

蓄热裂解六次循环水水质模拟试验

北京化工三厂基建科设计组
北工大工业水处理专业 71 级工农兵学员

伟大的无产阶级文化大革命推动着我国社会主义建设事业更加迅速向前发展。在批林批孔运动大好形势的鼓舞下,北京化工三厂新建一年产 2.5 万吨重油蓄热裂解车间。在重油裂解过程中将产生大量含油、含酚及含其它有害物质的污水。遵照党中央、毛主席有关治理三废、保护环境的一系列指示,必须对污水进行妥善处理。

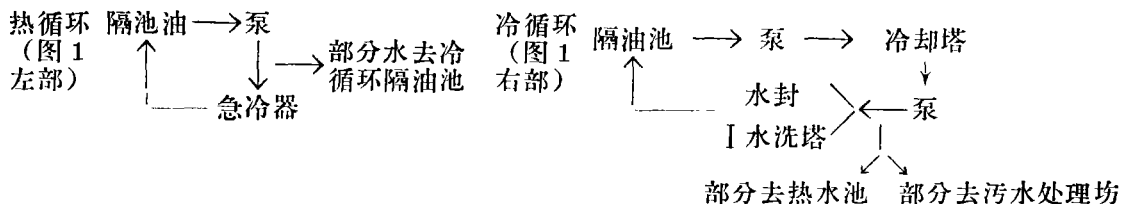
遵照毛主席“教育必须为无产阶级政治服务,必须同生产劳动相结合”的教导,北京工业大学工业水处理专业首届工农兵学员和部分教员,在毕业实践中来到北京化工三厂,与工人、技术人员密切结合,共同完成了此项污水的处理设计与试验任务。

根据燃化部〈72〉燃计字第 51 号文件和市革委会京革发〈72〉062 号文件批准,曾于 1972 年按蓄热裂解车间用水一次使用,直流排放,进行了规模为 300 吨/时的污水处理厂的设计。为了减少用水量,提高水的利用率,同时亦降低污水的排放量,减少污水的处理量,厂领导决定把蓄热裂解车间的水洗冷却用水由原设计的直流排放系统改为循环使用系统。在设计过程中,我们从本厂已投产的 7500 吨/年蓄热裂解炉的取样管直接引出裂解气,进行了六次循环水系统小型模拟实验,以摸清水洗冷却水在循环使用后水质的情况,为设计污水处理坊选定合理的工艺流程和有效的构筑物提供可靠的依据。现将我们进行小型模拟实验的基本情况和主要结果报告如下。

一、蓄热裂解六次循环污水的形成

2.5 万吨/年蓄热裂解车间水洗冷却用水量为 300 吨/时。改为循环使用后,为保证裂解气的质量,裂解气在通过第二水洗塔时要用清水洗涤。按工艺计算,进水量为 50 吨/时。其它如急冷器、水封、第一水洗塔等均使用循环水,形成一个增水循环系统。为保证循环系统正常运行,水量平衡,在第二水洗塔每加 50 吨/时清水,相应要从循环系统中排放 50 吨/时循环污水。对于 2.5 万吨/年蓄热裂解车间总用水量 300 吨/时,加进的 50 吨/时清水需循环使用六次,这样就形成了水的六次循环系统。系统中排出的 50 吨/时污水就称为六次循环污水。

2.5 万吨/年蓄热裂解六次循环水系统工艺流程示于图 1。在整个循环系统中可分为热循环和冷循环。



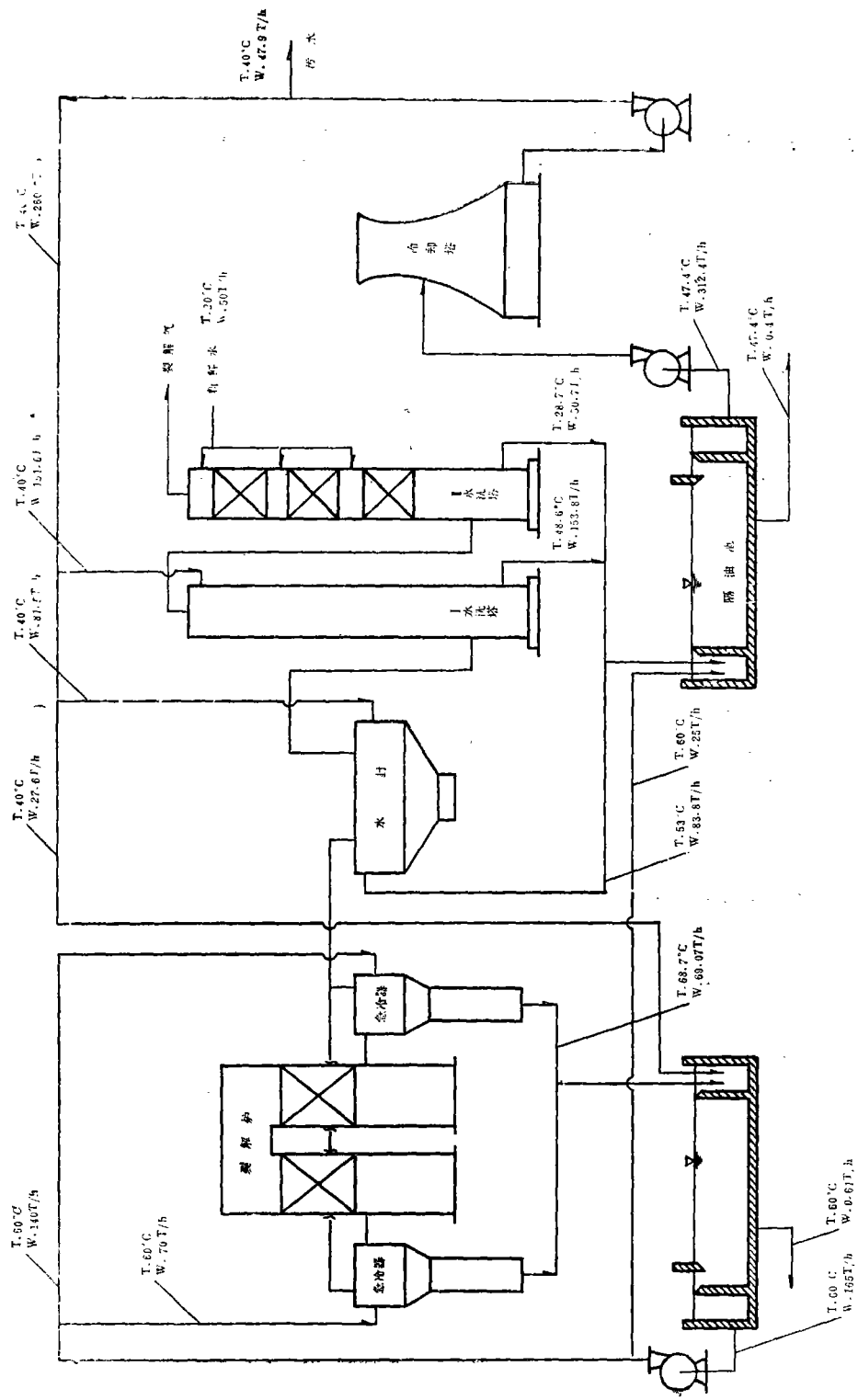


图 1 六次循环水系统工艺流程示意

在热循环中，从热循环隔油池引出 165 吨/时供急冷器，每个急冷器各用水 70 吨/时，剩下 25 吨/时去冷循环的隔油池。

在冷循环中，从隔油池引出的水量是 312.4 吨/时，经冷却塔后损失掉一部分，剩下 308.6 吨/时。其中有 47.9 吨/时流入污水处理场经处理后排放；余下的 260.7 吨/时循环使用，分别供水封 81.5 吨/时、第一水洗塔 151.6 吨/时。为降低热水池的水温，改善水质，将剩下的 27.6 吨/时打入热水池，而从热水池引出 25 吨/时进入冷水池。为保证裂解气的质量，在第二水洗塔顶部加新鲜水 50 吨/时，进行洗涤，水封、第一、第二水洗塔下水及从热水池引出的 25 吨/时都流回冷水池（即冷循环的隔油池）。

如上所述，重油蓄热裂解工艺过程中水洗冷却用水经六次循环使用后，排放的水质情况显然比一次使用、直流排放会有进一步的恶化。但是否其中有害物质的浓度就是直流排放时的六倍？不是六倍，又是怎样的增长规律？我们遵照毛主席“一切真知都是从直接经验发源的”教导，决定进行蓄热裂解六次循环水系统小型模拟实验，通过实验，弄清六次循环污水的水质情况，为设计污水处理场提供可靠的依据。

二、模拟实验流程和主要设备

图 2 为模拟实验流程示意。

裂解气直接从 7500 吨/年裂解炉的取样管引出，由引气管 6 从水洗冷却器 1 的底部进入，

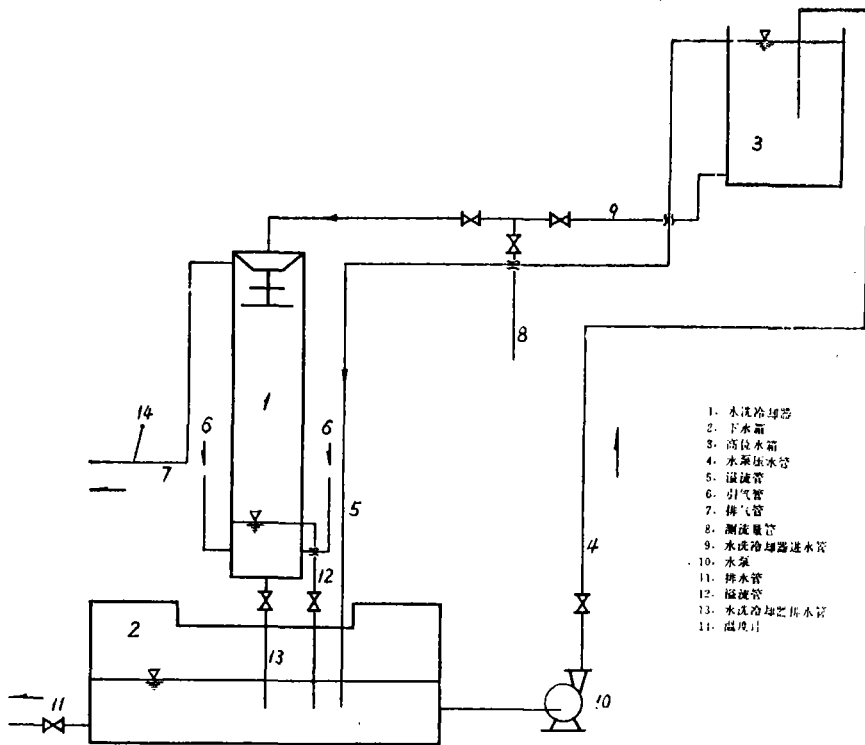


图 2 六次循环水模拟实验流程

经过一段水封，从水洗冷却器顶部经排气管 7 排出。

循环水由高位水箱经进水管 9 从水洗冷却器顶部引入，在塔内水气接触，下水由溢流管 12 和排水管 13 流入下水箱 2。

新鲜水在下水箱开口处加入，在另一侧由泵 10 打入高位水箱，经调节水量后加入水洗冷却器。一部分水由溢流管 5 流回下水箱。

下水箱处排水与加水均采用间断式，每 15 分钟排、加水一次。排水由排水管排出，加水直接由下水箱开口处加入。水量均由阀门控制。

裂解气气量的量测，如图 3 所示，仿照气柜原理，自己动手做了一个简易测气装置。实际量测的气量为 11~13 米³/时。实测与计算相符。

实验的主要设备说明如下：

水洗冷却器直径 200 毫米，总高度 1450 毫米，有效高度 1200 毫米，顶部设有配水盘。在六次实验中，前三次采用一个配水盘。后三次，为改进配水情况，采用串联的三个大小不同的配水盘：第一个直径 80 毫米，未打孔；第二个直径 100 毫米，打 ϕ 6.5 毫米孔；第三个直径 150 毫米，打 ϕ 9.5 毫米孔。

下水箱为直径 745 毫米、长 1200 毫米的圆筒改制，卧放，在上部开有 500 × 350 毫米的开口。

高位水箱及水泵利用现有设备，泵的流量为 2.8 升/秒。

三、实验条件的确定及运转简况

模拟实验的气量与用水量按 2.5 万吨/年蓄热裂解车间的实际用量相似缩小，气水接触时间与实际生产时间相同。

1. 实验气量的确定：

根据工艺设计，2.5 万吨/年裂解炉出炉裂解气压力为 800 毫米水柱，出炉温度为 500 °C，出炉的气量为 13.8 吨/时，气体的重度为 11.8 公斤/米³。

实验用气由现正在运行的 0.75 万吨/年的裂解炉引出，出炉裂解气压力为 800 毫米水柱，出炉温度为 500 °C，出炉的气量按估算和实际量测约为 11~13 公斤/小时，按 12.3 公斤/小时计。

2. 实验用水量的确定：

已知 2.5 万吨/年蓄热裂解炉出炉气量为 13.8 吨/小时，用水量约为 300 米³/小时。现实验气量为 12.3 公斤/小时，按用水量与裂解气量成正比关系，故

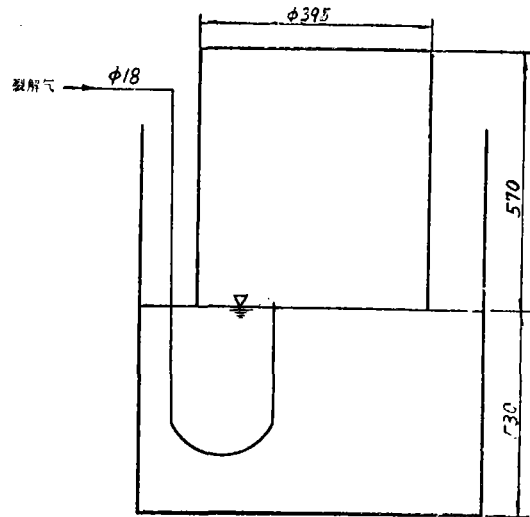


图 3

$$\text{实验用水量} = \frac{300 \times 0.0123}{13.8} = 0.27 \text{ 米}^3/\text{小时} = 270 \text{ 升/小时}$$

按 300 升/小时计。

3. 气水接触时间 τ (即实验气在水洗冷却器内的停留时间) 的确定:

为保证水洗和冷却的效果, 模拟实验的气水接触时间与实际生产情况相同。2.5万吨/年裂解气在整个系统中与水的接触时间, 按工艺设计为 12.4 秒。故实验采用的气水接触时间也为 12.4 秒。另外还控制试验设备的出气温度在 50°C 以下, 亦与实际生产相同。

模拟实验的条件即按上述数据确定。实验操作步骤简述如下:

加、排水: 在运转前往下水箱内加入自来水 300 升。开启循环水泵, 调节水量, 使进入水洗冷却器的水量为 300 升/时。然后每隔 15 分钟向下水箱内加入自来水 12.5 升, 隔 10 分钟后由下水箱底部排出污水 12.5 升, 即每小时加、排水四次, 水量为 50 升/时。

制气: 我们从已投产的 7500 吨/年裂解炉的取样管取气, 南北两炉间歇制气, 每隔 8 分钟各制气一次, 制气时间约 4 分钟。在炉体制气阶段, 开启导气管阀门, 裂解气进入水洗冷却器; 制气完毕, 即关闭阀门。为满足制气量符合实验条件要求 (12.3 公斤/时), 按我们操作经验, 一般控制排气温度在 50°C 左右。若小于 50°C 则管路有堵塞, 须停车清扫导出管管路。

取样: 在实际运转过程中, 循环水含焦油量较大, 并在下水箱上层浮有一层焦油物。为避免焦油进入取样瓶影响分析结果, 我们确定每次取样时先排出三分之一水量 (相对于 12.5 升而言), 再取水样供分析用。

这次模拟实验, 我们分别对原料油为渣油、腊柴油、渣油与腊柴油的混合油三种情况共做了六次试验, 实际运转 400 多小时, 取水样 250 多个。每次试验的运行简况见表 1。

四、实验结果

经过对六次试验结果的分析, 我们确定主要采用第三次试验的数据为设计污水处理坊的依据。原因是:

1. 2.5 万吨/年蓄热裂解车间设计的原料油确定为渣油。经调查, 本厂已投产的 7500 吨/年蓄热裂解炉的实际供油情况亦以渣油为主, 较少使用腊柴油或其它油类。

2. 根据我们对不同原料油所作的试验结果, 发现废水被污染的程度不同。原料油为渣油时, 对水体的污染较用其它油类严重, 废水中所含有毒物质浓度较高。

3. 第三次试验的运转时间较长 (158 小时), 运转过程中操作控制较严格, 运行情况正常。

综合全部运转过程中取样分析的结果, 按照上述考虑, 最后确定作为设计污水处理坊依据的六次循环污水水质的数据如表 2。

表 2 六次循环污水水质情况

$\text{PH}=7$

| 名 称 | 酚 | 苯 | 乳化油 | COD | BOD ₅ | 可溴化物 | 硫 |
|-----------|----|-----|-----|------|------------------|------|----|
| 含量 (毫克/升) | 30 | 150 | 150 | 1200 | 500 | 150 | 12 |

表 1 六次循环水质试验运行简况

| 次数 | 运行时间 | 原料油种类 | 导气管直径(毫米) | 水洗冷却器内有无150毫米高的水位 | 排气温度的控制情况 | 取样相隔时间(小时) | 加、排水相隔时间(分钟) | 备注 |
|----|-------------------------|------------|-----------|-------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------|---|
| 1 | 74年1月6日 9:00~17:00 | 重油 (渣油) | 18 | 无 | 控制不严格 $>30^{\circ}\text{C}$ | 1 | 5 | 1、2、3次排气温度控制不够严格的原因： 1. 气体的导出管较长，无保温措施，降低了进气温度； 2. 室外温度较低，排气管较长，排出气体温度迅速下降，而我们又是在排气管的末端进行测量，所以测得排气温度较低。 |
| 2 | 1月9日9:20~ 11日14:30 | 腊柴油 | 18 | 无 | 控制不严格 $>30^{\circ}\text{C}$ | 前12小时，每1小时 取样一次。以后每 隔2小时取样一次。 | 5 | |
| 3 | 1月26日10:00 ~2月3日8:00 | 渣油 | 18 | 无 | 控制不严格 $>30^{\circ}\text{C}$ | 2 | 10 | |
| 4 | 2月18日8:45 ~25日16:00 | 渣油 | 40 | 有 | 控制 50°C | 前7小时，每1小时 取样一次，以后每 隔2小时取样一次。 | 10 | 1. 此次取样时间指有效时间，即扣除了事故占用时间。 2. 和水洗冷却器相连接的一段导气管直径仍为18mm。 |
| 5 | 2月26日13:00 ~27日13:30 | 渣油 | 18 | 无 | 30°C 以上 | 前3小时，每1小时 取样一次，以后每 2小时取样一次。 | 10 | |
| 6 | 2月28日11:25 ~28日19:00 | 渣油 | 18 | 有 | 30°C 以上 | 2 | | 此次运行时间不加新鲜水，也不排水。 |

五、结论与问题讨论

从实验结果来看，六次循环水的水质比一次使用直流排放水的水质要有恶化，但污水中有机物的浓度增长并不十分严重。以酚、苯、乳化油、COD 为例，两者含有的浓度比较见表3。

表3 六次循环与直流排放水质情况比较

| 含量 (毫克/升) | 酚 | 苯 | 乳化油 | COD |
|-----------|----|-----|-----|------|
| 六次循环 | 30 | 150 | 150 | 1200 |
| 直流排放 | 20 | 40 | 100 | 1000 |

又从几次试验的情况看，发现对于采用不同的原料油，水质恶化的程度不同，但有机物浓度的增长却有一些共同的规律。在试验刚开始时，污水中油含量及有机物浓度随循环次数的增加而增长；到一定程度出现高峰值后，又逐渐下降，最后稳定在一个偏低的数值上。酚、苯等各项有机物浓度的变化规律基本相同，出现高峰值的时间也基本一致。以相同条件重复试验时，仍有此规律。循环污水中有机物浓度出现高峰值的时间，一般是在运转四至五个周期时。（我们定六小时为一个周期）

初步分析认为，产生以上现象的主要原因是循环系统中重焦油对污水中的有机物有一定的萃取作用。大家知道，重焦油常用作萃取剂。据有关资料报导，酚在焦油相的平衡浓度大于酚在水相的平衡浓度（当污水酚浓度 2000 毫克/升时，分配系数为 5 左右），因此污水中的酚可以转入焦油而被除去。同样，污水中其它有机物也在不同程度上被重焦油萃取，因而循环水中有有机物的浓度并不一直增长。

从试验的实际运转情况看，裂解炉内直接引出近 500°C 的裂解气，其中含有大量重焦油及其它有机物，在水洗冷却器内裂解气经水洗得以净化，它所含有的杂质就转入水中，所以污水中含有一定数量的重焦油。试验时，下水箱中重焦油的数量随着运转时间增加而增长。运转初期，下水箱中焦油数量少，对有机物的萃取作用不明显，所以这时污水中有机物的浓度增长明显。当运转到一定时间，下水箱中重焦油数量增多，对有机物的萃取作用明显，这时污水中有机物的浓度就没有明显的增长，而是趋于一个稳定值。由于六次循环水系统内不断加入新鲜水（相当于循环六次换一次水），这样在污水中的重焦油也在不断更新，因此重焦油对污水中的有机物能经常保持有萃取作用。

为了验证上述分析，我们做了从水洗冷却器排水口直接取样和同一时间从下水箱排水口取样的对比试验，测得有机物的浓度，以 COD 为例，前者一般在 1400~5000 毫克/升，后者一般在 400~1500 毫克/升。这就表明，污水经过下水箱和重焦油接触后，有机物浓度显著下降。

我们还专门做了重焦油对有机物的萃取试验，结果见表 4。试验结果证明，重焦油对污水中的有机物确有萃取作用。由于试验次数不多，我们还没有找出萃取率的定量关系。

总的来说，通过这次历时两个多月的小型模拟实验，我们认为 2.5 万吨/年蓄热裂解车间采用六次循环水系统是可行的。经过循环使用的水洗冷却水水质恶化并不十分严重，可以保证裂解气的净化质量。在六次循环系统中，污水经过隔油处理后，不致引起管道严重堵

表4 加重焦油后对有机物的萃取作用

| 化验项目 | | COD (毫克/升) | | | 酚 (毫克/升) | | |
|------|-----|------------|------|---------|----------|-------|---------|
| 编号 | 加油量 | 原水样 | 加油水样 | 去除率 (%) | 原水样 | 加油水样 | 去除率 (%) |
| 1 | 1/2 | | 840 | 6.67 | | 11.13 | 58.3 |
| | 1/4 | 900 | 700 | 22.2 | 26.78 | 22.48 | 16.1 |
| | 1/8 | | 560 | 37.8 | | 19.75 | 26.3 |
| 2 | 1/2 | | 520 | 39.5 | | 9.97 | 54.6 |
| | 1/4 | 860 | 520 | 39.5 | 22.09 | 14.66 | 33.5 |
| | 1/8 | | 520 | 39.5 | | — | — |
| 3 | 1/2 | | 480 | 22.6 | | 13.10 | 45.4 |
| | 1/4 | 620 | 400 | 35.4 | 24.05 | 16.23 | 32.5 |
| | 1/8 | | 400 | 35.4 | | 11.53 | 52.2 |

注：加油量为重焦油与水的体积比。

塞，操作管理条件将比密闭循环系统为好。同时，由于六次循环污水水质恶化不十分严重，不仅节约了用水量，也减轻了污水处理场的负荷。此外，在六次循环水系统中，冷循环和热循环中皆有隔油池，由于隔油池既能去除重焦油，同时也能起到萃取其它有机物的作用，因此今后隔油池的正常运行将对污水水质有很大影响，应在生产中予以重视。