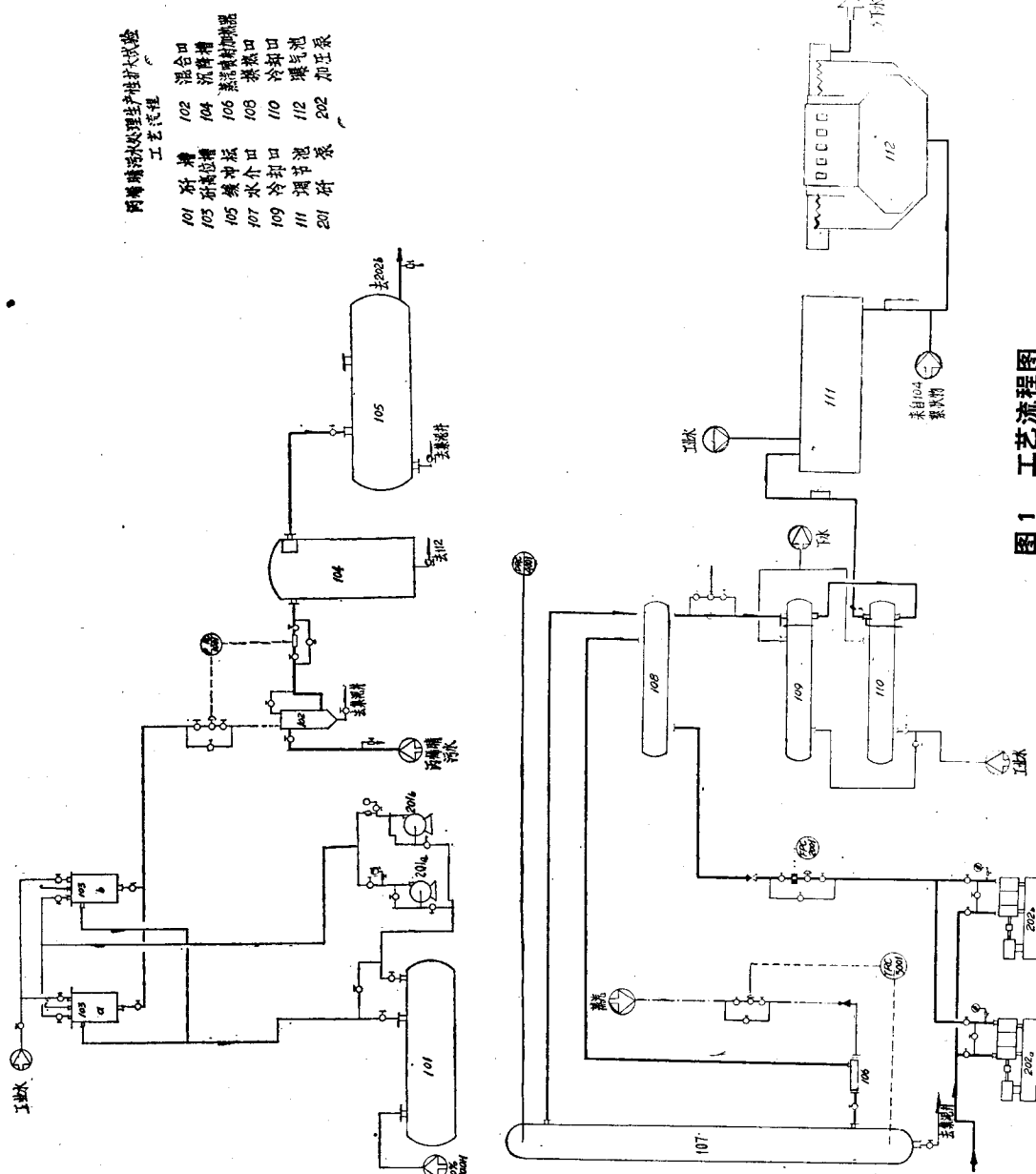
pH及反应时间等因素对水解率的影响。

为了考察加压水解法对高浓度含氰（腈）污水的处理效果，我们采用的是丙烯腈生产中萃取解吸塔釜排出的污水。

2. 工艺流程

工艺流程如图—1所示。30%NaOH溶液由槽车送至碱槽(101)，借碱泵(201a或b)送至碱高位槽(103)，在此槽中加工业水配制成10—20%NaOH溶液。

来自丙烯腈车间的污水，在混合器(102)中加10—20%NaOH调节试验所需的pH为9.0—10.5，然后经沉降槽(104)流入缓冲槽(105)。污水中添加的碱量由碱调节阀或转子流量计，根据pH指示值进行自动调节。



污水经过滤器, 借加压泵 (202a或b) 送至换热器 (108) 与反应后水解液换热, 使污水温度升至120—135℃, 然后进入蒸汽喷射加热器 (106), 由12—16公斤/厘米²中压蒸汽直接混合加热送至水解塔 (107)。控制水解塔塔底温度在185—203℃; 塔顶温度为161~18.1℃, 塔顶相应操作压力为6—10公斤/厘米², 分别由 PRC—4001和TRC—3001 进行自动调节。

水解液经换热器(108)换热后, 由PRC—4001压力调节器减压至0.2~0.5公斤/厘米², 进入冷却器 (109) 及 (110)。使出水温度冷却至35~60℃, (根据冬夏季温度确定), 流入调节池 (111)。

最后用工业水稀释, 调节COD至800毫克/升左右, 此时pH为8~9, 送至表面加速曝气池 (112) 进行生化处理。

3. 试验结果

所用污水系上海高桥化工厂丙烯腈车间萃取解吸塔釜液。试验中对不同温度和 pH 条件下的除氰 (腈) 效果进行了考察。

表—1 污水水质的变动范围

组 成 浓度(毫克/升) 日 期	CN ⁻	R(OH)CN	AN	ACN	ACL	备 注
75年11月25日— 76年1月10日	210 —1920	190 —200	20 —167	1700 —2660	44 —148	水解塔塔顶温度 173—181℃
75年8月26日 —9月1日	41 —230	17 —25	18.3 —264	304 —1965	40 —98.91	水解塔塔顶温度 61℃

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

试验期间, 由于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。

甲不同温度 (压力) 和反应时间对处理效果的影响:

为了保证反应在液相条件下进行。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, 为0.7~1.0 公斤/厘米²。

试验是在固定的 pH 条件下, 变更系统温度为 161℃、173℃、183℃, 求得不同反应时间的处理效果。试验结果如图—2 及表—2 所示。

反应条件: pH=10.5

图中: ⊗ 反应温度181℃ (75—11—28)

◎ 反应温度173℃ (75—12—61)

从图—2 及表—2 结果可见, CN⁻的水解率均达98%以

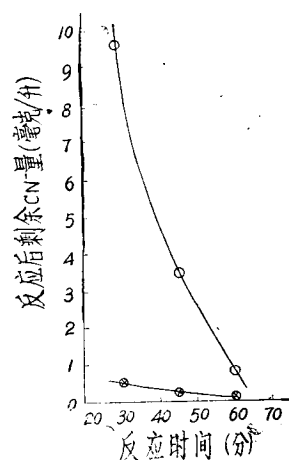


图 2

表—2 不 同 温 度 (压力) 和 反 应

试验编号	操 作 条 件				反 应 前 PH	反 应 前 组 成 (毫 克/升)				
	反应 温度 (°C)	反应压力 (公斤/ 厘米 ²)	流量 米 ³ / 小时	反应 时间 (分)		CN ⁻	R(OH) CN	AN	ACN	ACL
75—8—29	161	6	15	30	9.72	74.2	10.2	50.0	940.5	63.2
				45						
				60						
75—8—26	161	6	15	30	10.35	103.6	18.3	59.7	1489.5	25.4
				60						
75—12—61	173	8	15	30	10.36	1150.2	85.4	20.0	2037.0	10.2
				45						
				60						
75—12—62	173	8	15	30	10.74	1410.6	83.4	26.7	2038.5	12.5
				45						
				60						
75—12—63	173	8	15	30	10.27	1449.6	67.5	19.2	1963.0	8.1
				45						
				60						
75—11—29	181	10	15	30	10.73	346.1	29.5	10.0	1955.6	14.3
				45						
				60						
75—12—7	181	10	15	30	11.3	1521.0	74.3	25.5	1792.2	8.33
				45						
				60						
75—11—28	181	10	15	30	10.42	367.6	46.4	33.3	1989.3	66.7
				45						
				60						

时 间 对 除 氰 (腈) 效 果 的 影 响

反 应 后 PH	反 应 后 组 成 (毫 克 升)					水 解 率 (%)				
	CN ⁻	R(OH) CN	AN	ACN	ACD	CN ⁻	R(OH) CN	AN	ACN	ACL
9.84	1.16	1.42	未检出	630.9	44.1	98.4	86.0	—100	32.9	30.2
9.72	0.84	0.55	未检出	773.8	36.8	98.9	94.6	—100	17.7	41.8
2.18	1.55	4.42	1.9	672.8	72.6	94.0	56.5	96.2	28.5	—
9.36	7.31	1.78	5.7	1231.6	26.3	92.9	90.3	90.5	17.3	—
9.16	1.03	4.31	未检出	1378.9	16.0	99.0	76.5	—100	7.4	37.0
9.78	9.74	9.06	0.91	1592.6	8.33	99.1	89.3	95.4	21.8	18.1
9.72	3.62	4.53	1.21	1567.9	8.33	99.6	94.6	93.9	23.0	18.1
8.28	0.92	0.80	1.52	1864.2	11.67	99.9	99.0	92.4	8.4	—
10.05	0.75	2.06	1.43	1442.3	8.49	99.9	97.5	94.6	29.2	32.0
10.06	0.34	0.65	1.43	1564.1	7.55	99.9	99.2	94.6	23.2	39.6
9.98	0.23	0.24	0.57	1570.5	7.36	99.9	99.3	97.8	22.9	41.1
9.68	0.38	0.69	1.35	1370.6	6.15	99.9	98.9	92.9	30.1	24.1
9.61	0.17	0.17	1.08	1358.0	5.96	99.9	99.7	94.3	30.8	26.2
9.58	0.16	0.40	1.89	1259.3	5.38	99.9	99.4	90.1	35.8	33.4
9.68	0.42	3.72	8.0	1644.4	13.67	99.8	87.4	20.0	15.8	44.0
9.59	0.37	1.20	2.0	1655.6	16.22	99.8	65.9	80.0	15.3	—
9.50	未检出	0.29	1.50	1611.1	15.92	—100	99.0	85.0	17.5	—
9.37	0.78	1.19	2.54	468.4	1.25	99.9	98.3	90.0	71.1	84.9
9.36	0.55	0.85	2.09	506.1	2.40	99.9	98.8	91.8	71.1	71.1
9.32	1.62	3.11	5.50	792.7	5.00	99.8	95.6	78.4	55.7	39.9
9.32	0.57	2.17	1.36	1516.1	11.52	99.8	95.3	95.9	23.7	82.7
9.34	0.34	1.09	1.36	1516.1	10.30	99.1	92.6	95.9	23.7	84.5
9.36	0.10	0.34	1.36	1655.9	13.94	99.9	99.2	95.9	16.7	79.1

表-3 不同 pH 及 反 应 时

试验编号	操 作 条 件				反 应 前 pH	反 应 前 组 成 (毫 克/克)				
	反应 温度 (°C)	反应压力 (公斤/ 厘米 ²)	流量 米 ³ / 小时	反应 时间 (°C)		CN ⁻	R(OH) CN	AN	ACN	ACL
75—12—1	181	10	15		4.32	523.2	90.2	93.8	2039.5	157.1
				30	8.42	379.6	106.2	75.0	1907.9	10.7
				45 60						
75—12—2	181	10	15		4.27	515.3	78.1	80.0	1714.3	116.0
				30	8.82	399.1	100.3	46.7	1813.2	12.0
				45 60						
75—11—30	181	10	15		4.27	499.2	97.6	111.1	2082.4	199.7
				30	9.51	330.9	76.6	38.9	2047.1	13.9
				45 60						
75—11—28	181	10	15		4.48	581.7	99.7	223.8	2043.0	206.7
				30	10.42	367.6	46.4	33.3	1989.3	66.7
				45 60						
75—11—27	181	10	15		4.45	530.2	57.9	97.9	53.2	878.4
				30	11.31	418.8	23.3	3.8	851.4	5.3
				45 60						
75—11—29	181	10	15		4.23	461.6	118.5	111.1	1934.7	163.3
				30	10.73	346.1	29.5	10.0	1955.6	14.3
				45 60						
75—11—28	181	10	15		4.72	448.4	344.1	56.7	953.3	51.0
				30	10.81	353.2	42.6	10.3	1000.0	6.8
				45 60						
75—11—26	181	10	15		4.64	511.2	60.3	114.3	1702.2	128.8
				30	12.30	390.8	17.7	1.5	766.0	8.9
				45 60						
75—12—8	181	10	15		4.78	464.3	63.0	129.2	2535.2	50.0
				30	12.66	462.1	7.3	0.8	1605.6	26.3
				45 60						
75—12—8	181	10	15		4.28	1305.3	75.2	142.9	1829.3	125.0
				30	12.75	633.1	11.3	2.3	1451.2	18.8
				45 60						

间 对 除 氰 (腈) 效 果 的 影 响

反 应 前 pH	反 应 后 组 成 (毫 克 / 升)					水 解 率 (%)				
	CN ⁻	R(OH) CN	AN	ACN	ACL	CN ⁻	R(OH) CN	AN	ACN	ACL
8.85	65.46	58.66	3.69	1894.7	13.31	82.7	44.7	95.5	0.69	—
8.82	33.52	49.38	3.42	1934.2	11.89	91.1	53.5	95.4	—	—
8.78	13.14	37.60	12.59	1881.5	2.63	96.5	64.5	83.2	13.8	—
9.05	48.02	41.90	2.46	1637.4	13.3	87.9	58.2	94.7	9.69	—
8.97	10.65	38.73	1.85	1527.5	11.45	97.3	61.4	96.0	15.7	—
9.1	4.53	17.89	1.23	1511.0	11.04	98.8	82.1	97.3	16.6	—
9.18	9.23	24.32	1.76	1588.2	13.44	97.2	68.2	95.4	22.4	3.30
9.1	2.25	18.01	2.21	1729.4	16.13	99.3	76.4	94.3	15.5	—
9.1	1.19	14.13	2.35	1635.3	15.59	99.6	81.5	93.4	20.1	—
9.62	0.57	2.17	1.36	1516.1	11.52	99.8	95.3	95.9	23.7	82.7
9.54	0.34	1.09	1.36	1516.1	10.30	99.8	97.6	95.9	23.7	84.5
9.56	0.10	0.34	1.36	1555.9	13.94	99.9	99.2	95.9	16.7	79.1
9.71	0.99	0.48	0.58	761.2	4.9	99.7	97.9	84.7	10.5	7.54
9.89	0.43	0.43	0.58	547.3	4.3	99.7	98.1	84.7	35.7	18.8
10.05	0.16	未检出	0.58	540.5	4.4	99.9	—100	84.7	36.5	16.9
9.68	0.42	3.72	8.0	1644.4	13.67	99.8	84.0	20.0	15.8	4.4
9.59	0.37	1.20	2.0	1655.6	16.22	99.8	95.9	80.0	15.3	—
9.50	未检出	0.29	1.50	1611.1	15.92	—100	99.0	85.0	17.5	—
9.73	0.56	0.03	0.85	853.3	6.19	99.8	99.9	91.7	14.6	8.9
9.74	0.06	0.02	0.92	806.7	6.0	99.9	99.9	91.0	19.3	11.7
9.72	0.06	0.08	0.77	786.7	6.67	99.8	99.9	92.5	21.3	1.9
10.68	0.13	未检出	0.1	120.6	8.39	99.9	—100	93.3	84.2	5.73
10.58	0.37	未检出	0.1	156.0	8.88	99.9	—100	93.3	79.6	0.02
10.43	未检出	未检出	0.1	156.0	9.35	—100	—100	93.3	79.6	—
11.88	0.19	0.06	0.10	4.90	30.18	99.9	99.1	87.5	99.6	—
11.65	0.06	0.03	0.10	2.40	28.00	99.9	99.5	87.5	99.8	—
11.54	0.17	未检出	0.10	0.40	30.18	99.9	—100	87.5	99.9	—
11.38	0.17	0.14	4.75	7.22	12.53	99.9	98.7	—	99.5	33.1
11.22	0.17	0.12	1.44	3.33	11.53	99.9	98.9	36.0	99.7	38.5
11.71	0.29	0.12	0.87	2.11	10.82	99.9	98.9	62.2	99.8	42.2

上。在相同的反应时间， CN^- 的水解率随反应温度的增高而提高。在相同的反应温度， CN^- 的水解率随着反应时间的延长而提高。

特别是在反应温度越高，则达到相同的除氰效果所需的反应时间越短。如要求反应后剩余 CN^- 为2毫克/升左右，当反应温度为 173°C ，反应时间应不少于60分钟；当反应温度为 181°C 时，反应时间可少于30分钟。

由表—2结果可知，对于 CN^- 起始浓度较低的污水，在反应温度 163°C 及 pH 为9.5—10.5条件下，仍然有较高的处理效果。但在图—2中则未与其他条件试验数据进行比较。

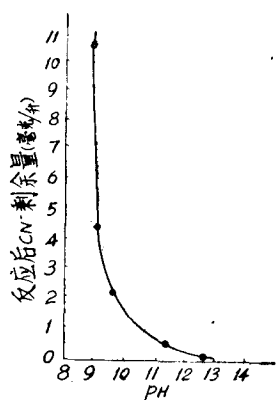
由表—2结果可知，丙烯腈较易水解，而乙腈则较难水解。温度对 CN^- 的水解反应有较大的影响，提高温度可以缩短反应时间。故选择较高的温度，可使反应容积减小。但随着温度的升高，设备的耐压要求和热量的供应也相应提高，因此，适宜温度的选择，必须综合考虑上述因素。还要考虑到因地制宜，即允许供给的蒸汽压力和对处理后有毒物浓度等要求。

乙. 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 $\text{pH}=4\sim 5$ ，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，并确定反应过程适宜的 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及表—3所示。

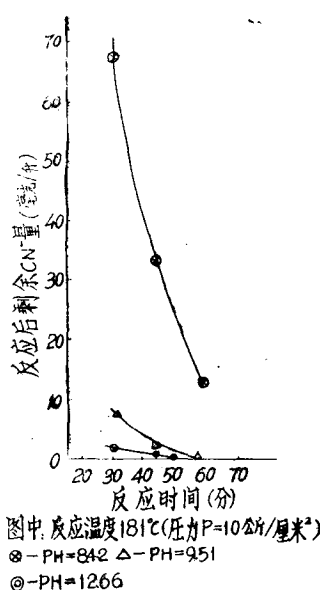
(1) 由图—3及表—3可知，提高污水的 pH 能提高 CN^- 的处理效果。污水的 pH 在9.0以上时，对 CN^- 有很好的处理效果。当污水中 $\text{pH}=10.5$ 以上时， CN^- 的处理效果变化不大。

(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 为8.42、9.51、12.66时，剩余 CN^- 量分别为33.52、225、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



图中：反应温度 181°C
(压力 $P=10$ 公斤/厘米²)

图 3



图中：反应温度 181°C (压力 $P=10$ 公斤/厘米²)
●— $\text{pH}=8.42$ △— $\text{pH}=9.51$
◎— $\text{pH}=12.66$

图 4

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的影响。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36%, 当pH=12.6时, 乙腈的水解率可达99.5%以上。

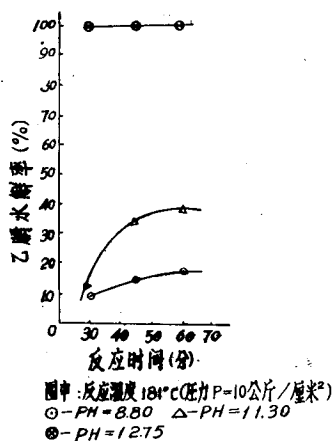


图 5

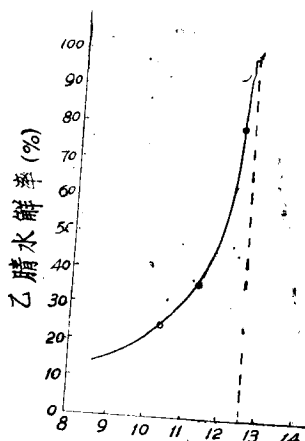


图 6. 不同pH对乙腈的处理效果

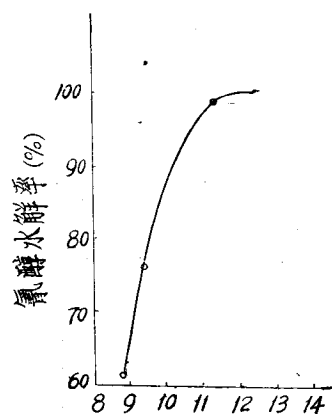


图 7 不同pH对氰醇的处理效果

表—4 水解反应对水质的影响

试 验 编 号	操 作 条 件				pH		COD (毫克/升)		NH ₃ -N (毫克/升)		备 注
	反应温度 (°C)	反应压力 (公斤/厘米²)	流量 (米³/时)	反应时间 (分)	反 应 前	反 应 后	反 应 前	反 应 后	反 应 前	反 应 后	
75—12—12	173	8	15	60	8.46	9.14	4977.9	4742.5	21.6	146.0	原水为萃取解吸塔釜液
75—12—5	173	8	15	60	8.61	8.72	4315.9	4104.2	15.6	207.7	
75—12—6	173	8	15	60	10.74	9.98	4671.4	3946.2	33.3	319.7	
75—12—7	173	8	15	60	11.24	9.95	4444.5	3824.6	47.4	412.5	
75—12—1	181	10	15	60	8.42	8.78	4716.8	4697.9	27.5	174.6	
75—11—28	181	10	15	60	10.42	9.59	5587.3	5656.9	65.0	312.1	
75—12—8	181	10	15	60	12.12	10.62	4803.8	4034.4	267.3	753.4	
75—12—8	181	10	15	60	12.75	11.71	5078.2	4140.0	252.3	905.9	

表—5 加 压 水 解

操 作 条 件		反 应 前 组 成 (毫克/升)						
反应温度℃	pH	CN ⁻	MCN ⁻	AN	ACN	ACL	COD	NH ₃ -N
	3.1—5.9	1260—1920	1400—2200	53—167	1700—2660	44—84	3700—4600	8.5—13
		210—590	400—680	20—60 (6.0—220)	1700 (900—2500)	46—148	4000—6000	10—35
181	12.66—12.75	633—1613	640—1650	425	1410	12—18	4800	262
(P = 10公斤 /厘米 ²)	12.12—12.33	329—464	350—520	0.8—2.7	1300 (766—1625)	18 (9—26)	4700—5900	210—311
	10.5—11.3	241—488	270—570	9—52	850—2000	5—67	4000—5500	53—98
	8.6—8.9	364—450	460—550	34—116	1740—2050	10—66	4300—4950	24—38
173	10.3—11.3	1150—1500	1230—1600	19—32	1700—2030	8—12	4300—4600	30—50
(P = 8公斤 /厘米 ²)	8.4—8.9	1080—1300	1300—1460	73—133	2100—2600	11—17	2700—5100	11—14
		364—450	460—550	34—116	1740—2050	10—66	4300—4950	24—38
173	9.5—10	208—375 (—426)	255—340 (—500)	20—52 (12—82)	1538—2320	6—24 (—51)	4000+ (2172—5030)	18.9—45.8
(P = 8公斤 /厘米 ²)	8.25—8.75	290—420	370—480	28.6—109.5	1963—2194	11.3—16.7	4000—5030	15.9—27.4 (—21.5)
	8.14—9.2	41—110.7	58—150	123.3—264.5	787—1965	40—98.9	1753.6—4642.6	5.07—56.5
	6.89—8.44	62.3—230.9	77—255	18.3—213.8	3041—1562.5	1.5—46.8	1798—3385.6	5.85—12.3
161	10.2—10.96	25.0—154.9	44—179	2.3—196.2	686—2958	20.5—116.4	2207—4741	38.6—740
(P = 6公斤 /厘米 ²)	7.38—8.82	52.4—234.3	59—258	0.2—182 (—839)	314—1512	未检出 —47.6 (—104.7)	1441—3411	8.5—42.1

注: CN⁻表示总氰, 即CN⁻和R(OH)CN的总量。

稳定运行数据

反应后组成 (毫克/升)							备 注
CN ⁻	ECN ⁻	AN	ACN	ACL	COD	NH ₃ -N	
							AN车间萃取解吸塔釜液 (75、11、25—76、1、10)
0.3—0.9	0.5—1.2	<0.5	2—7	6—10	4034	753	
0.1—0.35	0.17—0.35	<0.1	—277	18 (9—30)	4500—5600	713 (368—1010)	
未检出—1.8	未检出—15	0.4—5	500—1500	3—22	3900—5650	100—400	
1.7—31.3	22—50	1.5—2.0 (未检出—12.6)	1300—2000	14 (2—31)	3800—4700	174—268	
0.02—24	0.12—56	5 (0.5—8)	1200—1900	5—11	3300—3900	250—400	
6—83	70—175	0—2	2050—2100	10—12	3900—4400	120—164	
15—107	53—168	0.6—2.6	1130—1670	11—16	3900—4600	123—268	
1.0 (0.34—3.4)	10—17 (22—34)	1± (未检出—3.26)	1500—1800 (1000—2375)	15± (4.8—31)	3700 (3000—4700)		
46 (22—77)	55—80 (—120)	2—9	1500—2000	10—21	4377—5357	146—156	稳定运行 (75、12、10—76、1、10)
							AN车间萃取塔釜液 (75、8、26—91)
0.03—197	0.14—8.44	未检出—45	495—2310	16—92	1673—3458	195—297	
0.7—5.86	1.7—13	0—21.7 (—248)	295—1311	1.8—52	1341—3052	25—147.4	反应前CN ⁻ 起 始浓度<150毫克/升 150—200毫克/升> 200毫克/升
18—48	38—70						
27—78	42—90						

试验结果表明, 当 $\text{pH}=12.5$ 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 $\text{pH}=12.5$ 以上时, 乙腈的水解率随着反应时间的延长几乎无影响。

(4) 由图—7试验结果表明, pH 对氰醇的处理效果有较大的影响。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。

丙、水解反应对水质的影响

加压水解处理丙烯腈生产污水, 能适应污水中氰(腈)浓度的较大变化, 能起到分解有毒物质, 稳定水质的作用, 为进一步衔接生化处理创造了有利条件。对于目前丙烯腈生产, 在工艺操作上有时不够稳定, 污水水质波动很大, 提供了有效的预处理途径。

从表—4可知, 加压水解前后的化学耗氧量变化不大, 通常在3000~5500毫克/升范围内。这是因为加压水解反应将有毒的氰(腈)化物转化为无毒的有机物, 从而降低了污水毒性。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 $173\sim 181^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8.5\sim 10.5$, 反应后氨氮增加到146~412毫克/升。当 $\text{pH}=12$ 以上时, 反应温度为 181°C 条件下, 由于氰醇和乙腈等物质的水解率有很大的提高。反应后的污水, 氨氮含量可增加到700毫克/升以上。

(二) 讨论

1. 通过生产性扩大试验和较长期的稳定操作结果证明, 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。不仅解决了我国丙烯腈生产污水的处理, 还为电镀、热处理和有机玻璃以及其他含氰(腈)污水的处理提供了新的途径。

2. 污水经水解反应后毒性虽已降低, 但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器入口处有冷冲击现象发生。为了避免上述现象, 我们采用如下两种方法来解决:

(1) 开车前将污水打入水解塔, 用直接蒸汽缓慢加热水解塔内污水, 待塔顶温度升到 130°C 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(108)中预热冷污水。实践说明, 当冷污水经换热器(108)预热后, 出口温度与加热蒸汽温差小于 90°C 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(108)作为开车污水予热器, 或在今后新设计流程中增设开车予热器。采用前者, 只需要在现有换热器(108)中增设加热蒸汽管线和阀门。

4. 目前国内丙烯腈生产中污水排放量, 远较国外相同规模的污水排放量大得多。处理是一种消极的办法, 积极的措施应是不断地改进丙烯腈生产的工艺过程。或采用新的催化体系, 以减少氢氰酸和乙腈等副产物的产生。同时在工艺过程要实施污水的部分循环, 部分排放, 使污水减至最少量。并加强管理, 杜绝设备和管道的跑、冒、滴、漏, 这是防止污染减少污水排放量的重要措施, 也是我们今后的努力方向。

(三) 技术经济分析

通过生产性扩大试验, 确定了工业化流程和适宜的操作条件。并测定了各项技术经济指标。结合上海高桥化工厂的具体情况, 对加压水解法处理丙烯腈污水的技术经济进行如下的

分析。

1. 技术路线的评述：丙烯腈污水的处理方法虽很多，但各有其优缺点。生化法的主要优点，能有效地降低COD和BOD（生化需氧量）。但对微生物毒性较大的含氰污水，若直接用生化法处理，当污水浓度提高时，需用大量水进行稀释才能处理。如污水水质和水量波动较大时，就难以控制，造成运转不正常。故目前此法仅用于低浓度含氰污水的处理。燃烧法虽能处理高浓度丙烯腈生产污水，但要在1200℃高温下进行燃烧，燃料耗量大。水解氯化法和湿式氧化法均能较好的处理含氰污水，特别是湿式氧化法还能去除污水中60—70%的COD。但水解氯化法流程复杂，需要消耗大量的化学试剂；湿式氧化法需要高压（80—120公斤/厘米²）设备，电能消耗较大。加压水解法的缺点，反应前后的化学耗氧量变化不大，同水解氯化法和湿式氧化法一样，在目前情况下，尚须采用生化或其他方法进行两级处理才能达到排放要求。但加压水解法具有处理效果好，流程简单，系统操作压力不高，易于工业化。采用此法处理含氰污水，比较适合于我国当前的实际情况。

2. 热量利用：加压水解是在较高温度下进行的，需要不断供给热量。考虑到丙烯腈生产中排出的污水温度在85—90℃，同时从水解塔排出的水解液可通过换热器(108)回收热量。根据实测结果，污水预热所回收的热量为总需热量的30%左右。

3. 适宜操作条件的选择：从生产性扩大试验结果表明，污水的pH、反应温度及CN⁻的起始浓度对水解反应的除CN⁻效果均有影响。根据工厂条件，综合控制上述因素，可使加压水解获得较好的处理效果及最便宜的处理费用。适宜操作条件的选择，必须包括合理的CN⁻的处理效果，满足与生化处理的衔接要求，以及最便宜的处理费用。

丙烯腈污水的水解处理费用，主要消耗于蒸汽加热及调节污水pH的碱的用量，此两项费用占水解处理全部费用的70—85%（按不同操作条件）。因此对于某一CN⁻起始浓度的污水，确定适宜的pH和反应温度，可以降低处理费用，取得较大的经济效果。

表—5 为高桥化工厂丙烯腈污水处理稳定运行数据的汇总和归纳。考虑到高桥化工厂加热蒸汽压力经常变动在10~16公斤/厘米²范围。为使水解液能满足生化处理要求。对于水解进水CN⁻的起始浓度为200~1900毫克/升，污水的pH不宜小于9.5，适当选择稍低的塔顶反应温度173℃是合适的。如水解进水CN⁻的起始浓度在200毫克/升以下，甚至还可能考虑选用塔顶反应温度161℃，pH为9~9.5条件下进行操作。

总之，应根据丙烯腈生产中污水的浓度，并结合工厂的实际情况，以及与两级处理的衔接条件，最后确定适宜的操作条件。

表—6 处理每吨污水的消耗定额

操 作 条 件		30%氢氧化钠 (公斤)	蒸 汽 量 (公斤)	耗 电 量 (度)	冷 却 水 (吨)
温度181℃ (压力10公斤/厘米 ²)	pH=12.5	11.80	140	0.94	6.9
	pH=10.5	5.63	140	0.94	6.9
	pH=8.5~9.0	0.86	140	0.94	6.9
温度173℃ (压力8公斤/厘米 ²)	pH=10.5	5.63	131	0.87	6.9
	pH=8.5~9.0	0.86	131	0.87	6.9

4. 处理费用: 生产性扩大试验, 根据不同pH条件下, 测得处理每吨水污的各项消耗定额, 如表—6所示。

按上述各项消耗定额, 以上海高桥化工厂的条件, 折算为每吨污水的处理费用如表—7所示。

表—7 处 理 费 用

操 作 条 件		每吨污水处理费用(元)
温 度 181°C (压力10公斤/厘米 ²)	pH=12.5	1.98
	pH=10.5	1.28
	pH=8.5~9.0	0.74
温 度 173°C (压力 8 公斤/厘米 ²)	pH=10.5	1.24
	pH=8.5~9.0	0.70

根据高桥化工厂的具体情况, 水解反应的适宜条件, 反应温度为173°C (P = 8 公斤/厘米²), pH=9.0~9.5其中不包括生产管理费用和设备折旧费, 每吨污水的处理费用为0.70~0.80元。

5. 与日本旭化成进口专利同类型丙烯腈污水处理装置的操作条件和处理效果, 以及钢材用量和投资费用的比较, 分别如表—8和表—9所示(4)。

由表—8和表—9的比较结果可知, 我们试验中所采用的操作条件要比日本进口同类型装置为低, 而处理效果要好。特别是日本的处理装置大部分采用不锈钢。我们认为水解反应后虽产生有机酸, 但反应系统始终保持在碱性条件下, 所以全部采用了普通钢。日本进口的同类型处理装置的投资费用也远较我们为高。

表—8 操作条件和处理效果

项 目	旭 化 成	高 化
反应温度(°C)	200	173
反应压力(公斤/厘米 ²)	20	8
pH	10	9~9.5
反应时间(分)	60	45~60
加热蒸气压力(公斤/厘米 ²)	28~30	12~16
水解进水CN ⁻ 量(毫克/升)	100	406
水解出水CN ⁻ 量(毫克/升)	3	0.2~2