

单相厌氧与两相厌氧处理干法腈纶废水的研究

杨晓奕¹, 蒋展鹏¹, 师绍琪¹, 管运涛¹, 邓建利², 黄斌²

(1. 清华大学 环境科学与工程系 北京 100084 2. 齐鲁石化公司研究院 山东 淄博 255400)

摘要 :采用单相和两相厌氧方法 ,对含有硫酸盐和难生物降解物质的干法腈纶废水的处理进行了试验研究 ,结果表明 ,两相厌氧不仅比单相厌氧 COD_{Cr} 去除率高 ,运行稳定 ,硫酸根干扰小 ,在提高废水的可生化性上也显示出明显的优势。试验中还发现 ,在 $pH = 7.9 \sim 8.2$ 下 ,硫酸盐还原成为底物降解的主要代谢途径 ,而在中性 $pH = 6.8 \sim 7.1$ 时 ,甲烷菌的竞争占优势。

关键词 :腈纶废水 ;废水处理 ;厌氧

中图分类号 :X783.4 文献标识码 :A 文章编号 :1009 - 2455(2002)02 - 0021 - 04

Research on the Dry Acrylon Wastewater Treatment by Single and Two Phase Anaerobic Methods

YANG Xiao-yi¹, JIANG Zhan-peng¹, SHI Shao-qi¹, GUAN Yun-tao¹, DENG Jian-li², HUANG Bin²

(1. Department of Environment Science and engineering, Qinghua University, Beijing 100084, China;

2. Research Institute of Qilu Petrochemical Corporation, Zibo 255400, China)

Abstract: Single and two phase anaerobic methods were tested to research their performances in treating dry acrylon wastewater containing sulfate and hard biodegradable substances. The results show that two phase anaerobic process is of higher COD_{Cr} removal efficiency, more stable operation condition, lower sulfate radical disturbance and easier biodegradability compared with single phase one. At pH value between 7.9 and 8.2, sulfate reduction becomes the main metabolic pathway of the substrate degradation. At pH value between 6.8 and 7.1, methanobacteria predominate.

Keywords: acrylon wastewater ;wastewater treatment; anaerobic

全国 5 套同类型干法腈纶生产装置均采用厌氧 - 好氧 - 生物活性炭处理工艺 ,由于干法腈纶废水中含有一定浓度的硫酸盐和难生物降解物质 ,影响了厌氧系统对 COD_{Cr} 的去除率和运行稳定性 ,目前该工艺不能使出水达到国家排放要求。

两相厌氧对含有硫酸盐有机废水的研究目前还只是处于实验室研究阶段^[1-2] ,试验用水多采用葡萄糖配水 ,并且关于何种废水适用于采用两相厌氧消化工艺 ,观点尚未统一。有些人认为 ,厌氧消化是由多种菌群参与作用的生物过程 ,这些微生物种群的有效代谢相互联结 ,而两相厌氧消化过程将这一有机联系的过程分开 ,势必会改变稳定的中间代谢产物的成份 ,对消化过程产生一定影响。笔者则认为 ,如果采取的相分离得当 ,创造有利于不同细菌的

生态环境 ,无疑会提高系统对难生物降解物质的处理能力和运行的稳定性。为此进行了单相厌氧和两相厌氧处理腈纶废水的试验研究 ,对其处理效率、运行稳定性进行对比。

1 试验部分

1.1 试验水样和装置

1.1.1 试验水样

干法腈纶工艺废水中含有油剂、丙腈磺酸钠、聚丙烯腈等有机物 ,它们以胶体或悬浮物形式存在于水中 ,经混凝沉淀后 ,其水质情况见表 1。

1.1.2 试验装置

单相厌氧和两相厌氧反应器均采用 UASB 反应器 ,如图 1、图 2 ,两相厌氧的产酸反应器(A - UASB)与产甲烷反应器(M - UASB)的池容比为 1:2。

收稿日期 :2001 - 08 - 24 ,修回日期 :2002 - 01 - 25

基金项目 :环境模拟与污染控制国家重点联合实验室项目(99005)

表 1 混凝后腈纶废水水质情况

分析项目	分析数据	分析项目	分析数据
pH	6.5~7.5	TP/(mg·L ⁻¹)	2~40
COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	700~1 800	SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	250~600
BOD/(mg·L ⁻¹)	300~700	NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	30~60
TN/(mg·L ⁻¹)	100~250	碱度/(mg·L ⁻¹)	500~700

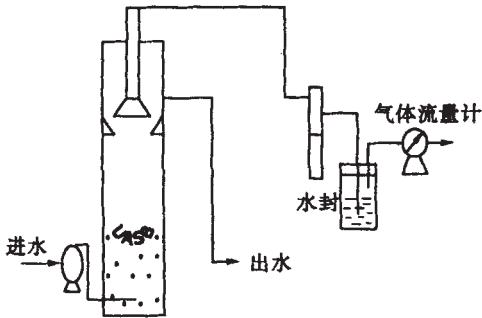


图 1 单相厌氧试验流程

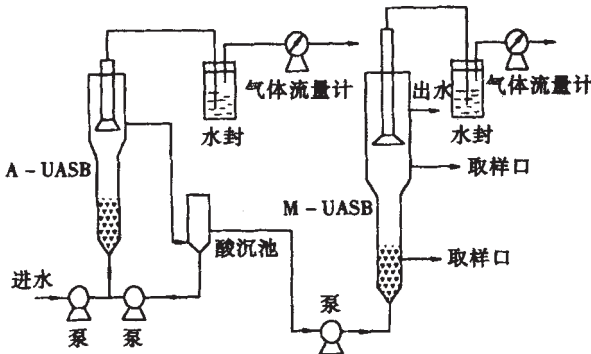


图 2 两相厌氧试验流程

1.2 试验方法

单相厌氧试验可分为启动驯化和稳定运行两个阶段。启动时从 25% 腈纶废水,75% 自来水开始,然后逐渐增加进水中腈纶废水的比例直至 100%。

两相厌氧生化试验可分为分相、启动、稳定运行三个阶段。分相采用动力学分相。两相厌氧启动前期配水以葡萄糖为主,随着试验的进展,葡萄糖将逐步被腈纶废水所代替。

1.3 试验条件

单相厌氧、两相厌氧反应器均采用 UASB 反应器,反应温度均为 35℃,其他试验条件见表 2。

表 2 试验条件

试验条件	UASB	A-UASB	M-UASB
HRT/h	18	6	12
pH	6.5~7.5	5.5~6.5	6.5~7.8
接种污泥	颗粒污泥	絮状污泥	颗粒污泥

1.4 研究参数

$$COD_{S+M} \text{ 去除率} = \frac{COD_{\text{进水}} - COD_{\text{出水}} + 2S^{2-}}{COD_{\text{进水}}} \times 100\%$$

$$COD_S \text{ 去除率} = \frac{0.67(SO_4^{2-} \text{ 厌氧进水} - SO_4^{2-} \text{ 厌氧出水})}{COD_{\text{进水}}} \times 100\%$$

式中:

COD_S —表示硫酸根还原菌降解的 COD_{Cr} ;

COD_M —表示甲烷菌降解的 COD_{Cr} ;

COD_{S+M} —表示硫酸根还原菌和甲烷菌共同降解的 COD_{Cr} 。

2 试验结果与讨论

2.1 COD_{Cr} 去除情况及分析

图 3 为单相厌氧、两相厌氧 COD_{Cr} 变化曲线。由图 3 可看出单相厌氧 COD_{Cr} 去除率 8.0%~36.7% 且波动较大,两相厌氧 COD_{Cr} 去除率 30.7%~44.2%。进行 COD_{Cr} 去除率与 $w(COD_{Cr}):w(SO_4^{2-})$ 比值线性回归分析。发现单相厌氧 COD_{Cr} 去除率随 $w(COD_{Cr}):w(SO_4^{2-})$ 比值(1.0~3.5)的升高而升高,回归系数 $R^2=0.7278$,表明 COD_{Cr} 去除率与 $w(COD_{Cr}):w(SO_4^{2-})$ 比值之间有一定的相关关系,说明单相厌氧中 $w(COD_{Cr}):w(SO_4^{2-})$ 比值是影响 COD_{Cr} 去除率的关键因素。而两相厌氧回归系数 $R^2=0.5325$,说明它们之间相关性能较差,即两相厌氧削弱了硫酸根对厌氧的不利影响。

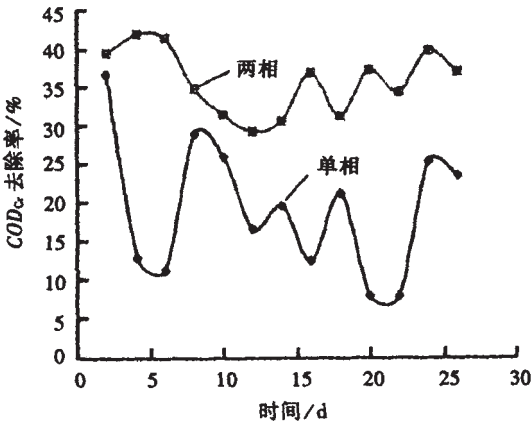


图 3 单相、两相厌氧 COD_{Cr} 去除曲线

这是因为在产酸反应器中,硫酸根还原菌将硫酸盐还原的同时还可代谢常规产酸菌的某些中间产物如乳酸、丙酮酸、丙酸等,可将其进一步降解为乙酸,故在一定程度上提高了产酸相的转化率,使产酸类型向乙酸型发展,有利于后续的产甲烷反应,并且由于产酸反

废
水
处
理

应器处于弱酸状态,硫化物将以硫化氢气体形式逸出,这样可减轻硫化物对产甲烷反应器中甲烷菌的毒害作用,从而提高了 COD_{Cr} 的去除率,保证了系统运行的稳定性。

2.2 BOD_5 去除情况及分析

单相厌氧出水 $w(BOD_5):w(COD_{Cr})$ 比值 0.36~0.40,低于原进水 0.43,而两相厌氧出水 $w(BOD_5):w(COD_{Cr})$ 比值 0.58~0.71 始终高于原进水(见表3),说明两相厌氧不仅 COD_{Cr} 去除率高于单相厌氧,而且在提高废水可生化性上也表现出明显的优势。

表3 单相厌氧、两相厌氧 $w(BOD_5):w(COD_{Cr})$ 变化情况

水样	两相厌氧 $w(BOD_5):w(COD_{Cr})$					
原水	0.41	0.39	0.43	0.46	0.33	0.35
A-UASB	0.55	0.47	0.57	0.61	0.59	0.59
M-UASB	0.67	0.58	0.70	0.72	0.70	0.71
水样	单相厌氧 $w(BOD_5):w(COD_{Cr})$					
原水	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.44
UASB	0.40	0.36	0.36	0.39	0.39	0.40

废水经酸化反应器后 $w(BOD_5):w(COD_{Cr})$ 比值比原水有所升高,经甲烷反应器后, $w(BOD_5):w(COD_{Cr})$ 比值也同样得到了升高。结合色-质分析结果分析原因,因为腈纶废水中存在长链脂肪烃,在产酸反应器中转化为长链脂肪酸(LCFA)。LCFA 能够在厌氧条件下降解,但在产酸反应器中,一方面由于是弱酸状态,LCFA 溶解度较小;另一方面,反应器中低链脂肪酸浓度较高,抑制了 LCFA 的降解。这样大部分长链脂肪酸的酸化水解在产甲烷反应器中进行,从而提高了废水的可生化性。

2.3 有机氮的转化情况及分析

单相厌氧和两相厌氧都可将有机氮转化为无机氮,但转化率不同,见图4。两相厌氧可将废水中几乎全部有机氮转化为无机氮,单相厌氧只能将部分

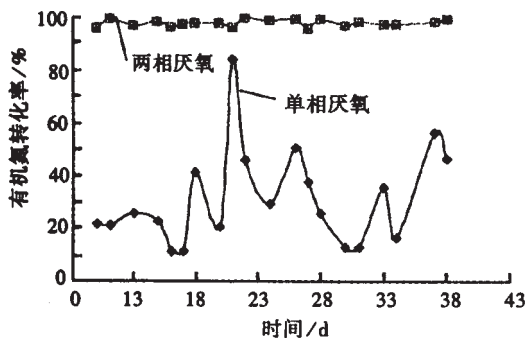


图4 单相厌氧与两相厌氧有机氮转化曲线

有机氮转化成无机氮。说明在单相厌氧反应器中,硫酸盐的还原不仅影响 COD_{Cr} 去除,而且也影响有机氮的分解转化。

2.4 SO_4^{2-} 的变化情况及分析

单相厌氧硫酸根去除率在 10%~35% 较大范围内波动,两相厌氧硫酸根去除率基本稳定在 30%~40% 之间,见图5。图6为单相厌氧、两相厌氧原水中 $w(COD_{Cr}):w(SO_4^{2-})$ 变化曲线。单相厌氧过程中原水 $w(COD_{Cr}):w(SO_4^{2-})$ 比值升高,硫酸根去除率降低;两相厌氧过程中 SO_4^{2-} 浓度的变化对反应器冲击较小,整个反应器在相对稳定的状态下运行。表明两相厌氧比单相厌氧在抗硫酸根冲击方面有明显的优势。

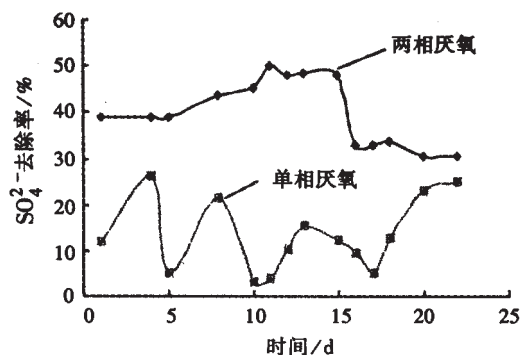


图5 单相厌氧、两相厌氧 SO_4^{2-} 去除曲线

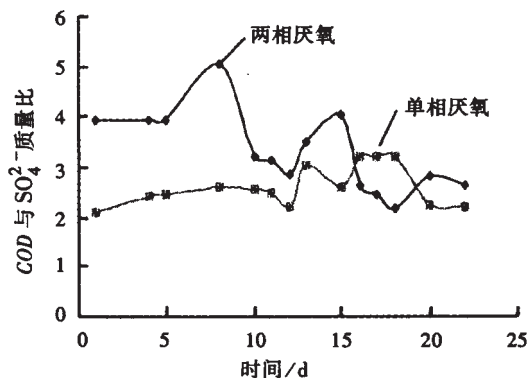


图6 单相厌氧、两相厌氧 $w(COD_{Cr}):w(SO_4^{2-})$ 变化曲线

3 两相厌氧影响因素及分析

3.1 pH 的影响

SO_4^{2-} 的还原不仅影响 COD_{Cr} 的去除,而且 SO_4^{2-} 还原产生的 S^{2-} 本身提高了 COD_{Cr} 的测定值,1 mg/L S^{2-} 相当于 2 mg/L COD_{Cr} ,从而影响厌氧反应器 COD_{Cr} 去除率的计算值。甲烷反应器出水硫化物与 pH 关系见表4。

试验结果表明, pH 值是影响厌氧出水硫化物浓

表 4 硫化物随 pH 的变化情况

pH	W(COD _S):W(COD _{S+M}) %	去除率/%			S ²⁻ / (mg·L ⁻¹)
		COD _{Cr}	COD _{S+M}	COD _M	
7.9~8.2	58.2	24.3	43.3	18.1	115.6
7.6~7.8	53.1	26.1	41.4	19.4	92.1
7.2~7.5	48.0	30.7	40.4	21.0	58.7
6.8~7.1	33.1	36.9	40.7	27.2	22.8

度的重要因素 ,pH 值升高 ,反应器中硫化物的浓度升高 ,COD_{Cr} 去除率下降。

从表 4 中可以看出 ,随着 pH 值升高 ,w(COD_S):w(COD_{S+M}) 升高 ,说明在 pH 值下 ,硫酸盐还原成为底物降解的主要代谢途径 ,而在中性 pH 值时 ,甲烷菌的竞争占优势。

3.2 有机磺酸盐对两相厌氧的冲击

有机磺酸盐是干法腈纶废水生产过程中的副产物 ,由于生产的不完全稳定性 ,有机磺酸盐的浓度(以硫酸根计)在 0~150 mg/L 范围内波动 ,有机磺酸盐本身对厌氧菌无毒性 ,但其在产酸反应器中水解产生 SO₄²⁻ ,降低了反应器中 w(COD_{Cr}):w(SO₄²⁻) 比值 ,从而影响了厌氧的去除效果。

有机磺酸盐的浓度突然从 0~50 mg/L 增加到 100~150 mg/L(见图 7) ,两相厌氧的 COD_{Cr} 酸去除率陡然从 37.1% 下降到 22.8%。5 d 后 ,COD_{Cr} 去除率稳定在 32% 左右 ,说明两相厌氧有一定的抗有机磺酸盐冲击的作用。

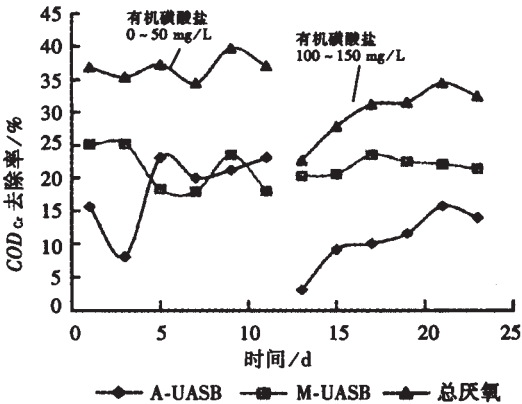


图 7 有机磺酸盐对两相厌氧的冲击

3.3 酸化段回流比对两相厌氧的影响

在回流比 200% 情况下 ,COD_{Cr} 的去除率可达到 54.5% ,在回流比为 100% 时 ,COD_{Cr} 去除率最高仅为 39.8% ,也就是增强酸化水解 ,有助于总 COD_{Cr} 去除率的提高(见图 8) ,这进一步说明了腈纶废水中的确存在难生物降解物质 ,且厌氧过程的

水解发酵阶段是限速步骤。

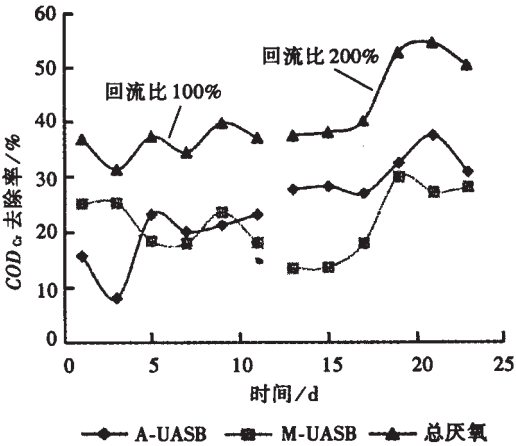


图 8 酸化段回流比对两相厌氧的影响

4 结论

① 用单相厌氧及两相厌氧处理干法腈纶废水 COD_{Cr} 去除率分别为 8.0%~36.7% ,30.7%~44.2% ,两相厌氧不仅 COD_{Cr} 去除率明显高于单相厌氧 ,且在提高难生物降解废水的可生化性上也显示出明显的优势。

② 由于干法腈纶废水中硫酸根的存在 ,两相厌氧比单相厌氧在抗硫酸根冲击方面有明显优势 ,系统运行较稳定。

③ 在 pH=7.9~8.2 时 ,硫酸盐还原成为底物降解的主要代谢途径 ,而在中性 pH=6.8~7.1 时 ,甲烷菌的竞争占优势。

④ 腈纶废水中存在长链脂肪烃 ,在酸化反应器中转化为长链脂肪酸 ,在产甲烷反应器长链脂肪酸进一步分解转化 ,这样 w(BOD₅):w(COD_{Cr}) 比值经产酸反应器升高 ,经甲烷反应器也得到了升高。

本课题得到了齐鲁石化研究院的资助 ,在此表示感谢。

参考文献 :

[1] Colleran, et al. Anaerobic Digestion of High-Sulphate-Content Wastewater from the Industrial Production of Citric Acid[J]. Wat Sci Tech, 1994, (30): 263-273.
[2] D M McCartney. Sulfide inhibition of degradation of lactate and acetate[J]. Wat Res, 1991, (2) 203-209

作者简介 杨晓奕(1968-) ,女 ,山东济南人 ,现为清华大学环境科学与工程系博士生。

废
水
处
理