

3 技改项目工程分析

现有对甲基苯甲酸装置在原环评阶段未考虑固液分离过程中产生的废渣资源化处置，在项目投产以来一直作为危废委托有资质单位处置，资源浪费的同时也对企业造成了较大经济负担，建设单位经过与科研单位共同研发后，决定进行对甲基苯甲酸装置进行技改回收废渣中 useful 物质。废渣主要成分为对苯二甲酸（86.3%）、对甲基苯甲酸（5.01%）、对二甲苯（1.02%）、对羧基苯甲醛（7.31%）及催化剂异辛酸钴等，其中对苯二甲酸可以用于制造合成聚酯树脂、合成纤维和增塑剂等。

3.1 项目基本情况

3.1.1 项目名称、规模、投资、地点、建设性质、建设期

- 1、项目名称：山东敏德化工有限公司对甲基苯甲酸危险废物减量化技术改造项目
- 2、建设地点：临沂市沂水县庐山化工园区，山东敏德化工有限公司厂区内
- 3、项目投资：48 万元
- 4、建设性质：技改
- 5、占地面积：利用对甲基苯甲酸装置第三层平台，设备占地面积约 10m²
- 6、建设期：3 个月
- 7、建设内容：新建 1 台升华器、2 台水冷式凝华器、1 台残渣料仓等设备，依托现有布袋除尘器对固液分离废渣进行处理，回收对苯二甲酸、对甲基苯甲酸及对二甲苯等有用物质，对甲基苯甲酸及对二甲苯等返回原生产装置，对苯二甲酸作为产品外卖。供热、供水及供电设施依托原有。
- 8、组织定员：5 人，厂内调配不新增。

3.1.2 工程建设内容

技改项目工艺优化方案及主要建设内容见表 3-1。

表 3-1 技改项目主要建设内容表

工程名称		建设内容
主体工程	对甲基苯甲酸装置工艺优化	增加 1 台立式升华器、2 台水冷式凝华器，对固液分离废渣进行处理，进一步回收其中的对二甲苯、对苯二甲酸、对甲基苯甲酸，对二甲苯、对甲基苯甲酸返回蒸馏釜提纯，对苯二甲酸作为产品外卖
公用工程	循环冷却系统	本项目依托现有循环水系统，水源来自市政供水管网
	供热系统	本项目采用导热油加热，依托原有导热油炉，导热油炉热源采用天然气，通过市政天然气提供
	配电设施	本项目依托现有供电设施
储运工程		新增一台 密闭固液分离废渣中转料仓 ，对苯二甲酸副产品采用袋装形式，在成品仓库内暂存
环保工程	废气	升华尾气 第一次升华尾气进入现有对甲基苯甲酸装置蒸馏釜，经冷凝+水环真空泵+2#水喷淋+光催化氧化后通过 15m 高排气筒 P2 排空； 第二次升华尾气凝华后经现有布袋除尘器进行除尘，除尘尾气经对甲基苯甲酸装置 1#水喷淋+光催化氧化装置设施处理后通过 25m 高排气筒 P1 排空
		导热油炉新增废气
	废水治理	新增废水为循环排污水，经厂内排污口进入市政污水管网，最后经园区污水处理厂处理后达标排放至沂河
	固废治理	升华残渣依托现有危险废物仓库暂存，集中委托有资质单位处置
	噪声治理	新增噪声源采取减震等措施
风险防范设施	事故应急池	依托现有工程 1440m ³ 事故应急池

3.1.3 劳动定员及工作制度

本项目劳动定员 5 人，均从厂内调配，不新增。本项目年运行时间为 300 天（7200h），全年连续运行，四班三倒制。

3.1.4 主要经济技术指标

技改项目主要经济技术指标见表 3-2。

表 3-2 技改项目主要经济技术指标

序号	项目名称	单位	数量	备注
一	处理物料及能力			
1	对甲基苯甲酸固液分离残渣	吨/年	227 ^①	自产
二	产品回收			
1	对苯二甲酸	吨/年	192	——
2	对甲基苯甲酸	吨/年	11.35	——
三	公用工程消耗量			
1	新鲜水	m ³ /d	1872	园区自来水
2	电	kWh/a	15000	市政电网
3	天然气	Nm ³ /a	4 万	由园区供气管网接入
四	年操作时间	天	300 (7200h)	——
五	工作制度	—	四班三倒制	——
六	劳动定员	人	5	厂内调配, 不新增
七	占地面积	m ²	10	利用装置平台, 不新增占地
八	项目总投资	万元	48	——

备注: ①技改项目处理固液分离残渣量按照对甲基苯甲酸装置满负荷运行时产量计算, 2018 年对甲基苯甲酸装置产量为 1860 吨, 固液分离废渣产生量为 68.009 吨, 生产负荷 30%, 满负荷生产时, 折算废渣产生量为 227 吨。

3.2 技改项目平面布置

本次技改项目为对甲基苯甲酸装置, 对甲基苯甲酸装置新增立式升华器、水冷式凝华器及布袋除尘器等设备, 在对甲基苯甲酸装置第三层平台建设, 不新增占地。新增固液分离废渣中转料仓位于固液分离设备与技改新增设备之间, 技改项目布局图见图 3-1。

本次对甲基苯甲酸装置技改在原设备场地进行, 不新增占地, 节约土地资源, 减少物料输送路线, 减少挥发性有机物的排放。从土地利用、节能、环保等角度分析, 本项目平面布置较为合理。

3.3 技改项目新增设备清单、原料消耗及回收产品方案

3.3.1 技改项目新增设备清单

技改项目实施后新增设备清单见表 3-3 所示。

表 3-3 技改项目实施后新增设备清单

序号	设备名称	规格	材质	数量 (台)	备注
1	固液分离废渣料仓	0.5m ³	304	1	——
2	螺旋输送机	——	——	1	——
3	立式升华器 (含搅拌设施)	1.2m ³ 批次处理 250kg	304	1	N=0.75KW
4	残渣罐	30L	304	1	——
5	水冷式动态凝华器	Ø159×3000	304	2	凝华效率 90%, N=0.25KW
6	凝华料仓	30L	304	2	——
7	布袋除尘器	——	——	1	利用现有 布袋除尘器,除 尘效率 99%

3.3.2 技改项目原辅材料消耗情况

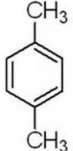
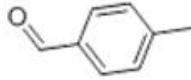
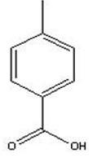
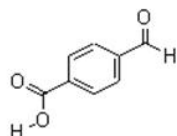
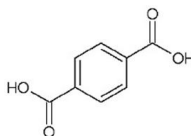
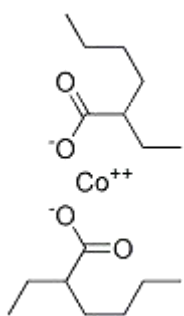
技改项目针对现有工程对甲基苯甲酸装置进行工艺优化,不改变现有工程原料来源、用量、规格等。根据对甲基苯甲酸装置物料平衡及固液分离废渣成分分析报告,技改项目原料情况见表 3-4,物料特性见表 3-5。

表 3-4 本技改项目原料情况

原料来源	产生工段	产生量 (t/a)	主要成分 ^①	
			名称	含量
对甲基苯甲酸装置 固液分离废渣	固液分离	227	对二甲苯	1.02%
			对苯二甲酸	86.30%
			对甲基苯甲酸	5.01%
			对甲基苯甲醛	0.25%
			对羧基苯甲醛	7.31%
			催化剂 (异辛酸钴)	0.11%
合计			100%	
备注: 由于对甲基苯甲酸装置每批次产生的固液分离废渣成分不一致,因此本技改项目原料主要成分数据主要依据企业多次化验数据,参考企业委托化验报告				

表 3-5 本技改项目涉及物料特性表

名称、分子式	理化特性	燃烧爆炸性	主要用途
对二甲苯 (1,4 二甲苯)	分子式 C ₈ H ₁₀ , 无色透明液体, 有类似甲苯的气味, 分子量 106.17, 无色透明液体, 有类似甲苯的气味, 蒸汽压 1.16kPa/25℃, 相对密度 (水) 0.86,	易燃, 其蒸汽与空气可形成爆炸性混合物。遇明火、高热能引	无色透明液体, 有类似甲苯的气味

	<p>熔点 13.3℃, 沸点 138.4℃. 不溶于水, 能与乙醇、乙醚、丙酮等有机溶剂混溶</p>	<p>起燃烧爆炸</p>	
<p>对甲基苯甲醛</p> 	<p>分子式 C₈H₈O, 分子量 120.15, 无色或淡黄色透明液体, 熔点-6℃, 沸点 204~205℃, 闪点 80℃, 溶于乙醇、乙醚, 微溶于水, 水溶性 0.25g/L(25℃)</p>	<p>--</p>	<p>是重要的有机合成中间体, 用于香料、三苯甲烷染料等的合成</p>
<p>对甲基苯甲酸</p> 	<p>分子式 C₈H₈O₂, 分子量 136.15, 白色或浅黄色结晶粉末, 熔点 179~182℃. 沸点 274~275℃, 水溶性<0.1g/100mL, 闪点: 124.7℃, 易溶于甲醇、乙醇、乙醚, 难溶于热水, 140-150℃升华</p>	<p>--</p>	<p>经氧化得酞酸, 可作医药、感光材料、农药、有机颜料的中间体</p>
<p>对羧基苯甲醛</p> 	<p>分子式 C₈H₆O₃, 分子量 150.13, 外观类白色结晶粉末, 工业品微黄, 不溶于水, 能溶于 DMF 中, 能与醇发生酯化反应和醇醛缩合反应, 熔点 ≥247℃</p>	<p>--</p>	<p>有机合成重要中间体, 由于有醛基和羧基可发生多种化学反应, 广泛应用于医药、农药、涂料、液晶原料、高分子材料和香料原料</p>
<p>对苯二甲酸</p> 	<p>分子式 C₈H₆O₄, 分子量 166.13, 该品为白色晶体或粉末, 低毒, 可燃。比热 0.2873 卡/克·度, 升华热 98.4kJ/mol, 升华温度 250-260℃。若与空气混合, 在一定的限度内遇火即燃烧甚至发生爆炸, 熔点 427℃左右, 溶于碱溶液, 微溶于热乙醇, 不溶于水</p>	<p>--</p>	<p>对苯二甲酸的应用主要用于生产聚对苯二甲酸乙二醇酯及增塑剂</p>
<p>异辛酸钴</p> 	<p>中文同义词: 2-乙基己酸钴; 2-乙基己酸钴(II)溶液 CAS 号: 136-52-7 分子式: C₁₆H₃₀CoO₄ 分子量: 345.34 密度: 1.002g/mL 沸点(°C, 常压) >300 燃烧热(KJ/mol): 46.24 蒸气压(kPa, 25°C): 0.084</p>	<p>--</p>	<p>--</p>

3.3.3 技改项目主要产品方案

技改项目实施后, 可回收固液分离废渣中的对甲基苯甲酸、对苯二甲酸, 实现固体废物资源化, 减少环境污染的同时提高企业经济效益。

产品方案详见表 3-6。

表 3-6 技改项目产品方案

产品名称	回收量 (t/a)
对苯二甲酸	192
对甲基苯甲酸	11.35

根据《固体废物鉴别标准 通则》中相关条款：利用固体废物生产的产物同时满足下述条件的，不作为固体废物管理，按照相应的产品管理：

a) 符合国家、地方制定或行业通行的被替代原料生产的产品质量标准；

b) 符合相关国家污染物排放（控制）标准或技术规范要求，包括该产物生产过程中排放到环境中的有害物质限值和该产物中有害物质的含量限值；当没有国家污染控制标准或技术规范时，该产物中所含有害成分含量不高于利用被替代原料生产的产品中的有害成分含量，并且在该产物生产过程中，排放到环境中的有害物质浓度不高于利用所替代原料生产产品过程中排放到环境中的有害物质浓度，当没有被替代原料时，不考虑该条件；

c) 有稳定、合理的市场需求。

对照《固体废物鉴别标准 通则》要求，产品满足情况如下：

(1) 技改项目实施后新增副产品对苯二甲酸，企业委托上海三明环保干燥研究所对该项目进行了小试，小试结果见表 3-7。根据小试结果，对苯二甲酸产品质量符合《工业用精对苯二甲酸(PTA)》（GB/T 32685-2016）。

表 3-7 对苯二甲酸质量标准

项目	指标		技改项目 产品指标
	优等品	一等品	
外观	白色粉末		白色粉末
酸值（以氢氧化钾计）/（mg/g）	≤	675±2	673.4
对羧基苯甲醛/（mg/kg）	≤	25	23.1
对甲基苯甲酸/（mg/kg）	≤	150	119
灼烧残渣/（mg/kg）	≤	6	8.7
总重金属（铅铬镍钴锰钛铁）/（mg/kg）	≤	3	3.9
铁/（mg/kg）	≤	1	1.6
水分 ω/%	≤	0.2	0.08
DMF 色度（5g/100mL）/Hazen 单位（铂-钴色号）	≤	10	9

(2) 技改项目生产过程中的污染物排放可以满足国家及地方污染物排放标准及技术规范要求。

(3) 对苯二甲酸是重要的大宗有机原料之一，其主要用途是生产聚酯纤维（涤纶）、聚酯薄膜和聚酯瓶，广泛用于与化学纤维、轻工、电子、建筑等国民经济的各个方面，与人民生活水平的高低密切相关，其市场需求稳定。

本项目投产后，应按有关要求对回转窑煅烧后的高铝料中重金属等有害物质与被替代原料进行对比检测，确保满足固体废物鉴别标准通则（GB34330-2017）中5.2条相关要求，如不满足应按固废进行管理。

3.4 公用工程

3.4.1 给水

本技改项目实施后，用水量新增循环水补水。新增循环水量为 $20\text{m}^3/\text{h}$ ，循环冷却水只用于第二次升华物料的凝华，凝华工段全年运行 3600h ，补水量按循环量 2.6% ，则用水量约为 $1872\text{m}^3/\text{a}$ 。

厂内现有 $800\text{m}^3/\text{h}$ 的循环水系统，现有项目循环水量 $150\text{m}^3/\text{h}$ ，在建项目总循环水量 $200\text{m}^3/\text{h}$ ，剩余循环水量 $450\text{m}^3/\text{h}$ ，可满足技改项目 $20\text{m}^3/\text{h}$ 需求。

3.4.2 排水

厂区按清污分流、雨污分流的原则设计排水系统。

1、生产废水排水系统

项目新增循环排污水排入厂区污水处理站处理后，排水量为 $576\text{m}^3/\text{a}$ ，排入园区污水处理厂。

2、生活污水排水系统

项目不新增员工，从现有员工内调剂，不新增生活污水。

3、初期雨水

本项目不新增占地，不增加露天装置区、罐区面积，前期雨水量不增加，前期雨水依托厂区现有 1440m^3 容量事故水池，可以满足要求。

3.4.3 供热

技改项目供热依托厂内现有 80万 kcal/h 导热油炉。厂区内现有导热油炉仅供对甲基苯甲酸装置蒸馏工段使用，蒸馏工段满负荷运行时，导热油炉运行负荷约 90% 。根据设计单位提供数据，拟建技改项目新增天然气消耗量 $40000\text{m}^3/\text{a}$ ，供热负荷占导热油炉 6% ，技改项目依托现有导热油炉可行。天然气由市政供气公司提供。

3.4.4 供电

技改项目实施后，新增用电量为 1.5 万 kWh/a，依托厂区现有供电系统。

3.4.5 储运工程

技改项目实施后固液分离废渣采取密闭料仓存储，新建 0.5m³ 密闭料仓 1 个。生产的对苯二甲酸采用袋装方式，依托现有成品仓库暂存，升华残渣存储依托现有危废暂存仓库。

3.5 技改工艺流程及产污环节分析

3.5.1 工艺流程描述

技改工艺原理：利用对甲基苯甲酸和对苯二甲酸在不同温度下能够升华现象的这一特征，通过新增升华器、水冷式凝华器对对甲基苯甲酸生产过程中产生的固液分离废渣进行分离回收其中的对甲基苯甲酸和对苯二甲酸，实现废物资源化处置，降低物料损耗和危废产生量。

第一次升华：对甲基苯甲酸装置固液分离废渣由**密闭料仓**经**密闭螺旋输送机**送入立式升华器，打开升华器与蒸馏釜连通的阀门，保持升华器压力-50KPa，开启导热油升温，控制升华器内温度 150℃，保持约 2-3h，固液分离废渣中的对甲基苯甲酸以及其它低沸点的对二甲苯、对甲基苯甲醛升华或汽化，升华及汽化的物料通过管道输送至**现有**对甲基苯甲酸装置蒸馏釜**进行物料回收**，不凝尾气 G1 经一级水冷后通过水环真空泵抽出经 2#水喷淋+光催化氧化处理后由 15m 高 P2 排气筒排放。

第二次升华：第一次升华完毕后，关闭与蒸馏釜连通的阀门，打开水冷式凝华器的进口，保持升华器压力-80KPa，升温至 260℃，保持约 3-4h，使对苯二甲酸升华，通过水冷式凝华器回收得到对苯二甲酸，**凝华效率 90%**。

凝华尾气 G2 通过布袋除尘器过滤后进入对甲基苯甲酸装置 1#水喷淋+光催化氧化设施处理后通过 25m 高排气筒 P1 排放。凝华器及布袋除尘器收集的物料为对苯二甲酸，作为副产品外卖。

升华残渣 S1 收集后暂存于危废暂存仓库，集中委托有资质单位处置。

对甲基苯甲酸装置技改环节工艺流程见图 3-2 所示。

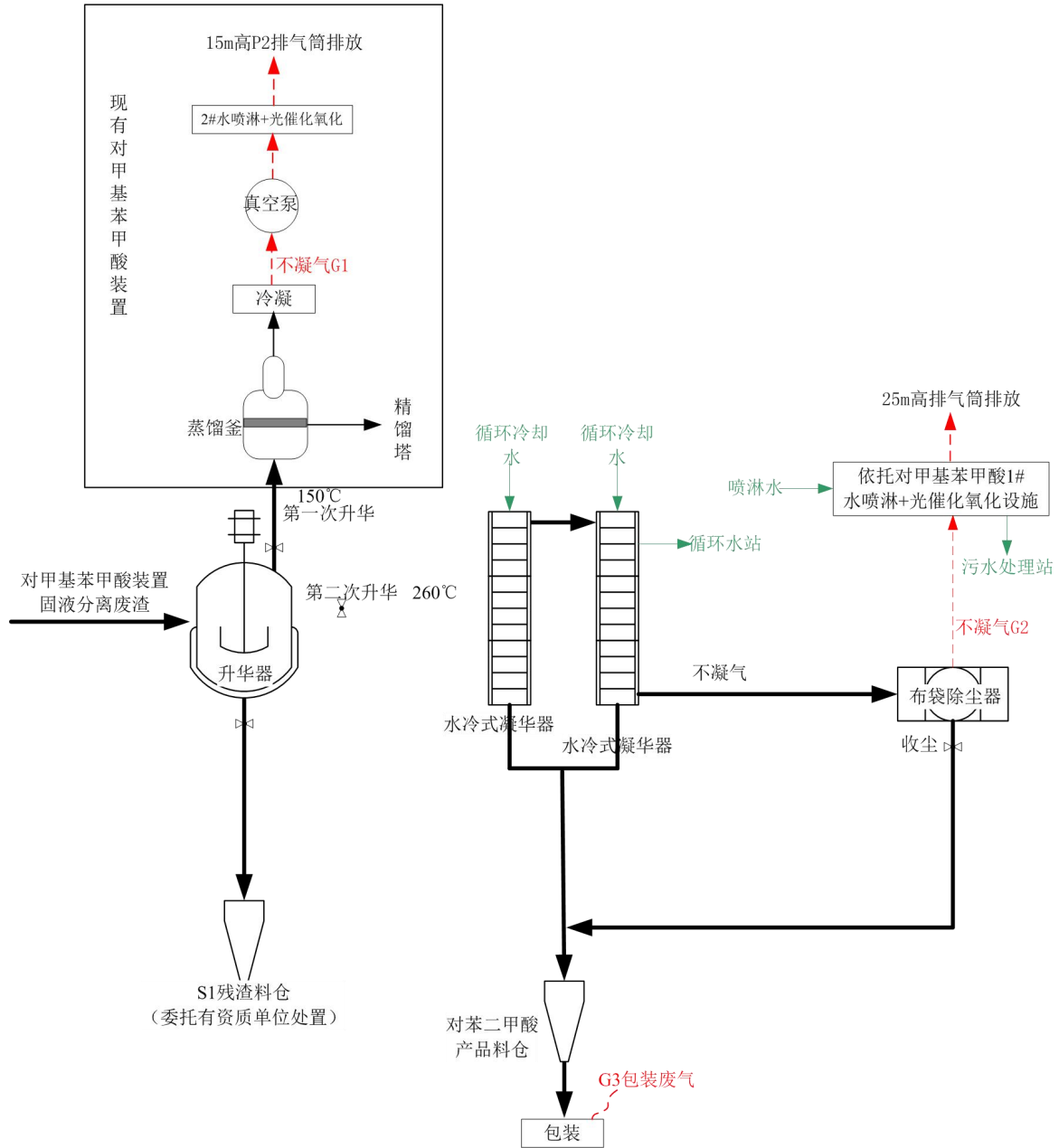


图 3-2 对甲基苯甲酸装置危废减量化技术改造项目工艺流程及产污环节图

3.5.2 产污环节分析

3.5.2.1 废气

本项目废气产生环节包括：

1、第一次升华不凝尾气 G1、第二次升华不凝气 G2, 及产品包装过程中产生的无组织废气 G3, 主要污染物为非甲烷总烃（对二甲苯）、对苯二甲酸（颗粒态）。

2、导热油炉新增废气，技改项目供热依托现有导热油系统，导热油炉新增运行负荷产生的废气。

3.5.2.2 废水

本项目实施后产生的废水为增加的循环排污水，主要成分为 COD、SS 及盐分，通过污水管网排入园区污水处理厂处理。

本项目尾气处理依托对甲基苯甲酸装置现有废气处理装置。

根据对甲基苯甲酸装置技改后的物料平衡，进入蒸馏釜的第一次升华物料成分主要为对二甲苯、对甲基苯甲酸及对甲基苯甲醛，蒸馏物料量增加约 0.2%，蒸馏物料相对现有项目种类不变。第一次升华依托现有蒸馏釜真空泵，废气量不变，废气中污染物量增加约 0.2%。蒸馏工段增加废气依托现有处理设施可行，水环真空泵及水喷淋废水产生周期及产生量相比技改前保持不变。

由于第一次升华已经回收了废渣中的对二甲苯、对甲基苯甲酸等，第二次升华尾气中相比技改前减少了对二甲苯，进入 1#水喷淋+光催化氧化处理设施的废气量相比技改前减少，水喷淋废水产生周期及产生量相比技改前保持不变。

3.5.2.3 固体废物

本项目产生的固体废物为升华残渣，主要成分为对羧基苯甲醛、对苯二甲酸、异辛酸钴等，属于危险废物，暂存后集中委托有资质的单位进行处置。

3.5.2.4 噪声

本项目实施后新增噪声源主要包括螺旋输送机、升华器的电机等。主要降噪措施包括：优先选用低噪声设备、高噪声设备加装减震装置等。

本项目污染物产生情况汇总见表 3-8。

表 3-8 技改项目产污环节分析

类别	污染工序	主要污染物	污染防治措施	排放方式
废气	第一次升华不凝尾气 G1	对二甲苯、非甲烷总烃等	一级水冷+水环真空泵+水喷淋 +光催化氧化	15m 高排气筒 P2 排放
	第二次升华不凝尾气 G2	对苯二甲酸（颗粒态）	布袋除尘器+水喷淋 +光催化氧化处理	25m 高排气筒 P1 排放
	导热油炉新增废气	颗粒物、SO ₂ 、NO _x	低氮燃烧器	15m 排气 P4 筒排放
	产品包装 G3	对苯二甲酸（颗粒态）	设置封闭操作间	无组织排放
废水	新增循环排污水	SS、全盐量	—	排入园区污水管网
固体废物	升华残渣	对羧基苯甲醛、对苯二甲酸、异辛酸钴	委托山东中再生环境服务有限公司 处置	委托处置
噪声	螺旋输送机、升华器电机等	—	优先选用低噪声设备、高噪声设备 采取减震措施或加装消声器	厂界达标

3.6 物料平衡

技改项目为批次操作，间断运行，每批次处理能力为 0.25t，根据现有工程精馏残渣产生量 227 吨/年，需全年满负荷运行 908 批次，每批次操作时间 7-8h，全年运行 7200h，物料平衡分析如下。

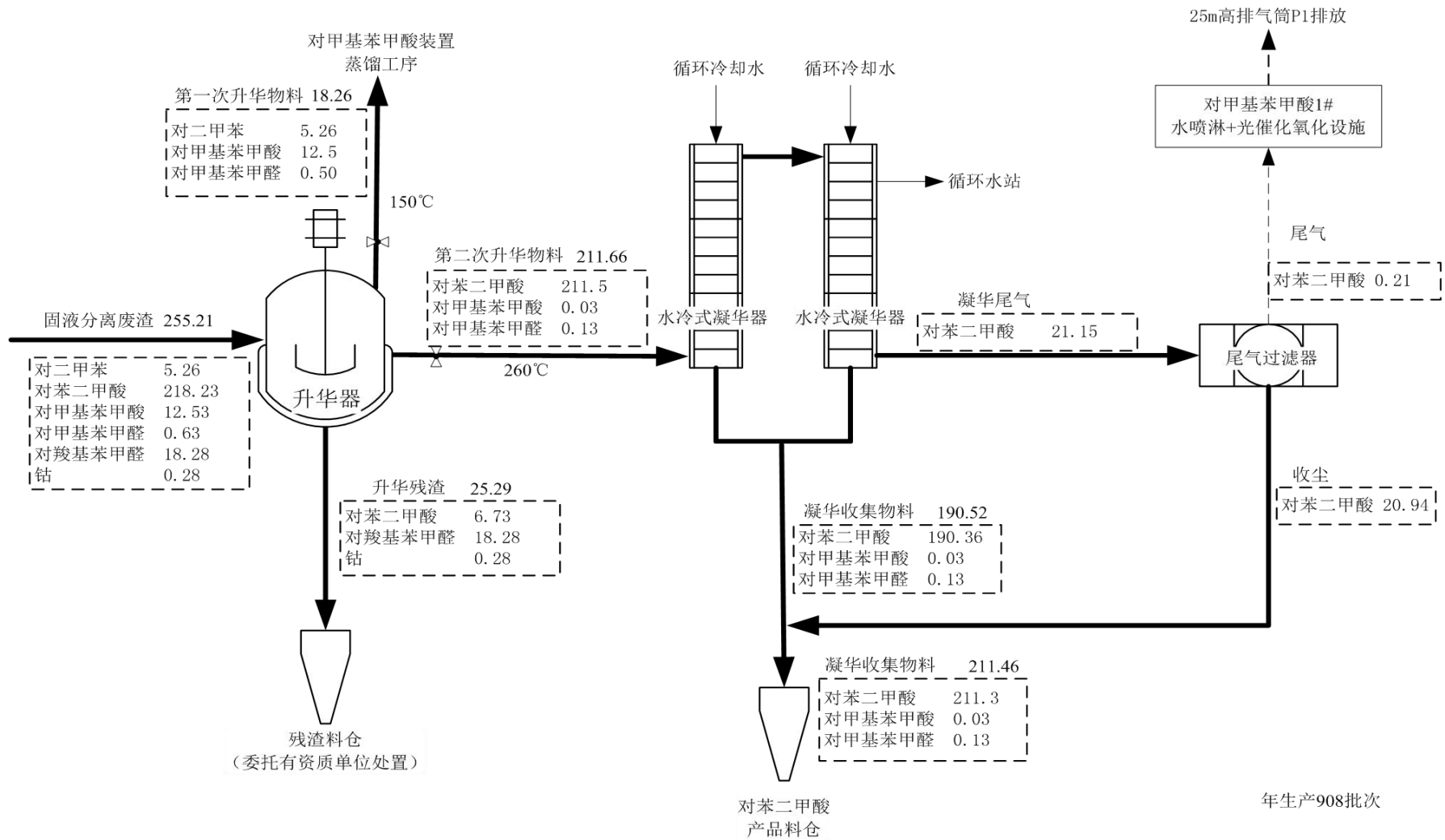


图 3-3 对甲基苯甲酸装置物料平衡图 (单位: kg/批次)

3.7 项目技改后整体工艺流程

对甲基苯甲酸装置技改项目实施后工艺流程如下：

1、氧化反应

氧化反应工段同现有项目一致，无变化。

2、固液分离

反应产物通过压缩空气送入固液分离设备（自动化、封闭，分离过程无废气产生），分离温度为 100~120℃、操作压力为 0.2~0.3MPa，将反应液中的固体物质分离出来，固体物质经螺旋输送机送至固液分离废渣料仓。

分离出的固体物质主要成分为对苯二甲酸、对甲基苯甲酸、对甲基苯甲醛、对羧基苯甲醛、废催化剂、对二甲苯等。

3、固体物质升华处理

固体物质由封闭料仓经密闭螺旋输送机送入立式升华器，打开升华器与蒸馏釜连通的阀门，保持升华器压力-50KPa，开启导热油升温控制升华器内温度 150℃，保持约 2-3h，固液分离废渣中的对甲基苯甲酸以及其它低沸点的对二甲苯、对甲基苯甲醛升华或汽化，升华及汽化的物料通过管道输送至对甲基苯甲酸装置蒸馏釜；然后关闭与蒸馏釜连通的阀门，打开通往水冷式凝华器的阀门，控制升华器升温至 260℃，保持约 3-4h，对苯二甲酸升华，通过水冷式凝华器，回收得到对苯二甲酸，外卖处理。升华残渣作为危废委托处置。

升华不凝气通过布袋除尘器过滤后进入 1#水喷淋+光催化氧化设施处理后通过 25m 高排气筒 P1 排放。凝华器及布袋除尘器收集的物料作为副产品外卖。

4、蒸馏、精馏、结晶

蒸馏、精馏、结晶工段同现有项目一致，无变化。

技改后的对甲基苯甲酸生产工艺流程及产污环节详见图3-4，技改后对甲基苯甲酸装置物料平衡图件图3-5。

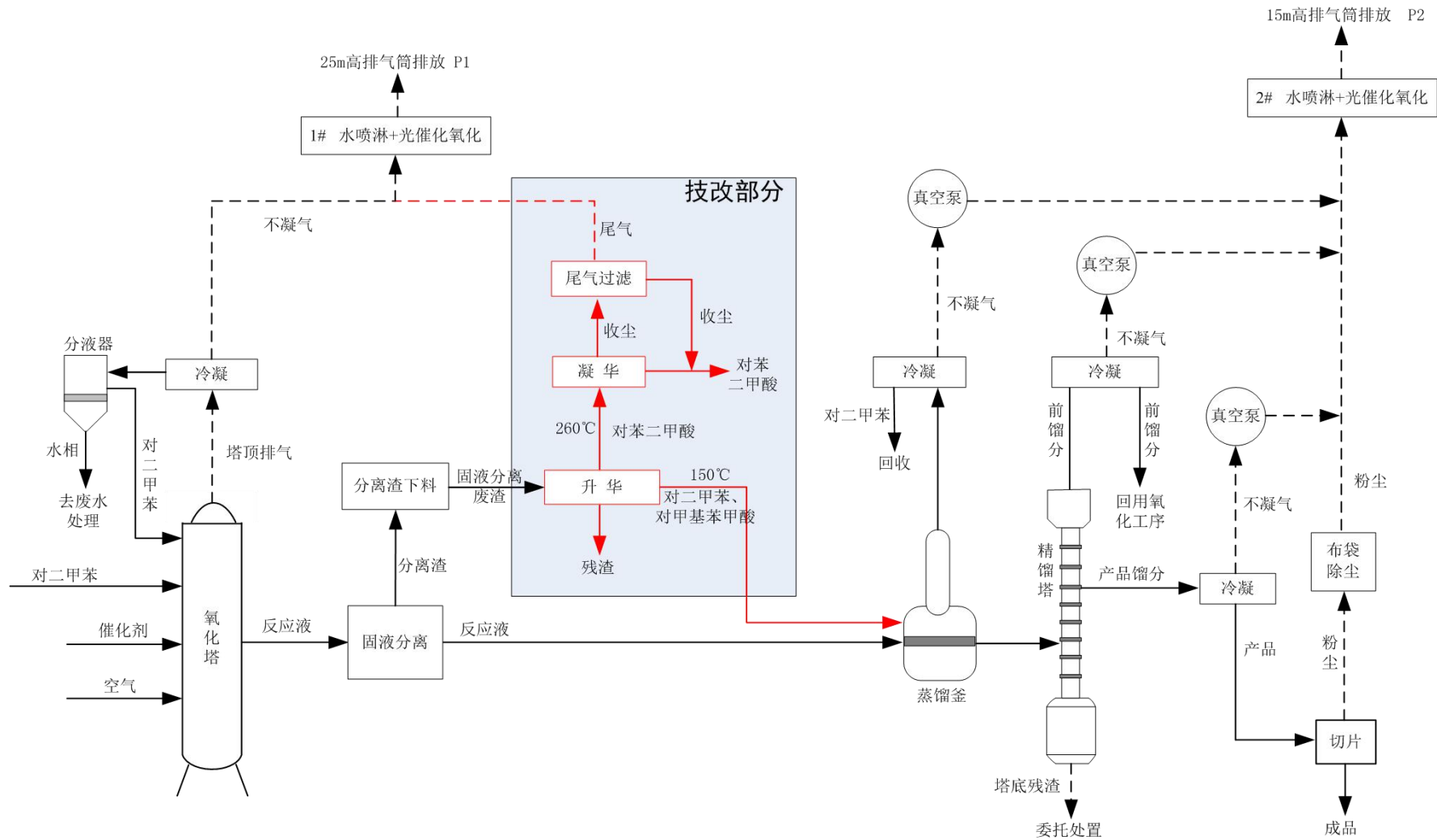


图3-4 技改后对甲基苯甲酸生产工艺流程及产污环节图

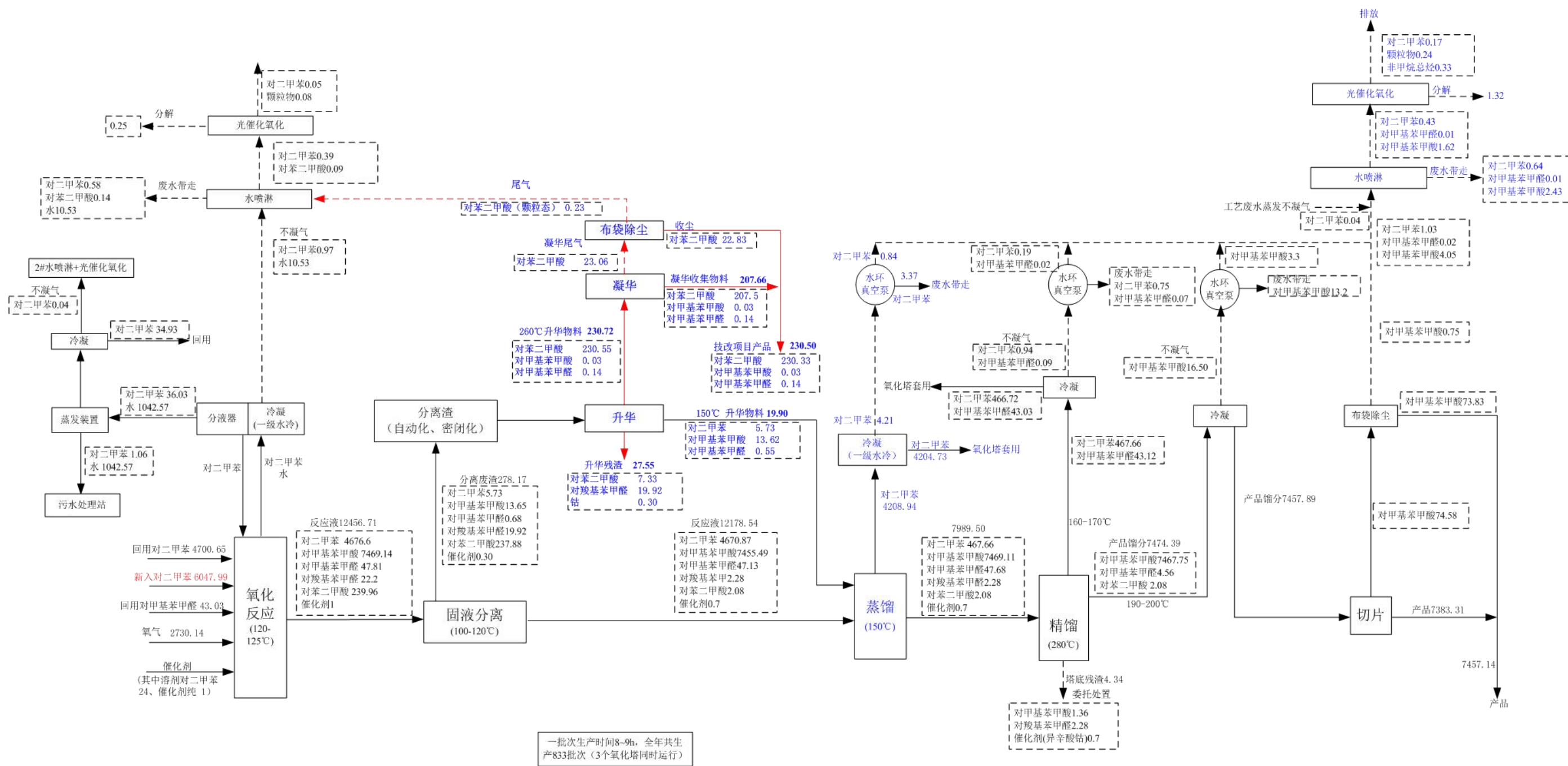


图3-5 技改后对甲基苯甲酸物料平衡图 (单位: kg/批次)

3.7 污染物产生、治理及达标排放分析

3.7.1 废气产生及治理排放情况

3.7.1.1 有组织废气产生及排放情况

本项目实施后，有组织废气主要为第一次升华不凝尾气 G1、第二次升华不凝气 G2 及导热油炉新增废气等。

导热油炉新增废气：

1、烟气量分析

导热油炉采用天然气，导热油炉新增废气污染物排放量计算依据见表 3-9。

表 3-9 导热油炉新增废气污染物计算依据

计算依据	污染物指标	单位	污染物产生情况
《第一次全国污染源普查工业污染源产排污系数手册（2010 修订）》	SO ₂	千克/万立方米原料	0.02S ^①
	废气产生量	标立方米/万立方米-原料	139854.28
本次环评现状监测	NO _x	毫克/立方米废气	92
	烟尘	毫克/立方米废气	7.3

备注：①本次环评现状监测导热油炉 SO₂ 未检出，因此 SO₂ 排放量按照理论计算，天然气含硫量取 100mg/m³
②导热油炉 NO_x、烟尘排放浓度取本次环评现状监测最大值

本技改项目天然气消耗量为 40000m³/a，根据上表计算其污染物排放量见表 3-10。

表 3-10 技改项目依托导热油炉新增染物核算一览表

排放源	污染物	产生状况				执行标准 (mg/m ³)
		废气量 (Nm ³ /h)	浓度 (mg/m ³)	速率 (g/h)	产生量 (kg/a)	
导热油炉 新增废气	烟尘	78	7.3	0.57	4.08	10
	SO ₂		14.3	1.11	8	50
	NO _x		92	7.15	51.47	100

由上表可见，导热油炉废气各污染物排放浓度可以满足《山东省区域性大气污染物综合排放标准》（DB37/2376-2013）重点控制区标准。

凝华尾气：

本技改项目第一次升华运行约 2724h/a，第一次升华的物料直接进入蒸馏釜，产生量为对二甲苯 4.776t/a，对甲基苯甲酸 11.35t/a，对甲基苯甲醛 0.454t/a，以上物料经一级冷凝回收后，不凝尾气由水环真空泵抽出，通过水喷淋+光催化氧化处理后经 15m 高排气

筒 P2 排放。

凝华工段运行约 3632h/a，第二次升升华的物料主要为对苯二甲酸，通过凝华后尾气经布袋除尘器处理后进入对甲基苯甲酸 1#水喷淋+光催化氧化设施处理后排空。凝华尾气产生量为 19.213t/a。技改项目尾气处理措施、产生及排放情况见下表。

表 3-11 技改项目工艺废气污染物核算一览表

废气名称	污染物		产生状况				处理措施 (依托现有)	去除率	排放状况		
			废气量	浓度	速率	产生量			浓度	速率	排放量
			(Nm ³ /h)	(mg/m ³)	(g/h)	(kg/a)		(%)			
第一次升 华不凝气	对甲基苯甲酸(颗粒态)		5324	783.2	4170	11350	水冷+水环真空泵+水 喷淋+光催化氧化	99.99	0.08	0.417	1.14
	非甲烷总 烃	对二甲苯		328.7	1750	4776		99.99	0.03	0.175	0.48
		对甲基苯甲醛		31.9	170	454		99.99	0.003	0.017	0.05
第二次升 华不凝气	对苯二甲酸(颗粒态)		2578	2052	5291	19213	布袋除尘器+ 水喷淋+光催化氧化	99.66	6.98	17.989	65.32

备注：
 (1) 第一次升华工段物料处理尾气依托现有对甲基苯甲酸蒸馏及切片废气处理设施，风量按照本次环评现状监测数据进行满负荷折算 $4336\text{m}^3/\text{h} \div 82\% = 5324\text{m}^3/\text{h}$ ；
 (2) 凝华尾气依托现有对甲基苯甲酸氧化及装置固液分离废气引风机，因此风量按照本次环评现状监测数据进行满负荷折算 $2114\text{m}^3/\text{h} \div 82\% = 2578\text{m}^3/\text{h}$

表 3-11 对甲基苯甲酸装置技改后工艺废气排放情况一览表

废气名称	污染物	现状排放浓度 (mg/m ³)	技改后排放浓度 (mg/m ³)	变化情况 (mg/m ³)
氧化、凝华废气排气筒	非甲烷总烃 (对二甲苯)	11.18 (3.39)	9.04 (2.74)	-2.14 (-0.65)
	颗粒物	5.13	3.37	-1.76
蒸馏、精馏与切片废气排气筒	非甲烷总烃 (对二甲苯)	6.95 (3.60)	6.96 (3.61)	0.01 (0.01)
	颗粒物	4.95	4.96	0.01

由上表分析可见，技改项目实施后各氧化与固液分离排气筒、蒸馏、精馏与切片废气排气筒污染物排放浓度可以满足《山东省区域性大气污染物综合排放标准》(DB37/2376-2013)重点控制区标准，颗粒物 $\leq 10\text{mg/m}^3$ ，《挥发性有机物排放标准 第6部分：有机化工行业》(DB37/2801.6—2018)表1，对二甲苯 $\leq 8\text{mg/m}^3$ ，非甲烷总烃 $\leq 60\text{mg/m}^3$ 。

3.7.1.2 无组织废气排放情况

1、污染源

本项目无组织废气主要为产品及残渣包装废气、装置区新增设备无组织排放废气。

2、无组织治理措施

产品及残渣包装均在封闭操作间内进行，可减少无组织废气排放。

项目新增装置进料采取螺旋输送机，不需要人工操作，减少无组织废气产生。

3、污染物排放情况

本项目装置区采用密闭管道输送方式，因此装置区无组织排放量较小，主要是通过管道连接处、阀门等处以跑、冒等形式挥发，参考经验数据，上述气体无组织排放量按照处理规模的0.1‰计。

产品及残渣包装设置封闭操作间，无组织废气产生按照包装量的0.1‰计。

本项目装置区无组织排放情况见表3-12。

表 3-12 本项目装置区无组织排放情况一览表

序号	装置类别	污染物名称	年处理量t/a	无组织排放量t/a
1	装置区无组织排放	非甲烷总烃	227	0.0227
2	产品及残渣包装	对苯二甲酸(颗粒态)	215	0.0215

3.7.2 废水产生及治理排放情况

1、废水产生及治理情况

本项目实施后产生的废水为循环冷却系统新增循环排污水，废水产生量为 576m³/a，通过市政污水管网，进园区污水处理厂处理。

技改项目废水产生及治理情况见表 3-13。

表 3-13 技改项目废水产生及治理情况表

废水类型	废水量 m ³ /a	主要污染物			排放去向
		污染物	浓度 mg/L	排放量 t/a	
新增循环冷却系统排水	576	COD	50	0.03	排园区污水管网
		氨氮	5	0.003	
		全盐量	1500	0.864	

2、废水治理措施

技改项目循环排污水经园区污水管网进入润达水务污水处理厂深度处理后满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB18918-2002）中一级 A 标准、《流域水污染物综合排放标准 第 2 部分：沂沭河流域》（DB 37/3416.2—2108）标准后排入沂河。

表 3-14 技改项目废水排放情况

废水类型	水量 m ³ /a	厂区总排口				园区污水处理厂总排口			
		污染物排放浓度 mg/L		污染物排放量 t/a		污染物排放浓度 mg/L		污染物排放量 t/a	
		COD	氨氮	COD	氨氮	COD	氨氮	COD	氨氮
循环冷却排污水	576	50	5	0.03	0.003	0.02		0.003	

3.7.3 固体废物

表 3-15 技改项目固废产生及处理情况表

生产工段	固废名称	产生量 (t/a)	主要成分	是否危废	危险废物编号	处理去向
升华器	升华残渣	22.95	对羧基苯甲醛、对苯二甲酸、异辛酸钴	是	HW06 900-408-06	委托处置

本项目产生的固体废物均可妥善处置。

3.7.4 噪声源

技改项目新增噪声来自螺旋输送机、升华器配套电机等，其声压级为80dB(A)。采用以下措施减轻噪声影响：①在同类设备中选用低噪声设备；②高噪声设备加装减震装置，以减少对外环境的影响。

技改项目新增主要噪声源情况见表3-16。

表 3-16 技改项目主要噪声源一览表

装置名称	设备名称	数量	原始源强 dB(A)	治理措施	治理后源强 dB(A)
升华器	电机	1	80	减震	75
物料输送机	电机	1	80	减震	75

3.8 技改项目非正常工况污染物排放情况

本项目非正常工况是指设备检修、污染物排放控制措施达不到应有效率、工艺设备运转异常等情况。非正常排放是指非正常工况下的污染物排放。根据本项目的情况，结合国内同类生产装置的运行情况，确定以下几种非正常状态。

3.8.1 临时开停车

在生产过程中，停电、停水、停风，或某一设备发生故障，可导致整套装置临时停工。突发事故主要为设备出现突发性停电事故。拟建工程采用电脑自动控制系统，发生临时开停车工况时，生产系统进行联动调整，可将影响降到最低。

3.8.2 设备检修

生产装置每年一次年检时，装置首先要停工，对升华器及其它设备进行检查、维修和保养后，再开工生产。

3.8.3 废气处理装置故障

1、尾气净化系统非正常工况

项目实施技改后氧化、凝华废气通过水冷+水环真空泵+水喷淋+光催化氧化处理后经15m高排气筒排放，蒸馏、精馏与切片废气采用“布袋除尘+水喷淋+光催化氧化”的烟气净化技术，正常情况下，尾气经25m高排气筒达标排放。本次非正常工况考虑尾气净化系统失效，蒸馏、精馏与切片废气处理系统考虑光催化氧化处理设施出现故障，氧化、凝华废气处理系统考虑“布袋除尘+光催化氧化”出现故障，颗粒物净化效率降至80%。则本项目非正常工况时大气污染物有组织排放最大产生及排放情况见表3-17。

表 3-17 项目非正常工况污染源排放情况（尾气处理系统故障）

序号	污染源名称	污染物名称	烟气量 (Nm ³ /h)	污染物排放浓度 (mg/m ³)
1	氧化、凝华废气 排气筒	非甲烷总烃（对二甲苯）	5324	45.2 (13.7)
		颗粒物		0.392
2	蒸馏、精馏与切 片废气排气筒	非甲烷总烃（对二甲苯）	2578	34.8 (18.05)
		颗粒物		410

由上表可知，非正常工况下，废气污染物将超标排放，对周围的环境造成一定影响。针对项目特点，发生事故时，尽快停止设备运行，查找事故原因。

3.9 清洁生产分析

(1) 本项目热源采用清洁能源天然气；水耗 9.2t/t 产品，电耗 73.76kwh/t 产品，天然气单耗 196.7m³/t 产品，综合能耗 248.7kgce/t 产品。

(2) 本项目可实现固液分离废渣资源化，通过本技改项目可减少危险废物的产生量 204.05 吨/年；

(3) 本项目生产工艺采用升华、凝华。升华是物质直接从固态不经中间相液态变为气态的过程；凝华是物质从气态直接变为固态而不经中间相态的过程。利用物料的升华特性可对物料进行分离提纯，利用物料的凝华特性可对物料进行高纯度的回收。升华、凝华精制工艺是指特定物料经历升华、凝华而使其得到提纯的单元操作过程。相比较于传统的固体物料的精制方法（如溶剂结晶、精馏等工艺），升华、凝华工艺具有过程简单、能耗低、无污染、收率高、产品纯度高等特点；

(4) 本项目对苯二甲酸产品品质可达到国家标准要求。

综上所述，项目热源和产品均符合清洁生产的要求，可实现废物的资源化和减量化。项目符合清洁生产要求。

3.10 技改项目污染物排放情况汇总

技改项目污染物排放情况见表 3-18。

表 3-18 技改项目污染物产生及排放情况汇总表

项目	产污环节	废气量 m ³ /h	污染物组成		产生量 kg/a	处理措施及去除效率	排放量 kg/a	达标排放情况	
废气	导热油炉 新增废气	78	烟尘		4	采用清洁能源天然气, 配套 低氮燃烧器	4	满足《山东省区域性大气污染物综合排放标准》(DB37/2376-2013) 重点控制区要求	
			SO ₂		8		8		
			NO _x		74		52		
	第一次升华 废气	5324	对甲基苯甲酸(颗粒态)		11350	水冷+水环真空泵+水喷淋+ 光催化氧化(去除效率 99.99%)	1.14	满足《山东省区域性大气污染物综合排放标准》(DB37/2376-2013) 重点控制区、《挥发性有机物排放标准 第 6 部分: 有机化工行业》(DB37/2801.6-2018) 表 1, II 时段要求	
			非甲烷	对二甲苯	4776		0.48		
			总烃	对甲基苯甲醛	454		0.05		
	凝华尾气	2578	对苯二甲酸(颗粒态)		19204	布袋除尘器+水喷淋+光催化氧化(去除效率 99.66%)	65.32		
	无组织排放	非甲烷总烃 22.7kg/a, 对苯二甲酸(颗粒物) 21.5kg/a							
	废水	项目	产生量 (t/a)		削减量 (t/a)		排放量 (t/a)		通过园区污水管网, 进入园区污水处理厂处理
		废水量	576		0		576		
COD		0.29		0		0.023 (外排环境量)			
氨氮		0.02		0		0.003 (外排环境量)			
固废	性质	产生量 (t/a)		削减量 (t/a)		排放量 (t/a)		措施	
	升华残渣	22.95		22.95		0		委托处理	

3.11 技改项目建设后全厂污染物排放情况

项目为现有工程技术改造项目，建成后对现有对甲基苯甲酸装置废气、固废均有一定削减；导热油炉废气因生产负荷增加，废气污染物增加；废水排放量有一定增加。具体分析如下。

1、废气排放变化分析

技改项目实施后，对甲基苯甲酸装置固液分离废渣通过两次升华，回收其中可利用物料。第一次升华的物料包括对二甲苯、对甲基苯甲酸等，进入对甲基苯甲酸装置蒸馏釜后通过冷凝+水环真空泵+水喷淋+光催化氧化处理后排空；第二次升华的物料通过凝华+布袋除尘器+水喷淋+光催化氧化等措施后排放。相比技改前直接将分离废渣人工包装回收，可实现对二甲苯及对苯二甲酸等废气的减排。

导热油炉因为技改项目的运行增加了生产负荷，增加了天然气燃烧废气的排放量。

2、废水排放变化分析

技改项目实施后，会增加循环排污水的产生。

3、固废处置削减分析

技改项目实施后，现有工程对甲基苯甲酸固液分离废渣通过升华回收对二甲苯、对甲基苯甲酸及对苯二甲酸等物料，减少了残渣的产生量。

综合以上分析，技改项目建成后全厂污染物排放情况见表 3-19。

表 3-19 技改项目建成后全厂污染物排放情况汇总表 (t/a)

污染物名称		现有工程排放量①	在建工程排放量②	以新带老削减量③	技改项目排放量④	全厂排放合计 ⑤=①+②+④-③	相比技改前变化情况	以新带老削减说明
废水	废水量 (m³/a)	11290	14237.54	0	576	26103.54	576	---
	COD (t/a)	0.45	0.57	0	0.02	1.04	0.02	---
	氨氮 (t/a)	0.057	0.071	0	0.003	0.13	0.003	---
有组织废气	SO ₂	2.50	0	1.976	0.008	0.532	-1.968	焦亚硫酸钾装置外排废气提标改造
	NO _x	0.53	0.52	0	0.052	1.102	0.052	---
	颗粒物	0.33	0	0.1	0.07	0.30	-0.03	技改项目实施后,原有固液分离工段收集废气不再产生
	非甲烷总烃 (对二甲苯)	0.48 (0.20)	0	0.08 (0.013)	0.0005 (0.0005)	0.40 (0.19)	-0.0795 (-0.0125)	
	氨	0.006	0	0	0	0.006	0	---
	硫化氢	0.0002	0	0	0	0.0002	0	---
	硫酸雾	0	0.22	0	0	0.22	0	---
无组织废气	SO ₂	0.07	0	0	0	0.07	0	---
	颗粒物	2.578	0	1.958	0.0215	0.642	-1.937	固液分离设备自动化、密闭化改造
	非甲烷总烃 (对二甲苯)	2.838 (2.447)	0.193	2.274(2.274)	0.023	0.78 (0.173)	-2.251	
	硝酸雾	0	0.796	0	0	0.796	0	---
	硫酸雾	0	0.27	0	0	0.27	0	---
固废	对甲基苯甲酸装置固液分离渣	227	0	227	0	0	-227	技改项目实施后,固液分离废渣不再产生
	对甲基苯甲酸装	3.67	0	0	0	3.67	0	---

置精馏残渣								
技改项目升华残渣	0	0	0	22.95	22.95	22.95	---	
废活性炭	0.025	0	0.025	0	0	-0.025	二甲苯储罐应安装顶空联通转换油气回收装置，整改完成后不再产生废活性炭	
污水站生化污泥	1.8	2.5	0	0	4.3	0	---	
废包装材料	3.38	0	0	0	3.38	0	---	
废导热油	3.3t/次	0	0	0	3.3t/次	0	---	
生活垃圾	22.8	18	0	0	40.8	0	---	

3.12 工程分析小结

1、本项目属于山东敏德化工有限公司现有工程技术改造项目，新建 1 座升华器，两座凝华器，对现有工程对甲基苯甲酸生产过程中产生的固液分离废渣进行资源化处理，固液分离废渣的主要成分为对苯二甲酸、对甲基苯甲酸，利用对甲基苯甲酸、对苯二甲酸等物质易升华，且升华温度不同的特点，对其分别进行回收。供热依托现有导热油炉。

2、技改项目实施后，第一次升华物料进入现有蒸馏釜后通过“水冷+水环真空泵+水喷淋+光催化氧化”处理后通过 15m 高排气筒 P2 排放；第二次升升华物料通过“凝华+布袋除尘器+水喷淋+光催化氧化”设施处理后通过 25m 高排气筒 P1 排放。各污染物排放浓度可以满足《山东省区域性大气污染物综合排放标准》（DB37/2376-2013）及《挥发性有机物排放标准 第 6 部分：有机化工行业》（DB37/2801.6—2018）要求。技改项目废气污染物排放量： SO_2 0.008t/a、 NO_x 0.052t/a、颗粒物 0.092t/a，非甲烷总烃 0.023t/a。技改项目可实现非甲烷总烃减排 2.33t/a。

技改项目建成后全厂废气污染物排放量 SO_2 0.602t/a、 NO_x 1.102t/a、颗粒物 0.942t/a，非甲烷总烃 1.18t/a，满足总量指标 SO_2 2.987 吨/年、 NO_x 2.02 吨/年要求

3、技改项目废水外排量 $576\text{m}^3/\text{a}$ ，依托厂区现有污水处理站，废水经污水站处理达到《污水排入城镇下水道水质标准》（GB/T 31962-2015）A 等级、《石油化学工业污染物排放标准》（GB31571-2015）表 1 和临沂润达水务有限公司污水处理厂接管要求后，和循环排污水一并排入园区污水管网进入园区污水处理厂深度处理后满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB18918-2002）中一级 A 标准后排入沂河。

4、技改项目产生的危险废物升华残渣，委托有资质单位处置。