

“以污染全过程控制科技创新引领石化行业绿色发展”系列报道 之一

全过程控制废水污染 引领石化行业绿色发展

水专项“松花江石化行业有毒有机物全过程控制关键技术与设备”课题进展

石化行业是我国支柱产业、经济命脉,为国民经济提供能源和基本原料,其产品广泛用于工业生产、交通运输、人民生活、国防科技等各个领域,是我国绿色发展的重中之重。2017年,石化化工行业主营业务收入13.78万亿元,占全国规模以上主营业务收入11.8%;利润总额8462亿元,占全国规模以上工业利润总额的11.3%。

石化行业是用水排水大户,也是有毒污染物和水生态风险的重要来源。数据显示,2015年,石化行业废水总量、化学需氧量、氨氮、石油类、挥发酚和氰化物排放量分别占工业行业的7.0%、5.3%、8.8%、11.9%、5.2%和10.1%。由于石化企业、园区多临河或临海而建,其废水排放易造成流域性或区域性水生态风险,部分石化企业位于流域上游,影响范围更大,严重威胁饮用水水源地供水安全。

课题负责人表示,石化行业废水治理水平对我国水环境质量改善和水生态风险防控具有重要影响。

同时,石化行业是生产成千上万种人工合成有机化学品和合成材料的原料来源,生产链长,产品种类多,废水组成复杂,且常含有高浓度难降解及有毒污染物,2015年新颁布行业排放标准明确要求控制的特征污染物包括卤代烃、苯系物、硝基苯类、多环芳烃类等,多达60余种(类),且均是饮用水水源水质标准中关注的污染物。因此,石化废水长期以来是水污染治理领域的重点和难点。特别是随着近年来石化行业向大型化、园区化方向发展,石化园区综合污水的处理难度更大。

“水体污染控制与治理”科技重大专项的“十一五”课题“松花江重污染行业有毒有机物减排关键技术与工程示范”和“十二五”课题“松花江石化行业有毒有机物全过程控制关键技术与设备”由中国环境科学研究院牵头承担,针对石化行业废水有机物全过程控制的技术瓶颈,经过10年的科技攻关取得重大突破与进展。课题组通过对石化行业废水污染控制技术模式的长期研究,认为要实现石化行业绿色发展必须首先转变污染治理理念,即从传统末端治理理念转变为全过程控制理念。

石化装置排水的水质水量特征与石化生产过程密切相关,废水及污染物减排与生产过程优化相辅相成。石化废水污染物主要为未转化为产品的原料、未回收的产品以及反应副产物。通过对石化生产过程的优化,提高原料转化率和产品收率,降低副产物生成量,不仅可提高生产效率,还可降低装置排水污染物浓度,达到污染源头减量(Reduction)目的。针对装置排水中仍含有高浓度原料、产品或副产物组分进行资源回收并再回用(Reuse)到装置自身,或循环(Recycle)到其他生产装置利用,可进一步提高生产效率,并降低末端治理难度和成本。装置高浓度有机废水通过预处理实现能源回收(Recovery),或装置高毒性废水脱毒预处理,均可降低末端综合污水处理单元的处理难度和成本。因此,将污染源头减量与过程资源化减排与末端治理相结合,开展污染全过程控制,是石化行业提高污染减排和风险管理效率、实现可持续绿色发展的有效途径。

目前,石化行业废水污染控制仍存在以下三方面问题。首先,由于缺乏装置废水源头减量和过程资源化减排适用技术,过多依赖综合污水末端治理,治理成本高,稳定达标难度大。“石化行业新排放标准颁布后,大部分企业或园区通过综合污水末端深度处理实现达标。但由于未进行污染源头减量和过程资源化减排,部分高浓度有毒、难降解污染物进入综合污水处理厂,导致污水处理厂稳定达标率,处理成本高,直接制约石化行业可持续发展。”课题负责人说。

其次,源解析不清,源头减量和过程资源化减排重点装置识别缺乏基础支撑,难以满足新颁布行业排放标准对特征污染物的控制要求。新颁布行业排放标准对60余种(类)废水特征污染物提出了明确的控制要求,但现有装置废水分析和治理多针对常规指标,缺少特征污染物和毒性指标研究,难以准确识别需开展源头减量和过程资源化减排的重点装置,技术研发和评估也缺少特征污染物和毒性控制目标。

再次,部分装置废水缺乏经济有效的源头减量和过程资源化减排技术,减排效率低、成本高,并严重影响园区污水处理厂稳定运行。

结合石化行业绿色发展需求,课题组系统开展了石化废水污染控制研究,率先建立了工业废水污染全过程控制的基本理论和方法,研发了装置层面和园区层面废水污染全过程控制技术,应用于大型石化园区,促进了园区产业结构优化和产能提升,实现了废水物料回收和排水提标,污染物大幅减排,保障了流域水生态安全,经济和环境效益显著。

支撑流域水质改善,推动理念、技术全行业推广

建立污染全过程控制理念,创新行业绿色发展治水模式

所谓废水污染全过程控制,就是在识别关键污染物和关键排放节点的基础上,以综合成本最低为目标,统筹协调源头减量、过程资源化减排和末端治理,促进废水污染物经济高效减排,实现生产优化和达标排放,包含装置和园区两个层面的全过程控制。

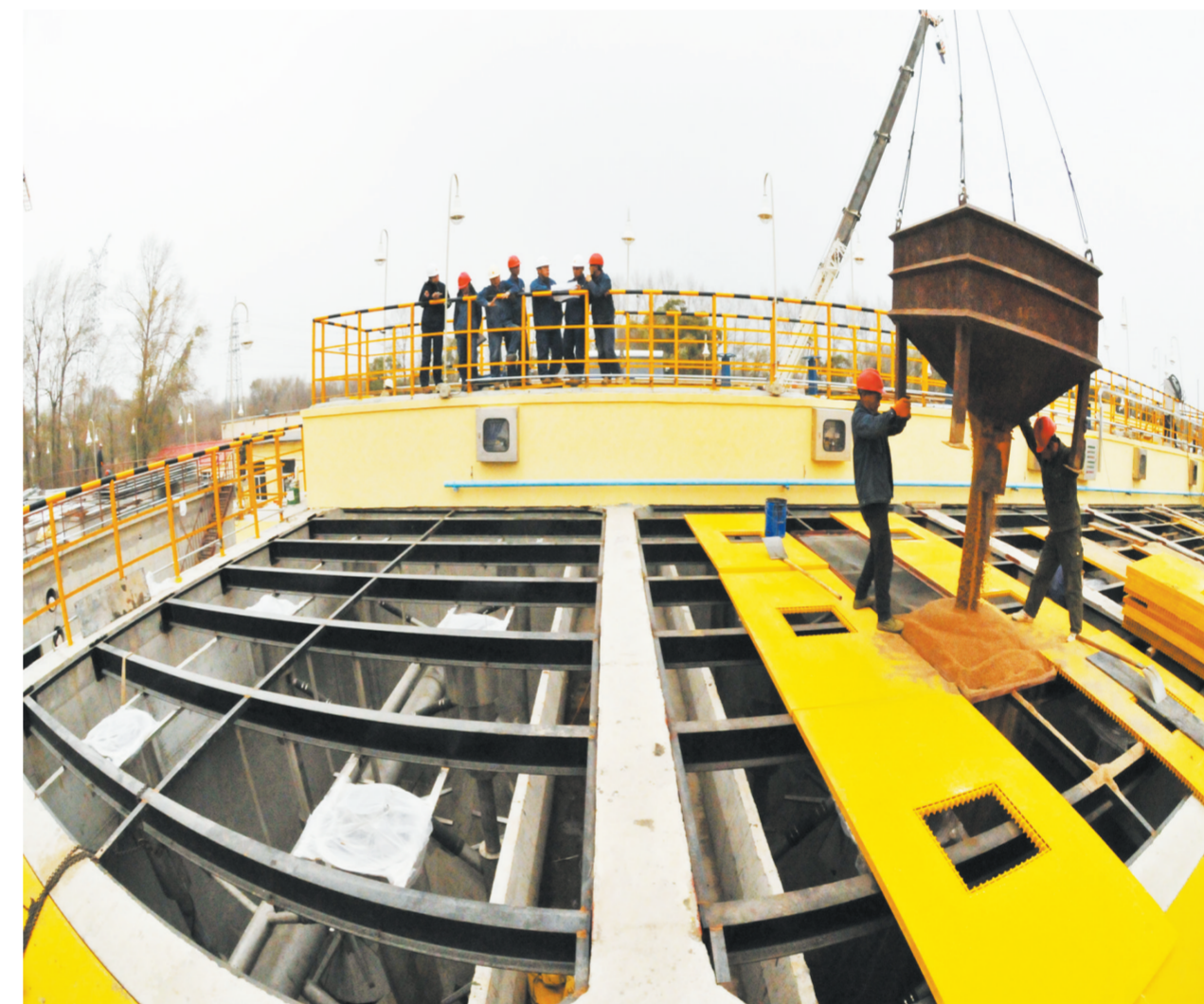
装置层面的废水污染全过程控制,以削减装置污染物排放量为主要目标,通过原料替代、工艺改进、控制优化等源头减量措施减少生产过程中的污染物产生量,通过废水中有效物料回用、高浓度有机废水能源回收、高毒性废水脱毒等废水过程资源化减排措施减少装置的污染物排放量,降低整个装置的污染减排成本。

园区层面的废水污染全过程控制,以园区废水污染控制系统整体优化为主要目标,识别园区废水污染控制关键生产装置及污染物,根据各类减排措施

的技术经济性能,统筹协调并充分发挥园区装置源头减量、过程资源化减排和综合污水厂末端治理等各环节的减排能力,以提高减排效率,降低减排成本。

废水污染全过程控制的本质在于针对污染产生和减排的各个环节,在满足排放标准的前提下,从成本最小化、效益最大化的角度出发,寻求整体最优方案。而传统末端治理模式着眼于末端污水厂本身的优化,只能寻求局部最优。

“因此,总体而言,全过程控制模式与传统末端治理模式相比,必然具有技术和经济优越性。”课题负责人表示,但要真正实施废水污染全过程控制并达到较好的治理效果,还需要攻克如下关键技术瓶颈:一是石化废水特征污染物与毒性解析;二是装置废水污染源头减量与过程资源化减排;三是末端废水处理系统提标改造。



课题研发综合污水处理提标技术应用工程施工现场

攻克装置废水源头减量和过程资源化技术,巧解行业治污难点

课题组攻克了ABS树脂、腈纶、苯酚丙酮、丙烯酸酯等难点装置的污染源头减量技术及过程资源化减排技术,有效支撑了装置废水治理工程的实施。

例如,ABS树脂装置的传统乳液聚合反应釜挂胶严重,清釜周期短,高浓度清釜废水对后续污水处理设施频繁产生冲击负荷,导致混凝气浮处理单元运行不稳定,出水水质波动大。课题组研究发现传统反应釜内传质传热效果差,局部热量积累导致胶乳破乳是反应釜易挂胶、清釜周期短的主要原因。但如果单纯通过提高搅拌速率改善流场,搅拌形成的高剪切力也会造成胶乳破乳。课题组针对聚合胶乳的特性,通过流场模拟和系列试验,研究开发了在低搅拌剪切力下满足反应釜传质传热要求的搅拌设备。采用该设备对工业化传

统乳液聚合反应釜进行改进后,清釜周期延长3倍,清釜废水排放频率大幅下降,清釜废水及污染物排放量源头削减75%以上,减少了废水冲击负荷,实现了装置污染源头减量,保障了后续污水处理设施的稳定运行。此外,反应釜改进还提高了ABS树脂的产品收率,降低了废水处理单元的药剂投加量和运行成本,取得了显著的经济效益。

再例如,腈纶废水是石化废水治理领域的老大难问题,难降解有机物去除是此类废水治理的关键。传统末端治理技术通过芬顿或混凝气浮等方式实现废水中难降解有机物的去除,药剂投加大,并产生污泥等二次污染,废水处理成本高。对腈纶废水水质特征的分析结果表明,废水中含有较高浓度的高分子腈纶聚合物。课题根据废水中高分子聚合物

颗粒特性,研发了高通量、低成本截留回收技术,并实现工业化应用。通过回收高分子聚合物,降低了废水中难降解有机物含量,回收了有用物料,实现过程资源化减排,提高了废水可生化性,降低了末端治理成本。同时,回收聚合物可直接回用到腈纶生产工艺,提高腈纶产品的收率。过滤截留出水也可部分回用到聚合生产工艺,降低单位产品水耗,为企业带来了显著的经济效益。

课题将研发技术应用于松花江上游大型石化园区装置废水源头减量和过程资源化减排工程,每年削减进入园区综合污水厂的化学需氧量3000吨以上,苯酚、取代苯、丙烯腈等特征污染物400吨以上,回收ABS树脂、腈纶等化工产品250吨以上,已产生经济效益2000多万元。

支撑流域水质改善,推动理念、技术全行业推广

“实践证明,通过实施废水污染全过程控制措施,提高了企业的治污水平,实现了流域污染减排和水质改善。”课题负责人介绍。课题依托园区所在的松花江流域,冰封期长、水生态风险敏感性高。课题将研发技术应用于松花江上游大型石化园区的装置废水源头减量和过程资源化减排工程以及末端综合污水厂提标改造工程,支撑松花江流域最大的石化企业提前一年达到新颁布行业排放标准对出水常规指标以及特征污染物指标要求,出水水生态毒性指标达到发达国家标准要求,每年在原有基础上减排化学需氧量1800吨、氨氮300吨以及二甲苯、乙酰胺等松花江特征有机物污染问题。松花江检出特征有机物种类明显减少,浓度显著降低,有力推动了流域水质改善和水生态风险防控。

“石化行业生产链长,涉及面广,企业数量多。为推动石化废水污染全过程控制理念与技术在全行业范围内的推广应用,保障行业健康绿色发展,还需要相关政策和体系支撑。”课题负责人说。

课题组认为,应根据石化行业产业特点、废水产排特征和水污染防治要求,以废水污染全过程控制为核心,编制《石化行业废水污染防治技术政策》,提出废水污染防治的技术原则、技术路线和总体要求,为推进石化行业废水污染全过程控制提供政策基础。在现有技术综合评估与集成基础上,编制工程技术设计指南,构建石化行业废水污染全过程控制技术体系,从而保障石化企业及园区开展废水污染全过程控制的科学性、规范性。

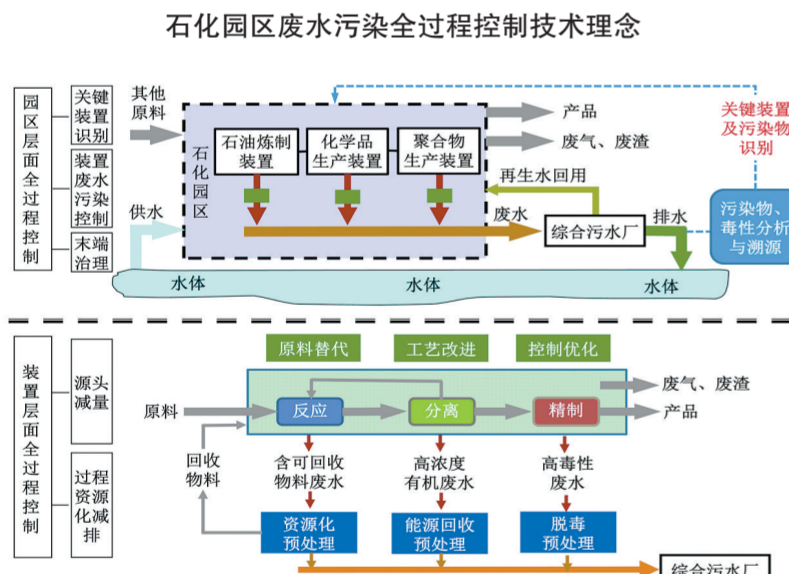
此外,应加大废水排放特征解析力度。一方面加快石化废水特征污染物分析方法研究,建立新颁布行业排放标准中仍缺乏的特征污染物标准分析方法。另一方面,应扩大石化废水排放特征解析的范围和深度,将解析范围扩大到石化行业污染物排放量较大的主要装置,解析内容扩展到特征污染物和毒性指标,从而为废水污染全过程控制提供大数据支持。

“最后,应加大瓶颈技术研发与集成力度。”课题负责人说,应按照全过程控制的理念,针对合成树脂等难点装置废水,研发集成源头减量技术和过程资源化减排技术;同时,应针对石化园区污水厂深度处理单元等高成本环节,研发集成节能降耗与运行优化技术,从而为废水污染全过程控制工程实施提供技术保障。

周岳溪 宋玉栋 董克难 吴昌永 席宏波



课题研发石化废水过程资源化减排技术应用工程装置



解析石化废水特征污染物与毒性,夯实行业污染全过程控制数据基础

“尽管石化行业园区化发展提高了石化生产过程的效率并减小了有毒有害易燃易爆危险物料长距离输送带来的风险,但却大大提高了石化园区废水的复杂性和治理难度。”课题负责人介绍,水专项课题针对这一技术难点,依托典型园区,成功研发了废水特征有机物和生物处理毒性解析技术,并应用于园区废水有机物控制关键装置的识别,形成了园区精准治污新模式。

石化生产的原料组成、反应过程和工艺流程复杂、排水节点多,导致石化装置废水组成复杂,除含有原料及产品组分外,还含有多种反应副产物,因此常常同时含有挥发性、半挥发性和难挥发性有机物以及氟、硫、氯等多种类别的污染物,各类污染物分析测定交叉干扰多。再加上石化产品种类多达上百种,每种产品生产装置的原料、产品和工艺流程各不相同,导致各石化装置间废水组成和排放特征差异很大。这也是石化废水污染源解析不清、关键装置识别困难的原因之一。

课题针对石化废水的水质特点,突破了装置废水样品干扰前处理成套技术,建立并优化了装置废水特征有机物分析方法,实现了不同类别特征有机物的分类分析,完成了依托园区几十套石化装置废水特征有机物解析。

此外,课题还特别针对装置废水对末端综合污水处理厂的冲击影响,研发了石化废水生物处理毒性测试方法,该方法可快速评价废水对水处理微生物的毒性效应。课题采用该方法完成了依托园区高生物处理毒性废水的筛查,再结合常规污染物和特征有机物分析结果形成了园区的精细化废水排放特征,为下一步开展装置和园区废水污染全过程控制奠定了数据基础。

在此基础上,识别出依托园区废水有机物控制关键装置,再从园区废水污染控制系统整体优化的角度出发,编制了石化园区废水有机物全过程控制的技术路线图,系统回答了大型石化园区如何统筹协调废水污染源头减量、过程资源化减排和末端治理,应重点控制什么装置和污染物,如何控制和控制在什么程度等问题。该路线图指导大型石化园区有效防控废水排放带来的突发性和累积性水生态风险,并显著降低整个园区的废水污染控制成本。

“上述研究成果应用于依托园区,实施精准治污,为石化园区排水‘十二五’提前达到新颁布行业排放标准以及制订‘十三五’环保规划提供了技术支持,为我国石化行业有机物减排提供了新思路。”课题负责人说。

突破综合污水处理提标关键技术,筑牢石化园区稳定达标保险闸

综合污水处理厂是石化园区废水外排的最后一道防线,其排水稳定达标是废水污染全过程控制的基本要求。由于石化综合污水由园区各个装置排水汇集而成,成分复杂,有毒及难降解有机物含量较高,而传统综合污水处理工艺以生化处理单元为主体,易受到有毒污染物冲击,对难降解有机物的去除效率有限,生化处理出水化学需氧量通常达80mg/L~100mg/L,难于稳定达到新颁布的行业排放标准。

一方面,课题针对石化综合污水传统水解酸化预处理技术对芳香

族有机物去除效果差,易产生硫化氢毒害降解微生物并腐蚀设备、污泥淤积严重、混合传质效果差等问题,研发了微氧水解酸化技术。该技术传统水解酸化基础上,通过空气曝气头和搅拌机沿水流方向交替布置,向反应器内微量曝气,将反应条件调节到合适水平,可抑制硫酸盐还原产生硫化氢,适合芳香族有机物氧化降解,又可防止废水中易降解有机物过度降解,同时解决了污泥淤积问题,改善了混合传质效果。研发技术工程应用效果表明,经微氧水解酸化处理后,石化综

合污水毒性下降,可生化性提高,改善了生化处理出水水质。

另一方面,针对生化处理出水中悬浮物及胶体有机物与难降解小分子有机物共存,造成臭氧催化氧化处理负荷高、催化剂易污染、出水不稳定等问题,研发了微絮凝砂滤-臭氧催化氧化集成技术。该技术先由微絮凝砂滤去除悬浮物及胶体有机物,再由臭氧催化氧化去除难降解小分子有机物,有效减缓了催化剂活性下降,减少了臭氧无效消耗,提高了处理效率,保障了出水水质稳定达标。