

味精废水厌氧处理稳态运行的控制研究*

沈耀良 乐燕然

(苏州城建环保学院环保系)

摘要 就目前较难处理的高浓度味精废水用厌氧法进行了稳态运行的控制研究。在中温条件下,获得了高浓度味精废水高效稳态运行的控制参数。COD 去除率可达 70% 以上,产气量可达 $10.5\text{ m}^3/\text{m}^3\cdot\text{d}$,其中甲烷含量占 58% 以上。表明高浓度(谷氨酸)味精废水进行厌氧处理是可行的。

关键词: 废水厌氧处理;味精废水;稳态运行。

高浓度谷氨酸味精废水是目前较难处理的有机废水。国内对这类废水处理的研究尚属起步阶段。因这种废水的 COD 浓度高达 6 万—8 万 mg/L ,用好氧生物处理法处理,经济上难以承受。

近十多年来,厌氧处理技术在污水处理中的研究和应用日趋广泛^[1-3]。与常规的好氧生物处理相比,厌氧处理有许多优点^[4,5],但它易受运行条件的影响,处理效率较低。本研究旨在对高浓度谷氨酸味精废水进行厌氧处理,提出达到最优处理效率时稳态运行的控制条件,为味精废水处理的实际过程提供有用的理论依据。

一、实验步骤

1. 污泥的接种和驯化

接种污泥取自苏州城西污水厂污泥浓缩池底层污泥,浓缩污泥已存放 15—20d,虽原为好氧污泥,但底层污泥已有一定程度的消化(取泥时有不少气泡冒出)。将污泥稀释和粗滤后放入厌氧反应器(如图 1),污泥体积 7.5L,占反应器总体积的 75%。反应器温度控制在中温(35°C),定时搅拌。污泥接种过程中观察产气量大小并点燃火焰。经两个星期的接种,产气量稳定在每小时 0.28L 左右(见图 2),火焰呈紫黄色,此时污泥接种完毕。

接种完毕后,为使反应器中的厌氧菌适

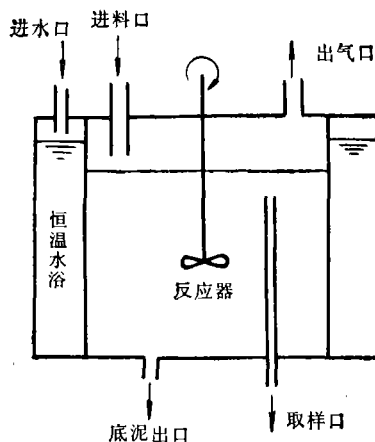


图 1 厌氧反应器

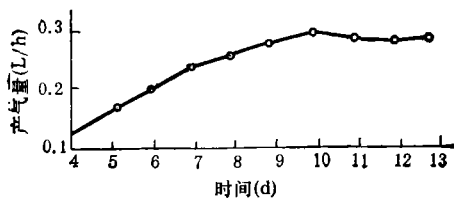


图 2 接种时产气量变化

应味精的成份,接着进行驯化。在驯化过程中,每次总投料量为污泥体积的 7%,味精废水先用碱液中和到 pH7 左右,然后按污泥体积的 1—7% 逐日间歇投入反应器中,不足部分用经稀释和粗滤的污泥补充。对出料的

* 李立明、刘文兵、曹阳、彭世春等参加了试验工作。

pH 和产气量变化情况进行了监测(如图 3)。从产气量看,产气呈上升趋势,这是因为随着投加废水量的增加,进入反应器中的营养物(基质)也增加;从 pH 变化看,整个驯化过程中 pH 变化幅度不大,在 7.4 左右波动。以上情况表明,厌氧菌已基本适应废水水质,厌氧反应器已处于正常工作状态。

2. 废水来源及水质

谷氨酸味精废水取自苏州味精总厂。COD 值在 6 万—8 万 mg/L, 棕黄色, pH 2—4, 酸味极浓。其水质特性见表 1。

表 1 味精废水水质

感官性状	pH 值	总固体	挥发性固体	COD
棕黄色 略浑浊	2—4	89180mg/L	72793mg/L	60000— 80000mg/L

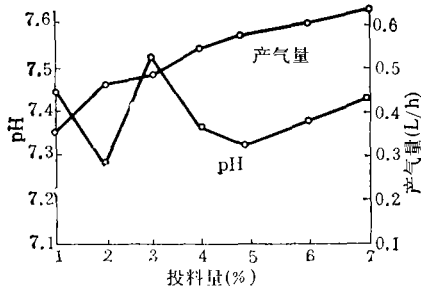


图 3 驯化过程中的 pH 和产气量

3. 测定的项目和方法

本研究对厌氧消化处理运行过程中的如下参量进行调节和控制: (1) 进料 COD 负荷或投料量; (2) 水力停留时间; (3) 进料和反应器内的 pH; (4) 反应器污泥温度; (5) 抑制物浓度限制等。实际运行过程中, 诸如有毒物质的影响, 一般须经预处理加以改善。本研究就对试验用味精废水处理效率有直接影响的上述操作条件进行稳态运行控制, 获得该废水处理时的各参量值, 取得最优的处理效率。研究中测定及分析的项目和方法为:

COD: COD-II 仪器测定仪;

产气量: BSD-0.5 型湿式气体流量计;

气体成分: 102G-D 型气相色谱仪;

TSS 和 VSS: 标准法^[6];

pH: pHHS-2 型酸度计。

在实验过程中, 味精废水先用碱液中和到 pH7 左右, 然后将一定的投料量间歇加入消化反应器中, 同时排出相等体积的上清液, 以保持反应器中溶液为 7.5L。反应器温度控制在中温(35℃), 用电动搅拌器定时搅拌 2—3min。

二、实验结果与分析

1. 水力停留时间对处理效果的影响

投料量为污泥体积的 7%, 进水 COD 浓度为 38400mg/L, pH6.82。图 4 所示为上述条件下 COD 去除率随时间的变化。从图中看出, COD 去除率曲线随时间呈现上升-平稳-下降的形式, 在以后的试验中(改变投料量)同样观察到这种现象。在 48h 之前 COD 去除率呈逐时上升趋势。尤其在刚投料不久的前 12h, COD 去除率很快上升到 40% 以上。在 12—48h 之间, 增加速率有所减慢。而在 48—72h 间, COD 去除率虽有

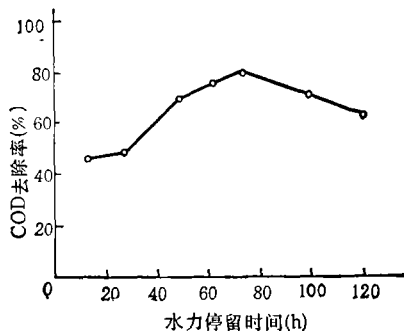


图 4 COD 去除率(35℃, 7%)

增加, 但幅度不大, 基本稳定在 70—80% 之间。停留时间为 72h 时, COD 去除率可达 80% 左右。此后, 去除率开始下降。这可用基质降解方程加以解释。根据 Monod 的米-门方程,

$$\nu = \frac{\nu_{\max} S}{S + K_s} \quad [9]$$

式中, ν ——比基质降解速度; $\nu_{\max}$ ——最大比基质降解速度; S ——基质 (COD) 浓度; K_s ——饱和常数。我们知道, 当基质浓度较高时, $\nu \approx \nu_{\max}$, 即有机去除速率最大, 此时速率常数达 3.46; 随基质浓度的下降 ν 逐渐减小, 在 20—48h 内, 速率常数为 1.54, 而后随基质的降解, 厌氧菌处于缺食状态, 去除率由稳定趋于下降。这样分析仅是表面现象, 实际上厌氧消化是产酸菌和产甲烷菌共同协调作用的结果。根据 Denac 等人^[2]的观点, 在厌氧消化过程中, 有三个主要反应, 即产酸反应、产乙酸反应和产甲烷反应 (见图 5)。产酸过程中, 产酸菌的胞外酶将复杂有机物降解为有机物单体, 如葡萄糖等。葡萄糖被产酸菌分解为丁酸、丙酸和部分乙酸, 再由产乙酸菌将丁酸和丙酸等全部转化为乙酸,

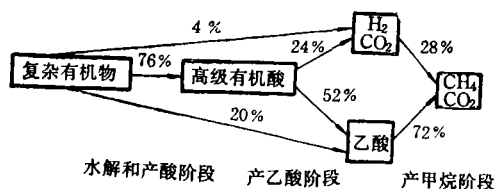
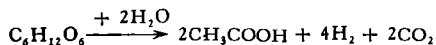
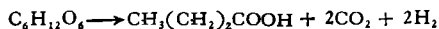


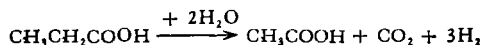
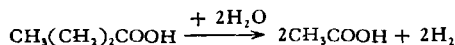
图 5 厌氧消化生物反应途径

最后由产甲烷菌降解为 CO_2 和 CH_4 , 反应式如下。

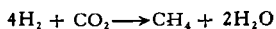
产酸阶段:



产乙酸阶段:

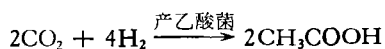


产甲烷阶段:



其中产乙酸反应较慢, 这就在产酸和产甲烷过程间起到了一个缓冲作用, 使得反应器中的 pH 值不至于产生较大波动, 保证了产甲烷菌正常功能, 从而呈现出 COD 去除率随时间上升的趋势。

由于产酸反应的进行, 在投料后开始一段时间, 反应器内的 pH 略有下降, 随后缓慢上升, 变化范围在 7.0—7.5 之间。这与 COD 的去除率是基本吻合的。当停留时间超过 72h 后, 一方面基质 S 的下降使厌氧菌活性下降; 另一方面由于此时乙酸浓度降低, 反应器中的产乙酸菌则把 CO_2 和 H_2 合成为乙酸, 从而使 COD 的去除率呈现下降趋势。



从产气量方面来看, 投加污水 1h 后, 产气速度明显加快, 随时间的增长则逐渐稳定, 最后出现下降的趋势, 其中 CH_4 的变化情况也符合上述现象 (见图 6)。

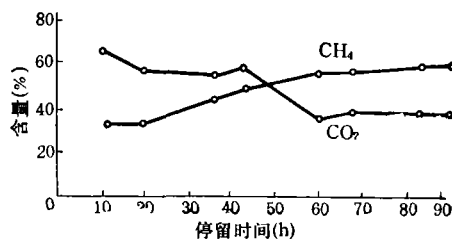


图 6 沼气中各成分的含量变化 (7%)

2. 投料量对处理效果的影响

采用三种不同投料量进行了对比试验, 投料量分别为污泥体积的 5%、8% 和 12% (图 7—9)。从图 7 可见, 随着投料量的增加, 同一时刻所达到的 COD 去除率反而逐渐下降, 达到最优去除率所需的水力停留时间越长, 而各自的最优去除率则有所提高。从图 8 可见, CH_4 的含量却是在投料量为 8% 时最优。总的来看, 尽管投料量较高 (12%) 时, 最优 COD 去除率可达 80% 以上, 但此时需要的停留时间则相对延长, 这势必要加大反应器的容积, 增加经济负担; 另外, 高负荷时

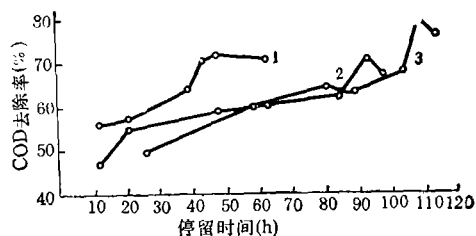
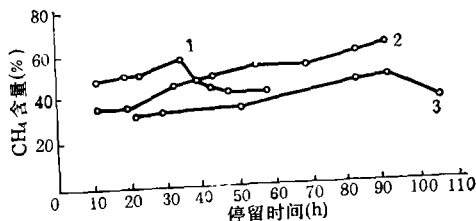


图7 不同投料量下 COD 去除率

1. 污泥体积的 5% 2. 污泥体积的 8%
3. 污泥体积的 12%

图8 不同投料量下产气中 CH_4 含量

1, 2, 3 同图7注

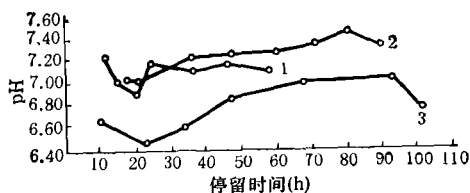


图9 不同投料量下反应器内 pH 变化

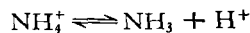
1, 2, 3 同图7注

产气中 CH_4 含量远低于低负荷时的情况，始终在 45% 以下（低负荷时为 58%）。这种现象可由图 9 加以解释。当负荷较高时，整个试验阶段的 pH 除少数外大都低于 6.8，说明碱性发酵（产甲烷作用）处于很低或较低的程度，产甲烷菌受到抑制，表明负荷不宜过高。当投料量为 5% 时，其达到最优处理效率所需时间要比投料量为 8% 时短，为 45h 左右，最大 COD 去除率达 72.5%， CH_4 含量则不如 8% 投料量。当投料量较小时，往往会增加劳动强度，反应器容积利用率较低，从

而实际上也会导致 COD 去除率下降。所以 COD 负荷也不能过低。

3. 氨氮对处理效果的影响

谷氨酸味精废水在厌氧消化器中有大量的氨产生。当氨的浓度超过一定限值时，就会对厌氧菌起抑制作用，导致 CH_4 含量下降。氨可以以铵根或溶解的气体形式存在，这两种形式依 pH 值而处于相对的平衡中。当氢离子浓度达到一定值时（如 $\text{pH} \leq 7.2$ ），则平衡向左移



动，这时铵根离子起抑制作用；当 $\text{pH} > 7.2$ 时，氨起抑制作用。资料表明^[7]，当铵离子浓度在 150mg/L 时，可产生很强的抑制作用；而当氨氮浓度达到 1500—3000 mg/L 时为中等抑制作用，3000mg/L 以上时为强抑制作用。在实验过程中，反应器内氨氮浓度不断增加，其影响也由弱到强。12% 投料量时尤其如此，所以 CH_4 含量较低。

4. 悬浮固体的去除

无论低负荷还是高负荷，TSS 去除率均较低（不到 20%）；VSS 的去除率逐时增加，呈现出与 COD 去除率相应的规律，去除率达 55% 以上。负荷的变化对 VSS 的去除似乎影响不大。

三、结 论

1. 高浓度有机废水——味精废水用厌氧法处理是可行的。COD 去除率逐时变化呈上升—稳定—下降的形式。

2. 为稳定和提高处理效果，需考虑铵离子对厌氧菌的抑制作用，COD 负荷不宜过高。

3. 对于谷氨酸味精废水，其稳态运行的最优控制条件在中温（35℃），间歇操作下投料量为污泥体积的 7—8%，停留时间 72—88h，COD 去除率达 70% 以上，消化气中 CH_4 含量可高达 58%。

参 考 文 献

- [1] Lettinga, G. et al., *Biotechnol. and Bioeng.*, **22**(1), 699—734(1980).
 [2] Denac, M. et al., *Environ. Technol. Letters*, **9**(4), 1029(1988).
 [3] 吴唯民, 中国环境科学, **6**(1), 65(1986).

- [4] 郑平(译), 国外环境科学技术, **9**(6), 14(1987).
 [5] 沈耀良(译), 国外环境科学技术, **8**(1), 49(1986).
 [6] APHA, AWWA, WPCF, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 13th ed., 1971.
 [7] 邓荣森, 给水排水, **9**(6), 12(1985).

(收稿日期: 1989年10月19日)

工业废水催化湿式氧化处理的研究*

江 义 于春英 陈怡萱 李文钊 刘蕙菁

(中国科学院大连化学物理研究所)

摘要 采用系列贵金属-半导体氧化物催化剂, 在高压釜中 250℃ 液相条件下对焦化厂等工业废水以及由氨、吡啶等组成的模拟废水进行液相氧化试验。结果发现几种催化剂对不同污染物有不同序列的催化氧化活性, 其净化作用有各自的选择性。WT-501 催化剂对氨和有机污染物均有高活性, 焦化废水经 WT-501 催化氧化处理后, COD、NH₃ 分别从 9302mg/L 和 5230mg/L 降至 619mg/L 和 47mg/L, 去除率高达 93.2% 和 99%。

关键词: 焦化废水; 催化湿式氧化。

催化湿式氧化工艺是在催化剂参与下将废水中的有机物等还原性物质完全氧化的废水处理新工艺。在催化剂作用下, 它的氧化能力强, 处理效率高, 可以将废水中众多的生化法难以去除的污染物质, 如无机氨、有机胺及多环芳烃完全氧化成 CO₂、N₂ 和 H₂O 等无害物质, 达到净化目的。该工艺始于本世纪 70 年代, 此后许多工业发达国家竞相投入人力、物力进行研究^[1-4]。在这方面日本大阪瓦斯公司进展较快, 近年来连续申请了多项专利^[5-6]。虽然目前仍采用贵金属体系催化剂成本较高, 但由于可将焦化废水等一次处理至排放标准^[7], 仍受重视。在我国许多焦化厂、煤气厂的废水不经处理直接排放, 严重污染环境。研究开发该项新工艺对焦化工业等废水的治理具有重要意义。

本文报道贵金属-半导体氧化物体系催化剂对几种代表性污染组分及几种废水样品处理的对照比较, 说明催化剂的作用以及用此方法可望达到的净化效果。

一、实 验

催化剂制备 将铂系贵金属氯化物配成一定浓度的溶液, 通过浸渍担载到半导体氧化物上(如 TiO₂ 等), 然后经焙烧、活化处理。实验用催化剂的贵金属含量在 0.1—2.0% 范围内, 颗粒大小为 10—16 目。预计工业使用催化剂成本在 50 万元/t 左右。

为了进行比较考察, 在 250ml 高压釜内以间歇反应方式进行。将 5g 催化剂装入不

表 1 各种废水反应充氧量及其比值

废水种类	理论氧量 (atm)	实际充氧 (atm)	O ₂ 实/O ₂ 理
含 NH ₃ 废水	2.54	10	3.9
含 C ₆ H ₅ N 废水	1.36	5	3.7
含 C ₆ H ₆ 废水	1.11	5	4.5
焦化废水	10.5	20	1.9

* 大连理工大学王波参加部分工作

Nanjing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 20—24

This paper presents a prediction on discharge and utilization of fly-ash in Shanghai area with Grey System, by which a predictable model has been set up. Based on this System, utilization of fly-ash in the area in 1990, 1995 and 2000 has been predicated and its tendency analysed. This work will provide for management of power plants and their development.

Key Words: Grey System, prediction, fly-ash resources, utilization.

A New Decolorizing Flocculant for Dyeing Wastewater. Zhang Xuexin, You Reisheng, Li Zhuomei, He Weiguang (Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guanzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 25—29

MG has been prepared by condensation polymerization of dicyanodiamide-HCHO modified with a modifying agent. Its molecular weight and charge density can be adjusted by the reaction condition and the amount of modifying agent. MG is a cationic polyelectrolyte whose characterization has been studied. The factors influencing decoloration have also been studied. The results show that Mg can be used as an effective decolorizing agent in treatment of wastewater containing hydrophilic dyes, particularly for active dyes.

Key Words: decolorizing flocculant, wastewater, ter.

The Steady State Control of Anaerobic Treatment for Monosodium Glutamate Processing Wastewater. Shen Yaoliang, Le Yanran (Dept. of Environmental Protection, Suzhou Institute of Urban Construction and Environmental Protection, Suzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 30—34

Anaerobic treatment of high concentrated monosodium glutamate processing wastewater (COD 60000—80000mg/L), which is so far very difficult to be treated biologically, was conducted and the steady state control of the treatment process for the optimal efficiency under different operating parameters (COD loading rate, hydraulic retention time and pH) were demonstrated in this paper. The experimental results showed that COD removal could reach more than 70%, biogas production rate was as high as 10.5 m³/m³·d with more than 58% of methane content under the controlled conditions of hydraulic retention time of 84 hours, COD loading rate of 6—8%, pH of 6.5—7.5 and medium temperature.

Key Words: anaerobic treatment, monosodium glutamate processing wastewater.

Industrial Wastewater Treatment Using the Catalytic Wet Oxidation Process. Jiang Yi, Yu Chunyin, Liu Huiqing et al. (Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 34—37

The aim of this work is to explore application of the catalytic wet oxidation process to wastewater treatment in the coke-oven plants and the coal-gas producers. A series of catalysts, noble metals/semiconductor oxides, were prepared and tested in a high pressure vessel under 250°C liquid phase conditions. It was found that different catalysts demonstrated their own selectivity to different pollutants. The catalyst WT-501 showed high activity toward both ammonia and organic components. Wastewater from the coke-oven plants originally contained COD 9302 mg/L and NH₃ 5230 mg/L, but they were removed into 619 mg/L and 47 mg/L respectively by using the catalyst WT-501 with COD removing rate of 93.2% and NH₃ of 99%.

Key Words: wastewater treatment, catalytic wet oxidation process, noble metals/semiconductor oxides.

Preparation of A New Flocculant, Polysilicate Containing Aluminium Ions. Gao Baoyu, Yue Qinyan, Wang Shuren (Center of Environmental Science, Shandong University, Jinan): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 37—41

Polysilicic acid containing aluminium ions (PSAA), a new flocculant, has been prepared by using sodium silicate, sulfuric acid and aluminium sulfate as raw materials. The properties of PSAA and the factors affecting treatment of wastewater were studied experimentally. The flocculating effect of PSAA was compared with that of polyaluminium chloride (PAC). The experimental results showed that the flocculating properties of PSAA was greatly influenced by the content of aluminium ion in PSAA. When the molar ratio of Al to SiO₂ was equal to one, the flocculating effect of PSAA was best. Compared with PAC, PSAA is a low cost, high performance water-treating agent.

Key Words: polysilicic acid containing aluminium ion, inorganic polymer flocculant, wastewater treatment.

A Cheap Entrapping Agent for Wastewater Treatment. Li Tong, Yu Yuxin, Hu Jicun (Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 41—44