

# 精对苯二甲酸污泥废料的工业化处理

汤卫平<sup>1</sup> 朱定华<sup>2</sup> 黄又明<sup>3</sup>

(1. 扬子石化康泰实业公司, 江苏南京 210048; 2. 南京工业大学土木工程学院, 江苏南京 210009;  
3. 南京扬子石化塑料化工有限责任公司, 江苏南京 210048)

**摘要:**简要介绍了精对苯二甲酸(PTA)生产过程中,外排至污水厂活性污泥处理池中形成的污泥废料的性状。根据 PTA 在酸性条件下易析出而其中所含杂质在高温下易于溶解的原理,采用常规的反应、过滤分离、干燥、母液回收等工序。着重从酸液配方、工艺条件、设备选型及操作原理和操作方法上,对工业化处理精对苯二甲酸污泥废料的经济效益进行了分析和评估。指出装置目前存在的主要问题是产品加工深度不够,因而没有实现规模效益,应按照一体化的发展方向进一步改进和完善。

**关键词:**精对苯二甲酸;污水池;污泥废料;工业化;工艺;设备;经济效益

中图分类号:X705

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0211-03

## Industrialization of treating purified terephthalic acid waste mud

TANG Wei-ping, ZHU Ding-hua, HUANG You-ming

(1. Yangzi Petrochemical Kangtai Industry Company, Nanjing 210048, China;

2. College of Civil Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

3. Nanjing Yangzi Petrochemical Plastic-chemical Co. Ltd, Nanjing 210048, China)

**Abstract:** The properties of purified terephthalic acid (PTA) waste mud in the process of PTA sewage tank were introduced briefly. An ordinary process was used, including reaction, filtration, drying and recycling solution and so on, as PTA is easy to separate out in acidiferous conditons while the impurity easy to dissolve at high temperature. The economic returns on treating PTA waste mud were analyzed and assessed. The problem that lay is short of depth in processing, and the integration is the way towards improvement.

**Key words:** purified terephthalic acid; sewage tank; waste mud; industrialization; returns; equipment; economic returns

精对苯二甲酸(PTA)是聚酯工业的重要原料,主要生产工艺包括对二甲苯氧化制粗对苯二甲酸工艺和粗对苯二甲酸精制工艺 2 个部分<sup>[1]</sup>。生产过程中,部分 PTA 随反应过程中生成的副产物外排,加上因跑、冒、滴、漏或事故状态时外排的 PTA 废料,使平均外排废料的总量占 PTA 总产量的 1%~2%。而这些外排的 PTA 废料,最终全部进入 PTA 废水池内。其中约 50% 经沉降分离后,得到白色的固体 PTA 回收料,因其 PTA 含量较高,干基中达到 85% (质量分数)以上,可作为低档次的工业级 PTA 直接销售给生产增塑剂、鞣革剂、防老化剂或其他相关产品的企业;另有约 50% 经活性污泥法处理后,以黑色 PTA 污泥的形式沉淀下来。

目前,各 PTA 装置对这类沉淀下来的污泥废料的处理方式,主要是采取打捞后直接装袋,经一段时间自然风干,形成固体的黑色 PTA 污泥废料,作为生产烟花爆竹的原料外销。

自从我国在部分地区禁止燃放烟花爆竹后,生

产烟花爆竹的企业对 PTA 污泥废料的需求量大大减少。而新建的 PTA 生产装置在不断增加,老 PTA 装置的生产规模又在不断扩大,黑色 PTA 污泥废料的数量大大增加,形成大量积压废料。因而,一段时间以来,有些企业采取将黑色 PTA 污泥废料与煤炭混合后作为燃料使用,以达到消除污染的目的。但因这种废料具有较强的腐蚀性和难闻的酸臭味,且难以充分燃烧,在燃烧的同时产生大量的黑色灰尘粒子,因而使这一处理方法受到限制,相关厂家也很快停止使用。

根据扬子石化股份公司 PTA 装置污水池中回收污泥废料的实际,笔者发明了一套简捷、高效、成本低、污水排放量小的黑色 PTA 污泥废料的提纯方法(发明专利申请号为 200410013882.1)。为与现有 PTA 污水处理系统相配套,扬子石化康泰实业公司于 2003 年底投资建成了一套小型工业化生产装置,年处理 PTA 污泥废料和其他 PTA 回收料总量在 3 000~4 000 t,彻底解决了多年以来一直困扰

收稿日期:2004-01-18;修回日期:2004-04-07

作者简介:汤卫平(1964-),男,大专,经济师;朱定华(1964-),男,博士,高级工程师;黄又明(1962-),男,本科,高级工程师,通讯联系人,

025-57783396, ymhuang62@yahoo.com.cn。

PTA 生产的一大难题。

## 1 精对苯二甲酸污泥废料处理工艺

### 1.1 工艺流程

该生产工艺主要采用催化反应、离心分离、加热干燥及母液回收与循环利用等常规化工单元操作工序,经优化反应温度、反应时间、液固配比、酸液与催化剂配比等工艺参数后,对黑色污泥废料中的 PTA 进行提纯和回收。其特点是既能处理 PTA 污水池中的污泥废料,又能回收其他 PTA 废料(如 PTA 地沟料、落地料等)。且装置开工率达到 98% 左右,PTA 产品的回收率平均在 95% 以上,特别是对于污水池中打捞的污泥废料,其 PTA 回收率可达到 99%。生产过程中无废气和固体废料产生,少量生产过程中的酸性冲洗废水(其中含有 1%~2% 的 PTA 和反应后的混合料液,其 COD 含量比现有 PTA 污水池中废水的低得多),可直接返回 PTA 污水池内进行处理。其工艺流程如图 1 所示。

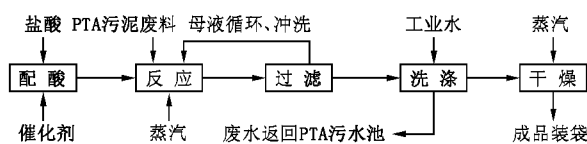


图 1 黑色 PTA 污泥废料提纯工艺流程简图

### 1.2 配酸与反应工序

由污水池中打捞的黑色 PTA 污泥废料的组成相当复杂,目前尚无法进行全面分析,但干燥后分析可知其中 PTA 质量分数平均为 60%~70%,另含其他有机酸和活性污泥等杂质。配酸与反应工序的主要目的是:黑色 PTA 污泥废料通过与配制好的混合物酸液进行催化反应,将其中富含的 PTA 从混合物溶液中抽提、分离出来。反应与抽提的原理是根据 PTA 在酸性溶液中容易析出,而其他杂质在一定温度、液固比和适宜的搅拌速度与反应时间下进行反应后,形成易溶于酸液中的各种化合物,从而一举分离出固体 PTA。

从小试、中试及装置投产以来的生产情况看,液固比(即含催化剂的混合物酸液与黑色 PTA 污泥废料的质量比)是影响 PTA 回收率的主要因素,而温度是影响 PTA 造粒(即 PTA 结晶析出时的粒度分布)的主要因素,造粒的结果直接影响分离的速度和效率。经多次试验计算得出,适宜的液固比为(1.5~2):1(由原料中带入的水应计入总液的质量中);而最佳萃取温度为 80~85℃;搅拌器的运行速度则视反应容器的形状及投料量而定,一般只需低

速运行,能够维持容器内混合物料中固体物质始终处于悬浮状态即可。同时,盐酸浓度对 PTA 回收率稍有影响,而对反应后 PTA 的析出速度和过滤工序中的过滤速度影响明显。

从试验情况观察,反应时间(即物料在萃取池内的停留时间)对最终结果影响较大,所以必须做到使反应器内的各种物料充分混合,并均匀升温 10~20 min,使反应温度达到 80℃后,再保温 3 h 以上,经自然降温或冷却至常温后方可送入下道分离工序,否则 PTA 回收率将大大降低。停留时间的具体计算要根据反应器的容积与形状、搅拌器的功率和速度以及操作经验等综合考虑。

该装置目前选用的是标准式<sup>[2]</sup>搪瓷反应釜(3 m<sup>3</sup>),采取外夹套蒸汽加热方式,为防止反应器底部积料,同时考虑到混合物料的黏度较大,故搅拌机桨叶选用锚形桨<sup>[3]</sup>;但为了确保 PTA 结晶颗粒的成长以便于过滤操作,搅拌速度选择为 65 r/min 的低速;总反应时间选择为 6 h 以上。

另外,为提高母液循环利用的次数及减少洗涤水用量,在工艺设计及具体操作上也进行了优化(参见图 1)。

### 1.3 分离工序

分离工序的主要目的是:将难溶于酸液的 PTA 与易溶于酸液的催化剂和其他化合物杂质进行分离。在反应工艺条件全部满足的情况下,母液的回收率主要取决于离心机的分离效果。如果分离出的固体 PTA 愈干燥,则其中的酸液、催化剂和其他化合物杂质的含量就愈低,母液的回收率愈高,母液的损失就愈小;相反,分离出的 PTA 中含酸、催化剂和其他化合物量愈多,则随之带出的母液和催化剂总量相应增加,反应工序的盐酸消耗量和催化剂消耗量将明显上升,最终导致产品的成本随之增加。因此,合理的分离工序应该是能够比较彻底地从母液中分离出比较干燥的固体 PTA。

从工艺上看,萃取温度在 80℃以上,则黑色 PTA 污泥废料中的杂质与酸液反应较完全,同时,析出 PTA 产品的粒度分布易粗化,分离效果较好。若温度过高或加热速度过快,可能发生局部沸腾而引起反应器“跑料”,易造成反应器下部或周围的操作人员被酸液灼伤或烫伤,所以加热过程中必须连续搅拌、均匀加热。若反应温度过低,则反应不完全,反应后的混合物料液不仅色泽发黄、且料液发黏,同时其中的 PTA 结晶粒子明显细化,使离心机的分离效率大大降低,表现为分离液体的流量减小,分离操作

非常困难,母液回收率也大大降低。因此,在液固比、催化剂加入量、反应时间等工艺参数基本稳定的情况下,温度是影响离心分离的关键因素。

从设备上,分离器械的选型比较重要,我们选用的是通用型三足式手动上卸料离心机,材质为普通不锈钢,类型属过滤式,操作方式为手动控制间隙操作式。分离速度为 900 r/min,转鼓直径 1 000 mm,分离因数 545,有效容积 200 L。

离心机开车的初期,在工艺条件全部满足的情况下,其出料速度达不到设计标准,一度成为装置的“瓶颈”。经过对离心机转速、分离因数及电机功率等各项参数测定后确认,机组本身运行良好,导致出料量低的主要原因是滤布选型不合适,操作方式不合理。

滤布是滤饼即 PTA 固体的支承物。在滤布的选择上,宜选用防腐、耐磨、机械强度高、柔性好、流体阻力小的布质,其网眼大小在 0.25 mm 左右为佳。虽然在小试和中试过程中,测得固体 PTA 的粒度分布比 0.25 mm 要粗得多,但经过搅拌器的连续搅拌,颗粒与连续运转的搅拌器桨叶不断接触、碰撞,并在反应器内与器壁摩擦,其粒度细化,一般在 0.2 mm 左右仍有 15% 的分布。所以,选择 0.25 mm 的滤网比较合适。笔者曾选用过棉布、帆布、金属丝网等多种形式的滤布,但通过使用观察效果均不理想,最后选定为经济实用的涤纶滤布。

操作方式的选择主要取决于原料的性质和滤布与离心机的类型。PTA 固体料在反应器中处于不停的搅拌状态,呈悬浮状的白色浓稠浆液,固体含量高达 30%~50% (质量分数),其进入离心机后的分离过程为饼层过滤,且 PTA 滤饼属于可压缩性滤饼,特点是 PTA 的固体颗粒呈饼层状况沉积于离心机转鼓内侧。由于滤布中微细孔道的直径往往稍大于一小部分悬浮颗粒的直径,所以,过滤之初会有一些细小的 PTA 粒子穿过滤布而使滤液浑浊。过滤开始后颗粒会在滤布孔道中迅速地发生“架桥现象”<sup>[4]</sup>,而使得直径小于孔道的细小颗粒也能被拦住,滤饼开始生成,滤液变得澄清,此后离心机才能处于有效工作状态。实际上,此时真正发挥作用的主要是滤饼层,而不是滤布。在生产运行过程中,由于离心机出料时,滤布网眼中已存在很多 PTA 的细小粒子,因此,一次卸料结束后再次进料时,它起到了阻止细小颗粒“漏网”的作用,使离心机直接进入有效工作状态。离心机每出完一批料以后(24 h)必须重新更换一次滤布。旧滤布拆下后必须及时、彻底地进行一次水洗和碱洗(用约 5% 的碳酸钠溶

液),以清除滤布孔道中残留的 PTA 酸渣,同时必须晒干或烘干,使已经在酸液中溶胀的滤布纤维恢复原来状态后才能重新使用,且不能有破损。

为了提高离心机的分离效率,减少其运行时间并降低电能消耗,我们在生产过程中对反应器出料的过滤方式进行了改进,即反应器的出料不是直接进入离心机分离,而是先进入陶瓷过滤器自然过滤,经分离出大部分母液后,再转移至离心机进行离心分离。这样既可以大大提高分离效率,同时又能减轻离心机的生产负荷,延长离心机的使用寿命,从而降低运行成本。

#### 1.4 干燥工序

PTA 的干燥形式主要是采用 0.3 MPa(表)以下的低压蒸汽进行加热干燥,但干燥设备多种多样。目前进口大型 PTA 装置比较流行的是采用连续式自动进出料回转干燥机,生产能力大,全自动连续操作运行,生产效率高且运行操作稳定,但对进料的显含量要求控制在 12% 以下,否则容易造成干燥机堵塞面无法正常运行。

根据装置的生产实际,考虑到目前需要干燥的 PTA 原料总量较少,因而在干燥试验过程中,主要选择间断操作式的设备。笔者曾采用过高效沸腾干燥机、快速旋转闪蒸干燥机及系列热风循环烘箱等多种型号的干燥设备进行试验。在工艺条件满足的情况下,一般都能达到干燥要求,但具体操作过程中的能源消耗、工人的劳动强度、自控水平和运行稳定性等有较大差异。经市场调研并分析其价格与性能比后,选择了江苏常州某厂生产的 SZG 系列双锥回转真空干燥机,总容积为 3 000 L,工作容积 1 500 L,加热面积为 9.6 m<sup>2</sup>,功率为 5.5 kW,回转速度为 4 r/min,回转高度 3 330 mm,夹套内加热蒸汽设计压力为 0.3 MPa(表),与 PTA 原料接触部分的材质选用普通不锈钢,其他部分为碳钢,操作方式为间断式。

从干燥效果情况分析,在蒸汽压力 0.2 MPa(表)左右,真空系统运行正常的情况下,每釜料干燥 3~4 h(视原料中的含水量而定)后,其中的含水质量分数降至 5% 以下,全部形成粉状 PTA 粒料,可作为工业级 PTA 直接销售。

## 2 回收产品的性状与经济效益简析

PTA 废料精制与干燥装置年设计处理 PTA 污

(下转第 215 页)

面,一是由建材、家具以及装修过程中使用的粘剂、化学涂料等释放,另一个来源是室外空气中的VOCs进入室内。

据日本政府的一个调查小组经过检测后宣布,日本大约有30%的住宅因为使用有害化学物质而引发“新居综合症”<sup>[1]</sup>,其调查内容是以甲醛、甲苯、二甲苯和乙苯等4种化学物质为对象,使用检测仪器对4500户住宅进行检测,取得上述有害气体在室内空气中24h的平均浓度,结果显示:27.3%的住宅中甲醛、12.3%的住宅中甲苯和0.13%的住宅中二甲苯都明显超标。

李延红等<sup>[2]</sup>对新装修的住宅进行了调查,结果显示,竣工6个月内的住宅,有47.4%的居留者感觉有眼刺激症状,5.9%的居留者感觉有上呼吸道刺激症状;竣工6~12个月的住宅,统计数值分别为29.6%和4.0%,而对照组的统计数值仅为4.6%和0.6%。由此可见,在进行住宅装修过程中使用的大量化学物质,散发的VOCs对室内IAQ有很大影响,并且影响时间很长。

Huang等<sup>[3]</sup>建立了数学模型来模拟干燥的建筑材料中VOCs的释放率问题,模型考虑了材料内部的质量扩散过程和边界层的对流与扩散过程,将模拟结果与实验进行了比较,结果显示,空气流速对

VOCs的释放率有较大影响,随着速度的增大,扩散率也显著增大。

在我国,目前城市室外大气中的VOCs的浓度也很高,使得VOCs得以通过通风进入室内,导致IAQ下降。在城市区域内,机动车尾气成为室外最主要的VOCs污染源,对机动车尾气的分析结果表明,其VOCs主要是单环芳烃和低碳数脂肪烃,如苯、甲苯、二甲苯和碳数为6~11的正烷烃、支链烷烃、环烷烃等,多环芳烃以菲和苯并芘为主。

龚幸颐等<sup>[4]</sup>对北京大学校园区室内VOCs研究发现,室内总VOCs浓度中由室外汽车尾气产生的以芳香烃和烷烃为主的VOCs占76%~92%,可见,受室外汽车尾气污染明显的室外空气必然会通过通风换气使室内VOCs浓度升高。

王思跃等<sup>[5]</sup>报道北京的大气中苯、氯仿和苯乙烯等可致癌物在大气中的含量已经远远超过美国和加拿大1989年推荐的长时间暴露癌变可能性最高值,其中北京1995年大气中苯日平均含量就已经高出美国推荐值的44%,1999年第一季度实测平均值已经超出美国1.5倍,1999年第一季度阴雾天气下测定平均值,也比美国、加拿大1989年推荐的短时间暴露癌变可能性危险值高得多,其中氯甲烷比美国推荐值高5.2倍,比加拿大推荐值高45倍。苯乙

(上接第213页)

泥废料和其他PTA回收料约3000~4000t。年产出干燥的固体PTA成品料约1000t,其他PTA半成品料2000t/a。

干燥的PTA固体料为白色粉粒料,经分析其中的PTA质量分数为90%~96%,可作为电缆增塑剂、防老化剂或鞣革剂等产品的原料<sup>[5]</sup>,但不能直接作为聚酯纤维生产的原料。

建设PTA废料精制与干燥装置共投资约50万元,投产后若满负荷生产,年销售收入增加近100万元。在不增加其他管理费用和销售费用的前提下,当年可回收全部投资,正常生产后年增利润50万元以上。

### 3 结语

现有装置对PTA污泥废料的开发利用还不彻底,特别是回收所得的固体PTA产品,只是作为一般的工业级产品对外销售,还没有能够真正实现工业化、大规模的深度加工和利用,经济效益显然不是最佳。最理想方案是按照一体化的经营策略,继续

进行深加工。以目前的原料量估算,完全可以建设2000t/a以上的助剂生产装置。

对PTA生产中外排废料的处理,虽有不少专利文献报道其回收利用方法,但在国内还没有一家企业正式进行大规模的工业化生产,在国外一般都是采用焚烧法和深埋法解决环保问题,但在国内则不适用,因焚烧法技术不过关,难以实现长周期、高负荷运行,而深埋法则因土地资源紧张而难以实现。所以,PTA废料精制与干燥装置建成后,不但彻底解决了PTA污泥废料可能造成的环境污染问题,而且创造了一定的经济效益。

### 参考文献

- [1] 孙静琅. 聚酯工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985. 232.
- [2] 国家医药管理局上海医药设计院. 化工工艺手册[M]. 修订版. 北京: 化学工业出版社, 1989. 294.
- [3] 化工机械手册编辑委员会. 化工机械手册[M]. 天津: 天津大学出版社, 1991. 8-9.
- [4] 天津大学化工原理教研室. 化工原理(上)[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1983. 120.
- [5] 俞志明. 中国化工产品大全[M]. 北京: 中国物资出版社, 1994. 620. ■