

内循环生物流化床处理石化废水的中试研究

周 平 汪诚文 吴晓磊 钱 易

(清华大学环境工程系环境模拟与污染控制国家联合实验室, 北京 100084)

摘要 进行了内循环生物流化床处理石化废水的中试研究. 当进水平均 COD 为 800mg/L, 流化床出水再辅之以气浮后处理, COD 可降至 200mg/L; 当进水 COD 为 500mg/L 时, COD 可达 100mg/L, 本试验中的 COD 去除容积负荷可达 $15\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 以上.

关键词 内循环生物流化床, 石化废水, 气浮后处理.

内循环三相生物流化床是一种新型的废水生物处理工艺, 与传统的活性污泥法和生物膜法相比, 同时兼有高效、低能耗、运行管理简便的特点. 本研究采用内循环三相生物流化床-气浮后处理工艺进行了石化废水的处理试验, 结果表明, 该工艺具有很强的抗冲击负荷能力, 出水 COD 可满足企业一级或二级排放标准.

1 试验概况

试验流程如图 1 所示. 原水经格栅、隔油、均质、浮选等预处理, 再与生活污水相混合, 而后由水泵提升进入内循环生物流化床, 流化床出水进入气浮机以去除出水中挟带的悬浮物.

试验所用流化床总体积 4.75m^3 , 反应区容积 2.4m^3 , 总高 8.69m, 外径 0.6m. 采用粒径为 0.8–1.6mm 的陶粒作为载体.

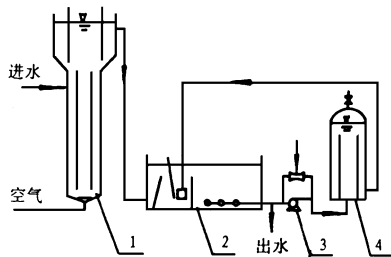


图 1 试验流程

1. 流化床 2. 气浮机 3. 水泵 4. 压力溶气罐

试验所用废水来自北京燕山石化公司废水

表 1 石化废水水质指标

指标	COD / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	油 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	酚 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	P / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	水温 /	pH
范围	356–1911	13.5–55	1.6–48.7	10.1–53.5	1.0–32.2	18–24	7.8–8.1
频率超过 50% 的范围	600–900	15–25	1.5–7.5	25–40	2.3–5.4	20–21	7.8–8.1

处理厂, 其水质指标如表 1 所示.

2 结果分析与讨论

本试验由于中途设备的故障而分为 2 个运行阶段, 分别称为运行期 和运行期 .

2.1 反应器的启动

向流化床中投加载体及一定量取自处理石化废水的曝气池内的活性污泥, 通入废水和空

气进行闷曝培养, 2d 后连续进水, HRT 为 1h 左右. 连续进水 2d 后通过显微镜检可观察到载体表面已有少数微生物附着, 特别是在载体的凹处. 继续运行 2d 后可发现少数载体表面已被一薄层灰白色的生物膜所覆盖, 生物膜的表面有丝状菌向外延伸. 在启动运行约 8d 后, 多数

载体的表面附着了生物膜, 此时生物膜呈淡黄色, 半透明, 膜厚在 50– 90 μm 之间, 此外还发现了钟虫、等枝虫等原生动物附着在生物膜表面. 继续运行 7d 后, 附着在载体表面的生物浓度约为 2g/L.

在连续进水 7d 后, 溶解性 COD 的去除率

达 70%– 80%, 相应的总 COD 去除率为 65%– 75%.

2.2 反应器的成熟运行

(1) COD 的去除 载体挂膜过程完成后, 流化床即进入成熟运行阶段. 运行期₁ 的试验条件和运行参数如表 2 所示, 结果如图 2、3

表 2 试验条件和运行参数

运行期	HRT	水温	气水比	载体浓度	生物浓度	$N_V(\text{COD})$
	/h	/		/g · L ⁻¹	/gVSS · L ⁻¹	/kg · m ⁻³ · d ⁻¹
	1.0	25—30	7	50	1.4—3.7	2.3—15.8
	1.5	18—25	5	75	2.0—7.6	4.5—25.4

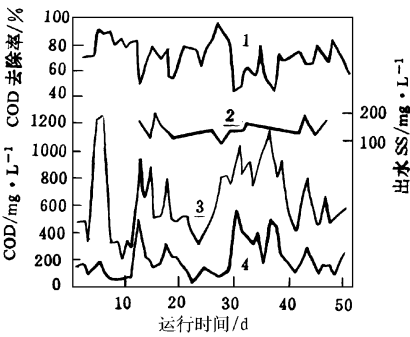


图 2 运行期₁ 结果

1. COD 去除率 2. 出水 SS 3. 进水 COD 4. 出水 COD

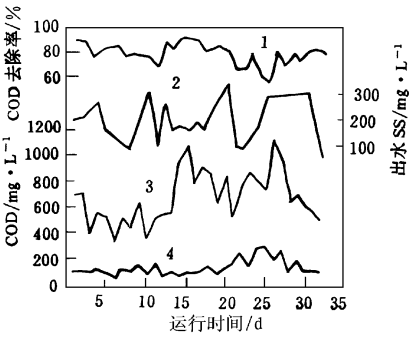


图 3 运行期₂ 结果

1. COD 去除率 2. 出水 SS 3. 进水 COD 4. 出水 COD

所示, 其中出水 COD 均为溶解性 COD.

由图 2、3 可见, 由于进水水质波动较大, 即使在同一运行期, 运行条件也在不断变化, 可以大致地将 2 个运行期各分为 2 个阶段.

运行期₁ 阶段 1: 进水 COD 平均浓度较低, 但波动较大, 主要是出现了 3 次高于 1000mg/L 的进水 COD 浓度, 但此阶段出水

COD 较平稳, 平均为 138mg/L, 表现了较好的运行性能.

运行期₁ 阶段 2: 进水 COD 波动较前阶段为小, 但平均浓度较高, 达 712mg/L, 出水 COD 增加较多, 平均约 236mg/L.

运行期₂ 的溶解性 COD 去除率为 69%, 出水中仍含近 200mg/L 的溶解性 COD, 说明采用的 HRT 较短, 负荷较高(去除 COD 容积负荷平均为 10kg/(m³ · d)), 此外反应器内的载体浓度较低(50g/L), 导致生物浓度较低, 故在运行期₂ 将 HRT 延长至 1.5h, 并将载体浓度提高至 75g/L.

运行期₂ 阶段 1: 进水 COD 较低, 虽然也有一些波动, 但平均值为 500mg/L(大多低于 700mg/L), 此时溶解性 COD 去除率平均为 80% 左右, 出水溶解性 COD 平均为 100mg/L.

运行期₂ 阶段 2: 进水 COD 较前一阶段有提高, 平均达 800mg/L, 出水 COD 也相应提高, COD 去除率则有所下降, 溶解性 COD 为 175mg/L 左右, 去除率约 78%.

对比运行期₁、₂ 可以看出, 总体来说运行期₁ 进水 COD 较运行期₂ 波动大, 运行期₁ 的出水 COD 及其去除率较运行期₂ 稳定, 但运行期₁ 的出水 SS 明显高于运行期₂, 造成出水 SS 较高的原因可能在于运行期₁ 中载体浓度较大, 载体之间的摩擦碰撞较为剧烈, 从而使得有较多的生物膜脱落, 故造成出水 SS 的增多. 在本试验中, 出水 SS 为 100– 300mg/L.

投配容积负荷 N_V 与去除容积负荷 N_V 的

的关系如图 4 所示. 由图 4 可见, N_v 与 N_t 大致成一直线关系, 且当投配 COD 负荷高达 $18 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, 去除容积负荷并未下降, 表明生物流化床反应器在高负荷下运行更能显示其经济性.

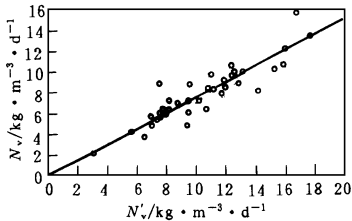


图 4 投配负荷与去除负荷关系

(2) 酚、油、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 及 P 的去除 在运行期的第 2 阶段考察了内循环生物流化床对石化废水中常见污染物及无机营养物的去除效果.

尽管进水浓度波动较大, 内循环生物流化床对酚有很好的去除效果, 当进水酚的浓度在 $1.5 - 48.7 \text{ mg/L}$ 范围内变动时, 出水中酚的浓度变化很小, 平均为 0.06 mg/L . 油与酚的情况类似, 但出水浓度波动较大, 当进水浓度为 $13.5 - 55.0 \text{ mg/L}$ 时, 出水油含量平均为 6.0 mg/L , 去除率为 75% 左右. 金承基等人^[1]采用内循环流化床处理煤加压气化废水, 当 $\text{HRT} = 8 \text{ h}$, 进水油浓度为 $54.2 - 106.0 \text{ mg/L}$ 时, 出水浓度 $5.2 - 14.3 \text{ mg/L}$, 去除率 80.6 - 90.4%, 由此可见, 本试验中油的去除效果不理想在于 HRT 较短 (仅为 1.5 h), 若进一步延长 HRT 以提高油的去除效果是可能的. 反应器对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 也有一定的去除效果, 当进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 平均浓度为 35.1 mg/L 时, 出水平均浓度 22.5 mg/L , 去除率为 40%. 在本试验条件下, 反应器表现了很高的脱磷能力, 除磷效率达 86%, 经分析, 磷的去除主要是生物同化作用的结果, 因为废水中含 P 量与含 N 量相比偏低.

(3) 冲击负荷的影响 由于试验用废水水质随生产情况有较大变化, 有时进水 COD 突然增高, 形成了对内循环生物流化床的冲击负荷.

①冲击负荷极大, 进水 COD 大于 2000 mg/L , 甚至有一次高达 9261 mg/L , 但持续时间很短 (1 d 以内), 此时对反应器工作均未表示出不利

影响, COD 去除率能维持正常值, 即使有所下降, 当进水浓度恢复正常后 COD 去除效果也能很快恢复正常. ②冲击负荷中等, 进水 COD 在 1000 mg/L 左右, 但持续时间较长, 在 $3 - 4 \text{ d}$ 以上, 此时 COD 去除率有所下降, 但去除容积负荷有所提高, 表明此时反应器中微生物并未受到损害, 只是由于投配负荷超过了反应器的去除能力, 而不能维持一定的去除率. ③冲击负荷中等, 持续时间也较短, 其影响往往不可见.

内循环生物流化床在应付冲击负荷方面表现出较强的承受力, 这与其内循环所造成的良好混合流态有关, 这种流态可使进水中高浓度的有机物得到很好的稀释.

(4) 生物浓度与污泥产量 试验运行期中生物浓度历时变化如图 5 所示. 由图 5 可见, 生物浓度随投配负荷的提高而增加, 第 1 阶段投配 COD 负荷为 $8.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 左右, 生物浓度 VSS 约为 3 g/L , 第 2 阶段 COD 投配负荷提高至 $11 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 生物浓度迅速增加, VSS 最终可达 7.7 g/L .

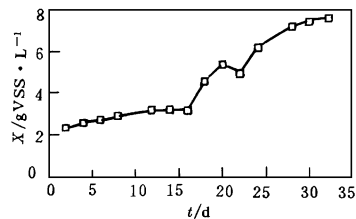


图 5 生物浓度历时变化

在本试验中, 污泥龄 SRT 为 $1.8 - 3.6 \text{ d}$, 相应的污泥产率系数为 $0.12 - 0.44 \text{ kgVSS}/\text{kg COD}$. 将本试验的容积负荷、污泥产率系数与普通活性污泥法相比, 可见内循环流化床的容积负荷为普通活性污泥法的 4 - 6 倍, 而二者产泥量相近; 与高负荷活性污泥法相比, 容积负荷为后者的 1.5 - 2.0 倍, 而产泥量却为后者的 0.66 - 0.75 倍.

(5) 流化出水的气浮后处理 本试验中, 流化床出水 SS 较高 ($100 - 300 \text{ mg/L}$). 以上讨论的出水 COD 均为溶解性值, 它可反映流化床对溶解性 COD 的去除效果, 却不能反映真实的出水 COD, 故在运行期 对流化床进行了气浮后

处理. 气浮工艺的溶气罐压力为 0.26MPa, 溶气水与处理水量之比为 0.35, 水力停留时间 1h. 试验结果如图 6 所示.

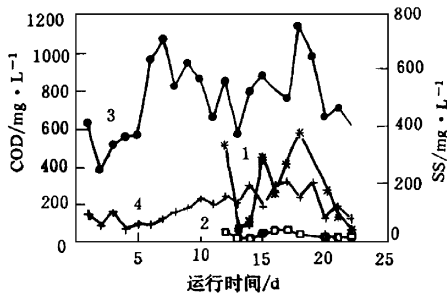


图 6 流化床出水的气浮后处理

1. 流化床出水 SS 2. 气浮出水 SS
3. 进水 COD 4. 气浮出水 COD

由图 6 可见, 尽管流化床出水 SS 波动很大, 经气浮处理后 SS 降为 30mg/L 以下. 流化床进水 COD 为 400~1140mg/L 时, 当 HRT 为 1.5h, 经气浮后处理, 处理流程出水总 COD 为 80~320mg/L. 在进水平均 COD 为 800mg/L

时, 本试验工艺出水 COD 可满足现有企业的二级排放标准; 在进水平均 COD 为 500mg/L 时, 可达到一级排放标准.

3 结论

(1) 采用内循环生物流化床-气浮后处理工艺处理石化废水, 当进水 COD 为 500~800mg/L, 流化床 HRT 为 1.5h、气浮 HRT 1.0h 时, COD 去除率可达 75%~80%, 出水 COD 可满足现有企业的一级或二级排放标准, 同时还能有效地去除酚、磷、油和一定的 NH_4^+-N .

(2) 内循环生物流化床具有很强的抗冲击负荷能力.

(3) 采用气浮作为流化床出水的后处理工艺是合理和可行的.

参 考 文 献

- 1 金承基, 韩相奎, 刘学洪. 三相流化床处理煤加压气化废水的研究. 哈尔滨建筑工程学院学报, 1990, 23(1): 108

欢迎购阅《中国小造纸、小印染和高浓度有机废水治理技术交流会论文汇编》

《中国小造纸、小印染和高浓度有机废水治理技术交流会论文汇编》(《环境科学》增刊)精选了由国家环保局科技标准司科技处主持的“小造纸厂污染防治技术交流会”和“小印染、高浓度有机废水污染防治技术交流会”交流的优秀科技论文 39 篇, 介绍了适用性强、投资少、成本低和能耗低的新型治理工艺、新设备、新药剂等, 包括小造纸厂黑液碱回收, 木素综合利用产品开发, 石灰法草浆厌氧处理技术, 处理高浓度

有机废水的厌氧生物技术和处理印染废水的兼氧-好氧-生物炭技术, 高压脉冲电解法新设备等. 《汇编》约 20 万字, 定价 8 元/册(含邮费). 编辑部还有刊, 欲购者请将书款汇到北京 2871 信箱(邮编 100085)《环境科学》编辑部, 并用正楷在汇款单上写清双方地址、邮政编码、姓名、款数、所购书名及数量, 切勿多寄或少寄书款及在信中夹邮书款, 也可携款到编辑部购买, 联系电话: 62925511—2138.

dexes controlled in producing.

Key words: dye intermediates, J-acid, wast eliquor, ex- traction, resource recovery.

Study On Full-scale Test of Biological Contact Oxidation Pretreatment in Drinking Water Treatment from Huaihe River Source Water (Bengbu Reach). Liu Wen jun, He Beiping et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084), Lu jianhong et al. (Bengbu Water Company, Bengbu, 233000): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(1), 1997, pp. 20– 22

In this study, the test of full-scale biological contact oxidation pretreatment in drinking water treatment was discussed, which is first in domestic. The results demonstrated that biological pretreat process can remove organic compounds and ammonia of source water by 13. 6%– 20. 5% and 70%– 90% respectively when the ratio of water to air is 1 : 1; the key factor to affect the biological pretreat process performance is dissolved oxygen and temperature.

Key words: drinking water, biological pretreatment, pilot scale test, Huaihe River.

Degradation of Black Liquor Lignin Produced from Kraft Pulping Process of Pine by White-Rot Fungi.

Lin Lu, Yang Gao et al. (State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510641): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(1), 1997, pp. 23– 25

Black liquor lignin is the main pollutant in the black liquor produced from kraft pulping process of paper-making raw materials. In this paper, effect of white-rot fungi on degradation of black liquor lignin produced from pine kraft cook was studied. Results showed that white-rot fungus could degrade more than 74. 5% of black liquor lignin in the medium after 10 days of culture, the main part of black liquor lignin degraded was in the range of 1500– 3000kD of molecular weight. Culture factors such as carbon and nitrogen source, pH value in the medium and temperature exerted during the culture had an important role respectively on the effect of degrading black liquor lignin by white-rot fungus.

Key words: white-rot fungus, black liquor from kraft pulping process, sulfonate lignin, biodegradation.

Pilot Scale Petrochemical Wastewater Treatment Using Inner Loop Fluidized Bed Bioreactor. Zou Ping, Wang Chengwen and Qie Yi (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(1), 1997, pp. 26– 29

A Pilot scale experiment on petrochemical wastewater treatment using inner loop fluidised bed bioreactor and floatation process was conducted. The effluent COD from the process is about 200 and 100 mg/L when influent COD is 800 and 500mg/L, respectively. The loading rate of the bioreactor can be achieved above 15kgCOD/(m³.d).

Key words: inner loop fluidised bed bioreactor, petrochemical wastewater, floatation process.

Investigation of the Landfill Gas Composition and Its Yield in South China. L. Y. Chan and S. C. Lee (Dept. of Civil and Structural Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong), Y. Q. in (Institute of Environmental Science, Zhongshan University, Guangzhou, 510275): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(1), 1997, pp. 30– 34

Five landfill gas monitoring wells were installed and the composition of landfill gases were monitored in Wufengshan landfill in Foshan, south China. For the wells located in the late landfilled region, CH₄ and CO₂ concentrations of landfill gases are high and stable. For the wells located in the early landfilled region, CH₄ and CO₂ concentrations of landfill gases are low and variable. In the last field measurement, the gases in the well located in early landfilled region has lost the characters of landfill gas. It's implication is that the biological decomposition process of the refuse underground has completed or the anaerobic environment has been destroyed. It just lasted for about 4 years and is much shorter than the expected time of 10– 20 years. The differences of landfill gas between Foshan Wufengshan landfill and Hong Kong Shuen Wan landfill were compared and discussed. The yield of landfill gas in Wufengshan landfill was estimated according to the original carbon component of the refuse.

Key words: landfill, waste gas, biological decomposition, monitoring well, CH₄, CO₂, gas yield, Foshan.

Photolysis of α -Naphthaleneacetic Acid in Aqueous Solution. Zufe Zhou, Weichuan Jiang and Weiping Liu (Dept. of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(1), 1997, pp. 35– 37

Photolysis of α -naphthaleneacetic acid (NAA) has been investigated at 25 °C in aqueous solutions by irradiation at different wavelengths. The shorter wavelength of 254nm is considerably more effective in promoting degradation than wavelength of 365nm. The primary degradation of NAA follows a pseudo-first-order kinetics. The photolysis half-life and rate constant were determined to be 60min and $1.15 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ respectively. The optimum photolysis rate has been observed using TiO₂ powder as photocatalyst. Several reaction intermediates were identified using GC/MS technique. The photolysis of NAA involves decarboxylation and oxidation on aromatic ring. On the basis of the analytical data, a mechanism of the process has been proposed.

Key words: photolysis, α -naphthaleneacetic acid, ultraviolet light.

Mn²⁺-Oxidizing Bacteria and the Mn²⁺-Removing Activity of the Filter Sand Used in Water Plants. Bao Zhi-rong et al (Dept. Molecular Biology, Jilin Univ,