

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2013.05.013

含腈废水的生物一级处理工艺

李慧莉¹, 罗冰¹, 朱葛夫², 宋泽阳¹

(1. 兰州理工大学 土木工程学院, 兰州 730050;

2. 中国科学院 城市环境研究所 城市环境与健康重点实验室, 福建 厦门 361021)

摘要:采用好氧活性污泥法、悬浮载体膨胀床及厌氧生物反应器分别对含腈废水进行一级处理。实验结果表明,由于含腈废水的 CN^- 毒性和难降解有机物含量高,好氧活性污泥法不适合处理含腈废水。随着活性污泥反应器运行时间的延长,污泥逐渐失去活性,大量微生物死亡。悬浮载体膨胀床处理含腈废水的效果较差,污染物去除率低于 15%。厌氧生物反应器适于用作含腈废水的一级处理,污染物去除率可达到 35% 以上,而且可以改善水质,提高含腈废水的可生化性,有利于后续的生物处理工艺对含腈废水的深度处理。

关键词:活性污泥法;悬浮载体膨胀床;厌氧反应器

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2013)05-0073-05

Biological Pretreatment Processes of Nitrilon Wastewater

Li Huili¹, Luo Bing¹, Zhu Gefu², Song Zeyang¹

(1. School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China;

2. Key Lab of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, Fujian, P. R. China)

Abstract: The nitrilon wastewater was pretreated with aerobic activated sludge, suspended carrier expanded bed and anaerobic biological reactor. The results showed that the aerobic activated sludge was unfit for treating nitrilon wastewater due to its CN^- toxicity and high concentration of difficult degraded organic matter. With the increase of operational time, the activity of sludge lost gradually and a lot of microbe died. The effect of suspended carrier expanded bed treating nitrilon wastewater was worse and the removal efficiency of contaminated matter was under 15%. The anaerobic biological reactor was good at treating nitrilon wastewater and the removal efficiency of contaminated matter was up to 35%. Meanwhile the wastewater quality was improved and the biochemical performance of nitrilon wastewater was enhanced, which were beneficial for advanced treatment to nitrilon wastewater by sequential biological treating processes.

Key words: activated sludge; suspended carrier expanded bed; anaerobic biological reactor

随着经济的发展,化工废水对环境的污染加剧。化工废水大多含有结构复杂、有毒有害和生物难以降解的有机污染物^[1-4],这类废水处理难度大^[5-9]。含腈废水就是一种典型的化工废水,主要含有低聚物 PAN (Polyacrylonitrile, 聚丙烯腈)、 SCN^- 和

CN^- 。其中,低聚物不易生物降解,而 CN^- 具有生物毒性。由于含腈废水的特殊性,使得现有的含腈废水生物处理工艺都很难达到国家二级排放标准,给这类废水排放地区造成了严重的环境污染和很大的环境压力^[2,8]。

收稿日期:2013-02-10

基金项目:国家自然科学基金(50808152);兰州理工大学科研发展基金(BS04200906)

作者简介:李慧莉(1970-),博士,副教授,主要从事水处理研究,(E-mail)huilihit@163.com。

某化工企业的含腈废水原处理工艺为铁炭电解后,进行水解酸化一级处理。一级处理效果较差,污染物去除率低于 20%,且出水的 B/C 比经常在 0.1 以下,严重影响了后续生物工艺的处理效果。实验针对该企业的现状,设计了几种不同的生物一级处理工艺^[10-14],研究有效、低成本的处理含腈废水生物一级处理工艺。

1 实验

1.1 实验装置

实验采用的 2 个好氧反应器尺寸相同,与厌氧生物反应器不同。具体尺寸见表 1。

表 1 反应器各部分尺寸

反应器	内径/ mm	外径/ mm	总高度/ m	高径比	有效 体积/L	总体积/ L
好氧	185	200	0.705	3.6	16.6	18.9
厌氧	90	100	1.7	19	10	16.5

1.2 实验用水

采用某化工厂的生产废水。其中,90%为腈纶厂污水,其他污水为乙腈废水和丙烯腈废水。待处理污水主要指标如下:

表 2 含腈废水水质指标

COD 浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氨氮浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	CN^- 浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	B/C
600~1 000	60~100	2.7~3.5	0.1~0.27

1.3 分析项目与测试方法

进出水 COD 采用重铬酸钾法,氨氮浓度采用纳试剂分光光度法,BOD 浓度采用五日生化法,分子量采用凝胶色谱法,其他相关参数采用《水与废水检测分析方法》中确定的检测方法^[15]。

微生物生物相采用显微镜观察。

2 实验结果与讨论

2.1 好氧活性污泥法对含腈废水的处理

好氧活性污泥反应器接种污泥为自配水培养的好氧活性污泥,30 min 沉降比为 26,污泥投加量为 4 g/L,好氧活性污泥经过简单的驯化一周后投入使用。参照已有的腈纶厂污水处理工艺中的纯氧曝气池的水力停留时间为 14 h,因此,控制好氧活性污泥反应器的水力停留时间为 12 h,反应器内的污泥浓度为 3 000 mg/L,溶解氧浓度为 5 mg/L。

2.1.1 COD 及 COD 去除率 该工艺的运行时间为 2 个月左右,具体的运行效果如图 1 所示。

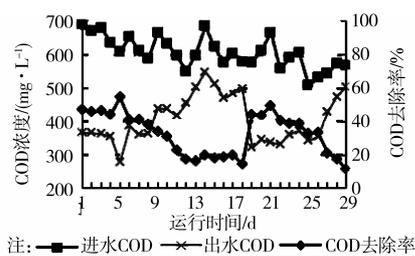


图 1 COD 浓度与 COD 去除率

如图所示,COD 去除率最高可达 54%,最低不到 12%。在运行过程中,COD 去除率随着运行时间的延长是逐渐下降的。在第 19 d,COD 去除率有所升高是因为投加了新的活性污泥,新污泥活性强,降解基质效率较高。正常运行的好氧活性污泥反应器的 COD 去除率在 25%左右。

进出水 COD 浓度变化曲线的趋势大致相同,进水 COD 高,出水 COD 也高;反之,进水 COD 低,出水 COD 也低。好氧活性污泥反应器出水的 B/C 平均低于 0.15,对后续生物处理工艺不利。

2.1.2 运行结果 观察发现,随着运行时间的延长,好氧反应器内的活性污泥性状逐渐改变:颜色由最初的棕褐色变为灰褐色,30 min 沉降比也由 26 上升到 67,显微镜观察发现微生物死亡现象(累枝虫),活性污泥絮体松散。基本在新污泥投加 20 d 后就会产生如上的现象。

腈纶废水中主要含有不易降解的聚合物、 SCN^- 和具有毒性的 CN^- 。 SCN^- 的毒性为 CN^- 毒性的 1/200,因此,主要的毒性物质为 CN^- 。 CN^- 在水中很不稳定,当水的 pH 值大于 7 和有氧存在的条件下,可被氧化生成碳酸盐与氨。水中若存在能够分解利用氰化物的微生物,亦可将 CN^- 经生物氧化用途转化为碳酸盐与氨。

好氧活性污泥反应器运行期间,溶解氧的浓度达 4 mg/L 以上,平均 pH 值高于 7.5,有利于 CN^- 生物转化,降低 CN^- 的浓度和毒性。

因此,好氧活性污泥反应器运行不佳可能是反应器内没有形成有效降解腈纶废水的微生物优势菌群,而污水中易降解物质较少,微生物争夺基质,导致反应器内微生物缺少充足的养分,逐渐失去活性。

2.2 悬浮载体膨胀床对含腈废水的处理

污水的好氧生物处理技术主要分为两大类:活性污泥法和生物膜法。生物膜上可生长世代时间较长、比增殖速度很小的微生物。在正常运行的条件下,可形成与污水水质相适应的微生物,并形成优势种属,有利于微生物新陈代谢功能的充分发挥和有

机污染物的降解。

悬浮载体膨胀床的填料投加比例为40%，曝气量为62 L/h，保证反应器内的溶解氧浓度达到4 mg/L以上。采用连续流直接挂膜。当反应器内污泥浓度达到1 500 mg/L，且显微镜观察载体上形成了生物膜时，认为挂膜启动成功，可用于实验。由于活性污泥法和生物膜法采用同一好氧反应器，因此，相关运行参数也基本相同。

2.2.1 COD及COD去除率 悬浮载体膨胀床运行期间的pH值平均为7.5，反应器内溶解氧平均浓度高于4 mg/L，反应器内的污泥浓度为1.98 mg/L(不包括生物膜上的微生物浓度)，混合污泥30 min沉降比为31，HRT为12~16 h，平均污泥负荷为0.3 kg COD/(kg SS·d)。

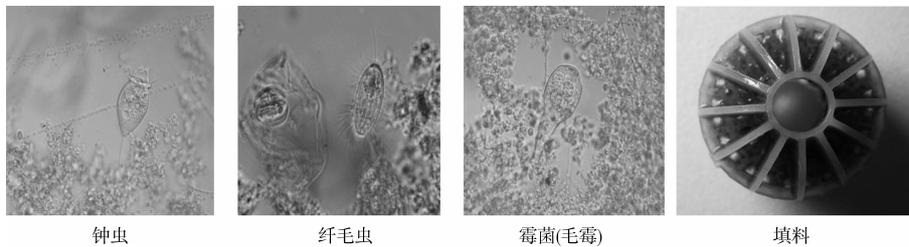


图3 生物膜上的原生动物

对比悬浮载体膨胀床和活性污泥反应器的实验结果发现，悬浮载体膨胀床内虽然可以形成一定浓度的活性污泥，载体上也可以形成一定量的生物膜，但对腈纶废水处理的效果较差。说明腈纶废水中可被微生物直接利用的营养基质较少，而难降解物质的含量较高。

悬浮载体膨胀床出水B/C低于0.2，COD去除率低，说明悬浮载体膨胀床不适于处理此类废水。

2.3 厌氧生物反应器对含腈废水的处理

由于腈纶废水中含有一定浓度的聚丙烯腈(PAN)和丙烯腈(AN)，则在实验所用的腈纶废水中不再投加氮源；实验中只投加磷源。实验用水的pH值在7.5~8.0之间，因此，也不用投加任何碱性物质保持厌氧反应器EGSB内的pH值稳定；实验采用的EGSB(expanded granular sludge bed, 悬浮颗粒污泥床)。运行过程中，EGSB只投加微量营养元素，平均每天投加一次。进水量为0.8 L/h，HRT为12 h，平均污泥负荷为1.0 kg COD/(kg SS·d)。由于实验用水是提前运送至实验室，通常会在实验室停留24 h，因此污水一直处于缺氧状态，实验过程中检测EGSB反应器内ORP，一直在-300 mV。

2.3.1 COD及COD去除率 图4为连续运行2个月以上的实验结果。

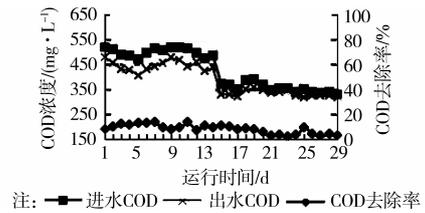


图2 COD浓度与COD去除率

如图所示，悬浮载体膨胀床处理腈纶废水有效果，但COD去除率很低，低于20%。在进水COD浓度小于350 mg/L的条件下，基本没有COD去除率。

2.2.2 成熟生物膜上的微生物 载体挂膜成功后，用显微镜观察载体内部的微生物。在载体内壁可见黄褐色的生物膜，生物膜中含有丝状菌、霉菌及游离细菌，草履虫、钟虫等原生动动物。

(1)COD浓度及COD去除率

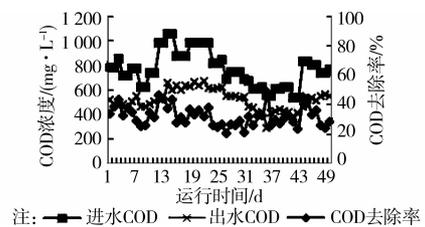


图4 COD浓度及COD去除率

从图4中可以看出，EGSB反应器出水COD浓度受进水COD浓度的影响，呈波动变化，变化趋势相似。但二者的变化又不完全一致。说明腈纶废水的水质变化较大，污水中可降解污染物浓度与COD浓度没有确定的对应关系。

EGSB反应器的平均COD去除率为35%，最高可达到45%以上。COD去除率与进水水质也没有必然联系。常常进水COD浓度较低，而COD去除率并不高，这说明腈纶废水中有部分难降解物质的含量基本是确定的。

2.3.2 分子量分布 将原水、EGSB反应器出水分别处理后做凝胶色谱分析，定性分析水中所含物质的分子量的变化情况。结果如图5所示。

根据凝胶色谱形成峰值的特点发现，原腈纶废

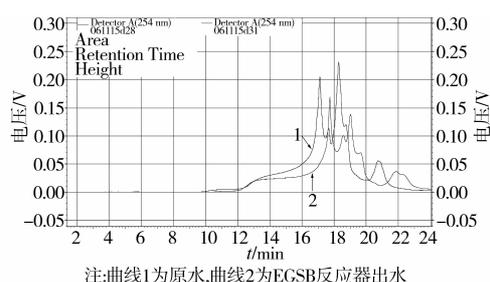


图 5 分子量分布

水所含物质的分子量主要形成了 3 个峰值,表征 3 个不同分子量的物质。峰出现的时间越早,说明分子量越大。原水的第 1 个峰值出现在分子量 15 万到 10 万之间,第 2 个峰值出现在 10 万到 2 万之间,第 3 个峰值分子量低于 2 万。经过厌氧处理后,腈纶废水的 3 个峰值物质的峰波后移且高度下降,形成了 EGSB 反应器出水的 3 个峰值。说明腈纶废水中的低聚物(PAN)经过厌氧处理后分子量变小,难降解物质的浓度也变小,形成的小分子物质更容易被后续工艺中的微生物降解利用。

2.3.3 B/C 的变化 对原水及 EGSB 反应器出水分别进行了 BOD_5 测试。结果发现,原水的 B/C 由 0.17 上升到 0.42,EGSB 反应器的平均 B/C 达到 0.4 以上。这说明原腈纶废水经过 EGSB 反应器处理后更易降解,该结果与污水中分子量变化结果相印证。即原腈纶废水经过 EGSB 反应器中厌氧微生物的降解代谢,将其中的长链、难降解物质转变成了易降解、短链分子,同时去除一部分污染物质。

3 结论

通过 3 个对比实验和相关的化学指标分析,可得到如下结论:

1)好氧活性污泥法不适合处理含腈废水。虽然 CN^- 在氧含量较高的条件下可以去除一部分,但还是对微生物产生一定的毒性影响。同时,含腈废水中主要污染物为难降解长链分子,不利于好氧微生物的代谢生长。在长期的低营养状态下,微生物逐渐失去活性。

2)悬浮载体膨胀床处理含腈废水的效率低。主要是由于腈纶废水中所含易降解物质较少,而悬浮载体膨胀床内形成的优势种群又不具备降解 PAN 的能力,所以仅可以维持反应器内一定的生物量,而污染物的去除率较低。

3)厌氧生物反应器适合做含腈废水的一级处理工艺,污染物除去率可达 35% 以上。改善了含腈废水的可生化性,废水 B/C 由 0.2 提高到 0.4 以上,降

低了有机物的分子量,有利于后续的生物处理工艺对含腈废水的深度处理。

参考文献:

- [1] 丁春生,李达钱. 化工废水处理技术与发展[J]. 浙江工业大学学报,2005,6(33):647-651.
Ding C S, Li D Q. Processes and developments on chemical wastewater treatment [J]. Journal of Zhejiang University of Technolog, 2005,33 (6):647-651.
- [2] 段晓军,孙舒苗,杨双春,等. 腈纶废水处理技术研究进展[J]. 辽宁化工,2008,10(37):673-676.
Duan X J, Sun S M, Yang S C, et al. The status of acrylic fiber wastewater treatment [J]. Liaoning Chemical Industry, 2008,37(10):673-676.
- [3] 郭栋,曹红. 混凝-过电位三维电解-兼氧-好氧工艺处理干法腈纶废水[J]. 工业水处理,2009,7(29):35-37.
Guo D, Cao H. The treatment of dry-spun acrylic fiber wastewater by coagulation-potential three-dimensional electrolysis-facultative aerobic-aerobic process [J]. Industrial Water Treatment, 2009,29(7):35-37.
- [4] 郭桂悦,梁忠越,荣丽丽. 纳米材料对腈纶废水可生化性影响研究[J]. 工业水处理,2009,2(29):35-37.
Guo G Y, Liang Z Y, Rong L L. Study on the effect of nano-material on the biodegradability of acrylic fiber wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2009,29 (2):35-37.
- [5] 杨江红,周世辉. 两相厌氧处理腈纶废水的可行性分析[J]. 云南环境科学,2006,25(2):38-39.
Yang J H, Zhou S H. Feasibility analysis of treating wastewater from acrylic fibers industry by two-phase anaerobic process [J]. Yunnan Environmental Science, 2006,25(2):38~39.
- [6] 俞天明,王长振,谢正苗,等. 膨润土和石灰处理腈纶废水的效果[J]. 科技通报,2008,3(24):424-426.
Yu T M, Wang C Z, Xie Z M, et al. Treatment of wastewater from acrylic fiber plant, using bentonite and lime [J]. Bulletin of Science and Technology, 2008,24 (3):424-426.
- [7] 吴刚,周东凯,蒋林时,等. 腈纶工业废水复合絮凝剂的开发及其处理研究[J]. 当代化工,2006,1(35):29-33.
Wu G, Zhou D K, Jiang L S, et al. Exploitation and treatment of study on composite flocculants applied in acrylic fiber craft wastewater [J]. Contemporary Chemical Industry, 2006,35(1):29-33.
- [8] 赵朝成,陆晓华,刘海洪,等. 腈纶废水生化处理研究[J]. 工业水处理,2004,5,5(24):42-45.
Zhao C C, Lu X H, Liu H H, et al. Study on the biochemical treatment of acrylic fiber wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2004,5,24(5):42-45.

- [9] 王元,徐志兵,彭方明. SBR 工艺处理腈纶混合废水试验研究[J]. 安庆师范学院学报:自然科学版,2004,10(2):88-89.
Wang Y, Xu Z B, Peng F M. Experimental study on the treatment of wastewater mixed with acrylic fiber by SBR process [J]. Journal of Anqing Teachers College: Natural Science Edition, 2004,10(2):88-89.
- [10] Pereira M A, Roest K, Stams A J M, et al. Molecular monitoring of microbial diversity in expanded granular sludge bed (EGSB) reactors treating oleic acid [J]. FEMS Microbiology Ecology, 2002,41:95-103.
- [11] Kirby R M, Bartram J, Richard C. Water in food production and processing: quantity and quality concerns [J]. Food Control, 2003,14(5):283-299.
- [12] Lee H S, Park S J, Yoon T L. Wastewater treatment in a hybrid biological reactor using powdered minerals: Effects of organic loading rates on COD removal and nitrification [J]. Process Biochemistry, 2002,38(1):81-88.
- [13] Collins G, Woods A, McHugh S, et al. Microbial community structure and methanogenic activity during start-up of psychrophilic anaerobic digesters treating synthetic industrial wastewaters [J]. FEMS Microbiology Ecology, 2003,46(2):159-170.
- [14] Daidou Ahn T, Tsuneda S, Hirata A. Characterization of denitrifying phosphate-accumulating organisms cultivated under different electron acceptor conditions using polymerase chain reaction-denaturing gradient gel electrophoresis assay [J]. Water Research, 2002,36:403-412.
- [15] 国家环境保护局. 水与废水检测分析方法 [M]. 3 版. 北京:中国环境科学出版社,1997,233-237.

(编辑 胡玲)

(上接第 61 页)

- [14] 闫立龙. BAF 工艺处理高浓度尿素废水试验研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学博士学位论文,2007:68-69.
Yan L L. Study on treatment of high concentration urea wastewater with BAF technology [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007: 68-69.
- [15] 曾龙云,杨春平,郭俊元,等. 间歇曝气生物滤池生物除磷性能研究[J]. 环境科学,2012,33(1):198-200.
Zeng LY, Yang C P, Guo J Y, et al. Biological phosphorus removal in intermittent aerated biological filter [J]. Environmental Science, 2012, 33(1): 198-200.
- [16] 陈永志,彭永臻,王建华,等. A²/O-曝气生物滤池工艺处理低 C/N 比生活污水脱氮除磷[J]. 环境科学学报, 2010,30(10):1958-1960.
Chen Y Z, Peng Y Z, Wang J H, et al. Biological phosphorus and nitrogen removal in low C/N ratio domestic sewage treatment by a A²/O-BAF combined system [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(10): 1958-1960.

(编辑 罗敏)