

降低废水厌氧处理所需碱度的有效途径

董春娟 吕炳南 贾名准

(哈尔滨工业大学市政与环境工程系, 哈尔滨 150090)

摘要 通过分析厌氧处理系统 VFA 碱度和 H_2CO_3 碱度的变化特点, 指出厌氧处理系统所需 VFA 碱度与运行方式、运行控制、水质、温度等因素有关, 良好运行的厌氧系统所需碱度主要是 H_2CO_3 碱度; 高效吹脱的厌氧系统所需 H_2CO_3 碱度很小, 尤其是低浓度废水可通过选择投加碱度的种类以吸收 CO_2 或通过 CO_2 气相控制等手段将 H_2CO_3 碱度降至最小。

关键词 厌氧 VFA 碱度 H_2CO_3 碱度 低浓度废水

The effective way to decrease the alkalinity requirement of industrial wastewater treatment

Dong Chunjuan Lu Bingnan Jia Mingzhun

(Department of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

Abstract The paper analyses the changing of VFA alkalinity and H_2CO_3 alkalinity and points out that VFA alkalinity is concerned with process configuration, process control and water character and so on, the alkalinity requirement in stabilized anaerobic system is the H_2CO_3 alkalinity. The anaerobic system with efficient stripping will have very little requirement for H_2CO_3 alkalinity, H_2CO_3 alkalinity can be decreased to least through choosing supplemental alkalinity to absorb CO_2 or through controlling of CO_2 gas phase especially in diluted effluent treatment.

Key words anaerobic; VFA alkalinity; H_2CO_3 alkalinity; diluted effluent

厌氧处理系统以其剩余污泥量少这一极大优点引起人们足够重视。但厌氧处理许多工业废水时, 投加碱度是一项主要花费, 接近生成甲烷的价值或好氧处理中供给氧气的费用, 尤其是对于低浓度废水, 极易超过所产甲烷效益。因此, 如何有效降低厌氧处理过程中碱度需求成为厌氧处理运行的关键。

用以保持水系统 pH 值为中性的碱度由一些弱酸盐组成。厌氧系统碱度一般可考虑利用碳酸氢盐和 VFA 盐, 但由于 VFA 盐不能中和厌氧系统产生的 VFA, 所以主要考虑用碳酸氢盐碱度。厌氧系统所需碳酸氢盐碱度主要有两部分: 一部分用于中和厌氧运行中所产生的 VFA, 称为 VFA 碱度; 另一部分用于中和 H_2CO_3 , 称为 H_2CO_3 碱度。

本文就厌氧处理系统 VFA 碱度和 H_2CO_3 碱度变化特点进行分析, 以寻求有效手段降低厌氧处理系统所需碱度, 减少运行费用, 极大地发挥厌氧处理优势。

1 VFA 碱度

厌氧系统所需 VFA 碱度是在运行过程中产生

的。其大小与运行状况有关, 良好运行的厌氧系统所需 VFA 碱度一般很小。影响厌氧系统 VFA 碱度的因素一般有运行方式、进水有机物浓度、处理水回流、运行控制、温度、水质等几个方面。

1.1 运行方式

在良好运行的完全混合式 CSTR 厌氧系统中, VFA 浓度通常较低, 所需碱度较小; 但在推流式系统的入流段, 由于 VFA 产生速率比甲烷代谢速率快, VFA 浓度很高(与 COD 降解成正比), 所需碱度相当高, 而 VFA 转化为 CH_4 过程中又生成碳酸氢盐碱度, 所以在出水中又含有较高的碳酸氢盐碱度。

1.2 进水有机物浓度

因转化和累积的挥发酸 VFA 不会超过进水 COD, 所以挥发酸最大累积潜力由进水有机物浓度所限制, 进水 COD 浓度高, 所需碱度高, 进水 COD 浓度低, 所需碱度低。

收稿日期: 2002-09-16; 修订日期: 2002-11-04

作者简介: 董春娟(1970~), 女, 山西省临汾市人, 在读博士研究生, 太原大学讲师, 主要从事水污染控制方面的研究。

1.3 处理水回流

在分级式或推流式反应器出水中含有特别高的碳酸氢盐碱度,而反应器进口处碱度缺乏。因而可利用处理水回流来中和有机酸,从而减小 VFA 所需碱度,而且回流比越大,所需 VFA 碱度越小。

Ferguson 等认为高回流比可将碱度需求减少到经济实用水平^[1]。根据对一个完全混合反应器所需碱度的计算,当回流比 > 10 时使 Na_2CO_3 降至 500 mg/L 以内。Moosbrugger 等人报道^[2],混合液回流比 33/1, COD 由 27 000 mg/L 降至 790 mg/L,对 COD 去除没有不利影响,却能大量节省碱度需求量。

1.4 运行控制

如出现 VFA 浓度升高, pH 值降低的情况,一方面可减少有机负荷、分流或限制进水;另一方面可暂时增加碱度,这样可控制挥发酸浓度较大幅度变化。再者也可以通过将进水泵或碱度供给泵和与反应器相连的 pH 值控制器连在一起,以使厌氧工艺在最小碱度供给条件下运行。M. Richard 等人^[3]报道,在含短链有机酸废水处理时, NaHCO_3 碱度连续监控能保持厌氧消化稳定且减少加入 NaHCO_3 的量。

另外,如 VFA 长期升高,需分析其原因。微量元素缺乏、毒性物质抑制或 N、P 营养缺乏,均能引起 VFA 上升。R. E. Speece^[4]报道,养牛场废弃物高温消化处理装置挥发酸浓度一直在 12 000 mg/L 左右,停止进料,产气停止,挥发酸浓度并不减少,而补充 Fe 后,产气量猛增,挥发酸浓度随之减少。Kida 等人报道^[5],啤酒废水处理过程中如停止添加 Ni 和 Co, VFA 在 2 d 内从 3500 mg/L 上升到 6000 mg/L。Kelly 和 Switzenbaum 报道^[6],温度为 30 °C,不添加微量元素时 VFA 为 3300 mg/L,添加微量元素时 VFA 为 70 mg/L。如挥发酸主要为丙酸盐,可考虑采用分级处理和利用颗粒污泥或生物膜法。因此,弄清 VFA 长期升高的原因,比简单投加碱度更重要。

1.5 温度

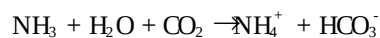
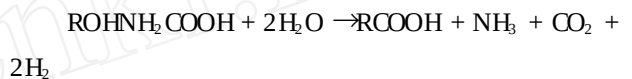
温度对 pH 值、碱度和气体组成的影响表现在以下两方面:①影响碳酸系统平衡常数;②影响水的蒸汽压力。

Pfeffer 报道^[7],温度决定 CO_2 在水中的溶解度。在 40 °C 时, CO_2 所占气体组成为 40 % 的反应器中,保持 pH = 7.0 需大约 2250 mg/L 碱度;如在 60 °C 时,保持 pH = 7.0 仅需 1300 mg/L 碱度。由此可见,高温运行对减少相当高的碱度投加费用是经济的。

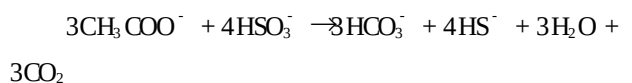
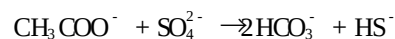
1.6 水质

有些废水本身含碱度,如高 NaOH 、 NaCO_3 含量废水含高浓度代谢前碱度。刘成等^[8]报道,利用高碱度含量废水处理酸性废水,不但节省石灰碱性药剂,而且达到了以废治废的目的。

有些废水能在处理过程中产生碱度,如含蛋白质废水。在厌氧或好氧工艺中,生物降解含氮有机物可导致碱度增加,它与释放的铵离子的数量成比例。蛋白质所产生的碱度反应如下:



含 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 废水,从 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 产生碱度反应如下:



Anderson 和 Yang 报道^[9],在厌氧处理中硫酸盐、VFA 盐、含 N 有机物,以及 COD 浓度对保持中性 pH 值的碱度有很大影响。Speece^[4]报道,废水中释放阳离子的有机成分如蛋白质、有机酸盐以及硫酸盐和亚硫酸盐的 COD 浓度每增加 1 倍,会使生物降解过程中产生的碱度也增加 1 倍。

但生物降解碳水化合物、糖、有机酸、醛、酮和脂等不产生碱度,该情况下向废水中投加所需碱度是必需的。

1.7 污染物降解为挥发酸 VFA 的速率

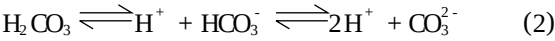
污染物转化为挥发酸 VFA 的速率控制着挥发酸累积浓度的大小,而污染物转化为挥发酸 VFA 的速率取决于它的可降解性。难降解有机物,水解作用是降解的速率限制步骤,挥发酸浓度通常较低;而糖类和简单有机物等易降解有机物能很快转化为挥发酸,产甲烷阶段成为速率限制步骤,从而会导致挥发酸的累积,需要储备碱度。

2 H_2CO_3 碱度

稳定运行的厌氧系统 VFA 浓度一般是很低的,所需碱度主要是用于中和反应器中高 CO_2 分压所致的高浓度 H_2CO_3 ,即 H_2CO_3 碱度。

在水系统中存在下列平衡:





这样,如减小 H_2CO_3 量则相应 CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 均减小,从而减小为中和这二者所需的碱度。

好氧和厌氧过程一样均产生大量 CO_2 ,但是碳酸氢盐碱度之所以在好氧系统中通常不考虑,是因为好氧系统用空气作为氧源,其低效氧气吸收系统正是一高效气体吹脱系统,对降低碱度需求是非常有效的。也正因为好氧系统的高效吹脱性使好氧工艺如活性污泥法处理高碱度废水时,会因为高碱度而影响活性污泥性能,引起活性污泥上浮现象^[10];而厌氧系统由于产气量有限不能有效降低 CO_2 浓度,使厌氧系统碱度添加成为一项主要花费。高效吹脱的厌氧工艺也将不需要碱度来中和高 CO_2 所致的高 H_2CO_3 。可考虑通过有效降低气相 CO_2 的浓度来减少厌氧系统所需 H_2CO_3 碱度,由图 1 可看出,将气相 CO_2 由 40 %减少到 10 %与碳酸氢盐碱度由 500 mg/L 增至 2100 mg/L 效果相同,均可使 pH 值由 6.3 增至 6.95,但前者需要连续不断地从气相中去除 CO_2 ,后者所需投加的碱度量,所以可通过选择添加碱度种类在生成碳酸氢盐碱度的同时吸收 CO_2 ,从而最终减少碱度添加费用。厌氧处理添加碱度常用的物质有 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、石灰、 MgO 、 NaOH 、 KOH 、 NH_3 等,除 NaHCO_3 外,其他几种均可与 CO_2 反应生成碳酸氢盐碱度,如下式:

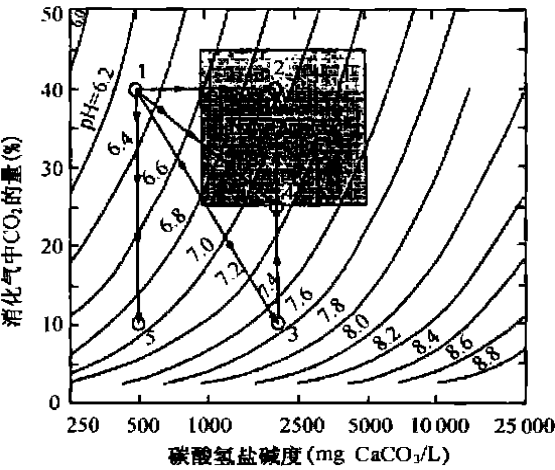
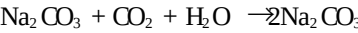


图 1 液相碳酸氢盐碱度与气相 CO_2 量的变化对厌氧系统 pH 值的影响^[11]

如图 1 所示,厌氧系统气相 CO_2 为 40 %,液相碳酸氢盐碱度为 500 mg/L (以 CaCO_3 计),pH 值为 6.3 时,添加足够量 NaHCO_3 使反应器中碳酸氢盐碱度增至 2100 mg/L 时,pH 值增至 6.9;而等量石灰、 MgO 等物质的加入不仅能使反应器中碳酸氢盐碱度增至 2100 mg/L,而且同时也减少了 CO_2 量,可使 pH 值增至更高。当然加入的物质不同, CO_2 的减少量也不同,相应地 pH 值的增量也不同,如加入石灰 pH 值可增至 7.5,加入 Na_2CO_3 则 pH 值可增至 7.1。所以石灰较 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 经济。

3 低浓度废水的碱度添加

低浓度废水厌氧处理过程中所产生的 VFA 碱度是很小的,其所需碱度主要是 H_2CO_3 碱度,而且厌氧系统中高 H_2CO_3 需很大一部分碱度来中和^[8],废水中添加碱度所需费用极易超过所产甲烷的效益,这尤其对于低浓度废水处理是个问题。表 1 所示为与 1000 mg COD 所产甲烷等价值的碱度投量,由表 1 可见,投加 67 mg/L NaHCO_3 形式碱度的费用与 1000 mg/L COD 反应所产生的 CH_4 等价值,即在废水中需有 1000 mg/L COD 才能抵消投加 NaHCO_3 使碱度为 67 mg/L 的费用,可见废水处理中碱度投加的费用是很高的,尤其是投加 NaHCO_3 形式的碱度。如能通过某种方法使气相 CO_2 减少,则所需碱度也会大为减少。

表 1 与 1000 mg COD 所产甲烷等价值的碱度投量^[14]

化学品	石灰	NaOH	Na_2CO_3	NaHCO_3	氨水	MgO
投量 (mg/L)	660	70	210	67	200	320

3.1 选择补充碱度、吸收 CO_2

废水中加入 MgO 、 NaOH 、 Na_2CO_3 等碱度,会消耗 CO_2 ,各种碱度的 CO_2 消耗量是不同的,见表 2。

表 2 各种碱度的 CO_2 消耗量

碱度	Na_2CO_3	MgO	KOH	CaO	NH_3	NaOH
CO_2 的消耗量 (kg)	0.42	2.2	1.2	2.46	4.4	1.1

由于废水中碳酸氢盐碱度与气相 CO_2 分压、pH 值有如下关系:

$$S_{\text{BALK}} = 6.3 \times 10^{-4} \frac{\bar{P}_{\text{CO}_2}}{10^{-\text{pH}}}$$

式中: S_{BALK} —碳酸氢盐碱度, mg CaCO_3/L ;

$\bar{P}_{\text{CO}_2}$ — CO_2 的分压, 大气压。

MgO 、 CaO 、 NH_3 这几种碱度的加入对于低浓度废水可极大地减少 CO_2 量, 从而减少添加的碱度, 但对高浓度废水几乎没有影响, 因为高浓度废水中投加这几种碱度后, CO_2 分压基本不发生变化, 而低浓度废水中接近 100% 的 CO_2 被吸收。可见利用添加的碱度吸收 CO_2 对减少低浓度废水中 H_2CO_3 碱度有十分重要作用。但有一点需注意, Ca^{2+} 浓度过高会生成沉淀, 减少反应器有效容积; 另外, Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 浓度过高均会对厌氧微生物产生毒性。笔者曾对 NH_4^+ 对甲烷菌的毒性进行过研究, 发现高 NH_4^+ 对甲烷菌有明显的毒性作用^[12]。所以添加各种碱度时应综合考虑。

3.2 CO_2 气相控制

CO_2 比 CH_4 有更高的溶解度(分压为 1 atm, 温度为 20 °C 时, CO_2 、 CH_4 和 H_2S 的溶解度分别为 1700 mg/L, 23 mg/L 和 4000 mg/L)。这样有可能进行气相控制以减少 H_2CO_3 碱度。将气体通过一个液体吸收系统, CO_2 能够被吸收, 循环进入反应器的不含 CO_2 的 CH_4 气体会使液相中 CO_2 很少, 这样低的 CO_2 浓度需很少的碱度进行中和。液体吸收系统中的普通水可通过空气吹脱溶解的 CO_2 而得以再生, 但这一方面所需气体体积大, 另外会向大气中释放恶臭气体, 可考虑利用石灰作为 CO_2 和 H_2S 的吸收剂。

4 结 语

要有效降低厌氧处理碱度需求, 一方面需要通过运行方式、进水有机物浓度、水温、处理水回流等进行控制以减少运行过程中的 VFA 碱度; 另一方面也需要通过有效手段减少气相 CO_2 量, 以降低

H_2CO_3 碱度, 尤其对于低浓度废水, 可通过选择投加碱度的种类, 或通过 CO_2 气相控制等手段, 将 H_2CO_3 碱度降至最小。有效降低厌氧处理碱度需求能在很大程度上降低厌氧处理运行费用。

参 考 文 献

- [1] E. F. Ferguson, B. J. Eis, M. M. Benjamin. Neutralization in anaerobic treatment of an acidic waste. *Wat. Sci. & Tech.*, **1983**, 15: 339—354
- [2] R. E. Moosbrugger, M. C. Wentzel, G. A. Ekama et al. Grape wine distillery waste in UASB systems feasibility alkalinity requirements and pH control. *Water S. A.*, **1993**, 19: 53
- [3] M. Richard, et al. Anaerobic digestion of short chain organic acids in an expanded granular sludge bed reactor. *Wat. Res.*, **2000**, (9): 2433—2438
- [4] R. E. Speece. *Anerobic biotechnology for industrial wastewater*. Arche Press Pub., **1996**
- [5] K. Kida, I. Ikbal, Y. Sonods et al. Influence of mineral nutrient of on high performance during anaerobic treatment of wastewater from a beer brewery. *J. Ferment. and Bioeng.*, **1991**, 72: 54—57
- [6] C. R. Kelly, M. S. Switzenbaum. Anaerobic treatment: temperature and nutrient effect. *Agricultural Wastes*, **1984**, 10: 135—154
- [7] J. T. Pfeffer. Methane fermentation engineering aspects of reactor design. 34th Inter. Conf. of Cebedeau, Belgium, **1981**
- [8] 刘成等. 利用尾矿碱度处理矿山酸性废水的研究. *有色矿山*, **2001**, (2): 45—49
- [9] G. K. Anderson, G. Yang. pH control in anaerobic treatment of industrial wastes. *Envir. Eng. Assoc. Civil Eng.*, **1992**, 118: 551—567
- [10] 张顺泽. 讨论废水碱度对活性污泥的影响. *化工环保*, **1994**, (1): 17—19
- [11] Clair N. Sawyer. et al. *环境工程化学*. 北京: 清华大学出版社, **2000**
- [12] 李亚新, 董春娟等. 厌氧消化过程中 Fe、Co、Ni 对毒性物质 NH_4^+-N 的拮抗作用. *城市环境与城市生态*, **2000**, (4): 19—20

(责任编辑: 郑晓梅)