

治理技术

生物膜法 A/O 系统处理腈纶废水工业试验

杜赦林

杜国强

(上海石化股份有限公司环保研究所, 上海 200540)

(上海高桥石化公司化工二厂, 上海 200137)

摘要 本工业试验规模为 1400—1600t/d, 装置 A/O 容积比 1:3, 当平均停留时间 22.6h, 回流比 3.2, 水温约 35℃ 左右时, 平均去除率 COD_{Cr} 达 88.36%, BOD_5 97.49%, TN 77.67%, AN 99.41%。出水各项指标平均值为 COD_{Cr} 53.57mg/L, BOD_5 5.6mg/L, TN 14.94mg/L, NH_3-N 6.92mg/L, AN 1.02mg/L, $NaSCN$ 2.67mg/L, SS 仅 20mg/L, 因此不设二沉池。

关键词 腈纶废水, 生物膜, A/O 系统, 脱氮, 工业试验。

上海高桥石化公司化工二厂腈纶车间年产 2300t 腈纶纤维, 废水量约 1400—1600t/d, 其中含丙烯腈、硫氰酸钠等许多有毒物质。该厂于 1973 年在国内首先采用塔式生物滤池(简称塔滤)处理腈纶废水获得成功。然而, 这套装置仅能去除丙烯腈, 对硫氰酸钠并无处理效果, COD_{Cr} 去除不能达标。同时, 废水经塔滤后丙烯腈最终分解为氨氮及其它化合物, 使氨氮从 10mg/L 左右回升到 50mg/L 左右, 不仅增加了治理复杂性, 而且大大超过现行上海市排放标准(15mg/L)。

上海石化股份有限公司环保所自 1984 年以来, 在国内首次成功地开发了生物膜法 A/O 系统, 通过对腈纶的塔滤后出水和塔滤前原废水的脱氮试验^[1,2], 发现这种工艺在简便操作、耐冲击负荷和保留硝化菌等方面比活性污泥法优越, 同时腈纶废水经塔滤后的出水中, 丙烯腈等有机物大量降解, 使废水中 C/N 值变小, 影响脱氮效果, 为了技术推广应用, 在 1987 年 7 月完成的规模为 64t/d 的中间试验, 仍采用塔滤进水试验^[3]。目前在該厂投入运行的膜法 A/O 工业装置正是中试的继续。

1 流程和装置

1.1 工艺流程

从图 1 看到, 腈纶车间排出的二效水和脱泡水二股废水, 在集水池中混合后, 用泵输送到调

节池, 然后经泵房直接送入 A/O 装置(已加磷), 通过回流泵使废水交替处于好氧和缺氧环境中, 在微生物的作用下, 进行去碳、硝化、反硝化脱氮反应, 使出水中碳、氮污染物尽可能降低, COD_{Cr} 、 BOD_5 、 NH_3-N 等指标符合排放标准。

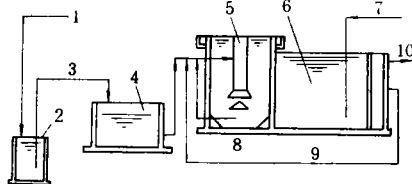


图 1 A/O 系统工艺流程示意图

1. 腈纶车间来水 2. 集水池 3. 进水(已加磷) 4. 调节池
5. 缺氧池 6. 好氧池 7. 曝气 8. 搅拌 9. 回流液 10. 出水

1.2 装置特征

装置由调节池、缺氧池和好氧池 3 大部分组成, 均为钢筋混凝土结构, 鉴于装置兼有科研、生产的二重性, 故将 A/O 池分隔为独立的 2 个组, 以便于水量发生突变情况下, 保证能按设计能力继续运行考察。每组设定能力为 700—800t/d。

(1) 调节池 1 座, 容积为 504m³, 有效池深 4.3m, 长、宽均为 12m 的方形贮水池, 作为贮存、均和腈纶废水之用。

(2) 缺氧池 共 2 座, 每座容积为 175m³, 按

立式沉淀池形式设计,上部为正方形,长、宽均为 7.5m,下部呈 45°锥形斜坡,池内有效部分高度为 2.5m,放有醛化维纶软性纤维填料,由碳钢管支承,填料中心间距 120mm,纤维束直径 120mm,束间距 60mm,填料采用平行式组装。废水由池中心管进入,向下经分布板然后扩散上升,通过上部软性填料区反应后,沿周边堰口均匀出水。

(3)好氧池 共 2 座,每座容积 525m³,长方形,长 17.5m,宽 8.7m,有效池深 3.5m,分成 3 段 6 格,呈分级推流型。采用穿孔管曝气,填料安装情况与缺氧池基本相同。

(4)缺氧池增设搅拌泵 缺氧池通常不能用曝气来搅拌池内流体,池内有填料,搅拌器无法安装,故增设一台搅拌泵,将池底废水和部分污泥随泵吸出,送入池上部中心管与进水及硝化回流液相混和。

(5)不设二次沉淀池 据中试经验,A/O 装置未经沉淀的出水悬浮物仅 20—30mg/L,且其它指标均合格^[3],为此本系统不设二沉池,仅在二组好氧池出口各设一个约 20m³ 的硝化回流液集水池。

2 试验部分

2.1 设计指标

工艺设计指标列于表 1。

表 1 腈纶废水 A/O 处理装置设计指标¹⁾

项目	COD _{Cr}	BOD ₅	SS	NH ₃ -N	AN	pH
进水	<680	<340			<200	
出水	<100	<30	<500	<15	<2	6—8

1) 除 pH 外均为 mg/L;AN 为丙烯腈,处理水量每组 29—33t/h

2.2 废水水质

腈纶废水水质总体比较稳定,但也有波动较大的情况,多半是在大修或小修后刚开车时,COD_{Cr}和 NaSCN 有时可高达上万,现仅将试验阶段水质概况列于表 2。水质分析方法与中试基本相同^[3]。

关于腈纶废水的温度,通常约保持在 32—35℃,由于温度对反应有一定影响^[3,4],当冬季池

内水温降至 25—28℃或更低一些,采用蒸汽加热,使水温保持在 35℃左右。

表 2 试验废水水质特性(mg/L)¹⁾

项目	数值范围
pH	6.28—7.46
COD _{Cr}	197.68—742.50
AN	49.55—286.11
NaSCN	9.61—25.33
NH ₃ -N	8.46—21.40
TN	54.48—101.20

1) 本试验期间出现一次 NaSCN 217.83mg/L 情况

3 结果和讨论

3.1 装置运行考核

装置自 1992 年 4 月开车后,首先对各设备单体及设备之间的联动能力进行试验,并对自控仪器、仪表单体和联动能力也进行了调试,均达到运行要求。对原设计工艺参数,如进水量、回流量、曝气量进行了连续性考察,证实水、电、气、汽、仪器、仪表等系统均符合连续生产要求,整套流程设备均系国产,设备紧凑,操作方便。

3.2 试验结果

废水通过装置的水力停留时间平均为 22.6h,处理水量 1486t/d,回流比 3.2,池内水温 35℃左右,气水比约 30—40,溶解氧缺氧池 0.5mg/L 左右,好氧池 3—4mg/L。经过数月试验运行,效果良好,COD_{Cr}去除率近 90%,BOD₅去除率在 97%以上,TN 去除率超过 77%。出水 pH6.77,COD_{Cr}53.57mg/L,BOD₅ 5.60mg/L,NH₃-N 6.92mg/L,SS 20mg/L,均符合排放标准。详细结果列于表 3。

表 3 试验数据(平均值)

项目	进水(mg/L)	出水(mg/L)	去除率(%)
COD _{Cr}	460.34	53.57	88.36
BOD ₅	223.20	5.60	97.49
NH ₃ -N	12.97	6.92	46.65
NaSCN	18.59	2.67	85.64
AN	173.32	1.02	99.41
TN	67.14	14.99	77.67
NO ₃ -N	0.48	6.01	
NO ₂ -N	0.20	0.03	
SS	极微 ¹⁾	20.00	

1) 腈纶废水较清,几乎无悬浮物,用通常方法无法测定

3.3 运行稳定性

COD_{Cr}、AN 进、出水状况的经时关系如图 2、3 所示。

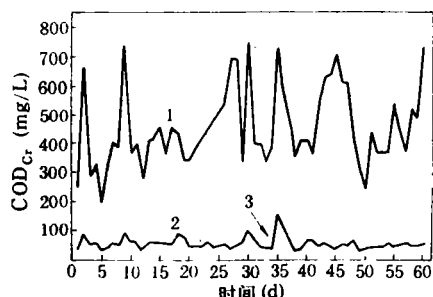


图 2 COD_{Cr}进、出水浓度的经时变化关系

1. 进水 2. 出水 3. 进水 NaSCN 为 217.83mg/L 的冲击

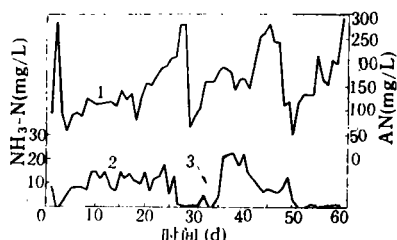


图 3 AN 进水和 NH₃-N 出水浓度的经时变化关系

1. AN 进水 2. NH₃-N 出水 3. 进水 NaSCN 为 217.83mg/L 的冲击

从图 2、3 可见, 试验期间遇到一次进水 NaSCN 218.83mg/L 的严重冲击, 此后出水 COD_{Cr} 有 2d 超标、NH₃-N 有 4、5d 超标, 但大多接近 15mg/L。出水合格率 COD_{Cr} 96.67%、NH₃-N 91.67%, 如不考虑冲击, 则出水合格率 COD_{Cr} 100.00%, NH₃-N 98.33%。

3.4 总氮去除率

图 4 为 TN 去除情况的经时变化关系, TN 去除率最低 72.34%, 最高 90.53%, 平均 77.67%。回流比平均为 3.2, 按 $TN \text{ 去除率} = R/R + 1$ 公式计算, 即使缺氧池反硝化率 100%, TN 去除率也只有 76%, 实际上缺氧池反硝化率不可能达到 100%。废水在缺氧池中通过反硝化, 去除了大部分 TN, 而进入好氧池后, 废水中剩下的 TN, 其中包括残留的 AN, 在曝气条件下, 有少部分可能被吹脱, 使 TN 进一步降低, 剩下的 TN 将在好氧池的硝化段进行反硝化脱氮而被同时去

除^[5-7]。因为好氧池较大, 难免会有许多死角, 积累的污泥里呈缺氧甚至厌氧状态, 在填料内膜也因供氧不足造成缺氧或厌氧。当进入硝化阶段后, 硝态氮就会利用废水中残存的有机物或污泥作为碳源, 在缺氧条件下, 进行反硝化脱氮。关于氮平衡已在中试作了计算^[3]。

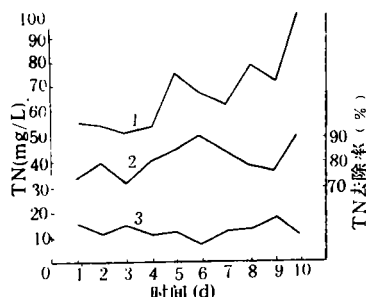


图 4 TN 进、出水浓度及 TN 去除率的经时变化关系

1. 进水 2. 去除率 3. 出水

3.5 生物膜法 A/O 系统特点

由于硝化细菌生长的世代期较长, 在活性污泥法系统中为防止硝化菌不致于从系统中流失, 要求控制泥龄较长, 特别是化工废水^[8]。而生物膜可使大量硝化菌较稳定地生长在填料上, 保持较高的浓度, 无需污泥回流, 更不需要控制泥龄, 这不仅简化运转操作, 而且还可减轻有毒化工、化纤废水冲击负荷的影响。尤其是用活性污泥法较难去除的含脲等废水, 采用生物膜法更为合适。当水质在一定范围内, 遇有较大波动, 并不影响处理效果。

另外, 硝化自养菌本身产泥率甚低, 加上生物膜法历来以剩余污泥量少而著称。当废水经过好氧池去碳、硝化, 出水中 BOD₅ 仅 5.6mg/L, 说明出水中有机物很低, 有机碳减少也正是完成硝化反应的必要条件, 即使在好氧池内定期有生物膜脱落, 但经过长时间的曝气, 则被自身氧化。从表 3 看出, 反应池出水 SS 仅 20mg/L, 其它指标也均符合要求。说明本装置处理脲纶废水不设二沉池是可行的。

3.6 推荐工艺参数

停留时间 21—24h, 水温 32—35℃ 左右, 回流比 3—4 : 1, A/O 容积比 1 : 3—4, 气水比

30—40:1, COD_{Cr} 投配负荷 $0.5\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, TN 投配负荷 $0.07\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

3.7 投资和运转费用

3.7.1 建设投资

建设内容包括工艺构筑物(调节池、A/O 反应池等)、辅助建筑物(风机房、化验间、污水泵房等)、设备、仪表、电气等,总投资 220 万元(以 1990 年不变价计)。其中:土建 55.0%,工艺设备 26.3%,仪表电气 9.2%,其它 9.5%。

3.7.2 运转费用

工程建成后,投入正常运转所耗运行费用包括:维修费、仪器设备折旧费、人工费、材料费、电费和蒸汽费等,总计 1500 元/d,按处理规模平均 1500t/d 计,处理费用为 1 元/t。

4 结语

(1)工业装置处理水量为 1500t/d 左右时,包括氨氮在内的各项去除指示均符合上海市和国家排放标准。试验提供的参数和经验,可为同类大型废水处理装置提供设计依据,对于相关废水也有一定的参考价值。

(2)前置反硝化是一种很好的流程,本试验

的腈纶废水 C/N 约 3.3,不需要外加碳源,就能进行生物脱氮处理,比较理想^[5-7]。在前反硝化段去除 $\text{NO}_x\text{-N}$ 的同时,不仅去除了废水中有机碳,降低了后面好氧段的负荷,而且产生较大的缓冲能力,保持系统的碱度平衡。当进水 TN 容积负荷 $0.07\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,去除率达 77.67%。

(3)本装置将软性填料与生物脱氮工艺相结合,充分发挥膜法特点。废水经去碳、硝化后,出水 SS 仅 20mg/L 左右,当进水 COD_{Cr} 容积负荷为 $0.5\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,出水连同 SS 在内的 COD_{Cr} 仅 53.57mg/L,且其它项目均达标。证明不设二沉池是可行的。

参考文献

- 1 杜教林等. 环境科学. 1986, 7(2): 48
- 2 杜教林等. 中国给水排水. 1987, 3(4): 9
- 3 杜教林等. 中国给水排水. 1989, 5(1): 4
- 4 杜教林等. 环境科学. 1988, 9(5): 42
- 5 杜教林. 化工给排水设计. 1985, (3): 12
- 6 Du Shelin et al. . Wat. Treat. . 1989, 4(4): 425
- 7 Christensen M H and Harremoes P. Prog. Wat. Tech. . 1977, 8 (4/5): 509
- 8 Sutton P M et al. . J W P C F. 1981, 53(2): 176

(上接第 40 页)

除效率。影响脱硫效率的因素很多,除以上因素外,温度、压力等也会影响其脱除效果。

(2)SW 脱硫剂的失效时间,实验测定为 4 个月,为保证脱除效率实际应取 3 个月,再生采用空压机鼓空气法,充气量要充足。

(3)SW 脱硫剂在工业上应用时其工艺参数:水分、碱度、风速、预处理等应根据所处理的对象不同,选择不同的参数。如沼气,应考虑沼气中 CO_2 的影响等。

(4)针对主要原料矿灰的脱硫活性波动情况,采取必要的活化措施。

4 结论

(1)SW 脱硫剂价格低廉,其各项指标达到

国内外同类产品水平。

(2)SW 脱硫剂净化度高,对半水煤气、水煤气、焦炉煤气、沼气中的 H_2S 气具有较好的脱硫效果,经脱硫后其 H_2S 含量达国家排放标准。操作简单,使用再生方便,具有良好的环境效益和经济效益。

参考文献

- 1 F·C·里森费尔德, A·L·科耳, 沈余生等译. 气体净化. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982: 147—160
- 2 郝吉明, 马广大. 大气污染控制工程. 北京: 高等教育出版社, 1989: 355—369
- 3 李淑芬. 燃料与化工. 1987, 4: 35
- 4 Annon. 1970. Ch, Eng. News 48 (Apr. 27): 68—69

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

from lead wastes containing gold and silver. It was determined that the electrolysis of lead wastes containing gold and silver was preferred to be conducted at a temperature of 40°C by using an electrolytic solution composition of 70 g/L of Pb^{2+} , 100 g/L of SiF_6^{2-} , and a combined additive of β -naphthol/glue. The kinetic study on the electrolysis of lead wastes containing gold and silver shows that the rate of electrode reaction was determined by the diffusion determinant step, with a diffusion rate constant $K_d = 1.917 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$, a diffusion layer thickness of 0.0051 cm, and a cathodic activation energy of 16.10 kJ/mol at $\xi_t = 75 \text{ mV}$. These results provide a reliable scientific basis and the design parameters for the industrial practice of separating gold, silver and lead from lead wastes containing gold and silver.

Key words: lead wastes, recovery, electrolysis, gold, silver, lead.

Study on the Desulphurization Performance of SW Type Desulphurizer. Ren Ailing, Guo Bin et al. (Dept. of Environ. Eng., Hebei College of Light and Chemical Industries, Shijiazhuang, 050018), He Qiang (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(6), 1994, pp. 38—40

A SW type desulphurizer has been developed by preparing it from pyrite cinders generated from the production process of sulfuric acid and its performance of desulphurization was studied. Its application on a full scale of industrial production demonstrates that the SW type desulphurizer has a higher removal of H_2S from marsh gas or coal gas and can reduce the concentration of H_2S from 3000—5000 mg/m^3 to less than 20 mg/m^3 in compliance with the national standards. The desulphurizer has a working sulfur capacity of up to 30% and the main performances which are comparable with those of similar products in home and abroad.

Key words: desulphurizer, hydrogen sulfide, coal gas, marsh gas.

Use of Chromic Slags for Manufacturing Microcrystal Vitreous Ceramics as Decorative Building Panels. Li Youguang, Gong Qiyi et al. (Dept. of Building Materials, Chongqing College of Architectural Eng., 630045); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(6), 1994, pp. 41—42

The toxic slags which are discharged in a large amount from the production processes of chromates and can cause a serious environmental pollution were used as a starting material, through the process stages of smelting, shaping, heat treatment and polishing, to manufacture microcrystal vitreous

ceramics as decorative building panels. The slags had a proportion of up to 50% in the compositions of raw materials and less than 0.25 mg/kg of leachable chromium were found in the products which were better in physical and chemical properties than natural granite and natural marble. With this newly developed process having a thorough detoxification and larger consumption of toxic slags, it is planning to construct a production line with a capacity of consuming 8000 t/a of chromic slags.

Key words: chromic slags, microcrystal vitreous ceramics, decorative panel, use of chromic slags.

Full Scale A/O Biofilm System for the Treatment of Acrylonitrile Wastewater. Du Shelin (Institute of Environ. Protection, Shanghai Petrochemical Company, Ltd., Shanghai 200540), Du Guoqiang (2nd chemical plant, Shanghai Gaoqiao Petrochemical company, Shanghai 200137); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(6), 1994, pp. 43—46

A full scale acrylonitrile wastewater treatment system with a capacity of 1400—1600 t/d was set up and by adopting an A/O biofilm process developed. The pilot operation of this system for a long time gave satisfactory results, with an effluent in which the concentration of suspended solid (SS) was as low as 20 mg/L and from which the water samples without removing SS had all water quality indicators in compliance with the national and local standards. In view of this, no clarifier was installed for this treatment system. This system had an A/O tank volume ratio of 1:3. When it was operated at an average hydraulic residence time (HRT) of 22.6 h, a recirculating ratio of 3.2 and a water temperature of about 35°C, there were the following average removals: COD_{Cr} , 88.36%; BOD_5 , 97.49%; TN (total nitrogen), 77.6%; and AN (acrylonitrile), 99.4%. In this case, there were the following concentrations of pollutants in effluent: COD_{Cr} , 53.57 mg/L; BOD_5 , 5.6 mg/L; TN, 14.94 mg/L; NH_3-N , 6.92 mg/L; $NaSCN$, 2.67 mg/L; and AN, 1.02 mg/L.

Key words: acrylonitrile, wastewater treatment, A/O biofilm process, nitrogen removal, full scale pilot operation.

Pilot Study on Terephthalic Acid (TPA) Wastewater Treatment Using an A/O Biofilm Process. Zhao Hongbo (Third Design Institute, Ministry of Chemical Industry, Hefei 230024); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(6), 1994, pp. 47—50

A continuously operating pilot plant consisting of a two-stage A/O biofilm system and a biological activated carbon unit was used to treat a wastewater from a fine TPA production process. It was found that when the pilot plant was operated at a hydraulic