

# PTA 生产废水的处理及综合利用

何小娟 李旭东 周 琪

(同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要** PTA 是生产聚酯的主要原料, 其生产废水具有水质水量变化大, 污染物浓度高, 可生化性差等特点, 属难降解废水。介绍了国内外 PTA 生产企业的废水处理工艺概况; 分析了 PTA 生产废水综合利用的必要性, 并分别介绍了 PTA 氧化废水和精制废水的综合利用方法。

**关键词** PTA 生产废水 处理 综合利用

## 0 前言

精对苯二甲酸(PTA)是生产聚酯的主要原料。国内 PTA 生产大户主要是中国石化总公司, 已建成有扬子石化公司、仪征化纤公司、洛阳石油化工总厂、天津石化公司、乌鲁木齐石化公司等 10 多套 PTA 生产装置, 生产能力达 300 多万 t/a。PTA 生产工艺主要引进国外技术, 如美国 AMOCO 公司、英国帝国化学公司(ICI)和日本三井油化公司的 PTA 工艺技术。

## 1 PTA 生产废水的处理

### 1.1 PTA 生产废水水质水量特点

PTA 生产以对二甲苯为原料, 在醋酸介质中催化氧化而得。PTA 生产废水的最大特点是水质水量变化大、污染物浓度高<sup>[1,2]</sup>。

PTA 生产废水主要含对苯二甲酸(TA)、对二甲苯、苯甲酸、醋酸等有机污染物以及钴、锰等重金属离子<sup>[3]</sup>。PTA 废水的  $COD_{Cr}$  和有机酸含量较高<sup>[4~6]</sup>,  $COD_{Cr}$  一般在 5 000~9 000 mg/L, TA 浓度在 800~2 500 mg/L, 醋酸浓度在 800~1 200 mg/L<sup>[7]</sup>。PTA 生产过程中排放大量的生产废水, 装置正常生产情况下纯水单耗为 2.4~3.4 m<sup>3</sup>/tPTA 产品<sup>[8]</sup>, 在对设备管道进行冲洗时, 将会排放大量夹带悬浮固体的废水<sup>[9]</sup>, 一次事故排水量可达 4 000~5 000 m<sup>3</sup>, 正常间断排水最大量为 543 m<sup>3</sup>/h(一般持续 15 min)<sup>[7]</sup>。

### 1.2 PTA 生产废水的处理

由于对苯二甲酸废水中的污染物多为芳香族化合物, 而且污染物浓度高, 废水只有 0.1~0.2, 属于难生物降解的废水, 处理难度较大<sup>[3,10,11]</sup>。

国外对 PTA 废水的处理主要有美国 AMOCO 公司的延时曝气法及日本三井油化公司的絮凝—生化曝气法<sup>[4]</sup>。延时曝气法停留时间较长(约 15 d), 废水经处理后可直接排放, 但占地面积较大, 如 AMOCO 公司在美国的 Decatur 工厂和 Cooper 工厂均是采用生物延时曝气法三级氧化处理工艺<sup>[15]</sup>; 絮凝—生化曝气法需用河水稀释, 处理流程较长, 且废水经处理后  $COD_{Cr}$  远远达不到排放标准, 还需结合其他工艺进一步处理后再排放。国内 PTA 生产废水处理工艺也是以生化处理为主, 其中采用两级好氧生化废水处理工艺的有洛阳石油化工总厂和乌鲁木齐石化公司<sup>[5,7]</sup>; 采用厌氧与好氧相结合的生化废水处理工艺的有扬子石化公司和仪征化纤公司<sup>[13,14]</sup>; 天津石化公司采用的是接触氧化与纯氧曝气相结合的处理工艺<sup>[15,16]</sup>; 辽阳石油化纤公司采用的是两段 A/O 无剩余污泥生物接触氧化法<sup>[9,17]</sup>。

## 2 PTA 生产废水的综合利用

### 2.1 PTA 生产废水综合利用的必要性

中国是一个水资源极度匮乏的国家, 人均水资源占有量约为全世界人均值的 1/4。预计到 2030 年, 我国总人口将达到 16 亿, 水资源缺口将由现在的 400 亿 m<sup>3</sup> 扩大到 4 000 亿 m<sup>3</sup>, 水资源危机将成为 21 世纪影响我国经济可持续发展的第一制约因素。同时, 我国废水排放总量一直高居不下, 1997 年全国排放的废水总量为 416 亿 m<sup>3</sup>, 其中工业废水为 227 亿 m<sup>3</sup>, 生活污水为 189 亿 m<sup>3</sup>。2001 年, 全国工业废水排放量为 200.7 亿 m<sup>3</sup>, 城镇生活污水 227.7 亿 m<sup>3</sup>, 共计 428.4 亿 m<sup>3</sup>。

洛阳石油化工总厂 PTA 生产装置引进的是美国

AMOCO 公司 20 世纪 90 年代技术,生产能力为 22.5 万 t/a。PTA 加氢精制单元需使用大量脱离子水作为溶剂,2001 年洛阳石油化工总厂用于 PTA 生产废水的处理费用为 2 100 多万元。2002 年全厂对 PTA 装置进行了清污分流工艺改进,但生产 PTA 产品外排的污水量仍高达 3.6 m<sup>3</sup>/t,用于废水处理的费用仍高达 1 600 多万元。中国石化总公司其他 PTA 企业建成的时间比洛阳石油化工总厂相对要早,引进的工艺路线相对要老,生产每吨 PTA 产品的废水排放量相对更多。若 PTA 精制过程中消耗的脱离子水按 3~4 m<sup>3</sup>/t PTA 计,国内 PTA 装置生产能力按 300 万 t/a 计,则 PTA 装置年消耗的脱离子水总量超过 1 000 万 m<sup>3</sup>;若再加上生产脱离子水过程中的水资源消耗和由于 PTA 生产事故所消耗的冲洗水,则 PTA 生产装置的水消耗量远远超过 1 000 万 t/a。如此大的废水排放量不仅会带来巨大的环境污染,而且也增加了企业的废水处理费用和经济投入。

从现有的文献看,对 PTA 生产废水的处理研究还停留在如何提高生化出水处理效果和达标排放上,PTA 生产废水回收利用方面的研究报道很少。尚合顺等人<sup>[18]</sup>在 PTA 清洁生产方面做了一些工作,提出利用离子交换法对 PTA 生产废水进行回收,但酸、碱消耗量较大,离子交换柱更新替换频繁,废水处理成本较高,不适合长期使用。国内 PTA 生产厂家直接将生产废水排入企业的废水处理单元,利用生化法使处理后的废水达到国家规定的废水排放标准。就目前国内 PTA 生产企业的现状来看,PTA 生产装置所用脱离子水均为一次性,还没有废水二次利用的成功先例。这一方面是水资源的极大浪费,与水资源的可持续利用相违背;另一方面也是企业的经济负担,造成企业生产成本低、利润少。鉴于我国水资源的匮乏和水环境污染的日益加剧,提高单位水资源的重复利用率是解决水资源危机的有效方法,因此 PTA 生产废水的综合利用是未来生产发展的趋势。

## 2.2 PTA 生产废水综合利用的可行性

### 2.2.1 PTA 氧化废水的综合利用

在 PTA 生产的氧化反应单元以二甲苯为原料,钴、锰为催化剂,在醋酸介质中进行空气氧化。氧化废水的排放量相对较少,但氧化废水中含有大

量的醋酸、醋酸钴和醋酸锰等组分<sup>[19,20]</sup>。表 1 为 PTA 氧化废液的组成分析。

表 1 PTA 氧化废液的组成<sup>[21]</sup>

| 成分  | 含量/%  | 成分    | 含量/%  |
|-----|-------|-------|-------|
| 醋酸  | 40~60 | 水分    | 10~15 |
| 醋酸钴 | 1.2~2 | 苯甲酸   | 30~50 |
| 醋酸锰 | 3.2~5 | 对苯二甲酸 | 15~30 |

从表 1 可以看出:PTA 氧化废水中的有价成分含量较高。因此对氧化废水的综合利用主要是醋酸、钴和锰催化剂以及固体酸如苯甲酸和对苯二甲酸等有价组分的回收利用。周如宝、展江宏等人<sup>[21,22]</sup>在醋酸、钴、锰等有价物质的回收利用方面做了一些工作。对氧化废水进行综合利用,一方面可回收利用有价物质,另一方面也可减少和消除重金属离子对后续废水生化处理的毒害作用。

### 2.2.2 PTA 精制废水的综合利用

在 PTA 精制过程中,母液与固体的分离是靠离心机转鼓内外转速差来实现的,因此母液中可能会携带一定的固体颗粒。母液中固体含量大致为 0.4%~0.6%,这部分固体颗粒既造成了产品的流失,又增加了废水的 COD<sub>Cr</sub>。表 2 为 PTA 精制废水中固体颗粒的组成分析结果。

表 2 PTA 精制废水中的固体组成

| 成分     | 含量/%  | 成分     | 含量/%  |
|--------|-------|--------|-------|
| 对苯二甲酸  | 70~90 | 对甲基苯甲酸 | 10~20 |
| 对羧基苯甲醛 | 0~1   | 苯甲酸    | 1~2   |

从表 2 可以看出:对苯二甲酸的含量最多,占 70%~90%,其次是对甲基苯甲酸,占 10%~20%。对苯二甲酸是产品,对甲基苯甲酸经过氧化会转变成对苯二甲酸,对羧基苯甲醛经过加氢再氧化也会转变成对苯二甲酸,可见固体颗粒中有价物质的含量非常高。因此在对 PTA 精制废水进行处理前,有必要对这些固体颗粒进行回收。

酸沉处理是回收 PTA 精制废水中固体成分的常用方法<sup>[10,26]</sup>。它利用了有机酸的酸沉性质,通过调节废水的 pH,使废水中溶解状态的 TA 以悬浮物的形式析出以达到去除的目的。析出颗粒的大小以 10~40 μm 居多,约占 75%左右。颗粒虽细小但沉降性好,可以获得理想的沉析效果,70%~90%的 TA 得到回收,使得废水中 COD<sub>Cr</sub> 的去除率可达

50%~70%, 残留 TA 浓度在 200 mg/L 左右<sup>[24]</sup>。

过滤技术是回收 PTA 精制废水中固体的另一种方法。采用新型金属粉末烧结滤芯进行回收过滤可回收 98% 以上的悬浮颗粒, 因此利用先进的精细过滤技术对母液中的 PTA 进行回收是完全可行的。

PTA 精制废水经过固体回收处理后, 废水中的主要成分为金属离子, 而有机组分的含量大大降低, 如果利用深度处理的方法对少量的金属离子进行去除则可使废水实现二次回用。这不仅可以减少废水的排放量, 保护了环境, 同时也节约了水资源, 降低了企业的生产成本和废水处理费用。但由于目前国内在 PTA 废水的回收利用方面尚没有成功的经验可借鉴, 为避免和降低风险, 应尽快开展废水回用技术的研究工作。

### 3 结语

PTA 生产废水水质水量变化大, 国内 PTA 企业的废水处理主要以达标排放为目的, 既浪费了有价资源又增加了企业的生产成本。从资源可持续利用的角度出发, PTA 生产废水的综合利用有其必要性, 是未来生产发展的趋势。PTA 生产废水的综合利用包括有价固体的回收和废水的回用两个方面。介绍了 PTA 氧化废水和精制废水中有价固体的回收方法, 但目前国内 PTA 生产废水的回收利用尚没有成功经验可借鉴, 建议尽快开展废水回用技术研究, 早日实现 PTA 废水的二次回用, 减少废水的外排量, 降低 PTA 产品的水资源单耗。

### 参考文献

- 1 沈霖星. PTA 生产废水净化处理技术探讨. 石油化工环境保护, 1994, 17(4): 6~8
- 2 刘国海. PTA 污水处理装置开工运行. 石油化工环境保护, 1997, 20(3): 11~15
- 3 张懿, 李福德. 对苯二甲酸和聚酯生产废水处理技术综述. 石油化工环境保护, 2001, 24(2): 21~23, 58
- 4 刘念曾, 齐慧敏, 林大泉. 精对苯二甲酸生产工艺的废水处理. 石油炼制与化工, 1999, 30(7): 49~53
- 5 王珠. PTA 污水处理及其理论的探讨. 石油化工环境保护, 1998, 21(3): 18~25
- 6 陈才健, 韩正昌. PTA 废水厌氧消化的微量元素需求. 工业用水与废水, 1998, 29(4): 19~22
- 7 王冠华, 韩艳萍. 预处理—两级好氧生化工艺处理 PTA 污水. 炼油技术与工程, 2003, 33(12): 35~38
- 8 闻治中. 国外几家 PTA 生产技术分析、比较. 聚酯工业, 1994, 7(1): 7~16
- 9 刘国海. 优化运行方案提高 PTA 污水处理效率. 辽宁城乡环境科技, 1998, 18(5): 60~63
- 10 王菊思, 赵丽辉, 匡欣, 等. 某些芳香化合物生物降解性研究. 环境科学学报, 1995, 15(4): 407~415
- 11 邹惠仙. 微生物降解对苯二甲酸的研究. 中国环境科学, 1982, 2(5): 43~46, 56
- 12 郑荣惠. 美国 AMOCO 公司对苯二甲酸废水处理技术浅析. 化工环保, 1991, 11(3): 152~156
- 13 朱欣华. 综合治理 PTA 装置废水 COD 污染. 石油化工环境保护, 1994, 17(1): 10~13
- 14 田华, 王颖. PTA 废水预处理研究. 黑龙江水专学报, 2000, 27(3): 51~53
- 15 殷渝强, 纪轩. 天津石化 PTA 污水处理工艺流程的确定. 河北水利水电技术, 2003, (1): 47~48
- 16 殷渝强. 一种悬浮填料在处理 PTA 废水中的应用. 石油化工环境保护, 2003, 26(2): 19~23
- 17 齐慧敏, 刘念曾. 两段好氧法处理精对苯二甲酸生产废水. 石油化工动态, 1997, 5(6): 36~41
- 18 尚合顺, 管国锋, 姚虎卿. 离子交换法处理 PTA 生产废水的研究. 石油化工, 2003, 32(增刊): 748~750
- 19 陈健美, 兰瑞勃, 孔庆昱, 等. 精制对苯二甲酸装置废水处理的节能控制. 化工技术经济, 1999, 17(3): 34~35
- 20 于文敦, 刘晓东, 孙秀云, 等. PTA 废液回收利用技术. 化工环保, 2001, 21(5): 290~293
- 21 周如宝. PTA 氧化废液的综合处理. 今日科技, 1996, (8): 8
- 22 展江宏. PTA 装置中氧化残渣的分离利用. 聚酯工业, 2000, 13(2): 24~28
- 23 韩艳萍, 朱元臣, 盛定合, 等. 洛阳石化 PTA 污水处理工程设计及运行. 工业用水与废水, 2002, 33(4): 57~59
- 24 李刚, 申立贤. 精对苯二甲酸生产废水处理技术. 中国沼气, 1995, 13(4): 1~6

☆ 电话: (021)65981629

E-mail: hxj5000@sina.com

收稿日期: 2006-03-22

### 新疆昌吉州5年节水累计4.19亿m<sup>3</sup>

昌吉州是新疆缺水现象严重的地州之一。全州90%左右的水资源都被用于各县市的农业生产灌溉。为此, 昌吉进行了供水到户及成立农民用水协会等尝试, 有效缓解了昌吉州农业供水压力。截至2005年, 成立农民用水协会317个, 供水到户推广面积达到407万亩, 受益农户超过9万人。在过去的5年间, 昌吉州累计节水4.19亿m<sup>3</sup>, 相当于天池正常储水量(1.6亿m<sup>3</sup>)的2.6倍之多。