

石化聚酯废水的处理和再生回用

王国栋, 倪福功, 冯 昆, 连立国

(中国石油化工股份有限公司 天津分公司, 天津 300270)

摘 要: 由于 PTA、PET 废水处理难度大, 作为稀释水的低浓度污水成分复杂, 污水再生回用工艺流程短等原因使 MF 膜受到严重污染, RO 装置基本无法正常运行。通过“源头治理、污污分流、污污分治”, 加强污水处理装置的抗冲击性, 延长污水再生回用预处理工艺流程, 根据系统压差及各段压差选择合适的清洗方案等措施保障了聚酯废水的处理和回用, 并将 BAF、MMF、UF、RO 作为污水再生回用的基本处理单元。

关键词: 石化聚酯废水; 再生回用; 膜法

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2009)14-0062-04

Treatment and Reuse of Petrochemical Polyester Wastewater

WANG Guo-dong, NI Fu-gong, FENG Kun, LIAN Li-guo

(Tianjin Company, SINOPEC, Tianjin 300270, China)

Abstract: As a result of the difficult treatment of PTA and PET wastewater, the complex component of low concentration wastewater as dilution water, the short wastewater reuse process and other reasons, MF membrane is seriously fouled, and RO device is unable to operate normally. The treatment and reuse of polyester wastewater is ensured through pollution source control, separate wastewater collection and treatment, strengthening the impact resistance of wastewater treatment device, extending wastewater reuse pretreatment process, choosing the appropriate cleansing schemes according to the system pressure and the stage pressure. BAF, MMF, UF and RO are used as the basic treatment units for wastewater reuse.

Key words: petrochemical polyester wastewater; reclamation and reuse; membrane process

石化聚酯废水主要包括化工 PTA 废水和化纤 PET 废水, 其中 PTA 废水量约占 90%, PET 废水量约占 10%。PTA 是制造聚酯、化纤的重要原料, 主要用来制造饱和及不饱和聚酯。PTA 废水的 COD 浓度高、水量大、温度高, 具有腐蚀性、含有多种难降解物质^[1], 在水量、COD、pH、固体含量和废水组分等方面有较大的波动性, 苯系物、钴锰催化剂等有毒有害物质在生产不正常时的排放对生化处理也会造成冲击^[2,3], PTA 废水的处理和回用难度较大。

PET 与 PBT 一起统称为热塑性聚酯或饱和聚酯, 是 PTA 的下游产品, PET 纤维主要用于纺织工业。PET 废水中的有机污染物包括苯酚类、邻苯二

甲酸酯类、氧杂环化合物以及炔类、醇类和长链脂肪族化合物, 是一种较难处理的废水^[4]。在化纤生产与加工过程中, 由于工艺的需要, 必须加入适量油剂。油剂废水的成分复杂, 多为大分子、难生物降解的有机物, 更有对微生物有抑制作用的抗氧化剂和防腐剂等^[5]。PET 废水混有油剂废水后采用生化处理的难度非常大。

1 天津石化废水处理工艺及存在的问题

1.1 工艺流程

来自上游生产装置的生产废水 (PTA 废水、PET 废水) 经配水、均质后进入一级生化装置 (接触氧化池), 超标水及事故水进入调节池, 接触氧化池的

COD 去除率为 10% 左右。接触氧化池出水与低浓度污水混合进入封闭式纯氧曝气装置(曝气池分 4 段)。纯氧曝气装置共 3 套,其中纯氧曝气池 1 设计进水量为 230 m³/h,纯氧曝气池 2 设计进水量为 800 m³/h,纯氧曝气池 3 设计进水量为 270 m³/h。纯氧曝气池 1 和纯氧曝气池 3 的出水达标排放,纯氧曝气池 2 的出水一部分达标排放,一部分进入污水再生回用装置。进入污水再生回用装置的这部分生化出水依次进入气浮、纤维束过滤、MF 处理,MF 出水一部分用作生活杂用水,一部分进入 RO 装置,RO 出水与另外一部分 MF 出水混合后用作工业循环冷却水的补充水。工艺流程见图 1。

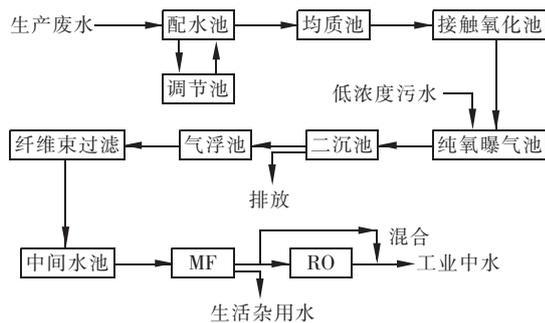


图 1 废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of wastewater treatment process

1.2 废水水质、水量

废水水质、水量见表 1。

表 1 废水水质、水量

Tab.1 Wastewater quality and quantity

项 目	水量/(m ³ ·h ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)	pH
低浓度污水	<1 050	<200	6~9
PTA 废水	<230	<5 000	4~6
PET 油剂废水	<20	<3 500	5~7

1.3 存在的问题

由于纯氧曝气装置经常遭受冲击,而污水再生回用工艺流程也短,缓冲水质和处理能力有限,使 MF 膜受到严重污染,RO 装置基本无法正常运行。因此如何稳定生化处理、完善污水再生回用工艺、维护好 RO 装置是搞好聚酯废水处理和回用的关键^[6]。

2 问题的解决

2.1 源头治理

① 切除高含盐水

清净下水中有一部分是高含盐废水,成分复杂,当其大量连续排放时,会使生化装置进水水质发生突变,使生化装置遭受冲击,生化出水 COD 上升。通过改造高含盐水排放装置的管网,将高含盐水从清净下水中切除,单独处理,排除了其对聚酯废水处理和回用的影响。

② 降低油剂的排放和影响

油剂废水不仅包括纤维上油后排出的水及水洗下来的水,事故冲洗更是直接将油剂排入低浓度污水管网。为减少油剂废水对废水处理系统造成的冲击,首先从生产工艺入手,进行源头治理,增设油剂回收装置和降低油剂使用浓度,使油剂单耗大幅降低,从而大幅减少了废水中油剂含量^[5]。为了减少低浓度污水中油剂对聚酯废水处理和回用的影响,在源头通过改造污水管网将事故冲洗废水引入生活污水管线,再将生活污水与清净下水分流,清净下水进纯氧曝气池 2 处理,生活污水进纯氧曝气池 1 和纯氧曝气池 3 处理。

2.2 处理工艺的改进

改进后的废水处理工艺流程见图 2。

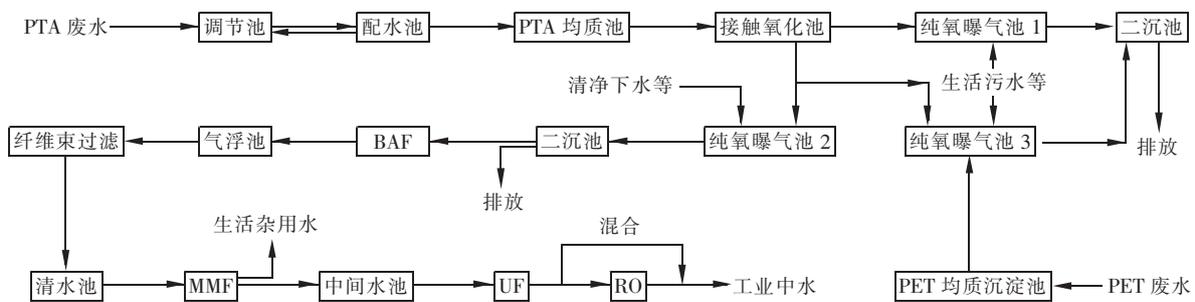


图 2 改进后的工艺流程

Fig.2 Flow chart of improved wastewater treatment process

① PTA 废水与 PET 废水分治

将原均质池中的一个改造为 PET 废水均质沉

淀池,改造 PET 进水管线将其直接引入 PET 均质沉淀池,经均质沉淀后的 PET 废水进入纯氧曝气池 3 处理。铺设纯氧曝气池 1 和纯氧曝气池 3 出水回生活污水集水池管线,如果生化出水不达标,则全部回流至生活污水管网再处理。大部分 PTA 废水进入纯氧曝气池 2 处理,并且尽量保障纯氧曝气池 2 运行稳定,其余小部分 PTA 废水进入纯氧曝气池 1 和纯氧曝气池 3 处理,纯氧曝气池 1 和纯氧曝气池 3 的低负荷也有利于 PET 废水的处理。PTA 废水与 PET 废水分治提高了废水处理系统的抗冲击能力,又减小了 PET 废水对污水再生回用水源纯氧曝气池 2 的影响。

② 增强调节池的调节功能

调节池是事故超标及年度大修超标水质、水量贮存调节设施。由于 PTA 废水非事故状态下水质、水量波动也很大,为充分发挥调节池的调节功能,将 PTA 废水全部切入调节池,并将调节池内废水量控制在 4 000 ~ 6 000 m³ 之间,使调节池既有至少 4 000 m³ 的空间容纳超标废水,又有至少 4 000 m³ 的废水缓冲进水水质、水量变化。

③ 实施生物铁法

向曝气池内或进水中投加铁盐的方法,称为生物铁法。向纯氧曝气装置投加铁盐后,污泥的沉降性能得到了改善,污泥絮体变得密实,最好时呈团块颗粒状,污泥的脱水性能得到改善,装置的抗冲击性能得到加强,氧的利用率也有所提高^[7]。由于投加铁盐能增加活性污泥脱氢酶的活性^[8],而脱氢酶活性在很大程度上反映了生物体的活性,而且能直接表示生物细胞对其基质降解能力的强弱,所以出现异常时大量投加铁盐也是一种抗冲击措施。在纯氧曝气装置出水未恶化的情况下,投加到纯氧曝气池一段的总铁含量为 8 ~ 10 mg/L,若出水 COD 快速上升,投加到纯氧曝气池一段的总铁含量为 16 ~ 20 mg/L。

2.3 预处理工艺的完善

天津石化公司从 2004 年开始对污水再生回用预处理工艺进行完善,先后进行了 MMF(多介质过滤器)、UF(超滤)、BAF(曝气生物滤池)、MBR(膜生物反应器)、CMF(连续膜过滤)等的中试和小试。在试验成功的背景下,在污水再生回用预处理工艺中先后加入了 MMF、UF 和 BAF,并将 BAF、MMF、UF、RO 作为污水再生回用工艺的基本处理单元。

① MMF

MMF 的滤料为无烟煤、石英砂。MMF 投入运行后,MMF 出口浊度可以降到 0.5 NTU 以下。当进水水质变化较大时,过滤器出水水质会受到一定的影响,但是变化范围不大。由于 MMF 出水水质良好,故将部分出水作为生活杂用水。MMF 滤料污染后经反洗基本能恢复原有状态,而纤维束污染后即使用氢氧化钠进行碱洗,也很难使纤维束恢复到原有状态,因此新的污水再生回用工艺中用 MMF 代替了纤维束过滤器。

② UF

UF 对浊度的去除效果很稳定,进水浊度最大为 7.0 NTU,产水浊度 < 0.2 NTU,产水 SDI 值(90%) < 3.0,达到反渗透的进水要求。为了保障 RO 的运行,新污水再生回用工艺用过滤精度更高的 UF 代替 MF。运行过程中为了恢复膜的通量和截留率,定期、不定期地对膜组件进行酸洗和碱洗,并且在实际运行中发现酸洗时使用还原性的草酸清洗 Mn 等金属污染物较其他酸的酸洗效果要好。

③ BAF

曝气生物滤池的滤速控制在 1.5 m/s、气水比为 3 : 1 时,运行效果较好。在进水 COD < 80 mg/L 的情况下,小试装置 COD 去除率 > 30%^[9],生产装置 COD 去除率为 15% 左右,并且去除率随着进水 COD 的上升而增加。当生化处理出水水质恶化时,BAF 可以缓冲进水水质的变化,降低生化出水水质恶化对后续工艺的影响。BAF 装置对悬浮物的去除效果比较理想,又有生物去除 COD 能力,新的污水再生回用工艺中用 BAF 代替了气浮。考虑到进水悬浮物高时的反洗效果,BAF 采用了下流式。

2.4 RO 的维护

当 RO 膜的污染达到一定程度时就需要对膜进行清洗,为了快速有效地恢复膜性能,制定了膜维护和综合性化学清洗两种清洗方案。膜维护是一种小型化学清洗,当一个运行周期结束后,若一段压差大于二段压差,则使用氢氧化钠配制成 pH 值为 11.5 ~ 12 的碱性清洗液清洗一段(4 ~ 6 h),循环、浸泡间隔进行;若二段压差大于一段压差,则使用柠檬酸配制成 pH 值为 3 的酸性清洗液清洗二段(4 ~ 6 h),循环、浸泡间隔进行。膜维护操作简便,可以使 RO 装置在短时间里降低系统压差,恢复回收率及脱盐率。当装置累计运行时间达到 700 ~ 800 h,简

单的膜维护已不能完全恢复装置性能,就需要对 RO 进行综合性化学清洗。此时需要进一步分析装置的运行数据,使用多种药剂配制成专门的清洗液,对 RO 分段、分类进行清洗,进行 1 组次的综合性化学清洗,一般耗时为 30 h 以上。

3 结论

① “源头治理、污污分流、污污分治”是搞好废水处理和再生回用的前提。

② 加强废水处理装置的抗冲击性是污水再生回用的保障。

③ 延长污水再生回用预处理工艺流程是 RO 装置稳定运行的保障。BAF、MMF、UF、RO 可作为污水再生回用工艺的基本处理单元。

④ 根据系统压差选择合适的清洗方案可以快速有效地恢复膜性能。

参考文献:

- [1] 刘志英,李磊. 精对苯二甲酸生产废水的处理技术及其展望[J]. 工业水处理,2007,27(5):14-16.
[2] 牛新征,盛定合. PTA 污水场冲击因素分析及对策

[J]. 工业用水与废水,2002,33(6):41-43.

- [3] 范俊,沈树宝. 对苯二甲酸生产废水高效生化处理的影响因素研究[J]. 工业水处理,2005,25(5):28-30.
[4] 赵美云,雷中方. 高效微生物菌种强化聚酯 PET 废水生物处理的试验研究[J]. 复旦学报(自然科学版),2004,43(4):646-650.
[5] 张鸿斌,连立国. 化纤油剂废水对污水处理的影响及对策[J]. 石油化工环境保护,2005,28(3):29-32.
[6] 时永前. 利用“双膜法”对石化污水进行深度处理[J]. 石油化工环境保护,2005,28(3):39-43.
[7] 王国栋,纪轩,连立国. 生物铁法在纯氧曝气系统中的应用[J]. 中国给水排水,2007,23(24):62-64.
[8] 龙腾锐,孟雪征,赖震宏. Fe^{3+} 对活性污泥系统的影响[J]. 给水排水,2004,30(12):15-17.
[9] 胡保安,连立国,倪福功,等. 曝气生物滤池深度处理石化废水的试验研究[J]. 中国给水排水,2007,23(7):71-74.

电话:13820733634

E-mail:2000wgd@163.com

收稿日期:2009-01-06

(上接第 61 页)

直接采用脱水污泥接种,可缩短培养驯化时间。

④ 沼气系统采用收集/贮存/机组发电的思路是适合的。由于发电机烟气的温度高达 600℃,通过热交换器交换后可获得 130℃ 的水蒸气,这部分热量回收起来可用于厌氧反应器的加温,使厌氧反应器的水温由 25℃ 提高到 30℃,从而可节约加热蒸汽的用量,降低整个工程的处理费用。

参考文献:

- [1] 杨君敏,郭兰堂,于智军. 龙口粉丝生产工艺与配方

[M]. 北京:中国轻工业出版社,2007.

- [2] 阮文权. 废水生物处理工程设计实例详解[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
[3] 庞德茂. 沼气发电余热利用[J]. 农村电气化,2007,(3):57-57.

电话:(0533)2787070 13853313640

E-mail:fl0215@126.com

收稿日期:2009-02-04

保护自然 保护水源 行胜于言