

# 两级两相厌氧工艺处理高浓度甲醇废水

马文成, 韩洪军, 王伟, 钟丹

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘要:**采用两级两相厌氧工艺处理高浓度甲醇废水。一、二级厌氧反应器均选用外循环(EC)厌氧反应器,结果表明以颗粒污泥作为两级厌氧系统的接种污泥,两级两相厌氧系统在 50 天内完成快速启动,水解酸化反应器的出水中的挥发性脂肪酸值(VFA)最高为 14.6 mmol/L,废水中的甲醇以直接还原成甲烷为主要途径。两级厌氧系统总的 COD 去除率可达 90% 以上。

**关键词:**甲醇废水;两级两相厌氧工艺;处理

**中图分类号:**X703.1

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2007)12-0032-04

## Treatment of high-strength methanol wastewater with two-stage and two-phase anaerobic process

MA Wen-cheng, HAN Hong-jun, WANG Wei, ZHONG Dan

(Department of Civil and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** The two-stage and two-phase anaerobic process (TSTP) seeded with granular sludge is used to treat high-strength methanol wastewater. The unit of two-stage system is an external circulation anaerobic reactor (EC). Tests show that TSTP process can quickly start up within 50 days, and the maximum VFA concentration of hydrolytic acidification reactor effluent can be 14.6 mmol/L. In the biological process of methanol converted into methane, the direct production of methane from methanol is predominant. The total COD removal rate of the two-stage anaerobic process can reach over 90%.

**Key words:** methanol wastewater; two-stage and two-phase anaerobic process (TSTP); treatment

高浓度甲醇废水主要含有甲醇、乙醇、高级醇和醛、以及少量长链化合物,化学需氧量(COD)质量浓度一般为 8 000 ~ 20 000 mg/L, B/C 值较高<sup>[1-2]</sup>。此类废水的处理一般采用传统厌氧生物工艺<sup>[3-9]</sup>。在厌氧转化过程中,甲醇直接转化为甲烷是污染物转化的主要途径,但由于系统也存在着由甲醇转化为乙酸的可能性和条件,因此在容积负荷较高的情况下,传统单级或单相厌氧系统存在着“酸化”的风险<sup>[10-12]</sup>。笔者采用两级两相厌氧工艺(TSTP)对哈尔滨某厂甲醇生产车间所产生的高浓度甲醇废水进行生产性实验研究,并在实际运行中考察工艺的处理效果。

## 1 实验部分

### 1.1 废水来源与水质特点

废水的处理水量为 10 m<sup>3</sup>/h, COD 浓度高,且变化范围较大(一般在 4 000 ~ 20 000 mg/L);废水的 BOD<sub>5</sub>(生物需氧量)/COD > 0.42, 污染物主要含有甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、2-丁醇等小分子醇类,及少量长链化合物,另外还含有部分石蜡组分;废水营

养成分单一,缺少 N、P 等营养元素;由于甲醇生产车间所设置的调节池较小,因此废水水温、pH 值波动范围较大(温度 35 ~ 65 ℃、pH = 5.6 ~ 8.5)。

### 1.2 工艺流程及主要设计参数

#### 1.2.1 工艺流程

废水首先进入水解酸化反应器,复杂的有机物质被转化为小分子酸、醇等;而后进入调节缓冲混合器中,通过投加碱性药剂和蒸汽加温等措施使废水满足厌氧反应器的进水要求;废水依次进入一级、二级厌氧反应器,在这里产甲烷菌将甲醇、乙酸、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 等小分子物质转化成 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>。

一级、二级厌氧反应器均选用哈尔滨工业大学的专利产品外循环(EC)厌氧反应器(ZL 03157657.5)。该反应器采用外循环和内循环相结合的方式,促进颗粒污泥的形成;采用旋流式配水系统,为反应器提供良好的生物条件和水力条件;采用小间距多层三相分离装置,提高泥、水、气的分离效果。一级厌氧反应阶段称为粗处理段,反应器内的容积负荷高, COD 去除率高、回流液具有很强的缓冲能力,可以有效稳定反应器内的 pH 值;二级厌氧

收稿日期:2007-07-26

基金项目:国家重点基础研究发展“973”计划(2004CB4185);国家高技术研究发展专项经费资助(“863”计划 2003AA601090)

作者简介:马文成(1980-),男,博士生;韩洪军(1955-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为污水生物处理理论与技术、高浓度有机废水处理理论与应用,通讯联系人, hhj@hit.edu.cn。

反应阶段称为精处理段,反应器 COD 去除率较低,但处理效果稳定,出水水质好。工艺流程见图 1。

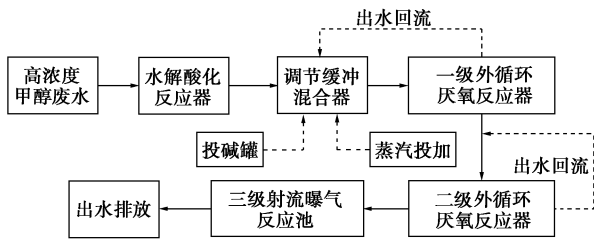


图1 甲醇废水处理工艺流程图

### 1.2.2 主要构筑物设计参数

水解酸化反应池 1 座,碳钢结构,直径 5 m、高 10 m,有效容积 176 m<sup>3</sup>,设 2 台下搅拌器,正交布置,交替运行。调节缓冲混合器 1 座,碳钢结构,直径 1.2 m、高 3.5 m,有效容积 3.9 m<sup>3</sup>,安装 pH 计和温度计传感装置,用于自动控制投药设备与蒸汽阀门的启停。EC 厌氧反应器 2 座,碳钢结构,直径 5 m、高 16 m,有效容积 294 m<sup>3</sup>,顶部设有出水回流管线和小间距多层三相分离装置,底部设有旋流配水装置。

### 1.3 接种污泥

水解酸化反应池中的污泥来自于哈尔滨啤酒厂脱水后的厌氧污泥,共 30 m<sup>3</sup>,沉降比在 75%~80%。两级厌氧反应器中的污泥来自于该啤酒厂 IC 反应器所产生的颗粒污泥,一级 EC 厌氧反应器内投加颗粒污泥 48 m<sup>3</sup>,二级 EC 厌氧反应器内投加颗粒污泥 24 m<sup>3</sup>,沉降比在 80%~90%,VSS/SS 比为 0.53。

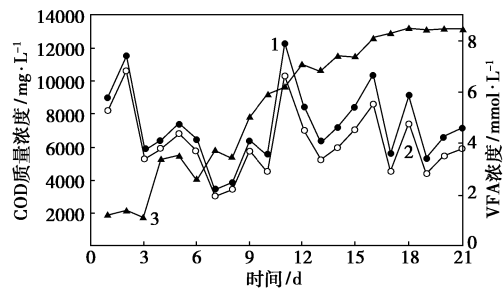
## 2 结果与讨论

### 2.1 两级两相系统的污泥驯化阶段

#### 2.1.1 水解酸化反应器的污泥驯化阶段

驯化液由少量甲醇废水和工艺净水组成,COD 控制在 2 000~2 300 mg/L,并按照 COD/N/P 质量比 200:5:1 的比例在水中加入 NH<sub>4</sub>Cl、磷酸和 NaOH;水温控制在 25~35℃;pH 控制在 5.5~6.5。反应器连续运行,间歇进水,开始阶段的进水量为 2 m<sup>3</sup>/h,而后逐渐提高进水量,并逐渐缩短进水周期。

反应器运行 3 周后,从底部取样,发现污泥外观呈黑色,结构密实;出水开始变得清澈,水中悬浮物减少;BOD<sub>5</sub>/COD 值由 0.42 提高至 0.59,废水可生化性提高明显;由图 2 可知出水中挥发性脂肪酸(VFA)值提高至 8.6 mmol/L;在进水浓度波动很大的情况下,COD 去除率逐渐升高,并稳定 23%左右,污泥已逐渐适应甲醇废水水质,驯化过程完成。



1—进水 COD 浓度;2—出水 COD 浓度;3—出水 VFA 浓度

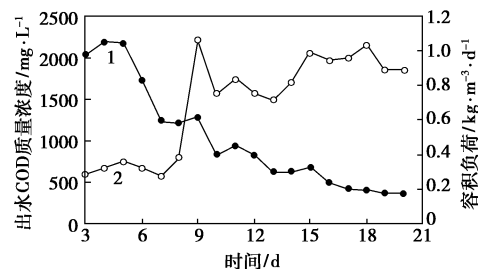
图2 启动期水解酸化反应器出水 COD 浓度及 VFA 变化情况

#### 2.1.2 两级厌氧系统的污泥驯化阶段

两级厌氧反应器的驯化液水质成分与水解酸化反应器的驯化液水质相同。一级厌氧反应器的主反应区水温控制在(33.5±1)℃;pH 值控制在 7.2±0.2,回流量控制在 30 m<sup>3</sup>/h;二级厌氧反应器的水温及碱度主要依靠前者传质,回流量控制在 20 m<sup>3</sup>/h。反应器连续运行,间歇进水,开始阶段的进水量为 2 m<sup>3</sup>/h,而后逐渐提高进水量,并逐渐缩短进水周期。

启动前 3 天,在反应器的出水管和循环管线中取样发现,水中出现许多细碎的呈浮油状的黑色污泥,沉降性能很差,大部分漂浮在水面上,随出水洗出反应器;只有少部分仍能保持颗粒状,保存在反应器底部,但其体积不到原来的 1/10。这一方面是由于装卸泥时的机械碰撞及冬季长途运输无法保证温度,导致颗粒污泥外部菌体大量死亡的缘故,另一方面颗粒污泥对废水水质的不适应性也是原因之一。

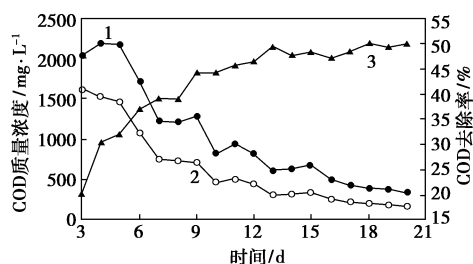
系统运行 20 天后,一级 EC 厌氧反应器的 COD 去除率由 60% 升高至 90% 左右,如图 3 所示[容积负荷的单位为:kg COD/(m<sup>3</sup>·d),下同]。系统出水 pH 在 7.0~7.3 变化;从主反应区取样发现,粒径较小的颗粒污泥已经出现,其表观呈黑色,约 1 mm 左右,沉速较快;沉降比较小,约 15% 左右;污泥层中不断有细小气泡产生。二级 EC 厌氧反应器的 COD



1—出水 COD;2—容积负荷

图3 启动期一级厌氧反应器出水 COD 浓度与容积负荷的关系

去除率由 30% 升高至 50% 左右,如图 4 所示。系统出水 pH 在 6.9~7.1 变化;由于系统在冬季运行且间歇进水,热量散失较大,反应区水温维持在 26~28℃ 之间;从主反应区取样发现,污泥主要以细碎的絮状污泥形态存在沉速较慢,表观呈黑色,沉降比约 30% 左右;污泥层中有细小气泡产生,但产气量明显低于一级反应器。



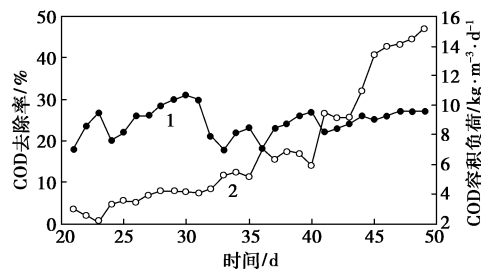
1—进水 COD;2—出水 COD;3—COD 去除率

图 4 启动期二级厌氧反应器 COD 去除情况

## 2.2 系统的提高负荷阶段

污泥驯化、培养完成后,系统连续进水,并逐渐提高反应器的负荷。这一阶段主要依靠增加进水量来提高负荷,水量提高幅度为 1~2 m<sup>3</sup>/h,每次提高负荷后,需稳定运行 3~5 天,待 COD 去除率稳定后,再次提高负荷。为保证反应系统中充足的营养物质,在水解酸化反应器中仍按照 COD/N/P 质量比 200:5:1 的比例投加 NH<sub>4</sub>Cl、磷酸二氢钠。

水解酸化反应器在负荷提高期 COD 去除率随容积负荷的升高,也逐渐增加,但提高的幅度并不是很大。由图 5 可以看出,当容积负荷由 2.15 kg/(m<sup>3</sup>·d) 逐渐增加到 5.93 kg/(m<sup>3</sup>·d) 时,水解酸化反应器的 COD 去除率增长较为明显,由 18% 增加至 27.5%,且波动较为剧烈,其间最高达到 31%。当容积负荷进一步增加到 15.18 kg/(m<sup>3</sup>·d) 时,反应器的 COD 降解能力趋于稳定。水解酸化反应出水中 VFA 的含量由随容积负荷的提高也有所增加,但提高幅度也不是很大,出水 VFA 最高值为 14.6 mmol/L。

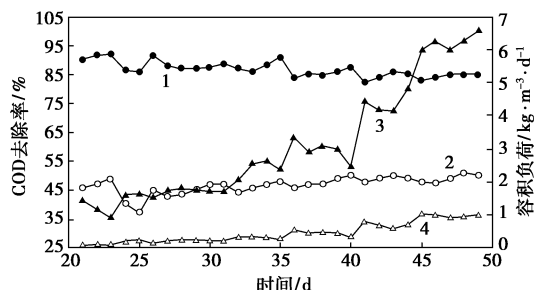


1—COD 去除率;2—COD 容积负荷

图 5 水解酸化反应器容积负荷与 COD 去除率变化曲线

这种现象与甲醇废水的水质特性有关。甲醇在厌氧处理过程中可通过 2 种方式转化为甲烷:直接转化,或者先转化为乙酸然后生成甲烷,热力学上甲醇直接转化为甲烷是主要的降解途径,甲醇转化为乙酸然后生成甲烷只是辅助途径,且只有在特定条件下才能够进行,因此废水中甲醇一般作为后续产甲烷相的直接底物,而不进行产酸反应,这是导致出水中 VFA 含量较低的一个主要原因。另外,甲醇废水中主要有有机物质为甲醇,其他可作为发酵产酸底物的杂醇类有机物种类较为复杂,但含量不高,这是导致 VFA 含量较低的另一个原因。

从图 6 可看出运行 50 天后系统达到满负荷运行,一级 EC 厌氧反应器容积负荷可达到 6.56 kg/(m<sup>3</sup>·d),其 COD 去除率可稳定在 85% 左右;二级厌氧反应器容积负荷较低达到 1.02 kg/(m<sup>3</sup>·d),其 COD 去除率可稳定在 50% 左右,两级厌氧系统总的 COD 去除率可达到 90%~92.5%。当两级两相厌氧系统的进水 COD 在 7 000~11 000 mg/L 时,出水 COD 浓度可降低到 600 mg/L 以下。



1—一级出水 COD 去除率;2—二级出水 COD 去除率;  
3—一级容积负荷;4—二级容积负荷

图 6 负荷提高期两级厌氧反应器的 COD 去除情况

提高负荷至 36 天时,由于一级 EC 厌氧反应器内厌氧污泥增长迅速,大量污泥聚集在反应器底部而出现旋流式配水系统支管堵塞现象,因此将回流量提高至 50 m<sup>3</sup>/h,提高负荷至 44 天时,将回流量继续提高至 70 m<sup>3</sup>/h,此时表面流速已达到 4 m/h,大量轻质的絮状污泥从系统中洗出,随出水进入二级 EC 厌氧反应器。尽管如此,一级 EC 厌氧反应器的 COD 去除率并没有出现剧烈波动,而是呈现平稳上升趋势。从反应器的主反应区处取样观察发现,出现大量 1.5~2.5 mm 的黑色椭圆状颗粒污泥,沉降比接近 30%,其沉速可达 53 m/h,系统中的具有良好沉降性能和降解性能厌氧颗粒污泥已经形成,两级厌氧系统启动完成。

两级厌氧系统在 50 天内实现快速启动,主要与以下几个因素有关:

(1)接种污泥选择的是厌氧颗粒污泥,尽管大部分污泥溶解,但其载体内核仍存在,有利于颗粒污泥的重新形成;

(2)两相分离使产甲烷菌可在其最适环境条件下快速代谢繁殖;

(3)废水中的甲醇和其他长链有机物水解所生成的乙酸等物质均可被产甲烷菌直接利用;

(4)EC 厌氧反应器底部的旋流配水装置,使废水均匀地旋转上升,较小的污泥颗粒在搅拌作用下作不规则的旋转运动,有利于丝状微生物的相互缠绕,为颗粒污泥的快速形成创造了外部条件;

(5)EC 厌氧反应器顶部的小间距多层三相分离装置,高效的截留了密度较小的颗粒污泥,从而保证了反应器内充足的生物量;

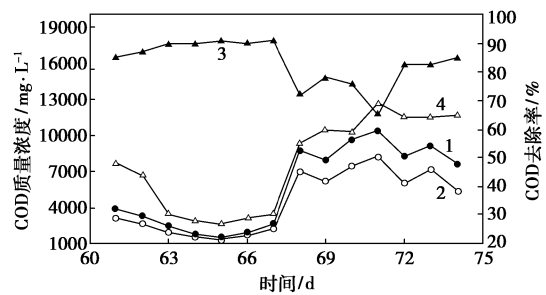
(6)回流管线设置于三相分离装置下部,一方面减轻了上升水流对反应器的冲击作用,另一方面含有大量缓冲溶液的回流液有效的缓解了进水水质波动对 EC 厌氧反应器造成的冲击负荷;

(7)一级 EC 反应器较高的上升流速,增强了水力筛选作用,有利于颗粒污泥的形成,同时强化了传质过程,使反应器拥有较高的 COD 去除能力;二级反应器选择较低的上升流速,有利于保存被上级反应器冲洗出的部分絮状污泥和反应器内原有污泥,增加了有效微生物量。

系统达到满负荷运行后,对二级 EC 厌氧反应器的回流量也进行了调整,由 20 m<sup>3</sup>/h 提高至 40 m<sup>3</sup>/h,但出水“跑泥”现象严重,且系统 COD 去除率呈现缓慢下降趋势,因此将回流量调整为 30 m<sup>3</sup>/h,反应器运行平稳,且未出现配水系统堵塞现象。分析原因认为,二级 EC 厌氧反应器内容积负荷很低,污泥多呈絮状,密度较小,当表面上升流速相对较高时,污泥易随水流出反应器,进而影响系统的运行效果。

### 2.3 水质波动对两级系统的影响

当运行至第 61 天时,由于发生故障工艺进水 COD 值骤降(1 400 ~ 3 800 mg/L),之后工艺进水 COD 值迅速升高至 7 600 ~ 10 400 mg/L。水质剧烈波动所形成的冲击负荷对两级系统运行造成的影响如图 7 所示。可看出两级厌氧系统对水质的剧烈波动具有良好的适应能力,整套系统的 COD 去除率高达 95.16%。



1—系统进水 COD 浓度;2—水解出水 COD 浓度;  
3—一级出水 COD 去除率;4—反应器出水 COD 去除率

图 7 水质波动对两级厌氧系统的影响

此外,尽管容积负荷的骤然升高造成了两级厌氧系统的有机物去除能力下降,但对一级 EC 厌氧反应器的出水进行取样分析时发现,水中并没有出现 VFA 的积累。因此这种 COD 去除率的下降并非由于 VFA 的积累引起,而是由于甲醇含量突然增加所致。这从侧面证明了反应器内发生的厌氧过程是以甲醇直接转化成甲烷为主。

### 3 结语

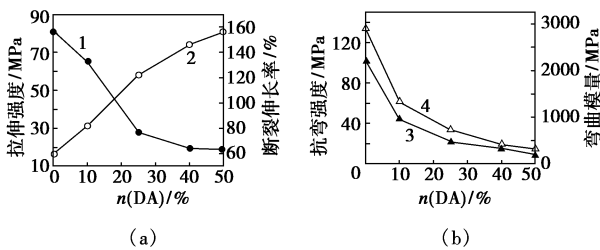
两级两相厌氧工艺在高浓度甲醇废水处理方面表现出了良好的工作性能,以颗粒污泥作为两级厌氧系统的接种污泥,在 50 天内完成快速启动。水解酸化反应器的 COD 去除率在 25% 左右,两级厌氧系统的去除率可达 90% ~ 92.5%。当两级两相厌氧系统的进水 COD 在 7 000 ~ 11 000 mg/L 时,出水 COD 浓度可降低到 600 mg/L 以下。同时,在水质波动剧烈的情况下两级两相厌氧系统表现出了良好的耐冲击负荷能力。水解酸化反应器的出水中的 VFA 最高为 14.6 mmol/L,废水中的甲醇直接被产甲烷菌所利用。

### 参考文献

- [1] 张菊珍,秦金平,钱仁渊,等.我国甲醇精馏主塔废水的分析[J].天然气化工:CI 化学与化工,1995,6:31-35.
- [2] 李伟光.低浓度甲醇废水处理与回用技术研究[D].哈尔滨:哈尔滨建筑大学,2000.
- [3] 孟卓,贺延龄,杨树成.UASB 反应器处理甲醇废水的研究[J].中国给水排水,2006,22(7):42-48.
- [4] 赵洪波.上流式厌氧污泥床工艺处理甲醇废水[J].化工环保,1989(9):6-13.
- [5] 赵洪波.上流式厌氧污泥床反应器装置处理甲醇废水设计之我见[J].化工给排水设计,1998(4):15-17.
- [6] 王诚信,臧炳琪,曹翰虎.厌氧组合反应器处理甲醇回收废水[J].金山油化纤,1994(2):31-33.

(下转第 39 页)

分子链的包覆和束缚能力减弱,大幅提高共聚物分子链段活动能力和塑性形变系数; $\sigma-\pi^*$ -超共轭效应也使晶格本身变得不稳,晶面滑移能力增强。 $n(\text{DA})$ 超过25%后,两者变化规律不同程度地趋缓,说明由于酰胺基团体积数大大减少,分子间范德华力变得突出。



1—拉伸强度;2—断裂伸长率;3—抗弯强度;4—弯曲模量

图4 二聚酸含量对共聚物力学性能的影响

笔者还对DA用量对共聚物缺口冲击强度的影响进行了测试,结果显示随着 $n(\text{DA})$ 从0增加到50%,缺口试样悬臂梁冲击强度也从 $3 \text{ kJ/m}^2$ 逐渐提高到 $9.53 \text{ kJ/m}^2$ ,说明DA对共聚物有一定的增韧作用。DA作为一种长链共聚单体,当 $n(\text{DA})$ 较低时,可削弱分子间的氢键力,造成 $\alpha$ 、 $\beta$ 晶相减少和细化,提高共聚物的抗冲击强度;然而当 $n(\text{DA})$ 较高时,会强化分子链间酰胺基团的“正面缔合”,诱导分子链的有序堆砌及致密化,增加银纹的扩散速度。但由于低内聚能密度无定形相区域的扩大占据优势,这可能是当氢键趋于“正面缔合”之后共聚物继续保持韧化的原因之一。

### 3 结语

在尼龙-66主链中嵌入具有 $\text{C}_{36}$ 、长的主链和2个大的烷基支链的二聚酸可以降低其密度、熔点、吸水率,显著提高柔性和缺口冲击强度。二聚酸的作用并不局限于促进 $\alpha$ 、 $\beta$ 晶相的减少和细化,还可通过离解能较大的柔性分子骨架减少环戊酮、己内酰胺环状产物的生成,并通过 $\text{N}-\text{H} \sigma$ -轨道与 $\text{C}=\text{O} \pi^*$ -轨道的 $\sigma-\pi^*$ -超共轭效应对共聚物分子链之

间缔合氢键的数量、电子离域方向和离域程度的调变作用抑制酰胺基团的活性,对酰胺基团有稳定作用,从而有利于改善尼龙-66的热稳定性。

### 参考文献

- [1] 李昕,黄利强,邱庆文. 尼龙改性的研究进展[J]. 中国塑料, 2001, 15(2): 16-19.
- [2] 宋波,黄锐,魏刚. 尼龙-6/蒙脱土纳米复合材料用POE-g-MAH改性及性能研究[J]. 现代化工, 2004, 24(1): 43-45.
- [3] Pegoretti A, Ricco T. On the essential work of fracture of neat and rubber toughened polyamide-66 [J]. Eng Fract Mech, 2006, 73: 2486-2502.
- [4] Surampadi N L, Ramisetti N K, Misra R D K. On scratch deformation of glass fiber reinforced nylon 66 [J]. Mat Sci Eng A-Struct, 2007, 456: 230-235.
- [5] Haggenueller R, Du F M, Fischer J E, et al. Interfacial in situ polymerization of single wall carbon nanotube/nylon 6, 6 nanocomposites [J]. Polymer, 2006, 47: 2381-2388.
- [6] Wang B B, Hu G S, Zhao X, et al. Preparation and characterization of nylon 6 11 copolymer [J]. Mater Lett, 2006, 60: 2715-2717.
- [7] Cui X W, Yan D Y, Xiao D. Synthesis and characterization of novel polyamides based on tridecanedioic acid: Nylons 3 13, 5 13, 6 13, 7 13, 9 13, 10 13, 11 13 [J]. E-Polymers, 2004, 10: 9.
- [8] Bennett C, Mathias L J. Linear unsaturated polyamides: Nylons 6 18 and 18 18 [J]. Macromol Chem Phys, 2004, 205(18): 2438-2442.
- [9] 王晓辉,姚成. 植物油脚的综合利用[J]. 现代化工, 2006, 26(11): 21-24.
- [10] 株式会社クラレ. ポリアミド樹脂: 特開平, P2002-80591A [P]. 2002-03-19.
- [11] 南京工业大学. 一种新型二聚酸酰胺尼龙的生产工艺: 中国, 101016378 [P]. 2007-08-15.
- [12] Ghosh S, Bijesh J, Khastgir D, et al. Thermal degradation and ageing of segmented polyamides [J]. Polym Degrad and Stabil, 2000, 67: 427-436.
- [13] Herrera M, Matuschek G, Ketrup A. Main products and kinetics of the thermal degradation of polyamides [J]. Chemosphere, 2001, 42: 601-607.
- [14] 栗原福次. 塑料的老化 [M]. 吴三硕, 译. 北京: 国防工业出版社, 1977.
- [15] Zhang Y, Cheng K L, Xu J R. Thermal stability studies of polyamides and their block copolymers [J]. Thermochim Acta, 2005, 425: 137-141. ■
- [10] Letinga G, van der Geest A T, Hobma S, et al. Anaerobic treatment of methanolic wastes [J]. Water Research, 1979, 13(8): 725-737.
- [11] Letinga G, Dezeuw W, Oubory E. Anaerobic treatment of wastewater containing methanol and higher alcohols [J]. Water Res, 1981, 15(2): 171-173.
- [12] Florencio L, Jeniek P, Field J A, et al. Effect of cobalt on the anaerobic degradation of methanol [J]. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1993, 75(5): 368-374. ■

(上接第35页)

- [7] 周雪飞,任南琪. 高浓度甲醇废水厌氧处理中颗粒污泥和产甲烷细菌的耐酸性[J]. 环境科学学报, 2004, 24(7): 633-636.
- [8] 周雪飞,任南琪,陈漫漫,等. 含甲醇废水的生物处理实例[J]. 中国给水排水, 2001, 17(4): 50-52.
- [9] 邵享文. 厌氧序批式反应器处理高浓度甲醇废水的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2004.