

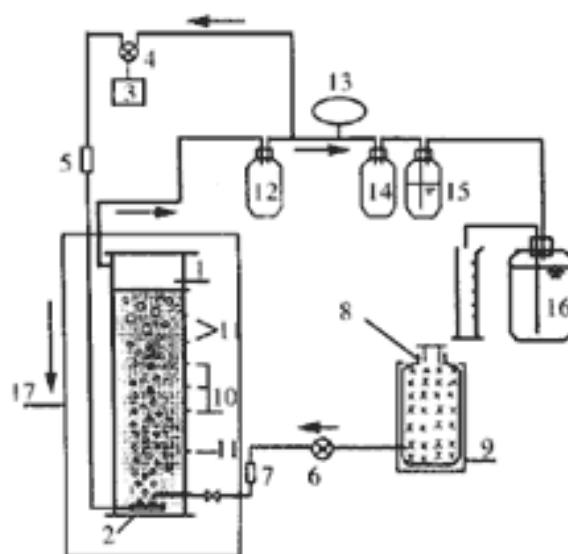
厌氧序批式反应器预处理焦化废水研究

焦化废水是在生产焦炭、煤气、焦油及其它焦化产品的过程中产生的废水。由于焦化废水含高浓度的氨氮和许多难生物降解有机物，对环境危害较大。厌氧预处理可以将焦化废水中难以生物降解的有机物转化为一些易于生物降解的有机物，为后续的好氧生物降解创造良好条件，从而提高整个系统的处理效率^[1]。本课题研究厌氧序批式反应器（ASBR）对焦化废水进行预处理的可行性及工艺特性。

1 试验材料与方法

1.1 ASBR 反应器实验运行系统

小试规模 ASBR 反应器置于 35℃ 恒温室中。实验用水取自太原市煤气公司焦化厂经过除油、蒸氨工序之后的焦化废水。实验装置如图 1 所示。



1 ASBR 反应器; 2 布气环; 3 时间控制器; 4 气泵; 5 气量计; 6 进水泵; 7 液量计; 8 进水瓶; 9 保温材料; 10 出水口; 11 取样口; 12 泡沫分离器; 13 气袋; 14 气体取样瓶; 15 水封瓶; 16 测气瓶; 17 恒温箱

图 1 ASBR 实验运行系统

1.2 生物化学甲烷势（BMP）测定方法

容积为 500mL 的葡萄糖瓶作为生物化学甲烷势（BMP）测定用反应器。BMP

的测定步骤：取 100mL 颗粒污泥置于 500mL 的葡萄糖瓶中，加适量的背景无机营养液和 350mL 的焦化废水中（ $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})=800\text{mg/L}$ ），用氮气吹走葡萄糖瓶中的空气以保证厌氧状态并用医用橡皮塞密封瓶口。将葡萄糖瓶置于 35℃ 的环境中进行培养。

同时进行空白测定：即在另一葡萄糖瓶中只加入 100mL 的颗粒污泥，而不加入焦化废水，其它步骤同上。每日分别记录水样和空白的甲烷产气量，直至产气停止。由于葡萄糖瓶中排出的气体包含有甲烷和 CO_2 ，而 CO_2 不能代表厌氧条件下 COD_{Cr} 的相应减少量，故应将产生的 CO_2 用 0.1mol/L 的 NaOH 吸收。当水样和空白都不再产气时，BMP 测定结束。此时，水样总产气量减去空白总产气量就是 BMP 的测定结果。

1.3 实验内容

①用焦化废水对 ASBR 反应器中的以蔗糖为基质培养的厌氧颗粒污泥进行驯化；

②测定焦化废水的 BMP；

③研究 ASBR 工艺厌氧预处理焦化废水的工艺条件和工艺特性。

2 结果与讨论

2.1 驯化过程

实验中采用逐步增加以蔗糖为基质的进水中焦化废水所占 COD_{Cr} 的比例，同时逐步降低有机负荷的方法对以蔗糖为基质培养出来的接种厌氧颗粒污泥进行驯化，使微生物逐步适应低浓度有毒难降解的焦化废水的特性。驯化历时共 225d。驯化后颗粒污泥稳定。

2.2 BMP 的测定

对颗粒污泥经 175d 处理焦化废水的驯化后，取少量的颗粒污泥对焦化废水进行 BMP 测定。用 BMP 来评价厌氧工艺对焦化废水可能达到的最大处理效率。应该指出，BMP 和 BOD_5 一样，是废水中有机污染物生物转化的评价指标，BMP 不等于厌氧工艺中所能去除的有机物数量，只有在动态工艺试验中，才能最终确定有多少有机污染物可以转化为甲烷^[2]。

BMP 测定表明，厌氧处理焦化废水时， COD_{Cr} 的最大甲烷化率为 41.9%。

2.3 ASBR 最佳工艺参数的正交试验

根据驯化过程的经验，可以确定影响 COD_{Cr} 去除率的 3 个重要因素分别为：进水时间与反应时间的比值 (t_f/t_r)、沼气搅拌强度和间歇搅拌方式。为了选择出最佳的 ASBR 运行条件，完成驯化后，对进水时间与反应时间的比值、搅拌强度、间歇搅拌方式这 3 个对处理效率影响明显的运行条件通过正交试验做出选择。实验中运行周期为 24h，进水 pH 控制在 7.0~8.0，沉淀时间为 1h。

选择的进水时间与反应时间比值为 3 个水平 0.3，0.5 和 1.0。考虑到搅拌对实验的影响程度，搅拌太弱时，搅拌不均匀；但搅拌太强时，对颗粒污泥剪切力太大，造成颗粒污泥解体，选取沼气搅拌强度的 3 个水平为 200，300，400mL/min；间歇搅拌方式为 30s/30min、30s/20min，100s/45min。最后根据要做的实验中的因子数（3 个）及水平数（3 个）选择正交表为 $L_9(3^4)$ 正交试验分配及分析见表 1。

表 1 ASBR 正交试验结果及分析

水平	A	B	C	D	数据 y				合计 Y
因子	进水时间/反应时间	搅拌硬度	间 歇 搅 拌 方式	空白					
实验号	t _f /t _r	mL/min	s/min		COD _{cr} 去除率/%				
1	0.3	200	30/20	1	16.69	17	16.32	16.26	66.27
2	0.3	300	30/30	2	16.09	14.4	16.12	16.16	62.77
3	0.3	400	100/45	3	15.98	15.19	16.19	16.24	63.6
4	0.5	200	30/30	3	29.63	22.77	24.92	23.4	100.72
5	0.5	300	100/45	1	33.92	38.51	36.07	33.37	141.87
6	0.5	400	30/20	2	27.87	28.15	25.33	26.79	108.14
7	1.0	200	100/45	2	18.47	18.98	23.02	21.01	81.48
8	1.0	300	30/20	3	18.6	18.99	20.44	19.06	77.09
9	1.0	400	30/30	1	22.31	24.96	26.64	25.93	100.04
M ₁	M ₁₁ =192.64	M ₁₂ =248.47	M ₁₃ =251.5	M ₁₄ =308.18					T=801.98
M ₂	M ₂₁ =350.73	M ₂₂ =281.73	M ₂₃ =263.53	M ₂₄ =252.39					

M ₃	M ₃₁ =258.61	M ₃₂ =271.78	M ₃₃ =286.95	M ₃₄ =241.41					
m ₁	m ₁₁ =64.21	m ₁₂ =82.82	m ₁₃ =83.83	m ₁₄ =102.73					
m ₂	m ₂₁ =116.91	m ₂₂ =93.91	m ₂₃ =87.84	m ₂₄ =84.13					
m ₃	m ₃₁ =86.20	m ₃₂ =90.59	m ₃₃ =95.65	m ₃₄ =80.47					
R _j 极 差	158.09	33.26	35.45	66.77					
S _j	S ₁ =1050.85	S ₂ =48.57	S ₃ =54.16	S ₄ =213.65					S ₁ =1447.1

采用表 L₉(3⁴)所做的 9 次实验的结果来分析各因子水平改变对实验的影响, 结果见表 1。

由表 1, 因子 A (t_f/t_r 比值) 的平均值 m_{ij} 分别为: m₁₁=64.21, m₂₁=116.91, m₃₁=86.20。这 3 个均值差别较大, 这种差别反应了因子 A (t_f/t_r 比值) 的 3 个不同水平的改变对实验 COD_{cr} 去除率的影响。可以看出, m₂₁=116.91 最大, 说明因子 A 取 A₂ 水平最好, 即 t_f/t_r 取 0.5 时试验结果最好。同理 m₂₂ 值大于 m₁₂ 和 m₃₂, 说明搅拌强度在取 300mL/min 时试验结果最佳; m₃₃ 值大于 m₁₃ 和 m₂₃, 说明间歇搅拌方式取 100s/45min 时实验结果最好。

由上述分析可以得出实验的最佳工艺条件为 A₂B₂C₃, 即为第 5 号实验。ASBR 厌氧预处理焦化废水的最佳运行条件为: t_f/t_r 值为 0.5; 搅拌强度为 300mL/min; 间歇搅拌方式为 100s/45min。

在上述正交试验所选定的最佳工艺参数下稳定运行了 53d。ASBR 反应器进水焦化废水 COD_{cr} 的质量浓度为 416~1304mg/L, 进水氨氮的质量浓度为 230~668mg/L, 进水碱度为 500~840mg/L, 进水 pH 值为 7.0~8.0。每次新取的水样稳定运行 2~3d 后, COD_{cr} 去除率可稳定在 30%~40%, 与 BMP 测定结果吻合。

2.4 颗粒污泥状态

接种颗粒污泥粒径一般为 2~3mm。在用焦化废水对颗粒污泥进行驯化时, 随着有机负荷的不断降低及进水中焦化废水比例的不断增加, 颗粒污泥形状变为近似椭球形, 粒径减小, 其中粒径多为 1.7×1.5mm 的个体。ASBR 反应器中接种的颗粒污泥以甲烷八叠球菌为主体。在 ASBR 厌氧预处理焦化废水实验结束时, 采用电镜扫描技术 (SEM) 对 ASBR 反应器中颗粒污泥的微生物相进行了观察, 观察结果表明反应器中的颗粒污泥以甲烷丝状菌为主体, 也发现有少量的甲烷八叠球菌, 结果见图 2 至图 4。实验接种颗粒污泥是用蔗糖培养而成, 蔗糖为易生物

降解物质，进水 COD_{Cr} 的质量浓度达 7200mg/L，反应器中乙酸浓度高，颗粒污泥以甲烷八叠球菌为主。焦化废水中 COD_{Cr} 的质量浓度较低，大多数情况下低于 1000mg/L，焦化废水为难生物降解有机物，ASBR 反应器中乙酸浓度低，在低乙酸浓度环境下，甲烷丝状菌成为优势菌而大量繁殖^[3]。



图2 颗粒污泥外形

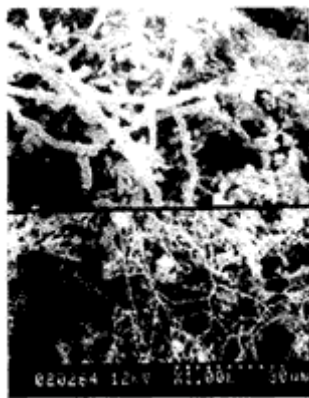


图3 外层孔洞中的甲烷八叠球菌

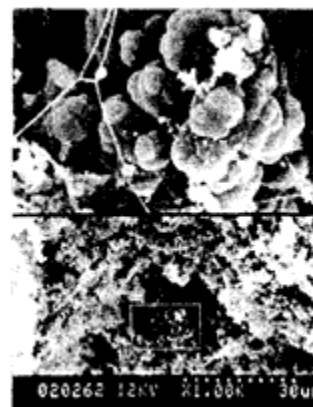


图4 颗粒中部的丝状菌

3 结论

通过以上的实验工作和分析讨论，可得出如下结论：

①BMP 测定表明，厌氧处理时焦化废水中 COD_{Cr} 甲烷化率的极限比例为 41.9%；

②对生物有抑制和毒害作用的低浓度焦化废水不会使 ASBH 中颗粒污泥解体；

③ASBR 厌氧预处理焦化废水的重要工艺条件为：进水时间与反应时间之比值 (t_f/t_r)、搅拌强度、间歇搅拌方式。进水时间与反应时间之比值取 0.5，沼气搅拌强度取 300mL/min，间歇搅拌方式取 100s/45min；

④用 ASBR 厌氧预处理焦化废水时，在中温 35℃ 下运行，反应器中 ρ (MLSS) 值为 22.9g/L，运行周期取 24h (其中进水 7.2h，反应 14.3h，沉淀 2.0h，排水 0.5h)。当进水 COD_{Cr} 的质量浓度为 416~1304mg/L，有机负荷 (COD_{Cr}) 为 0.17~0.54g/(L·d) 时，COD_{Cr} 去除率为 30%~40%，出水 SS 的质量浓度小于 150mg/L。