

兼氧-好氧工艺处理苯胺基乙腈废水试验研究*

何 强, 何孟狄, 吉方英, 瞿 俊

(重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400045)

摘要:采用兼氧-好氧生物处理工艺,对某化工厂的苯胺基乙腈废水处理进行了试验研究,并用化学沉淀法对生化处理出水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 进行处理。试验结果表明,当进水 COD_{Cr} 为1 000~2 000 mg/l, $\text{NH}_3\text{-N}$ 为300 mg/l时,出水 COD_{Cr} 为200~300 mg/l, $\text{NH}_3\text{-N}$ 为30 mg/l,处理出水能达到作为化工生产工艺回用冷却水的要求。

关键词:兼氧-好氧工艺;苯胺基乙腈废水

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

某化工厂生产苯胺基乙腈,其废水成份复杂,主要含有羟基乙腈、苯胺、苯胺基乙腈、氰化物以及少量的硫代硫酸钠。废水中有机物浓度高,溶解性好,含氮量高。为了解决该厂的废水处理问题,先进行了实验室试验研究。

试验采用兼氧-好氧生物处理工艺,通过兼氧微生物内具有易于诱导多样化的开环酶体系,促使苯环和芳烃化合物酸化裂解而转化成有机酸,改善废水的可生化性,从而提高好氧处理的出水水质^[1]。在好氧系统中,利用PACT-SBR技术提高系统的处理能力。最后辅以物化处理脱氮。试验的目的是通过对该废水的处理,使出水能作为冷却水回用于生产工艺,要求 COD_{Cr} 小于300 mg/L。

1 废水水质、水量与处理工艺流程

1.1 试验水质

试验用废水取自该化工厂苯胺基乙腈生产工艺,不同时段水质变化较大,原水混合水质指标为 $\text{pH}=6.0$ 左右, $\text{COD}_{\text{Cr}}=25\ 000\sim 30\ 000\text{ mg/L}$, $\text{BOD}_5=6\ 500\sim 7\ 500\text{ mg/L}$,总氮约1 500 mg/L,废水中不含磷。 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}=0.25$ 左右。原水中的氮主要以化合物的形式存在,随着反应的进行而逐渐游离出来。该废水悬浮物少,外观清澈透明,呈棕色。

本试验中,考虑到工厂正在进行原水中废料的回收试验,成功后将降低废水 COD 浓度。同时也考虑到工厂实际生产中,将让部分处理出水回用稀释,因此试验中将原水稀释, COD 最高浓度为2 000 mg/l。

1.2 试验水量

苯胺基乙腈废水主要来自于该厂离心工艺和缩合工艺,目前的废水量为 $5\sim 10\text{ m}^3/\text{d}$,实验室试验平均处理水量为 $3\sim 6\text{ L/d}$ 。

1.3 废水处理工艺流程

废水处理工艺流程为:原水→兼氧系统→PACT-SBR系统→物化后处理→出水

2 试验方法与过程

2.1 污泥驯化

污泥驯化试验装置如图1所示。试验中,反应器容积为10 L。

* 收稿日期:2002-05-16

作者简介:何 强(1964-),男,江苏江阴人,博士,教授,主要从事污水处理技术的研究。

试验接种污泥取自重庆市唐家桥城市污水处理厂。污泥驯化时,同时作两组试验进行对比,记为1号、2号。1号试验直接用稀释后的废水进行驯化,进水 COD_{Cr} 由 1 000 mg/L 逐渐增至 2 000 mg/L;2号试验用废水和粪便水的混合液进行驯化,进水 COD_{Cr} 由 600 mg/L 逐渐增至 1 500 mg/L 左右。试验中,加入 KH_2PO_4 以补充磷元素,按质量比 $COD_{Cr}:P=250:1$ 加入。每曝气 48 h 后,换水 5 L,溶解氧控制为 3 mg/L。试验共进行了 20 d。

2.2 生化处理试验

2.2.1 兼氧试验

试验装置同图 1,反应器容积改为 5 L。

试验中,所用的污泥来自上一阶段 2 号反应器,试验号记为 3 号,采用微量曝气,溶解氧控制在 0.7 mg/L 左右,进水 COD_{Cr} 从 1 200 mg/L 开始,逐步增至 2 000 mg/L。每曝气 24 h 后换水 3 L。

2.2.2 PACT-SBR 试验

试验装置同图 1,反应器容积为 5 L。

将 2 号反应器污泥为接种污泥进行两组试验,记为 4 号和 5 号,均完全以化工废水作为原水。4 号不加活性炭,进水 COD 由 700 mg/L 逐步增至 1 500 mg/L,初始 MLSS = 2 992 mg/L;5 号加入粉末活性炭(166.7 mg/L),进水 COD 由 1 400 mg/L 逐步增至约 2 000 mg/L,初始 MLSS = 5 040 mg/L。该阶段进水都是经过兼氧处理的。试验中,每隔 2 d 在进水时加入少量生活污水。运行周期为 24 h,其中进水 1 h,搅拌 1 h,曝气 4 h,搅拌 2 h,曝气 2 h,沉淀 2 h,搅拌 2 h,曝气 4 h,搅拌 2 h,曝气 2 h,沉淀 1 h,排水 1 h。每周期排水 3 L。

2.3 物化后处理

由于废水中的氮是在生化反应中逐渐游离出来的,废水经过生化处理后,氨氮的浓度很高,在 600 mg/l 以上。本实验对 SBR 系统的出水采用化学沉淀法去除氨氮。

试验反应器采用 500 mL 烧杯,用磁力搅拌器搅拌。化学沉淀剂采用 $MgO + H_3PO_4$ 。将不同配比的沉淀剂加到水样中,用浓 NaOH 溶液调节 pH 值到 9~11 之间,搅拌 20~30 min 左右,静置沉淀,取上清液测氨氮浓度。

3 试验结果与分析

3.1 试验结果

3.1.1 污泥驯化阶段

污泥驯化过程中, COD_{Cr} 的去除情况如表 1 所示。经过 20 d 的驯化, COD 去除率达到较高水平,表明污泥已适应该废水,菌种培养成功。

3.1.2 生化处理阶段

(1)兼氧试验

经过 1 个月的试验,将稳定运行的实测平均值列于表 2。

(2)PACT-SBR 试验

试验经过 20 d 后,4 号和 5 号的出水 COD_{Cr} 可降至 200 mg/L 以下,去除率可达 90% 以上。结果如表 3 所示。

3.1.3 物化处理阶段

实验测得不同沉淀剂投量下的出水氨氮浓度,如表 4 所示。原水氨氮为 663 mg/L。

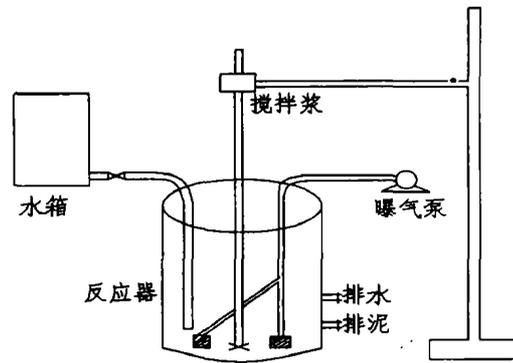


图 1 实验装置

表1 污泥驯化期间进出水 COD_{Cr}(mg/L)

运行时间(d)	1号反应器			2号反应器		
	进水 COD	出水 COD	去除率(%)	进水 COD	出水 COD	去除率(%)
1	897	927	-	625	635	-
3	1 041	883	15.2	700	485	30.7
8	1 452	448	69.1	950	190	80.0
11	1 944	1 101	43.4	1 406	801	43.0
17	1 606	827	48.5	857	240	72.0
20	1 135	543	52.2	751	203	73.0

表2 兼氧试验的运行结果

运行时段(d)	进水 COD _{Cr} (mg/L)	进水 BOD ₅ (mg/L)	进水 BOD ₅ /COD	出水 COD _{Cr} (mg/L)	出水 BOD ₅ (mg/L)	COD _{Cr} 去除率 (%)	出水 BOD ₅ /COD
1	1 321	287	0.217	1 314	296	0.5	0.225
3	1 608	391	0.243	1 420	401	11.7	0.282
5	1 538	357	0.232	1 302	462	15.3	0.355
4	1 974	501	0.254	1 526	616	22.7	0.404
7	2 120	504	0.238	1 286	590	39.3	0.459
5	2 002	502	0.251	1 230	588	38.6	0.478

表3 PACT-SBR试验中进出水 COD_{Cr}(mg/L)值

运行时段(d)	4号(无活性炭)			5号(有活性炭)		
	进水 COD _{Cr}	出水 COD _{Cr}	去除率(%)	进水 COD _{Cr}	出水 COD _{Cr}	去除率(%)
1	724	224	69.1	1 411	136	90.4
3	696	242	65.2	1 414	116	91.8
5	1 047	174	83.4	1 708	145	91.5
4	1 482	202	86.4	1 936	174	91.0
6	1 387	190	86.3	1 980	183	90.8
4	1 567	198	87.4	2 070	158	92.4

表4 沉淀剂配比对氨氮去除的影响

H ₃ PO ₄ :MgO	上清液氨氮浓度(mg/L)	去除率(%)
0.9:1	187	71.8
1:1	122	81.6
1.3:1	106	84.0
1.7:1	70	89.4
2:1	14	97.9
2.5:1	24	96.4
3:1	31	95.3

3.2 结果分析

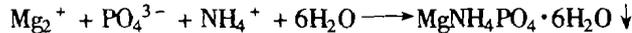
3.2.1 粉末活性炭的作用

从表3可以看出,加入粉末活性炭能显著提高废水的处理效果,而且出水的色度也大大降低。粉末活性炭与悬浮的生物相结合,形成了活性炭-活性污泥颗粒,使吸附作用与生化作用相结合,大大改善了对有机物的去除效果。由于活性炭的吸附作用大部分是在微孔中进行的,吸附量受微孔的支配,而活性炭外部的生物膜层与活性炭一起,构成充满细孔的絮体结构,因此这种颗粒的物理、化学和生物作用都不是独立的,而是通过相互影响、相互促进而达到生物降解、吸附和解吸的动态平衡。由于活性炭的作用,某些不可降解的成分因吸附而得到处理。同时,活性炭还起了类似生物膜载体的作用,因此处理效果大大提高^[2]。

3.2.2 氨氮处理

本研究生物处理出水氨氮浓度在600~800 mg/L之间,生物脱氮效果并不明显,可能是废水中含有抑制硝化菌生长的物质。本试验向含有氨氮的废水中投加化学沉淀剂 MgO + H₃PO₄,与 NH₄⁺ 反应生成 MgNH₄PO₄ 沉淀^[3]。结果表明,当 pH 为 9~11,氨氮浓度小于 700 mg/L 时,去除率可以达

到 90% 以上。反应式为:



因为 H_3PO_4 为三元弱酸, 当 pH 小于 9 时, H_3PO_4 电离出的 PO_4^{3-} 很少, 溶液中的 PO_4^{3-} 浓度很低, 不利于 MgNH_4PO_4 沉淀的生成, 而主要生成 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; 当 pH 值大于 11 时, 由于在强碱性条件下, 溶液中的 NH_4^+ 变成游离氨, 不利于废水中氨氮形成沉淀而去除。同时, 由于水中 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 的溶度积 9.8×10^{-25} 远远小于 MgNH_4PO_4 的溶度积 2.5×10^{-13} , 故在强碱性溶液中, 将生成比 MgNH_4PO_4 更难溶的 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀, 氨氮也不能得到很好的去除。

理论上, MgO 、 H_3PO_4 和 NH_4^+ 反应生成 MgNH_4PO_4 沉淀, 沉淀剂 MgO 和 H_3PO_4 的量之比为 1:1。但 H_3PO_4 为三元弱酸, 在水中存在三级电离, $K_3 = 4.2 \times 10^{-13}$, 故在 pH 值为 9~11 时, 溶液中的 PO_4^{3-} 浓度较低, 要保证氨氮的去除率较高, 初始 H_3PO_4 的量应大些。随着反应的进行, 一方面, 生成 MgNH_4PO_4 沉淀促进电离进一步进行; 另一方面, 电离生成的 H^+ 又使反应系统的 pH 值下降, 抑制沉淀反应的进一步进行。所以, 在反应时, 应控制系统的 pH 值。本试验中控制 pH 在 9~11, 取得了较好的沉淀效果。

由表 4 可以看出, 当 $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{MgO} = 2:1$ 时, 氨氮的去除效果最好, 配比过高或过低都会影响去除效果。生成的 MgNH_4PO_4 沉淀可用作农业肥料, 具有一定的利用价值。

4 结论

1) 化工厂产生的苯胺基乙腈废水水量不大但水质复杂。以城市污水厂污泥接种, 经过驯化后可用于生物处理系统; 废水经过兼氧处理, 可提高其可生化性, 利于后续生物处理。

2) 采用兼氧—好氧工艺处理苯胺基乙腈废水是可行的, 系统中加入一定量的粉末活性炭和生活污水, 可以取得较好的处理效果。当进水 COD 在 2 000 mg/l 左右时, 运行周期 24 h 时, COD 去除率在 90% 以上, 出水低于 200 mg/l, 满足了工艺回用要求。

3) 采用化学方法处理出水中的氨氮, 沉淀剂 MgO 和 H_3PO_4 的最佳配比为 2:1, 在 pH 值为 9~11 的条件下, 氨氮去除率可达 97% 以上, 出水可以达到相应的排放标准。

参考文献:

- [1] 牛樱, 等. 兼氧—好氧工艺处理高浓度化工废水[J]. 工业水处理, 2000, 20(8): 8-10.
- [2] 文远高, 等. SBR 法处理有机磷农药废水的研究[J]. 工业用水与废水, 2002, 22(1): 40-42.
- [3] 黄骏, 陈建中. 氨氮废水处理技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(1): 66-67.

Study on N - Phenylglycinonitrile Wastewater Treatment by Anoxic - Aerobic Process

HE Qiang, HE Meng - di, JI Fang - ying, Qu Jun

(Faculty of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: The anoxic - aerobic process was used to treat n - phenylglycinonitrile wastewater from a chemical plant. Furthermore, the chemical process was used to remove ammonia from effluent of bio - chemical process. The results show that when the influent contains COD_{Cr} 1 000 - 2 000 mg/L and $\text{NH}_3 - \text{N}$ 300 mg/L, the effluent would contain COD_{Cr} 200 - 300 mg/L and $\text{NH}_3 - \text{N}$ 30 mg/L. The treated water can be reused as cooling water for the factory.

Keywords: anoxic - aerobic process; n - phenylglycinonitrile wastewater