

监测与评价

精对苯二甲酸(PTA)项目环评中的水污染分析及水污染防治措施研究

毕煜龙, 明爱玲

(宁波市环境保护科学研究设计院, 浙江 宁波 315012)

摘要:PTA 生产具有工艺流程复杂,物耗能耗大、副产物多、废水排放量大、水质成分复杂、污染物浓度高等特点,因此,科学的工程分析,可行的环境影响减缓措施在 PTA 项目环境影响评价中十分重要。本文以某 150 万 t/a PTA 项目环评为例,分析和探讨了 PTA 生产的特点及原辅料使用情况,工程分析的重点和方法,确定水污染因子及产生节点,提出保证水污染物达标排放的防治措施与对策。

关键词:PTA;环境影响评价;工程分析;水污染;防治措施

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2015)01-0054-05

WATER POLLUTION ANALYSIS AND POLLUTION PREVENTION MEASURES RESEARCH OF PTA IN ENVIRONMENTAL IMPACT ASSESSMENT

BI Yu-long, MING Ai-ling

(Ningbo Municipal Research & Design Institute of Environmental Protection, Ningbo Zhejiang 315012)

Abstract:The characters of PTA production are complicated process flows and wastewater quality, high concentration of pollutants, by-products, materials and energy consumption and waste water discharge, which makes the scientific engineering analysis and feasible pollution slow down measures important in the environmental impact assessment. Taking the projects of a 1500 000t/a PTA production as example .this paper discussed the production characters and material using status of the PTA, analyzed the key points and methods of engineering analysis, defined the water pollution factors and production nodes and put forwards the measures to make the wastewater quality meet the discharge standard.

Key words:PTA; Environmental impact assessment; Engineering analysis; Water pollution Prevention Measures

精对苯二甲酸(PTA)是生产聚酯(PET)纤维和树脂产品的基本原料,广泛应用于聚酯涤纶、聚酯薄膜、包装瓶、工程塑料、塑料增塑剂、农药和染料等生产领域,用其生产的聚酯产品具有耐热、耐

寒、难挥发、抗抽出、柔软性和电绝缘性能好等优点。由于产品性能优越、原料易得,其生产发展速度极快。从世界市场的需求现状来看,随着以中国为首的亚洲聚酯产能的迅速扩张,亚洲的 PTA 消费增长十分迅速,估计 2013 年整个亚洲的 PTA 消费为 4 110 万 t,在未来 3 年内的年增长率约为 6%~7%^[1]。

收稿日期:2014-02-19

第一作者简介:毕煜龙,男,1961 年生,高级工程师,主要从事环境影响评价工作。

同其它化工产品生产类似,PTA 生产工艺流程复杂,使用的原辅料种类较多、副产物多,水质水量变化大、水质成分复杂、污染物浓度高^[2-5],对水环境影响很大。因此,准确把握 PTA 生产特征、水污染节点、排放规律和污染因子,提出切实可行的水污染防治措施,在项目环境影响评价中至关重要,对保护环境和推进可持续发展意义重大。

1 精对苯二甲酸(PTA)生产方法和原辅料使用情况

1.1 生产方法

PTA 生产自五十年代中期以来,先后发展了高温、中温和低温氧化法工艺及二次氧化工艺。目前,美国 BP-Amoco、美国 DuPont 和日本 MPC 等公司已成为世界上 PTA 工业的主要专利转让商或 PTA 生产商。国内已建和在建的多套 PTA 装置分别引进了 BP-Amoco、MPC、DuPont-ICI 等公司的专利技术。

各专利商的 PTA 生产均采用对二甲苯(PX)氧化和精制技术路线。从技术先进性上来说,目前对二甲苯(PX)中温氧化技术代表了当今世界上 PTA 生产的先进技术,其主要过程为中温氧化、加氢精制。随着生产技术的成熟,装置规模也不断扩大,目前国内运行中的单套 PTA 生产装置规模一般在 60 万 t/年左右,新建、改扩建的可达 150 万 t/年以上。其生产特点具有典型的石化生产装置特点,大规模、连续化、自动化程度高。

1.2 主要原辅料

PTA 生产的主要原料为对二甲苯,辅料包括醋酸、醋酸钴、醋酸锰、氢溴酸、醋酸异丁酯、氢气、氢氧化钠,此外还有钯碳催化剂等,而作为氧化剂的空气则由压缩空气提供。

2 工程分析

2.1 工程分析的重点和方法

PTA 项目环评工程分析的重点是项目的组成、原料、设备、工艺的系统分析,从生产装置和公辅设施两方面进行全面的污染源分析,准确把握污染物产生工序、产生设备和污染因子、污染物含量、污染物排放规律和排放状况,包括非正常工况排污,并关注总图布置的合理性。对于改扩建项目,还需回顾分析原有项目(包括现有、在建、已批待建项目)生产运行、污染治理、排污状况、与环评

批复和竣工验收要求的比对分析,以及存在的环保问题与整改措施要求,给出改扩建前后排污“三本帐”。

原材料分析重点掌握原辅材料的种类、规格、消耗量、来源、理化性质、毒性、贮存方式与贮存条件、贮存量、运输量、运输方式等。

工艺分析重点搞清和掌握生产原理、主副反应、转化率、收得率、原料投入节点、投加方式、工艺设备、工艺过程、工艺条件等。需要重点关注氧化尾气、醋酸异味、工艺废水的排放与控制以及重金属钴(Co)、锰(Mn)的去向等。对于 PTA 项目进行生产原理分析非常重要,通过化学反应方程式可以分析和掌握工艺过程物料的转换和废物的类型、废水废气中的污染物质成分等。

工程分析可以采取资料查阅分析、现场类比监测等,必须进行物料衡算和水平衡分析。

2.2 生产工艺分析

目前国内主流 PTA 生产装置生产工艺过程大同小异,其主要过程分为中温氧化、加氢精制两个生产单元。即以醋酸(HAc)为溶剂,钴(Co)、锰(Mn)为催化剂,氢溴酸(HBr)为促进剂,在中温和一定压力下对二甲苯(PX)和空气发生氧化反应,生成粗对苯二甲酸 TA(简称 CTA),其中最有害杂质是对羧基苯甲醛(4-CBA),含量达 1 000 ppm~5 000 ppm,4-CBA 对产品质量影响大,因为这种中间物常与 TA 以共结晶存在,带入产品将影响纤维的成纤性。然后在一定的温度、压力下使 CTA 溶于水,在钯(Pd)存在下对杂质加氢,经结晶、过滤制得精对苯二甲酸(PTA),产品中有害杂质 4-CBA 含量可小于 25 ppm。

2.3 原料分析

PTA 生产过程使用的原辅料大体可分为三类,一类为易燃易爆物质,如对二甲苯(PX)、氢气;一类为毒性较低但有异味(恶臭)的,如醋酸、氢溴酸;一类为含有不能降解的重金属物质,如钴锰催化剂。为了确定这些原料对环境的影响和环境风险性,进行了物质的性质分析。

对二甲苯,无色透明液体,有类似甲苯的气味,不溶于水,可混溶于乙醇、乙醚、氯仿等多种有机溶剂,比重 0.86,熔点 13.3℃,沸点 138.4℃,高闪点易燃液体,其蒸汽与空气可形成爆炸性混合物,爆炸极限 1.1%~7.0%(体积);有毒,吸入人体产生毒害,当浓度达 200 ppm 时,对眼、鼻、喉有

刺激作用;嗅觉阈浓度 21 mg/m^3 ,美国 EPA 没有将其列入致癌性物质名录中。氢气,无色无臭易燃气体,与空气混合可形成爆炸性混合物,爆炸极限 $4.1\% \sim 74.1\%$ (体积)。醋酸,酸性腐蚀品,无色透明液体,有刺激性酸臭,比重为 1.05,熔点 $16.6 \text{ }^\circ\text{C}$,沸点 $118.1 \text{ }^\circ\text{C}$,溶于水、醚、甘油。接触其浓液易灼伤皮肤。氢溴酸,无色液体或浅黄色液体,在空气中能冒烟,有刺激性臭味,与水混溶,可混溶于醇、乙酸。可引起皮肤、粘膜的刺激或灼伤,长期低浓度接触可引起呼吸道刺激症状和消化功能障碍。醋酸钴,暗红色晶体,比重为 1.703,易溶于水。醋酸锰,暗红色晶体,比重为 1.74,易溶于水。

2.4 物料平衡分析

为了解物料的投入产出情况,掌握物料的流失途径、污染物排放量和成分,必须进行物料平衡。对于 PTA 生产项目,需要做好以下几个物料平衡:①装置总物料平衡;②主要生产工序物料平衡;③对二甲苯(PX)物料平衡;④钴平衡;⑤锰平衡;⑥醋酸平衡;⑦氢溴酸平衡等。

如某 150 万 t/aPTA 项目对二甲苯平衡,投入对二甲苯 $123\,375 \text{ kg/h}$,转化成产品的对二甲苯 $120\,731.25 \text{ kg/h}$,燃烧损失 $1\,515 \text{ kg/h}$,废气带出 12 kg/h ,排入废水 519.375 kg/h ,进入固废 596.25 kg/h ,其它损失 1.125 kg/h 。

2.5 水平衡分析

PTA 生产用水包括生产装置用水、间接冷却用水、冲洗设备地面等用水、生活用水等。以某 150 万 t/aPTA 项目为例,其水平衡如图 1 所示。

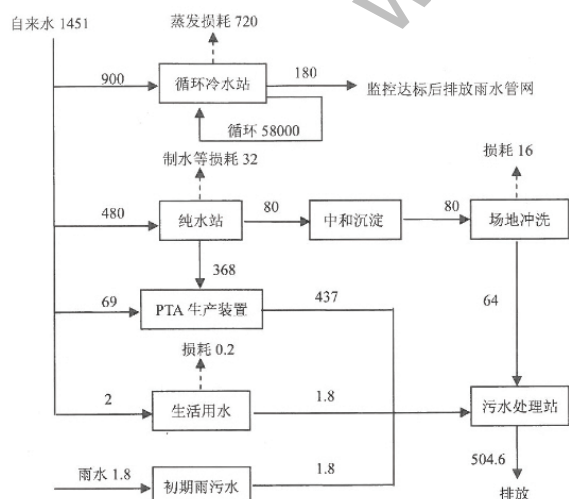


图 1 某 150 万 t/aPTA 项目水平衡图(单位:t/h)

3 废水污染源分析

虽然 PTA 生产工艺过程大体相同,但因不同专利商的具体工艺流程组织、操作工艺参数、催化剂回收方法等各具特点,故产污环节和产污系数各不相同,必须具体情况具体分析。

对于废水污染源分析,应针对具体的项目工程内容、生产工艺流程、污染防治措施等,从生产装置、公辅设施和非正常生产工况三方面进行废水污染源分析,摸清生产过程的废水排放节点、排放规律、污染物成分与性质、污染物浓度、排污去向等,以便为废水处理方案设计提供基础资料。

3.1 生产装置废水污染源

根据工艺流程和物料平衡分析,某 150 万 t/aPTA 装置正常生产工况时产生的废水主要有:

(1)常压吸收塔废水(W1):氧化单元的常压废气经常压洗涤塔洗涤后,所排放的洗涤废水;

(2)醋酸甲酯汽提塔废水(W2):溶剂回收系统中的醋酸甲酯汽提塔所产生的塔底液;

(3)催化剂回收系统废水(W3):催化剂回收系统经萃取回收催化剂后所排放的淬余液;

(4)放空洗涤塔废水(W4):放空洗涤塔对回收热量后的 PTA 结晶闪蒸蒸汽进行洗涤后,所排放的洗涤废水;

(5)母液回收系统排水(W5):加氢精制单元中压力过滤机的滤液经母液固体回收系统回收 PTA 固体后,所排放的废水。

上述生产废水均为连续排放,废水中主要含 COD_{Cr} 、醋酸、对二甲苯、重金属钴锰、苯甲酸、产品对苯二甲酸等,pH 约 3~5。排水量 437 t/h ,以母液回收系统排水(W5)量和污染物含量最大,母液回收系统排水量 340 t/h ,占生产废水排放量的 77.8%;母液回收系统排放 $\text{COD}_{\text{Cr}} 1\,700 \text{ kg/h}$,占生产废水 COD_{Cr} 排放量的 71.9%。

3.2 公辅设施废水污染源

主要为地面冲洗水(W6)、初期雨污水(W7)、生活污水(W8)以及清下水(W9)等。循环冷水站排放的清下水一般 COD_{Cr} 在 50 mg/L 以下,经沉淀池沉淀并经监控达标后排放。其余水量不大,纳入污水处理系统处理。

3.3 非正常生产工况废水污染源

PTA 生产过程为气液固三相操作,反应物料均为固体含量高的浆液,生产过程中设备和管道容易堵塞。停车检修过程用碱液和热清水冲洗,产生大量高浓度废水。该部分废水在设计中为每年

产生一次,水量可达7 500 t/次左右,COD_{Cr}浓度可高达1~2万 mg/L,需沉降预处理后再以一定的比例纳入污水处理系统处理。

以上各股废水除清下水外,混合调节后的废水COD_{Cr}浓度在3 000~5 000 mg/L左右,pH约4~5。

4 水污染防治措施及对策

4.1 强化废水处理

PTA废水成份复杂,COD_{Cr}浓度高,有机酸含量高,水质水量变化大,废水温度高,是一种较难处理的石油化工污水。

据资料介绍,PTA废水的处理方法主要有以下5种^[6],见表1。

表1 PTA废水处理方法的比较

方法	主要优点	主要缺点	应用单位
生物好氧处理工艺	净化效率高,技术成熟,操作简便,抗冲击力强	能耗较高,剩余污泥产量多	天津石化、洛阳石化、乌鲁木齐石化
生物厌氧处理工艺	能耗低,剩余污泥产量低,对营养要求不高	净化效率不高,驯化时间长,操作管理严格	
A/O生物处理工艺	净化效率高且稳定,剩余污泥产量低	基建及投资费用多,占地面积大	上海石化、扬子石化
膜生物反应器/自固定化生物反应器处理工艺	净化效率高,对废水中污染物能针对性地降解,适应范围广,操作简便	需深度处理,增加投资	
物理化学方法	可回收TA资源	投资及运行费用高,易造成二次污染	

国外对PTA废水的处理,主要有美国Amoco公司及日本三井油化公司的处理流程。Amoco公司采用延时曝气方法处理该污水,废水中COD经过处理后可降低到100 mg/L以下,但该方法停留时间较长,约15 d,占地面积较大。日本三井油化公司则为絮凝沉淀后,采用生化曝气处理工艺(用河水稀释),废水经处理后COD由5 000 mg/L降低到800 mg/L,远远达不到排放标准^[6]。

表2 PTA废水处理站环保验收监测结果

污染物	pH值	SS	COD _{Cr}	BOD ₅	石油类	氨氮	
进水浓度	范围	4.26~5.14	23~54	3820~4870	664~794	95~136	0.73~4.47
	均值		45	4297	732	115	2.34
出进水浓度	范围	8.17~8.43	10~14	50.8~76.0	7.29~8.74	0.34~0.52	0.20~0.40
	均值		12	66.6	8.12	0.43	0.28
处理效率/%		73.3	98.5	98.9	99.6	88.0	

国内某PTA生产装置采用“厌氧(UASB法)+两级好氧(A/B法)+气浮(CAF)”联合工艺处理PTA废水,取得了良好效果。该废水处理站处理系统由预处理系统、厌氧生化系统(UASB)、甲烷回

收系统、两级好氧生化处理系统、后处理及排放系统、污泥处理系统、化学药剂及营养投配系统组成。处理效果见表2。

4.2 做好污水防渗漏

PTA生产工序多、工艺流程长,在原辅材料及产品的储存、输送、生产和污染物处理过程中,各种有毒有害原辅料、中间物料、产品及污染物有可能发生泄漏(包括跑冒滴漏),加上可能发生的风险事故,如不采取合理的管理和防治措施,则污染物有可能渗入地下水,从而影响地下水环境。因此,在强化管理和源头控制基础上,科学地划分污染防治区域,重点对生产车间、原料罐区、排水管网、废水处理设施、PTA残渣储存设施、危废暂存场等所在区域,按规范采取防腐防渗漏措施,严格控制废水、废液和原辅料等可能对地下水的影响。

4.3 强化环境管理与监测

为保证PTA生产环境保护工作的开展,企业必须设置环境保护专职管理机构和监测机构。设专职领导负责环境保护工作,设置1~2名专职环境保护人员,环境保护监测机构配置2~3名化验分析人员,同时在主要生产车间、生产岗位设专职或兼职环保员,形成企业、车间、重要生产岗位三级环境保护体系。

企业必须建立环境保护制度、制定环保设施操作管理规程,制定突发环境事件应急预案管控环境风险,在废水处理站等治理设施排放口安装在线监控设施并与环保部门联网,定期检查环保设施的运行,监督检查污染治理设施的运行情况,通过强化管理,保证环境保护措施的落实和污染治理装置的正常运转。

4.4 持续推进清洁生产

根据PTA生产过程废水污染源分析,正常生产情况下废水主要来自加氢精制工段母液回收系统排水,其次为氧化工段催化剂回收系统排水,这两股废水COD_{Cr}浓度高,还含重金属钴(Co)、锰(Mn),因此应持续推进清洁生产,不断研究改进催化剂回收工艺和母液回收工艺,提高物料和催化剂回收利用效率,降低物料流失,减少污染物排放,同时应重视重金属钴(Co)、锰(Mn)的回收和预处理,确保达标排放。

5 结束语

PTA生产具有生产工艺流程长,存在氧化、加氢等

重点监管危险化工工艺,水污染物产生节点多,污水排放量大,废水中污染物含量高、成分复杂、水质波动大、水温偏高、含有毒性、有机污染重、难生物降解物质多等特点。因此,在环境影响评价中应全面、系统的分析工艺流程,特别要关注原料的性状、使用和贮存情况以及非正常工况排污,并进行物料平衡和水平衡,准确的确定废水及其污染物产生节点和排放规律,制定适宜的废水处理方案,保证污染物长期稳定达标排放。

参考文献

(上接第 26 页)

渐增加,出水电导率呈先降低后升高的趋势。消石灰投加量为 150 mg/L 时,出水电导率降为 1218 us/cm;消石灰投加量达到 300 mg/L 时,电导率降至最低值 1 200 us/cm;继续增加消石灰的投加量,电导率又呈上升趋势,并在消石灰投加量为 600 mg/L 时达到最高值 1 402 us/cm。分析认为是投加消石灰后,消石灰会先与水中的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 及游离 CO_2 等反应生成 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀物及 H_2O ,水中的钙、镁离子得以去除而使出水电导率降低;继续增加消石灰的投加量后,水中的钙离子基本去除完毕,电导率在钙离子的不断投入及镁离子的逐渐去除相互叠加作用下呈不稳定趋势,当消石灰投加量超过 400 mg/L 时,水中镁离子的去除不足以抵消钙离子的投加,电导率又呈上升趋势,并越来越大。

3 经济成本分析

消石灰投加量为 150 mg/L 时,出水经煮沸后无明显沉淀物,以此投加量为计算基准,对石灰法进行药耗成本分析,经估算,石灰法的药耗成本为 0.214 元/ m^3 ,见表 4。

表 4 石灰法药耗成本分析

药剂	药耗/(mg/L)	单价/(元/kg)	成本/(元/ m^3)
消石灰	176	0.9	0.158
盐酸	31.8	1.75	0.056
合计			0.214

注:表中的消石灰采用工业级,质量分数为 85%,200 目;盐酸采用工业级,质量为浓度 30%。

- [1]钱佰章.精对苯二甲酸的技术进展及市场分析[J].聚酯工业,2012,25(1):11-16.
- [2]何小娟,李旭东,包建平.精对苯二甲酸废水处理技术及优化[J].化工环保,2005,25(2):110-112.
- [3]刘志英,等.精对苯二甲酸废水处理技术及其展望[J].工业水处理,2007,27(5):14-16.
- [4]杨胜,刘国荣.国内精对苯二甲酸化工废水处理技术[J].化工装备技术,2008,29(5):24-27.
- [5]朱辉.以仪征化纤 PTA 废水项目为例讨论 PTA 废水的处理[J].广东化工,2009,36(8):148-150.
- [6]郭超恒.精对苯二甲酸(PTA)生产装置污染防治措施分析[J].黑龙江环境通报,2007,31(3):38-39,60.

4 结论

(1)石灰法对新庄孜煤矿矿井水中的硬度去除效果明显,消石灰投加量为 150 mg/L 时,出水总硬度由 260 mg/L 降为 144 mg/L,去除率达 44.6%,出水经煮沸后无明显沉淀物,能够有效缓解矿井水在回用于洗浴用水过程中,供水管道、阀门、喷嘴及水箱器具等发生的结垢及腐蚀现象。

(2)石灰法在去除硬度的同时,对出水总硬度、pH 及电导率有明显影响,并呈现不同的作用。出水总硬度随着消石灰投加量的增加而降低,起正作用;出水 pH 随着消石灰投加量的增加而升高,起副作用;出水电导率随着消石灰投加量的增加先降低后升高,由正作用逐渐变为副作用,但在消石灰投加量为 150 mg/L 时呈正作用。

(3)石灰法软化处理新庄孜煤矿的药耗成本经估算为 0.214 元/ m^3 ,经济优势明显,可作为新庄孜煤矿矿井水软化的优选工艺。

参考文献

- [1]高亮.我国煤矿矿井水处理技术现状及其发展趋势[J].煤炭科学技术,2007,35(9):1-5.
- [2]郭中权,王守龙,朱留生.煤矿矿井水处理利用实用技术[J].煤炭科学技术,2008,36(7):3-5.
- [3]肖艳,周如禄,郭中权.石灰法降低矿井水硬度设备的研制与应用[J].煤炭科学技术,2009,37(8):1-3.
- [4]王更国,徐伟志,刘山彪,等.韶钢生活水厂投加 NaOH 替代石灰工艺的技术改造[J].中国给水排水,2007,23(18):24-27.
- [5]华东建筑设计研究院有限公司.给水排水设计手册第 4 册:工业给水处理(第二版).北京:中国建筑工业出版社,2002.
- [6]许保玖.给水处理理论[M].北京:中国建筑工业出版社,2000.