

对苯二甲酸废水的处理技术

官宝红, 徐根良, 赵德明, 王 侃

(浙江大学环境科学与工程系, 浙江 杭州 310027)

摘要:对苯二甲酸是常见的、对生物具有一定毒害性的有机污染物。本文综述了对苯二甲酸的生物降解性、抑制生物降解的因素、处理对苯二甲酸废水的物化和生物技术,介绍了处理对苯二甲酸废水的技术进展。

关键词:工业废水;对苯二甲酸;废水处理技术

中图分类号:X703 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-3770(2002)03-0129-05

对苯二甲酸(简称 TPA 或 TA,在本文中称 TA)由对二甲苯经氧化或由对二甲苯氨氧化成对苯二甲腈再水解而成。TA 广泛应用于人类的生产和生活中,同时以“三废”形式进入环境,某些工业废水(如 TA 生产废水与聚酯生产废水)中的 TA 浓度高达数千 mg/L。TA 对鱼类有刺激毒性^[3],对水中微生物的再生有抑制作用,对一些动物有致畸和致突变作用。有效地处理废水中的 TA,一直是令人关注的问题。

1 TA 废水的一般特点

含有高浓度 TA 的废水主要有三类:TA 生产

废水、以 TA 为原料的生产废水(如聚酯生产废水)和含 TA 的产品后加工废水(如涤纶仿真丝的碱减量印染废水)。具有代表性的三类废水水质见表 1。TA 是其中的主要有机污染物。三类废水各有其特点,TA 生产废水含有大量的简单苯环类化合物,以有机酸为主;聚酯生产废水含有大量有机酸和酯类聚合物;碱减量印染废水含有各种染料和各类印染助剂。三类废水面广量大、水量水质很不稳定、成分极为复杂,处理难度较高,处理方法有所差异,但都以 TA 为重点去除的污染物。

表 1 TA 废水主要水质指标

参 数	COD _{Cr} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	pH	TA(mg/L)	VFA(mg/L)	月水量变化幅度	文献
TA 生产 废水	范围 2591~16000 均值 6343	1769~11340 4623	3.91~8.66 6.16	148~1671 1345	789~8103 3330	50%±	1
聚酯生产 废水	— 范围 16900 均值	— 11500	— 4.5	—	— 570	50%±	2
碱减量印 染废水	范围 780~2922 均值 1700	300~1470 780	9.10~12.26 10.9	240~1230 610	89~169 140	100%±	本文

2 TA 废水的物化处理技术

处理 TA 废水,一般要考虑回收 TA、降低废水 COD,常见处理方法为酸析。一般调节废水的 pH 至 2~4,TA 从废水中析出,去除率达到 70%~99%,COD 的去除率达到 50%~90%,最佳 pH、TA 去除

率和废水水质有关,废水中 TA 含量高者去除率高^[3-5]。

酸析可以去除废水中绝大部分 TA,COD 的去除率也可以达到很高,但是酸析的 TA 颗粒细小,粒径以 5 μ m 为主,沉淀分离较为困难,脱水性能差。采用向废水中投加混凝剂的方法,能够形成沉淀性能、

脱水性能良好的絮体,而且絮体还具有捕捉、吸附其他有机物的能力,絮凝剂应该在调节 pH 前加入。

酸析处理碱性 TA 废水时,酸的消耗量相当大。为了减少加酸量,加入碱土金属的氯化物或硝酸盐,调节废水至中性,可以得到良好的去除 TA 的效果,与常规酸析法相比可减少 35% 的加酸量,而且所加盐具有絮凝剂的作用,沉淀物易于脱水。作者在处理碱减量工艺废水时,加酸调节废水 pH 为弱碱性至中性,然后加入 FeCl_3 ,混合液的 pH 在 4.0 以下,TA 的去除率在 95% 以上,絮体的沉淀性能良好。

酸析技术简单、TA 回收率高、操作方便,常作为 TA 废水的预处理。由于加酸量大,从处理成本考虑,适合高 TA 浓度的工艺废水,不一定适合工厂的综合排水。

3 TA 废水的生化处理技术

3.1 TA 的生化降解性

TA 是上述三类废水的主要污染物,因而 TA 的生物降解性决定了生物法处理废水的优劣。

Alexander 等(1996)^[6]研究了微生物降解苯的单或双基团取代物,发现氯基(-Cl)、磺基(- SO_3H)、硝基(- NO_2)会抑制微生物的降解速度,而羧基(-COOH)、酚式羟基(-OH)可以促进微生物的降解速度;对比了羧基(-COOH)、酚式羟基(-OH)、硝基(- NO_2)、氨基(- NH_2)、醚式氧基(-O-)、磺基(- SO_3H)和卤代基(-X)为苯取代基时对微生物降解

速度的影响,结果表明羧基取代物是最易降解的,苯二甲酸异构体中 TA 比 MPA(邻苯二甲酸)更容易降解。Cheng 等(1997)^[7]证明在苯环上有功能团取代的物质中易降解的顺序如下:-COOH、-CHO、- CH_3 。

TA 可以被微生物降解,甚至作为微生物唯一碳源被降解;单或双取代基的苯类化合物中,TA 可能是最易生物降解的化合物之一。单一菌种、混合菌和活性污泥都可以在好氧与厌氧条件下降解 TA,好氧降解速度比厌氧降解速度要快得多。

3.2 厌氧处理技术

含 TA 的工业废水往往有机物浓度高,尤其是工艺废水,COD 浓度一般在 $1.0 \times 10^4 \text{mg/L}$ 以上,采用厌氧生物处理有其优越性。

运用得较多的厌氧处理工艺有 UASB^[8],还有生物滤床^[9]、复合厌氧反应器^[10]等。UASB 具有有效负荷大、COD 去除率高、反应器结构简单和操作方便等特点,中温运行时以 37℃ 最优^[10]。厌氧滤床具有启动快、耐冲击的优点。有的研究者认为把 UASB 反应器改装成复合反应器能大幅度提高 TA 的容积去除负荷^[10]。

厌氧降解 TA 是可行的,TA 不会使活性污泥失活^[11],但是厌氧处理的 TA 去除率较低,一般为 40% 左右,说明 TA 在厌氧条件下较难分解。厌氧法的启动期较长,可能需要几个月^[10-11]。一些厌氧生物处理工艺的实例示于表 2。

表 2 厌氧生化处理含 TA 的工业废水

工 艺	废 水	进水浓度(mg/L)		容积负荷 (kgCOD/m ³ d)	HRT (d)	去除率(%)		文 献
		COD	TA			COD	TA	
UASB-AF	聚酯生产废水	8000~10000	—	10~12	0.92	>80	—	2
UASB	TA 生产废水	3512~7501	448~1812	4.14~12	—	>80	40~80	2
UASB	TA 生产废水	4304~9876	119~7412	—	—	>85	40	5
AFB	TA 生产废水	3608~6728	—	6~13	—	75	40	5
ESGB	碱减量印染废水	1000~3000	240~1500	3~7	1.3~1.4	30~70	30~50	本文

注:UASB:上流式厌氧污泥床;UASB-AF:上流式厌氧污泥床过滤器;AFB:厌氧滤床;ESGB:膨胀污泥颗粒床

另一种常被称作厌氧生化但实际是缺氧生化的工艺,也有人称之为“酸化水解”,对 TA 的降解能力很小。处理 TA 生产废水时,两级缺氧段 HRT 18h 仅去除 7% 左右的 TA^[1];作者在好氧-缺氧活性污泥法处理碱减量印染废水时,缺氧段 HRT 8~16h,TA 去除率为 0~10%。

3.3 好氧处理技术

早期处理 TA 废水多采用好氧活性污泥法,如

美国 AMOCO 公司^[3]、原上海涤纶二厂^[5];由于 TA 废水水质、水量不稳定,有机物浓度高,pH 变化范围大,生物不易降解的有机物较多,致使有些普通活性污泥法运行过程中出现了种种问题,如污泥膨胀、抗冲击的能力弱、处置剩余污泥的工作量大。接触氧化法可以有效的控制丝状菌污泥膨胀、提高抗冲击能力,后期建设的 TA 废水处理厂的好氧段都采用此法,一些已建的活性污泥池也被改造为接触氧化

池,基本上消除了这些问题。

12h,TA 的降解率在 85%以上。一些实例示于表 3。

好氧生化法处理 TA 废水,HRT 一般小于

表 3 好氧生化处理含 TA 的工业废水

工 艺	废水类型	进水浓度 (mg/L)		HRT (h)	去除率 (%)		备 注	文 献
		COD	TA		COD	TA		
接触氧化法	涤纶生产废水	3000	—	—	88	—		
接触氧化法	TA 生产废水	1505 390	460 30	<41	74 44	93.5 50	第一段 第二段	5
活性污泥法	碱减量印染废水	1000~3000	240~1500	12~20	80~90	85~98		本文
接触氧化法	TA 生产废水	888 184	205 36	4 4	78 53	81 64	第一段 第二段	1

4 物化—生化联合处理工艺技术

AMOCO 公司 Cooper 工厂于 1978 年建成 TA 生产废水的处理厂,采用延时曝气三级生物氧化技术^[3]。我国引进 TA 生产技术之初,基本上采用好氧活性污泥法处理 TA 生产废水,如原上海涤纶二厂^[5];20 世纪 80 年代末国内开发了预处理—厌氧—好氧处理工艺^[3],此后,物化—生化联合工艺在我国被广泛采用。联合处理工艺充分发挥了物化法回收 TA、厌氧生化法适宜处理高浓度有机废水、好氧生化快速降解 TA 的特点,成为处理 TA 废水的主

流方法。一些实例示于表 4。

5 TA 废水处理研究进展

废水处理过程中,TA 的生物降解可能受多种因素的抑制,导致生物处理效率低下。如,好氧活性污泥法处理 TA 生产废水与聚酯生产废水时,TA 的去除率只有 25.6%,UASB 处理 TA 生产废水的容积去除负荷 <1gCOD/L·d^[10]。通过对生物降解 TA 的抑制因素的研究,提出了新型的生物处理工艺与反应器,同时研究新型物化处理方法。

表 4 含 TA 的工业废水处理工艺与处理效果

废 水	工艺流程	物化段				生化段				总去除率 (%)		文 献
		进水 (mg/L)		去除率 (%)		进水 (mg/L)		去除率 (%)		COD	TA	
		COD	TA	COD	TA	COD	TA	COD	TA			
TA 生产废水	酸析—厌氧—二级好氧	9000	2500	30	80	6300	500	94	96	95.6	99	3
TA 生产废水	两级缺氧—好氧—滤砂—生物碳	—	—	—	—	1112	198	92	93	94.2	>93.4	1
碱减量印染废水	酸析—兼氧—好氧—絮凝	17941	—	87	—	966	—	69.8	—	—	—	4
碱减量印染废水	两相厌氧—好氧	—	—	—	—	1000~3000	240~1500	87~95	90~98	87~95	90~98	本文
TA 生产废水	酸析—厌氧—好氧	1300~17800	40~2750	50~70	70~90	4304~9876	119~742	95±	90±	98	99	5

5.1 微生物降解 TA 的抑制因素

易降解有机物与 TA 共基质时,会对微生物降解 TA 产生竞争性抑制。Fajardo 等(1997)^[12]研究了 TA 及其二甲酯的生产废水中的污染物对微生物的抑制情况,TA 对乙酸、苯甲酸等易降解物质的厌氧降解无明显抑制,但苯甲酸与葡萄糖的存在对 TA 的厌氧降解产生抑制。Chidambara 等(1997)^[13]用混合菌处理 TA 生产废水,只有在简单化合物如乙酸、乙烯基乙二醇大部分消耗掉,苯、TA、对甲基

苯甲酸才开始降解。Cheng 等(1997)^[7]认为高浓度的乙酸会对苯类物质的生化降解产生抑制。Kleerebezem(1999)^[14]观察到与 TA 共存的苯甲酸、乙酸会抑制 TA 的厌氧降解,抑制是部分不可逆的。李小明等(2000)^[15]认为易降解有机质浓度(以 COD 计)低于 860mg/L 时对 TA 的降解影响不大。

不适当的环境因素如温度、pH,也会对微生物降解反应产生抑制。微生物降解 TA 的最适温度为 30~34℃,最适 pH 为中性。

5.2 生物处理工艺与反应器

通过对 TA 生物降解过程中的抑制因素的研究,提出了如下的工艺改进:当有易降解基质与 TA 共存时,以二级反应器(分段)处理废水,使易降解基质与 TA 分别在两个反应器中降解^[16,17];防止反应器中 TA 的累积,避免 TA 的浓度抑制;加强调节措施,尽可能避免运行条件的剧烈变动。

在反应器方面,为提高处理效率,加强了对复合反应器的研究^[2,5,9,10],Kleerebezen 等(1999)^[10]认为 UASB 反应器的去除率低,当改装成复合反应器后,通过 80d 的启动期,TA 的厌氧转化能力呈指数增长,容积去除负荷增大了 10~20 倍以上;所谓复合反应器即在原 UASB 反应器中加入聚酯泡沫颗粒,聚酯颗粒上形成生物膜后就如同颗粒污泥,污泥的停留时间显著延长。厌氧复合反应器的优越性表明:稳定的污泥性能和足够长的泥龄对 TA 的提高去除速率很重要。

5.3 物化技术

Grossetete 等(2000)^[16]利用多色光与单色光在有氧条件下照射聚对苯二甲酸乙二醇酯的改性聚酯,可以诱导脂肪链氧化,产生氢的过氧化物,形成乙酸与甲酸,检测到脂肪链断链后产生的 TA。Ishibashi 等(2000)^[17]用紫外光照射 TA 的 NaOH 水溶液,在 TiO₂ 膜催化剂上的 TA 转化为羟基产物,并有相应的活泼氧化物产生。由此推测光催化反应不但能分解 TA,而且由于活泼性氧化物的产生还能加速氧化其他化合物。

用超声波和 H₂O₂ 处理含 TA 的工业废水,能够取得较好的效果。TOC 浓度 6390mg/L 的 TA 生产废水,在 pH 为 3, H₂O₂ 投加量为 500mg/L 时,TOC 去除率为 70%^[18]。

光解、超声波、H₂O₂ 氧化技术可能为处理 TA 废水提供新的途径。

6 结 语

酸析法的 TA 回收率很高,成本也高,宜用于 TA 废水的预处理;在好氧与厌氧环境中,TA 都能被微生物降解,生物法是处理 TA 废水的主体,厌氧生化法处理高浓度 TA 废水有其优越性,但 TA 的去除率较低,好氧生化法去除速度快、效率高;实际废水处理一般采用物化与生化联合工艺;针对抑制生物降解 TA 的因素及现行工艺存在的问题,提出了新的处理工艺,开发了新型反应器。新的物化方法

为处理 TA 废水提供了新的途径。

参考文献:

- [1] 赵洪波. 生物膜 A/O 法处理 PTA 废水的试验研究[J]. 环境科学, 1994, 15(6): 47~50, 62.
- [2] 韩洪军, 刘立凡, 衣春敏, 孙卫东. UASB-AF 处理高浓度涤纶聚酯废水的试验研究[J]. 中国沼气, 1999, 17(3): 13~16.
- [3] 郑荣泉. 美国 AMOCO 公司对苯二甲酸废水处理技术浅析[J]. 化工环保, 1991, 11(3): 152~156.
- [4] 王国庆, 金月祥, 沈寅松. 仿真丝绸生产中碱减量及染整废水的治理[J]. 环境保护, 1998, 2: 21~23.
- [5] 李刚, 申立贤. 精对苯二甲酸生产废水处理技术[J]. 中国沼气, 1995, 13(4): 1~6.
- [6] Martin Alexander, B K Lustigman. Effect of Chemical Structure on Microbial Degradation of Substituted Benzenes[J]. J Agr Food Chem, 1966, 14(4): 410~413.
- [7] Cheng Shengshung, Ho ChiouYuan, Wu Jerhorng. Pilot study of UASB process treating PTA manufacturing wastewater[J]. Water Science and Technology, 36(6-7): 75~82.
- [8] Macarie H, Noyola A, Guyot J P. Anaerobic treatment of a petrochemical wastewater from a terephthalic acid plant[J]. Water Science and Technology, 1992, 25(7): 223~235.
- [9] Xin L M, Chen Y X, Zeng X D. The anaerobic biological treatment of high strength petrochemical wastewater by hybrid reactor[A]. Proc Int Conf Pet[C]. Beijing: Refine Petrochem Process, 1991: 120~126.
- [10] Kleerebezen R, Ivalo M, Pol L W H, Lettinga G. High rate treatment of terephthalate in anaerobic hybrid reactors[J]. Biotechnology Progress, 1999, 15(3): 347~357.
- [11] Kleerebezen R, Pol L W H, Lettinga G. Anaerobic biodegradability of phthalic acid isomers and related compounds[J]. Biodegradation, 1999, 10(1): 63~73.
- [12] Fajardo C, Guyot J P, Macarie H, Monroy O. Inhibition of anaerobic digestion by terephthalic acid and its aromatic by product[J]. Water Science and Technology, 1997, 36(6~7): 83~90.
- [13] Chidambara Raj C B, Ramkumar N, et al. Biodegradation of acetic, benzoic, isophthalic, toluic and terephthalic acids using a mixed culture: effluents of PTA production [J]. Process Safety and Environ-

- mental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, part B, 1997, 75(4): 245~256.
- [14] Kleerebezem R, Pol L W H, Lettinga G. The role of benzoate in anaerobic degradation of terephthalate [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1999, 65(3): 1161~1167.
- [15] 李小明, 陈坚, 伦世仪. 含对苯二甲酸有机废水厌氧降解动力学[J]. 中国环境科学, 2000, 20(1): 27~30.
- [16] Grossetete T, Rivaton A, Gardette J L, Hoyle C E, Ziemer M, Fagerburg D R, Clauberg H. Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate) modified copolymer. Polymer, 2000, 41(10): 3541~3554.
- [17] Ishubashi K, Fujishima A, Watanabe T, Hashimoto K. Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique [J]. Electrochemistry Communications, 2000, 2(3): 207~210.
- [18] Liu C H, Ma Y S, Lin J G. Efficiency evaluation of PTA wastewater treatment with the ultrasound/H₂O₂ process. Modelling, Measuring and Prediction International Conference on Water Pollution, Proceedings 1997 Ashurst. Engl Computational Mechanics Publ, 1997: 767~776.

TREATMENT TECHNOLOGY OF WASTEWATER CONTAINING TEREPHTHALIC ACID

GUAN Bao-hong, XU Gen-liang, ZHAO De-ming, WANG Kan

(Depart of environ, Sci ang eng, Zhejiang univ, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Terephthalic acid is a common organic pollutant which is poisonous and toxic to organism to some extent. Degradability of terephthalic acid and factors inhibiting biodegradatin were reviewed. Physico-chemical and biochemical treatment technologies of wastewater containing terephthalic acid are introduced. At the end of this paper are briefed, the development of technologies on decomposing terephthalic acid and treating wastewater containing terephthalic acid.

Key words: industrial wastewater; terephthalic acid; wastewater treatment technology

聚四氟乙烯(PTFE)双向拉伸微孔滤膜取得重要成果

由宁波市昌祺氟塑料制品有限公司和宁波市膜分离重点实验室共同承担的“聚四氟乙烯微孔滤膜的研制生产关键技术”科技项目于2002年5月27日在宁波通过专家鉴定。由来自全国分离膜的知名专家组成的鉴定委员会委员听取了承担单位的工作报告及生产现场考察,对可以连续生产宽1.3米的高质量PTFE微孔滤膜感到鼓舞,这标志着我国具有自主知识产权PTFE微孔滤膜进入产业化阶段。承担单位在宁波市科技局的支持下,产学研紧密结合,经过三年多的数百次小试、中试和生产规模试验,已掌握了从PTFE选材、压延膜的制作到微孔膜的拉伸、定型各项工艺过程的关键技术,并建成自行设计、制造的生产设备。通过膜孔径、通量、孔性能的测定,微孔膜的各种孔径规格可分别控制在0.1~1 μ m范围,孔分布和均匀性好,孔隙率达到80%~90%。鉴于PTFE塑料具有耐温性好,抗强酸、碱、有机溶液和氧化剂,又有电绝缘、不粘、不燃性和无毒、与生物相容性的特点,PTFE微孔膜的网状形态结构,对相应尺寸粒子有优异截留性能,透气不透水,通量大,其相关制品可在环保、电子、医药、食品、服装等重要领域中应用,市场广阔,专家对这一具有创新意义的项目完成评价很高,并希望尽快形成PTFE膜制品,参与国际竞争。

(陈姍妹 供稿)