

序批式反应器处理精对苯二甲酸废水

邹小勤,李清彪,王海涛,卢英华,何宁,邓旭

(厦门大学 化学化工学院化学生物学福建省重点实验室,福建 厦门 361005)

[摘要] 采用序批式反应器(SBR)处理模拟精对苯二甲酸(PTA)废水,考察了曝气量、沉降时间、进水方式等对对苯二甲酸(TA)生物降解效果的影响。实验结果表明,对于TA质量浓度小于1500mg/L的废水,采用完全曝气SBR运行4h,TA和COD的去除率均能达到95%以上,TA平均去除速率随TA浓度的增加而增大。TA质量浓度为1500mg/L时,曝气量、沉降时间和进水方式是影响其降解效果的主要因素。采用SBR处理高浓度PTA废水可克服污泥膨胀和抗冲击负荷能力弱的问题,且系统的稳定性和PTA废水的处理效果较好。

[关键词] 序批式反应器;曝气量;沉降时间;精对苯二甲酸;废水处理

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1006-1878(2006)03-0169-05

Treatment of Purified Terephthalic Acid Wastewater by Sequencing Batch Reactor

Zou Xiaoqin, Li Qingbiao, Wang Haitao, Lu Yinghua, He Ning, Deng Xu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory for Chemical Biology of Fujian Province, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

Abstract: Simulated purified terephthalic acid (PTA) wastewater was treated by sequencing batch reactor (SBR). The effects of aeration rate, settling time, feeding mode on the biodegradation of terephthalic acid (TA) were investigated. When the mass concentration of TA is less than 1500 mg/L, the removal rate of TA and COD are both more than 95% after aerating for 4 h in SBR. The average TA removal rate increases with the increasing of TA mass concentration. When the mass concentration of TA is 1500 mg/L, the main factors affecting degradation are aeration rate, settling time and feeding mode. Treating high concentration PTA wastewater by SBR can solve the problems of sludge bulking and lack of shock load resistance capability, and the system has a good stability and treatment effect for PTA wastewater.

Key words: sequencing batch reactor; aeration rate; settling time; purified terephthalic acid; wastewater treatment

精对苯二甲酸(PTA)广泛应用于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂、聚酯纤维和薄膜的生产,2004年它的产量达21000kt^[1],是全球产量最高的50种化学品之一^[2]。PTA生产废水是一种较难处理的高浓度有机废水,其成分复杂,含有多种链状化合物和苯环类化合物,其中以对苯二甲酸(TA)对COD的贡献最大。因此,一般以TA为重点去除的污染物^[3,4]。

目前,国内处理PTA废水主要采用生化法^[5],其中厌氧生物处理技术存在TA去除率低、启动时间长等缺点^[6],而采用普通活性污泥法进行TA的好氧降解,虽然去除效果较好^[7],但在运行过程中

经常出现污泥膨胀、抗冲击负荷能力弱等问题。序批式反应器(SBR)具有有效抑制污泥膨胀和抗冲击负荷能力强的特点。本工作对采用SBR技术处理PTA生产废水的可行性进行了研究,考察了影响废水处理效果的主要工艺条件,并初步研究了SBR处理PTA废水的抗冲击负荷和污泥膨胀的能力。

[收稿日期] 2005-11-16; **[修订日期]** 2005-12-16。

[作者简介] 邹小勤(1981—),女,福建省漳州市人,硕士生,主要研究方向为环境生物技术。电话:0592-2183088; 电邮:kelqb@xmu.edu.cn。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(20076037)。

1 实验部分

1.1 实验装置

用聚氯乙烯塑料加工制成圆桶形反应器,内径 8 cm,高 80 cm,有效容积 4 L,在 2 L 处和底部各设一取样口。用转子流量计控制空气流量,用砂芯曝气头作为微孔曝气器置于反应器底部曝气。SBR 运行的每个周期进、排水量都保持在 2 L,即排水后反应器中还剩余 2 L 泥水混合物。

1.2 进水组成

以 TA 为主要碳源,控制进水 COD 为 1 000 mg/L,TA 质量浓度由 100 mg/L 逐步提高,不足的碳源用葡萄糖补充,当 TA 对 COD 的贡献大于 1 000 mg/L,即 TA 质量浓度达到 900 mg/L 时,则以 TA 为惟一碳源。按照 (C) (N) (P) 为 100 5 1 的质量比配制废水,并添加适量的无机盐,以满足微生物生长的需要^[8],用 H₂SO₄ 或 NaOH 调节进水 pH 为 6.9~7.7^[9]。

1.3 SBR 运行实验

考察 TA 质量浓度、曝气量、沉降时间、进水方式和缺氧时间对废水处理效果的影响,实验内容如下:

(1) TA 质量浓度的影响:进水 1 m in,曝气 4 h,污泥沉降 30 m in,排水 5 m in,曝气量 1 L/m in,TA 质量浓度从 100 mg/L 逐步提高,确定一个在设定的工艺条件下无法有效降解的 TA 质量浓度。接下去的影响因素实验均在该质量浓度下进行。

(2) 曝气量的影响:进水 1 m in,曝气 10 h,污泥沉降 30 m in,排水 5 m in,曝气量 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 L/m in。确定一个最佳曝气量 (a)。

(3) 沉降时间的影响:进水 1 m in;曝气 10 h;污泥沉降 5, 10, 20, 30 m in;排水 5 m in;曝气量为 a。确定一个最佳沉降时间 (b)。

(4) 进水方式的影响:曝气 10 h,排水 5 m in,曝气量为 a,沉降时间为 b,考察 A, B, C 3 种进水方式对废水处理效果的影响。A 进水方式为一次性进水 2 L; B 进水方式为初始进水 1 L,曝气 1 h 后进水 1 L; C 进水方式为初始进水 0.5 L,以 20 m in 为时间间隔,每次进水 0.5 L。曝气时间达到 1 h 时,3 种方式全部完成进水步骤,且进水 TA 总量均为 6 000 mg。

(5) 缺氧时间的影响:进水 1 m in,排水 5 m in,曝气量为 a,沉降时间为 b,考察“0 h 缺氧 + 4 h 曝气 (D)”、“1 h 缺氧 + 4 h 曝气 (E)”、“2 h 缺氧 + 4 h 曝气 (F)”3 种缺氧时间 (停止曝气) 对废水处理效果的影响。

1.4 TA 平均去除速率

考察 TA 浓度对其降解效果的影响时,完成进水后曝气 30 s (此时反应器中的泥水已充分混合),用 15 mL 锥形瓶在反应器 2 L 取样口处取样,以该水样的 TA 浓度和 COD 作为该周期的进水浓度,停止曝气之前在相同取样口处取样,以该水样的 TA 浓度和 COD 作为该周期的出水浓度。TA 平均去除速率为

$$\bar{v} = \frac{c_0 - c_1}{t} \quad (1)$$

式中, c_0 和 c_1 分别为进水、出水 TA 质量浓度, mg/L; t 为曝气时间 (4 h); \bar{v} 为 TA 平均去除速率, mg/(L·h)。

1.5 分析方法

废水 COD 用重铬酸钾法测定^[10]; 对苯二甲酸含量用紫外分光光度法 (240 nm) 测定^[11]; 污泥体积指数 (SVI) 用 30 min 沉淀法测定^[10]。

2 结果与讨论

2.1 进水 TA 质量浓度对废水处理效果的影响

进水 TA 质量浓度对其平均去除速率的影响见图 1。由图 1 可见, TA 平均去除速率随进水 TA 质量浓度的增加而增大,即 TA 负荷越高其降解速率越快,反之则较慢。这与何星海^[12]在摇瓶实验中所观察到的现象一致。

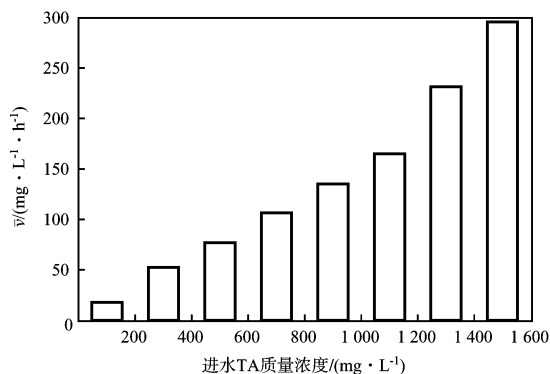


图 1 进水 TA 质量浓度对其平均去除速率的影响

进水 TA 质量浓度对 TA 和 COD 去除率的影响见图 2。由图 2 可见,当 TA 质量浓度小于 1 500 mg/L 时,曝气反应 4 h (一个周期), TA 和 COD 的去除率均可达到 90% 以上。这说明在该质量浓度范围内,此工艺条件就能实现 TA 的高效降解,并且 TA 和 COD 的去除率接近,这从一定意义上说明葡萄糖的存在对 TA 的降解并没有明显的抑制作用。当 TA 质量浓度达到 1 500 mg/L 时,TA 和 COD 的去除率分

别达到 81.0% 和 77.2%, 出水 TA 质量浓度和 COD 分别高达 273.2 mg/L 和 637.3 mg/L, 出水水质较差。

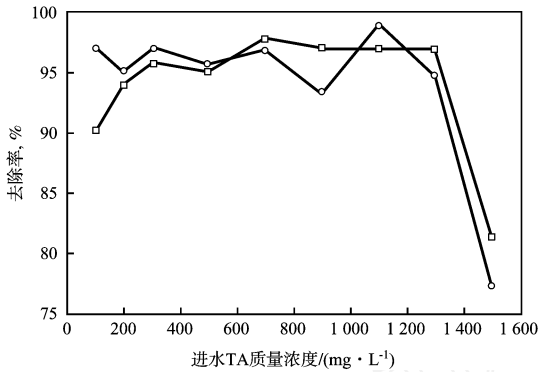


图 2 进水 TA 质量浓度对 TA 和 COD 去除率的影响
TA; COD

2.2 曝气量对废水处理效果的影响

曝气量对 TA 和 COD 去除率的影响分别见图 3、图 4。由图 3、图 4 可以看出, 该系统对 TA 和 COD 去除效果的趋势较为接近。这说明好氧降解过程中 TA 降解产生的中间产物存在的时间较短, 有机碳能够被较快地去除。

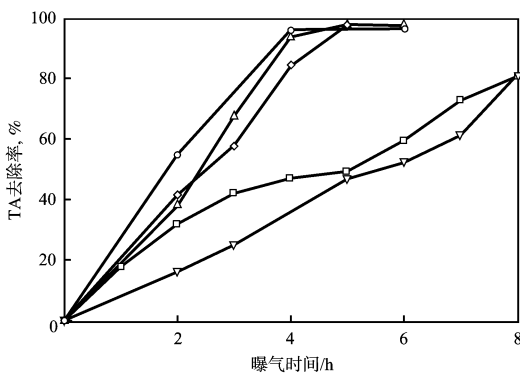


图 3 曝气量对 TA 去除率的影响

曝气量: 1.0 L/min; ▽ 1.5 L/min; 2.0 L/min;
2.5 L/min; 3.0 L/min

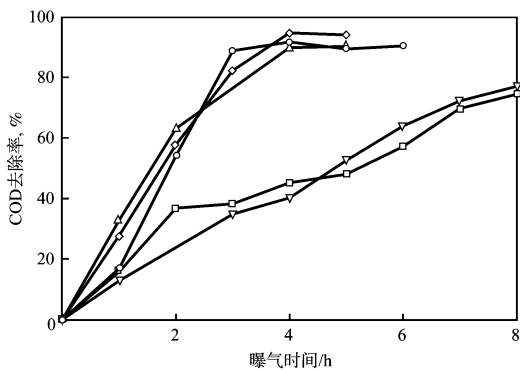


图 4 曝气量对 COD 去除率的影响

曝气量: 1.0 L/min; ▽ 1.5 L/min; 2.0 L/min;
2.5 L/min; 3.0 L/min

当曝气量为 1.0, 1.5 L/min 时, TA 和 COD 的去除效果比较接近, 它们的平均去除率均明显低于其他曝气量时的情况; 曝气量增加到 2 L/min, 经过相同的曝气时间后, TA 和 COD 的去除率均明显提高。这说明曝气量是影响 TA 好氧降解效果的重要因素。提高曝气量可促进微生物细胞分泌胞外多糖, 使细胞发生黏附和聚集^[13], 从而改善污泥的沉降性能, 使系统处理 PTA 废水的能力增强。但曝气量增加到 2.5, 3.0 L/min 时, TA 和 COD 去除率不再明显增加。这说明过高的曝气量在促进胞外多糖分泌的同时也在细胞上作用了较强的剪切力, 在一定程度上影响了微生物的活性。因此, 从能耗角度考虑, TA 质量浓度为 1500 mg/L 时, 2 L/min 为最佳曝气量。

2.3 沉降时间对废水处理效果的影响

沉降时间的改变可以实现对反应器中不同沉降性能菌体的筛选^[14]。沉降时间对 TA 和 COD 去除率的影响分别见图 5、图 6。

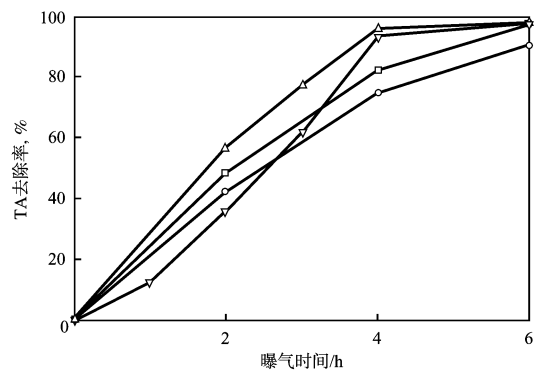


图 5 沉降时间对 TA 去除率的影响

沉降时间: 30 min; 20 min; 10 min; ▽ 5 min

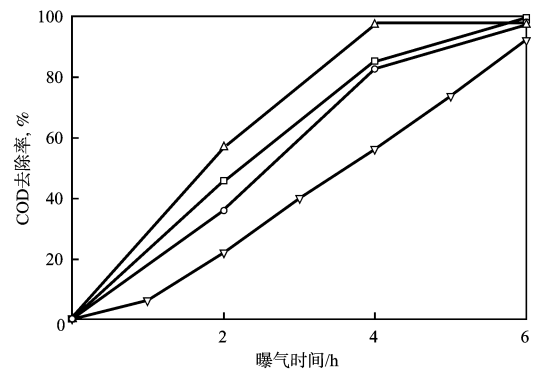


图 6 沉降时间对 COD 去除率的影响

沉降时间: 30 min; 20 min; 10 min; ▽ 5 min

由图 5、图 6 可见, 在沉降时间为 20, 30 min 的条件下, 该系统对 TA 和 COD 的去除效果较接近, 曝气 4 h 时 TA 的去除率分别为 74.9% 和 82.5%,

直到曝气 6 h 时 TA 去除率才分别达到 90.7% 和 97%；在沉降时间分别为 5 min 和 10 min、曝气 4 h 时，TA 去除率就分别达到 93.3% 和 95.8%。这说明沉降时间短有利于筛选出降解 TA 的优势菌。但是由图 6 可见，沉降时间为 10 min、曝气 4 h 时的 COD 去除率为 97.9%，而沉降 5 min 时的 COD 去除率仅为 56.4%。这说明过短的沉降时间可使反应器中部分有活性的菌体被冲出，有效生物量降低，系统中大量的 TA 好氧降解中间产物无法得到有效的去除，从而影响 COD 的去除效果。因此，沉降时间选择为 20 min。

2.4 进水方式对废水处理效果的影响

进水方式对 TA 和 COD 去除率的影响分别见图 7、图 8。由图 7、图 8 可看出，采用 3 种不同进水方式，TA 和 COD 去除率达到 90% 以上的先后顺序为 B、C、A。这说明在 TA 质量浓度为 1 500 mg/L 的条件下，进水方式对污染物的去除效果影响较大，这与微生物在不同进水方式中所处的波动环境有密切联系。Tay^[13]发现，SBR 运行期间会出现微生物贫营养期，该时期废水中可供微生物利用的物质较少，微生物处于饥饿状态，该状态下菌体的表面疏水性增强，从而促进细胞的黏附和聚集。如果采用一次性进水，则曝气反应后期微生物进入贫营养期，而采用多次进水，则可以使富营养期和贫营养期交替出现。McSwain^[15]发现，改变富营养期、贫营养期可以改变微生物的黏附和聚集能力，增加单位体积的生物量，提高系统对有机废水的处理能力。因此，B、C 进水方式的效果优于 A。而相对于 B 进水方式，C 进水方式初始 TA 质量浓度太低，刚开始微生物无法充分发挥作用，而进料时间间隔短，又导致微生物处于贫营养期的时间过短，不能使贫营养期发挥其优势，降解效果略差。因此，进水方式选择 B。

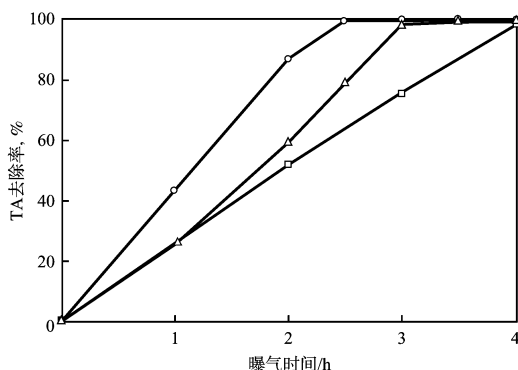


图 7 进水方式对 TA 去除率的影响
A; B; C

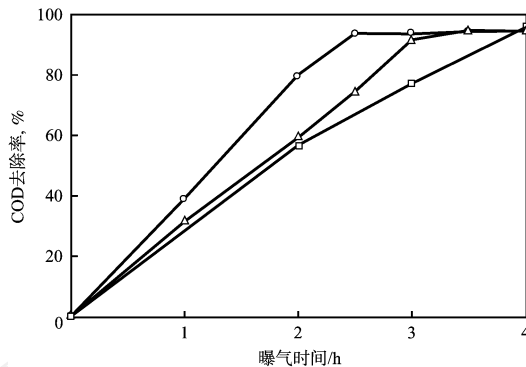


图 8 进水方式对 COD 去除率的影响
A; B; C

2.5 缺氧时间对废水处理效果和 SVI 的影响

缺氧时间对废水处理效果和 SVI 的影响分别见表 1、表 2。由表 1 可见，缺氧段微生物虽然能够降解少量的 TA 和 COD，但是主要降解过程还是发生在曝气阶段。曝气 3.5 h，E 方式的 TA 去除率达到 99.0%，高于 D 方式的 90.2% 和 F 方式的 82.3%。这说明设置缺氧段有利于提高 TA 的去除效果，但是过长的缺氧时间，如 F 方式的 2 h，则会影响 TA 好氧降解菌的活性，导致其在曝气阶段不能迅速发挥作用。由表 1 还可以看出，D 方式和 E 方式在周期终点的 COD 去除率分别为 92.9% 和 94.3%，且其他时间点的 COD 去除率也较为接近。由此可以认为，是否设置缺氧段对 COD 去除率并没有明显的影响。但由表 2 可见，缺氧时间越长则该系统的 SVI 越小。SVI 减小有利于抑制污泥膨胀，这初步证明了缺氧段的设置能够在一定程度上克服污泥膨胀。

表 1 缺氧时间对 COD 和 TA 去除率的影响

曝气时间 /h	TA 去除率, %			COD 去除率, %		
	D	E	F	D	E	F
0	0	2.9	3.0	0	13.9	5.6
1.0		30.2	27.2		27.8	29.7
2.0	52.6	49.8	44.2	56.8	48.8	45.1
2.5		70.0	58.1		63.0	59.6
3.0	86.7	89.1	68.6	77.2	77.9	73.9
3.5	90.2	99.0	82.3	89.3	91.8	83.2
4.0	98.5	99.8	97.7	92.9	94.3	94.6

注：表中曝气时间“0”为开始曝气的时间点。

表 2 缺氧时间对 SVI 的影响

缺氧时间	D	E	F
SVI / (mL · g ⁻¹)	76.8	61.6	59.4

2.6 SBR 系统处理废水的稳定性

在曝气量为 2 L / m in、沉降时间为 10 min 的条

件下,通过提高进水 TA 质量浓度考察 SBR 系统处理 PTA 废水的稳定性,主要考察系统的抗冲击负荷能力和污泥的沉降性能。稳定性测试按 18 个周期进行,进水 TA 质量浓度分别为 1 500 (第 1~5 周期), 2 000 (第 6 周期), 3 000 (第 7 周期), 4 000 (第 8~13 周期), 6 000 (第 14~18 周期) mg/L。这一阶段采用完全曝气 SBR 技术,不设置缺氧段。

SBR 系统处理废水的稳定性见图 9。由图 9 可见,在 18 个周期的运行中,TA 质量浓度从 1 500 mg/L 逐步提高到 6 000 mg/L,系统出水 TA 质量浓度均保持在 80 mg/L 以下。这说明较高的进水 TA 负荷仍能保证较好的出水水质,也表明 SBR 系统处理 PTA 废水具有较好的抗冲击负荷能力,不会由于有机负荷的提高而导致出水水质恶化。普通活性污泥法处理高浓度 PTA 废水经常出现污泥膨胀现象,而根据对污泥沉降性能的跟踪测定可以发现,SBR 系统的 SVI 均低于 80 mL/g,污泥沉降性能良好。这说明通过对沉降时间的控制可以筛选沉降性能较好的污泥,从而有效地抑制了污泥膨胀现象的发生。

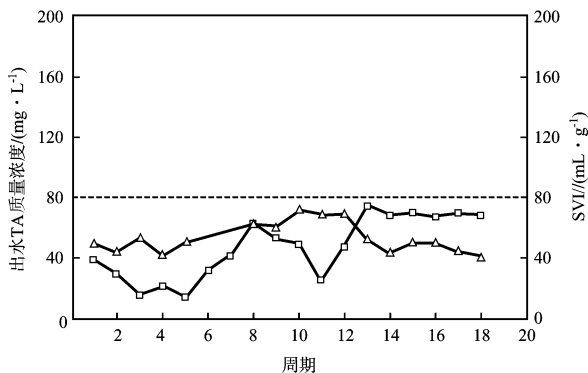


图 9 SBR 系统处理 PTA 废水的稳定性
TA; SVI

3 结论

a) 采用序批式反应器 (SBR) 处理模拟精对苯二甲酸 (PTA) 生产废水,当对苯二甲酸 (TA) 质量浓度小于 1 500 mg/L 时,1 L/m in 的曝气量和 30 m in 的沉降时间就能实现 TA 快速、高效的降解,曝气 4 h 时 TA 和 COD 去除率均能达到 95% 以上。

b) 实验结果表明,沉降时间、曝气量和进水方式是影响 SBR 处理 PTA 废水效果的主要因素。TA 质量浓度为 1 500 mg/L 时,取得废水最佳处理效果的曝气量为 2 L/m in,沉降时间为 20 m in,进水方式是间隔 1 h、两次进水。缺氧段的设置可有效地抑制

污泥膨胀。

c) 采用 SBR 处理高浓度 PTA 废水,可克服普通污泥法经常出现的抗冲击负荷能力弱和污泥膨胀的问题,且系统的稳定性和 PTA 废水处理效果较好。

参 考 文 献

- 1 钱伯章. PTA 市场现状及发展趋势. 化工技术经济, 2004, 22(10): 19~23
- 2 Kleerebezem R, Mortier J, Hulshoff Pol L W, et al. Anaerobic pre-treatment of petrochemical effluents: terephthalic acid wastewater. Water Sci Technol, 1997, 36: 237~248
- 3 官宝红, 徐根良, 赵德明等. 对苯二甲酸废水的处理技术. 水处理技术, 2002, 8(3): 129~133
- 4 何小娟, 李旭东, 包建平. 精对苯二甲酸废水处理技术及优化. 化工环保, 2005, 25(2): 110~113
- 5 康冠军. 水力旋流沉淀器在精对苯二甲酸废水处理中的应用. 化工环保, 2002, 22(2): 102~105
- 6 Cheng Shengshung, Ho Chiou Yuan, Wu Jerhomg. Pilot study of UASB process treating PTA manufacturing wastewater. Water Sci Technol, 1997, 36(6~7): 75~82
- 7 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
- 8 Tay J H, Liu Q S, Liu Y. Aerobic granulation in sequential sludge blanket reactor. Water Sci Technol, 2002, 46: 13~18
- 9 Cheng S S, Ho C T, Wu J H. Pilot study of UASB process treating PTA manufacturing wastewater. Water Sci Technol, 1997, 36: 73~82
- 10 国家环保总局. 水和废水检测分析方法. 第 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 123~126
- 11 杨正富. 精对苯二甲酸排放污水中对苯二甲酸的测定. 工业水处理, 2002, 22(2): 38~39
- 12 何星海, 张忠祥, 马世豪. 对苯二甲酸 (TA) 可生物降解性的研究. 环境科学, 1991, 13(3): 18~24
- 13 Tay J H, Liu Q S, Liu Y. Microscopic observation of aerobic granulation in sequential aerobic sludge blanket reactor. J Appl Microbiol, 2001, 91: 168~175
- 14 Qin L, Tay J H, Liu Y. Selection pressure is a driving force of aerobic granulation in sequencing batch reactors. Process Biochem, 2004, 39: 579~584
- 15 McSwain B S, Irvine R L, Wilderer P A. Effect of intermittent feeding on aerobic granule structure. Water Sci Technol, 2004, 49(11~12): 19~25

(编辑 刘建新)