

精对苯二甲酸生产废水处理技术

李 刚 申立贤

(北京市环境保护科学研究所 100037)

摘 要:精对苯二甲酸(PTA)生产废水含有大量生物难降解的物质,废水 COD 浓度为 9000mg/L,其变化幅度为 $\pm 50\%$,是一种难处理的有机化工废水。本项目研究了:预处理(回收对苯二甲酸)—厌氧处理—好氧处理的三段处理工艺流程,出水 COD 在 400mg/L 以下,全流程总的水力停留时间在 65 小时以下,比采用单纯好氧处理减少 50%以上。本文介绍了各种试验条件及主要研究结果。

关键词:精对苯二甲酸 生产废水 厌氧处理 好氧处理

精对苯二甲酸(PTA)是生产涤纶纤维的主要原料。PTA 生产过程中排出的工业废水是一种比较难处理的有机化工废水。目前国内主要采用好氧生物技术对其进行处理。上海石油化工总厂涤纶二厂的 PTA 废水采用双螺旋曝气活性污泥法进行处理。美国的 Amoco 公司是 PTA 最大的生产厂家,其废水亦采用活性污泥法,需经长达 5~6 天的生物曝气处理。从而导致了处理设施占地面积大、建设投资和能源消耗都比较高。因此国内外都在探索研究厌氧—好氧相结合的生物处理技术。

北京市环境保护科学研究所与中国石化总公司规划院、抚顺研究院环保所、扬子石化公司、上海医药设计院、燕山石化公司协作,研究开发了 PTA 废水综合治理技术。在小试研究的基础上,进行了生产性中间试验,取得了可靠结果,并以此为依据进行了 PTA 生产废水的工程设计,目前该项工程已投产运行。

本文就 PTA 生产废水的预处理—厌氧

处理—好氧处理技术的生产性中间试验研究结果,作一扼要介绍。

1. PTA 废水的水质特性

PTA 废水主要来自 PTA 生产装置和乙醛、醋酸生产装置。其主要成份如表 1 所示:

表 1 PTA 废水的主要成份

有机物种类	重量百分比浓度(%)	
	PTA 生产装置	乙醛、醋酸生产装置
对二甲苯	0.007	
苯甲酸	0.007	
甲基苯甲酸	0.076	
邻苯二甲酸	0.003	
对苯二甲酸(TA)	0.251	
4-CBA	0.03	
醋酸甲酯	0.125	0.09
醋酸	0.1~0.2	0.12
乙醛		0.1

由于 PTA 生产装置本身的原因,废水水质、水量变化很大,国外生产经验表明,即使经 5 天容量的调节后,废水 COD 浓度的变化仍为 $\pm 50\%$ 。

经对国内某厂 PTA 生产废水的测定也显示出同样的特点,主要成分的数值变化范

本文收稿:1994-11-14

围如表 2 所示。

表 2 国内某厂 PTA 废水主要参数变化范围

项 目	pH 值	COD 值 (mg/L)	TA 值 (mg/L)
范 围	4~11	1300~17800	40~2750

当生产装置发生堵塞进行碱洗时,废水水质变化更大。此外,主设备检修时还会有催化剂的残渣排入废水,从而使厌氧微生物中毒。以上情况不难看出单一的处理手段难以适应 PTA 废水的特性要求,开发经济合理的综合处理工艺流程是非常必要的。

2. 生产性中间试验处理流程及装置

PTA 生产废水采用了预处理—厌氧—好氧三段处理工艺,流程示意如图 1。

PTA 生产废水先进入预处理工序中的 pH 调节池,将其 pH 值控制在一定范围内,然后进入 TA 沉淀池,废水中的 TA 大量析出并沉淀。TA 沉渣进入 TA 浓缩池。浓缩后

的 TA 沉渣经机械脱水进行回收。这样既减轻了后续处理工序的 COD 负荷,又回收利用了废水中的 TA。

TA 沉淀池流出的上清液分别进入 1 号水质调节池、2 号水质调节池,调整废水的 pH 值及营养成份以满足厌氧生物处理的要求。

1 号水质调节池的出水进入 1 号热交换器,预热后进入上流式厌氧污泥床反应器,经过厌氧生物处理后出水进入 1 号沉淀池,沉降分离出的污泥回到厌氧污泥池,以备回流到厌氧反应器中。上清液进入中间水池。反应产生的沼气经水封、计量装置后排出。反应器回流水回流到 1 号水质调节池进行回流。

2 号水质调节池的出水经过 2 号换热器预热后,进入厌氧滤床反应器,经过厌氧生物处理后的出水进入 2 号沉淀池,沉降分离出的污泥回到厌氧污泥池,以备回流到厌氧反应器中,上清液进入中间水池。反应产生的

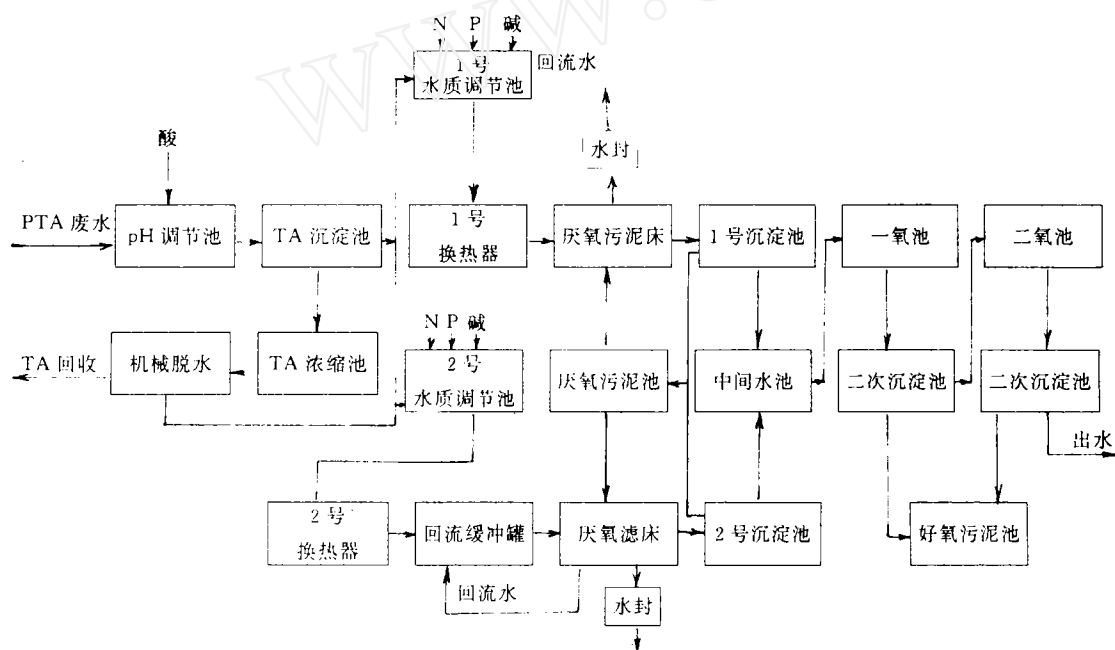


图 1. PTA 生产废水处理中间试验工艺流程

沼气经水封,计量装置后排出。厌氧反应器回流水进入回流缓冲罐进行回流。

好氧生物处理流程由完全混合型曝气池(一氧池)和生物接触氧化池(二氧池)组成。中间水池的出水先进入一氧池,经好氧生物处理后出水进入二次沉淀池。沉淀的污泥回到好氧污泥池,以备回流到一氧池。二次沉淀池的上清液进入二氧池进行二级好氧生物处理,出水进入二次沉淀池,沉淀分离出的污泥回到好氧污泥池,以备回流到一氧池。其上清液排出,从而完成了PTA废水处理的全部流程。

生产性中间试验主要设备容积如表3所示。

表3 主要试验设备容积

序号	装置名称	容 积 (m ³)	数 量
1	pH值调节池	1.5	1
2	TA沉渣浓缩池	4.5	1
3	1号水质调节池	6.0	1
4	2号水质调节池	9.6	1
5	厌氧滤床反应器	23	1
6	沉淀池	2.9	1
7	厌氧污泥床反应器	2.9	1
8	沉淀池	3.1	1
9	好氧曝气池	16	2
10	二次沉淀池	1.8	2

处理设备之间,用管道和水泵连接。每个处理设备的进出口均设有取样点。处理流程中采用的监测和控制仪表有:配套的pH自动调节仪、控制水量和空气用量的计量装置、定量泵、反应温度自控装置、蒸汽流量计、溶解氧测定仪、可燃气体报警器等。

3 处理条件与结果

3.1 预处理

上述处理工艺流程可见,预处理是PTA废水处理的第一工序,其作用是通过调节废水的pH值,使废水中溶解状态的TA以悬浮物的形式析出,其颗粒大小以10 μ m~40 μ m居多,约占75%左右。颗粒虽细小但沉

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的去除率可达50%~70%,残留TA浓度在200mg/L左右。

从废水中回收的TA是生产油漆和聚脂泡沫的重要化工原料,市场价格约为400元~600元/吨。以年产45万吨PTA生产规模计算,采用预处理回收技术,年回收TA的价值可达100万元左右。完全可取代目前所采用的TA氧化分解或焚烧处理,既可以节省生物氧化分解TA所消耗的大量电能,又充分地回收了有用资源。

3.2 厌氧生物处理

3.2.1 上流式厌氧污泥床处理

上流式厌氧反应器的气、固、液三相分离器在反应器运行中起着重要作用,分离器的结构设计是国内外研究者们非常关注的课题。本试验中采用的污泥床厌氧反应器的上部也设置了三相分离器。由于设计合理,分离效果 $\geq 96\%$,出水污泥量少,水质清澈。污泥床反应区产生的沼气完全从气室分离出去,不会外溢。实测的池面气体与新鲜空气的色谱图形对照结果表明,试验采用的敞开式厌氧反应器是安全稳定的,三相分离器的使用性能良好。在上述反应条件下,污泥床主要处理效果如表4。

表4 上流式厌氧污泥床主要处理结果

项 目	进 水	出 水	去除率(%)
COD(mg/L)	4304~9876	192~1292	≥ 85
TA(mg/L)	119~742	20.9~454.9	约40
VFA(mg/L)	2456~4246	8.9~77.2	约99
容积负荷(kgCOD/(m ³ ·d))	5~7		

注:以上容积负荷按反应器总容积计算

上流式厌氧污泥床对PTA废水有较高的去除率,除了床层结构等原因外,与其高活性的颗粒污泥密切相关。在光学显微镜下可见,颗粒污泥中含有无机盐晶体、纤维、微砂粒、碎屑等较重的惰性物质。这些物质既起骨架作用,又使污泥具有较好的沉降性能,可保持床层中较高的污泥浓度。其活性部分主要

的有机化合物。采用核素双标记放射性不踪和色一质分析,可以得出 TA 厌氧降解的途径如图 2 所示。

图中可看出,TA 降解的主要中间产物有苯甲酸、烷基苯、 $C_8 \sim C_{13}$ 长链饱和烷烃、 $C_8 \sim C_{12}$ 烯烃、饱和环烷烃以及各种小分子的醇、醛、酸、酯、烷烃等。TA 及其厌氧降解的前中间产物,共同对生物降解过程产生抑制作用。这是由 TA 与中间产物本身化学结构、降解过程的条件引起的。控制适当的环境条件,如降低 TA 浓度,加强对微生物的驯化、延长反应时间等,可以提高 TA 的降解程度。研究发现厌氧污泥吸附 TA 很少,TA 最终是可以被厌氧微生物降解的,不会使污泥失活。

TA 经厌氧处理后化学结构发生了改变,改善了其可生物降解性,为好氧生物处理创造了良好条件,提高了全流程的处理效果。

3.3 好氧生物处理

厌氧污泥床和厌氧滤床处理后的出水混合,再依次进入一氧池、二氧池进行两级好氧生物处理。

生物接触氧化池内装有半软性填料,底部设置中微孔曝气器。

两级好氧生物处理主要试验结果列于表 6。

表 6 两级好氧生物处理主要试验结果

项 目	一 氧 池			二 氧 池		总去 除率 (%)
	进水	出水	去除率 (%)	出水	去除率 (%)	
COD(mg/L)	1505	390	74	220	43.6	85
TA(mg/L)	460	30	93.5	15	50	96

试验中,完全混合型曝气池曾出现过污泥膨胀,这是因为曝气池中的微生物群体包括丝状菌和其它微生物(特别是形成菌胶团的细菌),处于相互竞争的动态平衡中。在一定条件下,适者生存、发展。引起活性污泥膨胀的丝状菌中,以球衣菌、芽孢杆菌属,贝硫菌属和黄杆菌属为主。它们的共同特点是:同化复杂的有机物、高分子物质和非溶解性物

质较为困难,但可迅速地同化简单的溶解性低分子有机物,特别是利用乙酸、乙醇、果糖、半乳糖、葡萄糖、谷氨酸和丙酮酸等作碳源和能源而大量繁殖。PTA 废水的前期厌氧生物处理中,尤其是厌氧生物处理的产酸阶段,恰好将 PTA 废水中的大分子有机物或非溶解性有机物分解成水溶性的小分子物质,这种厌氧处理的出水进入好氧生物处理后,其水质有利于丝状菌的繁殖生长。从水质和代谢产物的角度分析,采用厌氧—好氧生物处理工艺,特别是好氧处理为完全混合曝气工艺,存在着丝状菌膨胀的潜在因素。为此试验采用生物接触氧化法,悬浮生长的大部分丝状菌附着生长在填料表面,少量悬浮的丝状菌可及时随水排出,不致于在池内大量漂浮繁殖。填料上老化的生物膜不断脱落,其本身体积大、比重大,易于沉降分离,从而改善出水水质,生物接触氧化法对控制丝状菌膨胀是有效的。

此外,接触氧化法还具有生物活性高,运行稳定、操作简单,无需污泥回流等特点。

4 主要结论

(1)PTA 废水处理的中试研究,是在半生产性试验装置上进行的。每座厌氧处理装置的有效容积比美国 Amoco 公司同类试验装置大 3 倍,经工程运行检验证明研究结果是可靠的。

(2)采用预处理—厌氧—好氧三段处理工艺流程可有效地处理 PTA 废水。全流程的水力停留时间总计在 65 小时以内。

(3)利用厌氧生物技术处理 PTA 废水,是研究项目的关键。试验结果表明,上流式厌氧污泥床与回流厌氧生物滤床,都可以有效地处理 PTA 废水,两种方法对废水中 COD 的去除率均在 70%以上,水力停留时间为 24 小时。其中厌氧生物滤床具有起动快,耐冲击能力强的特点。而厌氧污泥床的有机负荷和处理效果都比较高,还具有结构简单、建设投

资少、操作维修方便的优点,适用于大型的厌氧处理装置。

(4)预处理作为厌氧生物处理的前期手段,好氧生物处理作为厌氧生物处理的后续措施都是必要的。国内自行开发的三段工艺流程在PTA生产废水处理中取得了预期效果。三段工艺相互衔接,互为补充,回收了有用物质、缩短了所需的水力停留时间,减少了投资及运行费用,具有显著的经济效益和社会效益。

5 参考文献

1. 郑元景. 有机废水厌氧发酵. 北京能源学会, 1985
2. 申立贤, 刘玖. 对苯二甲酸厌氧生物降解机理与途径研究. 环境保护科学技术新进展, 中国建筑工业出版社, 1993
3. 田口广(日). 活性污泥膨胀与控制对策. 中国建筑工业出版社, 1982
4. L. W. Hulshoff Pol, W. J. de Ieeuw, C. T. M. Velzeboer et al. Wat Sci and Tech. 1983;15

Pure Terephthalic Acid Wastewater Treatment

Li Gang Shen Lixian

(Beijing Municipal Research Institute of Environment Protection)

Abstract: Pure Terephthalic Acid (PTA) wastewater contains a lot of difficult biodegradable compounds. Its COD is up to 9000 mg/L with a variation of $\pm 50\%$. It is a kind of wastewater difficult to treat.

In this research a three stage treatment process, i.e. pretreatment (recovery of Terephthalic Acid)—anaerobic treatment—aerobic treatment, has been studied. The COD of effluent is less than 400 mg/L. The total HRT of the whole process is less than 65 hours which is 50% shorter than only aerobic treatment process. The main operation conditions and results are presented in this paper.

Keywords: Pure Terephthalic Acid, Industrial wastewater, anaerobic treatment, aeration treatment.

中国沼气学会技术经济专委会召开九五年会

中国沼气学会技术经济专业委员会九五年会于9月10日至13日在海南省召开,来自全国21个省、市、自治区农村能源系统的代表共计48人出席了会议。

海南省农业厅副厅长邢治桥和农业处处长黄河清到会祝贺,邢治桥副厅长还对海南省的沼气发展近况作了介绍。

农业部环能司副司长邓可蕴和农村能源处副处长梁宝芬首先就“九五”期间“全国农村能源综合建设县预期目标”(讨论稿)进一步征求了与会代表的意见。接着,中国沼气学会技术经济专业委员会进行了学术、产品、开发和具有高科技含量的技术信息交流。农业部沼气研究所所长刘英同志就进一步加强横向联系作了发言。为了进一步促进沼气建设,他希望会后进一步与兄弟省、市、自治区农能系统加强联系、加强合作。

会议最后由中国沼气学会技术经济专业委员会主任龙大友同志进行总结。他在总结中说:为了使沼气建设更好地适应市场经济的发展,希望与会代表积极参加“中国农村能源行业协会”提出的,在全国范围内进行“沼气产品的发展现状与对策”研究,并号召与会代表和各省、市、自治区农能系统的同志们积极为《沼气决策参考》撰稿。这次会议还评选出优秀论文9篇,并为论文作者颁发了论文证书。

(黄夔)