

悬浮填料生物反应器石化废水生物硝化研究

夏四清, 高廷耀, 周增炎

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 采用自行研制的悬浮填料生物反应器中试装置对石油化工废水进行处理. 通过 6、8、10 和 12 h 四个不同水力停留时间的硝化过程取得了不同运行条件下的氨氮去除效果. 结果表明, 悬浮填料生物反应器完全可以达到生物硝化的目的. 当进水中 BOD_5 和 COD_{Cr} 质量浓度变化范围在 $77.4 \sim 234.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $245.5 \sim 695.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其平均去除率分别为 90% 和 80% 以上, 平均出水质量浓度分别小于 15 和 $90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 试验期间进水氨氮质量浓度在 $8.3 \sim 53.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 四个工况条件下的平均去除率分别为 55.5%、86.7%、91.1% 和 95.6%, 平均出水质量浓度分别为 9.43 、 3.10 、 1.71 和 $0.79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

关键词: 悬浮填料; 生物反应器; 石化废水; 废水处理; 生物硝化

中图分类号: X 703

文献标识码: A

文章编号: 0253-374X(2001)04-0448-05

Biological Nitrification for Petrochemical Wastewater Using Suspended Carrier Biological Reactor

XIA Si-qing, GAO Ting-yao, ZHOU Zeng-yan

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse Research, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A novel pilot scale suspended carrier biological reactor (SCBR) has been developed to study biological treatment for wastewater from petrochemical industry in the SCBR, at The Wastewater Treatment Plant of Shanghai Petrochemical Company. The HRTs of 6h, 8h, 10h and 12h was investigated to test the nitrification process to find out what level of ammonia nitrogen removal that could be obtained under different operation conditions. The study showed that the SCBR was suitable for nitrification purposes. When the influent concentrations of BOD_5 and COD_{Cr} varied in a range of $77.4 \sim 234.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $245.5 \sim 695.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the average removal efficiencies were 90% and 80%, and the average effluent concentrations were less than $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ for BOD_5 and COD_{Cr} , respectively. During the test period the ammonia nitrogen concentrations varied from 8.3 to $53.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the corresponding average removal efficiencies were 55.5%, 86.7%, 91.1% and 95.6%, and average effluent concentrations were $9.43 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $3.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.71 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and $0.79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively at HRTs of 6h, 8h, 10h and 12h.

Key words: suspended media; biological reactor; petrochemical wastewater; wastewater treatment; biological nitrification

上海石油化工股份有限公司水质净化厂的废水来源于公司下属的乙烯厂、化工一厂、化工二厂、维纶厂、晴纶厂、金阳晴纶厂、涤纶一厂和涤纶厂等的工业废水和该地区的生活污水. 工业废水和生活污水的混合比例约为 3:1, 部分工业废水在各分厂已经预处理. 工厂常规监测水质指标除 COD , BOD , $NH_4^+ - N$, TN 等污染物外, 还有硫氰根、油、硫化物、氰化物、丙酮、异丙醇、丙烯腈等污染指标. 水质具有典型的石油化工废水特点. 因此, 工艺设计时废水的水力停留时间长达 23 h, 其工艺流程如图 1 所示^[1]. 图中推流式曝气池水力停留

收稿日期: 2000-02-28

作者简介: 夏四清(1965-), 男, 河南汝南人, 副教授, 工学博士.

时间为8 h. 整个工艺设计功能是对有机物进行完全处理,通过调整氧化沟运行参数实现生物脱氮.



图1 水质净化厂工艺流程图

Fig.1 Simplified flow sheet of the wastewater treatment plant

随着公司的改制,生产规模的扩大以及一批新装置的建成,使废水的数量增多,水质净化厂已呈超负荷运转. 根据近几年的统计,该厂对BOD, COD的处理效果良好,而对氨氮的去除率只有10%~40%,出水中氨氮质量浓度常超过 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,未能满足国家城市二级污水厂的一级排放标准. 本研究项目基于此背景,开展悬浮填料生物反应器的研究. 本文是在初步研究的基础上进一步扩大试验研究成果,主要考查利用悬浮填料生物反应器对石化废水的生物硝化效果.

悬浮填料生物反应器是一种利用比表面积大、密度稍小于1的颗粒状悬浮载体的附着生长型生物膜反应器^[2,3]. 其核心部分是一种特殊填料能在反应器水中充分流化并保持悬浮状态,微生物在填料表面上生长,能确保微生物充分利用溶解氧和良好的传质条件.

尽管80年代国内也曾开展了悬浮填料生物接触氧化法处理城市污水的研究,但当时采用活性炭、石英砂、无烟煤等填料^[4],其密度在 $1.5\sim 2.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间,需要较大的动力消耗才能使填料流化. 同济大学经过多年研究开发了新型悬浮填料,使生物反应器的各项性能有很大提高,该新型填料已获专利^[5]. 本研究是在大量小试成功的基础上,开展的研究,目的是为工程设计取得经验数据. 研究是在上海石油化工股份有限公司水质净化厂现场进行的.

1 材料、主要设备和方法

1.1 填料

本研究采用的填料形状是一直径为50 mm、高为50 mm的圆柱型. 比表面积为 $278 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$,密度小于1. 该生物载体直接放于反应器中,不曝气时浮于水面,曝气时只需与一般曝气池相同的曝气量即可流化于整个反应器. 填料的翼板表面易于生物膜的生长和自然脱膜,不会结团,翼板间的空隙不会堵塞. 基于该填料的良好通气性、过水性,所以对反应器的布气、布水设备没有特殊要求,并且省去专门设置捆绑载体的支架.

1.2 主要设备

研究试验工艺如图2所示. 进水取自水质净化厂调节池,进入中试调节池后用阀门控制反应器进水量. 悬浮填料生物反应器有效体积 3.6 m^3 (长×宽×高为 $3.0 \text{ m}\times 1.0 \text{ m}\times 1.2 \text{ m}$),分为相等的三格,前一级的出水为后一级的进水,反应器内设有穿孔曝气管,空气来自厂方气源,进气量以控制生物反应器内后两级的溶解氧在 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右为标准. 反应器内以悬浮填料作生物载体. 水力停留时间均指悬浮填料生物反应器三级的总停留时间,以考查不同条件下悬浮填料生物反应器去除氨氮和硝化效果.

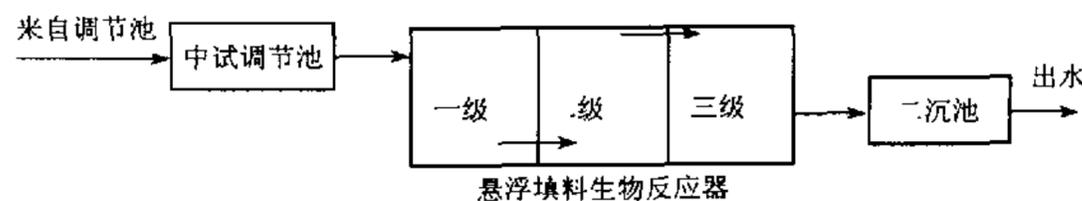


图2 试验工艺流程图

Fig.2 Flow sheet of the pilot-plant

1.3 水样及水质分析方法

水样:水样为全天混合样,其中进水是沉淀10 min后的上清液,出水取自沉淀池出水,定时取水混合后放入冰箱内. 每天分析化验.

分析方法: COD_{Cr} ,快速铬法; BOD_5 ,稀释碘量滴定法; $\text{NH}_4\text{-N}$,纳氏试剂光度法; DO ,YSI MODEL58型溶氧仪,浊度,浊度仪法; $\text{NO}_3\text{-N}$,HACH测定仪,定期进行微生物显微镜观察.

2 试验结果与讨论

2.1 悬浮填料生物反应器的充氧能力和生物膜的形成标志

在初步研究阶段曾在该厂进行过悬浮填料生物反应器的充氧能力实验. 实验结果表明: 由于存在碰撞和切割气泡等作用, 在生物反应器中投加悬浮填料使氧的总传递系数、传递速率、曝气设备的充氧能力、氧利用率等均有显著的提高, 对氧的传递起着促进作用. 投加率为 50% 时的效果为最好, 其氧的利用率为 9.7%, 是无填料生物反应器的 2.26 倍, 故本中试研究的生物反应器中填料投加率均为 50%.

悬浮填料生物反应器中生物膜的培养和形成是该工艺能否运行的关键. 在气水体积比为 6:1~15:1 条件下连续进水进行培养, 培养过程中填料表面的变化情况如表 1 所示.

从表 1 可知, 连续培养 1 个月后有轮虫和线虫等后生动物产生, 标志着生物膜已逐渐成熟, 生物膜呈黄褐色, 同时也获得了较稳定的出水. 该试验从 1999 年 4 月运行至今, 效果稳定.

2.2 运行结果分析

该研究分别考查了总水力停留时间 t_{HR} 分别为 6、8、10 和 12 h 等四个条件下悬浮填料生物反应器去除氨氮

和生物硝化的效果, 每一个工况根据情况运行 15~20 d 不等. 在从一个工况调到另一工况时, 由于反应条件发生了变化会导致出水不稳定, 经过 2~5 d 的适应之后出水水质稳定, 开始进行连续水质分析.

试验结果表明, 悬浮填料生物反应器分段后前两段已将可降解有机物去除 90% 以上, 而第三段反应器在进一步降低有机污染物的同时, 其主要功能是完成氨氮的硝化. 当进水中 BOD_5 和 COD_{Cr} 质量浓度变化范围在 $77.4\sim 234.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $245.5\sim 695.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其平均去除率分别为 90% 和 80% 以上, 平均出水质量浓度分别小于 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 均没有超过国家城市二级污水厂的一级排放标准. 结合厂方近年的处理情况, COD 和 BOD 不是该厂的主要矛盾, 本文仅以氨氮处理为主进行讨论.

2.2.1 不同工况条件下氨氮去除效果

各种工况条件下氨氮的去除效果用图 3、4、5、6 表示.

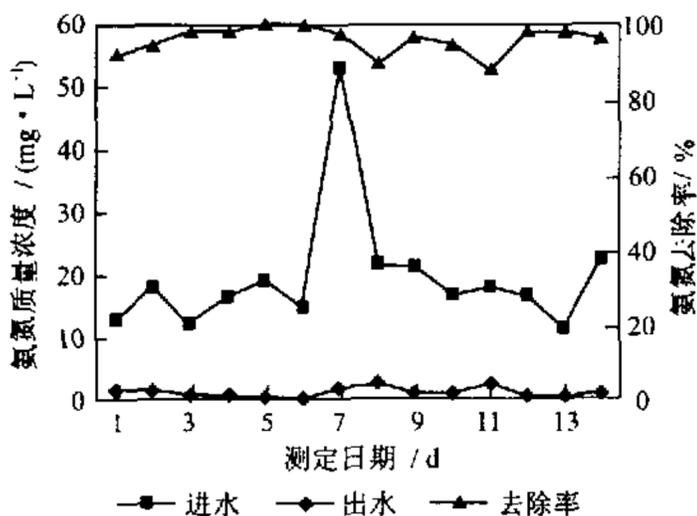


图 3 $t_{HR} = 12\text{ h}$ 时对氨氮的去除效果

Fig. 3 Ammonia nitrogen removal effect at $t_{HR} = 12\text{ h}$

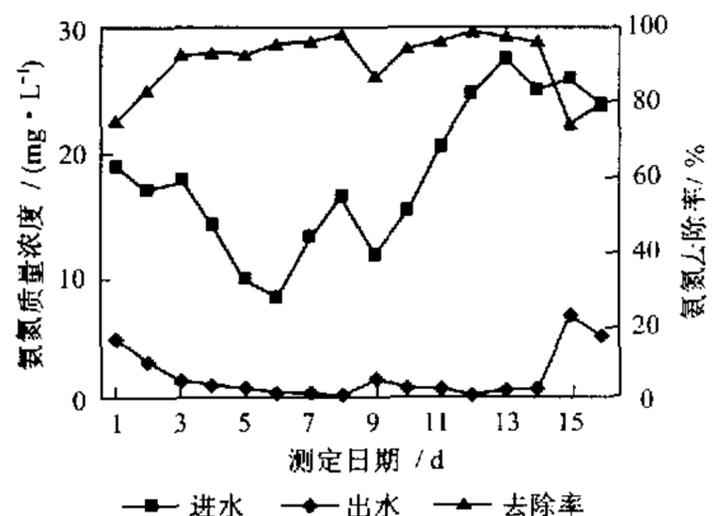


图 4 $t_{HR} = 10\text{ h}$ 时对氨氮的去除效果

Fig. 4 Ammonia nitrogen removal effect at $t_{HR} = 10\text{ h}$

图 3 工况的试验时间为 1999 年 5 月 10 日至 6 月 20 日, 平均水温 $24\text{ }^{\circ}\text{C}$, 水力停留时间的选取是以厂方水力停留时间的二分之一为依据. 从图中结果可以看出, 悬浮填料生物反应器分级后对氨氮的去除要比预期的好得多. 该时期氨氮进水质量浓度在 $11.5\sim 53.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 平均质量浓度为 $19.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 整个试验监测期间生物反应器氨氮出水质量浓度在 $0.0\sim 2.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 平均 $0.79\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均去除率达 95.6%. 说明悬浮填料生物反应器对石化废水中氨氮的去除远远高于水质净化厂推流式曝气池.

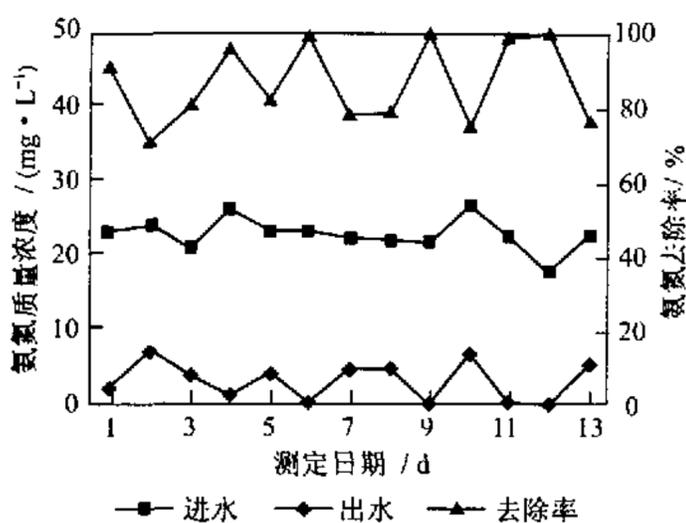


图5 $t_{HR} = 8$ h 时对氨氮的去除效果

Fig.5 Ammonia nitrogen removal effect at $t_{HR} = 8$ h

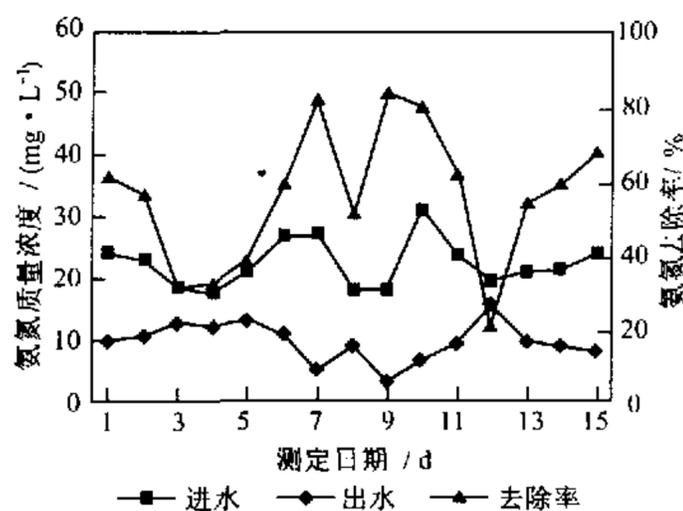


图6 $t_{HR} = 6$ h 时对氨氮的去除效果

Fig.6 Ammonia nitrogen removal effect at $t_{HR} = 6$ h

图4工况的试验时间为6月21日至7月8日,平均水温 26.2°C ,进水氨氮质量浓度在 $8.3\sim 27.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围,平均为 $18.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水氨氮质量浓度范围为 $0.1\sim 6.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均 $1.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均去除率达 91.1% .该工况经过计算,悬浮填料生物反应器分段后前段负担着有机污染物的去除功能,以去除COD为主,在前两段已将可降解有机物去除 90% 以上;第一格的 BOD_5 负荷与水质净化厂的第一级曝气池设计 BOD_5 负荷较接近,而第三格反应器的 BOD_5 负荷与厂方的第二级负荷相近.在第三级反应器中由于悬浮填料上生长着大量硝化菌,仅用 3.3 h 的水力停留时间即达到优于厂方二级曝气池总水力停留时间 15 h 的处理效果.

图5工况的试验时间为7月10日至7月25日,平均水温 31°C ,试验期间氨氮进水质量浓度范围为 $17.6\sim 26.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均质量浓度为 $22.9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;最终出水质量浓度范围为 $0.0\sim 6.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均氨氮出水 $3.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,最终氨氮去除率在 $70.8\%\sim 100\%$ 之间,平均去除率达 86.7% ,这是以前实验和厂方在这一水力停留时间所不能达到的.

图6工况的试验时间为7月29日至9月12日,平均水温 33.5°C ,试验期间氨氮进水质量浓度范围为 $17.3\sim 31.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均质量浓度为 $22.13\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,最终出水质量浓度范围为 $2.9\sim 15.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均氨氮出水 $9.43\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,最终氨氮平均去除率为 55.5% .从出水看,氨氮出水质量浓度很少超过国家一级排放标准 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.2.2 不同工况条件下进、出水硝酸盐氮质量浓度变化

将不同工况条件下进、出水中硝酸盐氮的质量浓度变化列于表2中.

从表1和图2~5可以看出,尽管试验的四个工况的氨氮平均出水质量浓度均能达到国家城市二级污水厂的一级排放标准($15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),但从硝酸盐氮的变化情况看,由于出水中的硝酸盐氮质量浓度不高,这样不利于

表2 经悬浮填料生物反应器处理前后硝酸盐氮平均质量浓度

Tab.2 Influent and effluent average $\text{NO}_3^- - \text{N}$ of the SCBR $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

t_{HR}/h	12	10	8	6
进水	1.33	0.76	0.98	0.51
出水	9.76	10.2	14.0	2.16

后续的进一步反硝化以达到脱氮目的,因此再进一步降低水力停留时间已不是好的举措.

2.2.3 不同工况条件下进、出水pH值的变化

关于生物膜生化反应中使pH值降低的现象已有人作了详细报导,大量数据证实,硝化是一个产酸过程,在附着生物型生物膜反应器工艺中,由于生物硝化可以引起pH值降低约1个pH单位^[6].在 $t_{HR} = 12\text{ h}$ 时,pH值平均进水 9.32 ,平均出水 7.90 ,降低 1.42 ; $t_{HR} = 10\text{ h}$ 时,平均进水 8.47 ,平均出水 7.78 ,降低 0.69 ; $t_{HR} = 8\text{ h}$ 时,平均进水 9.1 ,平均出水 7.81 ,降低 1.29 ; $t_{HR} = 6\text{ h}$ 时,平均进水 8.45 ,平均出水 7.67 ,降低 0.78 ,本研究结果又一次证实了这一结论.

2.3 生物膜及生物相

本研究中悬浮填料上生物膜易生长、老化,生物膜易脱落,由于反应器内悬浮填料充分流化翻动,具有很好的紊动和传质条件,使生物膜生长得不厚,通过微生物镜检发现,生物相十分丰富且数量较多,活性很

高,因此具有很高的硝化率,这一结论已与国际上的最近报导相一致。

3 结论

通过 12、10、8 和 6 h 四个不同水力停留时间的硝化过程取得了不同运行条件下的氨氮去除效果,结果表明,悬浮填料生物反应器完全可以达到生物硝化的目的,且水力停留时间可以比水质净化厂处理流程减少一半。试验期间进水氨氮质量浓度在 $8.3 \sim 53.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,四个工况条件下的平均去除率分别为 95.6%, 91.1%, 86.7% 和 55.5%, 平均出水分别为 $0.89, 1.71, 3.10$ 和 $9.43 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。不论哪个工况,在保证 COD, BOD 等去除效果的同时,均能使平均出水氨氮质量浓度达到国家城市二级污水厂排放的一级标准。考虑到出水中的硝酸盐质量浓度,建议在设计时采用 8 h 的水力停留时间,反应器中的溶解氧质量浓度就不小于 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

与多数其它附着生长型工艺比较,悬浮填料生物反应器中的主要优点是:操作简便,有良好的通气性、过水性,存在碰撞和切割气泡等作用,可以强化微生物、污染质和溶解氧的传质,提高氧的利用效率,因此传质效率高,避免了反应器内液体的短流,填料不和微生物及其它固体物质结团,对暴气、布水没有特殊要求。

悬浮填料生物反应器完全可以用于改造一般污水厂,以强化其生物硝化功能,改造工程较为简单,可使原有污水厂的硝化能力大大提高。

参考文献:

- [1] 夏四清,王学江,高廷耀,等. 悬浮填料动床石化废水处理初步研究[J]. 环境科学, 2000, 21(2): 91-93.
- [2] Degaard H, Rusten B, Westrum T. A new moving bed biofilm reactor applications and results[J]. Wat Sci Tech, 1994, 29(1): 157-165.
- [3] Welander U, Henrysson T, Weldander T. Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate in a pilot scale suspended carrier biofilm process[J]. Wat Sci Tech, 1998, 32(5): 1564-1570.
- [4] 刘翔,高廷耀. 生物接触氧化法处理污水的一种新型填料——悬浮填料[J]. 重庆环境科学, 1999, 21(2): 42-44.
- [5] 周增炎,高廷耀,刘霞. 一种悬浮式生物载体[P]. 中国专利: 298313, 1998-09-19.
- [6] Szweringi H, Arvin E, Harremoës P. pH-decrease in nitrifying biofilms[J]. Water Research, 1986, 20(8): 971-976.

(上接第 430 页)

4 结语

计算结果和应用实践说明,对于仅受单个位移约束的优化问题,准则优化算法同样有较高的计算精度,同时还具有很强的实用性。该算法的主要优点是过程比较简单、收敛速度较快。尽管调整可行域的步骤增加了算法的复杂性,对算法设计的技术要求更高,但经过优化的系统在恶劣的野战环境演练之后未因故障而需要维修甚至更换的现象足以说明优化结果的可靠性。为了提高计算精度,也可以采用计算效率高、收敛速度较快的其它有效算法,如共轭梯度法、拟牛顿迭代法等。

参考文献:

- [1] 颜肖龙,张以彬,楼国龙. 无谐振隔振原理的理论分析与应用[J]. 东南大学学报, 1998, 28(4): 128-132.
- [2] 王理超,颜肖龙. 野战环境中车载空调器的隔振与解耦方法[J]. 同济大学学报, 2000, 28(1): 51-54.
- [3] 胡宗武. 工程振动分析基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1985. 92-101.
- [4] 豪格 E J, 阿罗拉 J S. 实用最优设计[M]. 北京: 科学出版社, 1985. 170-185.
- [5] Wilmert K D, Fox R L. Optimum design of a linear multi-degree-of-freedom shock isolation system[J]. Journal of Engineering for Industry, 1992, 94: 465-471.
- [6] Sevin E, Pilkey W D. Optimum shock and vibration isolation[R]. Washington: The Shock and Vibration Information Center, 1981.