

# 副产品硫酸钠工艺变动专项分析

## 1 引言

由于各种因素，实际建设过程中硫酸钠工艺发生了一些不同于原环评的变动，为论证该工艺变动可行性及变动向好性，特此编制副产品硫酸钠工艺变动专项分析报告。

## 2 原环评硫酸钠工艺

### 2.1 原环评硫酸钠工艺流程分析

原环评硫酸钠工艺流程图如图 2.1-1 所示。其中多效蒸发装置位于废水处理区，其他工序生产装置位于生产车间三，布局示意图如图 2.1-1、2.1-2 所示。

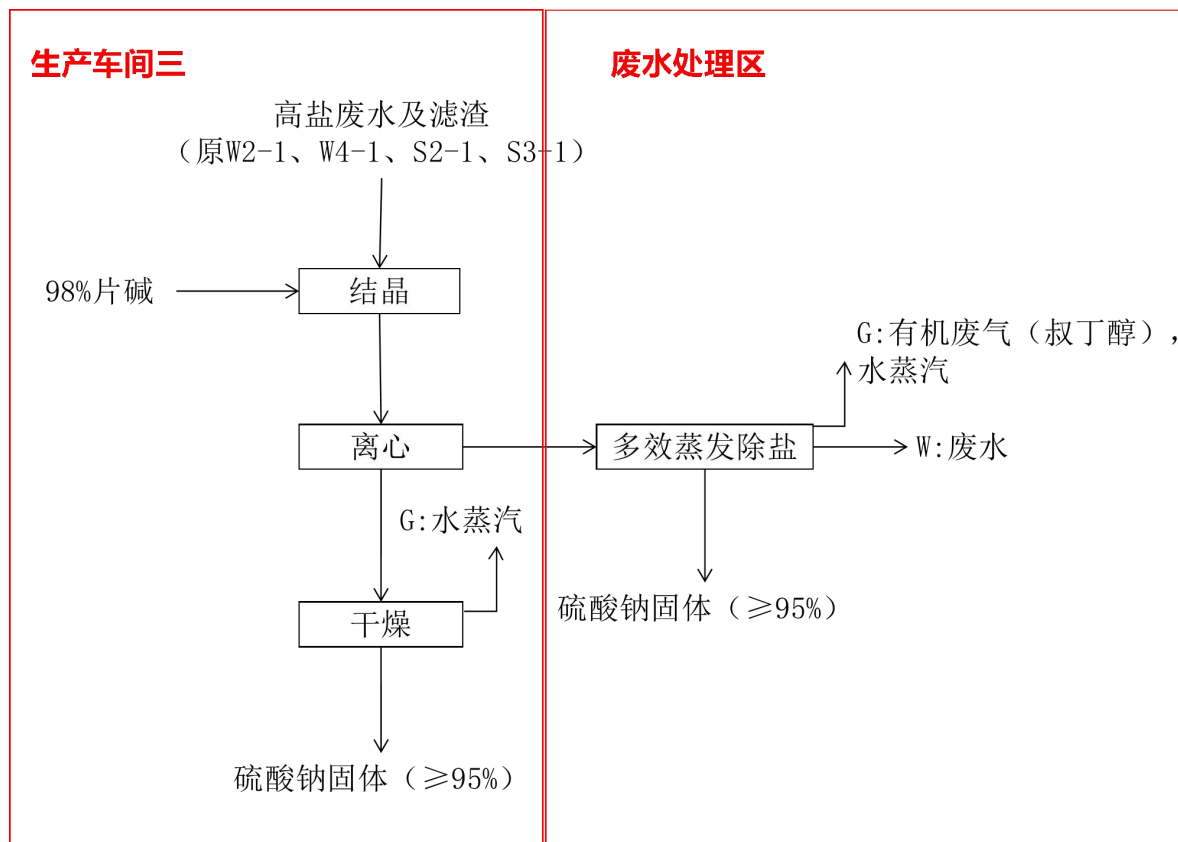


图 2.1-1 原环评硫酸钠工艺流程示意图

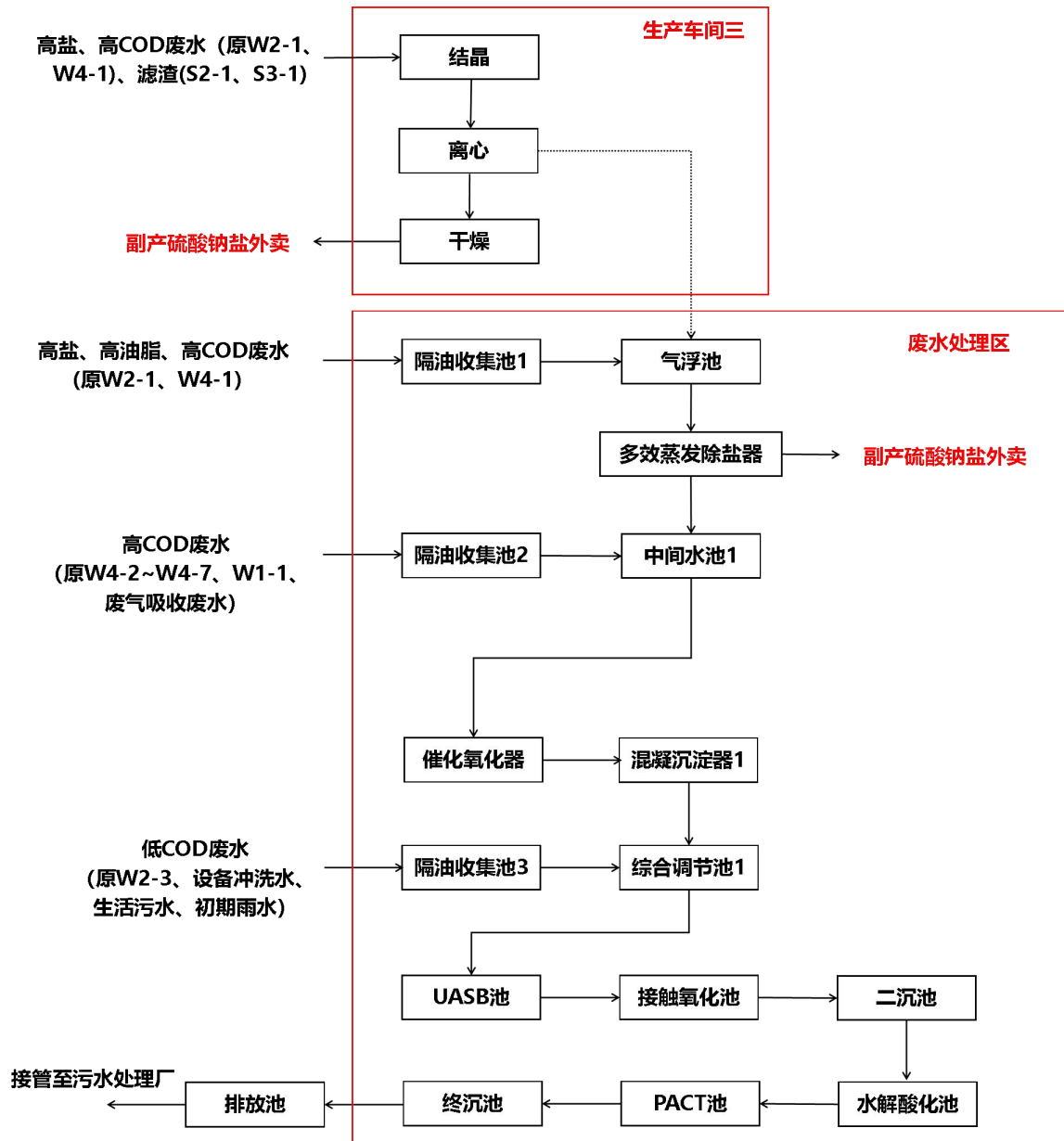


图 2.1-2 原环评硫酸钠生产工序布局示意图

原环评工艺说明如下：

(1) 冷却结晶

来自氧化框架中和硫酸钠溶液用泵泵入 DTB 结晶器 (R-0101A/B)，通过循环泵循环，降低结晶器(R-0101A/B)料液的温度 (-3~-5℃)，使硫酸钠结晶，同时由于搅拌的作用，使结晶的颗粒均匀一致。结晶完成后，进入离心机(M-0101)分离出芒硝，离心母液通过输送机输送至溶解釜(R-0102)，再用泵打入化浆釜(R-0104)，通过进料泵去一效蒸发器(V-0101)。

(2) 二效蒸发

来自化浆釜(R-0104)的硫酸钠母液进入一效蒸发器(V-0101)内进行蒸发。由于真空机抽真空(-0.08Mpa)的作用，一效蒸发器蒸发过的溶液(100°C)进入二效蒸发器(V-0102)(70°C)进行蒸发，在二效蒸发过程中，考虑到有部分晶体析出，因此在二效蒸发器下部加装一台强制循环泵，避免结晶的物料粘附到加热管的内壁上。二效蒸发器蒸发出的水和汽通过冷凝器冷凝进入液封槽(V-0103)，冷凝母液去污水处理，冷凝废气通过管道收集处理。

### (3) 干燥、包装

离心机(M-0101)分离出的芒硝送到干燥机(E-0105)干燥，干燥机的元明粉用热空气送到旋风分离器分离元明粉及气体，气体排到高处，元明粉落到包装机(B-0101)的暂存槽称重包装。包装成成品出售。

根据原环评分析，硫酸钠工艺物料平衡如表 2.1-1 所示。

表 2.1-1 硫酸钠工艺物料平衡表

入方 (t/a)		出方 (t/a)		
		副产品	废水	废气
W2-1: 废水 795.329 (过氧化异丙苯 0.720、CA0.574、硫酸钠 197.753、a-甲基苯乙烯 0.006、苯酚 0.001、杂质 48.150、水 544.875、氢氧化钠 3.25)	795.329	干燥工序: 硫酸钠 7240.002 (过氧化异丙苯 0.073、硫 0.001、CA0.058、硫酸钠 7073.306、a-甲基苯乙烯 0.001、杂质 15.043、水 103.695、TBCP0.008、TBHP0.021、甲醇 0.004、十水硫酸钠 47.578、二异丙苯醇 0.001、二异丙苯酸 0.001、二异丙苯酸醇 0.001、BIBP0.002、副产物 1 0.003、副产物 2 0.001、硫酸氢叔丁酯 0.009、过氧化氢 0.024、TBHP0.009、TBHP 盐 0.149、DTBP0.005、氢氧化钠 0.013)	W*:9143.052 (过氧化异丙苯 0.326、硫 0.001、CA0.262、硫酸钠 19.296、a-甲基苯乙烯 0.003、苯酚 0.001、杂质 134.033、水 8963.244、TBCP0.034、TBHP0.095、甲醇 0.002、十水硫酸钠 24.794、二异丙苯 0.001、二异丙苯酸 0.001、二异丙苯酸醇 0.001、BIBP0.001、副产物 1 0.013、副产物 2 0.001、叔丁醇 0.006、硫酸氢叔丁酯 0.040、过氧化氢 0.108、TBHP0.042、TBHP 盐 0.67、DTBP0.021、氢氧化钠 0.055)	多效蒸发工序: 水蒸汽 979.65 叔丁醇 0.001
W4-1: 废水 3729.614 (二异丙苯 0.001、杂质 97.473、二异丙苯醇 0.003、二异丙苯酸 0.003、二异丙苯酸醇 0.003、水 2408.572、TBHP0.01、BIBP0.004、副产物 1 0.028、副产物 2 0.003、硫酸 177.335、硫酸钠 1046.179)	3729.614			
S2-1: 滤渣 20.754 (过氧化异丙苯 0.005、硫 0.001、CA0.009、硫酸钠 16.537、a-甲基苯乙烯 0.001、杂质 1.613、十水硫酸钠 2.307、硫酸 0.001、TBCP0.076、TBHP0.2、甲醇 0.004)	20.754			
S3-1: 离心滤渣 14477 (水 19.385、叔丁醇 0.007、氢氧化钠 0.525、硫酸氢叔丁酯 0.089、芒硝 14454.812、杂质 0.314、过氧化氢 0.24、TBHP0.094、TBHP 盐 1.488、DTBP0.046)	14477			
98%片碱 144 (纯量 141.12、杂质 2.88)	144	0.002、十水硫酸钠 3.410、二异丙苯 0.001、二异丙苯醇 0.001、二异丙苯酸		干燥工序: 水蒸汽 1003.991

		0.001、二异丙苯酸醇 0.001、BIBP0.001、 副产物 1 0.013、副产物 2 0.001、硫酸氢 叔丁酯 0.04、过氧化氢 0.108、 TBHP0.042、TBHP 盐 0.67、DTBP0.021、 氢氧化钠 0.063)		
合计	19166.697	8040.003	9143.052	1983.642
		19166.697		

## 2.2 原环评硫酸钠工艺产污分析

根据 2.1 原环评硫酸钠工艺说明及工艺流程示意图可知，废气理论产污节点包括离心工序、多效蒸发除盐工序和干燥工序 3 处，原环评只列明二效蒸发除盐工序和干燥工序 2 处。另外，根据硫酸钠工艺说明并结合表 2.1-1 硫酸钠工艺物料平衡分析，离心工序、二效蒸发除盐工序和干燥工序 3 处都可能产生挥发性有机废气，干燥工序还会产生颗粒物，而原环评报告中对二效蒸发除盐工序产生的挥发性有机废气仅以叔丁醇表征，对干燥工序只考虑了水蒸汽的产生，漏评污染因子颗粒物、挥发性有机废气。理论产污情况与原环评罗列产污情况对比分析见表 2.2-1。

表 2.2-1 理论与原环评产污情况对比表

类别	原环评理论情况		原环评罗列情况		备注
	产污节点	产污成分	产污节点	产污成分	
废气	离心工序	挥发性有机废气	/	/	原环评漏评产污环节
	多效蒸发除盐工序	挥发性有机废气	多效蒸发除盐工序	挥发性有机废气（以叔丁醇表征）	原环评评价挥发性有机废气的产生仅以叔丁醇表征
	干燥工序	挥发性有机废气、颗粒物	干燥工序	/	原环评只考虑了水蒸汽的产生，漏评污染因子颗粒物、挥发性有机废气
废水	多效蒸发除盐工序	有机物、氢氧化钠	多效蒸发除盐工序	有机物、氢氧化钠	原环评与理论产污情况一致

## 2.3 原环评副产品硫酸钠生产线分析

根据 2.1 原环评硫酸钠工艺说明及工艺流程示意图可知，副产品硫酸钠固体生产线包括 2 条，1 条生产线是通过结晶-离心-干燥工序，另 1 条生产线是通过结晶-离心-多效蒸发除盐工序，根据原环评分析，2 条生产线获得的硫酸钠固体硫酸钠含量能达到  $\geq 95\%$ 。

## 3 硫酸钠工艺变动情况

### 3.1 变动缘由

根据 2.2 分析结果，企业考虑调整优化硫酸钠工艺，以减少污染物种类的产生及污染物排放量，以这个目的为出发点和落脚点，企业取消干燥工序，仅通过多效蒸发除盐 1 条生产线生产副产品硫酸钠。多效蒸发工序主要用于对工艺高盐废水脱盐处理生产副产品，而原环评中除了硫酸钠工艺废水进入废水处理区多效蒸发装置还存在未经硫酸钠工艺直接进入废水处理区多效蒸发装置的 TBCP 高盐废水，现因企业产品方案变更

(TBCP、TBHP、CHP、DTBP 不生产) 实际已经不存在 TBCP 高盐废水, 验收项目实际产生的高盐废水全部作为硫酸钠工艺原料经硫酸钠工艺处理后变成低盐废水才进入废水处理区, 因此实际建设考虑将多效蒸发装置安装在生产车间三, 以便硫酸钠生产工序、生产装置都在同一个生产车间内。

### 3.2 变动可行性分析

#### 3.2.1 工艺流程变动分析

变动后硫酸钠工艺流程图如图 3.2-1 所示。根据一般变动影响分析报告, 现硫酸钠工艺进水 W1-1 废水包括原环评 BIBP 工艺废水 W4-1、W4-5~W4-7, 变动前后进水情况见表 3.2-1。

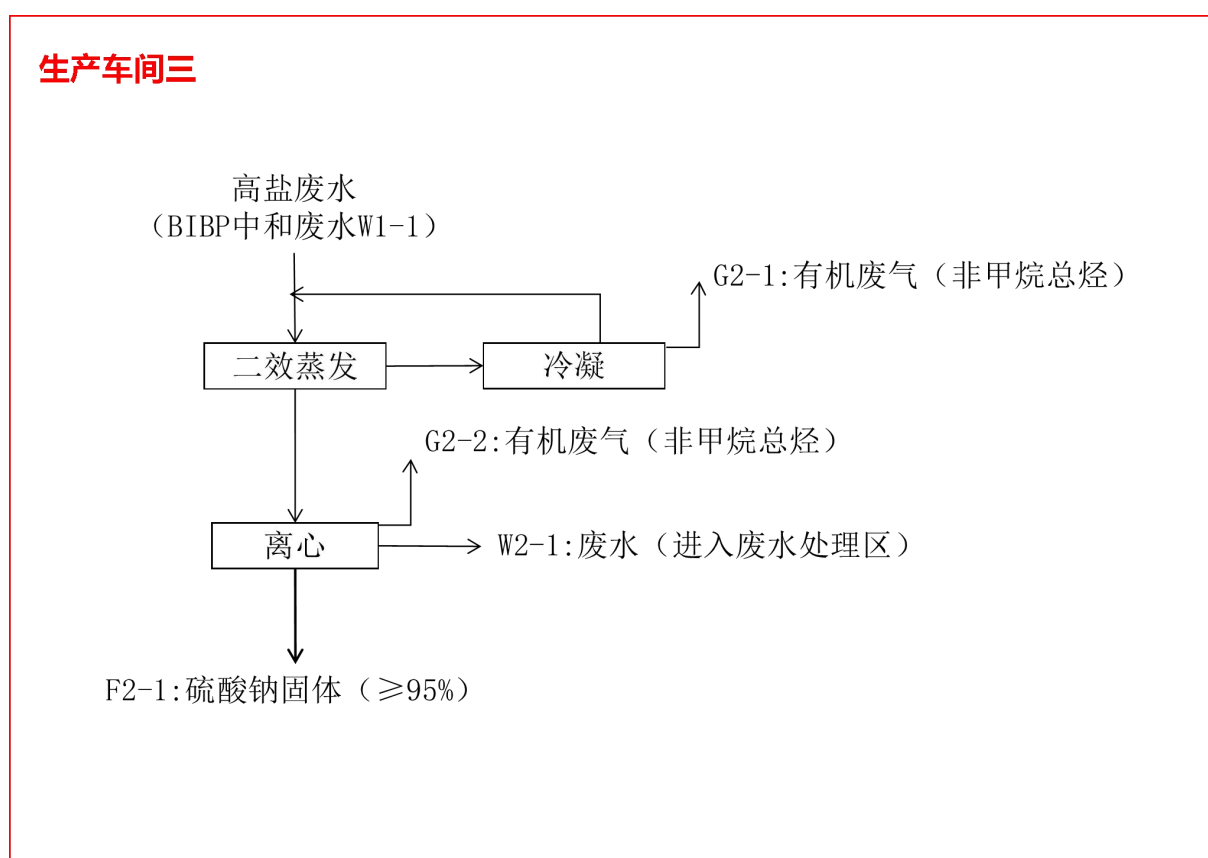


图 3.2-1 变动后硫酸钠工艺流程示意图

变动后硫酸钠工艺说明如下:

#### (1) 进料

来自 BIBP 生产过程中产生的中和废水用泵泵入溶解釜(R-0102), 再用泵打入化浆釜(R-0104), 与二效蒸发冷凝母液混合后通过进料泵去一效蒸发器(V-0101)。

#### (2) 二效蒸发

来自化浆釜(R-0104)的硫酸钠母液进入一效蒸发器(V-0101)内进行蒸发。由于真空机抽真空(-0.08Mpa)的作用，一效蒸发器蒸发过的溶液(100°C)进入二效蒸发器(V-0102)(70°C)进行蒸发，在二效蒸发过程中，考虑到有部分晶体析出，因此在二效蒸发器下部加装一台强制循环泵，避免结晶的物料粘附到加热管的内壁上。二效蒸发器发出的水和汽通过冷凝器冷凝进入液封槽(V-0103)，冷凝母液泵入溶解釜(R-0104)，冷凝废气通过管道收集处理。

### (3) 离心、包装

二效蒸发母液至离心机(M-0102)离心，离心废水进入废水处理站处理，分离出的硫酸钠固体( $\geq 97\%$ )固体称重包装。包装成成品出售。

相比原环评，副产品硫酸钠生产线变为1条：二效蒸发-离心，根据理论分析工艺调整后不影响副产品硫酸钠( $\geq 95\%$ )的产生。试运行后，企业将产生的硫酸钠固体送去第三方检测公司检测，根据检测报告(ACC210908161)，变动后硫酸钠工艺产生的硫酸钠固体硫酸钠含量可达 $\geq 95\%$ ，因此工艺变动可达到预期设计。

表 3.2-1 变动前后进水情况一览表 单位: t/a

变动前进水 (6000 吨/年橡塑助剂生产装置项目)		变动后进水 (1800 吨/年 BIBP 生产装置项目)		备注	
进水明细	进水成分	进水明细	进水成分		
W2-1: 废水 795.329 (过氧化异丙苯 0.720、CA0.574、硫酸钠 197.753、a-甲基苯乙烯 0.006、苯酚 0.001、杂质 48.150、水 544.875、氢氧化钠 3.25) ; W4-1: 废水 3729.614 (二异丙苯 0.001、杂质 97.473、二异丙苯醇 0.003、二异丙苯酸 0.003、二异丙苯酸醇 0.003、水 2408.572、TBHP0.01、BIBP0.004、副产物 1 0.028、副产物 2 0.003、硫酸 177.335、硫酸钠 1046.179) ; S2-1: 滤渣 20.754 (过氧化异丙苯 0.005、硫 0.001、CA0.009、硫酸钠 16.537、a-甲基苯乙烯 0.001、杂质 1.613、十水硫酸钠 2.307、硫酸 0.001、TBCP0.076、TBHP0.2、甲醇 0.004) ; S3-1: 离心滤渣 14477 (水 19.385、叔丁醇 0.007、氢氧化钠 0.525、硫酸氢叔丁酯 0.089、芒硝 14454.812、杂质 0.314、过氧化氢 0.24、TBHP0.094、TBHP 盐 1.488、DTBP0.046)	废水量: 19022.697	W1-1: 废水 1864.808 (二异丙苯 0.0005、杂质 135.9965、二异丙苯醇 0.036、二异丙苯酸 0.201、二异丙苯酸醇 0.035、水 31260.527、TBHP14.5935、BIBP5.3045、副产物 1 4.112、副产物 2 0.405、硫酸 33.8865、硫酸钠 637.2905)	废水量: 32092.388	现硫酸钠工艺进水 W1-1 包括原环评 BIBP 工艺废水 W4-1、W4-5~W4-7,原环评分层废水 W4-5~W4-7 都在粗 BIBP 水洗碱洗釜设备中产生, 根据 BIBP 生产工艺说明及工艺流程图, 这些分层废水实际最终都进入中和工序, 但原环评核算废水产排情况时未将 W4-5~W4-7 算入中和工序出水, 未算入硫酸钠工艺进水, 本次分析补充核算	
			有机物: 4.246		有机物: 24.6875
			硫酸钠:15723.659		硫酸钠:637.2905
			杂质: 147.55		杂质: 135.9965
			硫酸: 172.712		硫酸: 33.8865
	水: 2974.53	水: 31260.527			

### 3.2.2 工艺布局变动分析

变动后，二效蒸发工序改建在生产车间三。原环评设计将多效蒸发装置安装在废水处理区，其用途主要是将生产产生的高盐废水及滤渣作为原料进行脱盐处理获得副产品硫酸钠，原设计存在二股废水经过多效蒸发装置处理，一股为经硫酸钠工艺结晶离心工序处理后的废水，另一股为未经硫酸钠工艺直接进入废水处理区的 TBCP 高盐废水，实际企业产品方案变更（TBCP、TBHP、CHP、DTBP 不生产），已经不存在 TBCP 高盐废水，因此本次验收项目实际产生的高盐废水全部经硫酸钠工艺处理后变成低盐废水才进入废水处理区，项目不存在有其他高盐废水直接进入废水处理区，因此该布局调整不会造成不利影响，变动可行。

### 3.2.3 主要生产设备变动分析

变动前后硫酸钠工艺生产设备如表 3.2-2 所示。

表 3.2-2 变动前后硫酸钠工艺生产设备一览表

原环评设计				实际情况				变化情况
设备名称	规格或型号	数量	所处位置	设备名称	规格或型号	数量	所处位置	
硫酸钠溶液储槽	Φ2500×5000	2	生产车间三	硫酸钠溶液储槽	Φ2600×3600	1	生产车间三	数量减少 1 台, 由于实际需求减小
结晶釜	Φ1850×2000	8	生产车间三	结晶釜	DN1600x3400	1	生产车间三	已购置设备已封存, 因生产工艺调整已购设备不再使用, 因此封存
结晶冷凝器	Φ420×2500	3	生产车间三	结晶冷凝器	Φ1600×3400	2	生产车间三	已购置设备已封存, 因生产工艺调整已购设备不再使用, 因此封存
冷凝器	/	/	/	冷凝器	80m <sup>2</sup>	1	生产车间三	数量增加 1 套, 因生产工艺调整所需, 用于二效蒸发后
水接受槽	Φ2000×3000	1	生产车间三	水接受槽	/	/	生产车间三	未购置, 数量减少 1 台, 与原环评预估有偏差
离心机	Φ1200	2	生产车间三	离心机	SGZ1000	3	生产车间三	购置数量增加 1 台, 但因实际需要已封存 1 台设备, 只使用 2 台设备
硫酸钠母液槽	Φ2000×2000	1	生产车间三	硫酸钠母液槽	Φ2000×2000	1	生产车间三	与原环评一致
过滤器	/	/	生产车间三	过滤器	DN1500 x3160	4	生产车间三	已购置设备已封存, 因生产工艺调整已购的相关设备不再使用, 因此封存。
溶解釜	/	/	生产车间三	溶解釜	DN1500 x3160	1	生产车间三	数量增加 1 台, 与原环评预估有偏差
压滤机	/	/	生产车间三	压滤机	G3000	1	生产车间三	已购置设备已封存, 因生产工艺调整已购的相关设备不再使用, 因此封存。
化浆釜	/	/	生产车间三	化浆釜	DN1200 x1000	1	生产车间三	数量增加 1 台, 与原环评预估有偏差

中和釜	/	/	生产车间三	中和釜	DN2000 x2250	1	生产车间三	已购置设备已封存,因生产工艺调整已购的相关设备不再使用,因此封存。
二效蒸发器	/	/	废水处理区	二效蒸发器	DN1200×4100	1	生产车间三	数量增加 1 套,原环评设计建设在废水处理区域,实际建设在生产车间三
液封槽	/	/	生产车间三	液封槽	1000L	1	生产车间三	数量增加 1 台,与原环评预估有偏差
各种泵类	/	/	/	各种泵类	/	10	生产车间三	数量增加 10 台,与原环评预估有偏差

### 3.2.4 原辅材料变动分析

原辅材料变动情况见表 3.2-3, 原环评硫酸钠工艺进水含 172.712t/a 硫酸, 呈强酸性, 因此添加原辅料 98%片碱, 加碱一方面是为了调节进水 pH 使结晶釜内溶液呈中性或偏碱性, 避免硫酸雾的产生, 另一方面也可使多余的硫酸转化为硫酸钠, 增大副产品产量。而实际变动后, 根据物料平衡分析, 硫酸钠工艺进水含 33.8865t/a 硫酸, 变动后使用 30%液碱作为原辅料对进水进行调节, 因此估算年耗量为 93t/a。该变动不会造成不利影响, 变动可行。

表 3.2-3 原辅材料变动情况一览表

序号	名称	原环评设计情况			实际建设情况			备注
		规格	年耗量 (t/a)	来源及运输	规格	年耗量 (t/a)	来源及运输	
1	氢氧化钠	98%	144	江苏/汽运	30%	93	江苏/汽运	由于变动后硫酸钠工艺进水水质变化

### 3.2.5 污染源变动分析

根据变动后工艺流程，变动后产污环节为二效蒸发冷凝工序和离心工序，产污情况见表 3.2-4 所示。变动后，废气产污环节减少，废气污染物种类减少。根据表 3.2-1 分析可知，变动后硫酸钠工艺产生的废水量，废水中 COD、石油类产生源强，废气产生源强有所增大，但根据一般变动环境影响分析报告中废气、废水产排变化情况分析，经采取有效治理措施后，本验收项目废气污染物排放量、废水污染物接管量均减小。

表 3.2-4 变动前后产污环节对比表

类别	原环评理论情况		变动后情况		备注
	产污节点	产污成分	产污节点	产污成分	
废气	离心工序	挥发性有机废气	多效蒸发冷凝工序	挥发性有机废气	产污环节减少，污染物种类减少，挥发性有机物成分减少
	多效蒸发除盐工序	挥发性有机废气	离心工序	挥发性有机废气	
	干燥工序	挥发性有机废气、颗粒物	/	/	
废水	多效蒸发除盐工序	有机物、氢氧化钠	离心工序	有机物、氢氧化钠	产污工序变更，处理尾水排放方式不变（仍旧进入厂内污水处理系统），处理尾水成分不变

变动前后生产车间三噪声源强如表 3.2-5 所示，生产车间三主要噪声源为各种泵类、离心机等，噪声源强约 80dB(A)，变动后，因工艺调整，离心机所需数量减少，但因原环评预估偏差，泵类数量增加，但通过选用低噪音设备、设备减振、合理布局等措施，降噪量可达  $\geq 25\text{dB(A)}$ 。

表 3.2-5 变动前后噪声源强变化情况

序号	原环评		本验收项目		源强 dB(A)	产生位置	距厂界距离	拟采取措施	降噪量
	噪声源	数量 (台/套)	噪声源	数量 (台/套)					
1	离心机	7	离心机	3	80	生产车间三	N30, S120, W100, E60	选用低噪音设备；消声减振；利用建筑物隔声屏蔽；合理布局	$\geq 25$
2	/	/	各种泵类	10	80				$\geq 25$

### 3.2.6 污染防治措施变动分析

#### 3.2.6.1 废气防治措施变动分析

根据图 2.1-1 和表 2.2-1，原环评将硫酸钠工艺结晶工序、离心工序、干燥工序设计建设在生产车间三，将多效蒸发装置设计建设在废水处理区，却漏评离心工序产污挥发性有机废气，以及干燥工序产污颗粒物和挥发性有机废气，故原环评对生产车间三未设计废气污染防治措施。此外，原环评对于整个废水处理区废气污染因子仅考虑以叔丁醇表征挥发性有机废气，并作无组织排放源处理，未采取任何收集治理措施。综上可知，原环评对硫酸钠工艺相关废气源均为采取防治措施。实际建设中，企业对硫酸钠工艺相关废气源均采取有效的收集和治理措施：对生产车间三产生废气采取管道或集气罩收集后再通过碱喷淋塔+除雾器+二级活性炭吸收的处理措施，处理尾气通过 1 根 15 米高排气筒排放。

### 3.2.6.2 废水防治措施变动分析

变动前后硫酸钠工艺产生的废水均进入厂内废水处理区处理后再接管至薛行循环经济产业园污水处理厂进行深度处理，处置方式不变，仅产生废水进入厂内废水处理区域的节点发生变更，原环评中硫酸钠工艺进水经结晶、离心工序后出水进入厂内废水处理区，此时硫酸钠工艺废水含有一定盐分，但浓度相比硫酸钠工艺进水（BIBP、TBHP 产生的高盐废水及滤渣）已经大大降低，实际变动后，硫酸钠工艺废水产生在二效蒸发后的离心工序，离心工序后出水进入厂内废水处理区，此时的工艺废水为低盐废水，因此变动后硫酸钠工艺废水全盐量浓度进一步降低。此外，实际验收项目不存在直接进入废水处理区的高盐废水，因此二效蒸发装置安装位置变动不影响其他废水的处理处置方式，不会造成不利影响。

### 3.3 变动后环境影响分析

综上所述，在其他条件不变的情况下，仅硫酸钠工艺调整、生产布局变动不会造成不利影响，变动可行。因工艺调整导致的生产设备变动也不会造成不利影响。因本验收项目产品方案变更及原环评设计硫酸钠工艺进水漏评等其他因素（非硫酸钠工艺变动引起）导致变动后硫酸钠工艺产生的废水量，废水中 COD、石油类产生源强，废气产生源强有所增大，但根据一般变动环境影响分析报告中废气、废水产排变化情况分析，本验收项目废气污染物排放总量、废水污染物接管量均减小，不超过环评批复量。