

治理技术与 综合利用

缺氧-好氧生物膜法系统处理腈纶废水中的氨氮

杜赦林 肖步诚 阎守瑜

(上海石油化工总厂环境保护研究所)

上海石化总厂腈纶厂为年产 48000t 腈纶纤维的大型化纤厂。每天从厂区排出的废水量达 10000t 之多, 其中主要含有丙烯腈 (AN)、硫氰酸钠 (NaSCN)、丙酮 (ACT)、异丙醇 (IPA) 等有毒物质。该厂于 1976 年建造了塔式生物滤池生产装置 (简称塔滤)。废水经塔滤处理后, 大部分丙烯腈虽已被生物降解, 但硫氰酸钠并未去除。根据 1982 年全年运转记录统计, 丙烯腈从 253mg/l 降到 3.3mg/l; BOD₅ 从 482mg/l 降到 229mg/l; COD_{Cr} 从 835mg/l 降到 432mg/l。同时, 丙烯腈的降解产物主要是氨氮和丙酮等, 使氨氮从 15mg/l 回升到约 50mg/l, 因而增加了治理的复杂性^[1]。

缺氧-好氧生物脱氮法 (简称 A/O 法) 是国外在七十年代发展起来的废水处理新工艺, 该法脱氮率高, 动力消耗省, 适合于旧污水厂的改造^[2]。本试验旨在探讨用 A/O 法处

表 1 进水水质成份分析

项 目	浓度 (mg/l)
COD _{Cr}	310.6~421.1
BOD ₅	136.8~251.1
NH ₃ -N	39.7~49.6
TKN	49.5~68.7
SCN ⁻	13.5~36.3
ACT	38.9~62.2
IPA	3.1~52.2
AN	0~3.2

理腈纶 (塔滤后) 废水的可行性, 并以去除硫氰酸钠和氨氮为主要目标, 使出水符合上海市排放标准 (氨氮 < 15mg/l)。

一、试 验 部 分

1. 废水水质

采用经塔滤生产装置处理后的出水, 作为本试验的进水。水质情况列于表 1。

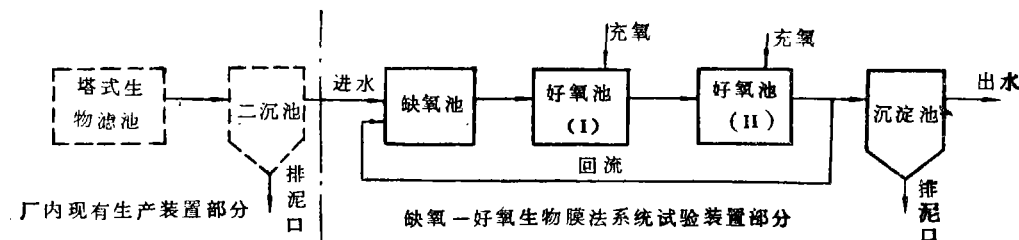


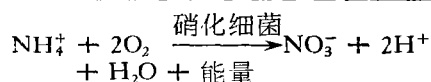
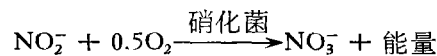
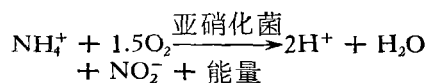
图 1 腈纶废水处理工艺流程示意图

2. 流程和装置

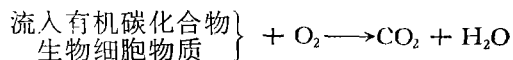
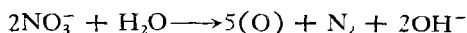
A/O 法流程如图 1 所示,整个系统由一级缺氧池和二级好氧池组成,均用 $\phi 100\text{mm}$ 的有机玻璃管制作。缺氧池有效高度为 675mm,二级好氧池有效高度均为 900mm。各池容积比为缺氧池:好氧池(I):好氧池(II)=3:4:4。三池总容积约为 20.8 l,池内都采用维纶软性纤维填料。缺氧池内放七根纤维填料,纤维束直径为 40mm;好氧池(I)内放一根纤维填料,纤维束直径为 120mm;好氧池(II)内放二根纤维填料,纤维束直径一根为 120mm,另一根为 100mm。曝气用 Z0.025-6 型空压机经减压阀后供给。进水与回流均采用 1MJNSL100 型隔膜式计量泵。

3. 反应机理

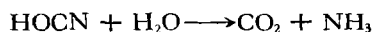
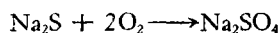
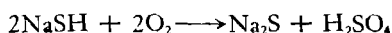
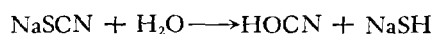
含氮有机物经异养性氨化细菌作用,分解成 NH_4^+-N 。然后在好氧条件下,又经自养性硝化细菌作用,转化为 NO_2^- 及 NO_3^- 。整个硝化过程为^[3]:



硝态氮在缺氧条件下,加入有机碳化合物作电子供给体,经兼性反硝化菌作用,硝酸盐为电子接受体,被还原为分子氮逸入大气,同时使有机物氧化分解。反应过程为^[4]:



关于能降解硫氰酸钠的微生物有自养菌和异养菌二类,自养菌主要为硫杆菌(*Thiobacillus*)属,异养菌主要为假单胞菌(*Pseudomonas*)属。其反应为^[1]:



二、结果和讨论

1. 试验结果

COD_{cr} 、 BOD_5 、 TOC 、 NH_3-N 、 TKN 、 TN 等主要指标在各池的出水浓度和去除率之平均值列于表 2。当废水停留时间平均为 9.5h,回流比平均为 2.4:1 时,几项主要指标除 TN 以外,去除率都达到 80% 以上。

在整个运转系统中,缺氧池仅占总容积的 27%,而 COD_{cr} 去除率占总值的 48%; BOD_5 去除率占总值的 52%; TOC 去除率占总值的 37%,说明缺氧池在进行反硝化的同时,具有较强的去碳作用。 TN 基本上依靠缺氧池的反硝化去除,占总脱氮率的 87%,由此可见,在 A/O 系统中,缺氧池也是较重要的组成部分。

好氧池继续去碳,同时使 TKN 转化为 NH_3-N ;使 NH_3-N 氧化为 NO_3-N 。好氧池(I)的出水 COD_{cr} 为 44.97mg/l; BOD_5 为 4.66mg/l; NH_3-N 为 12.27mg/l,说明废

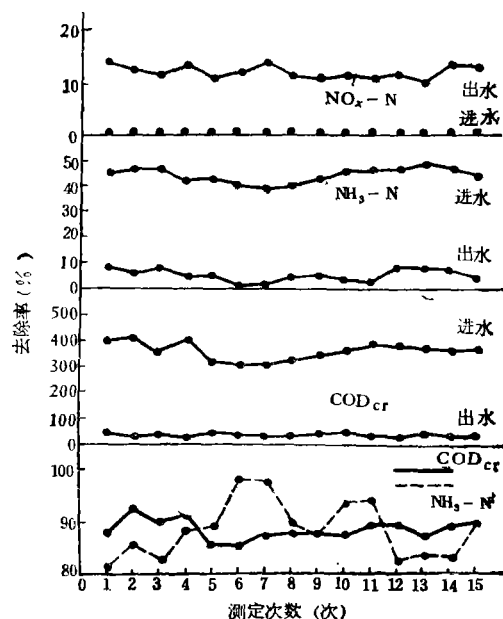


图 2 COD_{cr} 、 NH_3-N 、 NO_x-N 总进水与总出水值的经时变化关系

表 2 塔滤生产装置及缺氧-好氧生物膜法系统处理腈纶废水的各段出水效果*

池别 项 目	塔滤生产装置			缺氧池			好氧池 (I)			好氧池 (II)			缺氧- 好氧系 统总去 除率 (%)
	进水 浓度 (mg/l)	出水 浓度 (mg/l)	去除率 (%)	实际进 水浓度 (mg/l)	出水 浓度 (mg/l)	去除率 (%)	进水 浓度 (mg/l)	出水 浓度 (mg/l)	去除率 (%)	进水 浓度 (mg/l)	出水 浓度 (mg/l)	去除率 (%)	
COD _{Cr}	673.12	365.75	45.66	136.26	90.58	42.46	90.58	44.97	42.40	44.97	40.64	4.03	88.89
BOD ₅	394.72	197.07	50.07	59.88	30.33	50.98	30.33	4.66	44.29	4.66	2.72	3.35	98.62
TOC	未测定	91.47	—	33.14	24.24	30.09	24.24	11.97	45.61	11.97	8.84	11.63	90.33
NH ₃ -N	25.43	44.82	-76.25	16.86	16.40	3.54	16.40	12.27	31.33	12.27	5.22	53.48	88.35
NO ₂ -N	未测定	0.02	—	0.95	0.29	—	0.29	0.81	—	0.81	1.39	—	—
NO ₃ -N	未测定	0.20	—	7.99	0.53	—	0.53	5.02	—	5.02	11.23	—	—
TKN	未测定	57.39	—	23.07	22.00	6.34	22.00	16.23	34.18	16.23	8.77	44.20	84.72
TN	未测定	57.61	—	32.04	22.82	54.43	22.82	22.06	4.49	22.06	21.39	3.95	62.87
SCN ⁻	23.25	21.74	6.49	6.42	6.69	-4.19	6.69	0.16	102.13	0.16	0.04	1.88	99.82
ACT	15.17	50.11	-230.32	14.74	9.99	32.22	9.99	0.29	65.82	0.29	未检出	1.97	100.00
IPA	95.48	12.99	86.40	3.82	0.54	85.87	0.54	未检出	14.13	未检出	未检出	—	100.00
AN	148.64	0.65	99.56	0.19	未检出	100.00	未检出	未检出	—	未检出	未检出	—	100.00

* 缺氧池进水浓度经回流稀释后实际浓度, 缺氧-好氧系统各段处理效果均以该系统总进水浓度为基准计算. SCN⁻——硫氰酸根, ACT——丙酮, IPA——异丙醇, AN——丙烯腈.

水通过缺氧池和好氧池(I)已经达到处理要求,并为自养型硝化细菌提供了有利的生长条件。

此外,好氧池(I)还转化了 34.18% 的 TKN, $\text{NO}_x\text{—N}$ 增长率达到总值的 42.46%。好氧池(II)继续去碳,并进一步硝化,使出水 COD_{cr} 仅为 40.64mg/l; BOD_5 仅为 3.35mg/l; $\text{NH}_3\text{—N}$ 低至 5.22mg/l; TKN 低至 8.77mg/l, 均达到较好的去除效果。

2. COD_{cr} 、 $\text{NH}_3\text{—N}$ 、 $\text{NO}_x\text{—N}$ 总进水与总出水值的经时变化关系

如图 2 所示,试验水质比较稳定。进水 COD_{cr} 约为 310—420mg/l; $\text{NH}_3\text{—N}$ 约为 40—50mg/l。出水 COD_{cr} 均低于 50mg/l, 最低为 30mg/l; 出水 $\text{NH}_3\text{—N}$ 最高仅为 8mg/l, 最低低至 0.75mg/l, 都较接近。出水 $\text{NO}_x\text{—N}$ 为 11.2—14.7mg/l, 具有一定的硝化能力。

3. 丙烯腈、异丙醇、丙酮、硫氰酸钠的去除情况

如表 2 所示,缺氧池对于丙烯腈、异丙醇、丙酮均有良好的去除效果,说明这些有机物在反硝化过程中,作为内碳源提供给反硝化菌。生物脱氮法在无外碳源的情况下, BOD_5/TKN 值需达到 3~5:1 时,才能正常脱氮^[5]。本试验的废水 BOD_5/TKN 值为 3.43, 属于较合适的范围。与此同时,硫氰酸钠在缺氧池无去除效果(出现负值为系统误差),只有到好氧池(I)才有明显的去除效果,说明无机碳源不能提供反硝化菌的生长。

4. 关于腈纶(塔滤后)废水的处理前景

经沉淀池的最终出水清澈透明,外观几乎与自来水无异。为此,将试验最后批样请上海石化总厂水厂测定,其结果列于表 3。

从表 3 中可以看出,处理后出水除了氨氮、亚硝酸盐氮、耗氧量(OC)略高于饮用水参考标准之外,其它指标均合乎要求。由此可见,腈纶厂的某些对水质指标不需严格控制的生产用水,今后会有希望回用或部分回用,初步做到系统的局部封闭循环,这对于合

表 3 处理后出水与水厂出水对照参考表

项 目	经 A/O 法处理的腈纶废水出水	水厂 84 年 11 月份出水平均值	水厂出水参考标准
混浊度	0.50	1.30	<3
色度(倍)	10	10	<10
余 氯	0.40	0.21	>0.05
pH 值	6.7	7.1	7.0
总 碱 度	8	108	<150
氯化物	82	73	<150
总 硬 度	103	155	<445
暂时硬度	8	108	
永久硬度	95	47	
总 铁	0.02	0.04	<0.30
总 锰	0.03	0.04	<0.10
氨 氮	2.00	0.001	
亚硝酸盐氮	0.16	0.04	<0.01
耗氧量(OC)	5.13	3.07	

* 表中单位除 pH 值以外均为毫克/升

理利用水源、改善环境、提高经济效益将有重要的意义。

三、小 结

1. 缺氧-好氧生物膜法系统处理腈纶(塔滤后)废水是可行的。试验结果表明该工艺的各项指标和氮的去除率都达到较好的效果。该法可作为解决腈纶废水经塔滤处理所遗留问题的一种很有前途的新工艺。

2. 腈纶(塔滤后)废水的 BOD_5/TKN 值为 3.43, 不需加外碳源就能进行生物脱氮处理。当进水 TN 容积负荷为 $0.146\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 时, TN 去除率达 62%。废水的 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{cr}}$ 值为 0.54, 说明可生化性能良好。当进水 BOD_5 容积负荷为 $0.5\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 时, BOD_5 去除率为 98.62%; 当进水 COD_{cr} 容积负荷为 $0.93\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 时, COD_{cr} 去除率为 88.89%。

3. 处理后出水的硫氰酸钠为 0.04mg/l , 丙烯腈、异丙醇、丙酮均未检出, TOC 仅为 8mg/l 左右. 说明出水中的有机毒物已被微生物降解得所剩无几, 显然这为今后研究该厂废水回用开辟了一条有利的途径.

4. 用软性纤维填料生物膜法, 无论是好氧池还是缺氧池均不堵塞, 可以节省因缺氧池搅拌而耗用的动力.

本试验承上海石化总厂腈纶厂、水厂和

本所三室协助, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] 周相林等, 化工环保, (4), 23(1982).
- [2] 徐亚同等, 上海环境科学, (3), 41(1983).
- [3] Russell L. C. et al., *HandBook of Advanced Wastewater Treatment*, p. 348, Van Nostrand Reinhold Company, (1977).
- [4] 北尾高嶺ウ, 下水道協会誌, 20(229), 30(1983).
- [5] Christensen M. H. and Harremoës, P. *Prog. Wat. Tech.*, 8 (4/5), 509 (1977).

柴油机尾气净化催化剂研究

顾其顺 况荣桢 陈宏德 侯治国*

(中国科学院环境化学所)

薄壁堇青石蜂窝催化剂具有阻力小, 抗热、抗振性能好, 又可采用连续挤压成型工艺. 用铂、钯贵金属作催化剂, 虽然成本较高, 但其使用寿命长, 催化活性比贱金属高.

对它的制备方法进行研究, 仍有其现实意义. 本文在前一工作基础上^[1], 进一步研究催化剂制备条件对 CO 氧化活性的影响, 并进而考察其对柴油机尾气的净化效果.

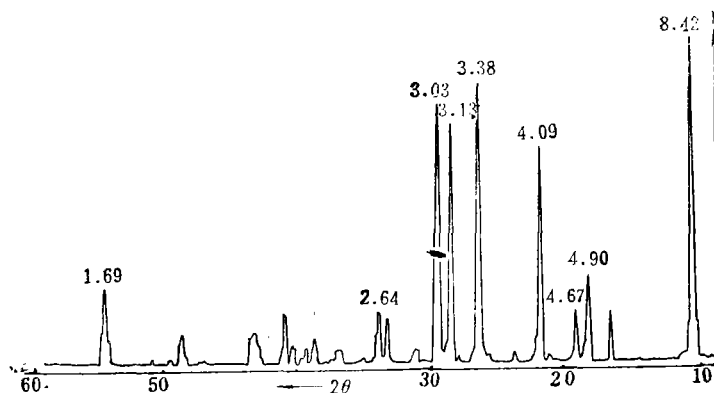


图 1 堇青石蜂窝体的X射线衍射图谱

一、实 验 部 分

1. 催化剂制备 堇青石蜂窝载体为直径 14mm , 长 30mm 的圆柱体, 方孔壁厚 0.3mm , 孔密度 $45\text{孔}/\text{cm}^2$, 载体比表面 $<1\text{m}^2/\text{g}$. 耐

压强度正面 $130\text{kg}/\text{cm}^2$, 侧面 $40\text{kg}/\text{cm}^2$; 热膨

* 侯治国同志系中国科大 1984 年毕业生, 朱东蔚同志参加部分工作.